

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-240942

(P2014-240942A)

(43) 公開日 平成26年12月25日(2014.12.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039 (2006.01)	G03F 7/039 601	2H125
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 503A	4J100
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/038 601	
H01L 21/027 (2006.01)	G03F 7/004 501	
C08F 8/00 (2006.01)	H01L 21/30 502R	
審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 122 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2013-169955 (P2013-169955)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社
(22) 出願日	平成25年8月19日 (2013. 8. 19)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(31) 優先権主張番号	特願2012-202082 (P2012-202082)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(32) 優先日	平成24年9月13日 (2012. 9. 13)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100151194 弁理士 尾澤 俊之
(31) 優先権主張番号	特願2013-102603 (P2013-102603)	(74) 代理人	100164758 弁理士 長谷川 博道
(32) 優先日	平成25年5月14日 (2013. 5. 14)	(72) 発明者	川端 健志 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	橋 英明 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、及び、パターン形成方法、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイス

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、電子線あるいは極紫外線（EUV光）を使用する半導体素子の微細加工における性能向上技術の課題を解決することであり、高感度、高解像性（高解像力など）、良好なパターン形状及びスカムの低減を高次元で同時に満足するパターン形成方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、レジスト膜、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスを提供する。

【解決手段】本願明細書に記載の一般式（1）で表される繰り返し単位を有し、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する樹脂（A）と、本願明細書に記載の一般式（2）で表されるイオン性化合物とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

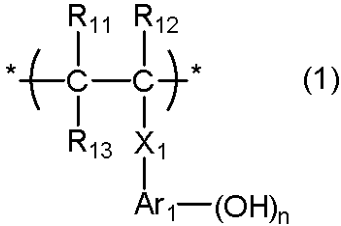
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

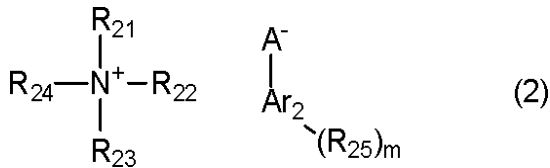
下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有し、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する樹脂(A)と、下記一般式(2)で表されるイオン性化合物とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 1】



10

【化 2】



20

一般式(1)において、

R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。 R_{13} は Ar_1 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{13} はアルキレン基を表す。

X_1 は、単結合又は2価の連結基を表す。

Ar_1 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{13} と結合して環を形成する場合には $(n+2)$ 価の芳香環基を表す。

n は、1~4の整数を表す。

30

一般式(2)において、

R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 及び R_{24} は、各々独立に、1級若しくは2級のアルキル基又はアリール基を表す。

A^- は、 COO^- 又は O^- を表す。

Ar_2 は、 A^- 及び R_{25} 以外の置換基を有さない $(m+1)$ 価の芳香環基を表す。

R_{25} は、アルキル基、シクロアルキル基、チオアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、カルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基、アルコキシカルボニル基又はアルキルアミノカルボニル基を表す。 m が2以上の場合、複数の R_{25} は、同じであっても、異なっても良く、互いに結合して環を形成していてもよい。

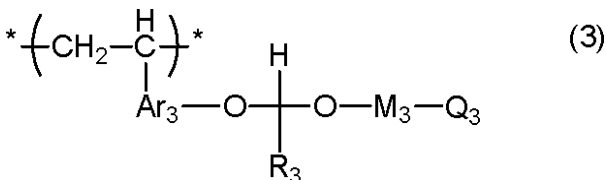
40

m は、0以上の整数を表す。

【請求項 2】

前記樹脂(A)が、下記一般式(3)で表される繰り返し単位を有する請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 3】



50

一般式(3)において、

Ar_3 は、芳香環基を表す。

R_3 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基を表す。

M_3 は、単結合又は2価の連結基を表す。

Q_3 は、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又はヘテロ環基を表す。

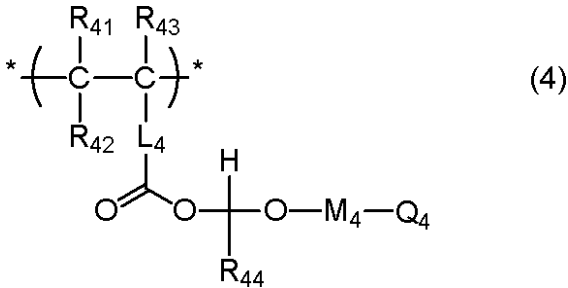
Q_3 、 M_3 及び R_3 の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

【請求項3】

10

前記樹脂(A)が、下記一般式(4)で表される繰り返し単位を有する請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化4】



20

一般式(4)中、

R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。 R_{42} は L_4 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{42} はアルキレン基を表す。

L_4 は、単結合又は2価の連結基を表し、 R_{42} と環を形成する場合には3価の連結基を表す。

R_{44} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基を表す。

30

M_4 は、単結合又は2価の連結基を表す。

Q_4 は、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又はヘテロ環基を表す。

Q_4 、 M_4 及び R_{44} の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

【請求項4】

前記一般式(2)において、 A^- が COO^- である請求項1~3のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項5】

前記一般式(2)において、 Ar_2 が $(m+1)$ 価のベンゼン環を表す請求項1~4のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

40

【請求項6】

更に、活性光線又は放射線の照射により体積 240^3 以上の酸を発生する化合物を含有する請求項1~5のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項7】

請求項1~6のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物からなるレジスト膜。

【請求項8】

(ア) 請求項7に記載のレジスト膜を形成する工程、

(イ) 該膜を露光する工程、及び

(ウ) 該露光された膜を、現像液を用いて現像してパターンを形成する工程を有するパ

50

ターン形成方法。

【請求項 9】

前記工程（ウ）が、（ウ'）該露光された膜を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型のパターンを形成する工程である請求項 8 に記載のパターン形成方法。

【請求項 10】

前記露光が X 線、電子線又は E U V 光を用いて行われる、請求項 8 又は 9 記載のパターン形成方法。

【請求項 11】

請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超 L S I や高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブ리케이션プロセスに好適に用いられる、有機溶剤を含む現像液を用いた感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、及び、パターン形成方法、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスに関するものである。更に詳しくは、電子線又は E U V 光（波長：13 nm 付近）を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いることができる、有機溶剤を含む現像液を用いた感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、レジスト膜、及び、パターン形成方法、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、I C や L S I などの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトリソグラフィによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長も g 線から i 線に、更に K r F エキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。更には、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線や X 線、あるいは E U V 光を用いたリソグラフィも開発が進んでいる。

【0003】

これら電子線や X 線、あるいは E U V 光リソグラフィは、次世代若しくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高コントラスト、高感度、高解像性のレジスト組成物が望まれている。

特にウェハー処理時間の短縮化のため、高感度化は非常に重要な課題であるが、高感度化を追求しようとする、パターン形状や、限界解像線幅で表される解像力が低下してしまい、これらの特性を同時に満足するレジスト組成物の開発が強く望まれている。

【0004】

これらの問題を解決する一つの方法として、例えば、特許文献 1 ~ 3 には、特定の塩基性化合物を含有するレジスト組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2011 - 150282 号公報

【特許文献 2】特開 2012 - 48187 号公報

【特許文献 3】特開平 9 - 127700 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

しかしながら、超微細領域において、高感度、高解像性、良好なパターン形状及びスカムの低減を更に高次元で同時に満足することが要求されており、特許文献 1 ~ 3 において開示された発明は、上記の点で、改良の余地があった。

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、電子線あるいは極紫外線（EUV 光）を使用する半導体素子の微細加工における性能向上技術の課題を解決することであり、高感度、高解像性（高解像力など）、良好なパターン形状及びスカムの低減を高次元で同時に満足するパターン形成方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、レジスト膜、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスを提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

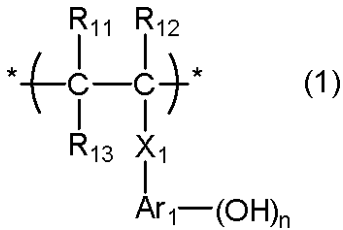
すなわち本発明は以下の通りである。

【 0 0 0 9 】

〔 1 〕

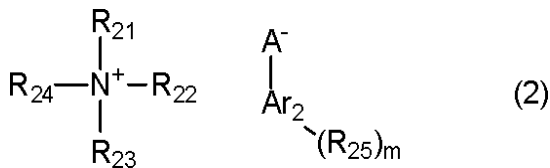
下記一般式（1）で表される繰り返し単位を有し、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する樹脂（A）と、下記一般式（2）で表されるイオン性化合物とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 1】



20

【化 2】



30

一般式（1）において、

R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。 R_{13} は Ar_1 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{13} はアルキレン基を表す。

X_1 は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

40

Ar_1 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{13} と結合して環を形成する場合には $(n+2)$ 価の芳香環基を表す。

n は、1 ~ 4 の整数を表す。

一般式（2）において、

R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 及び R_{24} は、各々独立に、1 級若しくは 2 級のアルキル基又はアリール基を表す。

A^- は、 COO^- 又は O^- を表す。

Ar_2 は、 A^- 及び R_{25} 以外の置換基を有さない $(m+1)$ 価の芳香環基を表す。

R_{25} は、アルキル基、シクロアルキル基、チオアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、カルボニルオキシ基、カル

50

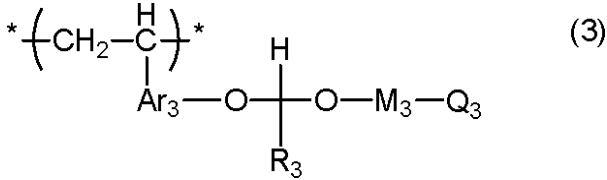
ポニルアミノ基、アルコキシカルボニル基又はアルキルアミノカルボニル基を表す。mが2以上の場合、複数のR₂₋₅は、同じであっても、異なっても良く、互いに結合して環を形成していてもよい。

mは、0以上の整数を表す。

[2]

上記樹脂(A)が、下記一般式(3)で表される繰り返し単位を有する[1]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化3】



10

一般式(3)において、

Ar₃は、芳香環基を表す。

R₃は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基を表す。

M₃は、単結合又は2価の連結基を表す。

Q₃は、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又はヘテロ環基を表す。

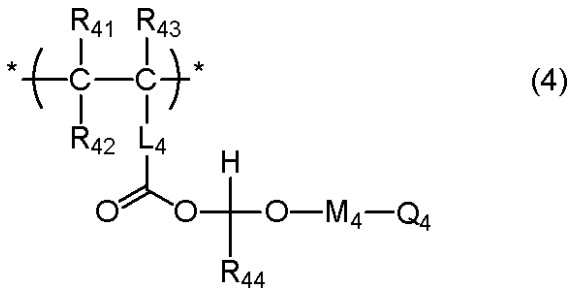
Q₃、M₃及びR₃の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

20

[3]

上記樹脂(A)が、下記一般式(4)で表される繰り返し単位を有する[1]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化4】



30

一般式(4)中、

R₄₁、R₄₂及びR₄₃は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。R₄₂はL₄と結合して環を形成していてもよく、その場合のR₄₂はアルキレン基を表す。

40

L₄は、単結合又は2価の連結基を表し、R₄₂と環を形成する場合には3価の連結基を表す。

R₄₄は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基を表す。

M₄は、単結合又は2価の連結基を表す。

Q₄は、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又はヘテロ環基を表す。

Q₄、M₄及びR₄₄の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

[4]

上記一般式(2)において、A⁻がCOO⁻である[1]~[3]のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

50

〔 5 〕

上記一般式(2)において、 Ar_2 が(m+1)価のベンゼン環を表す〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔 6 〕

更に活性光線又は放射線の照射により体積 240^3 以上の酸を発生する化合物を含有する〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔 7 〕

〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物からなるレジスト膜。

〔 8 〕

(ア)〔7〕に記載のレジスト膜を形成する工程、
(イ)該膜を露光する工程、及び
(ウ)該露光された膜を、現像液を用いて現像してパターンを形成する工程を有するパターン形成方法。

〔 9 〕

上記工程(ウ)が、(ウ')該露光された膜を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型のパターンを形成する工程である〔8〕に記載のパターン形成方法。

〔 10 〕

上記露光がX線、電子線又はEUV光を用いて行われる、〔8〕又は〔9〕記載のパターン形成方法。

〔 11 〕

〔8〕～〔10〕のいずれか1項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

〔 12 〕

〔11〕に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、高感度、高解像性(高解像力など)、良好なパターン形状及びスカムの低減を極めて高次元で同時に満足するパターン形成方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、レジスト膜、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスを提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

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。

本明細書において光とは、極紫外線(EUV光)のみならず、電子線も含む。

また、本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、極紫外線(EUV光)による露光のみならず、電子線による描画も露光に含める。

本明細書中における「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線(EUV光)、X線、電子線等を意味する。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。また、本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、EUV光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

【0012】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有し、酸の作用により酸の作用により分解して極性基を生じる樹脂(A)と、

10

20

30

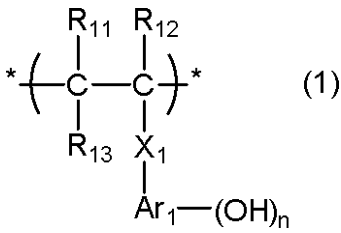
40

50

下記一般式(2)で表されるイオン性化合物とを含有する。

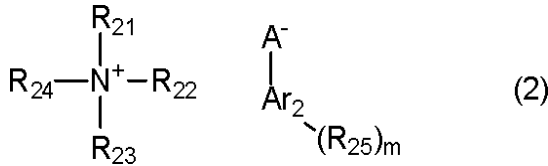
【0013】

【化5】



【0014】

【化6】



【0015】

一般式(1)において、

R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。 R_{13} は Ar_1 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{13} はアルキレン基を表す。

X_1 は、単結合又は2価の連結基を表す。

Ar_1 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{13} と結合して環を形成する場合には $(n+2)$ 価の芳香環基を表す。

n は、1~4の整数を表す。

一般式(2)において、

R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 及び R_{24} は、各々独立に、1級若しくは2級のアルキル基又はアリール基を表す。

A^- は、 COO^- 又は O^- を表す。

Ar_2 は、 A^- 及び R_{25} 以外の置換基を有さない $(m+1)$ 価の芳香環基を表す。

R_{25} は、アルキル基、シクロアルキル基、チオアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、カルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基、アルコキシカルボニル基又はアルキルアミノカルボニル基を表す。 m が2以上の場合、複数の R_{25} は、同じであっても、異なっても良く、互いに結合して環を形成していてもよい。

m は、0以上の整数を表す。

【0016】

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により、高感度、高解像性、良好なパターン形状及びスカムの低減が更に高次元で実現される理由は定かではないが、次のように推定される。

【0017】

まず、本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、一般式(2)で表されるイオン性化合物を有している。上記イオン性化合物におけるアニオン部は、一般式(2)における A^- の位置以外にイオン性基を有さない。これにより、基板との相互作用に起因する密着性の過剰な向上が抑制され、結果としてスカムの発生が低減されるものと考えられる。加えて、スカムの発生に伴い線幅が太ることが抑制され、所望の線幅を得るための露光量が低減されることにより、感度が向上するものと考えられる。

また、上記一般式(2)で表されるイオン性化合物において、カチオン部の窒素原子には1級若しくは2級のアルキル基又はアリール基が置換している。

これにより、本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が有する、一般式(

10

20

30

40

50

1) で表される化合物と上記一般式(2)で表される化合物との相互作用が強くなり、レジスト膜中に上記一般式(1)で表される化合物が均一に分布することとなり、露光により発生する酸の局所的且つ過剰な拡散が抑制され、結果としてパターン形状が良化するものと考えられる。加えて、パターンの倒れや断線が抑制されることにより、解像力が向上するものと考えられる。

【0018】

まず、本発明で使用する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物について説明する。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、典型的にはレジスト組成物であり、ネガ型のレジスト組成物(即ち、有機溶剤現像用のレジスト組成物)であることが、特に高い効果を得ることができることから好ましい。また本発明に係る組成物は、典型的には化学増幅型のレジスト組成物である。

10

【0019】

本発明で使用する組成物は、酸の作用により分解して極性基を生じる樹脂(A)と、一般式(2)で表される化合物とを含有する。以下、樹脂(A)について説明する。

【0020】

[1] 酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する樹脂(A)

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する樹脂(A)(以下、「樹脂(A)」ともいう。)を含有する。樹脂(A)は、酸分解性繰り返し単位を有している。酸分解性繰り返し単位とは、例えば、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する基(以下、「酸分解性基」ともいう)を有する繰り返し単位である。

20

本発明に係る化学増幅型レジスト組成物は、ポジ型レジスト組成物として使用してもよく、ネガ型レジスト組成物として使用してもよい。

本発明に係る化学増幅型レジスト組成物が、ネガ型レジスト組成物として使用される場合、分解して生じる基は極性基であることが、有機溶剤を含む現像液との親和性が低くなり、不溶化又は難溶化(ネガ化)を進行するため好ましい。また、極性基は酸性基であることがより好ましい。極性基の定義は後述する繰り返し単位(c)の項で説明する定義と同義であるが、酸分解性基が分解して生じる極性基の例としては、アルコール性水酸基、アミノ基、酸性基などが挙げられる。

【0021】

酸分解性基が分解して生じる極性基は、酸性基であることが好ましい。

酸性基としては、有機溶剤を含む現像液中で不溶化する基であれば特に限定されないが、好ましくは、フェノール性ヒドロキシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、フッ素化アルコール基、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)メチレン基であり、より好ましくは、カルボン酸基、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)、フェノール性ヒドロキシル基、スルホン酸基等の酸性基(従来レジストの現像液として用いられている、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中で解離する基)が挙げられる。

30

40

【0022】

酸分解性基として好ましい基は、これらの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。

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、アルキレン基とアリール基とを組み合わせさせた基、又はアルケニル基を表す。 R_{36} と R_{3

50

7 とは、互いに結合して環を形成してもよい。

R_{01} 及び R_{02} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アルキレン基とアリアル基とを組み合わせさせた基、又はアルケニル基を表す。

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

【0023】

(a) 酸分解性基を有する繰り返し単位

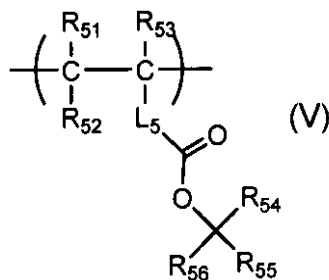
樹脂(A)は、例えば、樹脂の主鎖及び側鎖、あるいは主鎖及び側鎖の両方に酸分解性基を有する繰り返し単位(a)を有することが好ましい。

【0024】

繰り返し単位(a)としては、下記一般式(V)で表される繰り返し単位がより好ましい。

【0025】

【化7】



【0026】

一般式(V)中、

R_{51} 、 R_{52} 、及び R_{53} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はアルコキシカルボニル基を表す。 R_{52} は L_5 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{52} はアルキレン基を表す。

L_5 は、単結合又は2価の連結基を表し、 R_{52} と環を形成する場合には3価の連結基を表す。

R_{54} はアルキル基を表し、 R_{55} 及び R_{56} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、又はアラルキル基を表す。 R_{55} 及び R_{56} は互いに結合して環を形成してもよい。但し、 R_{55} と R_{56} とが同時に水素原子であることはない。

【0027】

一般式(V)について、更に詳細に説明する。

一般式(V)における R_{51} ~ R_{53} のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数20以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数8以下のアルキル基、特に好ましくは炭素数3以下のアルキル基が挙げられる。

アルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 R_{51} ~ R_{53} におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

シクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよい。好ましくは置換基を有していても良いシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~10個で単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が特に好ましい。

【0028】

上記各基における好ましい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキ

10

20

30

40

50

シル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

【0029】

また R_{52} がアルキレン基であり L_5 と環を形成する場合、アルキレン基としては、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1~8のアルキレン基が挙げられる。炭素数1~4のアルキレン基がより好ましく、炭素数1~2のアルキレン基が特に好ましい。 R_{52} と L_5 とが結合して形成する環は、5又は6員環であることが特に好ましい。

【0030】

式(V)における R_{51} 及び R_{53} としては、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子がより好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基(-CF₃)、ヒドロキシメチル基(-CH₂-OH)、クロロメチル基(-CH₂-Cl)、フッ素原子(-F)が特に好ましい。 R_{52} としては、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルキレン基(L_5 と環を形成)がより好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基(-CF₃)、ヒドロキシメチル基(-CH₂-OH)、クロロメチル基(-CH₂-Cl)、フッ素原子(-F)、メチレン基(L_5 と環を形成)、エチレン基(L_5 と環を形成)が特に好ましい。

【0031】

L_5 で表される2価の連結基としては、アルキレン基、2価の芳香環基、-COO- L_1 -、-O- L_1 -、これらの2つ以上を組み合わせる基等が挙げられる。ここで、 L_1 はアルキレン基、シクロアルキレン基、2価の芳香環基、アルキレン基と2価の芳香環基を組み合わせる基を表す。

L_5 は、単結合、-COO- L_1 - で表される基又は2価の芳香環基が好ましい。 L_1 は炭素数1~5のアルキレン基が好ましく、メチレン、プロピレン基がより好ましい。2価の芳香環基としては、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,2-フェニレン基、1,4-ナフチレン基が好ましく、1,4-フェニレン基がより好ましい。

L_5 が R_{52} と結合して環を形成する場合における、 L_5 で表される3価の連結基としては、 L_5 で表される2価の連結基の上記した具体例から1個の任意の水素原子を除く基を好適に挙げることができる。

R_{54} ~ R_{56} のアルキル基としては炭素数1~20のものが好ましく、より好ましくは炭素数1~10のものであり、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のものが特に好ましい。

R_{55} 及び R_{56} で表されるシクロアルキル基としては、炭素数3~20のものが好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環性のものであってもよいし、ノルボニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、等の多環性のものであってもよい。

【0032】

また、 R_{55} 及び R_{56} が互いに結合して形成される環としては、炭素数3~20のものが好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環性のものであってもよいし、ノルボニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、等の多環性のものであってもよい。 R_{55} 及び R_{56} が互いに結合して環を形成する場合、 R_{54} は炭素数1~3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い。

R_{55} 及び R_{56} で表されるアリアル基としては、炭素数6~20のものが好ましく、単環でも多環でもよく、置換基を有しても良い。例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基等が挙げられる。 R_{55} 及び R_{56} のどちらか一方が水素原子の場合、他方はアリアル基であることが好ましい。

。

10

20

30

40

50

R_{55} 及び R_{56} で表されるアラルキル基としては、単環でも多環でもよく、置換基を有しても良い。好ましくは炭素数 7 ~ 21 であり、ベンジル基、1-ナフチルメチル基等が挙げられる。

【0033】

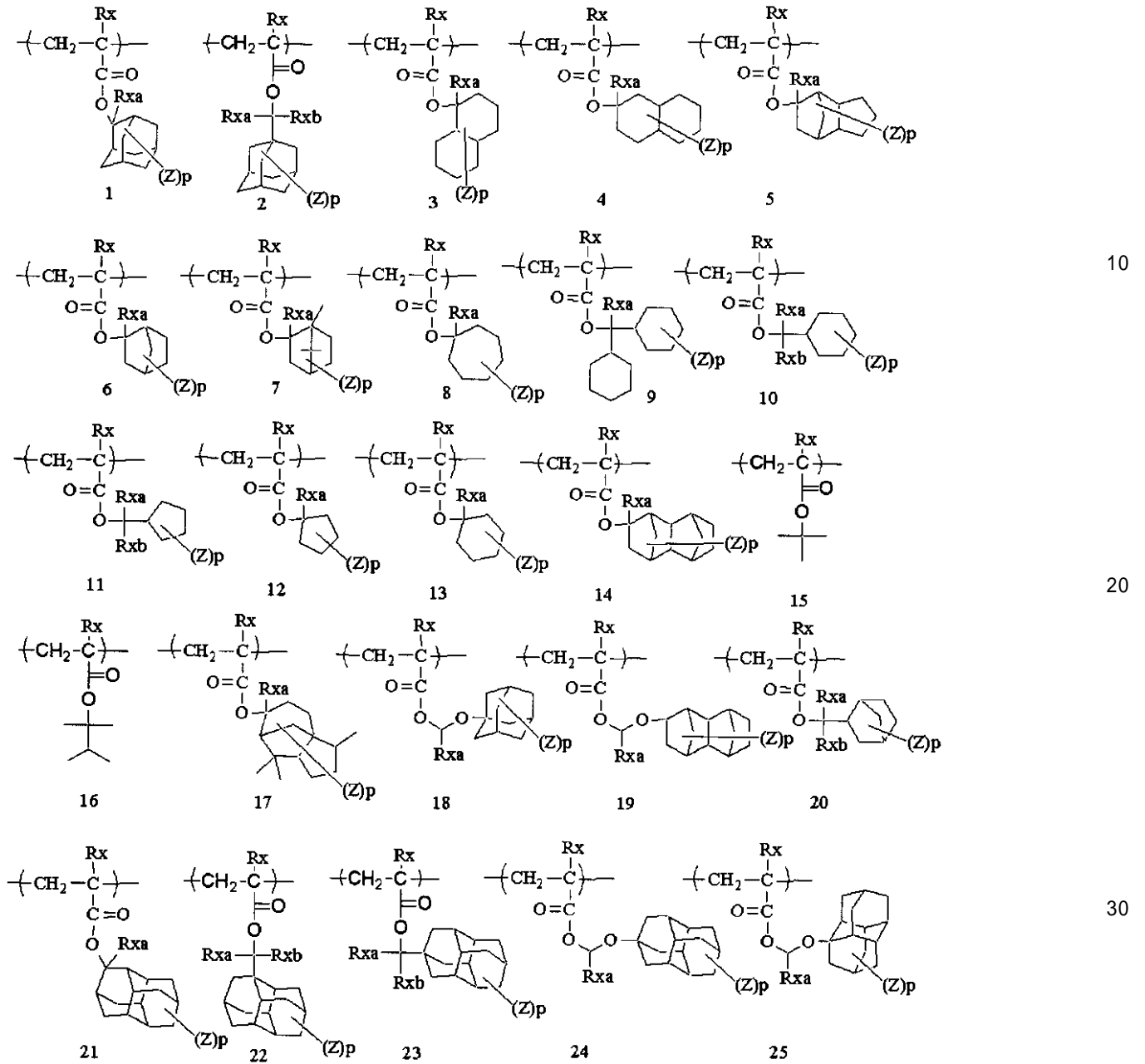
一般式 (V) で表される繰り返し単位に相当するモノマーの合成方法としては、一般的な重合性基含有エステルの合成法を適用することが可能であり、特に限定されることはない。

以下に、一般式 (V) で表される繰り返し単位 (a) 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。

具体例中、 R_x 、 X_{a_1} は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 R_{x_a} 、 R_{x_b} は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 6 ~ 18 のアリール基、又は、炭素数 7 ~ 19 のアラルキル基を表す。 Z は、置換基を表す。 p は 0 又は正の整数を表し、好ましくは 0 ~ 2 であり、より好ましくは 0 又は 1 である。 Z が複数存在する場合、互いに同じでも異なってもよい。 Z としては、酸分解前後での有機溶剤を含有する現像液に対する溶解コントラストを増大させる観点から、水素原子及び炭素原子のみからなる基が好適に挙げられ、例えば、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基であることが好ましい。

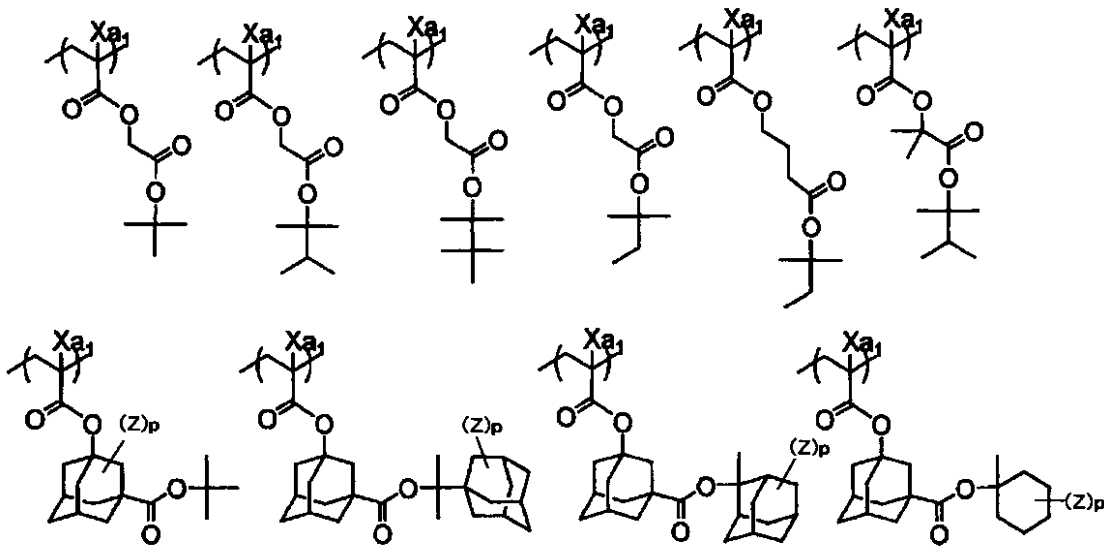
【0034】

【化 8】



【 0 0 3 5 】

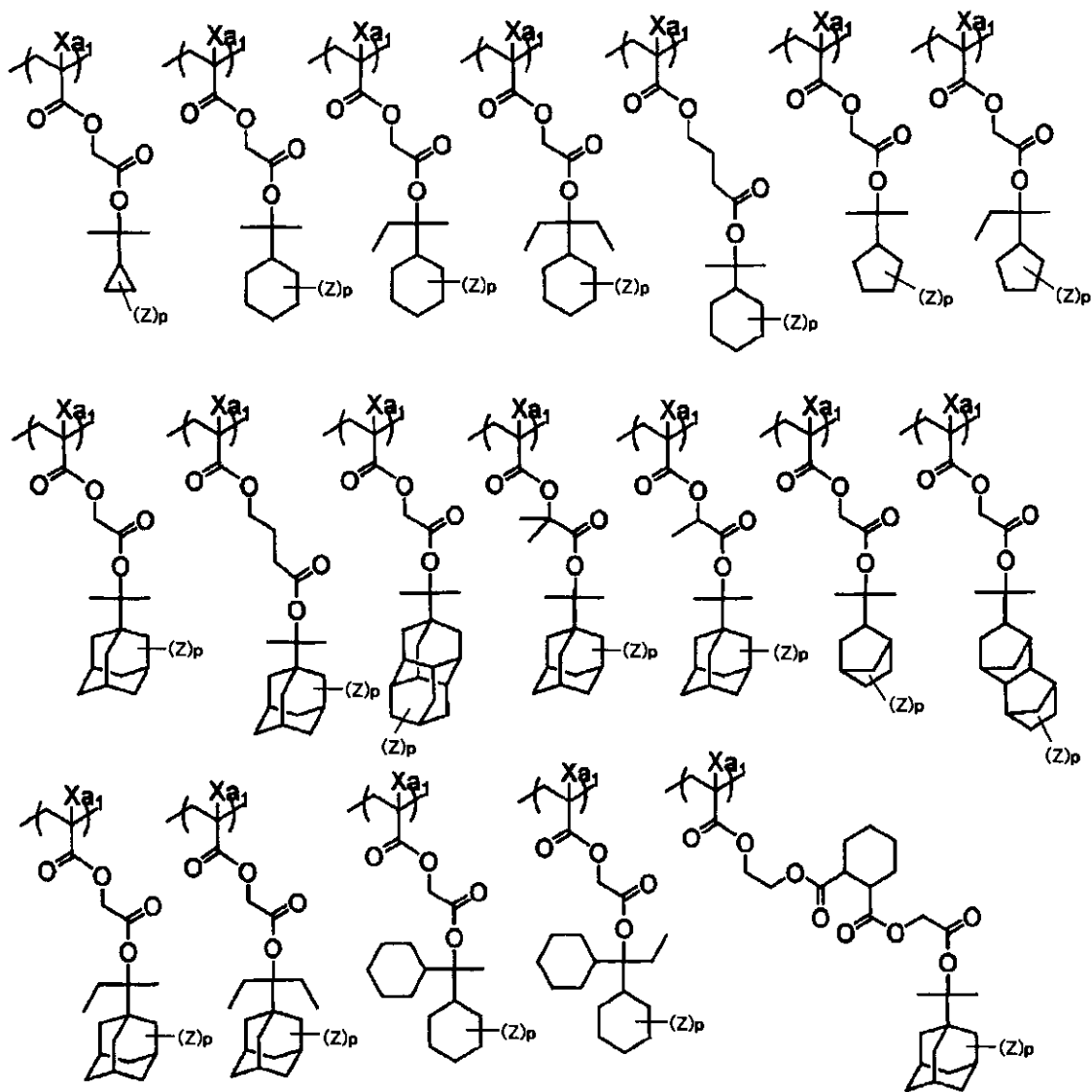
【化 9】



10

【 0 0 3 6 】

【化 1 0】



20

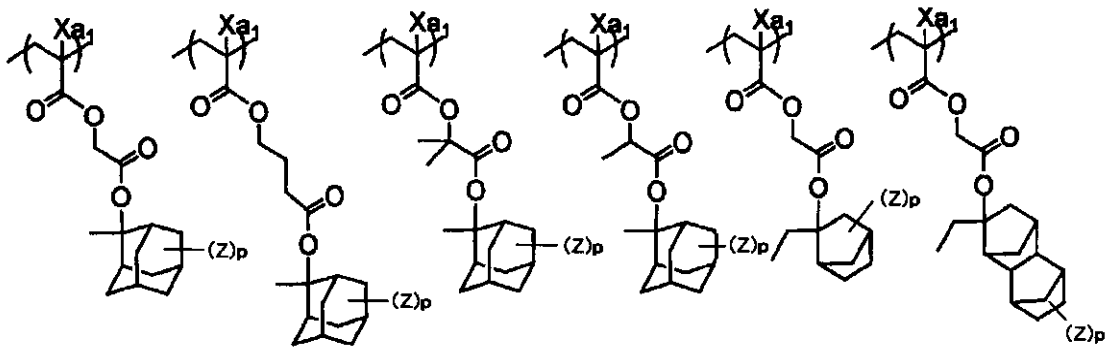
30

40

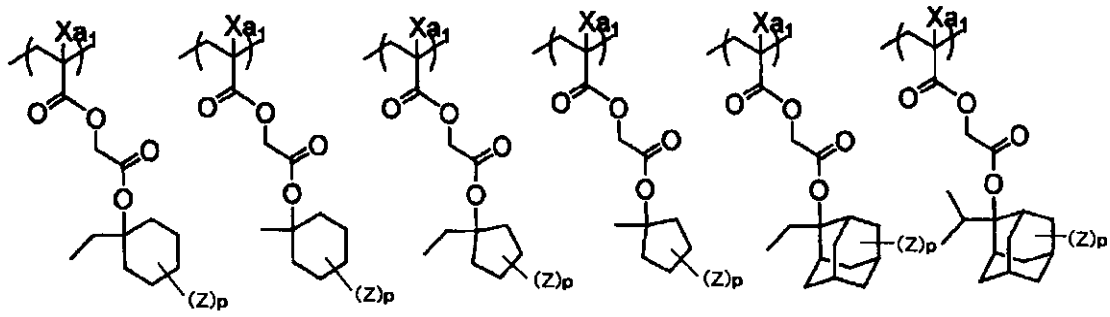
【 0 0 3 7 】

50

【化 1 1】



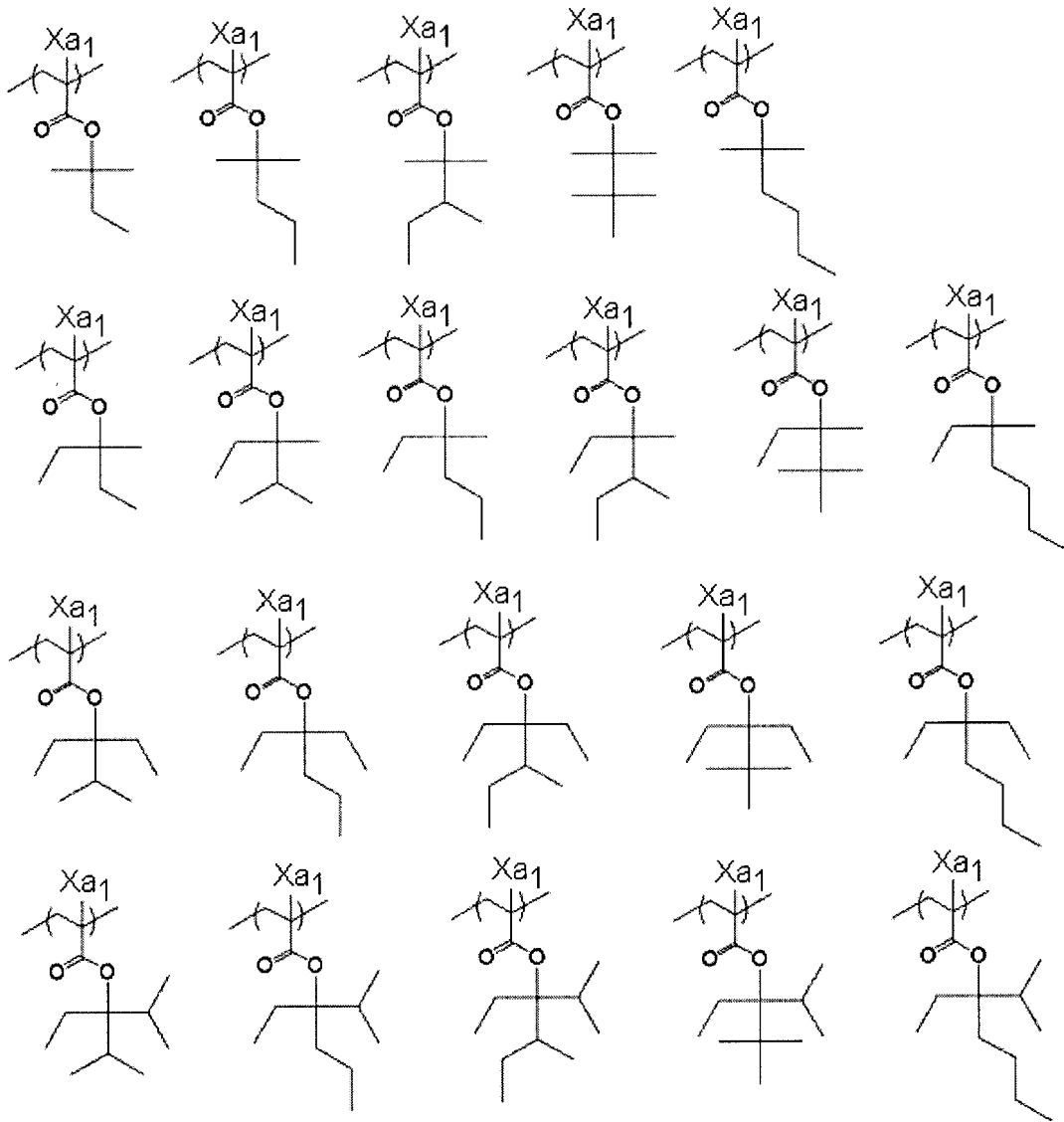
10



20

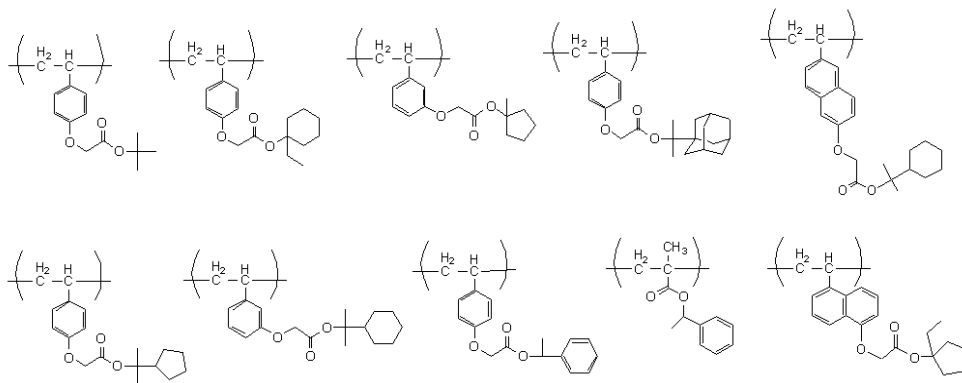
【 0 0 3 8 】

【化 1 2】



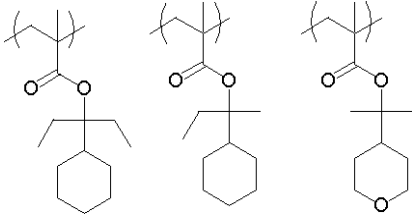
【 0 0 3 9】

【化 1 3】



【 0 0 4 0】

【化14】



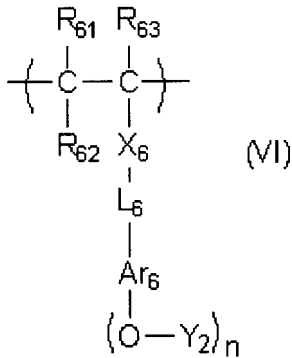
【0041】

また、樹脂(A)は、繰り返し単位(a)として、下記一般式(VI)で表される繰り返し単位を含んでいてもよい。

10

【0042】

【化15】



20

【0043】

一般式(VI)中、

R_{61} 、 R_{62} 及び R_{63} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、 R_{62} は Ar_6 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{62} は単結合又はアルキレン基を表す。

30

X_6 は、単結合、 $-COO-$ 、又は $-CONR_{64}-$ を表す。 R_{64} は、水素原子又はアルキル基を表す。

L_6 は、単結合又はアルキレン基を表す。

Ar_6 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{62} と結合して環を形成する場合には $(n+2)$ 価の芳香環基を表す。

Y_2 は、 $n=2$ の場合には各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、 Y_2 の少なくとも1つは、酸の作用により脱離する基を表す。

n は、1~4の整数を表す。

【0044】

一般式(VI)について更に詳細に説明する。

一般式(VI)における R_{61} ~ R_{63} のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数20以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数8以下のアルキル基が挙げられる。

40

アルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 R_{61} ~ R_{63} におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

シクロアルキル基としては、単環型でも多環型でもよく、好ましくは置換基を有していてもよいシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~10個の単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、

50

フッ素原子がより好ましい。

【0045】

R_{62} がアルキレン基を表す場合、アルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1~8個のものが挙げられる。

X_6 により表わされる $-CONR_{64}-$ (R_{64} は、水素原子、アルキル基を表す) における R_{64} のアルキル基としては、 $R_{61} \sim R_{63}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

X_6 としては、単結合、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ が好ましく、単結合、 $-COO-$ がより好ましい。

L_6 におけるアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1~8個のものが挙げられる。 R_{62} と L_6 とが結合して形成する環は、5又は6員環であることが特に好ましい。

Ar_6 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表す。 n が1である場合における2価の芳香環基は、置換基を有していても良く、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基などの炭素数6~18のアリーレン基、あるいは、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む2価の芳香環基を好ましい例として挙げる事ができる。

【0046】

n が2以上の整数である場合における $(n+1)$ 価の芳香環基の具体例としては、2価の芳香環基の上記した具体例から、 $(n-1)$ 個の任意の水素原子を除してなる基を好適に挙げる事ができる。

$(n+1)$ 価の芳香環基は、更に置換基を有していても良い。

【0047】

上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基及び $(n+1)$ 価の芳香環基が有し得る置換基としては、上述した一般式(V)における $R_{51} \sim R_{53}$ により表わされる各基が有し得る置換基と同様の具体例が挙げられる。

n は1又は2であることが好ましく、1であることがより好ましい。

n 個の Y_2 は、各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、 n 個中の少なくとも1つは、酸の作用により脱離する基を表す。

酸の作用により脱離する基 Y_2 としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-CH(R_{36})(Ar)$ 等を挙げる事ができる。

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、アルキレン基とアリール基を組み合わせた基又はアルケニル基を表す。 R_{36} と R_{37} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

R_{01} 及び R_{02} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキレン基とアリール基とを組み合わせた基、又はアルケニル基を表す。

【0048】

Ar は、アリール基を表す。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよく、炭素数1~8のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等を挙げる事ができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のシクロアルキル基は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数3~10のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等

10

20

30

40

50

を挙げることができる。多環型としては、炭素数 6 ~ 20 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 β -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。なお、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

【0049】

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、 R_{02} 及び Ar のアリール基は、炭素数 6 ~ 10 のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む 2 価の芳香環基を挙げることができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルキレン基とアリール基とを組み合わせさせた基としては、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

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

【0050】

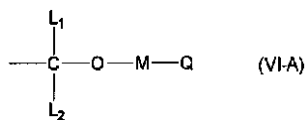
R_{36} と R_{37} とが、互いに結合して形成する環は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル構造が好ましく、例えば、シクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、シクロヘプタン構造、シクロオクタン構造等を挙げることができる。多環型としては、炭素数 6 ~ 20 のシクロアルキル構造が好ましく、例えば、アダマンタン構造、ノルボルナン構造、ジシクロペンタン構造、トリシクロデカン構造、テトラシクロドデカン構造等を挙げることができる。尚、シクロアルキル構造中の炭素原子の一部が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、 R_{02} 、及び Ar としての上記各基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができ、置換基の炭素数は 8 以下が好ましい。

酸の作用により脱離する基 Y_2 としては、下記一般式 (VI-A) で表される構造がより好ましい。

【0051】

【化 16】



【0052】

ここで、 L_1 及び L_2 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、又はアルキレン基とアリール基とを組み合わせさせた基を表す。

M は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

Q は、アルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいアリール基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基又はアルデヒド基を表す。

Q、M、 L_1 の少なくとも 2 つが結合して環（好ましくは、5 員若しくは 6 員環）を形成してもよい。

L_1 及び L_2 としてのアルキル基は、例えば炭素数 1 ~ 8 個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシ

10

20

30

40

50

ル基、オクチル基を好ましく挙げるができる。

L_1 及び L_2 としてのシクロアルキル基は、例えば炭素数 3 ~ 15 個のシクロアルキル基であって、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等を好ましい例として挙げるができる。

【0053】

L_1 及び L_2 としてのアリアル基は、例えば炭素数 6 ~ 15 個のアリアル基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましい例として挙げるができる。

L_1 及び L_2 としてのアルキレン基とアリアル基を組み合わせさせた基は、例えば、炭素数 6 ~ 20 であって、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基が挙げられる。

M としての 2 価の連結基は、例えば、アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基など）、シクロアルキレン基（例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基など）、アルケニレン基（例えば、エチレン基、プロペニレン基、ブテニレン基など）、2 価の芳香環基（例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基など）、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R_0)-$ 、およびこれらの複数を組み合わせさせた 2 価の連結基である。 R_0 は、水素原子又はアルキル基（例えば炭素数 1 ~ 8 個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基など）である。

【0054】

Q としてのアルキル基は、上述の L_1 及び L_2 としての各基と同様である。

Q としてのヘテロ原子を含んでいてもよいシクロアルキル基及びヘテロ原子を含んでいてもよいアリアル基に於ける、ヘテロ原子を含まない脂肪族炭化水素環基及びヘテロ原子を含まないアリアル基としては、上述の L_1 及び L_2 としてのシクロアルキル基、及びアリアル基などが挙げられ、好ましくは、炭素数 3 ~ 15 である。

ヘテロ原子を含むシクロアルキル基及びヘテロ原子を含むアリアル基としては、例えば、チラン、シクロチオラン、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール、ピロリドン等のヘテロ環構造を有する基が挙げられるが、一般にヘテロ環と呼ばれる構造（炭素とヘテロ原子で形成される環、あるいはヘテロ原子にて形成される環）であれば、これらに限定されない。

【0055】

Q、M、 L_1 の少なくとも 2 つが結合して形成してもよい環としては、Q、M、 L_1 の少なくとも 2 つが結合して、例えば、プロピレン基、ブチレン基を形成して、酸素原子を含有する 5 員又は 6 員環を形成する場合が挙げられる。

一般式 (VI-A) における L_1 、 L_2 、M、Q で表される各基は、置換基を有していてもよく、例えば、前述の $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、 R_{02} 、及び A_r が有してもよい置換基として説明したものが挙げられ、置換基の炭素数は 8 以下が好ましい。

$-M-Q$ で表される基として、炭素数 1 ~ 30 個で構成される基が好ましく、炭素数 5 ~ 20 個で構成される基がより好ましい。

【0056】

上記一般式 (VI) で表される繰り返し単位は、下記一般式 (3) で表される繰り返し単位であることが好ましい。

【0057】

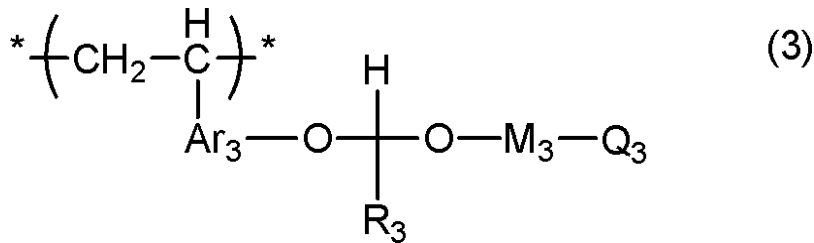
10

20

30

40

【化 17】



【0058】

一般式(3)において、

Ar₃は、芳香環基を表す。

R₃は、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、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基を表す。

M₃は、単結合又は2価の連結基を表す。

Q₃は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。

Q₃、M₃及びR₃の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

【0059】

Ar₃が表す芳香環基は、上記一般式(VI)におけるnが1である場合の、上記一般式(VI)におけるAr₆と同様であり、より好ましくはフェニレン基、ナフチレン基。更に好ましくはフェニレン基である。

Ar₃は置換基を有していてもよく、有し得る置換基としては、上述の一般式(VI)におけるAr₆が有し得る置換基と同様のものが挙げられる。

【0060】

R₃が表すアルキル基又はシクロアルキル基は、前述のR₃₆~R₃₉、R₀₁及びR₀₂が表すアルキル基又はシクロアルキル基と同義である。

R₃が表すアリール基は、前述のR₃₆~R₃₉、R₀₁及びR₀₂が表すアリール基と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

R₃が表すアラルキル基は、炭素数7~12のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

R₃が表すアルコキシ基のアルキル基部分としては、前述のR₃₆~R₃₉、R₀₁及びR₀₂が表すアルキル基と同様であり、また好ましい範囲も同様である。

R₃が表すアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基などの炭素数1~10の脂肪族アシル基が挙げられ、アセチル基又はベンゾイル基であることが好ましい。

R₃が表すヘテロ環基としては、前述のヘテロ原子を含むシクロアルキル基及びヘテロ原子を含むアリール基が挙げられ、ピリジン環基又はピラン環基であることが好ましい。

【0061】

R₃は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基であることが好ましく、炭素数1~8個の直鎖又は分岐のアルキル基(具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基)、炭素数3~15個のシクロアルキル基(具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等)である事がより好ましい。R₃は、メチル基、エチル基、i-プロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、シクロヘキシルメチル基又はアダマンタンメチル基であることが更に好ましく、メチル基、sec-ブチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシルメチル基又はアダマンタンメチル基である事が特に好ましい。

【0062】

10

20

30

40

50

上述したアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基は、置換基をさらに有していてもよく、有し得る置換基としては、前述の $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、 R_{02} 、及び A_r が有してもよい置換基として説明したものが挙げられる。

【0063】

M_3 が表す2価の連結基は、前述の一般式 (VI - A) で表される構造における M と同義であり、また好ましい範囲も同様である。 M_3 は置換基を有していてもよく、 M_3 が有し得る置換基としては、上述の一般式 (VI - A) で表される基における M が有し得る置換基と同様の基が挙げられる。

【0064】

Q_3 が表すアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、前述の一般式 (VI - A) で表される構造における Q におけるものと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

Q_3 が表すヘテロ環基としては、前述の一般式 (VI - A) で表される構造における Q としてのヘテロ原子を含むシクロアルキル基及びヘテロ原子を含むアリール基が挙げられ、また好ましい範囲も同様である。

Q_3 は置換基を有していてもよく、 Q_3 が有し得る置換基としては、上述の一般式 (VI - A) で表される基における Q が有し得る置換基と同様の基が挙げられる。

【0065】

Q_3 、 M_3 及び R_3 の少なくとも二つが結合して形成する環は、前述の一般式 (VI - A) における Q 、 M 、 L_1 の少なくとも2つが結合して形成してもよい環と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【0066】

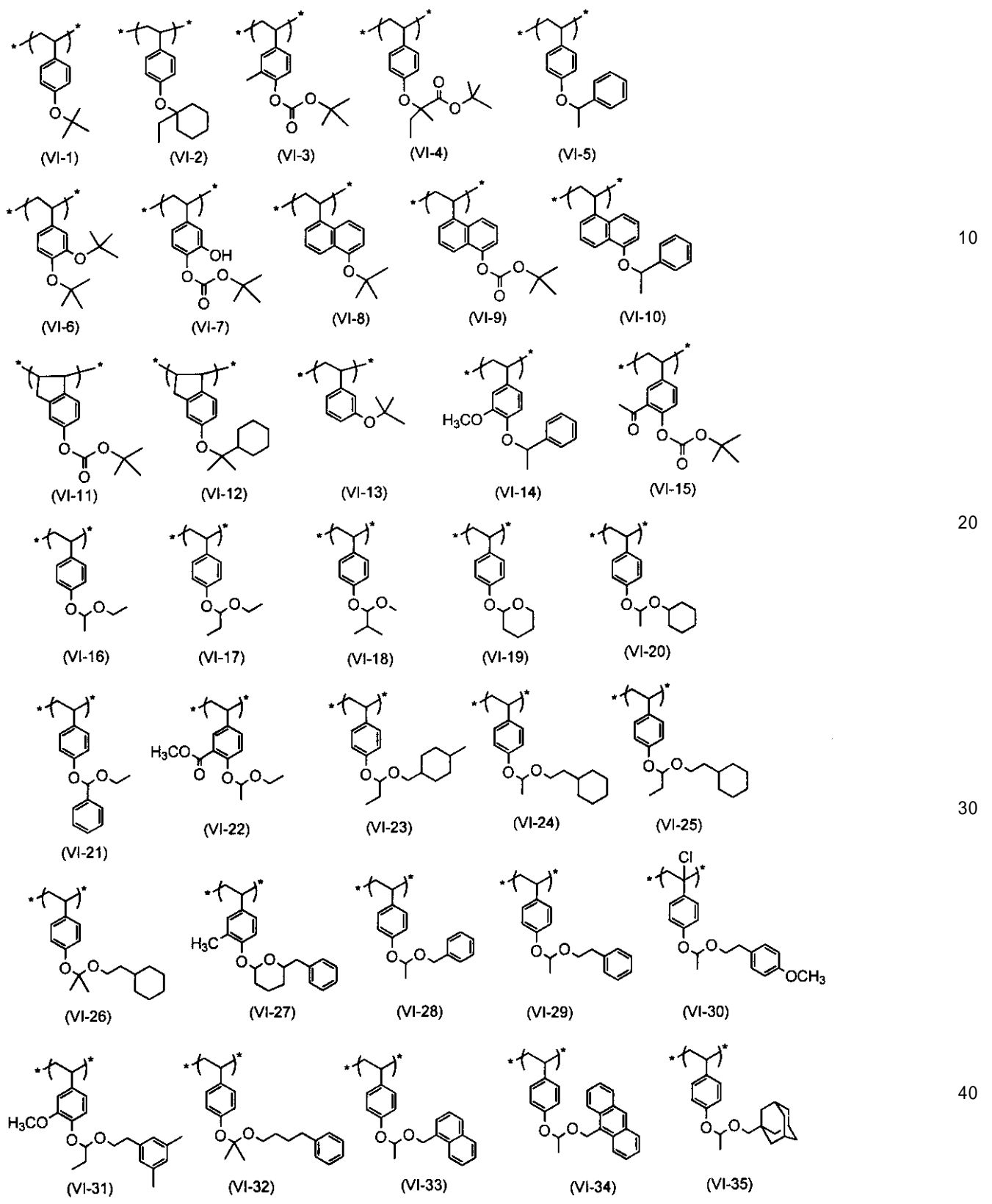
以下に繰り返し単位 (a) の好ましい具体例として、一般式 (VI) で表される繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0067】

10

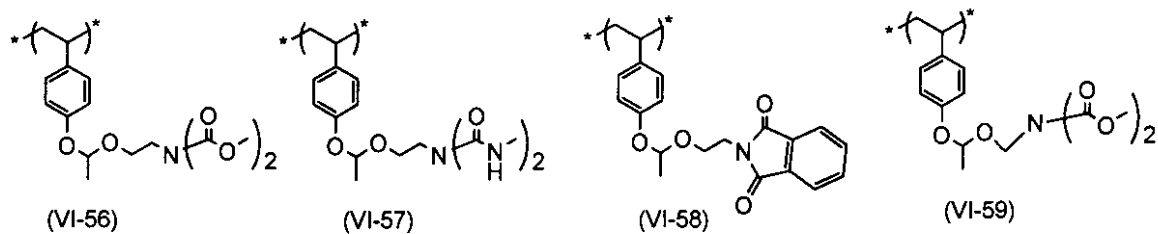
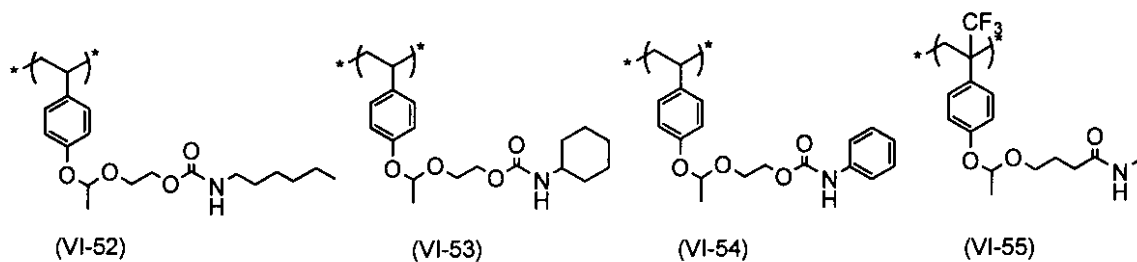
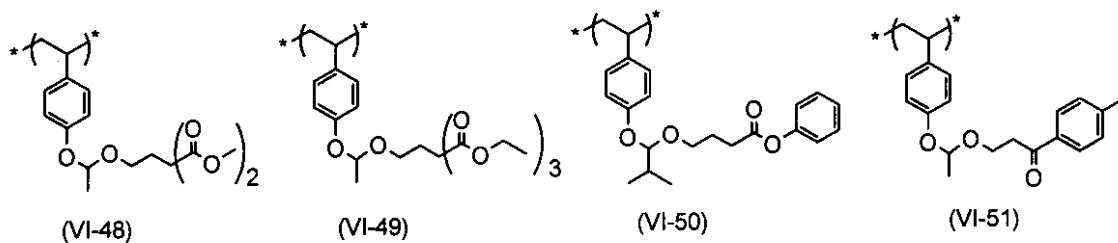
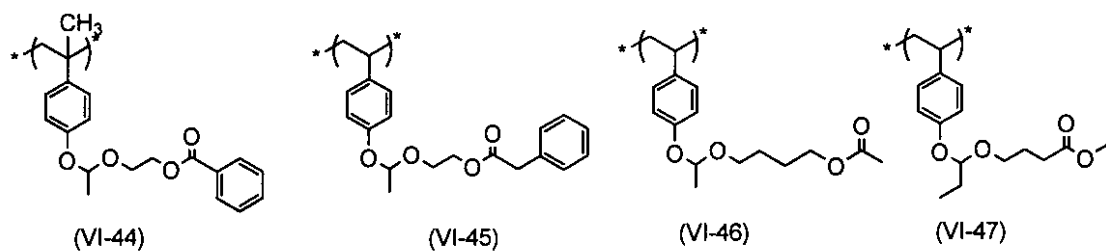
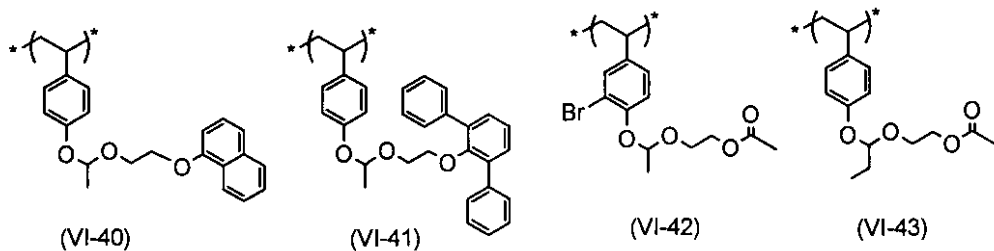
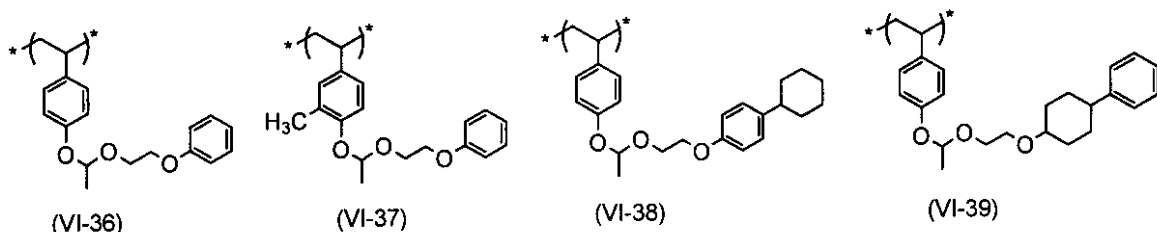
20

【化 1 8】



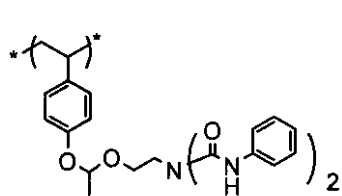
【 0 0 6 8 】

【化 1 9】

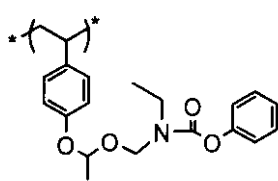


【 0 0 6 9 】

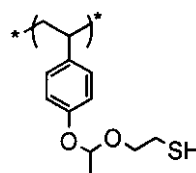
【化 2 0】



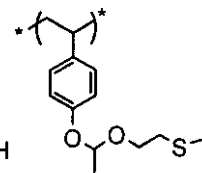
(VI-60)



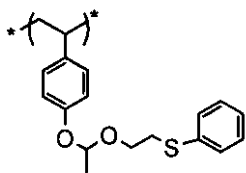
(VI-61)



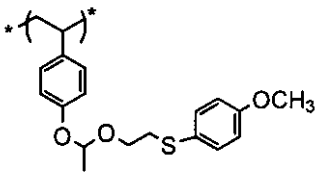
(VI-62)



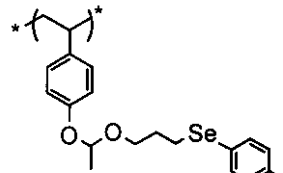
(VI-63)



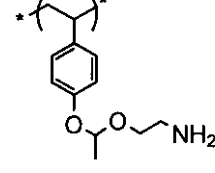
(VI-64)



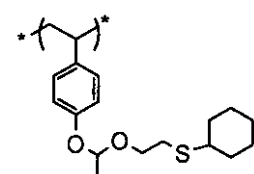
(VI-65)



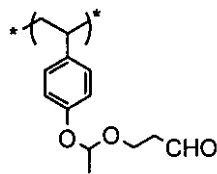
(VI-66)



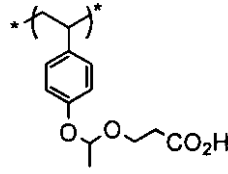
(VI-67)



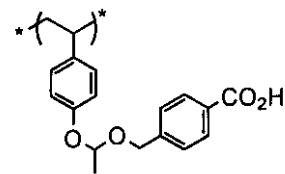
(VI-68)



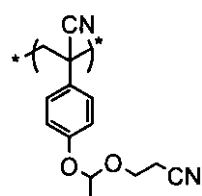
(VI-69)



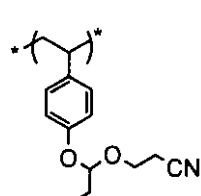
(VI-70)



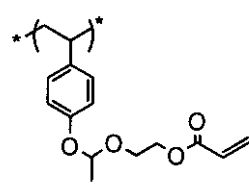
(VI-71)



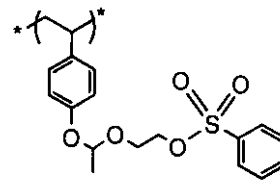
(VI-72)



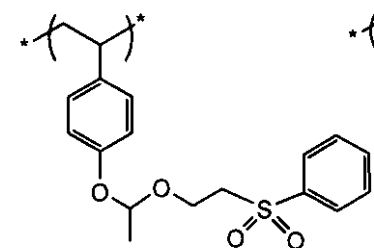
(VI-73)



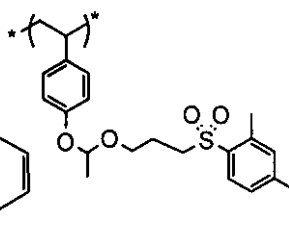
(VI-74)



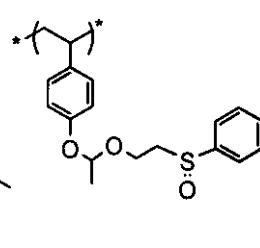
(VI-75)



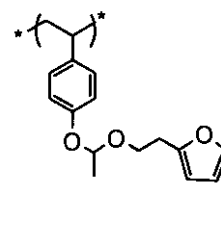
(VI-76)



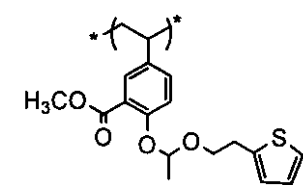
(VI-77)



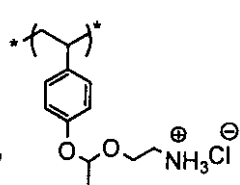
(VI-78)



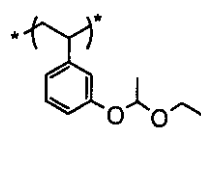
(VI-79)



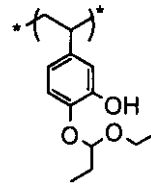
(VI-80)



(VI-81)



(VI-82)



(VI-83)

10

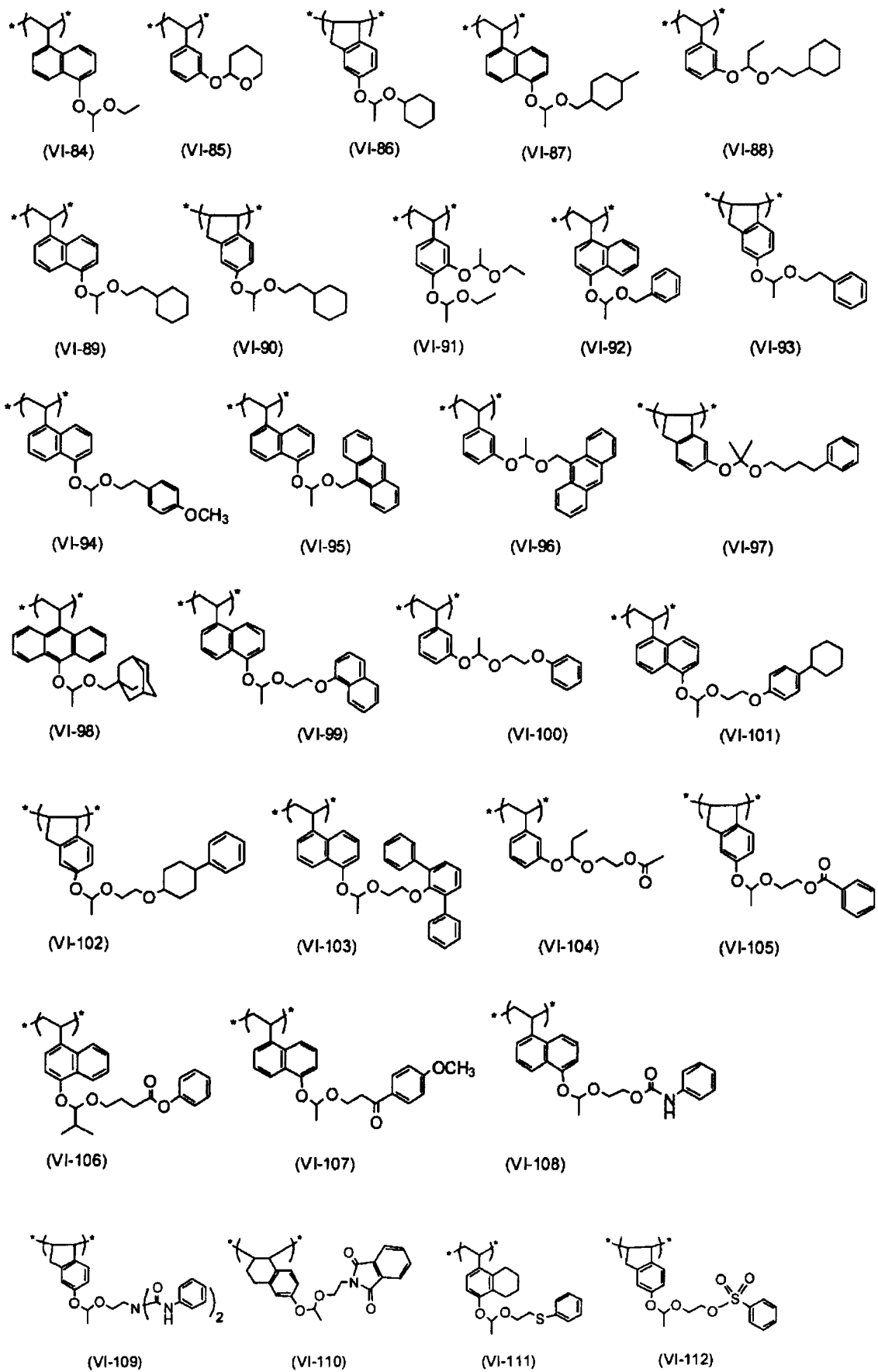
20

30

40

【 0 0 7 0】

【化 2 1】



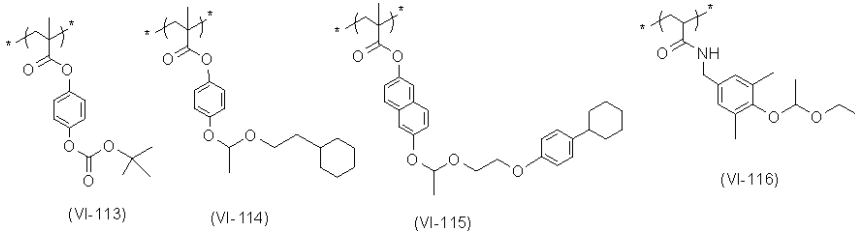
10

20

30

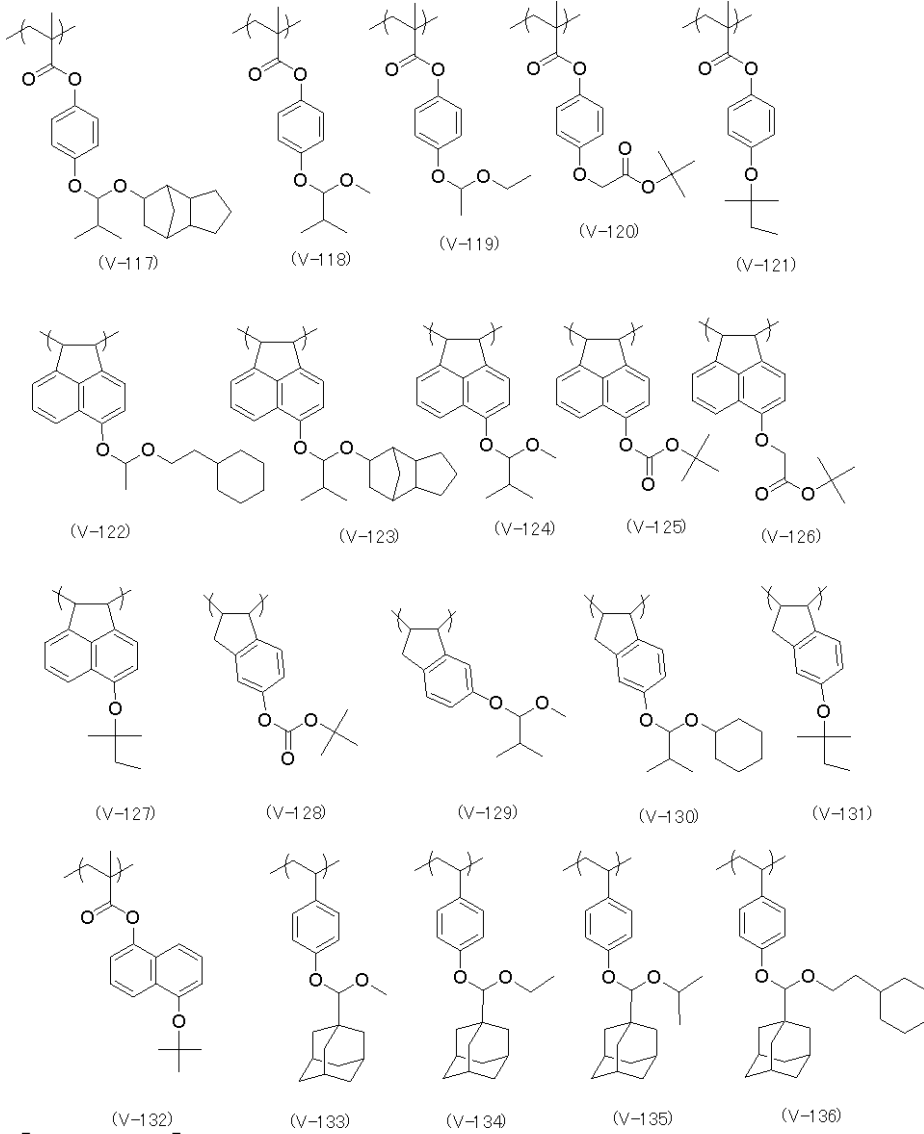
40

【化 2 2】



【 0 0 7 2 】

【化 2 3】



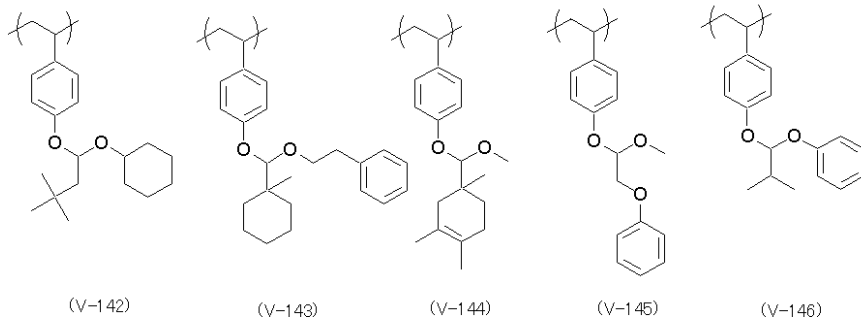
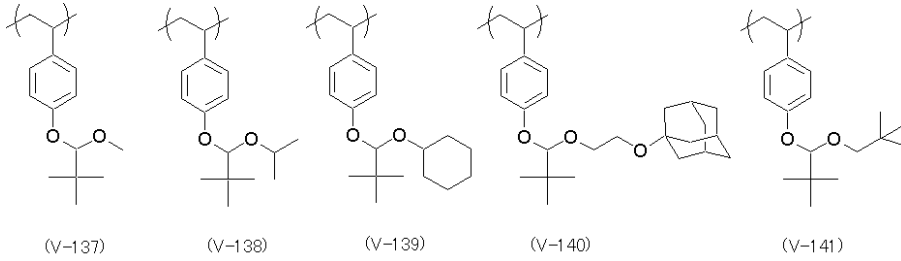
10

20

30

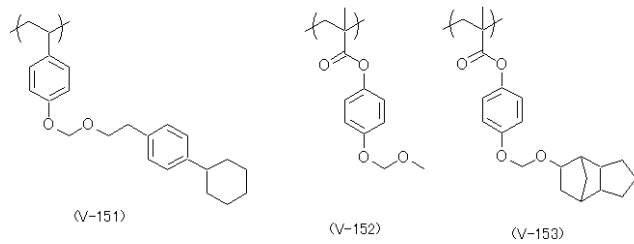
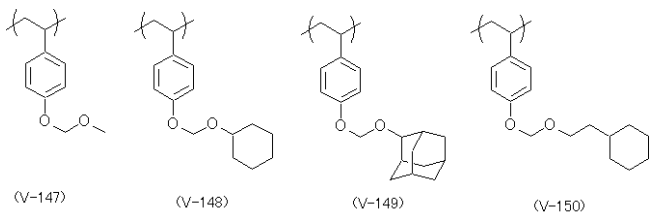
【 0 0 7 3 】

【化 2 4】



【 0 0 7 4】

【化 2 5】

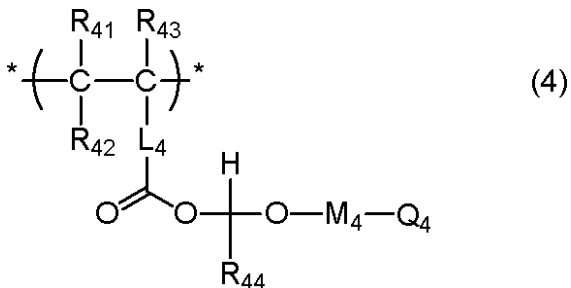


【 0 0 7 5】

樹脂 (A) は、下記一般式 (4) で表される繰り返し単位を含むことも好ましい。

【 0 0 7 6】

【化 2 6】



【 0 0 7 7】

一般式 (4) 中、

R₄₁、R₄₂ 及び R₄₃ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。R₄₂ は L₄ と結合して

10

20

30

40

50

環を形成していてもよく、その場合の R_{42} はアルキレン基を表す。

L_4 は、単結合又は2価の連結基を表し、 R_{42} と環を形成する場合には3価の連結基を表す。

R_{44} は、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、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基を表す。

M_4 は、単結合又は2価の連結基を表す。

Q_4 は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。

Q_4 、 M_4 及び R_{44} の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

【0078】

R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} は、前述の一般式(V)中の R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

10

【0079】

L_4 は、前述の一般式(V)中の L_5 と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【0080】

R_{44} は、前述の一般式(3)中の R_3 と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【0081】

M_4 は、前述の一般式(3)中の M_3 と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【0082】

Q_4 は、前述の一般式(3)中の Q_3 と同義であり、また好ましい範囲も同様である。
 Q_4 、 M_4 及び R_{44} の少なくとも二つが結合して形成される環としては、 Q_3 、 M_3 及び R_3 の少なくとも二つが結合して形成される環があげられ、また好ましい範囲も同様である。

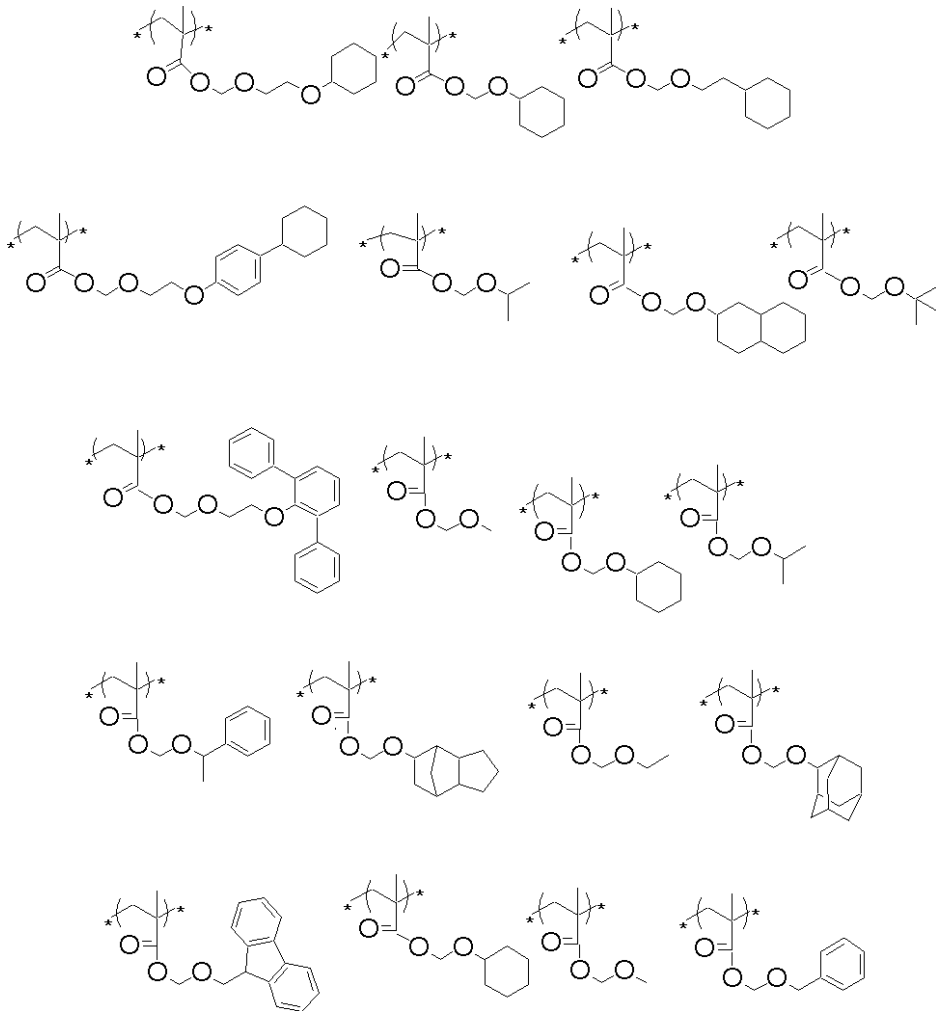
20

【0083】

以下に一般式(4)で表され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。

【0084】

【化 27】

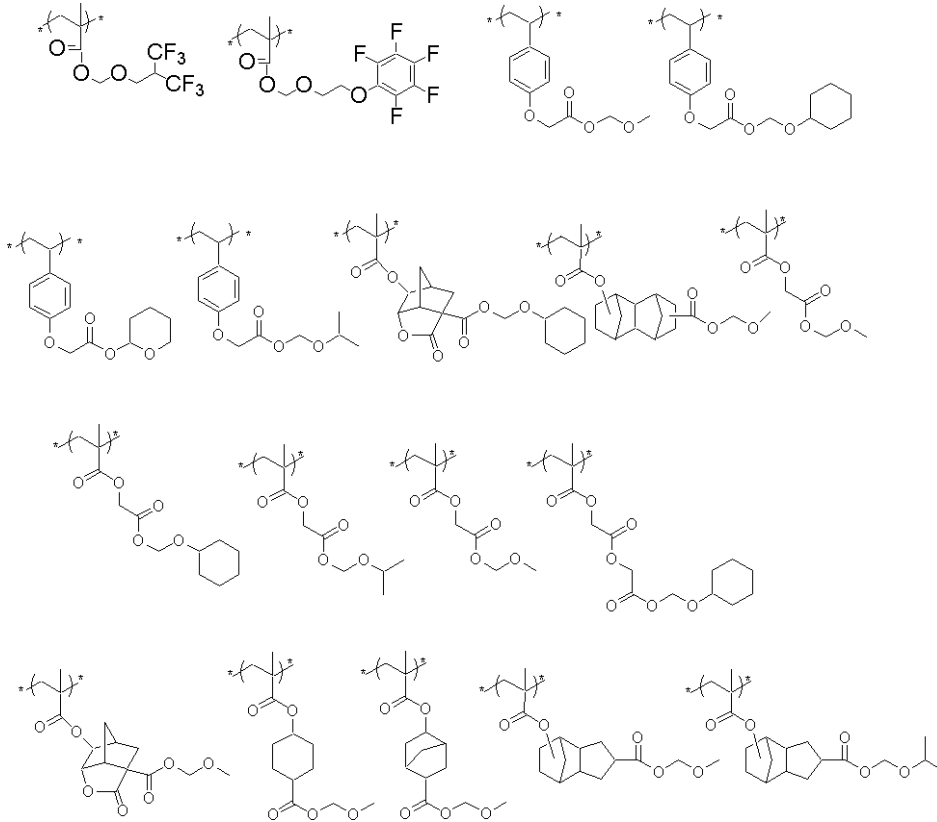


10

20

【 0 0 8 5 】

【化 28】

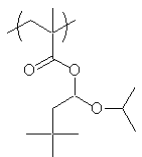


10

20

【0086】

【化 29】

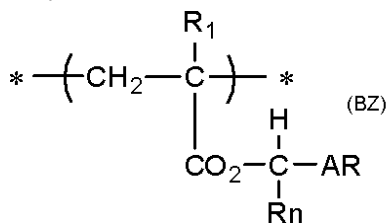


【0087】

また、樹脂(A)は、繰り返し単位(a)として、下記一般式(BZ)で表される繰り返し単位を含んでいてもよい。

【0088】

【化 30】



30

40

【0089】

一般式(BZ)中、ARは、アリール基を表す。R_nは、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。R_nとARとは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。

R₁は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキルオキシカルボニル基を表す。

【0090】

ARのアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、又は、フルオレン基等の炭素数6~20のものが好ましく、炭素数6~15のものがより好ましい。

ARがナフチル基、アントリル基又はフルオレン基である場合、R_nが結合している炭素原子とARとの結合位置には、特に制限はない。例えば、ARがナフチル基である場合

50

、この炭素原子は、ナフチル基の 1 位に結合していてもよく、 2 位に結合していてもよい。或いは、AR がアントリル基である場合、この炭素原子は、アントリル基の 1 位に結合していてもよく、2 位に結合していてもよく、9 位に結合していてもよい。

AR としてのアリアル基は、それぞれ、1 以上の置換基を有していてもよい。このような置換基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及びドデシル基等の炭素数が 1 ~ 20 の直鎖又は分岐鎖アルキル基、これらアルキル基部分を含んだアルコキシ基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等のシクロアルキル基、これらシクロアルキル基部分を含んだシクロアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、アリアル基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、アラルキルチオ基、チオフエンカルボニルオキシ基、チオフエンメチルカルボニルオキシ基、及びピロリドン残基等のヘテロ環残基が挙げられる。この置換基としては、炭素数 1 ~ 5 の直鎖若しくは分岐鎖アルキル基、これらアルキル基部分を含んだアルコキシ基が好ましく、パラメチル基又はパラメトキシ基がより好ましい。

【0091】

AR としてのアリアル基が、複数の置換基を有する場合、複数の置換基のうちの少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成しても良い。環は、5 ~ 8 員環であることが好ましく、5 又は 6 員環であることがより好ましい。また、この環は、環員に酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含むヘテロ環であってもよい。

更に、この環は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、R_n が有していてもよい更なる置換基について後述するものと同様のものが挙げられる。

また、一般式 (BZ) により表される繰り返し単位 (a) は、ラフネス性能の観点から、2 個以上の芳香環を含有することが好ましい。この繰り返し単位が有する芳香環の個数は、通常、5 個以下であることが好ましく、3 個以下であることがより好ましい。

また、一般式 (BZ) により表される繰り返し単位 (a) において、ラフネス性能の観点から、AR は 2 個以上の芳香環を含有することがより好ましく、AR がナフチル基又はビフェニル基であることが更に好ましい。AR が有する芳香環の個数は、通常、5 個以下であることが好ましく、3 個以下であることがより好ましい。

【0092】

R_n は、上述したように、アルキル基、シクロアルキル基又はアリアル基を表す。

R_n のアルキル基は、直鎖アルキル基であってもよく、分岐鎖アルキル基であってもよい。このアルキル基としては、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基及びドデシル基等の炭素数が 1 ~ 20 のものが挙げられる。R_n のアルキル基は、炭素数 1 ~ 5 のものが好ましく、炭素数 1 ~ 3 のものがより好ましい。

R_n のシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の炭素数が 3 ~ 15 のものが挙げられる。

R_n のアリアル基としては、例えば、フェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基及びアントリル基等の炭素数が 6 ~ 14 のものが好ましい。

【0093】

R_n としてのアルキル基、シクロアルキル基及びアリアル基の各々は、置換基を更に有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、アラルキルチオ基、チオフエンカルボニルオキシ基、チオフエンメチルカルボニルオキシ基、及びピロリドン残基等のヘテロ環残基が挙げられる。中でも、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基及びスルホニルアミノ基が特に好ましい。

R₁ は、上述したように、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキルオキシカルボニル基を表す。

R₁のアルキル基及びシクロアルキル基としては、例えば、先にR_nについて説明したのと同様のものが挙げられる。これらアルキル基及びシクロアルキル基の各々は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、先にR_nについて説明したのと同様のものが挙げられる。

【0094】

R₁が置換基を有するアルキル基又はシクロアルキル基である場合、特に好ましいR₁としては、例えば、トリフルオロメチル基、アルキルオキシカルボニルメチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、ヒドロキシメチル基、及びアルコキシメチル基が挙げられる。

R₁のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。中でも、フッ素原子が特に好ましい。

R₁のアルキルオキシカルボニル基に含まれるアルキル基部分としては、例えば、先にR₁のアルキル基として挙げた構成を採用することができる。

R_nとARとが互いに結合して非芳香族環を形成することが好ましく、これにより、特に、ラフネス性能をより向上させることができる。

【0095】

R_nとARとは互いに結合して形成しても良い非芳香族環としては、5～8員環であることが好ましく、5又は6員環であることがより好ましい。

非芳香族環は、脂肪族環であっても、環員として酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含むヘテロ環であってもよい。

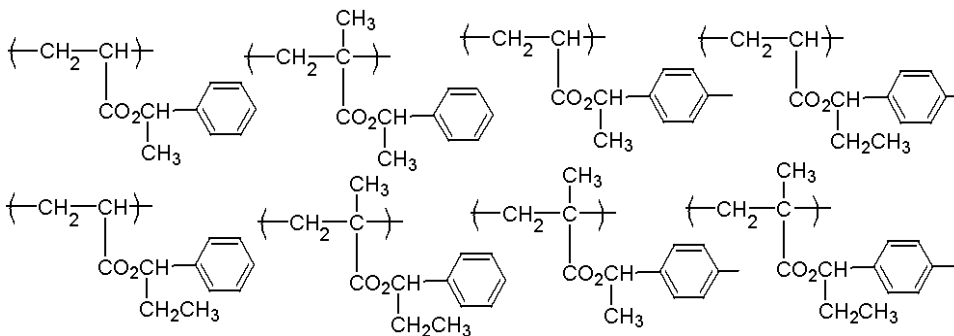
非芳香族環は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、R_nが有していてもよい更なる置換基について先に説明したのと同様のものが挙げられる。

【0096】

以下に、一般式(BZ)により表される繰り返し単位(a)の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0097】

【化31】



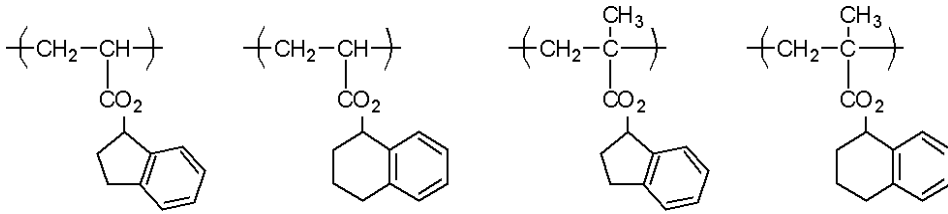
【0098】

10

20

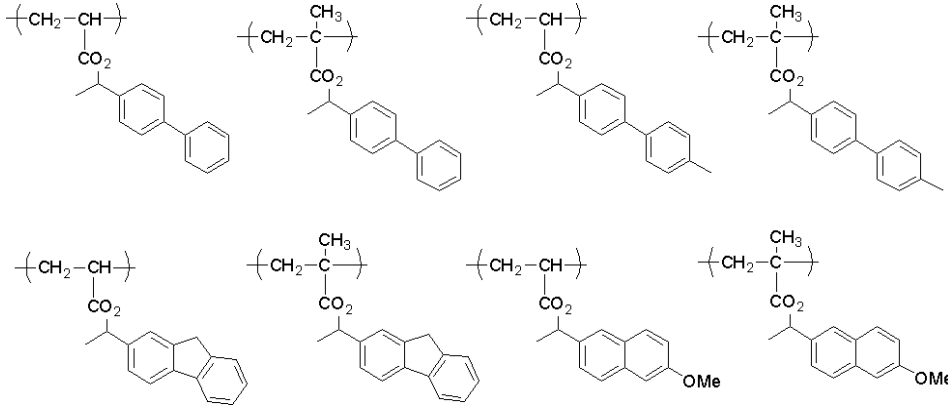
30

【化36】



【0103】

【化37】

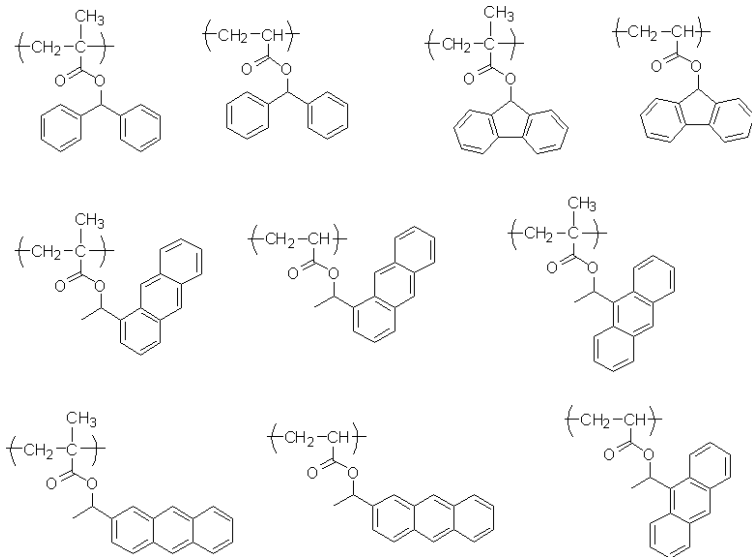


10

20

【0104】

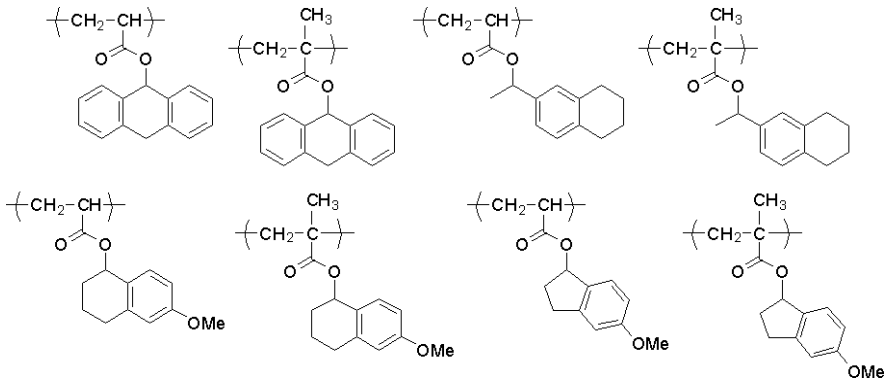
【化38】



30

【0105】

【化39】



40

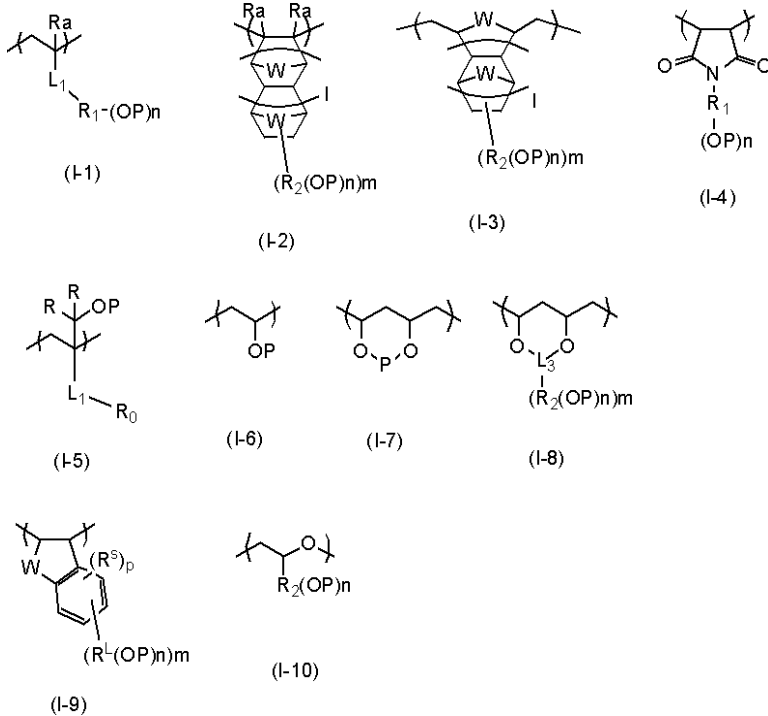
【0106】

50

また、上記で例示された繰り返し単位とは異なる酸分解性基を有する繰り返し単位の態様として、アルコール性水酸基を生じる繰り返し単位の態様であってもよい。この場合、下記一般式(I-1)~(I-10)からなる群より選択される少なくとも1つにより表されることが好ましい。この繰り返し単位は、下記一般式(I-1)~(I-3)からなる群より選択される少なくとも1つにより表されることがより好ましく、下記一般式(I-1)により表されることが更に好ましい。

【0107】

【化40】



10

20

【0108】

式中、

Ra は、各々独立に、水素原子、アルキル基又は $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ra}_2$ により表される基を表す。ここで、 Ra_2 は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

R_1 は、 $(n+1)$ 価の有機基を表す。

R_2 は、 $m \geq 2$ の場合は各々独立に、単結合又は $(n+1)$ 価の有機基を表す。

OP は、各々独立に、酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる前記基を表す。 $n \geq 2$ 及び $m \geq 2$ の場合、2以上の OP が互いに結合して、環を形成していてもよい。

W は、メチレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

n 及び m は、1以上の整数を表す。なお、一般式(I-2)、(I-3)又は(I-8)において R_2 が単結合を表す場合、 n は1である。

l は、0以上の整数を表す。

L_1 は、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{Ar}-$ 、 $-\text{SO}_3-$ 又は $-\text{SO}_2\text{NH}-$ により表される連結基を表す。ここで、 Ar は、2価の芳香環基を表す。

R は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

R_0 は、水素原子又は有機基を表す。

L_3 は、 $(m+2)$ 価の連結基を表す。

R^L は、 $m \geq 2$ の場合は各々独立に、 $(n+1)$ 価の連結基を表す。

R^S は、 $p \geq 2$ の場合は各々独立に、置換基を表す。 $p \geq 2$ の場合、複数の R^S は、互いに結合して環を形成していてもよい。

p は、0~3の整数を表す。

【0109】

40

50

R_aは、水素原子、アルキル基又は -CH₂-O-R_{a2}により表される基を表す。R_aは、水素原子又は炭素数が1~10のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましい。

Wは、メチレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。Wは、メチレン基又は酸素原子であることが好ましい。

R₁は、(n+1)価の有機基を表す。R₁は、好ましくは、非芳香族性の炭化水素基である。この場合、R₁は、鎖状炭化水素基であってもよく、脂環状炭化水素基であってもよい。R₁は、より好ましくは、脂環状炭化水素基である。

R₂は、単結合又は(n+1)価の有機基を表す。R₂は、好ましくは、単結合又は非芳香族性の炭化水素基である。この場合、R₂は、鎖状炭化水素基であってもよく、脂環状炭化水素基であってもよい。

10

R₁及び/又はR₂が鎖状炭化水素基である場合、この鎖状炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。また、この鎖状炭化水素基の炭素数は、1~8であることが好ましい。例えば、R₁及び/又はR₂がアルキレン基である場合、R₁及び/又はR₂は、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基又はsec-ブチレン基であることが好ましい。

R₁及び/又はR₂が脂環状炭化水素基である場合、この脂環状炭化水素基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。この脂環状炭化水素基は、例えば、モノシクロ、ビシクロ、トリシクロ又はテトラシクロ構造を備えている。この脂環状炭化水素基の炭素数は、通常は5以上であり、6~30であることが好ましく、7~25であることがより好ましい。

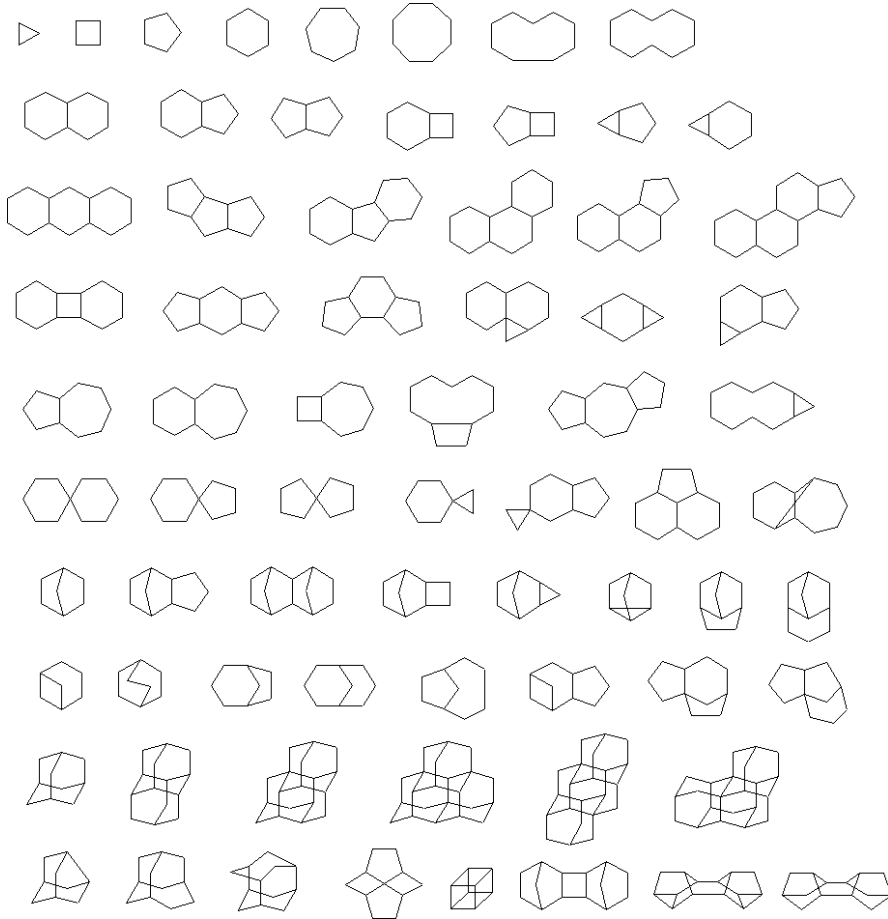
20

【0110】

この脂環状炭化水素基としては、例えば、以下に列挙する部分構造を備えたものが挙げられる。これら部分構造の各々は、置換基を有していてもよい。また、これら部分構造の各々において、メチレン基(-CH₂-)は、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、カルボニル基[-C(=O)-]、スルホニル基[-S(=O)₂-]、スルフィニル基[-S(=O)-]、又はイミノ基[-N(R)-] (Rは水素原子若しくはアルキル基)によって置換されていてもよい。

【0111】

【化 4 1】



10

20

【0 1 1 2】

例えば、 R_1 及び / 又は R_2 がシクロアルキレン基である場合、 R_1 及び / 又は R_2 は、アダマンチレン基、ノルアダマンチレン基、デカヒドロナフチレン基、トリシクロデカニレン基、テトラシクロドデカニレン基、ノルボルニレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロデカニレン基、又はシクロドデカニレン基であることが好ましく、アダマンチレン基、ノルボルニレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、テトラシクロドデカニレン基又はトリシクロデカニレン基であることがより好ましい。

30

R_1 及び / 又は R_2 の非芳香族性の炭化水素基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、カルボキシ基、及び炭素数 2 ~ 6 のアルコキシカルボニル基が挙げられる。上記のアルキル基、アルコキシ基及びアルコキシカルボニル基は、置換基を更に有していてもよい。この置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、及びアルコキシ基が挙げられる。

L_1 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ 、 $-Ar-$ 、 $-SO_3-$ 又は $-SO_2NH-$ により表される連結基を表す。ここで、 Ar は、2 価の芳香環基を表す。 L_1 は、好ましくは $-COO-$ 、 $-CONH-$ 又は $-Ar-$ により表される連結基であり、より好ましくは $-COO-$ 又は $-CONH-$ により表される連結基である。

40

R は、水素原子又はアルキル基を表す。アルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このアルキル基の炭素数は、好ましくは 1 ~ 6 であり、より好ましくは 1 ~ 3 である。 R は、好ましくは水素原子又はメチル基であり、より好ましくは水素原子である。

【0 1 1 3】

R_0 は、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキニル基、及びアルケニル基が挙げられる。 R_0 は、好まし

50

くは、水素原子又はアルキル基であり、より好ましくは、水素原子又はメチル基である。

L₃は、(m + 2) 価の連結基を表す。即ち、L₃は、3 価以上の連結基を表す。このような連結基としては、例えば、後掲の具体例における対応した基が挙げられる。

R^Lは、(n + 1) 価の連結基を表す。即ち、R^Lは、2 価以上の連結基を表す。このような連結基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基及び後掲の具体例における対応した基が挙げられる。R^Lは、互いに結合して又は下記 R^S と結合して、環構造を形成していてもよい。

R^Sは、置換基を表す。この置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、及びハロゲン原子が挙げられる。

nは、1 以上の整数である。nは、1 ~ 3 の整数であることが好ましく、1 又は2 であることがより好ましい。また、nを2 以上とすると、有機溶剤を含んだ現像液に対する溶解コントラストを更に向上させることが可能となる。従って、こうすると、限界解像力及びラフネス特性を更に向上させることができる。

mは、1 以上の整数である。mは、1 ~ 3 の整数であることが好ましく、1 又は2 であることがより好ましい。

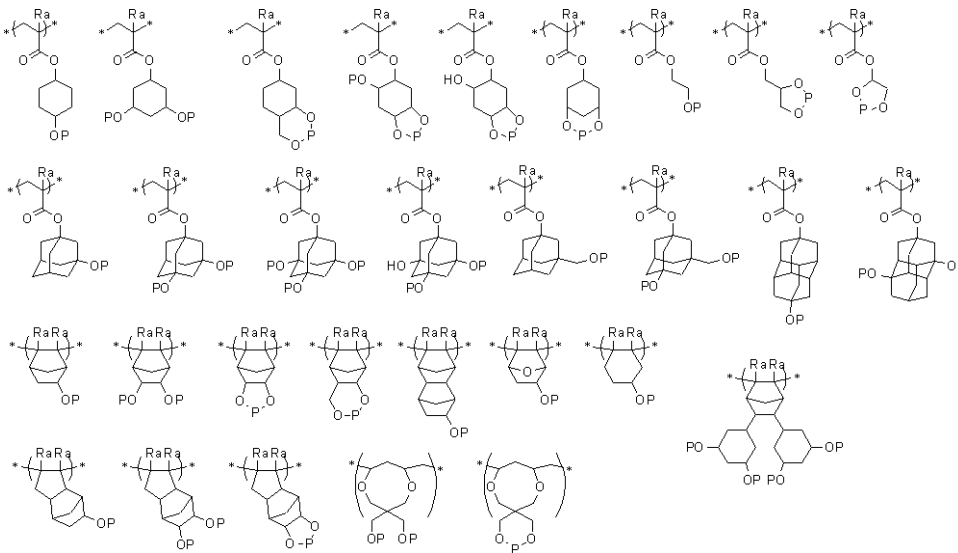
lは、0 以上の整数である。lは、0 又は1 であることが好ましい。

pは、0 ~ 3 の整数である。

以下に、酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基を備えた繰り返し単位の具体例を示す。なお、具体例中、Ra 及びOPは、一般式 (I - 1) ~ (I - 3) における各々と同義である。また、複数のOPが互いに結合して環を形成している場合、対応する環構造は、便宜上「O - P - O」と表記している。

【0114】

【化42】

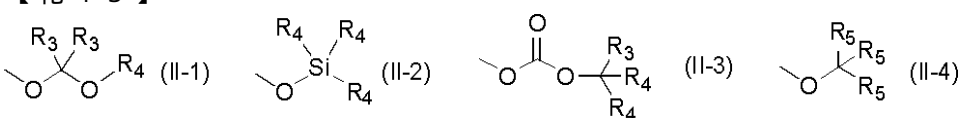


【0115】

酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基は、下記一般式 (II - 1) ~ (II - 4) からなる群より選択される少なくとも1つにより表されることが好ましい。

【0116】

【化43】



【0117】

式中、

10

20

30

40

50

R_3 は、各々独立に、水素原子又は 1 価の有機基を表す。 R_3 は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

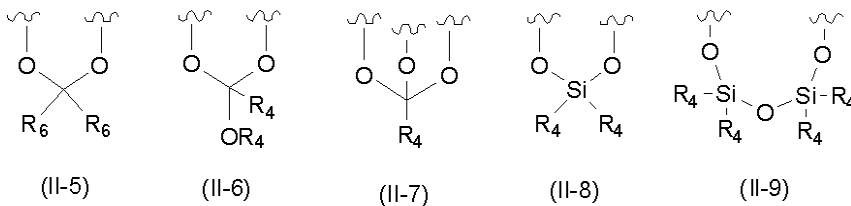
R_4 は、各々独立に、1 価の有機基を表す。 R_4 は、互いに結合して、環を形成していてもよい。 R_3 と R_4 とは、互いに結合して、環を形成していてもよい。

R_5 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。少なくとも 2 つの R_5 は、互いに結合して、環を形成していてもよい。但し、3 つの前記 R_5 のうち 1 つ又は 2 つが水素原子である場合は、残りの前記 R_5 のうち少なくとも 1 つは、アリール基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。

酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基は、下記一般式 (II-5) ~ (II-9) からなる群より選択される少なくとも 1 つにより表されることも好ましい。

【0118】

【化44】



【0119】

式中、

R_4 は、一般式 (II-1) ~ (II-3) におけるものと同義である。

R_6 は、各々独立に、水素原子又は 1 価の有機基を表す。 R_6 は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基は、一般式 (II-1) ~ (II-3) から選択される少なくとも 1 つにより表されることがより好ましく、一般式 (II-1) 又は (II-3) により表されることが更に好ましく、一般式 (II-1) により表されることが特に好ましい。

【0120】

R_3 は、上述した通り、水素原子又は 1 価の有機基を表す。 R_3 は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましく、水素原子又はアルキル基であることがより好ましい。

R_3 のアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。 R_3 のアルキル基の炭素数は、1 ~ 10 であることが好ましく、1 ~ 3 であることがより好ましい。 R_3 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、及び *n*-ブチル基が挙げられる。

R_3 のシクロアルキル基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。 R_3 のシクロアルキル基の炭素数は、3 ~ 10 であることが好ましく、4 ~ 8 であることがより好ましい。 R_3 のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、及びアダマンチル基が挙げられる。

【0121】

また、一般式 (II-1) において、 R_3 の少なくとも一方は、1 価の有機基であることが好ましい。このような構成を採用すると、特に高い感度を達成することができる。

R_4 は、1 価の有機基を表す。 R_4 は、アルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましい。これらアルキル基及びシクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。

R_4 のアルキル基は、置換基を有していないか、又は、1 つ以上のアリール基及び / 又は 1 つ以上のシリル基を置換基として有していることが好ましい。無置換アルキル基の炭

10

20

30

40

50

素数は、1～20であることが好ましい。1つ以上のアリール基により置換されたアルキル基におけるアルキル基部分の炭素数は、1～25であることが好ましい。1つ以上のシリル基により置換されたアルキル基におけるアルキル基部分の炭素数は、1～30であることが好ましい。また、 R_4 のシクロアルキル基が置換基を有していない場合、その炭素数は、3～20であることが好ましい。

R_5 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。但し、3つの R_5 のうち1つ又は2つが水素原子である場合は、残りの R_5 のうち少なくとも1つは、アリール基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。 R_5 は、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基を有していなくてもよい。アルキル基が置換基を有していない場合、その炭素数は、1～6であることが好ましく、1～3であることが好ましい。

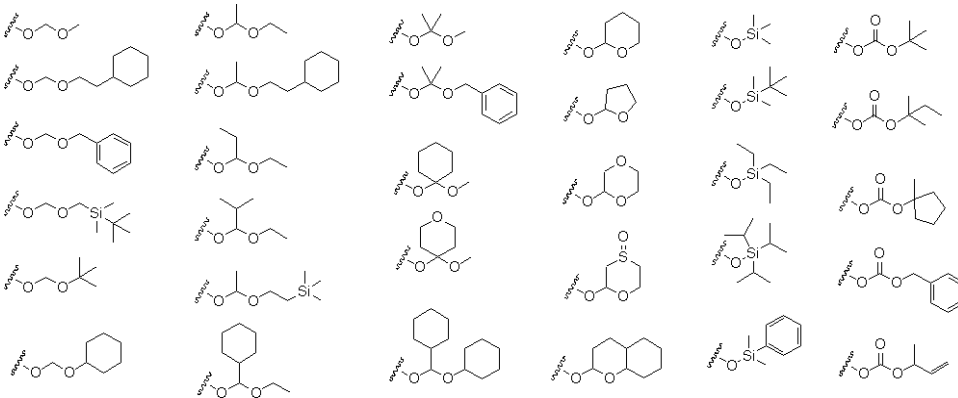
R_6 は、上述した通り、水素原子又は1価の有機基を表す。 R_6 は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましく、水素原子又はアルキル基であることがより好ましく、水素原子又は置換基を有していないアルキル基であることが更に好ましい。 R_6 は、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素数1～10であり且つ置換基を有していないアルキル基であることが更に好ましい。

なお、 R_4 、 R_5 及び R_6 のアルキル基及びシクロアルキル基としては、例えば、先に R_3 について説明したのと同様のものが挙げられる。

以下に、酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基の具体例を示す。

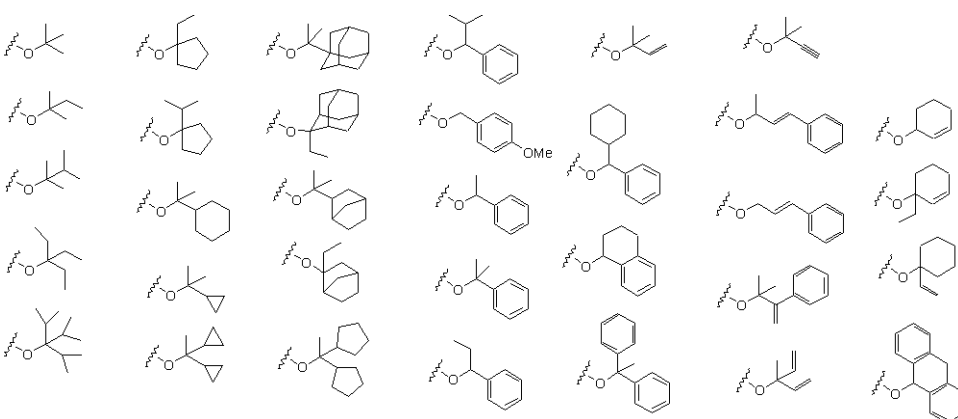
【0122】

【化45】



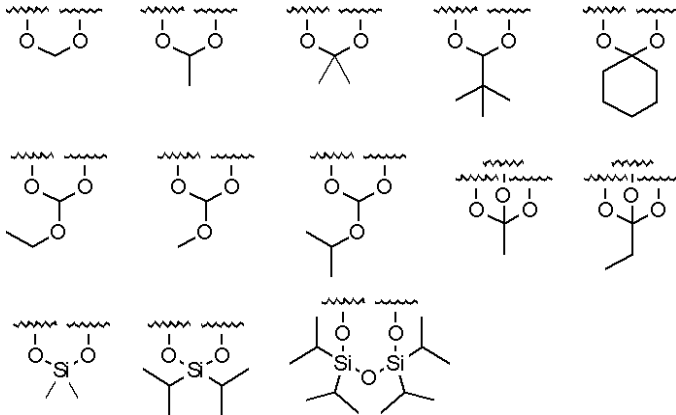
【0123】

【化46】



【0124】

【化 4 7】



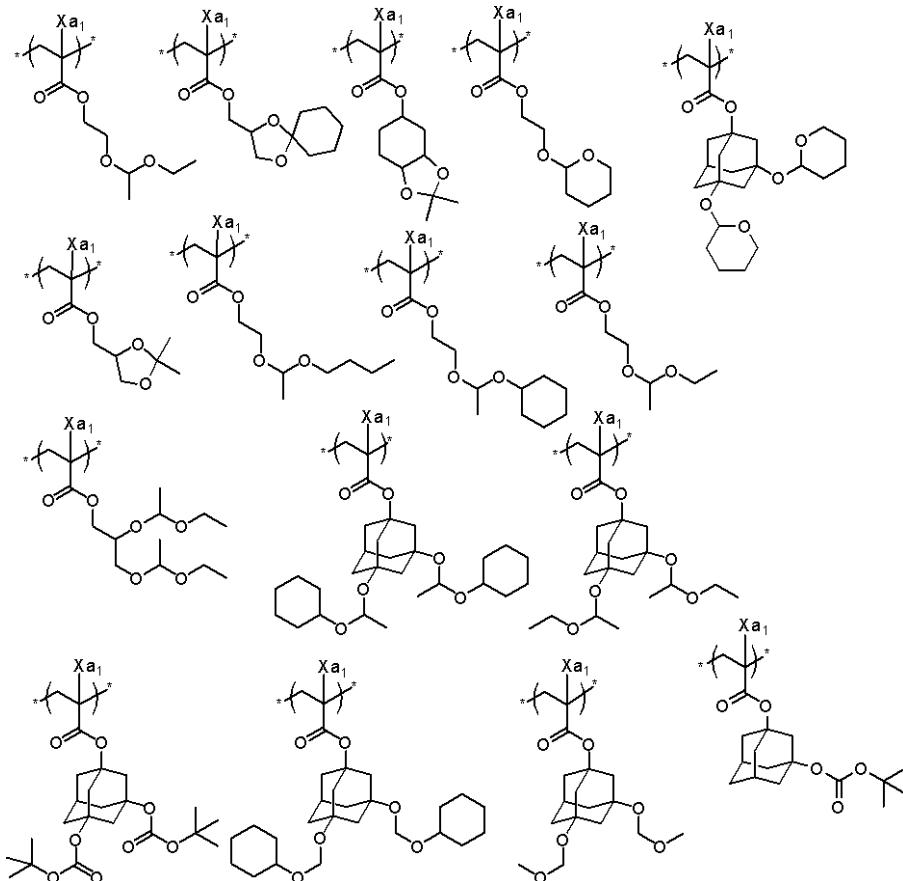
10

【0 1 2 5】

以下に酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基を備えた繰り返し単位の具体例を示す。下記具体例中、 X_{a_1} は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。

【0 1 2 6】

【化 4 8】



20

30

40

【0 1 2 7】

上記酸分解性基を有する繰り返し単位は、1種類であってもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0 1 2 8】

樹脂(A)における酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量(複数種類含有する場合はその合計)は、前記樹脂(A)中の全繰り返し単位に対して5モル%以上80モル%以下であることが好ましく、5モル%以上75モル%以下であることがより好ましく、10モル%以上65モル%以下であることが更に好ましい。

【0 1 2 9】

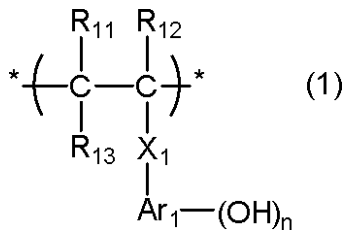
50

(b) 一般式(1)で表される繰り返し単位

本発明の樹脂(A)は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する。

【0130】

【化49】



10

【0131】

一般式(1)において、

R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。 R_{13} は Ar_1 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{13} はアルキレン基を表す。

X_1 は、単結合又は2価の連結基を表す。

Ar_1 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{13} と結合して環を形成する場合には $(n+2)$ 価の芳香環基を表す。

n は、1~4の整数を表す。

【0132】

式(I)における R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} のアルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、及びこれらの基が有し得る置換基の具体例としては、上記一般式(V)における R_{51} 、 R_{52} 、及び R_{53} により表される各基について説明した具体例と同様である。

20

【0133】

Ar_1 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表す。 n が1である場合における2価の芳香環基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基などの炭素数6~18のアリーレン基、あるいは、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む芳香環基を好ましい例として挙げる事ができる。

30

【0134】

n が2以上の整数である場合における $(n+1)$ 価の芳香環基の具体例としては、2価の芳香環基の上記した具体例から、 $(n-1)$ 個の任意の水素原子を除いてなる基を好適に挙げる事ができる。

$(n+1)$ 価の芳香環基は、更に置換基を有していても良い。

【0135】

上述したアルキレン基及び $(n+1)$ 価の芳香環基が有し得る置換基としては、一般式(V)における R_{51} ~ R_{53} で挙げたアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェニル基等のアリール基が挙げられる。

40

【0136】

X_1 の2価の連結基としては、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{CONR}_{64}-$ が挙げられる。

X_1 により表わされる $-\text{CONR}_{64}-$ (R_{64} は、水素原子、アルキル基を表す)における R_{64} のアルキル基としては、 R_{61} ~ R_{63} のアルキル基と同様のものが挙げられる。

X_1 としては、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ が好ましく、単結合、 $-\text{COO}-$ がより好ましい。

【0137】

Ar_1 としては、置換基を有していても良い炭素数6~18の芳香環基がより好ましく

50

、ベンゼン環基、ナフタレン環基、ピフェニレン環基が特に好ましい。

繰り返し単位 (b) は、ヒドロキシスチレン構造を備えていることが好ましい。即ち、 Ar_1 は、ベンゼン環基であることが好ましい。

【0138】

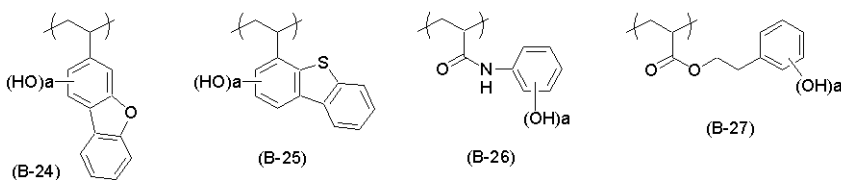
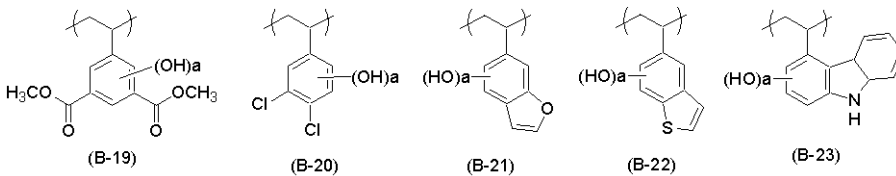
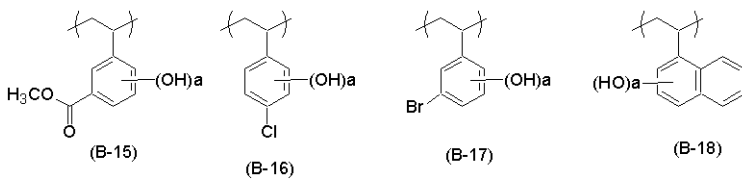
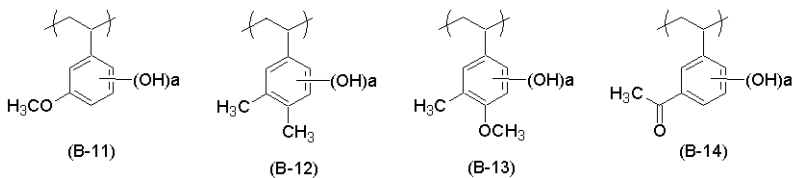
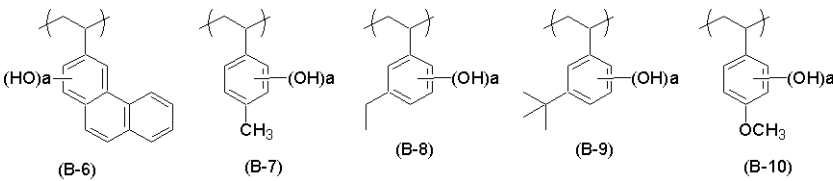
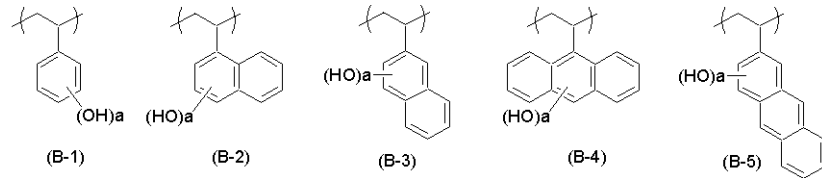
n は 1 ~ 4 の整数を表し、1 又は 2 を表すことが好ましく、1 を表すことがより好ましい。

【0139】

以下に、一般式 (1) で表され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。式中、a は 1 又は 2 を表す。

【0140】

【化50】



【0141】

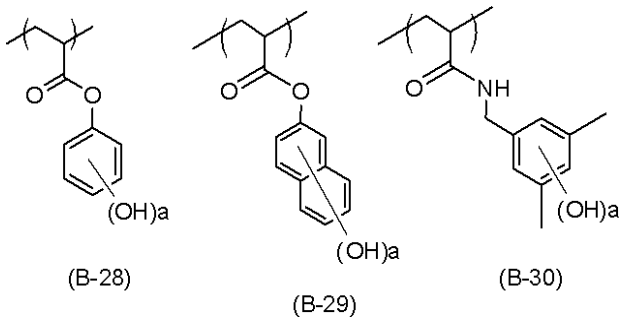
10

20

30

40

【化 5 1】



【 0 1 4 2 】

樹脂 (A) は、一般式 (1) で表される繰り返し単位を 2 種類以上含んでいてもよい。

【 0 1 4 3 】

一般式 (1) で表される繰り返し単位、の含有量 (複数種含有する際はその合計) は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対して、3 ~ 98 モル% の範囲内であることが好ましく、10 ~ 80 モル% の範囲内であることがより好ましく、25 ~ 70 モル% の範囲内であることが更に好ましい。

【 0 1 4 4 】

(c) 一般式 (1) で表される繰り返し単位以外の極性基を有する繰り返し単位

樹脂 (A) は極性基を有する繰り返し単位 (c) を含むことが好ましい。繰り返し単位 (c) を含むことにより、例えば、樹脂を含んだ組成物の感度を向上させることができる。繰り返し単位 (c) は、非酸分解性の繰り返し単位であること (すなわち、酸分解性基を有さないこと) が好ましい。

繰り返し単位 (c) が含み得る「極性基」としては、例えば、以下の (1) ~ (4) が挙げられる。なお、以下において、「電気陰性度」とは、Pauling による値を意味している。

【 0 1 4 5 】

(1) 酸素原子と、酸素原子との電気陰性度の差が 1.1 以上である原子とが、単結合により結合した構造を含む官能基

このような極性基としては、例えば、ヒドロキシ基などの O - H により表される構造を含んだ基が挙げられる。

(2) 窒素原子と、窒素原子との電気陰性度の差が 0.6 以上である原子とが、単結合により結合した構造を含む官能基

このような極性基としては、例えば、アミノ基などの N - H により表される構造を含んだ基が挙げられる。

(3) 電気陰性度が 0.5 以上異なる 2 つの原子が二重結合又は三重結合により結合した構造を含む官能基

このような極性基としては、例えば、C = N、C = O、N = O、S = O 又は C = N により表される構造を含んだ基が挙げられる。

(4) イオン性部位を有する官能基

このような極性基としては、例えば、N⁺ 又は S⁺ により表される部位を有する基が挙げられる。

以下に、「極性基」が含み得る部分構造の具体例を挙げる。

【 0 1 4 6 】

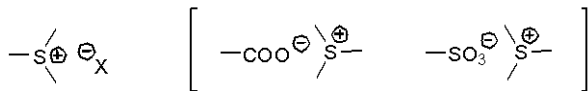
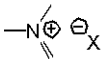
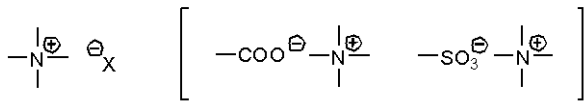
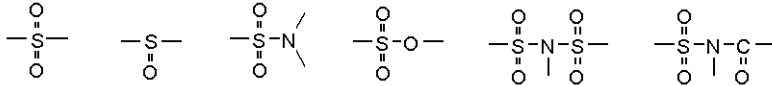
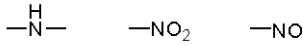
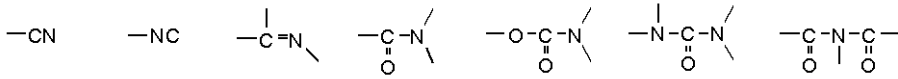
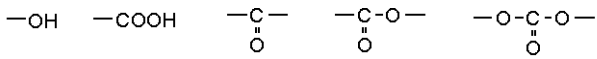
10

20

30

40

【化 5 2】



【0147】

繰り返し単位(c)が含み得る「極性基」は、例えば、(I)ヒドロキシ基、(II)シアノ基、(III)ラクトン基、(IV)カルボン酸基又はスルホン酸基、(V)アミド基、スルホンアミド基又はこれらの誘導体に対応した基、(VI)アンモニウム基又はスルホニウム基、及び、これらの2以上を組み合わせる基からなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましい。

【0148】

この極性基は、ヒドロキシ基、シアノ基、ラクトン基、カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、スルホンアミド基、アンモニウム基、スルホニウム基及びこれらの2つ以上を組み合わせる基より選択されることが好ましく、アルコール性ヒドロキシ基、シアノ基、ラクトン基、又は、シアノラクトン構造を含んだ基であることが特に好ましい。

樹脂にアルコール性ヒドロキシ基を備えた繰り返し単位を更に含有させると、樹脂を含んだ組成物の露光ラチチュード(EL)を更に向上させることができる。

樹脂にシアノ基を備えた繰り返し単位を更に含有させると、樹脂を含んだ組成物の感度を更に向上させることができる。

樹脂にラクトン基を備えた繰り返し単位を更に含有させると、有機溶剤を含んだ現像液に対する溶解コントラストを更に向上させることができる。また、こうすると、樹脂を含んだ組成物のドライエッチング耐性、塗布性、及び基板との密着性を更に向上させることも可能となる。

樹脂にシアノ基を有するラクトン構造を含んだ基を備えた繰り返し単位を更に含有させると、有機溶剤を含んだ現像液に対する溶解コントラストを更に向上させることができる。また、こうすると、樹脂を含んだ組成物の感度、ドライエッチング耐性、塗布性、及び基板との密着性を更に向上させることも可能となる。加えて、こうすると、シアノ基及びラクトン基のそれぞれに起因した機能を単一の繰り返し単位に担わせることが可能となり、樹脂の設計の自由度を更に増大させることも可能となる。

【0149】

繰り返し単位(c)が有する極性基がアルコール性ヒドロキシ基である場合、下記一般

10

20

30

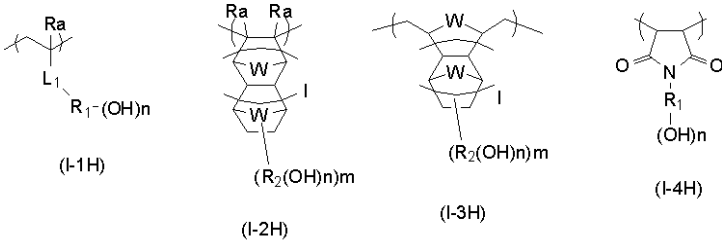
40

50

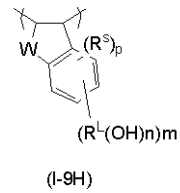
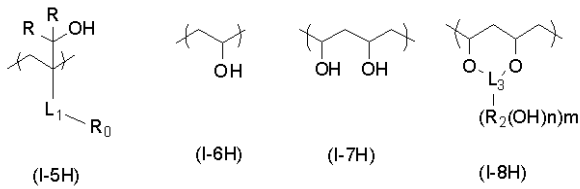
式 (I-1H) 乃至 (I-10H) からなる群より選択される少なくとも1つにより表されることが好ましい。特に、下記一般式 (I-1H) 乃至 (I-3H) からなる群より選択される少なくとも1つにより表されることがより好ましく、下記一般式 (I-1H) により表されることが更に好ましい。

【0150】

【化53】



10



20

【0151】

式中、 R_a 、 R_1 、 R_2 、 W 、 n 、 m 、 l 、 L_1 、 R 、 R_0 、 L_3 、 R^L 、 R^S 及び p は、一般式 (I-1) ~ (I-10) における各々と同義である。

酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基を備えた繰り返し単位と、上記一般式 (I-1H) ~ (I-10H) からなる群より選択される少なくとも1つにより表される繰り返し単位とを併用すると、例えば、アルコール性ヒドロキシ基による酸拡散の抑制と、酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基による感度の増大とにより、他の性能を劣化させることなしに、露光ラチチュード (EL) を改良することが可能となる。

30

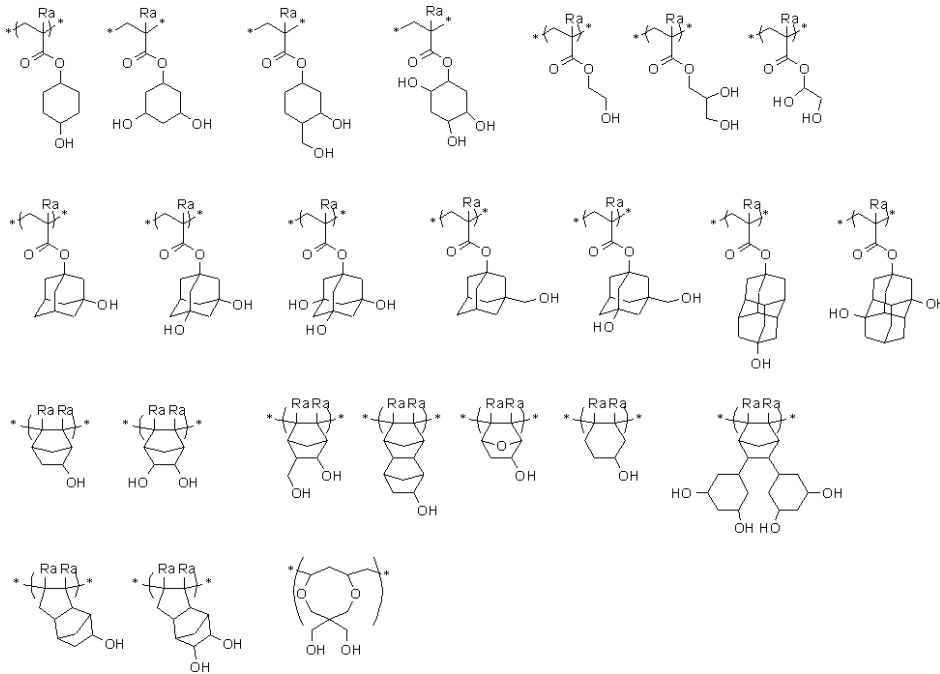
アルコール性ヒドロキシ基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、1 ~ 60 モル % が好ましく、より好ましくは 3 ~ 50 モル %、更に好ましくは 5 ~ 40 モル % である。

以下に、一般式 (I-1H) ~ (I-10H) の何れかにより表される繰り返し単位的具体例を示す。なお、具体例中、 R_a は、一般式 (I-1H) ~ (I-10H) におけるものと同義である。

【0152】

40

【化 5 4】



10

【 0 1 5 3】

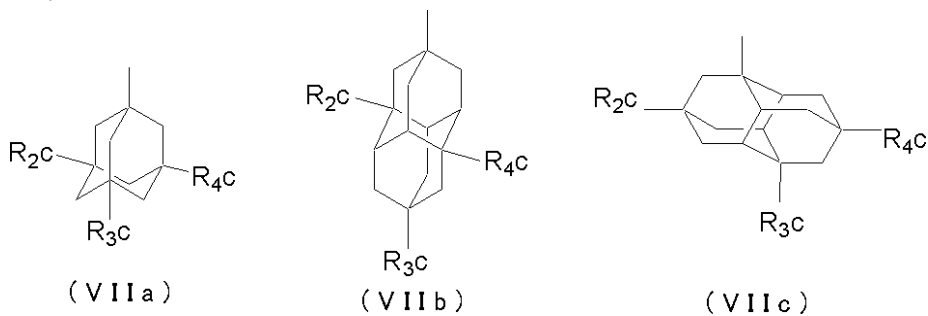
20

繰り返し単位 (c) が有する極性基がアルコール性ヒドロキシ基又はシアノ基である場合、好ましい繰り返し単位の一つの態様として、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挙げられる。このとき、酸分解性基を有さないことが好ましい。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 (VII a) ~ (VII c) で表される部分構造が好ましい。これにより基板密着性、及び現像液親和性が向上する。

【 0 1 5 4】

【化 5 5】

30



【 0 1 5 5】

40

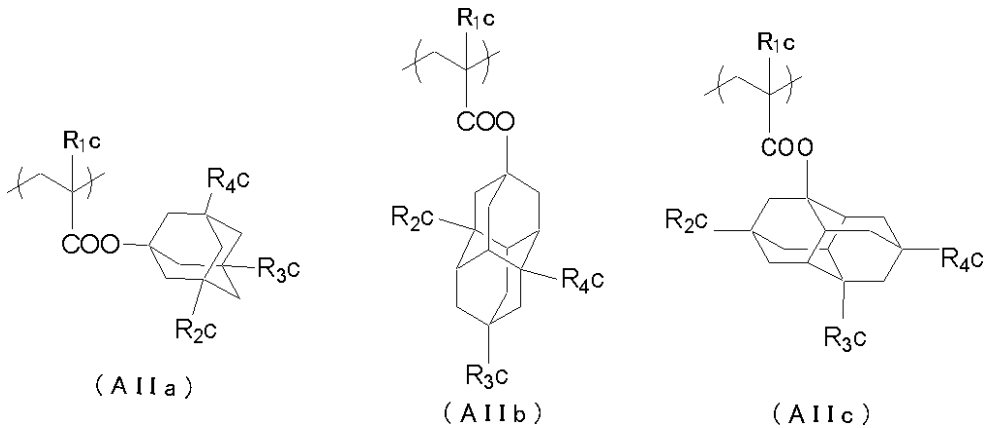
一般式 (VII a) ~ (VII c) に於いて、
R_{2c} ~ R_{4c} は、各々独立に、水素原子又は水酸基又はシアノ基を表す。ただし、R_{2c} ~ R_{4c} の内の少なくとも1つは、水酸基を表す。好ましくは、R_{2c} ~ R_{4c} の内の1つ又は2つが、水酸基で、残りが水素原子である。一般式 (VII a) に於いて、更に好ましくは、R_{2c} ~ R_{4c} の内の2つが、水酸基で、残りが水素原子である。

【 0 1 5 6】

一般式 (VII a) ~ (VII c) 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 c) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【 0 1 5 7】

【化56】



10

【0158】

一般式(AIIa)~(AIIc)に於いて、

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

【0159】

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

【0160】

樹脂(A)は水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位を含有していても含有していなくてもよいが、含有する場合、水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位の含有量は、樹脂(A)中の全繰返し単位に対し、1~60モル%が好ましく、より好ましくは3~50モル%、更に好ましくは5~40モル%である。

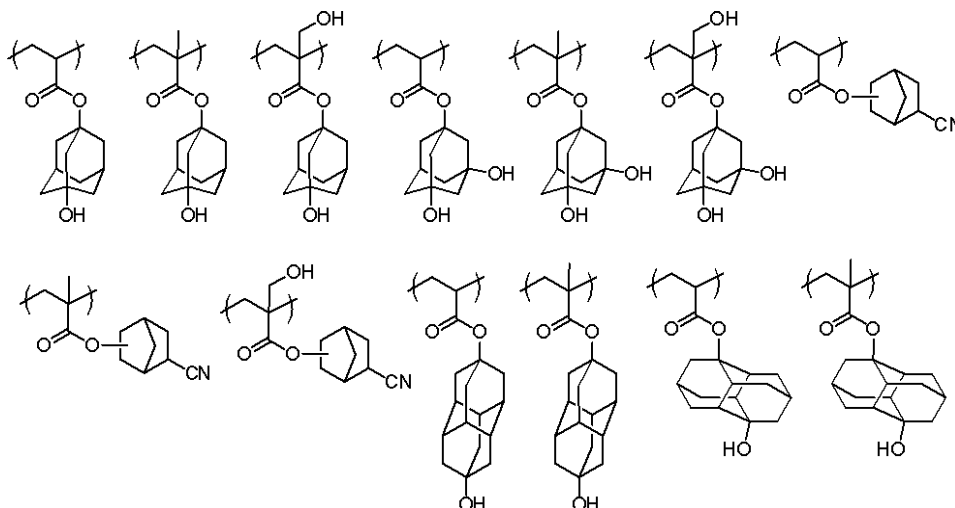
20

【0161】

水酸基又はシアノ基を有する繰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。

【0162】

【化57】



30

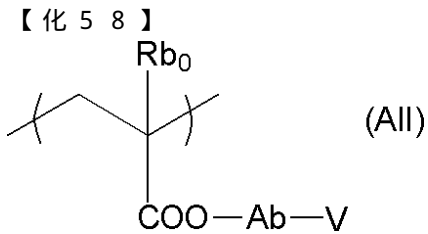
40

【0163】

繰返し単位(c)は、極性基としてラクトン構造を有する繰返し単位であってもよい。

ラクトン構造を有する繰返し単位としては、下記一般式(AII)で表される繰返し単位がより好ましい。

【0164】



【0165】

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いてもよいアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 4）を表す。

10

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。

【0166】

Ab は、単結合、アルキレン基、単環又は多環のシクロアルキル構造を有する 2 価の連結基、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、又はこれらを組み合わせた 2 価の連結基を表す。 Ab は、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、直鎖又は分岐アルキレン基、単環又は多環のシクロアルキレン基であり、好ましくはメチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、ノルボルニレン基である。

20

V は、ラクトン構造を有する基を表す。

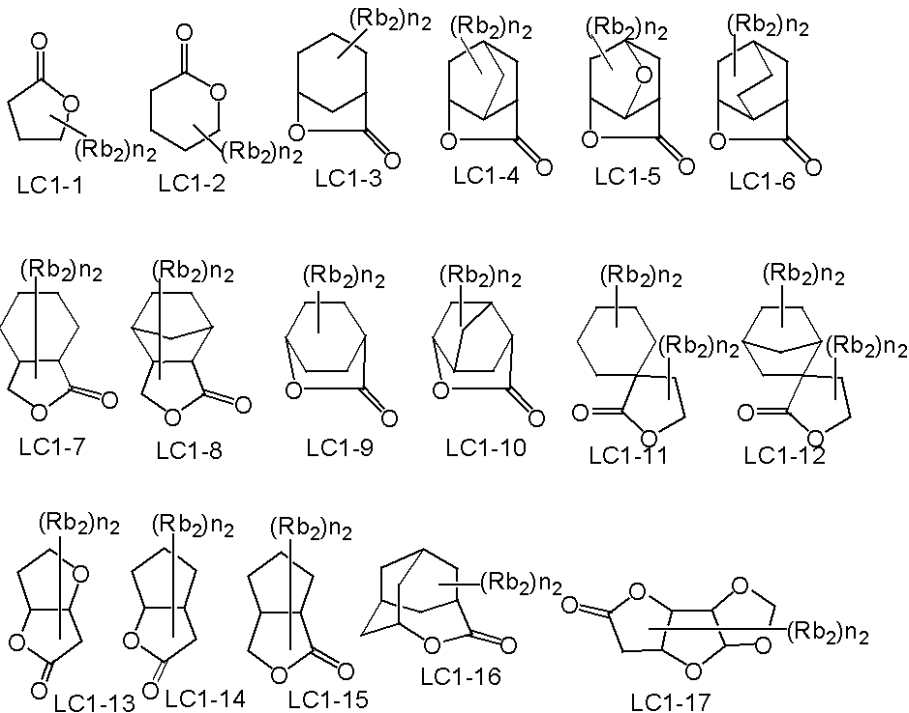
【0167】

ラクトン構造を有する基としては、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)、(LC1-8)、(LC1-13)、(LC1-14) である。

30

【0168】

【化59】



10

20

【0169】

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

【0170】

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、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1 種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度 (ee) が 90% 以上のものが好ましく、より好ましくは 95% 以上である。

30

【0171】

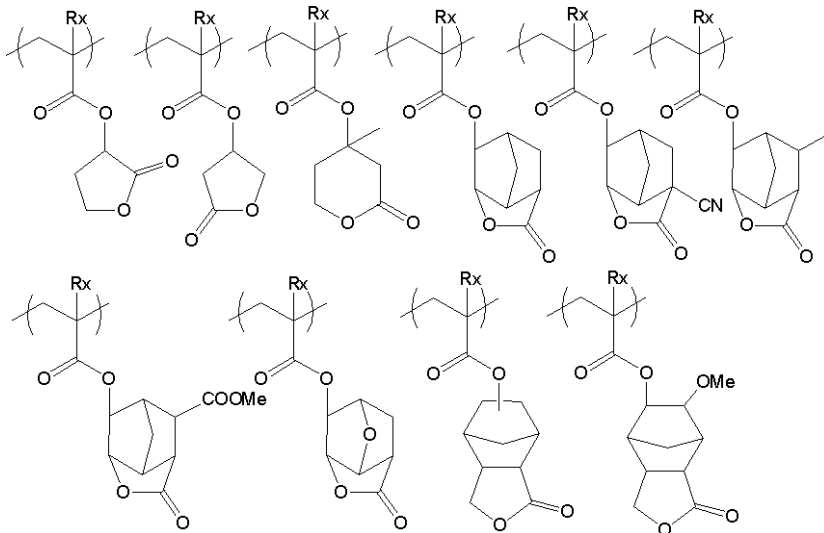
樹脂 (A) はラクトン構造を有する繰り返し単位を含有しても含有しなくてもよいが、ラクトン構造を有する繰り返し単位を含有する場合、樹脂 (A) 中の前記繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、1 ~ 70 モル% の範囲が好ましく、より好ましくは 3 ~ 65 モル% の範囲であり、更に好ましくは 5 ~ 60 モル% の範囲である。

以下に、樹脂 (A) 中のラクトン構造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。式中、 R_x は、 H 、 CH_3 、 CH_2OH 、又は CF_3 を表す。

40

【0172】

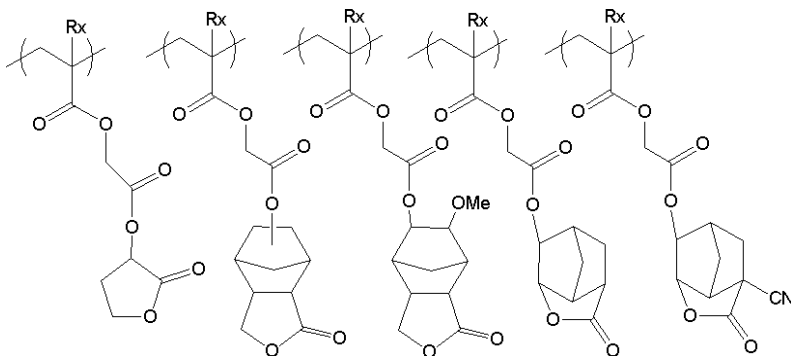
【化60】



10

【0173】

【化61】



20

【0174】

また、繰り返し単位(c)が有する極性基が酸性基であることも特に好ましい態様の一つである。好ましい酸性基としてはフェノール性ヒドロキシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、フッ素化アルコール基(例えばヘキサフロロイソプロパノール基)、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)メチレン基が挙げられる。なかでも繰り返し単位(c)はカルボキシル基を有する繰り返し単位であることがより好ましい。酸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。酸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酸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酸性基が結合している繰り返し単位、更には酸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い。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

30

40

【0175】

繰り返し単位(c)が有する酸性基は、芳香環を含んでいてもいなくてもよいが、芳香環を有する場合はフェノール性水酸基以外の酸性基から選ばれることが好ましい。繰り返し単位(c)が酸性基を有する場合、酸性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、30モル%以下であることが好ましく、20モル%以下であることがより好ましい。樹脂(A)が酸性基を有する繰り返し単位を含有する場合、樹脂(A)における酸性基を有する繰り返し単位の含有量は、通常、1モル%以上である。

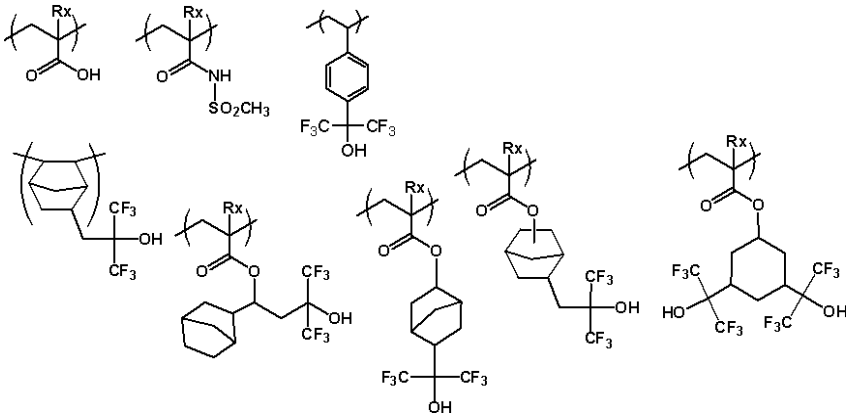
50

酸性基を有する繰り返し単位の詳細例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

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

【0176】

【化62】



10

【0177】

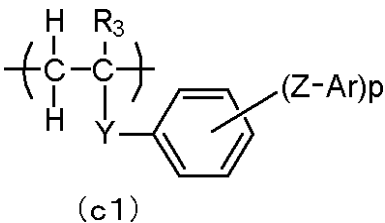
(d) 複数の芳香環を有する繰り返し単位

樹脂(A)は下記一般式(c1)で表される複数の芳香環を有する繰り返し単位(d)を有していても良い。

20

【0178】

【化63】



【0179】

一般式(c1)中、

R_3 は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表し、

Y は、単結合又は2価の連結基を表し、

Z は、単結合又は2価の連結基を表し、

Ar は、芳香環基を表し、

p は1以上の整数を表す。

30

【0180】

R_3 としてのアルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デカニル基、 i -ブチル基があげられ、更に置換基を有していても良く、好ましい置換基としては、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基等があげられ、中でも置換基を有するアルキル基としては、 CF_3 基、アルキルオキシカルボニルメチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基等が好ましい。

40

【0181】

R_3 としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が特に好ましい。

Y は、単結合又は2価の連結基を表し、2価の連結基としては、例えば、エーテル基(酸素原子)、チオエーテル基(硫黄原子)、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルフィド基、スルホン基、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-CF_2-$

50

、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-OCF_2O-$ 、 $-CF_2OCF_2-$ 、 $-SS-$ 、 $-CH_2SO_2CH_2-$ 、 $-CH_2COCH_2-$ 、 $-COCF_2CO-$ 、 $-COCO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-OSO_2O-$ 、アミノ基（窒素原子）、アシル基、アルキルスルホニル基、 $-CH=CH-$ 、 $-CC-$ 、アミノカルボニルアミノ基、アミノスルホニルアミノ基、若しくはこれらの組み合わせからなる基があげられる。Yは、炭素数15以下が好ましく、炭素数10以下がより好ましい。

【0182】

Yは、好ましくは単結合、 $-COO-$ 基、 $-COS-$ 基、 $-CONH-$ 基、より好ましくは $-COO-$ 基、 $-CONH-$ 基であり、特に好ましくは $-COO-$ 基である。

Zは、単結合又は2価の連結基を表し、2価の連結基としては、例えば、エーテル基（酸素原子）、チオエーテル基（硫黄原子）、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルフィド基、スルホン基、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2NH-$ 、アミノ基（窒素原子）、アシル基、アルキルスルホニル基、 $-CH=CH-$ 、アミノカルボニルアミノ基、アミノスルホニルアミノ基、若しくはこれらの組み合わせからなる基があげられる。

10

Zは、好ましくは単結合、エーテル基、カルボニル基、 $-COO-$ であり、更に好ましくは単結合、エーテル基であり、特に好ましくは単結合である。

【0183】

Arは、芳香環基を表し、具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、キノリニル基、フラニル基、チオフェニル基、フルオレニル-9-オン-イル基、アントラキノニル基、フェナントラキノニル基、ピロール基等が挙げられ、フェニル基であることが好ましい。これらの芳香環基は更に置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、フェニル基等のアリール基、アリールオキシ基、アリールカルボニル基、ヘテロ環残基などが挙げられ、これらの中でも、フェニル基が、アウトバンド光に起因した露光ラチチュードやパターン形状の悪化を抑制する観点から好ましい。

20

pは、1以上の整数であり、1~3の整数であることが好ましい。

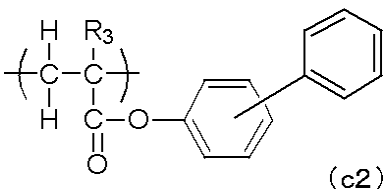
【0184】

繰り返し単位(d)として更に好ましいのは以下の式(c2)で表される繰り返し単位である。

30

【0185】

【化64】



【0186】

一般式(c2)中、R₃は、水素原子又はアルキル基を表す。R₃としてのアルキル基として好ましいものは、一般式(c1)と同様である。

40

【0187】

ここで、極紫外線(EUV光)露光に関しては、波長100~400nmの紫外線領域に発生する漏れ光(アウトオブバンド光)が表面ラフネスを悪化させ、結果、パターン間におけるブリッジや、パターンの断線によって、解像性及びLWR性能が低下する傾向となる。

しかしながら、繰り返し単位(d)における芳香環は、上記アウトオブバンド光を吸収可能な内部フィルターとして機能する。よって、高解像及び低LWRの観点から、樹脂(A)は、繰り返し単位(d)を含有することが好ましい。

ここで、繰り返し単位(d)は、高解像性を得る観点から、フェノール性水酸基(芳香

50

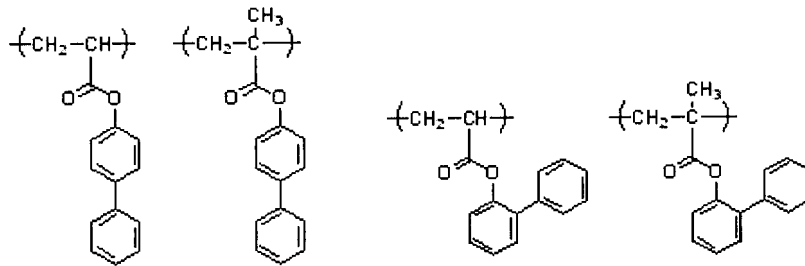
環上に直接結合した水酸基)を有さないことが好ましい。

【0188】

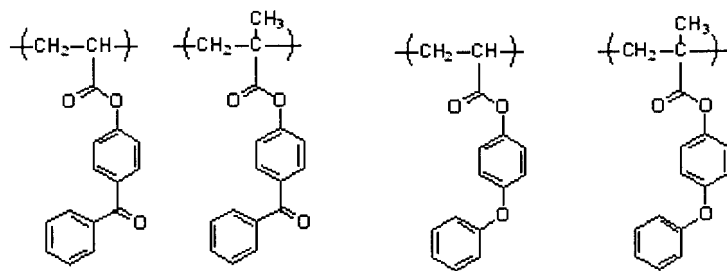
繰り返し単位(d)の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0189】

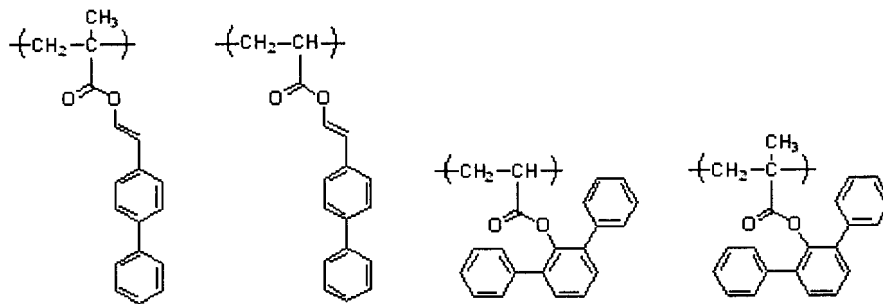
【化65】



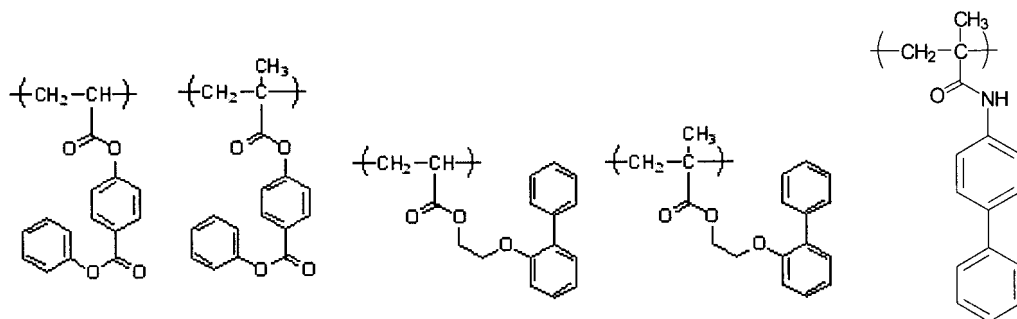
10



20



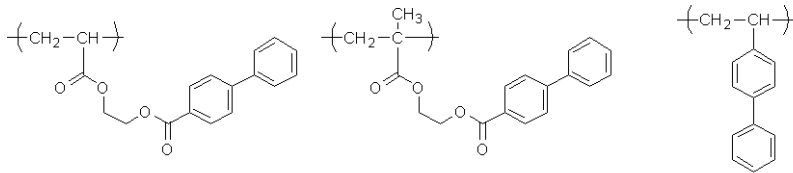
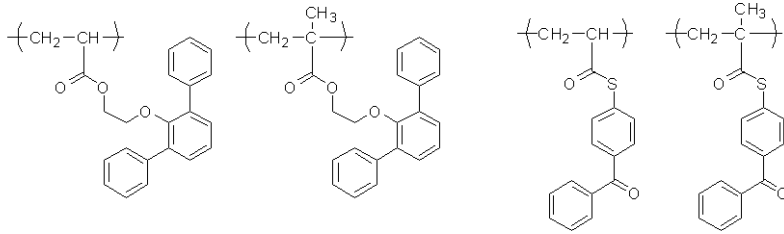
30



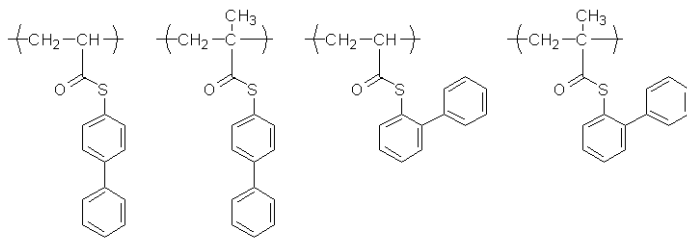
40

【0190】

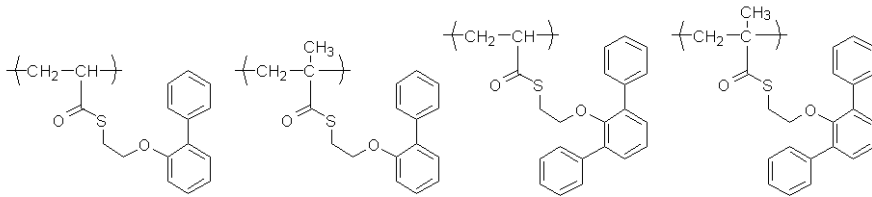
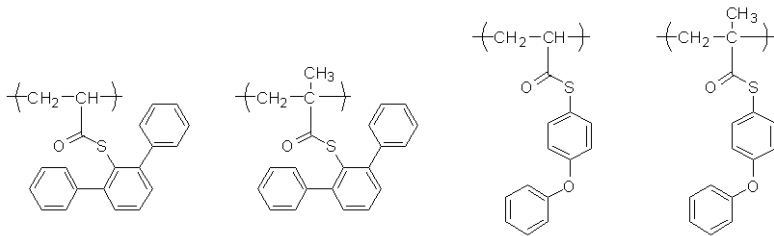
【化 6 6】



10



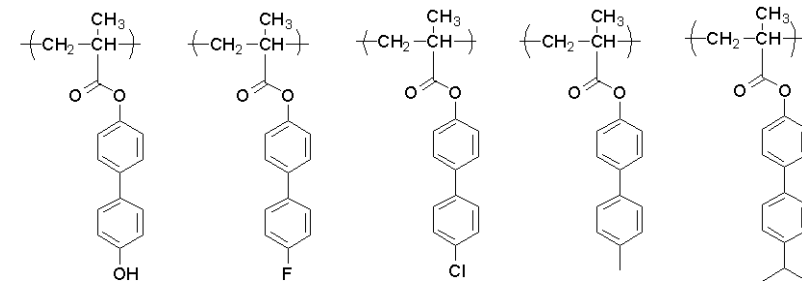
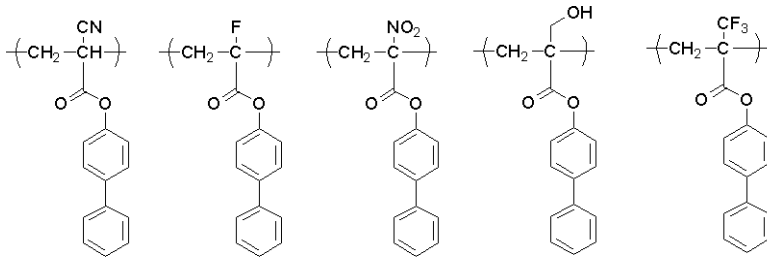
20



30

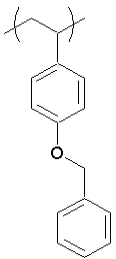
【 0 1 9 1 】

【化67】



【0192】

【化68】



【0193】

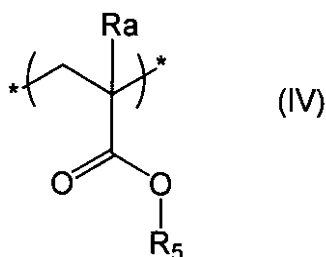
樹脂(A)は、繰返し単位(d)を含有してもしなくても良いが、含有する場合、繰返し単位(d)の含有率は、樹脂(A)全繰返し単位に対して、1~30モル%の範囲であることが好ましく、より好ましくは1~20モル%の範囲であり、更に好ましくは1~15モル%の範囲である。樹脂(A)に含まれる繰返し単位(d)は2種類以上を組み合わせ含んでもよい。

【0194】

本発明における樹脂(A)は、前記繰返し単位(a)~(d)以外の繰返し単位を適宜有していてもよい。そのような繰返し単位の一例として、更に極性基(例えば、前記酸基、水酸基、シアノ基)を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰返し単位を有することができる。これにより、有機溶剤を含む現像液を用いた現像の際に樹脂の溶解性を適切に調整することができる。このような繰返し単位としては、一般式(IV)で表される繰返し単位が挙げられる。

【0195】

【化69】



【0196】

10

20

30

40

50

一般式 (I V) 中、 R_5 は少なくとも 1 つの環状構造を有し、極性基を有さない炭化水素基を表す。

R_a は水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R_{a2}$ 基を表す。式中、 R_{a2} は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 R_a 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。

【 0 1 9 7 】

R_5 が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、たとえば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数 3 ~ 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 ~ 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 ~ 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。

10

【 0 1 9 8 】

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 (ビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン環、ビスシクロ [3 . 2 . 1] オクタン環等) などの 2 環式炭化水素環及び、ホムブレダン、アダマンタン、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカン、トリシクロ [4 . 3 . 1 . 1² . 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 . 1² . 5 . 1⁷ . 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。

20

【 0 1 9 9 】

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 . 0² . 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。

【 0 2 0 0 】

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、水素原子が置換されたヒドロキシル基、水素原子が置換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更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、水素原子が置換されたヒドロキシル基、水素原子が置換されたアミノ基を挙げることができる。

30

【 0 2 0 1 】

上記水素原子の置換基としては、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。

40

【 0 2 0 2 】

樹脂 (A) は、極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、この繰り返し単位の含有量は、樹

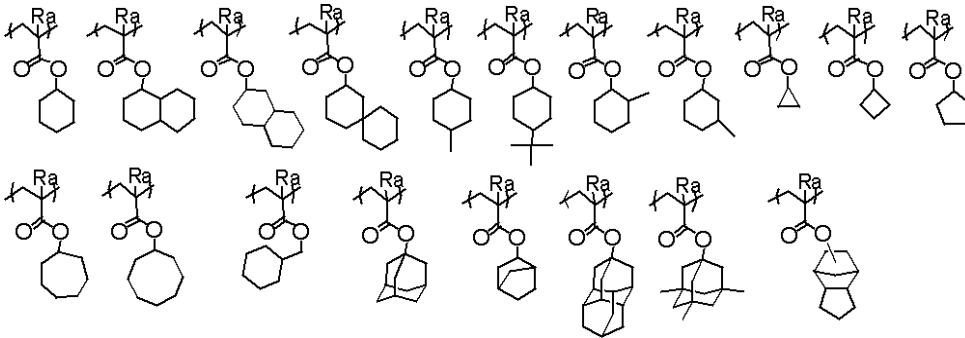
50

脂(A)中の全繰り返し単位に対し、1~20モル%が好ましく、より好ましくは5~15モル%である。

極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、Raは、H、CH₃、CH₂OH、又はCF₃を表す。

【0203】

【化70】



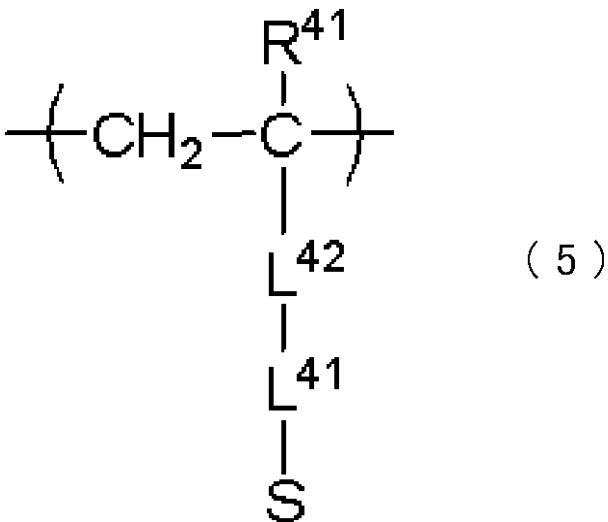
10

【0204】

また、樹脂(A)は、下記一般式(5)により表される繰り返し単位を更に含んでも良い。

【0205】

【化71】



30

【0206】

R⁴¹は、水素原子又はメチル基を表す。L⁴¹は、単結合又は2価の連結基を表す。L⁴²は、2価の連結基を表す。Sは、活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生させる構造部位を表す。

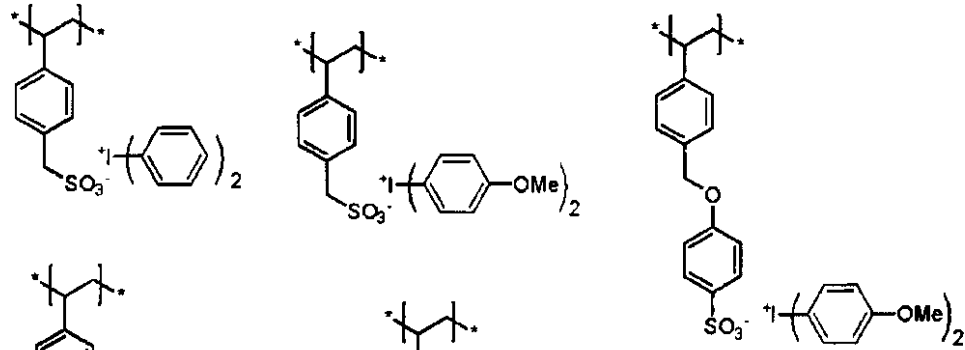
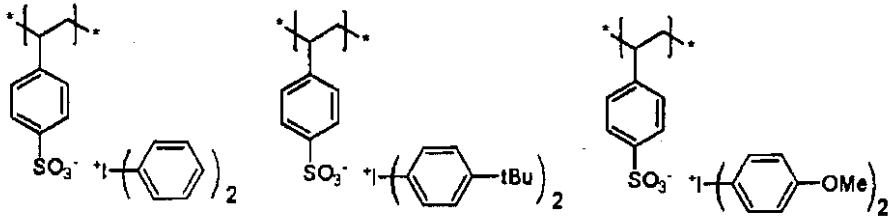
【0207】

以下に、一般式(5)で表される繰り返し単位を具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

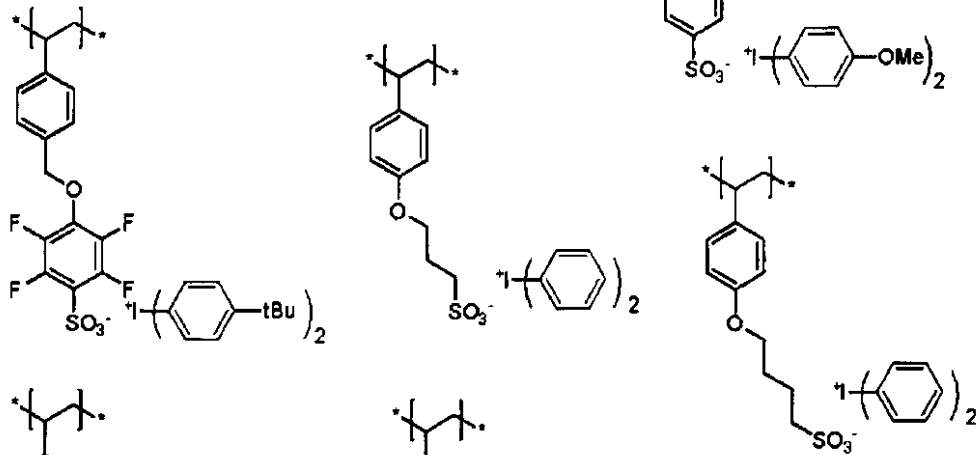
【0208】

40

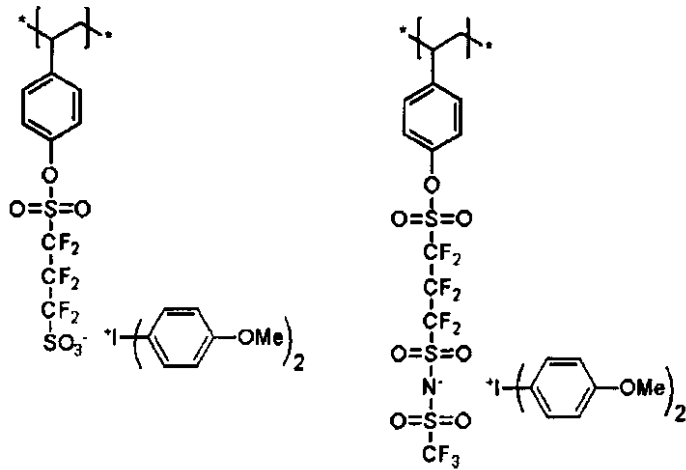
【化 7 2】



10



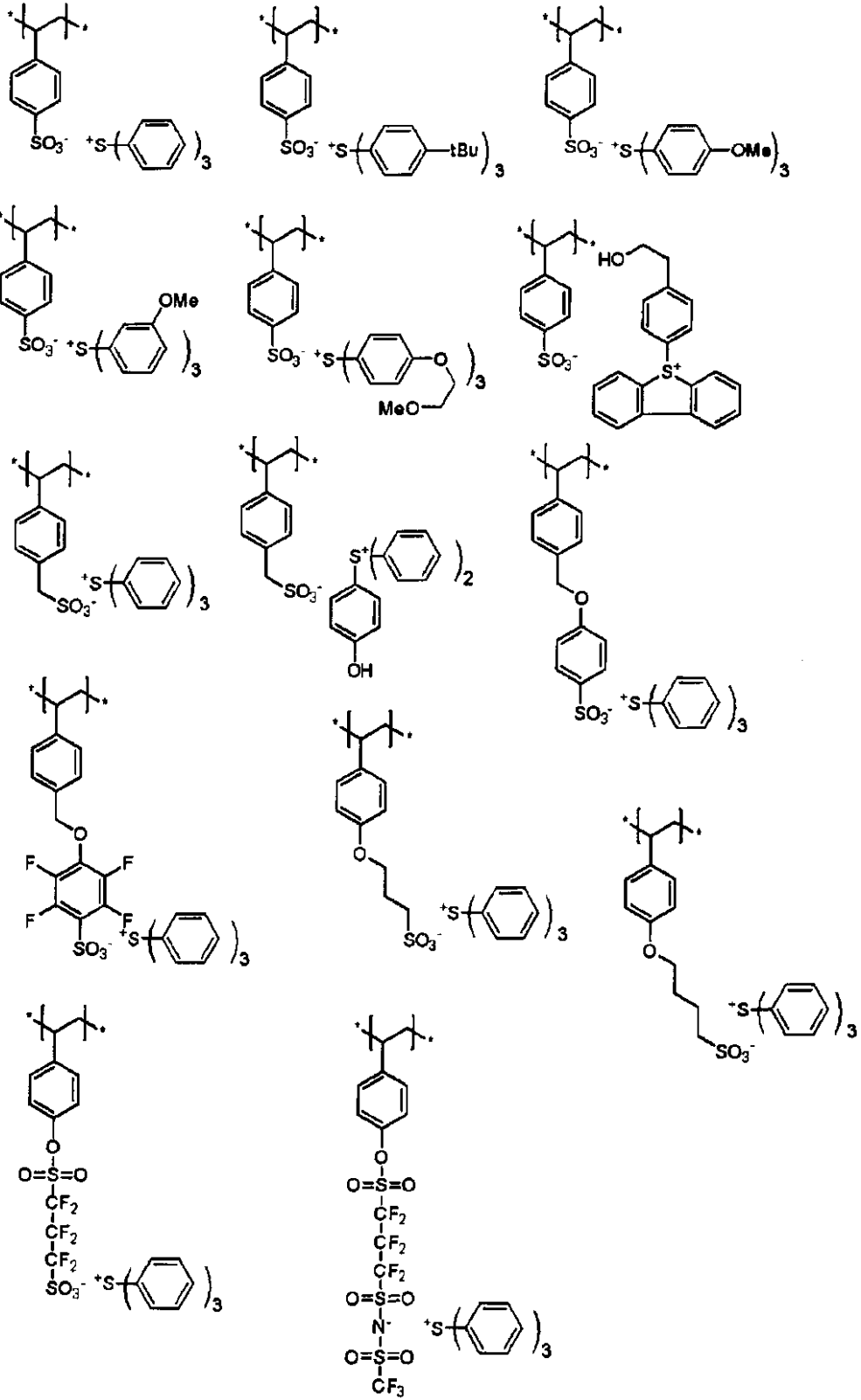
20



30

【 0 2 0 9 】

【化 7 3】



10

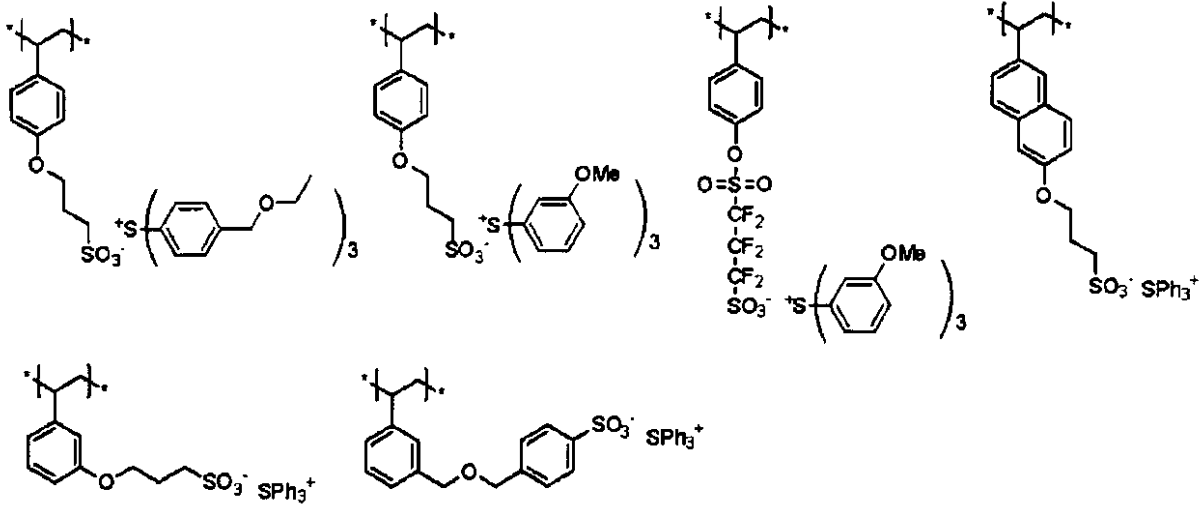
20

30

40

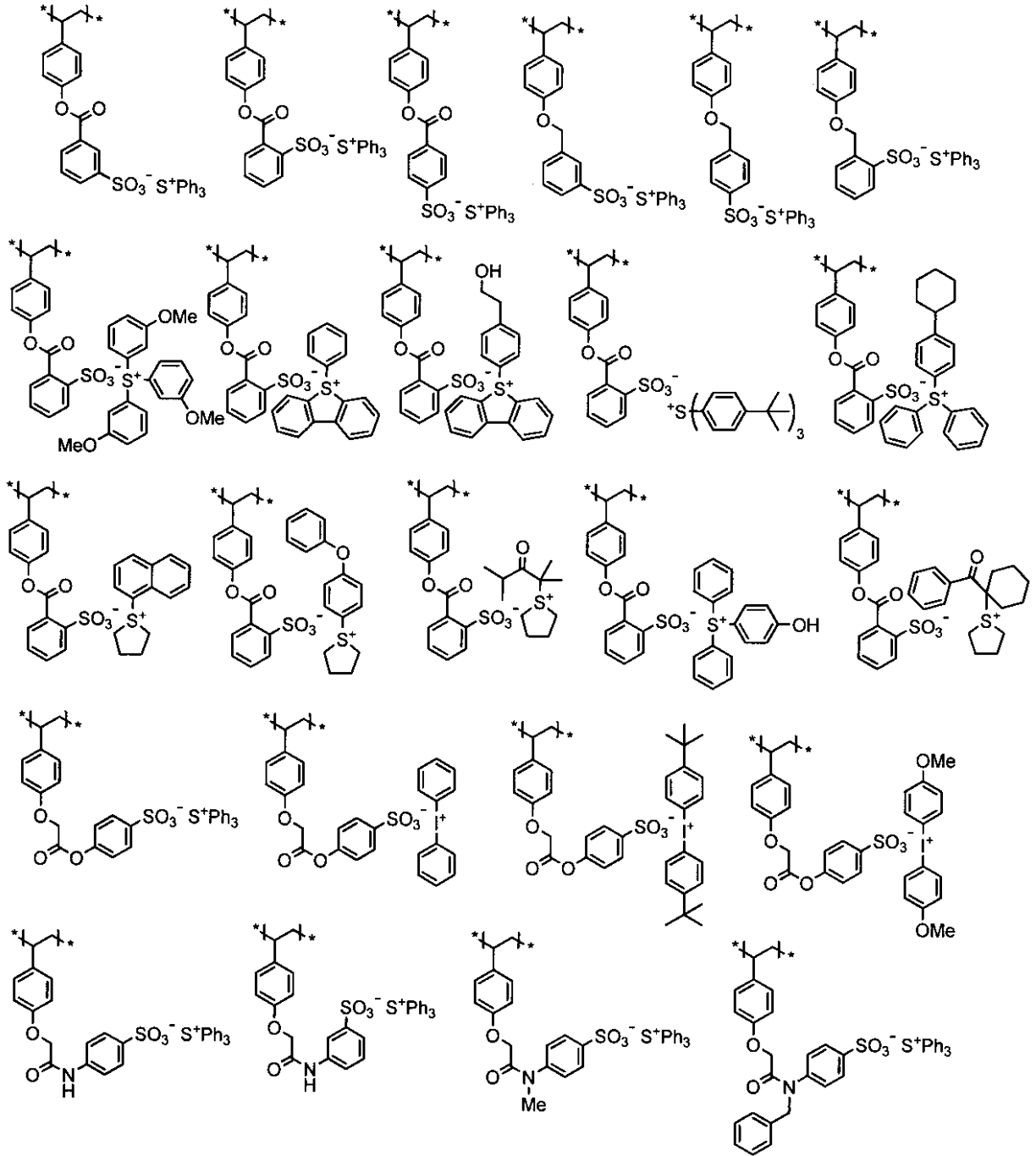
【 0 2 1 0 】

【化 7 4】



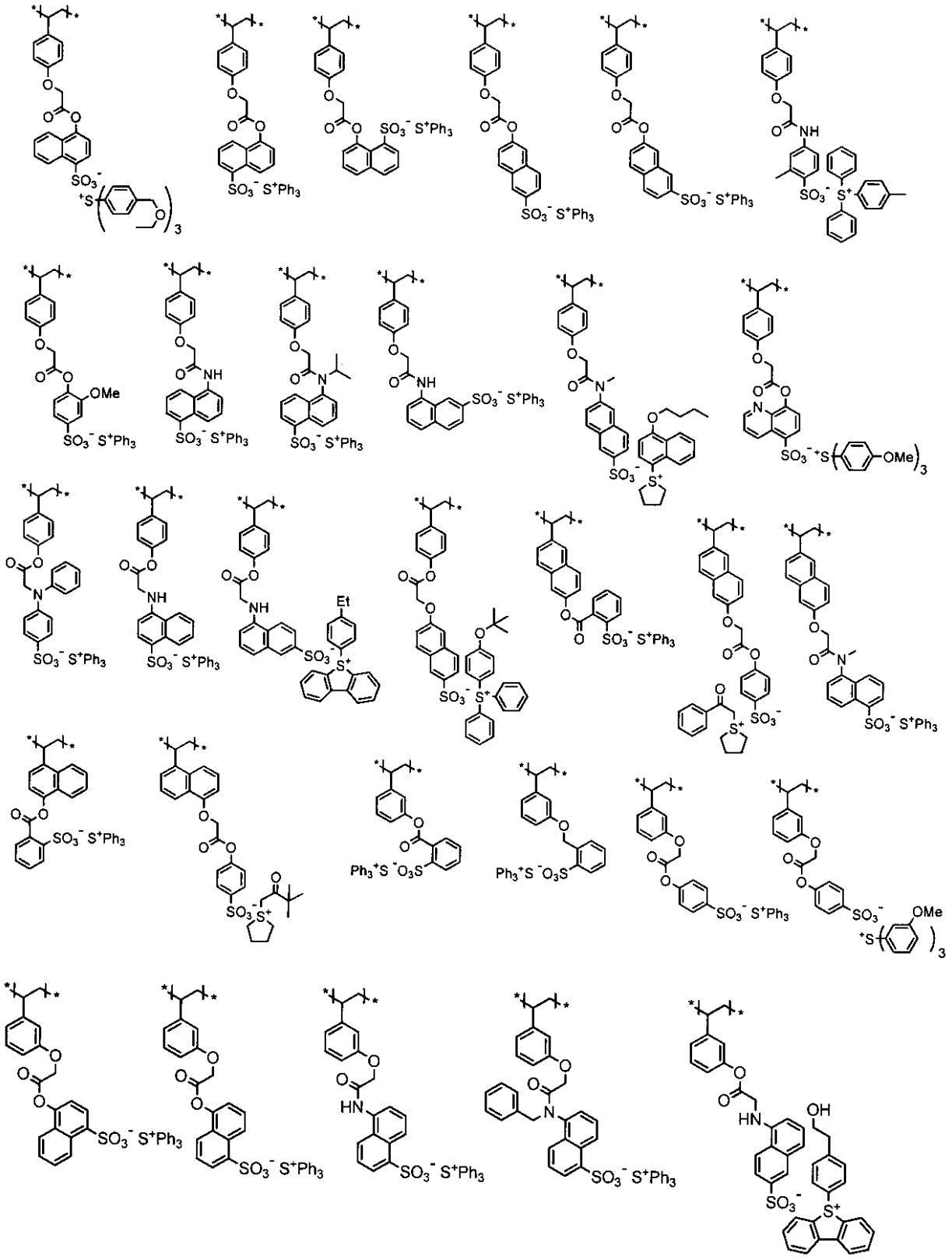
【 0 2 1 1 】

【化 7 5】



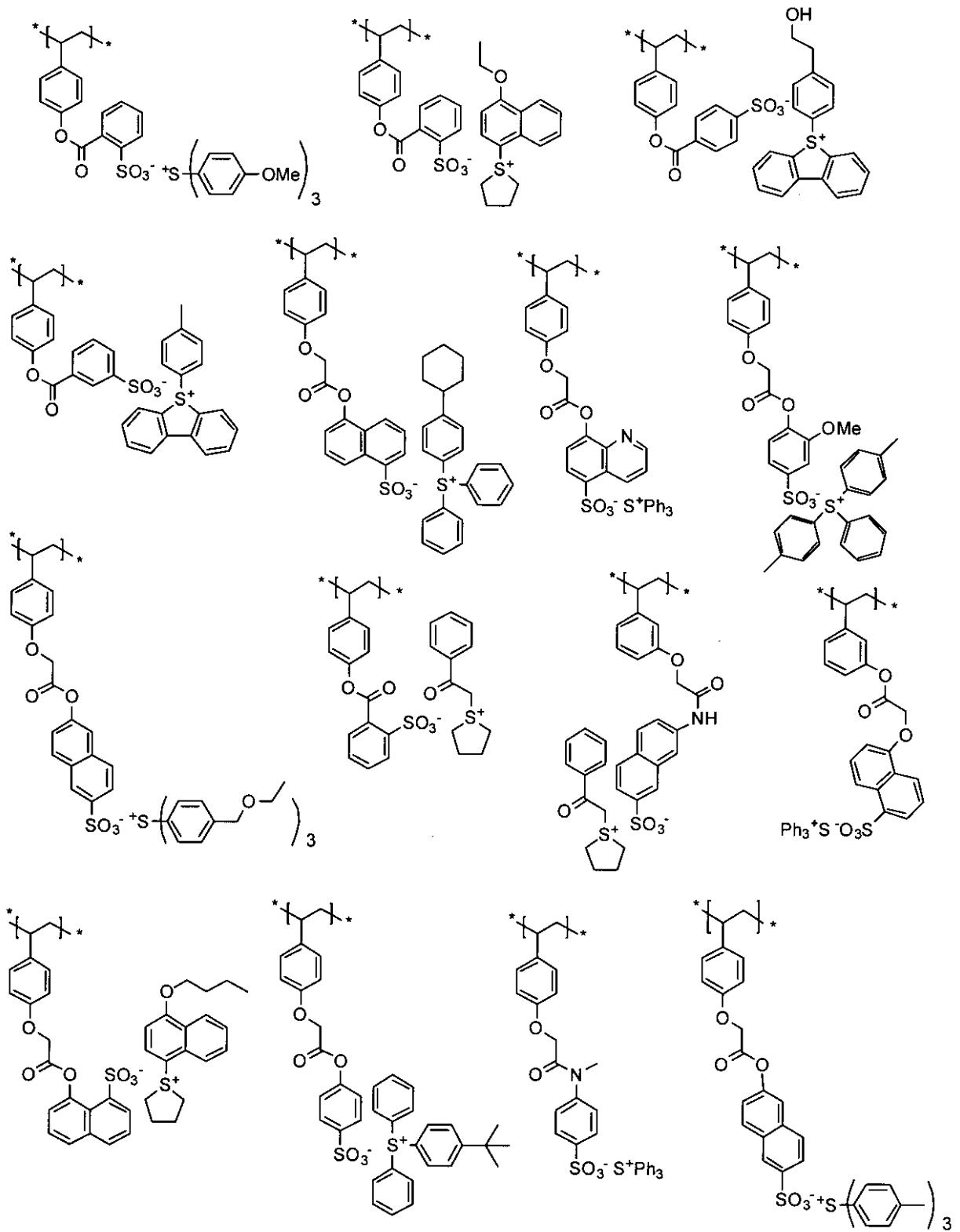
【 0 2 1 2】

【化 7 6】



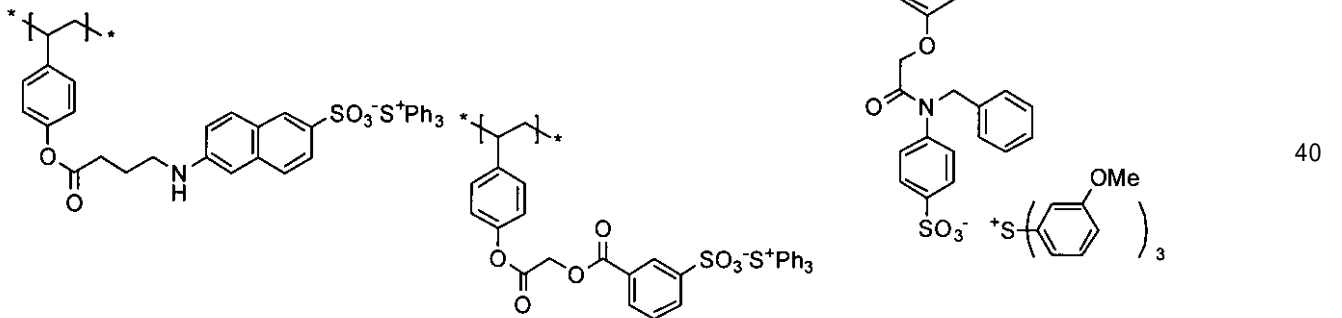
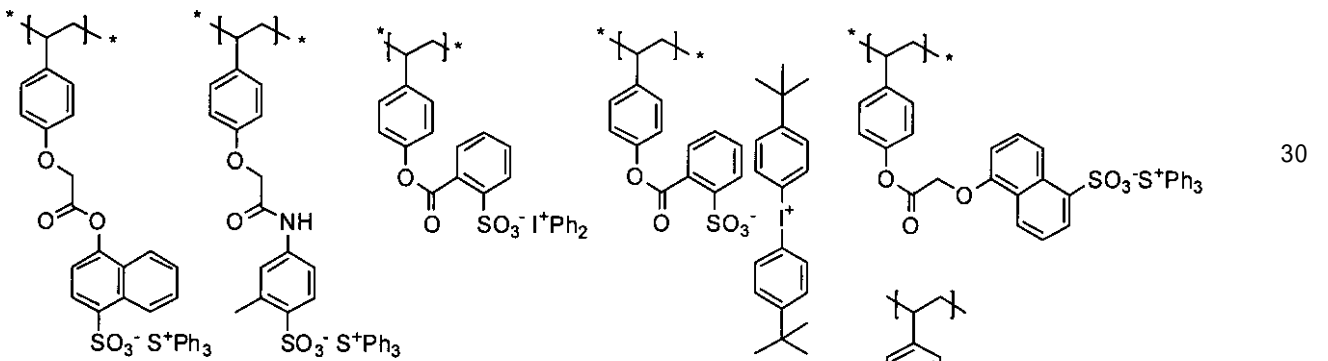
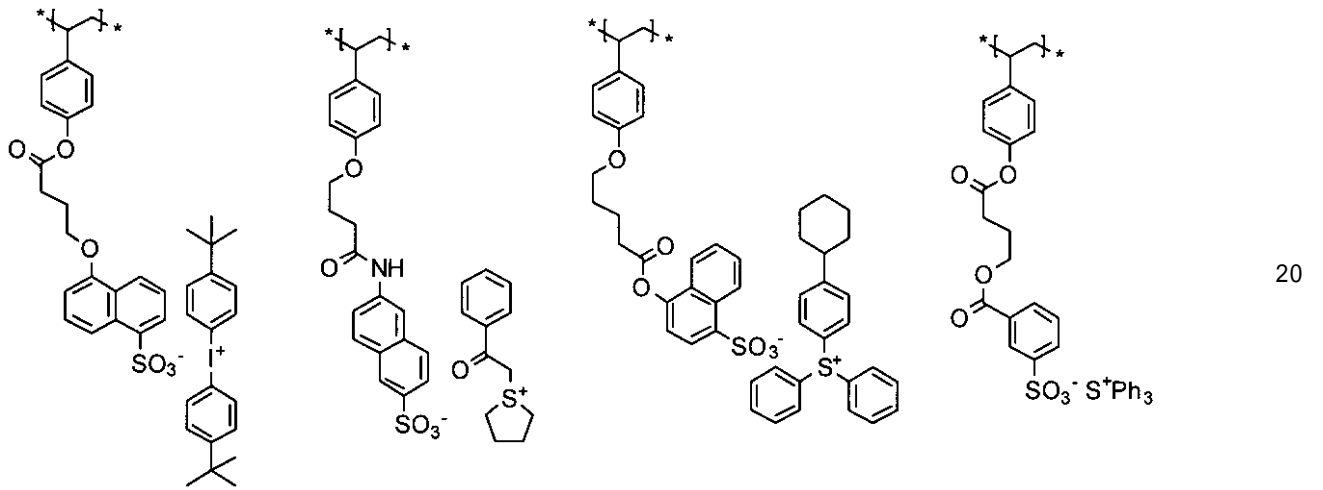
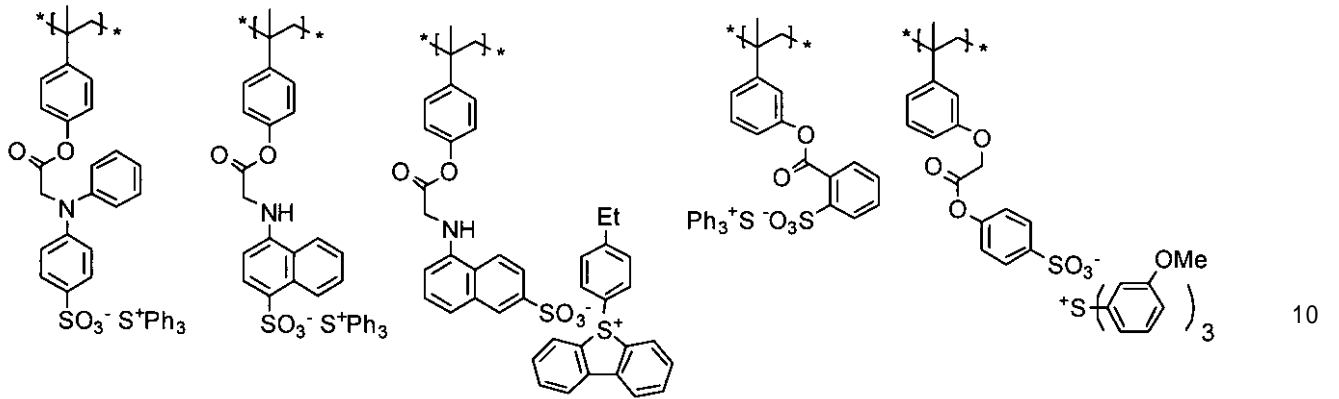
【 0 2 1 3 】

【化 7 7】



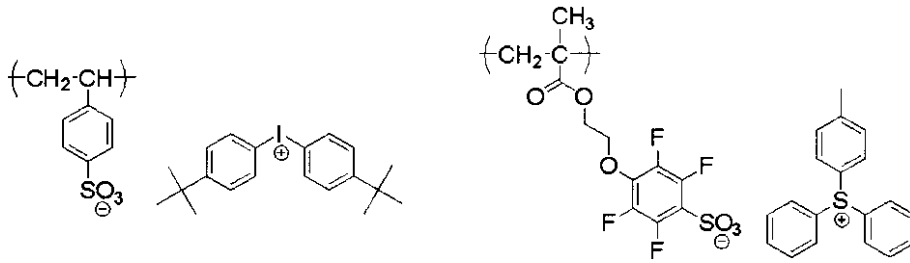
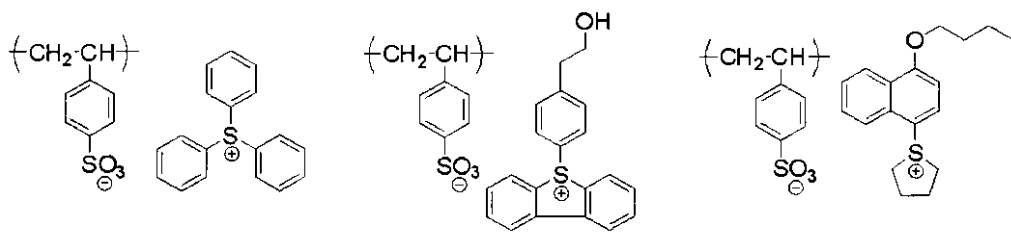
【 0 2 1 4 】

【化 7 8】

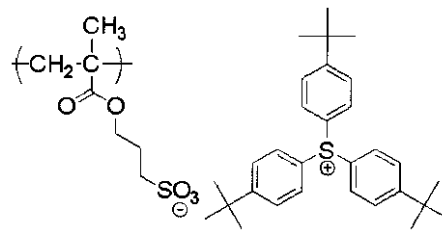
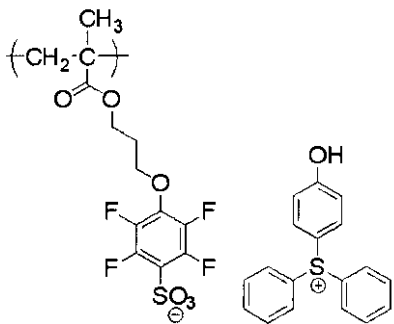


【 0 2 1 5 】

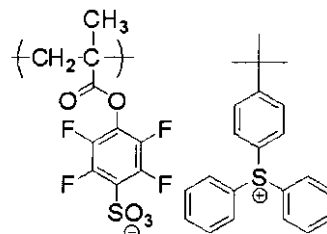
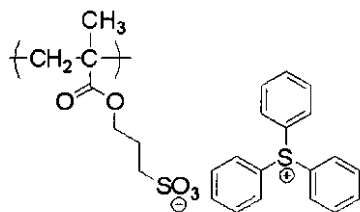
【化 7 9】



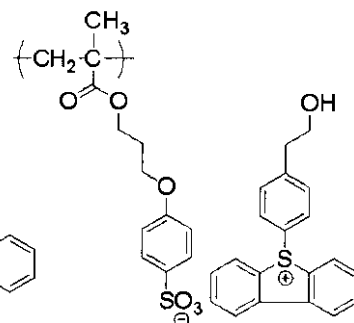
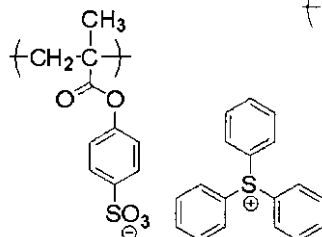
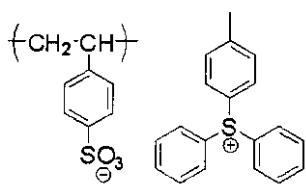
10



20



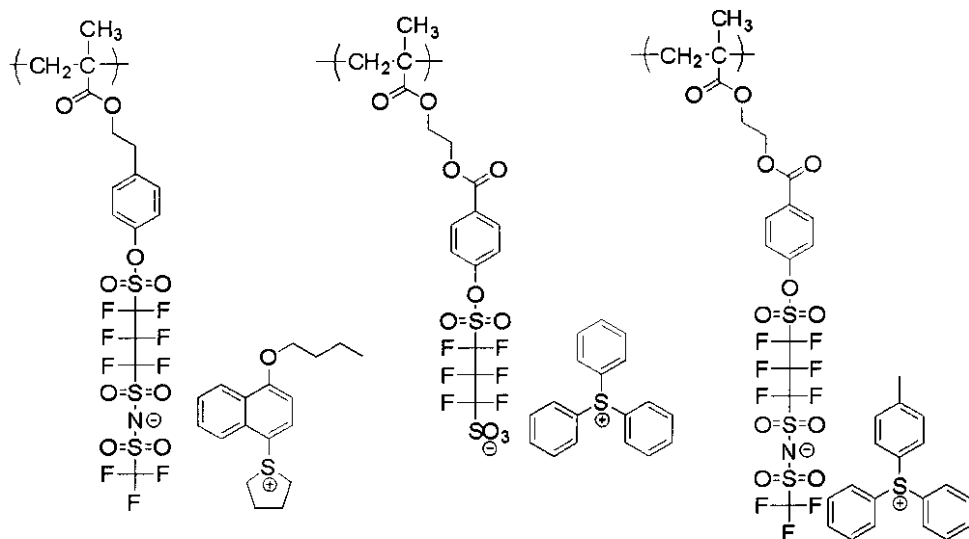
30



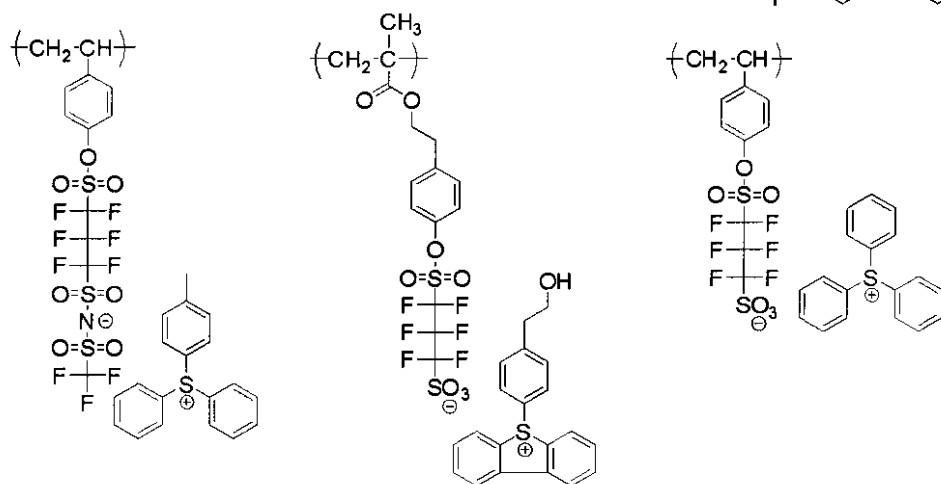
40

【 0 2 1 6 】

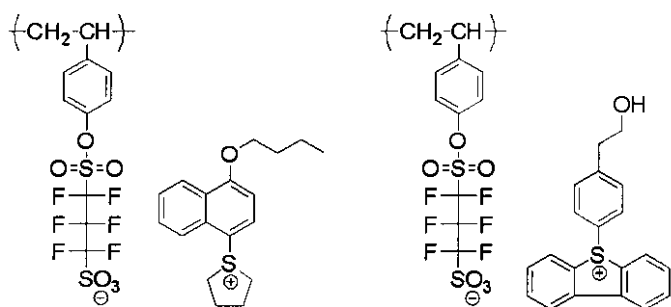
【化 8 0】



10



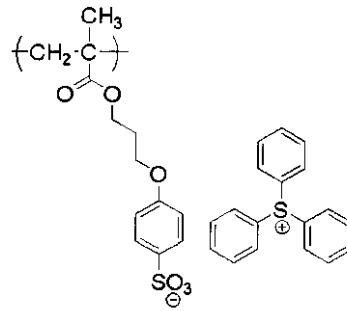
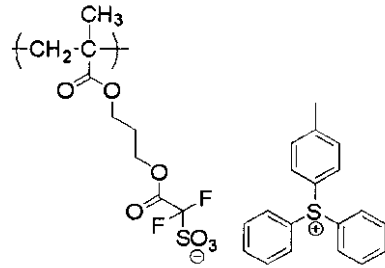
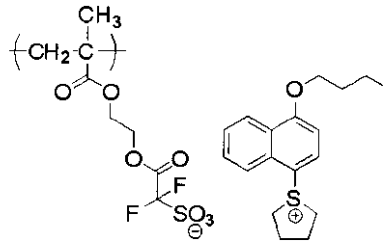
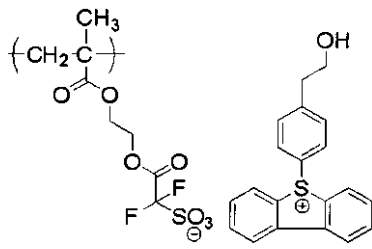
20



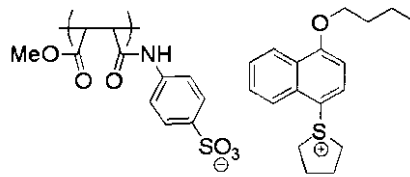
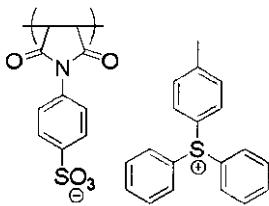
30

【 0 2 1 7】

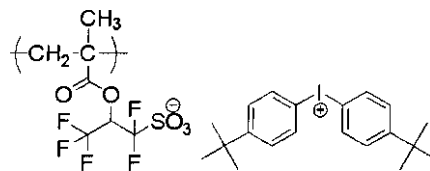
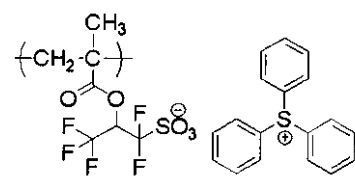
【化 8 1】



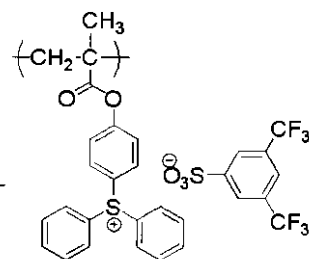
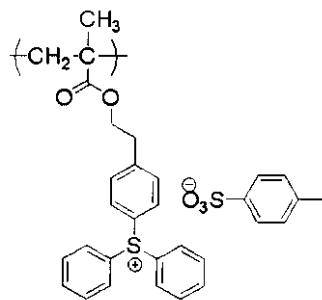
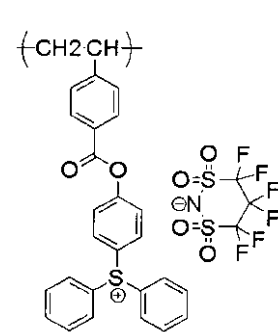
10



20

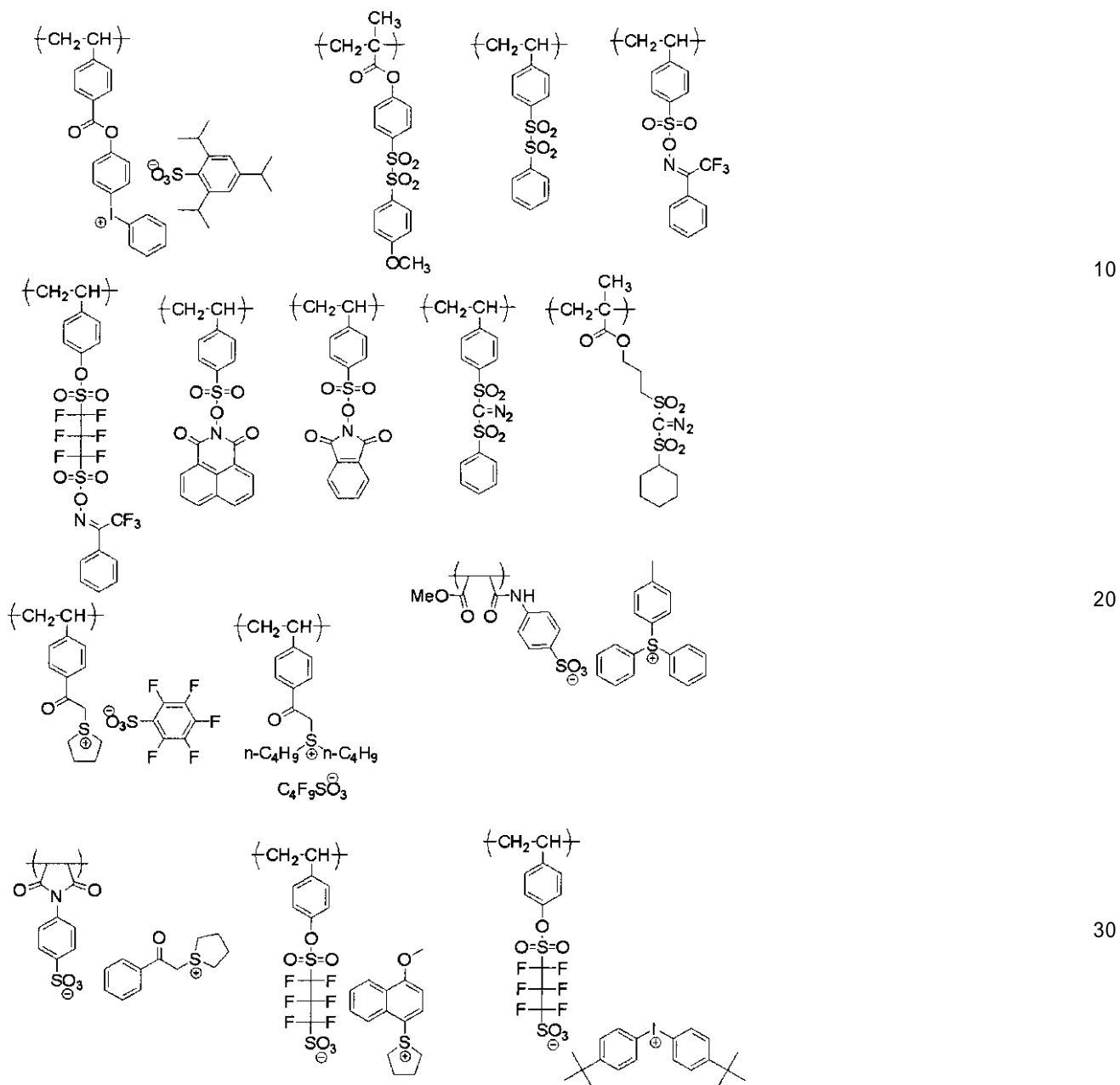


30



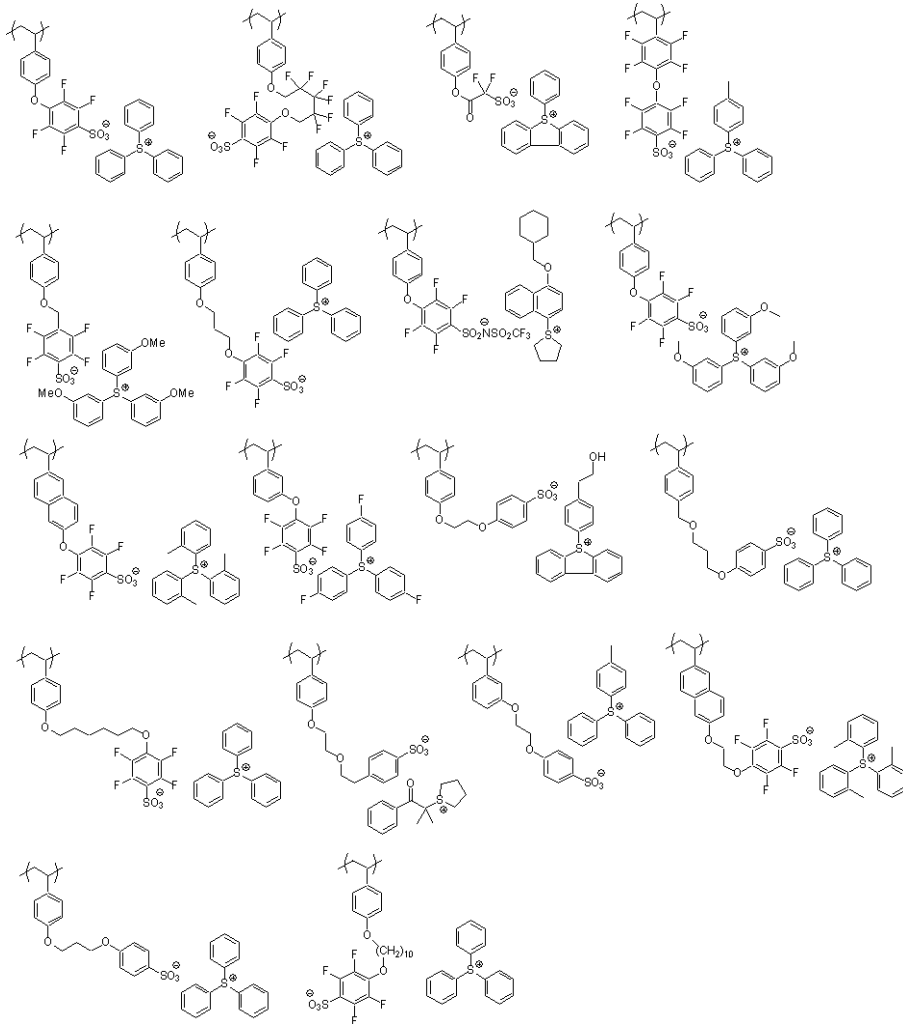
【 0 2 1 8 】

【化 8 2】



【 0 2 1 9 】

【化 8 3】

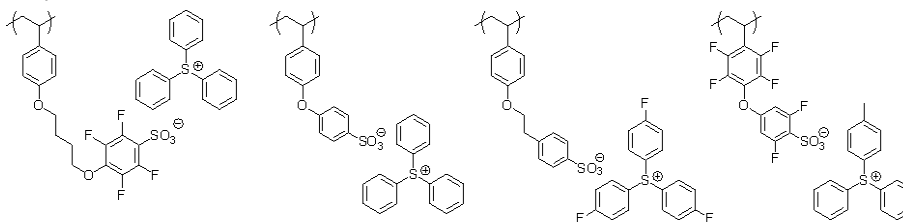


10

20

【 0 2 2 0】

【化 8 4】



30

【 0 2 2 1】

樹脂 (A) における一般式 (5) で表される繰り返し単位の含有量は、樹脂 (A) の全繰り返し単位に対して、1 ~ 40 モル% の範囲が好ましく、2 ~ 30 モル% の範囲がより好ましく、5 ~ 25 モル% の範囲が特に好ましい。

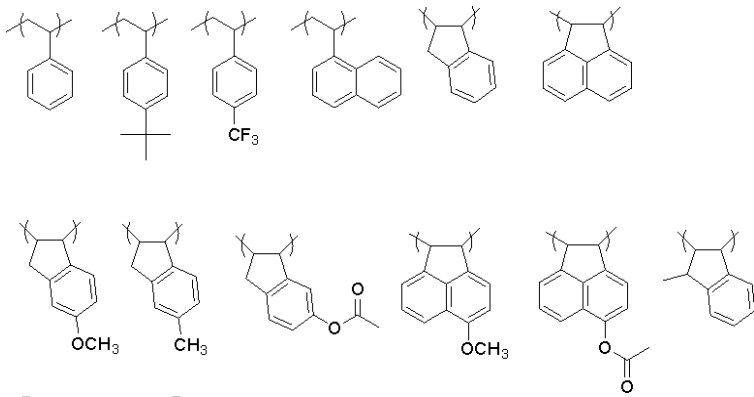
40

【 0 2 2 2】

また、樹脂 (A) は、T_g の向上やドライエッチング耐性の向上、先述のアウトオブバンド光の内部フィルター等の効果を鑑み、下記のモノマー成分を含んでも良い。

【 0 2 2 3】

【化 8 5】



10

【 0 2 2 4】

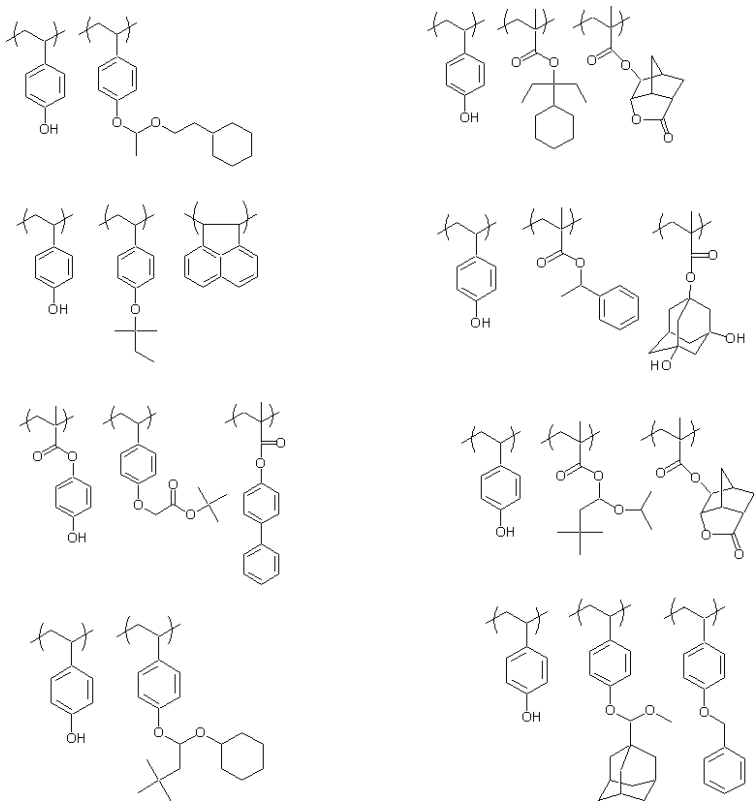
本発明の組成物に用いられる樹脂（A）において、各繰り返し構造単位の含有モル比は、レジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【 0 2 2 5】

樹脂（A）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。

【 0 2 2 6】

【化 8 6】



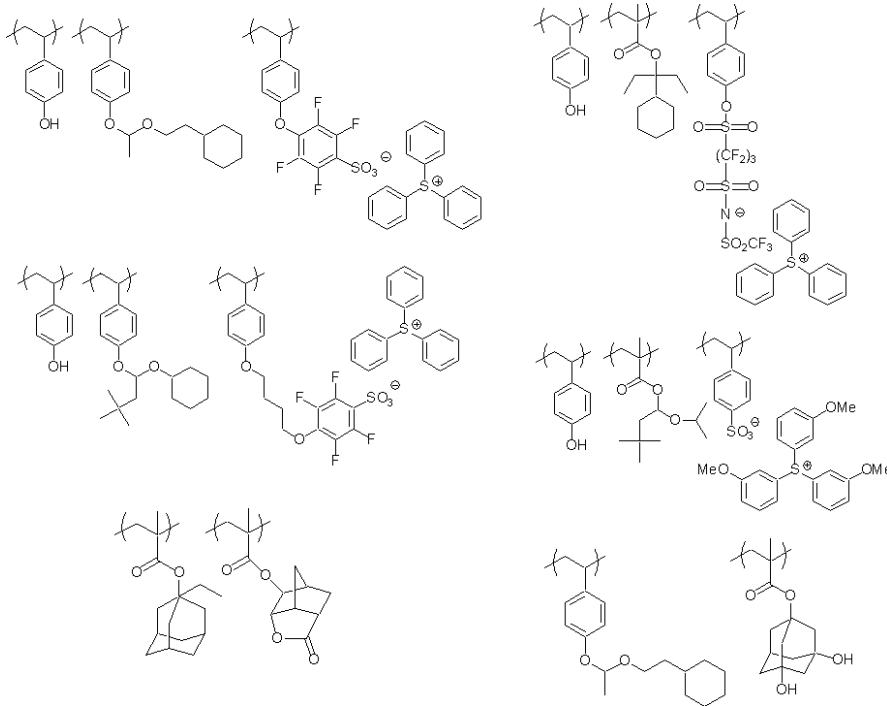
20

30

40

【 0 2 2 7】

【化 8 7】



10

20

【0228】

本発明の樹脂（A）の形態としては、ランダム型、ブロック型、クシ型、スター型のいずれの形態でもよい。

樹脂（A）は、例えば、各構造に対応する不飽和モノマーのラジカル、カチオン、又はアニオン重合により合成することができる。また各構造の前駆体に相当する不飽和モノマーを用いて重合した後に、高分子反応を行うことにより目的とする樹脂を得ることも可能である。

例えば、一般的合成方法としては、不飽和モノマー及び重合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、加熱溶剤に不飽和モノマーと重合開始剤の溶液を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。

30

【0229】

重合に使用される溶媒としては、例えば、後述の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する際に使用することができる溶剤等を挙げることができ、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。

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。必要に応じて連鎖移動剤（例えば、アルキルメルカプタンなど）の存在下で重合を行ってもよい。

40

【0230】

反応の濃度は5～70質量%であり、好ましくは10～50質量%である。反応温度は、通常10～150℃であり、好ましくは30～120℃、更に好ましくは40～100℃である。

反応時間は、通常1～48時間であり、好ましくは1～24時間、更に好ましくは1～12時間である。

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

50

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。例えば、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。

【0231】

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）又は水を含む溶媒が好ましい。

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、更に好ましくは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。

【0232】

なお、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。

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10～150であり、好ましくは30～120、更に好ましくは60～100である。

【0233】

本発明に係わる樹脂（A）の分子量は、特に制限されないが、重量平均分子量が1000～100000の範囲であることが好ましく、1500～60000の範囲であることがより好ましく、2000～30000の範囲であることが特に好ましい。重量平均分子量を1000～100000の範囲とすることにより、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。ここで、樹脂の重量平均分子量は、GPC（キャリア：THFあ

10

20

30

40

50

るいはN-メチル-2-ピロリドン(NMP))によって測定したポリスチレン換算分子量を示す。

【0234】

また分散度(Mw/Mn)は、好ましくは1.00~5.00、より好ましくは1.00~3.50であり、更に好ましくは、1.00~2.50である。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。

【0235】

本明細書において、樹脂の重量平均分子量(Mw)及び分散度は、例えば、HLC-8120(東ソー(株)製)を用い、カラムとしてTSK gel Multipore HXL-M(東ソー(株)製、7.8mmHD×30.0cm)を、溶離液としてTHF(テトラヒドロフラン)又はNMP(N-メチル-2-ピロリドン)を用いることによって求めることができる。

10

【0236】

本発明の樹脂(A)は、1種類単独で、又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。樹脂(A)の含有率は、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分を基準にして、20~99質量%が好ましく、30~99質量%がより好ましく、40~99質量%が更に好ましい。

【0237】

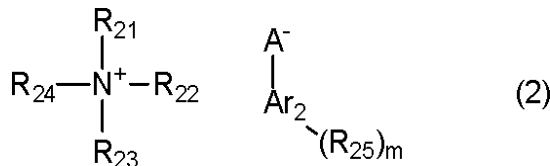
[2]一般式(2)で表されるイオン性化合物

20

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、下記一般式(2)で表されるイオン性化合物を含有する。ただし、下記一般式(2)で表されるイオン性化合物におけるアニオン部は、下記一般式(2)におけるA⁻の位置以外にイオン性基を有さない。

【0238】

【化88】



30

【0239】

R₂₁、R₂₂、R₂₃及びR₂₄は、各々独立に、1級若しくは2級のアルキル基又はアリール基を表す。

A⁻は、COO⁻又はO⁻を表す。

Ar₂は、A⁻及びR₂₅以外の置換基を有さない(m+1)価の芳香環基を表す。ただし、Ar₂はイオン性の基ではない。

R₂₅は、アルキル基、シクロアルキル基、チオアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、カルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基、アルコキシカルボニル基又はアルキルアミノカルボニル基を表す。mが2以上の場合、複数のR₂₅は、同じであっても、異なっても良く、互いに結合して環を形成していてもよい。ただし、R₂₅はイオン性の基ではない。

40

mは、0以上の整数を表す。

【0240】

R₂₁、R₂₂、R₂₃及びR₂₄の1級又は2級のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などの炭素数20以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられ、炭素数1~8の直鎖アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基が特に好ましい。これは、上記一般式(2)で表されるイオン性化合物における、窒素原子周辺の立体障害が小さい程、樹脂(A)中の一般式(1)で表される繰り返し単位中の水酸基との相互作用が強くなり、樹脂(

50

A) 中に一般式(2)で表されるイオン性化合物が均一に存在し、結果としてパターン形状が良化すると考えられるためである。

【0241】

R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 及び R_{24} のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの炭素数6~18のアリール基が挙げられ、より好ましくは炭素数6~10のアリール基が挙げられる。

【0242】

R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 及び R_{24} は、アルキル基であることが好ましい。

【0243】

R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} 又は R_{24} は置換基を有してもよく、置換基としては、水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシルオキシ基、カルボキシ基が挙げられる。

10

【0244】

A^- は、 COO^- であることが好ましい。

【0245】

Ar_2 が表す芳香環基は、ベンゼン環、ナフチル環などの炭素数6~18の芳香環基が挙げられ、炭素数6~10の芳香環基が好ましく、ベンゼン環が特に好ましい。

20

【0246】

R_{25} が表すアルキル基は、置換基を有していてもよく、炭素数1~15の直鎖状又は分岐状のアルキル基であることが好ましく、炭素数1~10のアルキル基であることがより好ましく、炭素数1~6のアルキル基であることが更に好ましい。 R_{25} のアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基及びドデシル基などを挙げることができ、 $R_{111} \sim R_{113}$ のアルキル基は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-ブチル又は *t*-ブチル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

30

【0247】

R_{25} が表すシクロアルキル基は、置換基を有していてもよく、単環型であっても、多環型であってもよく、炭素数3~15のシクロアルキル基であることが好ましく、炭素数3~10のシクロアルキル基であることがより好ましく、炭素数3~6のシクロアルキル基であることが更に好ましい。 R_{25} のシクロアルキル基の具体例としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、デカヒドロナフチル基、シクロデシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、及び、2-ノルボルニル基などを挙げることができる。 R_{25} のシクロアルキル基は、シクロヘキシル基であることが好ましい。

40

【0248】

R_{25} が表すアリール基は、置換基を有していてもよく、炭素数6~15のアリール基であることが好ましく、炭素数6~12のアリール基であることがより好ましく、複数の芳香環が単結合を介して互いに連結された構造(例えば、ビフェニル基、ターフェニル基)も含む。 R_{25} のアリール基の具体例としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ビフェニル基、ターフェニル基等が挙げられる。 R_{25} のアリール基は、フェニル基であることが好ましい。

【0249】

R_{25} が表すハロゲン原子は、塩素原子、臭素原子又はフッ素原子であることが好ましい。

【0250】

50

R_{25} が表すチオアルキル基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はアルキルアミノカルボニル基中のアルキル基は、前述の R_{25} が表すアルキル基と同義であり、また好ましい範囲も同様である。 R_{25} が表すチオアルキル基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はアルキルアミノカルボニル基は、置換基を有していてもよい。

【0251】

R_{25} としてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、チオアルキル基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はアルキルアミノカルボニル基が更に有し得る置換基としては、例えば、ニトロ基、フッ素原子等のハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 15）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ~ 15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 15）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 14）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数 4 ~ 15）アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 7）、アシル基（好ましくは炭素数 2 ~ 12）、及びアルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数 2 ~ 7）などが挙げられる。

10

R_{25} としてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、チオアルキル基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はアルキルアミノカルボニル基が更に有し得る置換基としてのヘテロ環基としては例えば、ピリジル基、ピラジル基、テトラヒドロフランニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロチオフエン基、ピペリジル基、ピペラジル基、フランニル基、ピラニル基、クロマニル基等が挙げられる。

20

【0252】

R_{25} が複数存在する場合、複数の R_{25} は互いに結合して環を形成していてもよく、形成される環としては、テトラヒドロフラン環が挙げられる。

【0253】

R_{25} は、メチル基、エチル基、*n*-ブチル、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ピラニル基、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、メトキシ基、エトキシ基、プロトキシ基、チオメチル基、ニトロ基、メトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、イソプロピルアミノカルボニル基又はメチルカルボニルアミノ基であることが好ましく、シクロヘキシル基、フッ素原子又はメトキシ基であることがより好ましい。

【0254】

m は 0 ~ 3 の整数であることが好ましく、0 ~ 2 の整数であることがより好ましく、0 又は 1 が更に好ましい。

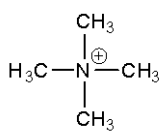
30

【0255】

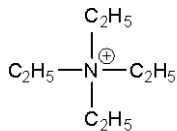
一般式(2)で表されるイオン性化合物中のカチオン部分の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0256】

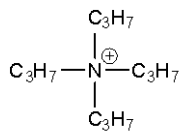
【化 8 9】



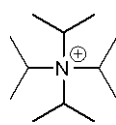
(B1-1)



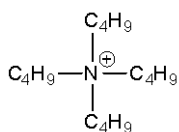
(B1-2)



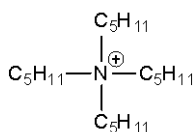
(B1-3)



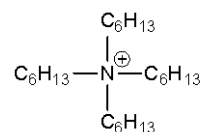
(B1-4)



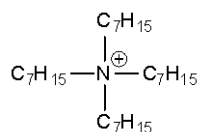
(B1-5)



(B1-6)

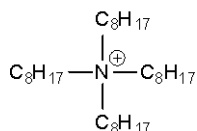


(B1-7)

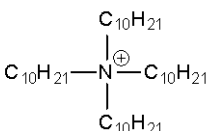


(B1-8)

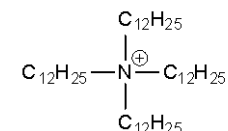
10



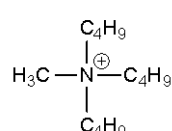
(B1-9)



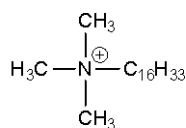
(B1-10)



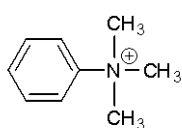
(B1-11)



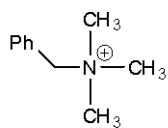
(B1-12)



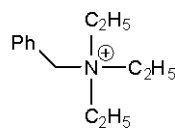
(B1-13)



(B1-14)

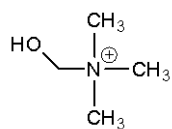


(B1-15)

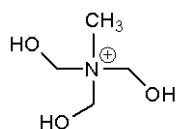


(B1-16)

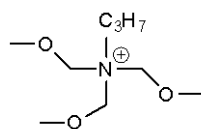
20



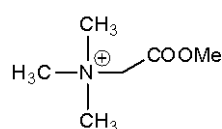
(B1-17)



(B1-18)



(B1-19)



(B1-20)

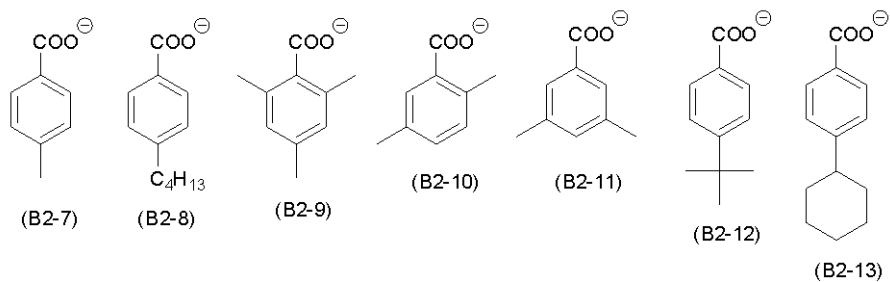
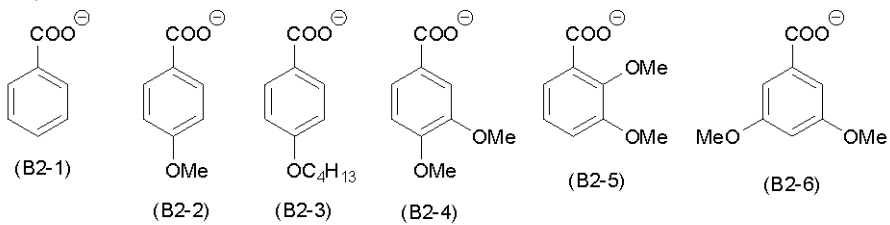
【 0 2 5 7 】

一般式(2)で表されるイオン性化合物中のアニオン部分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。

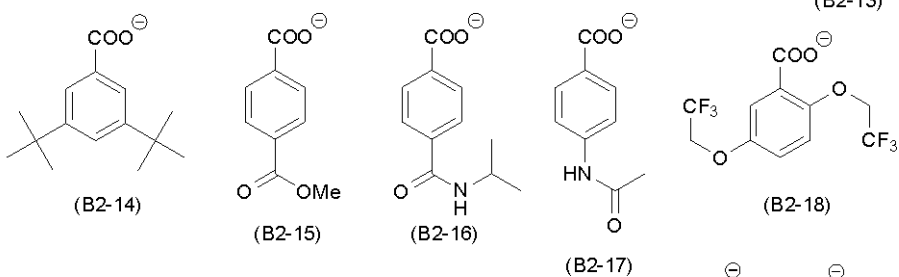
30

【 0 2 5 8 】

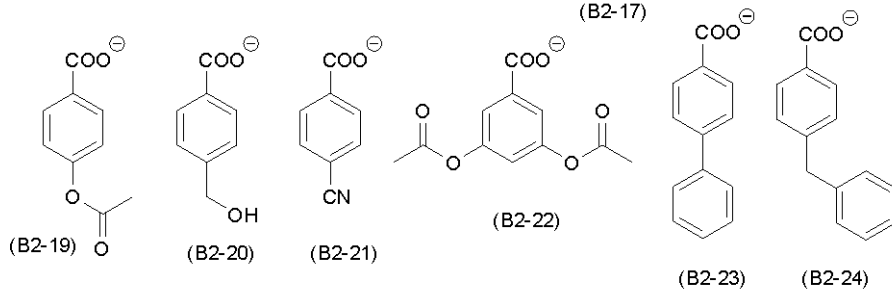
【化 9 0】



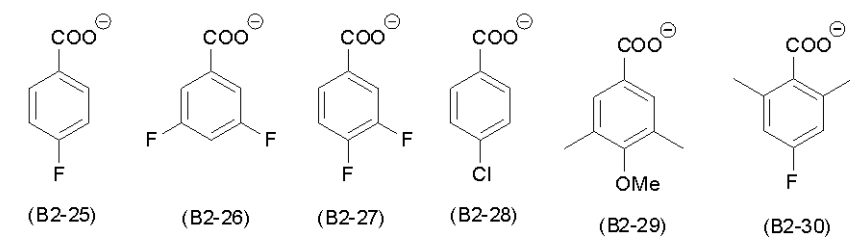
10



20

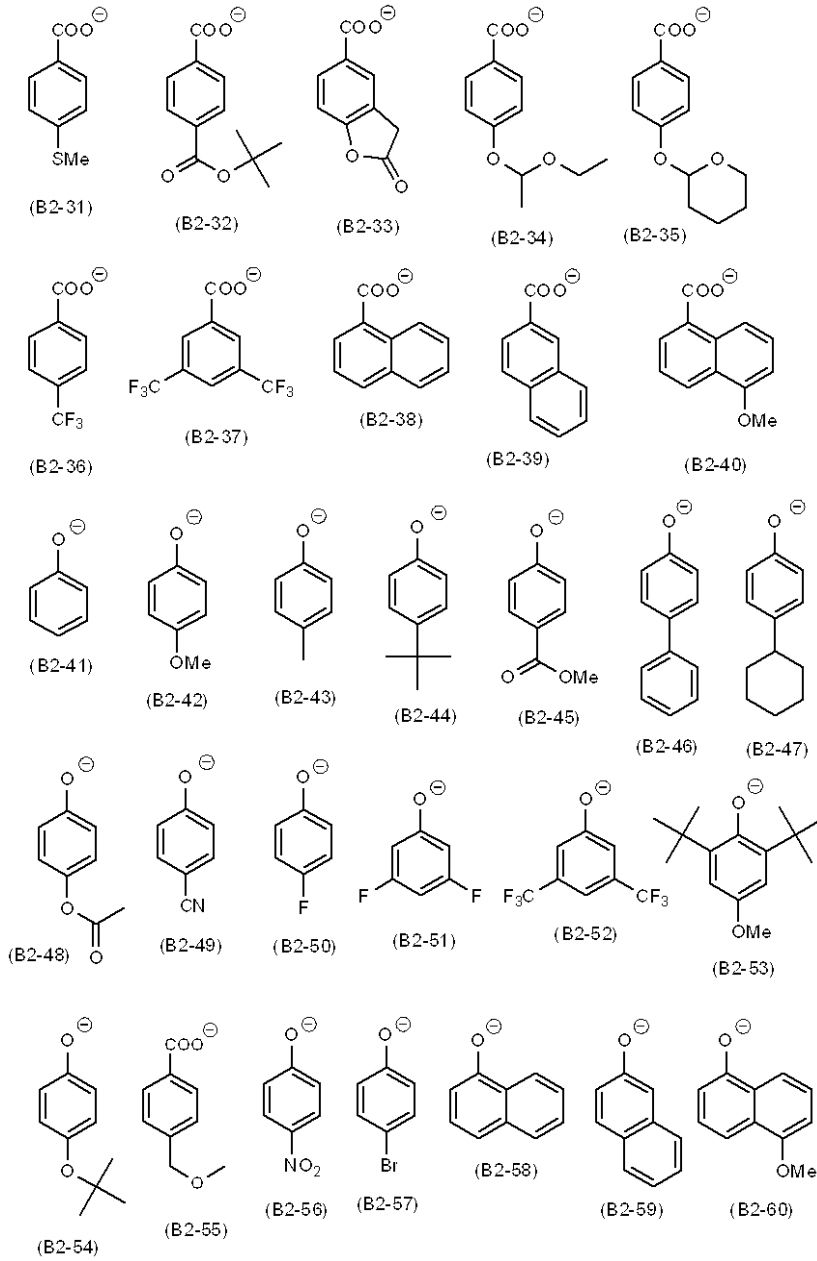


30



【 0 2 5 9 】

【化 9 1】



10

20

30

【 0 2 6 0 】

以下表 1 に一般式 (2) で表されるイオン性化合物の具体例を示す。

【 0 2 6 1 】

【表 1】

塩基性化合物	カチオン構造	アニオン構造	塩基性化合物	カチオン構造	アニオン構造	塩基性化合物	カチオン構造	アニオン構造
B-01	B1-1	B2-1	B-31	B1-5	B2-42	B-61	B1-13	B2-37
B-02	B1-1	B2-2	B-32	B1-5	B2-51	B-62	B1-13	B2-50
B-03	B1-1	B2-9	B-33	B1-5	B2-59	B-63	B1-14	B2-17
B-04	B1-1	B2-13	B-34	B1-6	B2-7	B-64	B1-14	B2-23
B-05	B1-1	B2-15	B-35	B1-6	B2-36	B-65	B1-14	B2-35
B-06	B1-1	B2-19	B-36	B1-7	B2-1	B-66	B1-14	B2-50
B-07	B1-1	B2-25	B-37	B1-7	B2-11	B-67	B1-15	B2-1
B-08	B1-1	B2-41	B-38	B1-7	B2-28	B-68	B1-15	B2-2
B-09	B1-1	B2-51	B-39	B1-7	B2-32	B-69	B1-15	B2-25
B-10	B1-1	B2-58	B-40	B1-7	B2-43	B-70	B1-15	B2-41
B-11	B1-2	B2-4	B-41	B1-8	B2-8	B-71	B1-16	B2-19
B-12	B1-2	B2-14	B-42	B1-8	B2-44	B-72	B1-16	B2-38
B-13	B1-2	B2-38	B-43	B1-9	B2-1	B-73	B1-16	B2-45
B-14	B1-2	B2-45	B-44	B1-9	B2-16	B-74	B1-16	B2-53
B-15	B1-2	B2-55	B-45	B1-9	B2-41	B-75	B1-17	B2-1
B-16	B1-3	B2-3	B-46	B1-9	B2-47	B-76	B1-17	B2-12
B-17	B1-3	B2-10	B-47	B1-10	B2-2	B-77	B1-17	B2-17
B-18	B1-3	B2-33	B-48	B1-10	B2-12	B-78	B1-17	B2-41
B-19	B1-3	B2-49	B-49	B1-10	B2-31	B-79	B1-17	B2-50
B-20	B1-3	B2-54	B-50	B1-10	B2-42	B-80	B1-18	B2-18
B-21	B1-4	B2-5	B-51	B1-10	B2-56	B-81	B1-18	B2-24
B-22	B1-4	B2-22	B-52	B1-11	B2-1	B-82	B1-18	B2-37
B-23	B1-4	B2-48	B-53	B1-11	B2-21	B-83	B1-18	B2-53
B-24	B1-5	B2-1	B-54	B1-11	B2-27	B-84	B1-19	B2-1
B-25	B1-5	B2-13	B-55	B1-11	B2-52	B-85	B1-19	B2-24
B-26	B1-5	B2-20	B-56	B1-12	B2-1	B-86	B1-19	B2-41
B-27	B1-5	B2-26	B-57	B1-12	B2-17	B-87	B1-19	B2-57
B-28	B1-5	B2-34	B-58	B1-12	B2-23	B-88	B1-20	B2-1
B-29	B1-5	B2-39	B-59	B1-12	B2-37	B-89	B1-20	B2-41
B-30	B1-5	B2-41	B-60	B1-13	B2-17	B-90	B1-20	B2-60

10

20

【0262】

一般式(2)で表されるイオン性化合物は、1種類単独で、又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。一般式(2)で表されるイオン性化合物の含有率は、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分を基準にして、0.001~10質量%であることが好ましく、0.01~5質量%であることが特に好ましい。

[3](B)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

30

本発明の組成物は、通常活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、「酸発生剤」ともいう)を含有することが好ましい。

酸発生剤としては、公知のものであれば特に限定されないが、活性光線又は放射線の照射により、有機酸、例えば、スルホン酸、ビス(アルキルスルホニル)イミド、又はトリス(アルキルスルホニル)メチドの少なくともいずれかを発生する化合物が好ましい。

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(B)は、低分子化合物の形態であっても良く、重合体の一部に組み込まれた形態であっても良い。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態を併用しても良い。

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(B)が、低分子化合物の形態である場合、分子量が3000以下であることが好ましく、2000以下であることがより好ましく、1000以下であることが更に好ましい。

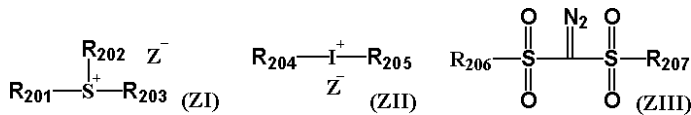
40

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(B)が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、前述した樹脂(A)の一部に組み込まれ、前記樹脂(A)を構成しても良く、あるいは、樹脂(A)とは異なる樹脂に組み込まれても良い。

より好ましくは下記一般式(ZI)、(ZII)、(ZIII)で表される化合物を挙げることができる。

【0263】

【化 9 2】



【0264】

上記一般式 (Z I) において、

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

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

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

Z^- は、非求核性アニオン (求核反応を起こす能力が著しく低いアニオン) を表す。

【0265】

非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン (脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなど)、カルボン酸アニオン (脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなど)、スルホニルイミドアニオン、ビス (アルキルスルホニル) イミドアニオン、トリス (アルキルスルホニル) メチドアニオン等を挙げられる。

【0266】

脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 30 の直鎖又は分岐のアルキル基及び炭素数 3 ~ 30 のシクロアルキル基が挙げられる。

【0267】

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

【0268】

上記で挙げたアルキル基、シクロアルキル基及びアリアル基は、置換基を有していてもよい。この具体例としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 15)、シクロアルキル基 (好ましくは炭素数 3 ~ 15)、アリアル基 (好ましくは炭素数 6 ~ 14)、アルコキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 7)、アシル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 12)、アルコキシカルボニルオキシ基 (好ましくは炭素数 2 ~ 7)、アルキルチオ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 15)、アルキルスルホニル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 15)、アルキルイミノスルホニル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 15)、アリアルオキシスルホニル基 (好ましくは炭素数 6 ~ 20)、アルキルアリアルオキシスルホニル基 (好ましくは炭素数 7 ~ 20)、シクロアルキルアリアルオキシスルホニル基 (好ましくは炭素数 10 ~ 20)、アルキルオキシアルキルオキシ基 (好ましくは炭素数 5 ~ 20)、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキシ基 (好ましくは炭素数 8 ~ 20) 等を挙げることができる。各基が有するアリアル基及び環構造については、置換基として更にアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 15) を挙げることができる。

【0269】

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

【0270】

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

10

20

30

40

50

【0271】

ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチドアニオンにおけるアルキル基は、炭素数1~5のアルキル基が好ましい。これらのアルキル基の置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、シクロアルキルアリーロキシスルホニル基等を挙げることができ、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

また、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオンにおけるアルキル基は、互いに結合して環構造を形成してもよい。これにより、酸強度が増加する。

【0272】

その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐(例えば、 PF_6^-)、弗素化硼素(例えば、 BF_4^-)、弗素化アンチモン(例えば、 SbF_6^-)等を挙げることができる。

【0273】

非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくとも1位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス(アルキルスルホニル)メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくはパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン(更に好ましくは炭素数4~8)、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3,5-ビス(トリフロロメチル)ベンゼンスルホン酸アニオンである。

【0274】

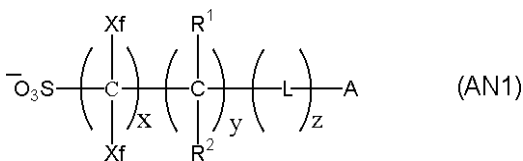
酸強度の観点からは、発生酸の pK_a が-1以下であることが、感度向上のために好ましい。

【0275】

また、非求核性アニオンとしては、以下の一般式(AN1)で表されるアニオンも好ましい態様として挙げられる。

【0276】

【化93】



【0277】

式中、

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

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

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

Aは、環状の有機基を表す。

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

【0278】

一般式(AN1)について、更に詳細に説明する。

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

Xfとして好ましくは、フッ素原子又は炭素数1~4のパーフルオロアルキル基である

10

20

30

40

50

。X f の具体的としては、フッ素原子、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 CH_2CF_3 、 $CH_2CH_2CF_3$ 、 $CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2C_4F_9$ 、 $CH_2CH_2C_4F_9$ が挙げられ、中でもフッ素原子、 CF_3 が好ましい。特に、双方のX f がフッ素原子であることが好ましい。

【0279】

R^1 、 R^2 のアルキル基は、置換基（好ましくはフッ素原子）を有していてもよく、炭素数1～4のものが好ましい。更に好ましくは炭素数1～4のパーフルオロアルキル基である。 R^1 、 R^2 の置換基を有するアルキル基の具体例としては、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 、 C_8F_{17} 、 CH_2CF_3 、 $CH_2CH_2CF_3$ 、 $CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2C_4F_9$ 、 $CH_2CH_2C_4F_9$ が挙げられ、中でも CF_3 が好ましい。

10

R^1 、 R^2 としては、好ましくはフッ素原子又は CF_3 である。

【0280】

x は1～10が好ましく、1～5がより好ましい。

y は0～4が好ましく、0がより好ましい。

z は0～5が好ましく、0～3がより好ましい。

L の2価の連結基としては特に限定されず、 $COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 SO_2- 、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基又はこれらの複数が連結した連結基などを挙げることができ、総炭素数12以下の連結基が好ましい。このなかでも $COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ が好ましく、 $COO-$ 、 $-OCO-$ がより好ましい。

20

【0281】

A の環状の有機基としては、環状構造を有するものであれば特に限定されず、脂環基、アリール基、複素環基（芳香族性を有するものだけでなく、芳香族性を有さないものも含む）等が挙げられる。

脂環基としては、単環でも多環でもよく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基等の炭素数7以上のかさ高い構造を有する脂環基が、露光後加熱工程での膜中拡散性を抑制でき、MEEF向上の観点から好ましい。

30

アリール基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナンスレン環、アントラセン環が挙げられる。

複素環基としては、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、ピリジン環由来のものが挙げられる。中でもフラン環、チオフェン環、ピリジン環由来のものが好ましい。

【0282】

また、環状の有機基としては、ラクトン構造も挙げることができ、具体例としては、前述の樹脂(A)が有していてもよい一般式(LC1-1)～(LC1-17)で表されるラクトン構造を挙げることができる。

40

【0283】

上記環状の有機基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、アルキル基（直鎖、分岐、環状のいずれであっても良く、炭素数1～12が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれであっても良く、炭素数3～20が好ましい）、アリール基（炭素数6～14が好ましい）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、スルホン酸エステル基等が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であっても良い。

50

【0284】

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} の有機基としては、アリール基、アルキル基、シクロアルキル基などが挙げられる。

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} のうち、少なくとも1つがアリール基であることが好ましく、三つ全てがアリール基であることがより好ましい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの他に、インドール残基、ピロール残基などのヘテロアリール基も可能である。 $R_{201} \sim R_{203}$ 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、炭素数3~10のシクロアルキ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*-ブチル基等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、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等を挙げることができる。これらの基は更に置換基を有していてもよい。その置換基としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1~15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3~15）、アリール基（好ましくは炭素数6~14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2~7）、アシル基（好ましくは炭素数2~12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2~7）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

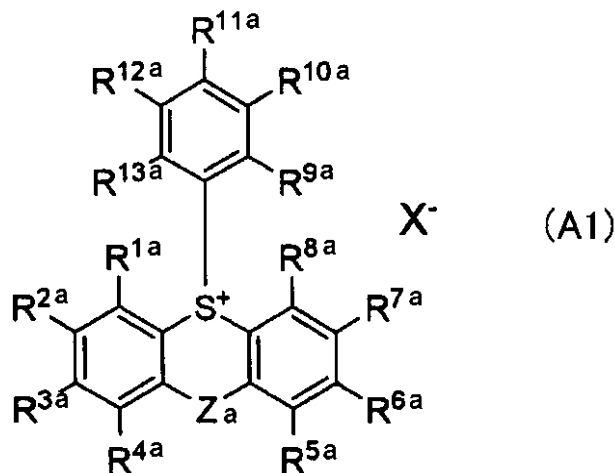
【0285】

また、 $R_{201} \sim R_{203}$ のうち2つが結合して環構造を形成する場合、以下の一般式 (A1) で表される構造であることが好ましい。

20

【0286】

【化94】



30

【0287】

一般式 (A1) 中、

$R^{1a} \sim R^{13a}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

40

$R^{1a} \sim R^{13a}$ のうち、1~3つが水素原子でないことが好ましく、 $R^{9a} \sim R^{13a}$ のいずれか1つが水素原子でないことがより好ましい。

$Z a$ は、単結合又は2価の連結基である。

X^- は、一般式 (Z I) における Z^- と同義である。

【0288】

$R^{1a} \sim R^{13a}$ が水素原子でない場合の具体例としては、ハロゲン原子、直鎖、分岐、環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アンモニオ基、ア

50

シルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリーロキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基(-B(OH)₂)、ホスファト基(-OPO(OH)₂)、スルファト基(-OSO₃H)、その他の公知の置換基が例として挙げられる。

R^{1a} ~ R^{13a} が水素原子でない場合としては、水酸基で置換された直鎖、分岐、環状のアルキル基であることが好ましい。

【0289】

Z_aの2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基、スルホニルアミド基、エーテル結合、チオエーテル結合、アミノ基、ジスルフィド基、-(CH₂)_n-CO-、-(CH₂)_n-SO₂-、-CH=CH-、アミノカルボニルアミノ基、アミノスルホニルアミノ基等が挙げられる(nは1~3の整数)。

【0290】

なお、R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃のうち、少なくとも1つがアリール基でない場合の好ましい構造としては、特開2004-233661号公報の段落0046~0048、特開2003-35948号公報の段落0040~0046、米国特許出願公開第2003/0224288A1号明細書に式(I-1)~(I-70)として例示されている化合物、米国特許出願公開第2003/0077540A1号明細書に式(IA-1)~(IA-54)、式(IB-1)~(IB-24)として例示されている化合物等のカチオン構造を挙げることができる。

【0291】

一般式(ZII)、(ZIII)中、

R₂₀₄ ~ R₂₀₇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。

【0292】

R₂₀₄ ~ R₂₀₇のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基としては、前述の化合物(ZI)におけるR₂₀₁ ~ R₂₀₃のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基として説明したアリール基と同様である。

R₂₀₄ ~ R₂₀₇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。この置換基としても、前述の化合物(ZI)におけるR₂₀₁ ~ R₂₀₃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ものが挙げられる。

【0293】

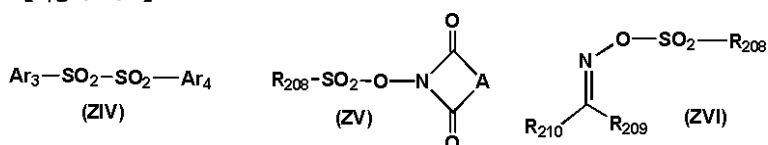
Z⁻は、非求核性アニオンを表し、一般式(ZI)に於けるZ⁻の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

【0294】

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

【0295】

【化95】



【0296】

一般式(ZIV) ~ (ZVI)中、

10

20

30

40

50

Ar_3 及び Ar_4 は、各々独立に、アリール基を表す。

R_{208} 、 R_{209} 及び R_{210} は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

A は、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

Ar_3 、 Ar_4 、 R_{208} 、 R_{209} 及び R_{210} のアリール基の具体例としては、上記一般式 (Z I) における R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としてのアリール基の具体例と同様のものを挙げるができる。

R_{208} 、 R_{209} 及び R_{210} のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例としては、それぞれ、上記一般式 (Z I) における R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としてのアルキル基及びシクロアルキル基の具体例と同様のものを挙げるができる。

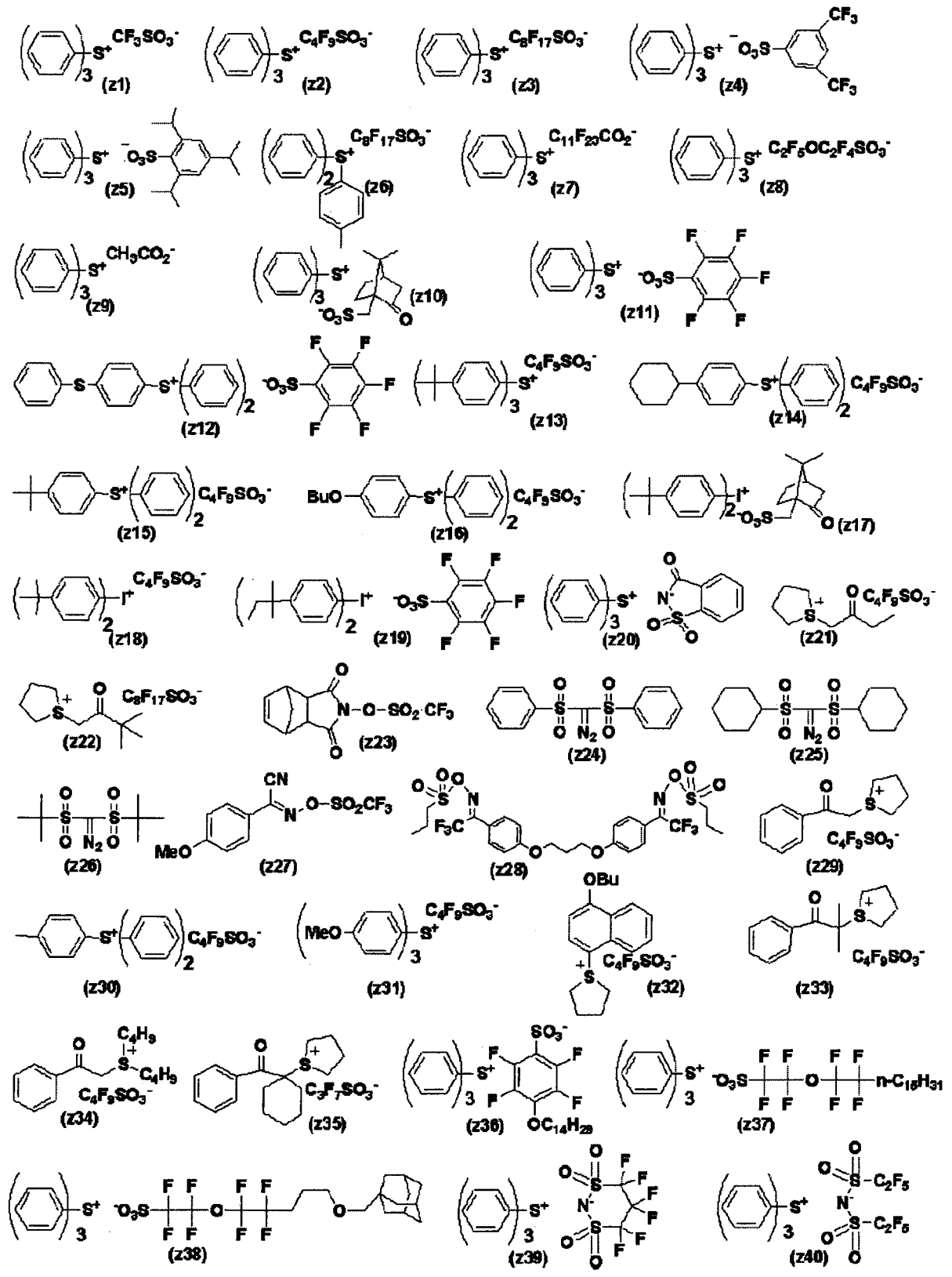
A のアルキレン基としては、炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基 (例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基など) を、A のアルケニレン基としては、炭素数 2 ~ 12 のアルケニレン基 (例えば、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基など) を、A のアリーレン基としては、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基 (例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基など) を、それぞれ挙げるができる。

【0297】

酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

【0298】

【化 9 6】



10

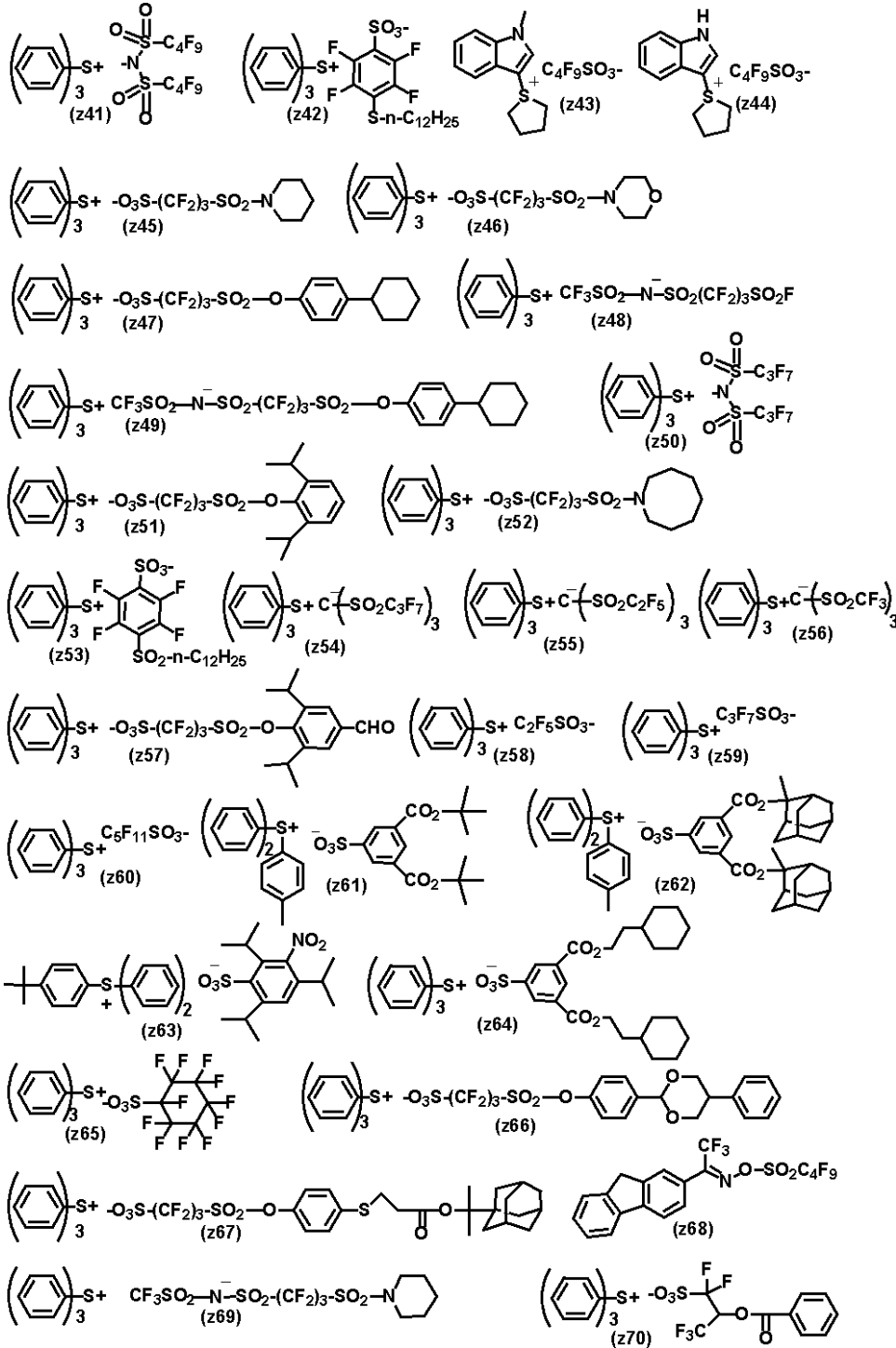
20

30

40

【 0 2 9 9 】

【化 9 7】



10

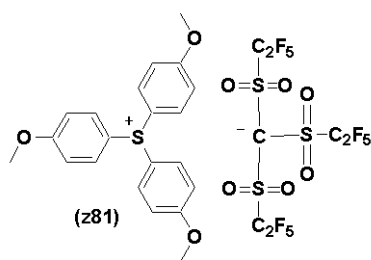
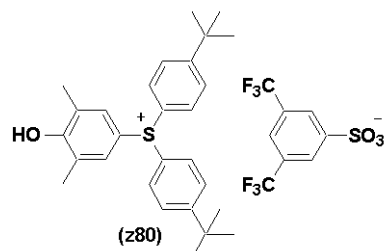
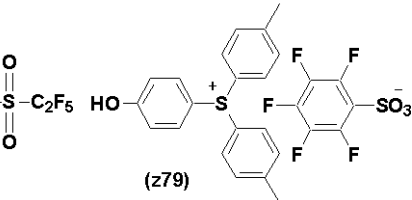
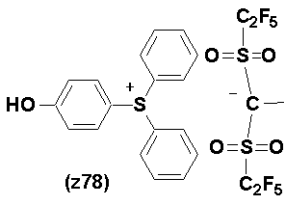
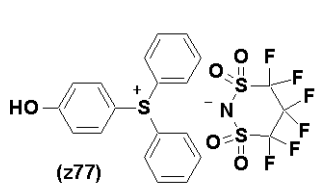
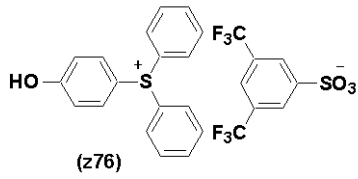
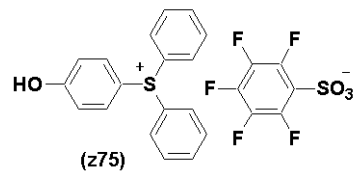
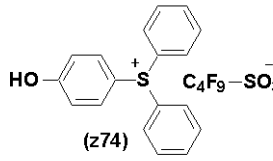
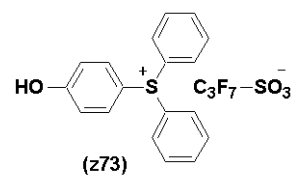
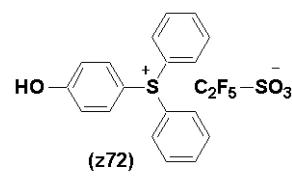
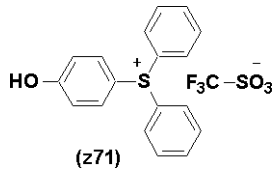
20

30

【 0 3 0 0 】

40

【化 9 8】

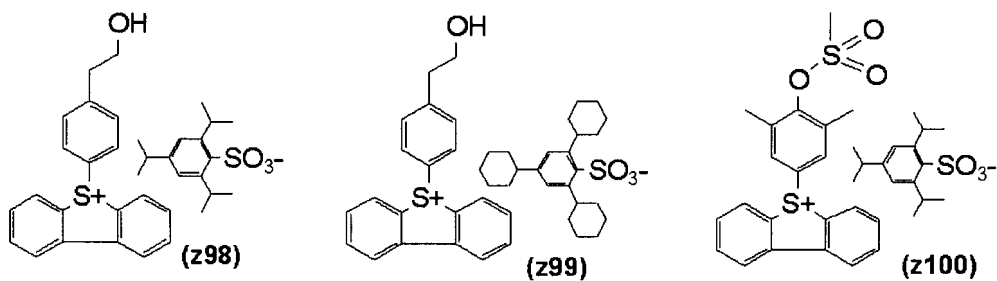
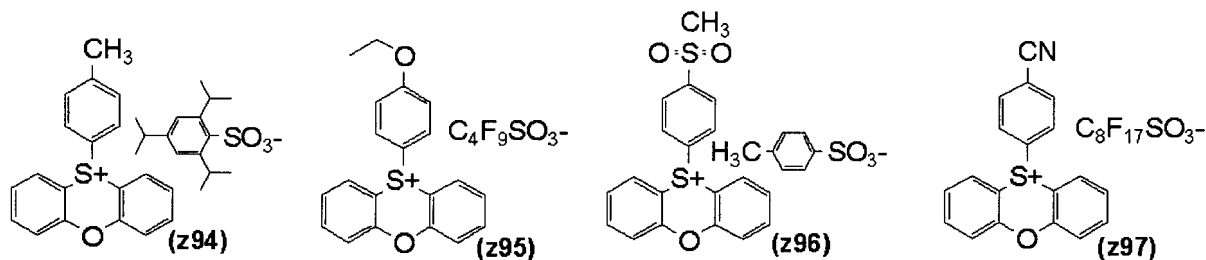
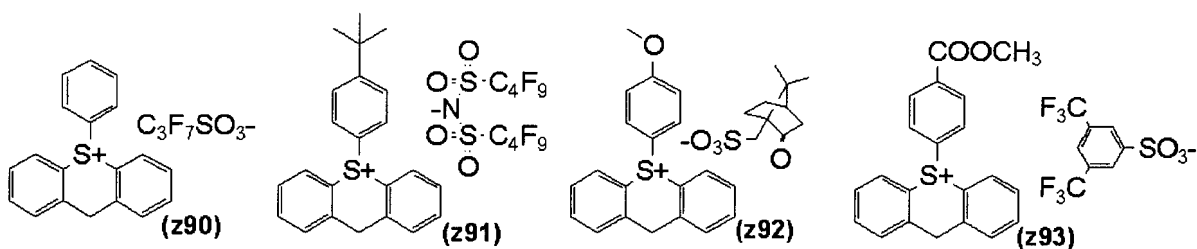
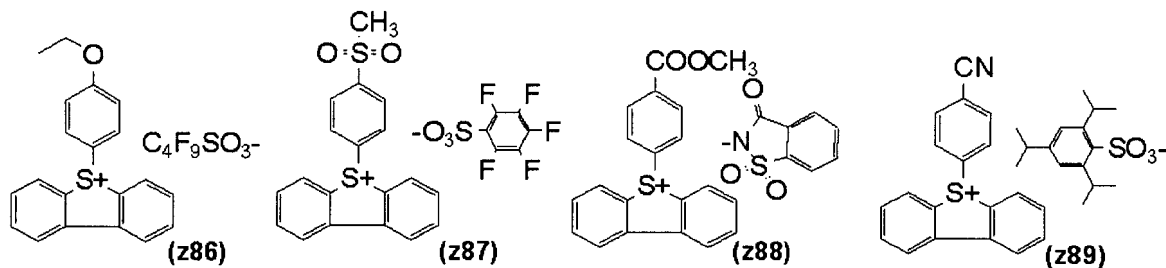
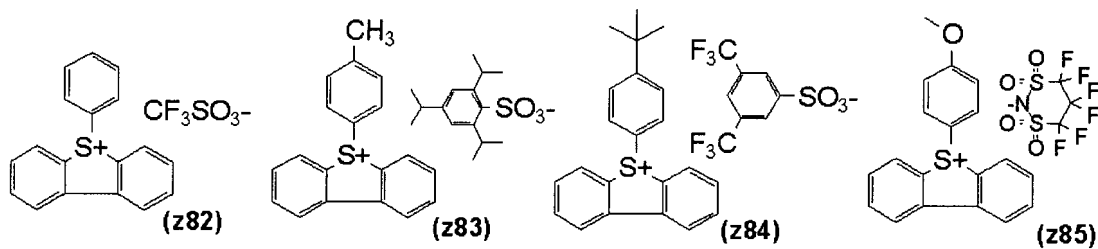


【 0 3 0 1】

10

20

【化 9 9】



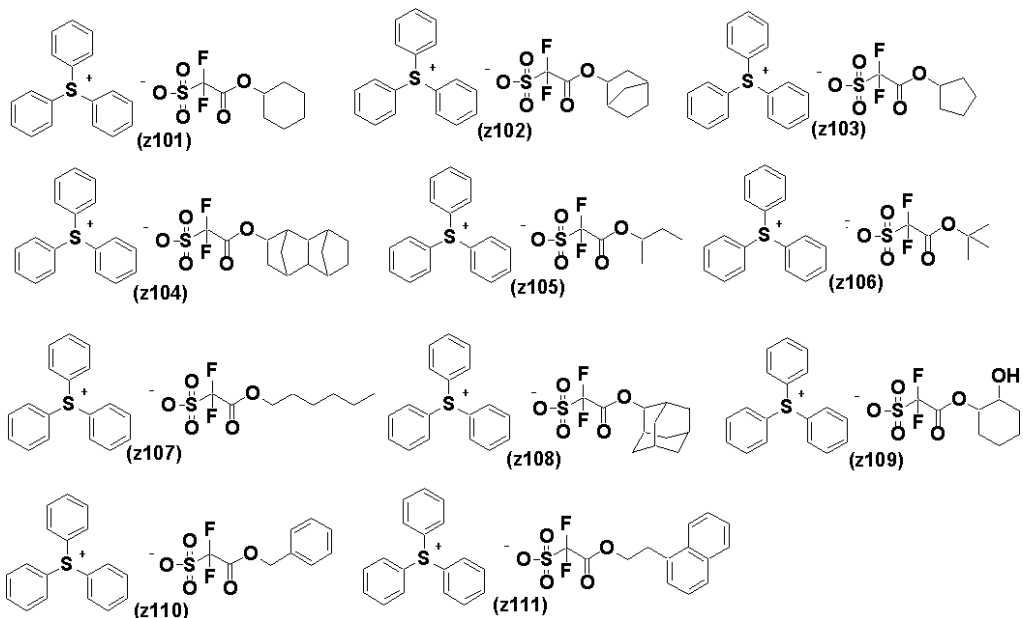
【 0 3 0 2 】

10

20

30

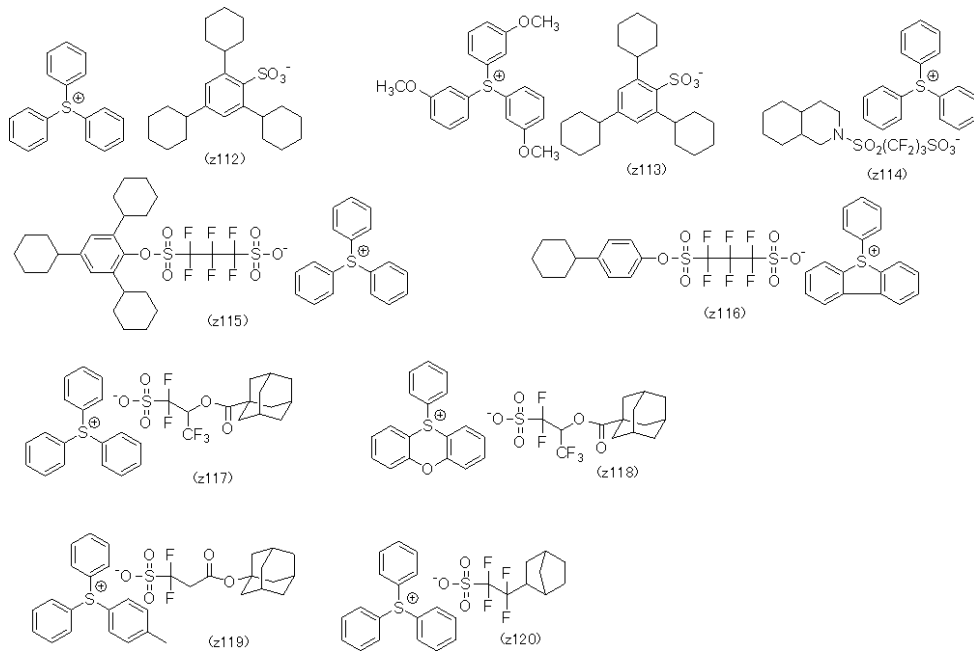
【化 1 0 0】



10

【 0 3 0 3】

【化 1 0 1】

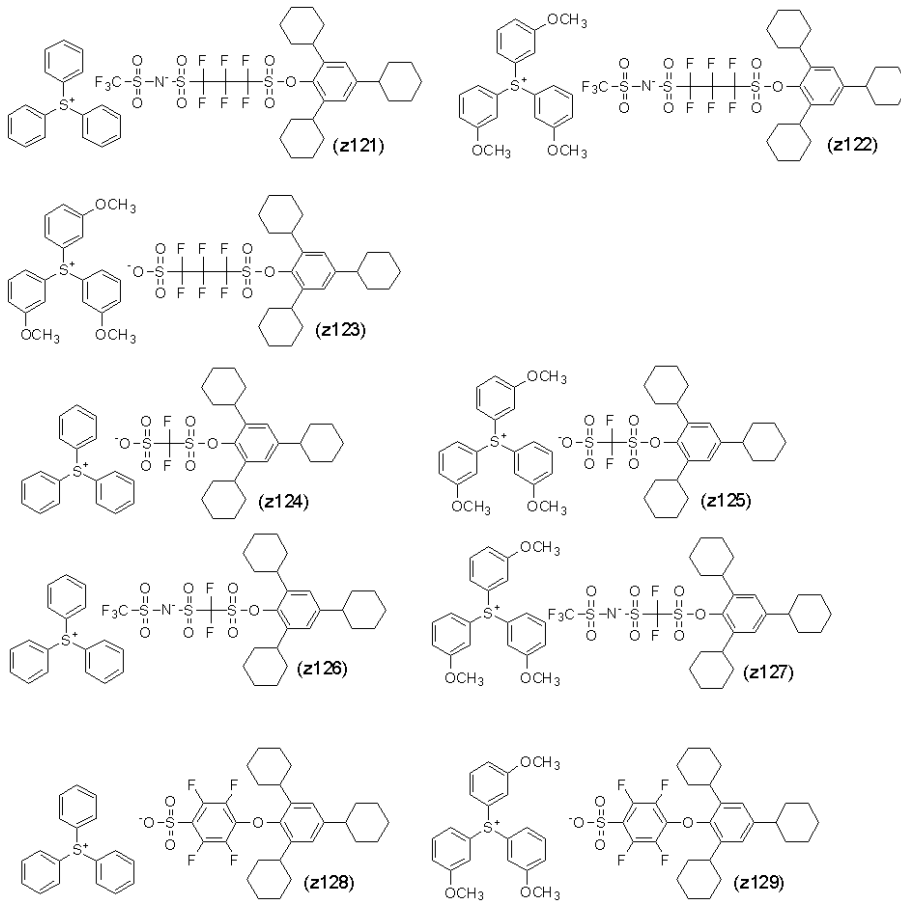


20

30

【 0 3 0 4】

【化 1 0 2】



10

20

30

40

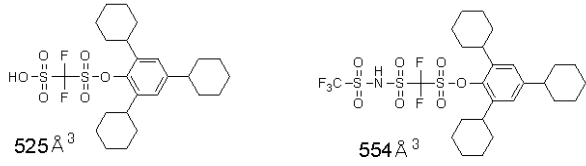
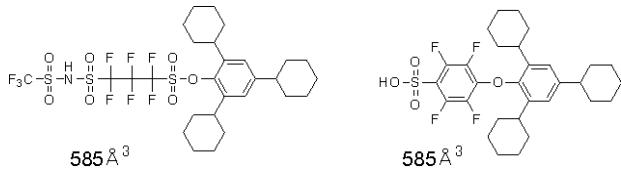
【 0 3 0 5】

本発明においては、前記酸を発生する化合物(A)は、露光で発生した酸の非露光部への拡散を抑制し解像性を良好にする観点から、活性光線又は放射線の照射により、体積 240^3 以上の大きさの酸を発生する化合物であることが好ましく、体積 300^3 以上の大きさの酸を発生する化合物であることがより好ましく、体積 350^3 以上の大きさの酸を発生する化合物であることが更に好ましく、体積 400^3 以上の大きさの酸を発生する化合物であることが特に好ましい。ただし、感度や塗布溶剤溶解性の観点から、上記体積は、 2000^3 以下であることが好ましく、 1500^3 以下であることが更に好ましい。上記体積の値は、富士通株式会社製の「WinMOPAC」を用いて求めた。すなわち、まず、各例に係る酸の化学構造を入力し、次に、この構造を初期構造としてMM3法を用いた分子力場計算により、各酸の最安定立体配座を決定し、その後、これら最安定立体配座についてPM3法を用いた分子軌道計算を行うことにより、各酸の「accessible volume」を計算することができる。

以下に本発明において、特に好ましい酸発生剤を以下に例示する。なお、例の一部には、体積の計算値を付記している(単位 3)。なお、ここで求めた計算値は、アニオン部にプロトンが結合した酸の体積値である。

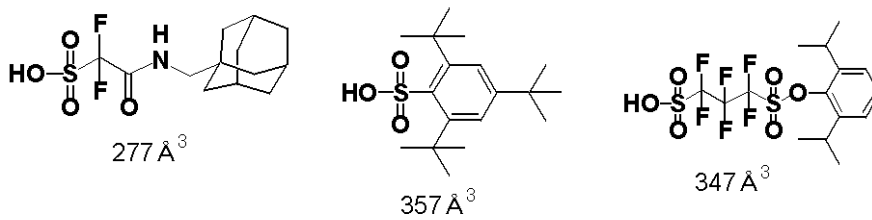
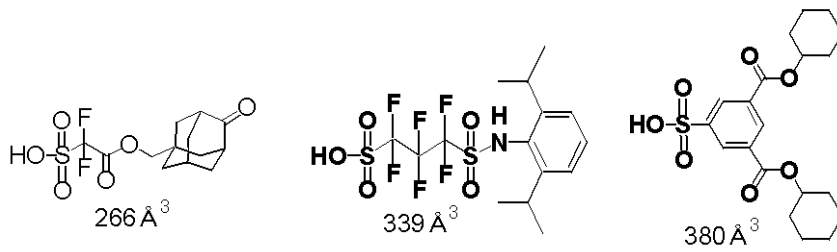
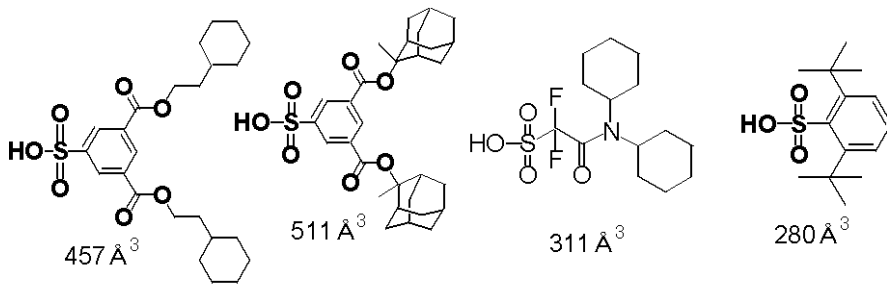
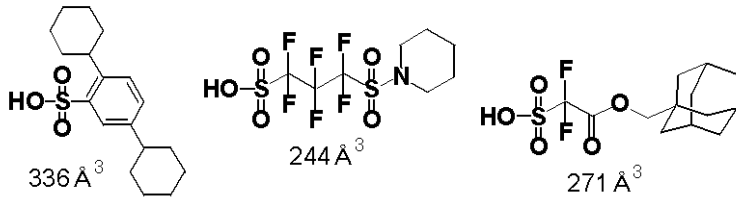
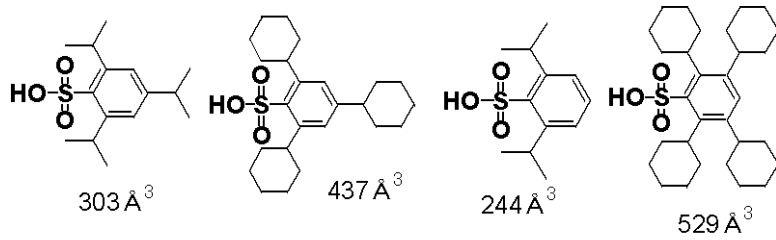
【 0 3 0 6】

【化 1 0 3】



【 0 3 0 7】

【化 1 0 4】



【 0 3 0 8】

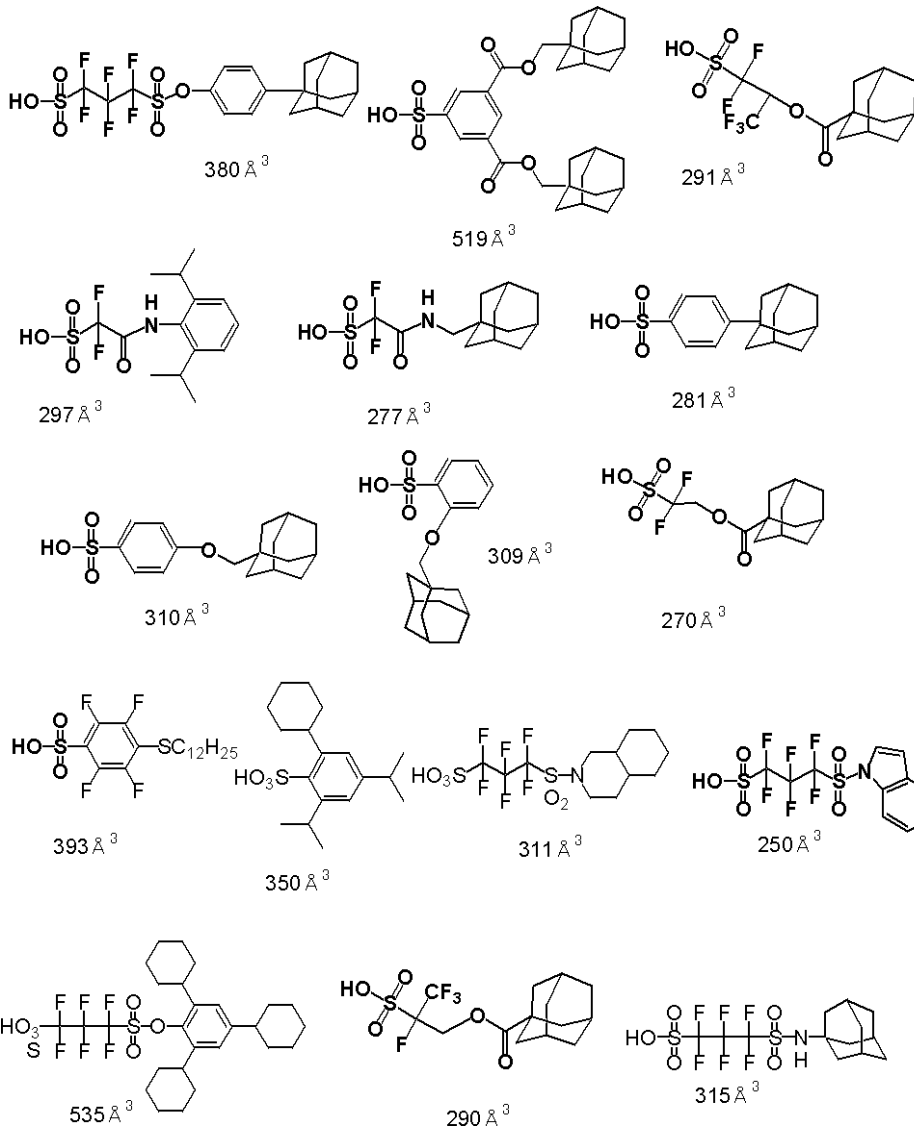
10

20

30

40

【化105】



10

20

30

【0309】

酸発生剤は、1種類単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

酸発生剤の組成物中の含有率は、組成物の全固形分を基準として、0.1～50質量%が好ましく、より好ましくは0.5～40質量%、更に好ましくは1～30質量%である。

【0310】

【4】(C)レジスト溶剤(塗布溶媒)

組成物を調製する際に使用できる溶剤としては、各成分を溶解するものである限り特に限定されないが、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA;別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン)など)、アルキレングリコールモノアルキルエーテル(プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME;1-メトキシ-2-プロパノール)など)、乳酸アルキルエステル(乳酸エチル、乳酸メチルなど)、環状ラクトン(γ-ブチロラクトンなど、好ましくは炭素数4～10)、鎖状又は環状のケトン(2-ヘプタノン、シクロヘキサノンなど、好ましくは炭素数4～10)、アルキレンカーボネート(エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど)、カルボン酸アルキル(酢酸ブチルなどの酢酸アルキルが好ましい)、アルコキシ酢酸アルキル(エトキシプロピオン酸エチル)などが挙げられる。その他使用可能な溶媒として、例えば、米国特許出願公開第2008/0248425A1号明細書の【0244】以降に記載されている溶剤などが挙げられる。

40

50

【0311】

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

【0312】

これら溶媒は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。2種以上を混合する場合、水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤とを混合することが好ましい。水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤との質量比は、1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、更に好ましくは20/80～60/40である。

水酸基を有する溶剤としてはアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好ましく、水酸基を有しない溶剤としてはアルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートが好ましい。

10

【0313】

〔5〕併用塩基性化合物

本発明の組成物は、一般式(2)で表される化合物のほかに塩基性化合物を含有していてもよい。塩基性化合物は、含窒素有機塩基性化合物であることが好ましい。使用可能な塩基性化合物は特に限定されないが、例えば特開2012-93398号公報に記載のアミン化合物、含窒素複素環化合物、アンモニウム塩などを用いることができる。その他、特開2002-363146号公報の実施例で合成されている化合物、特開2007-298569号公報の段落0108に記載の化合物なども使用可能である。

【0314】

20

塩基性化合物は、単独であるいは2種以上併用して用いられる。

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

【0315】

〔6〕酸の作用により分解して酸を発生する化合物

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、更に、酸の作用により分解して酸を発生する化合物を1種又は2種以上含んでいてもよい。上記酸の作用により分解して酸を発生する化合物が発生する酸は、スルホン酸、メチド酸又はイミド酸であることが好ましい。

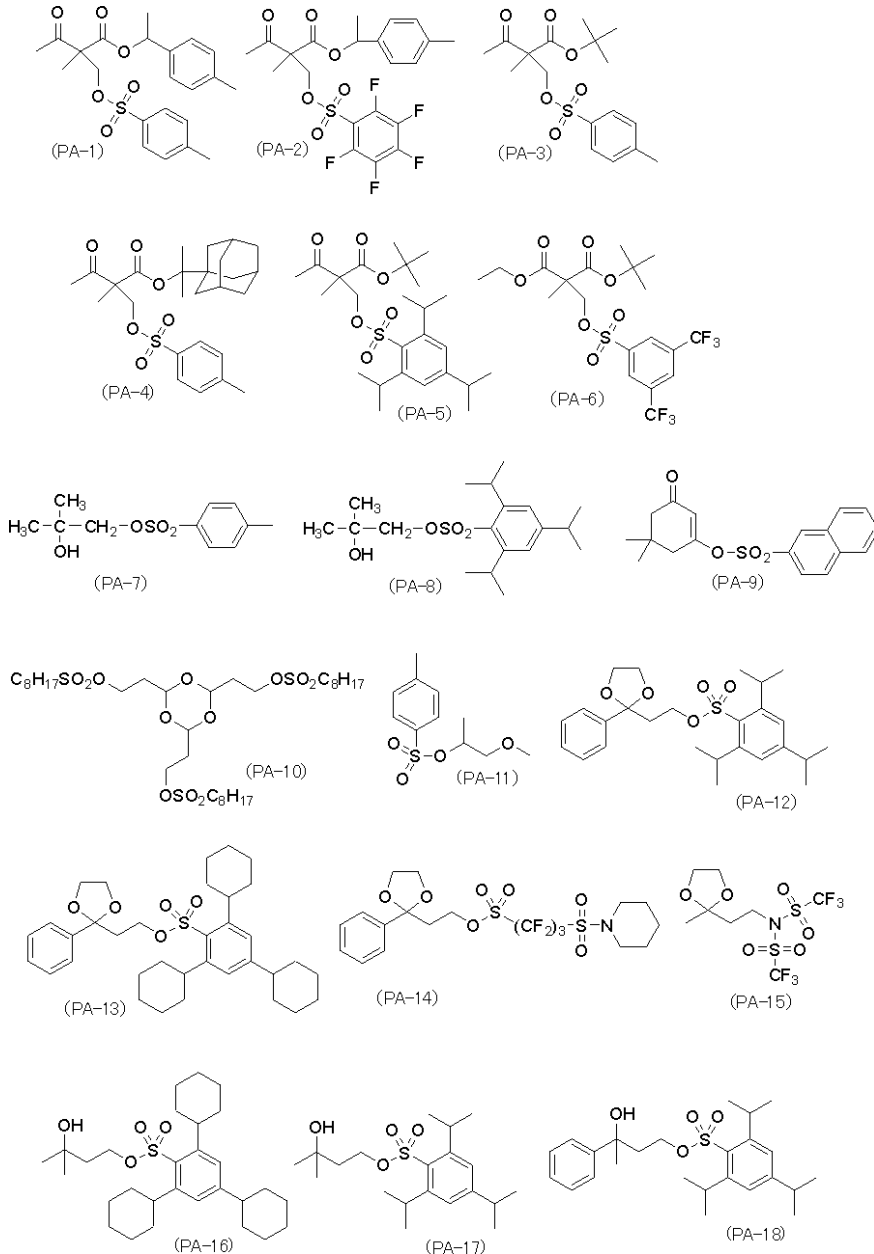
【0316】

30

以下に本発明に用いることができる酸の作用により分解して酸を発生する化合物の例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0317】

【化 1 0 6】



10

20

30

40

【 0 3 1 8】

前記酸の作用により分解して酸を発生する化合物は、1種単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

なお、酸の作用により分解して酸を発生する化合物の含有量は、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、0.1~40質量%であることが好ましく、0.5~30質量%であることがより好ましく、1.0~20質量%であることが更に好ましい。

【 0 3 1 9】

〔 7 〕疎水性樹脂 (HR)

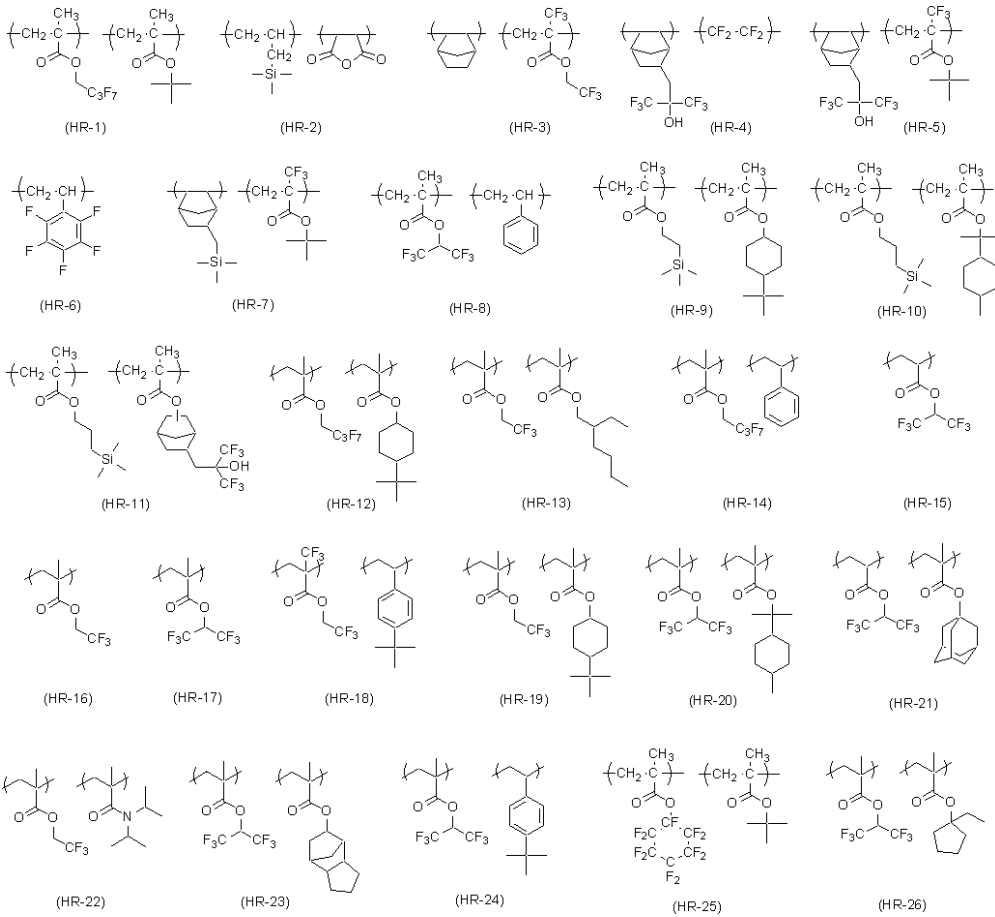
本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記樹脂 (A) とは別に疎水性樹脂 (HR) を有していてもよい。

上記疎水性樹脂 (HR) は、膜表面に偏在するために、フッ素原子を有する基、珪素原子を有する基、又は炭素数5以上の炭化水素基を含有することが好ましい。これらの基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。以下に疎水性樹脂 (HR) の具体例を示す。

【 0 3 2 0】

50

【化107】

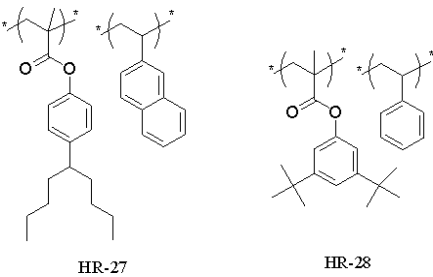


10

20

【0321】

【化108】



30

【0322】

なお、疎水性樹脂としてはこの他にも特開2011-248019号公報、特開2010-175859号公報、特開2012-032544号公報記載のものも好ましく用いることができる。

【0323】

[8] 界面活性剤

40

本発明に係る組成物は、界面活性剤を更に含んでもよい。界面活性剤を含有することにより、波長が250nm以下、特に220nm以下の露光光源を使用した場合に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥のより少ないパターンを形成することが可能となる。

界面活性剤としては、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を用いることが特に好ましい。

【0324】

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、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0276]に記載の界面活性剤が挙げられる。また、エフトップEF301若しくはEF303(新秋田化成(株)製);フロラードFC430、

50

431若しくは4430(住友スリーエム(株)製);メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120若しくはR08(DIC(株)製);サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105若しくは106(旭硝子(株)製);トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製);GF-300若しくは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若しくはEF601((株)ジェムコ製);PF636、PF656、PF6320若しくはPF6520(OMNOVA社製);又は、FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D若しくは222D((株)ネオス製)を用いてもよい。なお、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。

10

【0325】

また、界面活性剤は、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)又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を用いて合成してもよい。具体的には、この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備えた重合体を、界面活性剤として用いてもよい。このフルオロ脂肪族化合物は、例えば、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できる。

20

【0326】

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))アクリレート若しくはメタクリレート及び/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ても、ブロック共重合していてもよい。

ポリ(オキシアルキレン)基としては、例えば、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オキシプロピレン)基及びポリ(オキシブチレン)基が挙げられる。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)及びポリ(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)等の、同じ鎖内に異なる鎖長のアルキレンを有するユニットであってもよい。

30

【0327】

更に、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))アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体は、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマー及び異なる2種以上の(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート若しくはメタクリレート等を同時に共重合してなる3元系以上の共重合体であってもよい。

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及びF-472(DIC(株)製)が挙げられる。更に、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート若しくはメタクリレートと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート若しくはメタクリレートと(ポリ(オキシエチレン))アクリレート若しくはメタクリレートと(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート若しくはメタクリレートと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体、及び、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート若しくはメタクリレートと(ポリ(オキシエチレン))アクリレート若しくはメタクリレートと(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体等が挙げられる。

40

【0328】

また、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0280]に記載されているフッ素系及び/又はシリコン系以外の界面活性剤を使用してもよい。

これら界面活性剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

50

本発明に係る組成物が界面活性剤を含んでいる場合、その含有量は、組成物の全固形分を基準として、好ましくは0～2質量%、より好ましくは0.0001～2質量%、更に好ましくは0.0005～1質量%である。

【0329】

[9] その他の添加剤

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

特にカルボン酸は、性能向上のために好適に用いられる。カルボン酸としては、安息香酸、ナフトエ酸などの、芳香族カルボン酸が好ましい。

カルボン酸の含有量は、組成物の全固形分濃度中、0.01～10質量%が好ましく、より好ましくは0.01～5質量%、更に好ましくは0.01～3質量%である。

【0330】

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、解像力向上の観点から、膜厚10～250nmで使用されることが好ましく、より好ましくは、膜厚20～200nmで使用されることが好ましく、更に好ましくは30～100nmで使用されることが好ましい。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。

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分濃度は、通常1.0～10質量%であり、好ましくは、2.0～5.7質量%、更に好ましくは2.0～5.3質量%である。固形分濃度を前記範囲とすることで、レジスト溶液を基板上に均一に塗布することができ、更にはラインウィズスラフネスに優れたレジストパターンを形成することが可能になる。その理由は明らかではないが、恐らく、固形分濃度を10質量%以下、好ましくは5.7質量%以下とすることで、レジスト溶液中での素材、特に光酸発生剤の凝集が抑制され、その結果として、均一なレジスト膜が形成できたものと考えられる。

固形分濃度とは、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の総重量に対する、溶剤を除く他のレジスト成分の重量の重量百分率である。

【0331】

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、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、所定の支持体（基板）上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは0.1μm以下、より好ましくは0.05μm以下、更に好ましくは0.03μm以下のポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。フィルター濾過においては、例えば特開2002-62667号公報のように、循環的な濾過を行ったり、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して濾過を行ったりしてもよい。また、組成物を複数回濾過してもよい。更に、フィルター濾過の前後で、組成物に対して脱気処理などを行ってもよい。

【0332】

[10] パターン形成方法

本発明は、上記した本発明の組成物を用いて形成された感活性光線性又は感放射線性膜（以下、レジスト膜ともいう）に関する。

また、本発明のパターン形成方法は、

（ア）感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により膜（レジスト膜）を形成する工程

（イ）該膜を露光する工程、及び

（ウ）該露光された膜を、現像液を用いて現像してパターンを形成する工程

を少なくとも有することが好ましい。

上記工程（ウ）における現像液は、有機溶剤を含む現像液であっても良く、アルカリ現像液であっても良い。

10

20

30

40

50

具体的には、本発明のパターン形成方法は、

(ア) 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により膜(レジスト膜)を形成する工程

(イ) 該膜を露光する工程、及び

(ウ) 該露光された膜を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型のパターンを形成する工程

を有してもよい。

また上記工程(イ)における露光が、液浸露光であってもよい。

本発明のパターン形成方法は、(イ)露光工程の後に、(エ)加熱工程を有することが好ましい。

10

本発明のパターン形成方法は、上記工程(ウ)における現像液が、有機溶剤を含む現像液である場合には、(オ)アルカリ現像液を用いて現像する工程を更に有していてもよく、一方、上記工程(ウ)における現像液が、アルカリ現像液である場合には、(オ)有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を更に有していてもよい。

本発明において、有機溶剤現像工程によって露光強度の弱い部分が除去されるが、更にアルカリ現像工程を行うことによって露光強度の強い部分も除去される。このように現像を複数回行う多重現像プロセスにより、中間的な露光強度の領域のみを溶解させずにパターン形成が行えるので、通常より微細なパターンを形成できる(特開2008-292975号公報 [0077]と同様のメカニズム)。

本発明のパターン形成方法においては、アルカリ現像工程及び有機溶剤現像工程の順序は特に限定されないが、アルカリ現像を、有機溶剤現像工程の前に行うことがより好ましい。

20

本発明のパターン形成方法は、(イ)露光工程を、複数回有することができる。

本発明のパターン形成方法は、(オ)加熱工程を、複数回有することができる。

【0333】

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

30

【0334】

この組成物は、例えば、精密集積回路素子やインプリント用モールドなどの製造等に使用される基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆、窒化シリコン及びクロム蒸着された石英基板など)上に、スピナー及びコーター等を用いて塗布される。その後、これを乾燥させて、感活性光線性又は感放射線性の膜を形成することができる。

【0335】

レジスト膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。

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

40

【0336】

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

加熱温度はPB、PEB共に70~120で行うことが好ましく、80~110で行うことがより好ましい。

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

50

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

ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターンプロファイルが改善する。

またリンス工程の後に加熱工程 (Post Bake) を含むことも好ましい。ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。

【0337】

活性光線又は放射線としては、例えば、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、X線、及び電子線が挙げられる。これら活性光線又は放射線としては、例えば250nm以下、特に220nm以下の波長を有したものがより好ましい。このような活性光線又は放射線としては、例えば、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線、及び電子線が挙げられる。好ましい活性光線又は放射線としては、例えば、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、電子線、X線及びEUV光が挙げられる。より好ましくは、電子線、X線及びEUV光である。

10

【0338】

本発明において膜を形成する基板は特に限定されるものではなく、シリコン、SiN、SiO₂やSiN等の無機基板、SOG等の塗布系無機基板等、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、更にはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィ工程で一般的に用いられる基板を用いることができる。更に、必要に応じて有機反射防止膜を膜と基板の間に形成させても良い。

20

【0339】

本発明のパターン形成方法が、アルカリ現像液を用いて現像する工程を有する場合、アルカリ現像液としては、例えば、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、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメ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

更に、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。

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。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0~15.0である。

特に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38質量%の水溶液が望ましい。

【0340】

アルカリ現像の後に行うリンス処理におけ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、現像処理又はリンス処理の後に、パターン上に付着している現像液又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。

40

【0341】

本発明のパターン形成方法が、有機溶剤を含有する現像液を用いて現像する工程を有する場合、該工程における当該現像液(以下、有機系現像液とも言う)としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができる。

ケトン系溶剤としては、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、2-ヘプタノン(メチルアミルケトン)、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチル

50

アセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート等を挙げることができる。

エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル - 3 - エトキシプロピオネート、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、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等を挙げることができる。

アルコール系溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n* - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n* - ブチルアルコール、*sec* - ブチルアルコール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、*tert* - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*n* - ヘキシルアルコール、*n* - ヘプチルアルコール、*n* - オクチルアルコール、*n* - デカノール等のアルコールや、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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モノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。

エーテル系溶剤としては、例えば、上記グリコールエーテル系溶剤の他、アニソール、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

アミド系溶剤としては、例えば、*N* - メチル - 2 - ピロリドン、*N*, *N* - ジメチルアセトアミド、*N*, *N* - ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン等が使用できる。

炭化水素系溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

上記の溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤や水と混合し使用してもよい。但し、本発明の効果を十二分に奏するためには、現像液全体としての含水率が10質量%未満であることが好ましく、実質的に水分を含有しないことがより好ましい。

すなわち、有機系現像液に対する有機溶剤の使用量は、現像液の全量に対して、90質量%以上100質量%以下であることが好ましく、95質量%以上100質量%以下であることが好ましい。

特に、有機系現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有する現像液であるのが好ましい。

【0342】

有機系現像液の蒸気圧は、20 に於いて、5 kPa以下が好ましく、3 kPa以下が更に好ましく、2 kPa以下が特に好ましい。有機系現像液の蒸気圧を5 kPa以下にすることにより、現像液の基板上あるいは現像カップ内での蒸発が抑制され、ウェ八面内の温度均一性が向上し、結果としてウェ八面内の寸法均一性が良化する。

5 kPa以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、1 - オクタノン、2 - オクタノン、1 - ノナノン、2 - ノナノン、2 - ヘプタノン(メチルアミルケトン)、4 - ヘプタノン、2 - ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル - 3 - エトキシプロピオネート、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、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロ

ピル等のエステル系溶剤、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、*n*-ヘプチルアルコール、*n*-オクチルアルコール、*n*-デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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モノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

特に好ましい範囲である2kPa以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、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、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、*n*-ヘプチルアルコール、*n*-オクチルアルコール、*n*-デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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モノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

【0343】

有機系現像液は、塩基性化合物を含んでいてもよい。本発明で用いられる現像液が含む塩基性化合物の具体例及び好ましい例としては、前述した、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が含む塩基性化合物におけるものと同様である。

【0344】

有機系現像液には、必要に応じて界面活性剤を適量添加することができる。

界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、イオン性や非イオン性のフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。これらのフッ素及び/又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、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、好ましくは、非イオン性の界面活性剤である。非イオン性の界面活性剤としては特に限定されないが、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を用いることが更に好ましい。

界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、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。

【0345】

現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

上記各種の現像方法が、現像装置の現像ノズルから現像液をレジスト膜に向けて吐出する工程を含む場合、吐出される現像液の吐出圧（吐出される現像液の単位面積あたりの流速）は好ましくは $2 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、より好ましくは $1.5 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、更に好ましくは $1 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下である。流速の下限は特に無いが、スループットを考慮すると $0.2 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以上が好ましい。

吐出される現像液の吐出圧を上記の範囲とすることにより、現像後のレジスト残渣に由来するパターンの欠陥を著しく低減することができる。

このメカニズムの詳細は定かではないが、恐らくは、吐出圧を上記範囲とすることで、現像液がレジスト膜に与える圧力が小さくなり、レジスト膜・レジストパターンが不用意に削られたり崩れたりすることが抑制されるためと考えられる。

なお、現像液の吐出圧（ $\text{mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ ）は、現像装置中の現像ノズル出口における値である。

【0346】

現像液の吐出圧を調整する方法としては、例えば、ポンプなどで吐出圧を調整する方法や、加圧タンクからの供給で圧力を調整することで変える方法などを挙げることができる。

【0347】

また、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、他の溶媒に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

【0348】

有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後には、リンス液を用いて洗浄する工程を含んでいてもよいが、スループット（生産性）、リンス液使用量等の観点から、リンス液を用いて洗浄する工程を含まなくてもよい。

【0349】

有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後のリンス工程に用いるリンス液としては、レジストパターンを溶解しなければ特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用することができる。前記リンス液としては、炭化水素系溶剤（好ましくはデカン）、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。

炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤の具体例としては、有機溶剤を含む現像液において説明したものと同等のものを挙げることができる。

有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、より好ましくは、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、更に好ましくは、アルコール系溶剤又はエステル系溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、特に好ましくは、1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、最も好ましくは、炭素数5以上の1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。

ここで、リンス工程で用いられる1価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状の1価アルコールが挙げられ、具体的には、1-ブタノール、2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、シクロペンタノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3

10

20

30

40

50

- ヘキサノール、3 - ヘプタノール、3 - オクタノール、4 - オクタノールなどを用いることができ、特に好ましい炭素数5以上の1価アルコールとしては、1 - ヘキサノール、2 - ヘキサノール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、1 - ペンタノール、3 - メチル - 1 - ブタノールなどを用いることができる。

【0350】

前記各成分は、複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合し使用してもよい。

【0351】

リンス液中の含水率は、10質量%以下が好ましく、より好ましくは5質量%以下、特に好ましくは3質量%以下である。含水率を10質量%以下にすることで、良好な現像特性を得ることができる。

10

【0352】

有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に用いるリンス液の蒸気圧は、20に於いて0.05kPa以上、5kPa以下が好ましく、0.1kPa以上、5kPa以下が更に好ましく、0.12kPa以上、3kPa以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を0.05kPa以上、5kPa以下にすることにより、ウェハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウェハ面内の寸法均一性が良化する。

【0353】

リンス液には、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0354】

20

リンス工程においては、有機溶剤を含む現像液を用いる現像を行ったウェハを前記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、たとえば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつづける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2000rpm～4000rpmの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。また、リンス工程の後に加熱工程（Post Bake）を含むことも好ましい。ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。リンス工程の後の加熱工程は、通常40～160、好ましくは70～95で、通常10秒～3分、好ましくは30秒から90秒間行う。

30

【0355】

なお、本発明に係る組成物を用いてインプリント用モールドを作製してもよく、その詳細については、例えば、特許第4109085号公報、特開2008-162101号公報、及び「ナノインプリントの基礎と技術開発・応用展開 ナノインプリントの基板技術と最新の技術展開 編集：平井義彦（フロンティア出版）」を参照されたい。

【0356】

[用途]

本発明のパターン形成方法は、超LSIや高容量マイクロチップの製造などの半導体微細回路作成に好適に用いられる。なお、半導体微細回路作成時には、パターンを形成されたレジスト膜は回路形成やエッチングに供された後、残ったレジスト膜部は、最終的には溶剤等で除去されるため、プリント基板等に用いられるいわゆる永久レジストとは異なり、マイクロチップ等の最終製品には、本発明に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に由来するレジスト膜は残存しない。

40

【0357】

また、本発明は、上記した本発明のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法、及び、この製造方法により製造された電子デバイスにも関する。

本発明の電子デバイスは、電気電子機器（家電、OA・メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等）に、好適に、搭載されるものである。

【実施例】

50

【0358】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0359】

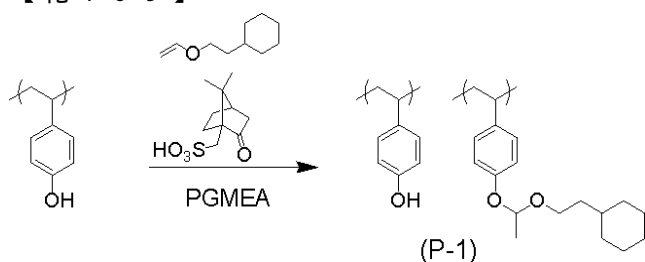
<合成例1：樹脂(P-1)の合成>

ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(VP-2500、日本曹達株式会社製)20.0gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)80.0gに溶解した。この溶液に、2-シクロヘキシルエチルビニルエーテル10.3g及びカンファースルホン酸20mgを加え、室温で2時間攪拌した。84mgのトリエチルアミンを加え、しばらく攪拌した後、反応液を酢酸エチル100mLの入った分液ロートに移した。この有機層を蒸留水50mLで3回洗浄後、有機層をエバポレーターで濃縮した。得られたポリマーをアセトン300mLに溶解した後、ヘキサン3000gに滴下再沈して、沈殿をろ過することで、(P-1)を18.3g得た。

10

【0360】

【化109】



20

【0361】

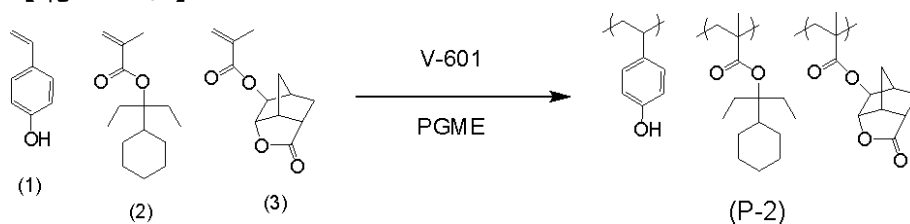
<合成例2：樹脂(P-2)の合成>

p-アセトキシスチレン10.0gを酢酸エチル40.0gに溶解させ、0℃に冷却し、ナトリウムメトキシド(28質量%メタノール溶液)4.76gを30分かけて滴下して加え、室温で5時間攪拌した。有機層を蒸留水で3回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去して、p-ヒドロキシスチレン(下記式(1)で表される化合物、54質量%酢酸エチル溶液)13.2gを得た。得られたp-ヒドロキシスチレン(1)の54質量%酢酸エチル溶液11.0g(p-ヒドロキシスチレン(1)を5.9g含有)、下記式(2)で表される化合物(神戸天然物化学(株)製)9.4g、下記式(3)で表される化合物(ダイセル(株)製)2.2g及び重合開始剤V-601(和光純薬工業(株)製)2.3gをプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)14.2gに溶解させた。反応容器中にPGME3.6gを入れ、窒素ガス雰囲気下、85℃で先程調整した溶液を4時間かけて滴下した。反応溶液を2時間加熱攪拌した後、室温まで放冷した。得られた反応溶液を、ヘキサン/酢酸エチル(8/2(質量比))の混合溶液889gに滴下再沈して、沈殿をろ過することで、(P-2)を15.5g得た。

30

【0362】

【化110】



40

【0363】

以下、樹脂(P-1)と同様の方法を用いて、樹脂(P-7)(P-8)及び(P-11)を合成し、樹脂(P-2)と同様の方法で、樹脂(P-3)~(P-6)、(P-9)、(P-10)及び(P-12)~(P-14)を合成した。合成したポリマー構造、重量平均分子量(Mw)及び分散度(Mw/Mn)を以下に記す。また、下記ポリマー構

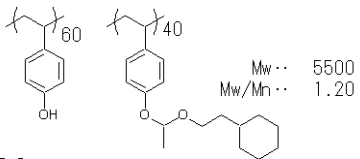
50

造の各繰り返し単位の組成比をモル比で示した。

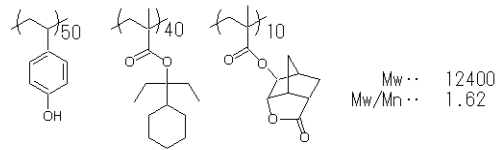
【 0 3 6 4 】

【 化 1 1 1 】

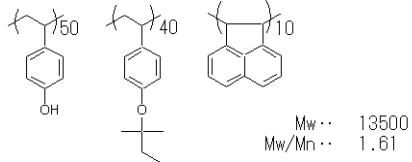
P-1



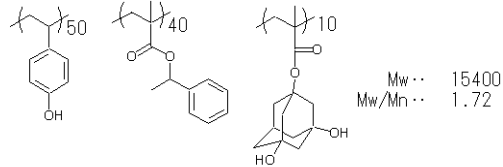
P-2



P-3

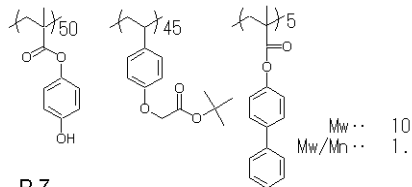


P-4

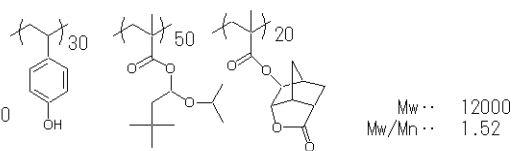


10

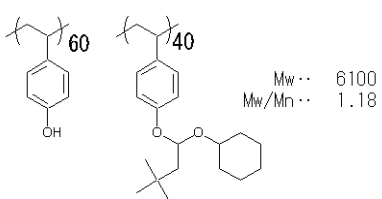
P-5



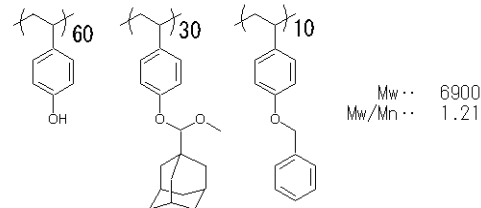
P-6



P-7



P-8

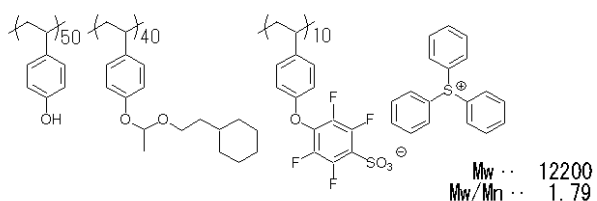


20

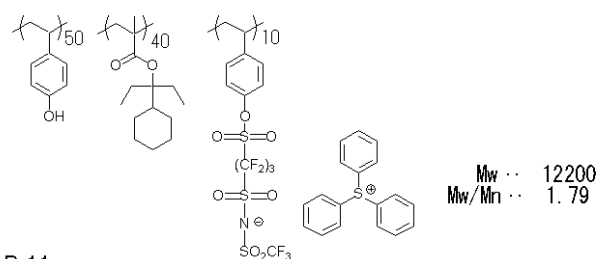
【 0 3 6 5 】

【化 1 1 2】

P-9

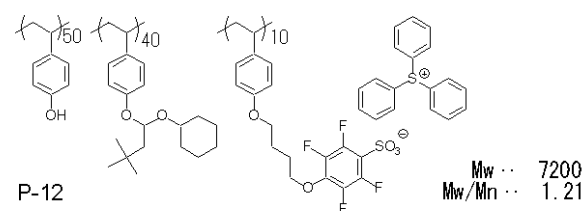


P-10



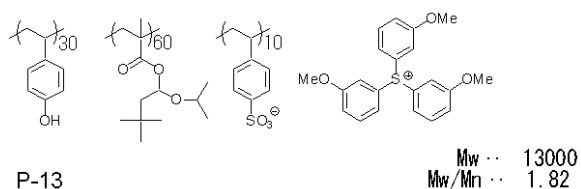
10

P-11

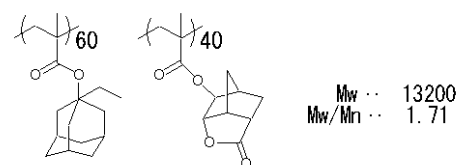


20

P-12

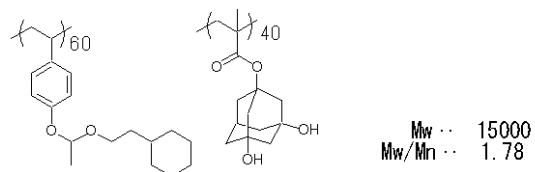


P-13



30

P-14



【 0 3 6 6 】

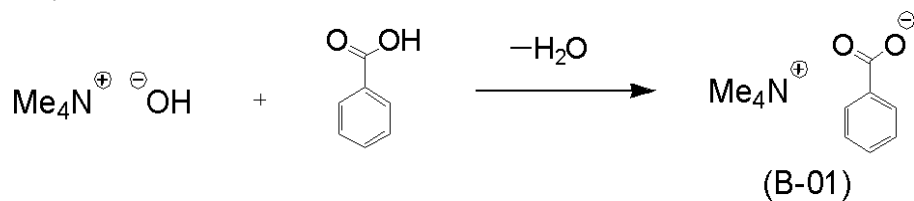
< 合成例 3 : 塩基性化合物 (B - 0 1) の合成 >

テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (2 5 % メタノール溶液) 1 4 . 9 g に安息香酸 5 . 0 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。反応液をエバポレーターで濃縮し、(B - 0 1) を 8 . 0 g 得た。

40

【 0 3 6 7 】

【化 1 1 3】



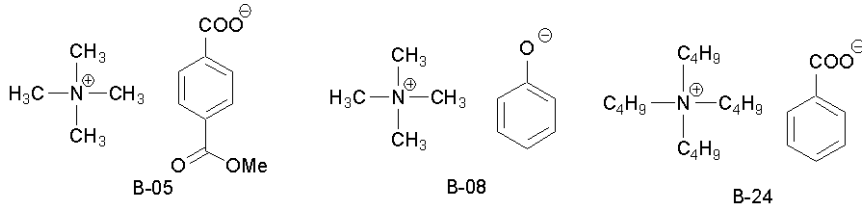
【 0 3 6 8 】

50

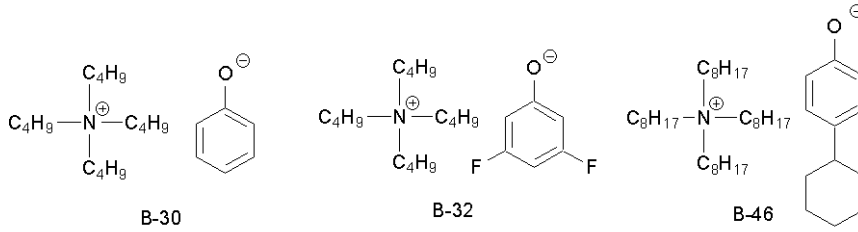
以下、塩基性化合物 (B - 0 1) と同様の方法を用いて、下記塩基性化合物を合成した。

【 0 3 6 9 】

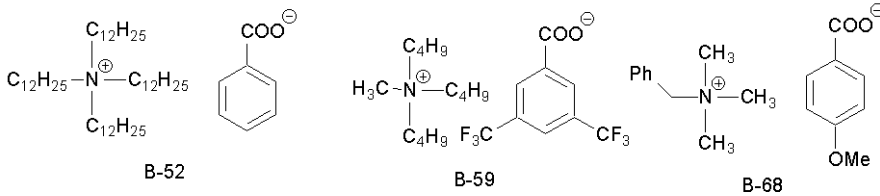
【 化 1 1 4 】



10



20

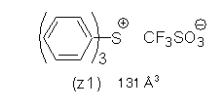


【 0 3 7 0 】

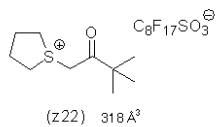
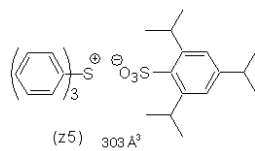
以下、実施例において使用した酸発生剤の構造及び体積値を示す。なお、計算値は、アニオン部にプロトンが結合した酸の体積値である。

【 0 3 7 1 】

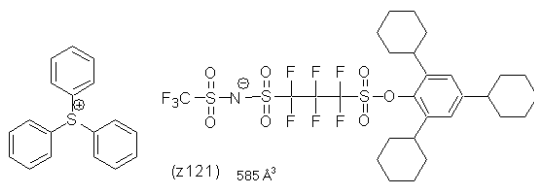
【 化 1 1 5 】



30

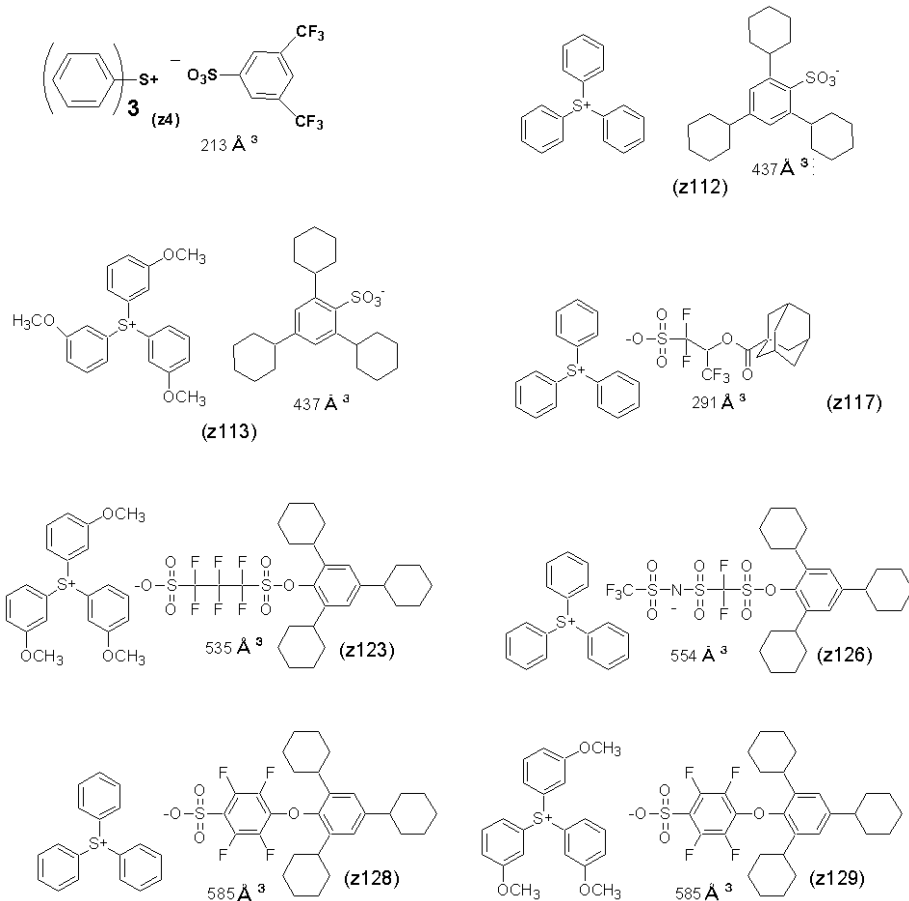


40



【 0 3 7 2 】

【化 1 1 6】



10

20

【 0 3 7 3 】

溶剤

- S 1 : P G M E A (b . p . = 1 4 6)
- S 2 : P G M E (b . p . = 1 2 0)
- S 3 : シクロヘキサノン (b . p . = 1 5 7)
- S 4 : - ブチロラクトン

30

【 0 3 7 4 】

界面活性剤

- W - 1 : メガファック R 0 8 (D I C (株) 製 ; フッ素及びシリコン系)
- W - 2 : ポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1 (信越化学工業 (株) 製 ; シリコン系)
- W - 3 : トロイゾル S - 3 6 6 (トロイケミカル (株) 製 ; フッ素系)
- W - 4 : P F 6 3 2 0 (O M N O V A 社製 ; フッ素系)

【 0 3 7 5 】

現像液・リンス液

- G - 1 : 酢酸ブチル
- G - 2 : 2 - ヘプタノン
- G - 3 : アニソール
- G - 4 : 4 - メチル - 2 - ペンタノール
- G - 5 : 1 - ヘキサノール
- G - 6 : デカン

40

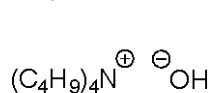
【 0 3 7 6 】

比較例

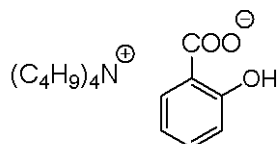
塩基性化合物

【 0 3 7 7 】

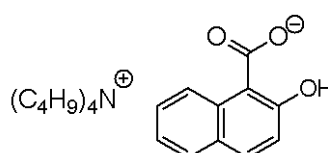
【化 1 1 7】



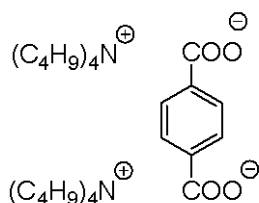
B-91



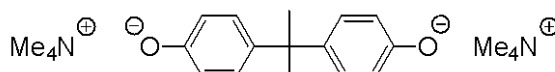
B-92



B-93



B-94



B-95

10

【 0 3 7 8】

〔実施例 1 - 1 ~ 1 - 17、比較例 101 ~ 106 (電子線 EB 露光 (アルカリ現像ポジ))〕

(1) 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の塗液調製及び塗設

20

下表に示した組成を有する塗液組成物を 0.1 μm 孔径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物 (レジスト組成物) 溶液 (固形分濃度: 1.5 質量%) を得た。

この感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物溶液を、予めヘキサメチルジシラザン (HMDS) 処理を施した 6 インチ Si ウェハ上に東京エレクトロン製スピコートマーク 8 を用いて塗布し、100、60 秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚 100 nm のレジスト膜を得た。

【 0 3 7 9】

(2) EB 露光及び現像

30

上記 (1) で得られたレジスト膜が塗布されたウェハを、電子線描画装置 ((株) 日立製作所製 HL750、加速電圧 50 KeV) を用いて、パターン照射を行った。この際、1:1 のラインアンドスペースが形成されるように描画を行った。電子線描画後、ホットプレート上で、110 で 60 秒間加熱した後、2.38 質量% テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 水溶液を用いて 60 秒間浸漬した後、30 秒間、水でリンスして乾燥した。

【 0 3 8 0】

(3) レジストパターンの評価

40

走査型電子顕微鏡 ((株) 日立製作所製 S-9220) を用いて、得られたレジストパターンを下記の方法で、感度、解像力、パターン形状及びスカムについて評価した。結果を下表に示す。

【 0 3 8 1】

(3-1) 感度

線幅 100 nm の 1:1 ラインアンドスペースパターンを解像する時の照射エネルギーを感度 (Eop) とした。この値が小さいほど性能が良好であることを示す。

【 0 3 8 2】

(3-2) 解像力

前記 Eop に於いて、分離している (1:1) のラインアンドスペースパターンの最小線幅を解像力とした。この値が小さいほど性能が良好であることを示す。

【 0 3 8 3】

(3-3) スカム評価

50

上記の感度を示す照射量における線幅100nmの1:1ラインアンドスペースパターンの断面を走査型電子顕微鏡(株)日立製作所製S-4300)を用いて観察し、スカムの有無についてA、Bの2段階評価を行った。評価基準を以下に示す。

A:スカムが目視で観察されない場合

B:スカムが目視で観察される場合

【0384】

(3-4)パターン形状評価

上記の感度を示す照射量における線幅100nmの1:1ラインアンドスペースパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡(株)日立製作所製S-4300)を用いて観察し、矩形、テーパー、逆テーパーの3段階評価を行った。

10

【0385】

評価結果を下記表2に示す。

【0386】

【表 2】

表2 EB露光(アルカリ現像ポジ)での評価結果

	樹脂	濃度	酸発生剤	濃度	塩基性化合物	濃度	有機溶剤	質量比	界面活性剤(質量比)	濃度	感度(μC/cm ²)	解像力(nm)	パターン形状	スクラム
実施例1-1	P-1	77.95	z4	20	B-01	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	33.0	60	矩形	A
実施例1-2	P-1	77.95	z112	20	B-01	2	S1/S2	40/60	W-2	0.05	34.0	55	矩形	A
実施例1-3	P-2	77.95	z128	20	B-01	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	35.0	60	矩形	A
実施例1-4	P-9	97.95	無し		B-01	2	S1/S3	40/60	W-1	0.05	33.5	55	矩形	A
実施例1-5	P-4	77.95	z121	20	B-05	2	S1/S2	40/60	W-2	0.05	35.0	65	矩形	A
実施例1-6	P-8	78.40	z112	20	B-05	1.6	S1/S2/S3	30/60/10	無し		32.0	55	矩形	A
実施例1-7	P-1	77.95	z112	20	B-08	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	30.0	55	矩形	A
実施例1-8	P-10	97.95	無し		B-08	2	S1/S2	40/60	W-4	0.05	31.0	60	矩形	A
実施例1-9	P-7	77.95	z113	20	B-24	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	30.0	50	矩形	A
実施例1-10	P-11	97.95	無し		B-24	2	S1/S4	40/60	W-1	0.05	32.0	50	矩形	A
実施例1-11	P-2	66.95	z126	30	B-24	3	S1/S2	40/60	W-2	0.05	28.0	55	矩形	A
実施例1-12	P-8	77.95	z112	20	B-30	2	S1/S2	40/60	W-1/W-2 (1/1)	0.05	34.5	55	矩形	A
実施例1-13	P-2	65.95	z129	30	B-32	4	S1/S2	40/60	W-3	0.05	35.0	60	矩形	A
実施例1-14	P-1	77.95	z112	20	B-46	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	33.5	65	矩形	A
実施例1-15	P-1	77.95	z113	20	B-52	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	33.0	70	矩形	A
実施例1-16	P-5	77.95	z117	20	B-59	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	34.5	60	矩形	A
実施例1-17	P-3	77.95	z123	20	B-68	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	33.0	65	矩形	A
比較例101	P-1	77.95	z4	20	B-91	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	35.5	75	テーパー	B
比較例102	P-13	77.95	z22	20	B-91	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	36.0	80	テーパー	B
比較例103	P-14	77.95	z112	20	B-01	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	35.5	90	テーパー	B
比較例104	P-1	77.95	z1	20	B-93	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	37.0		解像しない	
比較例105	P-10	77.95	z5	20	B-94	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	38.0	85	テーパー	B
比較例106	P-8	77.95	z123	20	B-95	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	42.0	85	テーパー	B

各成分の濃度は、全固形分濃度中の濃度(質量%)を表す。

【0387】

上記表2から分かるように、実施例1-1~1-17は、一般式(2)で表される化合

10

20

30

40

50

物を使用していない比較例 101 ~ 106 に比べて、高感度、高解像性、良好なパターン形状及びスキムの低減を同時に満足することができた。

【0388】

〔実施例 2 - 1 ~ 2 - 17、比較例 201 ~ 206 (電子線 EB 露光 (有機溶剤現像ネガ))〕

下表に示すように組成を変更し、アルカリ水溶液 (TMAH ; 2.38 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に代えて、下表に記載の有機系現像液により現像を行い、水に代えて、下表に記載のリンス液でリンスした以外は、実施例 1 - 1 と同様にして感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の調製、パターン形成を行った。尚、下表において、リンス液の欄に「無し」と記載されている実施例においては、リンスを行っていない。

10

【0389】

レジストパターンの評価

走査型電子顕微鏡 ((株)日立製作所製 S - 9220) を用いて、得られたレジストパターンを実施例 1 - 1 ~ 1 - 17、及び比較例 101 ~ 106 と同様の方法で、感度、解像力、パターン形状及びスキムについて評価した。結果を下表 3 に示す。

【0390】

【表 3】

表3
EB露光(溶剤現像液)での評価結果

実施例	樹脂	濃度	酸発生剤	濃度	塩基性化合物	濃度	有機溶剤	質量比	界面活性剤	濃度	現像液	リンス液	感度 (μC/cm ²)	解像力 (nm)	パターン形状	スカム
実施例2-1	P-1	77.95	z4	20	B-01	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	無し	32.0	70	矩形	A
実施例2-2	P-2	77.95	z112	20	B-01	2	S1/S2	40/60	W-2	0.05	G-1	G-5	34.0	65	矩形	A
実施例2-3	P-2	77.95	z128	20	B-01	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	G-5	35.0	70	矩形	A
実施例2-4	P-9	97.95	無し		B-01	2	S1/S3	40/60	W-1	0.05	G-1	無し	34.0	65	矩形	A
実施例2-5	P-4	77.95	z121	20	B-05	2	S1/S2	40/60	W-2	0.05	G-1	G-6	35.0	75	矩形	A
実施例2-6	P-8	78.40	z112	20	B-05	1.6	S1/S2/S3	30/60/10	無し		G-3	無し	32.0	65	矩形	A
実施例2-7	P-6	77.95	z112	20	B-08	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	無し	31.0	65	矩形	A
実施例2-8	P-10	97.95	無し		B-08	2	S1/S2	40/60	W-4	0.05	G-1	G-5	30.0	70	矩形	A
実施例2-9	P-6	77.95	z113	20	B-24	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	無し	30.0	60	矩形	A
実施例2-10	P-12	97.95	無し		B-24	2	S1/S3	40/60	W-1	0.05	G-1	無し	32.0	60	矩形	A
実施例2-11	P-2	66.95	z126	30	B-24	3	S1/S2	40/60	W-2	0.05	G-1	無し	28.0	65	矩形	A
実施例2-12	P-8	78.00	z112	20	B-30	2	S1/S2	40/60	無し		G-2	G-5	35.0	65	矩形	A
実施例2-13	P-2	65.95	z129	30	B-32	4	S1/S2	40/60	W-3	0.05	G-1	G-5	35.0	70	矩形	A
実施例2-14	P-1	77.95	z112	20	B-46	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-4	G-5	35.0	75	矩形	A
実施例2-15	P-1	77.95	z113	20	B-52	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	無し	33.0	80	矩形	A
実施例2-16	P-5	77.95	z117	20	B-59	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	無し	34.0	70	矩形	A
実施例2-17	P-3	77.95	z123	20	B-68	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	G-6	33.0	75	矩形	A
比較例201	P-1	77.95	z4	20	B-91	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	無し	36.0	90	逆テーパー	B
比較例202	P-13	77.95	z22	20	B-91	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	無し	36.0	100	逆テーパー	B
比較例203	P-14	77.95	z112	20	B-92	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	G-5	36.0	95	逆テーパー	B
比較例204	P-1	77.95	z1	20	B-93	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	無し	37.0		解像しない	
比較例205	P-10	77.95	z5	20	B-94	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	G-5	38.0		解像しない	
比較例206	P-8	77.95	z123	20	B-95	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	無し	42.0	90	逆テーパー	B

各成分の濃度は、全固形分濃度中の濃度(質量%)を表す。

【0391】

上記表3から分かるように、実施例2-1~2-17は、本発明に係る一般式(2)で

10

20

30

40

50

表されるイオン性化合物を含有していない比較例 201 ~ 206 と比較して、高感度、高解像性、良好なパターン形状及びスカムの低減を同時に満足することができた。

【0392】

〔実施例 3 - 1 ~ 3 - 13、比較例 301 ~ 303 (EUV 露光 (アルカリ現像ポジ))〕

(1) 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の塗液調製及び塗設

下表に示した組成を有する塗液組成物を 0.05 μm 孔径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物 (レジスト組成物) 溶液 (固形分濃度: 1.5 質量%) を得た。

この感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物溶液を、予めヘキサメチルジシラザン (HMDS) 処理を施した 6 インチ Si ウェハ上に東京エレクトロン製スピコートマー Mark 8 を用いて塗布し、100、60 秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚 50 nm のレジスト膜を得た。

【0393】

(2) EUV 露光及び現像

上記 (1) で得られたレジスト膜の塗布されたウェハを、EUV 露光装置 (Exit e ch 社製 Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupole、アウターシグマ 0.68、インナーシグマ 0.36) を用い、露光マスク (ライン/スペース = 1/1) を使用して、パターン露光を行った。照射後、ホットプレート上で、110 で 60 秒間加熱した後、2.38 質量% テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド (TMAH) 水溶液を用いて 60 秒間浸漬した後、30 秒間、水でリンスして乾燥し、線幅 50 nm の 1:1 ラインアンドスペースパターンのレジストパターンを得た。

【0394】

(3) レジストパターンの評価

走査型電子顕微鏡 ((株) 日立製作所製 S-9380 II) を用いて、得られたレジストパターンを下記の方法で、感度、解像力、パターン形状及びスカムについて評価した。結果を下表に示す。

【0395】

(3-1) 感度

線幅 50 nm の 1:1 ラインアンドスペースパターンを解像する時の照射エネルギーを感度 (Eop) とした。この値が小さいほど性能が良好であることを示す。

【0396】

(3-2) 解像力

前記 Eop に於いて、分離している (1:1) のラインアンドスペースパターンの最小線幅を解像力とした。この値が小さいほど性能が良好であることを示す。

【0397】

(3-3) スカム評価

上記の感度を示す照射量における線幅 50 nm の 1:1 ラインアンドスペースパターンの断面を走査型電子顕微鏡 ((株) 日立製作所製 S-4300) を用いて観察し、スカムの有無について A、B の 2 段階評価を行った。

A: スカムが目視で観察されない場合

B: スカムが目視で観察される場合

【0398】

(3-4) パターン形状評価

上記の感度を示す照射量における線幅 50 nm の 1:1 ラインアンドスペースパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡 ((株) 日立製作所製 S-4300) を用いて観察し、矩形、テーパ、逆テーパの 3 段階評価を行った。

【0399】

評価結果を下記表 4 に示す。

【0400】

10

20

30

40

50

【表 4】

表4 EUV露光(アルカリ現像ポジ)での評価結果

	樹脂	濃度	酸発生剤	濃度	塩基性化合物	濃度	有機溶剤	質量比	界面活性剤(質量比)	濃度	感度 (mJ/cm ²)	解像力 (nm)	パターン形状	スカム
実施例3-1	P-1	77.95	z4	20	B-01	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	25.0	25	矩形	A
実施例3-2	P-1	77.95	z112	20	B-01	2	S1/S2	40/60	W-2	0.05	24.0	22	矩形	A
実施例3-3	P-9	97.95	無し		B-01	2	S1/S3	40/60	W-1	0.05	23.5	23	矩形	A
実施例3-4	P-4	77.95	z121	20	B-05	2	S1/S2	40/60	W-2	0.05	25.5	30	矩形	A
実施例3-5	P-8	78.40	z112	20	B-05	1.6	S1/S2/S3	30/60/10	無し		21.0	23	矩形	A
実施例3-6	P-1	77.95	z112	20	B-08	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	20.5	24	矩形	A
実施例3-7	P-10	97.95	無し		B-08	2	S1/S2	40/60	W-4	0.05	23.5	25	矩形	A
実施例3-8	P-7	77.95	z113	20	B-24	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	20.0	20	矩形	A
実施例3-9	P-11	97.95	無し		B-24	2	S1/S3	40/60	W-1	0.05	20.0	20	矩形	A
実施例3-10	P-2	66.95	z126	30	B-24	3	S1/S2	40/60	W-2	0.05	15.0	23	矩形	A
実施例3-11	P-8	77.95	z112	20	B-30	2	S1/S2	40/60	W-1/W-2 (1/1)	0.05	20.0	23	矩形	A
実施例3-12	P-2	65.95	z129	30	B-32	4	S1/S2	40/60	W-3	0.05	18.5	25	矩形	A
実施例3-13	P-1	77.95	z113	20	B-52	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	25.0	30	矩形	A
比較例301	P-1	77.95	z5	20	B-91	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	28.5	40	テーパー	B
比較例302	P-13	77.95	z1	20	B-91	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	28.0	50	テーパー	B
比較例303	P-14	77.95	z123	20	B-92	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	27.0	50	テーパー	B

各成分の濃度は、全固形分濃度中の濃度(質量%)を表す。

上記表 4 から分かるように、実施例 3 - 1 ~ 3 - 13 は、本発明に係る一般式 (2) で表されるイオン性化合物を含有していない比較例 301 ~ 303 と比較して、高感度、高解像性、良好なパターン形状及びスカムの低減を同時に満足することができた。

【0402】

〔実施例 4 - 1 ~ 4 - 14、比較例 401 ~ 406 (EUV 露光 (有機溶剤現像ネガ))〕

下表に示すように組成を変更し、アルカリ水溶液 (TMAH; 2.38 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液) に代えて、下表に記載の有機系現像液により現像を行い、水に代えて、下表に記載のリンス液を用いてリンスした以外は、実施例 3 - 1 と同様にして感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の調製、パターン形成を行った。尚、10 下表において、リンス液の欄に「無し」と記載されている実施例においては、リンスを行っていない。

【0403】

レジストパターンの評価

走査型電子顕微鏡 ((株)日立製作所製 S-9380II) を用いて、得られたレジストパターンを実施例 3 - 1 ~ 3 - 13 と同様の方法で、感度、解像力、パターン形状及びスカムについて評価した。結果を下記表 5 に示す。

【0404】

【表 5】

表5 EUV露光(溶剤現像ナガ)での評価結果

	樹脂	濃度	酸発生剤	濃度	塩基性化合物	濃度	有機溶剤	質量比	界面活性剤	濃度	現像液	リンス液	感度 (mJ/cm ²)	解像力 (nm)	パターン形状	スカム
実施例4-1	P-1	77.95	z4	20	B-01	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	無し	25.0	30	矩形	A
実施例4-2	P-6	77.95	z112	20	B-01	2	S1/S2	40/60	W-2	0.05	G-1	G-5	26.0	28	矩形	A
実施例4-3	P-2	77.95	z128	20	B-01	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	G-5	24.0	30	矩形	A
実施例4-4	P-9	97.95	無し		B-01	2	S1/S3	40/60	W-1	0.05	G-1	無し	25.0	28	矩形	A
実施例4-5	P-4	77.95	z121	20	B-05	2	S1/S2	40/60	W-2	0.05	G-1	G-6	27.0	35	矩形	A
実施例4-6	P-8	78.40	z112	20	B-05	1.6	S1/S2/S3	30/60/10	無し		G-3	無し	22.0	27	矩形	A
実施例4-7	P-6	77.95	z112	20	B-08	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	無し	26.0	28	矩形	A
実施例4-8	P-10	97.95	無し		B-08	2	S1/S2	40/60	W-4	0.05	G-1	G-5	23.0	30	矩形	A
実施例4-9	P-6	77.95	z113	20	B-24	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	無し	22.0	26	矩形	A
実施例4-10	P-12	97.95	無し		B-24	2	S1/S4	40/60	W-1	0.05	G-1	無し	20.0	26	矩形	A
実施例4-11	P-2	66.95	z126	30	B-24	3	S1/S2	40/60	W-2	0.05	G-1	無し	28.0	27	矩形	A
実施例4-12	P-8	78.00	z112	20	B-30	2	S1/S2	40/60	無し		G-2	G-5	23.0	28	矩形	A
実施例4-13	P-2	65.95	z129	30	B-32	4	S1/S2	40/60	W-3	0.05	G-1	G-5	26.0	30	矩形	A
実施例4-14	P-1	77.95	z112	20	B-46	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-4	G-5	27.0	35	矩形	A
比較例401	P-1	77.95	z4	20	B-91	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	無し	29.0	40	逆ターバー	B
比較例402	P-13	77.95	z22	20	B-91	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	無し	30.0	45	逆ターバー	B
比較例403	P-14	77.95	z112	20	B-92	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	G-5	32.0	50	逆ターバー	B
比較例404	P-1	77.95	z1	20	B-93	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	無し	35.0		解像しない	
比較例405	P-10	77.95	z5	20	B-94	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	G-5	35.0		解像しない	
比較例406	P-8	77.95	z123	20	B-95	2	S1/S2	40/60	W-1	0.05	G-1	無し	29.0	50	逆ターバー	B

各成分の濃度は、全固形分濃度中の濃度(質量%)を表す。

10

20

30

40

【0405】

上記表5から分かるように、実施例4-1~4-14は、本発明に係る一般式(2)で

50

表されるイオン性化合物を含有していない比較例401～406と比較して、高感度、高解像性、良好なパターン形状及びスキムの低減を同時に満足することができた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 F 8/00

(72)発明者 滝沢 裕雄

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H125 AF17P AF18P AF21P AF30P AF32P AF34P AF35P AF37P AF38P AF39P
AF41P AF43P AF45P AF70P AH05 AH08 AH11 AH12 AH14 AH17
AH22 AH23 AH24 AJ02Y AJ04X AJ14X AJ14Y AJ42X AJ45X AJ48X
AJ48Y AJ65X AJ65Y AJ68Y AJ70Y AM66P AM86P AN38P AN39P AN42P
AN54P BA01P BA02P BA26P BA32P BA33P CA12 CB12 CB16 CC01
CC03 CC15 CD01P CD35 FA05
4J100 AB07P AB07Q AB07R AL08P AL08Q AL08R AR09R BA03P BA03Q BA03R
BA04H BA04Q BA04R BA10P BA11R BA20Q BA55R BA56R BA59R BB07R
BB12R BB18R BC04H BC04Q BC09P BC09Q BC09R BC43Q BC43R BC44R
BC53R CA03 CA05 CA31 DA01 DA04 HA08 HA19 HC08 HC12
HC13 HE14 JA37