

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5793388号
(P5793388)

(45) 発行日 平成27年10月14日 (2015. 10. 14)

(24) 登録日 平成27年8月14日 (2015. 8. 14)

(51) Int. Cl.	F I
G O 3 F 7/039 (2006. 01)	G O 3 F 7/039 6 O 1
G O 3 F 7/004 (2006. 01)	G O 3 F 7/004 5 O 3 A
C O 8 F 220/28 (2006. 01)	C O 8 F 220/28

請求項の数 14 (全 118 頁)

(21) 出願番号	特願2011-218278 (P2011-218278)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成23年9月30日 (2011. 9. 30)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2013-76946 (P2013-76946A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成25年4月25日 (2013. 4. 25)	(74) 代理人	100108855
審査請求日	平成25年11月13日 (2013. 11. 13)		弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100159651
			弁理士 高倉 成男
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びにそれを用いた感活性光線性又は感放射線性膜及びパターン形成方法

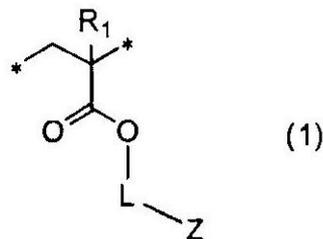
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記一般式(1)で表される繰り返し単位および酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる繰り返し単位を含む樹脂と、

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有する感活性光線性または感放射線性樹脂組成物：

【化1】



一般式(1)中、

Lは、少なくとも1つの酸素原子を含む2価の連結基を表し；

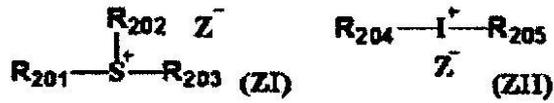
R₁は、水素原子またはアルキル基を表し；

Zは、環状酸無水物構造を表す。

【請求項2】

前記化合物 (B) は、下記一般式 (Z I) または (Z I I) で表される化合物であり、かつ、下記一般式 (I z) で表されるスルホン酸を発生する化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物：

【化 2】



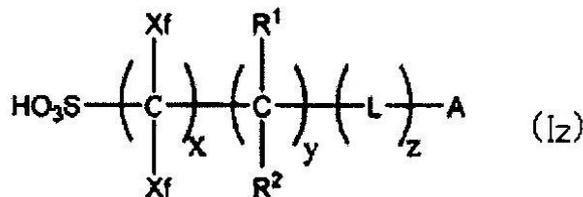
一般式 (Z I) および (Z I I) 中、

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} は、各々独立に、有機基を表し、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ のうち 2 つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよく；

R_{204} および R_{205} は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表し；

Z^- は、下記一般式 (I z) で表されるスルホン酸を生じる非求核性アニオンを表す：

【化 3】



一般式 (I z) 中、

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

R^1 、 R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表し、複数存在する場合の R^1 、 R^2 は、それぞれ同一でも異なってもよく；

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

A は、環状の有機基を表し；

x は 1 ~ 20 の整数を表し；

y は 0 ~ 10 の整数を表し；

z は 0 ~ 10 の整数を表す。

【請求項 3】

前記一般式 (1) における Z は、複環構造を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

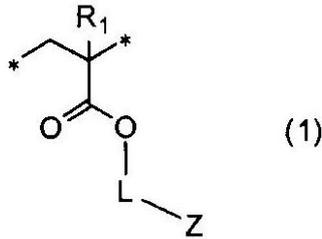
【請求項 4】

(A) 下記一般式 (1) で表される繰り返し単位および酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる繰り返し単位を含む樹脂と、

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有する感活性光線性または感放射線性樹脂組成物であって、

前記化合物 (B) は、下記一般式 (Z I) または (Z I I) で表される化合物であり、かつ、下記一般式 (I z) で表されるスルホン酸を発生する化合物である感活性光線性または感放射線性樹脂組成物：

【化4】



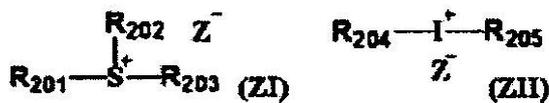
一般式(1)中、

Lは、2価の連結基を表し；

R₁は、水素原子またはアルキル基を表し；

Zは、複環構造を含む環状酸無水物構造を表す。

【化5】



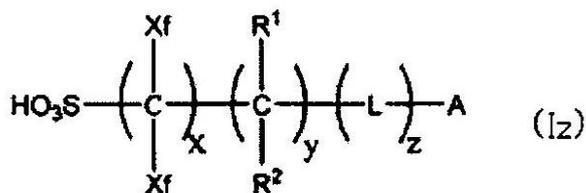
一般式(ZI)および(ZII)中、

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

R₂₀₄およびR₂₀₅は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表し；

Z⁻は、下記一般式(Iz)で表されるスルホン酸を生じる非求核性アニオンを表す；

【化6】



一般式(Iz)中、

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

R¹、R²は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表し、複数存在する場合のR¹、R²は、それぞれ同一でも異なっていてもよく；

Lは、2価の連結基を表し、複数存在する場合のLは同一でも異なっていてもよく；

Aは、環状の有機基を表し；

xは1～20の整数を表し；

yは0～10の整数を表し；

zは0～10の整数を表す。

【請求項5】

フッ素原子又は珪素原子の少なくともいずれかを備えた繰り返し単位を含む疎水性樹脂を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【請求項6】

(A) 下記一般式(1)で表される繰り返し単位および酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる繰り返し単位を含む樹脂と、

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、

10

20

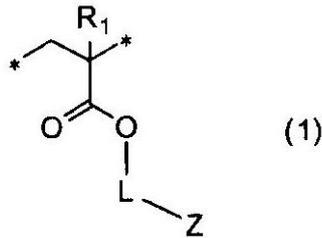
30

40

50

フッ素原子又は珪素原子の少なくともいずれかを備えた繰り返し単位を含む疎水性樹脂とを含有する感活性光線性または感放射線性樹脂組成物：

【化 7】



10

一般式(1)中、

Lは、2価の連結基を表し；

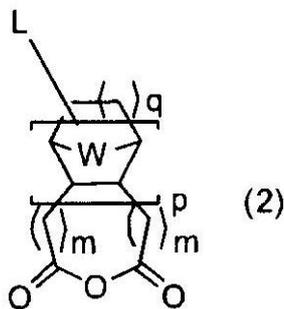
R₁は、水素原子またはアルキル基を表し；

Zは、複環構造を含む環状酸無水物構造を表す。

【請求項 7】

前記一般式(1)におけるZは、下記一般式(2)で表されることを特徴とする請求項6に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物：

【化 8】



20

一般式(2)中、

Lは、前記式(1)におけるLを表し；

Wは、存在しないか、またはメチレン基、エチレン基、酸素原子、もしくは硫黄原子を表し；

pは、1以上の整数を表し；

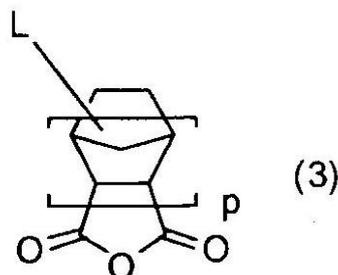
qは、0～2の整数を表し；

mは、それぞれ独立に0～2の整数を表す。

【請求項 8】

前記一般式(1)におけるZは、下記一般式(3)で表されることを特徴とする請求項7に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物：

【化 9】



40

一般式(3)中、

Lは、前記一般式(1)におけるLを表し；

pは、1または2を表す。

50

【請求項 9】

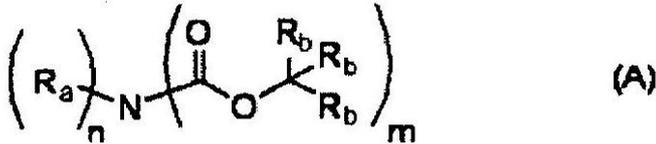
前記樹脂 (A) は、前記一般式 (1) で表される繰り返し単位を 5 ~ 50 mol % 含有し、前記酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる繰り返し単位を 30 ~ 70 mol % 含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【請求項 10】

窒素を含有し、酸の作用により脱離する基を有する下記一般式 (A) で表される化合物 (D) を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【化 10】

10



一般式 (A) 中、

Ra は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又はアラルキル基を表し、n = 2 のとき、2 つの Ra は同じでも異なってもよく、2 つの Ra は相互に結合して、2 価の複素環式炭化水素基若しくはその誘導体を形成していてもよく；

20

Rb は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アラルキル基、又はアルコキシアルキル基を表し、Rb は相互に結合して環を形成していてもよく、-C(Rb)(Rb)(Rb) において、1 つ以上の Rb が水素原子のとき、残りの Rb の少なくとも 1 つはシクロプロピル基、1 - アルコキシアルキル基又はアリアル基であり；

n は 0 ~ 2 の整数を表し、m は 1 ~ 3 の整数を表し、n + m = 3 である。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された感活性光線性又は感放射線性膜。

【請求項 12】

30

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成することと、該膜を露光することと、露光した膜を現像することとを含むパターン形成方法。

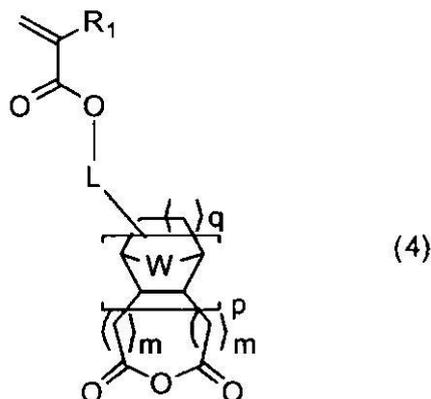
【請求項 13】

請求項 12 に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

【請求項 14】

下記一般式 (4) で表される化合物：

【化 11】



40

50

一般式(4)中、

Lは、少なくとも1つの酸素原子を含む2価の連結基を表し；

R₁は、水素原子またはアルキル基を表し；

Wは、存在しないか、またはメチレン基、エチレン基、酸素原子、もしくは硫黄原子を表し；

pは、1以上の整数を表し；

qは、0～2の整数を表し；

mは、各々独立に0～2の整数を表す。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びにそれを用いた感活性光線性又は感放射線性膜及びパターン形成方法に関する。本発明は、例えば超LSI及び高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセス、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びにそれを用いた感活性光線性又は感放射線性膜及びパターン形成方法に関する。更に詳しくは、本発明は、ArFエキシマレーザーを照射源とする露光に特に好適な感活性光線性または感放射線性樹脂組成物、並びにそれを用いた感活性光線性又は感放射線性膜及びパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

20

【0002】

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

【0003】

この方法において、露光部の現像液に対する溶解性が低いと、パターンが膨潤し、パターン倒れおよびラインエッジラフネスが問題となる。酸無水物は、アルカリ現像液により加水分解してカルボン酸を2つ生じるため、酸無水物構造を有する樹脂を含む組成物は、現像液に対する溶解性の観点で好ましい(例えば、特許文献1～3を参照)。しかし、特許文献1～3に記載されている組成物においては、パターン倒れおよびラインエッジラフネスについて、さらなる改善が求められている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2007-31354号公報

【特許文献2】特許第4315756号公報

40

【特許文献3】特許第4144957号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、パターン倒れの抑制およびラインエッジラフネスの改善を可能とする感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びにそれを用いた感活性光線性又は感放射線性膜及びパターン形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、下記に例示する発明を完成する

50

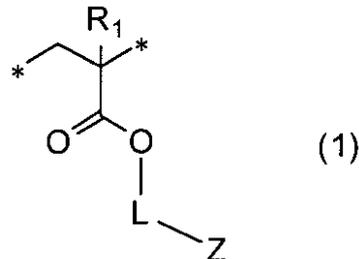
に至った。

【0007】

[1] (A) 下記一般式(1)で表される繰り返し単位および酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる繰り返し単位を含む樹脂と、

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と含有することを特徴とする感活性光線性または感放射線性樹脂組成物：

【化1】



10

【0008】

一般式(1)中、

Lは、2価の連結基を表し；

R₁は、水素原子またはアルキル基を表し；

Zは、環状酸無水物構造を表す。

20

【0009】

[2] 前記一般式(1)におけるLは、少なくとも1つの酸素原子を含むことを特徴とする[1]に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

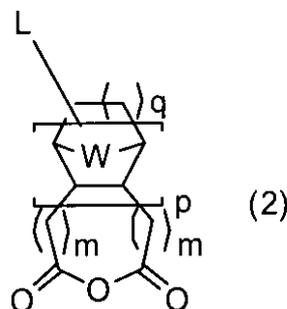
【0010】

[3] 前記一般式(1)におけるZは、複環構造を含むことを特徴とする[1]または[2]に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【0011】

[4] 前記一般式(1)におけるZは、下記一般式(2)で表されることを特徴とする[3]に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物：

【化2】



30

【0012】

一般式(2)中、

Lは、前記式(1)におけるLを表し；

Wは、存在しないか、またはメチレン基、エチレン基、酸素原子、もしくは硫黄原子を表し；

pは、1以上の整数を表し；

qは、0～2の整数を表し；

mは、それぞれ独立に0～2の整数を表す。

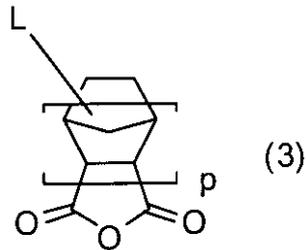
40

【0013】

[5] 前記一般式(1)におけるZは、下記一般式(3)で表されることを特徴とする[4]に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物：

50

【化3】



【0014】

10

一般式(3)中、

Lは、前記一般式(1)におけるLを表し；

pは、1または2を表す。

【0015】

[6] 前記樹脂(A)は、前記一般式(1)で表される繰り返し単位を5～50mol%含有し、前記酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる繰り返し単位を30～70mol%含有することを特徴とする、[1]～[5]のいずれかに記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【0016】

[7] [1]～[6]のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された感活性光線性又は感放射線性膜。

20

【0017】

[8] [1]～[6]のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成することと、該膜を露光することと、露光した膜を現像することを含むパターン形成方法。

【0018】

[9] [8]に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

【0019】

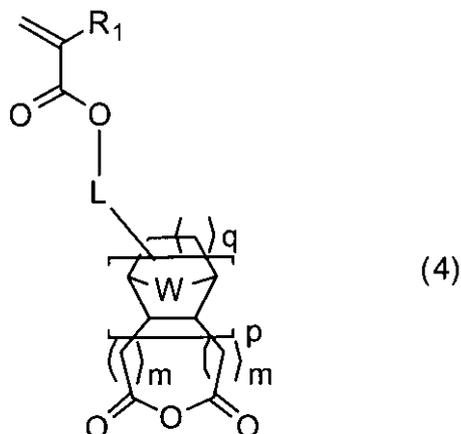
[10] [9]に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

【0020】

30

[11] 下記一般式(4)で表される化合物：

【化4】



40

【0021】

一般式(4)中、

Lは、2価の連結基を表し；

R₁は、水素原子またはアルキル基を表し；

Wは、存在しないか、またはメチレン基、エチレン基、酸素原子、もしくは硫黄原子を

50

表し；

p は、1 以上の整数を表し；

q は、0 ~ 2 の整数を表し；

m は、各々独立に 0 ~ 2 の整数を表す。

【発明の効果】

【0022】

本発明によると、パターン倒れの抑制およびラインエッジラフネスの改善を可能とする感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びにそれを用いた感活性光線性又は感放射線性膜及びパターン形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0024】

本明細書における基及び原子団の表記において、置換又は無置換を明示していない場合は、置換基を有さないものと置換基を有するものの双方が含まれるものとする。例えば、置換又は無置換を明示していない「アルキル基」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）をも包含することとする。

【0025】

本発明において「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、電子線（EB）等を意味する。また、本発明において「光」とは、活性光線又は放射線を意味する。

【0026】

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

【0027】

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、(A)後述する一般式(1)で表される繰り返し単位および酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる繰り返し単位を含む樹脂（以下、樹脂(A)とも称する）と、(B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、化合物(Z)とも称する）とを含有する。

【0028】

本発明者らは、後述する一般式(1)で表される繰り返し単位を含有した組成物を用いることにより、パターン倒れの抑制およびラインエッジラフネスの改善を達成できることを見出した。

【0029】

以下、上述した各成分について、順に説明する。

【0030】

[1] 樹脂(A)

(1) 一般式(1)で表される繰り返し単位

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物における樹脂(A)は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を含む。

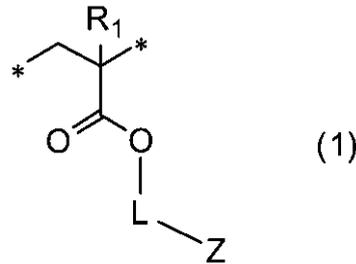
10

20

30

40

【化5】



【0031】

一般式(1)中、

Lは、2価の連結基を表し；

R₁は、水素原子またはアルキル基を表し；

Zは、環状酸無水物構造を表す。

【0032】

上記一般式(1)で表される繰り返し単位を含むことにより、本発明の感活性光線性または感放射線性組成物がパターン倒れを抑制し、ラインエッジラフネスを改善できる理由は、以下のように推定される。

【0033】

一般式(1)で表される繰り返し単位は、-CO-O-CO-を含む酸無水物構造を有する。酸無水物構造は、現像液により加水分解されてカルボン酸を2つ生じるため、樹脂(A)の現像液に対する溶解性を向上させることができる。その結果、パターンを形成した際のパターンの膨潤を抑制することができるため、パターン倒れの抑制およびラインエッジラフネスの改善が可能になったと考えられる。

【0034】

また、一般式(1)で表される繰り返し単位は、主鎖と保護基Zとの間に、連結基Lを有する。連結基を有することで、主鎖と加水分解部位である保護基Zとを離すことができ、これらを速やかに加水分解させることができる。その結果、より高い膨潤抑制効果が得られ、パターン倒れの抑制およびラインエッジラフネスの改善が達成できたものと推定される。

【0035】

上記一般式(1)において、R₁のアルキル基は、炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であることが好ましい。R₁のアルキル基は置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。R₁は、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基であり、水素原子、メチル基が特に好ましい。

【0036】

2価の連結基としてのLは、アルキレン基、シクロアルキレン基、酸素原子(エーテル基)、カルボニル基、-NH-及びこれらの組み合わせが好ましく、少なくとも1つの酸素原子を含むことがより好ましい。組み合わせの例としては、アルキレン基と酸素原子の組み合わせ、アルキレン基と酸素原子とカルボニル基の組み合わせ、アルキレン基とカルボニル基と-NH-の組み合わせが好ましい。Lにおけるアルキレン基およびシクロアルキレン基は、置換基を有していてもよく、例えばメチル基が挙げられる。

【0037】

Zは、-CO-O-CO-を含む環状構造である環状酸無水物構造を表し、複数の環が連結した複環構造を有することが好ましい。Zが複環構造であることにより、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を溶剤に溶かした状態で保存する場合の保存安定性が向上する。複環構造の場合、閉環反応により、一度加水分解された酸無水物が元に戻るためである。

10

20

30

40

50

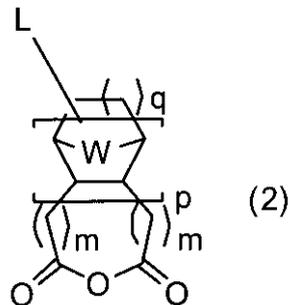
【0038】

Zとしての環状酸無水物構造を形成する炭素原子は、置換基を有していてもよく、その置換基としては一価の有機基が好ましい。一価の有機基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基が好ましく、アルキル基であることがより好ましい。Zの置換基が複数ある場合、置換基が互いに連結して環を形成してもよい。置換基の数は、0～4であることが好ましく、より好ましくは0～2である。

【0039】

Zは、下記一般式(2)で表される構造であることがより好ましい。

【化6】



10

【0040】

一般式(2)中、

Wは、存在しないか、またはメチレン基、エチレン基、酸素原子もしくは硫黄原子を表し；

pは、1以上の整数を表し；

qは、0～2の整数を表し；

mは、それぞれ独立に0～2の整数を表し；

Wとしては、メチレン基、エチレン基または酸素原子が好ましく、メチレン基または酸素原子がより好ましく、メチレン基であることがより好ましい。

【0041】

pは、好ましくは1～2の整数であり、より好ましくは1である。

mは、共に0であることが好ましい。

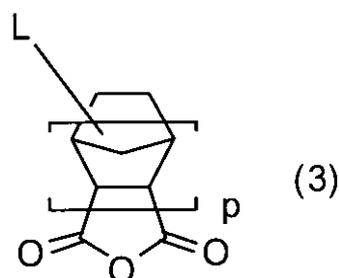
【0042】

qは、0または1であることが好ましい。

【0043】

上記一般式(2)で表される構造のうち、下記一般式(3)で表される構造がより好ましい。

【化7】



40

【0044】

一般式(3)中、

Lは、前記一般式(1)におけるLを表し；

pは、1または2を表す。

【0045】

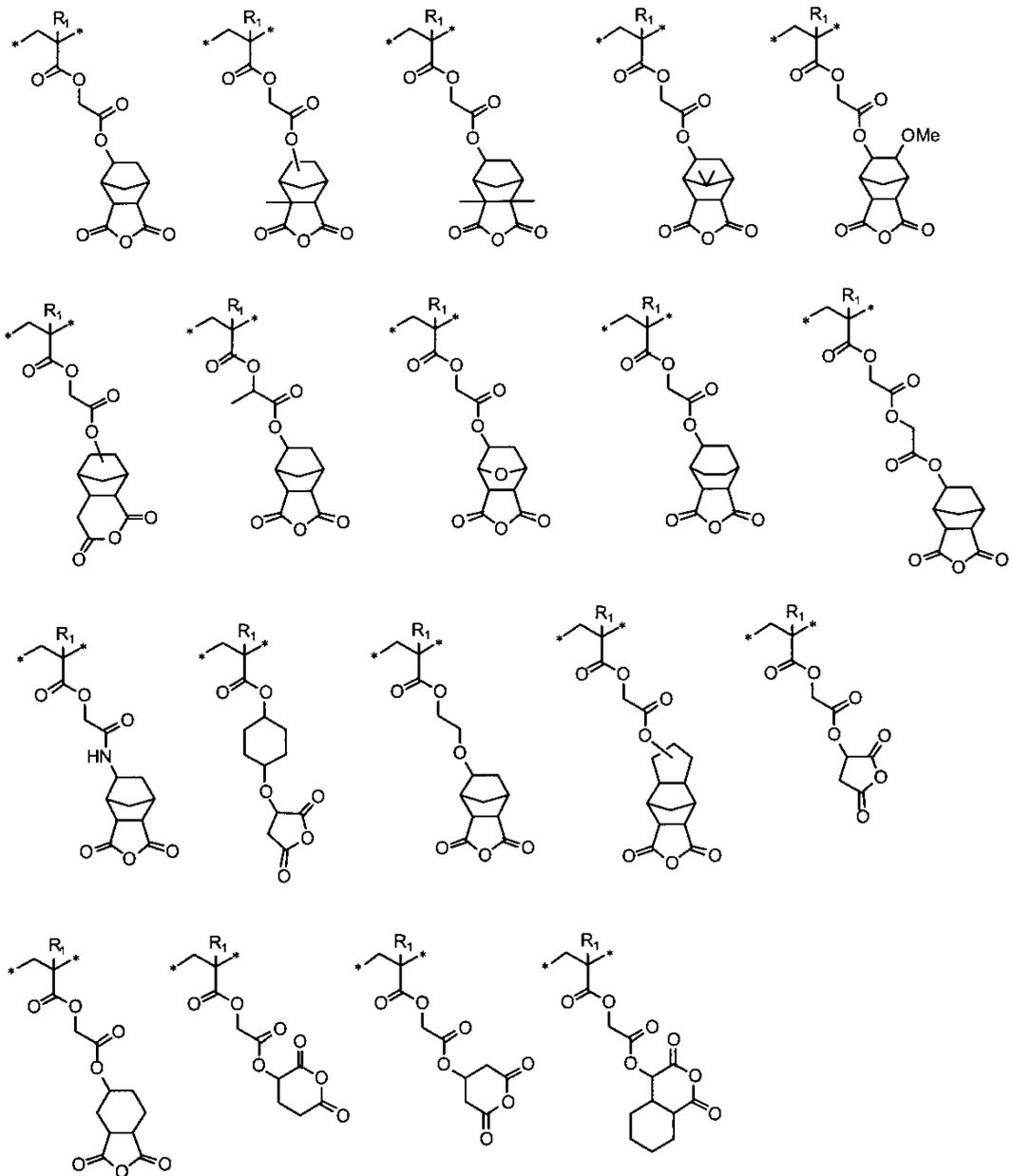
一般式(1)で表される構造を有する繰り返し単位的具体例を以下に挙げるが、これら

50

に限定されるものではない。

【化 8】

R_1 : H or Me or CH_2OH or CF_3



10

20

30

【0046】

一般式(1)で表される構造を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対して5~50モル%であることが好ましく、10~40モル%であることがより好ましく、15~35モル%であることがさらに好ましい。

40

【0047】

(2)酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる繰り返し単位

樹脂(A)は、さらに、酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる繰り返し単位を含む。酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を生じる繰り返し単位(以下、酸分解性基を有する繰り返し単位ともいう)は、酸の作用により分解して脱離する基でアルカリ可溶性基が保護された構造を有することが好ましい。

【0048】

アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)メチレン基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)イ

50

ミド基、ビス(アルキルカルボニル)メチレン基、ビス(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルスルホニル)メチレン基、ビス(アルキルスルホニル)イミド基、トリス(アルキルカルボニル)メチレン基、トリス(アルキルスルホニル)メチレン基等が挙げられる。

好ましいアルカリ可溶性基としては、カルボキシ基、フッ素化アルコール基(好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基)、スルホン酸基が挙げられる。

【0049】

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

【0050】

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

【0051】

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

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

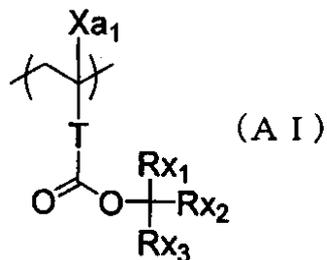
【0052】

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

【0053】

酸分解性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(AI)で表される繰り返し単位が好ましい。

【化9】



【0054】

一般式(AI)に於いて、 Xa_1 は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基又は $-CH_2-R_9$ で表される基を表す。 R_9 は、ヒドロキシ基又は1価の有機基を表し、1価の有機基としては、例えば、炭素数5以下のアルキル基、炭素数5以下のアシル基が挙げられ、好ましくは炭素数3以下のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基である。 Xa_1 は、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

【0055】

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

$Rx_1 \sim Rx_3$ は、それぞれ独立に、アルキル基(直鎖若しくは分岐)又はシクロアルキル基(単環若しくは多環)を表す。 $Rx_1 \sim Rx_3$ の少なくとも2つが結合して、シクロアルキル基(単環若しくは多環)を形成してもよい。

【0056】

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

Tは、単結合又は -COO-R_t-基が好ましい。R_tは、炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、-CH₂-基、-(CH₂)₂-基、-(CH₂)₃-基がより好ましい。

【0057】

R_{x1}～R_{x3}のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基などの炭素数1～4のものが好ましい。

R_{x1}～R_{x3}のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

10

【0058】

R_{x1}～R_{x3}の少なくとも2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数5～6の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。

【0059】

R_{x1}がメチル基又はエチル基であり、R_{x2}とR_{x3}とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

【0060】

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

20

【0061】

酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、30～70mol%が好ましく、40～60%であることがより好ましい。さらに好ましくは45～55%である。

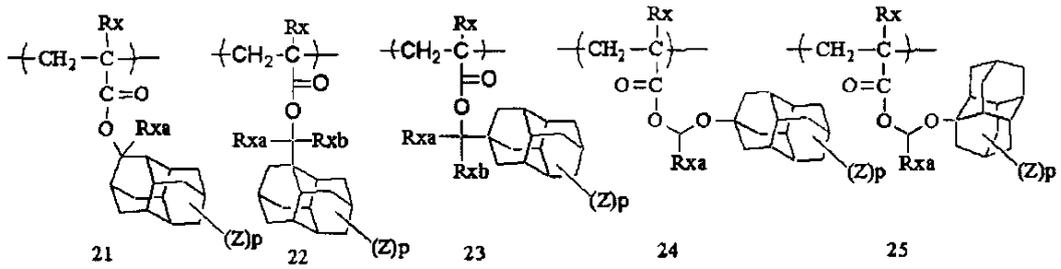
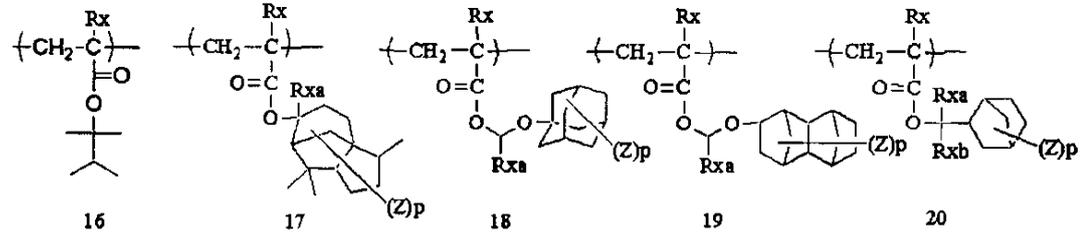
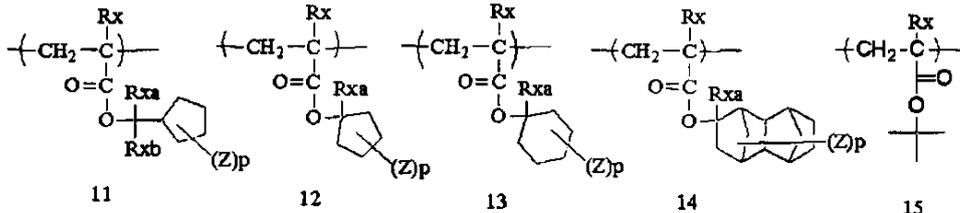
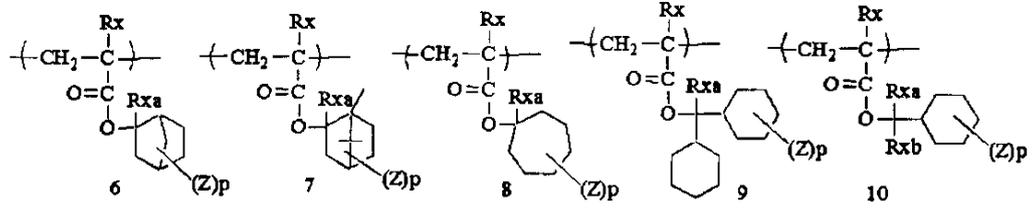
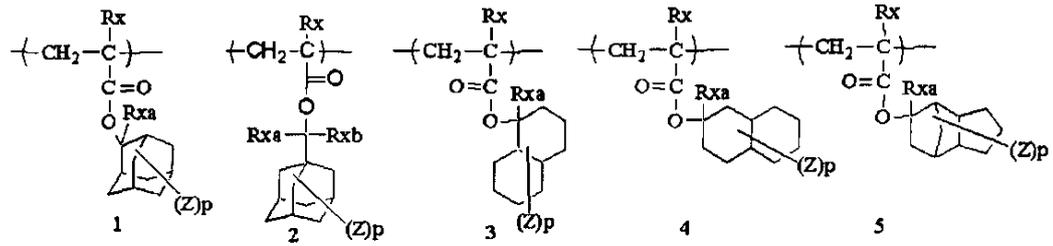
【0062】

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

具体例中、R_x、X_{a1}は、水素原子、CH₃、CF₃、又はCH₂OHを表す。R_{xa}、R_{xb}は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基を表す。Zは、極性基を含む置換基を表し、複数存在する場合、複数のZは互いに同じであっても異なってもよい。pは、0又は正の整数を表す。Zの具体例及び好ましい例は、後述する一般式(II-1)におけるR₁₀の具体例及び好ましい例と同様である。

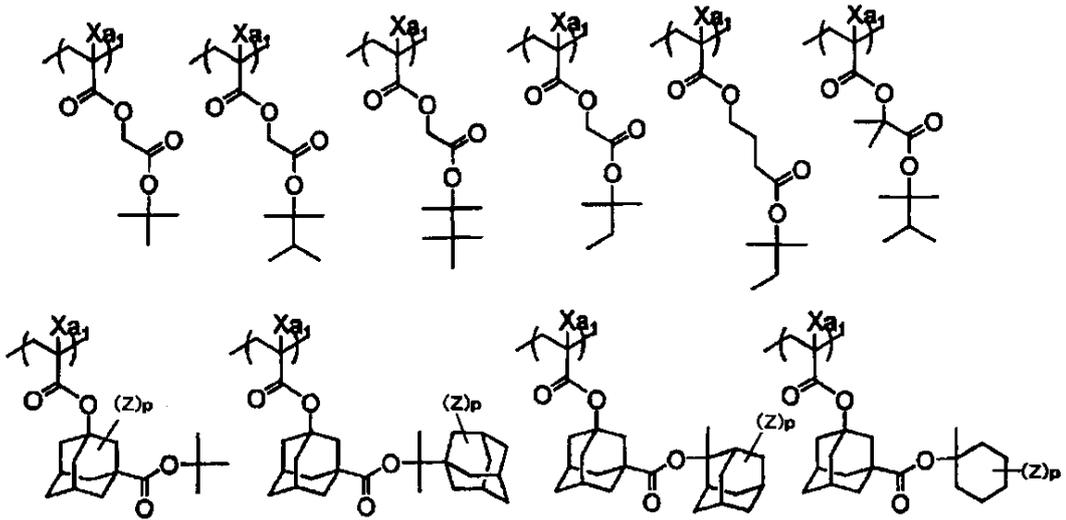
30

【化10-1】



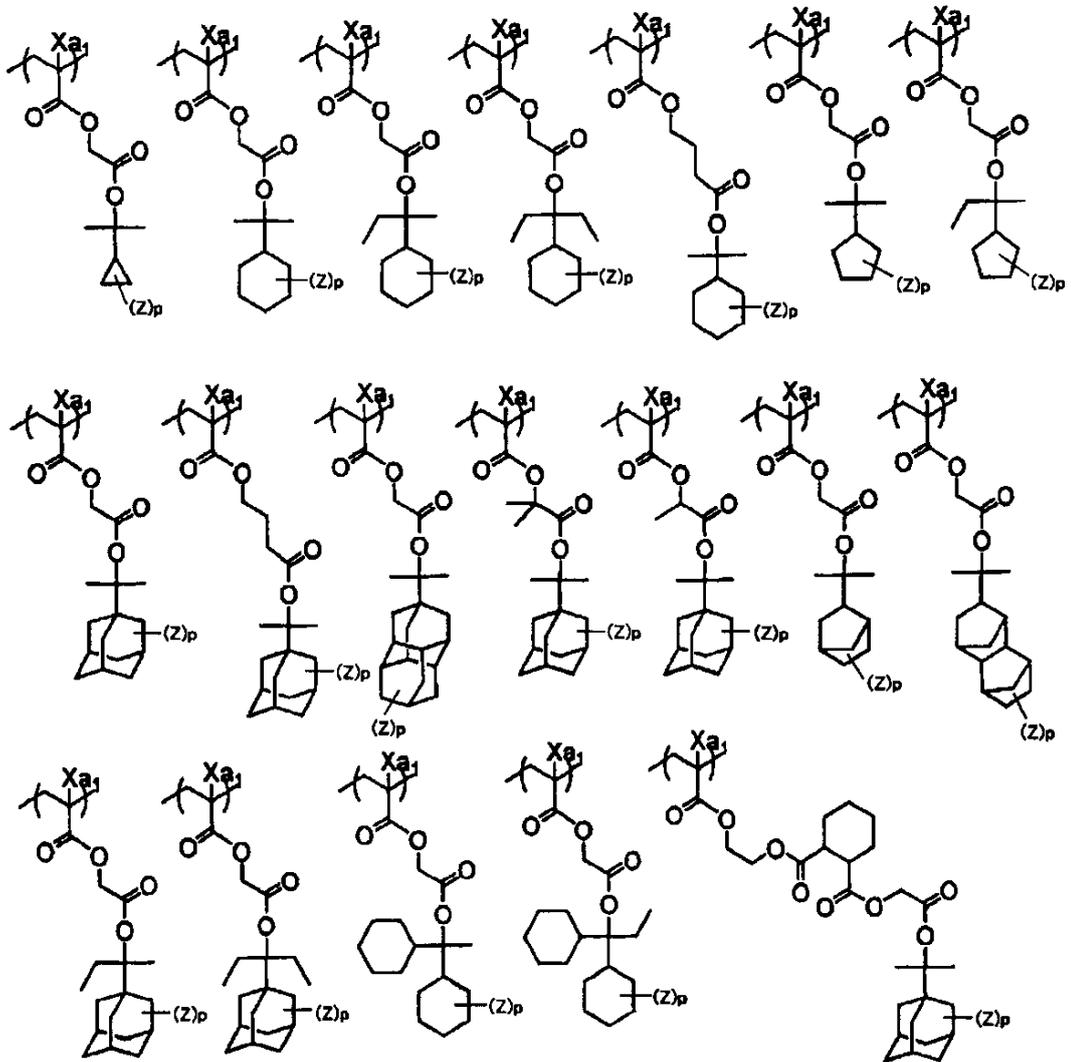
【0063】

【化10-2】



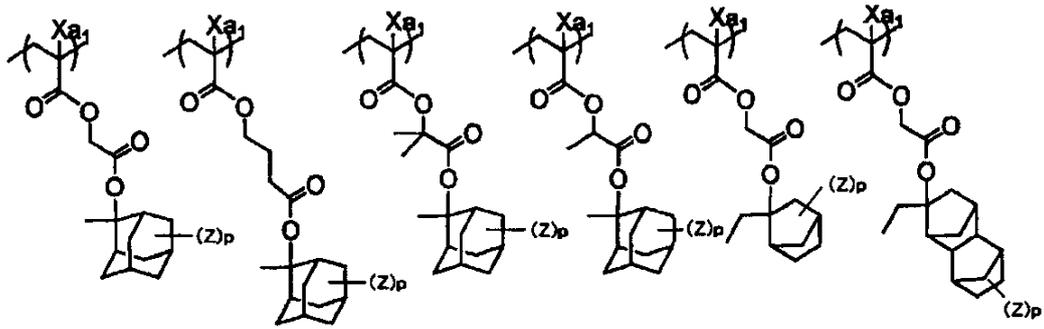
【0064】

【化10-3】

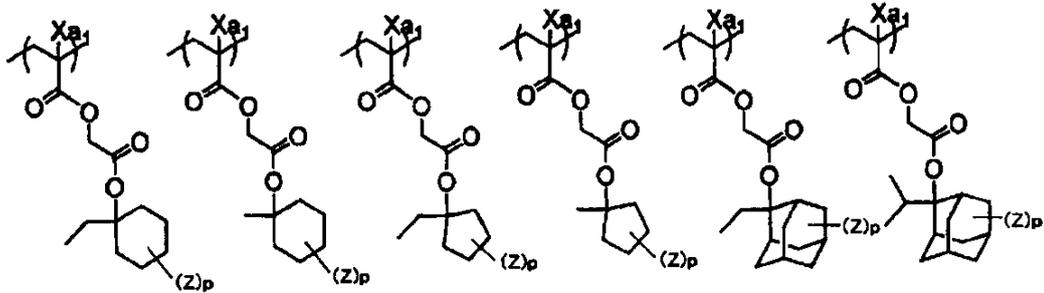


【0065】

【化10-4】



10

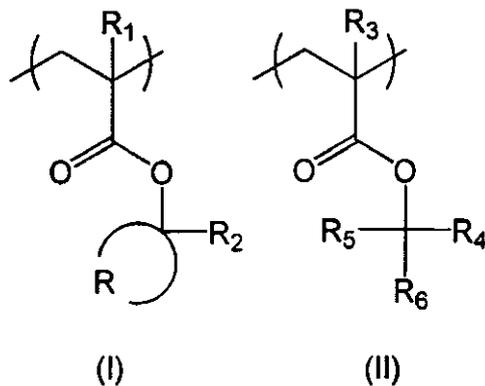


【0066】

20

一般式(AI)で表される繰り返し単位は、以下の一般式(I)で表される繰り返し単位及び一般式(II)で表される繰り返し単位の少なくともいずれかを有することがより好ましい。

【化11】



30

【0067】

上記一般式(I)及び(II)中、

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

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

40

R は、炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。

R_1 又は R_3 としてのメチル基が有し得る置換基としては、フッ素原子などが挙げられる。

【0068】

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

【0069】

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

50

R₂におけるシクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。

R₂は、好ましくはアルキル基であり、より好ましくは炭素数1~10、更に好ましくは炭素数1~5のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基などが挙げられる。

【0070】

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

【0071】

R₃は、好ましくは水素原子又はメチル基であり、より好ましくはメチル基である。

10

R₄、R₅、R₆におけるアルキル基は、直鎖型でも分岐型でもよく、置換基を有していてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基などの炭素数1~4のものが好ましい。

【0072】

R₄、R₅、R₆におけるシクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

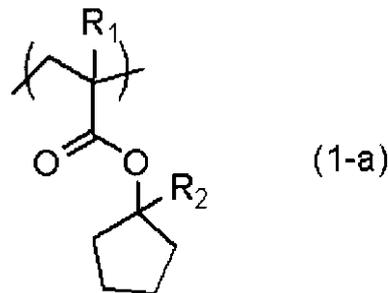
R₂、R₄、R₅、R₆としてのアルキル基又はシクロアルキル基が有し得る置換基としては、後述する一般式(II-1)のR₁₀において極性基を含む置換基として例示する基と同様のものが挙げられる。

20

【0073】

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

【化12】



30

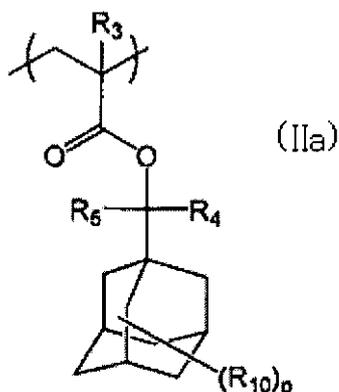
【0074】

一般式(1-a)中、R₁及びR₂は、一般式(I)における各々と同義である。

【0075】

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

【化 1 3】



10

【0076】

式(IIa)中、

$R_3 \sim R_5$ は、それぞれ、一般式(II)におけるものと同義である。

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

20

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

【0077】

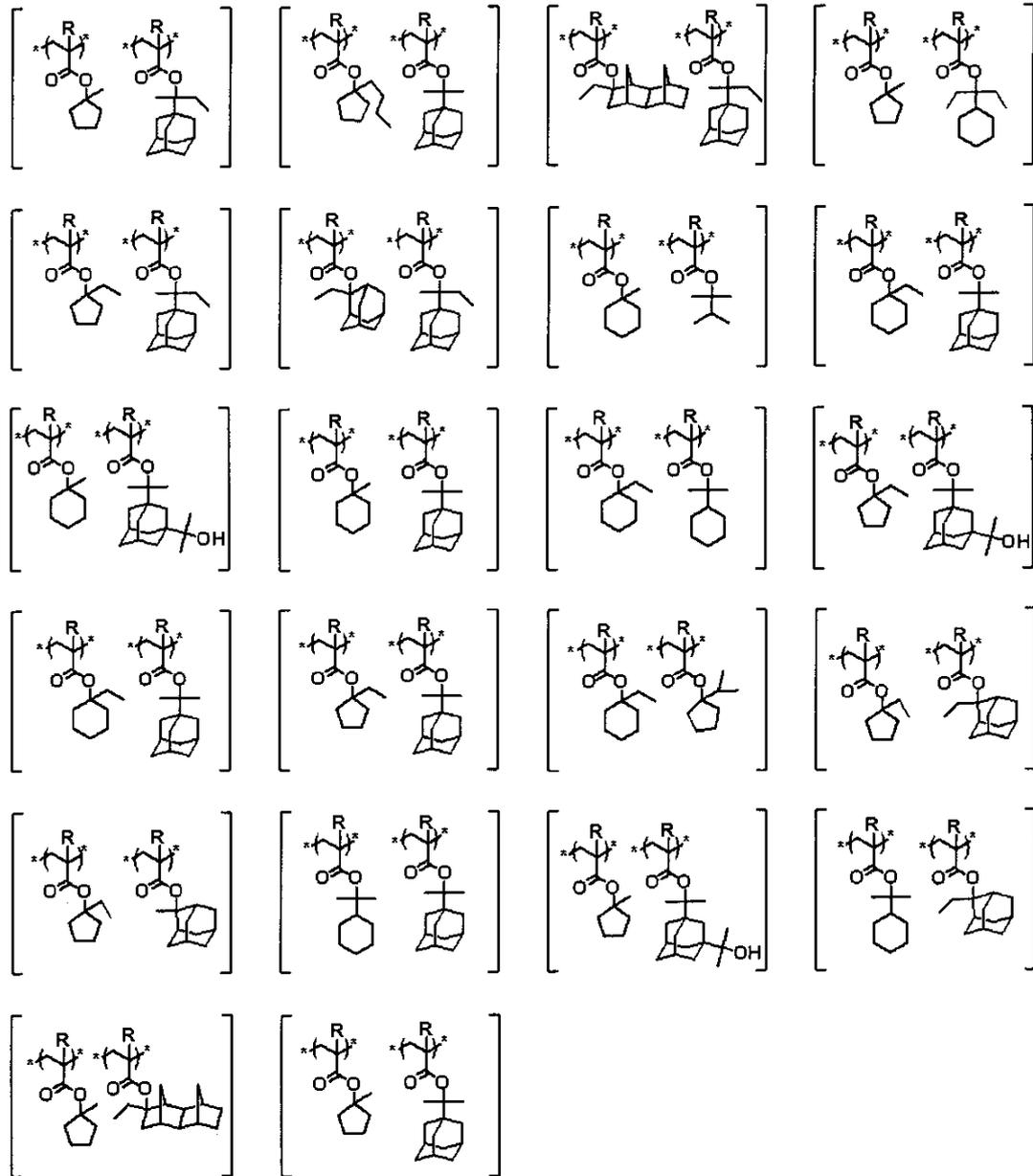
樹脂(A)は、酸分解性基を有する繰り返し単位として、一般式(I)により表される繰り返し単位及び一般式(II)により表される繰り返し単位の少なくとも一方を含んだ樹脂であることがより好ましい。また、他の形態において、酸分解性基を有する繰り返し単位として、一般式(I)により表される繰り返し単位の少なくとも2種を含んだ樹脂であることがより好ましい。

【0078】

30

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

【化14】



10

20

30

【0079】

(3) ラクトン構造、サルトン構造、及び/又はシアノ基を含有する繰り返し単位

また、樹脂(A)は、ラクトン構造、サルトン構造(環状スルホン酸エステル構造)及びシアノ基からなる群より選択される少なくとも1種を含有する繰り返し単位を有してもよい。

まずは、ラクトン構造を含有する繰り返し単位及びサルトン構造を含有する繰り返し単位について説明する。

40

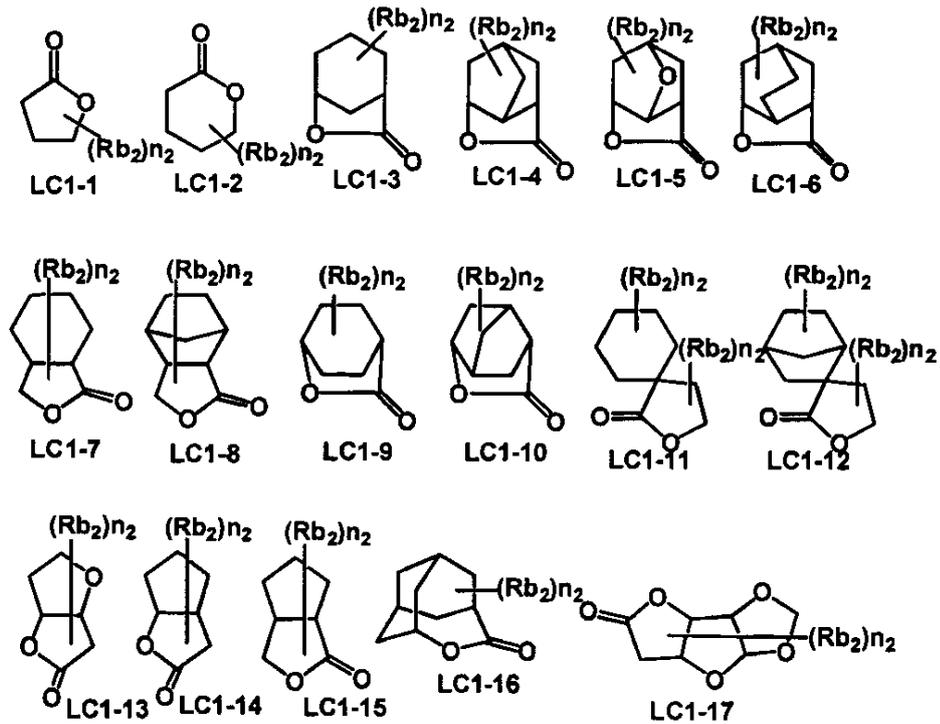
【0080】

ラクトン構造又はサルトン構造は、好ましくは5~7員環のラクトン構造又はサルトン構造であり、5~7員環のラクトン構造又はサルトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式(LC1-1)~(LC1-17)、(SL1-1)及び(SL1-2)のいずれかで表されるラクトン構造又はサルトン構造を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造又はサルトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造又はサルトン構造としては(LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-8)であり、より好ましくは(LC1-4)である。特定のラクトン構造又はサルトン構造を用い

50

ることでパターン倒れ抑制、LERなどが良好になる。

【化15-1】

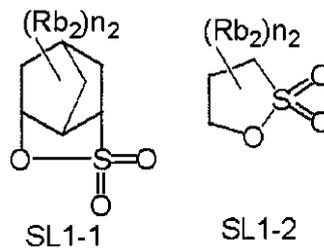


10

20

【0081】

【化15-2】



30

【0082】

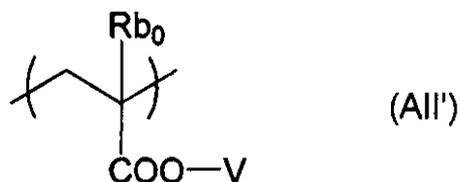
ラクトン構造部分又はサルトン構造部分は、置換基 (Rb_2) を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基 (Rb_2) としては、炭素数1~8のアルキル基、炭素数4~7のシクロアルキル基、炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数2~8のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。より好ましくは炭素数1~4のアルキル基、シアノ基、酸分解性基である。 n_2 は、0~4の整数を表す。 n_2 が2以上の時、複数存在する置換基 (Rb_2) は、同一でも異なってもよく、また、複数存在する置換基 (Rb_2) 同士が結合して環を形成してもよい。

40

【0083】

樹脂(A)は、一形態において、ラクトン構造又はサルトン構造を有する繰り返し単位として、下記一般式(AI I')で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。

【化16】



50

【 0 0 8 4 】

一般式 (A I I ') 中、

Rb_0 は、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。 Rb_0 のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。 Rb_0 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。 Rb_0 としては、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基であり、水素原子、メチル基が特に好ましい。

V は、ラクトン構造又はサルトン構造を含む 1 価の有機基を表す。好ましくは先に示した一般式 (L C 1 - 1) ~ (L C 1 - 1 7)、(S L 1 - 1) 及び (S L 1 - 2) の内のいずれかで示される構造を有する基を表す。

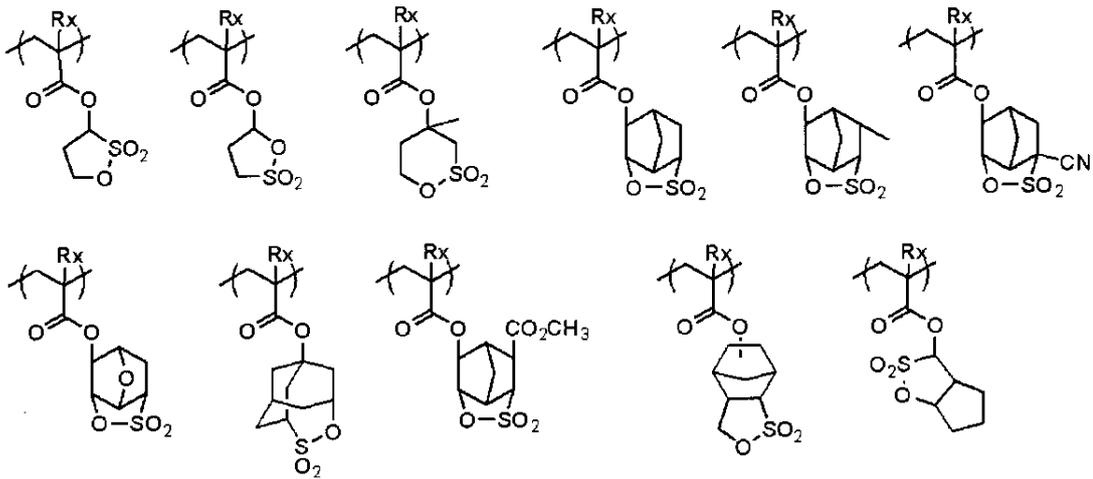
10

【 0 0 8 5 】

一般式 (A I I ') で表されるサルトン構造を有する繰り返し単位的具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【 化 1 7 】

(式中、 R_x は H、 CH_3 、 CH_2OH 、又は CF_3 を表す。)



20

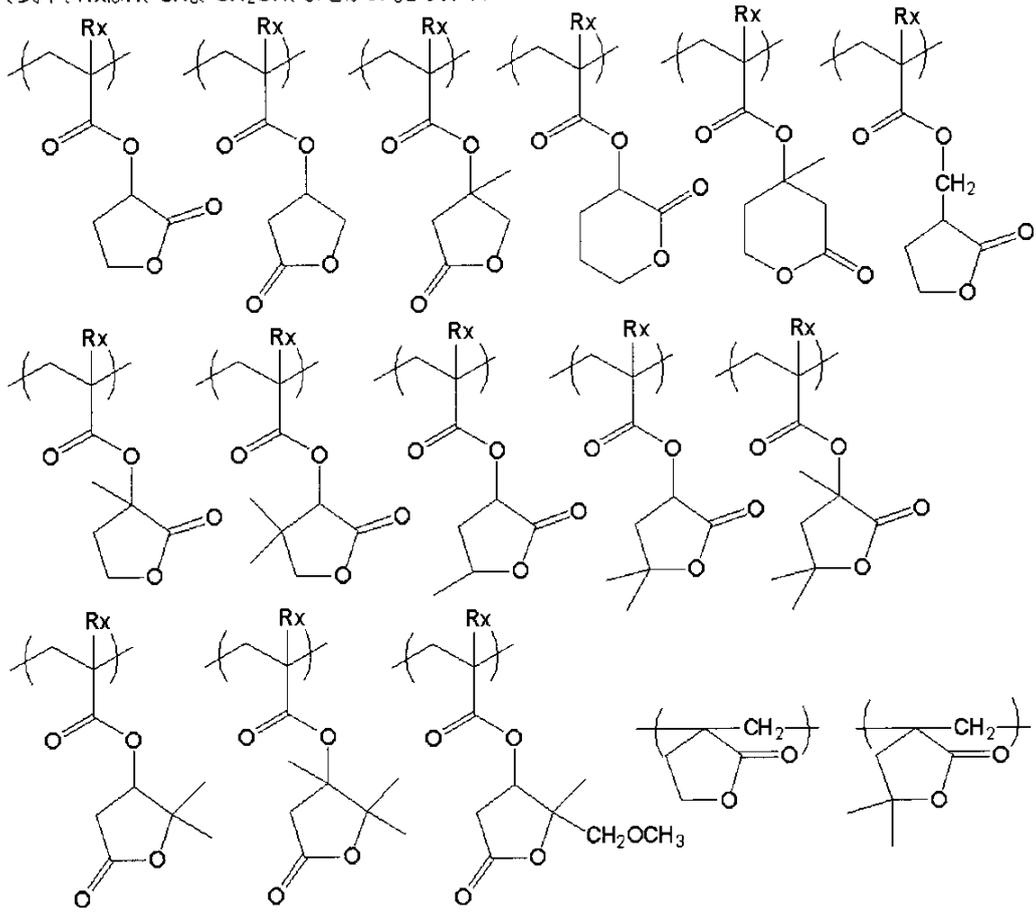
【 0 0 8 6 】

一般式 (A I I ') で表されるラクトン基を有する繰り返し単位的具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。下記式中、Me はメチル基を表す。

30

【化 1 8 - 1】

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)



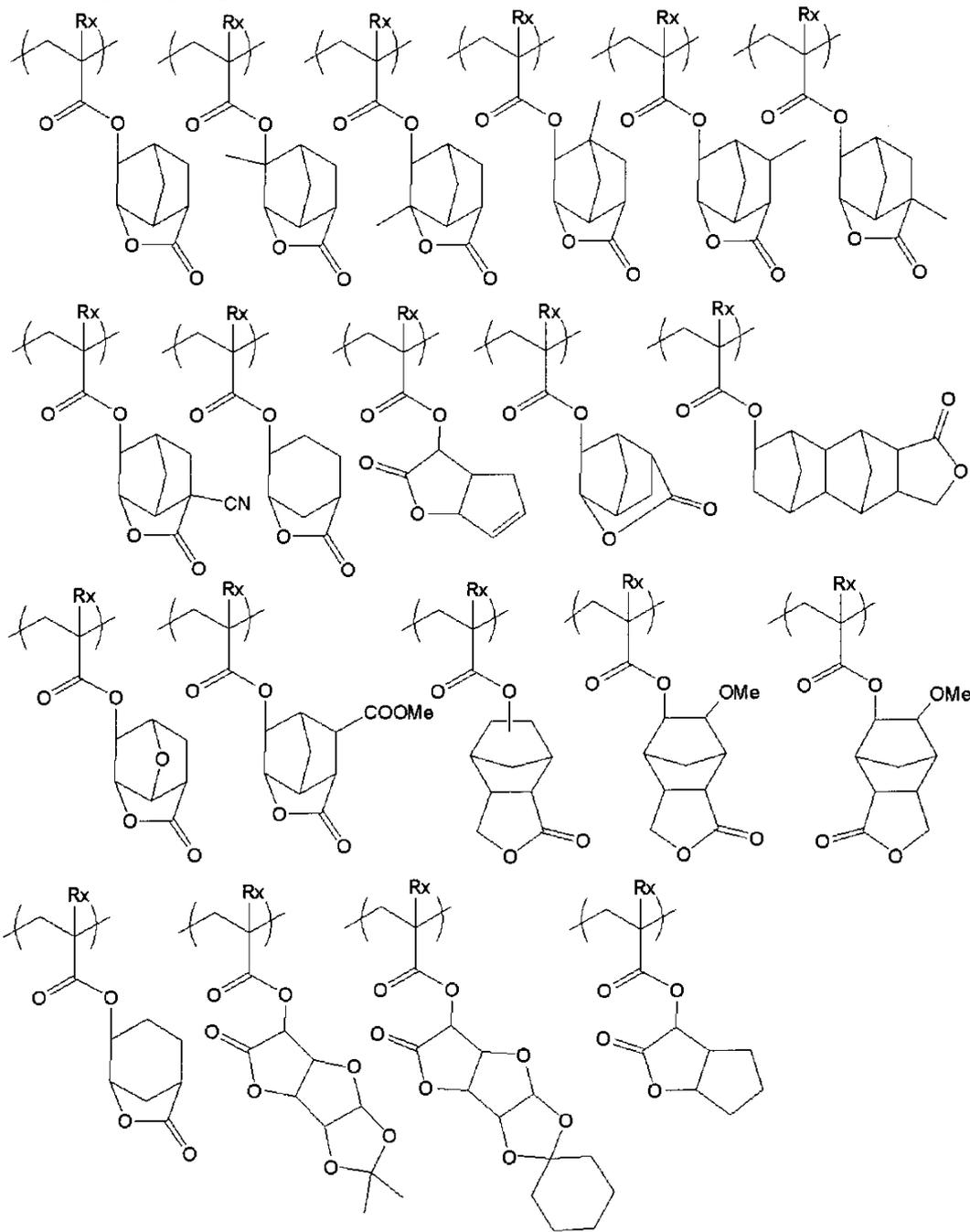
10

20

【 0 0 8 7 】

【化 1 8 - 2】

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)



10

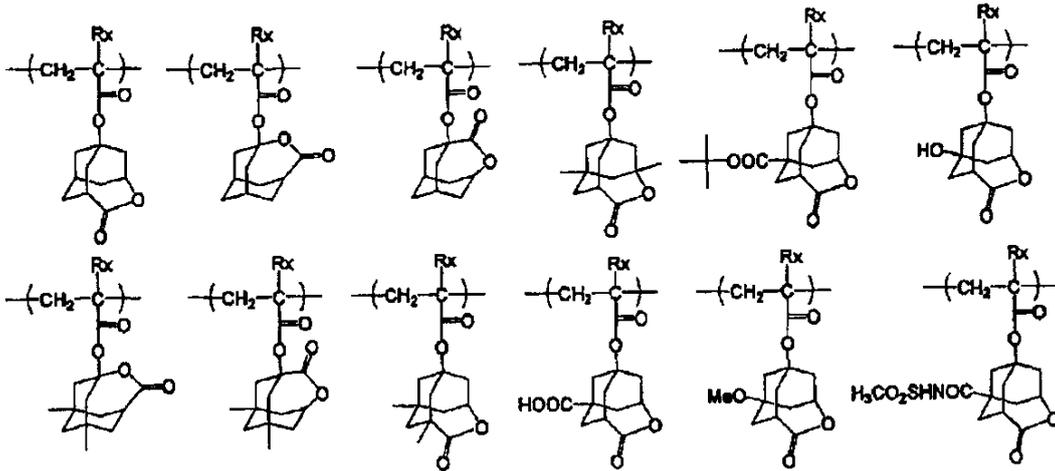
20

30

【 0 0 8 8 】

【化18-3】

(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)



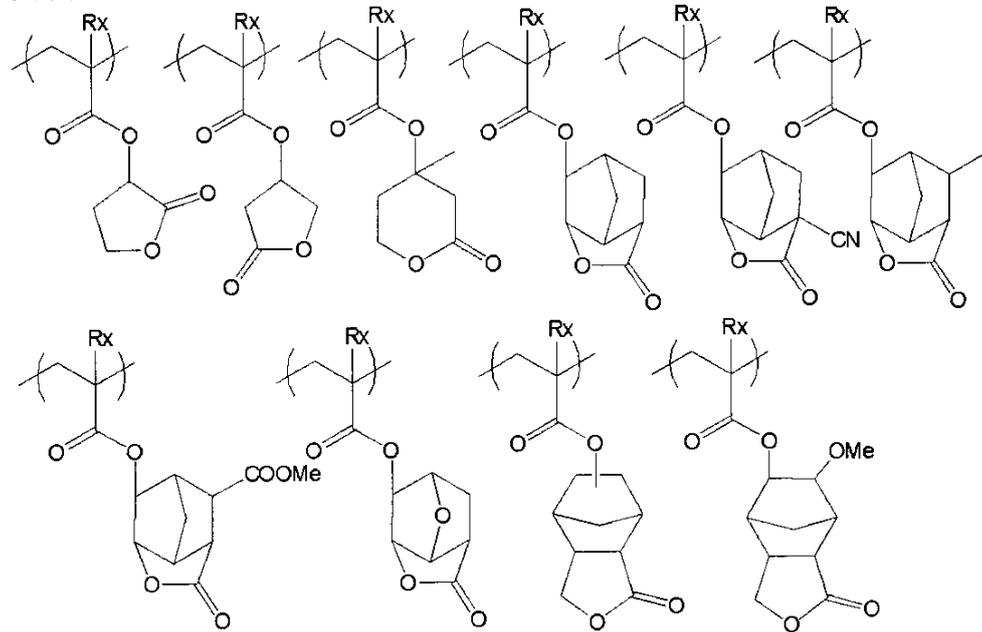
10

【0089】

特に好ましい一般式(A I I')で表されるラクトン基を有する繰り返し単位としては、下記の繰り返し単位が挙げられる。最適なラクトン基を選択することにより、パターン倒れ抑制などのパターンプロファイル、LER、疎密依存性が良好となる。

【化19】

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)



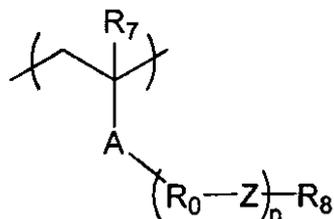
20

30

【0090】

樹脂(A)は、他の形態において、ラクトン構造又はサルトン構造を有する繰り返し単位として、下記一般式(I I I)で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。

【化20】



(III)

【0091】

40

50

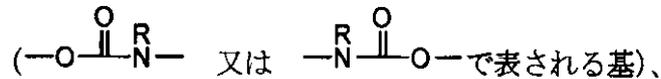
式 (I I I) 中、

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

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

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

【化 2 1】

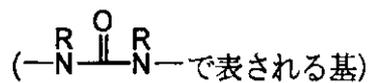


10

【 0 0 9 2】

又はウレア結合

【化 2 2】



【 0 0 9 3】

を表す。ここで、R は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基を表す。

20

R₈ は、ラクトン構造又はサルトン構造を有する 1 価の有機基を表す。

n は、- R₀ - Z - で表される構造の繰り返し数であり、1 ~ 5 の整数を表し、1 であることが好ましい。

R₇ は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

【 0 0 9 4】

R₀ のアルキレン基、シクロアルキレン基は、換基を有してよい。

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

【 0 0 9 5】

R₇ のアルキル基は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。R₀ のアルキレン基、シクロアルキレン基、R₇ におけるアルキル基は、各々、置換されていてもよく、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子やメルカプト基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基、アセチル基、プロピオニル基等のアシル基、アセトキシ基が挙げられる。R₇ は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基が好ましい。

30

【 0 0 9 6】

R₀ における好ましい鎖状アルキレン基としては、炭素数が 1 ~ 10 の鎖状のアルキレンが好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 5 であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。好ましいシクロアルキレンとしては、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキレンであり、例えば、シクロヘキシレン、シクロペンチレン、ノルボルニレン、アダマンチレン等が挙げられる。本発明の効果を発現するためには鎖状アルキレン基がより好ましく、メチレン基が特に好ましい。

40

【 0 0 9 7】

R₈ で表されるラクトン構造又はサルトン構造を有する置換基は、ラクトン構造を有していれば限定されるものではなく、具体例として前述の一般式 (L C 1 - 1) ~ (L C 1 - 1 7)、(S L 1 - 1) 及び (S L 1 - 2) で表されるラクトン構造又はサルトン構造が挙げられ、これらのうち (L C 1 - 4) で表される構造が特に好ましい。また、(L C 1 - 1) ~ (L C 1 - 1 7)、(S L 1 - 1) 及び (S L 1 - 2) における n₂ は 2 以下のものがより好ましい。

50

【 0 0 9 8 】

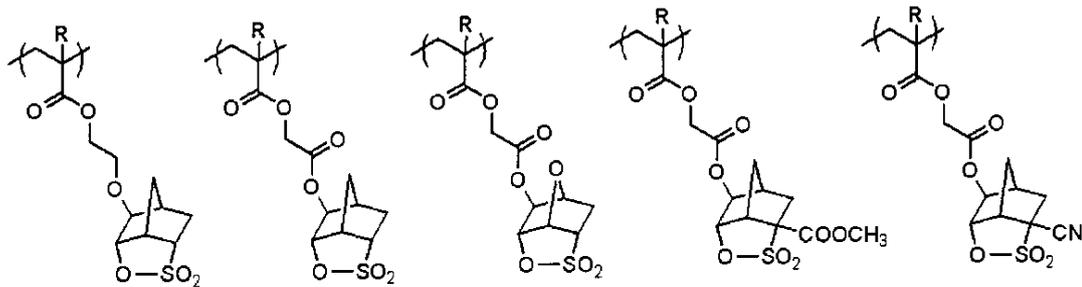
また、 R_8 は無置換のラクトン構造又はサルトン構造を有する1価の有機基、或いはメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を置換基として有するラクトン構造又はサルトン構造を有する1価の有機基が好ましく、シアノ基を置換基として有するラクトン構造(シアノラクトン)又はサルトン構造(シアノサルトン)を有する1価の有機基がより好ましい。

【 0 0 9 9 】

以下に、一般式(III)で表されるラクトン構造又はサルトン構造を有する基を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。下記具体例中、Rは、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子を表し、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、アセトキシメチル基

10

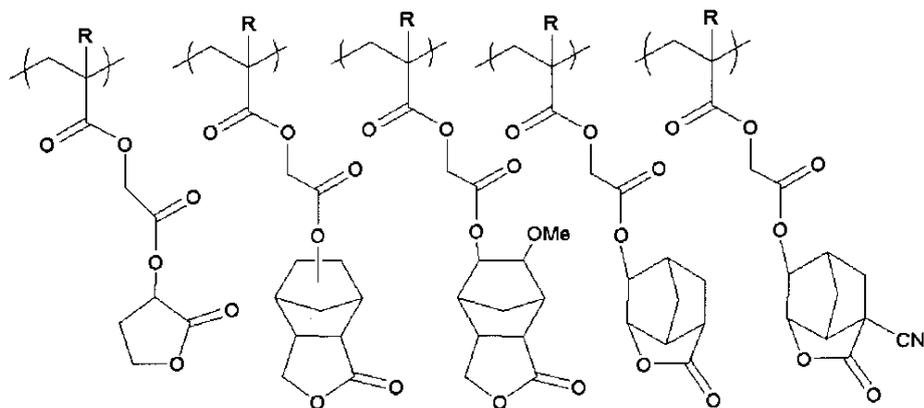
【 化 2 3 - 1 】



20

【 0 1 0 0 】

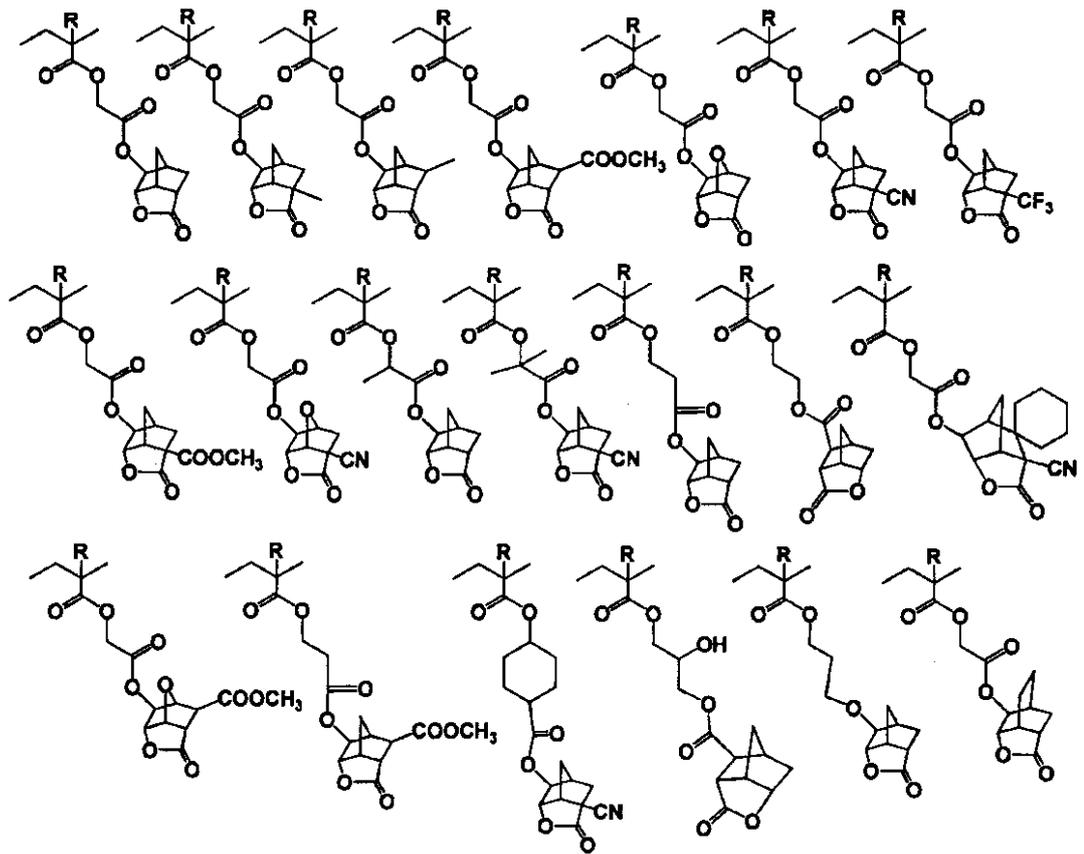
【 化 2 3 - 2 】



30

【 0 1 0 1 】

【化23-3】

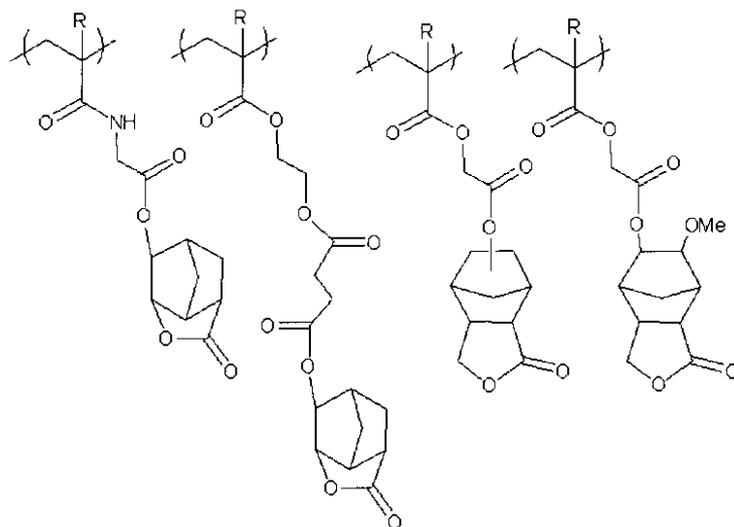


10

20

【0102】

【化23-4】



30

40

【0103】

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

【0104】

本発明の効果を高めるために、ラクトン基又はサルトン基を有する繰り返し単位を2種以上併用することも可能である。この場合、一般式(III)から選ばれる2種以上のラクトン又はサルトン繰り返し単位を併用することが好ましく、特に、一般式(III)の

50

内、 n が 1 であるラクトン又はサルトン繰り返し単位から 2 種以上を選択し併用することが好ましい。

【 0 1 0 5 】

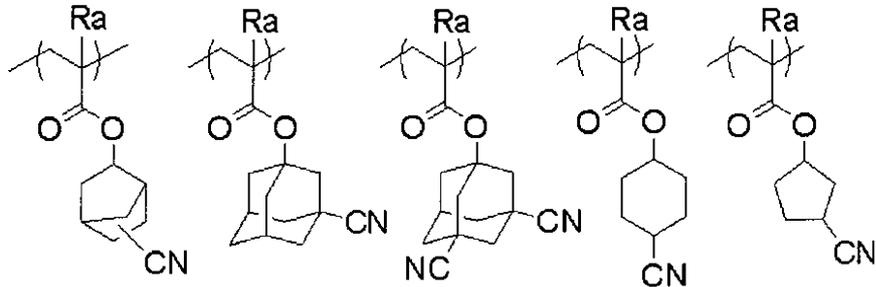
次に、シアノ基を含有する繰り返し単位について説明する。

シアノ基を含有する繰り返し単位は、ラクトン構造又はサルトン構造を有する繰り返し単位同様、パターン倒れ抑制、ラインエッジラフネス改善に寄与する。

【 0 1 0 6 】

シアノ基を含有する繰り返し単位としては、シアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましい。脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアダマンチル基、ノルボルナン基が好ましい。以下の式中、 R_a は、水素原子又はアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基）を表す。アルキル基は、置換基を有していても良く、そのような置換基としては、例えば、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。 R_a のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 R_a として好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基であり、水素原子、メチル基が特に好ましい。

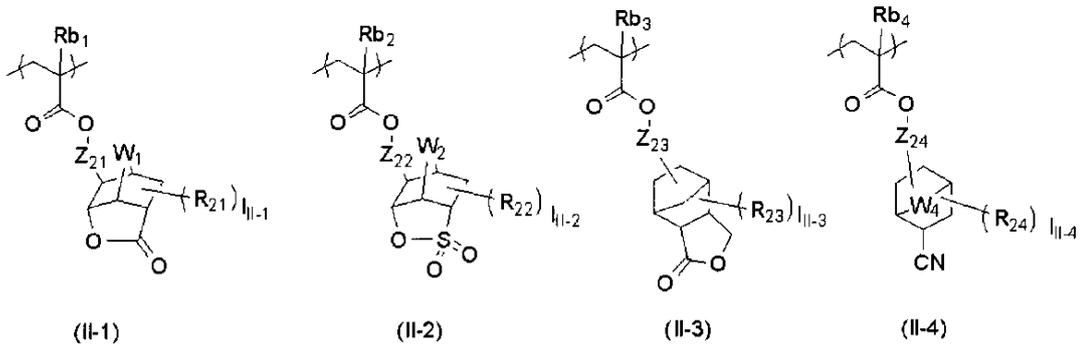
【 化 2 4 】



【 0 1 0 7 】

本発明において、前述のラクトン構造、サルトン構造又はシアノ基の少なくともいずれかを含有する繰り返し単位が、下記一般式 (II-1) ~ (II-4) のいずれかで表されることが好ましい。

【 化 2 5 】



【 0 1 0 8 】

上記一般式 (II-1) ~ (II-4) 中、

R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 及び R_{24} は、それぞれ独立に 1 価の有機基を表す。

R_{b1} 、 R_{b2} 、 R_{b3} 及び R_{b4} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

W_1 、 W_2 及び W_4 は、それぞれ独立にアルキレン基又は酸素原子を表す。

Z_{21} 、 Z_{22} 、 Z_{23} 及び Z_{24} は、それぞれ独立に単結合又は 2 価の連結基を表す。

l_{II-1} は 0 ~ 8 の整数を表し、

l_{II-2} は 0 ~ 8 の整数を表し、

l_{II-3} は 0 ~ 9 の整数を表し、

10

20

30

40

50

l_{111-4} は 0 ~ 6 の整数を表す。

【0109】

R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 及び R_{24} についての 1 価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、水酸基又はアルコキシ基が挙げられ、複数個ある場合には、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 又は R_{24} の 2 つ以上が結合し、環を形成してもよい。

【0110】

R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 及び R_{24} についてのアルキル基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、メチル基が最も好ましい。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、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を挙げることができる。アルコキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。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、イソプロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。これらの基は置換基を有していてもよく、該置換基としてはヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、シアノ基、フッ素原子などのハロゲン原子を挙げることができる。

10

【0111】

R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 及び R_{24} はメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基であることがより好ましく、シアノ基であることが更に好ましい。

20

【0112】

R_{b1} 、 R_{b2} 、 R_{b3} 及び R_{b4} としては、水素原子、メチル基、若しくはトリフルオロメチル基であることが好ましく、水素原子若しくはメチル基であることがより好ましい。

【0113】

W_1 、 W_2 及び W_4 としては、炭素数 1 ~ 3 のアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基）又は酸素原子であることが好ましく、メチレン基又は酸素原子であることがより好ましい。

【0114】

Z_{21} 、 Z_{22} 、 Z_{23} 及び Z_{24} についての 2 価の連結基としては、アルキレン基、単環又は多環のシクロアルキル構造を有する 2 価の連結基、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、又はこれらを組み合わせた 2 価の連結基であることが好ましい。

30

【0115】

Z_{21} 、 Z_{22} 、 Z_{23} 及び Z_{24} としては、単結合、 $-Z_x-CO_2-$ で表される 2 価の連結基であることがより好ましい。

【0116】

Z_x は、直鎖又は分岐アルキレン基、単環又は多環のシクロアルキレン基であり、好ましくはメチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、ノルボルニレン基である。

【0117】

l_{111-1} 、 l_{111-2} 及び l_{111-3} は 0 ~ 4 の整数であることが好ましく、0 又は 1 であることがより好ましい。

40

l_{111-4} は、0 ~ 2 の整数であることが好ましく、0 であることがより好ましい。

【0118】

ラクトン構造、サルトン構造、シアノ基のいずれかを含有する繰り返し単位の含有量は、複数種類含有する場合は合計して樹脂中の全繰り返し単位に対し、15 ~ 70 mol % が好ましく、より好ましくは 20 ~ 65 mol %、更に好ましくは 25 ~ 60 mol % である。

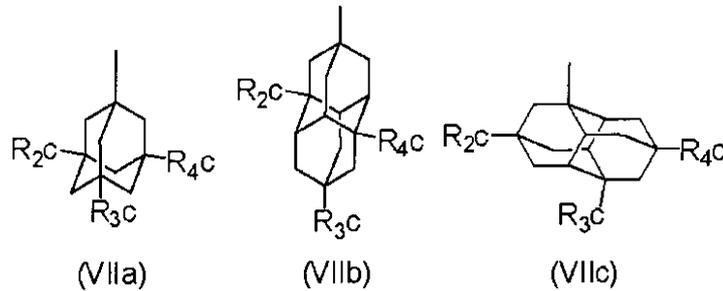
【0119】

50

(4) 水酸基を有する繰り返し単位

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

【化26】



10

【0120】

一般式(VIIa)~(VIIc)に於いて、

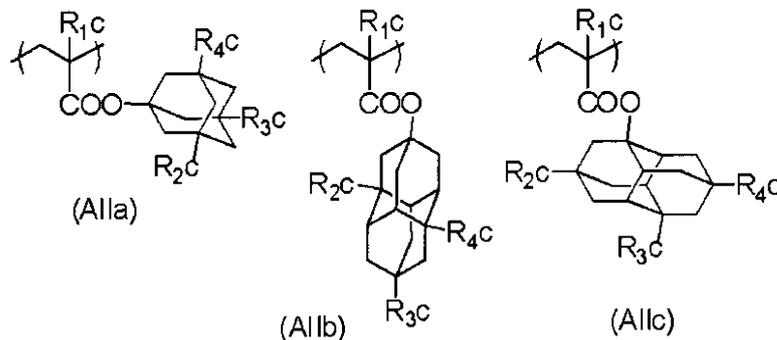
$R_2c \sim R_4c$ は、各々独立に、水素原子又は水酸基を表す。ただし、 $R_2c \sim R_4c$ の内の少なくとも1つは、水酸基を表す。好ましくは、 $R_2c \sim R_4c$ の内の1つ又は2つが、水酸基で、残りが水素原子である。一般式(VIIa)に於いて、更に好ましくは、 $R_2c \sim R_4c$ の内の2つが、水酸基で、残りが水素原子である。

20

【0121】

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

【化27】



30

【0122】

一般式(AIIa)~(AIIc)に於いて、

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

40

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

【0123】

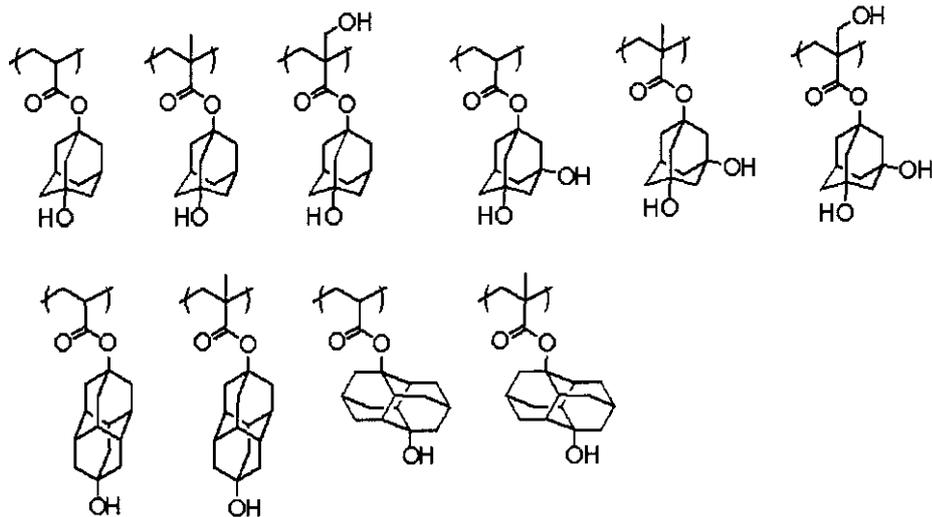
樹脂(A)は、水酸基を有する繰り返し単位を含有していても、含有していなくてもよいが、含有する場合、水酸基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、5~30mol%が好ましく、より好ましくは5~20mol%、更に好ましくは10~15mol%である。

【0124】

50

水酸基を有する繰り返し単位を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【化 2 8】



10

【 0 1 2 5】

(5) アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位

20

樹脂 (A) は更に、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有してもよい。アルカリ可溶性基としてはカルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビススルホニルイミド基、位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール (例えばヘキサフロロイソプロパノール基) が挙げられ、カルボキシル基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位のいずれであってもよく、更にはアルカリ可溶性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入してもよい。連結基は、単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

30

【 0 1 2 6】

樹脂 (A) は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有していても、含有してなくてもよいが、含有する場合、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、1 ~ 15 mol % が好ましく、より好ましくは3 ~ 10 mol %、更に好ましくは4 ~ 8 mol % である。

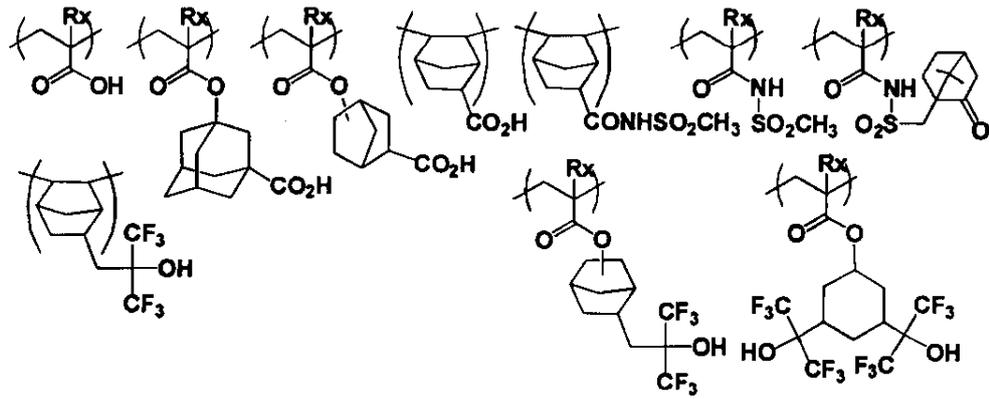
【 0 1 2 7】

アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

40

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

【化29】



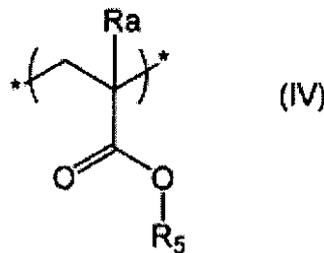
10

【0128】

(6) 極性基を持たない脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位

樹脂(A)は、更に、極性基(例えば、前記アルカリ可溶性基、水酸基、シアノ基等)を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有することができる。このような繰り返し単位としては、一般式(IV)で表される繰り返し単位が挙げられる。

【化30】



20

【0129】

一般式(IV)中、R₅は、少なくとも一つの環状構造を有し、極性基を有さない炭化水素基を表す。

Raは、水素原子、アルキル基又は -CH₂-O-Ra₂ 基を表す。式中、Ra₂は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。Raは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

30

【0130】

R₅が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、たとえば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数3から12のシクロアルキル基、シクロヘキセニル基など炭素数3から12のシクロアルケニル基が挙げられる。好ましい単環式炭化水素基としては、炭素数3から7の単環式炭化水素基であり、より好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

【0131】

多環式炭化水素基には、環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビスシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基などが含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビスシクロオクタン環(ビスシクロ[2.2.2]オクタン環、ビスシクロ[3.2.1]オクタン環等)などの2環式炭化水素環及び、ホムブレダン、アダマンタン、トリシクロ[5.2.1.0_{2,6}]デカン、トリシクロ[4.3.1.1_{2,5}]ウンデカン環などの3環式炭化水素環、テトラシクロ[4.4.0.1_{2,5}.1_{7,10}]ドデカン、パーヒドロ-1,4-メタノ-5,8-メタノナフタレン環などの4環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン(デカリン)、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロ

40

50

ことができるが、これらに限定されるものではない。

【0139】

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

【0140】

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

10

【0141】

その他にも、上記種々の繰り返し単位を構成する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物を共重合させた繰り返し単位であってもよい。

【0142】

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

【0143】

本発明の組成物をArF露光において用いる場合、ArF光への透明性の点から、樹脂(A)は実質的には芳香族基を有さないことが好ましい。より具体的には、樹脂(A)の全繰り返し中、芳香族基を有する繰り返し単位が全体の5モル%以下であることが好ましく、3モル%以下であることがより好ましく、理想的には0モル%、すなわち芳香族基を有する繰り返し単位を有さないことが更に好ましい。

20

また、樹脂(A)は、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

なお、樹脂(A)は、後述する疎水性樹脂(HR)との相溶性の観点から、フッ素原子及び珪素原子を含有しないことが好ましい。

【0144】

樹脂(A)として好ましいのは、繰り返し単位のすべてが(メタ)アクリレート系繰り返し単位で構成されたものである。この場合、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位とアクリレート系繰り返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができるが、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の50mol%以下であることが好ましい。

30

【0145】

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

40

【0146】

重合反応は、窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては、市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シア

50

ノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルパレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は5~50質量%であり、好ましくは10~30質量%である。反応温度は、通常10~150であり、好ましくは30~120、更に好ましくは60~100である。

【0147】

樹脂(A)の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値とした場合、好ましくは1,000~200,000であり、より好ましくは2,000~20,000、
10 更により好ましくは3,000~18,000、特に好ましくは3,000~16,000である。重量平均分子量を、1,000~200,000とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、且つ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が低下することを防ぐことができる。

【0148】

分散度(分子量分布)は、通常1.0~3.0であり、好ましくは1.0~2.6、更に好ましくは1.0~2.0、特に好ましくは1.4~2.0の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、且つレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

【0149】

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物において、樹脂(A)の配合量は、組成物の全固形分中30~99質量%が好ましく、より好ましくは60~95質量%である。また、樹脂(A)を1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。なお、本発明の効果を損なわない範囲で、樹脂(A)以外の他の樹脂を併用してもよい。樹脂(A)以外の他の樹脂としては、前述した樹脂(A)が含有し得る繰り返し単位を含有していてもよい酸分解性樹脂、またその他の公知の酸分解性樹脂を挙げることができる。

【0150】

[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(Z)

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物は、更に、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(Z)(以下、「酸発生剤」ともいう)を含有する。
30

【0151】

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

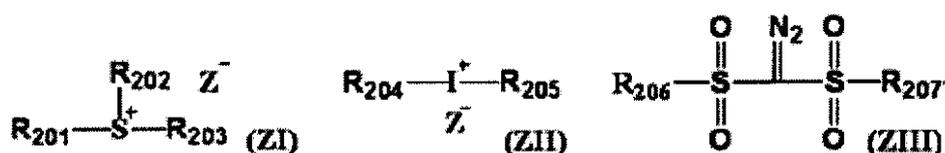
【0152】

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を挙げることができる。

【0153】

酸発生剤の中で好ましい化合物として、下記一般式(ZI)、(ZII)、(ZIII)で表される化合物を挙げることができる。
40

【化32】



【0154】

上記一般式(ZI)において、

10

20

30

40

50

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、 $R_{201} \sim R_{203}$ 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。 $R_{201} \sim R_{203}$ の内の 2 つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

Z^- は、非求核性アニオンを表す。

【0155】

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

10

【0156】

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。これにより感活性光線性または感放射線性樹脂組成物の経時安定性が向上する。

【0157】

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。

【0158】

20

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。

【0159】

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

30

【0160】

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

【0161】

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、ヨウ素原子）、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ~ 15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 15）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 7）、アシル基（好ましくは炭素数 2 ~ 12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数 2 ~ 7）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数 1 ~ 15）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数 1 ~ 15）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数 1 ~ 15）、アリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数 6 ~ 20）、アルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数 7 ~ 20）、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数 10 ~ 20）、アルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数 5

40

50

～ 20)、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキシ基(好ましくは炭素数8～20)等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基として更にアルキル基(好ましくは炭素数1～15)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3～15)を挙げることができる。

【0162】

アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数7～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルブチル基等を挙げることができる。

【0163】

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

10

【0164】

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。

【0165】

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

20

【0166】

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

【0167】

Z⁻の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくとも一位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス(アルキルスルホニル)メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくは炭素数4～8のパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3,5-ビス(トリフロロメチル)ベンゼンスルホン酸アニオンである。

30

【0168】

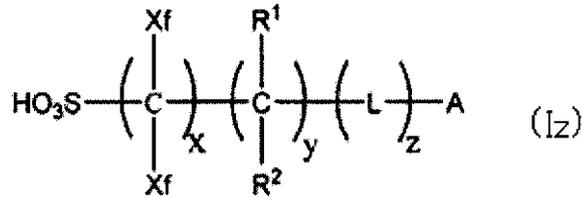
酸発生剤は、下記一般式(Iz)で表されるスルホン酸を発生する化合物であることが好ましい。一般式(Iz)で表されるスルホン酸は、環状の有機基を有するので、上記と同様の理由で、溶解性、及び、ラフネス性能をより優れたものにできる。

40

【0169】

よって、酸発生剤が、例えば、一般式(ZI)又は(ZII)で表される化合物である場合、前記芳香族スルホン酸アニオンとしては、下記式(Iz)で表される酸を生じるアニオンであることが好ましい。

【化 3 3】



【0170】

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

R¹、R² は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表し、複数存在する場合の R¹、R² は、それぞれ同一でも異なってもよい。

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

【0171】

A は、環状の有機基を表す。

【0172】

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

【0173】

一般式 (Iz) について、更に詳細に説明する。

【0174】

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

Xf として好ましくは、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 4 のパーフルオロアルキル基である。Xf の具体例としてはフッ素原子、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉、CH₂CH₂C₄F₉ が挙げられ、中でもフッ素原子、CF₃ が好ましい。特に、双方の Xf がフッ素原子であることが好ましい。

【0175】

R¹、R² のアルキル基は、置換基 (好ましくはフッ素原子) を有していてもよく、炭素数 1 ~ 4 のものが好ましい。更に好ましくは炭素数 1 ~ 4 のパーフルオロアルキル基である。R¹、R² の置換基を有するアルキル基の具体例としては、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉、CH₂CH₂C₄F₉ が挙げられ、中でも CF₃ が好ましい。

R¹、R² としては、好ましくはフッ素原子又は CF₃ である。

【0176】

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

【0177】

L の 2 価の連結基としては特に限定されず、COO-、-OCO-、-CONR-、-NRCO- (R は水素原子、アルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 6) 又はシクロアルキル基 (好ましくは炭素数 3 ~ 10))、-CO-、-O-、-S-、-SO-、SO₂-、アルキレン基 (好ましくは炭素数 1 ~ 6)、シクロアルキレン基 (好ましくは炭素数 3 ~ 10)、アルケニレン基 (好ましくは炭素数 2 ~ 6) 又はこれらの複数が組合された連結基などが挙げられ、総炭素数 12 以下の連結基が好ましい。これらのなかでも COO-、-OCO-、-CONR-、-NRCO-、-CO-、-O-、SO₂-、-COO-アルキレン基-、-OCO-アルキレン基-、-CONR-アルキレン基-、-N

10

20

30

40

50

R C O - アルキレン基 - がより好ましく、 C O O - 、 - O C O - 又は S O ₂ - が更に好ましい。

【 0 1 7 8 】

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

【 0 1 7 9 】

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

10

【 0 1 8 0 】

アリール基としては、単環でも多環でもよく、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環が挙げられる。中でも 1 9 3 n m における光吸光度の観点から低吸光度のナフタレンが好ましい。

【 0 1 8 1 】

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

20

【 0 1 8 2 】

また、環状の有機基としては、ラクトン構造も挙げる事ができる。

【 0 1 8 3 】

上記環状の有機基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、アルキル基（直鎖、分岐のいずれであっても良く、炭素数 1 ~ 1 2 が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれであっても良く、炭素数 3 ~ 2 0 が好ましい）、アリール基（炭素数 6 ~ 1 4 が好ましい）、水酸基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、スルホン酸エステル基等が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であっても良い。

30

【 0 1 8 4 】

R _{2 0 1}、R _{2 0 2} 及び R _{2 0 3} により表される有機基としては、例えば、後述する化合物（Z I - 1）、（Z I - 2）、（Z I - 3）及び（Z I - 4）における対応する基を挙げることができる。

【 0 1 8 5 】

なお、一般式（Z I）で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式（Z I）で表される化合物の R _{2 0 1} ~ R _{2 0 3} の少なくとも 1 つが、一般式（Z I）で表されるもうひとつの化合物の R _{2 0 1} ~ R _{2 0 3} の少なくとも一つと、単結合又は連結

40

基を介して結合した構造を有する化合物であってもよい。

【 0 1 8 6 】

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

【 0 1 8 7 】

化合物（Z I - 1）は、上記一般式（Z I）の R _{2 0 1} ~ R _{2 0 3} 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。

50

【0188】

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。

【0189】

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。

【0190】

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

【0191】

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。

【0192】

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

【0193】

次に、化合物(ZI-2)について説明する。

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

【0194】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

【0195】

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

【0196】

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

10

20

30

40

50

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。

【0197】

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。

【0198】

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。

10

【0199】

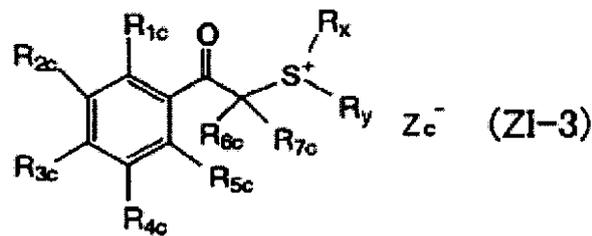
$R_{201} \sim R_{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば炭素数1～5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

【0200】

次に、化合物(ZI-3)について説明する。

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

【化34】



20

【0201】

一般式(ZI-3)に於いて、

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

30

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

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

【0202】

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

40

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

【0203】

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

R_{5c} と R_{6c} 、及び、 R_{5c} と R_x が結合して形成する基としては、単結合又はアルキ

50

レン基であることが好ましく、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基等を挙げることができる。

【0204】

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。

【0205】

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

10

【0206】

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

【0207】

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

20

【0208】

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

【0209】

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

【0210】

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

30

【0211】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリアルオキシ基及びアリアルチオ基におけるアリアル基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリアル基の具体例と同様である。好ましくは、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ の内のいずれかが直鎖又は分岐アルキル基、シクロアルキル基又は直鎖、分岐若しくは環状アルコキシ基であり、更に好ましくは、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ の炭素数の和が 2 ~ 15 である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

【0212】

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

40

【0213】

R_{5c} と R_{6c} が互いに結合して形成してもよい環構造としては、 R_{5c} 及び R_{6c} が互いに結合して単結合又はアルキレン基 (メチレン基、エチレン基等) を構成することにより、一般式 (Z I - 3) 中のカルボニル炭素原子及び炭素原子と共に形成する 4 員以上の環 (特に好ましくは 5 ~ 6 員の環) が挙げられる。

【0214】

R_{6c} 及び R_{7c} としてのアリアル基としては、好ましくは炭素数 5 ~ 15 であり、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。 R_{6c} 及び R_{7c} の態様としては、その両方がアルキル基である場合が好ましい。特に、 R_{6c} 及び R_{7c} が各々炭素数 1

50

～ 4 の直鎖又は分岐状アルキル基である場合が好ましく、とりわけ、両方がメチル基である場合が好ましい。

【 0 2 1 5 】

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

【 0 2 1 6 】

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

10

【 0 2 1 7 】

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

【 0 2 1 8 】

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

20

【 0 2 1 9 】

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

【 0 2 2 0 】

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

【 0 2 2 1 】

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

30

【 0 2 2 2 】

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

【 0 2 2 3 】

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。

40

【 0 2 2 4 】

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

【 0 2 2 5 】

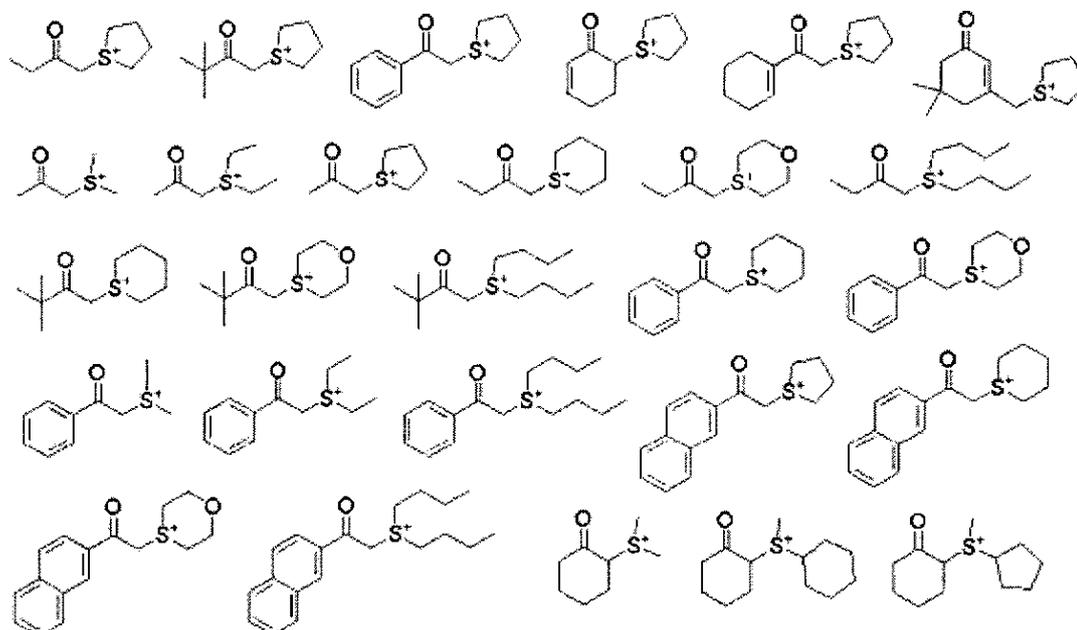
50

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

【 0 2 2 6 】

上記一般式 (Z I - 2) 又は (Z I - 3) で表される化合物のカチオンとしては、以下の具体例が挙げられる。

【 化 3 5 - 1 】

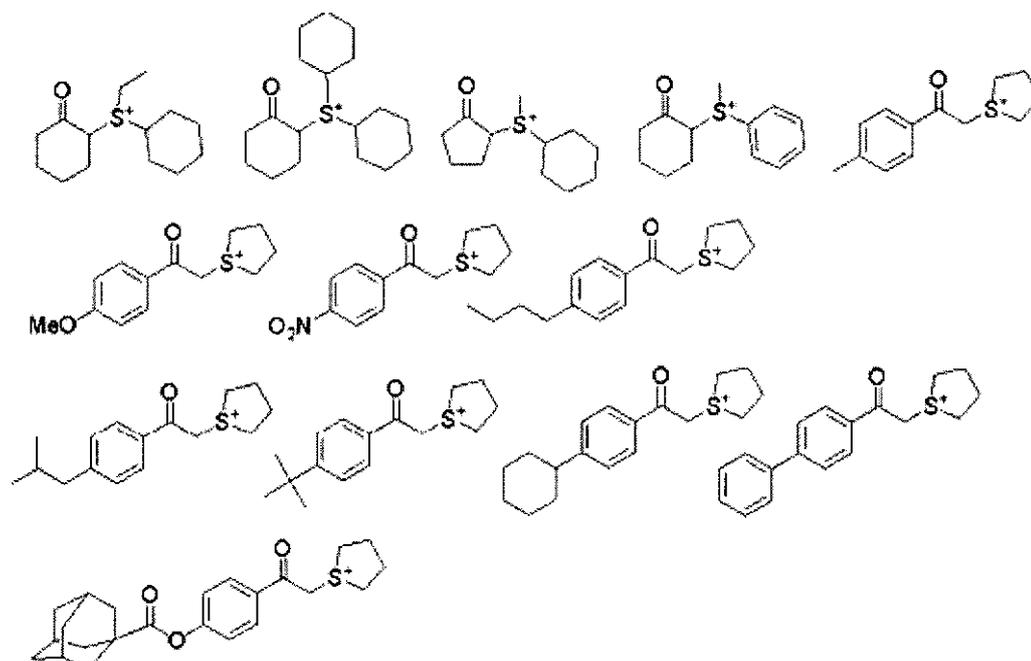


10

20

【 0 2 2 7 】

【 化 3 5 - 2 】

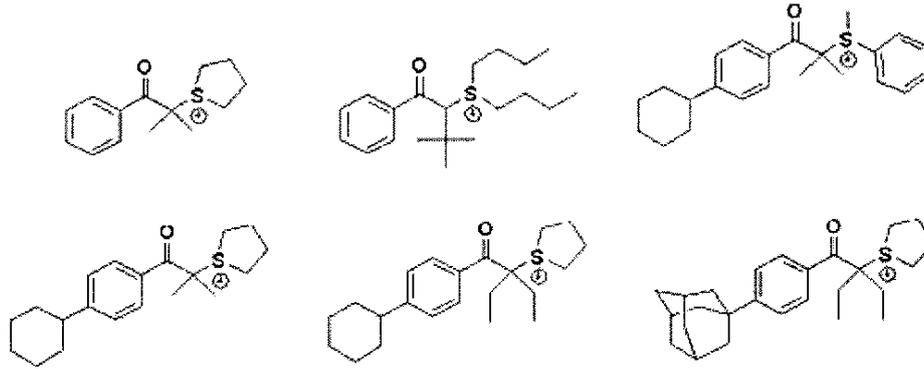


30

40

【 0 2 2 8 】

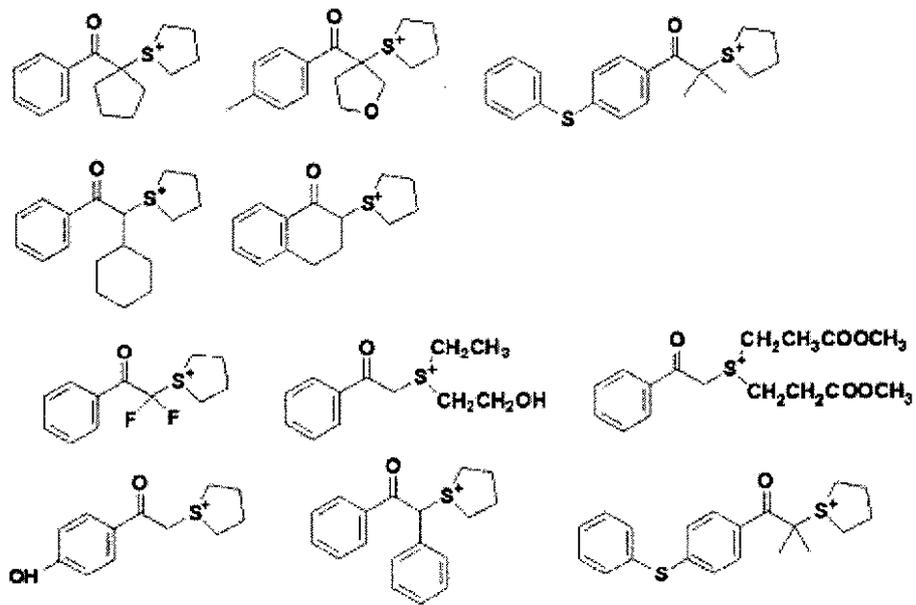
【化 3 5 - 3】



10

【 0 2 2 9】

【化 3 5 - 4】

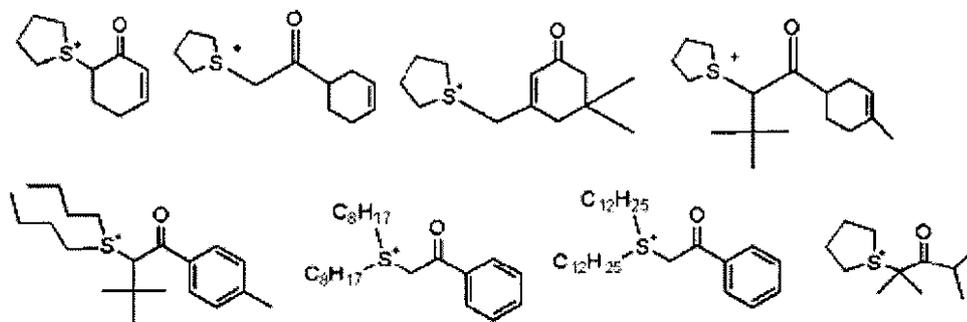


20

30

【 0 2 3 0】

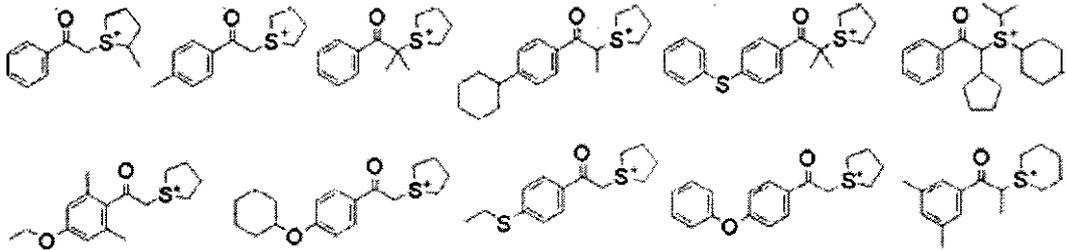
【化 3 5 - 5】



40

【 0 2 3 1】

【化35-6】



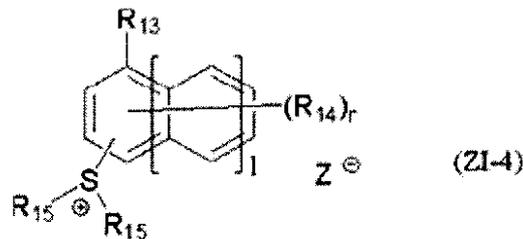
【0232】

10

次に、化合物（Z I - 4）について説明する。

化合物（Z I - 4）は、下記一般式（Z I - 4）で表される。

【化36】



20

【0233】

一般式（Z I - 4）中、

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

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

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

30

l は 0 ~ 2 の整数を表す。

r は 0 ~ 8 の整数を表す。

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

【0234】

一般式（Z I - 4）において、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数 1 ~ 10 のものが好ましく、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基等が好ましい。

【0235】

40

R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のシクロアルキル基としては、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素原子数 3 ~ 20 のシクロアルキル基）が挙げられ、特にシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルが好ましい。

【0236】

R_{13} 及び R_{14} のアルコキシ基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数 1 ~ 10 のものが好ましく、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 n -ブトキシ基等が好ましい。

【0237】

R_{13} 及び R_{14} のアルコキシカルボニル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、

50

炭素原子数 2 ~ 11 のものが好ましく、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基等が好ましい。

【0238】

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

【0239】

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

【0240】

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

【0241】

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

【0242】

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

【0243】

R_{14} のアルキルカルボニル基のアルキル基としては、上述した $R_{13} \sim R_{15}$ としてのアルキル基と同様の具体例が挙げられる。

【0244】

10

20

30

40

50

R_{14} のアルキルスルホニル基及びシクロアルキルスルホニル基としては、直鎖状、分岐状、環状であり、炭素原子数 1 ~ 10 のものが好ましく、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、 n -プロパンスルホニル基、 n -ブタンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等が好ましい。

【0245】

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

【0246】

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

【0247】

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

【0248】

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

【0249】

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

【0250】

2 個の R_{15} が互いに結合して形成してもよい環構造としては、2 個の R_{15} が一般式 (Z I - 4) 中の硫黄原子と共に形成する 5 員又は 6 員の環、特に好ましくは 5 員の環（即ち、テトラヒドロチオフェン環）が挙げられ、アリール基又はシクロアルキル基と縮環していてもよい。前記環構造は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。前記環構造に対する置換基は、複数個存在しても良く、また、それらが互いに結合して環（芳香族若しくは非芳香族の炭化水素環、芳香族若しくは非芳香族の複素環、又はこれらの環が 2 つ以上組み合わせられてなる多環縮合環など）を形成しても良い。

【0251】

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

【0252】

R_{13} 及び R_{14} が有し得る置換基としては、水酸基、アルコキシ基、又はアルコキシ

10

20

30

40

50

カルボニル基、ハロゲン原子（特に、フッ素原子）が好ましい。

【0253】

1としては、0又は1が好ましく、1がより好ましい。

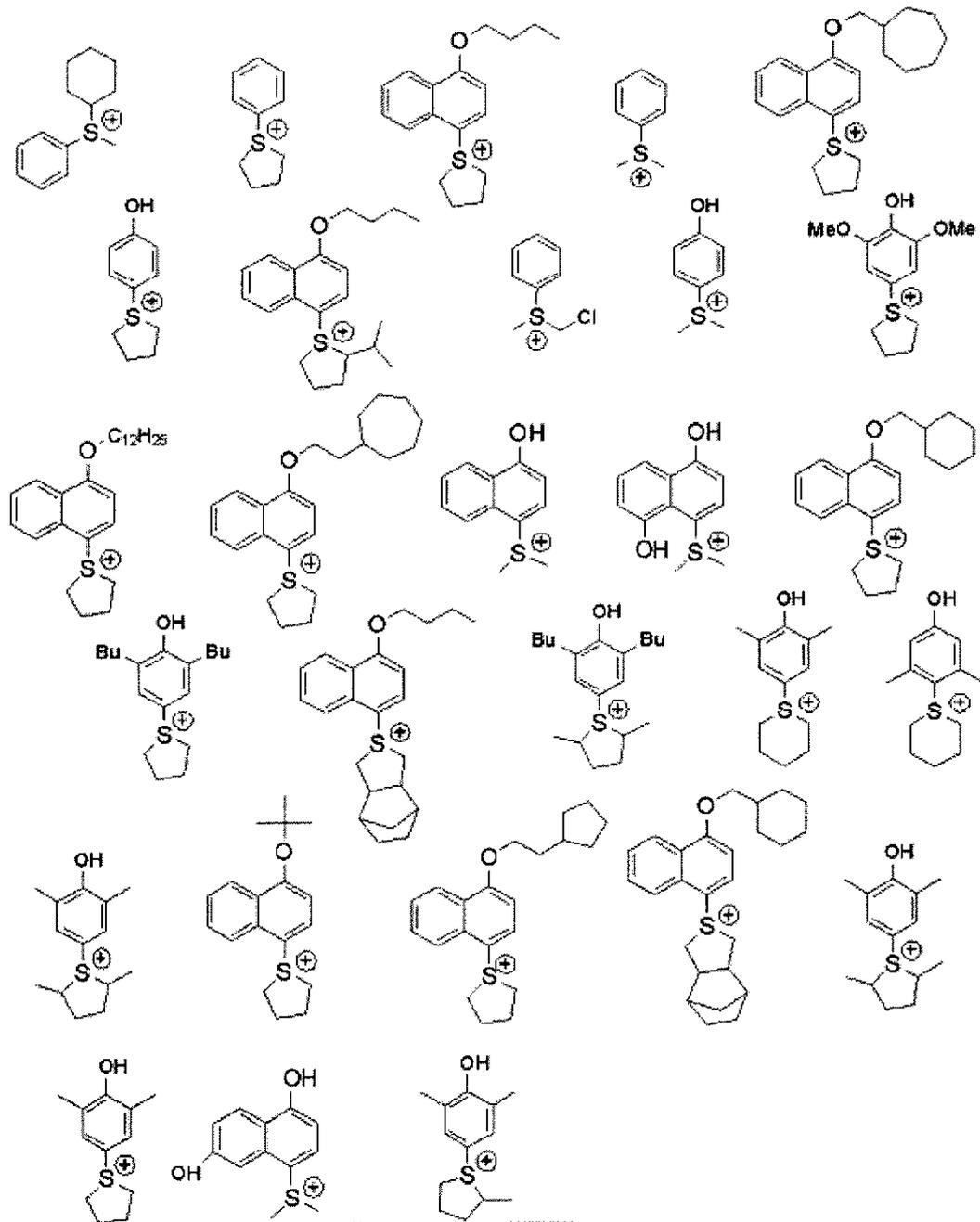
【0254】

rとしては、0～2が好ましい。

【0255】

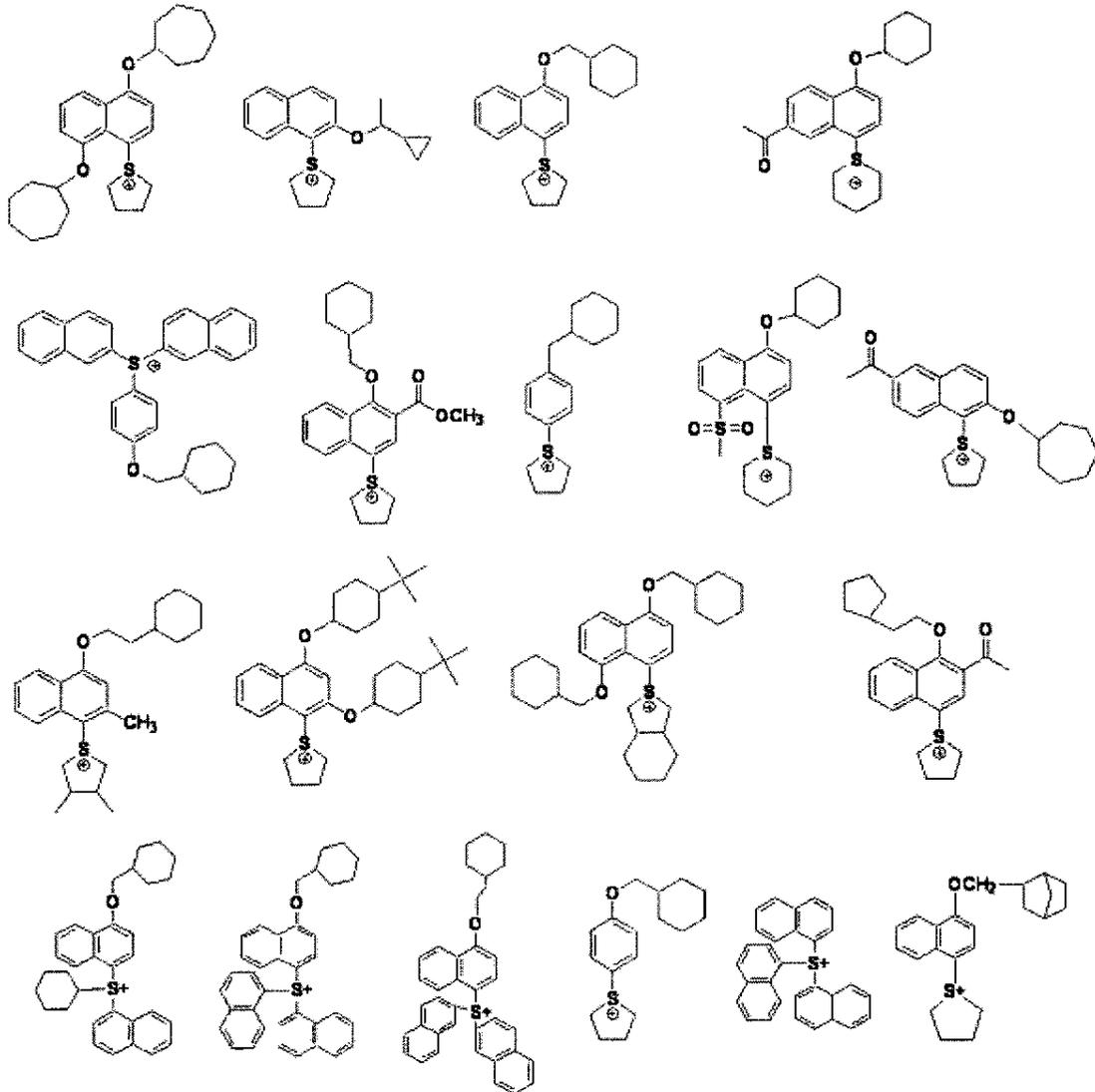
本発明における一般式（Z I - 4）で表される化合物のカチオンとしては以下の具体例が挙げられる。

【化37-1】



【0256】

【化 37 - 2】



10

20

30

【0257】

次に、一般式 (ZII)、(ZIII) について説明する。

一般式 (ZII)、(ZIII) 中、 $R_{204} \sim R_{207}$ は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

【0258】

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

40

$R_{204} \sim R_{207}$ 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。

【0259】

$R_{204} \sim R_{207}$ 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

50

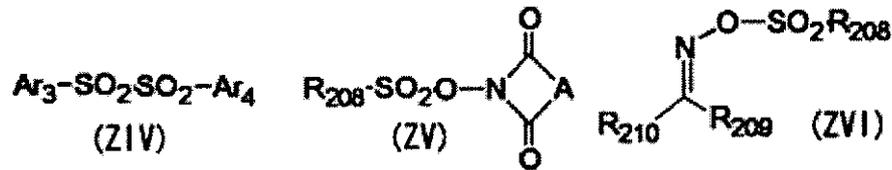
きる。

Z⁻は、非求核性アニオンを表し、一般式(ZI)に於けるZ⁻の非求核性アニオンと同様のものを挙げるができる。

【0260】

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

【化38】



10

【0261】

一般式(ZIV)~(ZVI)中、

Ar₃及びAr₄は、各々独立に、アリール基を表す。

R₂₀₈、R₂₀₉及びR₂₁₀は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

Aは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

20

【0262】

Ar₃、Ar₄、R₂₀₈、R₂₀₉及びR₂₁₀のアリール基の具体例としては、上記一般式(ZI-1)におけるR₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃としてのアリール基の具体例と同様のものを挙げるができる。

R₂₀₈、R₂₀₉及びR₂₁₀のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例としては、それぞれ、上記一般式(ZI-2)におけるR₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃としてのアルキル基及びシクロアルキル基の具体例と同様のものを挙げるができる。

【0263】

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

30

【0264】

酸発生剤は、より好ましくは一般式(ZI)~(ZIII)で表される化合物である。また、酸発生剤として、スルホン酸基又はイミド基を1つ有する酸を発生する化合物が好ましく、更に好ましくは1価のパーフルオロアルカンスルホン酸を発生する化合物、又は1価のフッ素原子若しくはフッ素原子を含有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物、又は1価のフッ素原子若しくはフッ素原子を含有する基で置換されたイミド酸を発生する化合物である。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。酸発生剤は、発生する酸のpKaが-1以下のフッ化置換アルカンスルホン酸、フッ化置換ベンゼンスルホン酸、フッ化置換イミド酸であることが特に好ましく、感度が向上する。

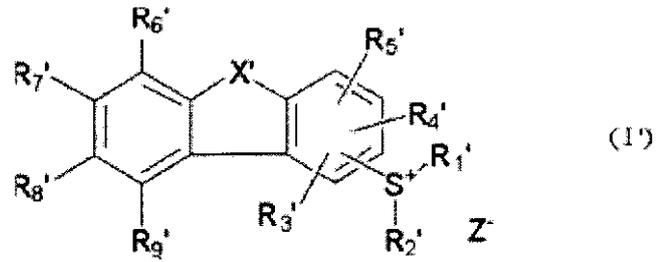
40

【0265】

酸発生剤が下記一般式(I')で表されることが本発明の好ましい1つの実施態様として挙げられる。下記一般式(I')で表される化合物を使用することにより、露光の膜光透過性が向上し、ラインエッジラフネス、焦点深度(DOF)の良化に寄与することができる。

50

【化39】



【0266】

10

上記一般式 (I') 中、

X' は、酸素原子、硫黄原子又は -N(R_x')- を表す。

R₁' と R₂' は、互いに連結して環を形成していても良い。また、R₆' ~ R₉' 中のいずれか2つ以上、R₃' と R₉'、R₄' と R₅'、R₅' と R_x'、R₆' と R_x'、

は、それぞれ、互いに連結して環を形成していても良い。

R₁' 及び R₂' は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリアル基を表す。

R₃' ~ R₉' は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリアル基、アリアルオキシ基、アリアルオキシカルボニル基又はアリアルカルボニルオキシ基を表す。

20

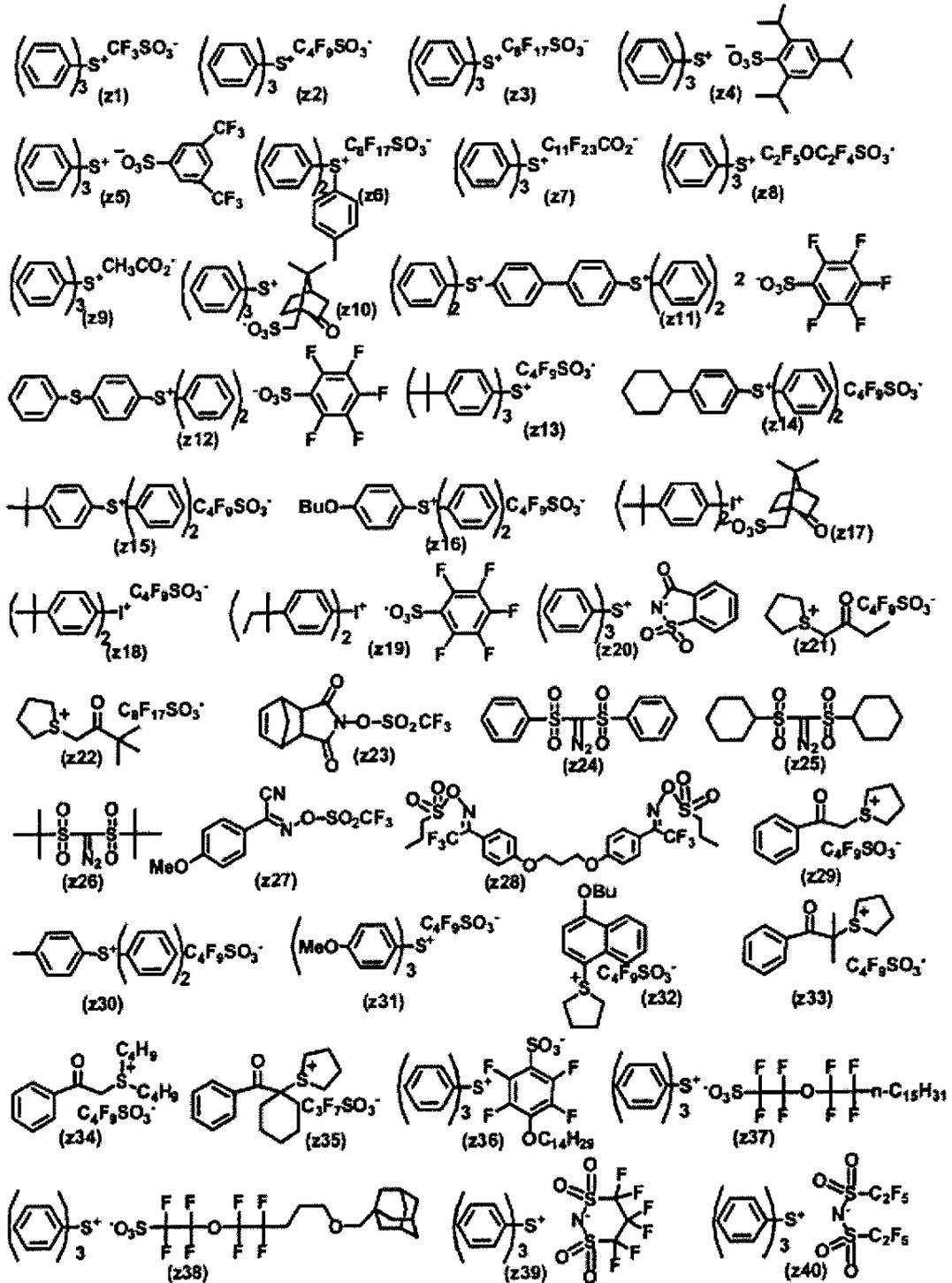
R_x' は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルケニル基、アルコキシカルボニル基、アリアル基、アリアルカルボニル基又はアリアルオキシカルボニル基を表す。

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

【0267】

酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

【化 4 0 - 1】



10

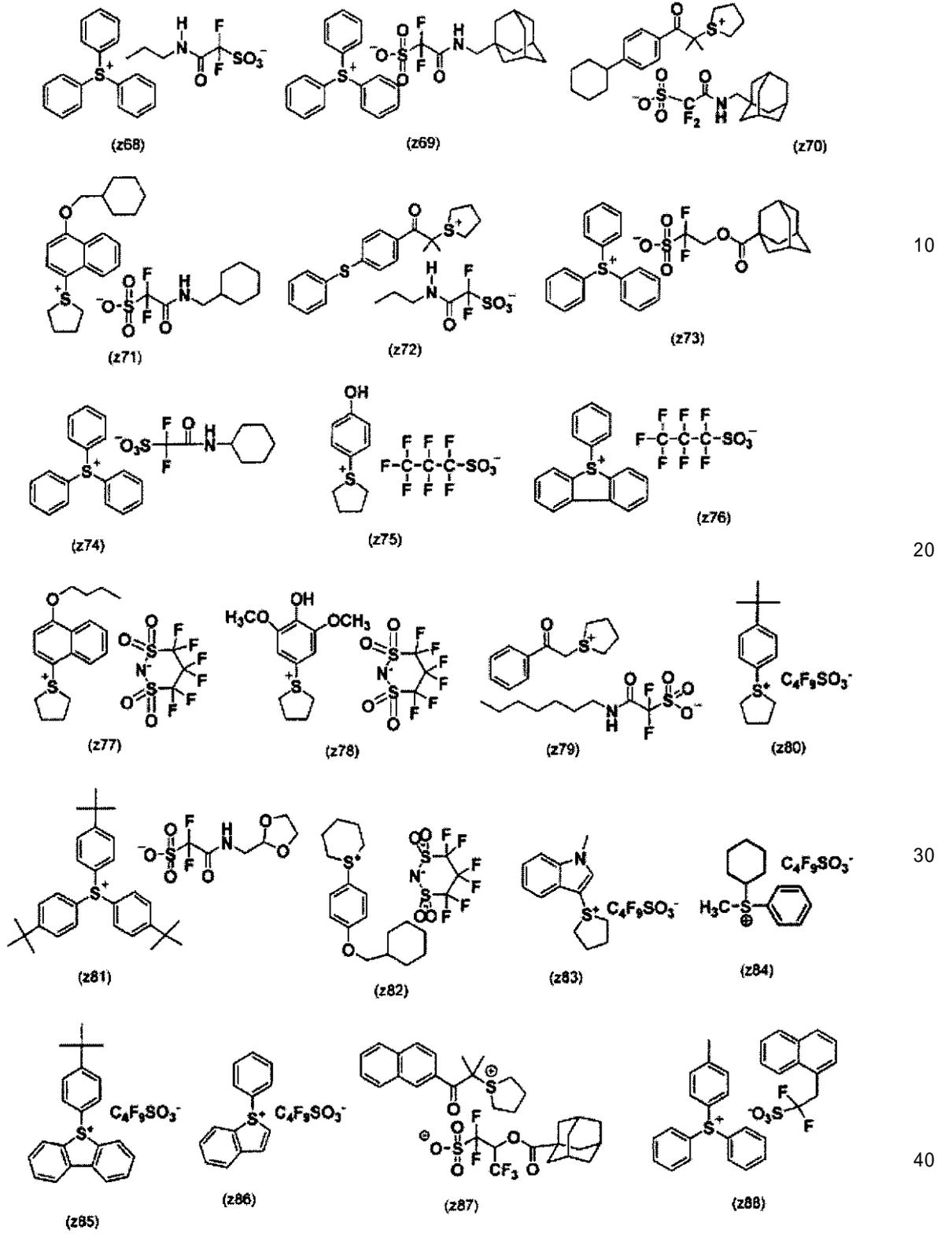
20

30

40

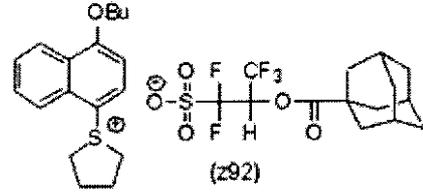
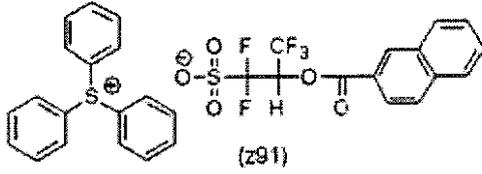
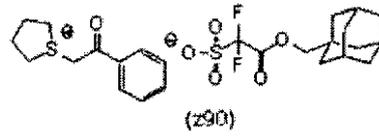
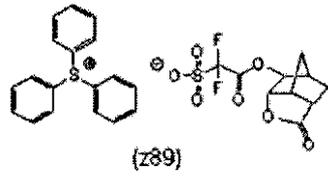
【 0 2 6 8 】

【化40-3】



【0270】

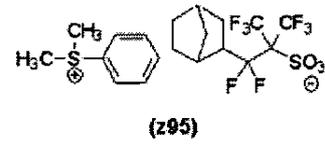
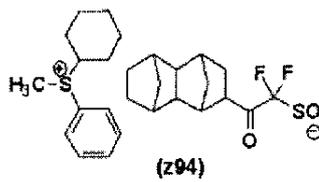
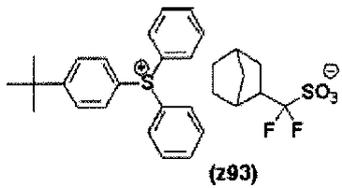
【化40-4】



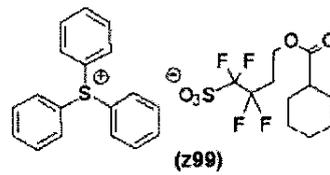
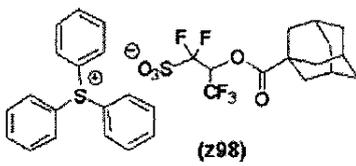
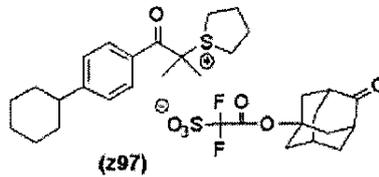
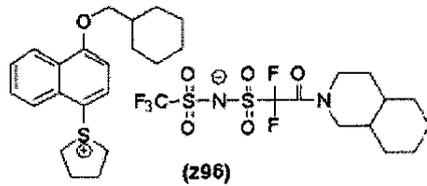
10

【0271】

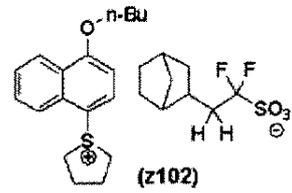
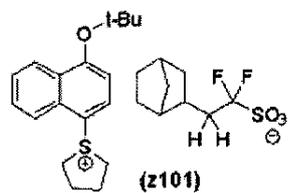
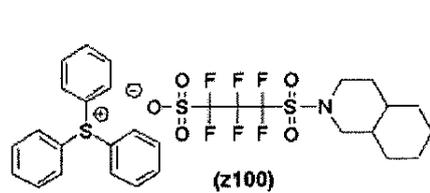
【化40-5】



20

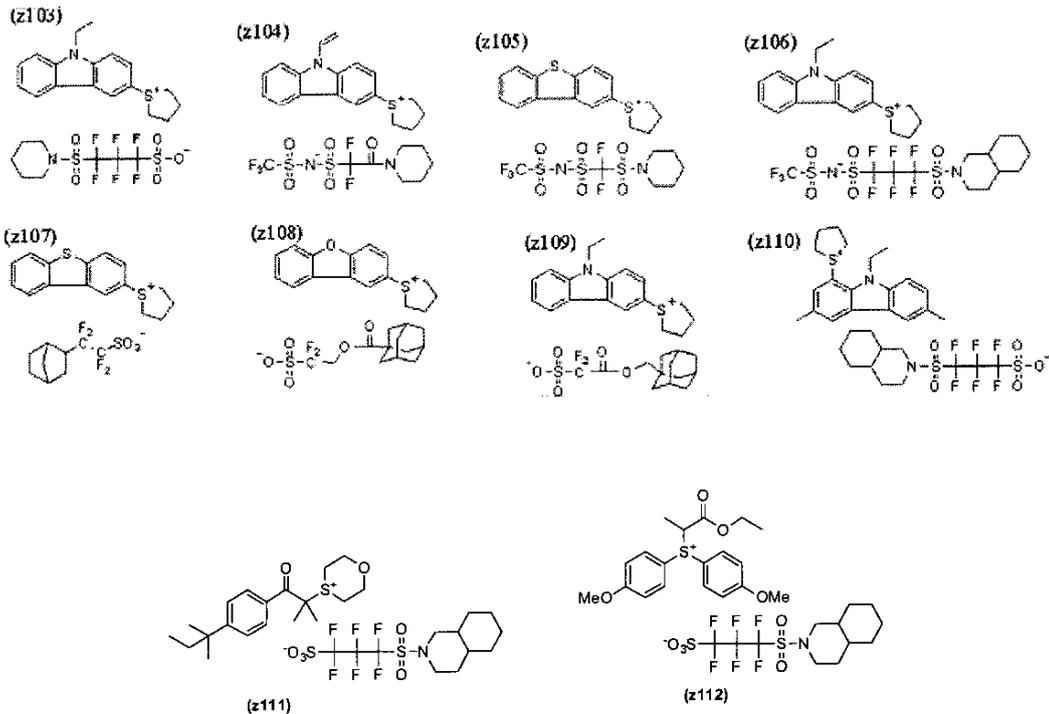


30



【0272】

【化40-6】



10

20

【0273】

酸発生剤は、公知の方法で合成することができ、例えば、特開2007-161707号公報に記載の方法に準じて合成することができる。酸発生剤は、1種類単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。酸発生剤の組成物中の含有量は、組成物の全固形分を基準として、0.1~35質量%が好ましく、より好ましくは5~30質量%、更に好ましくは15~25質量%である。

【0274】

〔3〕疎水性樹脂(HR)

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物は、フッ素原子または珪素原子の少なくともいずれかを備えた繰り返し単位を含む樹脂であって、樹脂(A)とは異なる樹脂(B)(以下、「疎水性樹脂」ともいう。)を更に含有してもよい。

30

【0275】

樹脂(B)に於けるフッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかは、樹脂の主鎖中に含まれていてもよく、側鎖中に含まれていてもよい。

樹脂(B)がフッ素原子を含んでいる場合、フッ素原子を有する部分構造は、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基であることが好ましい。

【0276】

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

40

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

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

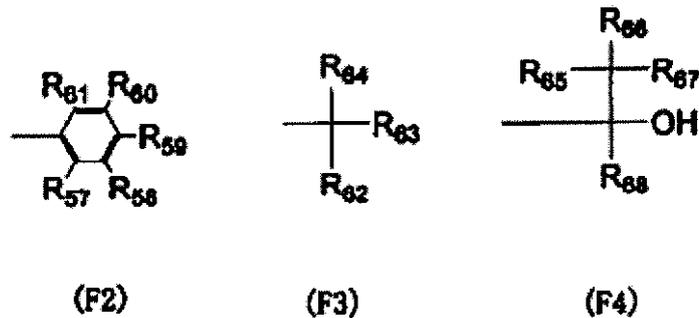
【0277】

フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素

50

原子を有するアリール基として、好ましくは、下記一般式 (F2) ~ (F4) のいずれかで表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

【化41】



10

【0278】

一般式 (F2) ~ (F4) 中、

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

【0279】

$R_{57} \sim R_{61}$ 及び $R_{65} \sim R_{67}$ は、全てがフッ素原子であることが好ましい。 R_{62} 、 R_{63} 及び R_{68} は、フルオロアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 4) が好ましく、炭素数 1 ~ 4 のパーフルオロアルキル基であることがさらに好ましい。 R_{62} 及び R_{63} がパーフルオロアルキル基であるとき、 R_{64} は水素原子であることが好ましい。 R_{62} と R_{63} は、互いに連結して環を形成してもよい。

20

【0280】

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

【0281】

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

30

40

【0282】

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

【0283】

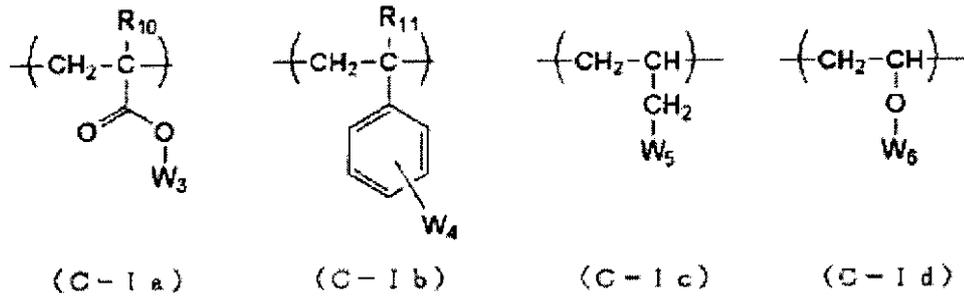
フッ素原子を含む部分構造は、主鎖に直接結合しても良く、さらに、アルキレン基、フェニレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合及びウレイレン結合よりなる群から選択される基、あるいはこれらの2つ以上を組み合わせた基を介して主鎖に結合しても良い。

50

【0284】

フッ素原子を有する好適な繰り返し単位としては、以下に示すものが挙げられる。

【化42】



10

【0285】

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

【0286】

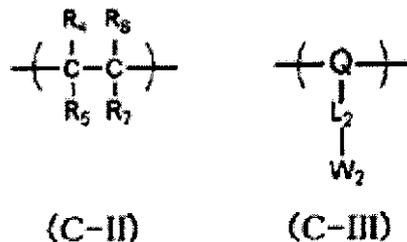
$W_3 \sim W_6$ は、各々独立に、少なくとも1つ以上のフッ素原子を含有する有機基を表す。具体的には前記(F2) ~ (F4)の原子団が挙げられる。

20

【0287】

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

【化43】



30

【0288】

式(C-II)および(C-III)中、 $R_4 \sim R_7$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はアルキル基を表す。該アルキル基は、好ましくは炭素数1~4の直鎖又は分岐のアルキル基であり、置換基を有していてもよく、置換基を有するアルキル基としては特にフッ素化アルキル基を挙げることができる。

ただし、 $R_4 \sim R_7$ の少なくとも1つはフッ素原子を表す。 R_4 と R_5 若しくは R_6 と R_7 は環を形成していてもよい。

【0289】

W_2 は、少なくとも1つのフッ素原子を含有する有機基を表す。具体的には前記(F2) ~ (F4)の原子団が挙げられる。

40

L_2 は、単結合、あるいは2価の連結基を示す。2価の連結基としては、置換又は無置換のアリーレン基、置換又は無置換のアルキレン基、置換又は無置換のシクロアルキレン基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-N(R)-$ (式中、 R は水素原子又はアルキルを表す)、 $-NH_2SO_2-$ 又はこれらの複数を組み合わせた2価の連結基を示す。

【0290】

Q は、脂環式構造を表す。脂環式構造は置換基を有していてもよく、単環型でもよく、多環型でもよく、多環型の場合は有橋式であってもよい。単環型としては、炭素数3~8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数5以上の

50

ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができ、炭素数 6 ~ 20 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ジシクロペンチル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基等を挙げることができる。なお、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。Qとして特に好ましくはノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基等を挙げることができる。

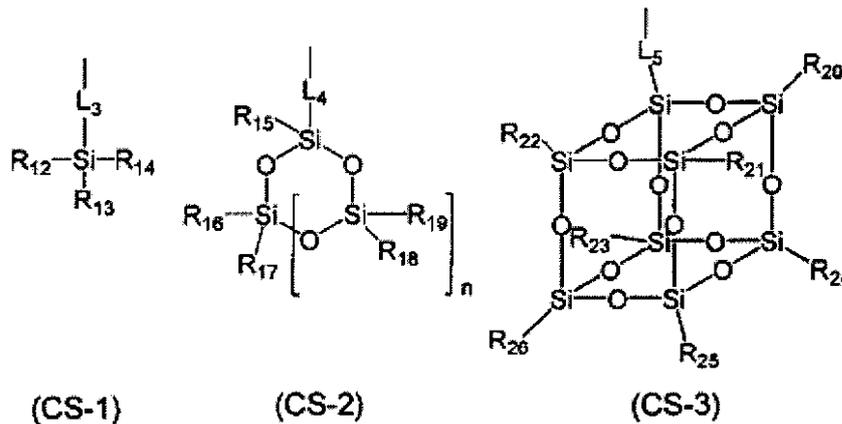
【0291】

樹脂(B)は、珪素原子を含有してもよい。

珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造(好ましくはトリアルキルシリル基)、又は環状シロキサン構造を有することが好ましい。

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

【化44】



【0292】

一般式(CS-1)~(CS-3)に於いて、

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

$L_3 \sim L_5$ は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、フェニレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、又はウレイレン結合よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられる。

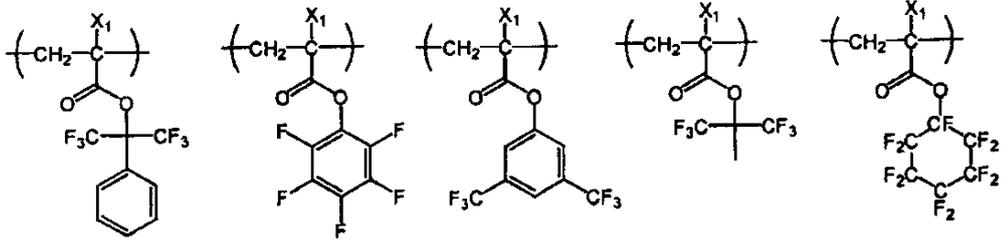
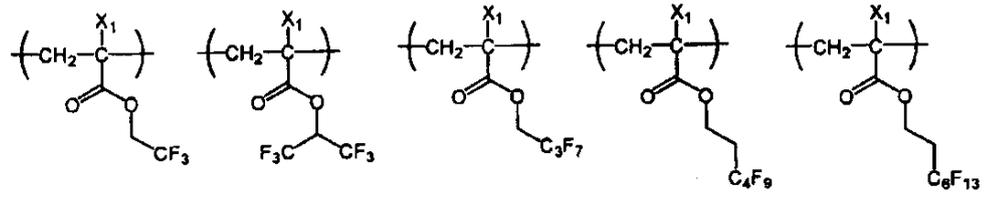
n は、1~5の整数を表す。 n は、好ましくは、2~4の整数である。

【0293】

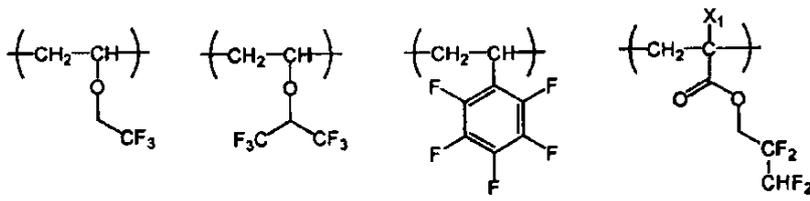
フッ素原子又は珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位は(メタ)アクリレート系繰り返し単位であることが好ましい。

以下、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、具体例中、 X_1 は、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表し、 X_2 は、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

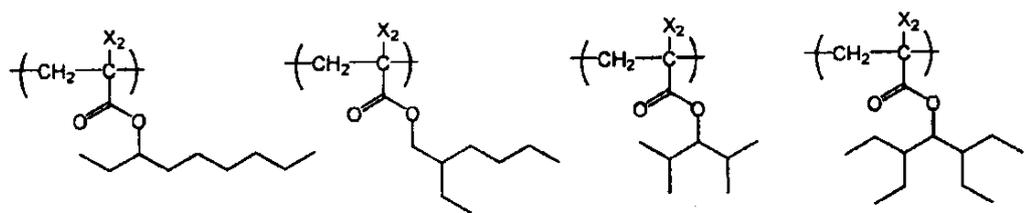
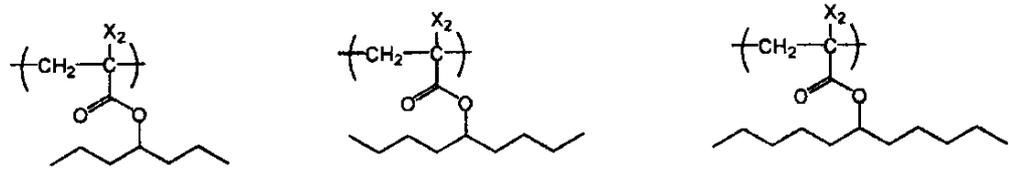
【化 4 5 - 1】



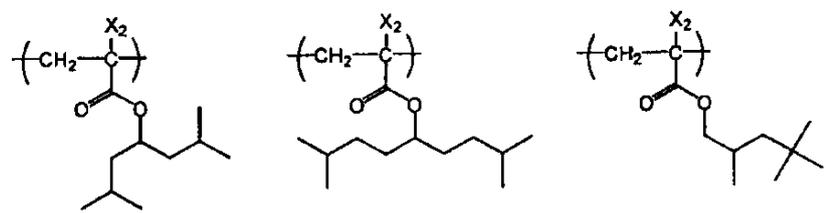
10



20

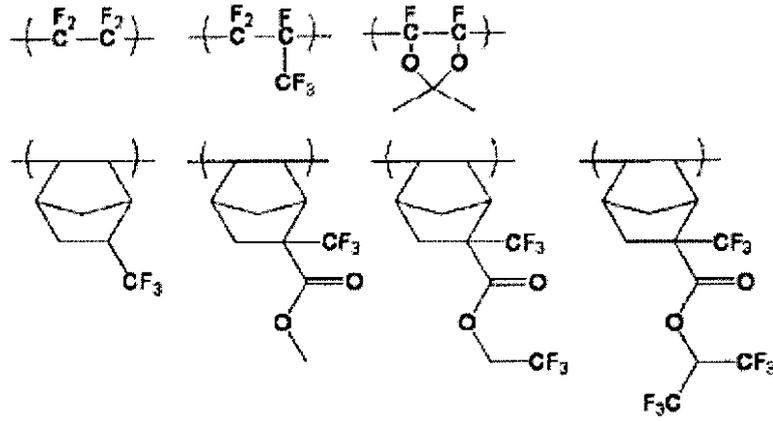


30



【 0 2 9 4 】

【化 4 5 - 2】



10

【 0 2 9 5 】

・上記(x)～(z)からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有し、かつ、フッ素原子及び珪素原子を有さない繰り返し単位(b*)

・1つの側鎖上に上記(x)～(z)からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有し、かつ、同一繰り返し単位内の前記側鎖と異なる側鎖上に、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位(b")

樹脂(B)は、繰り返し単位(b)として繰り返し単位(b')を有することがより好ましい。すなわち、上記(x)～(z)からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有する繰り返し単位(b)が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有することがより好ましい。

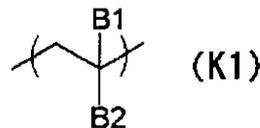
【0299】

なお、樹脂(B)が、繰り返し単位(b*)を有する場合、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位(前記繰り返し単位(b')、(b")とは異なる繰り返し単位)とのコポリマーであることが好ましい。また、繰り返し単位(b")における、上記(x)～(z)からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有する側鎖とフッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する側鎖とは、主鎖中の同一の炭素原子に結合している、すなわち下記式(K1)のような位置関係にあることが好ましい。

【0300】

式中、B1は上記(x)～(z)からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有する部分構造、B2はフッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する部分構造を表す。

【化46】



【0301】

上記(x)～(z)からなる群から選ばれる基は、好ましくは、(x)アルカリ可溶性又は(y)極性変換基であり、(y)極性変換基であることがより好ましい。

【0302】

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

好ましいアルカリ可溶性基としては、フッ素化アルコール基(好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール)、スルホンイミド基、ビス(カルボニル)メチレン基が挙げられる。

【0303】

アルカリ可溶性基(x)を有する繰り返し単位(bx)としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位などが挙げられ、さらにはアルカリ可溶性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入することもでき、いずれの場合も好ましい。

【0304】

繰り返し単位(bx)が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位である場合(すなわち、前記繰り返し単位(b')又は(b")に相当する場合)、繰り返し単位(bx)におけるフッ素原子を有する部分構造としては、前記フッ素原

10

20

30

40

50

子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰返し単位において挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましくは、前記一般式 (F 2) ~ (F 4) で表される基を挙げることができる。またこの場合、繰返し単位 (b x) における珪素原子を有する部分構造は、前記フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰返し単位において挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましくは前記一般式 (CS - 1) ~ (CS - 3) で表される基を挙げることができる。

【0305】

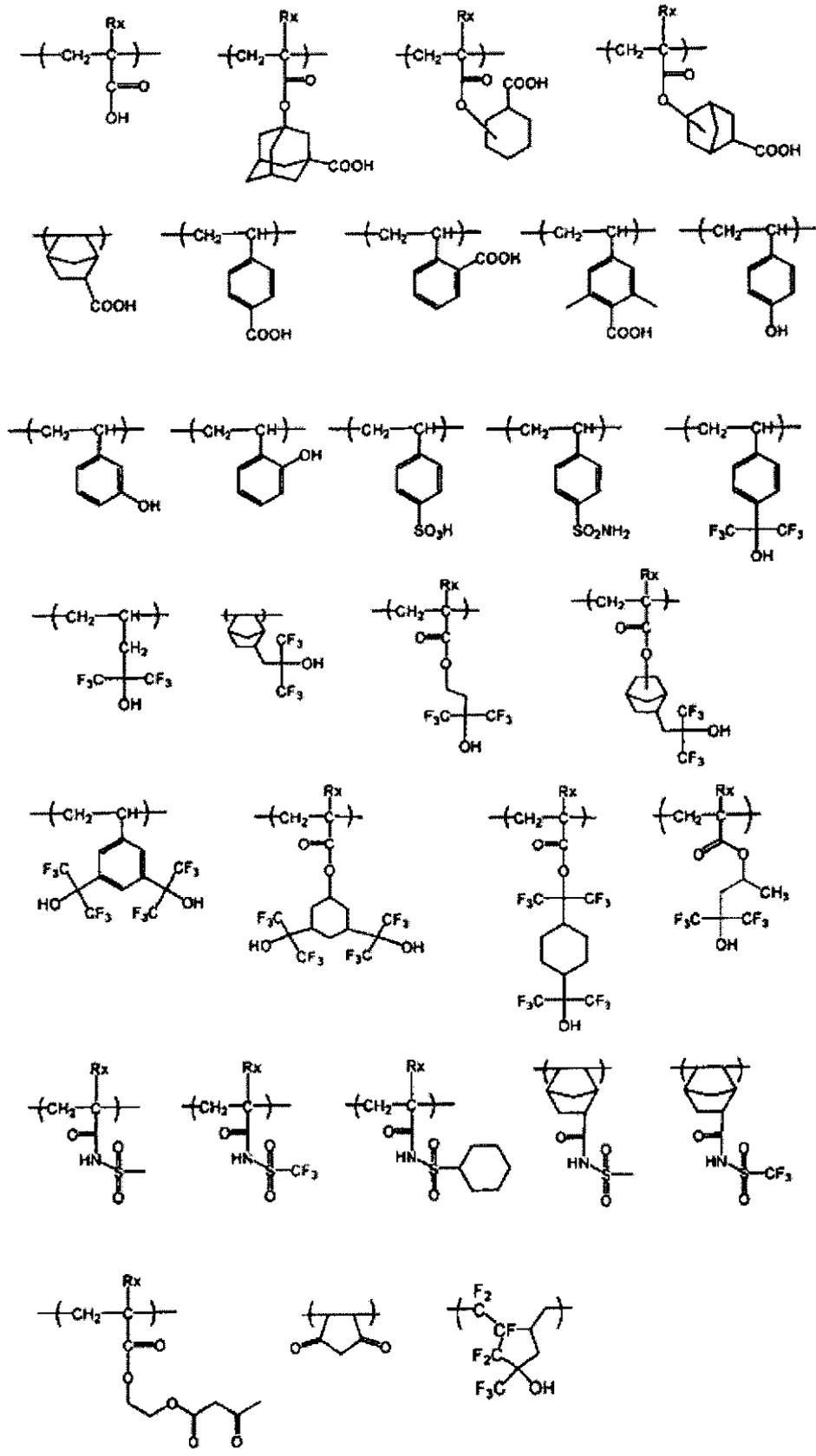
アルカリ可溶性基 (x) を有する繰返し単位 (b x) の含有量は、樹脂 (B) 中の全繰返し単位に対し、1 ~ 50 mol % が好ましく、より好ましくは 3 ~ 35 mol %、更に好ましくは 5 ~ 20 mol % である。

【0306】

アルカリ可溶性基 (x) を有する繰返し単位 (b x) の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、具体例中、X₁ は、水素原子、-CH₃、-F 又は -CF₃ を表す。

【化47-1】

式中R_xはH、CH₃、CF₃、CH₂OHを表す。



10

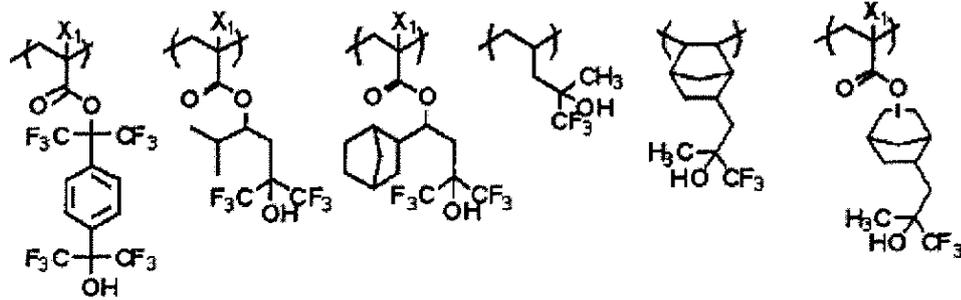
20

30

40

【0307】

【化47-2】



10

【0308】

極性変換基 (y) としては、例えば、ラクトン基、カルボン酸エステル基 (-COO-)、酸無水物基 (-C(O)OC(O)-)、酸イミド基 (-NHCONH-)、カルボン酸チオエステル基 (-COS-)、炭酸エステル基 (-OC(O)O-)、硫酸エステル基 (-OSO₂O-)、スルホン酸エステル基 (-SO₂O-) などが挙げられ、好ましくはラクトン基である。

【0309】

極性変換基 (y) は、例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルによる繰り返し単位中に含まれることにより、樹脂の側鎖に導入される形態、あるいは極性変換基 (y) を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入される形態のいずれも好ましい。

20

【0310】

極性変換基 (y) を有する繰り返し単位 (by) の具体例としては、後述の式 (KA-1-1) ~ (KA-1-17) で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を挙げることができる。

【0311】

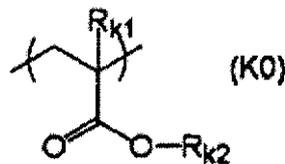
更に、極性変換基 (y) を有する繰り返し単位 (by) は、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位である (すなわち、前記繰り返し単位 (b')、(b'') に相当する) ことが好ましい。該繰り返し単位 (by) を有する樹脂は疎水性を有するものであるが、特に現像欠陥の低減の点で好ましい。

30

【0312】

繰り返し単位 (by) として、例えば、式 (K0) で示される繰り返し単位を挙げることができる。

【化48】



【0313】

式中、R_{k1} は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は極性変換基を含む基を表す。

R_{k2} はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は極性変換基を含む基を表す。

但し、R_{k1}、R_{k2} の少なくとも一方は、極性変換基を含む基を表す。

【0314】

極性変換基とは、上述したようにアルカリ現像液の作用により分解しアルカリ現像液中での溶解度が增大する基を表す。極性変換基としては、以下に示す一般式 (KA-1) 又は (KB-1) で表される部分構造における X で表される基であることが好ましい。

40

【化49】



【0315】

一般式 (KA-1) 又は (KB-1) における X は、カルボン酸エステル基：-COO-、酸無水物基：-C(O)OC(O)-、酸イミド基：-NHCONH-、カルボン酸チオエステル基：-COS-、炭酸エステル基：-OC(O)O-、硫酸エステル基：-OSO₂O-、スルホン酸エステル基：-SO₂O- を表す。 10

Y¹ 及び Y² は、それぞれ同一でも異なっても良く、電子求引性基を表す。

【0316】

なお、繰り返し単位 (by) は、一般式 (KA-1) 又は (KB-1) で表される部分構造を有する基を有することで、好ましいアルカリ現像液中での溶解度が增大する基を有するが、一般式 (KA-1) で表される部分構造、Y¹ 及び Y² が 1 価である場合の (KB-1) で表される部分構造の場合のように、該部分構造が結合手を有しない場合は、該部分構造を有する基とは、該部分構造における任意の水素原子を少なくとも 1 つ除いた 1 価以上の基を有する基である。 20

【0317】

一般式 (KA-1) 又は (KB-1) で表される部分構造は、任意の位置で置換基を介して樹脂 (B) の主鎖に連結している。 20

一般式 (KA-1) で表される部分構造は、X としての基とともに環構造を形成する構造である。

【0318】

一般式 (KA-1) における X は、好ましくは、カルボン酸エステル基 (即ち、KA-1 としてラクトン環構造を形成する場合)、及び酸無水物基、炭酸エステル基である。より好ましくは、カルボン酸エステル基である。

【0319】

一般式 (KA-1) で表される環構造は、置換基を有していてもよく、例えば、置換基 Z_{ka1} を n_{ka} 個有していてもよい。 30

Z_{ka1} は、複数ある場合はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、エーテル基、ヒドロキシ基、アミド基、アリール基、ラクトン環基、又は電子求引性基を表す。

【0320】

Z_{ka1} 同士が連結して環を形成しても良い。Z_{ka1} 同士が連結して形成する環としては、例えば、シクロアルキル環、ヘテロ環 (環状エーテル環、ラクトン環など) が挙げられる。

【0321】

n_{ka} は、0 ~ 10 の整数を表す。好ましくは 0 ~ 8 の整数、より好ましくは 0 ~ 5 の整数、さらに好ましくは 1 ~ 4 の整数、最も好ましくは 1 ~ 3 の整数である。 40

Z_{ka1} としての電子求引性基は、後述の Y¹ 及び Y² としての電子求引性基と同様である。なお、上記電子求引性基は、別の電子求引性基で置換されていてもよい。

【0322】

Z_{ka1} は、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、エーテル基、ヒドロキシ基、又は電子求引性基であり、より好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基又は電子求引性基である。なお、エーテル基としては、アルキル基又はシクロアルキル基等で置換されたもの、すなわち、アルキルエーテル基等が好ましい。電子求引性基は前記と同義である。

【0323】

50

Z_{ka1}としてのハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

【0324】

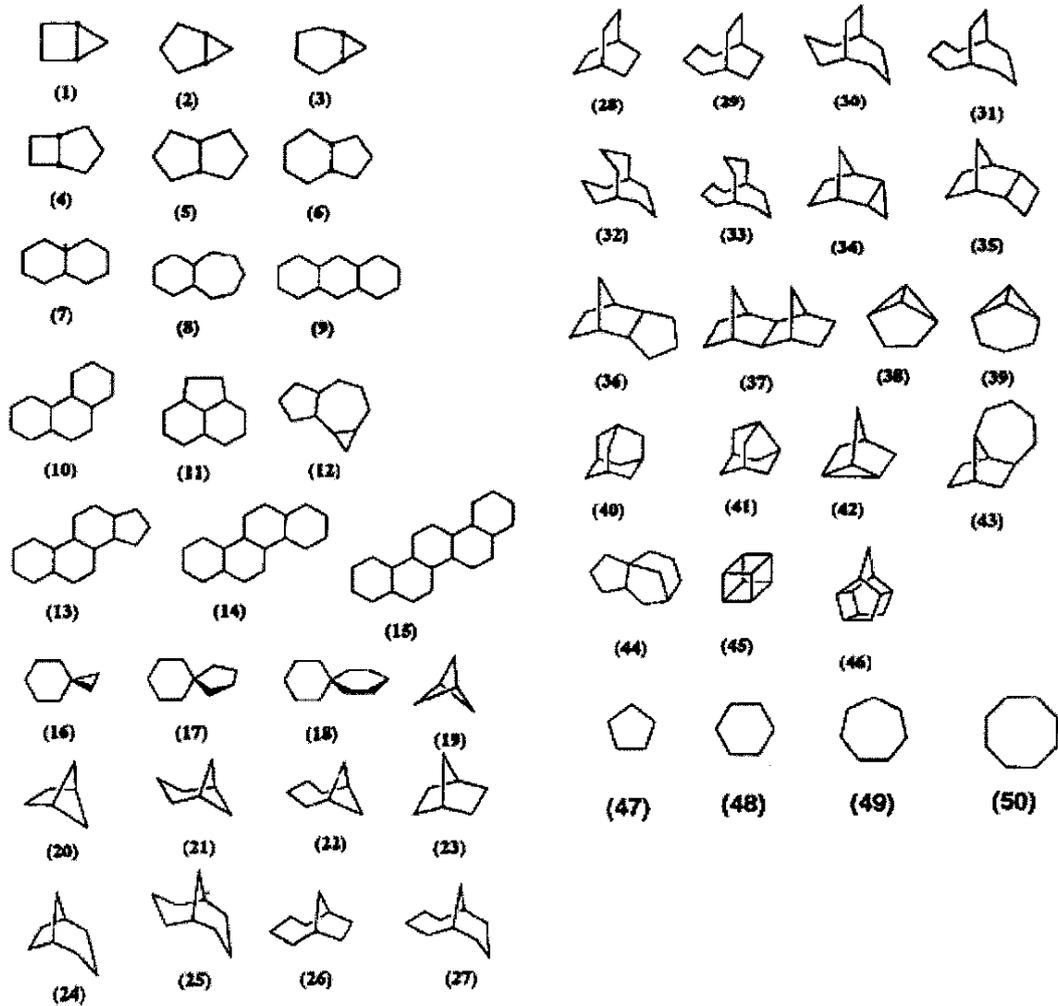
Z_{ka1}としてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、直鎖、分岐のいずれでもよい。直鎖アルキル基としては、好ましくは炭素数1~30、さらに好ましくは1~20であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基等が挙げられる。分岐アルキル基としては、好ましくは炭素数3~30、さらに好ましくは3~20であり、例えば、i-プロピル基、i-ブチル基、t-ブチル基、i-ペンチル基、t-ペンチル基、i-ヘキシル基、t-ヘキシル基、i-ヘプチル基、t-ヘプチル基、i-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。メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基などの炭素数1~4のものが好ましい

Z_{ka1}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、多環型でもよい。多環型の場合、シクロアルキル基は有橋式であってもよい。即ち、この場合、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、-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が挙げられる。シクロアルキル基としては下記構造も好ましい。なお、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

10

20

【化50】



10

20

【0325】

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。

30

【0326】

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、イソプロピル基である。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個のものを挙げることができる。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)等を挙げることができる。

40

【0327】

また、上記基は更に置換基を有していてもよく、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

50

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、プロペニルオキシ基、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ことができる。

【0328】

一般式(KA-1)におけるXがカルボン酸エステル基であり、一般式(KA-1)が示す部分構造がラクトン環であることが好ましく、5~7員環ラクトン環であることが好ましい。

10

【0329】

なお、下記(KA-1-1)~(KA-1-17)におけるように、一般式(KA-1)で表される部分構造としての5~7員環ラクトン環に、ビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環していることが好ましい。

【0330】

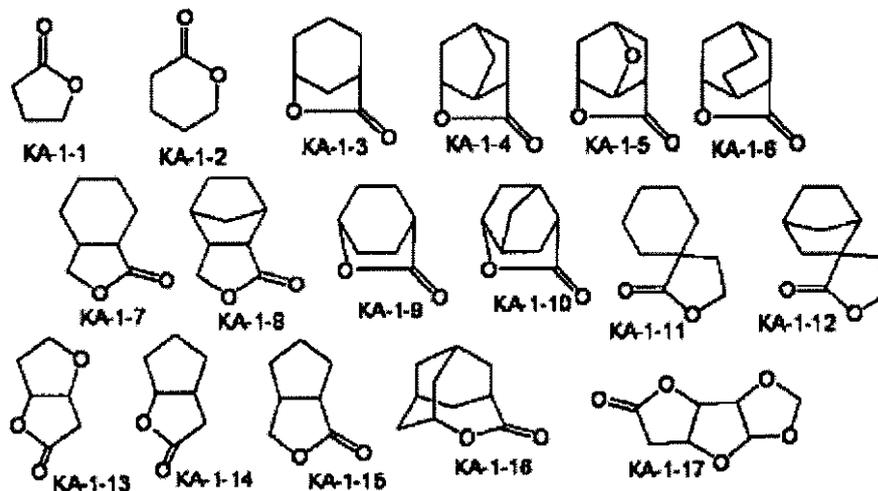
一般式(KA-1)で表される環構造が結合してもよい周辺の環構造については、例えば、下記(KA-1-1)~(KA-1-17)におけるもの、又はこれに準じたものを挙げることができる。

【0331】

一般式(KA-1)が示すラクトン環構造を含有する構造として、下記(KA-1-1)~(KA-1-17)のいずれかで表される構造がより好ましい。なお、ラクトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましい構造としては、(KA-1-1)、(KA-1-4)、(KA-1-5)、(KA-1-6)、(KA-1-13)、(KA-1-14)、(KA-1-17)である。

20

【化51】



30

【0332】

上記ラクトン環構造を含有する構造は、置換基を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基としては、上記一般式(KA-1)が示す環構造が有してもよい置換基Z_{ka1}と同様のものが挙げられる。

40

【0333】

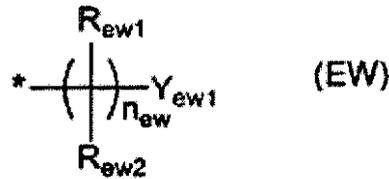
一般式(KB-1)のXとして好ましくは、カルボン酸エステル基(-COO-)を挙げることができる。

一般式(KB-1)におけるY¹及びY²は、それぞれ独立に、電子求引性基を表す。

電子求引性基は、下記式(EW)で示す部分構造である。式(EW)における*は(KA-1)に直結している結合手、又は(KB-1)中のXに直結している結合手を表す。

50

【化52】



【0334】

式(EW)中、

n_{ew} は $-C(R_{ew1})(R_{ew2})-$ で表される連結基の繰り返し数であり、0又は1の整数を表す。 n_{ew} が0の場合は単結合を表し、直接 Y_{ew1} が結合していることを示す。

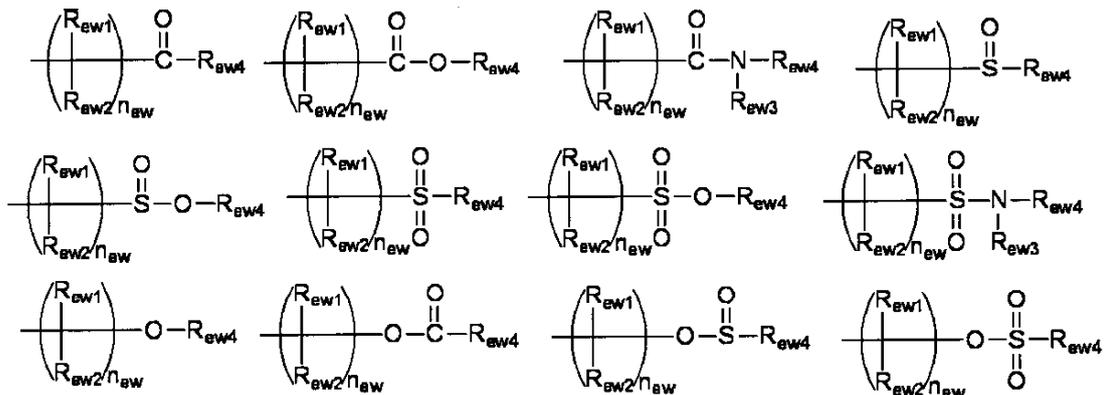
10

【0335】

Y_{ew1} は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトリル基、ニトロ基、 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ で表されるハロ(シクロ)アルキル基又はハロアリアル基、オキシ基、カルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、及びこれらの組み合わせであってよく、電子求引性基は例えば下記構造であってよい。なお、「ハロ(シクロ)アルキル基」とは、少なくとも一部がハロゲン化したアルキル基及びシクロアルキル基を表し、「ハロアリアル基」とは、少なくとも一部がハロゲン化したアリアル基を表す。下記構造式において、 R_{ew3} 、 R_{ew4} は、各々独立して任意の構造を表す。 R_{ew3} 、 R_{ew4} がどのような構造でも、式(EW)で表される部分構造は電子求引性を有する。 R_{ew3} および R_{ew4} は、例えば樹脂の主鎖に連結していてもよいが、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、フッ化アルキル基である。

20

【化53】



30

【0336】

Y_{ew1} が2価以上の基である場合、残る結合手は、任意の原子又は置換基との結合を形成するものである。 Y_{ew1} 、 R_{ew1} 、 R_{ew2} の少なくとも何れかの基が更なる置換基を介して樹脂(B)の主鎖に連結していてもよい。

Y_{ew1} は、好ましくはハロゲン原子、又は、 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ で表されるハロ(シクロ)アルキル基又はハロアリアル基である。

40

【0337】

R_{ew1} 、 R_{ew2} は、各々独立して任意の置換基を表し、例えば水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリアル基を表す。

R_{ew1} 、 R_{ew2} 及び Y_{ew1} の少なくとも2つが互いに連結して環を形成していてもよい。

【0338】

ここで、 R_{f1} はハロゲン原子、パーハロアルキル基、パーハロシクロアルキル基、又はパーハロアリアル基を表し、より好ましくはフッ素原子、パーフルオロアルキル基又は

50

パーフルオロシクロアルキル基、更に好ましくはフッ素原子又はトリフルオロメチル基を表す。

R_{f2} 、 R_{f3} は各々独立して水素原子、ハロゲン原子又は有機基を表し、 R_{f2} と R_{f3} とが連結して環を形成してもよい。有機基としては例えばアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基等を表す。 R_{f2} は R_{f1} と同様の基を表すか、又は R_{f3} と連結して環を形成していることがより好ましい。

【0339】

$R_{f1} \sim R_{f3}$ は、連結して環を形成してもよく、形成する環としては、(八口)シクロアルキル環、(八口)アリール環等が挙げられる。

$R_{f1} \sim R_{f3}$ における(八口)アルキル基としては、例えば前述した Z_{ka1} におけるアルキル基、及びこれがハロゲン化した構造が挙げられる。

10

【0340】

$R_{f1} \sim R_{f3}$ における、又は、 R_{f2} と R_{f3} とが連結して形成する環における(パー)八口シクロアルキル基及び(パー)八口アリール基としては、例えば前述した Z_{ka1} におけるシクロアルキル基がハロゲン化した構造、より好ましくは $-C_{(n)}F_{(2n-2)}H$ で表されるフルオロシクロアルキル基、及び、 $-C_{(n)}F_{(n-1)}$ で表されるパーフルオロアリール基が挙げられる。ここで炭素数 n は特に限定されないが、5~13のものが好ましく、6がより好ましい。

【0341】

R_{ew1} 、 R_{ew2} 及び Y_{ew1} の少なくとも2つが互いに連結して形成してもよい環としては、好ましくはシクロアルキル基又はヘテロ環基が挙げられ、ヘテロ環基としてはラクトン環基が好ましい。ラクトン環としては、例えば上記式 (KA-1-1) ~ (KA-1-17) で表される構造が挙げられる。

20

【0342】

なお、繰り返し単位 (by) 中に、一般式 (KA-1) で表される部分構造を複数、あるいは、一般式 (KB-1) で表される部分構造を複数、あるいは、一般式 (KA-1) で表される部分構造と一般式 (KB-1) で表される部分構造の両方を有していてもよい。

【0343】

なお、一般式 (KA-1) の部分構造の一部又は全部が、一般式 (KB-1) における Y^1 又は Y^2 としての電子求引性基を兼ねてもよい。例えば、一般式 (KA-1) の X がカルボン酸エステル基である場合、そのカルボン酸エステル基は一般式 (KB-1) における Y^1 又は Y^2 としての電子求引性基として機能することもあり得る。

30

【0344】

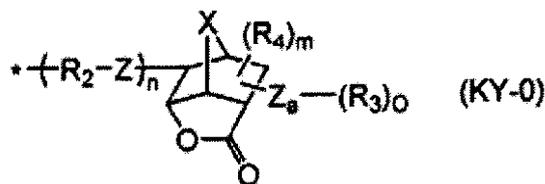
また、繰り返し単位 (by) が、上記繰り返し単位 (b*) 又は繰り返し単位 (b'') に該当し、かつ、一般式 (KA-1) で表される部分構造を有する場合、一般式 (KA-1) で表される部分構造は、極性変換基が、一般式 (KA-1) で示す構造における $-COO-$ で表される部分構造であることがより好ましい。

【0345】

繰り返し単位 (by) は、以下の一般式 (KY-0) で表わされる部分構造を有する繰り返し単位であってもよい。

40

【化54】



【0346】

一般式 (KY-0) に於いて、

50

R_2 は、鎖状若しくは環状アルキレン基を表し、複数個ある場合は、同じでも異なっていてよい。

R_3 は、構成炭素上の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された、直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素基を示す。

R_4 は、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、又は $R-C(=O)-$ 若しくは $R-C(=O)O-$ で表される基 (R は、アルキル基若しくはシクロアルキル基を表す。) を表す。 R_4 が複数個ある場合は、同じでも異なっていてよく、また、2つ以上の R_4 が結合し、環を形成していても良い。

X は、アルキレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

Z 、 Z_a は、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合又はウレア結合を表し、複数ある場合は、同じでも異なっていてよい。

$*$ は、樹脂の主鎖又は側鎖への結合手を表す。

o は、置換基数であって、1～7の整数を表す。

m は、置換基数であって、0～7の整数を表す。

n は、繰り返し数を表し、0～5の整数を表す。

【0347】

$-R_2-Z-$ の構造として好ましくは、 $-(CH_2)_p-COO-$ で表される構造が好ましい (p は、1～5の整数を表す)。

【0348】

R_2 としての鎖状若しくは環状アルキレン基の好ましい炭素数範囲及び具体例は、一般式 (bb) の Z_2 における鎖状アルキレン基及び環状アルキレン基で説明したものと同様である。

【0349】

R_3 としての直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素基の炭素数は、直鎖状の場合、好ましくは1～30、更に好ましくは1～20であり、分岐状の場合、好ましくは3～30、更に好ましくは3～20であり、環状の場合、6～20である。 R_3 の具体例としては、上記した $Z_{k_a_1}$ としてのアルキル基及びシクロアルキル基の具体例を挙げることができる。

【0350】

R_4 及び R としてのアルキル基及びシクロアルキル基における好ましい炭素数、及び、具体例は、上記した $Z_{k_a_1}$ としてのアルキル基及びシクロアルキル基において記載したものと同様である。

【0351】

R_4 としてのアシル基としては、炭素数1～6のものが好ましく、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、パレリル基、ピバロイル基などを挙げることができる。

【0352】

R_4 としてのアルコキシ基及びアルコキシカルボニル基におけるアルキル部位としては、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル部位を挙げることができ、アルキル部位の好ましい炭素数、及び、具体例は、上記した $Z_{k_a_1}$ としてのアルキル基及びシクロアルキル基において記載したものと同様である。

【0353】

X としてのアルキレン基としては、鎖状若しくは環状アルキレン基を挙げることができ、好ましい炭素数及びその具体例は、 R_2 としての鎖状アルキレン基及び環状アルキレン基で説明したものと同様である。

【0354】

また、繰り返し単位 (by) の具体的な構造として、以下に示す部分構造を有する繰り返し単位も挙げられる。

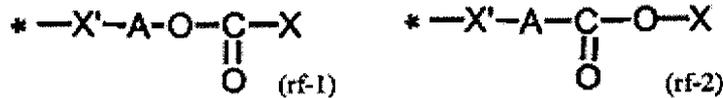
10

20

30

40

【化55】



【0355】

一般式 (rf-1) 及び (rf-2) 中、

X' は、電子求引性の置換基を表し、好ましくは、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、フッ素原子で置換されたアルキレン基、フッ素原子で置換されたシクロアルキレン基である。

10

【0356】

A は、単結合又は - C (R_x) (R_y) - で表される 2 価の連結基を表す。ここで、R_x、R_y は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 6 で、フッ素原子等で置換されていてもよい)、又はシクロアルキル基 (好ましくは炭素数 5 ~ 12 で、フッ素原子等で置換されていてもよい) を表す。R_x、R_y として好ましくは、水素原子、アルキル基、フッ素原子で置換されたアルキル基である。

【0357】

X は、電子求引性基を表し、その具体例としては、前述の Y¹ 及び Y² としての電子求引性基を挙げることができ、好ましくは、フッ化アルキル基、フッ化シクロアルキル基、フッ素又はフッ化アルキル基で置換されたアリール基、フッ素又はフッ化アルキル基で置換されたアラールキル基、シアノ基、ニトロ基である。

20

【0358】

* は、樹脂の主鎖又は側鎖への結合手を表す。即ち、単結合あるいは連結基を通じて樹脂の主鎖に結合する結合手を表す。

なお、X' がカルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基であるとき、A は単結合ではない。

【0359】

極性変換基がアルカリ現像液の作用により分解し極性変換がなされることによって、アルカリ現像後の樹脂組成物膜の水との後退接触角を下げる事が出来る。アルカリ現像後における膜の水との後退接触角が下がることは、現像欠陥の抑制の観点から好ましい。

30

【0360】

アルカリ現像後の樹脂組成物膜の水との後退接触角は、温度 23 ± 3 °C、湿度 45 ± 5 % において 50 ° 以下であることが好ましく、より好ましくは 40 ° 以下、さらに好ましくは 35 ° 以下、最も好ましくは 30 ° 以下である。

【0361】

後退接触角とは、液滴 - 基板界面での接触線が後退する際に測定される接触角であり、動的な状態での液滴の移動しやすさをシミュレートする際に有用であることが一般に知られている。簡易的には、針先端から吐出した液滴を基板に着滴させた後、その液滴を再び針へと吸い込んだときの、液滴の界面が後退するときの接触角として定義でき、一般に拡張収縮法と呼ばれる接触角の測定方法を用いて測定することができる。

40

【0362】

樹脂 (B) のアルカリ現像液に対する加水分解速度は 0.001 nm / 秒以上であることが好ましく、0.01 nm / 秒以上であることがより好ましく、0.1 nm / 秒以上であることがさらに好ましく、1 nm / 秒以上であることが最も好ましい。

【0363】

ここで樹脂 (B) のアルカリ現像液に対する加水分解速度は 23 °C の TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液) (2.38 質量%) に対して、樹脂 (B) のみで樹脂膜を製膜した際の膜厚が減少する速度である。

【0364】

また、繰り返し単位 (by) は、少なくとも 2 つ以上の極性変換基を有する繰り返し単

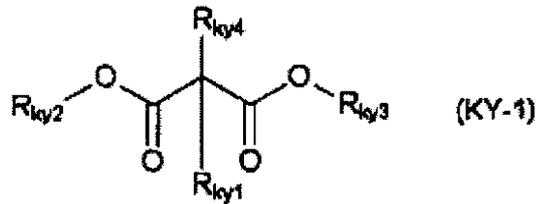
50

位であることがより好ましい。

【0365】

繰り返し単位 (by) が少なくとも2つの極性変換基を有する場合、下記一般式 (KY-1) で示す、2つの極性変換基を有する部分構造を有する基を有することが好ましい。なお、一般式 (KY-1) で表される構造は、結合手を有さない場合、該構造における任意の水素原子を少なくとも1つ除いた1価以上の基を有する基である。

【化56】



10

【0366】

一般式 (KY-1) において、

R_{ky1} 、 R_{ky4} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、エーテル基、ヒドロキシル基、シアノ基、アミド基、又はアリール基を表す。或いは、 R_{ky1} 、 R_{ky4} が同一の原子と結合して二重結合を形成していてもよく、例えば R_{ky1} 、 R_{ky4} が同一の酸素原子と結合してカルボニル基の一部 (=O) を形成してもよい。

20

【0367】

R_{ky2} 、 R_{ky3} は、それぞれ独立して電子求引性基であるか、又は R_{ky1} と R_{ky2} が連結してラクトン環を形成するとともに R_{ky3} が電子求引性基である。形成するラクトン環としては、前記 (KA-1-1) ~ (KA-1-17) の構造が好ましい。電子求引性基としては、前記式 (KB-1) における Y^1 、 Y^2 と同様のものが挙げられ、好ましくはハロゲン原子、又は、前記 -C(R_{f1})(R_{f2})- R_{f3} で表されるハロ(シクロ)アルキル基又はハロアリール基である。好ましくは R_{ky3} がハロゲン原子、又は、前記 -C(R_{f1})(R_{f2})- R_{f3} で表されるハロ(シクロ)アルキル基又はハロアリール基であり、 R_{ky2} は R_{ky1} と連結してラクトン環を形成するか、ハロゲン原子を有さない電子求引性基である。

30

【0368】

R_{ky1} 、 R_{ky2} 、 R_{ky4} はそれぞれ互いに連結して単環又は多環構造を形成しても良い。

R_{ky1} 、 R_{ky4} は、具体的には式 (KA-1) における Z_{ka1} と同様の基が挙げられる。

【0369】

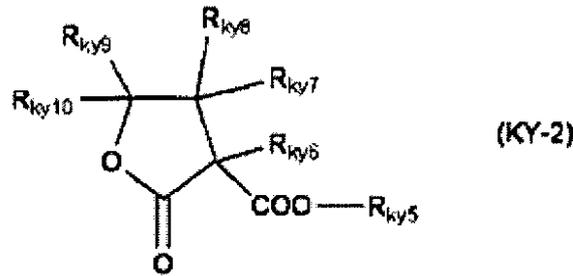
R_{ky1} と R_{ky2} が連結して形成するラクトン環としては、前記 (KA-1-1) ~ (KA-1-17) の構造が好ましい。電子求引性基としては、前記式 (KB-1) における Y^1 、 Y^2 と同様のものが挙げられる。

40

【0370】

一般式 (KY-1) で表される構造としては、下記一般式 (KY-2) で示す構造であることがより好ましい。なお、一般式 (KY-2) で表される構造は、該構造における任意の水素原子を少なくとも1つ除いた1価以上の基を有する基である。

【化57】



【0371】

式(KY-2)中、

$R_{ky6} \sim R_{ky10}$ は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、エーテル基、ヒドロキシル基、シアノ基、アミド基、又はアリール基を表す。

$R_{ky6} \sim R_{ky10}$ は、2つ以上が互いに連結して単環又は多環構造を形成しても良い。

【0372】

R_{ky5} は電子求引性基を表す。電子求引性基は前記 Y^1 、 Y^2 におけるものと同様のものが挙げられ、好ましくはハロゲン原子、又は、前記 $-C(R_{f1})(R_{f2})-R_{f3}$ で表されるハロ(シクロ)アルキル基又はハロアリール基である。

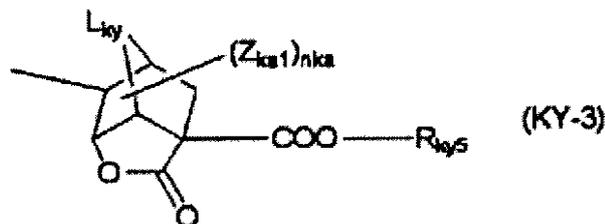
【0373】

$R_{ky5} \sim R_{ky10}$ は、具体的には式(KA-1)における Z_{ka1} と同様の基が挙げられる。

【0374】

式(KY-2)で表される構造は、下記一般式(KY-3)で示す部分構造であることがより好ましい。

【化58】



【0375】

式(KY-3)中、 Z_{ka1} 、 nka は各々前記一般式(KA-1)と同義である。 R_{ky5} は前記式(KY-2)と同義である。

【0376】

L_{ky} はアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。 L_{ky} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基等が挙げられる。 L_{ky} は酸素原子又はメチレン基であることが好ましく、メチレン基であることがさらに好ましい。

【0377】

繰り返し単位(b)は、付加重合、縮合重合、付加縮合、等、重合により得られる繰り返し単位であれば限定されるものではないが、炭素-炭素2重結合の付加重合により得られる繰り返し単位であることが好ましい。例として、アクリレート系繰り返し単位(位、位に置換基を有する系統も含む)、スチレン系繰り返し単位(位、位に置換基を有する系統も含む)、ビニルエーテル系繰り返し単位、ノルボルネン系繰り返し単位、マレイン酸誘導体(マレイン酸無水物やその誘導体、マレイミド、等)の繰り返し単位、等を挙げることが出来、アクリレート系繰り返し単位、スチレン系繰り返し単位、ビニルエ

10

20

30

40

50

ーテル系繰り返し単位、ノルボルネン系繰り返し単位が好ましく、アクリレート系繰り返し単位、ビニルエーテル系繰り返し単位、ノルボルネン系繰り返し単位が好ましく、アクリレート系繰り返し単位が最も好ましい。

【0378】

繰り返し単位 (by) が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位である場合 (すなわち、前記繰り返し単位 (b') 又は (b'') に相当する場合)、繰り返し単位 (by) におけるフッ素原子を有する部分構造としては、前記フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位において挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましくは、前記一般式 (F2) ~ (F4) で表される基を挙げることができる。またこの場合、繰り返し単位 (by) における珪素原子を有する部分構造は、前記フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位において挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましくは前記一般式 (CS-1) ~ (CS-3) で表される基を挙げることができる。

10

【0379】

樹脂 (B) に於ける、繰り返し単位 (by) の含有率は、樹脂 (B) 中の全繰り返し単位に対し、10 ~ 100 mol % が好ましく、より好ましくは 20 ~ 99 mol %、更に好ましくは 30 ~ 97 mol %、最も好ましくは 40 ~ 95 mol % である。

【0380】

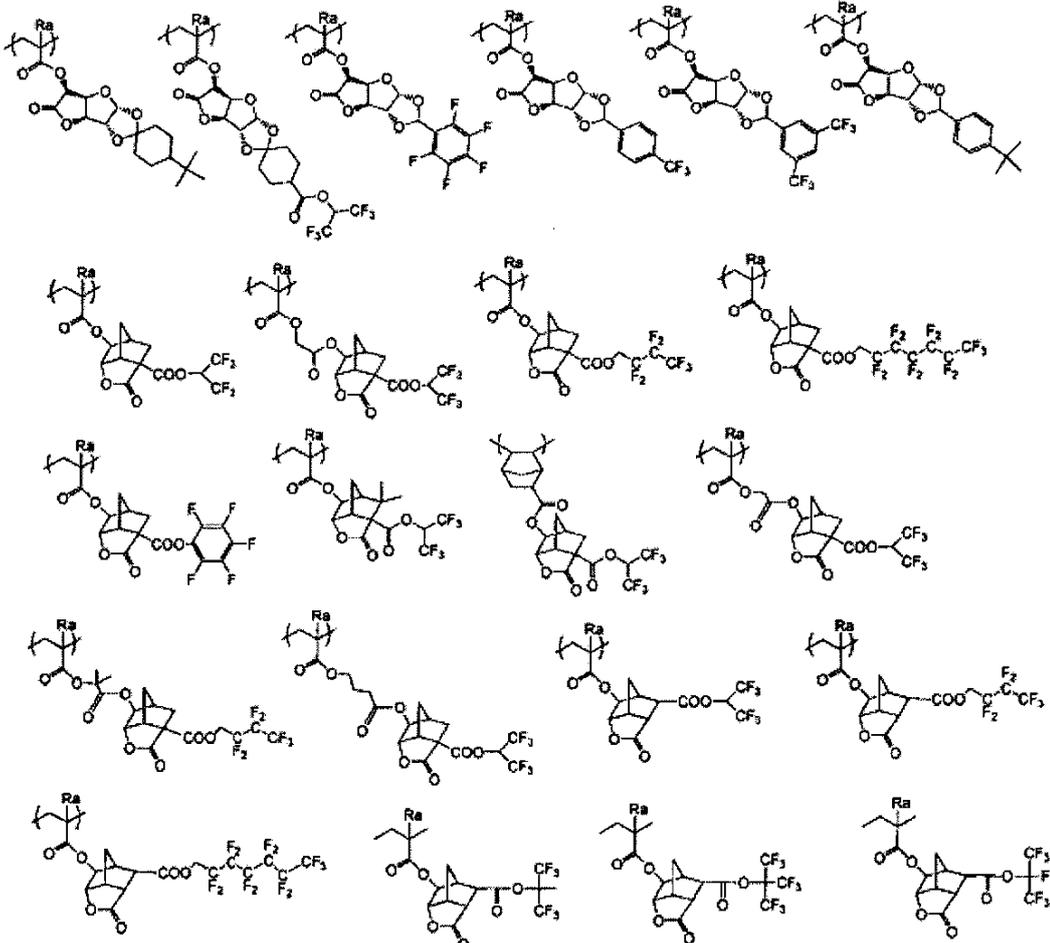
アルカリ現像液中での溶解度が增大する基を有する繰り返し単位 (by) の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

20

【0381】

具体例中、Ra は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を表す。

【化59-1】



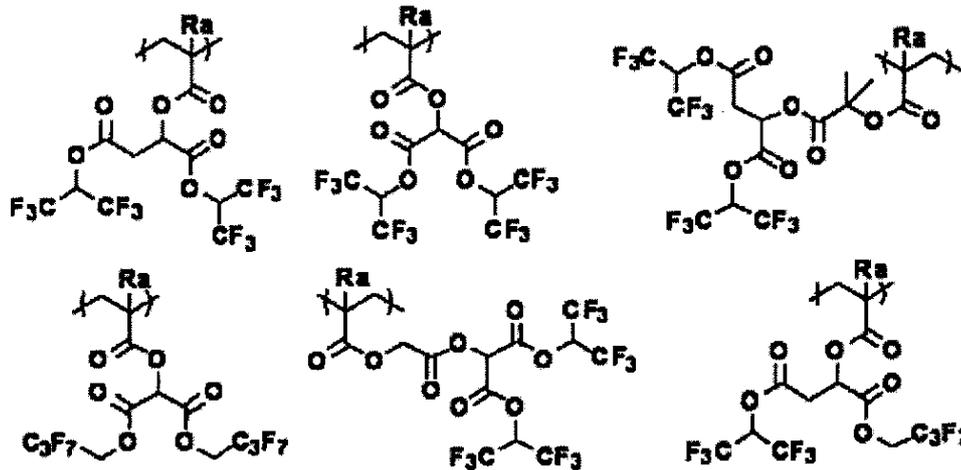
30

40

【0382】

50

【化59-2】



10

【0383】

樹脂(B)に於ける、酸の作用により分解する基(z)を有する繰り返し単位(bz)としては、樹脂(A)における酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。

【0384】

繰り返し単位(bz)が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位である場合(すなわち、前記繰り返し単位(b')又は(b'')に相当する場合)、繰り返し単位(bz)におけるフッ素原子を有する部分構造としては、前記フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位において挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましくは、前記一般式(F2)~(F4)で表される基を挙げることができる。またこの場合、繰り返し単位(by)における珪素原子を有する部分構造は、前記フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位において挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましくは前記一般式(CS-1)~(CS-3)で表される基を挙げることができる。

20

【0385】

樹脂(B)に於ける、酸の作用により分解する基(z)を有する繰り返し単位(bz)の含有量は、樹脂(B)中の全繰り返し単位に対し、1~80mol%が好ましく、より好ましくは10~80mol%、更に好ましくは20~60mol%である。

30

【0386】

以上、上記(x)~(z)からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有する繰り返し単位(b)について説明したが、樹脂(B)に於ける、繰り返し単位(b)の含有率は、樹脂(B)中の全繰り返し単位に対し、1~98mol%が好ましく、より好ましくは3~98mol%、更に好ましくは5~97mol%、最も好ましくは10~95mol%である。

【0387】

繰り返し単位(b')の含有率は、樹脂(B)中の全繰り返し単位に対し、1~100mol%が好ましく、より好ましくは3~99mol%、更に好ましくは5~97mol%、最も好ましくは10~95mol%である。

40

【0388】

繰り返し単位(b*)の含有率は、樹脂(B)中の全繰り返し単位に対し、1~90mol%が好ましく、より好ましくは3~80mol%、更に好ましくは5~70mol%、最も好ましくは10~60mol%である。繰り返し単位(b*)と共に用いられる、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(B)中の全繰り返し単位に対し、10~99mol%が好ましく、より好ましくは20~97mol%、更に好ましくは30~95mol%、最も好ましくは40~90mol%である。

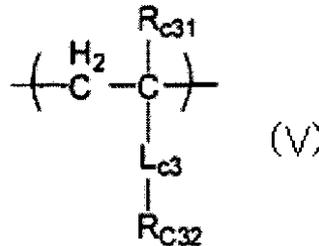
50

【 0 3 8 9 】

繰り返し単位 (b ") の含有率は、樹脂 (B) 中の全繰り返し単位に対し、 1 ~ 1 0 0 m o l % が好ましく、より好ましくは 3 ~ 9 9 m o l % 、更に好ましくは 5 ~ 9 7 m o l % 、最も好ましくは 1 0 ~ 9 5 m o l % である。

【 0 3 9 0 】

樹脂 (B) は、更に、下記一般式 (V) で表される繰り返し単位を有していてもよい。
【化 6 0】



10

【 0 3 9 1 】

一般式 (V) に於いて、

R_{c31} は、水素原子、アルキル基、又はフッ素で置換されていても良いアルキル基、シアノ基又は $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_{ac2}$ 基を表す。式中、 R_{ac2} は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 R_{c31} は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

20

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

L_{c3} は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

【 0 3 9 2 】

一般式 (V) に於ける、 R_{c32} のアルキル基は、炭素数 3 ~ 2 0 の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

シクロアルキル基は、炭素数 3 ~ 2 0 のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数 3 ~ 2 0 のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数 3 ~ 2 0 のシクロアルケニル基が好ましい。

30

アリール基は、炭素数 6 ~ 2 0 のフェニル基、ナフチル基が好ましく、これらは置換基を有していてもよい。

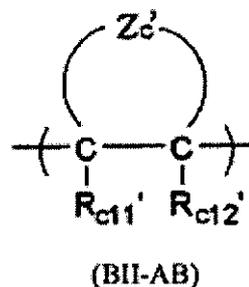
R_{c32} は、無置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

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

【 0 3 9 3 】

樹脂 (B) は、更に、下記一般式 (B I I - A B) で表される繰り返し単位を有することも好ましい。

【化 6 1】



40

【 0 3 9 4 】

50

式 (B I I - A B) 中、

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

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

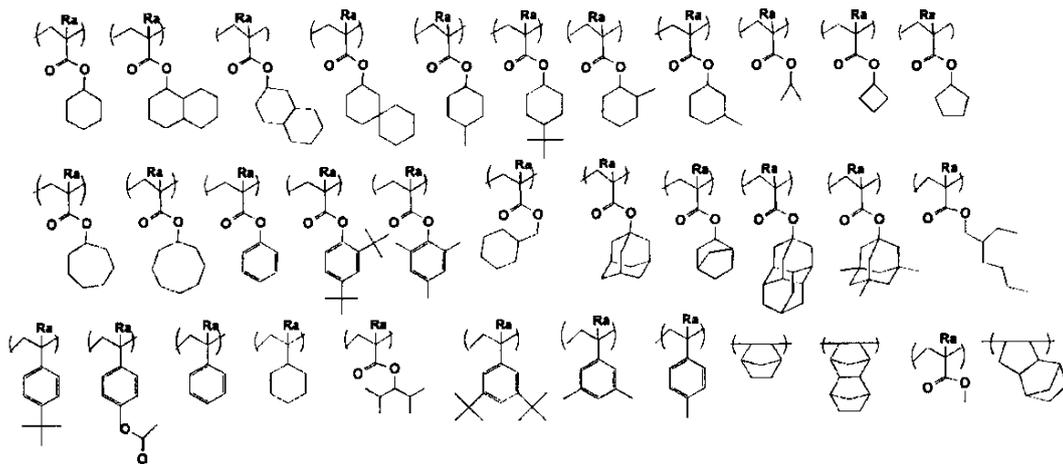
【 0 3 9 5 】

一般式 (V)、(B I I - A B) で表される繰り返し単位における各基が、フッ素原子又は珪素原子を含む基で置換されている場合、その繰り返し単位は、前記フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位にも相当する。

【 0 3 9 6 】

以下に一般式 (V)、(B I I - A B) で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、 R_a は、H、 CH_3 、 CH_2OH 、 CF_3 又は CN を表す。なお、 R_a が CF_3 である場合の繰り返し単位は、前記フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位にも相当する。

【 化 6 2 】



【 0 3 9 7 】

樹脂 (B) は、樹脂 (A) と同様、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が 0 ~ 10 質量% であることが好ましく、より好ましくは 0 ~ 5 質量%、0 ~ 1 質量% が更により好ましい。それにより、液中異物や感度等の経時変化のないレジスト組成物が得られる。また、解像度、レジスト形状、レジストパターンの側壁、ラフネスなどの点から、分子量分布 (M_w / M_n 、分散度ともいう) は、1 ~ 3 の範囲が好ましく、より好ましくは 1 ~ 2、さらに好ましくは 1 ~ 1.8、最も好ましくは 1 ~ 1.5 の範囲である。

【 0 3 9 8 】

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

【 0 3 9 9 】

反応溶媒、重合開始剤、反応条件 (温度、濃度等)、及び、反応後の精製方法は、樹脂 (A) で説明した内容と同様である。

【 0 4 0 0 】

以下に樹脂 (B) の具体例を示す。また、後掲の表 1 に、各樹脂における繰り返し単位の組成比 (具体例に示した各樹脂における各繰り返し単位の位置関係と、表 1 における組成比の数字の位置関係は対応する)、重量平均分子量、分散度を示す。

10

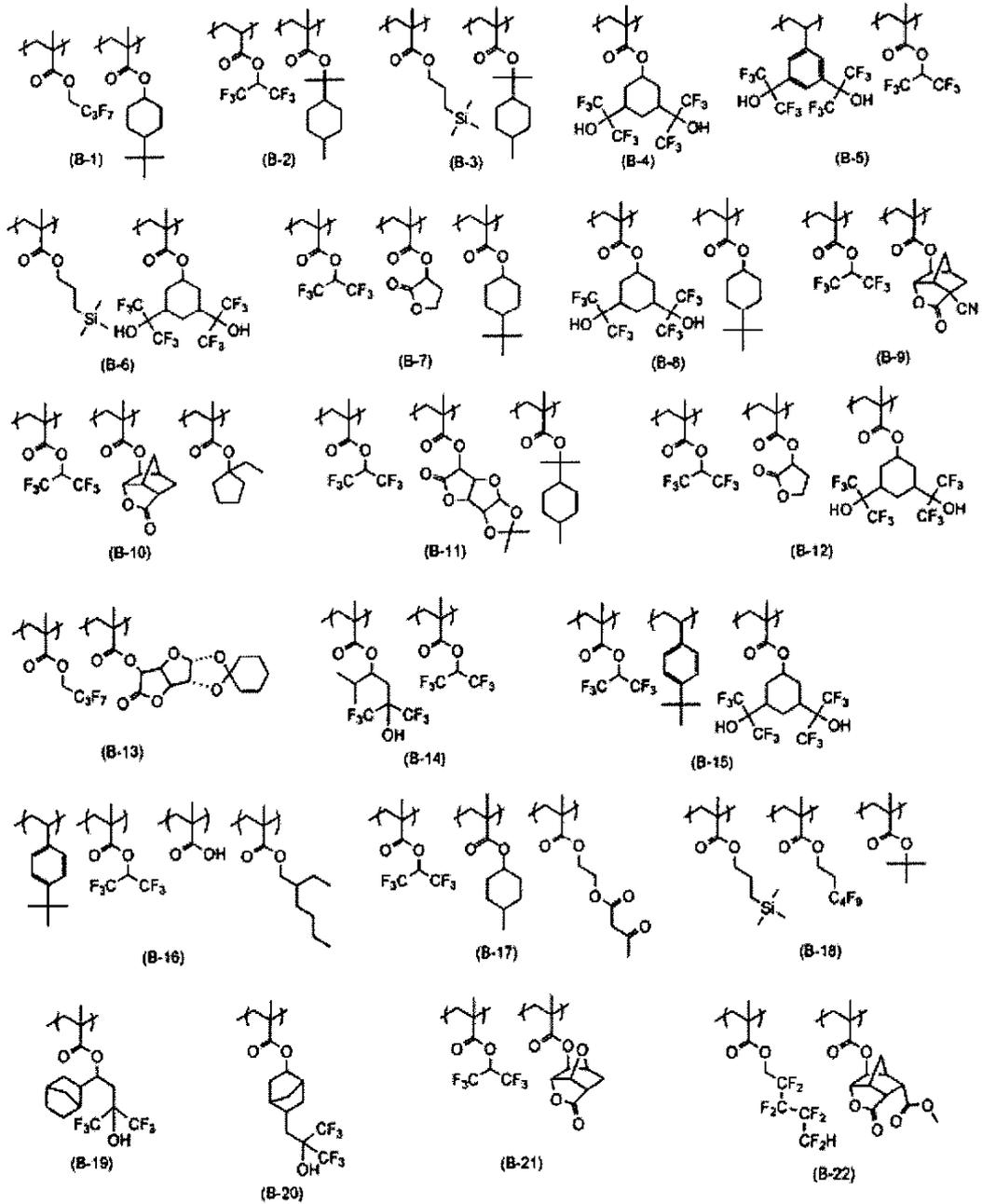
20

30

40

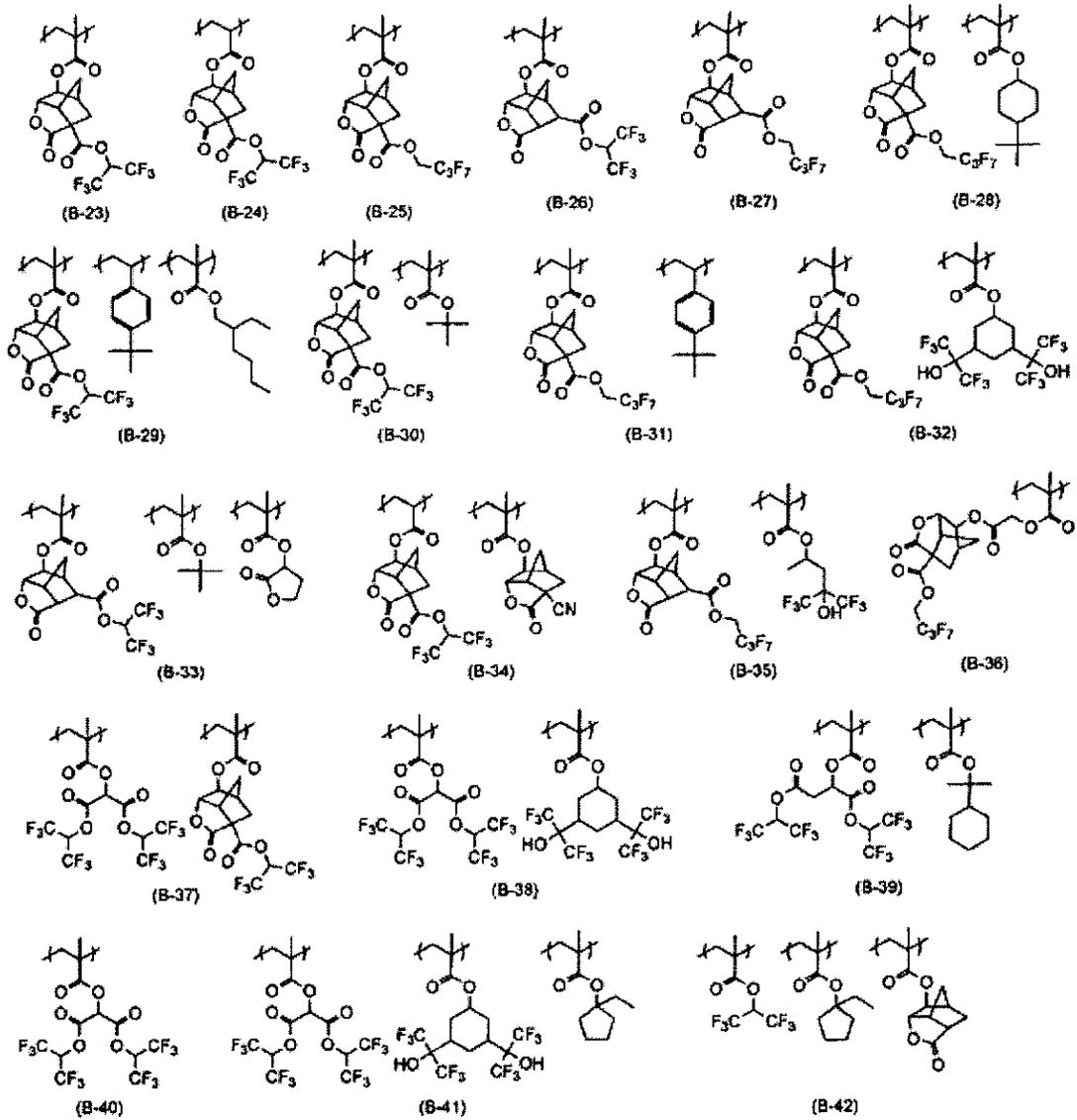
50

【化63-1】



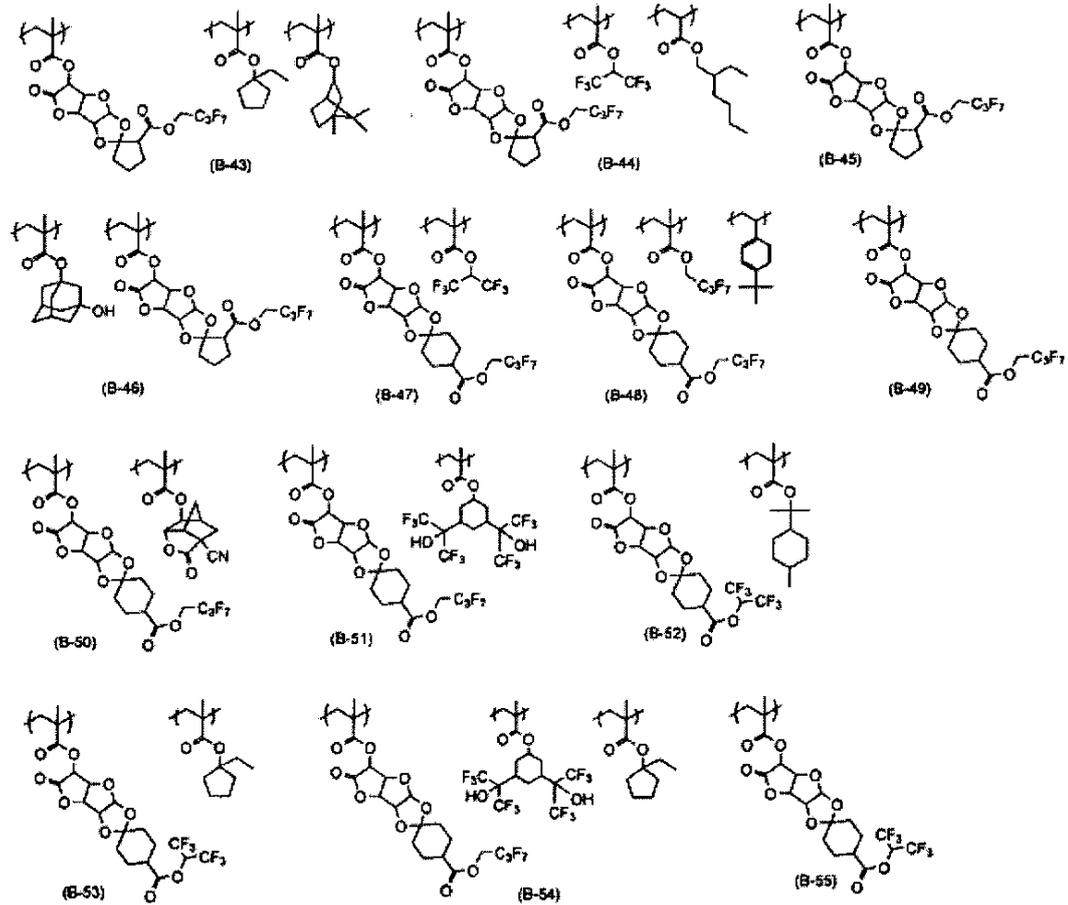
【0401】

【化 6 3 - 2】



【 0 4 0 2 】

【化63-3】



10

20

【0403】

【表1】

表1

ポリマー	組成比 (mol%)	Mw	Mw/Mn	ポリマー	組成比 (mol%)	Mw	Mw/Mn
B-1	50/50	6000	1.5	B-29	80/15/5	18000	1.8
B-2	30/70	6500	1.4	B-30	60/40	25000	1.8
B-3	45/55	8000	1.4	B-31	90/10	19000	1.6
B-4	100	15000	1.7	B-32	60/40	20000	1.8
B-5	60/40	6000	1.4	B-33	50/30/20	11000	1.6
B-6	40/60	8000	1.4	B-34	60/40	12000	1.8
B-7	30/40/30	8000	1.4	B-35	60/40	15000	1.6
B-8	60/40	8000	1.3	B-36	100	22000	1.8
B-9	50/50	6000	1.4	B-37	20/80	35000	1.6
B-10	40/40/20	7000	1.4	B-38	30/70	12000	1.7
B-11	40/30/30	9000	1.6	B-39	30/70	9000	1.5
B-12	30/30/40	6000	1.4	B-40	100	9000	1.5
B-13	60/40	9500	1.4	B-41	40/15/45	12000	1.9
B-14	60/40	8000	1.4	B-42	30/30/40	13000	2.0
B-15	35/35/30	7000	1.4	B-43	40/40/20	23000	2.1
B-16	50/40/5/5	6800	1.3	B-44	65/30/5	25000	1.6
B-17	20/30/50	8000	1.4	B-45	100	15000	1.7
B-18	25/25/50	6000	1.4	B-46	20/80	9000	1.7
B-19	100	9500	1.5	B-47	70/30	18000	1.5
B-20	100	7000	1.5	B-48	60/20/20	18000	1.8
B-21	50/50	6000	1.6	B-49	100	12000	1.4
B-22	40/60	9600	1.3	B-50	60/40	20000	1.6
B-23	100	20000	1.7	B-51	70/30	33000	2.0
B-24	100	25000	1.4	B-52	60/40	19000	1.8
B-25	100	15000	1.7	B-53	50/50	15000	1.5
B-26	100	12000	1.8	B-54	40/20/40	35000	1.9
B-27	100	18000	1.3	B-55	100	16000	1.4
B-28	70/30	15000	2.0				

30

40

50

【0404】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを含有する疎水性の樹脂(B)を含有することにより、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から形成された膜の表層に樹脂(B)が偏在化し、液浸媒体が水の場合、水に対する該膜表面の後退接触角を向上させ、液浸水追随性を向上させることができる。

【0405】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物からなる塗膜をベークした後で且つ露光前の膜の後退接触角は露光時の温度、通常室温 23 ± 3 、湿度 $45 \pm 5\%$ において $60^\circ \sim 90^\circ$ が好ましく、より好ましくは 65° 以上、更に好ましくは 70° 以上、特に好ましくは 75° 以上である。

10

【0406】

樹脂(B)は前述のように界面に偏在するものであるが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性/非極性物質を均一に混合することに寄しなくても良い。

【0407】

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

20

【0408】

樹脂(B)は、疎水的であるためアルカリ現像後に現像残渣(スカム)、BLOB欠陥が悪化しやすいが、少なくとも1つの分岐部を介してポリマー鎖を3つ以上有することで直鎖型樹脂に比べ、アルカリ溶解速度が向上するため現像残渣(スカム)、BLOB欠陥性能が改善される。

【0409】

樹脂(B)がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有率は、樹脂(B)の分子量に対し、 $5 \sim 80$ 質量%であることが好ましく、 $10 \sim 80$ 質量%であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位が、樹脂(B)中の全繰り返し単位に対し、 $0 \sim 100$ 質量%であることが好ましく、 $30 \sim 100$ 質量%であることがより好ましい。

30

【0410】

樹脂(B)が珪素原子を有する場合、珪素原子の含有率は、樹脂(B)の分子量に対し、 $2 \sim 50$ 質量%であることが好ましく、 $2 \sim 30$ 質量%であることがより好ましい。また、珪素原子を含む繰り返し単位は、樹脂(B)の全繰り返し単位に対し、 $10 \sim 90$ 質量%であることが好ましく、 $20 \sim 80$ 質量%であることがより好ましい。

【0411】

樹脂(B)の重量平均分子量は、好ましくは $1,000 \sim 100,000$ 、より好ましくは $2,000 \sim 50,000$ 、更に好ましくは $3,000 \sim 30,000$ である。ここで、樹脂の重量平均分子量は、GPC(キャリア:テトラヒドロフラン(THF))によって測定したポリスチレン換算分子量を示す。

40

【0412】

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の樹脂(B)の含有率は、感活性光線又は感放射線樹脂膜の後退接触角が前記範囲になるよう適宜調整して使用できるが、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、 $0.01 \sim 20$ 質量%であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 15$ 質量%、更に好ましくは $0.1 \sim 10$ 質量%であり、特に好ましくは $0.5 \sim 8$ 質量%である。

樹脂(B)は1種類単独又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0413】

[4] 塩基性化合物

本願発明の感活性光線又は放射線性組成物は、塩基性化合物を含有することが好ましい

50

。

塩基性化合物は、含窒素有機塩基性化合物であることが好ましい。

使用可能な化合物は特に限定されないが、例えば以下の(1)~(4)に分類される化合物が好ましく用いられる。

【0414】

(1) 下記一般式(BS-1)で表される化合物

【化64】



10

【0415】

一般式(BS-1)中、

Rは、各々独立に、水素原子、アルキル基(直鎖又は分岐)、シクロアルキル基(単環又は多環)、アリール基、アラルキル基の何れかを表す。但し、3つのRの全てが水素原子とはならない。

【0416】

Rとしてのアルキル基の炭素数は特に限定されないが、通常1~20、好ましくは1~12である。

Rとしてのシクロアルキル基の炭素数は特に限定されないが、通常3~20、好ましくは5~15である。

20

Rとしてのアリール基の炭素数は特に限定されないが、通常6~20、好ましくは6~10である。具体的にはフェニル基やナフチル基などが挙げられる。

Rとしてのアラルキル基の炭素数は特に限定されないが、通常7~20、好ましくは7~11である。具体的にはベンジル基等が挙げられる。

【0417】

Rとしてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基は、水素原子が置換基により置換されていてもよい。この置換基としては、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、水酸基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。

30

一般式(BS-1)で表される化合物は、3つのRの1つのみが水素原子、あるいは全てのRが水素原子でないことが好ましい。

【0418】

一般式(BS-1)の化合物の具体例としては、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-デシルアミン、トリイソデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、ジデシルアミン、メチルオクタデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミン、メチルジオクタデシルアミン、N,N-ジブチルアニリン、N,N-ジヘキシルアニリン、2,6-ジイソプロピルアニリン、2,4,6-トリ(t-ブチル)アニリンなどが挙げられる。

40

【0419】

また、一般式(BS-1)において、少なくとも1つのRが、水酸基で置換されたアルキル基である化合物が、好ましい態様の1つとして挙げられる。具体的化合物としては、トリエタノールアミン、N,N-ジヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。

【0420】

また、Rとしてのアルキル基は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン鎖が形成されていてもよい。オキシアルキレン鎖としては -CH₂CH₂O- が好ましい。具体的例としては、トリス(メトキシエトキシエチル)アミンや、米国特許第6040112号明細書のカラム3、60行目以降に例示の化合物などが挙げられる。

50

【0421】

(2) 含窒素複素環構造を有する化合物

複素環構造としては、芳香族性を有していてもいなくてもよい。また、窒素原子を複数有していてもよく、更に、窒素以外のヘテロ原子を含有していてもよい。具体的には、イミダゾール構造を有する化合物(2-フェニルベンゾイミダゾール、2,4,5-トリフェニルイミダゾールなど)、ピペリジン構造を有する化合物(N-ヒドロキシエチルピペリジン、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケートなど)、ピリジン構造を有する化合物(4-ジメチルアミノピリジンなど)、アンチピリン構造を有する化合物(アンチピリン、ヒドロキシアンチピリンなど)が挙げられる。

【0422】

また、環構造を2つ以上有する化合物も好適に用いられる。具体的には1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ウンデカ-7-エンなどが挙げられる。

【0423】

(3) 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ミン化合物とは、アミン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、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、アリール基、アラールキル基、アシルオキシ基、アリーロキシ基等の置換基を有していてもよい。

【0424】

より好ましくは、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鎖を有する化合物である。1分子中のオキシアルキレン鎖の数は、好ましくは3~9個、更に好ましくは4~6個である。オキシアルキレン鎖の中でも-CH₂CH₂O-が好ましい。

【0425】

具体例としては、2-[2-{2(2,2-ジメトキシ-フェノキシエトキシ)エチル}-ビス-(2-メトキシエチル)]-アミンや、米国特許出願公開第2007/0224539A1号明細書の段落[0066]に例示されている化合物(C1-1)~(C3-3)などが挙げられる。

【0426】

(4) アンモニウム塩

アンモニウム塩も適宜用いられる。好ましくはヒドロキッド又はカルボキシレートである。より具体的にはテトラブチルアンモニウムヒドロキッドに代表されるテトラアルキルアンモニウムヒドロキッドが好ましい。

【0427】

その他、本願の組成物に使用可能なものとして、特開2002-363146号公報の実施例で合成されている化合物、特開2007-298569号公報の段落0108に記載の化合物などが挙げられる。

【0428】

塩基性化合物は、単独であるいは2種以上併用して用いられる。

塩基性化合物の使用量は、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分を基準として、通常、0.001~10質量%、好ましくは0.01~5質量%である。

酸発生剤/塩基性化合物のモル比は、2.5~300であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が2.5以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのパターンへの太りによる解像度の低下抑制の点から300以下が好ましい。このモル比としてより好ましくは5.0~200、更に好ましくは7.0~150である。

【0429】

[5] 窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物

本発明の組成物は、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物

10

20

30

40

50

(以下において、「低分子化合物(D)」又は「化合物(D)」ともいう)を含有することができる。

【0430】

酸の作用により脱離する基としては特に限定されないが、アセタール基、カルボネート基、カルバメート基、3級エステル基、3級水酸基、ヘミアミナルエーテル基が好ましく、カルバメート基、ヘミアミナルエーテル基であることが特に好ましい。

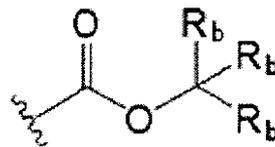
酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物(D)の分子量は、100~1000が好ましく、100~700がより好ましく、100~500が特に好ましい。

【0431】

化合物(D)としては、酸の作用により脱離する基を窒素原子上に有するアミン誘導体が好ましい。

化合物(D)は、窒素原子上に保護基を有するカルバメート基を有しても良い。カルバメート基を構成する保護基としては、下記一般式(d-1)で表すことができる。

【化65】



(d-1)

【0432】

一般式(d-1)において、

Rbは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアルコキシアルキル基を表す。Rbは相互に結合して環を形成していても良い。

Rbが示すアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。Rbが示すアルコキシアルキル基についても同様である。

【0433】

前記Rbのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基(これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、上記官能基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい)としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン等の直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基、これらのアルカンに由来する基を、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、ノルボルナン、アダマンタン、ノルアダマンタン等のシクロアルカンに由来する基、これらのシクロアルカンに由来する基を、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等の直鎖状、分岐状のアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族化合物に由来する基、これらの芳香族化合物に由来する基を、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等の直鎖状、分岐状のアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、インドール、インドリン、キノリン、パーヒドロキノリン、インダゾール、ベンズイミダゾール等の複素環化合物に由来する基、これらの複素環化合物に由来する基を直鎖状、分岐状のアルキル基或いは芳香族化合物に由来する基の1種以上或いは1個以上で置

10

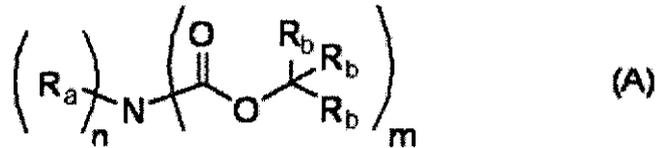
20

30

40

50

【化67】



【0437】

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

10

R_bは、前記一般式(d-1)におけるR_bと同義であり、好ましい例も同様である。但し、-C(R_b)(R_b)(R_b)において、1つ以上のR_bが水素原子のとき、残りのR_bの少なくとも1つはシクロプロピル基、1-アルコキシアルキル基又はアリール基である。

nは0~2の整数を表し、mは1~3の整数を表し、n+m=3である。

【0438】

一般式(A)において、R_aが示すアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は、R_bが示すアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基が置換されていてもよい基として前述した基と同様な基で置換されていてもよい。前記R_aのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基(これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、上記基で置換されていてもよい)の具体例としては、R_bについて前述した具体例と同様な基が挙げられる。

20

【0439】

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

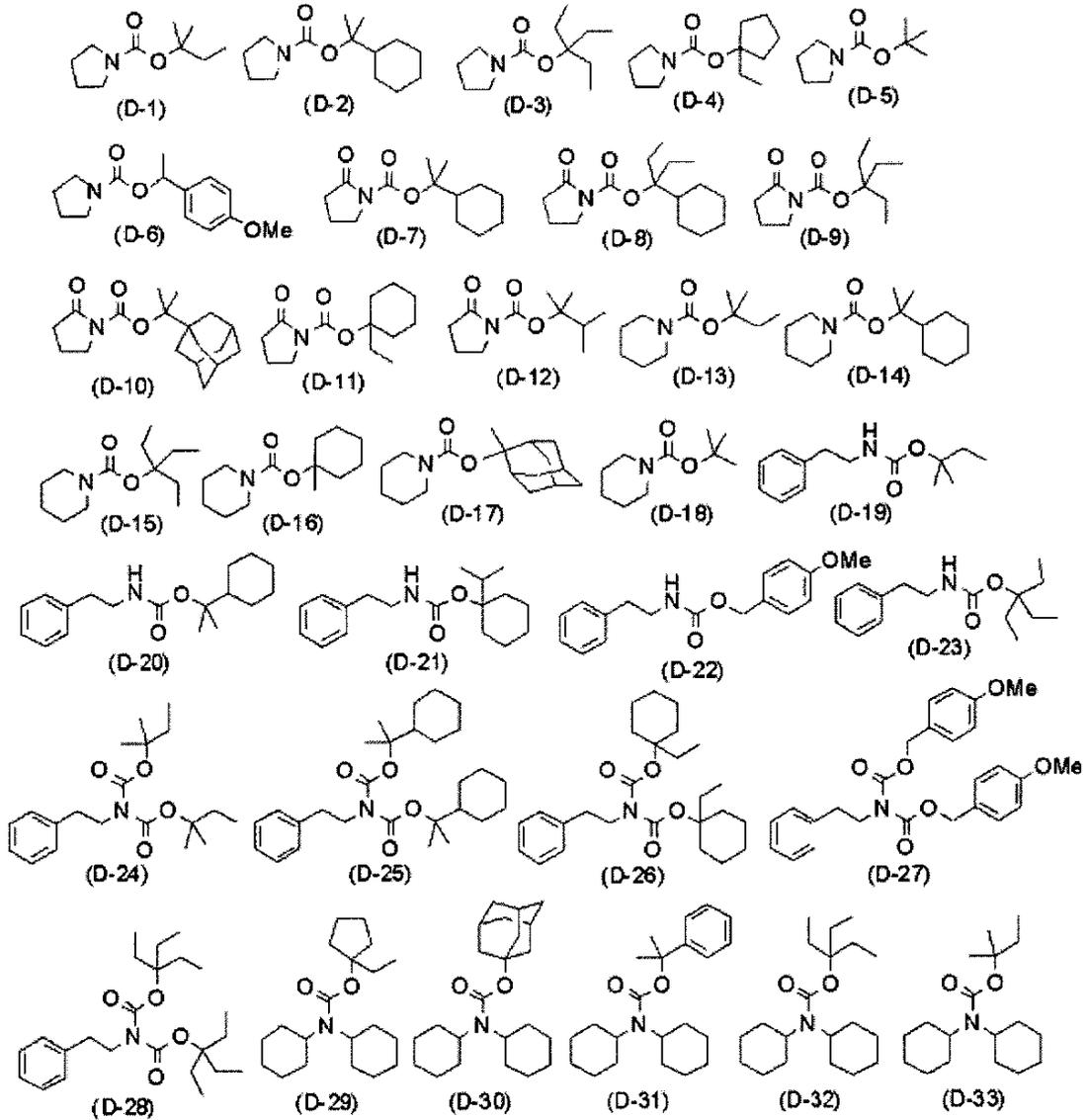
30

【0440】

本発明における特に好ましい化合物(D)を具体的に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

40

【化 6 8 - 1】



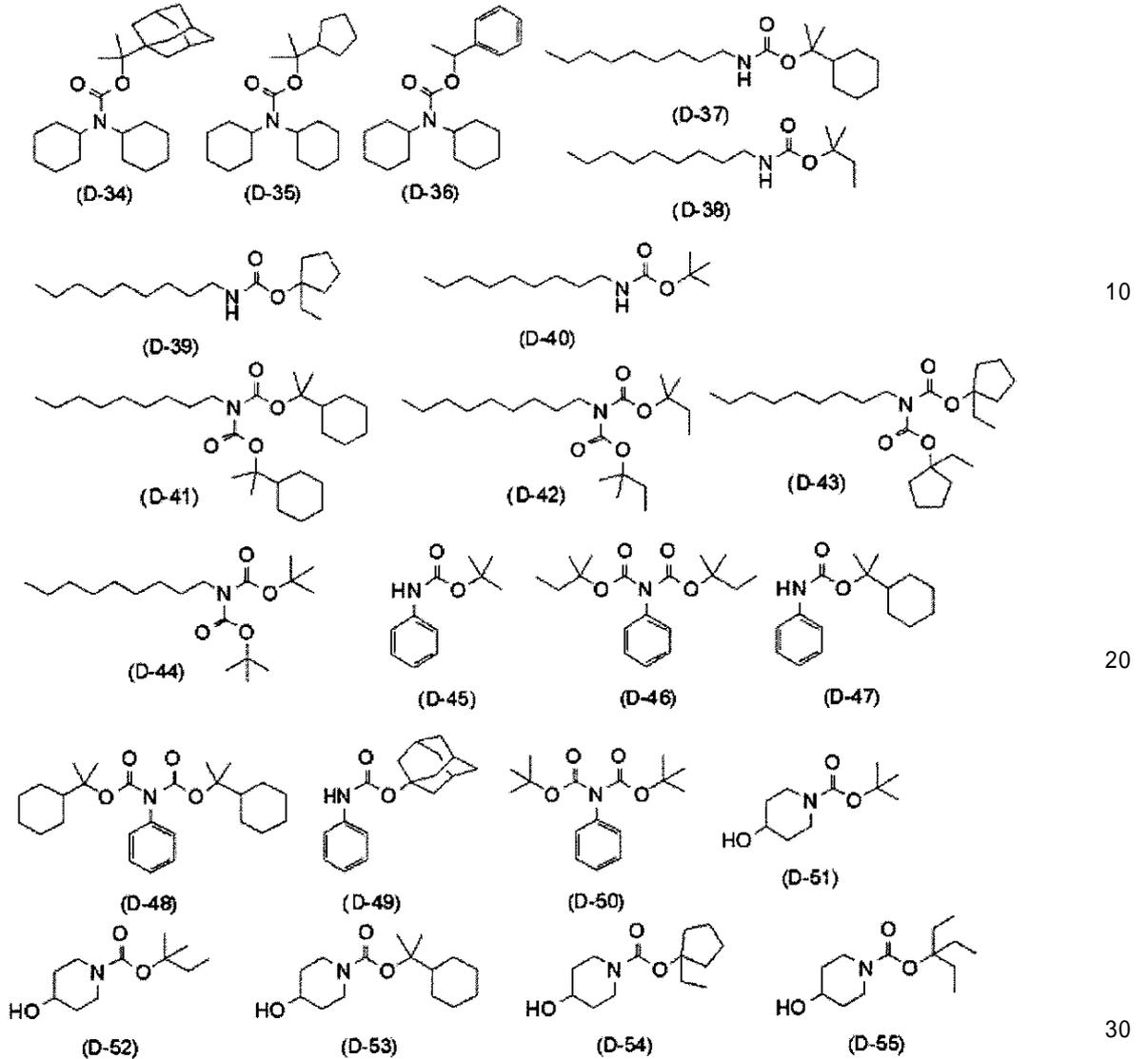
10

20

30

【 0 4 4 1】

【化68-2】



【0442】

一般式(A)で表される化合物は、特開2007-298569号公報、特開2009-199021号公報などに基づき合成することができる。

【0443】

本発明において、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物(D)は、一種単独でも又は2種以上を混合しても使用することができる。

【0444】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物(D)を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、化合物(D)の含有量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、通常、0.001~20質量%、好ましくは0.001~10質量%、より好ましくは0.01~5質量%である。

【0445】

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

【0446】

[6] 活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する、塩基性化合物又はアンモニウム塩化合物(E)

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する、塩基性化合物又はアンモニウム塩化合物(以下、「化合物(E)」ともいう)を含有することが好ましい。

【0447】

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

10

【0448】

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

【0449】

まず、一般式(PA-I)で表される化合物について説明する。



一般式(PA-I)中、

A₁は、単結合又は2価の連結基を表す。

Qは、-SO₃H、又は-CO₂Hを表す。Qは、活性光線又は放射線の照射により発生する酸性官能基に相当する。

Xは、-SO₂-又は-CO-を表す。

nは、0又は1を表す。

Bは、単結合、酸素原子又は-N(R_x)-を表す。

R_xは、水素原子又は1価の有機基を表す。

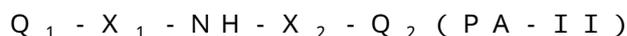
Rは、塩基性官能基を有する1価の有機基又はアンモニウム基を有する1価の有機基を表す。

20

30

【0450】

次に、一般式(PA-II)で表される化合物について説明する。



一般式(PA-II)中、

Q₁及びQ₂は、各々独立に、1価の有機基を表す。但し、Q₁及びQ₂のいずれか一方は、塩基性官能基を有する。Q₁とQ₂は、結合して環を形成し、形成された環が塩基性官能基を有してもよい。

X₁及びX₂は、各々独立に、-CO-又は-SO₂-を表す。

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

40

【0451】

次に、一般式(PA-III)で表される化合物を説明する。



一般式(PA-III)中、

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

X₁、X₂及びX₃は、各々独立に、-CO-又は-SO₂-を表す。

A₂は、2価の連結基を表す。

50

B は、単結合、酸素原子又は $-N(Q \times)-$ を表す。

$Q \times$ は、水素原子又は 1 価の有機基を表す。

B が、 $-N(Q \times)-$ の時、 Q_3 と $Q \times$ が結合して環を形成してもよい。

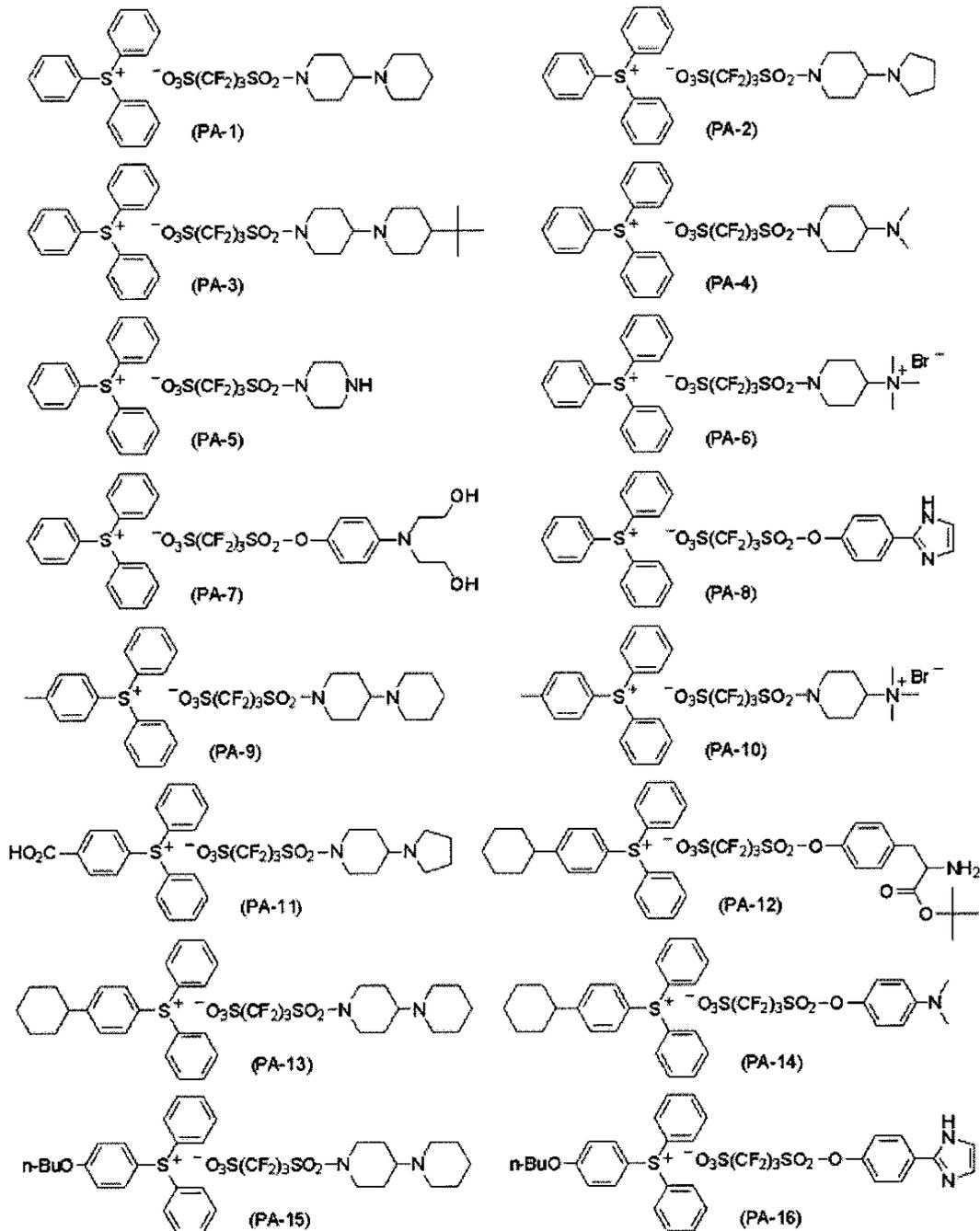
m は、0 又は 1 を表す。

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

【0452】

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 (E) 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。

【化69-1】



【0453】

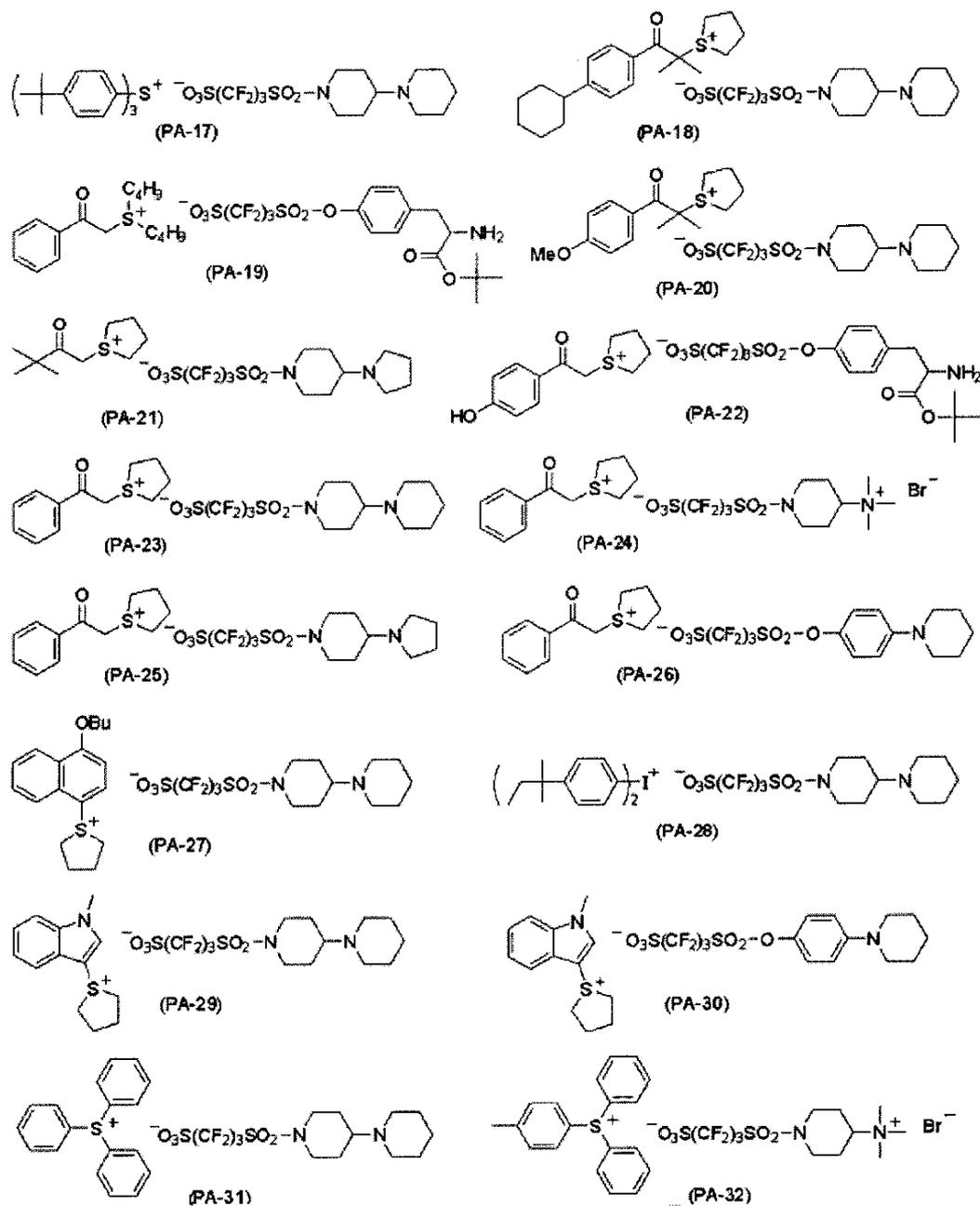
10

20

30

40

【化 6 9 - 2】



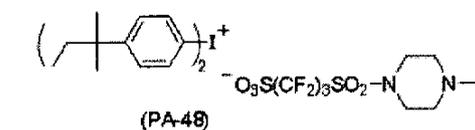
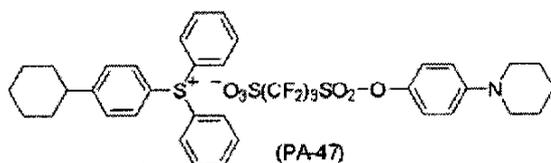
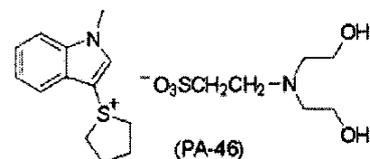
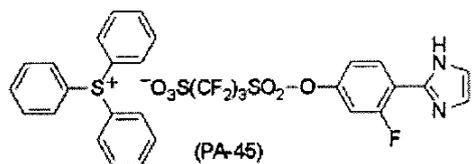
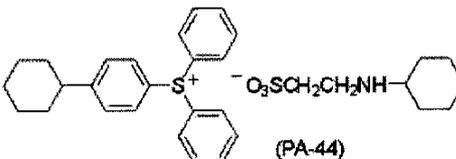
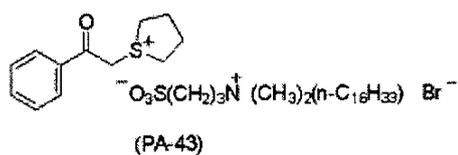
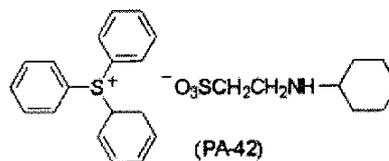
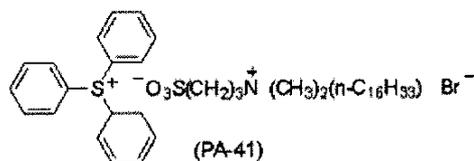
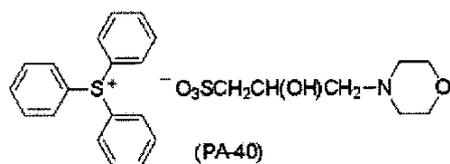
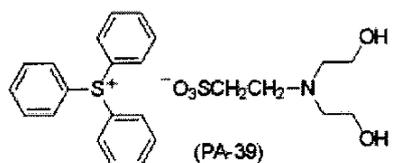
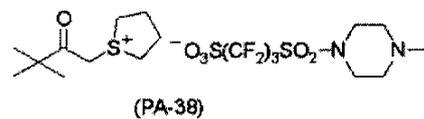
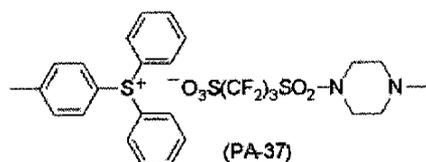
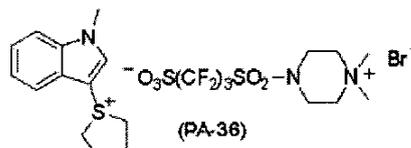
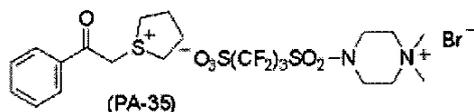
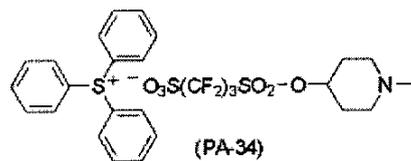
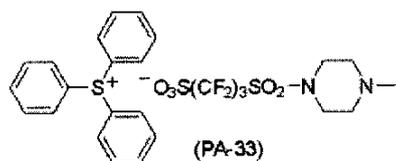
10

20

30

【 0 4 5 4 】

【化 6 9 - 3】



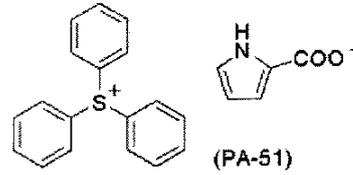
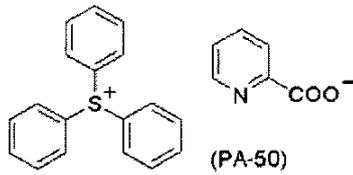
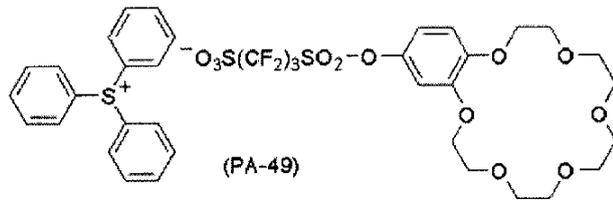
【 0 4 5 5】

10

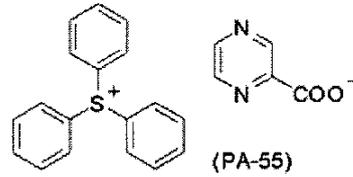
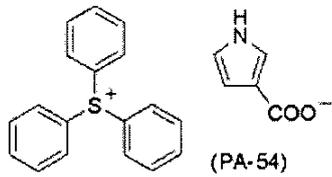
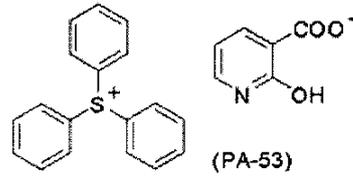
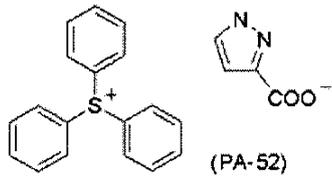
20

30

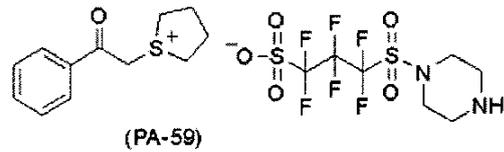
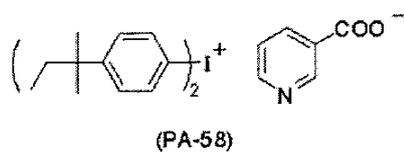
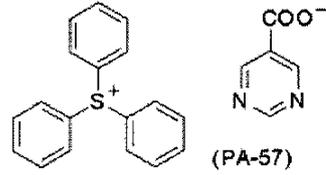
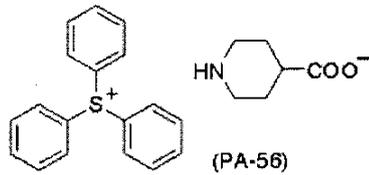
【化69-4】



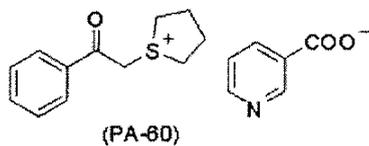
10



20



30



【0456】

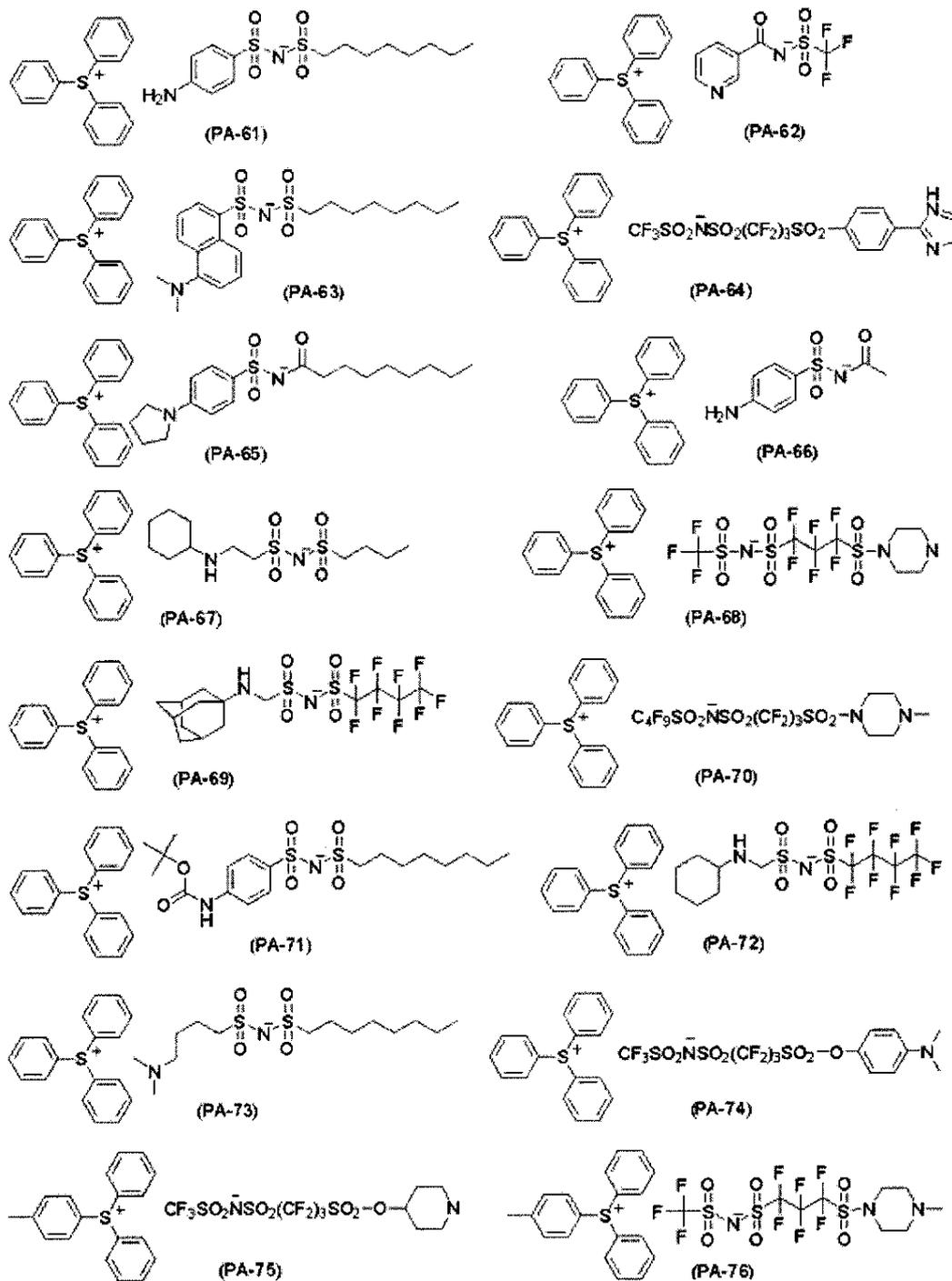
これらの化合物の合成は、一般式(PA-I)で表される化合物又はそのリチウム、ナトリウム、カリウム塩と、ヨードニウム又はスルホニウムの水酸化物、臭化物、塩化物等から、特表平11-501909号公報又は特開2003-246786号公報に記載されている塩交換法を用いて容易に合成できる。また、特開平7-333851号公報に記載の合成方法に準ずることもできる。

40

【0457】

以下、活性光線又は放射線の照射により一般式(PA-II)又は(PA-III)で表される化合物を発生する化合物(E)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。

【化70-1】



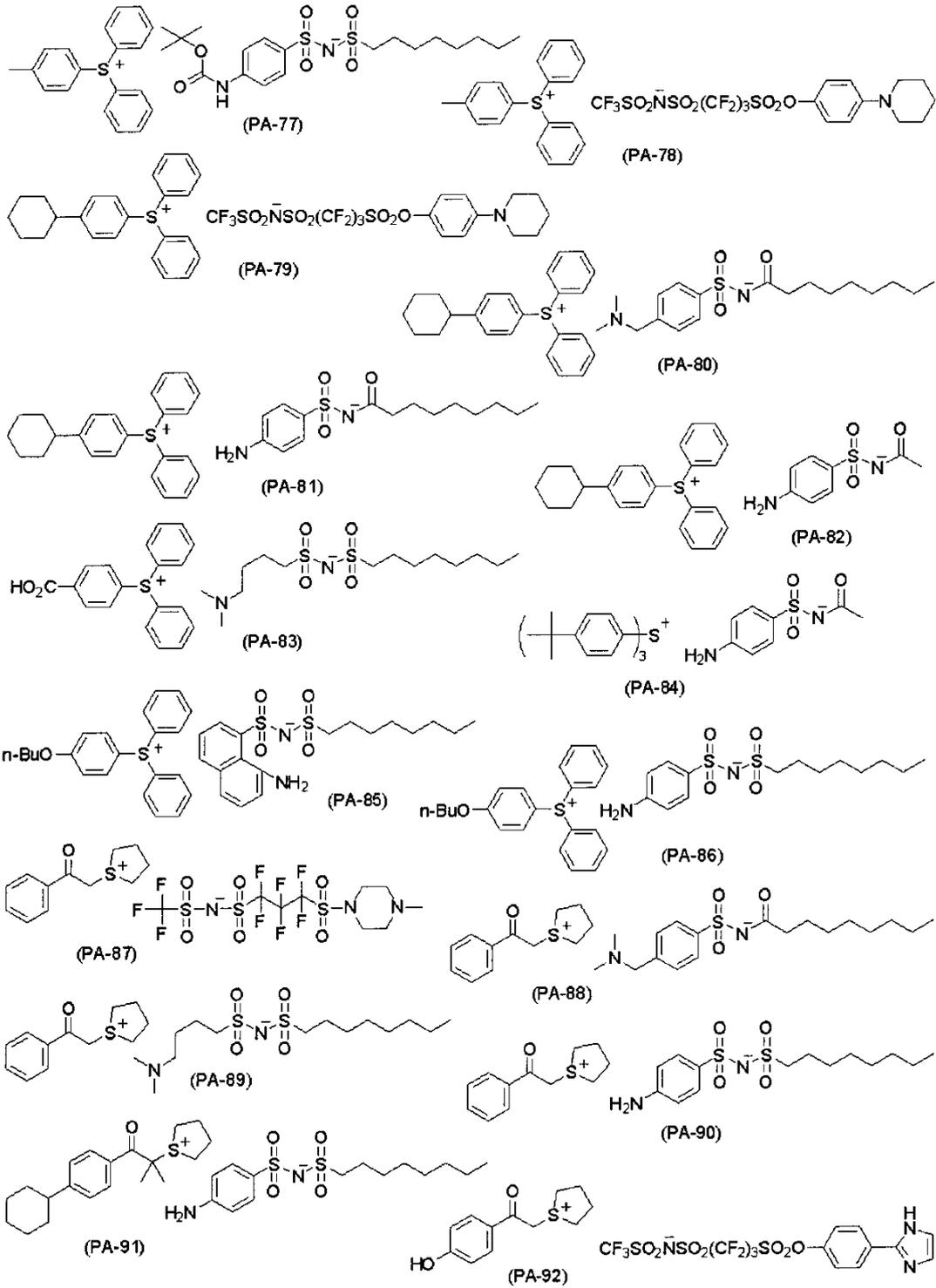
10

20

30

【0458】

【化70-2】



10

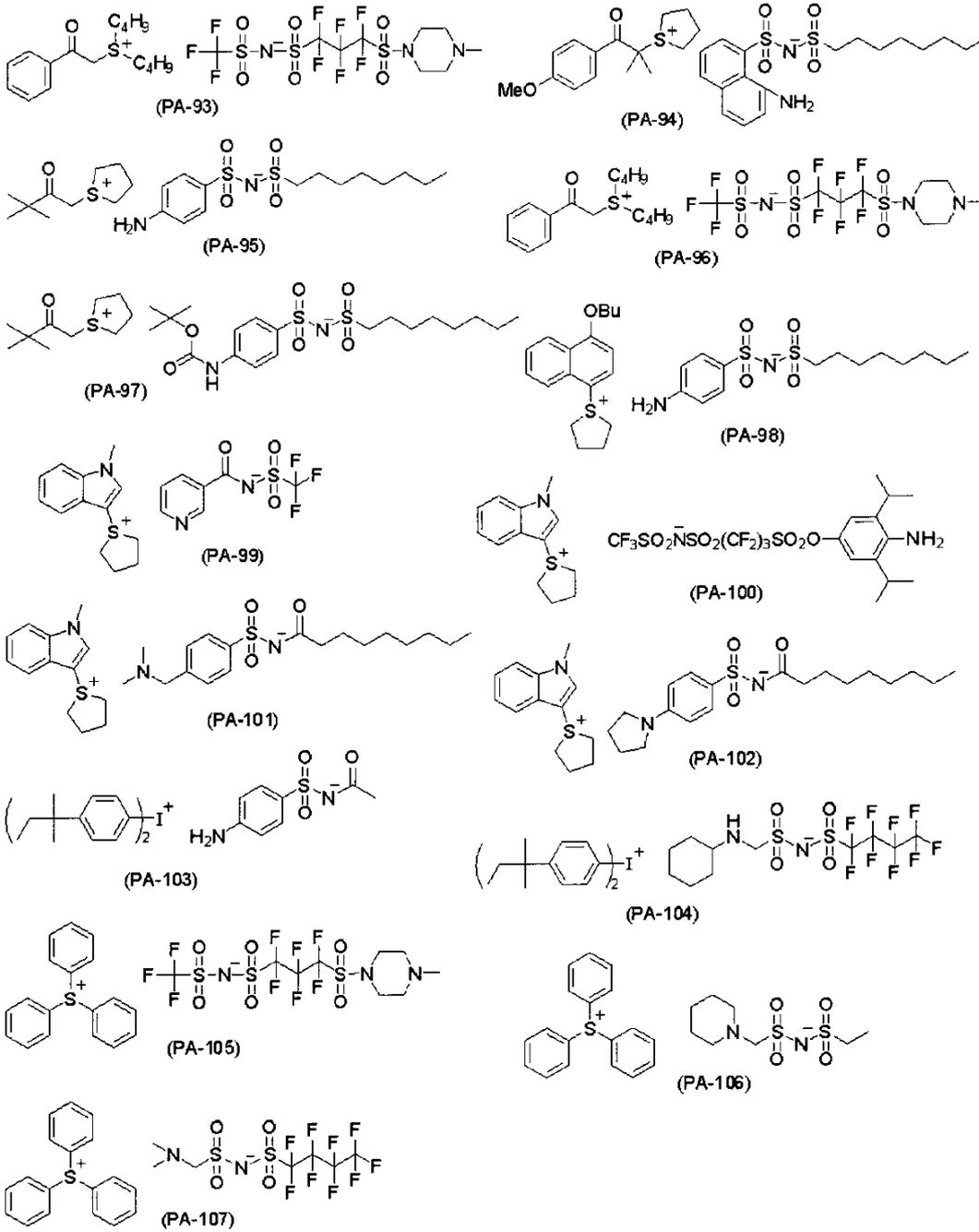
20

30

40

【0459】

【化70-3】



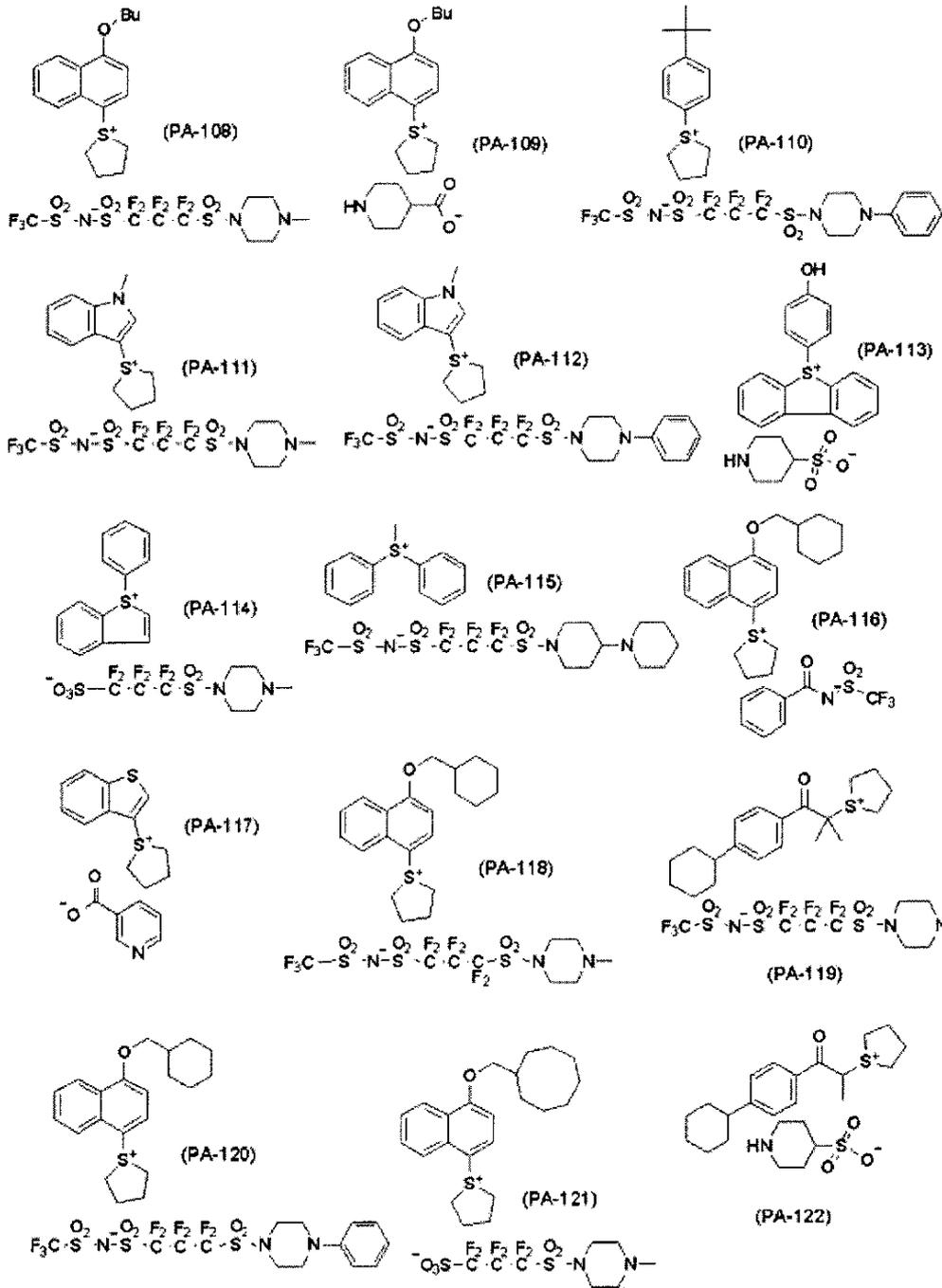
10

20

30

【0460】

【化70-4】



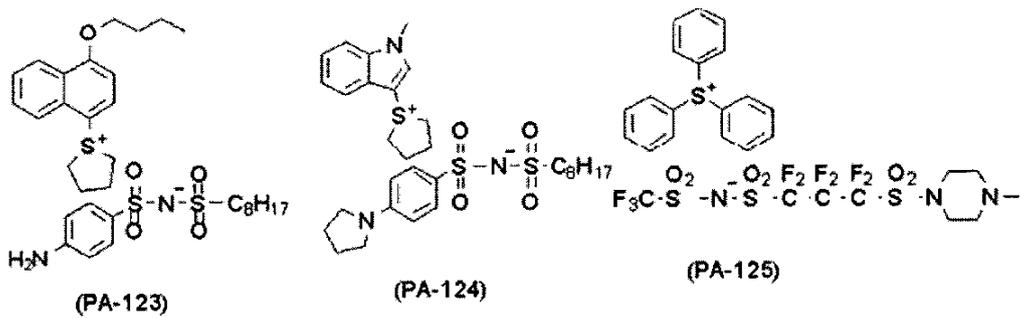
10

20

30

【0461】

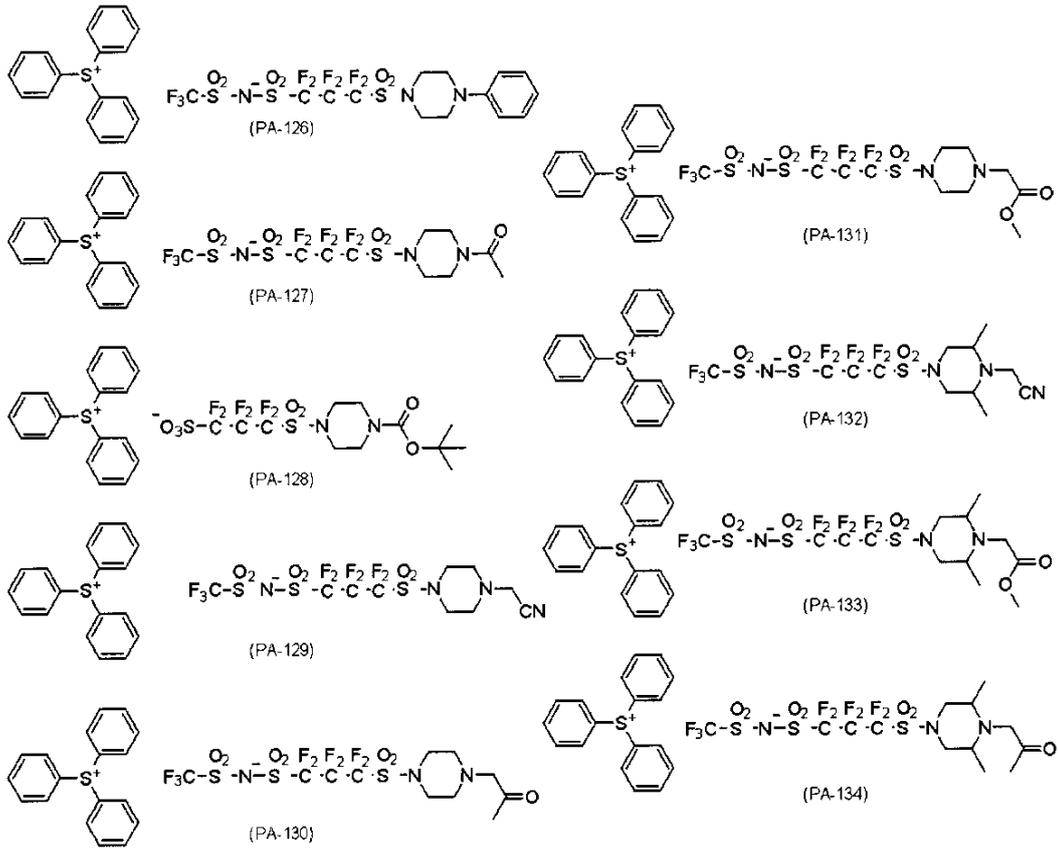
【化70-5】



40

【0462】

【化70-6】

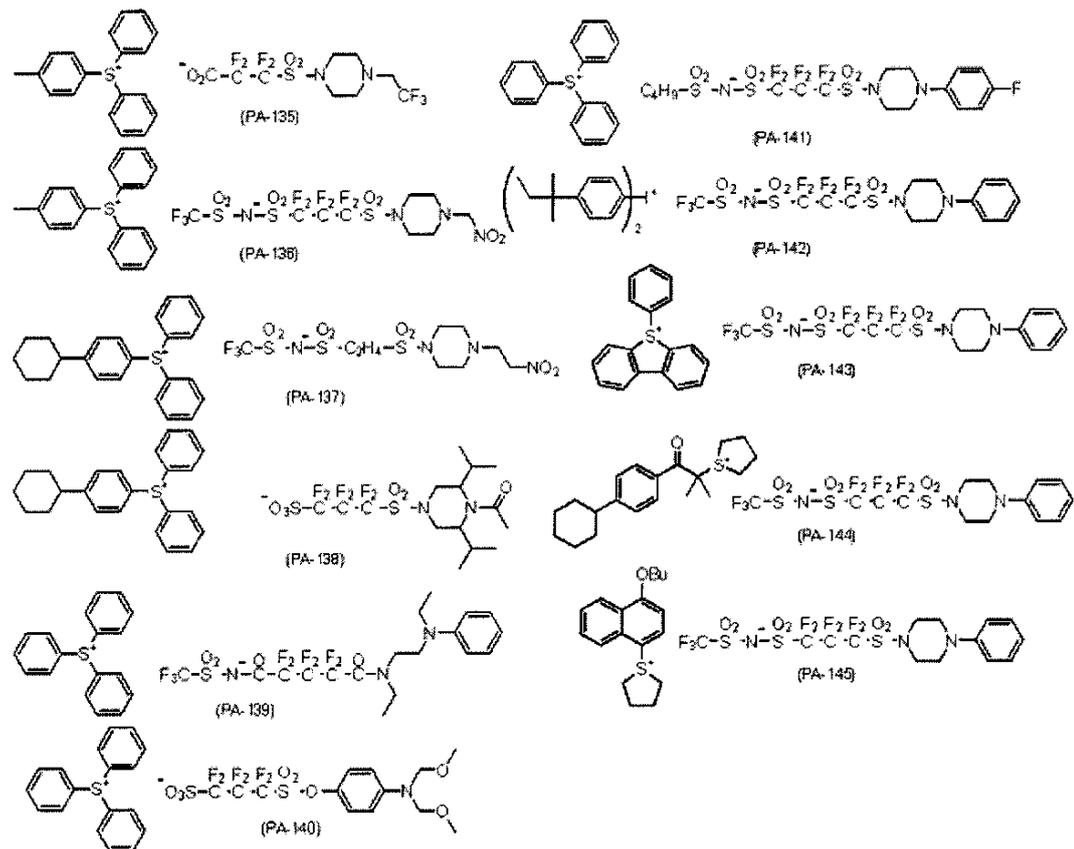


10

20

【0463】

【化70-7】



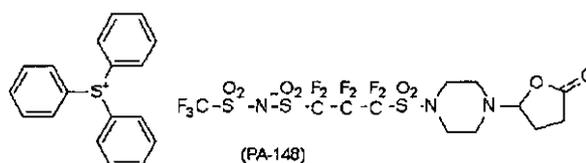
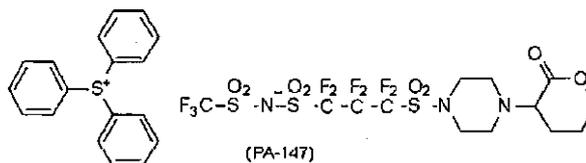
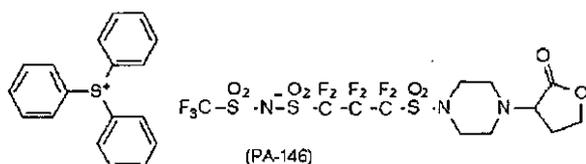
30

40

【0464】

50

【化70-8】



10

【0465】

これらの化合物は、一般的なスルホン酸エステル化反応あるいはスルホンアミド化反応を用いることで容易に合成できる。例えば、ビススルホニルハライド化合物の一方のスルホニルハライド部を選択的に一般式(PA-II)又は(PA-III)で表される部分構造を含むアミン、アルコールなどと反応させて、スルホンアミド結合、スルホン酸エステル結合を形成した後、もう一方のスルホニルハライド部分を加水分解する方法、あるいは環状スルホン酸無水物を一般式(PA-II)で表される部分構造を含むアミン、アルコールにより開環させる方法により得ることができる。一般式(PA-II)又は(PA-III)で表される部分構造を含むアミン、アルコールは、アミン、アルコールを塩基性下にて(R'O₂C)₂Oや(R'SO₂)₂O等の無水物、R'O₂CClやR'SO₂CCl等の酸クロリド化合物と反応させることにより合成できる(R'は、メチル基、n-オクチル基、トリフルオロメチル基等)。

20

【0466】

化合物(E)の合成は、特に、特開2006-330098号公報及び特開2011-100105号公報の合成例などに準ずることができる。

化合物(E)の分子量は、500~1000であることが好ましい。

30

【0467】

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

【0468】

[7] 界面活性剤

本発明の組成物は、更に界面活性剤を含有してもよい。含有する場合、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が好ましい。

これらに該当する界面活性剤としては、大日本インキ化学工業(株)製のメガファックF176、メガファックR08、OMNOVA社製のPF656、PF6320、トロイケミカル(株)製のトロイゾルS-366、住友スリーエム(株)製のフロラードFC430、信越化学工業(株)製のポリシロキサンポリマーKP-341などが挙げられる。

40

【0469】

また、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。より具体的には、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アルキルアリールエーテル類などが挙げられる。

50

その他、公知の界面活性剤が適宜使用可能である。使用可能な界面活性剤としては、例えば、米国特許出願公開第2008/0248425A1号明細書の[0273]以降に記載の界面活性剤が挙げられる。

【0470】

界面活性剤は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は界面活性剤を含有していても含有していなくてもよいが、含有する場合、界面活性剤の使用量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分量(溶剤を除く全量)に対して、好ましくは0~2質量%、更に好ましくは0.0001~2質量%、特に好ましくは0.0005~1質量%である。

【0471】

一方、界面活性剤の添加量を10ppm以下、或いは含有しないことも好ましい。これにより疎水性樹脂の表面偏在性が上がり、それにより、レジスト膜表面をより疎水的にすることができ、液浸露光時の水追随性を向上させることができる。

【0472】

[8] 溶剤

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する際に使用できる溶剤としては、各成分を溶解するものである限り特に限定されないが、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなど)、アルキレングリコールモノアルキルエーテル(プロピレングリコールモノメチルエーテルなど)、乳酸アルキルエステル(乳酸エチル、乳酸メチルなど)、環状ラクトン(γ-ブチロラクトンなど、好ましくは炭素数4~10)、鎖状又は環状のケトン(2-ヘプタノン、シクロヘキサノンなど、好ましくは炭素数4~10)、アルキレンカーボネート(エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど)、カルボン酸アルキル(酢酸ブチルなどの酢酸アルキルが好ましい)、アルコキシ酢酸アルキル(エトキシプロピオン酸エチル)などが挙げられる。

【0473】

その他使用可能な溶媒として、例えば、米国特許出願公開第2008/0248425A1号明細書の[0244]以降に記載されている溶剤などが挙げられる。

上記のうち、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート及びアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。

【0474】

これら溶媒は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。2種以上を混合する場合、水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤とを混合することが好ましい。水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤との質量比は、1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、更に好ましくは20/80~60/40である。水酸基を有する溶剤としてはアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好ましく、水酸基を有しない溶剤としてはアルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートが好ましい。

【0475】

[9] その他成分

本発明の組成物は、上記に説明した成分以外にも、カルボン酸オニウム塩、Proceeding of SPIE, 2724, 355(1996)等に記載の分子量3000以下の溶解阻止化合物、酸増殖剤、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤などを適宜含有することができる。

【0476】

[パターン形成方法]

本発明のパターン形成方法は、レジスト膜を、露光、現像する工程を含んでいる。

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

【0477】

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

【0478】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分濃度は、一般的には1～10質量%、より好ましくは1～8.0質量%、更に好ましくは1.0～6.0質量%である。

10

【0479】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記の成分を溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、支持体に塗布して用いる。フィルターとしては、ポアサイズ0.1ミクロン以下、より好ましくは0.05ミクロン以下、更に好ましくは0.03ミクロン以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。なお、フィルターは、複数種類を直列又は並列に接続して用いてもよい。また、組成物を複数回濾過してもよい。さらに、フィルター濾過の前後で、組成物に対して脱気処理などを行ってもよい。

【0480】

本発明の組成物は、集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上にスピナー等の適当な塗布方法により塗布することができる。その後乾燥し、感光性のレジスト膜を形成することができる。

20

当該レジスト膜に、所定のマスクを通して活性光線又は放射線を照射し、好ましくはベーク（加熱）を行い、現像、リンスする。これにより良好なパターンを得ることができる。なお、電子ビームの照射では、マスクを介さない描画（直描）が一般的である。

【0481】

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

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

30

【0482】

加熱温度はPB、PEB共に70～140で行うことが好ましく、80～135で行うことがより好ましい。

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

【0483】

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

ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターンプロファイルが改善する。

【0484】

40

活性光線又は放射線としては特に限定されないが、例えばKrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、EUV光（13nm）、電子線等であり、ArFエキシマレーザー、EUV光、電子線が好ましい。

【0485】

現像工程におけるアルカリ現像液としては、通常、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）に代表される4級アンモニウム塩が用いられるが、これ以外にも無機アルカリ、1～3級アミン、アルコールアミン、環状アミン等のアルカリ水溶液も使用可能である。更に、上記アルカリ現像液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加してもよい。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。

50

アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。

【0486】

リンス液としては、純水が好ましく、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0487】

なお、感光性のレジスト膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。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。また、有機反射防止膜として、プリュー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。

10

【0488】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物からなるレジスト膜に対しては、活性光線又は放射線の照射時に膜とレンズの間に空気よりも屈折率の高い液体（液浸媒体）を満たして露光（液浸露光）を行ってもよい。これにより解像性を高めることができる。用いる液浸媒体としては空気よりも屈折率の高い液体であればいずれのものでも用いることができるが好ましくは純水である。

【0489】

液浸露光する際に使用する液浸液について、以下に説明する。

液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつレジスト膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう、屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源がArFエキシマレーザー（波長；193nm）である場合には、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。また、更に屈折率を向上させるといって屈折率1.5以上の媒体を用いることもできる。この媒体は、水溶液でもよく有機溶剤でもよい。

20

【0490】

液浸液として水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させるために、ウェハ上のレジスト膜を溶解させず、且つレンズ素子の下面の光学コートに対する影響が無視できる添加剤（液体）を僅かな割合で添加しても良い。その添加剤としては水とほぼ等しい屈折率を有する脂肪族系のアルコールが好ましく、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。水とほぼ等しい屈折率を有するアルコールを添加することにより、水中のアルコール成分が蒸発して含有濃度が変化しても、液体全体としての屈折率変化を極めて小さくできるといった利点を得られる。一方で、193nm光に対して不透明な物質や屈折率が水と大きく異なる不純物が混入した場合、レジスト膜上に投影される光学像の歪みを招くため、使用する水としては、蒸留水が好ましい。更にイオン交換フィルター等を通して濾過を行った純水を用いてもよい。

30

【0491】

水の電気抵抗は、18.3MQcm以上であることが望ましく、TOC（有機物濃度）は20ppb以下であることが望ましく、脱気処理をしていることが望ましい。また、液浸液の屈折率を高めることにより、リソグラフィ性能を高めることが可能である。このような観点から、屈折率を高めるような添加剤を水に加えたり、水の代わりに重水（D₂O）を用いてもよい。

40

【0492】

本発明の組成物からなる膜を、液浸媒体を介して露光する場合には、必要に応じて更に疎水性樹脂（HR）を添加することができることについては前述の通りである。

【0493】

本発明の組成物による膜と液浸液との間には、膜を直接、液浸液に接触させないために、液浸液難溶性膜（以下、「トップコート」ともいう）を設けてもよい。トップコートに必要な機能としては、レジスト上層部への塗布適性、放射線、特に193nmに対する透

50

明性、液浸液難溶性である。トップコートは、レジストと混合せず、更にレジスト上層に均一に塗布できることが好ましい。

【0494】

トップコートは、193nm透明性という観点からは、芳香族を豊富に含有しないポリマーが好ましく、具体的には、炭化水素ポリマー、アクリル酸エステルポリマー、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、シリコン含有ポリマー、フッ素含有ポリマーなどが挙げられる。前述の疎水性樹脂(HR)はトップコートとしても好適なものである。トップコートから液浸液へ不純物が溶出すると光学レンズを汚染するという観点からは、トップコートに含まれるポリマーの残留モノマー成分は少ない方が好ましい。

【0495】

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

【0496】

トップコートと液浸液との間には屈折率の差がない方が、解像力が向上する。ArFエキシマレーザー(波長:193nm)において、液浸液として水を用いる場合には、ArF液浸露光用トップコートは、液浸液の屈折率に近いことが好ましい。屈折率を液浸液に近くするという観点からは、トップコート中にフッ素原子を有することが好ましい。また、透明性・屈折率の観点から薄膜の方が好ましい。

【0497】

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

【0498】

また、本発明は、上記した本発明のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法、及び、この製造方法により製造された電子デバイスにも関する。本発明の電子デバイスは、電気電子機器(家電、OA・メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等)に、好適に、搭載されるものである。

【実施例】

【0499】

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

【0500】

(酸分解性樹脂)

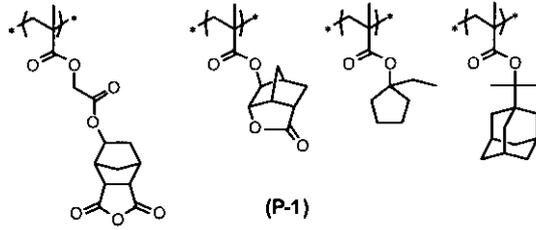
下記樹脂(P-1)~(P-9)及び(PA-1)~(PA-2)を、以下に示すようにして合成した。

10

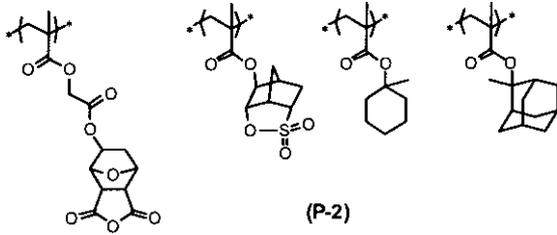
20

30

【化71-1】

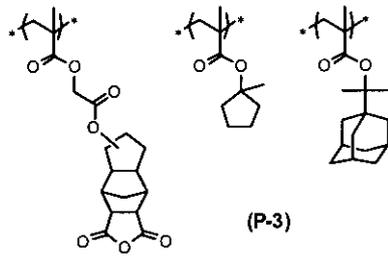


(P-1)



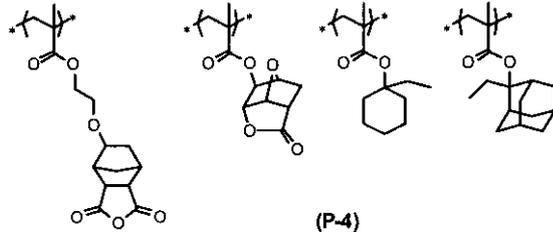
(P-2)

10



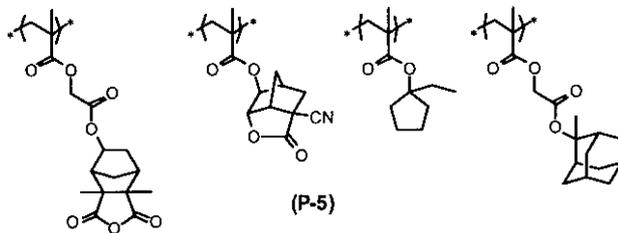
(P-3)

20



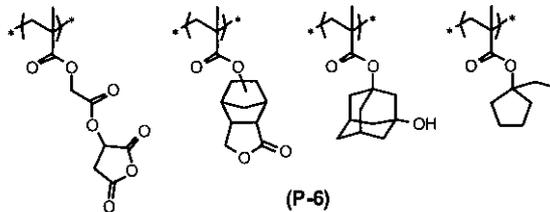
(P-4)

30



(P-5)

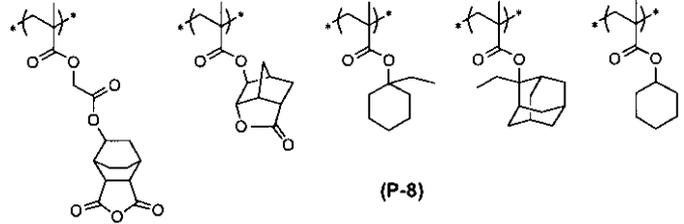
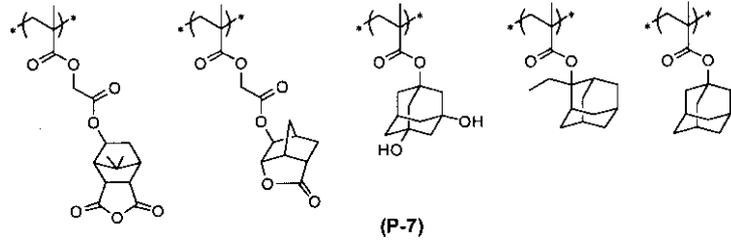
40



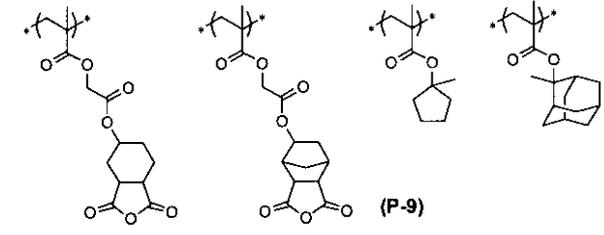
(P-6)

【0501】

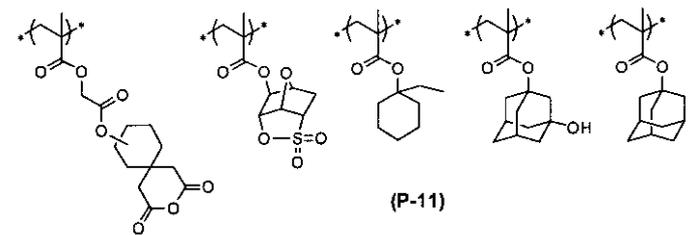
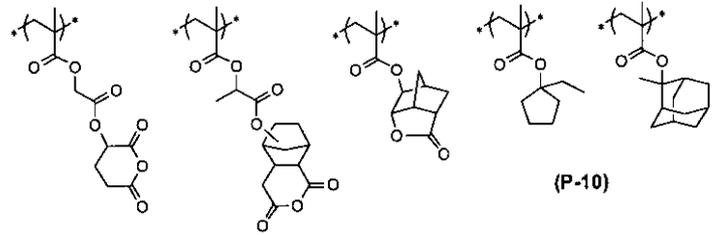
【化 7 1 - 2】



10



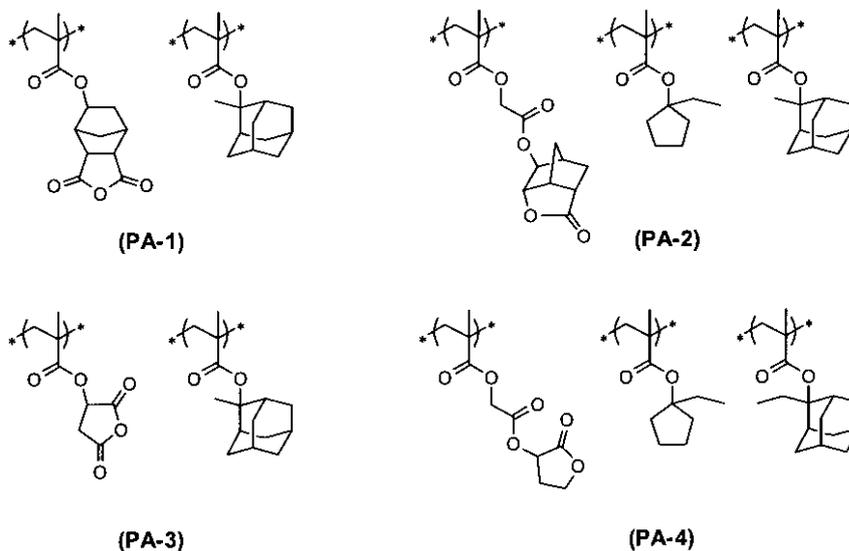
20



30

【 0 5 0 2】

【化 7 1 - 3】



10

【 0 5 0 3】

下記表 2 に、樹脂 (P - 1) ~ (P - 11) 及び (PA - 1) ~ (PA - 4) における重量平均分子量 M_w 、分散度 M_w / M_n 、及び各繰り返し単位の組成比 (モル比) を纏める。なお、表 2 における組成比の数字の位置関係は、上記構造式で示した各樹脂における各繰り返し単位の位置関係に対応する。

20

【表 2】

表 2

樹脂	組成比 (mol比)					M_w	M_w/M_n
P-1	20	30	30	20		8400	1.57
P-2	30	10	40	20		7500	1.54
P-3	50	25	25			9200	1.55
P-4	20	25	35	20		11200	1.68
P-5	15	35	40	10		6200	1.51
P-6	10	30	10	40		13000	1.71
P-7	25	20	5	40	10	8100	1.59
P-8	35	10	20	25	10	7300	1.55
P-9	25	25	30	20		12100	1.69
P-10	20	20	10	20	30	8900	1.51
P-11	20	20	40	10	10	7200	1.68
PA-1	50	50				8800	1.55
PA-2	50	25	25			7800	1.52
PA-3	50	50				8000	1.53
PA-4	50	20	30			9300	1.61

30

【 0 5 0 4】

〔酸分解性樹脂の合成例〕

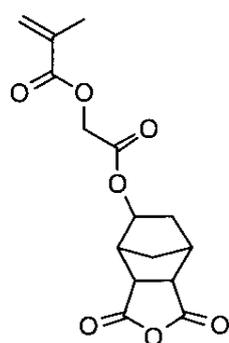
窒素気流下、シクロヘキサノン 4.2 g を 3 つ口フラスコに入れ、これを 85 に加熱した。このようにして、溶剤 1 を得た。次に、下記 monomer - 1 (1.85 g)、monomer - 2 (2.00 g)、monomer - 3 (1.64 g) 及び monomer - 4 (1.57 g) を、シクロヘキサノン (17.0 g) に溶解させ、モノマー溶液を調製した。更に、重合開始剤 V - 601 (和光純薬工業製) を、モノマーの合計量に対し 6.5 mol % を加え、溶解させた溶液を、上記溶剤 1 に対して 6 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に 85 で 2 時間反応させた。反応液を放冷後、ヘプタン 173 g / 酢酸エチル 74 g の混合溶媒に滴下し、析出した粉体をろ取及び乾燥して、5.0 g の樹脂 (P - 1) を得た。得られた樹脂 (P - 1) の重量平均分子量は 8400 であり、分散度

40

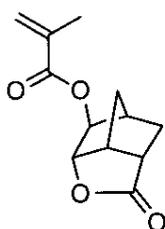
50

(M_w / M_n) は 1.57 であり、 ^{13}C -NMR により測定した組成比は 20 / 30 / 30 / 20 であった。

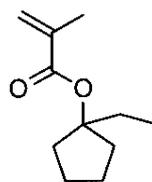
【化 7 2】



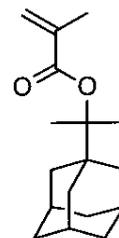
monomer-1



monomer-2



monomer-3



monomer-4

10

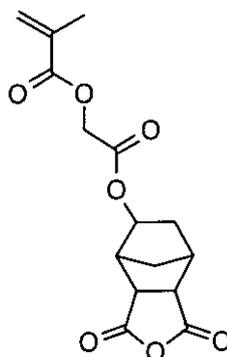
【0505】

樹脂 (P-1) と同様にして、樹脂 (P-2) ~ (P-11) 及び (PA-1) ~ (PA-4) を合成した。これら樹脂の重量平均分子量、分散度 (M_w / M_n) 及び組成比は、上記の表 2 の通りであった。

【0506】

[monomer-1 の合成例]

【化 7 3】



monomer-1

30

【0507】

無水 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸 (65.66 g、0.4 mol)、クロロ酢酸 (75.60 g、0.8 mol) を三口フラスコに入れ、80 で加熱溶解して均一な溶液にした。これにトリフルオロスルホン酸 (3.5 ml、40 mmol) を滴下し、100 で 3 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を 50 まで冷却した後、トルエン 500 ml を加え、25 まで冷却した。この溶液を、炭酸水素ナトリウム 40 g、蒸留水 320 ml、飽和食塩水 160 ml の溶液に攪拌しながら加え、分液精製を行った。その後、飽和食塩水 480 ml で有機層を洗浄した後、溶媒を減圧留去し、オイル状の化合物を 80 g 得た。

40

【0508】

得られたオイルを三口フラスコに入れ、ジメチルアセトアミド 550 ml を加えた後、メタクリル酸 (34.61 g、0.402 mol)、炭酸水素ナトリウム (33.77 g、0.402 mol)、ヨウ化カリウム (12.82 g、0.077 mol) を加え、60 で 4 時間攪拌した。トルエン 1.5 L を加えて 25 まで冷却した後、pH = 3 になるまで 1 規定塩酸を加え、分液操作を行った。有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄した後、溶媒を減圧留去し、オイル状の化合物を 50 g 得た。

50

【0509】

得られたオイルをカラム精製（ヘキサン／酢酸エチル＝2／1）し、得られたオイルを酢酸エチル／ヘプタンで晶析し、monomer-1を26.4g得た（白色結晶）。

【0510】

$^1\text{H-NMR}$ （400MHz in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ）：（ppm）＝1.17 - 2.31（m, 7H）, 2.70 - 3.44（m, 4H）, 4.58 - 5.18（m, 3H）, 6.22（s, 1H）, 7.27（s, 1H）。

【0511】

（酸発生剤）

酸発生剤としては先に挙げた酸発生剤 z 1 ~ z 110 から適宜選択して用いた。

10

【0512】

（疎水性樹脂）

疎水性樹脂としては、先に挙げた疎水性樹脂（B - 1）～（B - 55）から適宜選択して用いた。

【0513】

（塩基性化合物）

DIA：2, 6 - ジイソプロピルアニリン

TMEA：トリス（メトキシエトキシエチル）アミン

PEA：N - フェニルジエタノールアミン

TOA：トリオクチルアミン

PBI：2 - フェニルベンゾイミダゾール

DHA：N, N - ジヘキシルアニリン

20

（低分子化合物）

低分子化合物としては、先に挙げた低分子化合物（D - 52）および（D - 13）を選択して使用した。

【0514】

（界面活性剤）

W - 1：メガファック F 176（大日本インキ化学工業（株）製；フッ素系）

W - 2：メガファック R 08（大日本インキ化学工業（株）製；フッ素及びシリコン系）

30

W - 3：トロイゾル S - 366（トロイケミカル（株）製；フッ素系）

W - 4：PF 656（OMNOVA社製；フッ素系）

W - 5：PF 6320（OMNOVA社製；フッ素系）

（溶剤）

S 1 - 1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA；1 - メトキシ - 2 - アセトキシプロパン）

S 1 - 2：シクロヘキサノン

S 2 - 1：プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME；1 - メトキシ - 2 - プロパノール）

S 2 - 2：プロピレンカーボネート

S 2 - 3：ε - ブチロラクトン

40

〔露光条件：ArF液浸露光〕

<感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の調製>

下記表3に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度4質量%の溶液を調製し、これを0.1μmのポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過して感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（ポジ型感光性樹脂組成物）を調製した。調製したポジ型感光性樹脂組成物を下記の方法で評価し、結果を表3に示した。

【0515】

<画像性能試験>

シリコンウエハ（12インチ口径）上に有機反射防止膜ARC29SR（日産化学社製

50

)を塗布し、205 で、60秒間ベークを行い、膜厚98nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型感光性樹脂組成物を塗布し、120 で、60秒間ベークを行い、膜厚100nmの感光性膜(レジスト膜)を形成した。得られたウエハをArFエキシマレーザー液浸スキャナー(ASML社製XT1700i、NA1.20、C-Quad、アウターシグマ0.981、インナーシグマ0.895、XY偏向)を用い、線幅75nmの1:1ラインアンドスペースパターンの6%ハーフトーンマスクを通して露光した。液浸液としては超純水を使用した。その後120 で、60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液(2.38質量%)で30秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥してレジストパターンを得た。

【0516】

<パターン倒れ>

線幅45nmのラインアンドスペース(1:1)のマスクパターンを再現する露光量を最適露光量とし、最適露光量からさらに露光量を増大させて形成されるラインパターンの線幅を細らせた際に、パターンが倒れずに解像する線幅(nm)をもって定義した。値が小さいほど、より微細なパターンが倒れずに解像することを表し、パターン倒れが発生しにくいことを示す。

【0517】

<ラインエッジラフネス(LER)>

ラインエッジラフネス(nm)の測定は測長走査型電子顕微鏡(SEM)を使用して線幅45nmのラインアンドスペース1/1のパターンを観察し、ラインパターンの長手方向のエッジ5 μ mの範囲について、エッジのあるべき基準線からの距離を測長SEM((株)日立製作所S-9380)により50ポイント測定し、標準偏差を求め、3 を算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【0518】

<保存安定性>

5、25、40 および60 で、30日間経時させたレジストと、0 で30日間経時させたレジスト(基準レジスト)との線幅差にて評価した。具体的には、まず、0 で30日間経時させたレジストについて、線幅45nm(ライン/スペース=1/1)のマスクパターンを再現する露光量 E_1 を求めた。次いで、加温して30日間経時させた4種のレジスト膜に E_1 分の露光を行った。得られたパターンの線幅を走査型電子顕微鏡((株)日立製作所S-9380)にて測定し、基準レジストで得られた線幅(45nm)に対するパターン線幅の変動値を求めた。得られた4点のデータに基づき、X軸に経時温度(絶対温度)の逆数、Y軸に1年あたりの線幅変動値(即ち、30日経時の線幅変動値を12倍したもの)を片対数グラフにプロットし、直線で近似した。こうして得られた直線の経時温度25 に対応するY座標の値を読み取った。この値を、25 で1年間静置した場合の線幅変動値とし、1年間経時後の線幅変動値が1nm以下であれば、1~2nmであれば、2nmより大きければxとした。

10

20

30

【表 3 - 1】

実施例	樹脂(A) (2g)	疎水性樹脂(B) (mg)	酸発生剤 (mg)	塩基性化合物/ 低分子化合物(D) (mg)	界面活性剤 (mg)	有機溶剤 (質量比)	パターン倒れ (nm)	LER (nm)	保存安定性
1	P-1	B-2 (40)	z71 (600)	TMEA (10)	W-4 (2)	S1-1/S2-1 (8/2)	36	5.9	○
2	P-2	B-3 (40)	z45 (500)	D-52 (6)	W-1 (3)	S1-1/S2-1 (6/4)	35	6.1	○
3	P-3	B-14 (70)	z39 (800)	TOA (6)	W-4 (2)	S1-1/S1-2 (9/1)	32	5.9	○
4	P-4	B-21 (80)	z71 (500)	DIA (10)	-	S1-1/S2-3 (9/1)	36	6.0	○
5	P-5	B-32 (60)	z45 (700)	PEA (5)	W-2 (2)	S1-1/S2-2 (9/1)	35	6.1	○
6	P-6	B-39 (40)	z81 (500)	DHA (14)	W-4 (2)	S1-2/S2-1 (6/4)	36	6.0	△
7	P-7	B-39 (40)	z111 (500)	D-13 (6)	W-3 (2)	S1-2/S1-3/ S2-3(8/1/1)	35	6.1	○
8	P-8	B-39 (40)	z112 (500)	DIA (10)	W-4 (2)	S1-1	34	5.8	○
9	P-9	B-42 (50)	z29/z39 (400/200)	PBI (8)	W-5 (1.5)	S1-1	33	5.8	○
10	P-10	B-50 (80)	z71 (600)	DIA (7)	W-1/W-3 (1/1)	S1-2/S2-3 (9/1)	33	6.0	△
11	P-11	B-55 (30)	z45 (600)	TMEA (12)	W-3 (2)	S1-1/S2-1 (8/2)	32	6.1	○
12	P-1/P-3 (1g/1g)	B-21 (30)	z45 (600)	DHA (10)	W-2 (3)	S1-1/S2-1 (8/2)	33	5.9	○
13	P-1	B-1/B-3 (40/5)	z45 (600)	DIA (5)	W-5 (2)	S1-1/S2-1 (8/2)	35	6.0	○

表3

【 0 5 1 9 】

10

20

30

40

【表 3 - 2】

表3(つづき)

比較例	樹脂(A) (2g)	疎水性樹脂(B) (mg)	酸発生剤 (mg)	塩基性化合物 (mg)	界面活性剤 (mg)	有機溶剤 (質量比)	パターン倒れ (nm)	LER (nm)	保存安定性
1	PA-1	B-2 (40)	z45 (500)	TMEA (8)	W-4 (2)	S1-1	40	6.5	○
2	PA-2	B-3 (40)	z45 (500)	TMEA (8)	W-1 (2)	S1-1/S2-1 (8/2)	44	6.9	○
3	PA-3	B-3 (40)	z45 (500)	TMEA (8)	W-1 (2)	S1-1/S2-1 (8/2)	41	6.6	△
4	PA-4	B-3 (40)	z45 (500)	TMEA (8)	W-1 (2)	S1-1/S2-1 (8/2)	42	6.8	○

10

20

30

40

【0520】

上記表3より、実施例で使用した各組成物は、パターン倒れ及びLERで良好な結果を示している。また、環状酸無水物構造が複環構造を有する場合は、単環構造の場合(P-6、P-10)よりも保存安定性に優れることを示している。

フロントページの続き

- (74)代理人 100095441
弁理士 白根 俊郎
- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100103034
弁理士 野河 信久
- (74)代理人 100119976
弁理士 幸長 保次郎
- (74)代理人 100153051
弁理士 河野 直樹
- (74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
- (74)代理人 100158805
弁理士 井関 守三
- (74)代理人 100124394
弁理士 佐藤 立志
- (74)代理人 100112807
弁理士 岡田 貴志
- (74)代理人 100111073
弁理士 堀内 美保子
- (74)代理人 100134290
弁理士 竹内 将訓
- (72)発明者 片岡 祥平
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 渋谷 明規
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 伊藤 純一
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 松田 知樹
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 福原 敏明
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 丹呉 直紘
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 岩戸 薫
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 吉留 正洋
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 杉山 真一
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 徳川 葉子
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フィルム株式会社内

審査官 倉本 勝利

- (56)参考文献 特開2000-267287(JP,A)
特開2011-191753(JP,A)
特開2011-186091(JP,A)

特開2011-081046(JP,A)
特開2004-051995(JP,A)
特開2000-212221(JP,A)
特開2001-022073(JP,A)
特開2009-256275(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F7/00; G03F7/004-7/18; 7/26-7/42