

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5746818号
(P5746818)

(45) 発行日 平成27年7月8日(2015.7.8)

(24) 登録日 平成27年5月15日(2015.5.15)

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

請求項の数 16 (全 73 頁)

(21) 出願番号	特願2009-146250 (P2009-146250)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成21年6月19日 (2009. 6. 19)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2010-39476 (P2010-39476A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成22年2月18日 (2010. 2. 18)	(74) 代理人	100108855
審査請求日	平成23年12月6日 (2011. 12. 6)		弁理士 蔵田 昌俊
(31) 優先権主張番号	特願2008-179228 (P2008-179228)	(74) 代理人	100103034
(32) 優先日	平成20年7月9日 (2008. 7. 9)		弁理士 野河 信久
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
前置審査		(74) 代理人	100153051
			弁理士 河野 直樹
		(74) 代理人	100140176
			弁理士 砂川 克
		(74) 代理人	100124394
			弁理士 佐藤 立志

最終頁に続く

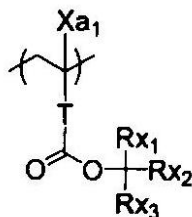
(54) 【発明の名称】 感活性光線性または感放射線性樹脂組成物及びそれを用いたパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂、(B) 活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生するスルホン酸発生剤を少なくとも2種含有する感活性光線性または感放射線性樹脂組成物であって、樹脂(A)は下記一般式(AI)で表される繰り返し単位とラクトン基を有する繰り返し単位を含有し、ラクトン基を有する前記繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し30~50mol%であり、且つ、2種のスルホン酸発生剤(B)は以下の条件を満たす(B1)及び(B2)であることを特徴とする感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【化1】



(A I)

但し、X a₁は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。Tは、単結合又は2価の連結基を表す。R x₁~ R x₃は、それぞれ独立に、アル

キル基又はシクロアルキル基を表し、かつ $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の少なくとも2つが結合してシクロペンチル基又はシクロヘキシル基を形成する。

(B1) その発生酸の酸強度が $pK_a < -3.50$ かつ構成元素数が9以上20以下であるスルホン酸発生剤；

(B2) その発生酸の酸強度が $-2.00 > pK_a > -3.50$ かつ構成元素数が17以上であるスルホン酸発生剤であって、 $R_b - X - CF_2 - SO_3^-$ のアニオン構造を含有するスルホン酸発生剤。但し、発生酸の構成元素数は水素原子を除く。R_bは酸素原子、硫黄原子、窒素原子、炭素原子、水素原子から選ばれるいずれか又は2つ以上の組み合わせからなる構造を表し、Xは CH_2 、 $C=O$ 、 CR_bH 、 CR_b_2 から選ばれる構造を表す。

10

【請求項2】

スルホン酸発生剤(B1)及び(B2)は、その発生酸中にベンゼン環構造を含有しないことを特徴とする請求項1に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【請求項3】

スルホン酸発生剤(B1)は、 $R_a - CF_2 - CF_2 - SO_3^-$ のアニオン構造を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。但し、R_aは酸素原子、硫黄原子、窒素原子、炭素原子、水素原子、フッ素原子から選ばれるいずれか又は2つ以上の組み合わせからなる構造を表す。

【請求項4】

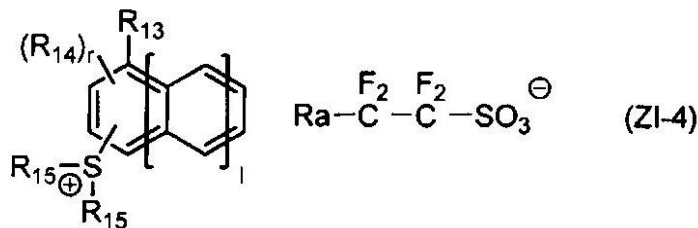
スルホン酸発生剤(B2)は、脂環式基を含有することを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

20

【請求項5】

スルホン酸発生剤(B1)は、下記一般式(ZI-4)で表される化合物であることを特徴とする請求項3又は4に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【化2】



30

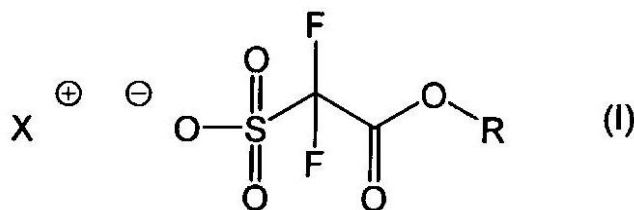
但し、R₁₃は、水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、またはアルコキシカルボニル基を表す。R₁₄は複数存在する場合は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基を表す。R₁₅は各々独立して、アルキル基またはシクロアルキル基を表す。2個のR₁₅が互いに結合して環を形成してもよい。lは0~2の整数を表す。rは0~10の整数を表す。

【請求項6】

スルホン酸発生剤(B2)は、下記一般式(I)で表される化合物であることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

40

【化3】



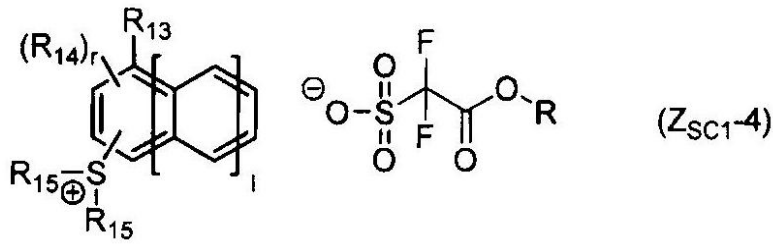
但し、X⁺は、有機対イオンを表し、Rは、水素原子、または置換基を有してもよい炭素数1以上の置換基を表す。

50

【請求項 7】

スルホン酸発生剤 (B 2) は、下記一般式 (Z_{SC1-4}) で表される化合物であることを特徴とする請求項 6 に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【化 4】



10

但し、R₁₃は、水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、またはアルコキシカルボニル基を表す。R₁₄は複数存在する場合は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基を表す。R₁₅は各々独立して、アルキル基またはシクロアルキル基を表す。2個のR₁₅が互いに結合して環を形成してもよい。lは0～2の整数を表す。rは0～10の整数を表す。

【請求項 8】

スルホン酸発生剤 (B 1) と (B 2) の配合比は、5～95モル%であることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

20

【請求項 9】

樹脂 (A) は、芳香族基を有さないことを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【請求項 10】

樹脂 (A) は、フッ素原子および珪素原子を含有しないことを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【請求項 11】

更に疎水性樹脂 (HR) を当該組成物の全固形分を基準として、0.1～10質量%の割合で含有することを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

30

【請求項 12】

疎水性樹脂 (HR) は、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有することを特徴とする請求項 11 に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【請求項 13】

疎水性樹脂 (HR) は、下記 (x)～(z) の群から選ばれる基を少なくとも1つを有することを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

(x) アルカリ可溶性基、

(y) アルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基

40

(z) 酸の作用により分解する基。

【請求項 14】

更に (C) スルホン酸発生剤 (B) からの発生酸の拡散性を制御できる酸拡散性抑制剤を2種以上含有することを特徴とする請求項 1 から 13 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【請求項 15】

請求項 1 から 14 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物を基板上に塗布する工程と、該基板を活性光線又は放射線で照射する工程と、現像液で現像する工程を含むパターン形成方法。

50

【請求項 16】

基板を活性光線又は放射線で照射する工程を ArF エキシマレーザー液浸露光により行うことを特徴とする請求項 15 に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造工程、さらにその他のフォトファブ리케이션工程に使用される感活性光線性または感放射線性樹脂組成物及びそれを用いたパターン形成方法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、250nm以下、好ましくは220nm以下の遠紫外線や電子線などを露光光源とする場合に好適な感活性光線性または感放射線性樹脂組成物及びそれを用いたパターン形成方法に関するものである。

10

【0002】

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

【背景技術】

【0003】

化学増幅系感光性組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

20

【0004】

KrFエキシマレーザーを露光光源とする場合には、主として248nm領域での吸収の小さい、ポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とする樹脂を主成分に使用するため、高感度、高解像度で、且つ良好なパターンを形成し、従来のナフトキノンジアジド/ノボラック樹脂系に比べて良好な系となっている。

【0005】

一方、更なる短波長の光源、例えばArFエキシマレーザー(193nm)を露光光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm領域に大きな吸収を示すため、上記化学増幅系でも十分ではなかった。

30

【0006】

このため、脂環炭化水素構造を有する樹脂を含有するArFエキシマレーザー用レジストが開発されてきている。例えば、特許文献1及び2には、多環酸分解繰り返し単位と、非酸分解繰り返し単位を有する樹脂を含有する組成物が記載されている。

【0007】

これらの樹脂は、いずれも酸によって解離する、酸に対して不安定な保護基を有する化学増幅型レジストであるが、レジストパターンの一層の微細化が求められるなか、これらの樹脂だけでは十分なレジスト性能を得ることが困難になってきており、フォトレジスト組成中の他の成分、例えば酸発生剤を工夫し、2種以上併用することが検討されている(例えば、特許文献3を参照)。

40

【0008】

しかしながら、従来のレジスト組成物は、未だ不十分な点があり、ラインウィズスラフネス(Line width roughness: LWR)、露光ラチチュード、パターン倒れ性能について、さらなる改良が要望されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2003 167347号公報

【特許文献2】特開2003 223001号公報

【特許文献3】特開2005 173549号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は前記の背景に鑑みなされたものであり、その目的は、半導体製造の微細なパターン形成に用いられ、従来品よりも露光ラチチュード、LWR、パターン倒れ性能に優れた感活性光線性または感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、特定の酸発生剤を複数組み合わせることで、露光ラチチュード、LWR、パターン倒れ性能に優れた感活性光線性または感放射線性樹脂組成物が得られることが分かった。さらに、酸の強度と拡散性の観点から特定の酸発生剤を最適に組み合わせることでその効果を更に高めることができることを見出した。

10

【0012】

本発明は、上記知見に鑑み開発されたものであり、本発明の課題は以下に示す本発明により達成された。

【0013】

(1) (A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する樹脂、(B) 活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生するスルホン酸発生剤を少なくとも2種含有する感活性光線性または感放射線性樹脂組成物であって、2種のスルホン酸発生剤(B)は以下の条件を満たす(B1)及び(B2)であることを特徴とする感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

20

(B1) その発生酸の酸強度が $pK_a < -3.50$ かつ構成元素数が9以上20以下であるスルホン酸発生剤；

(B2) その発生酸の酸強度が $-2.00 > pK_a > -3.50$ かつ構成元素数が17以上であるスルホン酸発生剤。 但し、発生酸の構成元素数は水素原子を除く。

【0014】

(2) スルホン酸発生剤(B1)及び(B2)は、その発生酸中にベンゼン環構造を含有しないことを特徴とする(1)に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【0015】

30

(3) スルホン酸発生剤(B1)は、 $R_a - CF_2 - CF_2 - SO_3^-$ のアニオン構造を含有し、スルホン酸発生剤(B2)は、 $R_b - X - CF_2 - SO_3^-$ のアニオン構造を含有することを特徴とする(1)又は(2)に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。但し、 R_a は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、炭素原子、水素原子、フッ素原子から選ばれるいずれか又は2つ以上の組み合わせからなる構造を表し、 X は CH_2 、 $C=O$ 、 CR_bH 、 CR_b_2 から選ばれる構造を表し、 R_b は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、炭素原子、水素原子から選ばれるいずれか又は2つ以上の組み合わせからなる構造を表す。

【0016】

(4) スルホン酸発生剤(B2)は、脂環式基を含有することを特徴とする(1)から(3)のいずれか1項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

40

【0017】

(5) 更に(C)スルホン酸発生剤(B)からの発生酸の拡散性を制御できる酸拡散性抑制剤を2種以上含有することを特徴とする(1)から(4)のいずれか1項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。

【0018】

(6) (1)から(5)のいずれか1項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物を基板上に塗布する工程と、該基板を活性光線又は放射線で照射する工程と、現像液で現像する工程を含むパターン形成方法。

【発明の効果】

50

【0019】

本発明により、露光ラチチュード、LWR及びパターン倒れ性能が改善され、半導体製造の微細なパターン形成に好適に用い得る感活性光線性または感放射線性樹脂組成物の提供が可能となった。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明を詳細に説明する。

尚、本明細書に於ける基（原子団）の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

10

【0021】

1. 活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生するスルホン酸発生剤（スルホン酸発生剤（B））

本発明の特徴である、2種以上の特定の酸発生剤における組み合わせに関して詳しく説明する。

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物は、活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生するスルホン酸発生剤（B）を少なくとも2種含有し、2種のスルホン酸発生剤は以下の条件を満たすことを特徴とする。

【0022】

20

スルホン酸発生剤（B1）は、活性光線又は放射線の照射により発生するスルホン酸（以下、「発生酸」などともいう。）の酸強度 pK_a が $pK_a < -3.50$ かつ発生酸の構成元素数が9以上20以下であり、スルホン酸発生剤（B2）は、発生酸の酸強度が $-2.00 > pK_a > -3.50$ かつ発生酸の構成元素数は17以上であることを特徴とする。但し、発生酸の構成元素数は水素原子を除く。

【0023】

本発明において酸強度 pK_a とは、酸の強さを定量的に表すための指標のひとつであり、酸性度定数と同義である。酸から水素イオンが放出される解離反応を考え、その平衡定数 K_a をその負の常用対数 pK_a によって表したものである。 pK_a が小さいほど強い酸であることを示す。本発明では、ACD（Advanced Chemistry Development）社製解析ソフト、ACD/pKa DB V8.0を用いた計算により算出される。

30

【0024】

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

たとえば、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネートを挙げることができる。

【0025】

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

40

【0026】

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

スルホン酸発生剤（B1）及び（B2）は、発生酸中にベンゼン環構造を含有しないことが好ましい。ベンゼン環を含有すると、光を吸収することによる低感度化の問題が発生

50

する。露光光源によって程度の差はあるが、特に露光光源が A r F では低感度化が顕著で問題である。

以下、スルホン酸発生剤 (B 1) 及び (B 2) について更に詳細に説明する。

【 0 0 2 7 】

スルホン酸発生剤 (B 1) の内で好ましい化合物として、 $R a - C F_2 - C F_2 - S O_3^-$ のアニオン構造を含有する化合物が挙げられる。

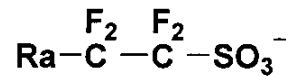
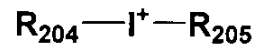
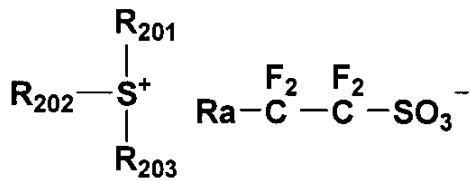
式中、R a は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、炭素原子、水素原子、フッ素原子から選ばれるいずれか、又は2つ以上の組み合わせからなる構造を表す。R a は、上記アニオン構造からなる発生酸の酸強度 p K a が - 3 . 5 0 未満、且つ、発生酸の水素原子を除く構成元素数の合計が 2 0 以下となるよう選択される。具体的には、F、 $C F_3$ 、 $C_2 F_5$ 、 $O - C F_3$ 、 $O - C_2 F_5$ 、 $S - C F_3$ 、 $S - C_2 F_5$ 、 $C F_2 - S O_3 - C H_3$ 、 $C F_2 - S O_2 - N - (C H_3)_2$ 等が例として挙げられる。

10

【 0 0 2 8 】

具体的に、スルホン酸発生剤 (B 1) の内で好ましい化合物として、下記一般式 (Z I)、(Z I I) で表される化合物を挙げるができる。

【 化 1 】



20

ZI

ZII

【 0 0 2 9 】

上記一般式 (Z I) において、

R a は上記の通りである。

R₂₀₁、R₂₀₂ 及び R₂₀₃ は、各々独立に、有機基を表す。

R₂₀₁、R₂₀₂ 及び R₂₀₃ としての有機基の炭素数は、一般的に 1 ~ 3 0、好ましくは 1 ~ 2 0 である。

30

【 0 0 3 0 】

また、R₂₀₁ ~ R₂₀₃ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。R₂₀₁ ~ R₂₀₃ の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基 (例えば、ブチレン基、ペンチレン基) を挙げるができる。

【 0 0 3 1 】

R₂₀₁、R₂₀₂ 及び R₂₀₃ により表される有機基としては、例えば、後述する化合物 (Z I - 1)、(Z I - 2)、(Z I - 3) 及び (Z I - 4) における対応する基を挙げるができる。

【 0 0 3 2 】

尚、スルホン酸発生剤 (B 1) は、一般式 (Z I) で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式 (Z I) で表される化合物の R₂₀₁ ~ R₂₀₃ の少なくとも1つが、一般式 (Z I) で表されるもうひとつの化合物の R₂₀₁ ~ R₂₀₃ の少なくとも一つと結合した構造を有する化合物であってもよい。

40

【 0 0 3 3 】

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

【 0 0 3 4 】

化合物 (Z I - 1) は、上記一般式 (Z I) の R₂₀₁ ~ R₂₀₃ の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとす

50

る化合物である。

【0035】

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

【0036】

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

【0037】

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

【0038】

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

【0039】

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

【0040】

次に、化合物（Z I - 2）について説明する。

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

【0041】

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

【0042】

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

10

20

30

40

50

アルキル基である。

【0043】

R₂₀₁ ~ R₂₀₃のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数1 ~ 10の直鎖又は分岐アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)、炭素数3 ~ 10のシクロアルキル基(シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基)を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくは2 - オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、2 - オキソシクロアルキル基を挙げることができる。

【0044】

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

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

【0045】

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

【0046】

R₂₀₁ ~ R₂₀₃は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば炭素数1 ~ 5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

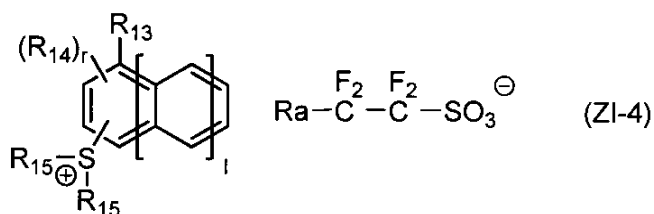
【0047】

化合物(ZI - 3)とは、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物であり、例えば、一般式(ZI)におけるカチオンが、後述する一般式(Z_{SC1} - 3)及び一般式(Z_{SC1} - 3')におけるカチオンである化合物が挙げられる。

【0048】

化合物(ZI - 4)とは、以下の一般式(ZI - 4)で表される化合物である。

【化2】



【0049】

一般式(ZI - 4)中、

R₁₃は、水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、またはアルコキシカルボニル基を表す。

R₁₄は複数存在する場合は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基を表す。

R₁₅は各々独立して、アルキル基またはシクロアルキル基を表す。2個のR₁₅が互いに結合して環を形成してもよい。

【0050】

lは0 ~ 2の整数を表す。

rは0 ~ 10の整数を表す。

【0051】

R_aは、一般式(ZI)中のR_aと同義である。

【0052】

一般式(ZI - 4)において、R₁₃、R₁₄及びR₁₅のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数1 ~ 10のものが好ましく、メチル基、エチル基、

10

20

30

40

50

n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基、2 - メチルプロピル基、1 - メチルプロピル基、t - ブチル基、n - ペンチル基、ネオペンチル基、n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基、2 - エチルヘキシル基、n - ノニル基、n - デシル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、n - ブチル基、t - ブチル基等が好ましい。

【0053】

R₁₃、R₁₄及びR₁₅のシクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロドデカニル、シクロベンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクタジエニル等があげられ、特にシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチルが好ましい。

10

【0054】

R₁₃及びR₁₄のアルコキシ基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数1 ~ 10のものが好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、i - プロポキシ基、n - ブトキシ基、2 - メチルプロポキシ基、1 - メチルプロポキシ基、t - ブトキシ基、n - ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、n - ヘキシルオキシ基、n - ヘプチルオキシ基、n - オクチルオキシ基、2 - エチルヘキシルオキシ基、n - ノニルオキシ基、n - デシルオキシ基等を挙げることができる。これらのアルコキシ基のうち、メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、n - ブトキシ基等が好ましい。

【0055】

R₁₃のアルコキシカルボニル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数2 ~ 11のものが好ましく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n - プロポキシカルボニル基、i - プロポキシカルボニル基、n - ブトキシカルボニル基、2 - メチルプロポキシカルボニル基、1 - メチルプロポキシカルボニル基、t - ブトキシカルボニル基、n - ペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、n - ヘキシルオキシカルボニル基、n - ヘプチルオキシカルボニル基、n - オクチルオキシカルボニル基、2 - エチルヘキシルオキシカルボニル基、n - ノニルオキシカルボニル基、n - デシルオキシカルボニル基等を挙げることができる。これらのアルコキシカルボニル基のうち、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n - ブトキシカルボニル基等が好ましい。

20

【0056】

R₁₄のアルキルスルホニル基およびシクロアルキルスルホニル基としては、直鎖状、分岐状、環状であり、炭素原子数1 ~ 10のものが好ましく、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、n - プロパンスルホニル基、n - ブタンスルホニル基、tert - ブタンスルホニル基、n - ペンタンスルホニル基、ネオペンタンスルホニル基、n - ヘキサンスルホニル基、n - ヘプタンスルホニル基、n - オクタンスルホニル基、2 - エチルヘキサンスルホニル基、n - ノナンスルホニル基、n - デカンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等を挙げることができる。これらのアルキルスルホニル基のうちメタンスルホニル基、エタンスルホニル基、n - プロパンスルホニル基、n - ブタンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等が好ましい。

30

40

lとしては、0または1が好ましく、1がより好ましい。rとしては、0 ~ 2が好ましい。

【0057】

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

【0058】

前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、i - プロポキシ基、n - ブトキシ基、2 - メチルプロポキシ基、1 - メチルプロポキシ基、

50

t - ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基等を挙げることができる。

【0059】

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

【0060】

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

10

【0061】

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

20

【0062】

2 個の R_{15} が互いに結合して形成してもよい環構造としては、一般式 (Z I - 4) 中の硫黄原子と共に 5 員又は 6 員の環、特に好ましくは 5 員の環 (即ち、テトラヒドロチオフェン環) を形成する基が望ましい。また、前記 2 価の基に対する置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。一般式 (Z I - 4) における R_{15} としては、メチル基、エチル基、2 個の R_{15} が互いに結合して硫黄原子と共にテトラヒドロチオフェン環構造を形成する 2 価の基等が好ましい。

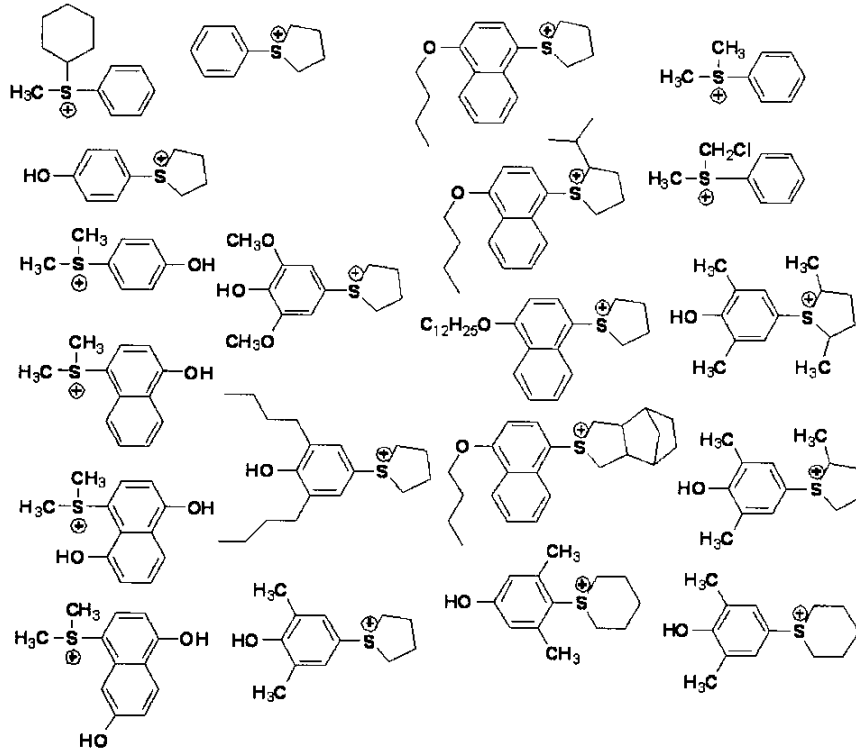
30

【0063】

R_{13} のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、またはアルコキシカルボニル基、 R_{14} のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基は、上記のように置換されていてもよく、置換基としては、水酸基、アルコキシ基、またはアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子 (特にフッ素原子) が好ましい。

以下に、一般式 (Z I - 4) で表される化合物におけるカチオンの好ましい具体例を示す。

【化3】



10

20

【0064】

次に、一般式 (Z I I) について説明する。

一般式 (Z I I) 中、

R a は上記の通りである。

R₂₀₄ ~ R₂₀₅ は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R₂₀₄ ~ R₂₀₅ のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。R₂₀₄ ~ R₂₀₇ のアリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基としては、例えば、ピロール残基 (ピロールから水素原子が1個失われることによって形成される基)、フラン残基 (フランから水素原子が1個失われることによって形成される基)、チオフェン残基 (チオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基)、インドール残基 (インドールから水素原子が1個失われることによって形成される基)、ベンゾフラン残基 (ベンゾフランから水素原子が1個失われることによって形成される基)、ベンゾチオフェン残基 (ベンゾチオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基) 等を挙げることができる。

30

【0065】

R₂₀₄ ~ R₂₀₅ におけるアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数1 ~ 10の直鎖又は分岐アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)、炭素数3 ~ 10のシクロアルキル基 (シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基) を挙げることができる。

40

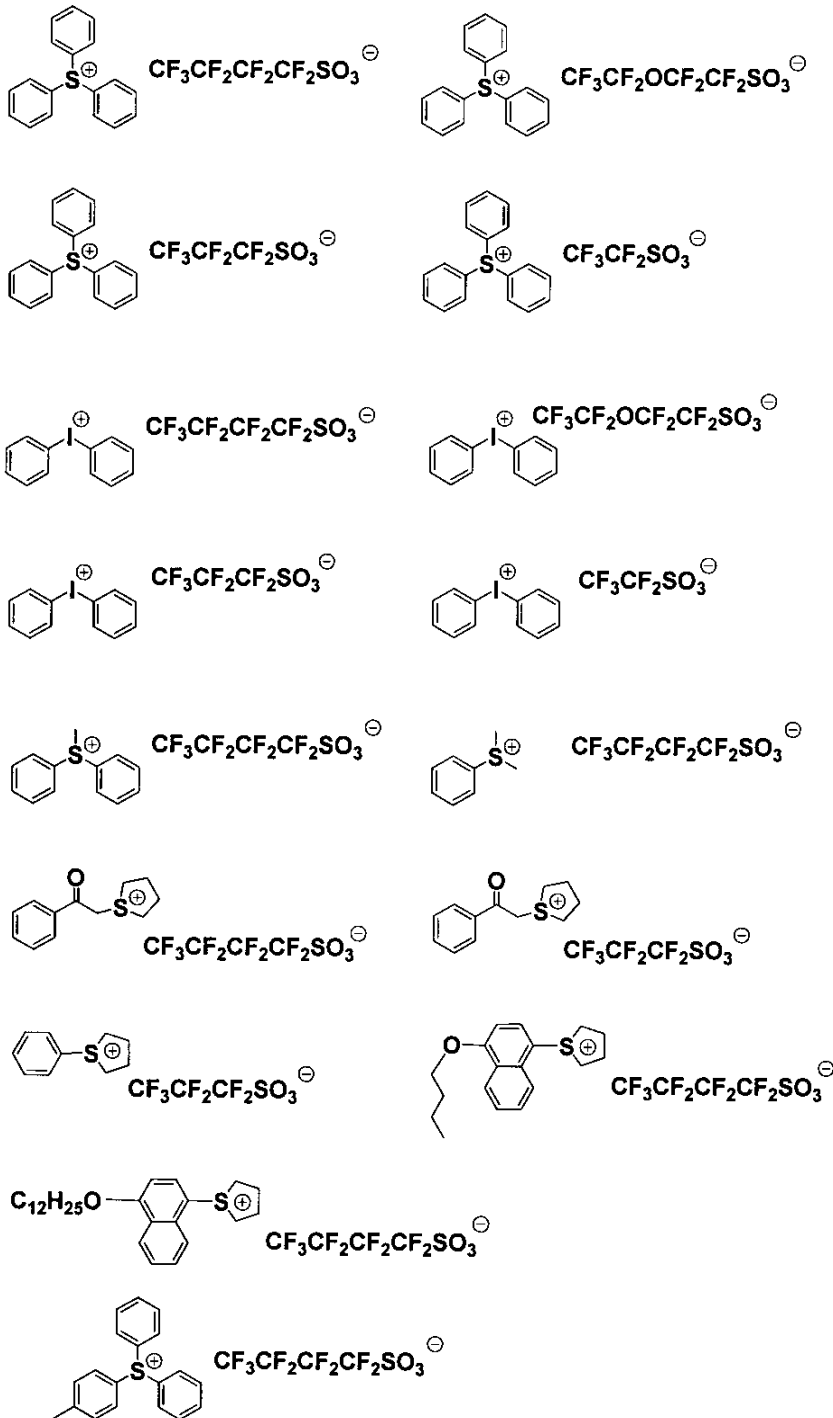
【0066】

R₂₀₄ ~ R₂₀₅ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。R₂₀₄ ~ R₂₀₅ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基 (例えば炭素数1 ~ 15)、シクロアルキル基 (例えば炭素数3 ~ 15)、アリール基 (例えば炭素数6 ~ 15)、アルコキシ基 (例えば炭素数1 ~ 15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

スルホン酸発生剤 (B 1) の具体例として、下記化合物を例示することができる。

50

【化4】



10

20

30

【0067】

スルホン酸発生剤（B2）について、以下に詳述する。

スルホン酸発生剤（B2）の中で好ましい化合物として、 $\text{R}^b - \text{X} - \text{CF}_2 - \text{SO}_3^-$ のアニオン構造を含有する化合物が挙げられる。

式中、Xは CH_2 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 CR^bH 、 CR^b_2 から選ばれる構造を表し、 R^b は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、炭素原子、水素原子から選ばれるいずれか又は2つ以上の組み合わせからなる構造を表す。 R^b は、上記アニオン構造からなる発生酸の酸強度 pK_a の範囲が $-2.00 > \text{pK}_a - 3.50$ 、かつ、発生酸の水素原子を除く構成元素数の合計が17以上となるよう選択される。

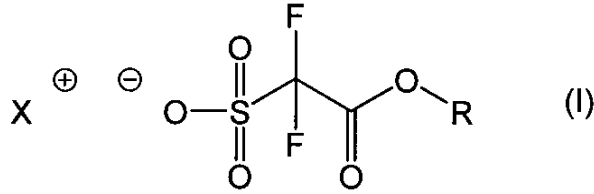
【0068】

更に具体的に、スルホン酸発生剤（B2）の中で好ましい化合物として、下記一般式（I）で表される化合物を挙げることができる。

40

50

【化5】



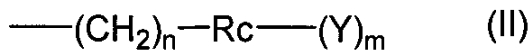
【0069】

一般式(I)中、

X⁺は、有機対イオンを表し、Rは、水素原子、または置換基を有してもよい炭素数1以上の置換基を表す。 10

Rは、好ましくは、炭素数1~40の有機基であり、より好ましくは、炭素数3~40の有機基であり、下記一般式(II)で表される有機基であることが最も好ましい。

【化6】



【0070】

一般式(II)中、

Rcは、環状エーテル、環状チオエーテル、環状ケトン、環状炭酸エステル、ラクトン、ラクタム構造を含んでもよい炭素数3~30の単環または多環の環状有機基を表す。 20

Yは、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、炭素数1~10の炭化水素基、炭素数1~10のヒドロキシアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数1~10のアシル基、炭素数2~10のアルコシカルボニル基、炭素数2~10のアシロキシ基、炭素数2~10のアルコシアルキル基炭素数1~8のハロゲン化アルキル基を表す。

【0071】

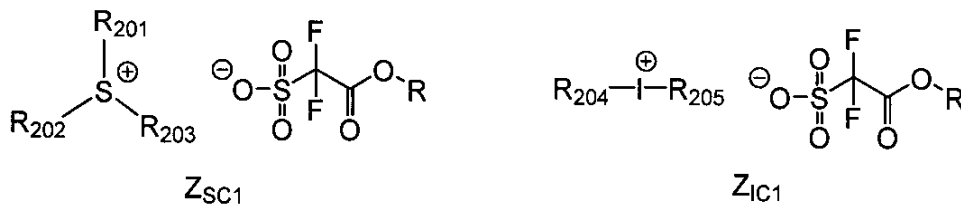
mは0~6の整数であり、複数Yが存在する場合、互いに同一でも異なってもよい。

nは0~10の整数であり、一般式(II)で表されるR基を構成する炭素原子の総数は40以下である。

【0072】

一般式(I)の化合物において、好ましい形態として、一般式Z_{SC1}および一般式Z_{IC1}の化合物を挙げることができる。 30

【化7】



【0073】

上記一般式(Z_{SC1})において、

Rの定義および好ましい範囲は、一般式(I)における定義と同様である。

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃は、各々独立に、有機基を表す。

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃としての有機基の炭素数は、一般的に1~30、好ましくは1~20である。

また、R₂₀₁~R₂₀₃のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでもよい。R₂₀₁~R₂₀₃の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基(例えば、ブチレン基、ペンチレン基)を挙げることができる。

【0074】

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基としては、例えば、後述する化合物(Z_{SC1-1})、(Z_{SC1-2})、(Z_{SC1-3})及び(Z_{SC1-4})における対応する基を挙げることができる。

尚、スルホン酸発生剤(B2)は、一般式(Z_{SC1})で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式(Z_{SC1})で表される化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つが、一般式(Z_{SC1})で表されるもうひとつの化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも一つと結合した構造を有する化合物であってもよい。

【0075】

更に好ましい(Z_{SC1})成分として、以下に説明する化合物(Z_{SC1-1})、(Z_{SC1-2})、(Z_{SC1-3})及び(Z_{SC1-4})を挙げることができる。

10

【0076】

化合物(Z_{SC1-1})は、上記一般式(Z_{SC1})の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。Rの定義および好ましい範囲は、一般式(1)における定義と同様である。

【0077】

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

【0078】

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

20

【0079】

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

30

【0080】

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

40

【0081】

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

50

いてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また、 $R_{201} \sim R_{203}$ がアリール基の場合に、置換基はアリール基のp-位に置換していることが好ましい。

【0082】

次に、化合物($Z_{SC1} - 2$)について説明する。

化合物($Z_{SC1} - 2$)は、式(Z_{SC1})における $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を有さない有機基を表す化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。Rの定義および好ましい範囲は、一般式(1)における定義と同様である。

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

10

【0083】

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

【0084】

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

20

【0085】

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

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

【0086】

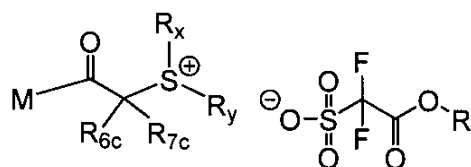
アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1~5のアルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基)を挙げることができる。

30

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

化合物($Z_{SC1} - 3$)とは、以下の一般式($Z_{SC1} - 3$)及び一般式($Z_{SC1} - 3'$)で表される化合物であり、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

【化8】



40

$Z_{SC1} - 3$

【0087】

一般式($Z_{SC1} - 3$)中、

Mは、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、環構造を有するとき、環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、炭素-炭素二重結合を含んでいてもよい。

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

R_x 及び R_y は、各々独立に、アルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニ

50

ルメチル基、シクロアルキル基、2 - オキソシクロアルキル基、アリル基、又はビニル基を表す。

R_x 及び R_y が結合して環を形成してもよい。また、 M 、 R_{6c} 及び R_{7c} の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

【0088】

R の定義および好ましい範囲は、一般式 (I) における定義と同様である。

【0089】

一般式 ($Z_{SC1} - 3$) について詳細に説明する。

M としてのアルキル基は、直鎖、分岐のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ~ 20 個のアルキル基、好ましくは炭素数 1 ~ 12 個の直鎖及び分岐アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基) を挙げることができる。

M としてのシクロアルキル基は、炭素数 3 ~ 8 個の環状アルキル基 (例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基) を挙げることができる。

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

M としての各基は、置換基として、アルコキシ基、ハロゲン原子などを有していてもよい。 M としてのシクロアルキル基及びアリアル基は、更に置換基として、アルキル基、シクロアルキル基を有していてもよい。置換基の炭素数は、15 以下が好ましい。

【0090】

R_{6c} 及び R_{7c} としてのアルキル基は、例えば、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、好ましくは、炭素数 1 ~ 12 の直鎖及び分岐アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基) を挙げることができる。

R_{6c} 及び R_{7c} としてのシクロアルキル基は、例えば、炭素数 3 ~ 8 個のシクロアルキル基 (例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基) を挙げることができる。

M がフェニル基であるとき、置換基として、少なくともひとつ直鎖、分岐、環状アルキル基、又は直鎖、分岐、環状アルコキシ基を有することが好ましく、更に好ましくは、置換基の炭素数の和が 2 ~ 15 である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

M 、 R_{6c} 及び R_{7c} の少なくとも二つが結合して形成する環構造としては、好ましくは 3 ~ 10 員環、より好ましくは 3 ~ 6 員環を挙げることができる。環骨格は炭素 - 炭素二重結合を有していてもよい。

【0091】

R_x 及び R_y としてのアルキル基及びシクロアルキル基は、 R_{6c} 及び R_{7c} としてのアルキル基及びシクロアルキル基と同様のものを挙げることができる。

2 - オキソアルキル基及び 2 - シクロアルキル基は、 R_{6c} 及び R_{7c} としてのアルキル基及びシクロアルキル基の 2 位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

【0092】

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、好ましくは、炭素数 1 ~ 5 の直鎖及び分岐アルコキシ基 (例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基)、炭素数 3 ~ 8 の環状アルコキシ基 (例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基) を挙げることができる。

R_x 及び R_y が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

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

10

20

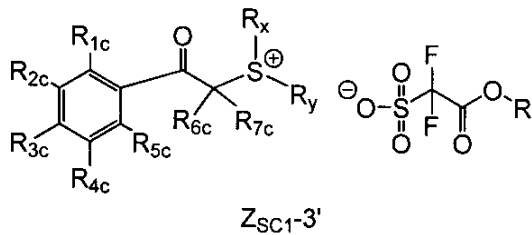
30

40

50

一般式 (Z_{SC1-3}) で表される化合物は、一態様において、下記一般式 (Z_{SC1-3'}) で表される化合物であり得る。

【化 9】



10

【 0 0 9 3 】

一般式 (Z_{SC1-3'}) において、

R の定義および好ましい範囲は、一般式 (I) における定義と同様である。

R_x、R_y、R_{6c} 及び R_{7c} の定義及び好ましい範囲は、一般式 (Z_{SC1-3}) における各基と同様である。

【 0 0 9 4 】

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

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

20

【 0 0 9 5 】

R_{1c} ~ R_{5c} としてのアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ~ 20 個のアルキル基、好ましくは炭素数 1 ~ 12 個の直鎖及び分岐アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基) を挙げることができ、シクロアルキル基としては、例えば炭素数 3 ~ 8 個のシクロアルキル基 (例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基) を挙げることができる。

【 0 0 9 6 】

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

30

【 0 0 9 7 】

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

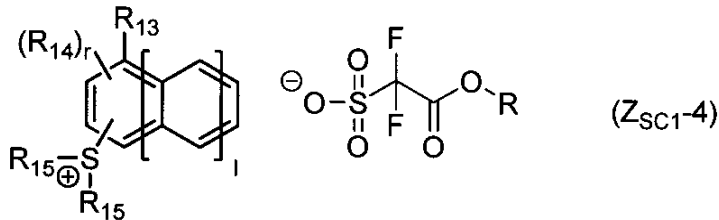
40

【 0 0 9 8 】

化合物 (Z_{SC1-4}) とは、以下の一般式 (Z_{SC1-4}) で表される化合物である。

。

【化10】



【0099】

一般式 (Z_{SC1-4}) において、

R の定義および好ましい範囲は、一般式 (I) における定義と同様である。

R₁₃、R₁₄ 及び R₁₅ の定義および好ましい範囲は、一般式 (ZI-4) における各基と同様である。

10

【0100】

次に、一般式 (Z_{IC1}) について説明する。

一般式 (Z_{IC1}) 中、

R の定義および好ましい範囲は、一般式 (I) における定義と同様である。

R₂₀₄ ~ R₂₀₅ は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

【0101】

R₂₀₄ ~ R₂₀₅ のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。R₂₀₄ ~ R₂₀₅ のアリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基としては、例えば、ピロール残基 (ピロールから水素原子が1個失われることによって形成される基)、フラン残基 (フランから水素原子が1個失われることによって形成される基)、チオフェン残基 (チオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基)、インドール残基 (インドールから水素原子が1個失われることによって形成される基)、ベンゾフラン残基 (ベンゾフランから水素原子が1個失われることによって形成される基)、ベンゾチオフェン残基 (ベンゾチオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基) 等を挙げることができる。

20

【0102】

R₂₀₄ ~ R₂₀₅ におけるアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基 (シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基) を挙げることができる。

30

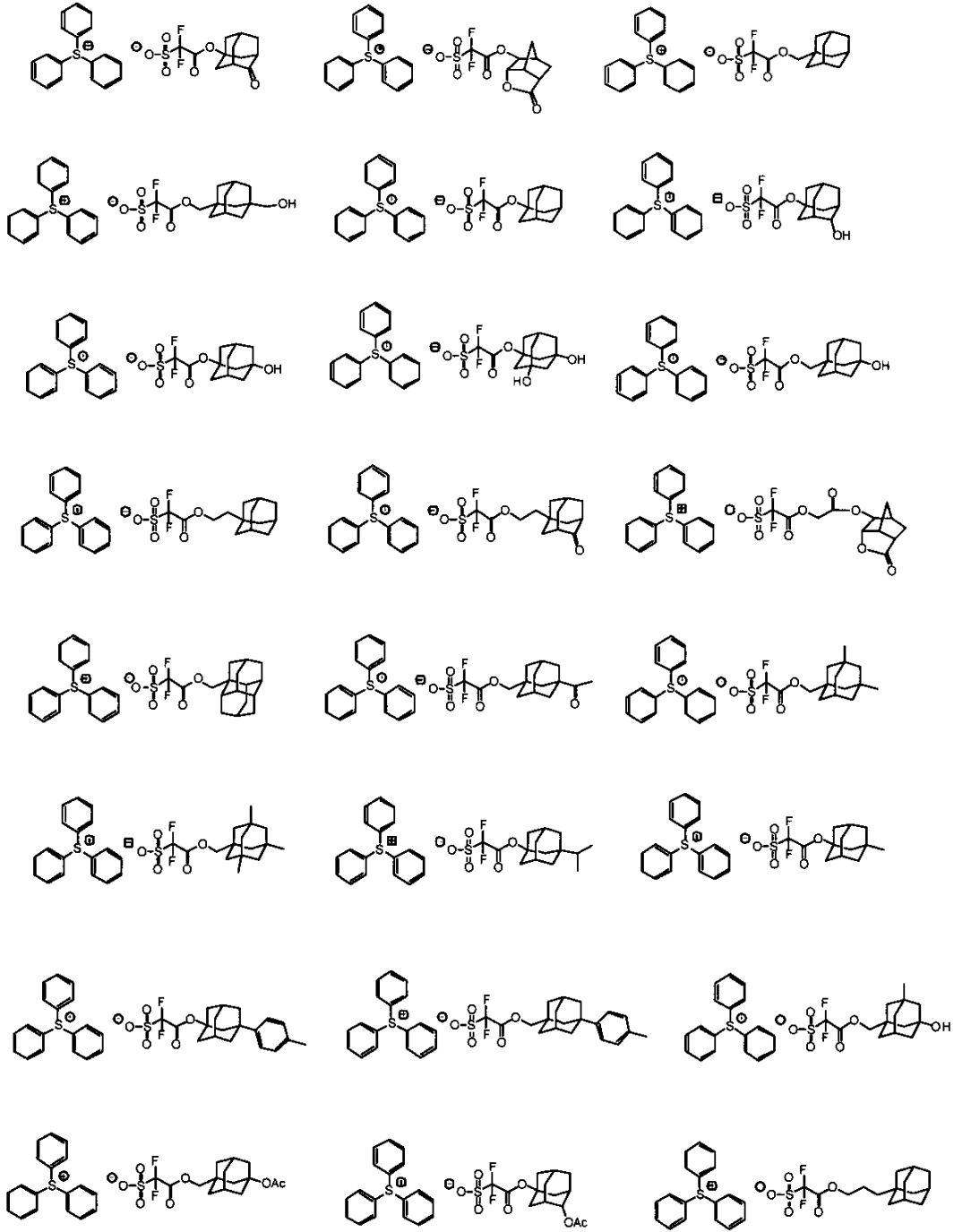
【0103】

R₂₀₄ ~ R₂₀₅ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。R₂₀₄ ~ R₂₀₅ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基 (例えば炭素数 1 ~ 15)、シクロアルキル基 (例えば炭素数 3 ~ 15)、アリール基 (例えば炭素数 6 ~ 15)、アルコキシ基 (例えば炭素数 1 ~ 15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

40

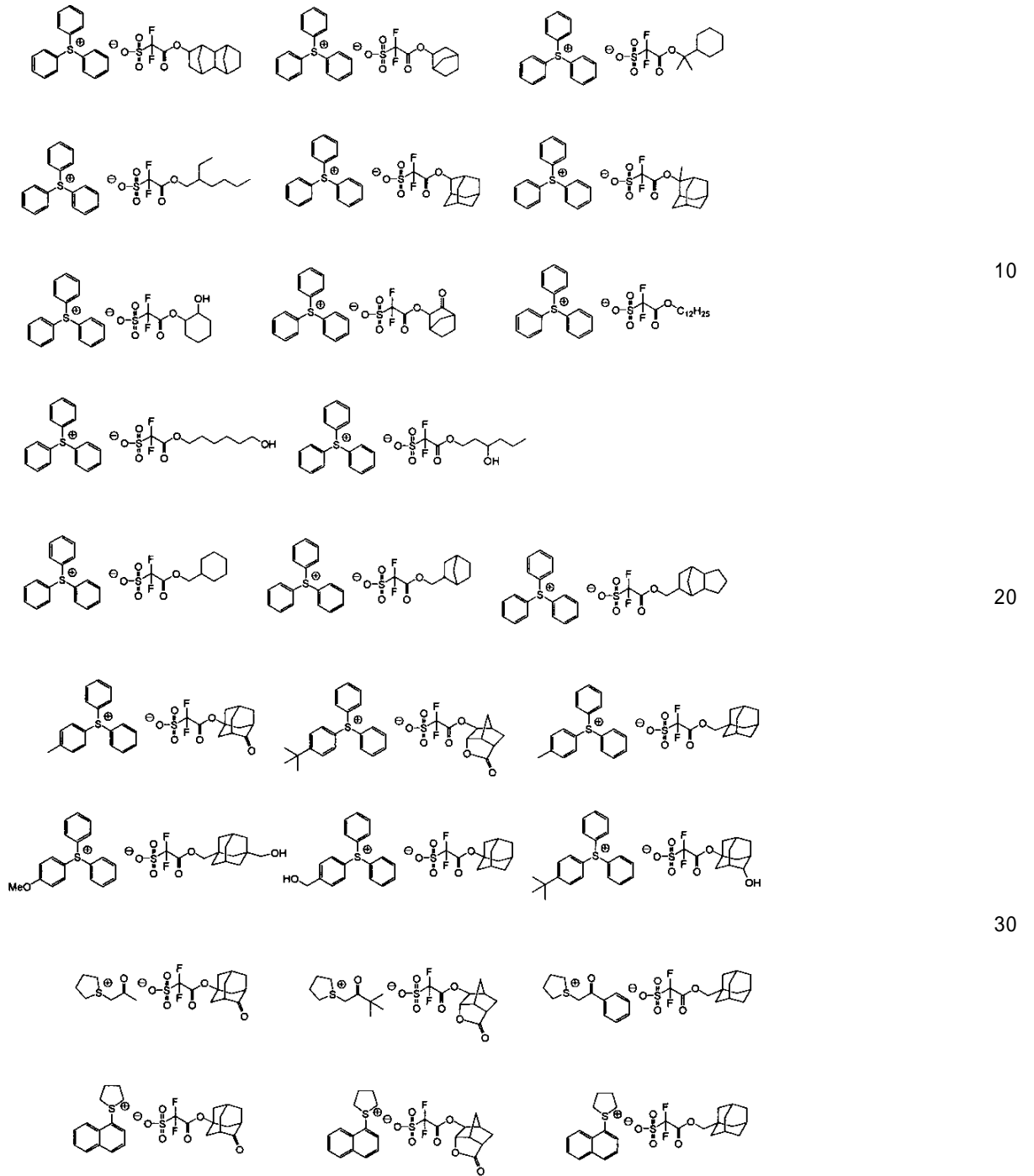
一般式 (I) の化合物において、具体例として、下記化合物を例示することができる。

【化 1 1】



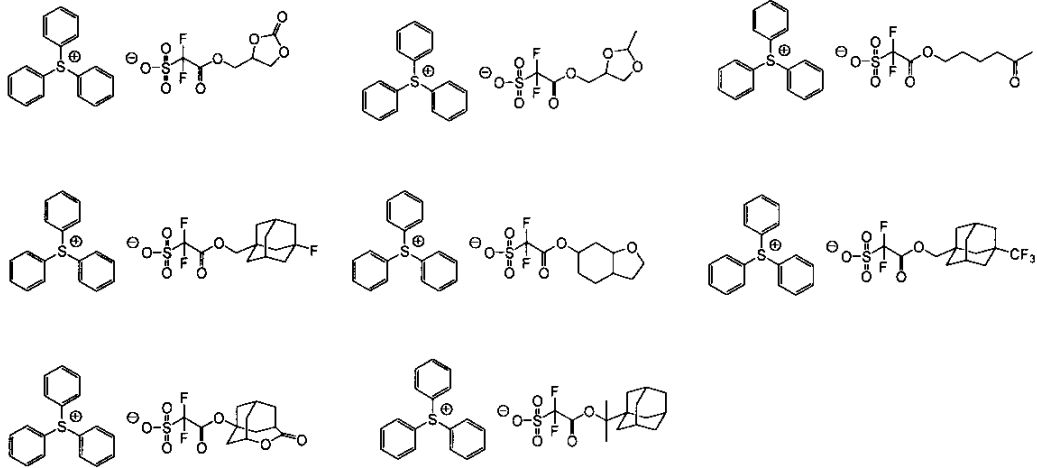
【 0 1 0 4 】

【化 1 2】



【 0 1 0 5】

【化13】

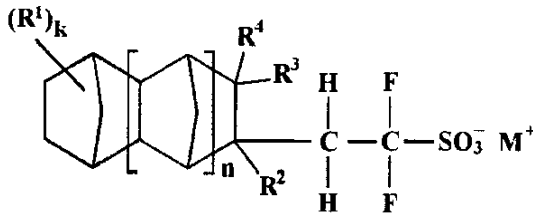


10

【0106】

また、スルホン酸発生剤（B2）の中で好ましい化合物として、下記一般式（1）で表される化合物を挙げることができる。

【化14】



(1)

20

【0107】

式（1）において、

R¹は - R⁵、 - COR⁶、 - COOR⁶、 - CON(R⁶)(R⁷)、 - N(R⁶)(R⁷)、 - N(R⁶)CO(R⁷)、 - N(R⁶)COOR⁷、 - N(COR⁶)(COR⁷)、 - SR⁶、 - SOR⁶、 - SO₂R⁶または - SO₂(OR⁶)を表し、該R¹が複数存在する場合それらは相互に同一でも異なってもよく、また該R¹がノルボルナン構造中に含まれる場合それらは炭素原子と共に環を形成してもよく、また該R¹が複数存在する場合何れか2つ以上のR¹が相互に結合して環を形成してもよく、前記R⁵は置換もしくは非置換の炭素数1～30の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素数6～30のアリール基または置換もしくは非置換の原子数4～30の1価のヘテロ環状有機基を表し、前記R⁶およびR⁷は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1～30の直鎖状、分岐状もしくは環状の1価の炭化水素基、置換もしくは非置換の炭素数6～30のアリール基または置換もしくは非置換の原子数4～30の1価のヘテロ環状有機基を表し、R²、R³およびR⁴は相互に独立に水素原子または炭素数1～30の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を表し、kは0以上の整数、nは0～5の整数であり、M⁺は1価のオニウムカチオンを表す。

30

40

【0108】

スルホン酸発生剤（B）の含有率は、本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物中の全固形分を基準として、好ましくは0.1～35質量%であり、より好ましくは0.2～25質量%である。

また、スルホン酸発生剤（B1）と（B2）の合計含有率は、本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物中の全固形分を基準として、好ましくは0.1～30質量%であり、その配合比は、好ましくは5～95モル%、より好ましくは10～90モル%である。

50

【0109】

2. 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する樹脂（樹脂（A））

樹脂（A）は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が增大する樹脂であり、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基（以下、「酸分解基」ともいう）を有する樹脂である。

【0110】

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

10

【0111】

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

【0112】

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

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

20

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

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

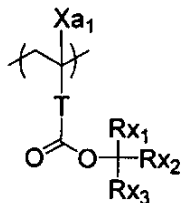
【0113】

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

30

樹脂（A）が含有し得る、酸分解基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（A I）で表される繰り返し単位が好ましい。

【化15】



(A I)

40

【0114】

一般式（A I）に於いて、

X_{a1} は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖若しくは分岐）又はシクロアルキル基（単環若しくは多環）を表す。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ の少なくとも2つが結合して、シクロアルキル基（単環若しくは多環）を形成してもよい。

50

【0115】

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

Tは、単結合又は $-COO-Rt$ -基が好ましい。Rtは、炭素数1~5のアルキレン基が好ましく、 $-CH_2$ -基、 $-(CH_2)_3$ -基がより好ましい。

$Rx_1 \sim Rx_3$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基などの炭素数1~4のものが好ましい。

【0116】

$Rx_1 \sim Rx_3$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

$Rx_1 \sim Rx_3$ の少なくとも2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましく、炭素数5~6の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。

Rx_1 がメチル基またはエチル基であり、 Rx_2 と Rx_3 とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

【0117】

酸分解基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、20~70mol%が好ましく、より好ましくは30~50mol%である。

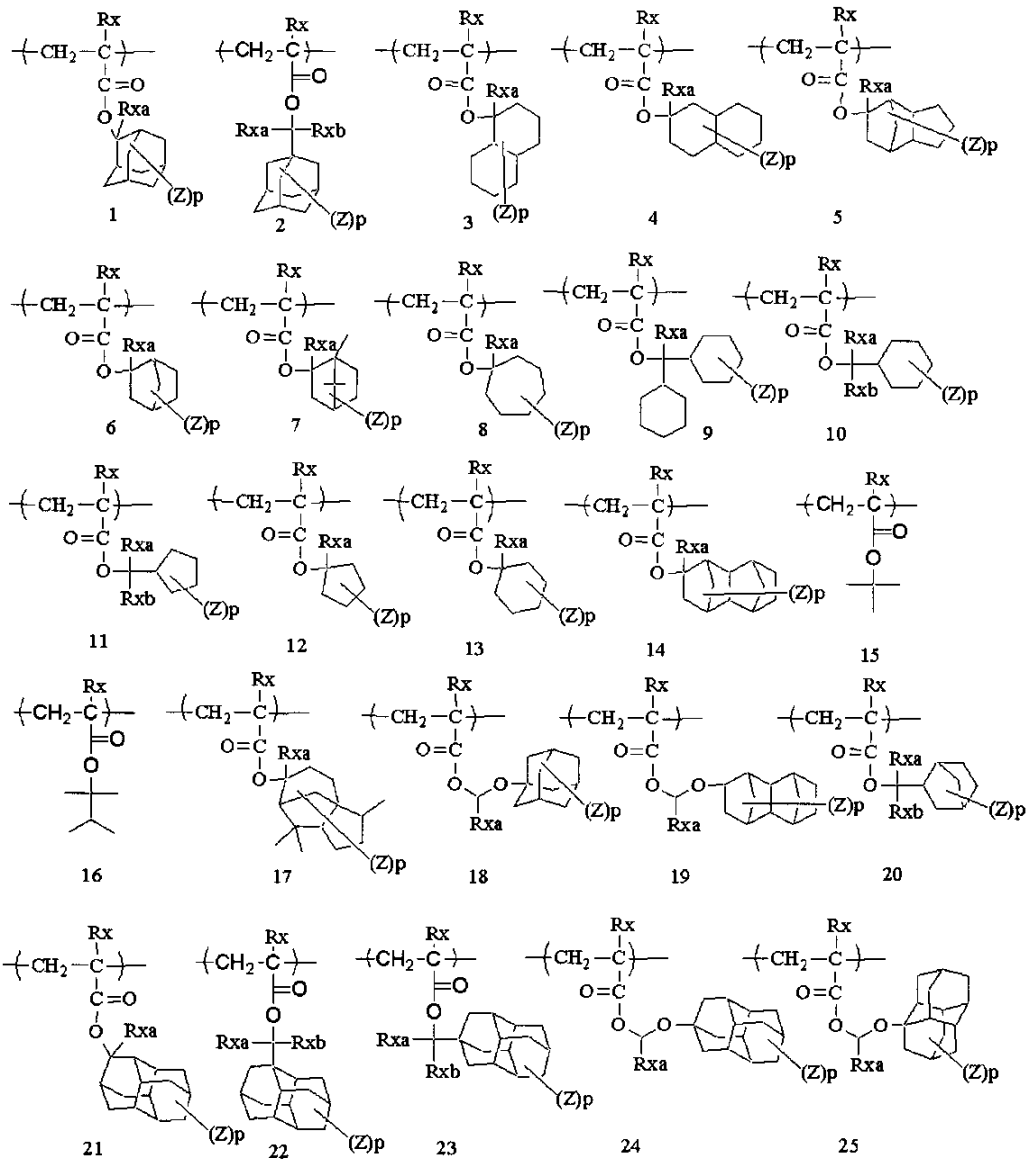
好ましい酸分解基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

下記に示す式において、 Rx 、 Xa_1 は、それぞれ水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表し、 Rxa 、 Rxb はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基を表す。Zは、極性基を含む置換基を表し、複数存在する場合は各々独立である。極性基を含む置換基としては、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基、スルホンアミド基を有する直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基が挙げられ、特に好ましくは、水酸基を含むアルキル基である。pは0または正の整数を表す。

10

20

【化 1 6】



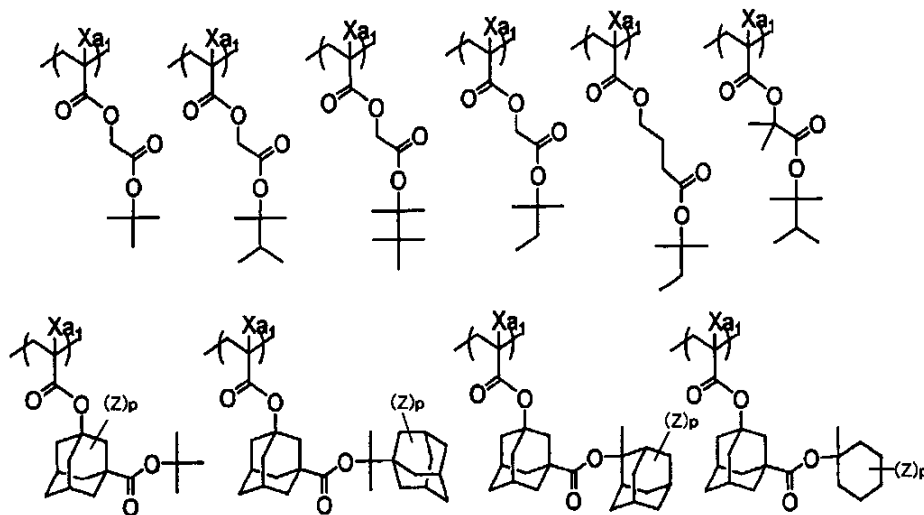
10

20

30

【 0 1 1 8】

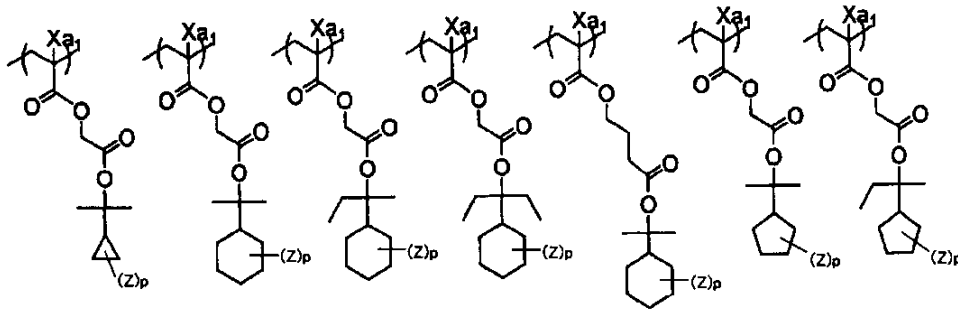
【化 1 7】



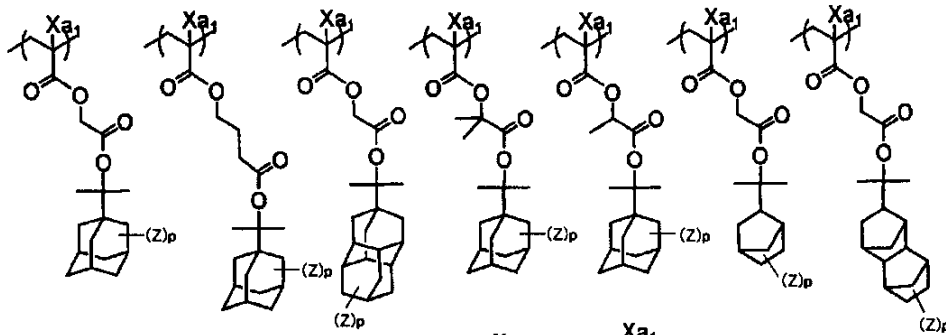
40

【 0 1 1 9】

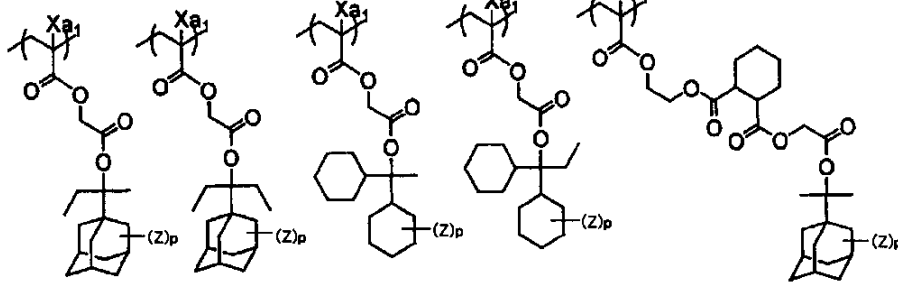
【化18】



10

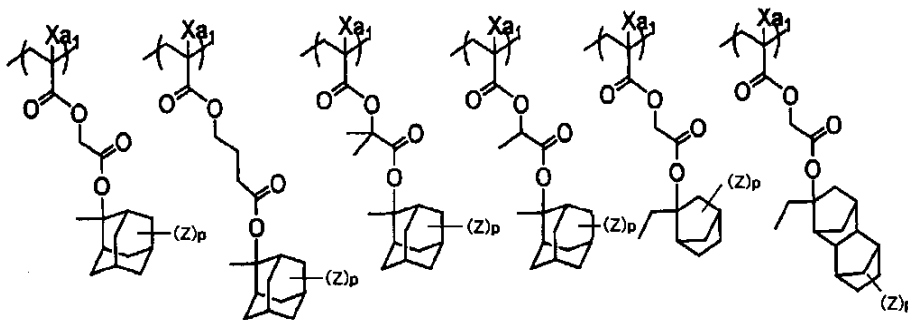


20

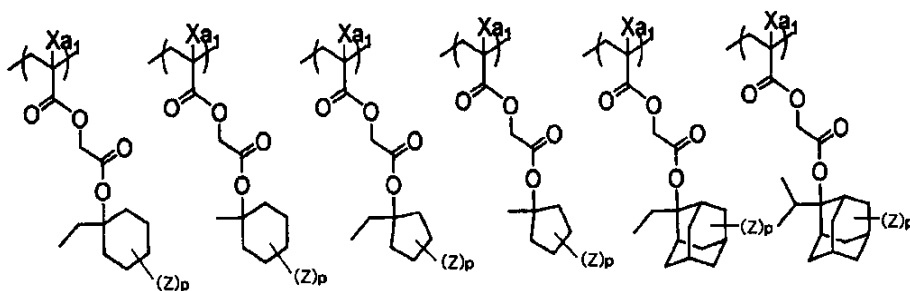


【0120】

【化19】



30



40

【0121】

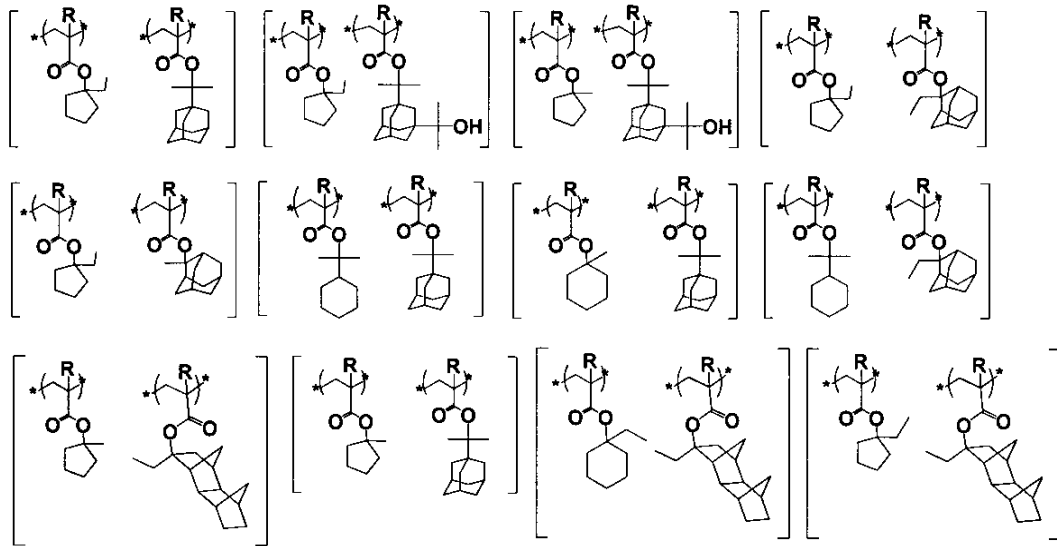
本発明では、酸分解基を組み合わせて使用してもよい。

酸分解基を有する繰り返し単位の好ましい組み合わせを以下に示す。式中のRは、水素

50

原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。

【化20】



10

【0122】

樹脂(A)は、更に、ラクトン基、水酸基、シアノ基及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも1種類の基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

20

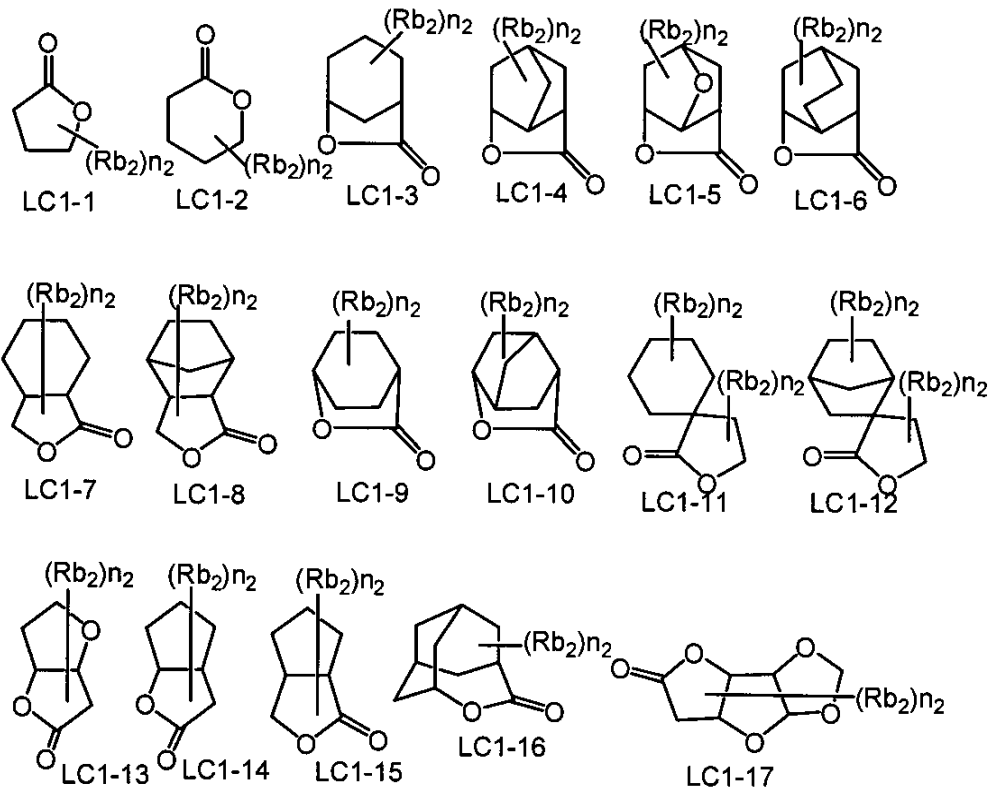
【0123】

樹脂(A)が含有し得るラクトン基を有する繰り返し単位について説明する。

ラクトン基としては、ラクトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは5~7員環ラクトン構造であり、5~7員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式(LC1-1)~(LC1-17)のいずれかで表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては(LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)、(LC1-14)、(LC1-17)であり、特定のラクトン構造を用いることでラインエッジラフネス、現像欠陥が良好になる。

30

【化 2 1】



10

20

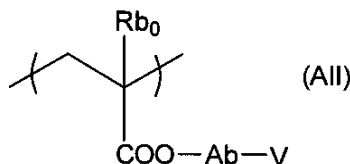
【 0 1 2 4】

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

30

一般式 (LC1-1) ~ (LC1-17) のいずれかで表されるラクトン構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (AII) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【化 2 2】



【 0 1 2 5】

一般式 (AII) 中、

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

40

【 0 1 2 6】

Ab は、単結合、アルキレン基、単環または多環の脂環炭化水素構造を有する 2 価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、又はこれらを組み合わせた 2 価の連結基

50

を表す。好ましくは、単結合、 $-Ab_1-CO_2-$ で表される 2 価の連結基である。

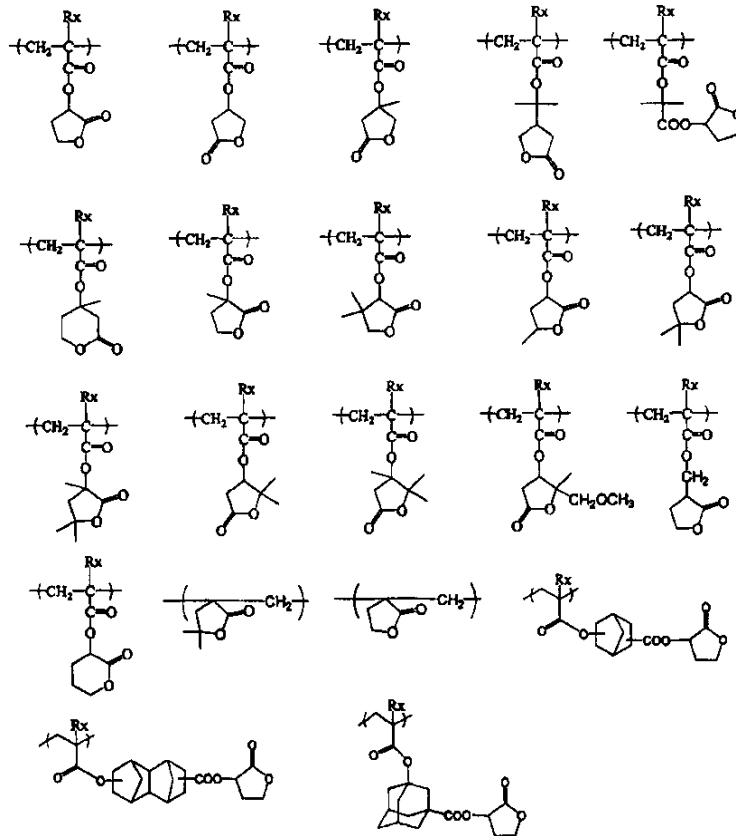
Ab_1 は、直鎖、分岐アルキレン基、単環または多環のシクロアルキレン基であり、好ましくはメチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、ノルボルニレン基である。

V は、一般式 (LC1 - 1) ~ (LC1 - 17) の内のいずれかで示される構造を有する基を表す。

ラクトン基を有する繰り返し単位を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【化 2 3】

(式中 R_x は H、 CH_3 、 CH_2OH 、または CF_3)



10

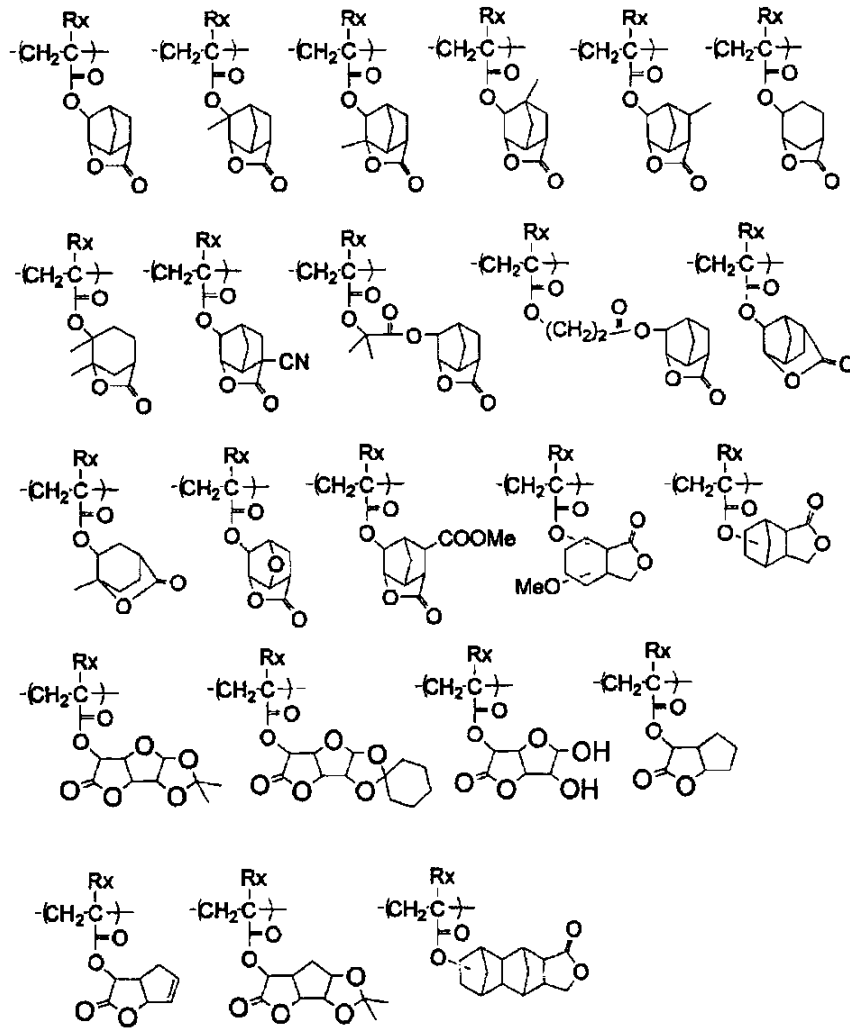
20

30

【 0 1 2 7 】

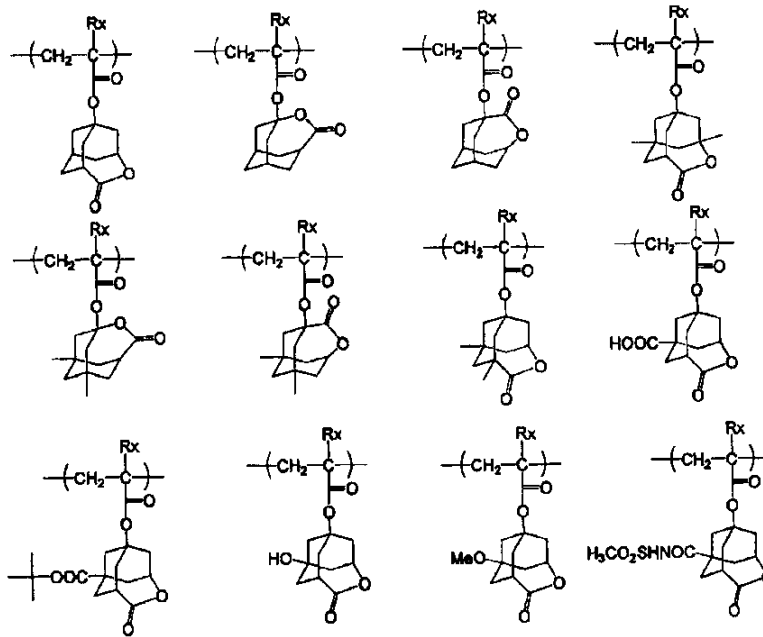
【化 2 4】

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)



【 0 1 2 8 】

【化25】

(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

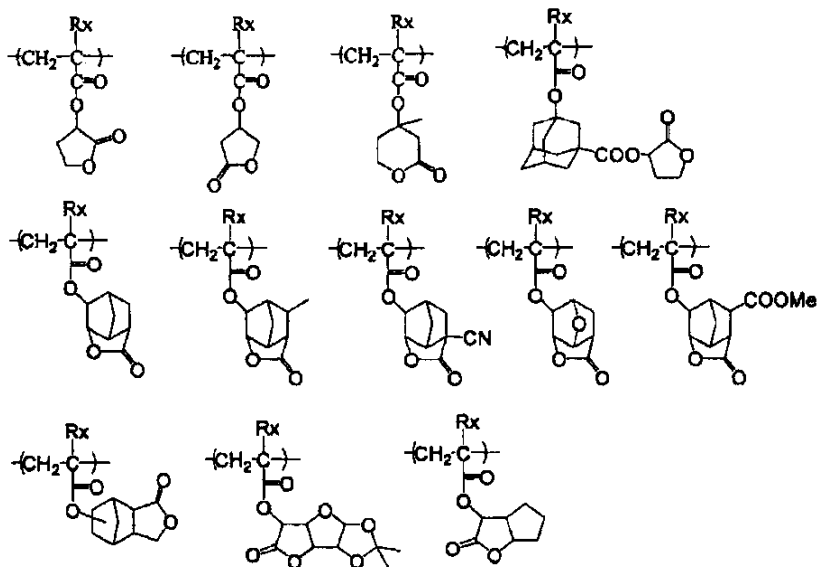
10

20

【0129】

特に好ましいラクトン基を有する繰り返し単位としては、下記の繰り返し単位が挙げられる。最適なラクトン基を選択することにより、パターンプロファイル、粗密依存性が良好となる。

【化26】

(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

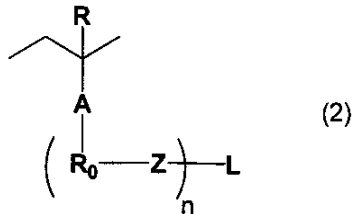
30

40

【0130】

本発明の樹脂(A)は、下記一般式(2)で表されるラクトン基を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。

【化 2 7】



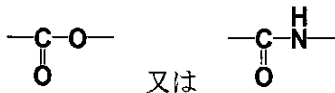
【 0 1 3 1】

一般式 (2) において、

R は、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有してよいアルキル基を表す。

A は、

【化 2 8】



【 0 1 3 2】

を表す。

R₀ は、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、置換基を有してよいアルキレン基、置換基を有してよいシクロアルキレン基、又はその組み合わせを表す。

Z は、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、又はウレア結合を表す。好ましくは、エーテル結合、エステル結合の場合であり、特に好ましくはエステル結合の場合である。

L は、ラクトン構造を有する置換基を表す。

n は、繰り返し数であり、1 ~ 5 の整数を表す。n は、好ましくは 0 または 1 である。

【 0 1 3 3】

一般式 (2) について更に詳細に説明する。

R で表されるアルキル基としては炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、がより好ましく、メチル基が最も好ましい。R 上の置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子やメルカプト基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t - ブトキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基、アセチル基、プロピオニル基等のアシル基、アセトキシ基が挙げられる。R は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基が好ましい。

【 0 1 3 4】

R₀ で表される基としては、鎖状アルキレン基またはシクロアルキレン基であれば特に限定はされないが、好ましい鎖状アルキレン基としては炭素数が 1 ~ 10 の鎖状のアルキレンが好ましく、より好ましくは炭素数 1 ~ 5 であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。好ましいシクロアルキレンとしては、炭素数 4 ~ 20 のシクロアルキレンであり、例えば、シクロヘキシレン、シクロペンチレン、ノルボルニレン、アダマンチレン等が挙げられる。本発明の効果を発現するためには鎖状アルキレン基がより好ましく、メチレン基が特に好ましい。

【 0 1 3 5】

L で表されるラクトン構造を有する置換基は、上述したラクトン基と同義であり、ラクトン構造を有していれば限定されるものではなく、具体例として一般式 (LC 1 - 1) ~ (LC 1 - 17) で表されるラクトン構造が挙げられ、これらのうち (LC 1 - 4) で表わされる構造が特に好ましい。また、(LC 1 - 1) ~ (LC 1 - 17) における n₂ は 2 以下のものがより好ましい。

【 0 1 3 6】

また、L は無置換のラクトン構造を有する 1 価の有機基、或いはメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を置換基として有するラクトン構造を有する 1 価の有機基が好

10

20

30

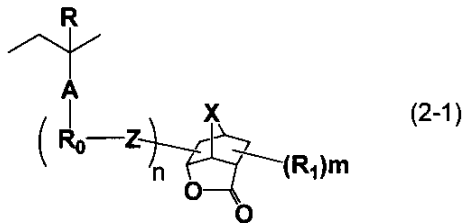
40

50

ましく、シアノ基を置換基として有するラクトン構造（シアノラクトン）を有する 1 個の有機基がより好ましい。

中でも好ましいラクトン繰り返し単位としては、下記一般式（2 - 1）で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【化 2 9】



10

【0137】

一般式（2 - 1）に於いて、

R、A、R₀、Z、及び n は、上記一般式（2）と同義である。

R₁ は、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいエステル基、又はシアノ基、水酸基、アルコキシ基を表し、複数個ある場合には 2 つの R₁ が結合し、環を形成していてもよい。

X は、アルキレン基、酸素原子または硫黄原子を表す。

20

m は、置換基数であって、0 ~ 5 の整数を表す。m は 0 または 1 であることが好ましい。

【0138】

一般式（2 - 1）について更に詳細に説明する。

【0139】

R 及び R₀ により表される基の好ましい例は、一般式（2）と同義である。

R₁ のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、がより好ましく、メチル基が最も好ましい。シクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル基を挙げることができる。エステル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n - ブトキシカルボニル基、t - ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。置換基としてはヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、シアノ基、フッ素原子などのハロゲン原子を挙げることができる。

30

R₁ はメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基であることがより好ましく、シアノ基であることがさらに好ましい。

【0140】

X のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基等が挙げられる。X は酸素原子またはメチレン基であることが好ましく、メチレン基であることがさらに好ましい。

m が 1 以上である場合、少なくとも 1 つの R₁ はラクトンのカルボニル基の 位または 位に置換することが好ましく、特に 位に置換することが好ましい。

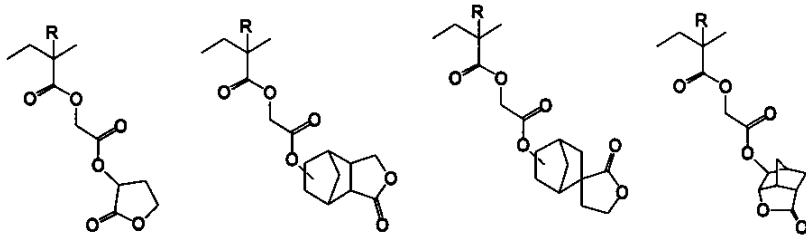
40

【0141】

以下に一般式（2）で表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

下記具体例中、R は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基またはハロゲン原子を表し、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、アセトキシメチル基を表す。

【化30】

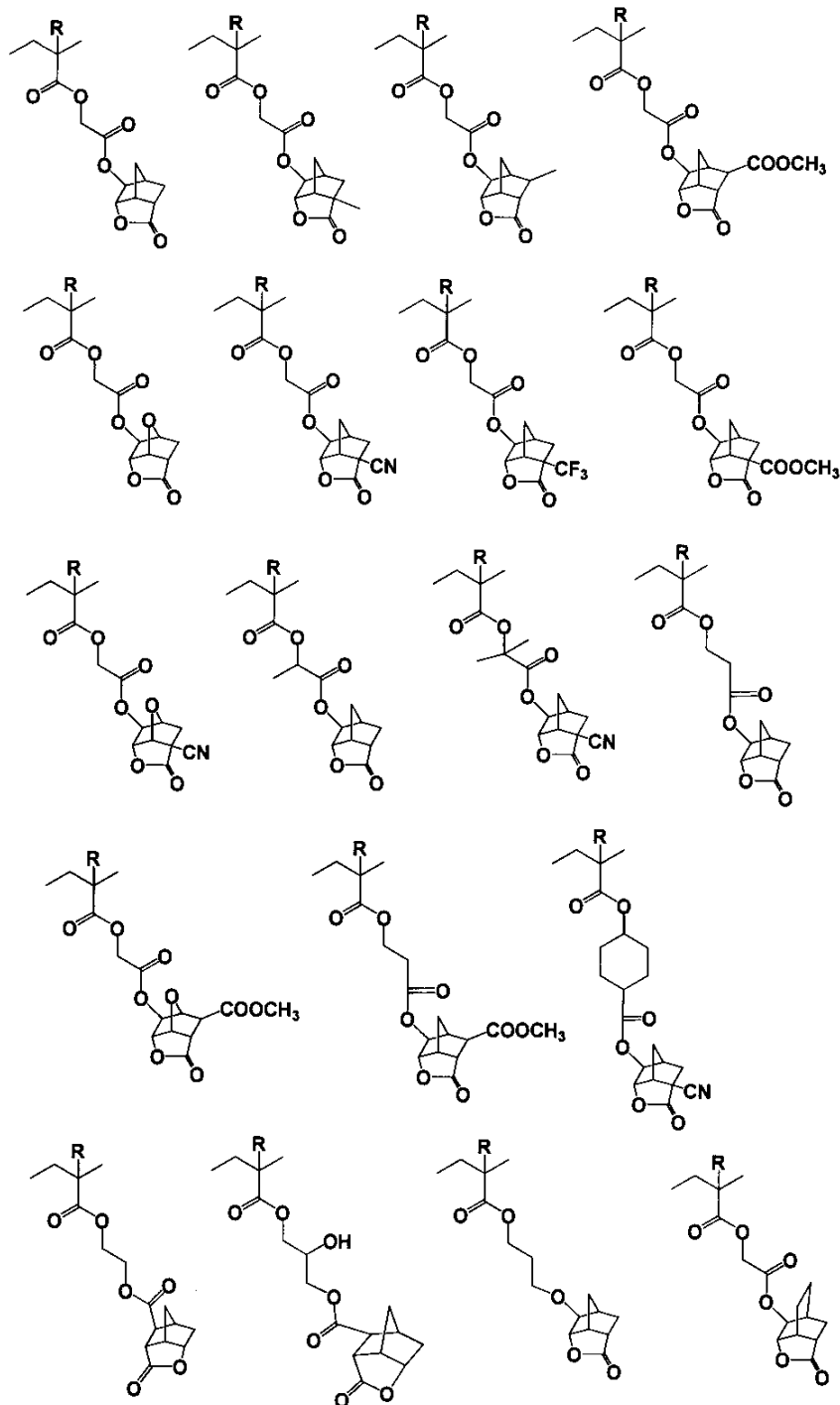


【0142】

中でも好ましい一般式(2-1)の具体例としては以下の具体例を挙げることができる

10

【化31】



20

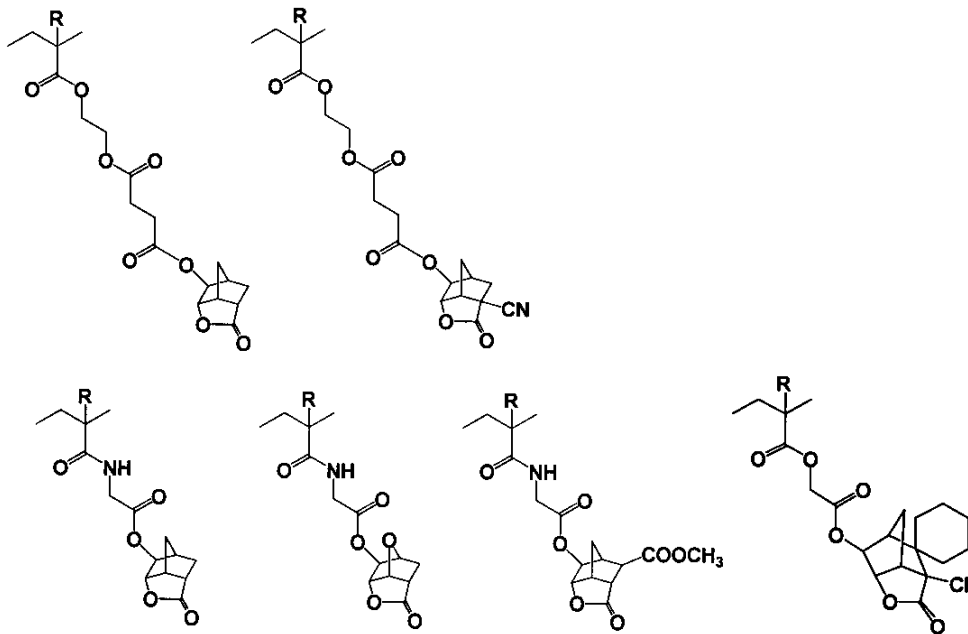
30

40

【0143】

50

【化32】



10

【0144】

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

20

【0145】

ラクトン基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、15~60mol%が好ましく、より好ましくは20~50mol%、更に好ましくは30~50mol%である。本発明の効果を高めるために、一般式(2)から選ばれる2種以上のラクトン繰り返し単位を併用することも可能である。併用する場合には一般式(2)の内、nが1であるラクトン繰り返し単位から2種以上を選択し併用することが好ましい。また、一般式(AII)においてAbが単結合であるラクトン繰り返し単位と一般式(2)の内、nが1であるラクトン繰り返し単位を併用することも好ましい。

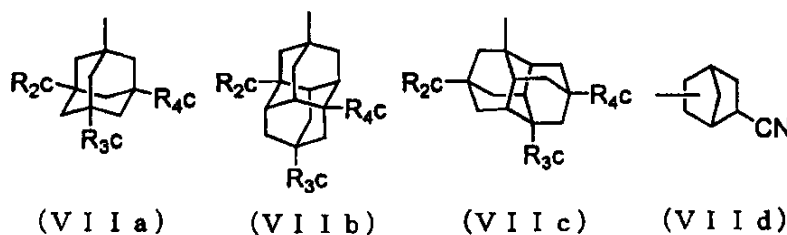
30

【0146】

樹脂(A)は、水酸基又はシアノ基を有する、上述した一般式で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位を有することが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアママンチル基、ノルボルナン基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式(VIIa)~(VIId)で表される部分構造が好ましい。

40

【化33】



【0147】

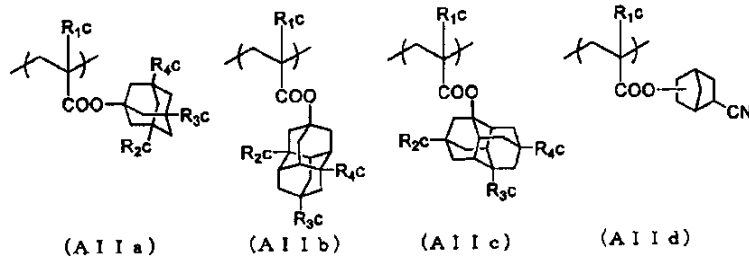
一般式(VIIa)~(VIIc)に於いて、

50

$R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に、水素原子、水酸基又はシアノ基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ の内の少なくとも1つは、水酸基又はシアノ基を表す。好ましくは、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ の内の1つ又は2つが、水酸基で、残りが水素原子である。一般式(VII a)に於いて、更に好ましくは、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ の内の2つが、水酸基で、残りが水素原子である。

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

【化34】



10

【0148】

一般式(AII a) ~ (AII d)に於いて、

R_{1c} は、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基又はヒドロキメチル基を表す。

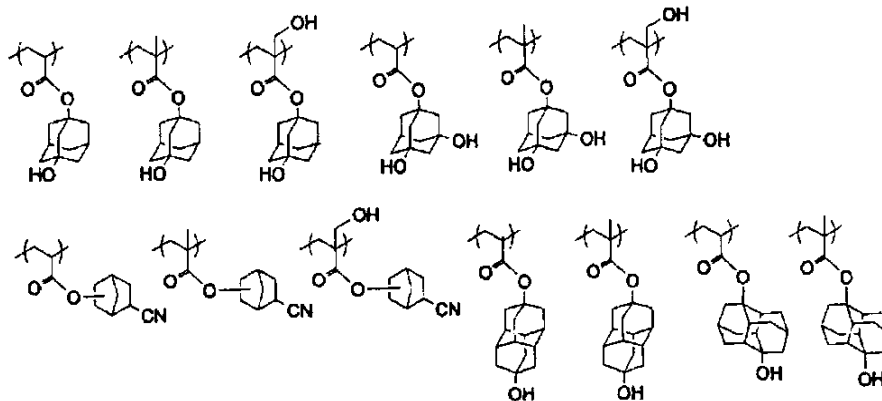
$R_{2c} \sim R_{4c}$ は、一般式(VII a) ~ (VII c)に於ける、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ と同義である。

20

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、5 ~ 40 mol%が好ましく、より好ましくは5 ~ 30 mol%、更に好ましくは10 ~ 25 mol%である(但し、前述の水酸基、シアノ基を有する酸分解基を有する繰り返し単位は含まない)。

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【化35】



30

【0149】

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

40

50

または多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

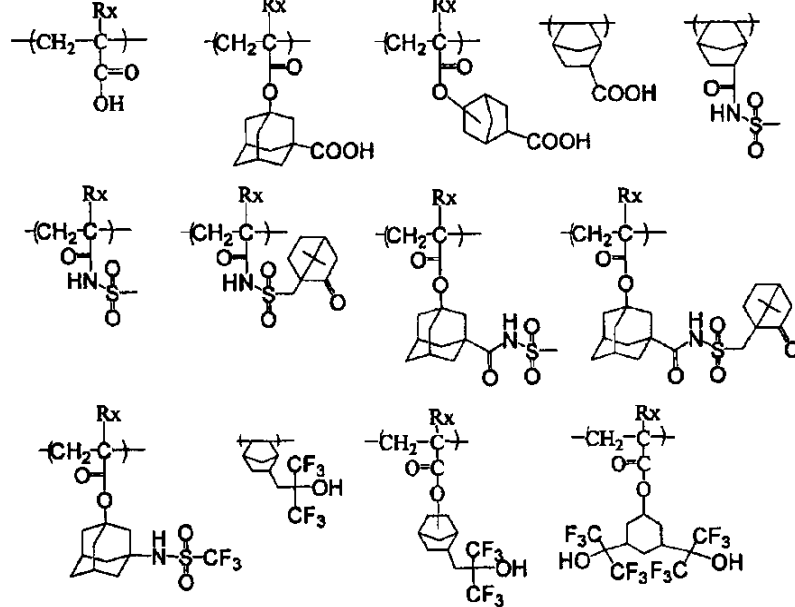
【0150】

アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、0~20mol%が好ましく、より好ましくは3~15mol%、更に好ましくは5~10mol%である。

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

【化36】

(式中RxはH、CH₃、CF₃、CH₂OH)



10

20

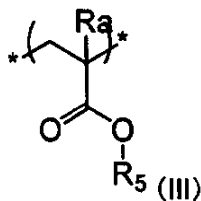
【0151】

ラクトン基、水酸基、シアノ基及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも1種類の基を有する繰り返し単位として、更に好ましくは、ラクトン基、水酸基、シアノ基、アルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも2つを有する繰り返し単位であり、好ましくはシアノ基とラクトン基を有する繰り返し単位である。特に好ましくは前記(LCI-4)のラクトン構造にシアノ基が置換した構造を有する繰り返し単位である。

30

本発明の樹脂(A)は、更に、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式(III)で表される繰り返し単位を含有していてもよい。

【化37】



40

【0152】

一般式(III)中、R₅は少なくとも一つの環状構造を有し、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない炭化水素基を表す。

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

【0153】

R₅が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、たとえば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチ

50

ル基、シクロオクチル基などの炭素数3から12のシクロアルキル基、シクロヘキセニル基など炭素数3から12のシクロアルケニル基が挙げられる。好ましい単環式炭化水素基としては、炭素数3から7の単環式炭化水素基であり、より好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

【0154】

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

10

【0155】

好ましい架橋環式炭化水素環として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビスシクロオクタニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、などが挙げられる。より好ましい架橋環式炭化水素環としてノルボニル基、アダマンチル基が挙げられる。

20

【0156】

これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していても良く、好ましい置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、保護基で保護されたヒドロキシル基、保護基で保護されたアミノ基などが挙げられる。好ましいハロゲン原子としては臭素、塩素、フッ素原子、好ましいアルキル基としてはメチル、エチル、ブチル、*t*-ブチル基が挙げられる。上記のアルキル基はさらに置換基を有していても良く、更に有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、保護基で保護されたヒドロキシル基、保護基で保護されたアミノ基を挙げることができる。

【0157】

保護基としては、たとえばアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、置換メチル基、置換エチル基、アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基が挙げられる。好ましいアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基、好ましい置換メチル基としてはメトキシメチル、メトキシチオメチル、ベンジルオキシメチル、*t*-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル基、好ましい置換エチル基としては、1-エトキシエチル、1-メチル-1-メトキシエチル、好ましいアシル基としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル基などの炭素数1～6の脂肪族アシル基、アルコキシカルボニル基としては炭素数1～4のアルコキシカルボニル基などが挙げられる。

30

【0158】

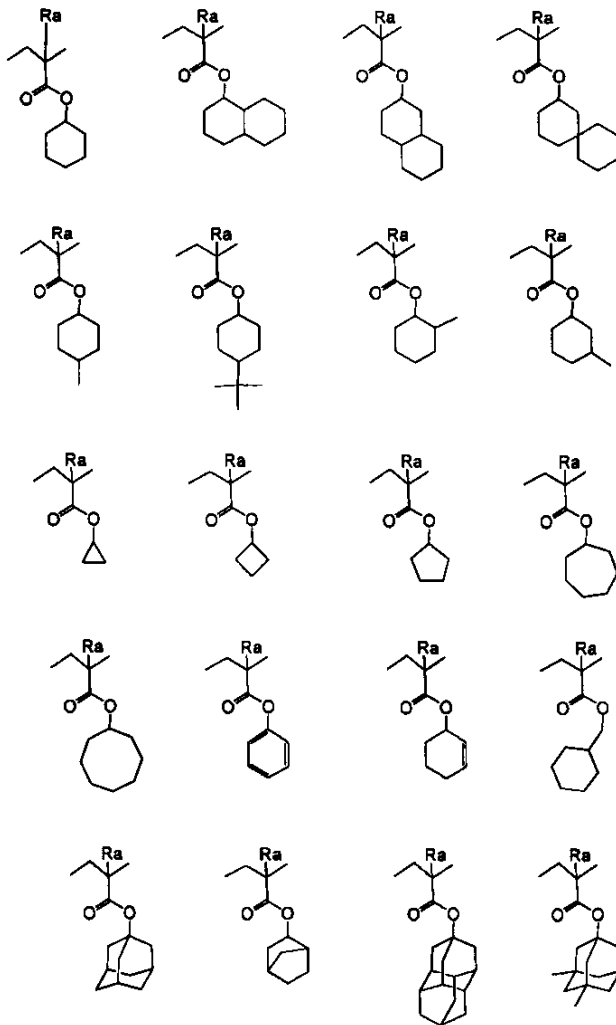
水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式(III)で表される繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、0～40モル%が好ましく、より好ましくは0～20モル%である。

40

一般式(III)で表される繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【化38】

式中、Raは、H、CH₃、CH₂OH、又はCF₃を表す。



10

20

30

【0159】

樹脂(A)は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有することができる。

このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0160】

これにより、樹脂(A)に要求される性能、特に、

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

40

【0161】

このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステ

50

ル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0162】

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

本発明の感光性組成物が、ArF露光用であるとき、ArF光への透明性の点から(A)成分の樹脂は芳香族基を有さないことが好ましい。また、樹脂(A)は、後述する疎水性樹脂(HR)との相溶性の観点から、フッ素原子および珪素原子を含有しないことが好ましい。

10

【0163】

樹脂(A)として好ましくは、繰り返し単位のすべてが(メタ)アクリレート系繰り返し単位で構成されたものである。この場合、繰り返し単位のすべてがメタアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがメタアクリレート系繰り返し単位とアクリレート系繰り返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができるが、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の50mol%以下であることが好ましい。より好ましくは、一般式(AI)で表される、酸分解基を有する(メタ)アクリレート系繰り返し単位20~50モル%、ラクトン基を有する(メタ)アクリレート系繰り返し単位20~50モル%、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する(メタ)アクリレート系繰り返し単位5~30モル%、更にその他の(メタ)アクリレート系繰り返し単位を0~20モル%含む共重合ポリマーである。

20

【0164】

本発明の感光性組成物にKrFエキシマレーザー光、電子線、X線、波長50nm以下の高エネルギー光線(EUVなど)を照射する場合には、樹脂(A)は、一般式(AI)で表される繰り返し単位の他に、更に、ヒドロキシステレン系繰り返し単位を有することが好ましい。更に好ましくはヒドロキシステレン系繰り返し単位と、酸分解基で保護されたヒドロキシステレン系繰り返し単位、(メタ)アクリル酸3級アルキルエステル等の酸分解性繰り返し単位を有するが好ましい。

30

【0165】

好ましい酸分解基を有する繰り返し単位としては、例えば、t-ブトキシカルボニルオキシステレン、1-アルコキシエトキシステレン、(メタ)アクリル酸3級アルキルエステルによる繰り返し単位等を挙げることができ、2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート及びジアルキル(1-アダマンチル)メチル(メタ)アクリレートによる繰り返し単位がより好ましい。

【0166】

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

40

【0167】

50

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は5~50質量%であり、好ましくは10~30質量%である。反応温度は、通常100~150℃であり、好ましくは300~1200℃、さらに好ましくは600~1000℃である。

10

【0168】

樹脂(A)の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000~200,000であり、より好ましくは2,000~20,000、更により好ましくは3,000~15,000、特に好ましくは3,000~10,000である。重量平均分子量を、1,000~200,000とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、且つ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化することを防ぐことができる。

【0169】

分散度(分子量分布)は、通常1~3であり、好ましくは1~2.6、更に好ましくは1~2、特に好ましくは1.4~1.7の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、且つレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

20

【0170】

本発明の感光性組成物において、樹脂(A)の組成物全体中の含有率は、全固形分中50~99.99質量%が好ましく、より好ましくは60~99.0質量%である。

また、本発明において、樹脂(A)は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

【0171】

3. 酸の作用により分解する基を有さない樹脂(樹脂(D))

本発明の感光性組成物は、(D)酸の作用により分解する基を有さない樹脂を含有してもよい。「酸の作用により分解する基を有さない」とは、本発明の感光性組成物が通常用いられる画像形成プロセスにおいて酸の作用による分解性が無いが、または極めて小さく、実質的に酸分解による画像形成に寄与する基を有さないことである。このような樹脂としてアルカリ可溶性基を有する樹脂、アルカリの作用により分解し、アルカリ現像液への溶解性が向上する基を有する樹脂があげられる。

30

【0172】

樹脂(D)としては、(メタ)アクリル酸誘導体および/又は脂環オレフィン誘導体から導かれる繰り返し単位を少なくとも1種有する樹脂が好ましい。

【0173】

樹脂(D)に含有され得るアルカリ可溶性基としては、カルボキシル基、フェノール性水酸基、1位または2位が電子吸引性基で置換された脂肪族水酸基、電子吸引性基で置換されたアミノ基(例えばスルホンアミド基、スルホンイミド基、ビススルホニルイミド基)、電子吸引性基で置換されたメチレン基またはメチン基(例えばケトン基、エステル基から選ばれる少なくとも2つで置換されたメチレン基、メチン基)が好ましい。

40

【0174】

樹脂(D)に含有され得る、アルカリの作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基としては、ラクトン基、酸無水物基が好ましく、より好ましくはラクトン基である。アルカリの作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を有する繰り返し単位として、具体的には以下の繰り返し単位が挙げられる。

【0175】

50

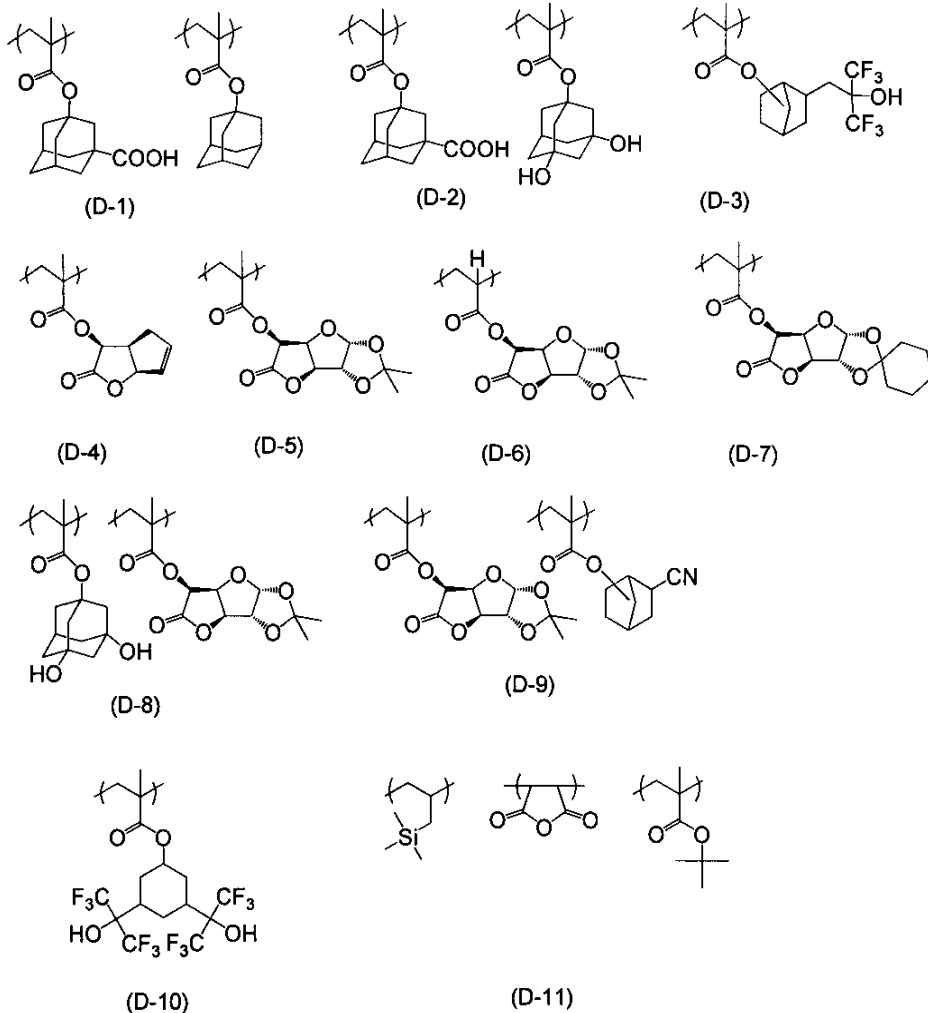
なお、樹脂(D)は、上記以外の他の官能基を有する繰り返し単位を有してもよい。他の官能基を有する繰り返し単位としては、ドライエッチング耐性、親疎水性、相互作用性などを考慮し、適当な官能基を導入することができる。

【0176】

具体的には、水酸基、シアノ基、カルボニル基、エステル基などの極性官能基を有する繰り返し単位、単環または、多環環状炭化水素構造を有する繰り返し単位、シリコン原子、ハロゲン原子、フロロアルキル基を有する繰り返し単位またはこれらの複数の官能基を有する繰り返し単位が挙げられる。

樹脂(D)を構成し得る好ましい繰り返し単位を以下に示す。

【化39】



【0177】

樹脂(D)の好適な添加率は、樹脂(A)に対して0~30質量%であり、より好ましくは0~20質量%、更に好ましくは0~15質量%である。

【0178】

4. 溶剤

本発明の感光性組成物は、溶剤を含有し得る。溶剤としては、前記各成分を溶解させてポジ型レジスト組成物を調製することができる溶剤であればよく、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン(好ましくは炭素数4~10)、環を含有してもよいモノケトン化合物(好ましくは炭素数4~10)、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルビン酸アルキル等の有機溶剤を挙げることができる。

【0179】

アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、例えば、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プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、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が好ましく挙げられる。

【0180】

アルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルを好ましく挙げられる。

10

【0181】

乳酸アルキルエステルとしては、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチルを好ましく挙げられる。

アルコキシプロピオン酸アルキルとしては、例えば、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エ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を好ましく挙げられる。

【0182】

環状ラクトンとしては、例えば、 ϵ -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -ブチロラクトン、 ϵ -メチル- γ -ブチロラクトン、 δ -メチル- γ -ブチロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -オクタノイックラクトン、 ϵ -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトンが好ましく挙げられる。

20

【0183】

環を含有してもよいモノケトン化合物としては、例えば、2-ブタノン、3-メチルブタノン、ピナコロン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-メチル-3-ペンタノン、4,4-ジメチル-2-ペンタノン、2,4-ジメチル-3-ペンタノン、2,2,4,4-テトラメチル-3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、5-メチル-3-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-メチル-3-ヘプタノン、5-メチル-3-ヘプタノン、2,6-ジメチル-4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、2-ノナノン、3-ノナノン、5-ノナノン、2-デカノン、3-デカノン、4-デカノン、5-ヘキセン-2-オン、3-ペンテン-2-オン、シクロペンタノン、2-メチルシクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、2,2-ジメチルシクロペンタノン、2,4,4-トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、4-エチルシクロヘキサノン、2,2-ジメチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、2,2,6-トリメチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、2-メチルシクロヘプタノン、3-メチルシクロヘプタノンが好ましく挙げられる。

30

【0184】

アルキレンカーボネートとしては、例えば、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートが好ましく挙げられる。

40

アルコキシ酢酸アルキルとしては、例えば、酢酸-2-メトキシエチル、酢酸-2-エトキシエチル、酢酸-2-(2-エトキシエトキシ)エチル、酢酸-3-メトキシ-3-メチルブチル、酢酸-1-メトキシ-2-プロピルが好ましく挙げられる。

ピルビン酸アルキルとしては、例えば、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピルが好ましく挙げられる。

【0185】

好ましく使用できる溶剤としては、常温常圧下で、沸点130以上の溶剤が挙げられる。具体的には、シクロペンタノン、 ϵ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、乳酸エチ

50

ル、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、3-エトキシプロピオン酸エチル、ピルピン酸エチル、酢酸-2-エトキシエチル、酢酸-2-(2-エトキシエトキシ)エチル、プロピレンカーボネートが挙げられる。

本発明に於いては、上記溶剤を単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

【0186】

本発明においては、有機溶剤として構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。

水酸基を含有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。

10

【0187】

水酸基を含有しない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

20

【0188】

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比(質量)は、1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、更に好ましくは20/80~60/40である。水酸基を含有しない溶剤を50質量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有する2種類以上の混合溶剤であることが好ましい。

30

【0189】

5. 酸拡散性抑制剤(C)

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、更に、スルホン酸発生剤(B)からの発生酸の拡散性を制御できる酸拡散性抑制剤を2種以上含有し得る。

酸拡散性を抑制できるということは、露光処理、現像の後にパターン形成した際、最適露光量が低感度化したことを指標として判断することができる。

また、酸拡散抑制剤を2種類以上含有することで、リソ性能の1つである、「パターン倒れ」を抑制することができる。これは、理由の詳細は不明ではあるが、異なる種類の酸拡散抑制剤を多数併用することで、発生酸の拡散を段階的に、多段階で制御することができたことによる効果であると推定している。

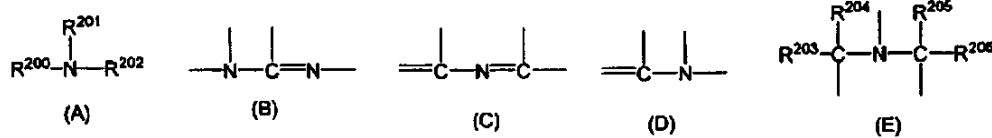
40

【0190】

酸拡散性抑制剤としては、塩基性化合物、カルボン酸オニウム塩が例として挙げられる。

塩基性化合物としては、好ましくは、下記式(A)~(E)で示される構造を有する化合物を挙げることができる。

【化40】



【0191】

一般式 (A) 及び (E) 中、

R^{200} 、 R^{201} 及び R^{202} は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 20）又はアリール基（炭素数 6 ~ 20）を表し、ここで、 R^{201} と R^{202} は、互いに結合して環を形成してもよい。

10

【0192】

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 及び R^{206} は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 20 個のアルキル基を表す。

上記アルキル基について、置換基を有するアルキル基としては、炭素数 1 ~ 20 のアミノアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のヒドロキシルアルキル基、または炭素数 1 ~ 20 のシアノアルキル基が好ましい。

これら一般式 (A) 及び (E) 中のアルキル基は、無置換であることがより好ましい。

【0193】

好ましい化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラズリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジン等を挙げることができ、更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキッド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び/又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び/又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

20

【0194】

イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2、4、5 - トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2 - フェニルベンゾイミダゾール等が挙げられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては 1、4 - ジアザビシクロ [2 , 2 , 2] オクタン、1、5 - ジアザビシクロ [4 , 3 , 0] ノナ - 5 - エン、1、8 - ジアザビシクロ [5 , 4 , 0] ウンデカー 7 - エン等が挙げられる。オニウムヒドロキッド構造を有する化合物としてはテトラブチルアンモニウムヒドロキッド、トリアリールスルホニウムヒドロキッド、フェナシルスルホニウムヒドロキッド、2 - オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキッド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキッド、トリス (t - ブチルフェニル) スルホニウムヒドロキッド、ビス (t - ブチルフェニル) ヨードニウムヒドロキッド、フェナシルチオフエニウムヒドロキッド、2 - オキソプロピルチオフエニウムヒドロキッド等が挙げられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキッド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン - 1 - カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等が挙げられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ (n - ブチル) アミン、トリ (n - オクチル) アミン等を挙げることができる。アニリン化合物としては、2、6 - ジイソプロピルアニリン、N、N - ジメチルアニリン、N、N - ジブチルアニリン、N、N - ジヘキシルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び/又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、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、N - フェニルジエタノールアミン、トリス (メトキシエトキシエチル) アミン等を挙げることができる。水酸基及び/又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、N、N - ビス (ヒドロキシエチル) アニリン等を挙げることができる。

30

40

50

【0195】

好ましい塩基性化合物として、更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物を挙げることができる。

【0196】

アミン化合物は、1級、2級、3級のアミン化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアミン化合物が好ましい。アミン化合物は、3級アミン化合物であることがより好ましい。アミン化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリアル基（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくはオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

10

【0197】

アンモニウム塩化合物は、1級、2級、3級、4級のアンモニウム塩化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアンモニウム塩化合物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリアル基（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。アンモニウム塩化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくはオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、フォスフェート等が挙げられるが、中でもハロゲン原子、スルホネートが好ましい。ハロゲン原子としてはクロライド、ブロマイド、アイオダイドが特に好ましく、スルホネートとしては、炭素数1～20の有機スルホネートが特に好ましい。有機スルホネートとしては、炭素数1～20のアルキルスルホネート、アリアルスルホネートが挙げられる。アルキルスルホネートのアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えばフッ素、塩素、臭素、アルコキシ基、アシル基、アリアル基等が挙げられる。アルキルスルホネートとして、具体的にはメタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、ベンジルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。アリアルスルホネートのアリアル基としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環が挙げられる。ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環は置換基を有していてもよく、置換基としては炭素数1～6の直鎖若しくは分岐アルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基が好ましい。直鎖若しくは分岐アルキル基、シクロアルキル基として、具体的にはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル等が挙げられる。他の置換基としては炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、アシル基、アシロキシ基等が挙げられる。

20

30

40

【0198】

フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物とは、アミン化合物又はアンモニウム塩化合物のアルキル基の窒素原子と反対側の末端にフェノキシ基を有するものである。フェノキシ基は、置換基を有していてもよい。フェノキシ基の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニ

50

トロ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、アリール基、アラキル基、アシロキシ基、アリールオキシ基等が挙げられる。置換基の置換位は、2～6位のいずれであってもよい。置換基の数は、1～5の範囲で何れであってもよい。

【0199】

フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基(-CH₂CH₂O-)もしくはオキシプロピレン基(-CH(CH₃)CH₂O-)もしくは(-CH₂CH₂CH₂O-)が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

【0200】

スルホン酸エステル基を有するアミン化合物、スルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物に於ける、スルホン酸エステル基としては、アルキルスルホン酸エステル、シクロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステルのいずれであっても良く、アルキルスルホン酸エステルの場合にアルキル基は炭素数1～20、シクロアルキルスルホン酸エステルの場合にシクロアルキル基は炭素数3～20、アリールスルホン酸エステルの場合にアリール基は炭素数6～12が好ましい。アルキルスルホン酸エステル、シクロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステルは置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基が好ましい。

【0201】

スルホン酸エステル基と窒素原子との間に、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基(-CH₂CH₂O-)もしくはオキシプロピレン基(-CH(CH₃)CH₂O-)もしくは(-CH₂CH₂CH₂O-)が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0202】

塩基性化合物の使用量は、感光性組成物の固形分を基準として、通常、0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。

【0203】

酸発生剤と塩基性化合物の組成物中の使用割合は、酸発生剤/塩基性化合物(モル比)=1.0～300であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が1.0以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から300以下が好ましい。酸発生剤/塩基性化合物(モル比)は、より好ましくは1.5～200、更に好ましくは2.0～150である。

【0204】

次に、カルボン酸オニウム塩について説明する。

カルボン酸オニウム塩としては、カルボン酸スルホニウム塩、カルボン酸ヨードニウム塩、カルボン酸アンモニウム塩などを挙げることができる。特に、カルボン酸オニウム塩としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が好ましい。更に、本発明のカルボン酸オニウム塩のカルボキシレート残基が芳香族基、炭素-炭素2重結合を含有しないことが好ましい。特に好ましいアニオン部としては、炭素数1～30の直鎖、分岐、単環または多環環状アルキルカルボン酸アニオンが好ましい。さらに好ましくはこれらのアルキル基の一部または全てがフッ素置換されたカルボン酸のアニオンが好ましい。アルキル鎖中に酸素原子を含んでいても良い。これにより220nm以下の光に対する透明性が確保され、感度、解像力が向上し、疎密依存性、露光マージンが改良される。

【0205】

フッ素置換されたカルボン酸のアニオンとしては、フロロ酢酸、ジフロロ酢酸、トリフロロ酢酸、ペンタフロロプロピオン酸、ヘプタフロロ酪酸、ノナフロロペンタン酸、パーフロロドデカン酸、パーフロロトリデカン酸、パーフロロシクロヘキサンカルボン酸、2

10

20

30

40

50

、2-ビストリフロロメチルプロピオン酸のアニオン等が挙げられる。

【0206】

これらのカルボン酸オニウム塩は、スルホニウムヒドロキシド、ヨードニウムヒドロキシド、アンモニウムヒドロキシドとカルボン酸を適当な溶剤中酸化銀と反応させることによって合成できる。

【0207】

カルボン酸オニウム塩の組成物中の含量は、組成物の全固形分に対し、一般的には0.1~20質量%、好ましくは0.5~10質量%、更に好ましくは1~7質量%である。

【0208】

6. 界面活性剤

本発明の感光性組成物は、更に界面活性剤を含有することが好ましく、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤(フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することがより好ましい。

【0209】

本発明の感光性組成物が上記界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

【0210】

フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤としては、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

【0211】

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431、4430(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)、GF-300、GF-150(東亜合成化学(株)製)、サーフロンS-393(セイミケミカル(株)製)、エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802、EF601((株)ジェムコ製)、PF636、PF656、PF6320、PF6520(OMNOVA社製)、FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、222D((株)ネオス製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0212】

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

【0213】

10

20

30

40

50

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

10

【0214】

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）を挙げることができる。さらに、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_3F_7 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体などを挙げることができる。

20

【0215】

また、本発明では、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

30

【0216】

これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また、いくつかの組み合わせで使用してもよい。

界面活性剤の使用量は、感光性組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0～2質量%、さらに好ましくは0.0001～2質量%、特に好ましくは0.0005～1質量%である。

40

【0217】

7. 溶解阻止化合物

本発明の感光性組成物は、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物（以下、「溶解阻止化合物」ともいう）を含有してもよい。

溶解阻止化合物としては、220nm以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、(A)成分の樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。

【0218】

50

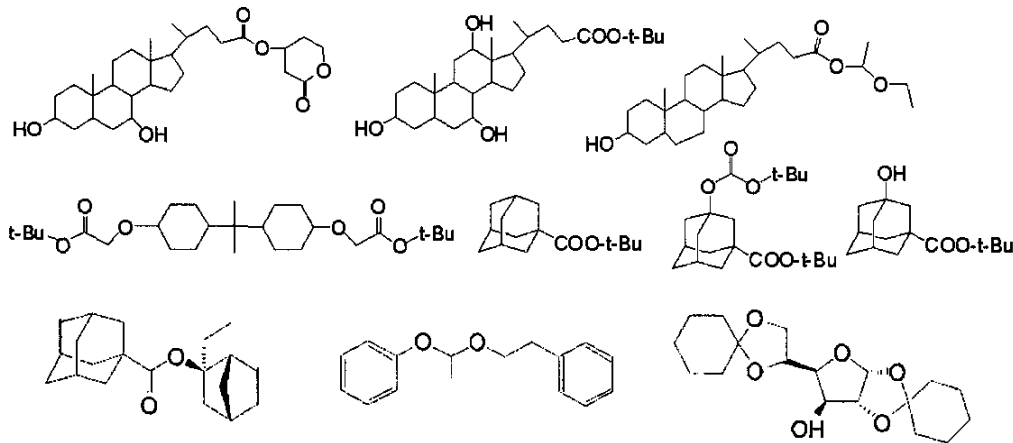
本発明の感光性組成物をKrFエキシマレーザーで露光するか、或いは電子線で照射する場合には、フェノール化合物のフェノール性水酸基を酸分解基で置換した構造を含有するものが好ましい。フェノール化合物としてはフェノール骨格を1～9個含有するものが好ましく、さらに好ましくは2～6個含有するものである。

本発明における溶解阻止化合物の分子量は、3000以下であり、好ましくは300～3000、更に好ましくは500～2500である。

溶解阻止化合物の添加量は、感光性組成物の固形分に対し、好ましくは3～50質量%であり、より好ましくは5～40質量%である。

以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【化41】



【0219】

8. その他の添加剤

本発明の感光性組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量1000以下のフェノール化合物、カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物）等を含有させることができる。

【0220】

このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号公報、特開平2-28531号公報、米国特許第4,916,210明細書、欧州特許第219294明細書等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

【0221】

カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物の具体例としてはコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸などのステロイド構造を有するカルボン酸誘導体、アダマンタンカルボン酸誘導体、アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0222】

<パターン形成方法>

本発明の感光性組成物は、解像力向上の観点から、膜厚10～500nmで使用されることが好ましく、より好ましくは、膜厚20～300nmで使用されることが好ましい。感光性組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

【0223】

感光性組成物中の全固形分濃度は、一般的には1～20質量%、より好ましくは1～15質量%、さらに好ましくは1～10質量%である。

【0224】

本発明の感光性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。フィルター

10

20

30

40

50

濾過に用いるフィルターのポアサイズは0.1 μm以下、より好ましくは0.05 μm以下、更に好ましくは0.03 μm以下のポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のもが好ましい。

【0225】

例えば、ポジ型レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布、乾燥し、レジスト膜を形成する。

【0226】

当該レジスト膜に、所定のマスクを通して活性光線又は放射線を照射し、好ましくはベーク（加熱）を行い、現像、リンスする。これにより良好なパターンを得ることができる。

10

【0227】

活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X線、電子線等を挙げることができ、本発明の感光性組成物はその光源によらず、露光ラチチュード、LWR及びパターン倒れ性能において改善されたパターンが得られる。活性光線又は放射線として、好ましくは250 nm以下、より好ましくは220 nm以下、特に好ましくは1~200 nmの波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー（248 nm）、ArFエキシマレーザー（193 nm）、F₂エキシマレーザー（157 nm）、X線、電子ビーム等であり、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（13 nm）、電子ビームが好ましい。

20

【0228】

レジスト膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR-5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

【0229】

現像工程では、アルカリ現像液を次のように用いる。ポジ型レジスト組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

30

【0230】

さらに、上記アルカリ現像液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1~20質量%である。

40

アルカリ現像液のpHは、通常10.0~15.0である。

さらに、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

リンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

また、現像処理または、リンス処理の後に、パターン上に付着している現像液またはリンス液を超臨界流体により除去する処理を行うことができる。

【0231】

活性光線又は放射線の照射時にレジスト膜とレンズの間に空気よりも屈折率の高い液体（液浸媒体）を満たして露光（液浸露光）を行ってもよい。これにより解像性を高めるこ

50

とができる。用いる液浸媒体としては空気よりも屈折率の高い液体であればいずれのものでも用いることができるが好ましくは純水である。

【0232】

液浸露光する際に使用する液浸液について、以下に説明する。

液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつレジスト膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう、屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源がArFエキシマレーザー（波長；193nm）である場合には、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。

【0233】

また、さらに屈折率が向上できるという点で屈折率1.5以上の媒体を用いることもできる。この媒体は、水溶液でもよく有機溶剤でもよい。

10

【0234】

液浸液として水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させるために、ウェハ上のレジスト膜を溶解させず、且つレンズ素子の下面の光学コートに対する影響が無視できる添加剤（液体）を僅かな割合で添加しても良い。その添加剤としては水とほぼ等しい屈折率を有する脂肪族系のアルコールが好ましく、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。水とほぼ等しい屈折率を有するアルコールを添加することにより、水中のアルコール成分が蒸発して含有濃度が変化しても、液体全体としての屈折率変化を極めて小さくできるといった利点
20
が得られる。一方で、193nm光に対して不透明な物質や屈折率が水と大きく異なる不純物が混入した場合、レジスト膜上に投影される光学像の歪みを招くため、使用する水としては、蒸留水が好ましい。更にイオン交換フィルター等を通して濾過を行った純水を用いてもよい。

【0235】

水の電気抵抗は、18.3MQcm以上であることが望ましく、TOC（有機物濃度）は20ppb以下であることが望ましく、脱気処理をしていることが望ましい。

また、液浸液の屈折率を高めることにより、リソグラフィ性能を高めることが可能である。このような観点から、屈折率を高めるような添加剤を水に加えたり、水の代わりに重水（D₂O）を用いてもよい。

【0236】

30

本発明の感光性レジスト組成物からなるレジスト膜を、液浸媒体を介して露光する場合には、必要に応じてさらに疎水性樹脂（HR）を添加することができる。これにより、レジスト膜表層に疎水性樹脂（HR）が偏在化し、液浸媒体が水の場合、レジスト膜とした際の水に対するレジスト膜表面の後退接触角を向上させ、液浸水追随性を向上させることができる。疎水性樹脂（HR）としては、表面の後退接触角が添加することにより向上する樹脂であれば何でもよいが、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂であることが好ましい。レジスト膜の後退接触角は60°～90°が好ましく、更に好ましくは70°以上である。添加量は、レジスト膜の後退接触角が前記範囲になるよう適宜調整して使用できるが、ポジ型レジスト組成物の全固形分を基準として、0.1～10質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～5質量%である。疎水性樹脂（HR）は前述のように界面に遍在するものであるが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性/非極性物質を均一に混合することに寄与しなくても良い。

40

【0237】

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

【0238】

50

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

疎水性樹脂（HR）に於けるフッ素原子又は珪素原子は、樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

【0239】

疎水性樹脂（HR）は、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、または、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

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

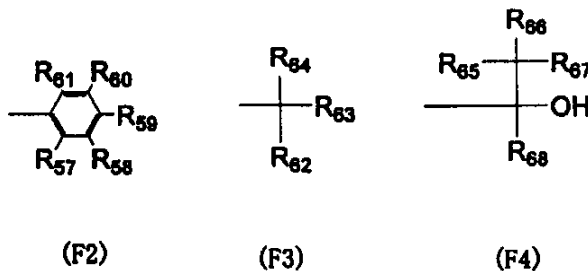
フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された単環または多環のシクロアルキル基であり、さらに他の置換基を有していてもよい。

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

【0240】

フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、または、フッ素原子を有するアリール基として、好ましくは、下記一般式（F2）～（F4）で表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

【化42】



【0241】

一般式（F2）～（F4）中、

R₅₇～R₆₈は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、R₅₇～R₆₁、R₆₂～R₆₄およびR₆₅～R₆₈の内、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基（好ましくは炭素数1～4）を表す。R₅₇～R₆₁及びR₆₅～R₆₇は、全てがフッ素原子であることが好ましい。R₆₂、R₆₃及びR₆₈は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基（好ましくは炭素数1～4）が好ましく、炭素数1～4のパーフルオロアルキル基であることがさらに好ましい。R₆₂とR₆₃は、互いに連結して環を形成してもよい。

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

【0242】

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

フルオロシクロヘキシル基などが挙げられる。ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ヘキサフルオロ(2-メチル)イソプロピル基、オクタフルオロイソブチル基、ノナフルオロ-t-ブチル基、パーフルオロイソペンチル基が好ましく、ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基が更に好ましい。

【0243】

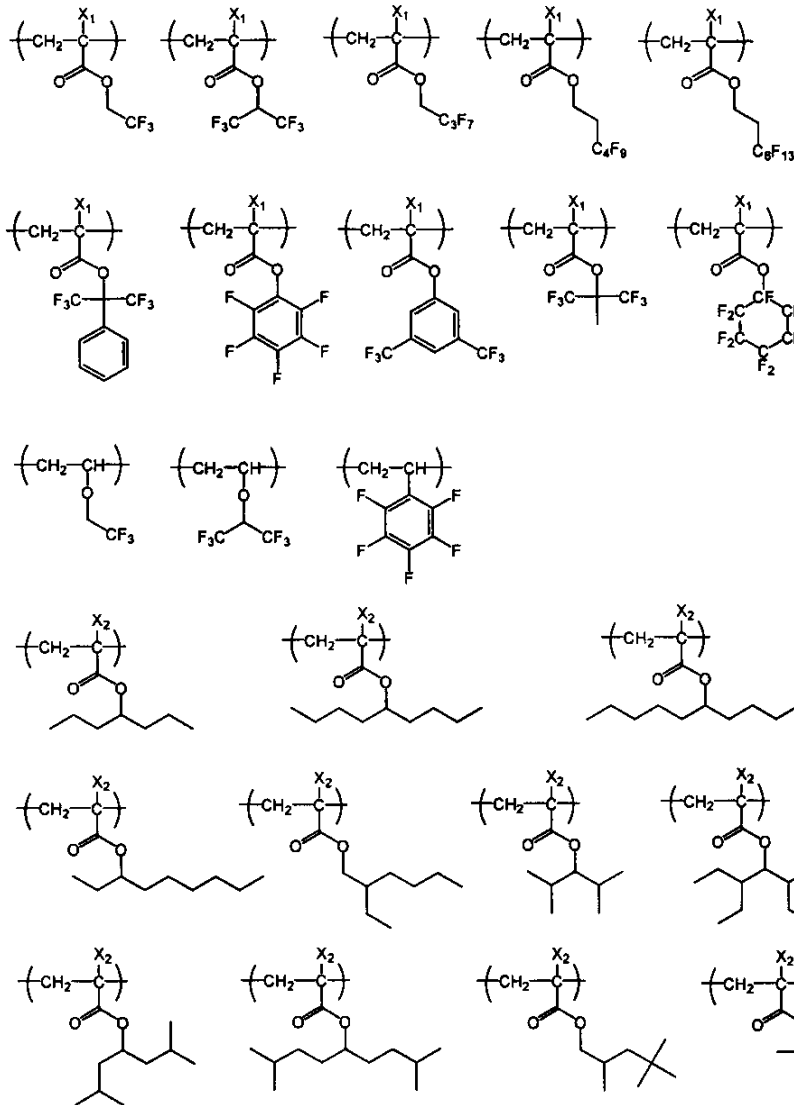
一般式(F4)で表される基の具体例としては、例えば、 $-C(CF_3)_2OH$ 、 $-C(C_2F_5)_2OH$ 、 $-C(CF_3)(CH_3)OH$ 、 $-CH(CF_3)OH$ 等が挙げられ、 $-C(CF_3)_2OH$ が好ましい。

以下、フッ素原子を有する繰り返し単位的具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

具体例中、 X_1 は、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

X_2 は、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

【化43】



【0244】

疎水性樹脂(HR)は、珪素原子を含有してもよい。珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造(好ましくはトリアルキルシリル基)、または環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

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

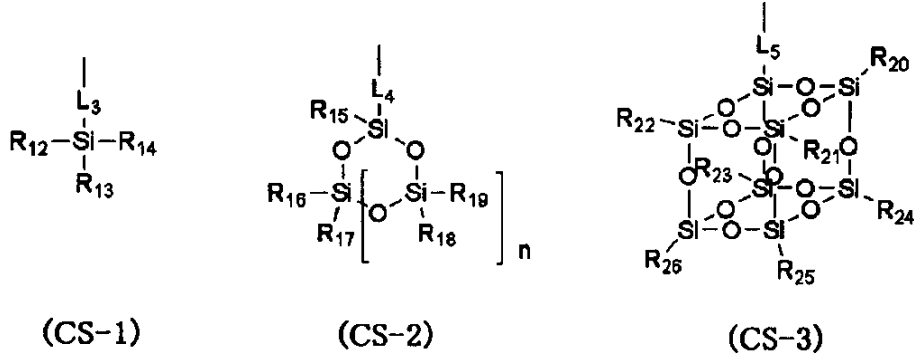
10

20

30

40

【化44】



10

【0245】

一般式(CS-1)~(CS-3)に於いて、

R₁₂~R₂₆は、各々独立に、直鎖もしくは分岐アルキル基(好ましくは炭素数1~20)またはシクロアルキル基(好ましくは炭素数3~20)を表す。

L₃~L₅は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、フェニレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、またはウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを挙げられる。

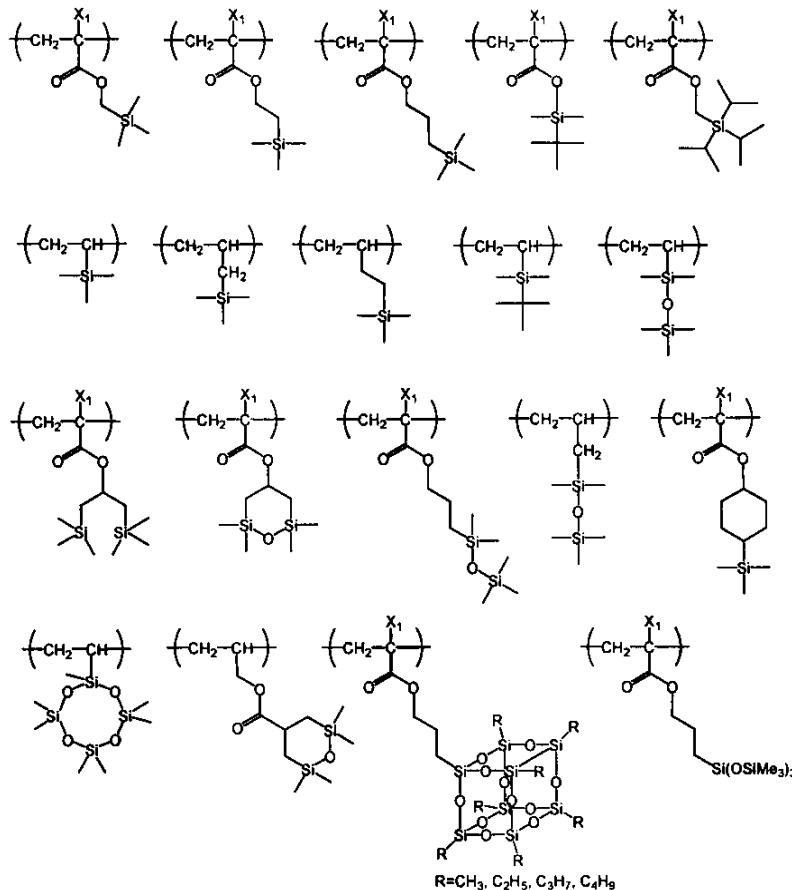
nは、1~5の整数を表す。

20

【0246】

以下、一般式(CS-1)~(CS-3)で表される基を有する繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、具体例中、X₁は、水素原子、-CH₃、-F又は-CF₃を表す。

【化45】



30

40

【0247】

50

更に、疎水性樹脂（HR）は、下記（x）～（z）の群から選ばれる基を少なくとも1つを有していてもよい。

（x）アルカリ可溶性基、

（y）アルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が增大する基

、

（z）酸の作用により分解する基。

【0248】

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

10

【0249】

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

【0250】

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

20

【0251】

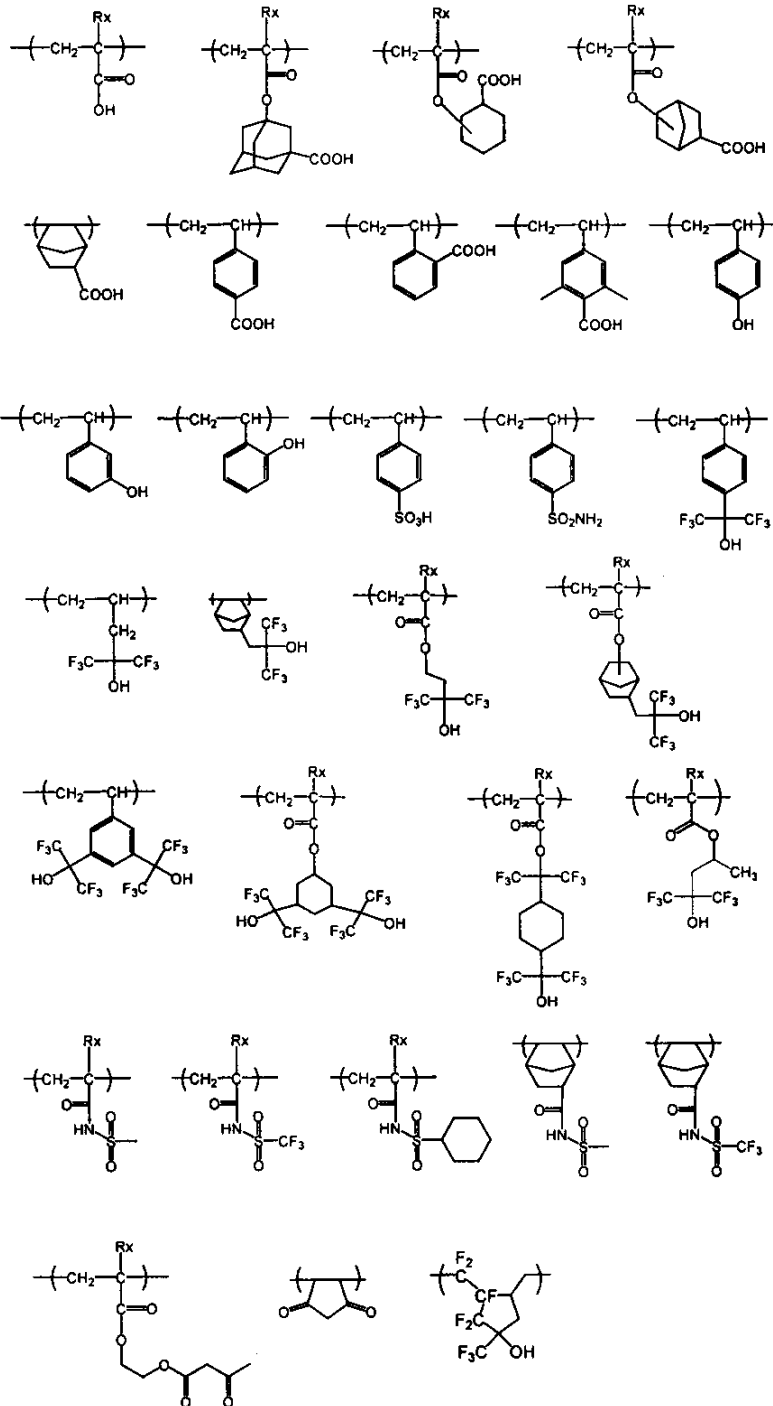
アルカリ可溶性基（x）を有する繰り返し単位の含有量は、ポリマー中の全繰り返し単位に対し、1～50mol%が好ましく、より好ましくは3～35mol%、更に好ましくは5～20mol%である。

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

30

【化46】

式中R_xはH、CH₃、CF₃、CH₂OHを表す。



10

20

30

40

【0252】

(y) アルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基としては、例えば、ラクトン構造を有する基、酸無水物基、酸イミド基などが挙げられ、好ましくはラクトン構造を有する基である。

アルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基(y)を有する繰り返し単位としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルによる繰り返し単位のように、樹脂の主鎖にアルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基(y)が結合している繰り返し単位、あるいはアルカリ現像液中での溶解度が増大する基(y)を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましい。

50

【 0 2 5 3 】

アルカリ現像液中での溶解度が增大する基 (y) を有する繰り返し単位の含有量は、ポリマー中の全繰り返し単位に対し、1 ~ 40 mol % が好ましく、より好ましくは3 ~ 30 mol %、更に好ましくは5 ~ 15 mol % である。

【 0 2 5 4 】

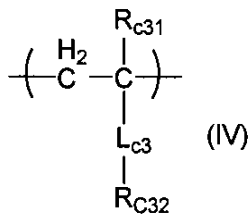
アルカリ現像液中での溶解度が增大する基 (y) を有する繰り返し単位の具体例としては、(B) 成分の樹脂で挙げたラクトン構造を有する繰り返し単位と同様のものを挙げることができる。

【 0 2 5 5 】

疎水性樹脂 (H R) に於ける、酸の作用により分解する基 (z) を有する繰り返し単位は、(B) 成分の樹脂で挙げた酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。疎水性樹脂 (H R) に於ける、酸の作用により分解する基 (z) を有する繰り返し単位の含有量は、ポリマー中の全繰り返し単位に対し、1 ~ 80 mol % が好ましく、より好ましくは10 ~ 80 mol %、更に好ましくは20 ~ 60 mol % である。

疎水性樹脂 (H R) は、更に、下記一般式 (I V) で表される繰り返し単位を有しているもよい。

【 化 4 7 】



【 0 2 5 6 】

一般式 (I V) に於いて、

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

R_{c32} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基を有する基を表す。これら基はフッ素原子、珪素原子で置換されていても良い。

L_{c3} は、単結合又は2価の連結基を表す。

【 0 2 5 7 】

一般式 (I V) に於ける、 R_{c32} のアルキル基は、炭素数3 ~ 20の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

シクロアルキル基は、炭素数3 ~ 20のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数3 ~ 20のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数3 ~ 20のシクロアルケニル基が好ましい。

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

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

疎水性樹脂 (H R) は、更に、下記一般式 (C I I - A B) で表される繰り返し単位であることも好ましい。

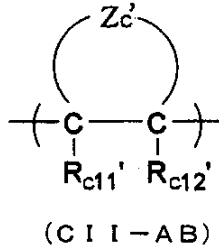
10

20

30

40

【化48】



【0258】

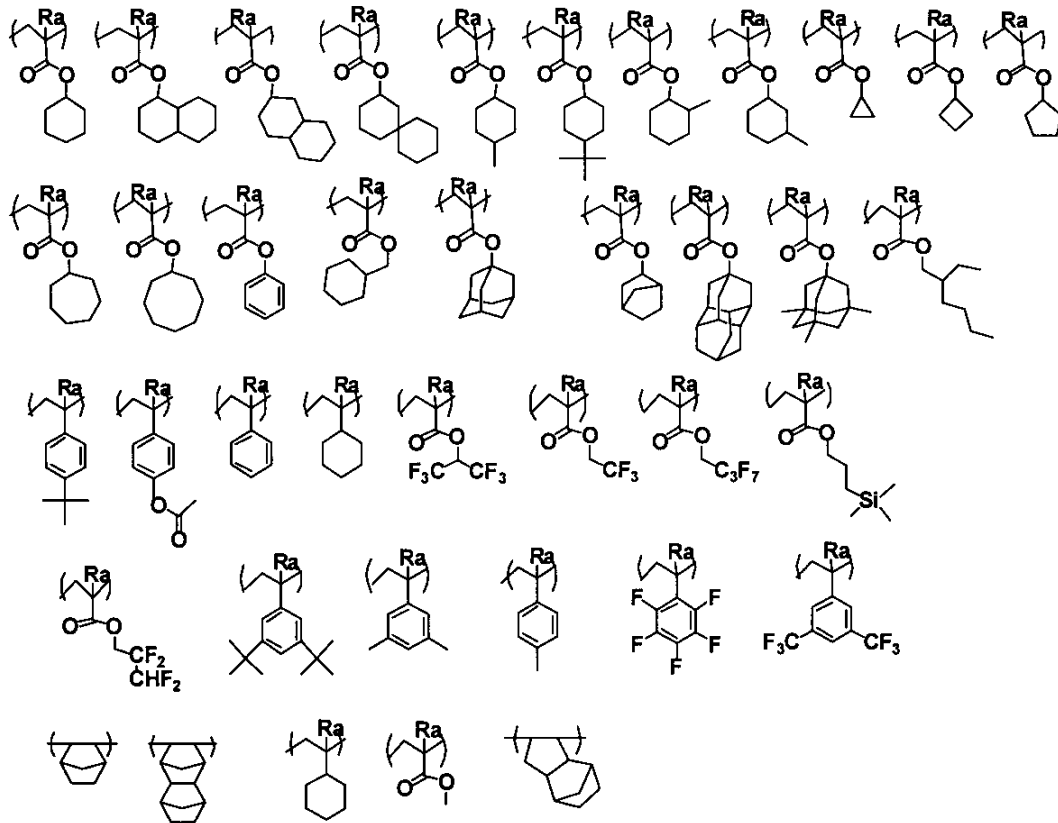
式(CII-AB)中、

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

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

以下に一般式(IV)、(CII-AB)で表される繰り返し単位的具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、 R_a は、H、 CH_3 、 CH_2OH 、 CF_3 又はCNを表す。

【化49】



【0259】

疎水性樹脂(HR)がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有量は、疎水性樹脂(HR)の分子量に対し、5~80質量%であることが好ましく、10~80質量%であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位が、疎水性樹脂(HR)中10~100質量%であることが好ましく、30~100質量%であることがより好ましい。

【0260】

疎水性樹脂(HR)が珪素原子を有する場合、珪素原子の含有量は、疎水性樹脂(HR)の分子量に対し、2~50質量%であることが好ましく、2~30質量%であることがより好ましい。また、珪素原子を含む繰り返し単位は、疎水性樹脂(HR)中10~10

10

20

30

40

50

0 質量%であることが好ましく、20 ~ 100 質量%であることがより好ましい。

【0261】

疎水性樹脂(HR)の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは1,000 ~ 100,000で、より好ましくは1,000 ~ 50,000、更により好ましくは2,000 ~ 15,000である。

【0262】

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

10

【0263】

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

20

【0264】

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。反応の濃度は5 ~ 50 質量%であり、好ましくは30 ~ 50 質量%である。反応温度は、通常10 ~ 150 であり、好ましくは30 ~ 120、さらに好ましくは60 ~ 100 である。

30

【0265】

反応終了後、室温まで放冷し、精製する。精製は、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のものみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法や別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。たとえば、上記樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒(貧溶媒)を、該反応溶液の10倍以下の体積量、好ましくは10 ~ 5倍の体積量で、接触させることにより樹脂を固体として析出させる。

40

【0266】

ポリマー溶液からの沈殿又は再沈殿操作の際に用いる溶媒(沈殿又は再沈殿溶媒)としては、該ポリマーの貧溶媒であればよく、ポリマーの種類に応じて、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトロ化合物、エーテル、ケトン、エステル、カーボネート、アルコール、カルボン酸、水、これらの溶媒を含む混合溶媒等の中から適宜選択して使用できる。これらの中でも、沈殿又は再沈殿溶媒として、少なくともアルコール(特に、メタノールなど)または水を含む溶媒が好ましい。

50

【0267】

沈殿又は再沈殿溶媒の使用量は、効率や収率等を考慮して適宜選択できるが、一般には、ポリマー溶液100質量部に対して、100～10000質量部、好ましくは200～2000質量部、さらに好ましくは300～1000質量部である。

沈殿又は再沈殿する際の温度としては、効率や操作性を考慮して適宜選択できるが、通常0～50程度、好ましくは室温付近（例えば20～35程度）である。沈殿又は再沈殿操作は、攪拌槽などの慣用の混合容器を用い、バッチ式、連続式等の公知の方法により行うことができる。

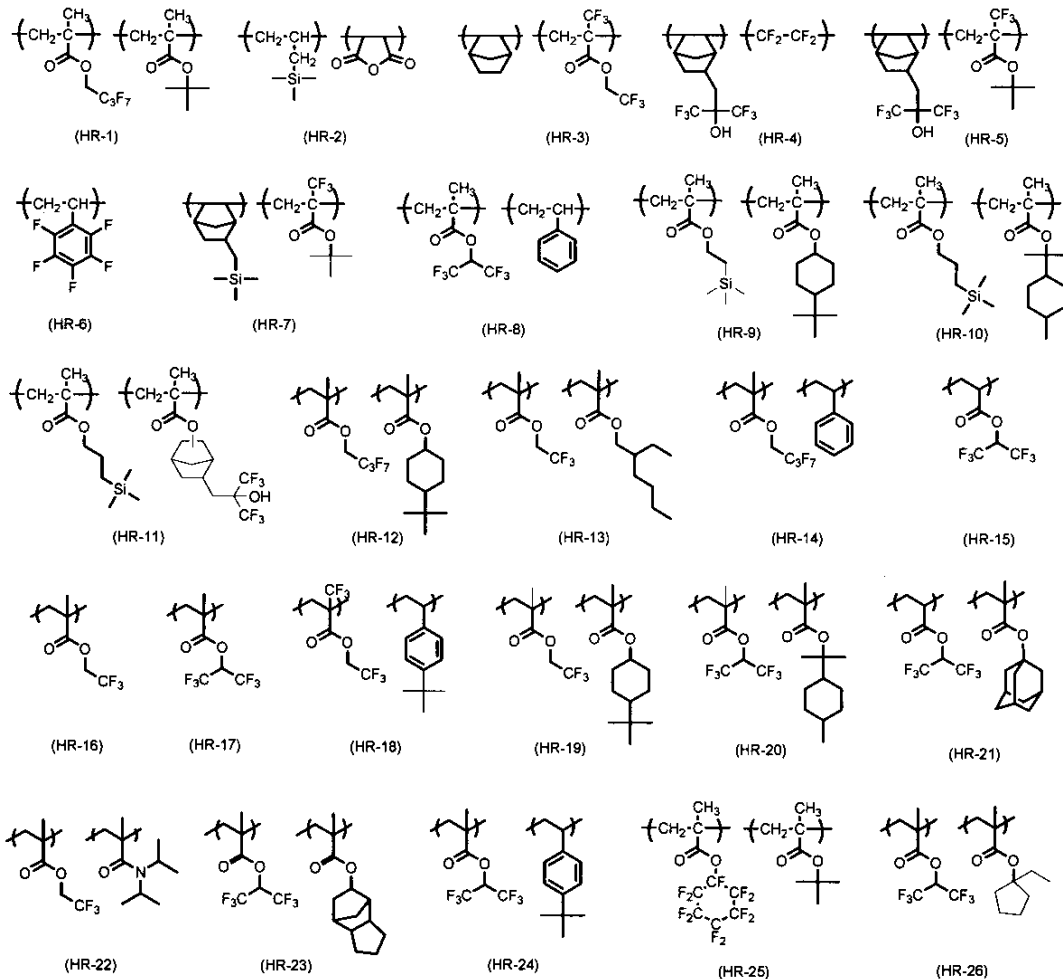
沈殿又は再沈殿したポリマーは、通常、濾過、遠心分離等の慣用の固液分離に付し、乾燥して使用に供される。濾過は、耐溶剤性の濾材を用い、好ましくは加圧下で行われる。乾燥は、常圧又は減圧下（好ましくは減圧下）、30～100程度、好ましくは30～50程度の温度で行われる。

【0268】

尚、一度、樹脂を析出させて、分離した後に、再び溶媒に溶解させ、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒と接触させてもよい。即ち、上記ラジカル重合反応終了後、該ポリマーが難溶あるいは不溶の溶媒を接触させ、樹脂を析出させ（工程a）、樹脂を溶液から分離し（工程b）、改めて溶媒に溶解させ樹脂溶液Aを調製（工程c）、その後、該樹脂溶液Aに、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒を、樹脂溶液Aの10倍未満の体積量（好ましくは5倍以下の体積量）で、接触させることにより樹脂固体を析出させ（工程d）、析出した樹脂を分離する（工程e）ことを含む方法でもよい。

以下に疎水性樹脂（HR）の具体例を示す。また、下記表1に、各樹脂における繰り返し単位のモル比（各繰り返し単位と左から順に対応）、重量平均分子量、分散度を示す。

【化50】



【0269】

10

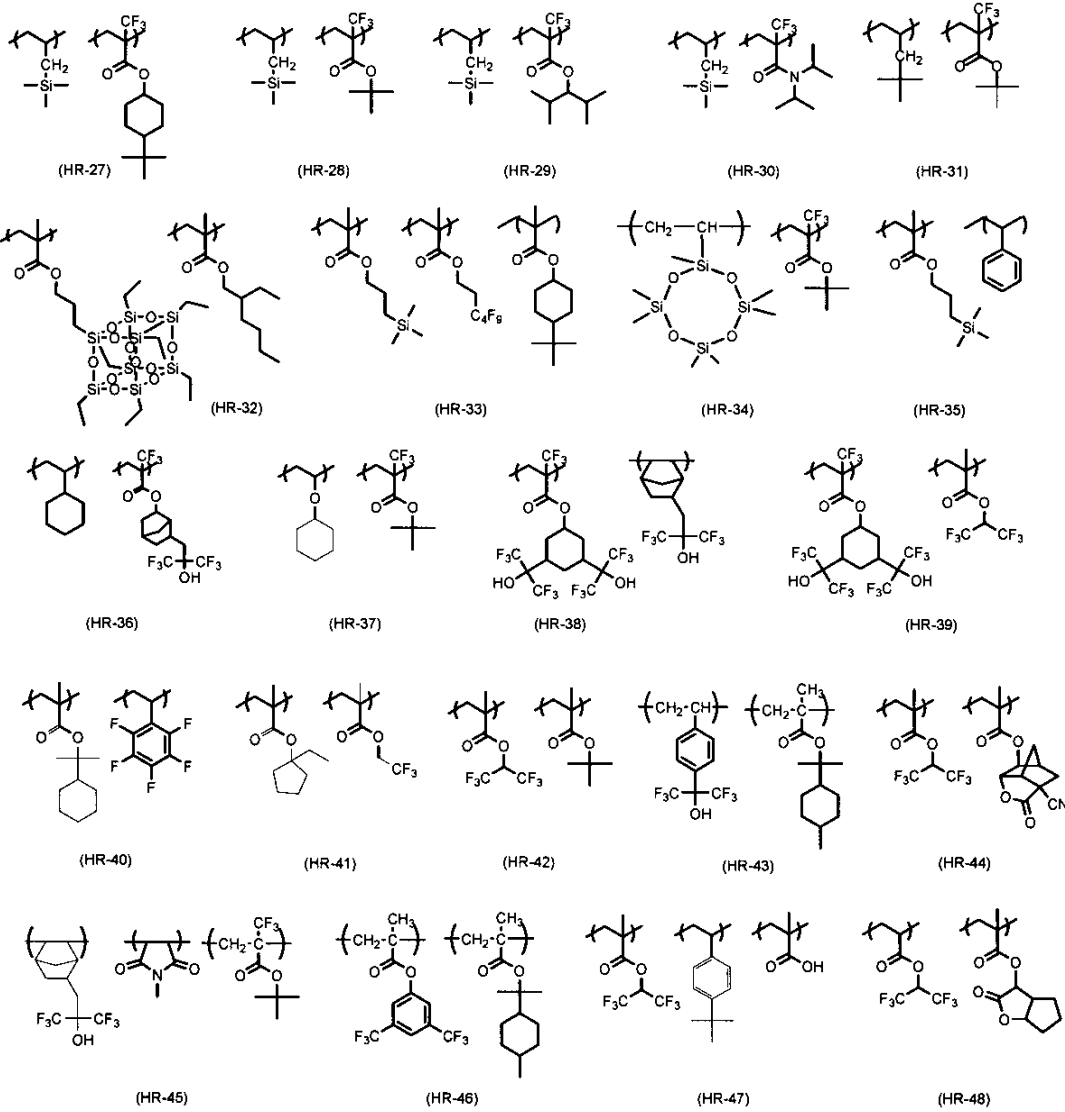
20

30

40

50

【化 5 1】



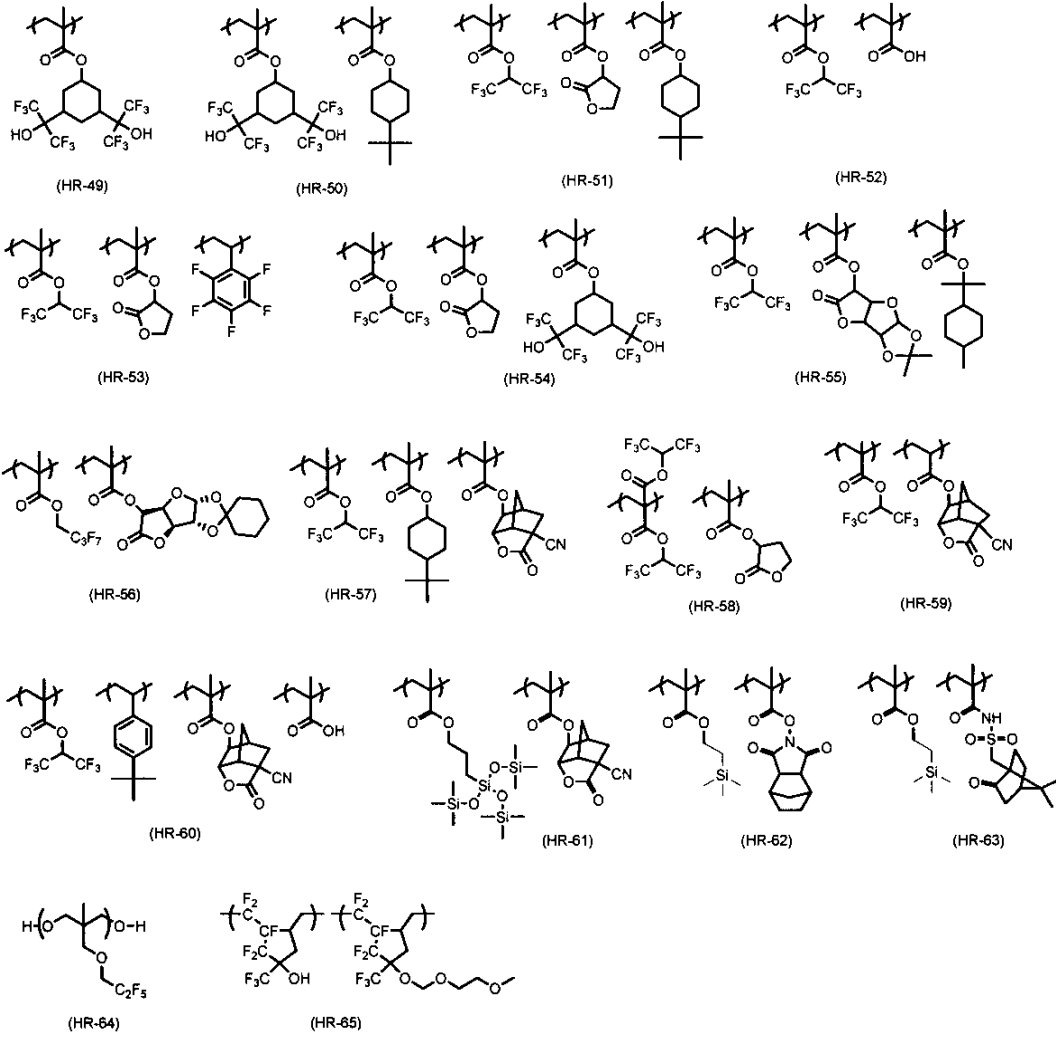
10

20

30

【 0 2 7 0 】

【化52】



10

20

【0271】

30

【表 1】

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn	樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-1	50/50	4900	1.4	HR-36	50/50	6000	1.5
HR-2	50/50	5100	1.6	HR-37	50/50	5000	1.6
HR-3	50/50	4800	1.5	HR-38	50/50	4000	1.4
HR-4	50/50	5300	1.6	HR-39	20/80	6000	1.4
HR-5	50/50	4500	1.4	HR-40	50/50	7000	1.4
HR-6	100	5500	1.6	HR-41	50/50	6500	1.6
HR-7	50/50	5800	1.9	HR-42	50/50	5200	1.6
HR-8	50/50	4200	1.3	HR-43	50/50	6000	1.4
HR-9	50/50	5500	1.8	HR-44	70/30	5500	1.6
HR-10	40/60	7500	1.6	HR-45	50/20/30	4200	1.4
HR-11	70/30	6600	1.8	HR-46	30/70	7500	1.6
HR-12	40/60	3900	1.3	HR-47	40/58/2	4300	1.4
HR-13	50/50	9500	1.8	HR-48	50/50	6800	1.6
HR-14	50/50	5300	1.6	HR-49	100	6500	1.5
HR-15	100	6200	1.2	HR-50	50/50	6600	1.6
HR-16	100	5600	1.6	HR-51	30/20/50	6800	1.7
HR-17	100	4400	1.3	HR-52	95/5	5900	1.6
HR-18	50/50	4300	1.3	HR-53	40/30/30	4500	1.3
HR-19	50/50	6500	1.6	HR-54	50/30/20	6500	1.8
HR-20	30/70	6500	1.5	HR-55	30/40/30	7000	1.5
HR-21	50/50	6000	1.6	HR-56	60/40	5500	1.7
HR-22	50/50	3000	1.2	HR-57	40/40/20	4000	1.3
HR-23	50/50	5000	1.5	HR-58	60/40	3800	1.4
HR-24	50/50	4500	1.4	HR-59	80/20	7400	1.6
HR-25	30/70	5000	1.4	HR-60	40/40/15/5	4800	1.5
HR-26	50/50	5500	1.6	HR-61	60/40	5600	1.5
HR-27	50/50	3500	1.3	HR-62	50/50	5900	2.1
HR-28	50/50	6200	1.4	HR-63	80/20	7000	1.7
HR-29	50/50	6500	1.6	HR-64	100	5500	1.8
HR-30	50/50	6500	1.6	HR-65	50/50	9500	1.9
HR-31	50/50	4500	1.4				
HR-32	30/70	5000	1.6				
HR-33	30/30/40	6500	1.8				
HR-34	50/50	4000	1.3				
HR-35	50/50	6500	1.7				

【0272】

本発明の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物による膜と液浸液との間には、膜を直接、液浸液に接触させないために、液浸液難溶性膜（以下、「トップコート」ともいう）を設けてもよい。トップコートに必要な機能としては、膜上層部への塗布適正、放射線、特に193nmに対する透明性、液浸液難溶性である。トップコートは、膜と混合せず、さらに膜上層に均一に塗布できることが好ましい。

【0273】

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

【0274】

トップコートを剥離する際は、現像液を使用してもよいし、別途剥離剤を使用してもよい。剥離剤としては、レジスト膜への浸透が小さい溶剤が好ましい。剥離工程がレジスト膜の現像処理工程と同時にできるという点では、アルカリ現像液により剥離できることが

10

20

30

40

50

好ましい。アルカリ現像液で剥離するという観点からは、トップコートは酸性が好ましいが、レジスト膜との非インターミクス性の観点から、中性であってもアルカリ性であってもよい。

【0275】

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

【0276】

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

【実施例】

【0277】

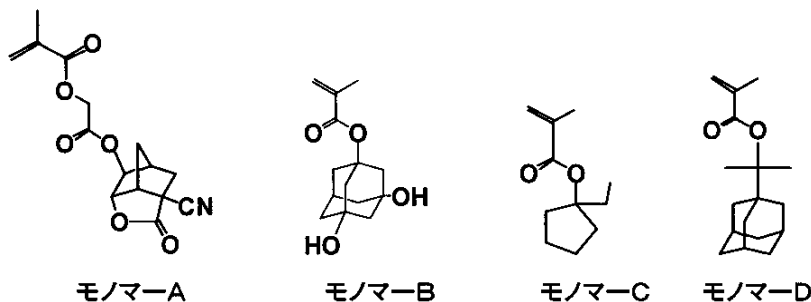
〔実施例1～12、比較例1～5〕

<樹脂(A)の合成>

(樹脂(A1))

窒素気流下シクロヘキサノン78.1gを3つ口フラスコに入れこれを80℃に加熱した。これにモノマーA 18.3g、モノマーB 3.8g、モノマーC 5.5g、モノマーD 11.8g、重合開始剤（ジメチル-2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート（V-601）：和光純薬製）2.418gをシクロヘキサノン145.0gに溶解させた溶液を6時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに80℃で2時間反応させた。反応液を放冷後ヘプタン/酢酸エチル混合液（1290g/551g）に20分かけて滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥すると目的の樹脂(A1)が35g得られた。得られた樹脂の重量平均分子量（Mw）は標準ポリスチレン換算で9200、分散度（Mw/Mn）は1.55であった。

【化53】



【0278】

(樹脂(A2)～(A12))

樹脂(A1)の合成方法と同様の手法を用いて樹脂(A2)～(A12)を合成した（実施例2～12、比較例1～5）。

樹脂(A)の製造に用いた構成単位と組成比及び、得られた樹脂(A)の重量平均分子量（Mw）及び分散度（Mw/Mn）を下記表2に記載した。

10

20

30

40

【表 2】

樹脂(A)		
共重合成分と組成比(モル%)	重量平均分子量	分散度
(A1) A/B/C/D=4/1/2/3	9200	1.55
(A2) A/B/C/D=4/1/2/3	9100	1.57
(A3) E/B/C/F=4/1/2/3	9350	1.53
(A4) A/G/C/F=4/1/2/3	9000	1.49
(A5) A/B/C/F=4/1/2/3	8900	1.58
(A6) A/B/H/D=4/1/3/2	9150	1.54
(A7) I/G/C/J=4/1/2/3	9030	1.44
(A8) A/B/K/D=5/1/2/2	9230	1.53
(A9) I/G/L/D=4/1/2/3	9350	1.52
(A10) I/B/C/F=4/1/2/3	9060	1.51
(A11) A/B/M/N=5/1/2/2	9010	1.53
(A12) O/G/H/N=4/1/2/3	9800	1.49
(A13) A/B/C/D/P=4/1/2/2/1	9000	1.45

10

20

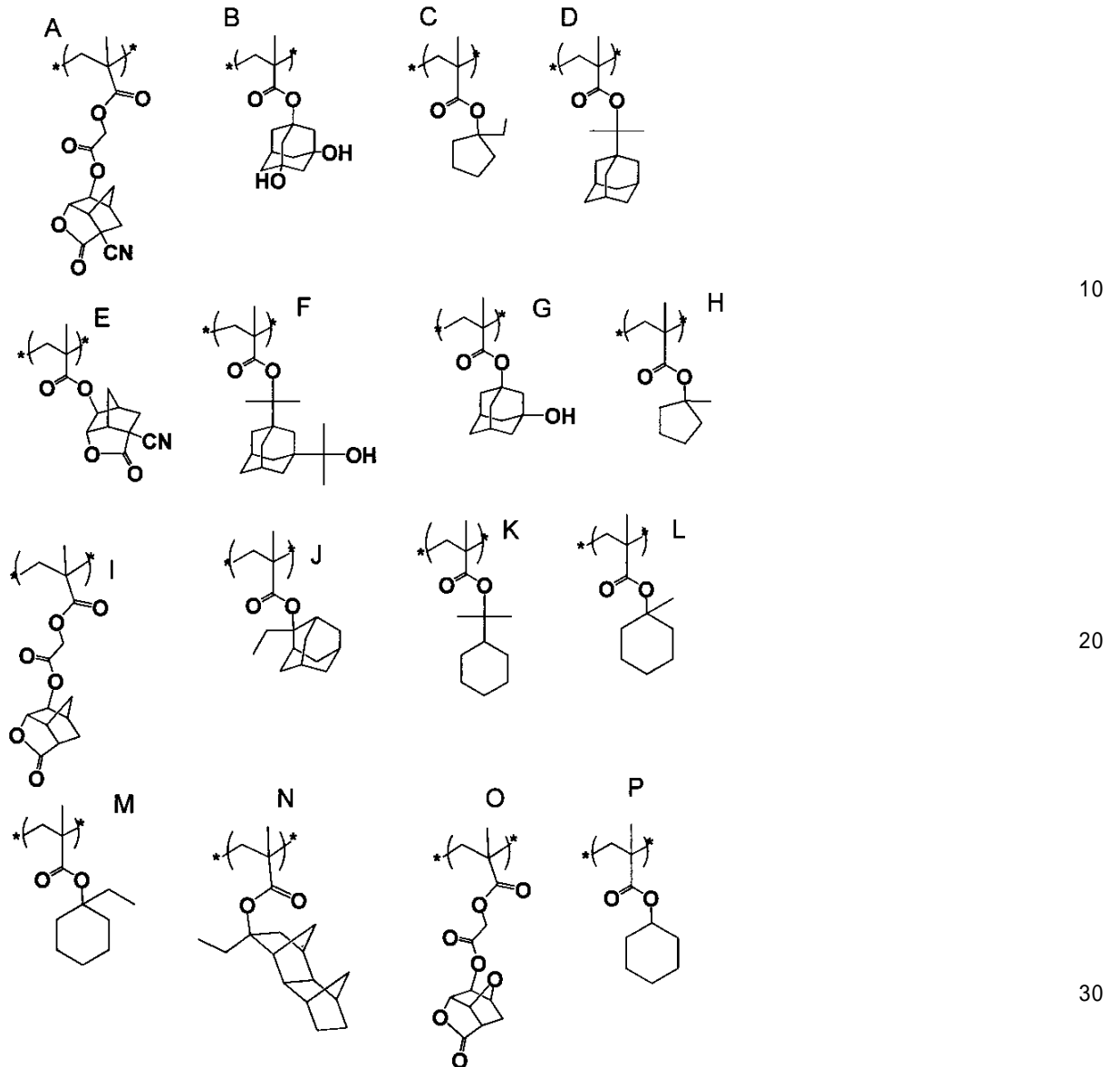
【 0 2 7 9 】

表 2 中の略号に対応する化合物は以下に示す化合物である。

【 0 2 8 0 】

〔樹脂構成ユニット〕

【化54】



【0281】

<レジスト組成物の調製>

後掲の表3に示す成分をプロピレングリコールメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールメチルエーテルの6/4混合溶剤に溶解させ固形分濃度3.5質量%の溶液を調製し、これを0.03 μ mのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過してポジ型レジスト溶液を調製した。調製したポジ型レジスト溶液を下記の方法で評価した。

【0282】

樹脂： 50 g
 スルホン酸発生剤： 4 g
 酸拡散性抑制剤： 0.12 g
 界面活性剤* (PF6320 (OMNOVA社製、フッ素系))： 0.05 g
 溶剤： プロピレングリコールメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールメチルエーテル
 = 60% / 40%

*実施例18では界面活性剤を使用していない。

【0283】

<pKaの測定>

A C D (Advanced Chemistry Development) 社製のソフト、「A C D / p K a D B

10

20

30

40

50

V8.0」を用いて計算を行い、pKaを算出した。上記計算は、任意の有機構造について、水溶液中（25℃、イオン強度0）での酸解離定数(pKa)を計算するプログラムを用いたものである。また、ハメット式、置換基定数および公知文献値のデータベース（16000の化学構造と31000以上の実測値を含む）を用いて計算され、信頼限界±9.5%、±0.2pKaユニットの値が出力される。多塩基酸では統計因子（statistical factor）が考慮されて計算されている。

【0284】

＜レジスト評価＞

シリコンウエハー上に有機反射防止膜ARC29A（日産化学社製）を塗布し、205℃で、60秒間ベークを行い、78nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物を塗布し、130℃で、60秒間ベークを行い、120nmのレジスト膜を形成した。得られたウエハーArFエキシマレーザー（ASML社製PAS5500/1100、NA0.75）を用い、75nm 1:1ラインアンドスペースパターンの6%ハーフトーンマスクを通して露光した。その後90℃で、60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液（2.38質量%）で30秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥してレジストパターンを得た。

10

【0285】

〔露光ラチチュード（EL）〕

線幅75nmのラインアンドスペースのマスクパターンを再現する露光量を最適露光量とし、露光量を変化させた際にパターンサイズが85nm±10%を許容する露光量幅を求め、この値を最適露光量で割って百分率表示した。値が大きいくほど露光量変化による性能変化が小さく、露光ラチチュード（EL）が良好である。

20

【0286】

〔LWR評価〕

前記標準レジスト評価において、75nmに仕上がっているラインパターンについて走査型顕微鏡（日立社製S9260）で観察し、ラインパターンの長手方向のエッジ2μmの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を50ポイント測定し、標準偏差を求め、3σを算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【0287】

〔パターン倒れ評価〕

75nmライン&スペースのマスクパターンを再現する露光量を最適露光量とし、最適露光量からさらに露光量を増大させて形成されるラインパターンの線幅を細らせた際に、パターンが倒れずに解像する線幅をもって定義した。値が小さいほど、より微細なパターンが倒れずに解像することを表し、パターン倒れが発生しにくく、解像力が高いことを示す。

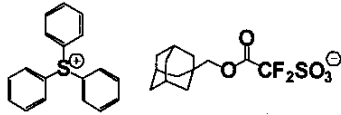
30

【0288】

〔スルホン酸発生剤〕

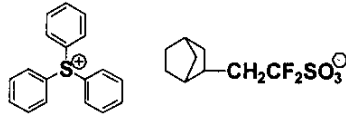
【化55】

スルホン酸発生剤A



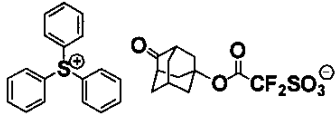
pKa: -3.29, 構成元素数: 21

スルホン酸発生剤B



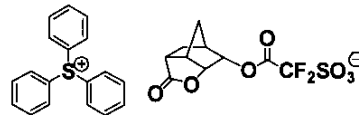
pKa: -3.34, 構成元素数: 15

スルホン酸発生剤C



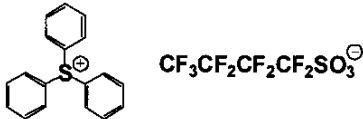
pKa: -3.25, 構成元素数: 21

スルホン酸発生剤D



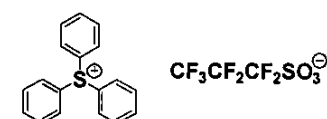
pKa: -3.30, 構成元素数: 20

スルホン酸発生剤E



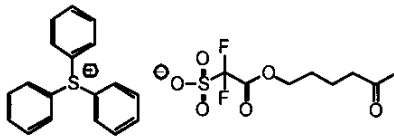
pKa: -3.57, 構成元素数: 17

スルホン酸発生剤F



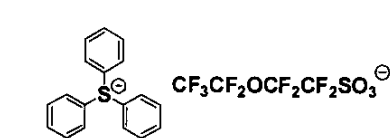
pKa: -3.63, 構成元素数: 14

スルホン酸発生剤G



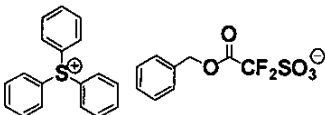
pKa: -3.31, 構成元素数: 17

スルホン酸発生剤H



pKa: -3.53, 構成元素数: 18

スルホン酸発生剤I



pKa: -3.21, 構成元素数: 17

スルホン酸発生剤J



pKa: -3.63, 構成元素数: 14

【0289】

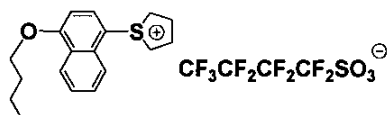
10

20

30

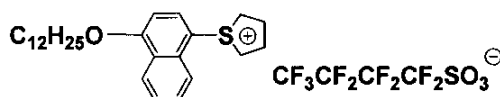
【化56】

スルホン酸発生剤 K



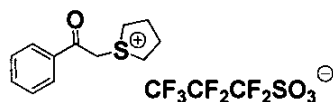
pKa: -3.57, 構成元素数: 17

スルホン酸発生剤 L



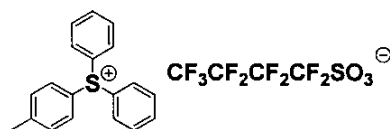
pKa: -3.57, 構成元素数: 17

スルホン酸発生剤 M



pKa: -3.63, 構成元素数: 14

スルホン酸発生剤 N



pKa: -3.57, 構成元素数: 17

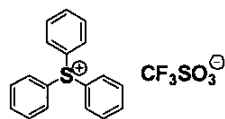
10

【0290】

比較例〔スルホン酸発生剤〕

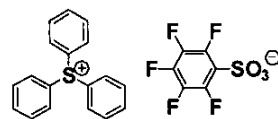
【化57】

スルホン酸発生剤 O



pKa: -3.91, 構成元素数: 8

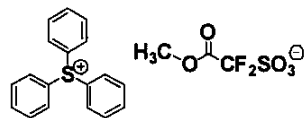
スルホン酸発生剤 P



pKa: -2.22, 構成元素数: 15

20

スルホン酸発生剤 Q



pKa: -3.35, 構成元素数: 11

30

【0291】

〔酸拡散抑制剤〕

X - 1 : 2, 6 - ジイソプロピルアニリン

X - 2 : 2 - フェニルベンズイミダゾール

X - 3 : トリ - n - オクチルアミン

【表 3】

実施例	樹脂	スルホン酸 発生剤 B1	スルホン酸 発生剤 B2	酸拡散 抑制剤	リソ性能			
					最適 露光量 (mJ/cm ²)	EL (%)	LWR (nm)	パターン 倒れ(nm)
1	A1	E(70%)	A(30%)	X-1(100%)	37.5	13.5	7.5	39.0
2	A2	E(40%)	A(60%)	X-1(20%) X-2(80%)	36.0	14.9	7.1	35.5
3	A3	E(30%)	B(70%)	X-1(100%)	37.0	13.2	7.4	40.5
4	A4	F(70%)	A(30%)	X-1(70%) X-3(30%)	38.0	15.2	7.1	35.5
5	A5	F(50%)	C(50%)	X-1(100%)	37.5	13.5	7.5	39.5
6	A6	H(70%)	D(30%)	X-1(100%)	39.0	13.5	8.0	42.0
7	A7	F(20%)	G(80%)	X-1(100%)	38.5	13.2	7.9	42.0
8	A8	F(40%)	B(60%)	X-2(100%)	39.0	14.1	8.0	40.5
9	A9	H(50%)	B(50%)	X-3(100%)	38.5	13.2	8.2	43.5
10	A10	F(30%)	A(30%) B(40%)	X-1(100%)	38.0	14.3	7.9	42.5
11	A11	F(20%)	G(80%)	X-1(100%)	39.5	13.5	8.3	42.0
12	A12	E(50%)	I(50%)	X-1(100%)	52.0	12.5	7.5	38.5
13	A1	J(70%)	A(30%)	X-1(100%)	48.2	13.1	7.2	38.5
14	A1	K(50%)	A(50%)	X-1(100%)	45.3	14.0	7.0	39.2
15	A1	L(30%)	A(70%)	X-1(100%)	40.2	13.6	7.3	40.3
16	A1	M(40%)	A(60%)	X-1(100%)	43.6	12.9	7.6	39.5
17	A1	N(50%)	A(50%)	X-1(100%)	38.2	13.7	7.7	41.2
18	A1	E(70%)	A(30%)	X-1(100%)	37.3	13.6	7.4	38.8
比較例								
1	A12	E(100%)	-	X-1 (100%)	37.0	9.5	8.1	41.0
2	A12	-	B(100%)	X-1 (100%)	45.5	12.5	9.3	59.0
3	A12	O(50%)	B(50%)	X-1 (100%)	33.0	8.5	8.2	55.3
4	A12	E(50%)	Q(50%)	X-1 (100%)	37.0	10.3	9.1	43.5
5	A12	E(50%)	P(50%)	X-1 (100%)	55.5	12.4	8.5	60.3

* 表中のスルホン酸B1 及びスルホン酸B2 の%は、スルホン酸B中の質量%を示す。

** 表中の酸拡散抑制剤の%は、酸拡散抑制剤中の質量%を示す。

【0292】

表3に示した結果の通り、本発明の感光性組成物は、いずれも比較例1～5に示した感光性組成物に比べて露光ラチチュード、LWR、パターン倒れに優れることが確かめられた。更に、感光性組成物に含まれるスルホン酸を発生するスルホン酸発生剤において、活性光線又は放射線の照射により発生した発生酸中にベンゼン環構造を含有しない構造を使用することにより、最適露光量の高感度化が達成された。

【0293】

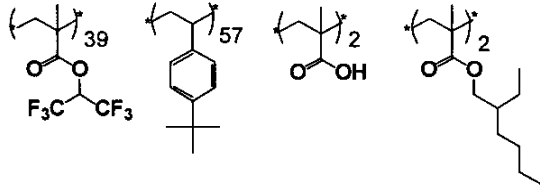
以下の実施例19、20は、超純水を用いた液浸露光によりレジストパターンを形成するものである。

【0294】

〔実施例19〕

さらに下記ポリマー 0.10 g を加えた以外は実施例 5 と全く同様の操作で、レジスト調製、塗設を行い、レジスト膜を得た。さらに得られたレジスト膜に、ArFエキシマレーザー液浸ステッパー (NA0.85) を用いてパターン露光し、実施例 1 と同様にパターンを形成し、露光ラチチュード、LWR、パターン倒れ性能共に再現することを確認した。

【化 5 8】



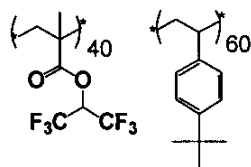
重量平均分子量 4500、分散度 1.4

【0295】

〔実施例 20〕

さらに下記ポリマー 0.10 g を加えた以外は実施例 1 と全く同様の操作で、レジスト調製、塗設を行い、レジスト膜を得た。さらに得られたレジスト膜に、ArFエキシマレーザー液浸ステッパー (NA0.85) を用いてパターン露光し、実施例 1 と同様にパターンを形成し、露光ラチチュード、LWR、パターン倒れ性能共に再現することを確認した。

【化 5 9】



重量平均分子量 4300、分散度 1.4

【0296】

以上、実施例 19、20 から本発明の感活性光線または感放射線性樹脂組成物が ArF エキシマレーザー液浸露光によるパターン形成にも好適に用いることができることを確認した。

10

20

30

フロントページの続き

(74)代理人 100112807

弁理士 岡田 貴志

(74)代理人 100111073

弁理士 堀内 美保子

(72)発明者 加藤 貴之

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内

(72)発明者 白川 三千紘

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内

(72)発明者 高橋 表

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 特開2008-233613(JP,A)

特開2009-008824(JP,A)

特開2007-297590(JP,A)

特開2004-045856(JP,A)

特開2005-173549(JP,A)

特開2008-031298(JP,A)

特開2009-269845(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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