

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5514687号
(P5514687)

(45) 発行日 平成26年6月4日(2014.6.4)

(24) 登録日 平成26年4月4日(2014.4.4)

(51) Int.Cl.		F I	
G03F	7/039	(2006.01)	G O 3 F 7/039 6 O 1
G03F	7/004	(2006.01)	G O 3 F 7/004 5 O 3 A
G03F	7/38	(2006.01)	G O 3 F 7/38 5 O 1
H01L	21/027	(2006.01)	H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 12 (全 111 頁)

(21) 出願番号	特願2010-219515 (P2010-219515)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成22年9月29日 (2010.9.29)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2012-73508 (P2012-73508A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成24年4月12日 (2012.4.12)	(74) 代理人	100108855
審査請求日	平成24年12月11日 (2012.12.11)		弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100095441
			弁理士 白根 俊郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感活性光線性または感放射線性樹脂組成物、感活性光線性または感放射線性膜およびパターン形成方法

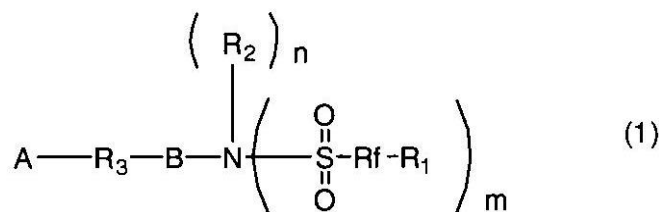
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂、及び、(C) 疎水性樹脂を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

疎水性樹脂(C)が、下記一般式(1)で表される単量体由来する繰り返し単位を含むことを特徴とする感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化1】



式(1)中、

R₁は、m = 2の場合は各々独立に、水素原子、フッ素原子または有機官能基を表す。R₂は、n = 2の場合は各々独立に、水素原子、フッ素化されていてもよいアルキル基、フッ素化されていてもよいシクロアルキル基、又はフッ素化されていてもよいアリアル

基を表す。

R_3 は、酸素原子または単結合を表す。

R_f は、 $m = 2$ の場合は各々独立に、フッ素化されていてもよいアルキレン基、フッ素化されていてもよいシクロアルキレン基、フッ素化されていてもよいアリーレン基を表す。

A は、スチレン性二重結合を有する有機官能基を表す。

B は、単結合、フッ素化されていてもよいアルキレン基、フッ素化されていてもよいシクロアルキレン基、またはスルホニル基を表す。ここで、前記アルキレン基は、炭素原子の一部が酸素原子で置き換えられていてもよい。

m は、B が単結合またはアルキレン基であるとき 1 又は 2 を表し、B がスルホニル基であるとき 0 ~ 2 の整数を表す。

n は、0 ~ 2 の整数であり、 $n = 2 - m$ の関係を満たす。

【請求項 2】

疎水性樹脂 (C) の含有率が、前記組成物中の全固形分に対し、0.01 ~ 20 質量% の範囲である請求項 1 に記載の組成物。

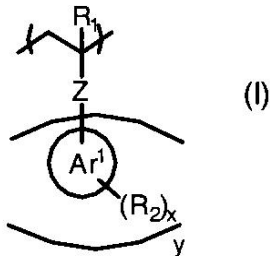
【請求項 3】

疎水性樹脂 (C) が、更に、アルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を有する繰り返し単位を含む請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

疎水性樹脂 (C) が、更に、下記一般式 (I) により表される繰り返し単位を含む請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の組成物。

【化 2】



式中、

R_1 は、水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を表す。

Ar^1 は、芳香環を表す。

R_2 は、 $x = 2$ の場合には各々独立に、置換基を表す。

Z は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

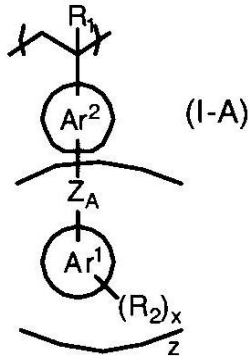
x は、0 以上の整数を表す。

y は、1 以上の整数を表す。

【請求項 5】

疎水性樹脂 (C) が、更に、下記一般式 (I - A) により表される繰り返し単位を含む請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の組成物。

【化3】



10

式中、

R_1 は、水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を表す。

Ar^1 は、芳香環を表す。

R_2 は、 $x = 2$ の場合には各々独立に、置換基を表す。

x は、0以上の整数を表す。

Ar^2 は、芳香環を表す。

Z_A は、単結合又は連結基を表す。

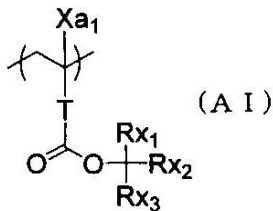
z は、1以上の整数を表す。

20

【請求項6】

樹脂(B)が、下記一般式(AI)により表される繰り返し単位を含む請求項1~5のいずれかに記載の組成物。

【化4】



30

式中、

Xa_1 は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基又は $-CH_2-R_9$ で表される基を表す。 R_9 は、ヒドロキシ基又は1価の有機基を表す。

T は、単結合又は2価の連結基を表す。

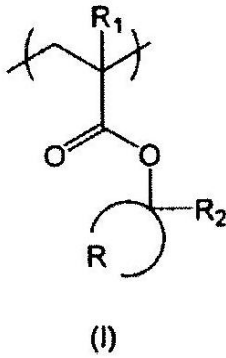
Rx_1 、 Rx_2 及び Rx_3 は、それぞれ独立に、直鎖若しくは分岐アルキル基、又は単環若しくは多環のシクロアルキル基を表す。 Rx_1 、 Rx_2 及び Rx_3 の少なくとも2つが結合して、単環若しくは多環のシクロアルキル基を形成してもよい。

【請求項7】

樹脂(B)が含む一般式(AI)により表される繰り返し単位が、下記一般式(I)により表される繰り返し単位である請求項6に記載の組成物。

40

【化5】



10

式中、

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

R_2 は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

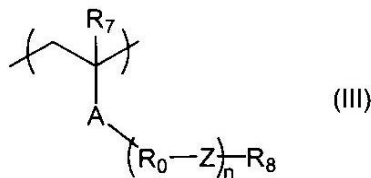
R は、炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。

【請求項8】

樹脂(B)が、下記一般式(III)により表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含む請求項1~7のいずれかに記載の組成物。

20

【化6】



30

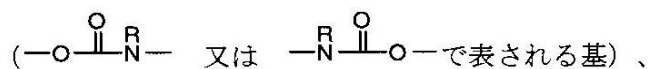
式中、

A は、エステル結合 ($-COO-$ で表される基) またはアミド結合 ($-CONH-$ で表される基) を表す。

R_0 は、複数個ある場合にはそれぞれ独立にアルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表す。

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

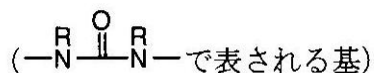
【化7】



40

又はウレア結合

【化8】



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

R_8 は、ラクトン構造を有する1価の有機基を表す。

50

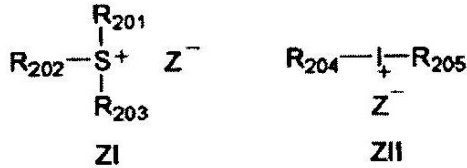
n は、 $-R_0-Z-$ で表される構造の繰り返し数であり、 $1 \sim 5$ の整数を表す。

R_7 は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

【請求項 9】

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (A) が、下記一般式 (Z I) 又は (Z I I) で表される化合物である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の組成物。

【化 9】



10

一般式 (Z I) 中、

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

Z^- は、下記一般式 (LD 1) により表される非求核性アニオンを表す。

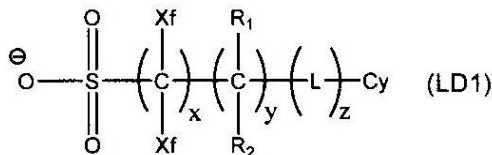
一般式 (Z I I) 中、

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

Z^- は、下記一般式 (LD 1) により表される非求核性アニオンを表す。

20

【化 10】



式中、

Xf は、各々独立に、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。

30

R_1 及び R_2 は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、及び、少なくとも 1 つのフッ素原子で置換されたアルキル基からなる群より選択される基を表す。

L は、各々独立に、単結合又は 2 価の連結基を表す。

Cy は、環状構造を有する基を表す。

x は、 $1 \sim 20$ の整数を表す。

y は、 $0 \sim 10$ の整数を表す。

z は、 $0 \sim 10$ の整数を表す。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の組成物を用いて形成された感活性光線性または感放射線性膜。

40

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の組成物を用いて膜を形成すること、前記膜を露光すること、および、露光した膜を現像することを含むパターン形成方法。

【請求項 12】

前記露光は液浸液を介して行われる請求項 11 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関するものであり、IC等の半導

50

体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、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に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、該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、および該組成物を用いたパターン形成方法に関するものである。特に、本発明は、波長が300nm以下の遠紫外線を光源とする液浸式投影露光装置で露光するために好適な感活性光線性または感放射線性樹脂組成物、該組成物を用いて形成された感活性光線性または感放射線性膜、および該組成物を用いたパターン形成方法に関するものである。

【0002】

なお、ここで「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（EUV）線、X線又は電子線（EB）を意味している。また、本発明において「光」とは、活性光線又は放射線を意味している。

10

【0003】

また、「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、遠紫外線、X線及びEUV光等による光照射のみならず、電子線及びイオンビーム等の粒子線による描画をも意味している。

【背景技術】

【0004】

半導体素子の微細化に伴い露光光源の短波長化と投影レンズの高開口数（高NA）化が進み、更なる波長の短波化による高解像力化を目指して、投影レンズと試料の間を高屈折率の液体（以下、「液浸液」ともいう）で満たす、所謂、液浸法が知られている。液浸法はあらゆるパターン形状に対して有効であり、更に、現在検討されている位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることが可能である。

20

【0005】

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

【0006】

この化学増幅機構を用いたArFエキシマレーザー用（193nm）レジストは、現在主流になりつつあるが、液浸露光した場合には、形成したラインパターンが倒れてしまい、デバイス製造時の欠陥となってしまうパターン倒れの問題や、パターン側壁の荒れるラインエッジラフネスにおいてはいまだ不十分であった。

30

【0007】

また、化学増幅レジストを液浸露光に適用すると、露光時にレジスト層が液浸液と接触することになるため、レジスト層が変質することや、レジスト層から液浸液に悪影響を及ぼす成分が滲出することが指摘されている。これに対し、特許文献1～4では、シリコン原子やフッ素原子を含有する樹脂を添加することで滲出を抑制する例が記載されている。

【0008】

また、特許文献5は、ドライ露光時と液浸露光時の形状変化が小さく、プロセス適用性に優れたレジスト材料として、フッ素原子とラクトン構造を有する特定の高分子化合物を添加したレジストを開示している。

40

【0009】

さらに、特許文献6及び7は、液浸露光に有用なフォトレジスト組成物として、特定の繰り返し単位を含むブロックコポリマーを含有するフォトレジスト組成物を開示している。

【0010】

また、液浸露光プロセスにおいて、スキャン式の液浸露光機を用いて露光する場合には、レンズの移動に追従して液浸液も移動しないと露光スピードが低下するため、生産性に影響を与えることが懸念される。液浸液が水である場合には、レジスト膜は疎水的

50

である方が水追随性が良好であり望ましい。

【0011】

しかしながら、上記の技術をもって液浸露光を行った場合でも、現像欠陥やスカムの発生を更に低減することが求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2006-309245号公報

【特許文献2】特開2007-304537号公報

【特許文献3】特開2007-182488号公報

【特許文献4】特開2007-153982号公報

【特許文献5】特開2008-111103号公報

【特許文献6】特開2010-156958号公報

【特許文献7】特開2010-152343号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、現像欠陥、並びにスカムの発生が改良され、更に、液浸露光時に於ける液浸液に対する追随性が良好であるパターンを形成することが可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、該組成物を用いて形成された感活性光線性または感放射線性膜、および該組成物を用いたパターン形成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、特定の構造を有する疎水性樹脂を用いることで上記課題を達成できることを見出し、下記に示す本発明を完成するに至った。

【0015】

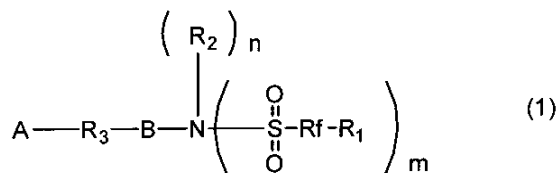
本発明は、一態様において、以下の通りである。

【0016】

〔1〕 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂、及び、(C) 疎水性樹脂を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

疎水性樹脂(C)が、下記一般式(1)で表される単量体に由来する繰り返し単位を含むことを特徴とする感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化1】



【0017】

式(1)中

R₁は、m=2の場合は各々独立に、水素原子、フッ素原子または有機官能基を表す。

【0018】

R₂は、n=2の場合は各々独立に、水素原子、フッ素化されていてもよいアルキル基、フッ素化されていてもよいシクロアルキル基、又はフッ素化されていてもよいアリール基を表す。

【0019】

R₃は、酸素原子または単結合を表す。

【0020】

Rfは、m=2の場合は各々独立に、フッ素化されていてもよいアルキレン基、フッ素

10

20

30

40

50

化されていてもよいシクロアルキレン基、フッ素化されていてもよいアリーレン基を表す。

【0021】

Aは、スチレン性二重結合を有する有機官能基を表す。

【0022】

Bは、単結合、フッ素化されていてもよいアルキレン基、フッ素化されていてもよいシクロアルキレン基、またはスルホニル基を表す。ここで、前記アルキレン基は、炭素原子の一部が酸素原子で置き換えられていてもよい。

【0023】

mは、Bが単結合またはアルキレン基であるとき1又は2を表し、Bがスルホニル基であるとき0～2の整数を表す。

【0024】

nは、0～2の整数であり、 $n = 2 - m$ の関係を満たす。

【0025】

〔2〕疎水性樹脂(C)の含有率が、前記組成物中の全固形分に対し、0.01～20質量%の範囲である〔1〕に記載の組成物。

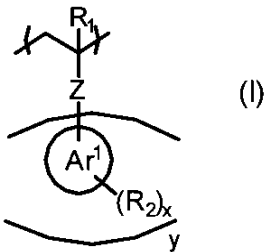
【0026】

〔3〕疎水性樹脂(C)が、更に、アルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基を有する繰り返し単位を含む〔1〕又は〔2〕に記載の組成物。

【0027】

〔4〕疎水性樹脂(C)が、更に、下記一般式(I)により表される繰り返し単位を含む〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の組成物。

【化2】



【0028】

式中、

R_1 は、水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を表す。

【0029】

Ar^1 は、芳香環を表す。

【0030】

R_2 は、 $x = 2$ の場合には各々独立に、置換基を表す。

【0031】

Zは、単結合又は2価の連結基を表す。

【0032】

xは、0以上の整数を表す。

【0033】

yは、1以上の整数を表す。

【0034】

〔5〕〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の組成物を用いて形成された感活性光線性または感放射線性膜。

【0035】

〔6〕〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の組成物を用いて膜を形成すること、前記膜を露光すること、および、露光した膜を現像することを含むパターン形成方法。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

〔 7 〕 前記露光は液浸液を介して行われる〔 9 〕に記載の方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 7 】

本発明により、現像欠陥、及びスカムの発生が改善され、更に、液浸露光時に於ける液浸液に対する追従性が良好であるパターンを形成することが可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、該組成物を用いて形成された感活性光線性または感放射線性膜、および該組成物を用いたパターン形成方法の提供が可能となった。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 8 】

【 図 1 】 実施例で合成した一般式 (1) により表される単量体の一例の N M R チャート。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 9 】

以下、本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明する。

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

【 0 0 4 0 】

〔 (C) 疎水性樹脂 〕

本発明の組成物は疎水性樹脂 (C) を含有する。これにより、レジスト膜表層に疎水性樹脂 (C) が偏在化し、液浸媒体が水の場合、レジスト膜とした際の水に対するレジスト膜表面の後退接触角を向上させ、液浸水追従性を向上させることができる。

【 0 0 4 1 】

疎水性樹脂 (C) としては、表面の後退接触角が添加することにより向上する樹脂であることが好ましく、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂であることが好ましい。露光後で現像前における膜の後退接触角は $60^{\circ} \sim 90^{\circ}$ が好ましく、更に好ましくは 70° 以上である。添加量は、膜の後退接触角が前記範囲になるよう適宜調整して使用できる。疎水性樹脂 (C) は前述のように界面に遍在するものであるが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性 / 非極性物質を均一に混合することに寄与しなくても良い。

【 0 0 4 2 】

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

【 0 0 4 3 】

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

【 0 0 4 4 】

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

【 0 0 4 5 】

さらに、樹脂 (C) は、下記一般式 (1) で表される単量体からなる繰り返し単位を有することを特徴とする。

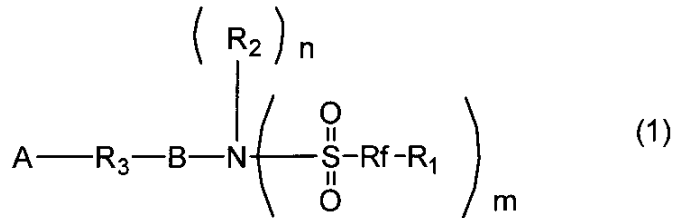
10

20

30

40

【化3】



【0046】

式(1)中、 R_1 は、 $m=2$ の場合は各々独立に、水素原子、フッ素原子または有機官能基を表す。 R_2 は、 $n=2$ の場合は各々独立に、水素原子、フッ素化されていてもよいアルキル基、フッ素化されていてもよいシクロアルキル基、又はフッ素化されていてもよいアリール基を表す。 R_3 は、酸素原子または単結合を表す。 R_f は、 $m=2$ の場合は各々独立に、フッ素化されていてもよいアルキレン基、フッ素化されていてもよいシクロアルキレン基、またはフッ素化されていてもよいアリーレン基を表す。 A はスチレン性二重結合を有する有機官能基を表す。 B は、単結合、フッ素化されていてもよいアルキレン基、フッ素化されていてもよいシクロアルキレン基、またはスルホニル基を表す。ここで、前記アルキレン基は炭素原子の一部が酸素原子で置換されていてもよい。 m は、 B が単結合またはアルキレン基であるとき1又は2を表し、 B がスルホニル基であるとき0~2の整数を表す。 n は、0~2の整数であり、 $n=2-m$ の関係を満たす。

10

20

【0047】

一般式(1)について更に詳細に説明する。

【0048】

R_1 の有機官能基とは、アルキル基、アリーール基、アルコキシ基、カルボキシ基、エステル基、スルホン基等であり、具体的にはフッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、メトキシ基、エトキシ基、プロピルキシ基、*iso*-プロピルオキシ基、ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、 $-COOR$ 、 $-OCOR$ 、 $-SO_2-R$ (ここで R はアルキル基、アリーール基を表す。)等が挙げられる。 R_1 としては、フッ素原子が好ましい。

【0049】

R_2 のアルキル基としては、例えば炭素原子数1~20のアルキル基であり、フッ素原子で置換されていてもよい。具体的には、各々水素原子がフッ素原子で置換されていてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ドデシル基、2-エチルヘキシル基、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル、*iso*-アミル等が挙げられる。

30

【0050】

R_2 のシクロアルキル基としては、単環式でもよく多環式でもよい。例えば炭素原子数3~20のシクロアルキル基であり、フッ素原子で置換してもよい。具体的には、各々フッ素原子で置換されていてもよいシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロブチル、シクロオクチル、シクロドデカニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクタジエニル等の単環式炭化水素基、または、ピシクロ「4.3.0」ノナニル、デカヒドロナフタレニル、トリシクロ[5.2.1.0(2,6)]デカニル、ボルニル、イソボルニル、ノルボルニル、アダマンチル、ノルアダマンチル、1,7,7-トリメチルトリシクロ[2.2.1.0^{2,6}]ヘプタニル、3,7,7-トリメチルピシクロ[4.1.0]ヘプタニル等の多環式炭化水素基が挙げられ、特にシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、ノルボルニル、アダマンチル、ノルアダマンチル等が好ましい。

40

【0051】

R_2 のアリーール基としては、例えば炭素原子数6~20のアリーール基であり、フッ素原子で置換されていてもよい。具体的には、各々フッ素原子で置換されていてもよいフェニル基、ナフチル基、アントラシル基が挙げられ、なかでもパーフルオロフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基が好ましい。

50

【0052】

R^fのアルキレン基としては、フッ素原子で置換されていてもよく、パーフルオロアルキレン基であることが好ましい。具体的にはパーフルオロメチレン、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、パーフルオロブチレン、パーフルオロペンチレン、パーフルオロヘキシレン、パーフルオロヘプチレン、パーフルオロオクチレン、等が挙げられ、なかでもパーフルオロメチレンが好ましい。

【0053】

R^fのアリーレン基としては、例えば炭素原子数6～20のアリーレン基であり、フッ素原子で置換されていてもよく、パーフルオロアリーレン基であることが好ましい。具体的にはパーフルオロフェニル基、パーフルオロナフチル基が挙げられ、なかでもパーフルオロフェニル基が好ましい。

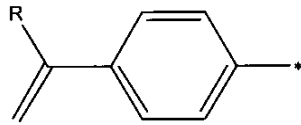
10

【0054】

Aは、スチレン性二重結合を有する有機官能基であり、スチリル基を有する官能基であることが好ましい。

Aは、一形態において、下記一般式により表される。

【化4】



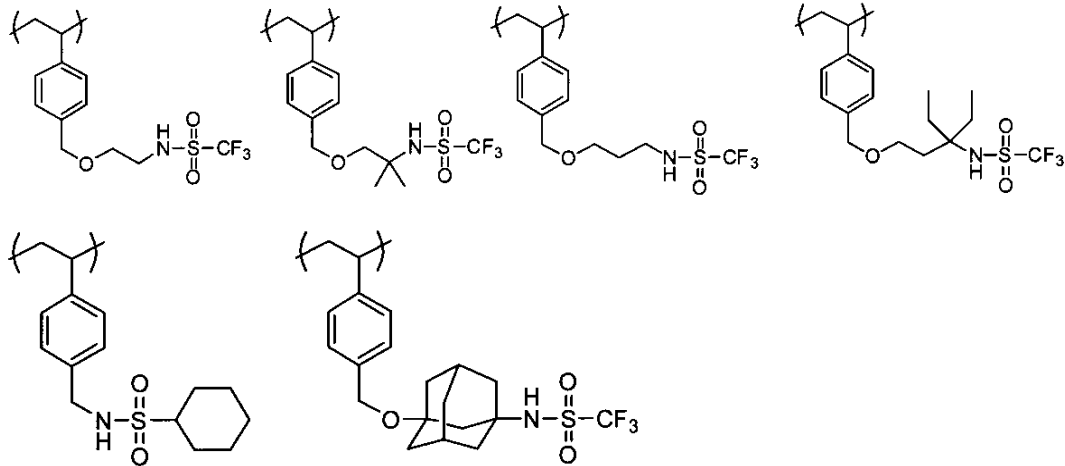
R: 水素 or メチル

20

【0055】

以下、一般式(1)で表される単量体に由来する繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【化6】



10

【0057】

一般式(1)で表される単量体は、対応するアミンとスルホン酸クロライド、スルホン酸無水物等のスルホン化剤の反応、および対応するアルキルハライドに対するスルホンアミドの求核置換反応等の方法により合成することができる。

一般式(1)で表される単量体からなる繰り返し単位の含有率は、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対し、5~100mol%が好ましく、より好ましくは10~90mol%、である。

20

【0058】

本発明の疎水性樹脂(C)は、更に、極性変換基を有する繰り返し単位(c)を有していることが好ましい。

ここで、極性変換基とは、アルカリ現像液の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基である。例えば、ラクトン基、カルボン酸エステル基(-COO-)、酸無水物基(-C(O)OC(O)-)、酸イミド基(-NHCONH-)、カルボン酸チオエステル基(-COS-)、炭酸エステル基(-OC(O)O-)、硫酸エステル基(-OSO₂O-)、スルホン酸エステル基(-SO₂O-)などが挙げられる。

30

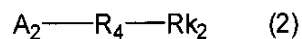
【0059】

なお、アクリレートなどにおけるような、繰り返し単位の主鎖に直結のエステル基は、アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が増大する機能が劣るため、本発明における極性変換基には含まれない。

【0060】

繰り返し単位(c)は、下記一般式(2)で表される単量体よりなる繰り返し単位であることがより好ましい。

【化7】



【0061】

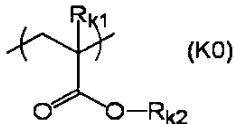
式中、A₂は重合性二重結合を有する有機官能基を表し、R₄は単結合、一部が酸素原子に置き換えられていてもよいアルキレン基、またはアリーレン基を表し、Rk₂は加水分解性基を有する有機基を表す。

40

【0062】

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

【化 8】



【0063】

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

【0064】

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

10

【0065】

但し、 R_{k1} 、 R_{k2} の少なくとも一方は、極性変換基を有する。

【0066】

なお、一般式 (K0) に示されている繰り返し単位の主鎖に直結しているエステル基は、前述したように、本発明における極性変換基には含まれない。

【0067】

極性変換基としては、一般式 (KA-1) 又は (KB-1) で表される部分構造における X で表される基であることが好ましい。

【0068】

すなわち、繰り返し単位 (c) は、一般式 (KA-1) 及び (KB-1) で表される部分構造の少なくとも 1 つを有し、極性変換基が一般式 (KA-1) 又は (KB-1) で表される部分構造中の X で表されることが好ましい。

20

【化 9】



【0069】

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

30

【0070】

Y^1 及び Y^2 は、それぞれ同一でも異なっても良く、電子求引性基を表す。

【0071】

なお、繰り返し単位 (c) は、一般式 (KA-1) 又は (KB-1) で表される部分構造を有する基を有することで、好ましい極性変換基を有するが、一般式 (KA-1) で表される部分構造、 Y^1 及び Y^2 が 1 価である場合の (KB-1) で表される部分構造の場合のように、該部分構造が結合手を有しない場合は、該部分構造を有する基とは、該部分構造における任意の水素原子を少なくとも 1 つ除いた 1 価以上の基を有する基である。

【0072】

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

40

【0073】

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

【0074】

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

【0075】

50

一般式 (K A - 1) で表される環構造は、置換基を有していてもよく、例えば、置換基 $Z_{k a 1}$ を $n k a$ 個有していてもよい。

【 0 0 7 6 】

$Z_{k a 1}$ は、複数ある場合はそれぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基、エーテル基、ヒドロキシル基、アミド基、アリール基、ラクトン環基、又は電子求引性基を表す。

【 0 0 7 7 】

$Z_{k a 1}$ 同士が連結して環を形成しても良い。 $Z_{k a 1}$ 同士が連結して形成する環としては、例えば、シクロアルキル環、ヘテロ環 (環状エーテル環、ラクトン環など) が挙げられる。

【 0 0 7 8 】

$n k a$ は 0 ~ 1 0 の整数を表す。好ましくは 0 ~ 8 の整数、より好ましくは 0 ~ 5 の整数、更に好ましくは 1 ~ 4 の整数、最も好ましくは 1 ~ 3 の整数である。

【 0 0 7 9 】

$Z_{k a 1}$ としての電子求引性基は、ハロゲン原子に代表される後述の Y^1 及び Y^2 としての電子求引性基と同様である。

【 0 0 8 0 】

なお、上記電子求引性基は、別の電子求引性基で置換されていてもよい。

【 0 0 8 1 】

$Z_{k a 1}$ は好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、エーテル基、ヒドロキシル基、又は電子求引性基であり、より好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基又は電子求引性基である。なお、エーテル基としては、アルキル基又はシクロアルキル基等で置換されたもの、すなわち、アルキルエーテル基等が好ましい。電子求引性基の好ましい例は、後述の Y^1 及び Y^2 としての電子求引性基と同様である。

【 0 0 8 2 】

$Z_{k a 1}$ としてのハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

【 0 0 8 3 】

$Z_{k a 1}$ としてのアルキル基は置換基を有していてもよく、直鎖、分岐のいずれでもよい。直鎖アルキル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 3 0、更に好ましくは 1 ~ 2 0 であり、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デカニル基等が挙げられる。分岐アルキル基としては、好ましくは炭素数 3 ~ 3 0、更に好ましくは 3 ~ 2 0 であり、例えば、*i*-プロピル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*i*-ペンチル基、*t*-ペンチル基、*i*-ヘキシル基、*t*-ヘキシル基、*i*-ヘプチル基、*t*-ヘプチル基、*i*-オクチル基、*t*-オクチル基、*i*-ノニル基、*t*-デカノイル基等が挙げられる。メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基などの炭素数 1 ~ 4 のものが好ましい。

【 0 0 8 4 】

$Z_{k a 1}$ としてのシクロアルキル基は、置換基を有していてもよく、単環型でもよく、多環型でもよく、有橋式であってもよい。例えば、シクロアルキル基は橋かけ構造を有していてもよい。単環型としては、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数 5 以上のビスシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができ、炭素数 6 ~ 2 0 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、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては下記構造も好ましい。なお、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

10

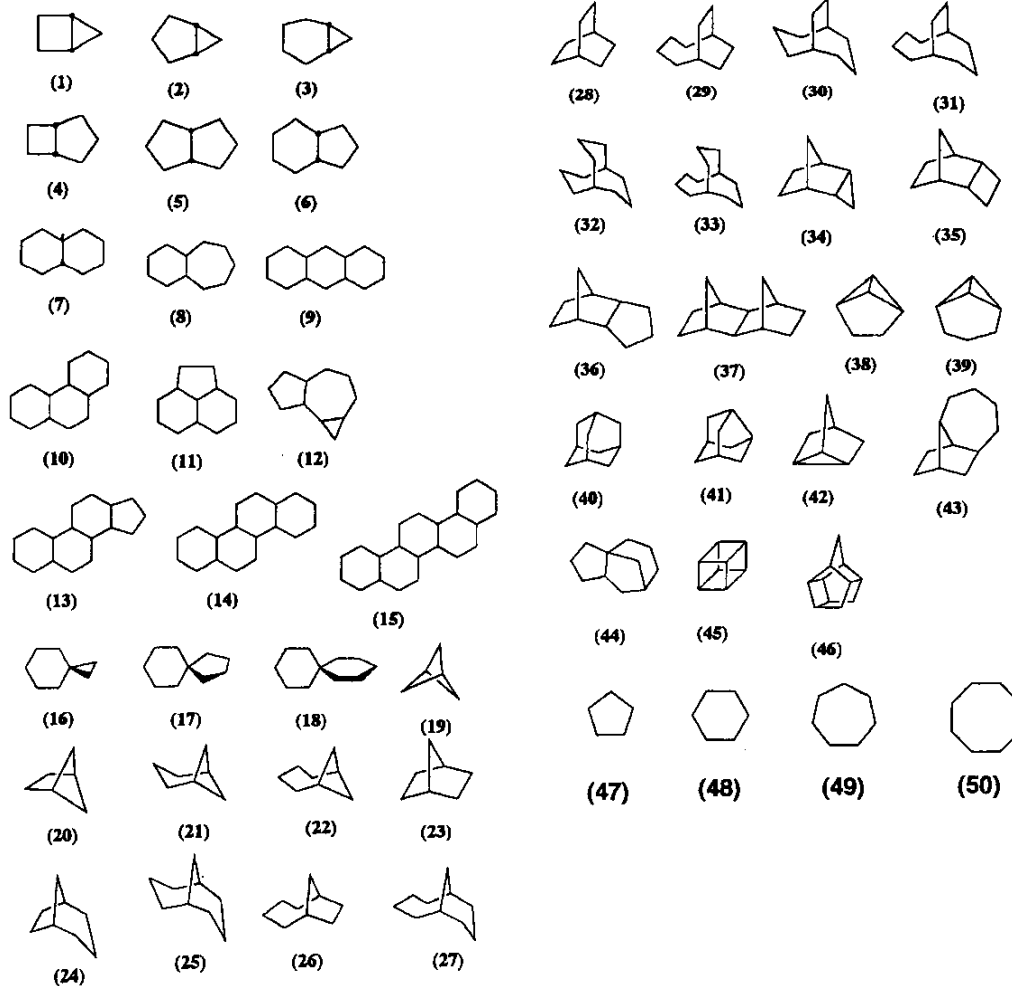
20

30

40

50

【化10】



10

20

【0085】

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

30

【0086】

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

40

【0087】

Z_{ka1} のラクトン環基としては、後述する(KA-1-1)~(KA-1-17)のいずれかで表される構造から水素原子を除した基が挙げられる。

【0088】

Z_{ka1} のアリアル基としては、例えば、フェニル基及びナフチル基が挙げられる。

【0089】

Z_{ka1} のアルキル基、シクロアルキル基及びアリアル基が更に有し得る置換基としては

50

、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基等を挙げることができる。

10

【0090】

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

【0091】

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

【0092】

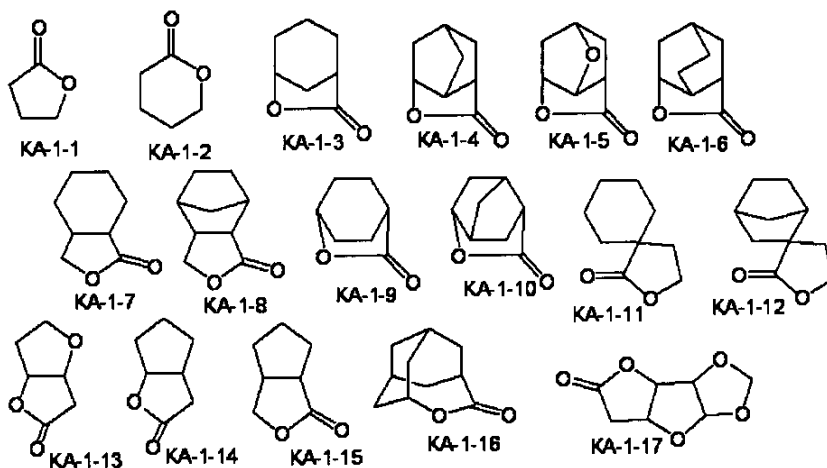
一般式（KA-1）で表される環構造が結合してもよい周辺の環構造については、例えば、下記（KA-1-1）～（KA-1-17）におけるもの、又はこれに準じたものを挙げることができる。

20

【0093】

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

【化11】



30

【0094】

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

【0095】

ラクトン構造は光学活性体が存在するものもあるが、いずれの光学活性体を用いてもよい。また、1種の光学活性体を単独で用いても、複数の光学活性体を混合して用いてもよい。1種の光学活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

50

ましく、より好ましくは95%以上、最も好ましくは98%以上である。

【0096】

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

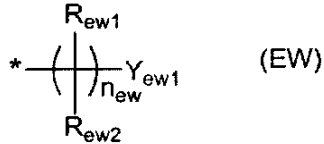
【0097】

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

【0098】

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

【化12】



【0099】

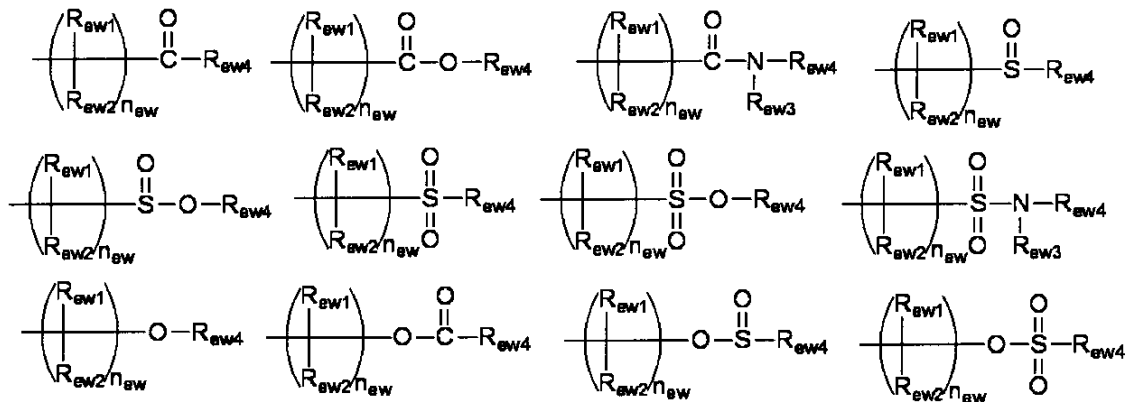
式(EW)中、

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

【0100】

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

【化13】



【0101】

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

【0102】

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

【0103】

10

20

30

40

50

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

【0104】

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

【0105】

ここで R_{f1} はハロゲン原子、パーハロアルキル基、パーハロシクロアルキル基、又はパーハロアリール基を表し、より好ましくはフッ素原子、パーフルオロアルキル基又はパーフルオロシクロアルキル基、更に好ましくはフッ素原子又はトリフルオロメチル基を表す。

【0106】

R_{f2} 、 R_{f3} は各々独立して水素原子、ハロゲン原子又は有機基を表し、 R_{f2} と R_{f3} とが連結して環を形成してもよい。有機基としては例えばアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基等を表し、これらはハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）で置換されていても良く、より好ましくは、 R_{f2} 、 R_{f3} は、（ハロ）アルキル基である。 R_{f2} は R_{f1} と同様の基を表すか、又は R_{f3} と連結して環を形成していることがより好ましい。

【0107】

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

【0108】

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

【0109】

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

【0110】

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

【0111】

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

【0112】

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

【0113】

繰り返し単位 (c) が、1つの側鎖上に、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかと、極性変換基とを有する繰り返し単位 (c') であっても、極性変換基を有し、かつ、フッ素原子及び珪素原子を有さない繰り返し単位 (c*) であっても、1つの側鎖上に極性変換基を有し、かつ、同一繰り返し単位内の前記側鎖と異なる側鎖上に、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位 (c'') であってもよいが、樹

10

20

30

40

50

脂(C)は繰返し単位(c)として繰返し単位(c')を有することがより好ましい。すなわち、前記極性変換基を少なくとも1つ有する繰返し単位(c)が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有することがより好ましい。

【0114】

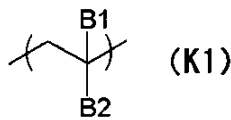
なお、樹脂(C)が、繰返し単位(c*)を有する場合、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰返し単位(後述する繰返し単位(c1))とのコポリマーであることが好ましい。また、繰返し単位(c'')における、極性変換基を有する側鎖とフッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する側鎖とは、主鎖中の同一の炭素原子に結合している、すなわち下記式(K1)のような位置関係にあることが好ましい。

10

【0115】

式中、B1は極性変換基を有する部分構造、B2はフッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する部分構造を表す。

【化14】



【0116】

また、繰返し単位(c*)及び繰返し単位(c'')においては、極性変換基が、一般式(KA-1)で示す構造における-COO-で表される部分構造であることがより好ましい。

20

【0117】

極性変換基がアルカリ現像液の作用により分解し極性変換がなされることによって、アルカリ現像後の樹脂組成物膜の水との後退接触角を下げる事が出来る。

【0118】

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

【0119】

30

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

【0120】

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

【0121】

40

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

【0122】

本発明の樹脂(C)は、少なくとも2つ以上の極性変換基を有する繰返し単位(c)を含有し、かつ、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂(C1)であることが好ましい。

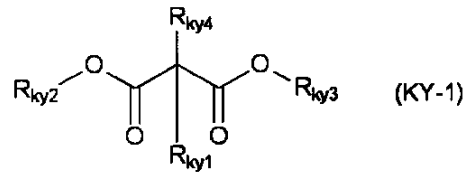
【0123】

繰返し単位(c)が少なくとも2つの極性変換基を有する場合、繰返し単位(c)は、下記一般式(KY-1)で示す、2つの極性変換基を有する部分構造を有することが

50

好ましい。なお、一般式 (KY-1) で表される構造が、結合手を有さない場合は、該構造における任意の水素原子を少なくとも1つ除いた1個以上の基である。

【化15】



【0124】

一般式 (KY-1) において、

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

10

【0125】

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

20

【0126】

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

【0127】

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

30

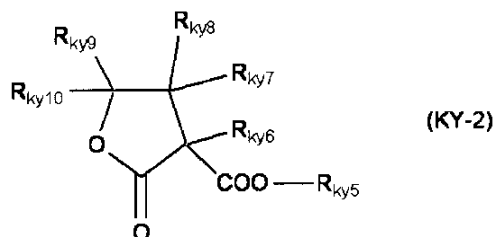
【0128】

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

【0129】

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

【化16】



40

【0130】

式 (KY-2) 中、

R_{ky6} ~ R_{ky10} は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シク

50

ロアルキル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、エーテル基、ヒドロキシル基、シアノ基、アミド基、又はアリアル基を表す。

【0131】

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

【0132】

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

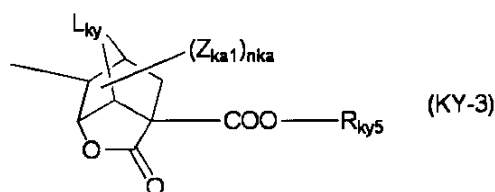
【0133】

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

【0134】

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

【化17】



【0135】

式(KY-3)中、

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

【0136】

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

【0137】

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

【0138】

繰り返し単位(c)のより具体的な構造としては、以下に示す部分構造を有する繰り返し単位が好ましい。

【0139】

繰り返し単位(c)は、以下に示す部分構造を有する繰り返し単位であり得る。

【 0 1 5 2 】

糖ラクトンの末端にフッ素原子を有する場合、そして同一繰り返し単位内の糖ラクトン側の側鎖と異なる側鎖上にフッ素原子を有する場合（繰り返し単位（c''））も好ましい。

【 0 1 5 3 】

Z₂としての鎖状アルキレン基は、直鎖アルキレン基の場合は好ましくは炭素数1～30、更に好ましくは1～20であり、分岐アルキレン基の場合は好ましくは炭素数3～30、更に好ましくは3～20である。R₂としての鎖状アルキレン基の具体例としては、上記したZ_{k a 1}としてのアルキル基の具体例から任意の水素原子を1個除いた基を挙げることができる。

10

【 0 1 5 4 】

Z₂としての環状アルキレン基は、好ましくは炭素数3～8であり、その具体例としては、上記したZ_{k a 1}としてのシクロアルキル基から任意の水素原子を1個除いた基を挙げることができる。

【 0 1 5 5 】

T_a及びT_cとしてのアルキル基及びシクロアルキル基における好ましい炭素数、及び、具体例は、上記したZ_{k a 1}としてのアルキル基及びシクロアルキル基において記載したものと同様である。

【 0 1 5 6 】

T_aとしてのアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～8であり、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

20

【 0 1 5 7 】

T_a及びT_cとしてのアリアル基としては、好ましくは炭素数6～12のアリアル基、例えば、フェニル基及びナフチル基を挙げることができる。

【 0 1 5 8 】

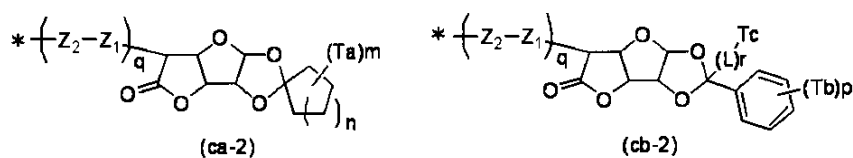
L₀としてのアルキレン基、シクロアルキレン基の好ましい炭素数及びその具体例は、Z₂としての鎖状アルキレン基及び環状アルキレン基で説明したものと同様である。

【 0 1 5 9 】

繰り返し単位（c）のより具体的な構造としては、以下に示す部分構造を有する繰り返し単位が好ましい。

30

【 化 1 9 】



【 0 1 6 0 】

一般式（ca-2）及び（cb-2）において、

nは、0～11の整数を表し、好ましくは0～5の整数、より好ましくは1又は2を表す。

40

【 0 1 6 1 】

pは、0～5の整数を表し、好ましくは0～3の整数、より好ましくは1又は2を表す。

【 0 1 6 2 】

T_bは、独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ニトリル基、ヒドロキシル基、アミド基、アリアル基又は電子求引性基（前記一般式（KB-1）におけるY¹及びY²としての電子求引性基と同義である）を表し、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、電子求引性基を表す。T_bが複数個ある場合には、T_b同士が結合して、環を形成しても良い。

【 0 1 6 3 】

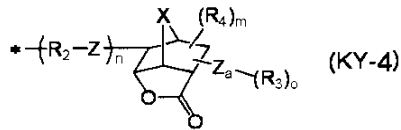
50

* は、樹脂の主鎖又は側鎖への結合手を表す。すなわち、式 (c a - 2) 又は (c b - 2) で表される部分構造が主鎖に直結していてもよいし、樹脂の側鎖に、式 (c a - 2) 又は (c b - 2) で表される部分構造が結合していてもよい。

【 0 1 6 4 】

Z₁、Z₂、T_a、T_c、L、*、m、q、r は、一般式 (c c) におけるものと同義であり、好ましいものも同様である。

【 化 2 0 】



10

【 0 1 6 5 】

一般式 (K Y - 4) に於いて、

R₂ は、鎖状若しくは環状アルキレン基を表し、複数個ある場合は、同じでも異なってもよい。

【 0 1 6 6 】

R₃ は、構成炭素上の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された、直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素基を示す。

【 0 1 6 7 】

R₄ は、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、又は R - C (= O) - 若しくは R - C (= O) O - で表される基 (R は、アルキル基若しくはシクロアルキル基を表す。) を表す。R₄ が複数個ある場合は、同じでも異なってもよく、また、2 つ以上の R₄ が結合し、環を形成していてもよい。

20

【 0 1 6 8 】

X は、アルキレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

【 0 1 6 9 】

Z、Z_a は、複数存在する場合はそれぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合又はウレア結合を表し、複数ある場合は、同じでも異なってもよい。

30

【 0 1 7 0 】

* は、樹脂の主鎖又は側鎖への結合手を表す。

【 0 1 7 1 】

o は、置換基数であって、1 ~ 7 の整数を表す。

【 0 1 7 2 】

m は、置換基数であって、0 ~ 7 の整数を表す。

【 0 1 7 3 】

n は、繰り返し数を表し、0 ~ 5 の整数を表す。

【 0 1 7 4 】

- R₂ - Z - の構造として好ましくは、- (C H₂)₁ - C O O - で表される構造が好ましい (l は 1 ~ 5 の整数を表す) 。

40

【 0 1 7 5 】

R₂ としての鎖状若しくは環状アルキレン基の好ましい炭素数範囲及び具体例は、一般式 (c c) の Z₂ における鎖状アルキレン基及び環状アルキレン基で説明したものと同様である。

【 0 1 7 6 】

R₃ としての直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素基の炭素数は、直鎖状の場合、好ましくは 1 ~ 3 0、更に好ましくは 1 ~ 2 0 であり、分岐状の場合、好ましくは 3 ~ 3 0、更に好ましくは 3 ~ 2 0 であり、環状の場合、6 ~ 2 0 である。R₃ の具体例としては、上記した Z_{k a 1} としてのアルキル基及びシクロアルキル基の具体例を挙げることができる

50

。 R_4 及び R としてのアルキル基及びシクロアルキル基における好ましい炭素数、及び、具体例は、上記した $Z_{k a 1}$ としてのアルキル基及びシクロアルキル基において記載したものと同様である。

【 0 1 7 7 】

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

【 0 1 7 8 】

R_4 としてのアルコキシ基及びアルコキシカルボニル基におけるアルキル部位としては、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル部位を挙げることができ、アルキル部位の好ましい炭素数、及び、具体例は、上記した $Z_{k a 1}$ としてのアルキル基及びシクロアルキル基において記載したものと同様である。

10

【 0 1 7 9 】

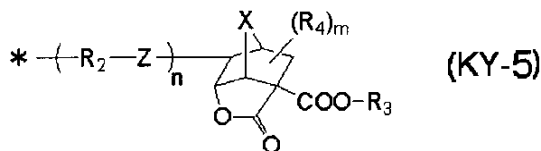
X としてのアルキレン基としては、鎖状若しくは環状アルキレン基を挙げるができ、好ましい炭素数及びその具体例は、 R_2 としての鎖状アルキレン基及び環状アルキレン基で説明したものと同様である。

【 0 1 8 0 】

より好ましくは一般式 (K Y - 5) で表わされる部分構造を有する繰り返し単位である。

【 化 2 1 】

20



【 0 1 8 1 】

一般式 (K Y - 5) に於いて、

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

【 0 1 8 2 】

30

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

【 0 1 8 3 】

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

【 0 1 8 4 】

X は、アルキレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

40

【 0 1 8 5 】

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

【 0 1 8 6 】

* は、樹脂の主鎖又は側鎖への結合手を表す。

【 0 1 8 7 】

n は、繰り返し数を表し、0 ~ 5 の整数を表す。

【 0 1 8 8 】

m は、置換基数であって、0 ~ 7 の整数を表す。

【 0 1 8 9 】

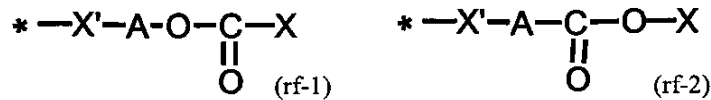
50

$R_2 \sim R_4$ 及び X における炭素数の好ましい範囲及び具体例は、一般式 (KY-4) で説明したものと同様である。

【0190】

- R_2 - Z - の構造として好ましくは、 $-(CH_2)_1-COO-$ で表される構造が好ましい (1 は $1 \sim 5$ の整数を表す)。

【化22】



【0191】

一般式 (rf-1) 及び (rf-2) 中、

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

【0192】

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

【0193】

X は、電子求引性基を表し、好ましくは、フッ化アルキル基、フッ化シクロアルキル基、フッ素又はフッ化アルキル基で置換されたアリール基、フッ素又はフッ化アルキル基で置換されたアラルキル基である。

【0194】

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

【0195】

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

【0196】

X' としてのフッ素原子で置換されたアルキレン基におけるアルキレン基としては、直鎖アルキレン基の場合は好ましくは炭素数 $1 \sim 30$ 、更に好ましくは $1 \sim 20$ であり、分岐アルキレン基の場合は好ましくは炭素数 $3 \sim 30$ 、更に好ましくは $3 \sim 20$ である。該アルキレン基の具体例としては、上記した $Z_{k a 1}$ としてのアルキル基の具体例から任意の水素原子を1個除いた基を挙げることができる。フッ素原子で置換されたアルキレン基としては、パーフルオロアルキレン基であることが好ましい。

【0197】

X' としてのフッ素原子で置換されたシクロアルキレン基におけるシクロアルキレン基としては、好ましくは炭素数 $3 \sim 8$ であり、その具体例としては、上記した $Z_{k a 1}$ としてのシクロアルキル基の具体例から任意の水素原子を1個除いた基を挙げることができる。フッ素原子で置換されたシクロアルキレン基としては、パーフルオロシクロアルキレン基であることが好ましい。

【0198】

X としてのフッ化アルキル基におけるアルキル基としては、直鎖アルキル基の場合は好ましくは炭素数 $1 \sim 30$ 、更に好ましくは $1 \sim 20$ であり、分岐アルキル基の場合は好ましくは炭素数 $3 \sim 30$ 、更に好ましくは $3 \sim 20$ である。該アルキル基の具体例としては、上記した $Z_{k a 1}$ としてのアルキル基の具体例を挙げることができる。フッ化アルキル基としては、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

【0199】

10

20

30

40

50

Xとしてのフッ化シクロアルキル基におけるシクロアルキル基としては、好ましくは炭素数3～8であり、その具体例としては、上記したZ_{k a 1}としてのシクロアルキル基の具体例を挙げることができる。フッ化シクロアルキル基としては、パーフルオロシクロアルキル基であることが好ましい。

【0200】

Xとしてのフッ素又はフッ化アルキル基で置換されたアリール基におけるアリール基としては、好ましくは炭素数6～12のアリール基、例えば、フェニル基及びナフチル基を挙げることができる。また、フッ化アルキル基で置換されたアリール基におけるフッ化アルキル基の具体例としては、Xとしてのフッ化アルキル基で説明したものと同様である。

【0201】

Xとしてのフッ素又はフッ化アルキル基で置換されたアラルキル基におけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数6～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルブチル基等を挙げることができる。また、フッ化アルキル基で置換されたアラルキル基におけるフッ化アルキル基の具体例としては、Xとしてのフッ化アルキル基で説明したものと同様である。

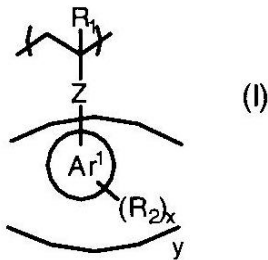
【0202】

極性変換基を有する繰り返し単位(c)の具体例としては、例えば、国際公開第2010/067905号の83ページ～85ページに例示された構造、国際公開第2010/067898号の81ページ～87ページに例示された構造などが挙げられる。

【0203】

また、樹脂(C)は、下記一般式(I)により表される繰り返し単位又は後掲の一般式(I-A)により表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位(R)ともいう)を含んでいてもよい。

【化23】



【0204】

式中、

R₁は、水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を表す。Ar¹は、芳香環を表す。R₂は、x=2の場合には各々独立に、置換基を表す。Zは、単結合又は2価の連結基を表す。xは、0以上の整数を表す。yは、1以上の整数を表す。

【0205】

繰り返し単位(R)を含んだ樹脂(C)を用いると、現像性と液浸液追随性とを両立することが可能となる。より具体的には、このような構成を採用すると、現像欠陥数を減少させると共に、後退接触角を向上させることが可能となる。

【0206】

R₁のアルキル基としては、炭素数が1～5のものが好ましく、メチル基が特に好ましい。R₁のアルキル基は、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、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、並びに、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t-ブトキシ基及びベンジロキシ基等のアルコキシ基が挙げられる。R₁は、水素原子又はアルキル基であることが好ましく、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基又はト

10

20

30

40

50

リフルオロメチル基であることがより好ましい。

【0207】

R_1 により表される芳香環は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。また、この芳香環は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子等のヘテロ原子を含んだ複素環であってもよい。

R_1 により表される芳香環の炭素数は、6～30であることが好ましい。このような芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ペンタレン環、インデン環、アズレン環、ヘプタレン環、インデセン環、ペリレン環、ペンタセン環、アセタフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環、ナフタセン環、クリセン環、トリフェニレン環、フルオレン環、ピフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサントレン環、フェノキサチン環、フェノチアジン環、及びフェナジン環が挙げられる。中でも、ベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

10

【0208】

R_2 により表される置換基の少なくとも一部は、疎水性の基であることが好ましい。疎水性の基としては、例えば、フッ素原子、ケイ素原子、アルキル基、及びシクロアルキル基が挙げられる。

20

【0209】

R_2 により表されるアルキル基は、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、1～30であることが好ましく、1～15であることがより好ましい。このような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、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ドデシル基、*n*-テトラデシル基、及び*n*-オクタデシル基などの直鎖アルキル基、並びに、イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、及び2-エチルヘキシル基などの分岐アルキル基が挙げられる。

【0210】

30

R_2 により表される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。このシクロアルキル基は、環内に、酸素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。このシクロアルキル基の炭素数は、3～20であることが好ましい。このような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。

【0211】

R_2 としては、フッ素原子、アルキル基又はシクロアルキル基が好ましく、フッ素原子又はアルキル基がより好ましく、分岐アルキル基が特に好ましい。

【0212】

R_2 により表される各基は、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、フッ素原子等のハロゲン原子及びヒドロキシ基が挙げられる。

40

【0213】

R_2 としてのアルキル基及びシクロアルキル基は、一態様において、置換基を有さないアルキル基及びシクロアルキル基である。無置換の場合は、ベーク後露光前における後退接触角の向上効果がより大きくなり、液浸液に対する追従性がより良好となる。

【0214】

R_2 としてのアルキル基及びシクロアルキル基は、他の態様において、置換基を有するアルキル基及びシクロアルキル基である。この置換基としては、フッ素原子が好ましい。フッ素原子により置換されている場合は、液浸液に対する追従性を維持したまま、繰り返し単位(R)の全繰り返し単位に対する含有量を相対的に低くすることが可能となる。そ

50

れゆえ、他の繰り返し単位の含有量を相対的に高くすることが可能となり、これに起因して、現像性等の性能の向上が期待できる。

【0215】

R_2 は、酸及びアルカリに対して安定な基であってもよく、後述する (x) アルカリ可溶基、(y) アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が增大する基、及び (z) 酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が增大する基からなる群より選択される少なくとも1つの基であってもよい。

【0216】

なお、ここで「酸に対して安定」とは、後述する光酸発生剤が発生する酸の作用による分解反応を実質的に生じないことを意味している。また、ここで「アルカリに対して安定」とは、後述するアルカリ現像液の作用による分解反応を実質的に生じないことを意味している。

10

【0217】

x は、上述した通り、0以上の整数である。xの上限値は、 Ar^1 における置換され得るサイトの数に等しい。xは、0~5であることが好ましく、0~3であることがより好ましい。

【0218】

Zは単結合又は2価の連結基であり、2価の連結基としては、例えば、アリーレン基、アルキレン基、シクロアルキレン基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR-$ 、 $-NHSO_2-$ 、及びこれらの2以上の組み合わせからなる群より選択される基が挙げられる。式中、Rはアルキル基を表し、その炭素数は1~3であることが好ましい。

20

【0219】

Zにより表される2価の連結基は、アリーレン基、アルキレン基、 $-O-$ 又は $-COO-$ を含んでいることが好ましい。より具体的には、アリーレン基、アルキレン基、 $-O-$ 及び $-COO-$ のうちから少なくとも2つの連結基を組み合わせる連結基が好ましい。なお、これら各基は、置換基を更に有していてもよい。

【0220】

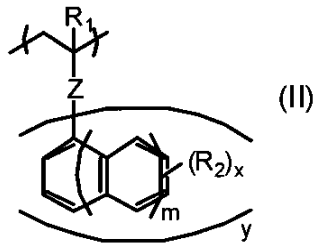
y は、上述した通り、1以上の整数である。yの上限値は、Zにおける置換され得るサイトの数に等しい。yは、1~3であることが好ましく、1であることがより好ましい。

【0221】

繰り返し単位 (R) は、下記一般式 (II) により表されることが好ましい。

30

【化24】



【0222】

式中、 R_1 、Z、 R_2 、x及びyは、一般式 (I) における各々と同義である。mは、0以上の整数であり、好ましくは0~3であり、より好ましくは0~2であり、特に好ましくは0又は1であり、最も好ましくは0である。

40

【0223】

なお、x=1の場合、 R_2 により表される置換基の少なくとも1つは、Zにより表される連結基に対して、p-位に結合していることが好ましい。このような構成を採用すると、樹脂 (C) が膜の表面に更に偏在し易くなり、より高い後退接触角を達成することが可能となる。

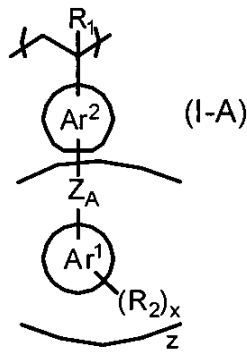
【0224】

繰り返し単位 (R) は、下記一般式 (I-A) により表されることが好ましい。このよ

50

うな構成を採用すると、より高い後退接触角を達成することが可能となる。

【化25】



10

【0225】

式中、

R_1 、 Ar^1 、 R_2 、及び x は、一般式 (I) における各々と同義である。

【0226】

Ar^2 は、芳香環を表す。 Z_A は、単結合又は連結基を表す。 z は、1以上の整数を表す。

【0227】

Ar^2 により表される芳香環としては、例えば、 Ar^1 により表される芳香環として先に説明したものが挙げられる。 Ar^2 は、ベンゼン環又はナフタレン環であることがより好ましく、ベンゼン環であることが更に好ましい。なお、 Ar^2 により表される芳香環は、置換基を更に有していてもよい。

20

【0228】

Z_A により表される連結基としては、例えば、 Z により表される連結基として先に説明したものが挙げられる。 Z_A は、好ましくは、単結合、若しくは、アルキレン基、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、若しくはウレア結合、又は、これらの複数を組み合わせた連結基であり、さらに好ましくは、単結合、アルキレン基、エーテル連結、エステル基、又は、これらの複数を組み合わせた連結基である。なお、このアルキレン基は、置換基を更に有していてもよい。

30

【0229】

z は、1以上の整数を表す。 z の上限値は、 Ar^2 における置換され得るサイトの数に等しい。 z は、1~3であることが好ましく、1であることがより好ましい。

【0230】

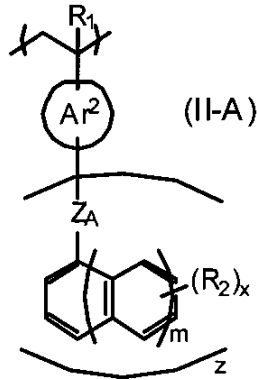
なお、 Ar^2 により表される芳香環が、ポリマー主鎖に直結したベンゼン環を含んでいる場合、 Z_A により表される連結基の少なくとも1つは、その p -位に結合していることが好ましい。このような構成を採用すると、樹脂 (C) が膜の表面に更に偏在し易くなり、より高い後退接触角を達成することが可能となる。

【0231】

繰り返し単位 (R) は、下記一般式 (II-A) により表されることがより好ましい。

40

【化 2 6】



10

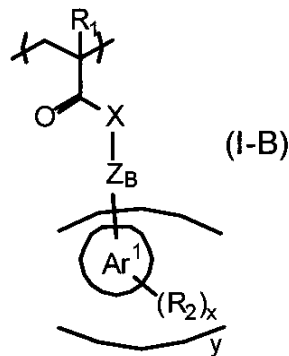
【 0 2 3 2】

式中の各記号は、一般式 (I I) 及び (I - A) における各々と同義である。

【 0 2 3 3】

繰り返し単位 (R) は、下記一般式 (I - B) により表されることも好ましい。このような構成を採用すると、塗布性及び現像性を更に向上させることが可能となる。

【化 2 7】



20

【 0 2 3 4】

式中、

R_1 、 Ar^1 、 R_2 、 x 及び y は、一般式 (I) における各々と同義である。

30

【 0 2 3 5】

Z_B は、連結基を表す。 X は、 O 、 NH 、 又は NR を表す。 R は、アルキル基を表す。

【 0 2 3 6】

Z_B により表される連結基としては、例えば、 Z により表される連結基として先に説明したものが挙げられる。 Z_B は、好ましくは、アルキレン基、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、若しくはウレア結合、又は、これらの複数を組み合わせた連結基であり、さらに好ましくは、アルキレン基、エーテル連結、エステル基、又は、これらの複数を組み合わせた連結基である。なお、このアルキレン基は、置換基を更に有していてもよい。

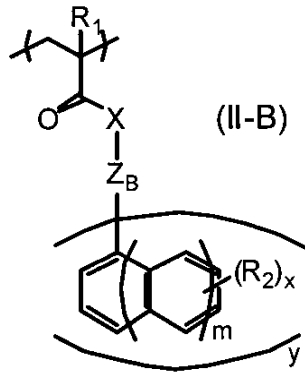
40

【 0 2 3 7】

X は、上述した通り、 O 、 NH 、 又は NR を表す。 R により表されるアルキル基の炭素数は、好ましくは、 $1 \sim 3$ である。 X が O である場合、塗布性を更に向上させることが可能となる。 X が NH 又は NR である場合、現像性を更に向上させることが可能となる。

繰り返し単位 (R) は、下記一般式 (I I - B) により表されることにより好ましい。

【化28】



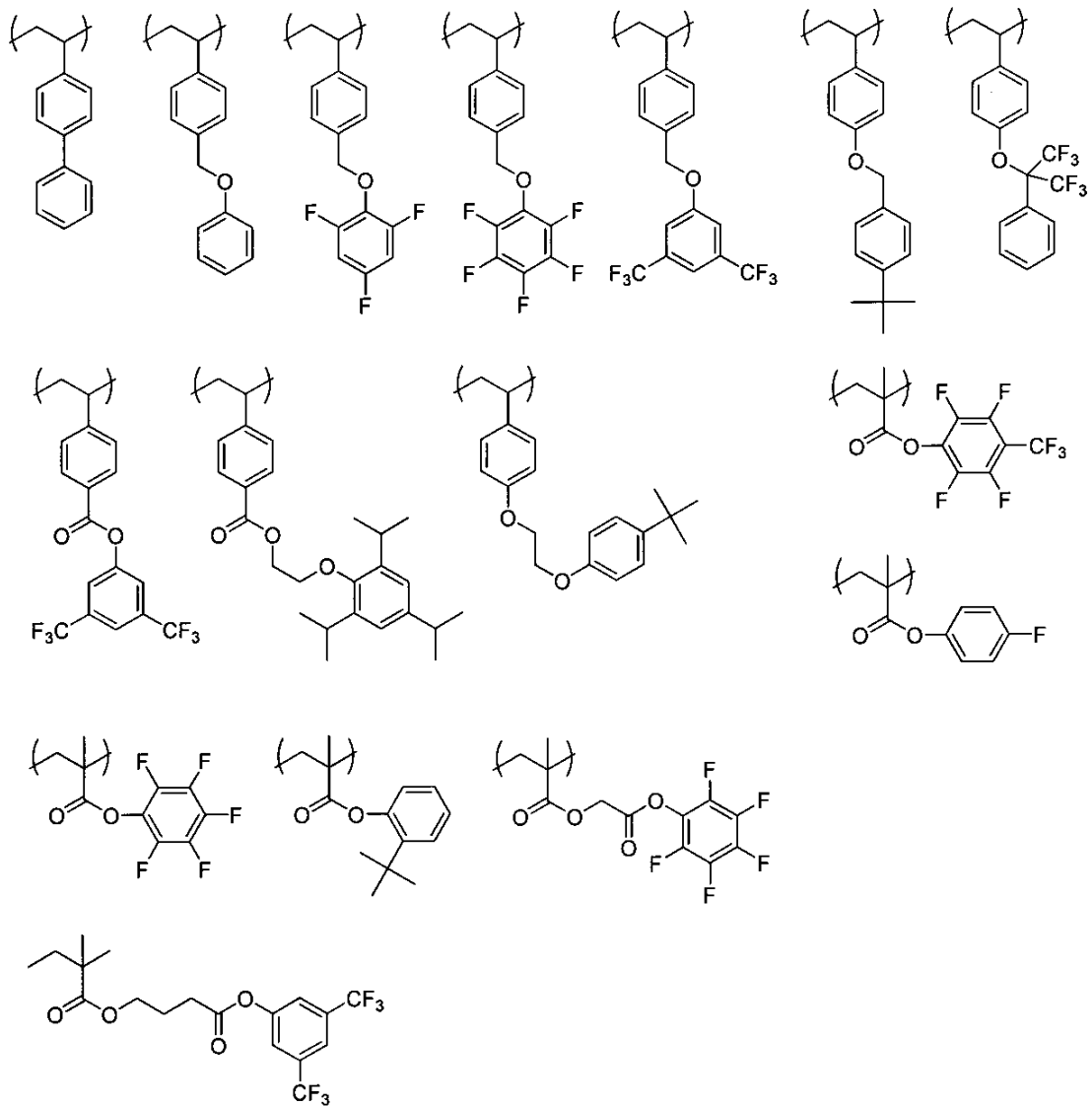
10

【0238】

式中の各記号は、一般式 (I I) 及び (I - B) における各々と同義である。

以下に、繰り返し単位 (R) の具体例を挙げる。式中、R a は、一般式 (I) における R₁ と同義である。n は、2 以上の整数であり、好ましくは 2 ~ 10 である。

【化29】



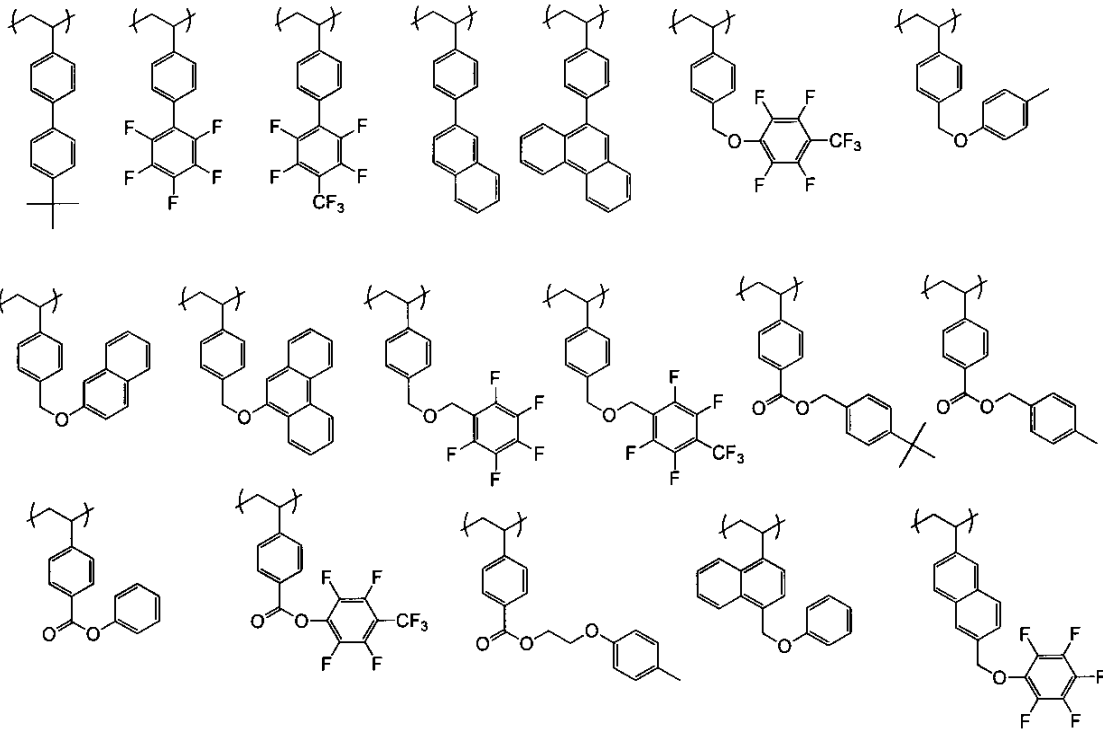
20

30

40

【0239】

【化30】

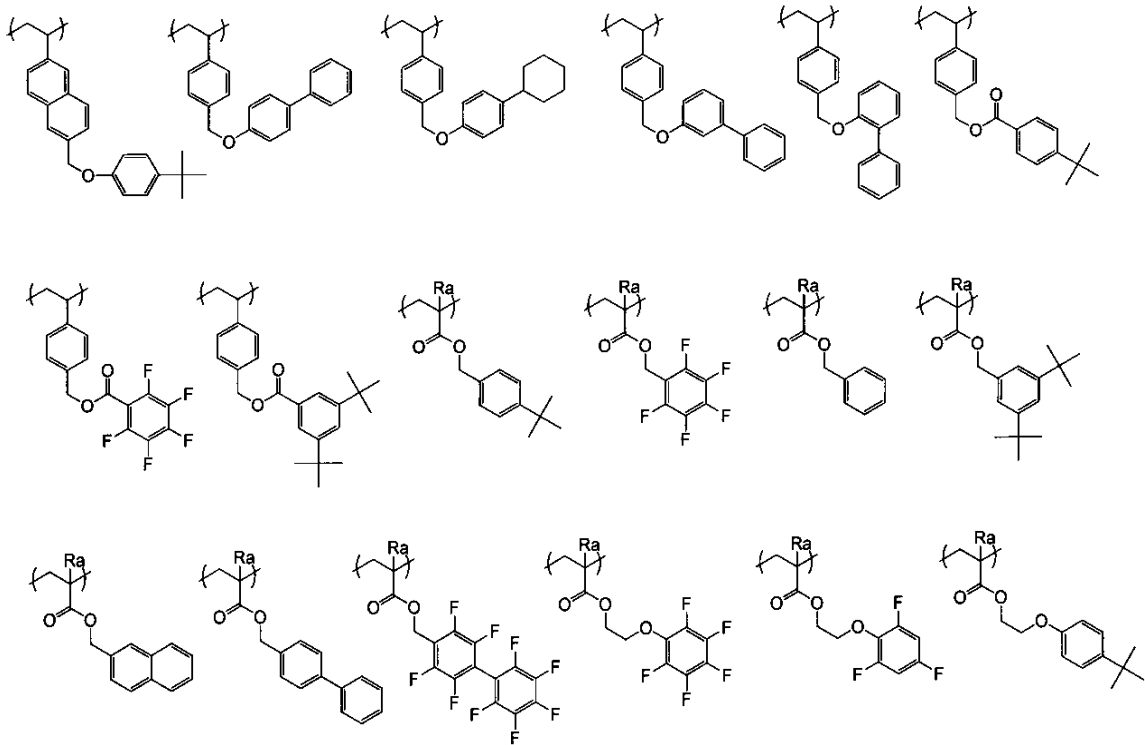


10

20

【0240】

【化31】

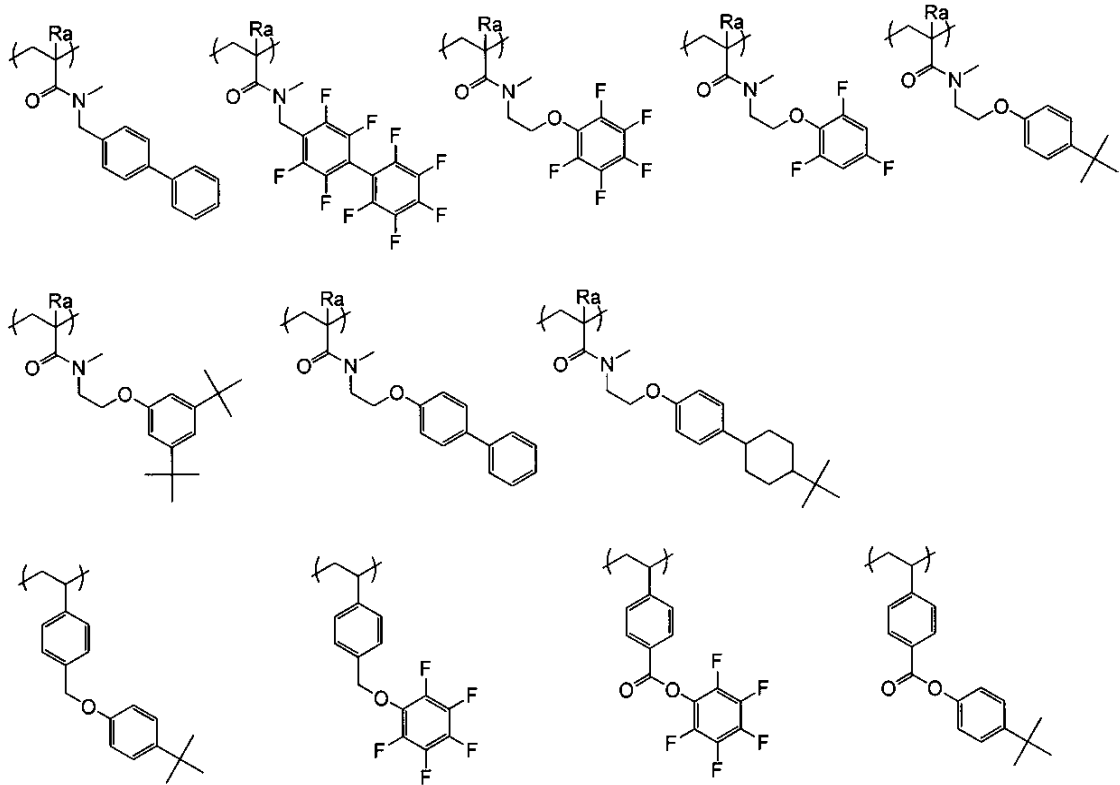


30

40

【0241】

【化34】

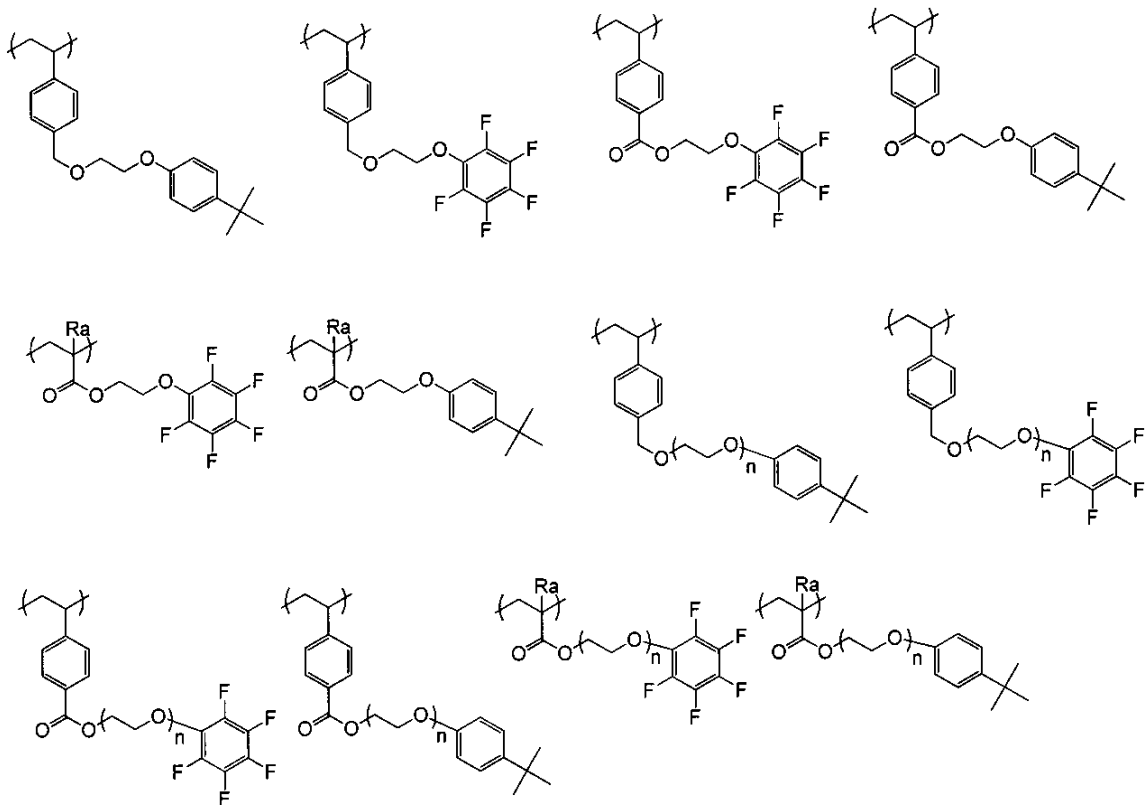


10

20

【0244】

【化35】



30

40

【0245】

繰り返し単位 (R) に対応した重合体は、公知の方法により合成することができる。その方法の一部は、後述する実施例において、詳細に記載されている。

繰り返し単位 (R) 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

50

てもよい。繰返し単位 (R) の含有率は、樹脂 (C) 中の全繰返し単位に対して、好ましくは 0 m o l % ~ 9 9 m o l % の範囲内とし、より好ましくは 5 m o l % ~ 9 0 m o l % の範囲内とし、更に好ましくは 5 m o l % ~ 7 0 m o l % の範囲内とする。

【 0 2 4 6 】

疎水性樹脂 (C) は、フッ素原子及びケイ素原子の少なくとも一方を含んでいることが好ましい。フッ素原子又はケイ素原子が導入される形態は特に限定されるものではなく、上述した繰返し単位のいずれかに含まれていてもよく、あるいは、それら以外の繰返し単位中に含まれていてもよい。

【 0 2 4 7 】

これにより、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から形成された膜の表層に樹脂 (C) が偏在化し、液浸媒体が水の場合、水に対する該膜表面の後退接触角を向上させ、液浸水追随性を向上させることができる。

【 0 2 4 8 】

該膜の後退接触角は露光時の温度、通常室温 23 ± 3 、湿度 45 ± 5 % において $60^\circ \sim 90^\circ$ が好ましく、より好ましくは 65° 以上、更に好ましくは 70° 以上、特に好ましくは 75° 以上である。

【 0 2 4 9 】

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

【 0 2 5 0 】

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

【 0 2 5 1 】

樹脂 (C) として、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有することで、レジスト表面の疎水性 (水追従性) が向上し、現像残渣 (スカム) が低減する。

【 0 2 5 2 】

フッ素原子を有する繰返し単位の部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基を有する繰返し単位であることが好ましい。

【 0 2 5 3 】

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

【 0 2 5 4 】

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

【 0 2 5 5 】

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

【 0 2 5 6 】

フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基として、好ましくは、下記一般式 (F 2) ~ (F 4) のいずれかで表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

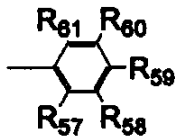
10

20

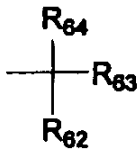
30

40

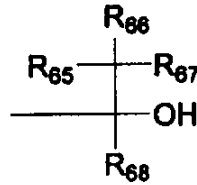
【化36】



(F2)



(F3)



(F4)

10

【0257】

一般式(F2)～(F4)中、

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

【0258】

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

20

【0259】

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

【0260】

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

30

【0261】

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

40

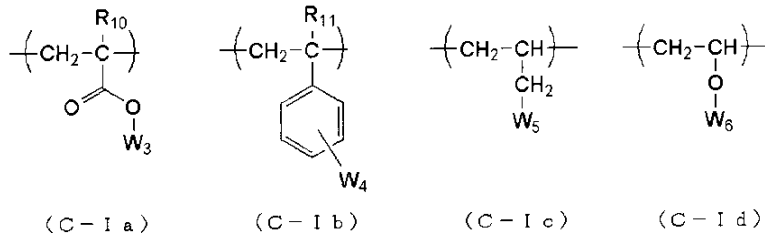
【0262】

フッ素原子を含む部分構造は、主鎖に直接結合しても良く、更に、アルキレン基、フェニレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、又はウレイレン基よりなる群から選択される単独基あるいはこれらの基の2つ以上の基の組み合わせた基を介して主鎖に結合しても良い。

【0263】

フッ素原子を有する繰り返し単位としては、以下に示すものが好適に挙げられる。

【化37】



【0264】

式中、 R_{10} 、 R_{11} は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基を表す、該アルキル基は、好ましくは炭素数1～4の直鎖又は分岐のアルキル基であり、置換基を有していてもよく、特にフッ素化アルキル基を挙げることができる。

10

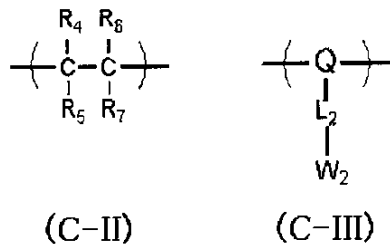
【0265】

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

【0266】

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

【化38】



20

【0267】

式中、 $R_4 \sim R_7$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はアルキル基を表す。好ましくは炭素数1～4の直鎖又は分岐のアルキル基であり、置換基を有していても良く、特にフッ素化アルキル基を挙げることができる。ただし、 $R_4 \sim R_7$ の少なくとも1つはフッ素原子を表す。 R_4 と R_5 若しくは R_6 と R_7 は環を形成していてもよい。

30

【0268】

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

【0269】

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

【0270】

Q は脂環構造を表す。脂環式構造は置換基を有していてもよく、単環型でもよく、多環型でもよく、有橋式であってもよい。単環型としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数5以上のビスシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができ、炭素数6～20のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ジシクロペンチル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基等を挙げることができる。なお、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

40

【0271】

次に、珪素原子を含有する繰り返し単位について説明する。

50

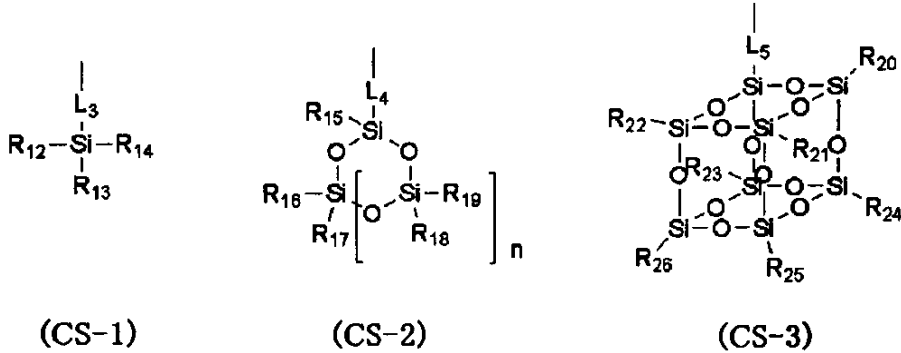
【0272】

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

【0273】

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

【化39】



10

【0274】

一般式（CS-1）～（CS-3）に於いて、

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

20

【0275】

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

【0276】

nは、1～5の整数を表す。nは、好ましくは、2～4の整数である。

【0277】

樹脂（C）に於ける、繰返し単位（c）の含有率は、樹脂（C）中の全繰返し単位に対し、0～95mol%が好ましく、より好ましくは20～90mol%、更に好ましくは30～90mol%、もっとも好ましくは40～90mol%である。

30

【0278】

繰返し単位（c'）の含有率は、樹脂（C）中の全繰返し単位に対し、0～90mol%が好ましく、より好ましくは20～90mol%、更に好ましくは30～90mol%、もっとも好ましくは40～90mol%である。

【0279】

繰返し単位（c*）の含有率は、樹脂（C）中の全繰返し単位に対し、0～70mol%が好ましく、より好ましくは5～60mol%、更に好ましくは10～50mol%、もっとも好ましくは10～40mol%である。繰返し単位（c*）と共に用いられる、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰返し単位の含有率は、樹脂（C）中の全繰返し単位に対し、0～95mol%が好ましく、より好ましくは15～85mol%、更に好ましくは20～80mol%、もっとも好ましくは25～75mol%である。

40

【0280】

繰返し単位（c''）の含有率は、樹脂（C）中の全繰返し単位に対し、0～90mol%が好ましく、より好ましくは20～90mol%、更に好ましくは30～90mol%、もっとも好ましくは40～90mol%である。

【0281】

50

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

【0282】

樹脂(C)は、更に、繰返し単位(c')、(c'')とは異なる、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰返し単位(c1)を含有しても良い。

【0283】

繰返し単位(c1)におけるフッ素原子を有する部分構造は、前記と同様のものが挙げられ、好ましくは、前記一般式(F2)~(F4)で表される基を挙げることができる。

【0284】

繰返し単位(c1)における珪素原子を有する部分構造は、前記と同様のものが挙げられ、好ましくは前記一般式(CS-1)~(CS-3)で表される基を挙げることができる。

【0285】

フッ素原子又は珪素原子の少なくともいずれかを有する繰返し単位(c1)は(メタ)アクリレート系繰返し単位であることが好ましい。

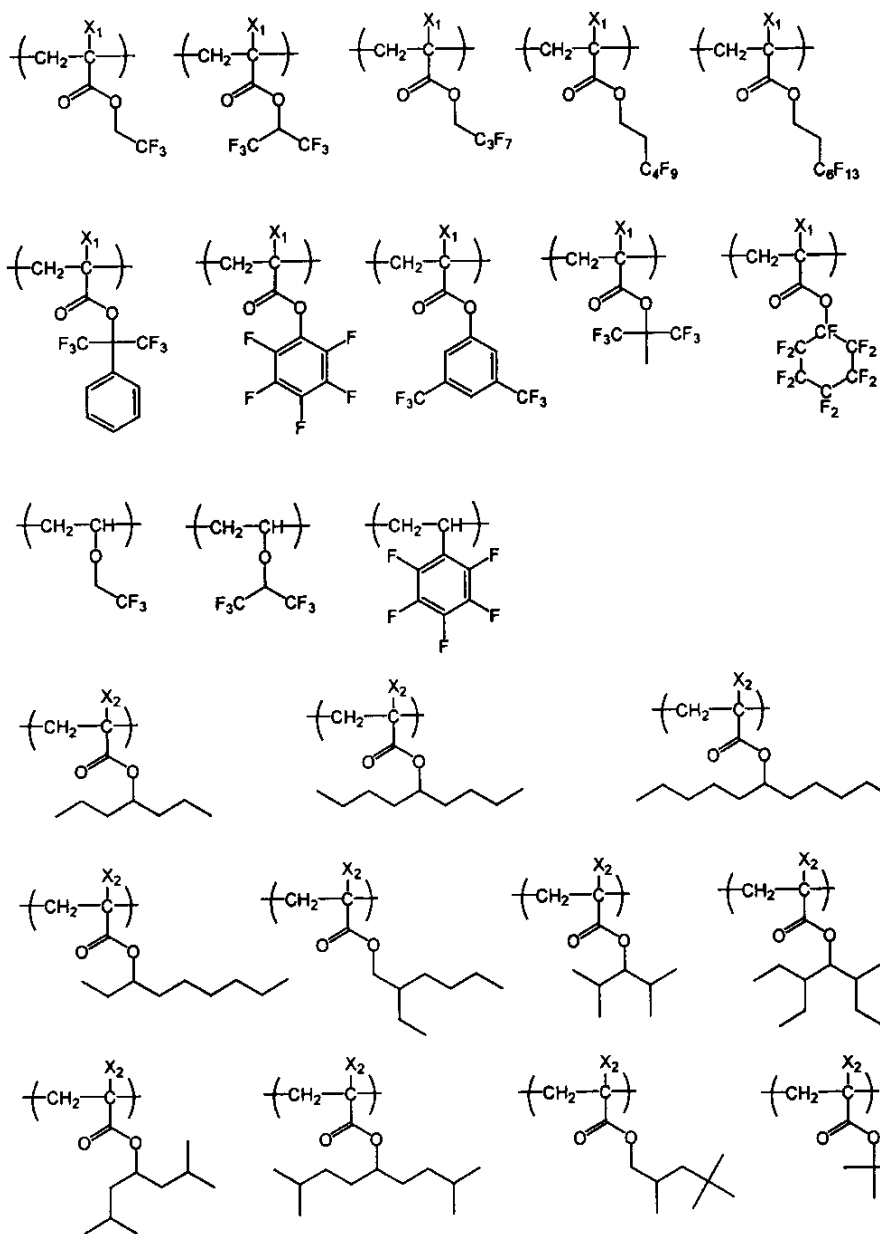
【0286】

以下、繰返し単位(c1)の具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、具体例中、X₁は、水素原子、-CH₃、-F又は-CF₃を表し、X₂は、-F又は-CF₃を表す。

10

20

【化40】



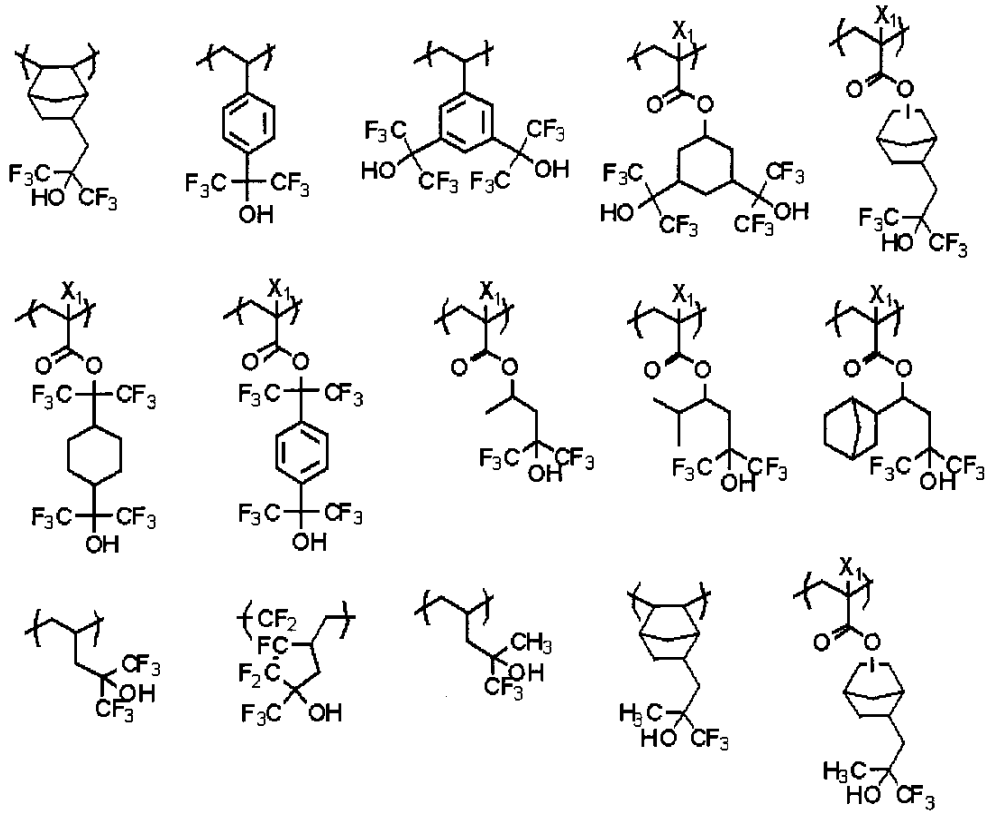
10

20

30

【0287】

【化 4 1】

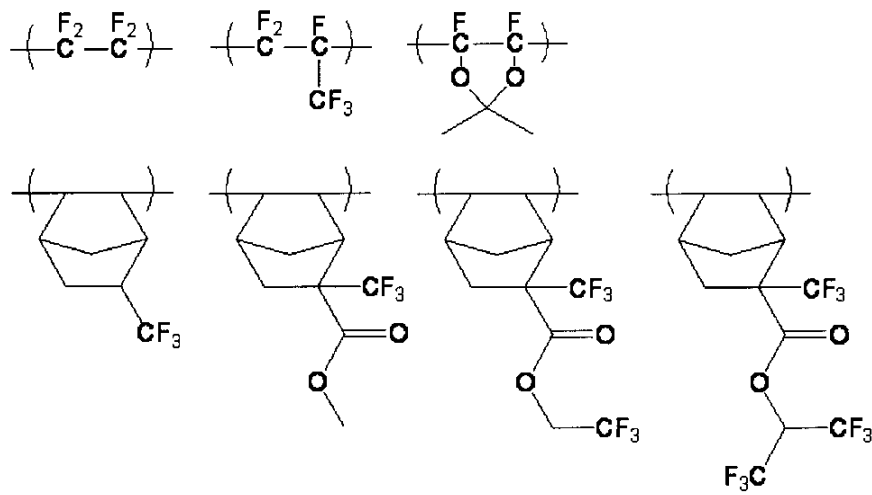


10

20

【 0 2 8 8 】

【化 4 2】

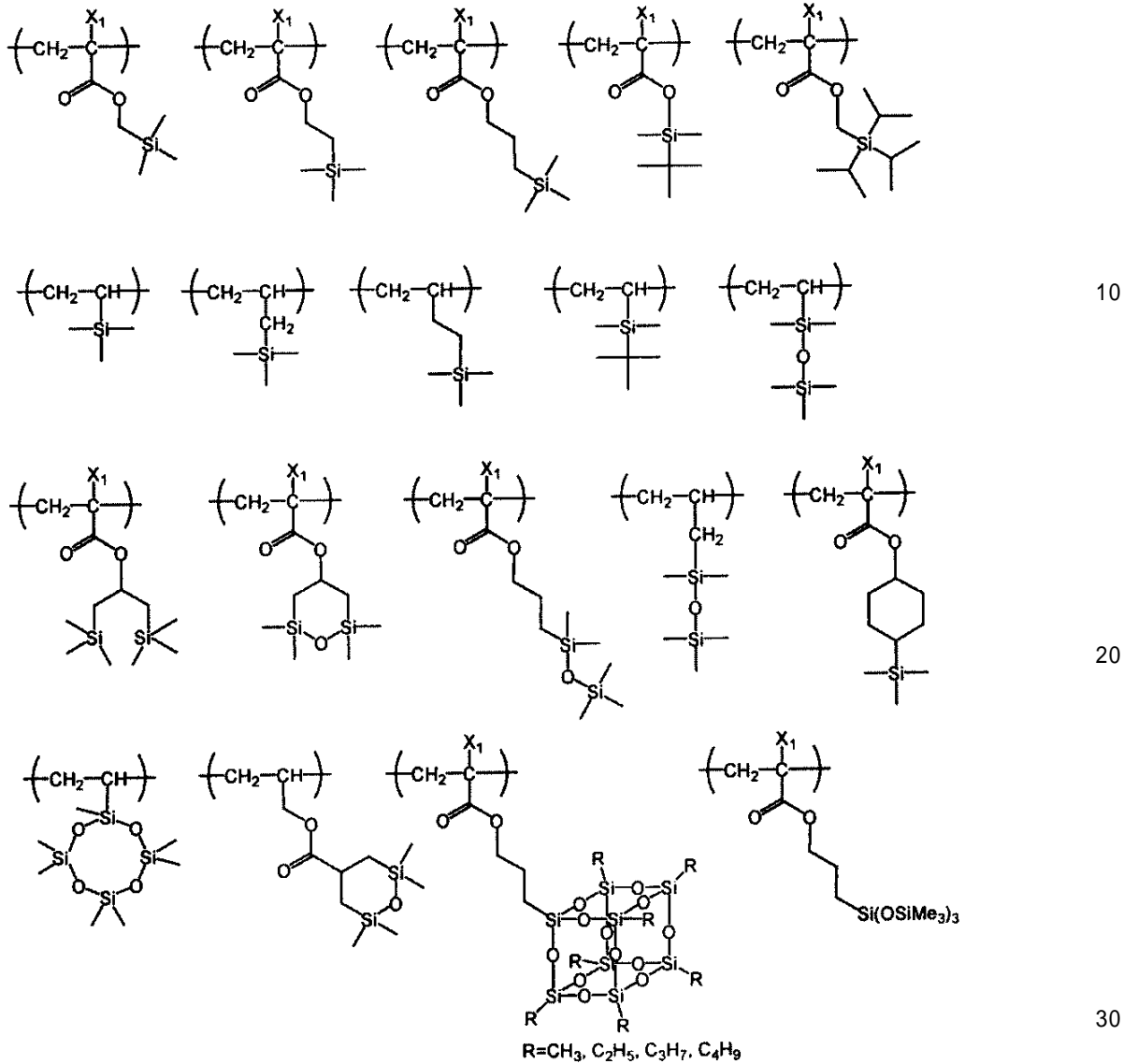


30

【 0 2 8 9 】

40

【化 4 3】



【 0 2 9 0 】

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

【 0 2 9 1 】

- (x) アルカリ可溶性基、
- (z) 酸の作用により分解する基。

【 0 2 9 2 】

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

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

【 0 2 9 3 】

アルカリ可溶性基 (x) を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸に

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

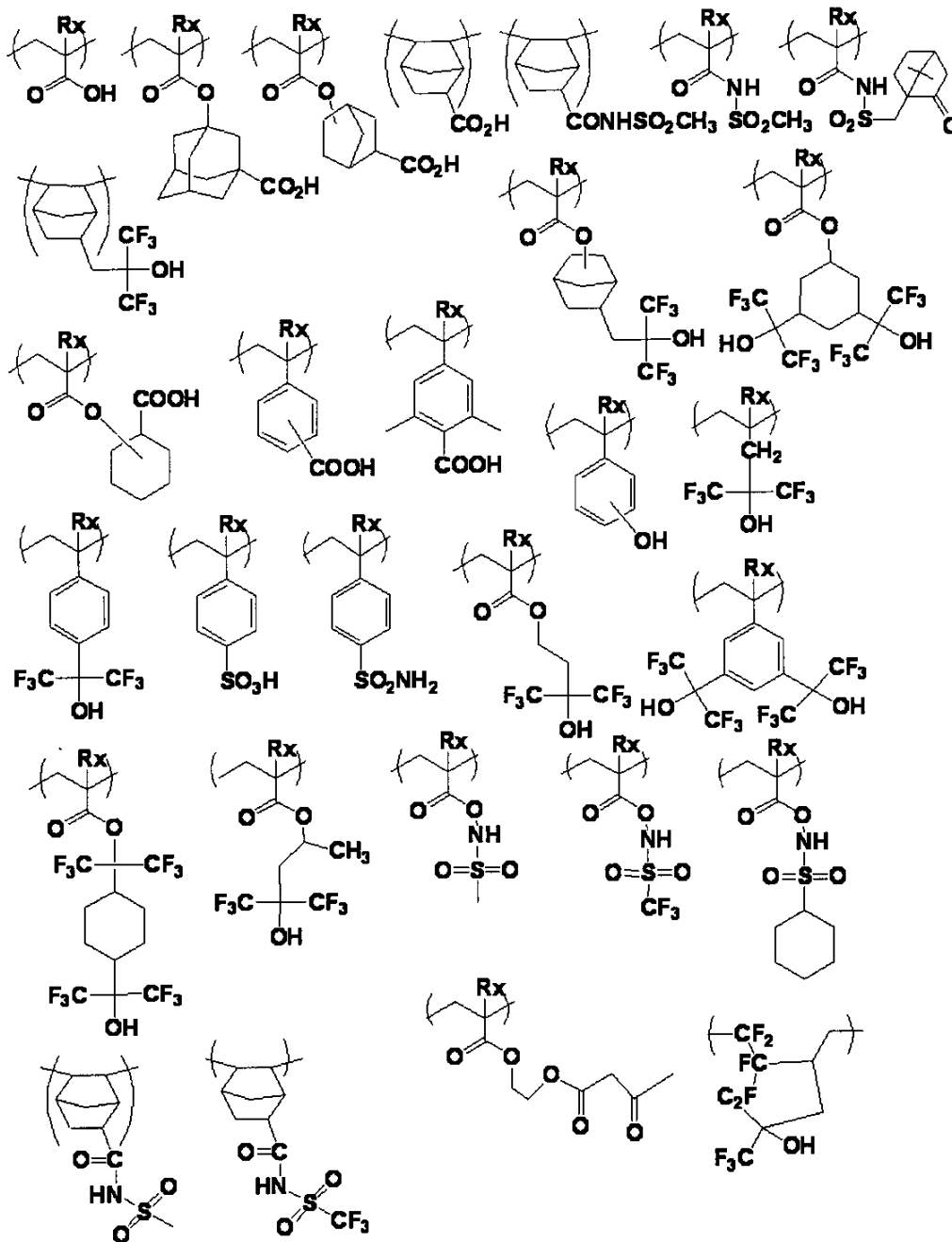
【0294】

アルカリ可溶性基(x)を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対し、0~50mol%が好ましく、より好ましくは3~35mol%であり、更に好ましくは5~30mol%である。

【0295】

アルカリ可溶性基(x)を有する繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。具体例中、RxはH, CH₃, CH₂OH, 又はCF₃を表す。

【化44】



【0296】

樹脂(C)に於ける、酸の作用により分解する基(z)を有する繰り返し単位は、後述

10

20

30

40

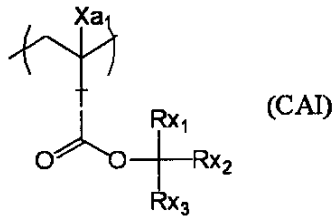
50

する樹脂 (B) で挙げる酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。酸分解性基としては好ましくは、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、第3級アルキルエステル基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基である。

【0297】

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

【化45】



10

【0298】

一般式 (CAI) に於いて、 Xa_1 、 T 、 Rx_1 、 Rx_2 及び Rx_3 は、後述する樹脂 (B) における一般式 (AI) 中の各基と同義である。

【0299】

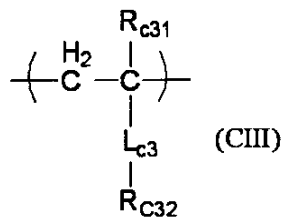
樹脂 (C) に於ける、酸の作用により分解する基 (z) を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂 (C) 中の全繰り返し単位に対し、0 ~ 60 mol % が好ましく、より好ましくは 3 ~ 40 mol % であり、更に好ましくは 5 ~ 30 mol % である。(z) 酸の作用により分解する基を有することで、LER を向上させることができる。

20

【0300】

また疎水性樹脂 (C) は、下記一般式 (CIII) で表される繰り返し単位を有することも好ましい。

【化46】



30

【0301】

一般式 (CIII) に於いて、

R_{c31} は、水素原子、フッ素原子で置換されていても良いアルキル基、シアノ基又は $-CH_2-O-R_{ac2}$ 基を表す。式中、 R_{ac2} は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 R_{c31} は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

40

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

L_{c3} は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0302】

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

シクロアルキル基は、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数 3 ~ 20 のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルケニル基が好ましい。

50

アリール基は、炭素数6～20のフェニル基、ナフチル基が好ましく、これらは置換基を有していてもよい。

【0303】

R_{c32} は無置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。 L_{c3} の2価の連結基は、アルキレン基（好ましくは炭素数1～5）、オキシ基、フェニレン基、エステル結合（-COO-で表される基）が好ましい。

【0304】

一般式(CIII)で表される繰り返し単位の含有率は、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対し、5～40mol%が好ましく、より好ましくは5～30mol%、更に好ましくは10～25mol%である。

【0305】

樹脂(C)は一般式(CIII)で表される繰り返し単位を複数種有していてもよい。

【0306】

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

【0307】

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

【0308】

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

【0309】

感活性光線又は感放射線樹脂組成物中の樹脂(C)の含有率は、感活性光線又は感放射線樹脂膜の後退接触角が前記範囲になるよう適宜調整して使用できるが、感活性光線又は感放射線樹脂組成物の全固形分を基準として、0.01～20質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～10質量%、更に好ましくは0.1～9質量%であり、特に好ましくは0.5～8質量%である。

【0310】

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

【0311】

樹脂(C)は、各種市販品を利用することもできるし、後述する樹脂(B)同様に、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。

【0312】

樹脂(C)は1種類単独又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

また、本発明においては、疎水性樹脂として樹脂(C)と共に、樹脂(C)とは異なる、フッ素原子又は珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂(CP)を組み合わせ使用することもできる。以下に、樹脂(CP)について説明する。

【0313】

10

20

30

40

50

〔(C P)フッ素原子及びケイ素原子の少なくともいずれかを有する樹脂〕

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(C)とは別に、フッ素原子及びケイ素原子の少なくともいずれかを有する樹脂(C P)を更に含有してもよい。前記樹脂(C)及び樹脂(C P)を含有することにより、膜表層に樹脂(C)及び樹脂(C P)が偏在化し、液浸媒体が水の場合、膜とした際の水に対するレジスト膜表面の後退接触角を向上させ、液浸水追随性を向上させることができる。

【0314】

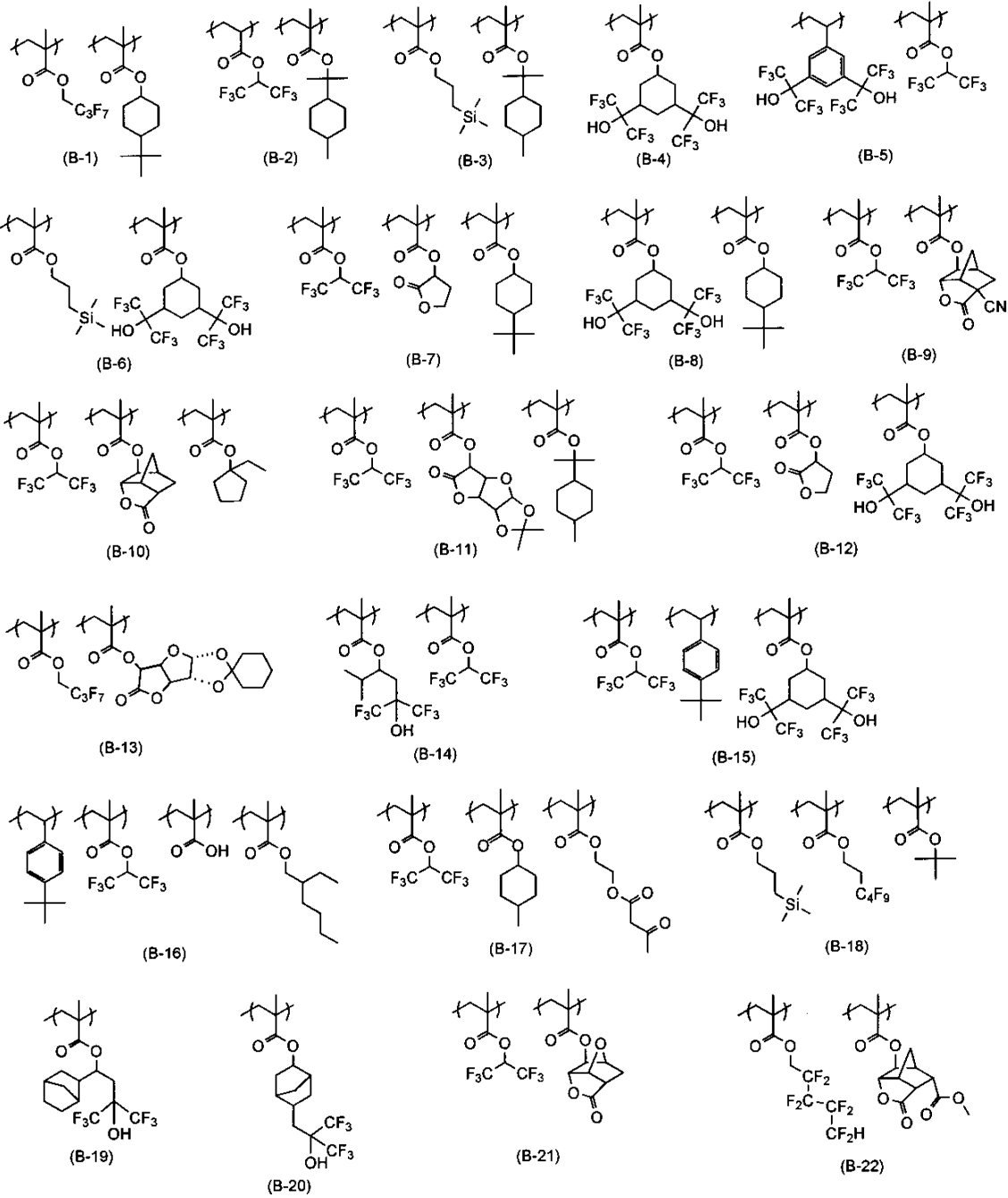
樹脂(C P)の含有率は、膜の後退接触角が上述した範囲、即ち、好ましくは 60° ～ 90° 、更に好ましくは 70° 以上になるよう適宜調整して使用できるが、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、 0.01 ～ 10 質量%であることが好ましく、より好ましくは 0.01 ～ 5 質量%であり、更に好ましくは 0.01 ～ 4 質量%、特に好ましくは 0.01 ～ 3 質量%である。

10

【0315】

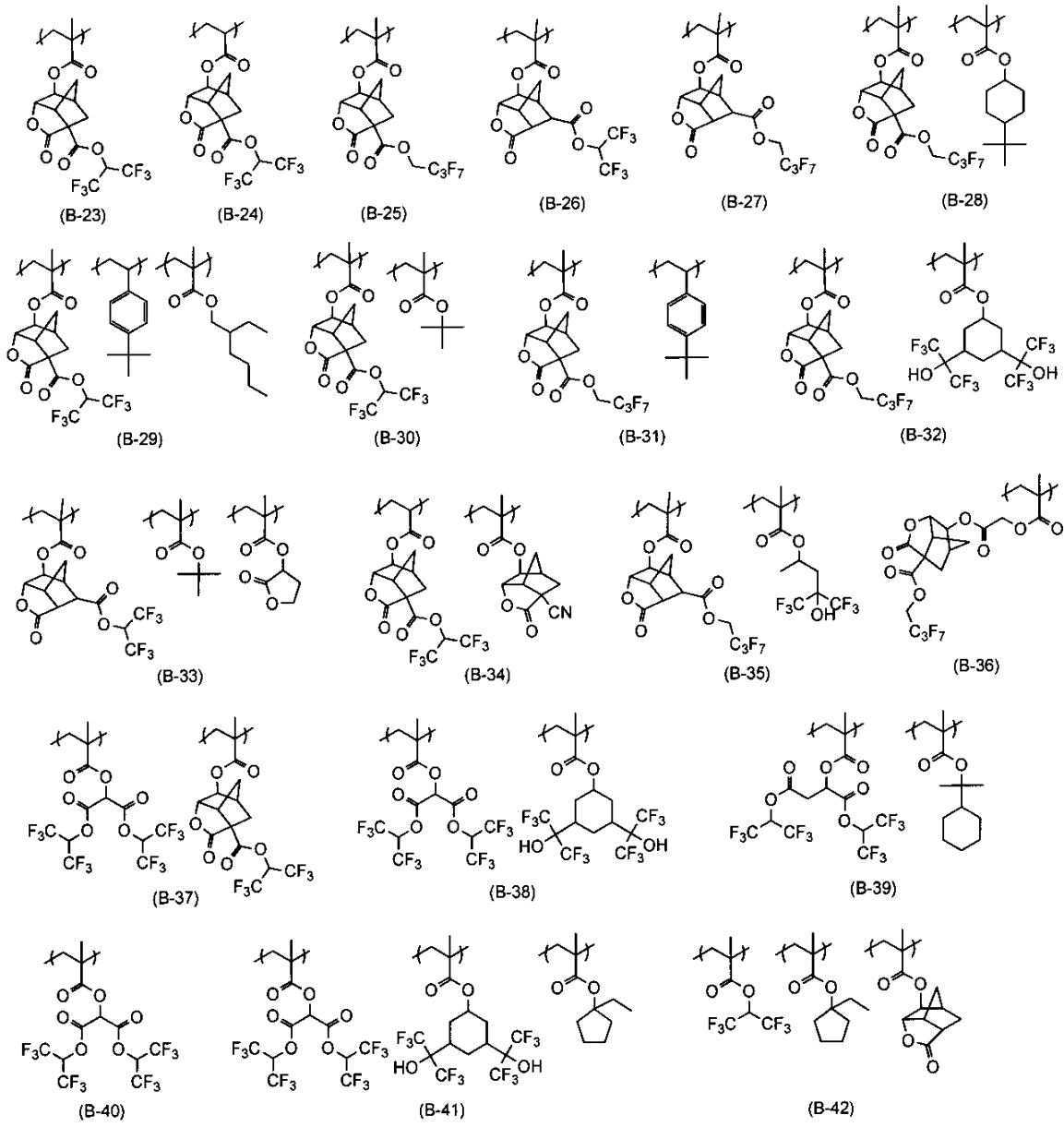
樹脂(C P)としては、一般式(1)により表される繰り返し単位を含有せず、且つ、フッ素原子及びケイ素原子の少なくともいずれかを含有する疎水性樹脂であればよいが、好ましい形態として以下の具体例が挙げられる。

【化 47】



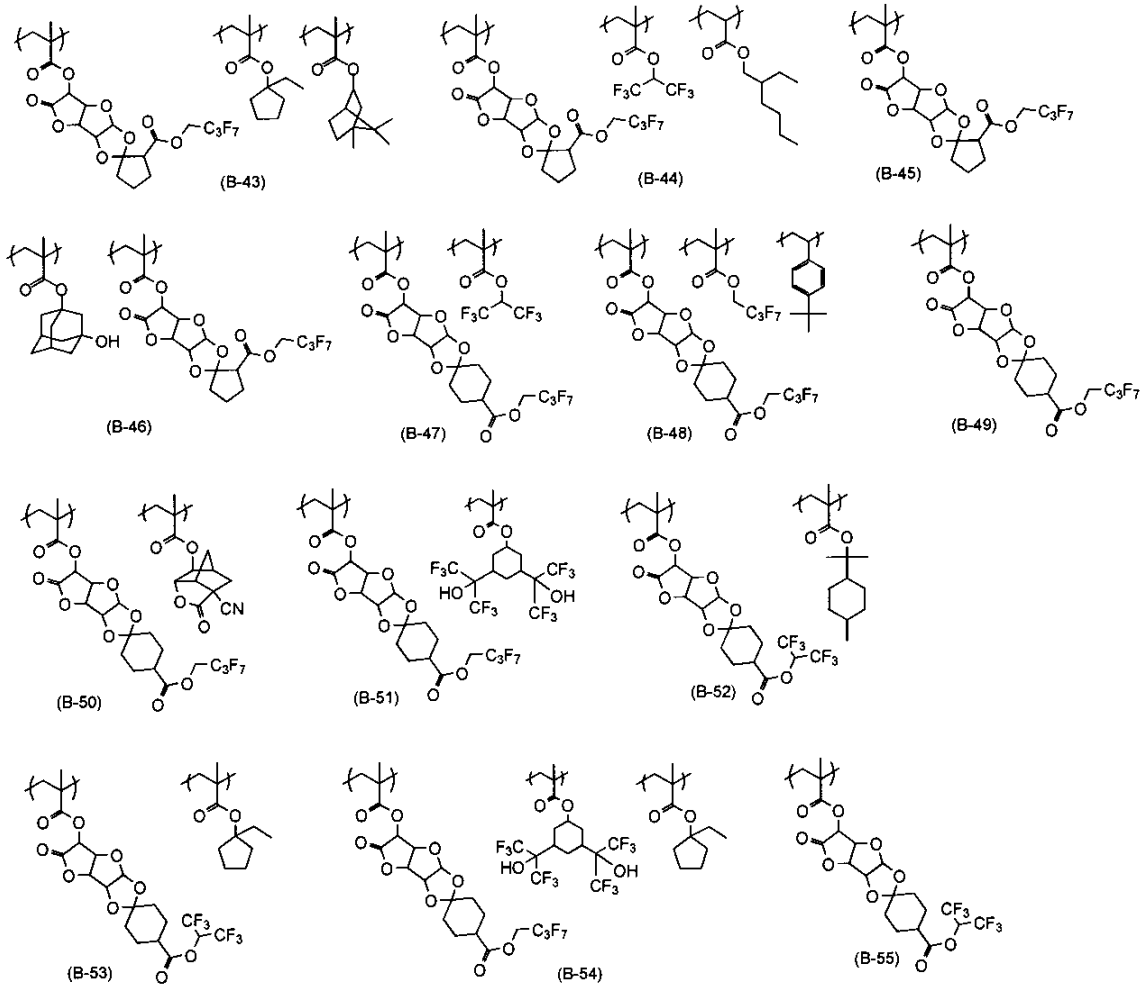
【 0 3 1 6 】

【化 4 8】



【 0 3 1 7 】

【化49】



10

20

【0318】

〔(B)酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂〕

本発明の感光性光線性または感放射線性樹脂組成物は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増大する樹脂(B)を含有する。

30

【0319】

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

樹脂(B)は、好ましくはアルカリ現像液に不溶又は難溶性である。

【0320】

酸分解性基は、アルカリ可溶性基を酸の作用により分解し脱離する基で保護された構造を有することが好ましい。

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

40

【0321】

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

【0322】

50

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

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、アラルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{36} と R_{37} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

【0323】

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

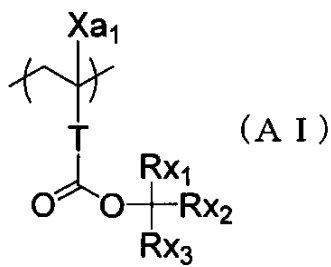
【0324】

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。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基である。

【0325】

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

【化50】



【0326】

一般式(AI)に於いて、

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

【0327】

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

$Rx_1 \sim Rx_3$ は、それぞれ独立に、アルキル基(直鎖若しくは分岐)又はシクロアルキル基(単環若しくは多環)を表す。

$Rx_1 \sim Rx_3$ の少なくとも2つが結合して、シクロアルキル基(単環若しくは多環)を形成してもよい。

【0328】

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

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

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

【0329】

$Rx_1 \sim Rx_3$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロド

10

20

30

40

50

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。

$R \times_1 \sim R \times_3$ の少なくとも2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数5～6の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。

$R \times_1$ がメチル基またはエチル基であり、 $R \times_2$ と $R \times_3$ とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

【0330】

上記各基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシ基、

10

アルコキシカルボニル基（炭素数2～6）などが挙げられ、炭素数8以下が好ましい。

【0331】

酸分解性基を有する繰り返し単位の合計としての含有率は、樹脂中の全繰り返し単位に対し、20～70mol%が好ましく、より好ましくは30～50mol%である。

【0332】

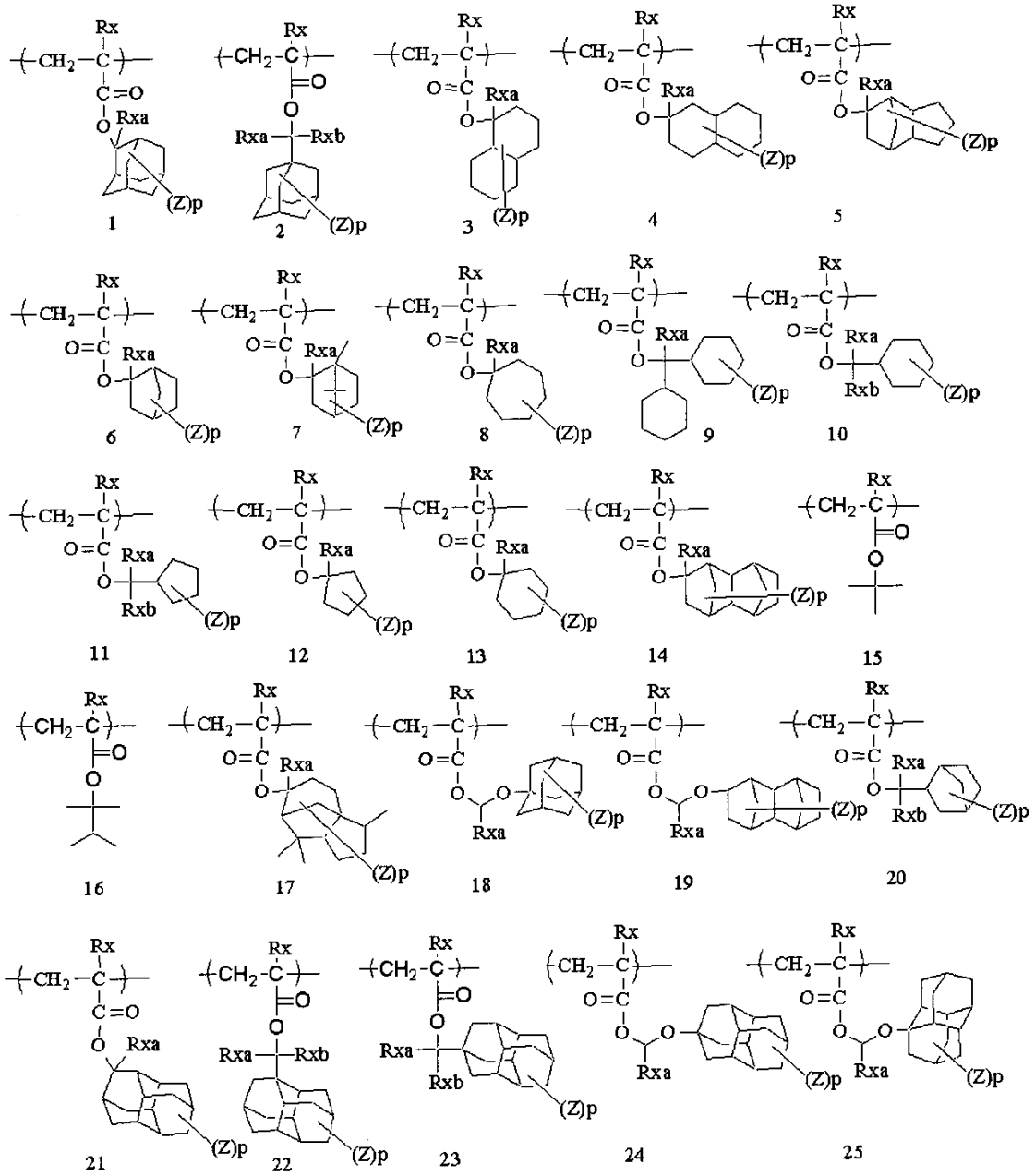
好ましい酸分解性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0333】

具体例中、 $R \times$ 、 $X a_1$ は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 $R \times a$ 、 $R \times b$ はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基を表す。 Z は、極性基を含む置換基を表し、複数存在する場合は各々独立である。 p は0または正の整数を表す。

20

【化 5 1】



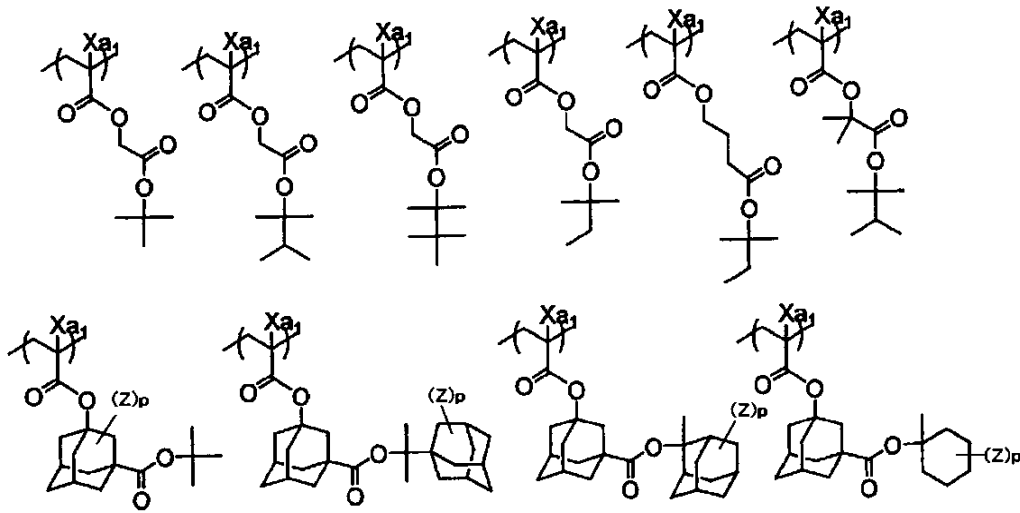
10

20

30

【 0 3 3 4 】

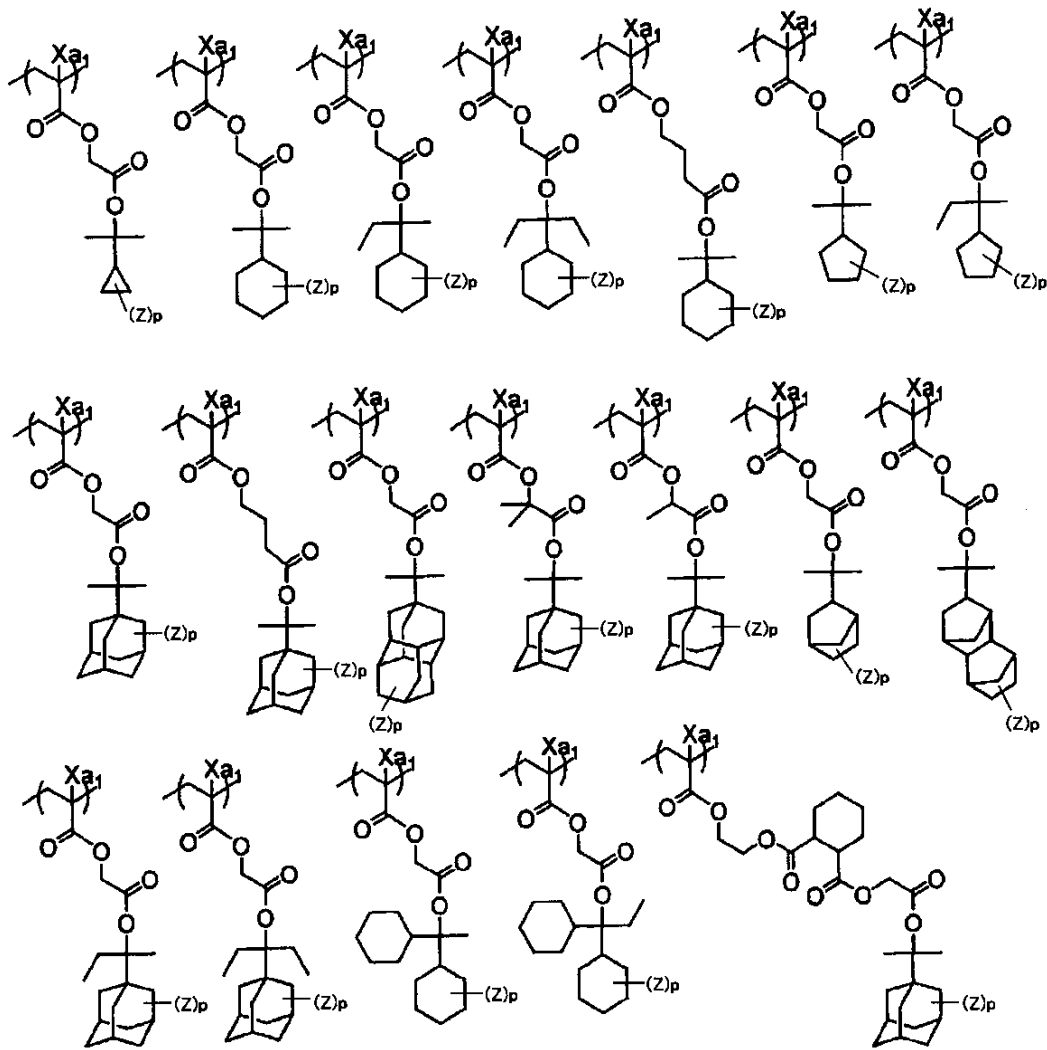
【化52】



10

【0335】

【化53】



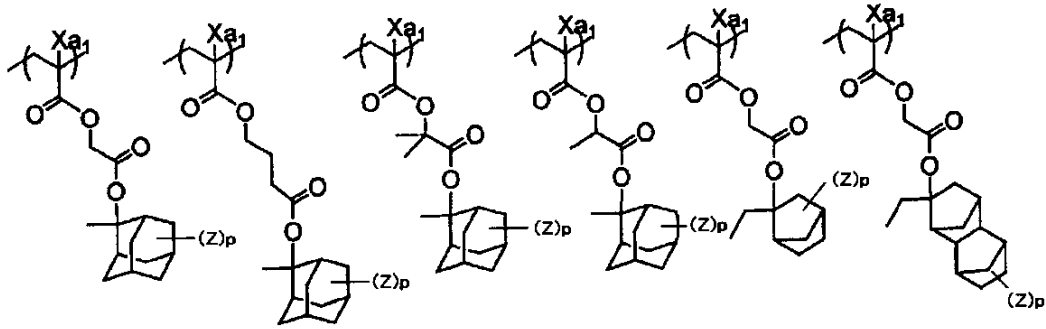
20

30

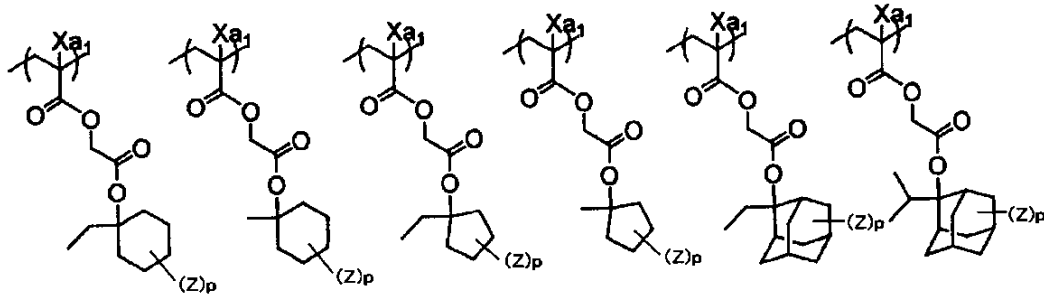
40

【0336】

【化54】



10

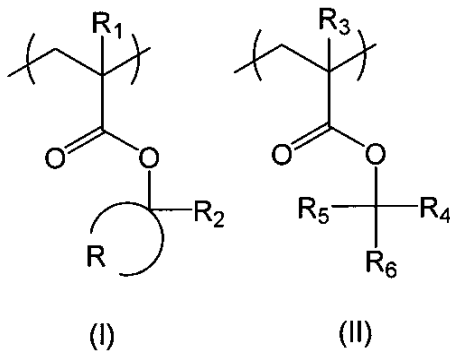


【0337】

20

樹脂(B)は、一般式(AI)で表される繰り返し単位として、一般式(II)で表される繰り返し単位及び一般式(III)で表される繰り返し単位の少なくともいずれかを有する樹脂であることがより好ましい。

【化55】



30

【0338】

式(I)および(II)中、

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

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

R は、炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。

40

【0339】

R_1 は、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

【0340】

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

R_2 におけるシクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。

R_2 は好ましくはアルキル基であり、より好ましくは炭素数1~10、更に好ましくは炭素数1~5のものであり、例えばメチル基、エチル基が挙げられる。

50

【0341】

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

【0342】

R₃は好ましくは水素原子またはメチル基であり、より好ましくはメチル基である。

【0343】

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

10

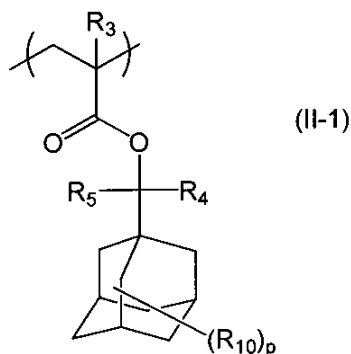
【0344】

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

【0345】

一般式(II)で表される繰り返し単位が、以下の一般式(II-1)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

【化56】



20

【0346】

式(II-1)中、

R₃～R₅は、一般式(II)におけるものと同義である。

30

【0347】

R₁₀は極性基を含む置換基を表す。R₁₀が複数存在する場合、互いに同じでも異なってもよい。極性基を含む置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基又はスルホンアミド基を有する、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基が挙げられ、好ましくは、水酸基を有するアルキル基である。分岐状アルキル基としてはイソプロピル基が特に好ましい。

【0348】

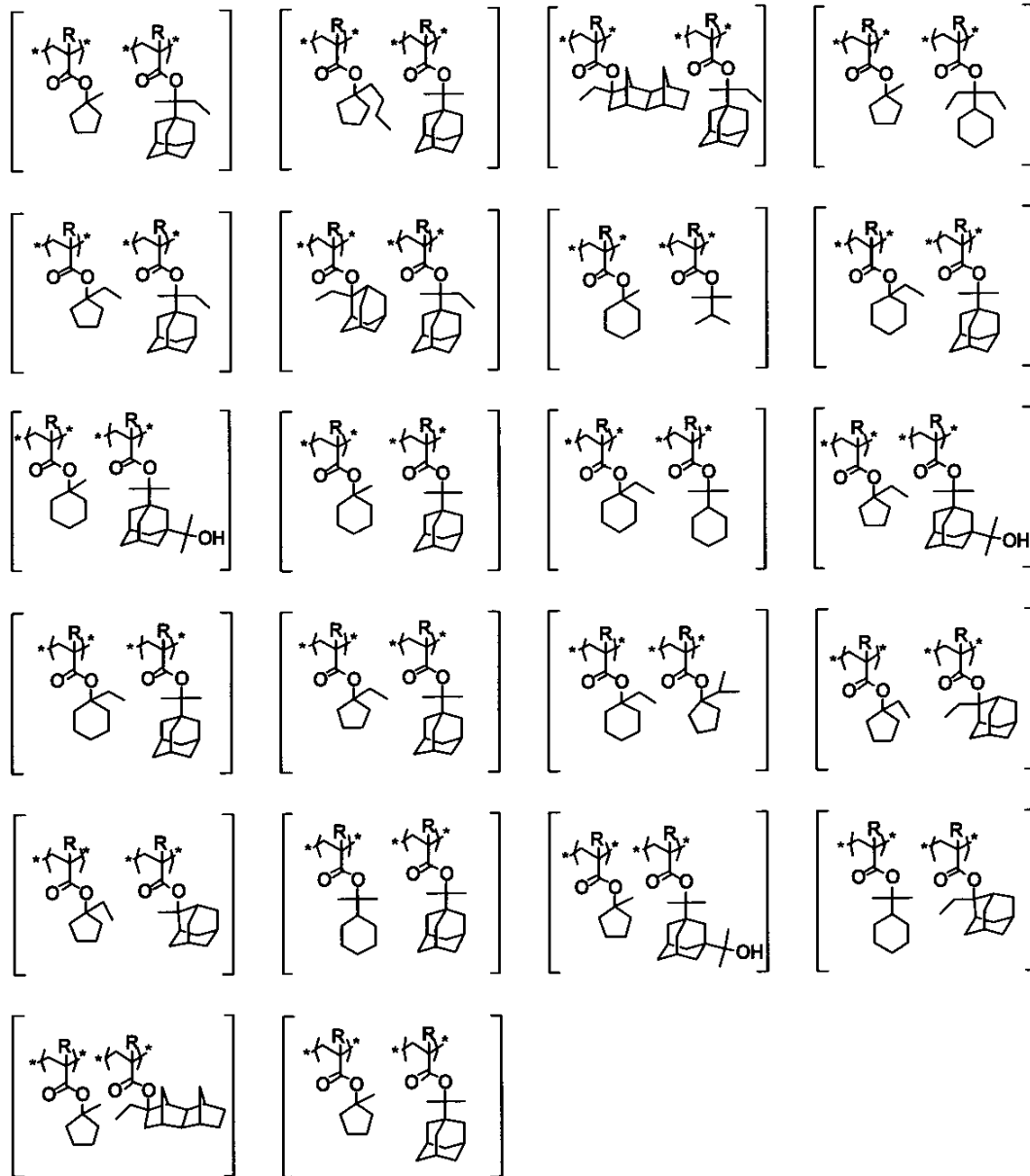
pは0～15の整数を表す。pは好ましくは0～2、より好ましくは0または1である。

40

【0349】

樹脂(B)が酸分解性繰り返し単位を併用する場合の、好ましい組み合わせとしては、以下に挙げるものが好ましい。下式において、Rは、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。

【化57】



10

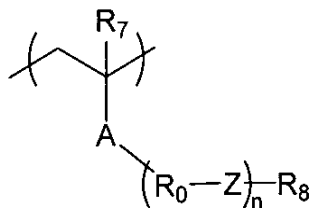
20

30

【0350】

樹脂(B)は、下記一般式(III)で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

【化58】



(III)

40

【0351】

式(III)中、

Aは、エステル結合(-COO-)で表される基)またはアミド結合(-CONH-)で表される基)を表す。

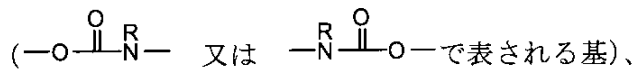
R₀は、複数個ある場合にはそれぞれ独立にアルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表す。

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

50

、ウレタン結合

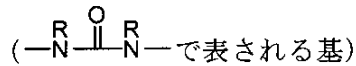
【化59】



【0352】

又はウレア結合

【化60】



10

【0353】

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

【0354】

R₈は、ラクトン構造を有する1価の有機基を表す。

nは、-R₀-Z-で表される構造の繰り返し数であり、1~5の整数を表す。

R₇は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

【0355】

R₀のアルキレン基、シクロアルキレン基は置換基を有してよい。

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

20

【0356】

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

【0357】

30

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

【0358】

R₈で表されるラクトン構造を有する置換基は、ラクトン構造を有していれば限定されるものではなく、具体例として後述する一般式(LC1-1)~(LC1-17)で表されるラクトン構造が挙げられ、これらのうち(LC1-4)で表される構造が特に好ましい。また、(LC1-1)~(LC1-17)におけるn₂は2以下のものがより好ましい。

40

また、R₈は無置換のラクトン構造を有する1価の有機基、或いはメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を置換基として有するラクトン構造を有する1価の有機基が好ましく、シアノ基を置換基として有するラクトン構造(シアノラクトン)を有する1価の有機基がより好ましい。

【0359】

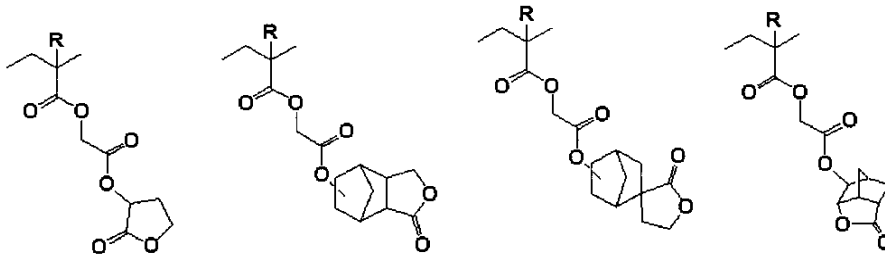
以下に一般式(III)で表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

下記具体例中、Rは、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基またはハロゲン

50

原子を表し、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、アセトキシメチル基を表す。

【化 6 1】

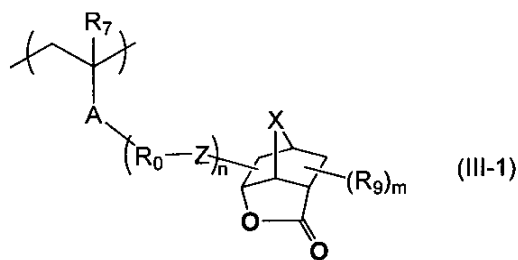


10

【 0 3 6 0】

ラクトン構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (III - 1) で表される繰り返し単位がより好ましい。

【化 6 2】



20

【 0 3 6 1】

一般式(III - 1)に於いて、

R_7 、 A 、 R_0 、 Z 、及び n は、上記一般式(III)と同義である。

R_9 は、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、水酸基又はアルコキシ基を表し、複数個ある場合には 2 つの R_9 が結合し、環を形成していてもよい。

【 0 3 6 2】

X は、アルキレン基、酸素原子または硫黄原子を表す。

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

30

【 0 3 6 3】

R_9 のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、がより好ましく、メチル基が最も好ましい。シクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル基を挙げることができる。アルコキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。これらの基は置換基を有していてもよく、該置換基としてはヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、シアノ基、フッ素原子などのハロゲン原子を挙げることができる。 R_9 はメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基であることがより好ましく、シアノ基であることがさらに好ましい。

40

【 0 3 6 4】

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

【 0 3 6 5】

m が 1 以上である場合、少なくとも 1 つの R_9 はラクトンのカルボニル基の 位または 位に置換することが好ましく、特に 位に置換することが好ましい。

50

【0368】

一般式(III)で表される繰り返し単位の含有率は、複数種類含有する場合は合計して樹脂中の全繰り返し単位に対し、15~60mol%が好ましく、より好ましくは20~60mol%、更に好ましくは30~50mol%である。

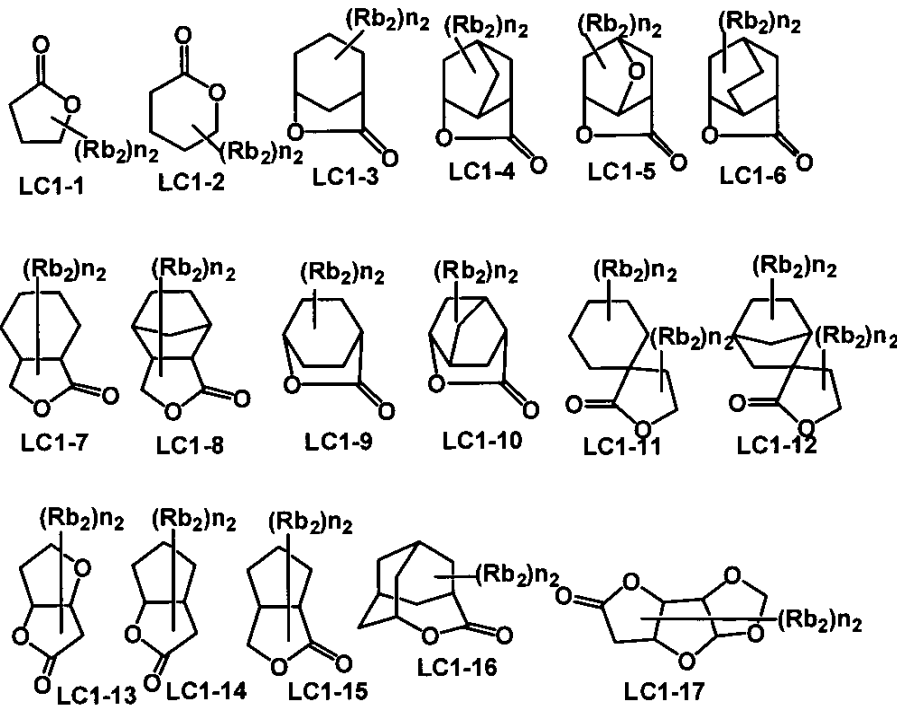
【0369】

樹脂(B)は、一般式(III)で表される単位以外にも、ラクトン基を有する繰り返し単位を含有していてもよい。

【0370】

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

【化65】



【0371】

ラクトン構造部分は、置換基(Rb_2)を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基(Rb_2)としては、炭素数1~8のアルキル基、炭素数4~7のシクロアルキル基、炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解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、同一でも異なっていてもよく、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。

【0372】

一般式(III)で表される単位以外のラクトン構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式(AII')で表される繰り返し単位も好ましい。

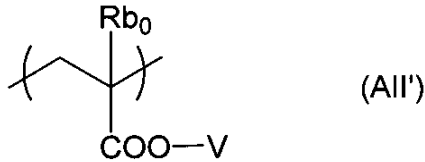
10

20

30

40

【化66】



【0373】

一般式(AII')中、

Rb₀は、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。Rb₀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。Rb₀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。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。

10

【0374】

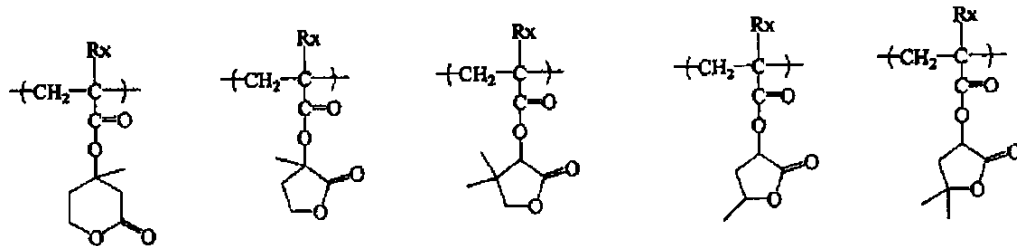
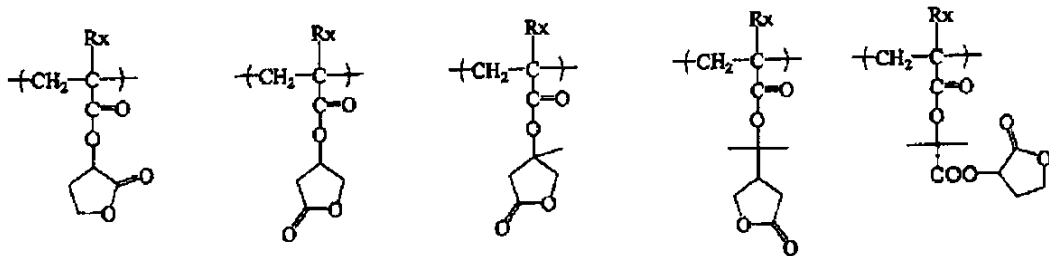
Vは、一般式(LC1-1)~(LC1-17)の内のいずれかで示される構造を有する基を表す。

一般式(III)で表される単位以外のラクトン基を有する繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

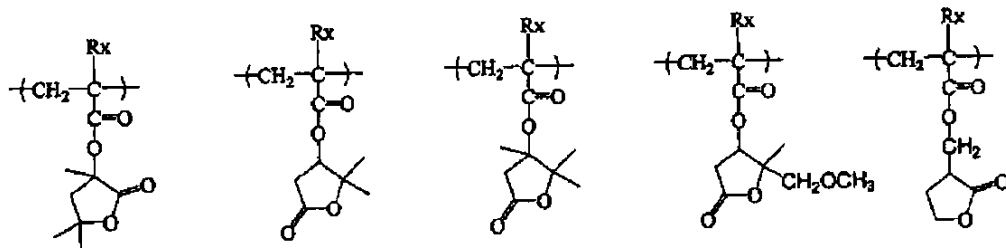
【化67】

(式中R_xはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

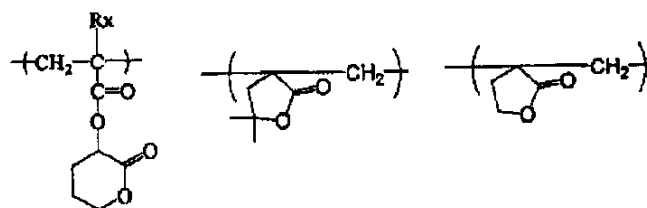
20



30

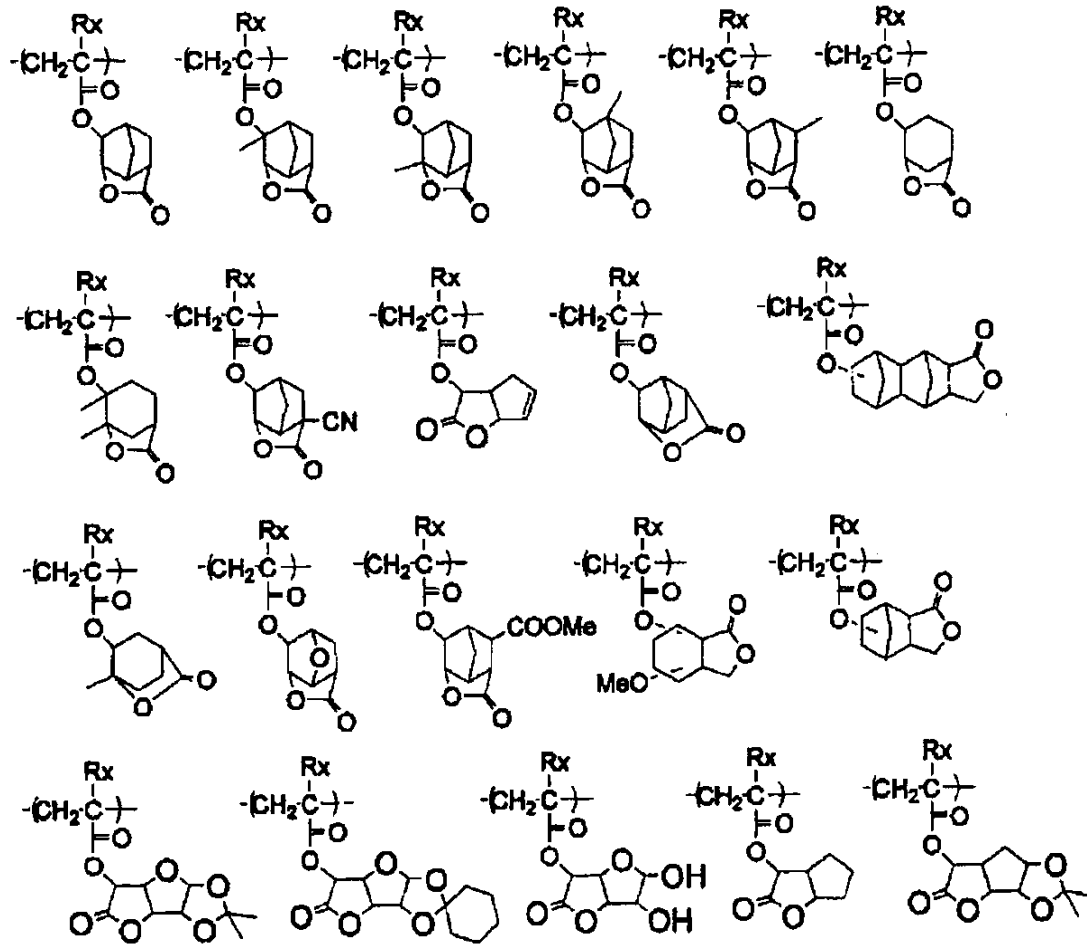


40



【0375】

【化 6 8】

(式中、R_xはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

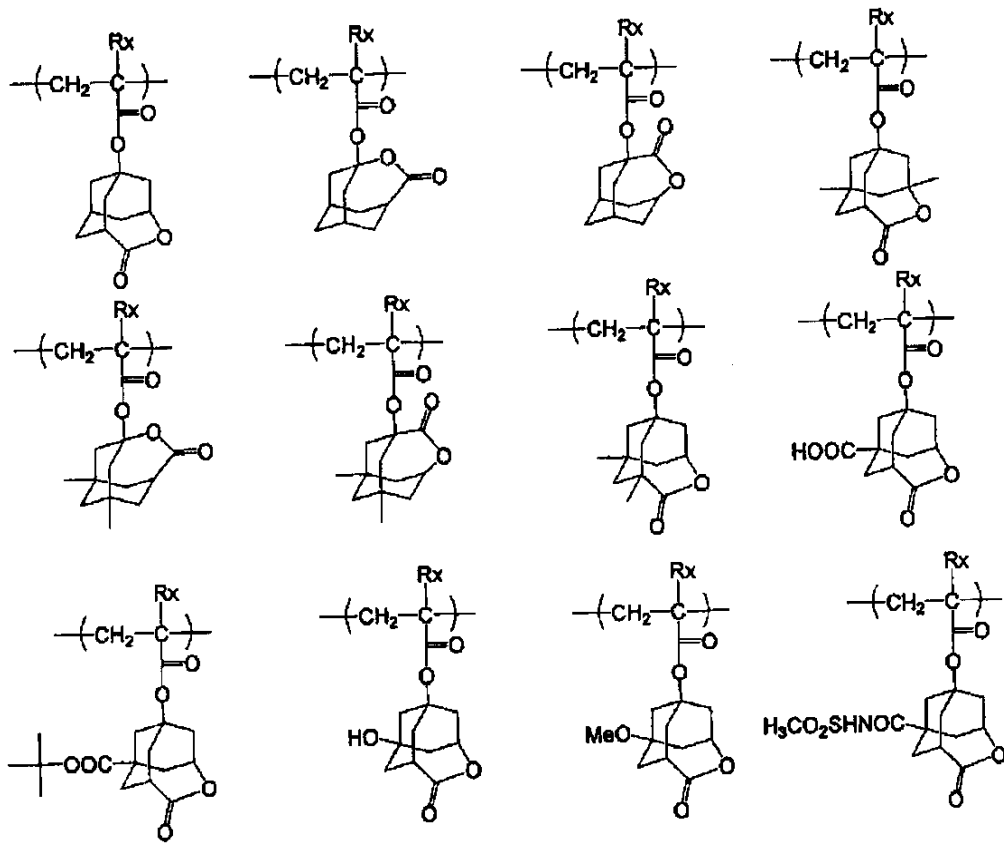
10

20

【 0 3 7 6 】

30

【化69】

(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

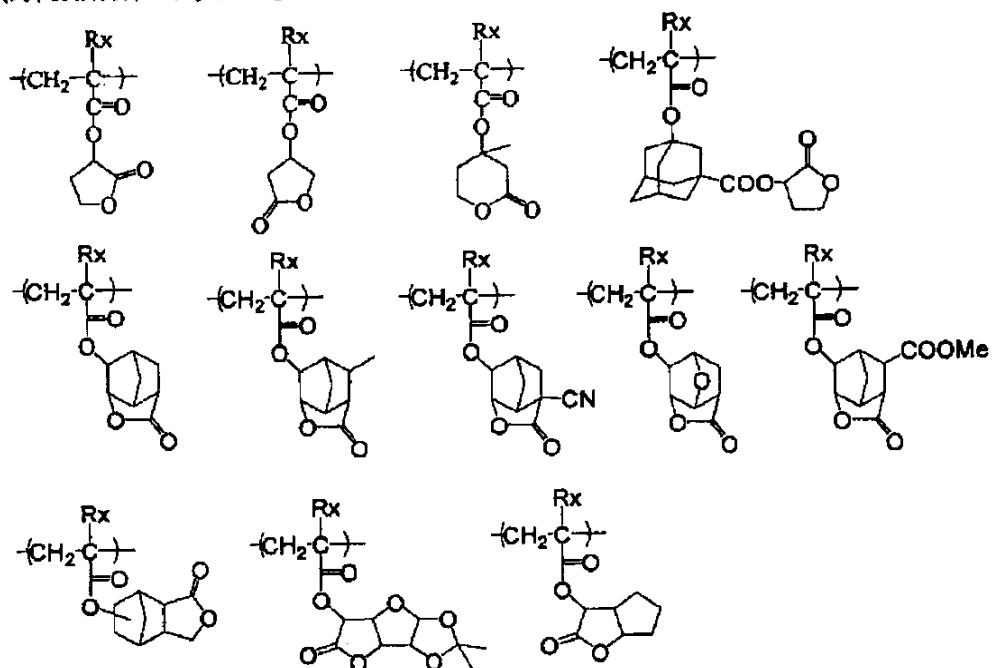
10

20

【0377】

特に好ましい一般式(III)で表される単位以外のラクトン基を有する繰り返し単位としては、下記の繰り返し単位が挙げられる。最適なラクトン基を選択することにより、パターンプロファイル、疎密依存性が良好となる。

【化70】

(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

30

40

【0378】

50

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

【0379】

一般式(III)で表される繰り返し単位以外のラクトンを有する繰り返し単位の含有率は、複数種類含有する場合は合計して樹脂中の全繰り返し単位に対し、15~60mol%が好ましく、より好ましくは20~50mol%、更に好ましくは30~50mol%である。

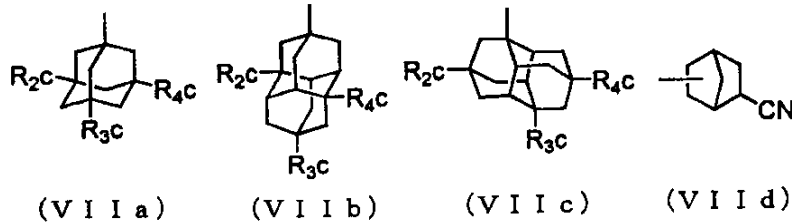
【0380】

本発明の効果を高めるために、一般式(III)から選ばれる2種以上のラクトン繰り返し単位を併用することも可能である。併用する場合には一般式(III)の内、nが1であるラクトン繰り返し単位から2種以上を選択し併用することが好ましい。

【0381】

樹脂(B)は、一般式(AI)及び(III)以外の水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましく、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(VIIa)~(VIId)で表される部分構造が好ましい。

【化71】



【0382】

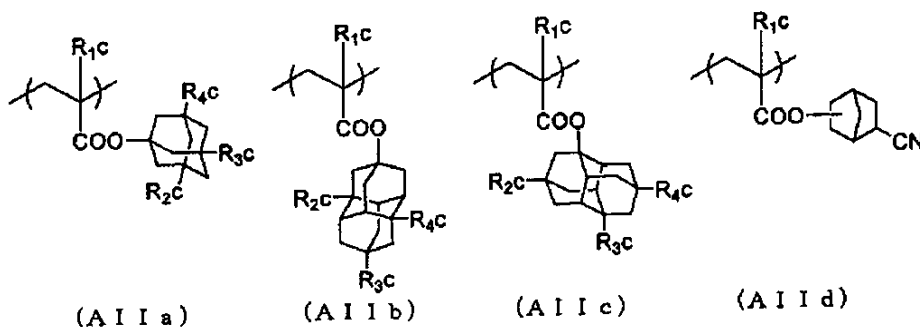
一般式(VIIa)~(VIIc)に於いて、

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

【0383】

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

【化72】



10

20

30

40

50

【0384】

一般式(A I I a) ~ (A I I d) に於いて、

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

【0385】

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

【0386】

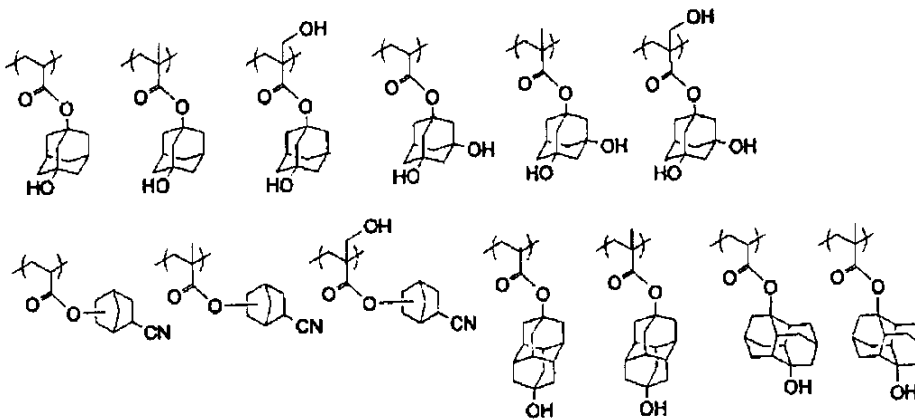
水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(B)中の全繰り返し単位に対し、5 ~ 40 mol %が好ましく、より好ましくは5 ~ 30 mol %、更に好ましくは10 ~ 25 mol %である。

10

【0387】

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

【化73】



20

【0388】

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

30

【0389】

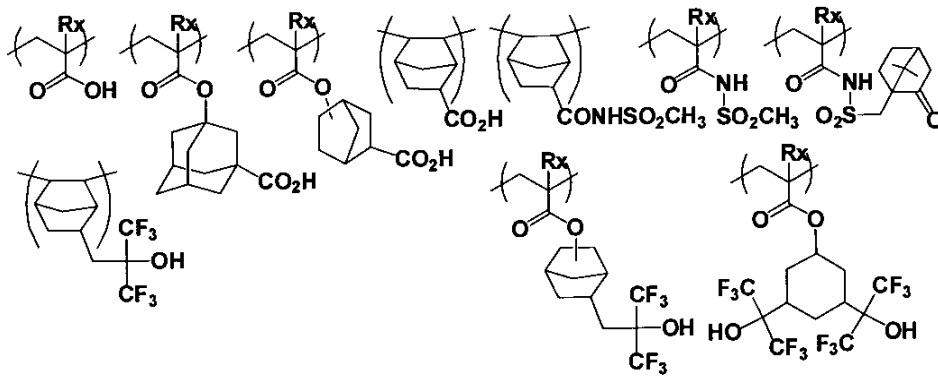
アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(B)中の全繰り返し単位に対し、0 ~ 20 mol %が好ましく、より好ましくは3 ~ 15 mol %、更に好ましくは5 ~ 10 mol %である。

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

具体例中、 R_x はH, CH_3 , CH_2OH , または CF_3 を表す。

40

【化74】

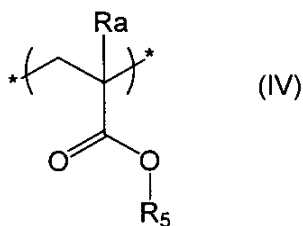


10

【0390】

本発明の樹脂(B)は、更に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有することができる。このような繰り返し単位としては、一般式(IV)で表される繰り返し単位が挙げられる。

【化75】



20

【0391】

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

R_aは水素原子、アルキル基又は -CH₂-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。

30

【0392】

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

【0393】

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

40

50

【0394】

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、ピ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。

【0395】

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

10

【0396】

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

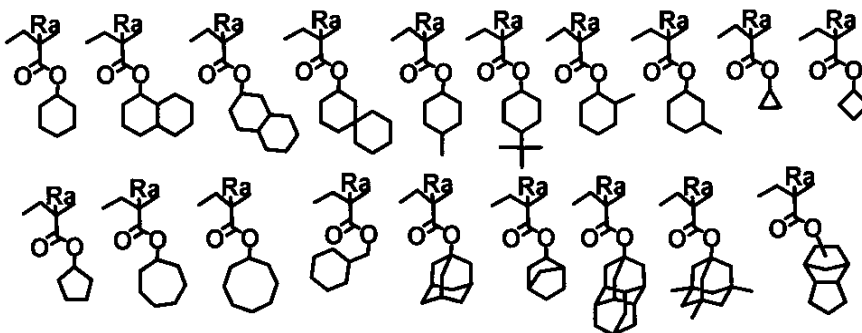
20

【0397】

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の含有率は、樹脂(B)中の全繰り返し単位に対し、0~40モル%が好ましく、より好ましくは0~20モル%である。

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。式中、Raは、H、CH₃、CH₂OH、又はCF₃を表す。

【化76】



30

【0398】

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

40

【0399】

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

【0400】

これにより、本発明の組成物に用いられる樹脂に要求される性能、特に、(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、(3)アルカリ現像性、(4)膜べ

50

り（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、（５）未露光部の基板への密着性、（６）ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。

【 0 4 0 1 】

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

【 0 4 0 2 】

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

【 0 4 0 3 】

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

【 0 4 0 4 】

本発明の組成物が、A r F 露光用であるとき、A r F 光への透明性の点から本発明の組成物に用いられる樹脂（Ｂ）は芳香族基を有さないことが好ましく、樹脂（Ｂ）は単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

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

【 0 4 0 5 】

本発明の組成物に用いられる樹脂（Ｂ）として好ましくは、繰り返し単位のすべてが（メタ）アクリレート系繰り返し単位で構成されたものである。この場合、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位とアクリレート系繰り返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができるが、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の 5 0 m o l % 以下であることが好ましい。より好ましくは、酸分解性基を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位 2 0 ~ 5 0 モル%、ラクトン基を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位 2 0 ~ 5 0 モル%、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位 5 ~ 3 0 モル%、更にその他の（メタ）アクリレート系繰り返し単位を 0 ~ 2 0 モル%含む共重合ポリマーである。

【 0 4 0 6 】

本発明の組成物に K r F エキシマレーザー光、電子線、X 線、波長 5 0 n m 以下の高エネルギー光線（E U V など）を照射する場合には、樹脂（Ｂ）は、更に、ヒドロキシステレン系繰り返し単位を有することが好ましい。更に好ましくはヒドロキシステレン系繰り返し単位と、酸分解性基で保護されたヒドロキシステレン系繰り返し単位、（メタ）アクリル酸 3 級アルキルエステル等の酸分解性繰り返し単位を有するが好ましい。

【 0 4 0 7 】

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

【 0 4 0 8 】

本発明の樹脂（Ｂ）は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種および開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を 1 ~ 1 0 時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどの

10

20

30

40

50

エーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンのような本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明の感光性組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

【0409】

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

10

【0410】

また、組成物の調製後に樹脂が凝集することなどを抑制する為に、例えば、特開2009-037108号公報に記載のように、合成された樹脂を溶剤に溶解して溶液とし、その溶液を300~900℃程度で30分~4時間程度加熱するような工程を加えてもよい。

20

【0411】

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

【0412】

分散度(分子量分布)は、通常1~3であり、好ましくは1~2.6、更に好ましくは1~2、特に好ましくは1.4~2.0の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、且つレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

30

【0413】

本発明において樹脂(B)の組成物全体中の配合率は、全固形分中30~99質量%が好ましく、より好ましくは60~95質量%である。

また、本発明の樹脂は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

【0414】

〔(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物〕

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

40

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

【0415】

酸発生剤としては、たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、o-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

【0416】

50

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

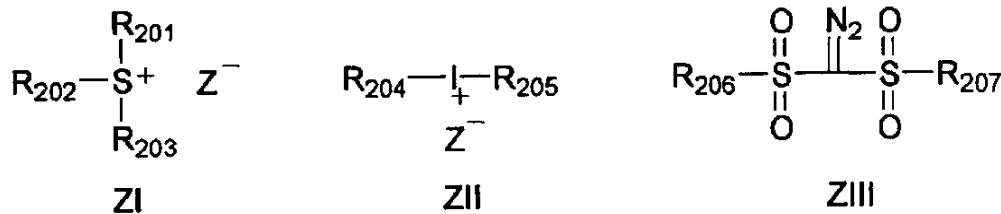
【0417】

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

酸発生剤の中で好ましい化合物として、下記一般式(ZI)、(ZII)、(ZIII)

10

【化77】



【0418】

上記一般式(ZI)において、

20

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃は、各々独立に、有機基を表す。

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

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

Z⁻は、非求核性アニオンを表す。

【0419】

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

30

【0420】

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

【0421】

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

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

40

【0422】

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

50

【0423】

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

【0424】

脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数2～15）、アリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数6～20）、アルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数7～20）、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数10～20）、アルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数5～20）、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数8～20）等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基としてさらにアルキル基（好ましくは炭素数1～15）を挙げることができる。

【0425】

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

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

【0426】

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

【0427】

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

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。

【0428】

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

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

【0429】

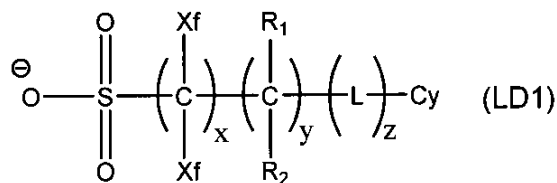
Z⁻の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス(アルキルスルホニル)メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくは炭素数4~8のパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3,5-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

10

【0430】

また、Z⁻の非求核性アニオンは、例えば、下記一般式(LD1)により表されることが好ましい。

【化78】



20

【0431】

式中、

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

R₁及びR₂は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、及び、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基からなる群より選択される基を表す。

Lは、各々独立に、単結合又は2価の連結基を表す。

Cyは、環状構造を有する基を表す。

xは、1~20の整数を表す。

yは、0~10の整数を表す。

zは、0~10の整数を表す。

30

【0432】

Xfは、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。このアルキル基の炭素数は、1~10であることが好ましく、1~4であることがより好ましい。また、少なくとも1つ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。

【0433】

Xfは、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。より具体的には、Xfは、フッ素原子、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉、又はCH₂CH₂C₄F₉であることが好ましい。

40

【0434】

R₁及びR₂は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、及び、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基からなる群より選択される基である。このアルキル基、及び、少なくとも1つ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、炭素数1~4のものが好ましい。さら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。具体的には、例えば、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH

50

$_2C_4F_9$ 、及び $CH_2CH_2C_4F_9$ が挙げられ、中でも CF_3 が好ましい。

【0435】

L は、単結合又は 2 価の連結基を表す。この 2 価の連結基としては、例えば、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、アルキレン基、シクロアルキレン基、及びアルケニレン基が挙げられる。これらの中でも、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、又は $-SO_2-$ が好ましく、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 又は $-SO_2-$ がより好ましい。

【0436】

Cy は、環状構造を有する基を表す。環状構造を有する基としては、例えば、脂環基、アリール基、及び複素環構造を有する基が挙げられる。

10

【0437】

脂環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。単環式の脂環基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環基としては、例えば、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、及びアダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が挙げられる。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基などの炭素数 7 以上のかさ高い構造を有する脂環基が、PEB (露光後加熱) 工程での膜中拡散性の抑制及び MEEF (Mask Error Enhancement Factor) の向上の観点から好ましい。

20

【0438】

アリール基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェントリル基及びアントリル基が挙げられる。中でも、193 nm における光吸光度が比較的低いナフチル基が好ましい。

【0439】

複素環構造を有する基は、単環式であってもよく、多環式であってもよいが、多環式の方がより酸の拡散を抑制可能である。また、複素環構造を有する基は、芳香族性を有していてもよく、芳香族性を有していなくてもよい。芳香族性を有している複素環としては、例えば、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、及びピリジン環が挙げられる。芳香族性を有していない複素環としては、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環、及びデカヒドロイソキノリン環が挙げられる。複素環構造を有する基における複素環としては、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、又はデカヒドロイソキノリン環が特に好ましい。

30

【0440】

上記環状構造を有する基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、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、及びスルホン酸エステル基が挙げられる。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。また、アルキル基は、炭素数が 1 ~ 12 であることが好ましい。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。また、シクロアルキル基は、炭素数が 3 ~ 12 であることが好ましい。アリール基は、炭素数が 6 ~ 14 であることが好ましい。

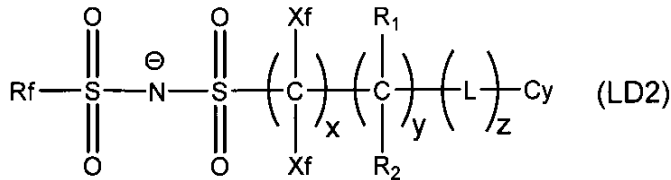
40

【0441】

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

また、Z⁻ の非求核性アニオンは、例えば、下記一般式 (LD2) により表されることも好ましい。

【化79】



【0442】

一般式(LD2)中、Xf、R₁、R₂、L、Cy、x、y及びzは、一般式(LD1)における各々と同義である。Rfは、フッ素原子を含んだ基である。

【0443】

Rfによる表されるフッ素原子を含んだ基としては、例えば、少なくとも1つのフッ素原子を有するアルキル基、少なくとも1つのフッ素原子を有するシクロアルキル基、及び少なくとも1つのフッ素原子を有するアリール基が挙げられる。

これらアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、フッ素原子により置換されていてもよく、フッ素原子を含んだ他の置換基により置換されていてもよい。Rfが少なくとも1つのフッ素原子を有するシクロアルキル基又は少なくとも1つのフッ素原子を有するアリール基である場合、フッ素原子を含んだ他の置換基としては、例えば、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基が挙げられる。

また、これらアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、フッ素原子を含んでいない置換基によって更に置換されていてもよい。この置換基としては、例えば、先にCy

【0444】

Rfにより表される少なくとも1つのフッ素原子を有するアルキル基としては、例えば、Xfにより表される少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基として先に説明したのと同様のものが挙げられる。Rfにより表される少なくとも1つのフッ素原子を有するシクロアルキル基としては、例えば、パーフルオロシクロペンチル基、及びパーフルオロシクロヘキシル基が挙げられる。Rfにより表される少なくとも1つのフッ素原子を有するアリール基としては、例えば、パーフルオロフェニル基が挙げられる。

【0445】

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃としての有機基としては、例えば、後述する化合物(ZI-1)

【0446】

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

【0447】

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

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

【0448】

アリールスルホニウム化合物は、R₂₀₁~R₂₀₃の全てがアリール基でもよいし、R₂₀₁~R₂₀₃の一部がアリール基で、残りがアルキル基又はシクロアルキル基でもよい。

アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物、ジアリールシクロアルキルスルホニウム化合物、アリールジシクロアルキルスルホニウム化合物

10

20

30

40

50

を挙げることができる。

【0449】

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

【0450】

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

10

【0451】

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

20

【0452】

次に、化合物(ZI-2)について説明する。

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

【0453】

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

30

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

【0454】

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

40

【0455】

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

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

【0456】

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～

50

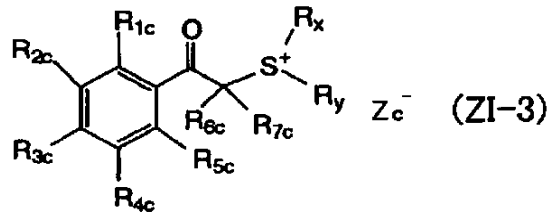
5 のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基）を挙げることができる。

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

【0457】

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

【化80】



【0458】

一般式（Z I - 3）に於いて、

$R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子又はフェニルチオ基を表す。

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

20

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

【0459】

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

30

【0460】

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

【0461】

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

40

【0462】

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

【0463】

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

50

【0464】

R_{6c} 及び R_{7c} としてのアリール基としては、好ましくは炭素数5～15であり、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

【0465】

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

【0466】

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

10

【0467】

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

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

【0468】

アリル基としては、特に制限は無いが、無置換若しくは単環又は多環のシクロアルキル基で置換されたアリル基であることが好ましい。

20

【0469】

ビニル基としては特に制限は無いが、無置換若しくは単環又は多環のシクロアルキル基で置換されたビニル基であることが好ましい。

【0470】

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

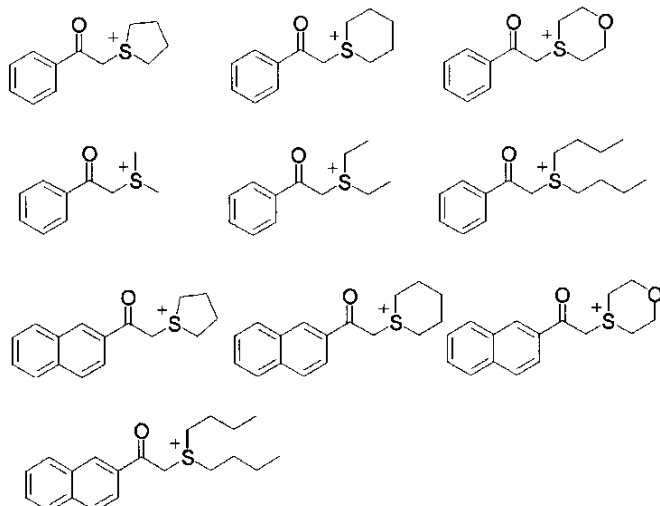
【0471】

30

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

化合物（Z I - 3）のカチオン部分の具体例を以下に挙げる。

【化81】

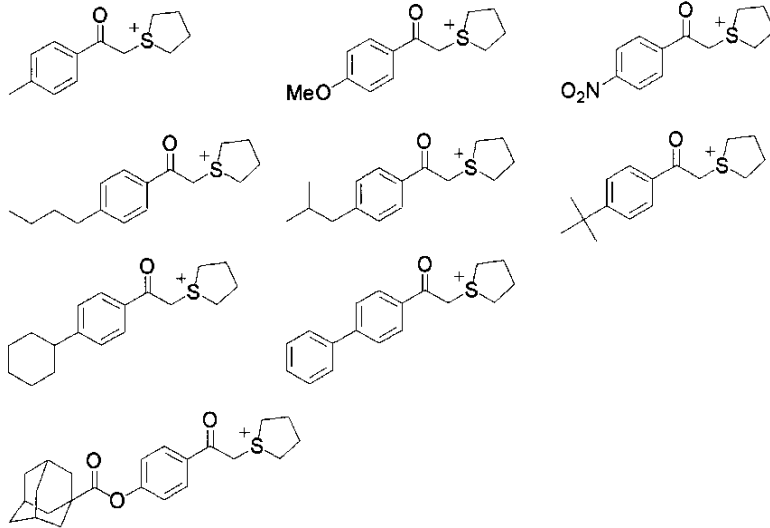


40

【0472】

50

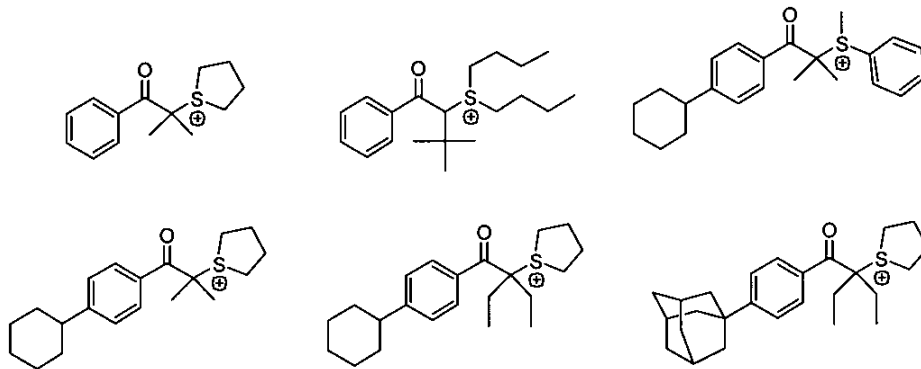
【化 8 2】



10

【 0 4 7 3】

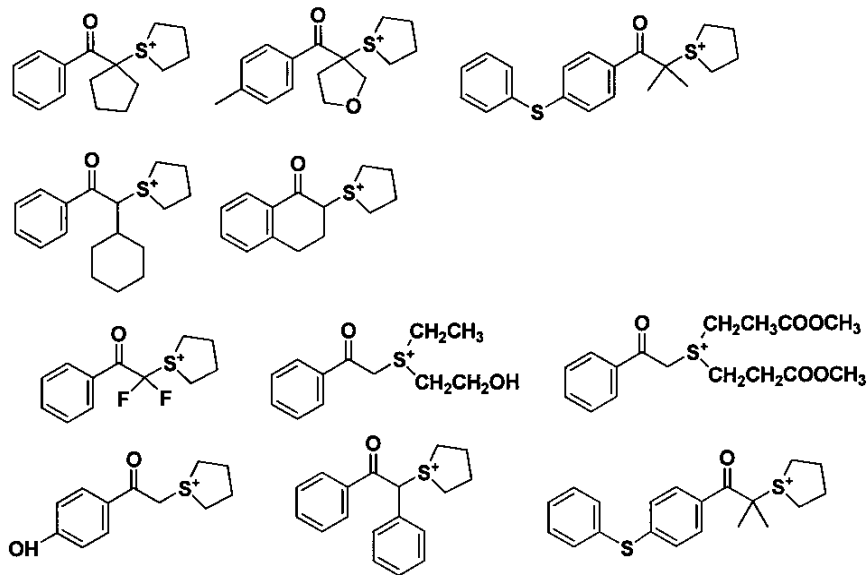
【化 8 3】



20

【 0 4 7 4】

【化 8 4】

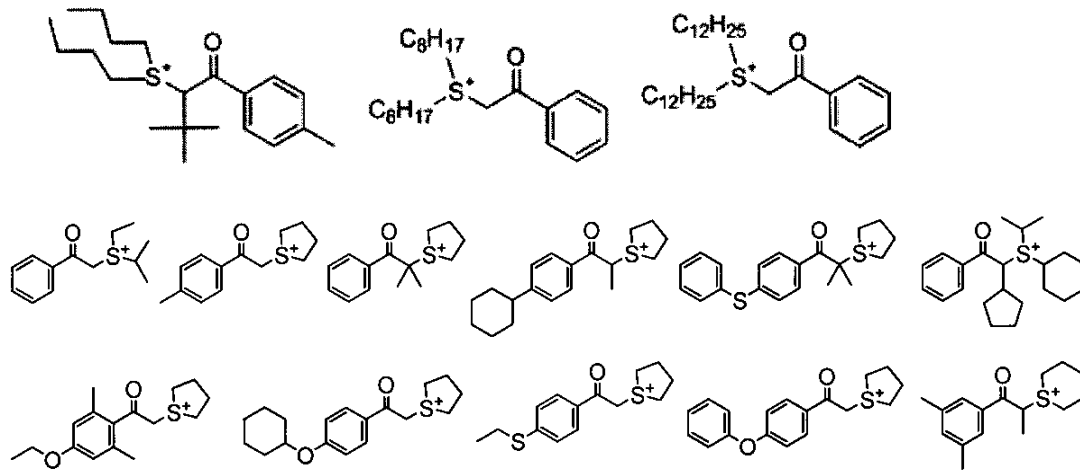


30

40

【 0 4 7 5】

【化 8 5】

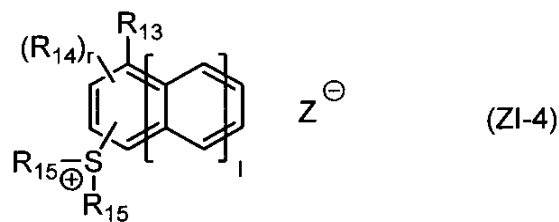


10

【0 4 7 6】

化合物 (Z I - 4) は、下記一般式 (Z I - 4) により表される化合物である。

【化 8 6】



20

【0 4 7 7】

一般式 (Z I - 4) 中、

R_{13} は水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、または単環もしくは多環のシクロアルキル骨格を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

【0 4 7 8】

R_{14} は複数存在する場合は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、または単環もしくは多環のシクロアルキル骨格を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

30

【0 4 7 9】

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

l は 0 ~ 2 の整数を表す。

r は 0 ~ 8 の整数を表す。

【0 4 8 0】

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

40

【0 4 8 1】

一般式 (Z I - 4) において、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数 1 ~ 10 のものが好ましく、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基等が好ましい。

50

【0482】

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

【0483】

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

【0484】

R₁₃及びR₁₄のアルコキシカルボニル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数2～11のものが好ましく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、n-ペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基、n-ヘプチルオキシカルボニル基、n-オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、n-ノニルオキシカルボニル基、n-デシルオキシカルボニル基等を挙げることができる。これらのアルコキシカルボニル基のうち、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基等が好ましい。

【0485】

R₁₃及びR₁₄の単環もしくは多環のシクロアルキル骨格を有する基としては、例えば、単環もしくは多環のシクロアルキルオキシ基、及び、単環もしくは多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基が挙げられる。これら基は、置換基を更に有していてもよい。

【0486】

R₁₃及びR₁₄の単環若しくは多環のシクロアルキルオキシ基としては、総炭素数が7以上であることが好ましく、総炭素数が7以上15以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル骨格を有することが好ましい。総炭素数7以上の単環のシクロアルキルオキシ基とは、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、シクロドデカニルオキシ基等のシクロアルキルオキシ基に、任意にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ドデシル基、2-エチルヘキシル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、iso-アミル基等のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基等の置換基を有する単環のシクロアルキルオキシ基であって、該シクロアルキル基上の任意の置換基と合わせた総炭素数が7以上のものを表す。

【0487】

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

【0488】

10

20

30

40

50

R₁₃及びR₁₄の単環若しくは多環のシクロアルキル骨格を有するアルコキシ基としては、総炭素数が7以上であることが好ましく、総炭素数が7以上15以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル骨格を有するアルコキシ基であることが好ましい。総炭素数7以上の、単環のシクロアルキル骨格を有するアルコキシ基とは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプトキシ、オクチルオキシ、ドデシルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、イソプロポキシ、sec-ブトキシ、t-ブトキシ、iso-アミルオキシ等のアルコキシ基に上述の置換基を有していてもよい単環シクロアルキル基が置換したものであり、置換基も含めた総炭素数が7以上のものを表す。たとえば、シクロヘキシルメトキシ基、シクロペンチルエトキシ基、シクロヘキシルエトキシ基等が挙げられ、シクロヘキシルメトキシ基が好ましい。

10

【0489】

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

【0490】

R₁₄のアルキルカルボニル基のアルキル基としては、上述したR₁₃~R₁₅としてアルキル基と同様の具体例が挙げられる。

【0491】

20

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

30

【0492】

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

【0493】

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

40

【0494】

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

【0495】

前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシ

50

カルボニル等の炭素原子数 2 ~ 21 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0496】

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

【0497】

2 個の R_{15} が互いに結合して形成してもよい環構造としては、2 個の 2 価の R_{15} が一般式 (Z I - 4) 中の硫黄原子と共に形成する 5 員又は 6 員の環、特に好ましくは 5 員の環 (即ち、テトラヒドロチオフェン環) が挙げられ、アリアル基またはシクロアルキル基と縮環していてもよい。この 2 価の R_{15} は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。一般式 (Z I - 4) における R_{15} としては、メチル基、エチル基、ナフチル基、2 個の R_{15} が互いに結合して硫黄原子と共にテトラヒドロチオフェン環構造を形成する 2 価の基等が好ましい。

【0498】

R_{13} 及び R_{14} が有し得る置換基としては、水酸基、アルコキシ基、またはアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子 (特に、フッ素原子) が好ましい。

【0499】

1 としては、0 または 1 が好ましく、1 がより好ましい。

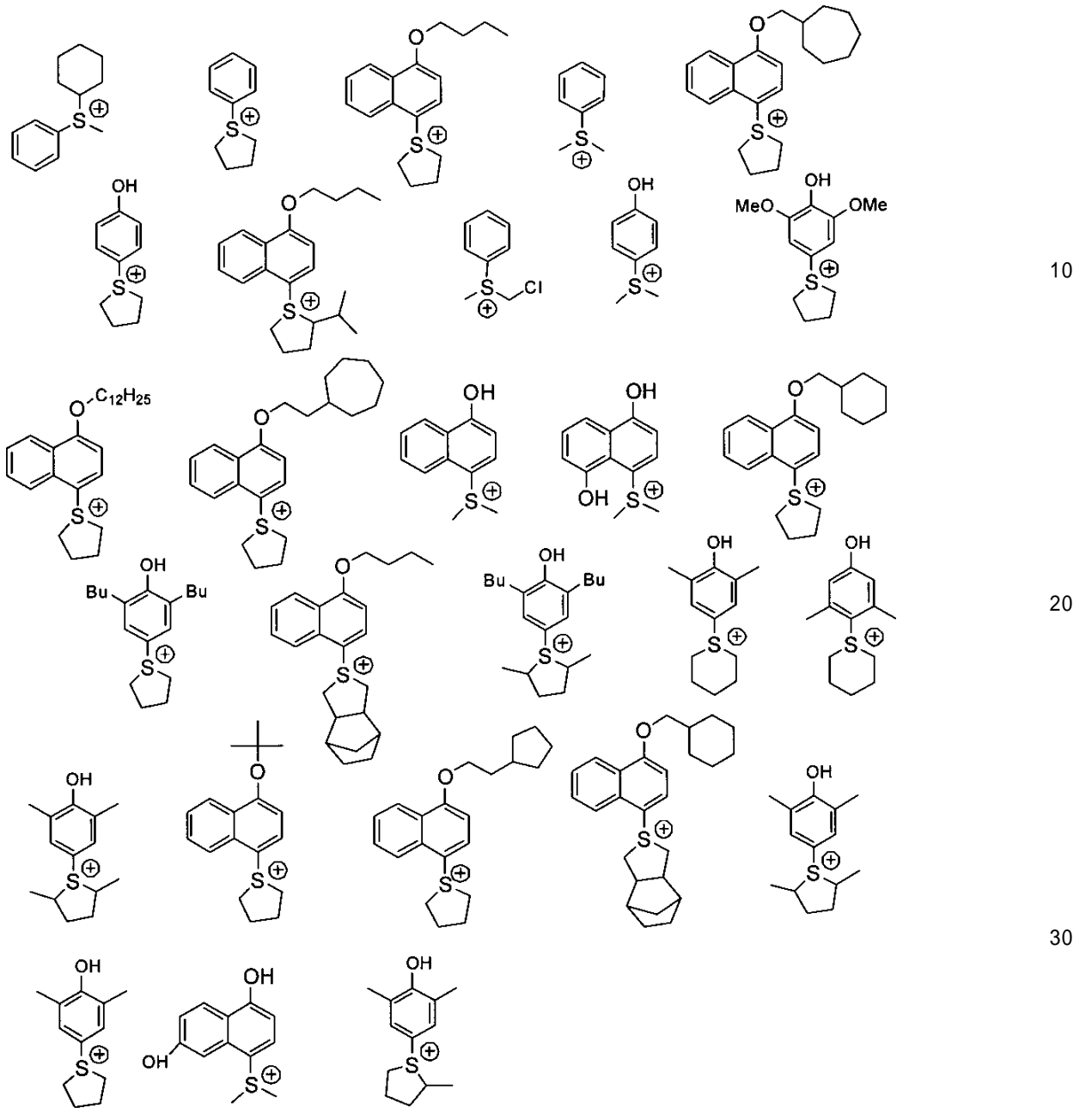
r としては、0 ~ 2 が好ましい。

以下に、化合物 (Z I - 4) のカチオン部分の具体例を挙げる。

10

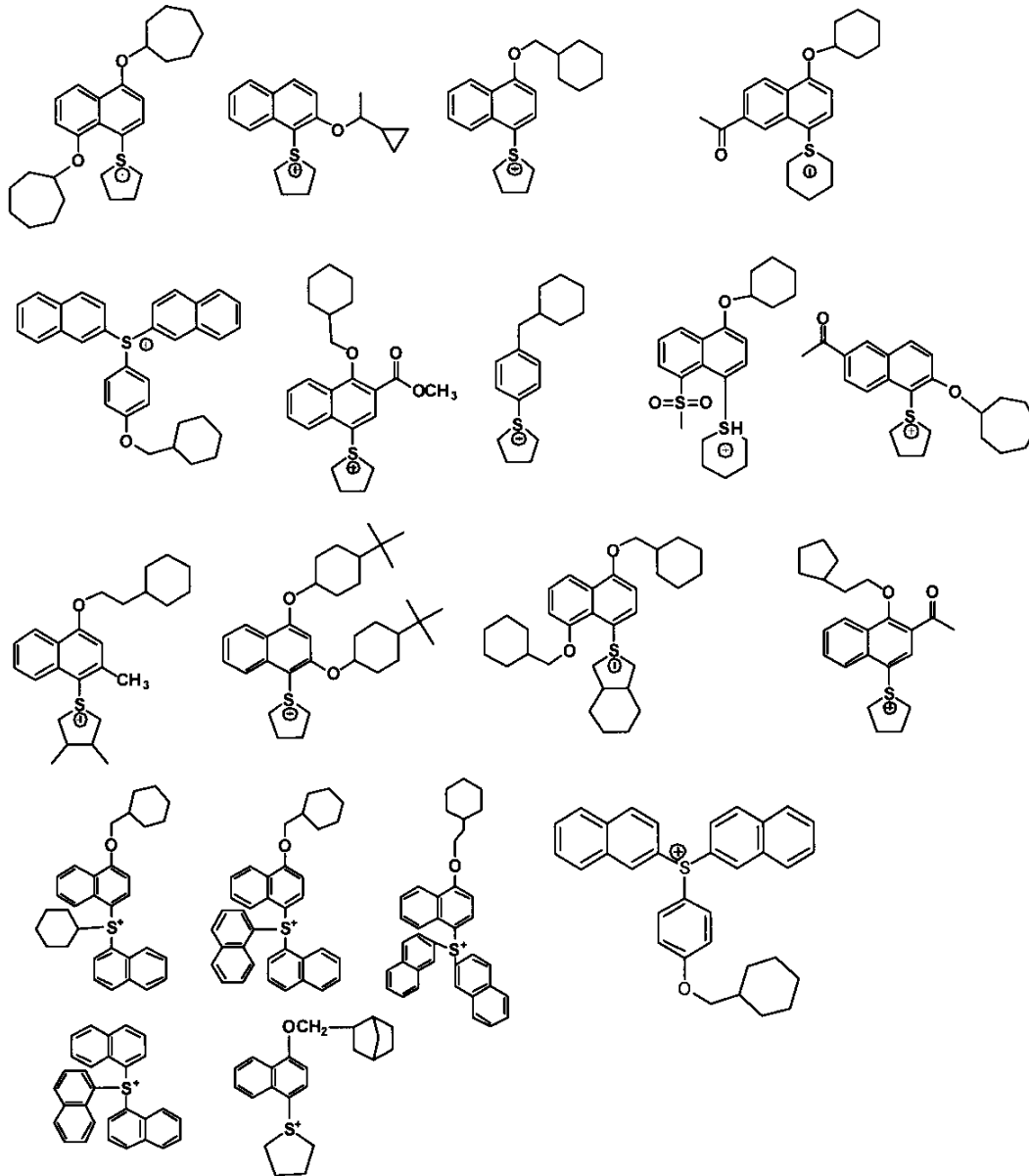
20

【化 8 7】



【 0 5 0 0 】

【化 8 8】



【0501】

次に、上記一般式 (Z I I) 及び (Z I I I) について説明する。

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

【0502】

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

【0503】

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

【0504】

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していても

10

20

30

40

50

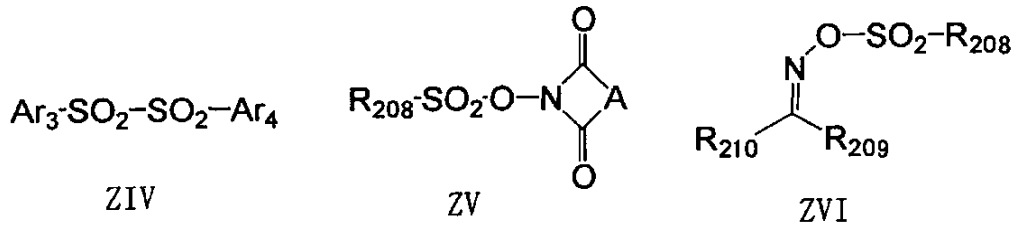
よい。R₂₀₄ ~ R₂₀₇のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数1 ~ 15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3 ~ 15）、アリール基（例えば炭素数6 ~ 15）、アルコキシ基（例えば炭素数1 ~ 15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

【0505】

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。

酸発生剤として、更に、下記一般式(ZIV)、(ZV)、(ZVI)で表される化合物を挙げることができる。

【化89】



10

【0506】

一般式(ZIV) ~ (ZVI)中、

Ar₃及びAr₄は、各々独立に、アリール基を表す。

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

Aは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

【0507】

酸発生剤の内でもより好ましくは、一般式(ZI) ~ (ZIII)で表される化合物である。

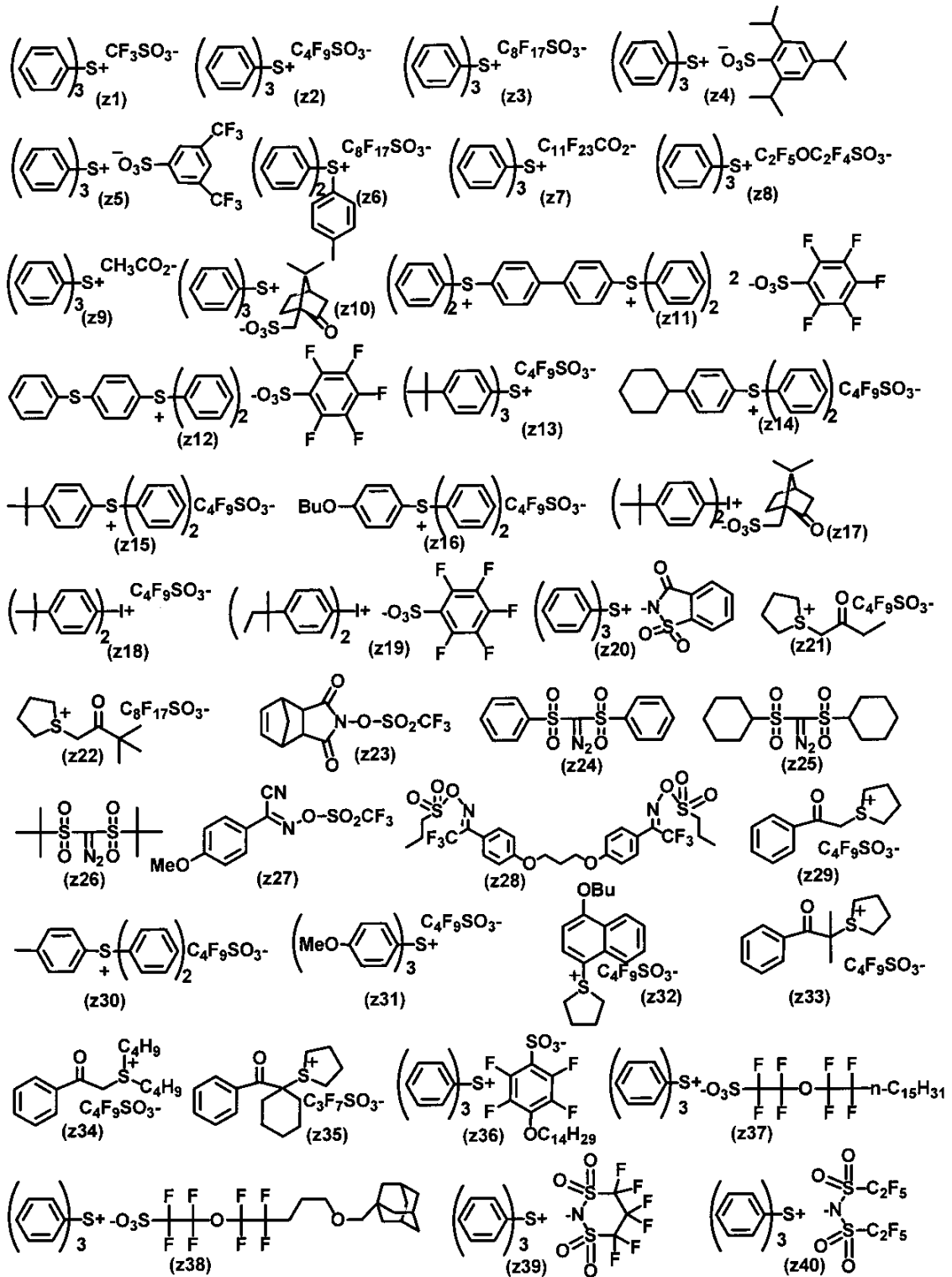
また、酸発生剤として、スルホン酸基又はイミド基を1つ有する酸を発生する化合物が好ましく、さらに好ましくは1価のパーフルオロアルカンスルホン酸を発生する化合物、または1価のフッ素原子またはフッ素原子を含有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物、または1価のフッ素原子またはフッ素原子を含有する基で置換されたイミド酸を発生する化合物であり、更により好ましくは、フッ化置換アルカンスルホン酸、フッ素置換ベンゼンスルホン酸、フッ素置換イミド酸又はフッ素置換メチド酸のスルホニウム塩である。使用可能な酸発生剤は、発生した酸のpKaがpKa = -1以下のフッ化置換アルカンスルホン酸、フッ化置換ベン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

30

【0508】

酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

【化90】



10

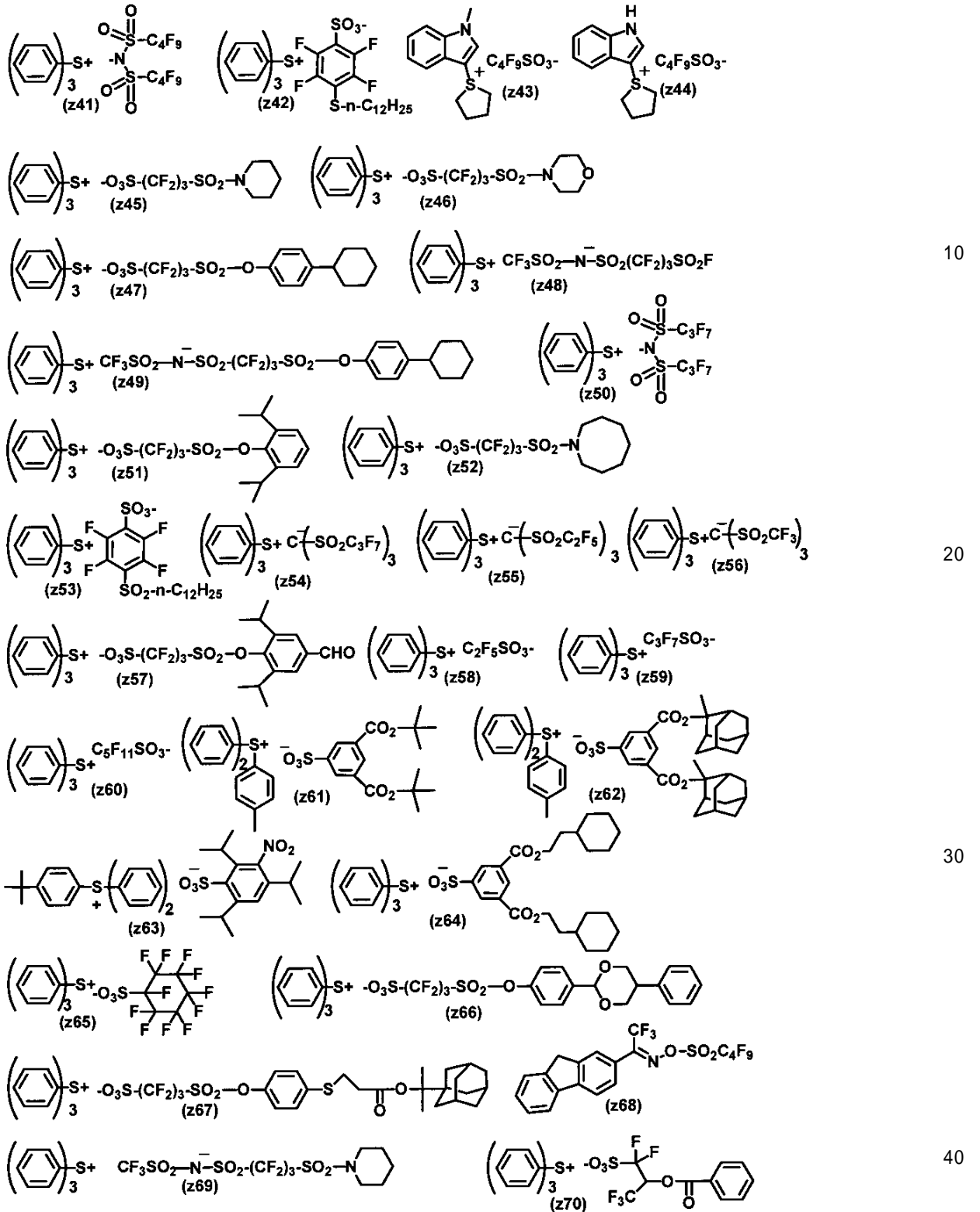
20

30

40

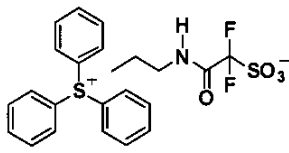
【0509】

【化91】



【0510】

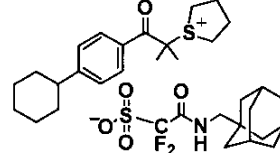
【化92】



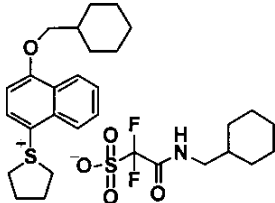
(z71)



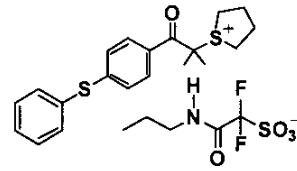
(z72)



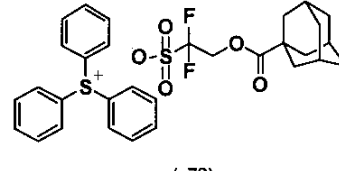
(z73)



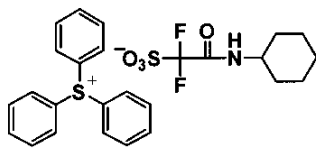
(z74)



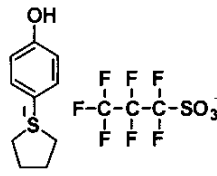
(z75)



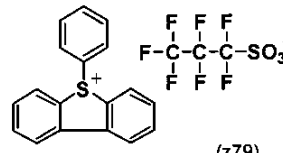
(z76)



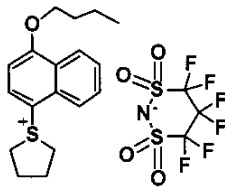
(z77)



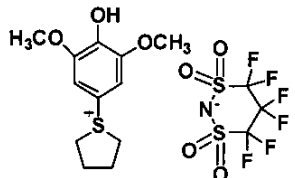
(z78)



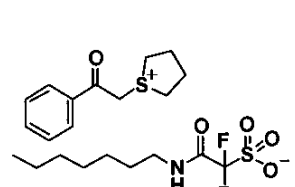
(z79)



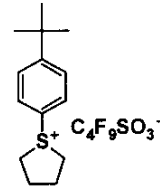
(z80)



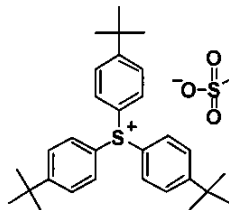
(z81)



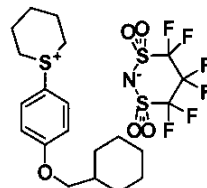
(z82)



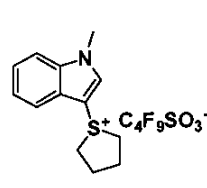
(z83)



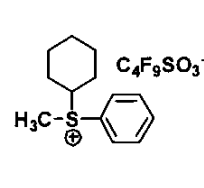
(z84)



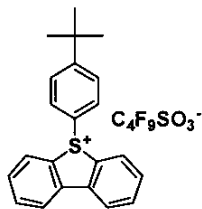
(z85)



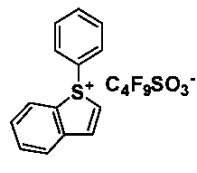
(z86)



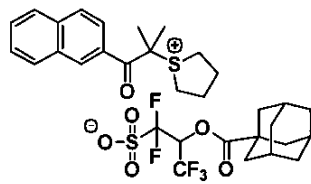
(z87)



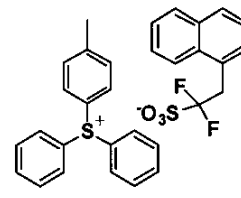
(z88)



(z89)



(z90)



(z91)

【0511】

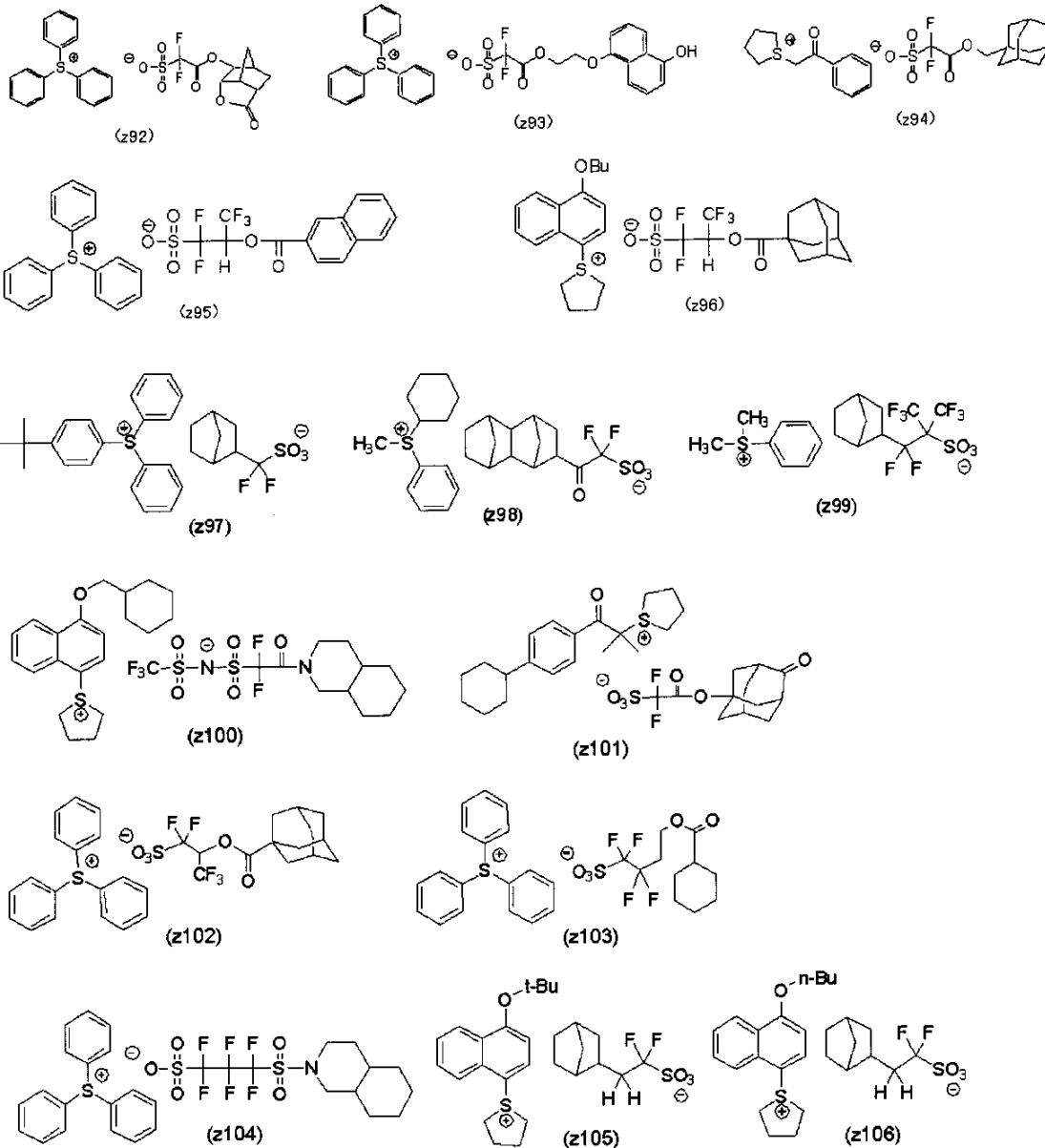
10

20

30

40

【化93】



10

20

30

【0512】

酸発生剤は、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。

酸発生剤の含有量は、組成物の全固形分を基準として、0.1～30質量%が好ましく、より好ましくは0.5～25質量%、更に好ましくは3～20質量%、特に好ましくは3～15質量%である。

【0513】

また、酸発生剤が上記一般式(ZI-3)又は(ZI-4)により表される場合には、その含有量は、組成物の全固形分を基準として、5～20質量%が好ましく、8～20質量%がより好ましく、10～20質量%が更に好ましく、10～15質量%が特に好ましい。

40

【0514】

酸発生剤は、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。

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、0.1～20質量%が好ましく、より好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～7質量%である。

【0515】

〔溶剤〕

50

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

【0516】

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

10

【0517】

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

20

【0518】

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

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

【0519】

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

30

【0520】

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

40

【0521】

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

50

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

【 0 5 2 2 】

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

好ましく使用できる溶剤としては、常温常圧下で、沸点 1 3 0 以上の溶剤が挙げられる。具体的には、シクロペンタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、乳酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3 - エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸 - 2 - エトキシエチル、酢酸 - 2 - (2 - エトキシエトキシ) エチル、プロピレンカーボネートが挙げられる。

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

【 0 5 2 3 】

本発明においては、有機溶剤として構造中に水酸基等を含有するプロトン性溶剤を使用しないことが好ましいが、水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。

【 0 5 2 4 】

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

【 0 5 2 5 】

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

【 0 5 2 6 】

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比 (質量) は、1 / 9 9 ~ 9 9 / 1、好ましくは 1 0 / 9 0 ~ 9 0 / 1 0、更に好ましくは 2 0 / 8 0 ~ 6 0 / 4 0 である。水酸基を含有しない溶剤を 5 0 質量 % 以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

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

【 0 5 2 7 】

〔 塩基性化合物 〕

本発明の組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、塩基性化合物を含有することが好ましい。

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

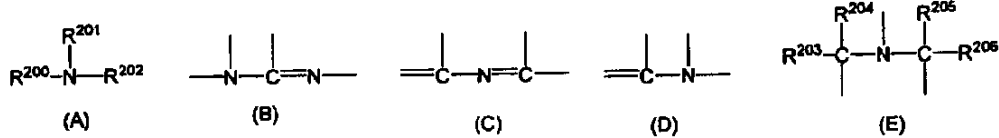
10

20

30

40

【化 9 4】



【 0 5 2 8】

一般式 (A) 及び (E) 中、

R^{200} 、 R^{201} 及び R^{202} は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 20）又はアリール基（炭素数 6 ~ 20）を表し、ここで、 R^{201} と R^{202} は、互いに結合して環を形成してもよい。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 及び R^{206} は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 20 個のアルキル基を表す。

10

【 0 5 2 9】

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

【 0 5 3 0】

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

【 0 5 3 1】

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

20

【 0 5 3 2】

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

30

40

50

【0533】

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

【0534】

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

【0535】

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

【0536】

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

10

20

30

40

50

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

【0537】

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

【0538】

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

【0539】

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

これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0540】

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

【0541】

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

【0542】

〔界面活性剤〕

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

【0543】

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

【0544】

フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤としては、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公

10

20

30

40

50

報、特開2002-277862号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

【0545】

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

10

20

【0546】

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

【0547】

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

30

【0548】

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

40

【0549】

また、本発明では、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシ

50

エチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

10

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

界面活性剤の使用量は、感活性光線性または感放射線性樹脂組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0～2質量%、さらに好ましくは0.0001～2質量%、特に好ましくは0.0005～1質量%である。

【0550】

〔カルボン酸オニウム塩〕

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

20

【0551】

フッ素置換されたカルボン酸のアニオンとしては、フロロ酢酸、ジフロロ酢酸、トリフロロ酢酸、ペンタフロロプロピオン酸、ヘプタフロロ酪酸、ノナフロロペンタン酸、パーフロロドデカン酸、パーフロロトリデカン酸、パーフロロシクロヘキサカルボン酸、2,2-ビストリフロロメチルプロピオン酸のアニオン等が挙げられる。

30

【0552】

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

【0553】

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

40

【0554】

〔溶解阻止化合物〕

本発明の組成物は、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物（以下、「溶解阻止化合物」ともいう）を含有してもよい。溶解阻止化合物としては、220nm以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、(B)成分の樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。

【0555】

本発明の組成物をK r Fエキシマレーザーで露光するか、或いは電子線で照射する場合

50

には、フェノール化合物のフェノール性水酸基を酸分解基で置換した構造を含有するものが好ましい。フェノール化合物としてはフェノール骨格を1～9個含有するものが好ましく、さらに好ましくは2～6個含有するものである。

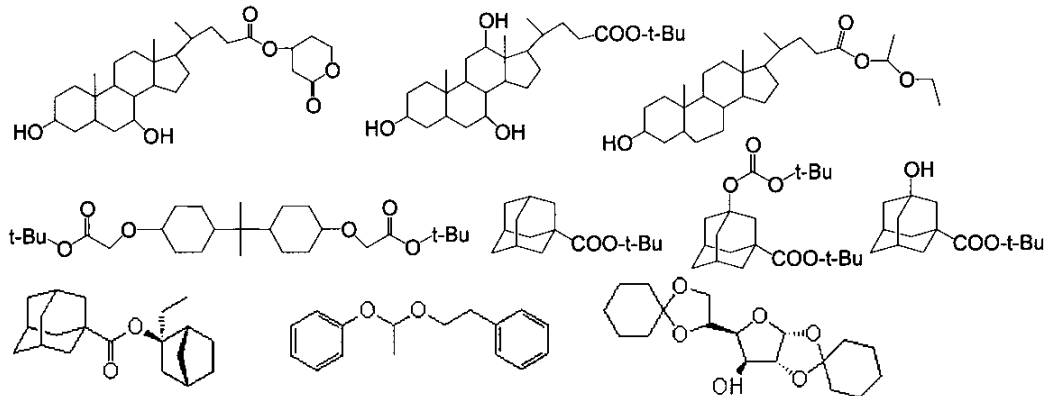
【0556】

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

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

以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【化95】



10

20

【0557】

〔その他の添加剤〕

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

【0558】

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

30

【0559】

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

【0560】

パターン形成方法

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

40

感活性光線性または感放射線性樹脂組成物中の全固形分濃度は、一般的には1～10質量%、より好ましくは1～8.0質量%、さらに好ましくは1.0～6.0質量%である。

【0561】

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

50

に好ましくは0.03 μm以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

【0562】

例えば、感活性光線性または感放射線性樹脂組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布、乾燥し、レジスト膜を形成する。

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

【0563】

活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X線、電子線等を挙げることができるが、好ましくは250 nm以下、より好ましくは220 nm以下、特に好ましくは1~200 nmの波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー（248 nm）、ArFエキシマレーザー（193 nm）、F₂エキシマレーザー（157 nm）、X線、電子ビーム等であり、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（13 nm）、電子ビームが好ましい。

【0564】

レジスト膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。

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

【0565】

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

【0566】

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

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1~20質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0~15.0である。

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

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

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

【実施例】

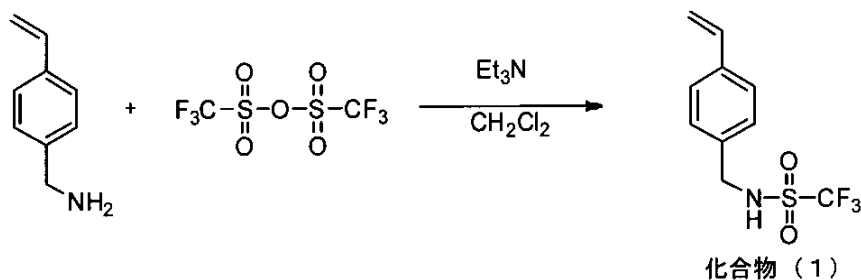
【0567】

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

【0568】

合成例1（化合物（1）の合成）

【化 9 6】



【0569】

10

三口フラスコ中で4-ビニルベンジルアミン15g、トリエチルアミン22.8g、をジクロロメタン75gに溶解させた後、内温-20℃まで冷却した。次にトリフルオロメタンスルホン酸無水物31.2gを溶液中へ滴下した。滴下中は内温は-10℃以下になるように調整した。さらに内温-20℃で1時間攪拌した後、室温まで昇温しさらに1時間攪拌した後、飽和重曹水150gに反応液を加えた。有機層を分離し、水75gを用いて洗浄し濃縮後結晶化させることで化合物(1)を16.2g(収率87.5%、白色固体)を得た。図1に得られた化合物1のNMRチャート(1H-NMR400MHz、溶媒CDCl₃)を示す。

【0570】

20

合成例2 樹脂(C-1)の合成

窒素雰囲気下、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)56.7gを三口フラスコに入れ、これを80℃に加熱した。これに化合物(1)15.0g、4-tert-ブチルスチレン13.6g、重合開始剤V-601(和光純薬製)を、モノマーに対し5.0mol%をPGMEA105.3gに溶解させた溶液を4時間掛けて滴下した。滴下終了後、更に80℃で4時間反応させた。反応液を放冷後メタノール1300g/蒸留水150gの混合液に20分かけて滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥するとポリマー(C-1)が24.0g得られた。

【0571】

得られたポリマー(C-1)の重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算で7600、分散度(Mw/Mn)は1.99であった。

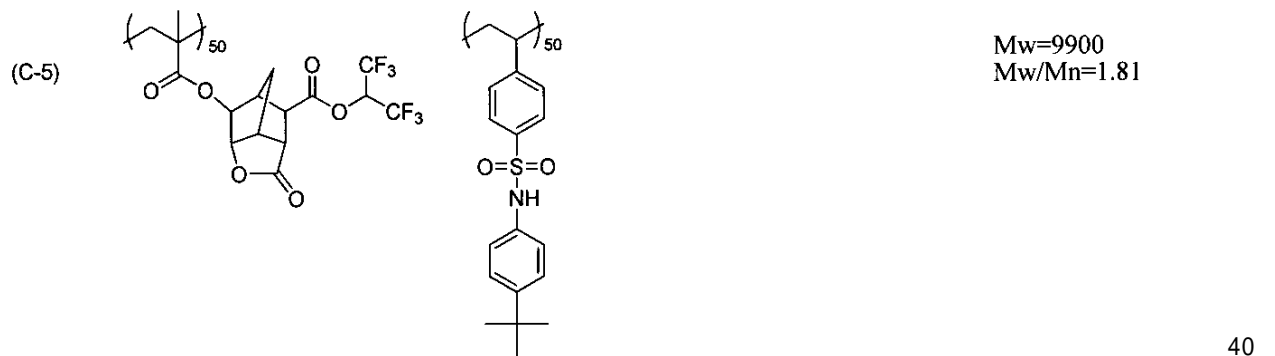
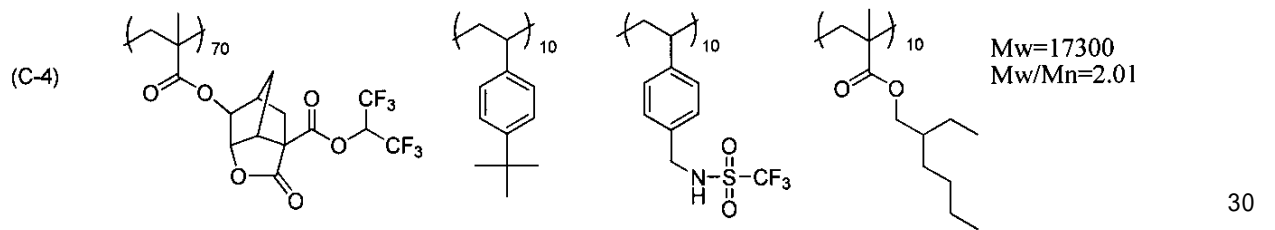
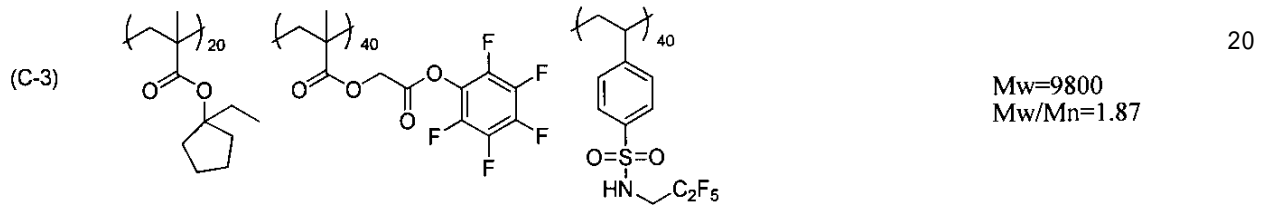
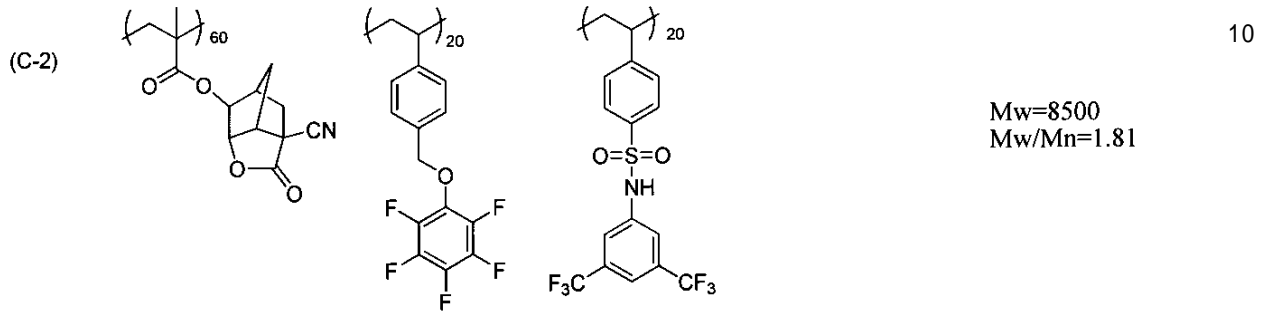
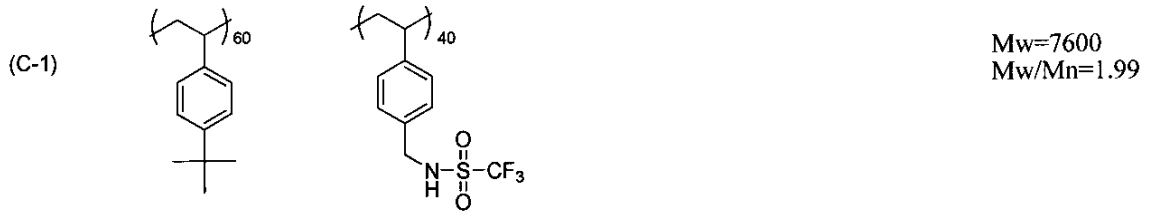
30

同様にして、下記に示す他の樹脂(C)を合成した。

【0572】

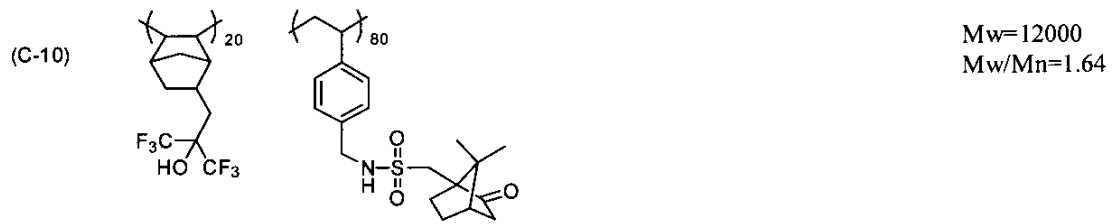
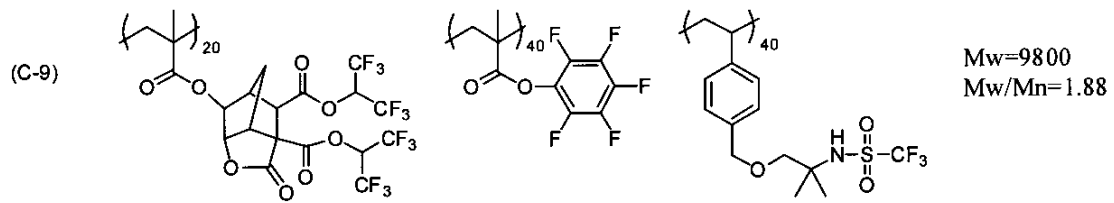
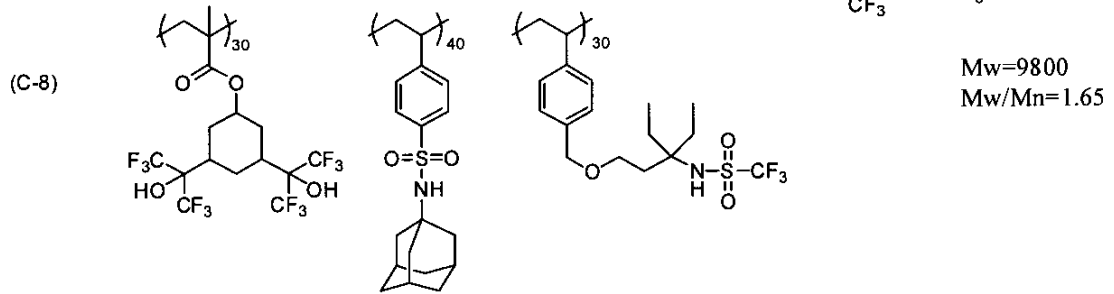
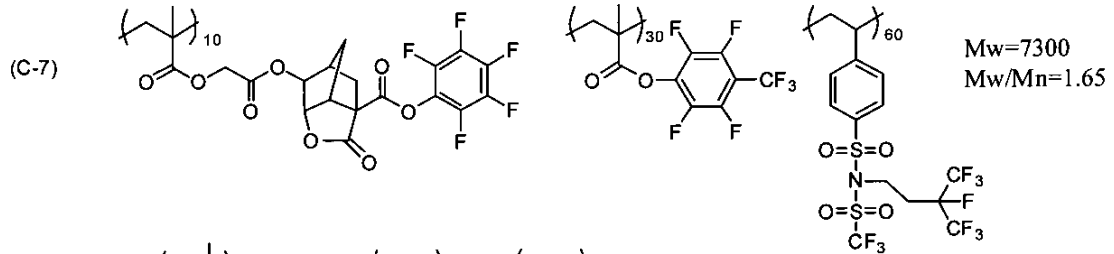
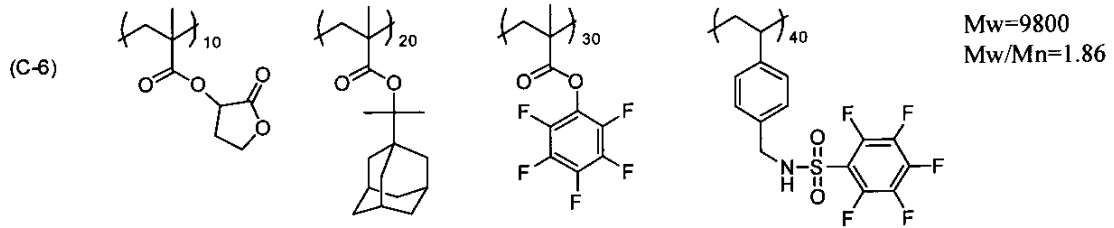
[樹脂(C)]

【化97】



【0573】

【化98】



10

20

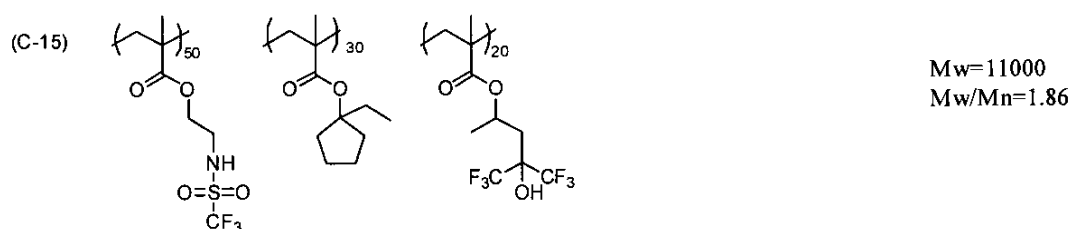
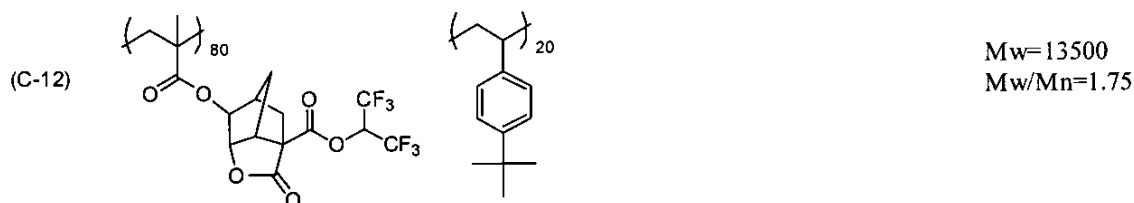
30

40

【0574】

〔樹脂(CP)〕

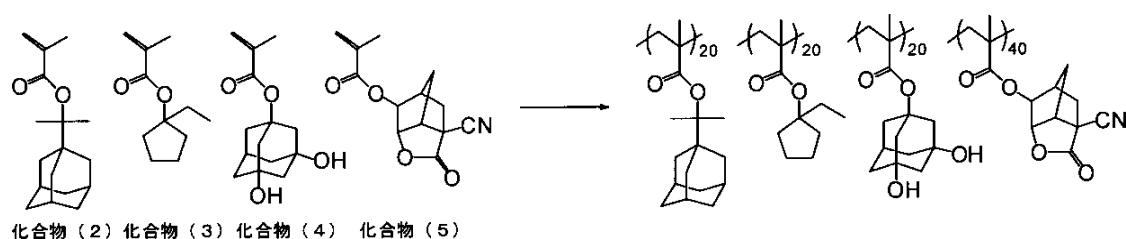
【化99】



【0575】

合成例3 樹脂(RA-1)の合成

【化100】



【0576】

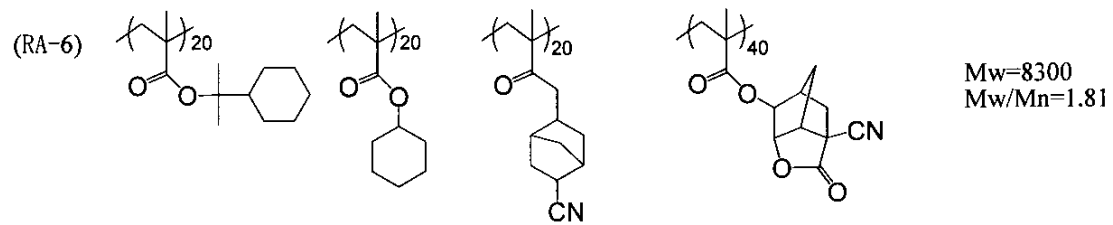
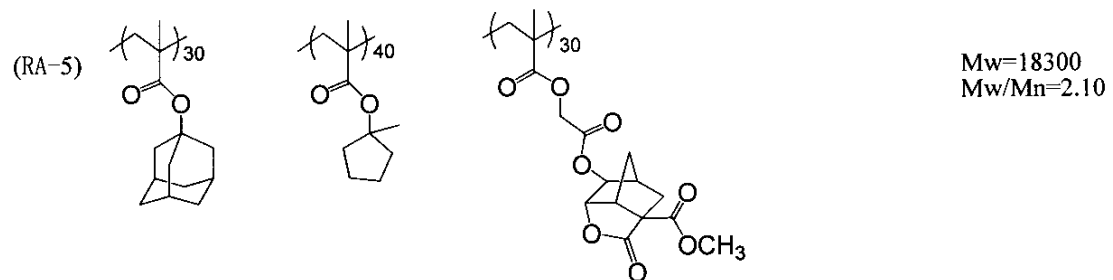
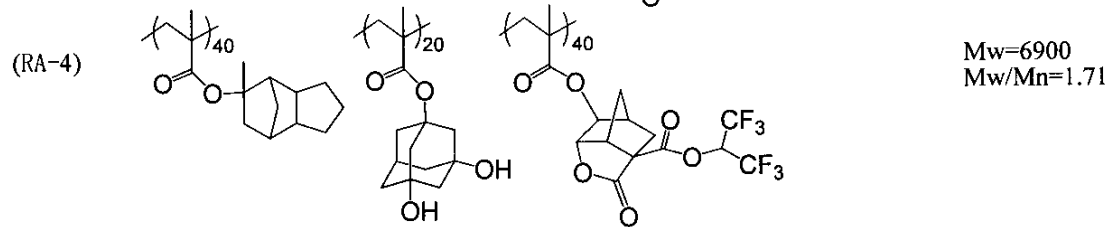
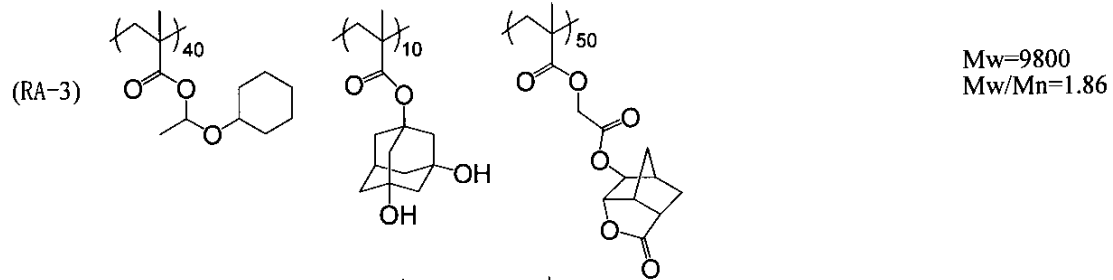
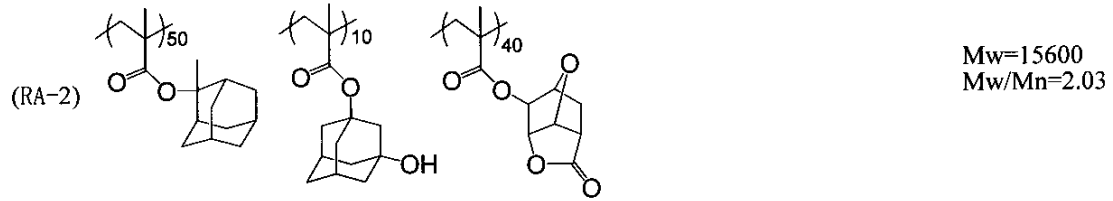
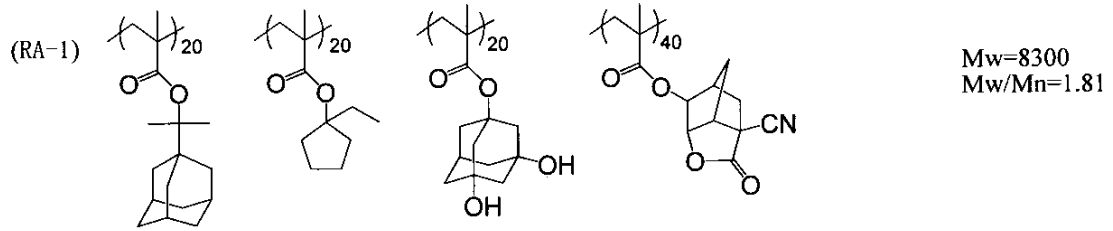
窒素気流下、シクロヘキサノン71.0gを3つ口フラスコに入れ、これを80 に加熱した。これに化合物(2)7.9g、化合物(3)5.5g、化合物(4)7.6g、化合物(5)14.8g、及び、重合開始剤V-601(和光純薬製)を化合物(1)~(5)の合計量に対し7mol%をシクロヘキサノン132gに溶解させた溶液を6時間かけて滴下した。滴下終了後、更に80 で2時間反応させた。反応液を放冷後ヘキサン800ml/酢酸エチル200mlの混合液に20分かけて滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥すると、樹脂(RA-1)が28.7g得られた。得られた樹脂の重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算で8300、分散度(Mw/Mn)は1.81であった。

同様に、以下に示す他の樹脂(B)を合成した。

【0577】

実施例で用いた各酸分解性樹脂(B)における繰り返し単位の構造並びにそれらのモル比、重量平均分子量(Mw)及び分散度(Mw/Mn)を以下に示す。

【化101】



【0578】

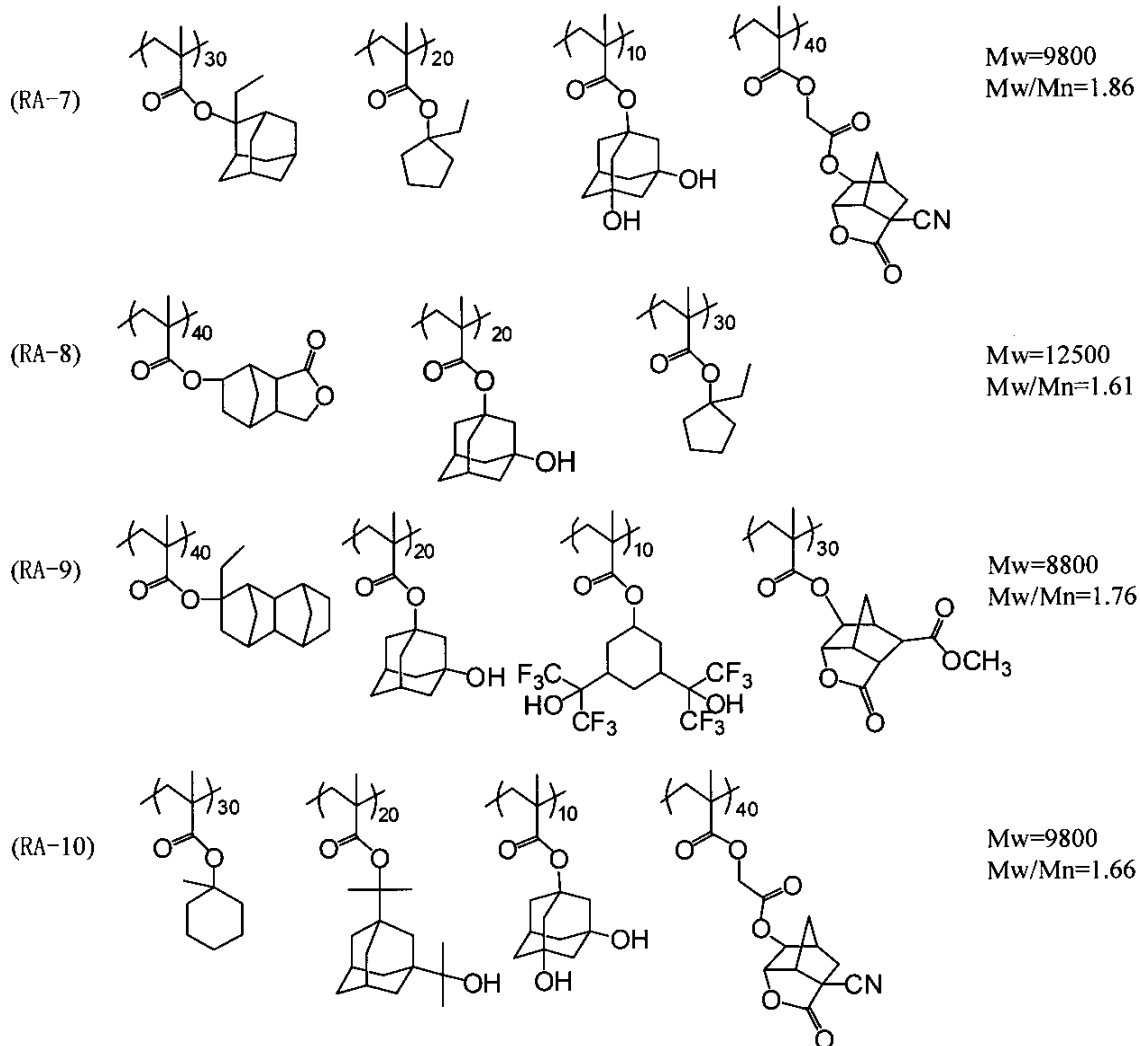
10

20

30

40

【化102】



10

20

【0579】

<レジスト調製>

下記表に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度5質量%の溶液を調製し、これを0.1 μ mのポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過してポジ型レジスト組成物を調製した。調製したポジ型レジスト組成物を下記の方法で評価し、結果を表に示した。

【0580】

<画像性能試験>

[露光条件: ArF液浸露光]

12インチ口径のシリコンウエハー上に有機反射防止膜ARC29SR(日産化学社製)を塗布し、205 $^{\circ}$ Cで、60秒間ベークを行い、膜厚98nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物を塗布し、120 $^{\circ}$ Cで、60秒間ベークを行い、膜厚120nmのレジスト膜を形成した。

【0581】

得られたウエハーをArFエキシマレーザー液浸スキャナー(ASML社製XT1250i、NA0.85)を用い、線幅75nmの1:1ラインアンドスペースパターンの6%ハーフトーンマスクを通して露光した。液浸液としては超純水を使用した。その後120 $^{\circ}$ Cで、60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(2.38質量%)で30秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥してレジストパターンを得た。

【0582】

30

40

50

〔スカム〕

線幅75nmのレジストパターンにおける現像残渣(スカム)を走査型電子顕微鏡(日立製S-4800)を用いて観察し、残渣が全く発生しなかったものを二重丸、残渣が酷く発生したものを○、その中間を△とした。

【0583】

〔現像欠陥評価〕

ケー・エル・イー・テンコール社製の欠陥検査装置KLA2360(商品名)を用い、欠陥検査装置のピクセルサイズを0.16 μ mに、また閾値を20に設定して、ランダムモードで測定し、比較イメージとピクセル単位の重ね合わせによって生じる差異から抽出される現像欠陥を検出して、単位面積(1 cm^2)あたりの現像欠陥数を算出した。値が0.5未満のものを二重丸、0.5以上0.7未満のものを△、0.7以上1.0未満のものを○、1.0以上のものを×とした。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

10

【0584】

〔バブル欠陥〕

12インチ口径のシリコンウエハー上に有機反射防止膜ARC29SR(日産化学社製)を塗布し、205℃で60秒間ベークを行い、膜厚78nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物を塗布し、120℃で60秒間ホットプレート上で加熱、乾燥を行い、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。

【0585】

得られたウエハーをArFエキシマレーザー液浸スキャナー(ASML社製XT1250i、NA0.85)を用い、線幅75nmの1:1ラインアンドスペースパターンの6%ハーフトーンマスクを通して露光した。液浸液としては超純水を使用した。その後110℃で60秒間ホットプレート上で加熱した。

20

【0586】

更に2.38質量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて23℃で60秒間現像し、40秒間純水にてリンスした後、乾燥しレジストパターンを得た。

【0587】

このようにして得られたサンプルウエハーを、KLA2360機(KLAテンコール(株)製)により現像欠陥数を測定した。

【0588】

検出された現像欠陥部位を日立製測長SEM:S9380を用いて観察し、単位面積(1 cm^2)あたりのバブル欠陥数を求めた。

30

【0589】

この際、バブル欠陥数が、0個/ cm^2 のものを二重丸、0個/ cm^2 より多く0.01個/ cm^2 以下のものを△、0.01個/ cm^2 より多く0.1個/ cm^2 以下のものを○、0.1個/ cm^2 より多いものを×とした。

【0590】

〔後退接触角〕

8インチ口径のシリコンウエハー上に調製したポジ型レジスト組成物を塗布し、120℃で60秒間ベークを行い、膜厚160nmのレジスト膜を形成した。室温23 \pm 3℃、湿度45 \pm 5%において動的接触角計(協和界面科学社製)の拡張縮小法により、水滴の後退接触角を測定した。初期液滴サイズ35 μ Lを6 μ L/秒の速度にて5秒間吸引し、吸引中の動的接触角が安定した値を後退接触角とした。この後退接触角の数値が大きいほど、より高速なスキンスピードに対して水が追従可能である。

40

【表 1】

	レジスト組成					評価結果				
	樹脂(B) (2g)	光酸 発生剤 (mg)	溶剤 (質量比)	塩基性 化合物 (mg)	樹脂 (C)+(OP) (mg)	界面 活性剤 (mg)	スクラム	現像 欠陥	後退 接触角 (deg)	パブル 欠陥
実施例1	RA-1	PAG1 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-1 (10)	C-1 (80)	W-3 (2)	◎	○	80	◎
実施例2	RA-2	PAG2 (100)	SL-2/SL-5 50/50	N-3 (11)	C-2 (100)	W-2 (2)	◎	○	81	◎
実施例3	RA-3	PAG3 (100)	SL-2/SL-4/SL-5 60/30/10	N-9 (10)	C-3 (80)	W-6 (2)	○	○	81	◎
実施例4	RA-4	PAG4 (100)	SL-1/SL-3 50/50	N-4 (7)	C-4 (80)	W-4 (2)	◎	○	80	◎
実施例5	RA-5	PAG5 (100)	SL-2/SL-6 60/40	N-5(6)/ N-1(7)	C-5 (80)	W-5 (2)	◎	○	78	◎
実施例6	RA-6	PAG6 (100)	SL-2/SL-5 60/40	N-6 (8)	C-6 (90)	W-6(2)/ W-2(1)	◎	○	80	◎
実施例7	RA-7	PAG7 (100)	SL-1/SL-2/SL-5 30/50/20	N-5 (10)	C-7 (80)	W-1 (2)	◎	○	81	◎
実施例8	RA-8	PAG8 (100)	SL-1/SL-2/SL-6 10/50/40	N-8 (12)	C-8 (70)	W-2 (2)	◎	○	78	◎
実施例9	RA-9	PAG9 (100)	SL-2/SL-4/SL-5 30/60/10	N-9 (9)	C-9 (80)	-	◎	○	80	◎
実施例10	RA-10	PAG1(30)/ PAG2(70)	SL-2/SL-4/SL-6 40/40/20	N-4 (12)	C-10 (80)	W-4 (2)	◎	○	79	◎
実施例11	RA-1(1g)/ RA-3(1g)	PAG2 (100)	SL-2/SL-5 50/50	N-5 (8)	C-11 (60)	W-5 (2)	◎	○	79	◎
実施例12	RA-7	PAG3 (100)	SL-1/SL-2/SL-6 20/70/10	N-2 (6)	C-3(40)/ C-5(40)	W-2 (2)	◎	○	80	◎
実施例13	RA-3	PAG4 (100)	SL-2/SL-4/SL-5 60/30/10	N-7 (5)	C-4(40)/ C-12(50)	W-6 (2)	◎	○	80	◎
比較例1	RA-9	PAG5 (100)	SL-1/SL-3 50/50	N-8 (10)	C-13 (80)	W-2 (2)	○	○	79	△
比較例2	RA-1	PAG1 (100)	SL-2/SL-4 60/40	N-1 (10)	C-14 (80)	W-3 (2)	△	○	70	△
比較例3	RA-2	PAG2 (100)	SL-2/SL-5 50/50	N-3 (11)	C-15 (100)	W-2 (2)	△	○	72	△

表1

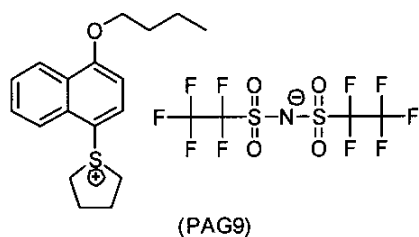
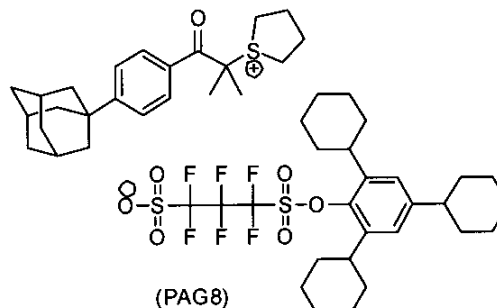
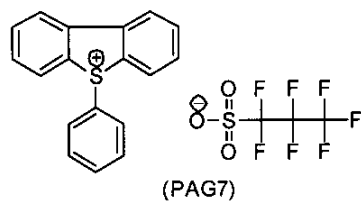
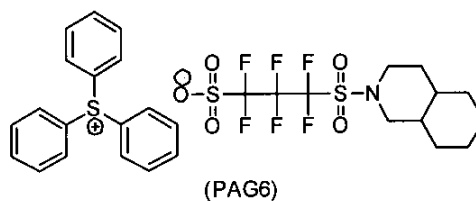
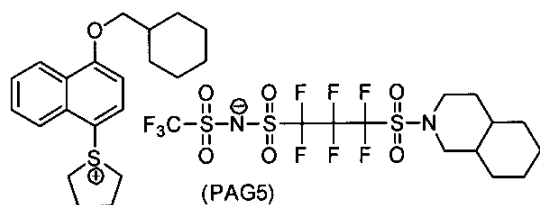
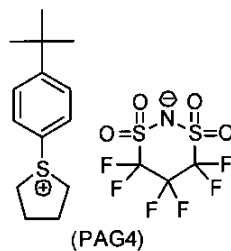
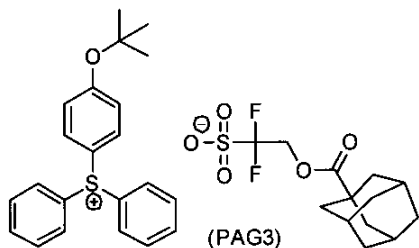
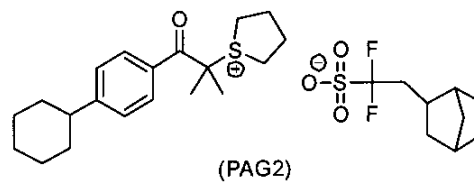
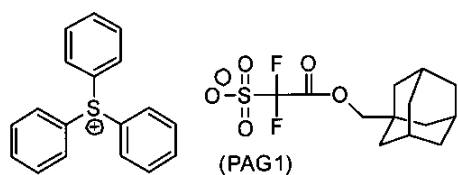
【 0 5 9 1 】

表における記号は次の通りである。

【 0 5 9 2 】

(光酸発生剤)

【化103】



【0593】

〔塩基性化合物〕

- N - 1 : N , N - ジブチルアニリン
 N - 2 : N , N - ジヘキシルアニリン
 N - 3 : 2 , 6 - ジイソプロピルアニリン
 N - 4 : トリ - n - オクチルアミン
 N - 5 : N , N - ジヒドロキシエチルアニリン
 N - 6 : 2 , 4 , 5 - トリフェニルイミダゾール
 N - 7 : 2 - [2 - { 2 (2 , 2 - ジメトキシ - フェノキシエトキシ) エチル } - ビス - (2 - メトキシエチル)] - アミン
 N - 8 : 2 , 4 , 6 - トリ - t - ブチルアニリン
 N - 9 : N - t - アミルオキシカルボニル - 4 - ヒドロキシピペリジン。

【0594】

〔界面活性剤〕

- W - 1 : メガファック F 1 7 6 (大日本インキ化学工業 (株) 製、フッ素系)
 W - 2 : メガファック R 0 8 (大日本インキ化学工業 (株) 製、フッ素及びシリコン系)

10

20

30

40

50

)

W - 3 : 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 - 4 : トロイゾル S - 3 6 6 (トロイケミカル (株) 製)

W - 5 : P F 6 5 6 (O M N O V A 社製、フッ素系)

W - 6 : P F 6 3 2 0 (O M N O V A 社製、フッ素系)

[溶剤]

S L - 1 : シクロヘキサノン

S L - 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A)

S L - 3 : 乳酸エチル

S L - 4 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E)

S L - 5 : - ブチロラクトン

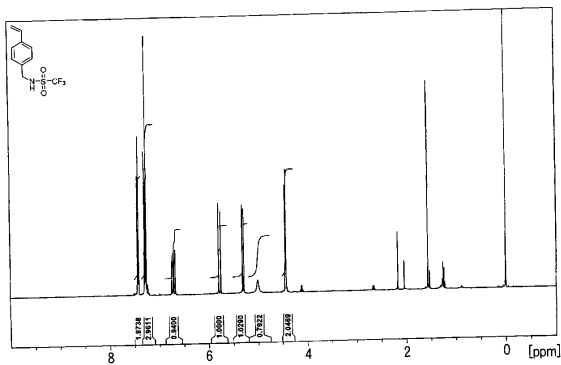
S L - 6 : プロピレンカーボネート

10

本発明のポジ型レジスト組成物を用いて形成されたレジストパターンは、スカム、現像欠陥、およびバブル欠陥の発生が抑制され、また、液浸露光時における液浸液に対する追随性においても優れた性能を有することがわかった。

【 図 1 】

図 1



フロントページの続き

- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (74)代理人 100103034
弁理士 野河 信久
- (74)代理人 100119976
弁理士 幸長 保次郎
- (74)代理人 100153051
弁理士 河野 直樹
- (74)代理人 100140176
弁理士 砂川 克
- (74)代理人 100101812
弁理士 勝村 紘
- (74)代理人 100124394
弁理士 佐藤 立志
- (74)代理人 100112807
弁理士 岡田 貴志
- (74)代理人 100111073
弁理士 堀内 美保子
- (74)代理人 100134290
弁理士 竹内 将訓
- (74)代理人 100127144
弁理士 市原 卓三
- (74)代理人 100141933
弁理士 山下 元
- (72)発明者 山口 修平
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 渋谷 明規
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 飯塚 裕介
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内

審査官 中村 博之

- (56)参考文献 特開2005-097595(JP,A)
特開2005-196209(JP,A)
特開2008-058878(JP,A)
特開2009-080482(JP,A)
特開2009-175363(JP,A)
特開2010-152344(JP,A)
国際公開第2008/099727(WO,A1)
国際公開第2009/067354(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18