

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5407866号  
(P5407866)

(45) 発行日 平成26年2月5日(2014.2.5)

(24) 登録日 平成25年11月15日(2013.11.15)

|               |           |             |
|---------------|-----------|-------------|
| (51) Int. Cl. |           | F I         |
| CO8L 25/18    | (2006.01) | CO8L 25/18  |
| CO8L 33/06    | (2006.01) | CO8L 33/06  |
| CO8K 5/42     | (2006.01) | CO8K 5/42   |
| CO7C 309/19   | (2006.01) | CO7C 309/19 |
| CO7C 381/12   | (2006.01) | CO7C 381/12 |

請求項の数 3 (全 56 頁) 最終頁に続く

|               |                              |           |                 |
|---------------|------------------------------|-----------|-----------------|
| (21) 出願番号     | 特願2009-538082 (P2009-538082) | (73) 特許権者 | 000004178       |
| (86) (22) 出願日 | 平成20年10月14日(2008.10.14)      |           | J S R株式会社       |
| (86) 国際出願番号   | PCT/JP2008/068533            |           | 東京都港区東新橋一丁目9番2号 |
| (87) 国際公開番号   | W02009/051088                | (74) 代理人  | 100088616       |
| (87) 国際公開日    | 平成21年4月23日(2009.4.23)        |           | 弁理士 渡邊 一平       |
| 審査請求日         | 平成23年8月22日(2011.8.22)        | (74) 代理人  | 100089347       |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2007-267700 (P2007-267700) |           | 弁理士 木川 幸治       |
| (32) 優先日      | 平成19年10月15日(2007.10.15)      | (74) 代理人  | 100135987       |
| (33) 優先権主張国   | 日本国(JP)                      |           | 弁理士 菅野 重慶       |
|               |                              | (74) 代理人  | 100154379       |
|               |                              |           | 弁理士 佐藤 博幸       |
|               |                              | (74) 代理人  | 100154829       |
|               |                              |           | 弁理士 小池 成        |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホン化合物、スルホン酸塩および感放射線性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(2)で表される化合物および酸解離性基を有する樹脂を含む感放射線性樹脂組成物であって、

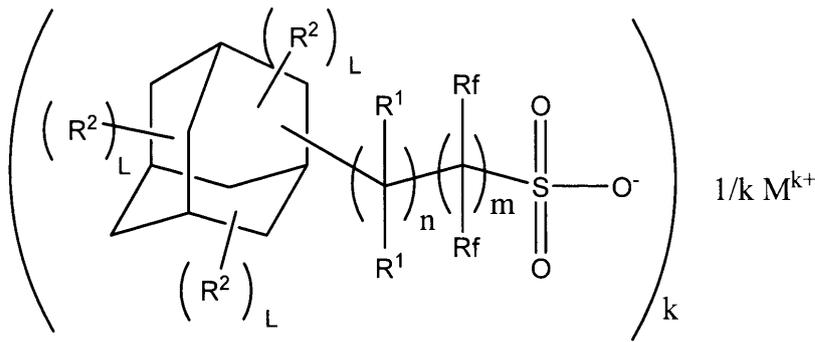
前記酸解離性基を有する樹脂が、

[I] 下記一般式(10)で表される繰り返し単位中のフェノール性水酸基を酸解離性基で保護した繰り返し単位を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、並びに

[II] 下記一般式(13)で表される繰り返し単位を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、

からなる群より選択される少なくとも一種である感放射線性樹脂組成物。

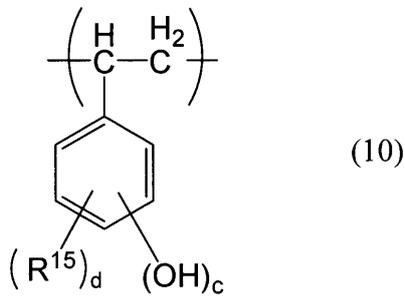
## 【化1】



(2)

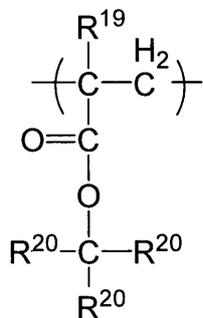
(一般式(2)中、 $R^1$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1~8の炭化水素基を示し、 $R^2$ は置換または非置換の炭素数1~8の炭化水素基を示し、 $R_f$ はフッ素原子または炭素数1~4のパーフルオロアルキル基を示す。Lは0~4の整数、nは1、mは1を示す。 $M^{k+}$ はk価の陽イオンを示し、kは1を示す。)

## 【化2】



(一般式(10)において、 $R^{15}$ は水素原子または1価の有機基を示し、複数存在する $R^{15}$ は相互に同一でも異なってもよく、cおよびdはそれぞれ1~3の整数である。)

## 【化3】



(13)

(一般式(13)において、 $R^{19}$ は水素原子またはメチル基を示し、各 $R^{20}$ は相互に独立に炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、かつ $R^{20}$ の少なくとも1つが該脂環式炭化水素基であるか、あるいは何れか2つの $R^{20}$ が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に

50

炭素数 4 ~ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基を形成し、残りの  $R^{20}$  が炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基を示す。

)

【請求項 2】

前記酸解離性基を有する樹脂が、

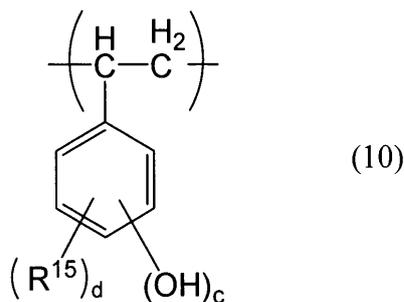
[ i ] 下記一般式 ( 10 ) で表される繰り返し単位と該一般式 ( 10 ) で表される繰り返し単位中のフェノール性水酸基を酸解離性基で保護した繰り返し単位とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、並びに、

[ ii ] 下記一般式 ( 11 ) で表される繰り返し単位および / または下記一般式 ( 12 ) で表される繰り返し単位と、下記一般式 ( 13 ) で表される繰り返し単位とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂、

10

からなる群より選択される少なくとも一種である請求項 1 に記載の感放射線性樹脂組成物。

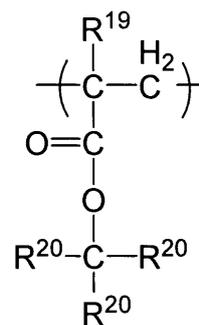
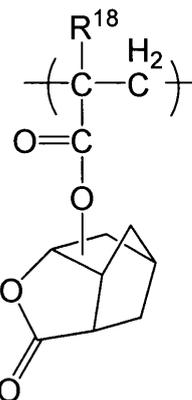
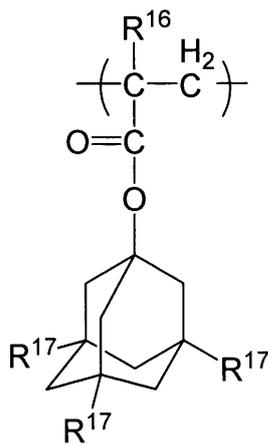
【化 4】



20

(一般式 ( 10 ) において、 $R^{15}$  は水素原子または 1 価の有機基を示し、複数存在する  $R^{15}$  は相互に同一でも異なってもよく、 $c$  および  $d$  はそれぞれ 1 ~ 3 の整数である。)

【化 5】



30

40

(一般式 ( 11 )、一般式 ( 12 ) および一般式 ( 13 ) において、 $R^{16}$ 、 $R^{18}$  および  $R^{19}$  は相互に独立に水素原子またはメチル基を示し、一般式 ( 11 ) において、各  $R^{17}$  は相互に独立に水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基または  $-COOR^{21}$  (但し、 $R^{21}$  は水素原子、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基を示す。)を示し、一般式 ( 13 ) において、各  $R^{20}$  は相互に独立に炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基または炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、かつ  $R^{20}$  の少なくとも 1 つが該脂環式炭化水素基であるか、あるいは何れか 2 つの  $R^{20}$  が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数 4 ~ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基を形成し、残りの  $R^{20}$  が炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基を示す。

50

)

## 【請求項3】

前記一般式(2)におけるk値の陽イオンがスルホニウムカチオンまたはヨードニウムカチオンである請求項1または2に記載の感放射線性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、酸発生剤および感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、特に、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F2エキシマレーザーあるいはEUV(極紫外線)等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用し、空気下、窒素下あるいは真空中でのドライ露光もしくは、レンズとフォトリソ膜との間に、露光波長における屈折率が空気よりも高い液浸露光用液体を介して放射線照射する液浸露光を含む微細加工に有用な化学増幅型レジストとして使用されるポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物の感放射線性酸発生剤として好適な酸発生剤並びに当該酸発生剤を含有するポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.20μm以下のレベルでの微細加工が可能なりソグラフィプロセスが必要とされている。しかし、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルでの微細加工が極めて困難であると言われている。

20

## 【0003】

そこで、0.20μm以下のレベルにおける微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトルやエキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち特に、KrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)、F2エキシマレーザー(波長157nm)、EUV(波長13nm等)、電子線等を用いる技術が注目されている。

30

## 【0004】

前記短波長の放射線に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射(以下、「露光」という。)により酸を発生する感放射線性酸発生剤との間の化学増幅効果を利用した組成物(以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という。)が数多く提案されている。

## 【0005】

化学増幅型感放射線性組成物としては、例えば特許文献1に、カルボン酸のt-ブチルエステル基またはフェノールのt-ブチルカーボネート基を有する重合体と感放射線性酸発生剤とを含有する組成物が提案されている。この組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在するt-ブチルエステル基あるいはt-ブチルカーボネート基が解離して、該重合体がカルボキシル基やフェノール性水酸基からなる酸性基を形成し、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

40

## 【0006】

ところで、化学増幅型感放射線性組成物における感放射線性酸発生剤に求められる特性として、放射線に対する透明性に優れ、かつ酸発生における量子収率が高いこと、発生する酸が十分強いこと、発生する酸のレジスト被膜中での拡散距離(以下、「拡散長」という。)が適切であること、発生する酸と酸解離性基を有する樹脂との相容性が高いことなどが挙げられる。

## 【0007】

50

これらのうち、酸の強さ、拡散長および酸解離性基を有する樹脂との相容性に関しては、イオン性の感放射線性酸発生剤ではアニオン部分の構造が重要であり、また通常のスルホニル構造やスルホン酸エステル構造を有するノニオン性の感放射線性酸発生剤ではスルホニル部分の構造が重要となる。例えばトリフルオロメタンスルホニル構造やノナフルオロブタンスルホニル構造を有する感放射線性酸発生剤の場合、発生する酸は十分強い酸となり、フォトレジストとして十分な感度を得られるものの、酸の拡散長が長いことと、フッ素含有率が高いことによる酸解離性基を有する樹脂との相容性が悪いことなどにより、マスキリニアリティ・MEEF・LWRが悪化すると言う欠点がある。また、例えば10-カンファースルホニル構造のような大きな有機基に結合したスルホニル構造を有する感放射線性酸発生剤の場合は、発生する酸の炭素含有率は充分高く、酸解離性基を有する樹脂との相容性が良好であり、酸の拡散長も十分短いため、マスキリニアリティ・MEEF・LWRは良好であるが、酸の強度が十分ではないために、フォトレジストとしての感度が遅すぎるため実用的ではない。

10

【0008】

そこで、微細加工の分野では、適度な感度を有し、マスキリニアリティ・MEEF・LWR性能等のバランスに優れた、より優れた化学増幅型感放射線性組成物を与えうる感放射線性酸発生剤の開発が強く望まれている。

【特許文献1】特公平2-27660号公報

【発明の開示】

【0009】

20

本発明の課題は、活性放射線、例えば、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F2エキシマレーザーあるいはEUVに代表される遠紫外線や電子線等に対する透明性に優れ、これらの活性放射線に感応して、ないしは加熱により、酸性度が十分高い酸を発生でき、また該酸のレジスト被膜中での拡散長が適度に短く、炭素含有率が高く、マスキリニアリティ・MEEFに優れ、LWRが良好な化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤として極めて好適な新規酸発生剤、並びに当該酸発生剤を含有するポジ型およびネガ型の感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0010】

本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、以下に示す化合物等によって、上記課題を達成することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、以下に示す化合物等が提供される。

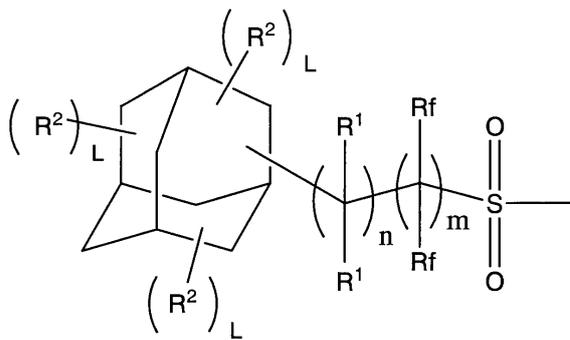
30

【0011】

[1] 下記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物。

【0012】

【化1】



(1)

40

【0013】

(一般式(1)中、R<sup>1</sup>はそれぞれ独立に水素原子または置換もしくは非置換の炭素数1

50

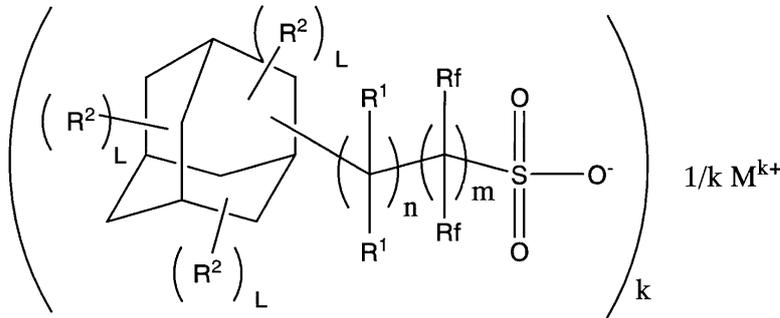
～ 8 の炭化水素基を示し、 $R^2$  は置換または非置換の炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基を示し、 $Rf$  はフッ素原子または炭素数 1 ～ 4 のパーフルオロアルキル基を示す。L は 0 ～ 4 の整数、n は 0 ～ 10 の整数、m は 1 ～ 4 の整数を示す。)

【 0 0 1 4 】

[ 2 ] 下記一般式 ( 2 ) で表される塩。

【 0 0 1 5 】

【 化 2 】



(2)

【 0 0 1 6 】

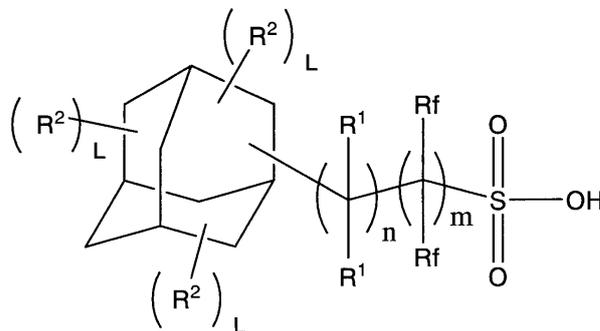
(一般式 ( 2 ) 中、 $R^1$  はそれぞれ独立に水素原子または置換もしくは非置換の炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基を示し、 $R^2$  は置換または非置換の炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基を示し、 $Rf$  はフッ素原子または炭素数 1 ～ 4 のパーフルオロアルキル基を示す。L は 0 ～ 4 の整数、n は 0 ～ 10 の整数、m は 1 ～ 4 の整数を示す。 $M^{k+}$  は k 価の陽イオンを示し、k は 1 ～ 4 の整数を示す。)

【 0 0 1 7 】

[ 3 ] 下記一般式 ( 3 ) で表される化合物。

【 0 0 1 8 】

【 化 3 】



(3)

【 0 0 1 9 】

(一般式 ( 3 ) 中、 $R^1$  はそれぞれ独立に水素原子または置換もしくは非置換の炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基を示し、 $R^2$  は置換または非置換の炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基を示し、 $Rf$  はフッ素原子または炭素数 1 ～ 4 のパーフルオロアルキル基を示す。L は 0 ～ 4 の整数、n は 0 ～ 10 の整数、m は 1 ～ 4 の整数を示す。)

【 0 0 2 0 】

[ 4 ] 陽イオンがスルホニウムカチオンまたはヨードニウムカチオンである上記 [ 2 ] に記載の塩。

【 0 0 2 1 】

〔 5 〕 上記〔 1 〕～〔 4 〕のいずれかに記載の化合物および酸解離性基を有する樹脂を含む感放射線性樹脂組成物。

【 0 0 2 2 】

本発明の化合物は、活性放射線、例えば、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F2エキシマレーザーあるいはEUVに代表される遠紫外線や電子線等に対する透明性に優れ、これらの活性放射線に感応して、ないしは加熱により、酸性度が十分高い酸を発生でき、また該酸のレジスト被膜中での拡散長が適度に短く、炭素含有率が高く、マスキリニアリティ・MEEFに優れ、LWRが良好な化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤として極めて好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 3 】

以下、本発明の実施の最良の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施の形態に対し適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に入ることが理解されるべきである。

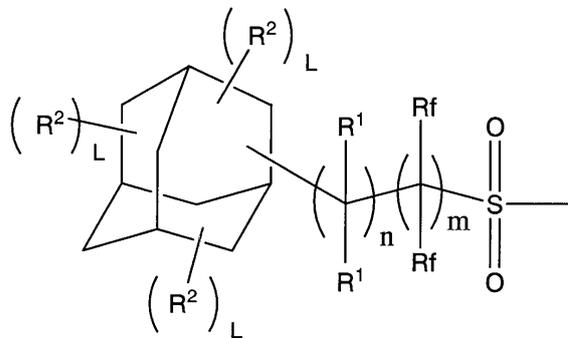
【 0 0 2 4 】

化合物：

本発明の化合物は、下記一般式(1)で表される部分構造を有する。

【 0 0 2 5 】

【化4】



(1)

【 0 0 2 6 】

(一般式(1)中、 $R^1$ はそれぞれ独立に水素原子または置換もしくは非置換の炭素数1～8の炭化水素基を示し、 $R^2$ は置換または非置換の炭素数1～8の炭化水素基を示し、 $R_f$ はフッ素原子または炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示す。 $L$ は0～4の整数、 $n$ は0～10の整数、 $m$ は1～4の整数を示す。)

【 0 0 2 7 】

本発明の化合物は、前記一般式(1)で表される構造を繰返し単位内に有する重合体としてもよい。前記重合体の繰返し単位として使用することができるモノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を少なくとも1個有し、かつ、上記一般式(1)で表される構造をその繰返し単位内に有する化合物が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

また、本発明の化合物は、上記一般式(1)で表される構造を有し、且つ繰返し単位を有さない化合物としてもよい。ここで、一般式(1)で表される構造を有し、且つ繰返し単位を有さない化合物とは、重合性繰返し単位を持たない化合物であり、ゲルパーミエーションクロマト法(GPC)ポリスチレン換算で、重量平均分子量が1,000以下のものをいう。樹脂との相容性が良いという観点から、一般式(1)で表される部分構造は炭

10

20

30

40

50

素含有率が高い方が好ましく、具体的には  $R^1$ 、 $R^2$  は水素原子が挙げられる。

【0029】

また、一般式(1)で表される構造を有してもよい化合物の具体例としては、トリハロメチル-s-トリアジン類、トリハロメチルオキサジアゾール類、ヘキサアリアルピイミダゾール類、有機過氧化物類、トリアリアルアルキルボレート類、エタノールアミン類、N-フェニルグリシン類、N-トリメチルシリルメチルアニリン類、2-アルキル-1-[4-(アルキルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロノン-1類、オキシムエーテル類、2-メルカプトベンズチアゾール類、2-メルカプトベンゾオキサゾール類、2-メルカプトベンズイミダゾール類、ジスルホン類、N-ヒドロキシイミド類、グリオキシム類、 $\alpha$ -ケトスルホン酸類、スルホン酸エステル類などが活性ラジカルや酸を発生しやすいという観点から好ましい。

10

【0030】

本発明の化合物(1)は、その構造(1)中のスルホニル基の $\alpha$ -位に強い含フッ素系電子吸引基を有するため、発生する酸の酸性度が高い。しかも炭素含有率が高いため、レジスト被膜中での拡散長も適度に短いという特性を有する。

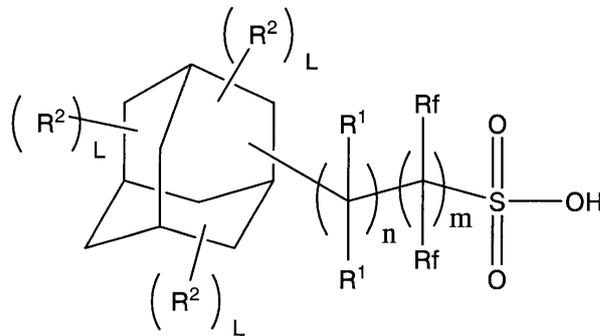
【0031】

また、本発明の化合物は、露光または加熱により、下記一般式(3)で表されるスルホン酸を発生する。

【0032】

【化5】

20



(3)

30

【0033】

(一般式(3)中、 $R^1$ はそれぞれ独立に水素原子または置換もしくは非置換の炭素数1~8の炭化水素基を示し、 $R^2$ は置換または非置換の炭素数1~8の炭化水素基を示し、 $R_f$ はフッ素原子または炭素数1~4のパーフルオロアルキル基を示す。 $L$ は0~4の整数、 $n$ は0~10の整数、 $m$ は1~4の整数を示す。)

【0034】

樹脂との相容性が良いという観点から、(1)で表される部分構造は炭素含有率が高い方が好ましく、具体的には  $R^1$ 、 $R^2$  は水素原子が挙げられる。

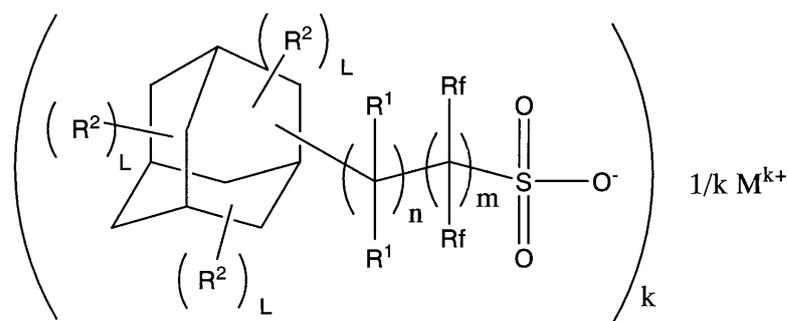
40

【0035】

前記一般式(1)で表される化合物のうち、好ましいイオン性化合物としては、例えば、下記一般式(2)で表されるスルホン酸塩を挙げることができる。

【0036】

## 【化6】



(2)

10

## 【0037】

(一般式(2)中、 $R^1$ はそれぞれ独立に水素原子または置換もしくは非置換の炭素数1~8の炭化水素基を示し、 $R^2$ は置換または非置換の炭素数1~8の炭化水素基を示し、 $R^f$ はフッ素原子または炭素数1~4のパーフルオロアルキル基を示す。 $L$ は0~4の整数、 $n$ は0~10の整数、 $m$ は1~4の整数を示す。 $M^{k+}$ は $k$ 価の陽イオンを示し、 $k$ は1~4の整数を示す。)

## 【0038】

一般式(2)において、 $k=1$ の場合の $M^+$ の1価のオニウムカチオンとしては、例えば、 $O$ 、 $S$ 、 $Se$ 、 $N$ 、 $P$ 、 $As$ 、 $Sb$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ 等のオニウムカチオンを挙げることができる。これらのオニウムカチオンのうち、スルホニウムカチオン、またはヨードニウムカチオンが好ましい。

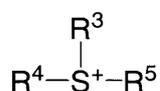
20

## 【0039】

一般式(2)において、 $M^+$ の1価のオニウムカチオンのうち、 $S$ のオニウムカチオンとしては、例えば、下記一般式(i)で表されるものを挙げることができ、また $I$ のオニウムカチオンとしては、例えば、下記一般式(ii)で表されるものを挙げることができる。

## 【0040】

## 【化7】



(i)

30

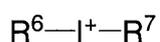
## 【0041】

(一般式(i)において、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換もしくは非置換の炭素数6~18のアリール基を示すか、または $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ のうちの何れか2つ以上が相互に結合して式中のイオウ原子と共に環を形成している。)

40

## 【0042】

## 【化8】



(ii)

## 【0043】

(一般式(ii)において、 $R^6$ および $R^7$ は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数

50

1 ~ 10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または置換もしくは非置換の炭素数6 ~ 18のアリール基を示すか、あるいはR<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>とが相互に結合して式中のヨウ素原子と共に環を形成している。)

【0044】

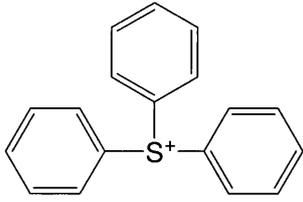
M<sup>+</sup>の1価のオニウムカチオン部位は、例えばAdvances in Polymer Science, Vol. 62, p. 1 - 48 (1984)に記載されている一般的な方法に準じて製造することができる。

【0045】

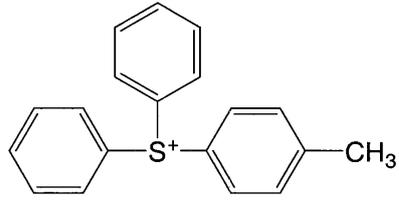
好ましい1価のオニウムカチオンとしては、例えば、下記式(i-1) ~ (i-64)のスルホニウムカチオン、下記式(ii-1) ~ (ii-39)のヨードニウムカチオン等を挙げることができる。

【0046】

【化9】

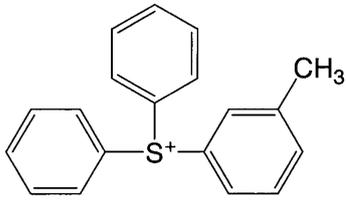


(i-1)

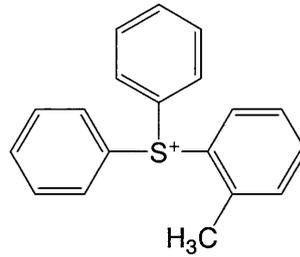


(i-2)

10

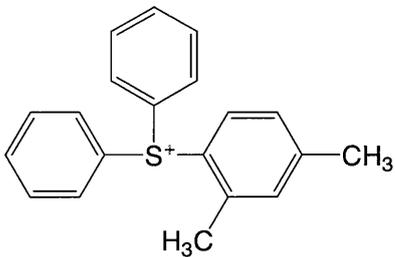


(i-3)

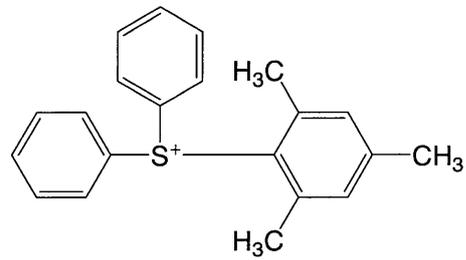


(i-4)

20

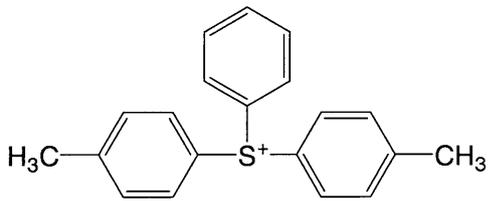


(i-5)

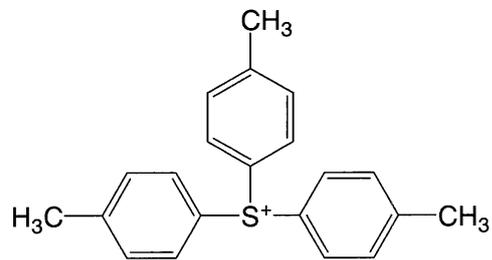


(i-6)

30



(i-7)

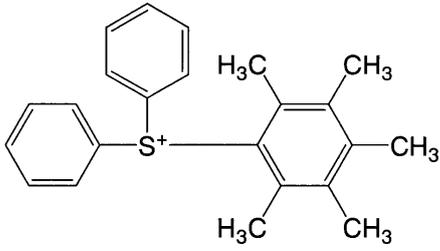


(i-8)

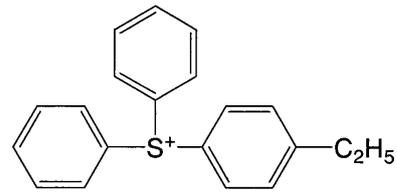
40

【0047】

【化 1 0】

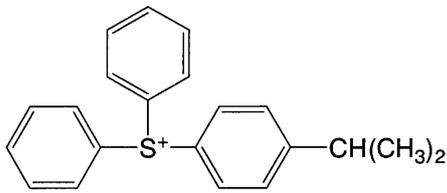


(i-9)

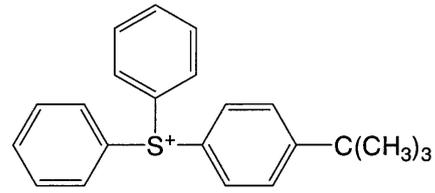


(i-10)

10

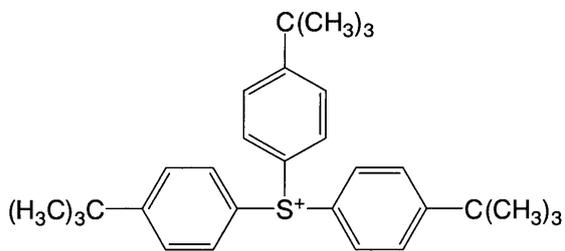


(i-11)

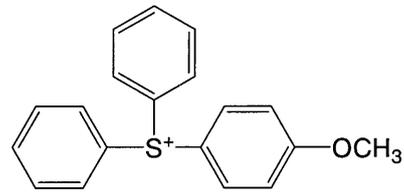


(i-12)

20

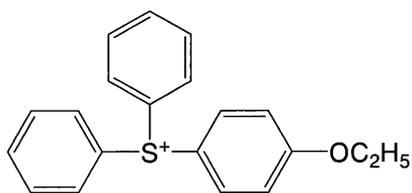


(i-13)

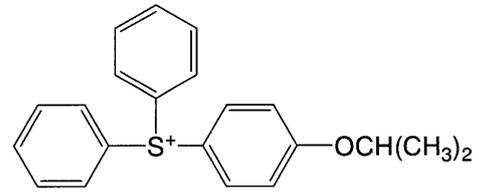


(i-14)

30



(i-15)

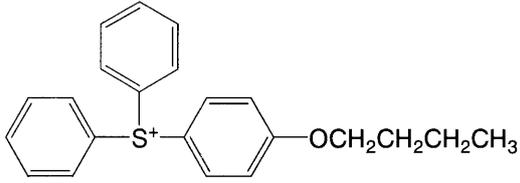


(i-16)

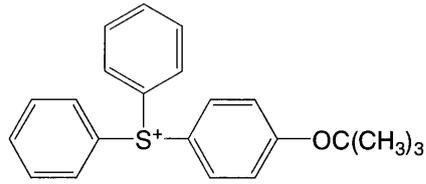
【 0 0 4 8】

40

## 【化 1 1】

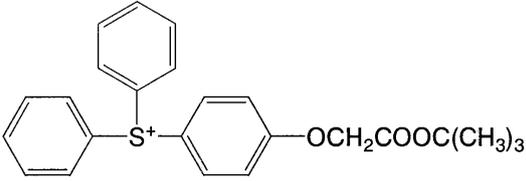


(i-17)

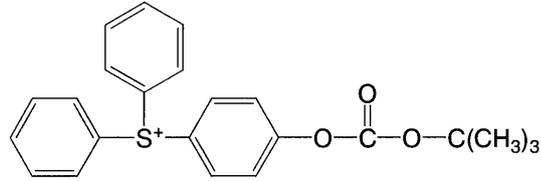


(i-18)

10

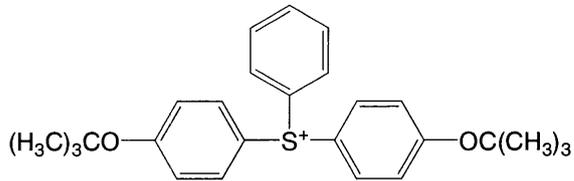


(i-19)



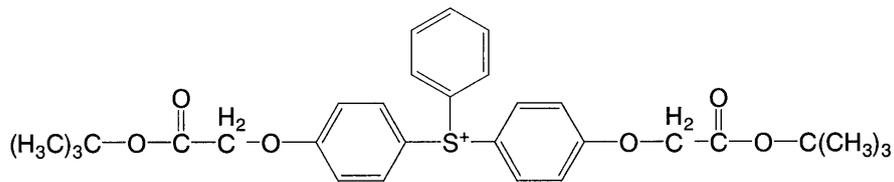
(i-20)

20



(i-21)

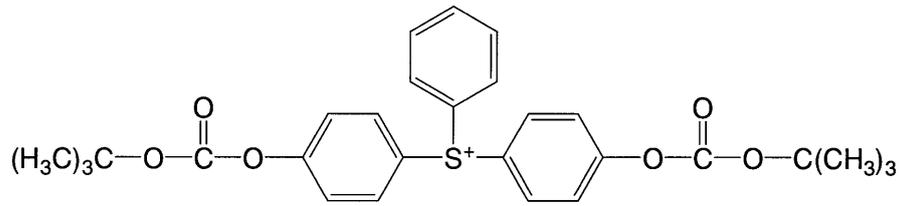
30



(i-22)

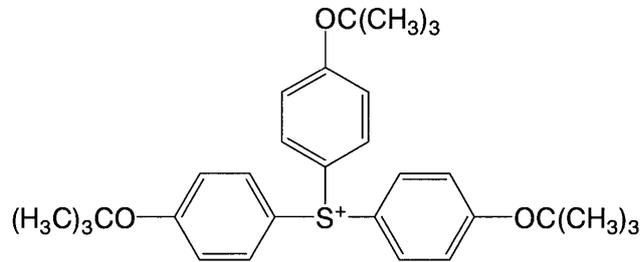
## 【 0 0 4 9 】

【化 1 2】



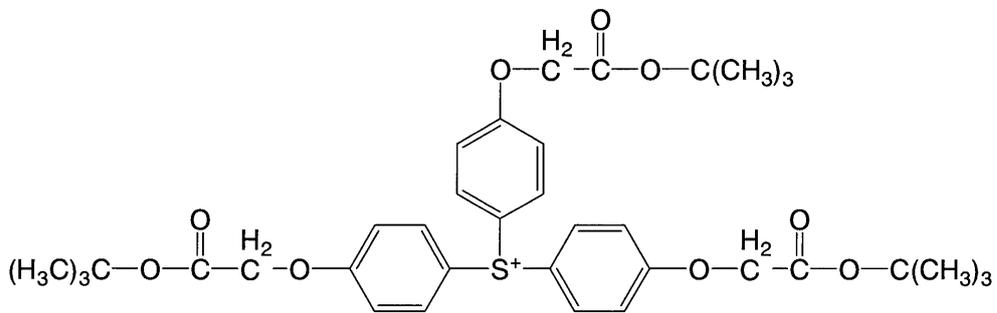
(i-23)

10



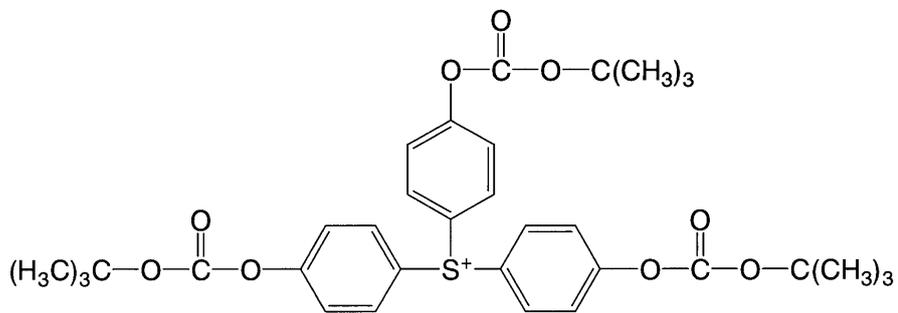
(i-24)

20



(i-25)

30

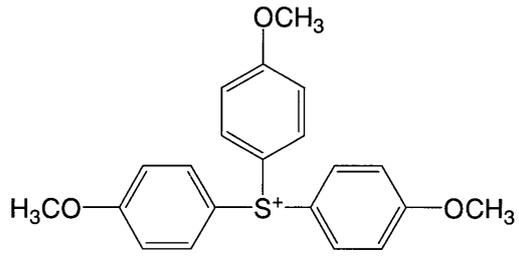


(i-26)

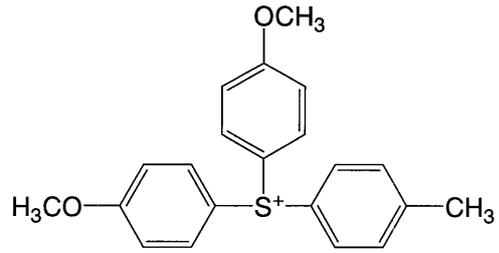
40

【 0 0 5 0 】

## 【化 1 3】

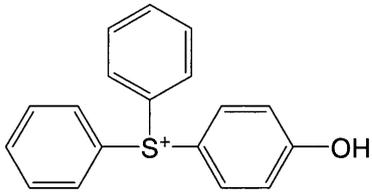


(i-27)

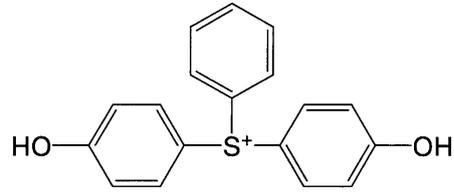


(i-28)

10

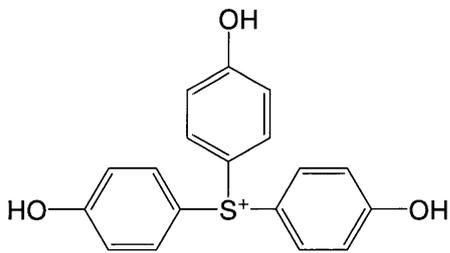


(i-29)

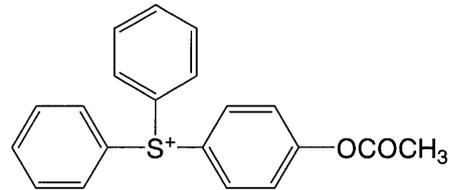


(i-30)

20

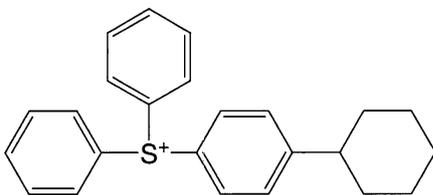


(i-31)

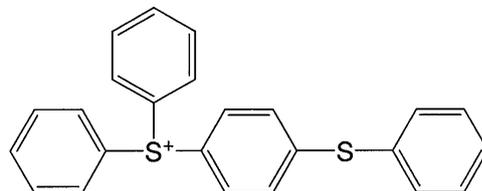


(i-32)

30



(i-33)

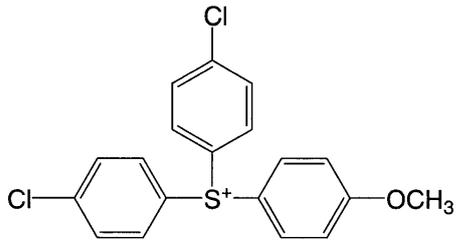


(i-34)

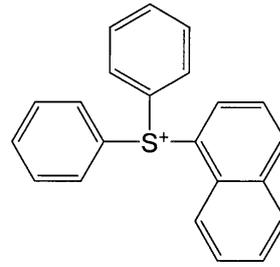
40

## 【 0 0 5 1 】

【化 1 4】

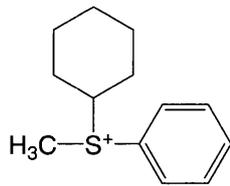


(i-35)

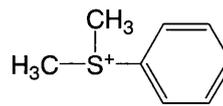


(i-36)

10

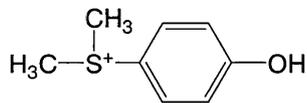


(i-37)

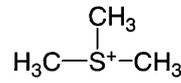


(i-38)

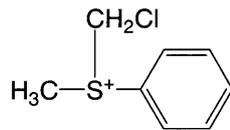
20



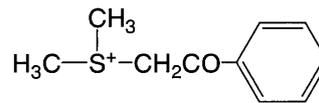
(i-39)



(i-40)

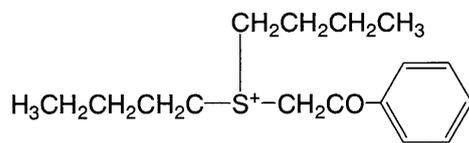


(i-41)

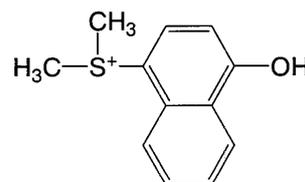


(i-42)

30



(i-43)

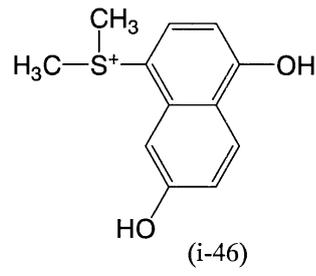
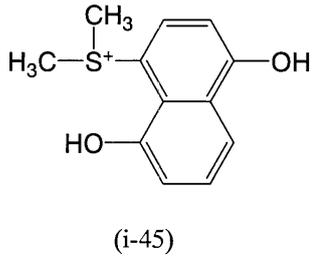


(i-44)

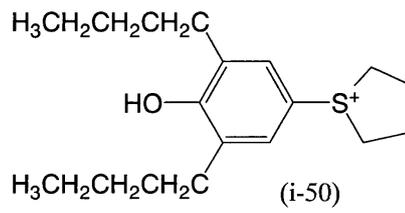
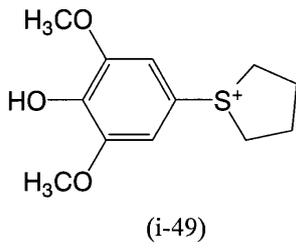
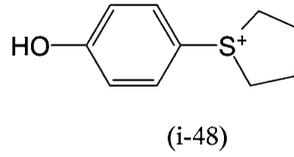
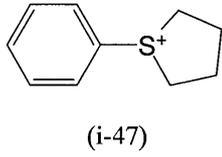
40

【 0 0 5 2 】

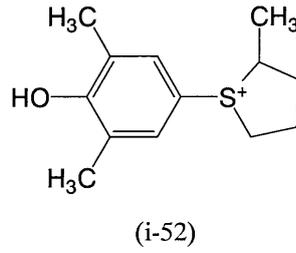
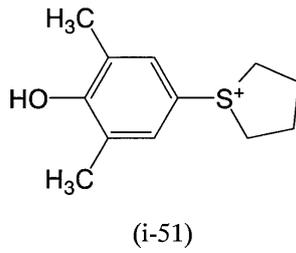
【化 1 5】



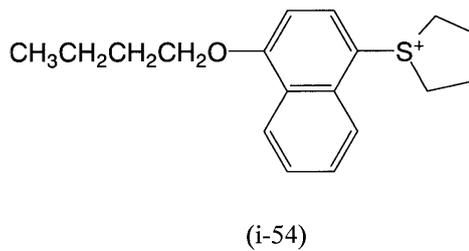
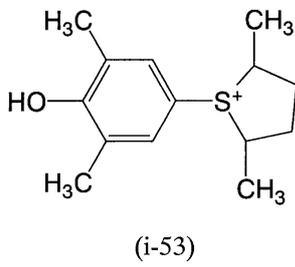
10



20



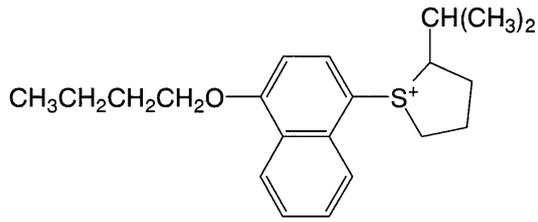
30



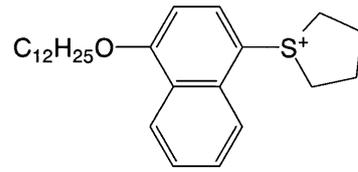
40

【 0 0 5 3 】

【化 1 6】

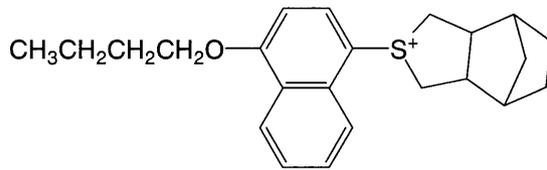


(i-55)

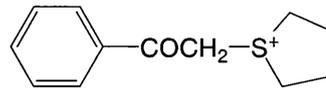


(i-56)

10

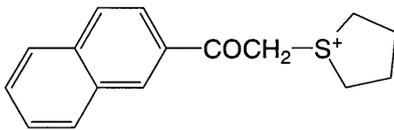


(i-57)

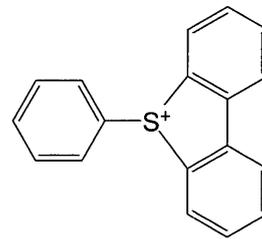


(i-58)

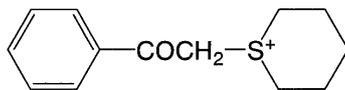
20



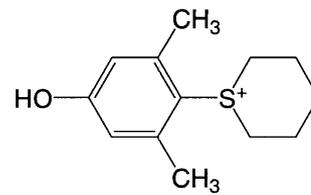
(i-59)



(i-60)

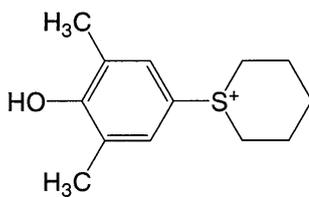


(i-61)



(i-62)

30

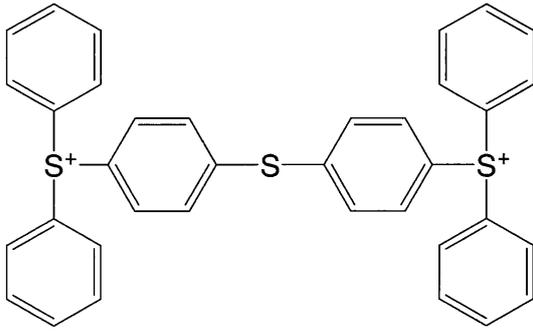


(i-63)

40

【 0 0 5 4 】

【化17】

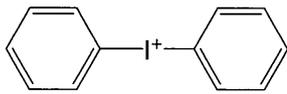


(i-64)

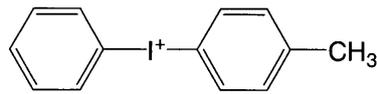
10

【0055】

【化18】

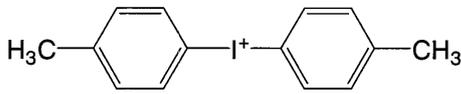


(ii-1)

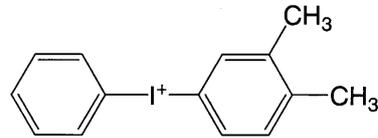


(ii-2)

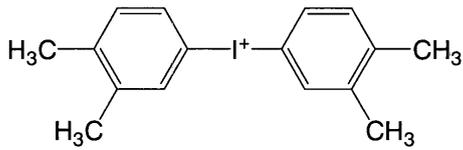
20



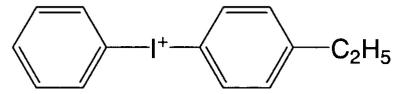
(ii-3)



(ii-4)

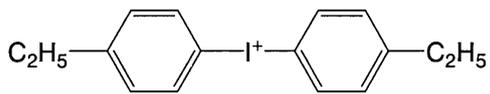


(ii-5)

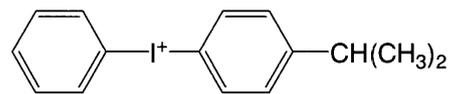


(ii-6)

30

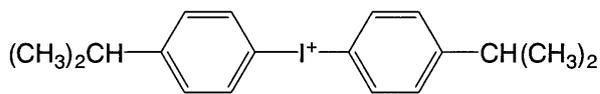


(ii-7)

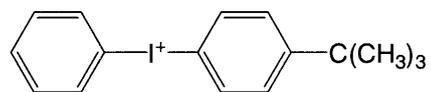


(ii-8)

40



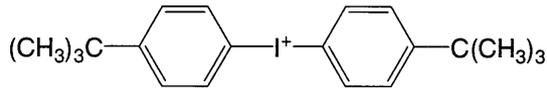
(ii-9)



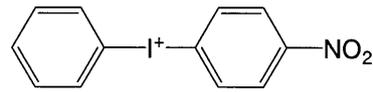
(ii-10)

【0056】

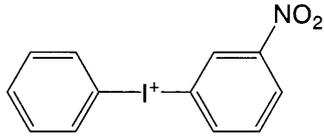
## 【化 1 9】



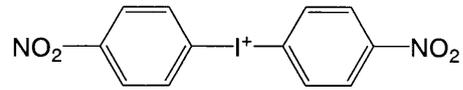
(ii-11)



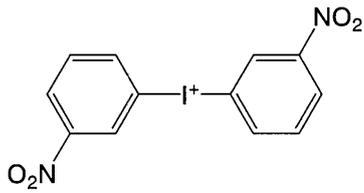
(ii-12)



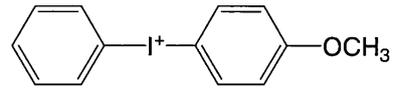
(ii-13)



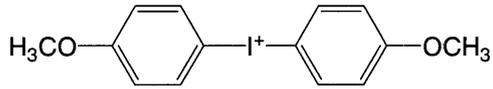
(ii-14)



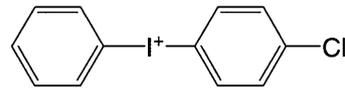
(ii-15)



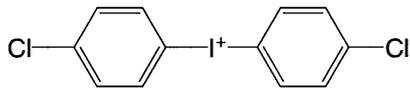
(ii-16)



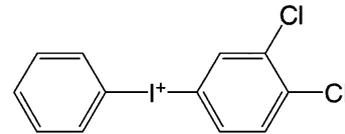
(ii-17)



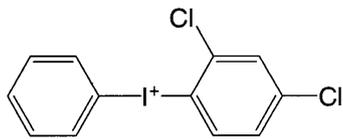
(ii-18)



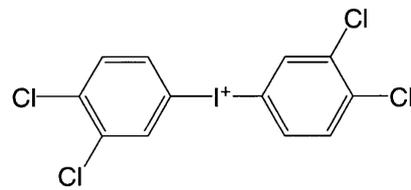
(ii-19)



(ii-20)



(ii-21)



(ii-22)

## 【 0 0 5 7 】

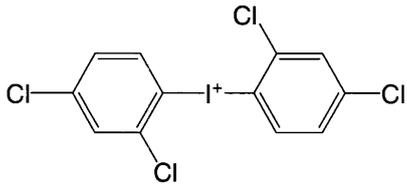
10

20

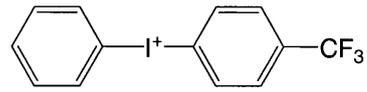
30

40

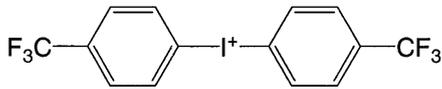
【化 2 0】



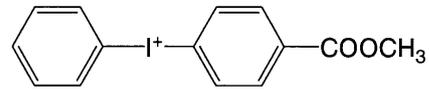
(ii-23)



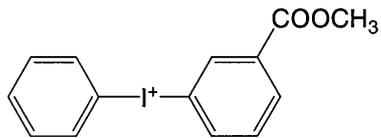
(ii-24)



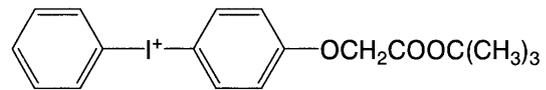
(ii-25)



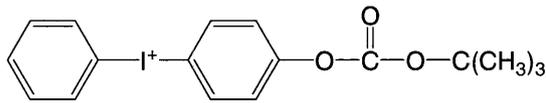
(ii-26)



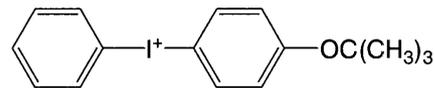
(ii-27)



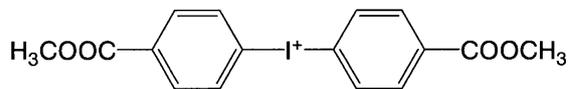
(ii-28)



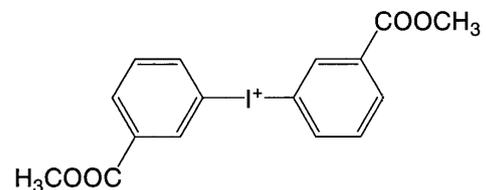
(ii-29)



(ii-30)



(ii-31)



(ii-32)

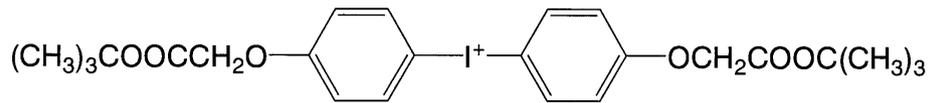
【 0 0 5 8 】

10

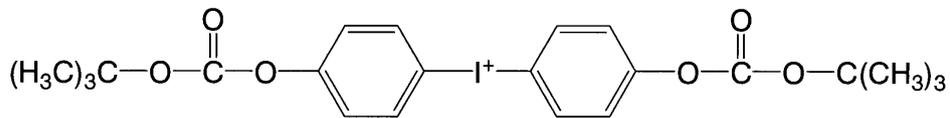
20

30

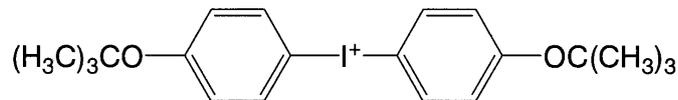
## 【化 2 1】



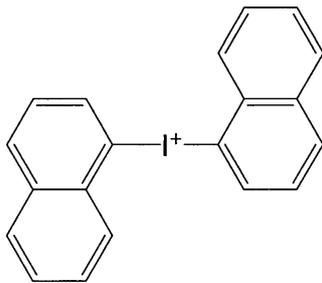
(ii-33)



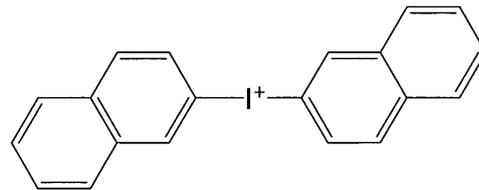
(ii-34)



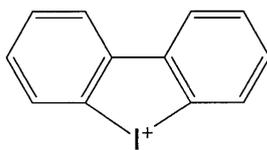
(ii-35)



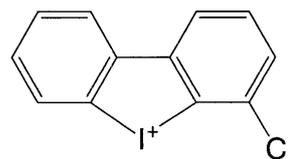
(ii-36)



(ii-37)



(ii-38)



(ii-39)

## 【 0 0 5 9 】

これらの1価のオニウムカチオンのうち、例えば、式(i-1)、式(i-2)、式(i-6)、式(i-8)、式(i-13)、式(i-19)、式(i-25)、式(i-27)、式(i-29)、式(i-33)、式(i-51)または式(i-54)のスルホニウムカチオン；式(ii-1)または式(ii-11)のヨードニウムカチオン等が好ましい。

## 【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

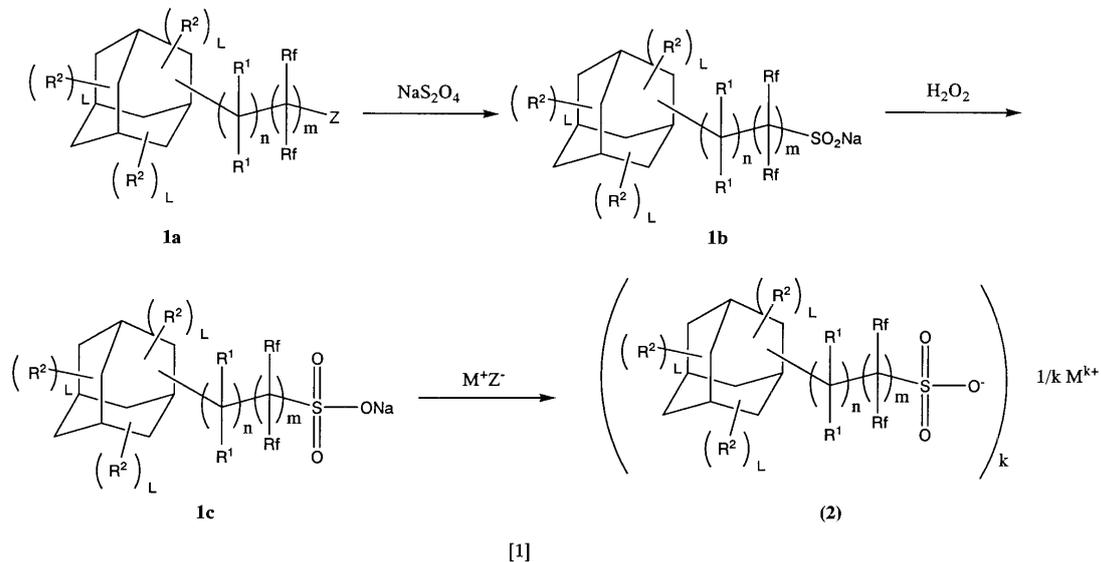
50

製造方法：

スルホン酸オニウム塩化合物(2)は、例えば、Advances in Polymer Science, Vol. 62, p. 1-48 (1984)およびInorganic Chemistry, Vol. 32, p. 5007-5010 (1993)に記載されている一般的な方法に準じて合成することができる。即ち、下記反応式[1]に示すように、対応する前駆化合物(1a)を、無機塩基の共存下で、亜二チオン酸ナトリウムと反応させることにより、スルフィン酸塩(1b)に変換し、これを過酸化水素などの酸化剤にて酸化することにより、スルホン酸塩(1c)に変換したのち、対イオン交換前駆体 $M^+Z^-$ とのイオン交換反応を行うことにより製造することができる。

【0061】

【化22】



【0062】

(反応式[1]において、 $Z$ は脱離性の1価の基を示し、 $Z^-$ は1価のアニオンを示す。)

【0063】

前駆化合物(1a)中の $Z$ の脱離性の1価の基としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子のほか、メタンスルホネート基、*p*-トルエンスルホネート基等を挙げることができ、好ましくは臭素原子、ヨウ素原子等である。

【0064】

前駆化合物(1a)と亜二チオン酸ナトリウムとの反応において、亜二チオン酸ナトリウムの前駆化合物(1a)に対するモル比は、通常、0.01~100、好ましくは1.0~10である。

【0065】

反応時に使用される無機塩基としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等挙げることができ、好ましくは炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等である。これらの無機塩基は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。無機塩基の亜二チオン酸ナトリウムに対するモル比は、通常、1.0~10.0、好ましくは2.0~4.0である。

【0066】

この反応は、好ましくは有機溶媒と水との混合溶媒中で行われる。前記有機溶媒としては、例えば、低級アルコール類、テトラヒドロフラン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等の、水との相溶性のよい溶媒が好ましく、さらに好ましくは*N,N*-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等であり、特に好ましくはアセトニトリルおよびジメチル

10

20

30

40

50

スルホキシドである。これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。有機溶媒の使用割合は、有機溶媒と水との合計100質量部に対して、通常、5質量部以上、好ましくは10質量部以上、さらに好ましくは20～90質量部である。前記混合溶媒の前駆化合物(1a)100質量部に対する使用量は、通常、5～100質量部、好ましくは10～100質量部、さらに好ましくは20～90質量部である。

【0067】

反応温度は、通常、40～200、好ましくは60～120であり、反応時間は、通常、0.5～72時間、好ましくは2～24時間である。反応温度が有機溶媒あるいは水の沸点より高い場合は、オートクレーブなどの耐圧容器を使用する。

【0068】

また、スルフィン酸塩(1b)の酸化反応において、酸化剤としては、過酸化水素のほか、メタクロロ過安息香酸、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、ペルオキシ硫酸カリウム、過マンガン酸カリウム、過ホウ素酸ナトリウム、メタヨウ素酸ナトリウム、クロム酸、ニクロム酸ナトリウム、ハロゲン、ヨードベンゼンジクロリド、ヨードベンゼンジアセテート、酸化オスミウム(VII)、酸化ルテニウム(VII)、次亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウム、酸素ガス、オゾンガス等を挙げることができ、好ましくは過酸化水素、メタクロロ過安息香酸、*t*-ブチルヒドロペルオキシド等である。これらの酸化剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。酸化剤のスルフィン酸塩(1b)に対するモル比は、通常、1.0～10.0、好ましくは1.5～4.0である。

【0069】

また、前記酸化剤と共に遷移金属触媒を併用することもできる。前記遷移金属触媒としては、例えば、タングステン酸二ナトリウム、塩化鉄(III)、塩化ルテニウム(III)、酸化セレン(IV)等を挙げることができ、好ましくはタングステン酸二ナトリウムである。これらの遷移金属触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。遷移金属触媒のスルフィン酸塩(1b)に対するモル比は、通常、0.001～2.0、好ましくは0.01～1.0、さらに好ましくは0.03～0.5である。

【0070】

さらに、前記酸化剤および遷移金属触媒に加え、反応液のpH調整の目的で、緩衝剤を併用することもできる。前記緩衝剤としては、例えば、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素カリウム等を挙げることができる。これらの緩衝剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。緩衝剤のスルフィン酸塩(1b)に対するモル比は、通常、0.01～2.0、好ましくは0.03～1.0、さらに好ましくは0.05～0.5である。

【0071】

この反応は、通常、反応溶媒中で行われる。前記反応溶媒としては、水や、例えば、低級アルコール類、テトラヒドロフラン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、酢酸、トリフルオロ酢酸等の有機溶媒が好ましく、さらに好ましくは水、メタノール、*N,N*-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等であり、特に好ましくは水およびメタノールである。これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また必要に応じて、有機溶媒と水とを併用することもでき、その場合の有機溶媒の使用割合は、有機溶媒と水との合計100質量部に対して、通常、5質量部以上、好ましくは10質量部以上、さらに好ましくは20～90質量部である。反応溶媒のスルフィン酸塩(1b)100質量部に対する使用量は、通常、5～100質量部、好ましくは10～100質量部、さらに好ましくは20～50質量部である。

【0072】

反応温度は、通常、0～100、好ましくは5～60、さらに好ましくは5～40であり、反応時間は、通常、0.5～72時間、好ましくは2～24時間である。

【0073】

スルホン酸塩(1c)のイオン交換反応は、例えば *J. Photopolym. Sci*

10

20

30

40

50

. Tech., p. 571 - 576 (1998)に記載されている一般的な方法、イオン交換クロマトグラフィー等の方法、あるいは後述する各合成例に記載した方法に準じて行うことができる。

【0074】

反応式[1]におけるZ<sup>-</sup>の1価のアニオンとしては、例えば、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、過塩素酸イオン、硫酸水素イオン、リン酸二水素イオン、四フッ化ホウ酸イオン、脂肪族スルホン酸イオン、芳香族スルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、フルオロスルホン酸イオン、六フッ化リン酸イオン、六塩化アンチモン酸イオン等を挙げることができ、好ましくはCl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、硫酸水素イオン、四フッ化ホウ酸イオン、脂肪族スルホン酸イオン等であり、さらに好ましくはCl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、硫酸水素イオン等である。対イオン交換前駆体のスルホン酸塩(1c)に対するモル比は、通常、0.1~10.0、好ましくは0.3~4.0であり、さらに好ましくは0.7~2.0である。

10

【0075】

この反応は、通常、反応溶媒中で行われる。前記反応溶媒としては、水や、例えば、低級アルコール類、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等の有機溶媒が好ましく、さらに好ましくは水、メタノール、N,N-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等であり、特に好ましくは水である。これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また必要に応じて、水と有機溶媒とを併用することができ、この場合の有機溶媒の使用割合は、水と有機溶媒との合計100質量部に対して、通常、5質量部以上、好ましくは10質量部以上、さらに好ましくは20~90質量部である。反応溶媒の対イオン交換前駆体100質量部に対する使用量は、通常、5~100質量部、好ましくは10~100質量部、さらに好ましくは20~50質量部である。

20

【0076】

反応温度は、通常、0~80℃、好ましくは5~30℃であり、反応時間は、通常、10分~6時間、好ましくは30分~2時間である。

【0077】

このようにして得たスルホン酸オニウム塩化合物(2)は、有機溶剤で抽出して精製することもできる。精製に際して使用される有機溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類；ジエチルエーテル等のエーテル類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化アルキル類等の、水と混合しない有機溶剤が好ましい。これらの有機溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

30

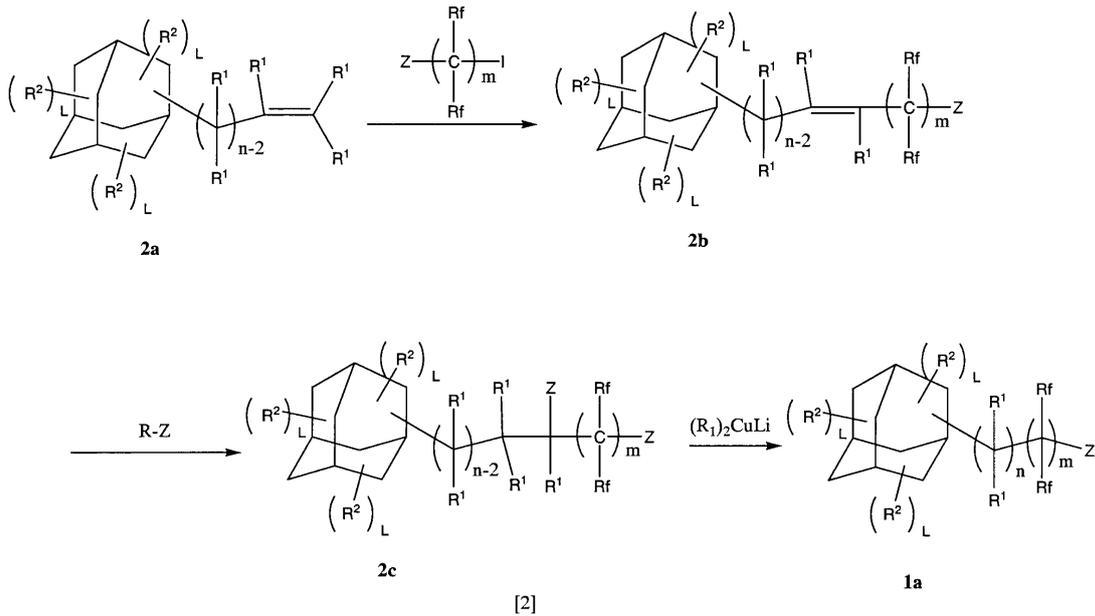
【0078】

また、前駆化合物(2a)は、例えば、下記反応式[2]に示すように、ジメチル-2,2'-アゾビスブチレートとトリエチルアミンで加熱し反応させることにより前駆体化合物(2b)に変換でき、ハロゲン化移動反応を行った後、有機銅試薬を用いることより前駆体化合物(1a)が製造できる。

【0079】

40

【化23】



10

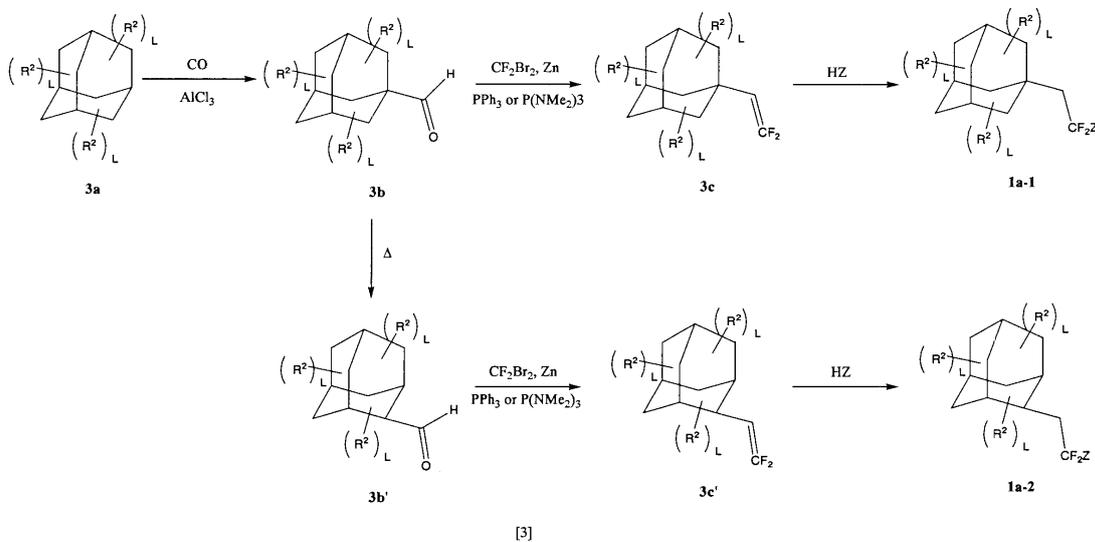
【0080】

その他に、前駆化合物(1a)は、例えば、下記反応式[3]に示すように、アダマンタン誘導体(3a)と一酸化炭素を反応させることにより、アダマンタン誘導体(3b)を合成した後、場合により付加した一酸化炭素の位置を熱転位により調整した後、下記反応式に示すように、反応溶媒中で亜鉛存在下、ジプロモジフルオロメタンおよび、トリフェニルホスフィンあるいはトリス(ジメチルアミノ)ホスフィンを用いたジフルオロ・ウィッティヒ反応を行うことにより、対応するオレフィン化合物(3c)へ変換し、次いで、反応溶媒中で、HZで表される、フッ化水素以外のハロゲン化水素を付加させることにより製造することもできる(反応式[3]中、1a-1および1a-2)。

20

【0081】

【化24】



30

40

【0082】

ポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物：

[感放射線性酸発生剤]

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物には、一般式(1)の構造を有するスルホン化合物、一般式(2)の構造を有するスルホン酸塩および/または一般式(3)の構造を有するスルホン酸からなる感放射線性酸発生剤が配合され

50

る。本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物において、感放射線性酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0083】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物において、一般式(1)の構造を有する感放射線性酸発生剤の使用量は、感放射線性酸発生剤や場合により使用される下記他の酸発生剤の種類によっても異なるが、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、通常、0.1~20質量部、好ましくは0.1~15質量部、さらに好ましくは0.2~12質量部である。この場合、感放射線性酸発生剤の使用量が0.1質量部未満では、本発明の所期の効果が十分発現され難くなるおそれがあり、一方20質量部を超えると、放射線に対する透明性、パターン形状、耐熱性等が低下するおそれがある。

10

【0084】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物には、一般式(1)のスルホン化合物を有する感放射線性酸発生剤以外の感放射線性酸発生剤(以下、「他の酸発生剤」という。)を1種以上併用することができる。

【0085】

他の酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物、オキシムスルホネート化合物、ヒドラジンスルホネート化合物等を挙げることができる。

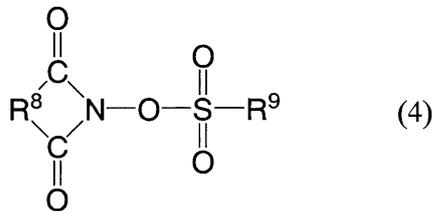
【0086】

前記オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩(但し、テトラヒドロチオフェニウム塩を含む。)、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。また、前記スルホン化合物としては、例えば、 $\alpha$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホンや、これらの $\alpha$ -ジアゾ化合物等を挙げることができる。また、前記スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。また、前記スルホンイミド化合物としては、例えば、下記一般式(4)で表される化合物を挙げることができる。

20

【0087】

【化25】



30

【0088】

(一般式(4)において、 $\text{R}^8$ は2価の有機基を示し、 $\text{R}^9$ は1価の有機基を示す。)

【0089】

一般式(4)において、 $\text{R}^8$ としては、例えば、メチレン基、炭素数2~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、炭素数7~20のアラルキレン基、ジフルオロメチレン基、炭素数2~20の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロアルキレン基、シクロヘキシレン基、フェニレン基、ノルボルナン骨格を有する2価の基や、これらの基を炭素数6以上のアリール基や炭素数1以上のアルコキシル基で置換基した基等を挙げることができる。

40

【0090】

また、 $\text{R}^9$ としては、例えば、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のパーフルオロアルキル基、炭素数3~10のパーフルオロシクロアルキル基、ピシクロ環を有する炭素数7~15の1価の炭化水素基、

50

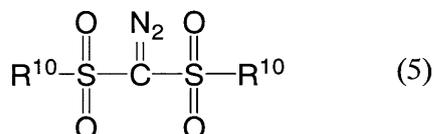
炭素数 6 ~ 12 のアリール基等を挙げることができる。

【 0 0 9 1 】

また、前記ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記一般式 ( 5 ) で表される化合物を挙げることができる。

【 0 0 9 2 】

【 化 2 6 】



10

【 0 0 9 3 】

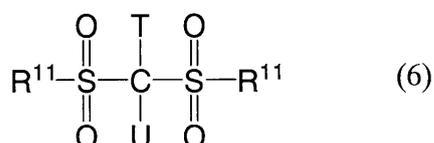
( 一般式 ( 5 ) において、各  $\text{R}^{10}$  は相互に独立に直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換シクロアルキル基、ハロゲン置換アリール基等の 1 価の基を示す。 )

【 0 0 9 4 】

また、前記ジスルホニルメタン化合物としては、例えば、下記一般式 ( 6 ) で表される化合物を挙げることができる。

【 0 0 9 5 】

【 化 2 7 】



20

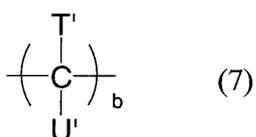
【 0 0 9 6 】

( 一般式 ( 6 ) において、各  $\text{R}^{11}$  は相互に独立に直鎖状もしくは分岐状の 1 価の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する 1 価の他の有機基を示し、T および U は相互に独立にアリール基、水素原子、直鎖状もしくは分岐状の 1 価の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する 1 価の他の有機基を示し、かつ T および U の少なくとも一方がアリール基であるか、あるいは T と U が相互に連結して少なくとも 1 個の不飽和結合を有する単環もしくは多環を形成しているか、あるいは T と U が相互に連結して下記式 ( 7 ) で表される基を形成している。 )

30

【 0 0 9 7 】

【 化 2 8 】



40

【 0 0 9 8 】

( 但し、 $\text{T}'$  及び  $\text{U}'$  は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示すか、あるいは同一のもしくは異なる炭素原子に結合した  $\text{T}'$  と  $\text{U}'$  が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、複数存在する  $\text{T}'$  および複数存在する  $\text{U}'$  はそれぞれ相互に同一でも異なってもよく、 $b$  は 2 ~ 10 の整数である。 )

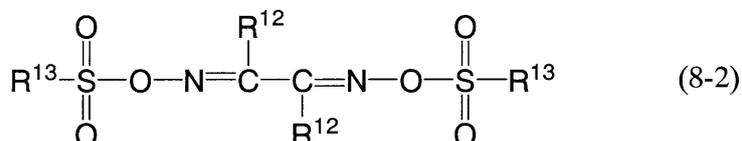
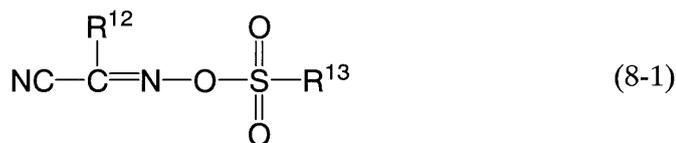
【 0 0 9 9 】

また、オキシムスルホネート化合物としては、例えば、下記一般式 ( 8 - 1 ) または一般式 ( 8 - 2 ) で表される化合物等を挙げることができる。

50

【 0 1 0 0 】

【 化 2 9 】



10

【 0 1 0 1 】

(一般式(8-1)および一般式(8-2)において、 $\text{R}^{12}$ および $\text{R}^{13}$ は相互に独立に1価の有機基を示し、一般式(8-2)中に複数存在する $\text{R}^{12}$ および複数存在する $\text{R}^{13}$ はそれぞれ相互に同一でも異なってもよい。)

【 0 1 0 2 】

一般式(8-1)および一般式(8-2)において、 $\text{R}^{12}$ の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、フェニル基、*p*-トリル基等を挙げることができる。

20

【 0 1 0 3 】

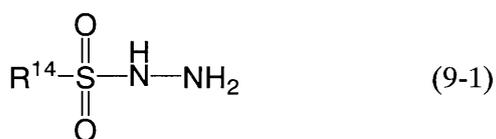
また、 $\text{R}^{13}$ の具体例としては、フェニル基、*p*-トリル基、1-ナフチル基等を挙げることができる。

【 0 1 0 4 】

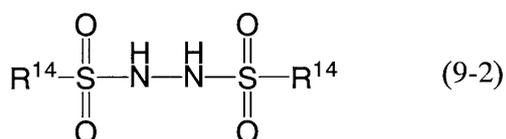
また、ヒドラジンスルホネート化合物としては、例えば、下記一般式(9-1)または一般式(9-2)で表される化合物等を挙げることができる。

【 0 1 0 5 】

【 化 3 0 】



30



【 0 1 0 6 】

(一般式(9-1)および一般式(9-2)において、 $\text{R}^{14}$ は1価の有機基を示し、一般式(9-2)中に複数存在する $\text{R}^{14}$ は相互に同一でも異なってもよい。)

40

【 0 1 0 7 】

一般式(9-1)および一般式(9-2)において、 $\text{R}^{14}$ の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、フェニル基、*p*-トリル基、トリフルオロメチル基、ノナフルオロ-*n*-ブチル基等を挙げることができる。

【 0 1 0 8 】

これらの他の酸発生剤のうち、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物およびジアゾメタン化合物の群の1種または2種以上が好ましい。

【 0 1 0 9 】

特に好ましい他の酸発生剤としては、例えば、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメ

50

タンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム p - トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 10 - カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム 2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 2, 4 - ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 2 - (ノルボルナン - 2 - イル) エタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 2 - (5 - t - ブトキシカルボニルオキシビシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 2 - (6 - t - ブトキシカルボニルオキシビシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 1, 1 - ジフルオロ - 2 - (ビシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2 - イル) エタンスルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム p - トルエンスルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム 10 - カンファースルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム 2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム 4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム 2, 4 - ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 2 - (ノルボルナン - 2 - イル) エタンスルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム 1, 1 - ジフルオロ - 2 - (ビシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2 - イル) エタンスルホネート、

10

20

## 【0110】

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム p - トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 10 - カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム 2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 4 - トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2, 4 - ジフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 2 - (ノルボルナン - 2 - イル) エタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2 - (5 - t - ブトキシカルボニルオキシビシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2 - (6 - t - ブトキシカルボニルオキシビシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2 - (5 - ピバロイルオキシビシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2 - (6 - ピバロイルオキシビシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2 - (5 - ヒドロキシビシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2 - (6 - ヒドロキシビシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、

30

40

## 【0111】

トリフェニルスルホニウム 2 - (5 - メタンスルホニルオキシビシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2 - (6 - メタンスルホニルオキシビシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2 - (5 - i - プロパンスルホニルオキシビシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2 - (6 - i - プロパンスルホニルオキシビシクロ [2.2.1] ヘプタン - 2 - イル) - 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2

50

- (5-n-ヘキサンスルホニルオキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(6-n-ヘキサンスルホニルオキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(5-オキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(6-オキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム1,1-ジフルオロ-2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)エタンスルホネート、

【0112】

1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-プタンスルホネート、1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム2-(5-t-プトキシカルボニルオキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム2-(6-t-プトキシカルボニルオキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-プトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウム1,1-ジフルオロ-2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)エタンスルホネート、

【0113】

N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-[(5-メチル-5-カルボキシメチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)スルホニルオキシ]スクシンイミド、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-プタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-[(1,1,2,2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-[(2-(5-オキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-[(2-(6-オキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-[(1,1-ジフルオロ-2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)エタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、ビス(シクロヘキサンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(t-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,4-ジオキサスピロ[4.5]デカン-7-スルホニル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

【0114】

他の酸発生剤の使用割合は、他の酸発生剤の種類に応じて適宜選定することができるが、酸発生剤(I)と他の酸発生剤との合計100質量部に対して、通常、95質量部以下、好ましくは90質量部以下、さらに好ましくは80質量部以下である。この場合、他の酸発生剤の使用割合が95質量部を超えると、本発明の所期の効果が損なわれるおそれがある。

【0115】

[酸解離性基含有樹脂]

10

20

30

40

50

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物には、酸解離性基を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ易溶性となる樹脂（以下、「酸解離性基含有樹脂」という。）が配合される。ここでいう「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、酸解離性基含有樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに酸解離性基含有樹脂のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。

【0116】

酸解離性基含有樹脂における酸解離性基とは、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基等の酸性官能基中の水素原子を置換した基であり、酸の存在下で解離する基を意味する。このような酸解離性基としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。

10

【0117】

前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、(2-メトキシエトキシ)メチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、4-プロモフェナシル基、4-メトキシフェナシル基、4-メチルチオフェナシル基、-メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、4-プロモベンジル基、4-ニトロベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-メチルチオベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、i-プロポキシカルボニルメチル基、n-プトキシカルボニルメチル基、t-プトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。

20

【0118】

また、前記1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1,1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1,1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1,1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルオキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-フェニルエチル基、1,1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-プロポキシカルボニルエチル基、1-i-プロポキシカルボニルエチル基、1-n-プトキシカルボニルエチル基、1-t-プトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。

30

【0119】

また、前記1-置換-n-プロピル基としては、例えば、1-メトキシ-n-プロピル基、1-エトキシ-n-プロピル基等を挙げることができる。また、前記1-分岐アルキル基としては、例えば、i-プロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、t-プトキシカルボニル基等を挙げることができる。

40

【0120】

また、前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スペロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基

50

、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンスルホニル基、メシル基等を挙げることができる。

【0121】

また、前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-ブロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフエン-1,1-ジオキシド基等を挙げることができる。

10

【0122】

これらの酸解離性基のうち、ベンジル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-エトキシ-n-プロピル基、t-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、t-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基等が好ましい。酸解離性基含有樹脂において、酸解離性基は1種以上存在することができる。

【0123】

酸解離性基含有樹脂中の酸解離性基の導入率（酸解離性基含有樹脂中の酸性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合）は、酸解離性基や該基が導入される樹脂の種類により適宜選定することができるが、好ましくは5~100%、さらに好ましくは10~100%である。

20

【0124】

また、酸解離性基含有樹脂の構造は、前述した性状を有する限り特に限定はなく、種々の構造とすることができるが、特に、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の一部または全部を酸解離性基で置換した樹脂、4-ヒドロキシスチレンおよび/または4-ヒドロキシ-メチルスチレンと(メタ)アクリル酸との共重合体中のフェノール性水酸基の水素原子および/またはカルボキシル基の水素原子の一部または全部を酸解離性基で置換した樹脂等が好ましい。

【0125】

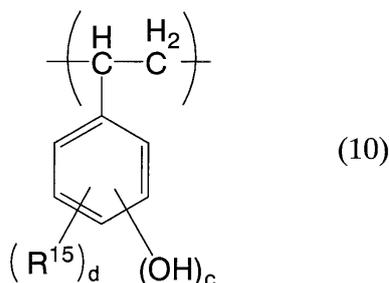
また、酸解離性基含有樹脂の構造は、使用する放射線の種類に応じて種々選定することができる。例えば、KrFエキシマレーザーを用いるポジ型感放射線性樹脂組成物に特に好適な酸解離性基含有樹脂としては、例えば、下記一般式(10)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(10)」という。)と繰り返し単位(10)中のフェノール性水酸基を酸解離性基で保護した繰り返し単位とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂が好ましい。なお、この樹脂は、ArFエキシマレーザー、F2エキシマレーザー、電子線等の他の放射線を使用するポジ型感放射線性樹脂組成物にも好適に使用することができる。

30

【0126】

【化31】

40



【0127】

50

(一般式(10)において、 $R^{15}$ は水素原子または1価の有機基を示し、複数存在する $R^{15}$ は相互に同一でも異なってもよく、 $c$ および $d$ はそれぞれ1~3の整数である。)

【0128】

繰り返し単位(10)としては、特に、4-ヒドロキシスチレンの非芳香族二重結合が開裂した単位が好ましい。また、この樹脂は、さらに他の繰り返し単位を含んでいてもよい。

【0129】

前記他の繰り返し単位としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のビニル芳香族化合物；(メタ)アクリル酸 $t$ -ブチル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸2-メチルアダマンチル等の(メタ)アクリル酸エステル類の重合性不飽和結合が開裂した単位等を挙げることができる。

10

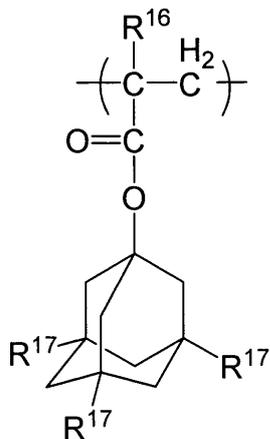
【0130】

また、ArFエキシマレーザーを用いるポジ型感放射線性樹脂組成物に特に好適な酸解離性基含有樹脂としては、例えば、下記一般式(11)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(11)」という。)および/または下記一般式(12)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(12)」という。)と、下記一般式(13)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(13)」という。)とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂が好ましい。なお、この樹脂は、KrFエキシマレーザー、F2エキシマレーザー、電子線等の他の放射線を用いるポジ型感放射線性樹脂組成物にも好適に使用することができる。

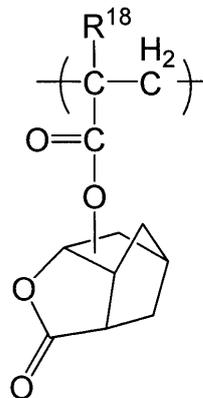
20

【0131】

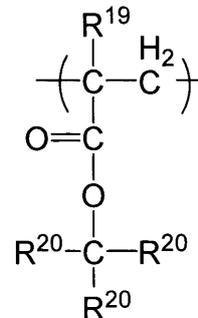
【化32】



(11)



(12)



(13)

30

【0132】

(一般式(11)、一般式(12)および一般式(13)において、 $R^{16}$ 、 $R^{18}$ および $R^{19}$ は相互に独立に水素原子またはメチル基を示し、一般式(11)において、各 $R^{17}$ は相互に独立に水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基または $-COOR^{21}$ (但し、 $R^{21}$ は水素原子、炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数3~20のシクロアルキル基を示す。)を示し、一般式(13)において、各 $R^{20}$ は相互に独立に炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、かつ $R^{20}$ の少なくとも1つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか2つの $R^{20}$ が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの $R^{20}$ が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示す。)

40

【0133】

50

好ましい繰り返し単位(11)としては、例えば、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル、(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシアダマンタン-1-イル、(メタ)アクリル酸3-シアノアダマンタン-1-イル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシアダマンタン-1-イル、(メタ)アクリル酸3,5-ジカルボキシアダマンタン-1-イル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシ-5-ヒドロキシアダマンタン-1-イル、(メタ)アクリル酸3-メトキシカルボニル-5-ヒドロキシアダマンタン-1-イル等を挙げることができる。

【0134】

また、好ましい繰り返し単位(13)としては、例えば、(メタ)アクリル酸1-メチルシクロペンチル、(メタ)アクリル酸1-エチルシクロペンチル、(メタ)アクリル酸1-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸1-エチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イル、(メタ)アクリル酸2-エチルアダマンタン-2-イル、(メタ)アクリル酸2-n-プロピルアダマンタン-2-イル、(メタ)アクリル酸2-i-プロピルアダマンタン-2-イル、(メタ)アクリル酸1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチル等を挙げることができる。

【0135】

前記樹脂は、さらに他の繰り返し単位を有することもできる。前記他の繰り返し単位を与える単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸7-オキソ-6-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン-4-イル、(メタ)アクリル酸2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル、(メタ)アクリル酸4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル、(メタ)アクリル酸5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、(メタ)アクリル酸2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、(メタ)アクリル酸(5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(3,3-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル)メチル等の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和ポリカルボン酸無水物；ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンまたはその誘導体；テトラシクロ[6.2.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカ-3-エンまたはその誘導体等の単官能性単量体や、メチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,2-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート等の多官能性単量体を挙げることができる。

【0136】

さらに、F2エキシマレーザーを用いるポジ型感放射線性樹脂組成物に特に好適に用いられる酸解離性基含有樹脂としては、下記一般式(14)で表される構造単位(以下、「構造単位(14)」という。)および/または下記一般式(15)で表される構造単位(以下、「構造単位(15)」という。)を有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性のポリシロキサンが好ましい。なお、この樹脂は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、電子線等の他の放射線を用いるポジ型感放射線性樹脂組成物にも好適に使用することができる。

【0137】

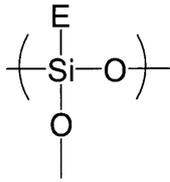
10

20

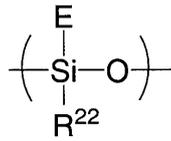
30

40

## 【化 3 3】



(14)



(15)

## 【0138】

10

(一般式(14)および一般式(15)において、各Eは相互に独立に酸解離性基を有する1価の有機基を示し、R<sup>22</sup>は置換もしくは非置換の炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基を示す。)

## 【0139】

一般式(14)および一般式(15)におけるEとしては、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、アダマンチル基等の脂環式炭化水素基に酸解離性基を有する基や、ハロゲン化芳香族炭化水素基に酸解離性基を有する基等が好ましい。

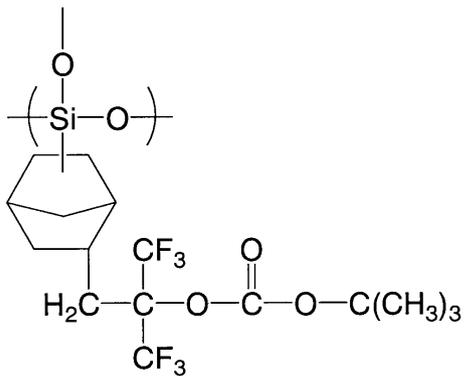
## 【0140】

上記樹脂における特に好ましい構造単位(14)としては、下記式(14-1)~(14-4)で表される構造単位等を挙げることができる。

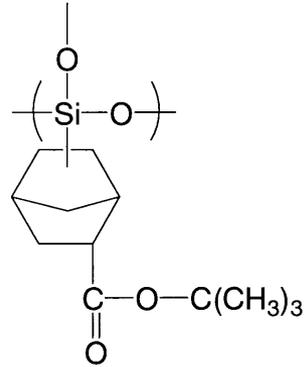
20

## 【0141】

## 【化 3 4】



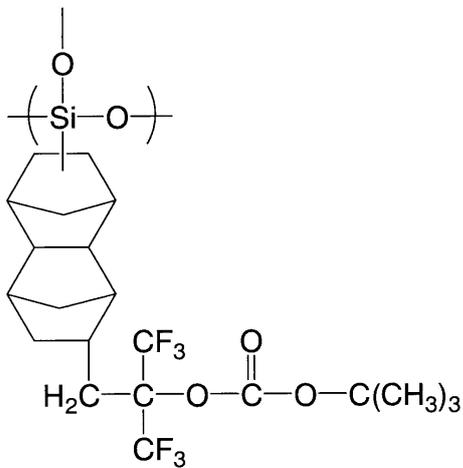
(14-1)



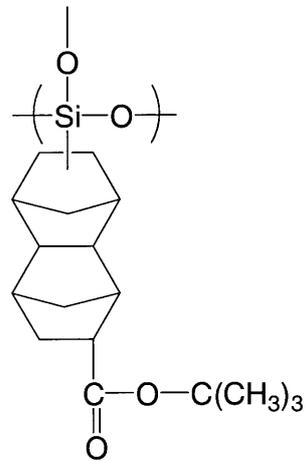
(14-2)

10

20



(14-3)



(14-4)

30

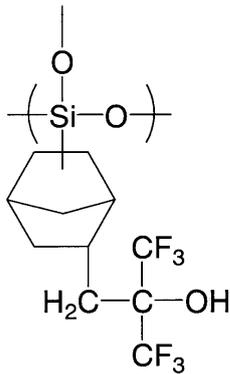
## 【 0 1 4 2】

上記樹脂は、前記以外の構造単位（以下、「他の構造単位」という。）を1種以上有することができる。好ましい他の構造単位としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類が加水分解・縮合した構造単位；下記式（16-1）～（16-4）で表される構造単位等を挙げることができる。

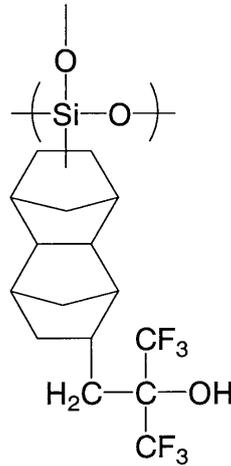
40

## 【 0 1 4 3】

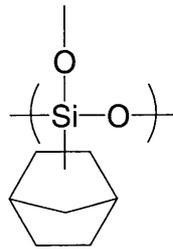
## 【化 3 5】



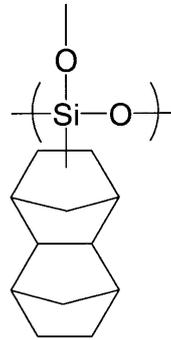
(16-1)



(16-2)



(16-3)



(16-4)

## 【 0 1 4 4 】

上記樹脂は、酸解離性基を有する1種以上のシラン化合物を(共)重縮合させるか、予め合成した有機ポリシロキサンに1種以上の酸解離性基を導入することにより製造することができる。

## 【 0 1 4 5 】

酸解離性基を有するシラン化合物を(共)重縮合させる場合には、触媒として酸性触媒を用いることが好ましく、特に、シラン化合物を酸性触媒の存在下で重縮合させたのち、塩基性触媒を加えてさらに反応させることが好ましい。

## 【 0 1 4 6 】

前記酸性触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、ホウ酸、リン酸、四塩化チタン、塩化亜鉛、塩化アルミニウム等の無機酸類；ギ酸、酢酸、n-プロピオン酸、酪酸、吉草酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、フタル酸、テレフタル酸、無水酢酸、無水マレイン酸、クエン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸類を挙げることができる。これらの酸性触媒のうち、塩酸、硫酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、無水酢酸、無水マレイン酸等が好ましい。

## 【 0 1 4 7 】

また、前記塩基性触媒としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム

10

20

30

40

50

、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基類；トリエチルアミン、トリ - n - プロピルアミン、トリ - n - ブチルアミン、ピリジン等の有機塩基類を挙げることができる。

【0148】

酸解離性基含有樹脂が重合性不飽和単量体の重合によりあるいは該重合を経て製造される場合、当該樹脂は、重合性不飽和結合を2つ以上有する多官能性単量体由来する単位および/またはアセタール性架橋基によって分岐構造を導入することができる。このような分岐構造を導入することにより、酸解離性基含有樹脂の耐熱性を向上させることができる。

【0149】

この場合、酸解離性基含有樹脂中の分岐構造の導入率は、該分岐構造やそれが導入される樹脂の種類により適宜選定することができるが、全繰返し単位に対して10モル%以下であることが好ましい。

10

【0150】

酸解離性基含有樹脂の分子量については特に限定はなく、適宜選定することができるが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算重量分子量(以下、「Mw」という。)は、通常、1,000~500,000、好ましくは2,000~400,000、さらに好ましくは3,000~300,000である。

【0151】

また、分岐構造をもたない酸解離性基含有樹脂のMwは、好ましくは1,000~150,000、さらに好ましくは3,000~100,000であり、分岐構造を有する酸解離性基含有樹脂(B)のMwは、好ましくは5,000~500,000、さらに好ましくは8,000~300,000である。このような範囲のMwを有する酸解離性基含有樹脂を用いることにより、得られるレジストがアルカリ現像性に優れるものとなる。

20

【0152】

また、酸解離性基含有樹脂のMwとGPCで測定したポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)についても特に限定はなく、適宜選定することができるが、通常、1~10、好ましくは1~8、さらに好ましくは1~5である。このような範囲のMw/Mnを有する酸解離性基含有樹脂を用いることにより、得られるレジストが現像性能に優れるものとなる。本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物において、前記酸解離性基含有樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

30

【0153】

酸解離性基含有樹脂の製造方法については特に限定はないが、例えば、予め製造したアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基に1種以上の酸解離性基を導入する方法；酸解離性基を有する1種以上の重合性不飽和単量体を、場合により1種以上の他の重合性不飽和単量体と共に、重合する方法；酸解離性基を有する1種以上の重縮合性成分を、場合により他の重縮合性成分と共に、重縮合する方法等によって製造することができる。

【0154】

前記アルカリ可溶性樹脂を製造する際の重合性不飽和単量体の重合および前記酸解離性基を有する重合性不飽和単量体の重合は、使用される重合性不飽和単量体や反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の重合形態で実施することができる。

40

【0155】

また、前記酸解離性基を有する重縮合性成分の重縮合は、好ましくは酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で実施することができる。

【0156】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物において、感放射線性酸発生剤の使用量は、レジストの所望の特性に応じて種々の選定とすることができるが、酸解離性基含有樹脂100

50

質量部に対して、好ましくは0.001~70質量部、さらに好ましくは0.01~50質量部、特に好ましくは0.1~20質量部である。この場合、感放射線性酸発生剤の使用量を0.001質量部以上とすることにより、感度および解像度の低下を抑制でき、また70質量部以下とすることにより、レジストの塗布性やパターン形状の低下を抑制することができる。

## 【0157】

[アルカリ可溶性樹脂]

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物においては、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えば、フェノール性水酸基、アルコール性水酸基、カルボキシル基等の酸素含有官能基を1種以上有する、アルカリ現像液に可溶なアルカリ可溶性樹脂を配合してもよい。

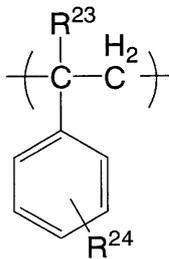
10

## 【0158】

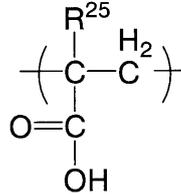
このようなアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、下記一般式(17)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(17)」という。)、下記一般式(18)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(18)」という。 )および下記一般式(19)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(19)」という。 )からなる群から選ばれる少なくとも1種を有する付加重合系樹脂等を挙げるることができる。

## 【0159】

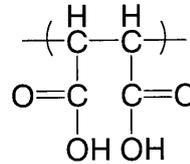
【化36】



(17)



(18)



(19)

20

## 【0160】

(一般式(17)および一般式(18)において、 $R^{23}$ および $R^{25}$ は相互に独立に水素原子またはメチル基を示し、 $R^{24}$ はヒドロキシル基、カルボキシル基、 $-R^{26}COOH$ 、 $-OR^{26}COOH$ 、 $-OCOR^{26}COOH$ または $-COOR^{26}COOH$ (但し、各 $R^{26}$ は相互に独立に $-(CH_2)_e$ を示し、 $e$ は1~4の整数である。)

30

## 【0161】

アルカリ可溶性樹脂は、繰り返し単位(17)、繰り返し単位(18)あるいは繰り返し単位(19)のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰り返し単位を1種以上さらに有することもできる。前記他の繰り返し単位としては、例えば、前述した酸解離性基含有樹脂における他の繰り返し単位と同様の単位等を挙げるることができる。

## 【0162】

アルカリ可溶性樹脂中の繰り返し単位(17)、繰り返し単位(18)および繰り返し単位(19)の合計含有率は、場合により含有される他の繰り返し単位の種類により一概に規定できないが、好ましくは10~100モル%、さらに好ましくは20~100モル%である。

40

## 【0163】

アルカリ可溶性樹脂は、繰り返し単位(17)のような炭素-炭素不飽和結合を有する繰り返し単位を有する場合、水素添加物として用いることもできる。この場合の水素添加率は、該当する繰り返し単位中に含まれる炭素-炭素不飽和結合の、通常、70%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは40%以下である。この場合、水素添加率が70%を超えると、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ現像性が低下するおそれがある。

50

## 【0164】

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂としては、特に、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)、4-ヒドロキシスチレン/4-ヒドロキシ- -メチルスチレン共重合体、4-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体等を主成分とする樹脂が好ましい。

## 【0165】

アルカリ可溶性樹脂のMwは、ネガ型感放射線性樹脂組成物の所望の特性に応じて変わるが、通常、1,000~150,000、好ましくは3,000~100,000である。

## 【0166】

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物において、アルカリ可溶性樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

10

## 【0167】

## 〔架橋剤〕

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物においては、酸の存在下でアルカリ可溶性樹脂を架橋しうる化合物(以下、「架橋剤」という。)を配合しても良い。架橋剤としては、例えば、アルカリ可溶性樹脂との架橋反応性を有する官能基(以下、「架橋性官能基」という。)を1種以上有する化合物を挙げることができる。

## 【0168】

前記架橋性官能基としては、例えば、グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジリアミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、アセトキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基、イソプロペニル基、(ジメチルアミノ)メチル基、(ジエチルアミノ)メチル基、(ジメチロールアミノ)メチル基、(ジエチロールアミノ)メチル基、モルホリノメチル基等を挙げることができる。

20

## 【0169】

架橋剤としては、例えば、ビスフェノールA系エポキシ化合物、ビスフェノールF系エポキシ化合物、ビスフェノールS系エポキシ化合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ(ヒドロキシスチレン)系エポキシ化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有尿素化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有尿素化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン樹脂、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン樹脂、カルボキシメチル基含有尿素樹脂、カルボキシメチル基含有フェノール樹脂、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有尿素化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等を挙げることができる。

30

## 【0170】

これらの架橋剤のうち、メチロール基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物およびアセトキシメチル基含有フェノール化合物が好ましく、さらに好ましくはメトキシメチル基含有メラミン化合物(例えばヘキサメトキシメチルメラミン等)、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物等である。メトキシメチル基含有メラミン化合物は、CYMEL300、同301、同303、同305(以上、三井サイアナミッド社製)等の商品名で、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物はCYMEL1174(三井サイアナミッド社製)等の商品名で、またメトキシメチル基含有ウレア化合物は、MX290(三和ケミカル社製)等の商品名で、それぞれ市販されている。

40

## 【0171】

また、架橋剤として、前記アルカリ可溶性樹脂中の酸素含有官能基の水素原子を前記架橋性官能基で置換して、架橋剤としての性質を付与した樹脂も好適に使用することができ

50

る。その場合の架橋性官能基の導入率は、架橋性官能基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、アルカリ可溶性樹脂中の全酸素含有官能基に対して、通常、5～60モル%、好ましくは10～50モル%、さらに好ましくは15～40モル%である。この場合、架橋性官能基の導入率が5モル%未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方60モル%を超えると、アルカリ現像性が低下する傾向がある。

【0172】

本発明における架橋剤としては、特に、メトキシメチル基含有化合物、より具体的には、ジメトキシメチルウレア、テトラメトキシメチルグリコールウリル等が好ましい。本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物において、架橋剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

10

【0173】

本発明のネガ型感放射線性樹脂組成物において、感放射線性酸発生剤の使用量は、アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01～70質量部、さらに好ましくは0.1～50質量部、特に好ましくは0.5～20質量部である。この場合、感放射線性酸発生剤の使用量が0.01質量部未満では、感度や解像度が低下する傾向があり、一方70質量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。

【0174】

また、架橋剤の使用量は、アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、好ましくは5～95質量部、さらに好ましくは15～85質量部、特に好ましくは20～75質量部である。この場合、架橋剤の使用量が5質量部未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方95質量部を超えると、アルカリ現像性が低下する傾向がある。

20

【0175】

[他の添加剤]

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物には、露光により感放射線性酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を配合することにより、感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性を向上させることができるとともに、解像度をさらに向上させ、また露光から現像処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、その結果、プロセス安定性に極めて優れた感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

30

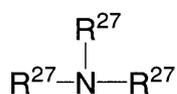
【0176】

このような酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。前記含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式(20)で表される化合物(以下、「含窒素化合物( )」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物( )」という。)、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体(以下、「含窒素化合物( )」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環式化合物等を挙げることができる。

40

【0177】

【化37】



(20)

50

## 【0178】

(一般式(20)において、各 $R^{2,7}$ は相互に独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、これらの各基は置換されてもよい。)

## 【0179】

一般式(20)において、 $R^{2,7}$ の置換されてもよいアルキル基としては、例えば、炭素数が1~15、好ましくは1~10のもの、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基等を挙げることができる。

10

## 【0180】

また、 $R^{2,7}$ の置換されてもよいアリール基としては、例えば、炭素数6~12のもの、具体的には、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、クメニル基、1-ナフチル基等を挙げることができる。さらに、 $R^{2,7}$ の置換されてもよい前記アラルキル基としては、例えば、炭素数7~19、好ましくは7~13のもの、具体的には、ベンジル基、*p*-メチルベンジル基、フェネチル基、1-ナフチルメチル基等を挙げることができる。

## 【0181】

含窒素化合物( )としては、例えば、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、ジ-*n*-ヘキシルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ノニルアミン、ジ-*n*-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デシルアミン等のトリアルキルアミン類；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；アニリン、*N*-メチルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類等を挙げることができる。

20

30

## 【0182】

含窒素化合物( )としては、例えば、エチレンジアミン、*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、*N,N,N',N'*-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、*N,N,N',N'*-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。含窒素化合物( )としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、*N*-(2-ジメチルアミノエチル)アクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

40

## 【0183】

前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、*N*-メチルピロリドン等を挙げることができる。

50

## 【 0 1 8 4 】

前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1 - ジメチルウレア、1, 3 - ジメチルウレア、1, 1, 3, 3 - テトラメチルウレア、1, 3 - ジフェニルウレア、トリ - n - ブチルチオウレア等を挙げることができる。

## 【 0 1 8 5 】

前記含窒素複素環式化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2 - メチルイミダゾール、4 - メチルイミダゾール、1, 2 - ジメチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、4 - フェニルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール、2 - フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2 - メチルピリジン、4 - メチルピリジン、2 - エチルピリジン、4 - エチルピリジン、2 - フェニルピリジン、4 - フェニルピリジン、2 - メチル - 4 - フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8 - オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、1 - ピペリジンエタノール、2 - ピペリジンエタノール、モルホリン、4 - メチルモルホリン、ピペラジン、1, 4 - ジメチルピペラジン、1, 4 - ジアザビシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタン等を挙げることができる。

10

## 【 0 1 8 6 】

また、前記含窒素有機化合物として、酸解離性基を有する化合物を用いることもできる。前記酸解離性基を有する含窒素有機化合物としては、例えば、N ( t - ブトキシカルボニル ) ピペリジン、N ( t - ブトキシカルボニル ) イミダゾール、N ( t - ブトキシカルボニル ) ベンズイミダゾール、N ( t - ブトキシカルボニル ) - 2 - フェニルベンズイミダゾール、N ( t - ブトキシカルボニル ) ジ - n - オクチルアミン、N ( t - ブトキシカルボニル ) ジエタノールアミン、N ( t - ブトキシカルボニル ) ジシクロヘキシルアミン、N ( t - ブトキシカルボニル ) ジフェニルアミン、tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 1 - ピペリジンカルボキシレート等を挙げることができる。

20

## 【 0 1 8 7 】

これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物 ( )、含窒素化合物 ( )、含窒素複素環式化合物、酸解離性基を有する含窒素有機化合物等が好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

## 【 0 1 8 8 】

酸拡散制御剤の配合量は、酸解離性基含有樹脂またはアルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、好ましくは15質量部以下、さらに好ましくは0.001~10質量部、特に好ましくは0.005~5質量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量を0.001質量部以上とすることにより、プロセス条件によるパターン形状や寸法忠実度の低下を抑制でき、また15質量部以下とすることにより、レジストとしての感度やアルカリ現像性をさらに向上させることができる。

30

## 【 0 1 8 9 】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物には、酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解性が高くなる性質を有する溶解制御剤を配合することもできる。

40

## 【 0 1 9 0 】

このような溶解制御剤としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基等の酸性官能基を有する化合物や、該化合物中の酸性官能基の水素原子を酸解離性基で置換した化合物等を挙げることができる。

## 【 0 1 9 1 】

溶解制御剤は低分子化合物でも高分子化合物でもよく、ネガ型感放射線性樹脂組成物における高分子溶解制御剤としては、例えば、ポジ型感放射線性樹脂組成物における酸解離性基含有樹脂を使用することができる。前記溶解制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

## 【 0 1 9 2 】

50

溶解制御剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100質量部に対して、通常、50質量部以下、好ましくは20質量部以下である。

【0193】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物には、感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリーション、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することもできる。

【0194】

このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系又は両性の界面活性剤のいずれでも使用することができるが、好ましくはノニオン系界面活性剤である。

【0195】

前記ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類のほか、以下商品名で、「KP」（信越化学工業社製）、「ポリフロー」（共栄社化学社製）、「エフトップ」（ジェムコ社製）、「メガファック」（大日本インキ化学工業社製）、「フロラード」（住友スリーエム社製）、「アサヒガード」および「サーフロン」（旭硝子社製）等の各シリーズ等を挙げることができる。前記界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0196】

界面活性剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100質量部に対して、界面活性剤の有効成分として、通常、2質量部以下、好ましくは1.5質量部以下である。

【0197】

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物には、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを感放射線性酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を有し、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させることができる増感剤を配合することもできる。このような増感剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等を挙げることができる。これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0198】

増感剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100質量部に対して、通常、50質量部以下、好ましくは30質量部以下である。

【0199】

さらに、本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要に応じて、前記以外の添加剤、例えば、染料、顔料、接着助剤、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を配合することもできる。この場合、染料や顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、また接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

【0200】

組成物溶液の調製：

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物は、通常、使用時に各成分を溶剤に溶解して均一溶液とし、その後必要に応じて、例えば孔径0.2 μm程度のフィルター等でろ過することにより、組成物溶液として調製される。

【0201】

前記溶剤としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、（ハロゲン化）炭化水素類等を挙げることができ、より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエ

10

20

30

40

50

ーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、非環式もしくは環式のケトン類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、アルコキシ酢酸エステル類、アセト酢酸エステル類、プロピオン酸エステル類、乳酸エステル類、他の置換プロピオン酸エステル類、(置換)酪酸エステル類、ピルビン酸エステル類、N, N - ジアルキルホルムアミド類、N, N - ジアルキルアセトアミド類、N - アルキルピロリドン類、(ハロゲン化)脂肪族炭化水素類、(ハロゲン化)芳香族炭化水素類等を挙げることができる。

#### 【0202】

前記溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテルアセテート、メチルエチルケトン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸 n - プロピル、酢酸 n - ブチル、イソプロペニルアセテート、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、ヒドロキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、イソプロペニルプロピオネート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルプロピオネート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 n - プロピル、乳酸 i - プロピル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 - メチル - 3 - メトキシブチルブチレート、2 - ヒドロキシ - 3 - メチル酪酸メチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン、トルエン、キシレン等を挙げることができる。

#### 【0203】

これらの溶剤のうち、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、非環式もしくは環式のケトン類、乳酸エステル類、3 - アルコキシプロピオン酸エステル類等が、塗布時に良好な膜面内均一性を確保することができる点で好ましい。前記溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0204】

また必要に応じて、前記溶剤と共に、他の溶剤、例えば、ベンジルエチルエーテル、ジ - n - ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1 - オクタノール、1 - ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\gamma$  - ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤等を使用することができる。これらの他の溶剤のうち、 $\gamma$  - ブチロラクトンが好ましい。

#### 【0205】

前記他の溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。他の溶剤の使用割合は、全溶剤に対して、通常、50質量%以下、好ましくは30質量%以下である。

#### 【0206】

溶剤の合計使用量は、組成物溶液の全固形分濃度が、通常、5 ~ 50質量%、好ましくは10 ~ 50質量%、さらに好ましくは10 ~ 40質量%、特に好ましくは10 ~ 30質量%、就中10 ~ 25質量%となる量である。溶液の全固形分濃度をこの範囲とすることにより、塗布時に良好な膜面内均一性を確保することができる。

#### 【0207】

10

20

30

40

50

レジストパターンの形成：

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成するには、前記のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成する。その後、場合により予め加熱処理（以下、「PB」という。）を行ったのち、所定のマスクパターンを介して、該レジスト被膜に露光する。

【0208】

露光の際に使用することができる放射線としては、使用される感放射線性酸発生剤の種類に応じて、水銀灯の輝線スペクトル（波長254nm）、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F2エキシマレーザー（波長157nm）、EUV（波長13nm等）等の遠紫外線や、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を挙げることができ、好ましくは遠紫外線および荷電粒子線、特に好ましくはKrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F2エキシマレーザー（波長157nm）および電子線である。

10

【0209】

また、放射線量等の露光条件は、ポジ型感放射線性樹脂組成物およびネガ型感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて適宜選定される。また、レジストパターンの形成に際しては、露光後に加熱処理（以下、「PEB」という。）を行うことが、レジストの見掛けの感度を向上させる点で好ましい。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30～200、好ましくは50～150である。

20

【0210】

その後、露光されたレジスト被膜をアルカリ現像液で現像することにより、所定のポジ型またはネガ型のレジストパターンを形成する。

【0211】

前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザピシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の1種以上を溶解したアルカリ性水溶液が使用され、特に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。

30

【0212】

前記アルカリ性水溶液の濃度は、好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは1～10質量%、特に好ましくは2～5質量%である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度を10質量%以下とすることにより、非露光部（ポジ型の場合）または露光部（ネガ型の場合）のアルカリ現像液への溶解を抑制することができる。

【0213】

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することが好ましく、それによりレジスト被膜に対するアルカリ現像液の濡れ性を高めることができる。なお、前記アルカリ性水溶液からなる現像液で現像した後は、一般に、水で洗浄して乾燥する。

40

【実施例】

【0214】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

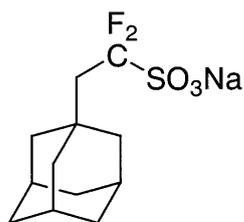
[実施例1]：

下記一般式(21)に示す化合物、2-(アダマンタン-1-イル)-1,1-ジフルオロエタン-1-スルホン酸ナトリウムを以下の方法により合成した。

50

【 0 2 1 5 】

【 化 3 8 】



(21)

10

【 0 2 1 6 】

反応フラスコ内で、亜二チオン酸ナトリウム 97.5 g、及び炭酸ナトリウム 70.6 g を入れた後、イオン交換水 660 ml を入れ 30 分攪拌した。次いで、この混合溶液にアセトニトリル 660 ml に予め溶解しておいた 2-(アダマンタン-1-イル)-2,2-ジフルオロ-2-ヨードエタン 91.4 g を 15 分かけて滴下した後、攪拌しながら 3.5 時間加熱(内温 60 )した。反応溶液を減圧除去し、濃縮乾固することにより 2-(アダマンタン-1-イル)-1,1-ジフルオロエタン-1-スルフィン酸ナトリウムの白色固体 362 g を得た。純度 38.9 wt %。

【 0 2 1 7 】

反応フラスコへ 2-(アダマンタン-1-イル)-1,1-ジフルオロエタン-1-スルフィン酸ナトリウム 362 g、ジクロロメタン 1.5 L を入れ 0 で攪拌させた後、そのままの温度で 4 N 硫酸 1.5 L を 20 分かけて滴下した後、0 度で 1 時間攪拌した。次いでジクロロメタン層を分離して溶媒除去することにより、精製した 2-(アダマンタン-1-イル)-1,1-ジフルオロエタン-1-スルフィン酸ナトリウムの淡赤褐色固体 76.3 g を得た。この淡赤褐色固体に、イオン交換水 5.5 L、炭酸ナトリウム 28.1 g、タングステン酸ナトリウム 0.92 g を入れ 30 分攪拌した。次いでこの反応混合溶液に 30 wt % 過酸化水素水 30 ml を 30 分かけて滴下した後、60 で 3 時間攪拌した。次いで反応溶媒を減圧除去することにより、2-(アダマンタン-1-イル)-1,1-ジフルオロエタン-1-スルホン酸ナトリウムの白色固体 87.9 g を得た。

【 0 2 1 8 】

なお、2-(アダマンタン-1-イル)-1,1-ジフルオロエタン-1-スルホン酸ナトリウムについて、<sup>1</sup>H-NMR (商品名: JNM-EX270、日本電子社製) を用い分析した結果、得られたケミカルシフトは、<sup>1</sup>H-NMR [ ppm (D<sub>2</sub>O) : 1.64 - 1.76 (12H, m)、1.92 - 2.10 (5H, m) ]、<sup>19</sup>F-NMR [ ppm (DMSO) : 58.82 (m) ] であり、目的化合物であることが確認された(なお、<sup>1</sup>H-NMR は 3-トリメチルシリルプロピオン酸ナトリウム 2-2, 2, 3, 3-d<sub>4</sub>、<sup>19</sup>F-NMR はヘキサフルオロベンゼンのピークを 0 ppm (内部標準) とした)。純度 93 wt % (<sup>1</sup>H-NMR で測定)。

【 0 2 1 9 】

[ 実施例 2 ] :

下記一般式 (B-a) に示す化合物、トリフェニルスルホニウム 2-(アダマンタン-1-イル)-1,1-ジフルオロエタン-1-スルホナートを以下の方法により合成した。

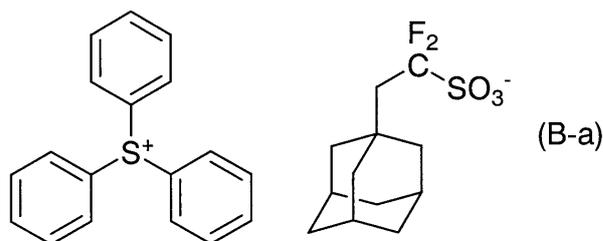
【 0 2 2 0 】

20

30

40

## 【化39】



## 【0221】

反応フラスコへ2-(アダマンタン-1-イル)-1,1-ジフルオロエタン-1-スルホン酸ナトリウム53.2gとトリフェニルスルホニウムブロミド54.9gを入れ、イオン交換水500ml、ジクロロメタン500mlを入れ、室温で1時間攪拌した。有機層を分離した後、この有機層をイオン交換水500mlで5回洗浄した。その後、溶媒を除去することによりトリフェニルスルホニウム 2-(アダマンタン-1-イル)-1,1-ジフルオロエタン-1-スルホナート78.1gを得た。なお、トリフェニルスルホニウム 2-(アダマンタン-1-イル)-1,1-ジフルオロエタン-1-スルホナートについて、<sup>1</sup>H-NMR(商品名:JNM-EX270、日本電子社製)を用い、測定溶媒を重水として分析した結果、得られたケミカルシフトは、<sup>1</sup>H-NMR[ppm(D<sub>2</sub>O):1.64-1.76(12H,m)、1.92-2.10(5H,m)、7.76-7.89(15H,m)]<sup>19</sup>F-NMR[ppm(DMSO-d<sub>6</sub>):58.82(m)]であり、目的化合物であることが確認された(なお、<sup>1</sup>H-NMRは3-トリメチルシリルプロピオン酸ナトリウム2-2,2,3,3-d<sub>4</sub>、<sup>19</sup>F-NMRはヘキサフルオロベンゼンのピークを0ppmとした)。純度99wt%以上。

## 【0222】

[実施例3]:

上記実施例2と同様にして下記の化合物を得た。

## 【0223】

4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウム 2-(アダマンタン-1-イル)-1,1-ジフルオロエタン-1-スルホナート(B-b)

<sup>1</sup>H-NMR[ppm(CDCl<sub>3</sub>):1.04(3H,t,J=7.36Hz)、1.56-1.63(5H,m)、1.64-1.76(12H,m)、1.91-2.11(7H,m)、2.61-2.67(4H,m)、3.67-3.71(2H,m)、4.22-4.31(4H,m)、7.05(1H,d,J=8.56Hz)、7.65-7.80(2H,m)、7.94(1H,d,J=8.60Hz)、8.26(1H,d,J=8.56Hz)、8.42(1H,d,J=8.56Hz)]<sup>19</sup>F-NMR[ppm(CDCl<sub>3</sub>):58.86(m)]であり、目的化合物であることが確認された。純度99wt%以上。

## 【0224】

ジフェニルスルフォニウム4-シクロヘキシルフェニルスルフォニウム 2-(アダマンタン-1-イル)-1,1-ジフルオロエタン-1-スルホナート(B-c)

<sup>1</sup>H-NMR[ppm(CDCl<sub>3</sub>):1.18-1.48(5H,m)、1.63-1.95(10H,m)、1.92-2.10(5H,m)、2.61(1H,m)、7.51(2H,m)7.65-7.77(12H,m)]<sup>19</sup>F-NMR[ppm(CDCl<sub>3</sub>):58.91(m)]であり、目的化合物であることが確認された。純度99wt%以上。

## 【0225】

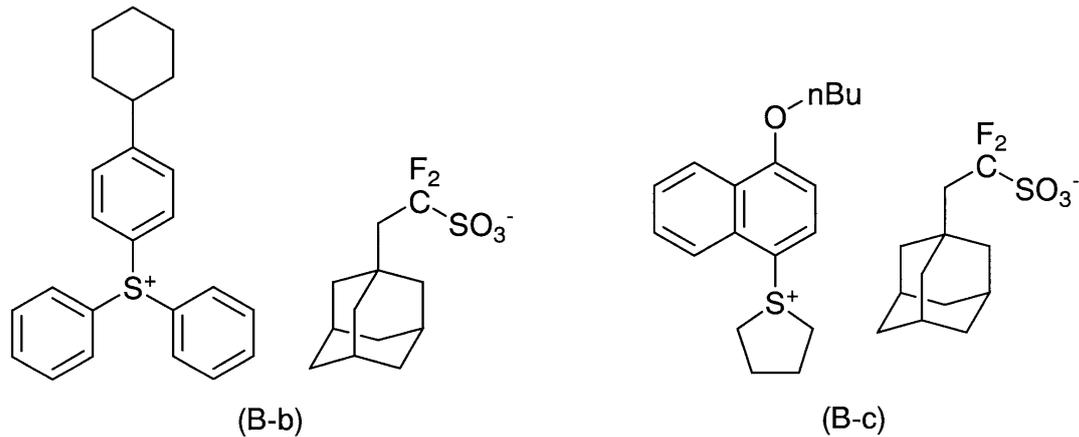
10

20

30

40

## 【化40】



10

## 【0226】

「樹脂合成」

(実施例3)

下記化合物(S-1) 21.17g (25モル%)、下記化合物(S-4) 27.21g (25モル%)、下記化合物(S-5) 51.62g (50モル%)を、2-ブタノン 200gに溶解し、さらにジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) 3.81gを投入した単量体溶液を準備した。100gの2-ブタノンを投入した1000mlの三口フラスコを30分窒素パージし、窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら80に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30以下に冷却し、2000gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別された白色粉末を400gのメタノールに分散させてスラリー状にして洗浄した後にろ別する操作を2回行い、その後、50にて17時間乾燥し、白色粉末の共重合体(樹脂(A))を得た(74g、収率74%)。この共重合体はMwが6180、Mw/Mn=1.717であり、<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、化合物(S-1)、化合物(S-4)、化合物(S-5)で表される各繰り返し単位の含有率が24.5:24.2:51.3(モル%)の共重合体であった。この共重合体を重合体(A-1)とする。

20

30

## 【0227】

各実施例および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行なった。

## 【0228】

(感度)

ウエハ表面に膜厚780オングストロームのARC29(ブルワー・サイエンス(Brewer Science)社製)膜を形成したシリコンウエハ(ARC29)を用い、各組成物溶液を、基板の上にスピコートにより塗布し、ホットプレート上にて、表1に示す温度で60秒間PBを行って形成した膜厚0.12μmのレジスト被膜に、ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置(開口数0.78)を用い、マスクパターンを介して露光した。その後、表1に示す温度で60秒間PEBを行ったのち、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25で30秒現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅90nmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

40

## 【0229】

(マスクリニアリティ)

最適露光量にて85nm1L/1Sと160nm1L/1Sでのマスクで解像した線幅の差の値から75を除算した値をマスクリニアリティとした。

50

## 【 0 2 3 0 】

( L W R )

最適露光量にて解像した90nm 1L / 1Sパターンの観測において、日立社製測長SEM : S9220にてパターン上部から観察する際、線幅を任意のポイントで10点観測し、その測定ばらつきを3シグマで表現した値をLWRとした。

## 【 0 2 3 1 】

( M E E F )

90nmの線幅のマスクを用いて90nm 1L / 1Sパターンの線幅が90nmとなるように、最適露光量感度を測定し、次いで、その感度で85.0nm、87.5nm、90.0nm、92.5nm、95.0nmの5点でのマスクサイズにおいて解像されるパ

10

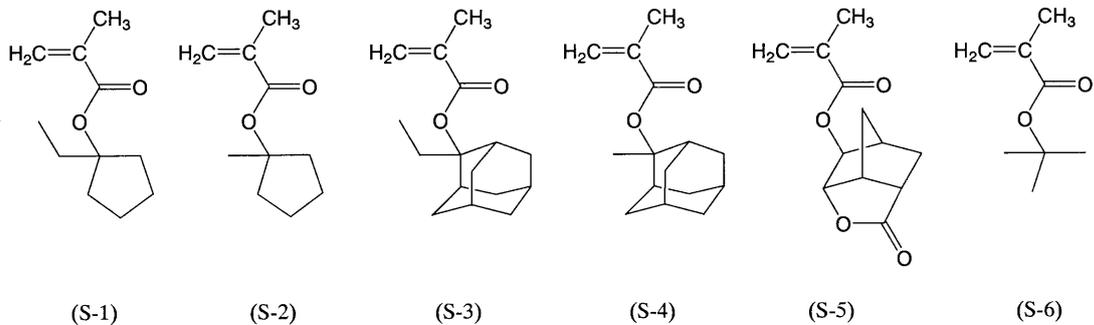
## 【 0 2 3 2 】

得られた重合体(A-1)100部、下記感放射線性酸発生剤(酸発生剤)(B-1)7.5部、及び下記酸拡散制御剤(C)0.7部を混合して感放射線性樹脂組成物を得た。下記溶媒(D-1)1500部、下記溶媒(D-2)650部、及び下記溶媒(D-3)30部を混合して混合溶媒を作製し、この混合溶媒に、得られた感放射線性樹脂組成物を溶解して感放射線性樹脂組成物溶液を得た。尚、各溶媒の配合量は、重合体(A-1)100部に対する質量比(質量部)で示してある。得られた感放射線性樹脂組成物溶液を用いて、上記各測定を行った。測定結果を表に示す。

20

## 【 0 2 3 3 】

【化41】



30

## 【 0 2 3 4 】

【表 1】

|     |           | 樹脂<br>(部)  | 酸発生剤<br>(部) | 酸拡散抑制剤<br>(部)                   | 溶剤<br>(部)                       |
|-----|-----------|------------|-------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 実施例 | 1         | A-1 (100)  | B-a (8.1)   | C (0.5)                         | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |
|     | 2         | A-1 (100)  | B-b (9.3)   | C (0.5)                         | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |
|     | 3         | A-1 (100)  | B-a (7.1)   | C (0.6)                         | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |
|     |           |            | B-c (2.0)   |                                 |                                 |
|     | 4         | A-1 (100)  | B-b (5.3)   | C (0.6)                         | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |
|     |           |            | B-c (8.0)   |                                 |                                 |
|     | 5         | A-2 (100)  | B-a (8.1)   | C (0.5)                         | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |
|     | 6         | A-2 (100)  | B-a (4.1)   | C (0.6)                         | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |
|     |           |            | B-b (4.6)   |                                 |                                 |
|     | 7         | A-3 (100)  | B-a (8.1)   | C (0.5)                         | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |
| 8   | A-3 (100) | B-b (9.3)  | C (0.6)     | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |                                 |
| 9   | A-4 (100) | B-a (8.1)  | C (0.5)     | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |                                 |
| 10  | A-4 (100) | B-a (1.5)  | C (0.7)     | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |                                 |
|     |           | B-c (12.0) |             |                                 |                                 |
| 比較例 | 1         | A-1 (100)  | B-3 (8.4)   | C (1.0)                         | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |
|     | 2         | A-1 (100)  | B-6 (9.6)   | C (1.0)                         | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |
|     | 3         | A-1 (100)  | B-2 (8.0)   | C (0.7)                         | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |
|     | 4         | A-1 (100)  | B-1 (7.5)   | C (0.6)                         | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |
|     | 5         | A-1 (100)  | B-3 (7.4)   | C (0.6)                         | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |
|     |           |            | B-5 (2.3)   |                                 |                                 |
|     | 6         | A-1 (100)  | B-2 (7.0)   | C (0.6)                         | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |
|     |           |            | B-4 (2.2)   |                                 |                                 |
|     | 7         | A-1 (100)  | B-6 (5.6)   | C (1.0)                         | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |
|     |           |            | B-5 (8.0)   |                                 |                                 |
|     | 8         | A-2 (100)  | B-3 (8.4)   | C (1.0)                         | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |
|     | 9         | A-2 (100)  | B-3 (4.2)   | C (1.0)                         | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |
|     |           |            | B-6 (4.7)   |                                 |                                 |
| 10  | A-3 (100) | B-3 (8.4)  | C (1.0)     | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |                                 |
| 11  | A-3 (100) | B-6 (9.6)  | C (1.0)     | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |                                 |
| 12  | A-4 (100) | B-3 (8.4)  | C (1.0)     | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |                                 |
| 13  | A-4 (100) | B-3 (1.6)  | C (1.0)     | D-1 (1500), D-2 (650), D-3 (30) |                                 |
|     |           | B-1 (13.0) |             |                                 |                                 |

10

20

30

40

## 【 0 2 3 5 】

感放射線性酸発生剤 ( B ) ;

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

B - 2 : トリフェニルスルホニウム 2 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタ - 2 - イル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート

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

B - 4 : 4 - n - ブトキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウム 2 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタ - 2 - イル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート

B - 5 : 4 - n - ブトキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロブ

50

タンスルホネート

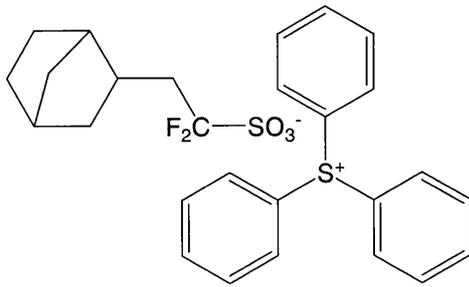
B - 6 : 4 - シクロヘキシルフェニル - ジフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブ  
タンスルホネート

【 0 2 3 6 】

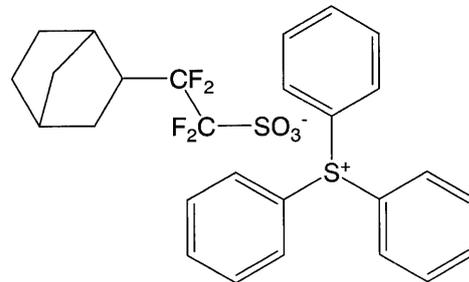
上記感放射線性酸発生剤 ( B - 1 ) ~ ( B - 6 ) のそれぞれに対応する化学式は、以下  
に示す式 ( B - 1 ) ~ 式 ( B - 6 ) である。

【 0 2 3 7 】

【 化 4 2 】



(B-1)

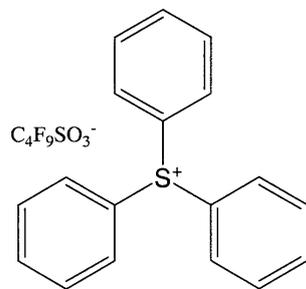


(B-2)

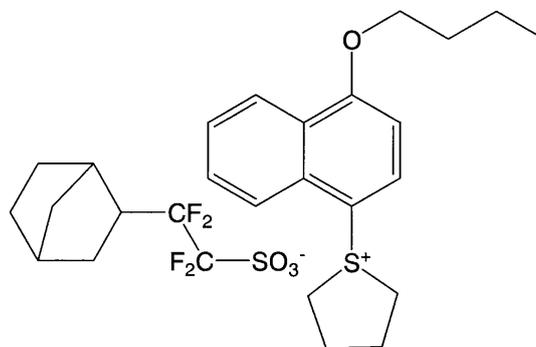
10

【 0 2 3 8 】

【 化 4 3 】



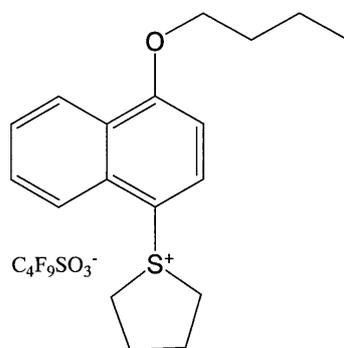
(B-3)



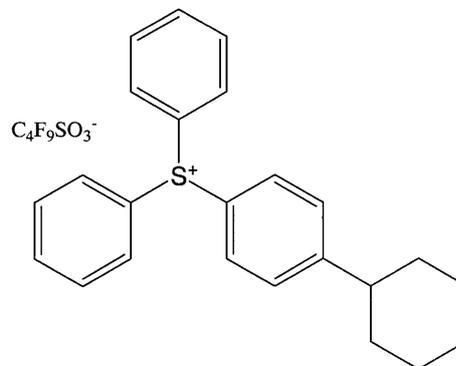
(B-4)

20

30



(B-5)



(B-6)

40

【 0 2 3 9 】

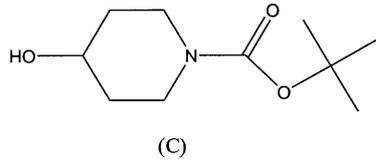
酸拡散制御剤 ( C ) ;

( C ) : tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 1 - ピペリジンカルボキシレート

上記酸拡散制御剤 ( C ) に対応する化学式 ( C ) は以下の通りである。

【 0 2 4 0 】

## 【化 4 4】



## 【 0 2 4 1】

溶媒 (D) ;

(D - 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

(D - 2) : シクロヘキサノン

(D - 3) :  $\epsilon$ -ブチロラクトン

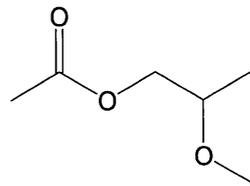
10

## 【 0 2 4 2】

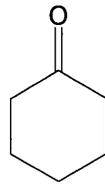
上記溶媒 (D - 1) ~ (D - 3) のそれぞれに対応する化学式は、以下に示す式 (D - 1) ~ (D - 3) である。

## 【 0 2 4 3】

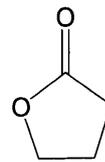
## 【化 4 5】



(D-1)



(D-2)



(D-3)

20

## 【 0 2 4 4】

化合物 (S - 1) 等のモル比を、下記「共重合体 (樹脂 (A))」に示す各モル比として重合体 (樹脂 (A)) (A - 2 ~ 4) を作製し、得られた重合体 (A - 2 ~ 4) のそれぞれと、上記感放射線性酸発生剤 (B) 及び上記酸拡散制御剤 (C) とを、表 1 に示す比率で混合した以外は実施例 1 と同様にして、感放射線性樹脂組成物 (実施例 2 ~ 10、比較例 1 ~ 13) を作製した。得られた感放射線性樹脂組成物を、上記溶媒 (D) を表 1 に示す混合比率で混合した混合溶媒に、溶解させて感放射線性樹脂組成物溶液を得た。表 1 において、「樹脂」は「共重合体 (樹脂 (A))」のことである。得られた感放射線性樹脂組成物溶液を用いて、上記各測定を行った。測定結果を表に示す。

30

## 【 0 2 4 5】

共重合体 (樹脂 (A)) ;

A - 2 : (S - 2) 35 / (S - 3) 15 / (S - 5) 50 = 34.3 / 15.5 / 50.2 (モル比)、Mw = 5768, Mw / Mn = 1.698

A - 3 : (S - 1) 15 / (S - 4) 35 / (S - 5) 50 = 14.5 / 36.7 / 48.8 (モル比)、Mw = 6708, Mw / Mn = 1.723

A - 4 : (S - 2) 25 / (S - 5) 50 / (S - 6) 25 = 23.9 / 53.4 / 22.6 (モル比)、Mw = 6811, Mw / Mn = 1.348

40

## 【 0 2 4 6】

【表 2】

|     | SB<br>(°C) | PEB<br>(°C) | 感度<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | マスクリニアリティ | LWR<br>(nm) | MEEF |     |
|-----|------------|-------------|-----------------------------|-----------|-------------|------|-----|
| 実施例 | 1          | 100         | 105                         | 44.0      | 0.36        | 6.7  | 3.2 |
|     | 2          | 100         | 105                         | 46.0      | 0.38        | 6.8  | 3.0 |
|     | 3          | 100         | 105                         | 38.0      | 0.32        | 6.4  | 3.4 |
|     | 4          | 100         | 105                         | 39.0      | 0.33        | 6.5  | 3.3 |
|     | 5          | 100         | 100                         | 45.5      | 0.37        | 6.8  | 3.0 |
|     | 6          | 100         | 100                         | 46.0      | 0.38        | 6.9  | 2.9 |
|     | 7          | 100         | 115                         | 42.0      | 0.33        | 6.7  | 3.2 |
|     | 8          | 100         | 115                         | 4.4       | 0.35        | 6.8  | 3.1 |
|     | 9          | 100         | 130                         | 40.0      | 0.31        | 7.0  | 2.9 |
|     | 10         | 100         | 130                         | 38.0      | 0.29        | 6.8  | 3.2 |
| 比較例 | 1          | 100         | 105                         | 38.0      | 0.13        | 8.2  | 3.8 |
|     | 2          | 100         | 105                         | 41.0      | 0.14        | 8.0  | 3.3 |
|     | 3          | 100         | 105                         | 40.0      | 0.23        | 7.6  | 3.4 |
|     | 4          | 100         | 105                         | 41.0      | 0.23        | 7.2  | 3.4 |
|     | 5          | 100         | 105                         | 37.0      | 0.10        | 7.9  | 4.2 |
|     | 6          | 100         | 105                         | 37.5      | 0.20        | 7.2  | 4.2 |
|     | 7          | 100         | 105                         | 38.0      | 0.11        | 7.4  | 4.0 |
|     | 8          | 100         | 100                         | 38.0      | 0.20        | 7.7  | 4.0 |
|     | 9          | 100         | 100                         | 40.0      | 0.18        | 7.6  | 3.8 |
|     | 10         | 100         | 115                         | 35.0      | 0.12        | 8.1  | 4.3 |
|     | 11         | 100         | 115                         | 38.0      | 0.14        | 8.0  | 4.1 |
|     | 12         | 100         | 130                         | 38.0      | 0.12        | 8.4  | 3.5 |
|     | 13         | 100         | 130                         | 40.0      | 0.09        | 8.0  | 3.9 |

【産業上の利用可能性】

【0247】

本発明は、化学増幅型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤として極めて好適である。

10

20

30

40

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
G 0 3 F 7/004 (2006.01) G 0 3 F 7/004 5 0 3 A  
G 0 3 F 7/039 (2006.01) G 0 3 F 7/039 6 0 1  
H 0 1 L 21/027 (2006.01) H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

(72)発明者 江畑 琢磨  
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

(72)発明者 永井 智樹  
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

審査官 安田 周史

(56)参考文献 特開2003-173027(JP,A)  
特開2005-148291(JP,A)  
特開2007-086166(JP,A)  
特開2006-257078(JP,A)  
特開2007-161707(JP,A)  
特開2007-145797(JP,A)  
国際公開第2004/078703(WO,A1)  
特開2004-002252(JP,A)  
特開2005-266799(JP,A)  
特開2007-052346(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 7 C 3 0 9 / 1 9  
C 0 7 C 3 8 1 / 1 2  
C 0 8 L 2 5 / 1 8  
C 0 8 L 3 3 / 0 6  
C 0 8 K 5 / 4 2