

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4838437号
(P4838437)

(45) 発行日 平成23年12月14日(2011.12.14)

(24) 登録日 平成23年10月7日(2011.10.7)

(51) Int.Cl. F I
GO3F 7/039 (2006.01) GO3F 7/039 6O1
HO1L 21/027 (2006.01) HO1L 21/30 5O2R

請求項の数 3 (全 54 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2001-108824 (P2001-108824) (22) 出願日 平成13年4月6日(2001.4.6) (65) 公開番号 特開2002-72484 (P2002-72484A) (43) 公開日 平成14年3月12日(2002.3.12) 審査請求日 平成20年3月3日(2008.3.3) (31) 優先権主張番号 特願2000-182297 (P2000-182297) (32) 優先日 平成12年6月16日(2000.6.16) (33) 優先権主張国 日本国(JP)</p>	<p>(73) 特許権者 000004178 J S R株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号 (73) 特許権者 390009531 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION アメリカ合衆国10504 ニューヨーク州 アーモンク ニュー オーチャードロード (74) 代理人 100100985 弁理士 福沢 俊明</p>
---	--

最終頁に続く

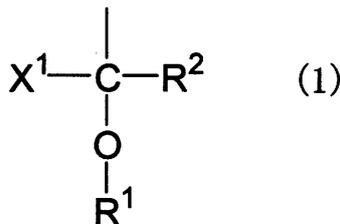
(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記一般式(1)で表される構造を有する繰返し単位と下記一般式(43)に示す繰返し単位(III)(但し、アクリル酸t-ブチルに由来する繰返し単位を含まない。)とを含有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の付加重合系酸解離性基含有樹脂、並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化1】



10

〔一般式(1)において、R¹は水素原子、1価の酸解離性基、酸解離性基をもたない炭素数1~6のアルキル基または酸解離性基をもたない炭素数2~7のアルキルカルボニル基を示し、X¹は炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、R²は水素原子、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示す。〕

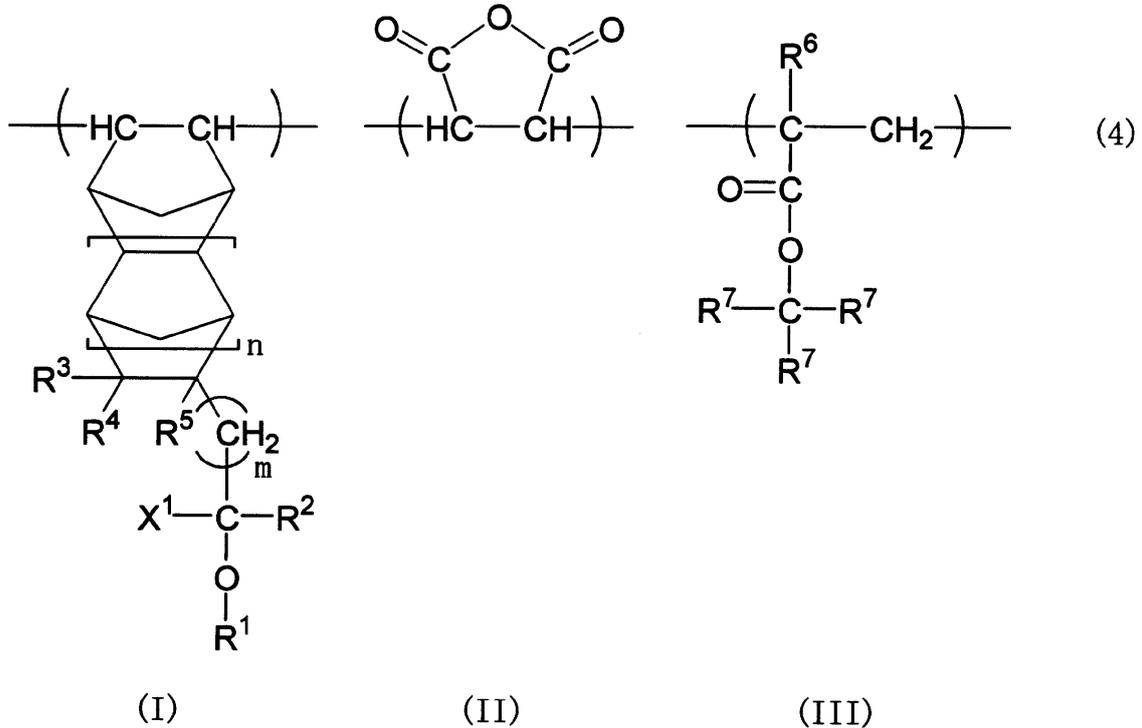
20

10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 R^3 、 R^4 および R^5 は相互に独立に水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、1価の酸素原子含有極性基または1価の窒素原子含有極性基を示し、 n は0～2の整数であり、 m は0～3の整数である。]

【請求項3】

(A)成分の付加重合系酸解離性基含有樹脂が下記一般式(4)に示す繰返し単位(I)と繰返し単位(II)と繰返し単位(III)(但し、アクリル酸t-ブチルに由来する繰返し単位を含まない。)とを含有する樹脂である、請求項2に記載の感放射線性樹脂組成物。

【化4】



[一般式(4)において、 R^1 は水素原子、1価の酸解離性基、酸解離性基をもたない炭素数1～6のアルキル基または酸解離性基をもたない炭素数2～7のアルキルカルボニル基を示し、 X^1 は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 R^2 は水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 R^3 、 R^4 および R^5 は相互に独立に水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、1価の酸素原子含有極性基または1価の窒素原子含有極性基を示し、 n は0～2の整数であり、 m は0～3の整数であり、 R^6 は水素原子またはメチル基を示し、各 R^7 は相互に独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか2つの R^7 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R^7 が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示す。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、KrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来 の 技術 】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.20 μm以下のレベルでの微細加工が可能なリソグラフィ技術が必要とされている。

しかし、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。

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

このようなエキシマレーザーによる照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する成分（以下、「酸発生剤」という。）とによる化学増幅効果を利用した組成物（以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という。）が数多く提案されている。

化学増幅型感放射線性組成物としては、例えば、特公平2-27660号公報には、カルボン酸のt-ブチルエステル基またはフェノールのt-ブチルカーボナート基を有する重合体と酸発生剤とを含有する組成物が提案されている。この組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在するt-ブチルエステル基あるいはt-ブチルカーボナート基が解離して、該重合体がカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

【 0 0 0 3 】

ところで、従来の化学増幅型感放射線性組成物の多くは、フェノール系樹脂をベースにするものであるが、このような樹脂の場合、放射線として遠紫外線を使用すると、樹脂中の芳香族環に起因して遠紫外線が吸収されるため、露光された遠紫外線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点があり、そのため露光量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のレジストパターンが上部が細く下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られないなどの問題があった。その上、現像後のレジストパターンが台形状となった場合、次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込みなどを行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。しかも、レジストパターン上部の形状が矩形でないと、ドライエッチングによるレジストの消失速度が速くなってしまい、エッチング条件の制御が困難になる問題もあった。

一方、レジストパターンの形状は、レジスト被膜の放射線透過率を高めることにより改善することができる。例えば、ポリメチルメタクリレートに代表される（メタ）アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えば特開平4-226461号公報には、メタクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が提案されている。しかしながら、この組成物は、微細加工性能の点では優れているものの、芳香族環をもたないため、ドライエッチング耐性が低いという欠点があり、この場合も高精度のエッチング加工を行うことが困難であり、放射線に対する透明性とドライエッチング耐性とを兼ね備えたものとは言えない。

【 0 0 0 4 】

また、化学増幅型感放射線性樹脂組成物からなるレジストについて、放射線に対する透明性を損なわないで、ドライエッチング耐性を改善する方策の一つとして、組成物中の樹脂成分に、芳香族環に代えて脂肪族環を導入する方法が知られており、例えば特開平7-234511号公報には、脂肪族環を有する（メタ）アクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が提案されている。

しかしながら、この組成物では、樹脂成分が有する酸解離性官能基として、従来の酸によ

10

20

30

40

50

り比較的解離し易い基（例えば、テトラヒドロピラニル基等のアセタール系官能基）や酸により比較的解離し難い基（例えば、*t*-ブチルエステル基、*t*-ブチルカーボネート基等の*t*-ブチル系官能基）が用いられており、前者の酸解離性官能基を有する樹脂成分の場合、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状は良好であるが、組成物としての保存安定性に難点があり、また後者の酸解離性官能基を有する樹脂成分では、逆に保存安定性は良好であるが、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状が損なわれるという欠点がある。さらに、この組成物中の樹脂成分には脂肪族環が導入されているため、樹脂自体の疎水性が非常に高くなり、基板に対する接着性の面でも問題があった。

そこで、半導体素子における微細化の進行に対応しうる技術開発の観点から、遠紫外線に代表される短波長の放射線に適応可能な化学増幅型感放射線性組成物において、放射線に対する透明性が高く、しかもレジストとしての基本物性に優れた新たな樹脂成分の開発が重要な課題となっている。

10

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れるのみならず、微細加工時に現像欠陥を生じることがなく、半導体素子を高い歩留りで製造することができる新規な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

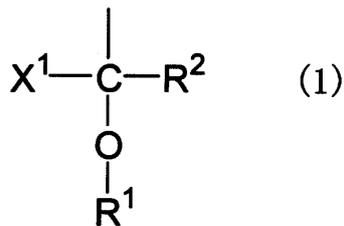
【課題を解決するための手段】

20

本発明によると、前記課題は、

(A) 下記一般式(1)で表される構造を有する繰返し単位と下記一般式(43)に示す繰返し単位(III)(但し、アクリル酸*t*-ブチルに由来する繰返し単位を含まない。)とを含有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の付加重合系酸解離性基含有樹脂、並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物

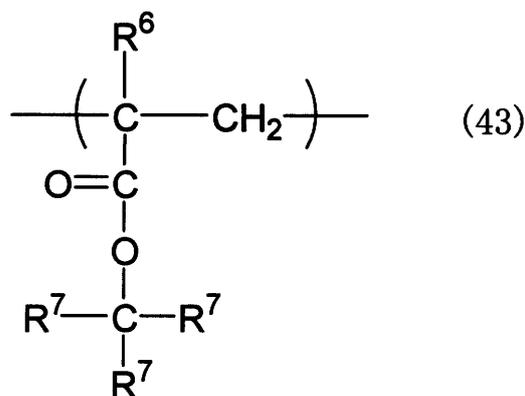
【化6】



30

〔一般式(1)において、 R^1 は水素原子、1価の酸解離性基、酸解離性基をもたない炭素数1~6のアルキル基または酸解離性基をもたない炭素数2~7のアルキルカルボニル基を示し、 X^1 は炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 R^2 は水素原子、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示す。〕

【化72】



(III)

〔一般式(43)において、R⁶は水素原子またはメチル基を示し、各R⁷は相互に独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか2つのR⁷が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りのR⁷が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示す。〕

によって達成される。

【0007】

以下、本発明を詳細に説明する。

(A)成分

本発明における(A)成分は、前記式(1)で表される構造(以下、「構造(1)」という。)を有する繰返し単位と前記一般式(43)に示す繰返し単位(III)(但し、アクリル酸t-ブチルに由来する繰返し単位を含まない。)とを含有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の付加重合系酸解離性基含有樹脂(以下、「樹脂(A)」という。)からなる。

本発明においては、樹脂(A)が構造(1)を有することにより、化学増幅型レジストとして、特に、現像液に対する溶解性に優れ、現像欠陥のない感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

【0008】

一般式(1)において、R¹の1価の酸解離性基(以下、「酸解離性基(i)」という。)としては、例えば、3級アルキル基、アセタール基、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換プロピル基、1-分岐アルキル基(但し、3級アルキル基を除く。)、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。

【0009】

酸解離性基(i)において、3級アルキル基としては、例えば、t-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-メチル-1-エチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-エチルブチル基、1,1-ジメチルペンチル基、1-メチル-1-エチルペンチル基、1,1-ジメチルヘキシル基、1,1-ジメチルヘブチル基、1,1-ジメチルオクチル基等を挙げることができる。

また、アセタール基としては、例えば、

メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、n-プロポキシメトキシ基、i-プロポキシメトキシ基、n-ブトキシメトキシ基、t-ブトキシメトキシ基、n-ペンチルオキシメトキシ基、n-ヘキシルオキシメトキシ基、シクロペンチルオキシメトキシ基、シクロヘキシルオキシメトキシ基、1-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-n-プロポキシエトキシ基、1-i-プロポキシエトキシ基、1-n-ブトキシエトキシ基、

10

20

30

40

50

1 - t - ブトキシエトキシ基、1 - n - ペンチルオキシエトキシ基、1 - n - ヘキシルオキシエトキシ基、1 - シクロペンチルオキシエトキシ基、1 - シクロヘキシルオキシエトキシ基、(シクロヘキル)(メトキシ)メトキシ基、(シクロヘキル)(エトキシ)メトキシ基、(シクロヘキル)(n - プロポキシ)メトキシ基、(シクロヘキル)(i - プロポキシ)メトキシ基、(シクロヘキル)(シクロヘキシルオキシ)メトキシ基等を挙げる
ことができる。

【0010】

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

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

また、1 - 置換プロピル基としては、例えば、1 - メトキシプロピル基、1 - エトキシプロピル基等を挙げる
ことができる。

【0011】

また、1 - 分岐アルキル基としては、例えば、*i* - プロピル基、*sec* - ブチル基、1 - メチルブチル基等を挙げる
ことができる。

また、シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、*i* - プロピルジメチルシリル基、メチルジ - *i* - プロピルシリル基、トリ - *i* - プロピルシリル基、*t* - ブチルジメチルシリル基、メチルジ - *t* - ブチルシリル基、トリ - *t* - ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げる
ことができる。

また、ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、*i* - プロピルジメチルゲルミル基、メチルジ - *i* - プロピルゲルミル基、トリ - *i* - プロピルゲルミル基、*t* - ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ - *t* - ブチルゲルミル基、トリ - *t* - ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げる
ことができる。

また、アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*i* - プロポキシカルボニル基、*t* - ブトキシカルボニル基等を挙げる
ことができる。

【0012】

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

10

20

30

40

50

ンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トル
 オイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノ
 イル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p - トルエンスルホニル基、メシル基等
 を挙げる事ができる。

さらに、環式酸解離性基としては、例えば、3 - オキソシクロヘキシル基、テトラヒドロ
 ピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオ
 フラニル基、3 - ブロモテトラヒドロピラニル基、4 - メトキシテトラヒドロピラニル基
 、2 - オキソ - 4 - メチル - 4 - テトラヒドロピラニル基、4 - メトキシテトラヒドロチ
 オピラニル基、3 - テトラヒドロチオフエン - 1 , 1 - ジオキシド基等を挙げる事ができ
 る。

10

【0013】

これらの酸解離性基 (i) のうち、t - ブチル基、1 - メトキシエトキシ基、1 - エトキ
 シエトキシ基、1 - シクロヘキシルオキシエトキシ基、メトキシメチル基、t - ブトキシ
 カルボニルメチル基、1 - メトキシエチル基、1 - エトキシエチル基、1 - n - プロポキ
 シエチル基、1 - シクロヘキシルオキシエチル基、1 - エトキシプロピル基、トリメチル
 シリル基、t - ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル
 基等が好ましい。

【0014】

また、R¹ の酸解離性基をもたない炭素数 1 ~ 6 のアルキル基は、直鎖状、分岐状もしく
 は環状であることができ、その例としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、n -
 ブチル基、i - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロ
 ヘキシル基等を挙げる事ができる。

20

これらのアルキル基のうち、特に、メチル基、エチル基、n - プロピル基、シクロヘキシル
 基等が好ましい。

【0015】

また、R¹ の酸解離性基をもたない炭素数 2 ~ 7 のアルキルカルボニル基は、直鎖状、分
 岐状もしくは環状であることができ、その例としては、メチルカルボニル基、エチルカル
 ボニル基、n - プロピルカルボニル基、n - ブチルカルボニル基、i - ブチルカルボニル
 基、n - ペンチルカルボニル基、i - ペンチルカルボニル基、n - ヘキシルカルボニル基
 、i - ヘキシルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基等を挙げる事ができる。

30

これらのアルキルカルボニル基のうち、特に、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基
 等が好ましい。

【0016】

一般式 (1) における R¹ としては、特に、水素原子、前記好ましい酸解離性基 (i) 、
 メチル基、エチル基、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基等が好ましい。

【0017】

次に、X¹ の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例え
 ば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、1 - フルオロエチ
 ル基、1 , 1 - ジフルオロエチル基、2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル基、パーフルオロ
 エチル基、1 - フルオロ - n - プロピル基、1 , 1 - ジフルオロ - n - プロピル基、3 ,
 3 , 3 - トリフルオロ - n - プロピル基、3 , 3 , 3 , 2 , 2 - ペンタフルオロ - n - プ
 ロピル基、パーフルオロ - n - プロピル基、1 - フルオロ - 1 - メチルエチル基、2 , 2
 , 2 - トリフルオロ - 1 - メチルエチル基、パーフルオロ - i - プロピル基、1 - フルオ
 ロ - n - ブチル基、1 , 1 - ジフルオロ - n - ブチル基、4 , 4 , 4 - トリフルオロ - n
 - ブチル基、4 , 4 , 4 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - n - ブチル基、4 , 4 , 4 , 3 , 3
 , 2 , 2 - ヘプタフルオロ - n - ブチル基、パーフルオロ - n - ブチル基等を挙げる事が
 できる。

40

これらのフッ素化アルキル基のうち、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、パーフル
 オロメチル基、1 , 1 - ジフルオロエチル基、2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル基、1 -
 フルオロ - 1 - メチルエチル基等が好ましい。

50

【 0 0 1 8 】

次に、 R^2 の炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*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*-プロピル基、*n*-ヘキシル基等が好ましい。

【 0 0 1 9 】

また、 R^2 の炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、1-フルオロエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、1-フルオロ-*n*-プロピル基、1, 1-ジフルオロ-*n*-プロピル基、3, 3, 3-トリフルオロ-*n*-プロピル基、3, 3, 3, 2, 2-ペンタフルオロ-*n*-プロピル基、パーフルオロ-*n*-プロピル基、1-フルオロ-1-メチルエチル基、2-トリフルオロ-1-メチルエチル基、パーフルオロ-*i*-プロピル基、1-フルオロ-*n*-ブチル基、1, 1-ジフルオロ-*n*-ブチル基、4, 4, 4-トリフルオロ-*n*-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3-ペンタフルオロ-*n*-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3, 2, 2-ヘプタフルオロ-*n*-ブチル基、パーフルオロ-*n*-ブチル基、2-フルオロ-2-メチルプロピル基、1-フルオロ-1-メチルプロピル基、1-フルオロ-*n*-ペンチル基、1, 1-ジフルオロ-*n*-ペンチル基、5, 5, 5-トリフルオロ-*n*-ペンチル基、1-フルオロ-*n*-ヘキシル基、1, 1-ジフルオロ-*n*-ヘキシル基、6, 6, 6-トリフルオロ-*n*-ヘキシル基、1-フルオロ-*n*-ヘプチル基、1, 1-ジフルオロ-*n*-ヘプチル基、7, 7, 7-トリフルオロ-*n*-ヘプチル基、1-フルオロ-*n*-オクチル基、1, 1-ジフルオロ-*n*-オクチル基、8, 8, 8-トリフルオロ-*n*-オクチル基、2-フルオロ-2-エチルヘキシル基、1-フルオロ-*n*-ノニル基、1, 1-ジフルオロ-*n*-ノニル基、9, 9, 9-トリフルオロ-*n*-ノニル基、1-フルオロ-*n*-デシル基、1, 1-ジフルオロ-*n*-デシル基、10, 10, 10-トリフルオロ-*n*-デシル基等を挙げることができる。

これらのフッ素化アルキル基のうち、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1-フルオロ-1-メチルエチル基等が好ましい。

【 0 0 2 0 】

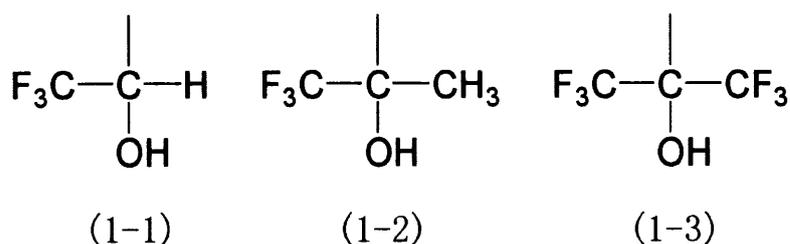
一般式 (1) における R^2 としては、特に、水素原子、メチル基、パーフルオロメチル基等が好ましい。

【 0 0 2 1 】

構造 (1) の好ましい具体例としては、下記式 (1-1) ~ (1-12) で表される構造等を挙げることができる。

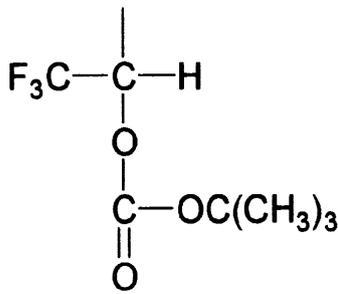
【 0 0 2 2 】

【 化 7 】

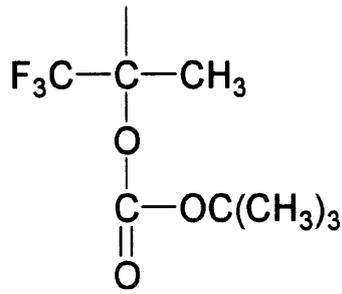


【 0 0 2 3 】

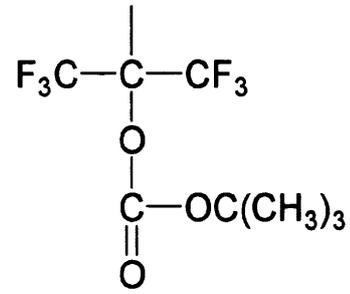
【 化 8 】



(1-4)



(1-5)

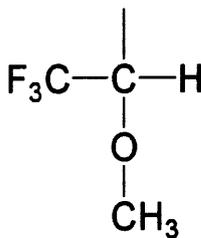


(1-6)

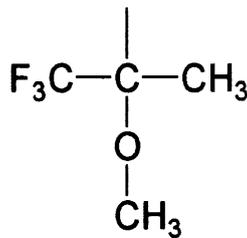
10

【 0 0 2 4 】

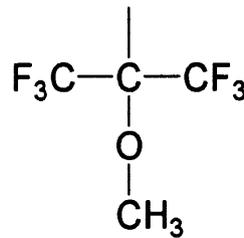
【 化 9 】



(1-7)



(1-8)

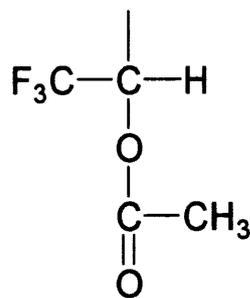


(1-9)

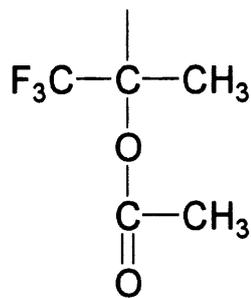
20

【 0 0 2 5 】

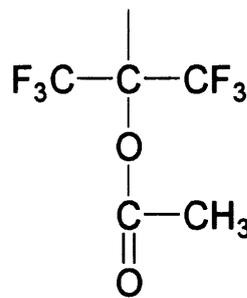
【 化 1 0 】



(1-10)



(1-11)



(1-12)

30

【 0 0 2 6 】

これらの構造(1)のうち、特に、式(1-3)、式(1-6)、式(1-12)等が好ましい。

一般式(43)に示す繰返し単位(III)は、後述する一般式(4)に示す繰返し単位(III)と同一であり、一般式(43)における R^7 については、一般式(4)における R^7 に関する項で説明する。

40

【 0 0 2 7 】

樹脂(A)は、放射線に対する透明性等の観点から、芳香族環をもたないか、あるいは芳香族環の含量が可及的に少ない樹脂が好ましい。

本発明における好ましい樹脂(A)としては、例えば、構造(1)を有する繰返し単位が、下記一般式(2)に示す繰返し単位(I)である樹脂(以下、「樹脂(A1)」という。)等を挙げるができる。

【 0 0 2 8 】

【 化 1 1 】

50

これらの窒素原子含有極性基のうち、シアノ基、シアノメチル基、1-シアノエチル基等が好ましい。

【0033】

一般式(2)における R^3 、 R^4 および R^5 としてはそれぞれ、水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ヒドロキシメチル基、メトキシ基、エトキシ基、シアノ基、シアノメチル基、1-シアノエチル基等が好ましい。

また、一般式(2)における n および m としてはそれぞれ、0または1が好ましい。

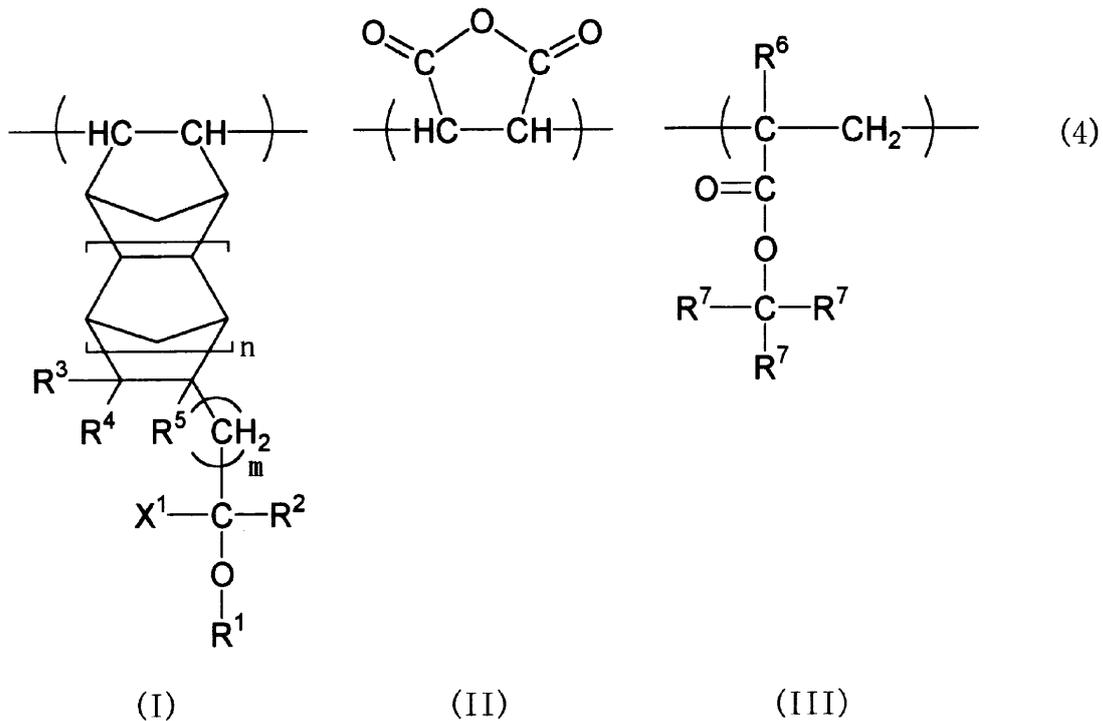
樹脂(A1)において、繰返し単位(I)は、単独または2種以上が存在することができる。

【0034】

本発明における好ましい樹脂(A1)としては、例えば、下記一般式(4)に示す繰返し単位(I)と繰返し単位(II)と繰返し単位(III)(但し、アクリル酸t-ブチルに由来する繰返し単位を含まない。)とを含有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂(以下、「樹脂(A1-2)」という。)等を挙げることができる。

【0036】

【化14】



〔一般式(4)において、 R^1 、 X^1 および R^2 は一般式(1)におけるそれぞれ R^1 、 X^1 および R^2 と同義であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 n および m は一般式(2)におけるそれぞれ R^3 、 R^4 、 R^5 、 n および m と同義であり、 R^6 は水素原子またはメチル基を示し、各 R^7 は相互に独立に炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか2つの R^7 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R^7 が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示す。〕

【0037】

一般式(4)において、 R^7 の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基等を挙げるができる。

これらのアルキル基のうち、特に、メチル基、エチル基等が好ましい。

【 0 0 3 8 】

また、 R^7 の炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基、および何れか 2 つの R^7 が相互に結合して形成した炭素数 4 ~ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂肪族環からなる基；これらの脂肪族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基の 1 種以上あるいは 1 個以上で置換した基等を挙げることができる。

これらの 1 価または 2 価の脂環式炭化水素基のうち、特に、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンまたはアダマンタンに由来する脂肪族環からなる基や、これらの脂肪族環からなる基を前記アルキル基で置換した基等が好ましい。

10

【 0 0 3 9 】

また、前記 1 価または 2 価の脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、2-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、3-ヒドロキシ-*n*-プロピル基、1-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、2-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、3-ヒドロキシ-*n*-ブチル基、4-ヒドロキシ-*n*-ブチル基等の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基；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*-ブトキシ基等の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基；シアノ基；シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、1-シアノプロピル基、2-シアノプロピル基、3-シアノプロピル基、1-シアノブチル基、2-シアノブチル基、3-シアノブチル基、4-シアノブチル基等の炭素数 2 ~ 5 の直鎖状もしくは分岐状のシアノアルキル基等の置換基を 1 種以上あるいは 1 個以上有する基を挙げることができる。

20

これらの置換基のうち、特に、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

【 0 0 4 0 】

一般式 (4) における繰返し単位 (III) 中の基 -COO-C(R^7)₃ は、そのカルボニルオキシ基 (COO-) と -C(R^7)₃ との間が酸の存在下で解離するものであり、以下では、基 -COO-C(R^7)₃ を酸解離性基 (ii) という。

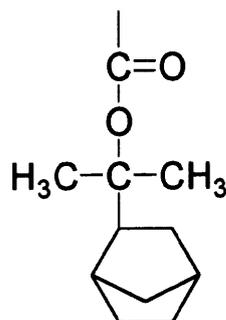
30

【 0 0 4 1 】

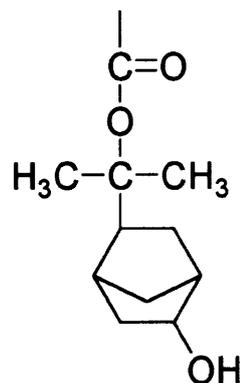
酸解離性基 (ii) の好ましい具体例としては、*t*-ブトキシカルボニル基や、下記式 (ii-1) ~ (ii-57) で表される基等を挙げることができる。

【 0 0 4 2 】

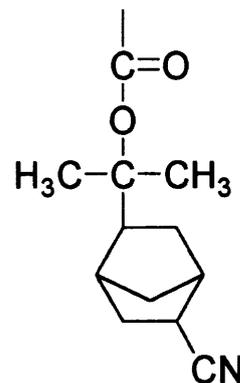
【 化 1 5 】



(ii-1)



(ii-2)



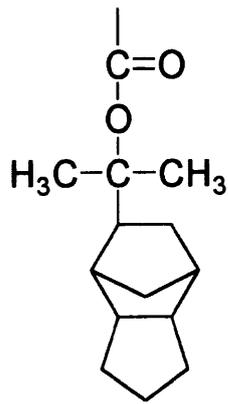
(ii-3)

40

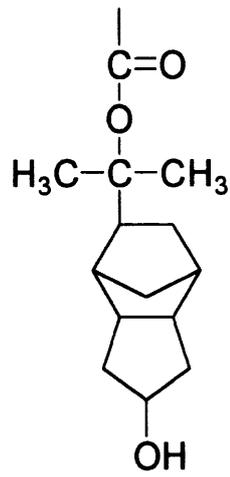
50

【 0 0 4 3 】

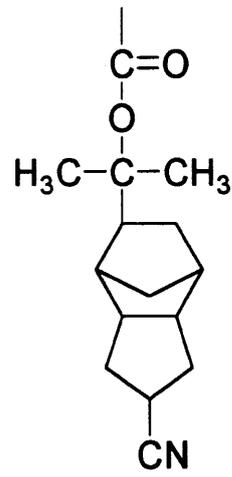
【 化 1 6 】



(ii-4)



(ii-5)

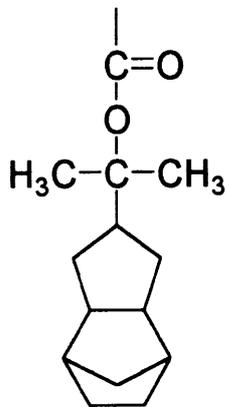


(ii-6)

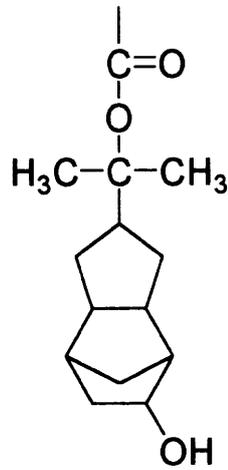
10

【 0 0 4 4 】

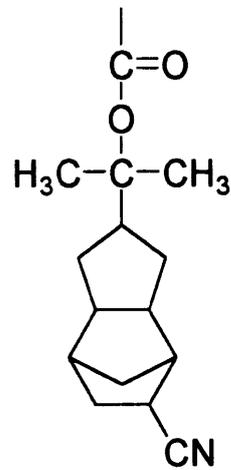
【 化 1 7 】



(ii-7)



(ii-8)



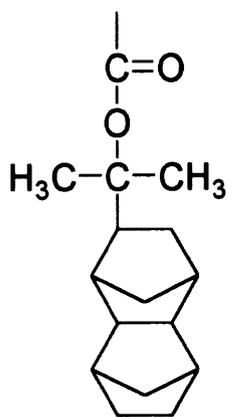
(ii-9)

20

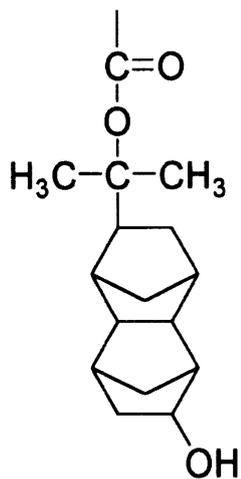
30

【 0 0 4 5 】

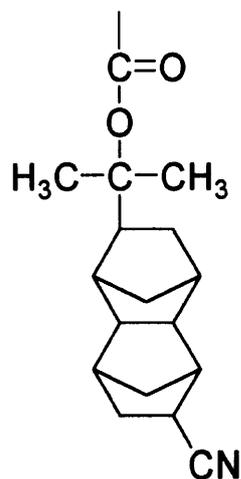
【 化 1 8 】



(ii-10)



(ii-11)

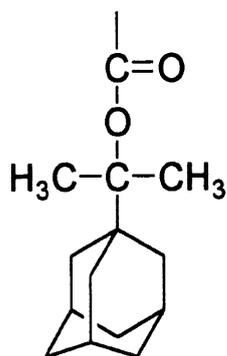


(ii-12)

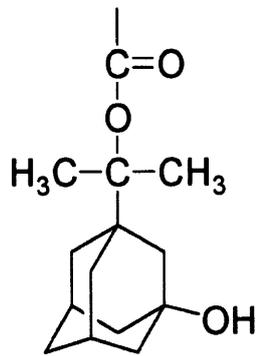
10

【 0 0 4 6 】

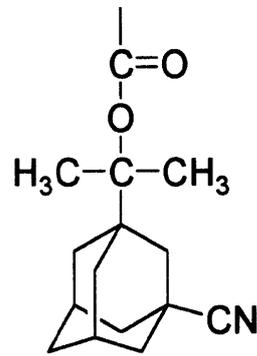
【 化 1 9 】



(ii-13)



(ii-14)



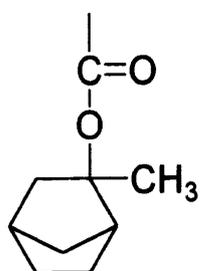
(ii-15)

20

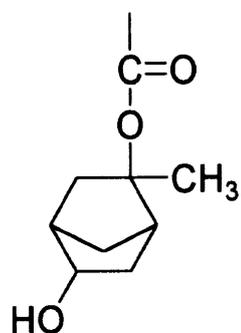
30

【 0 0 4 7 】

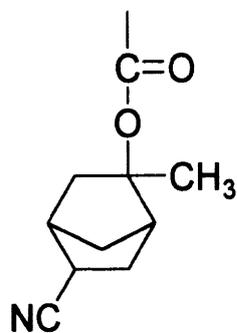
【 化 2 0 】



(ii-16)



(ii-17)

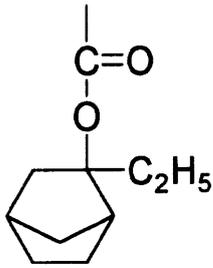


(ii-18)

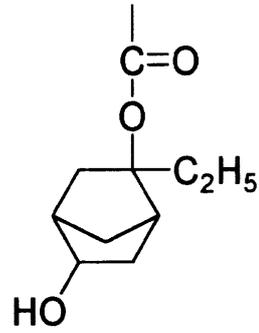
40

【 0 0 4 8 】

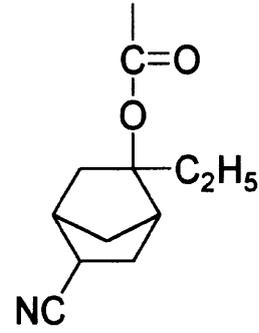
【 化 2 1 】



(ii-19)



(ii-20)

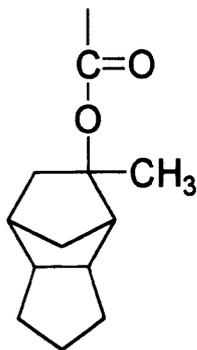


(ii-21)

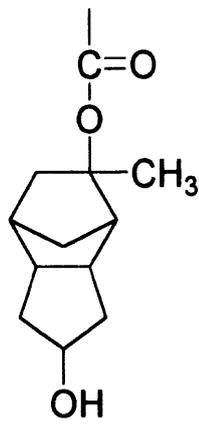
10

【 0 0 4 9 】

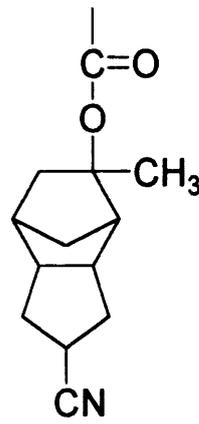
【 化 2 2 】



(ii-22)



(ii-23)

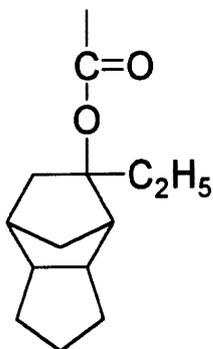


(ii-24)

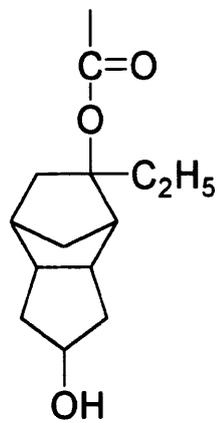
20

【 0 0 5 0 】

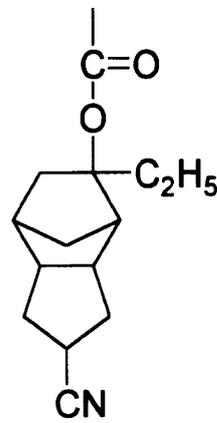
【 化 2 3 】



(ii-25)



(ii-26)

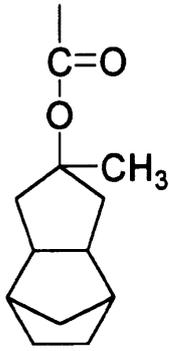


(ii-27)

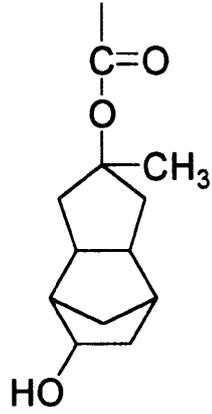
40

【 0 0 5 1 】

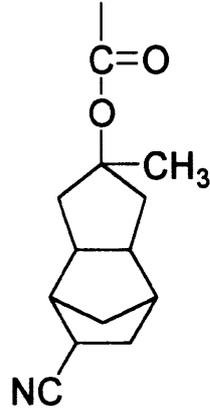
【 化 2 4 】



(ii-28)



(ii-29)

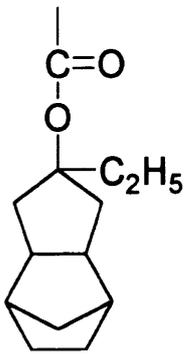


(ii-30)

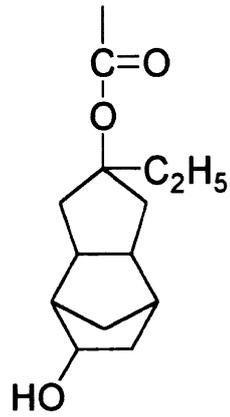
10

【 0 0 5 2 】

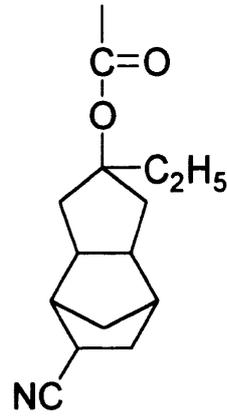
【 化 2 5 】



(ii-31)



(ii-32)



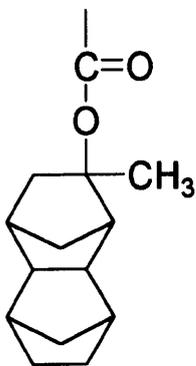
(ii-33)

20

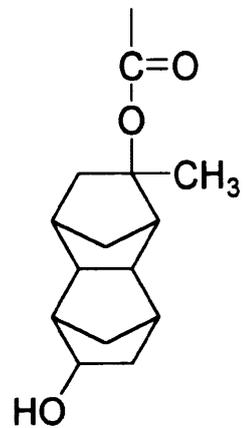
30

【 0 0 5 3 】

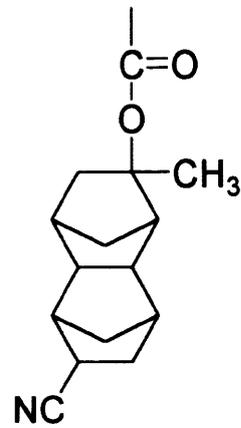
【 化 2 6 】



(ii-34)



(ii-35)

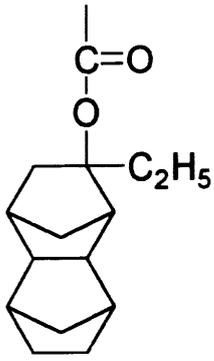


(ii-36)

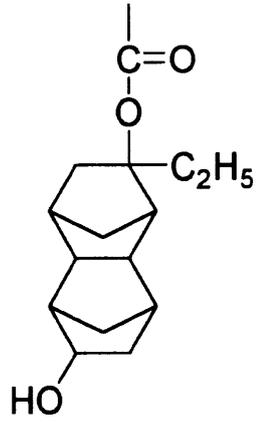
40

【 0 0 5 4 】

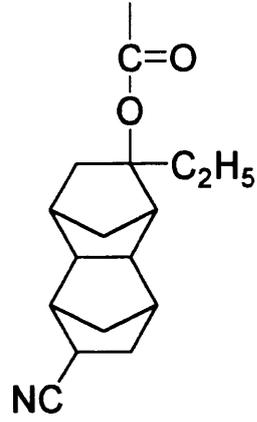
【 化 2 7 】



(ii-37)



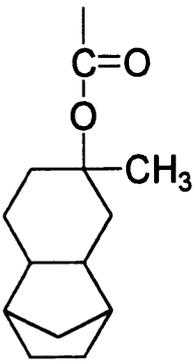
(ii-38)



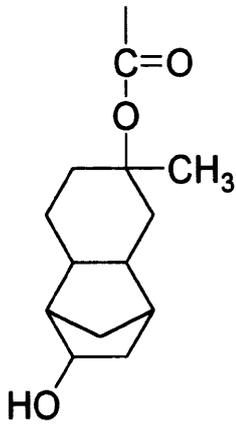
(ii-39)

10

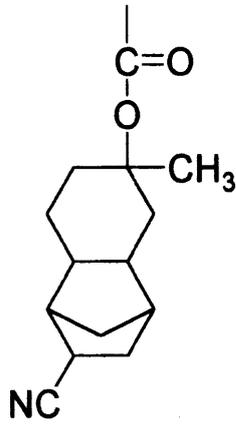
【 0 0 5 5 】
【 化 2 8 】



(ii-40)



(ii-41)

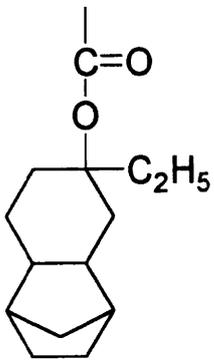


(ii-42)

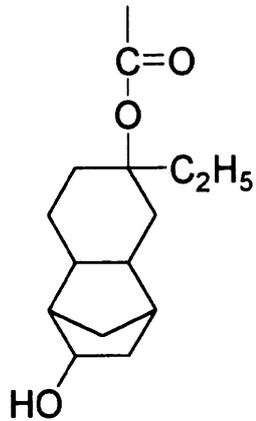
20

30

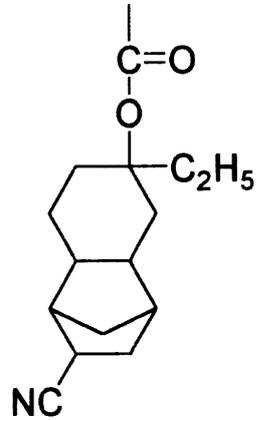
【 0 0 5 6 】
【 化 2 9 】



(ii-43)



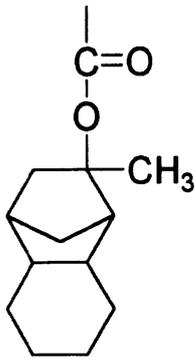
(ii-44)



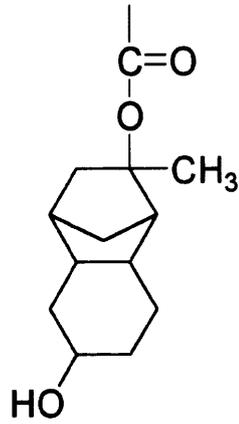
(ii-45)

40

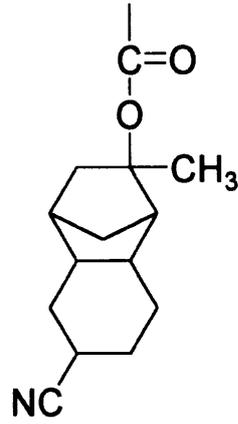
【 0 0 5 7 】
【 化 3 0 】



(ii-46)



(ii-47)

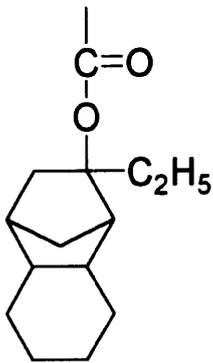


(ii-48)

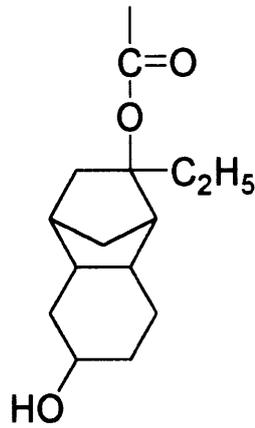
10

【 0 0 5 8 】

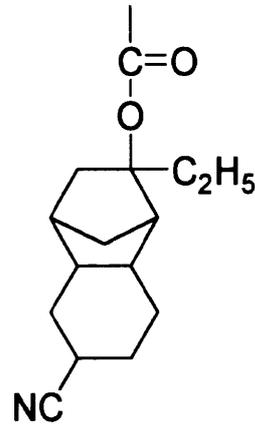
【 化 3 1 】



(ii-49)



(ii-50)



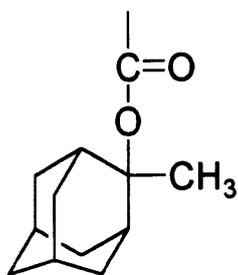
(ii-51)

20

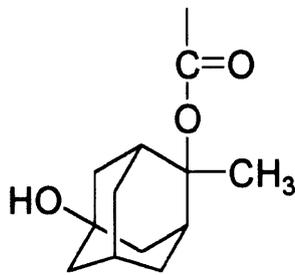
30

【 0 0 5 9 】

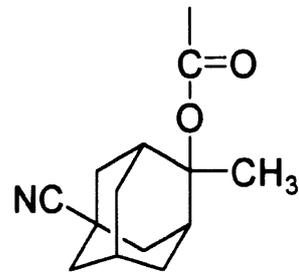
【 化 3 2 】



(ii-52)



(ii-53)

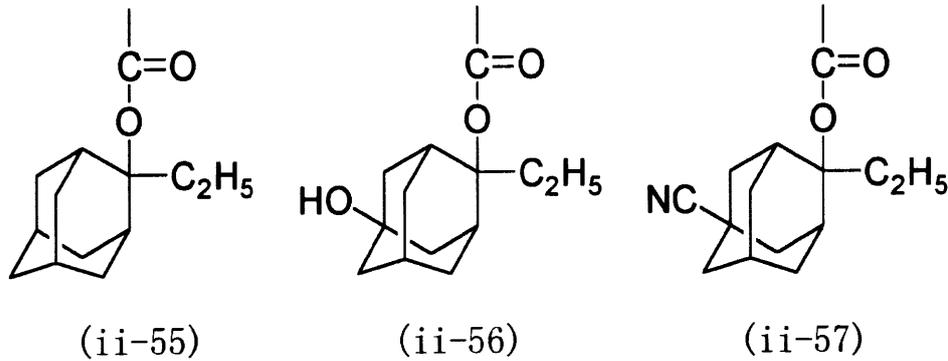


(ii-54)

40

【 0 0 6 0 】

【 化 3 3 】



10

【0061】

これらの酸解離性基(ii)のうち、t-ブトキシカルボニル基、1-メチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基や、式(ii-1)、式(ii-2)、式(ii-10)、式(ii-11)、式(ii-13)、式(ii-14)、式(ii-16)、式(ii-17)、式(ii-22)、式(ii-23)、式(ii-34)、式(ii-35)、式(ii-40)、式(ii-41)、式(ii-52)または式(ii-53)で表される基等が好ましい。

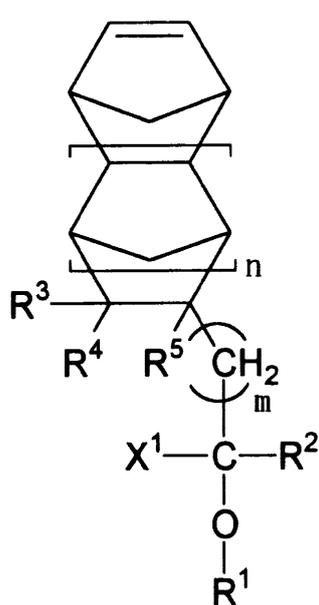
【0062】

樹脂(A1)および樹脂(A1-2)における繰返し単位(I)を与える単量体としては、例えば、下記一般式(6)で表される化合物(以下、「ノルボルネン誘導体(1)」

20

【0063】

【化34】



30

40

【0064】

〔一般式(6)において、 R^1 、 X^1 および R^2 は一般式(1)におけるそれぞれ R^1 、 X^1 および R^2 と同義であり、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 n および m は一般式(2)におけるそれぞれ R^3 、 R^4 、 R^5 、 n および m と同義である。〕

【0065】

ノルボルネン誘導体(1)のうち、 $n = m = 0$ の化合物の具体例としては、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-ヒドロキシエチル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

5-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチル-1-ヒドロキシエチル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

50

5 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - 1 - ヒドロキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - メトキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - メチル - 1 - メトキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - 1 - メトキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - メチルカルボニルオキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - メチル - 1 - メチルカルボニルオキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - 1 - メチルカルボニルオキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - t - ブトキシカルボニルオキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - メチル - 1 - t - ブトキシカルボニルオキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - 1 - t - ブトキシカルボニルオキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン
 等を挙げることができる。

【 0 0 6 6 】

また、ノルボルネン誘導体 (1) のうち、 $n = 0$ および $m = 1$ の化合物の具体例としては、

5 - (2 - トリフルオロメチル - 2 - ヒドロキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - (2 - トリフルオロメチル - 2 - メチル - 2 - ヒドロキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - (2 , 2 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - (2 - トリフルオロメチル - 2 - メトキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - (2 - トリフルオロメチル - 2 - メチル - 2 - メトキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - (2 , 2 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - メトキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - (2 - トリフルオロメチル - 2 - メチルカルボニルオキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - (2 - トリフルオロメチル - 2 - メチル - 2 - メチルカルボニルオキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - (2 , 2 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - メチルカルボニルオキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - (2 - トリフルオロメチル - 2 - t - ブトキシカルボニルオキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - (2 - トリフルオロメチル - 2 - メチル - 2 - t - ブトキシカルボニルオキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5 - (2 , 2 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - t - ブトキシカルボニルオキシエチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン
 等を挙げることができる。

【 0 0 6 7 】

10

20

30

40

50

また、ノルボルネン誘導体 (1) のうち、 $n = 1$ および $m = 0$ の化合物の具体例としては、

- 8 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - ヒドロキシエチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - メチル - 1 - ヒドロキシエチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - 1 - ヒドロキシエチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - メトキシエチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - メチル - 1 - メトキシエチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - 1 - メトキシエチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - メチルカルボニルオキシエチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - メチル - 1 - メチルカルボニルオキシエチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - 1 - メチルカルボニルオキシエチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - t - ブトキシカルボニルオキシエチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - メチル - 1 - t - ブトキシカルボニルオキシエチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - 1 - t - ブトキシカルボニルオキシエチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン
- 等を挙げることができる。

【 0 0 6 8 】

また、ノルボルネン誘導体 (1) のうち、 $n = 1$ および $m = 1$ の化合物の具体例としては、

- 8 - (2 - トリフルオロメチル - 2 - ヒドロキシエチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - (2 - トリフルオロメチル - 2 - メチル - 2 - ヒドロキシエチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - [2 , 2 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル] テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - (2 - トリフルオロメチル - 2 - メトキシエチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - (2 - トリフルオロメチル - 2 - メチル - 2 - メトキシエチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - [2 , 2 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - メトキシエチル] テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - [2 - トリフルオロメチル - 2 - メチルカルボニルオキシエチル] テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - (2 - トリフルオロメチル - 2 - メチル - 2 - メチルカルボニルオキシエチル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - [2 , 2 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - メチルカルボニルオキシエチル] テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
- 8 - [2 - トリフルオロメチル - 2 - t - ブトキシカルボニルオキシエチル] テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、

8 - (2 - トリフルオロメチル - 2 - メチル - 2 - t - ブトキシカルボニルオキシエチル) テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 - {2, 2 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - t - ブトキシカルボニルオキシエチル} テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン
 等を挙げることができる。

【0069】

これらのノルボルネン誘導体(1)のうち、

5 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - 1 - ヒドロキシエチル) ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 2 - エン、

5 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - 1 - メトキシエチル) ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 2 - エン、

5 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - 1 - メチルカルボニルオキシエチル) ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 2 - エン、

5 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - 1 - t - ブトキシカルボニルオキシエチル) ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 2 - エン、

5 - {2, 2 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル} ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 2 - エン、

5 - {2, 2 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - メトキシエチル} ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 2 - エン、

5 - {2, 2 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - メチルカルボニルオキシエチル} ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 2 - エン、

5 - {2, 2 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - t - ブトキシカルボニルオキシエチル} ビシクロ[2.2.1]ヘプト - 2 - エン、

【0070】

8 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - 1 - ヒドロキシエチル) テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、

8 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - 1 - メトキシエチル) テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、

8 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - 1 - メチルカルボニルオキシエチル) テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、

8 - (2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - 1 - t - ブトキシカルボニルオキシエチル) テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、

8 - {2, 2 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル} テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、

8 - {2, 2 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - メトキシエチル} テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、

8 - {2, 2 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - メチルカルボニルオキシエチル} テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、

8 - {2, 2 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - t - ブトキシカルボニルオキシエチル} テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン

等が好ましい。

ノルボルネン誘導体(1)は、American Chemical Society Symposium(1998)において、Hiroshi Itoらにより発表された方法(予稿集208~211頁参照)により合成することができる。

【0071】

また、樹脂(A1-2)における繰返し単位(II)を与える単量体は、無水マレイン酸からなる。無水マレイン酸は、ノルボルネン誘導体(1)および後述するノルボルネン、ノルボルネン誘導体(-1)や他のノルボルネン誘導体との共重合性が高く、無水マレイン酸を共重合させることにより、樹脂(A1-2)の分子量を所望の値にまで大きくすることができる。

10

20

30

40

50

- (1'-メチルプロポキシ)エトキシカルボニル基、1-t-ブトキシエトキシカルボニル基、1-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル基、1-(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)エトキシカルボニル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状の1-アルキルオキシエトキシカルボニル基；

1-フェノキシエトキシカルボニル基、1-(4'-t-ブチルフェノキシ)エトキシカルボニル基、1-(1'-ナフチルオキシ)エトキシカルボニル基等の1-アリーロキシエトキシカルボニル基；

1-ベンジルオキシエトキシカルボニル基、1-(4'-t-ブチルベンジルオキシ)エトキシカルボニル基、1-フェネチルオキシエトキシカルボニル基、1-(4'-t-ブチルフェネチルオキシ)エトキシカルボニル基等の1-アラルキルオキシエトキシカルボニル基；

【0076】

メトキシカルボニルメトキシカルボニル基、エトキシカルボニルメトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニルメトキシカルボニル基、4-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニルメトキシカルボニル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニルメトキシカルボニル基；

メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、n-プロポキシカルボニルメチル基、i-プロポキシカルボニルメチル基、n-ブトキシカルボニルメチル基、2-メチルプロポキシカルボニルメチル基、1-メチルプロポキシカルボニルメチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、シクロヘキシルオキシカルボニルメチル基、4-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニルメチル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニルメチル基；

フェノキシカルボニルメチル基、4-t-ブチルフェノキシカルボニルメチル基、1-ナフチルオキシカルボニルメチル基等のアリーロキシカルボニルメチル基；

ベンジルオキシカルボニルメチル基、4-t-ブチルベンジルオキシカルボニルメチル基、フェネチルオキシカルボニルメチル基、4-t-ブチルフェネチルオキシカルボニルメチル基等のアラルキルオキシカルボニルメチル基；

【0077】

2-メトキシカルボニルエチル基、2-エトキシカルボニルエチル基、2-n-プロポキシカルボニルエチル基、2-i-プロポキシカルボニルエチル基、2-n-ブトキシカルボニルエチル基、2-(2'-メチルプロポキシ)カルボニルエチル基、2-(1'-メチルプロポキシ)カルボニルエチル基、2-t-ブトキシカルボニルエチル基、2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル基、2-(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル)エチル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状の2-アルコキシカルボニルエチル基；

2-フェノキシカルボニルエチル基、2-(4'-t-ブチルフェノキシカルボニル)エチル基、2-(1'-ナフチルオキシカルボニル)エチル基等の2-アリーロキシカルボニルエチル基；

2-ベンジルオキシカルボニルエチル基、2-(4'-t-ブチルベンジルオキシカルボニル)エチル基、2-フェネチルオキシカルボニルエチル基、2-(4'-t-ブチルフェネチルオキシカルボニル)エチル基等の2-アラルキルオキシカルボニルエチル基や、

テトラヒドロフラニルオキシカルボニル基、テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基等を挙げる事ができる。

【0078】

これらの酸解離性基(iii)のうち、t-ブトキシカルボニル基や、式(ii-1)、式(ii-2)、式(ii-10)、式(ii-11)、式(ii-13)、式(ii-14)、式(ii-16)、式(ii-17)、式(

10

20

30

40

50

ii-22)、式(ii-23)、式(ii-34)、式(ii-35)、式(ii-40)、式(ii-41)、式(ii-52)または式(ii-53)で表される基のほか、基

-COOR'〔但し、R'は炭素数1～19の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。〕または基-COOCH₂COOR''〔但し、R''は炭素数1～17の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。〕に相当するものが好ましい。

【0079】

また、XおよびYの炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチ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、特に、メチル基、エチル基等が好ましい。

10

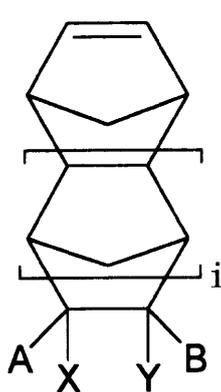
また、一般式(5)におけるiとしては、0または1が好ましい。

【0080】

繰返し単位(7)を与える単量体としては、例えば、下記一般式(8)で表される化合物(以下、「ノルボルネン誘導体(-1)」という。)を挙げることができる。

【0081】

【化36】



20

〔一般式(8)において、A、B、X、Yおよびiは一般式(7)のそれぞれA、B、X、Yおよびiと同義である。〕

30

【0082】

ノルボルネン誘導体(-1)としては、例えば、

一般式(8)で、AおよびBの一方または両方が前記酸解離性基(ii)であり、AおよびBの残り、X並びにYが水素原子であり、iが0である各化合物；

一般式(8)で、AおよびBの一方または両方が前記酸解離性基(ii)であり、AおよびBの残り、X並びにYが水素原子であり、iが1である各化合物のほか、

5-メトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

5-エトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

5-n-プロポキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

5-i-プロポキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

40

5-n-ブトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

5-(2'-メチルプロポキシカルボニル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

5-(1'-メチルプロポキシカルボニル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

5-t-ブトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

5-シクロペンチルオキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

5-(1'-メチルシクロペンチルオキシカルボニル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

5-シクロヘキシルオキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

5-(1'-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

50

- 5 - (4' - t - ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル) ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 - フェノキシカルボニルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 - (1' - エトキシエトキシカルボニル) ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 - (1' - シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル) ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 - t - ブトキシカルボニルメトキシカルボニルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 - テトラヒドロフラニルオキシカルボニルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 - テトラヒドロピラニルオキシカルボニルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、 10
- 【 0 0 8 3 】**
- 5 - メチル - 5 - メトキシカルボニルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 - メチル - 5 - エトキシカルボニルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 - メチル - 5 - n - プロポキシカルボニルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 - メチル - 5 - i - プロポキシカルボニルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 - メチル - 5 - n - ブトキシカルボニルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 - メチル - 5 - (2' - メチルプロポキシカルボニル) ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 - メチル - 5 - (1' - メチルプロポキシカルボニル) ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、 20
- 5 - メチル - 5 - t - ブトキシカルボニルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 - メチル - 5 - シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 - メチル - 5 - (4' - t - ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル) ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 - メチル - 5 - フェノキシカルボニルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 - メチル - 5 - (1' - エトキシエトキシカルボニル) ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 - メチル - 5 - (1' - シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル) ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、 30
- 5 - メチル - 5 - t - ブトキシカルボニルメトキシカルボニルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 - メチル - 5 - テトラヒドロフラニルオキシカルボニルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 - メチル - 5 - テトラヒドロピラニルオキシカルボニルビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 【 0 0 8 4 】**
- 5 , 6 - ジ (メトキシカルボニル) ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 , 6 - ジ (エトキシカルボニル) ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 , 6 - ジ (n - プロポキシカルボニル) ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、 40
- 5 , 6 - ジ (i - プロポキシカルボニル) ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 , 6 - ジ (n - ブトキシカルボニル) ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 , 6 - ジ (2' - メチルプロポキシカルボニル) ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 , 6 - ジ (1' - メチルプロポキシカルボニル) ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 , 6 - ジ (t - ブトキシカルボニル) ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 , 6 - ジ (シクロペンチルオキシカルボニル) ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
- 5 , 6 - ジ (1' - メチルシクロペンチルオキシカルボニル) ビシクロ[2 . 2 . 1]ヘ 50

- プト - 2 - エン、
 5, 6 - ジ (シクロヘキシルオキシカルボニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5, 6 - ジ (1' - メチルシクロヘキシルオキシカルボニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5, 6 - ジ (4' - t - ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5, 6 - ジ (フェノキシカルボニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5, 6 - ジ (1' - エトキシエトキシカルボニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5, 6 - ジ (1' - シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5, 6 - ジ (t - プトキシカルボニルメトキシカルボニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5, 6 - ジ (テトラヒドロフラニルオキシカルボニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 5, 6 - ジ (テトラヒドロピラニルオキシカルボニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、
 【 0 0 8 5 】
 8 - メトキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
 8 - エトキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
 8 - n - プロポキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
 8 - i - プロポキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
 8 - n - ブトキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
 8 - (2' - メチルプロポキシ) カルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
 8 - (1' - メチルプロポキシ) カルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
 8 - t - ブトキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
 8 - シクロペンチルオキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
 8 - (1' - メチルシクロペンチルオキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
 8 - シクロヘキシルオキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
 8 - (1' - メチルシクロヘキシルオキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
 8 - (4' - t - ブチルシクロヘキシルオキシ) カルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
 8 - フェノキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
 8 - (1' - エトキシエトキシ) カルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、
 8 - (1' - シクロヘキシルオキシエトキシ) カルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1

10

20

30

40

50

- $2,5$, $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
 8 - t - ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
 8 - テトラヒドロフラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
 8 - テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
【 0 0 8 6 】
 8 - メチル - 8 - メトキシカルボニルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチル - 8 - エトキシカルボニルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチル - 8 - n - プロポキシカルボニルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチル - 8 - i - プロポキシカルボニルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチル - 8 - n - ブトキシカルボニルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチル - 8 - (2' - メチルプロポキシ) カルボニルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチル - 8 - (1' - メチルプロポキシ) カルボニルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチル - 8 - t - ブトキシカルボニルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチル - 8 - シクロヘキシルオキシカルボニルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチル - 8 - (4' - t - ブチルシクロヘキシルオキシ) カルボニルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチル - 8 - フェノキシカルボニルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチル - 8 - (1' - エトキシエトキシ) カルボニルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチル - 8 - (1' - シクロヘキシルオキシエトキシ) カルボニルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチル - 8 - t - ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチル - 8 - テトラヒドロフラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチル - 8 - テトラヒドロピラニルオキシカルボニルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
【 0 0 8 7 】
 8 , 9 - ジ (メトキシカルボニル) テトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 9 - ジ (エトキシカルボニル) テトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 9 - ジ (n - プロポキシカルボニル) テトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 9 - ジ (i - プロポキシカルボニル) テトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 9 - ジ (n - ブトキシカルボニル) テトラシクロ[4 . 4 . 0 . $1^{2,5}$. $1^{7,10}$]ド

デカ - 3 - エン、

8, 9 - ジ (2' - メチルプロポキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、

8, 9 - ジ (1' - メチルプロポキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、

8, 9 - ジ (t - ブトキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、

8, 9 - ジ (シクロペンチルオキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、

8, 9 - ジ (1' - メチルシクロペンチルオキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、

8, 9 - ジ (シクロヘキシルオキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、

8, 9 - ジ (1' - メチルシクロヘキシルオキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、

8, 9 - ジ (4' - t - ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、

8, 9 - ジ (フェノキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、

8, 9 - ジ (1' - エトキシエトキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、

8, 9 - ジ (1' - シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、

8, 9 - ジ (t - ブトキシカルボニルメトキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、

8, 9 - ジ (テトラヒドロフラニルオキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、

8, 9 - ジ (テトラヒドロピラニルオキシカルボニル) テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン

等を挙げることができる。

【 0 0 8 8 】

これらのノルボルネン誘導体 (-1) のうち、一般式 (8) で、A および B の一方または両方が、t - ブトキシカルボニル基、1 - メチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1 - メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、あるいは前記式 (ii-1)、式 (ii-2)、式 (ii-10)、式 (ii-11)、式 (ii-13)、式 (ii-14)、式 (ii-16)、式 (ii-17)、式 (ii-22)、式 (ii-23)、式 (ii-34)、式 (ii-35)、式 (ii-40)、式 (ii-41)、式 (ii-52) または式 (ii-53) で表される基であり、A および B の残り、X 並びに Y が水素原子であり、i が 0 である化合物；一般式 (8) で、A および B の一方または両方が、t - ブトキシカルボニル基、1 - メチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1 - メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、あるいは前記式 (ii-1)、式 (ii-2)、式 (ii-10)、式 (ii-11)、式 (ii-13)、式 (ii-14)、式 (ii-16)、式 (ii-17)、式 (ii-22)、式 (ii-23)、式 (ii-34)、式 (ii-35)、式 (ii-40)、式 (ii-41)、式 (ii-52) または式 (ii-53) で表される基であり、A および B の残り、X 並びに Y が水素原子であり、i が 1 である化合物や、5, 6 - ジ (t - ブトキシカルボニルメトキシカルボニル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、8 - メチル - 8 - t - ブトキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン、8 - メチル - 8 - t - ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン等が好ましい。

【 0 0 8 9 】

繰返し単位 (7) 以外の他の繰返し単位 (a) を与える単量体としては、例えば、ノルボルネン (即ち、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン)、

- 5 - メチルピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 - エチルピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 - ヒドロキシピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 5 - ヒドロキシメチルピシクロ[2 . 2 . 1]ヘプト - 2 - エン、
 テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 - エチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 - ヒドロキシテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 - ヒドロキシメチルテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 - フルオロテトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、 10
 8 - フルオロメチルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 - ジフルオロメチルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 - トリフルオロメチルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 、
 8 - ペンタフルオロエチルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 8 - ジフルオロテトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 9 - ジフルオロテトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 8 - ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、 20
 8 , 9 - ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 - メチル - 8 - トリフルオロメチルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 8 , 9 - トリフルオロテトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 8 , 9 - トリス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 【 0 0 9 0 】
 8 , 8 , 9 , 9 - テトラフルオロテトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、 30
 8 , 8 , 9 , 9 - テトラキス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 8 - ジフルオロ - 9 , 9 - ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 9 - ジフルオロ - 8 , 9 - ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 8 , 9 - トリフルオロ - 9 - トリフルオロメチルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 8 , 9 - トリフルオロ - 9 - トリフルオロメトキシテトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、 40
 8 , 8 , 9 - トリフルオロ - 9 - ペンタフルオロプロポキシテトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 - フルオロ - 8 - ペンタフルオロエチル - 9 , 9 - ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 9 - ジフルオロ - 8 - ヘプタフルオロイソプロピル - 9 - トリフルオロメチルテトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 - クロロ - 8 , 9 , 9 - トリフルオロテトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、
 8 , 9 - ジクロロ - 8 , 9 - ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1 50

$2,5$ 、 $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、
 8-($2'$ 、 $2'$ 、 $2'$ -トリフルオロカルボエトキシ)テトラシクロ[$4.4.0.1^{2,5}$ 、 $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン、
 8-メチル-8-($2'$ 、 $2'$ 、 $2'$ -トリフルオロカルボエトキシ)テトラシクロ[$4.4.0.1^{2,5}$ 、 $1^{7,10}$]ドデカ-3-エン
 等のノルボルネンあるいはその誘導体(以下、これらをまとめて「ノルボルネン系化合物(-2)」という。);

【0091】

ジシクロペンタジエン、トリシクロ[$5.2.1.0^{2,6}$]デカ-8-エン、トリシクロ[$5.2.1.0^{2,6}$]デカ-3-エン、トリシクロ[$4.4.0.1^{2,5}$]ウンデカ-3-エン、トリシクロ[$6.2.1.0^{1,8}$]ウンデカ-9-エン、トリシクロ[$6.2.1.0^{1,8}$]ウンデカ-4-エン、テトラシクロ[$4.4.0.1^{2,5}$ 、 $1^{7,10}$ 、 $0^{1,6}$]ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ[$4.4.0.1^{2,5}$ 、 $1^{7,10}$ 、 $0^{1,6}$]ドデカ-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ[$4.4.0.1^{2,5}$ 、 $1^{7,12}$]ドデカ-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ[$4.4.0.1^{2,5}$ 、 $1^{7,10}$ 、 $0^{1,6}$]ドデカ-3-エン、ペンタシクロ[$6.5.1.1^{3,6}$ 、 $0^{2,7}$ 、 $0^{9,13}$]ペンタデカ-4-エン、ペンタシクロ[$7.4.0.1^{2,5}$ 、 $1^{9,12}$ 、 $0^{8,13}$]ペンタデカ-3-エン等の他の脂環式不飽和化合物;

【0092】

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-メチルプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸シクロプロピル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキセニル、(メタ)アクリル酸4-メトキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-シクロプロピルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-シクロペンチルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-シクロヘキセニルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-($4'$ -メトキシシクロヘキシル)オキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸ノルボルニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸テトラシクロデカニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸アダマンチルメチル、(メタ)アクリル酸1-メチルアダマンチル等の(メタ)アクリル酸エステル類;

-ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、-ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、-ヒドロキシメチルアクリル酸n-プロピル、-ヒドロキシメチルアクリル酸n-ブチル等の-ヒドロキシメチルアクリル酸エステル類;

【0093】

- (メタ)アクリロイルオキシ- -メトキシカルボニル- -ブチロラクトン、- (メタ)アクリロイルオキシ- -エトキシカルボニル- -ブチロラクトン、- (メタ)アクリロイルオキシ- -n-プロポキシカルボニル- -ブチロラクトン、- (メタ)アクリロイルオキシ- -i-プロポキシカルボニル- -ブチロラクトン、- (メタ)アクリロイルオキシ- -n-プトキシカルボニル- -ブチロラクトン、- (メタ)アクリロイルオキシ- - (2-メチルプロポキシ)カルボニル- -ブチロラクトン、- (メタ)アクリロイルオキシ- - (1-メチルプロポキシ)カルボニル- -ブチロラクトン、- (メタ)アクリロイルオキシ- -t-プトキシカルボニル- -ブチロラクトン、- (メタ)アクリロイルオキシ- -シクロヘキシルオキシカルボニル- -ブチロラクトン、- (メタ)アクリロイルオキシ- - (4-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニル- -ブチロラクトン、- (メタ)アクリロイルオキシ- -フェノキシカルボニル- -ブチロラクトン、- (メタ)アクリロイルオキシ- - (1-エトキシエトキシ)カルボニル- -ブチロラクトン、- (メタ)アク

10

20

30

40

50

リロイルオキシ - (1 - シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニル - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - t - ブトキシカルボニルメトキシカルボニル - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - テトラヒドロフラニルオキシカルボニル - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - テトラヒドロピラニルオキシカルボニル - ブチロラクトン、

【0094】

- メトキシカルボニル - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - エトキシカルボニル - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - n - プロポキシカルボニル - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - i - プロポキシカルボニル - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - n - ブトキシカルボニル - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - (2 - メチルプロポキシ)カルボニル - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - (1 - メチルプロポキシ)カルボニル - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - t - ブトキシカルボニル - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - シクロヘキシルオキシカルボニル - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - (4 - t - ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニル - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - フェノキシカルボニル - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - (1 - エトキシエトキシ)カルボニル - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - (1 - シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニル - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - t - ブトキシカルボニルメトキシカルボニル - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - テトラヒドロフラニルオキシカルボニル - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - テトラヒドロピラニルオキシカルボニル - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン

等の酸解離性基を有する(メタ)アクリロイルオキシラクトン化合物；

【0095】

- (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - フルオロ - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - ヒドロキシ - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - メチル - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - エチル - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - ジメチル - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - メトキシ - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - フルオロ - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - ヒドロキシ - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - メチル - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - エチル - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - ジメチル - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - メトキシ - (メタ)アクリロイルオキシ - ブチロラクトン、 - (メタ)アクリロイルオキシ - メバロノラクトン

等の酸解離性基をもたない(メタ)アクリロイルオキシラクトン化合物；

【0096】

下記一般式(9)で表される化合物；

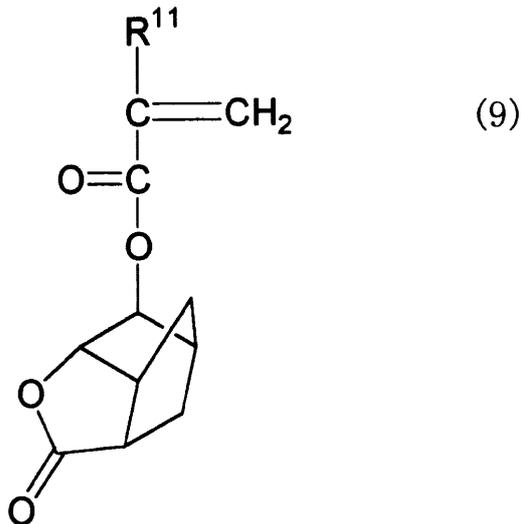
【化37】

10

20

30

40



10

〔一般式(9)において、R¹¹は水素原子またはメチル基を示す。〕

【0097】

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；

(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；

20

(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；

N-ビニル- ϵ -カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物；

(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸(無水物)類；

(メタ)アクリル酸2-カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸2-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-カルボキシブチル、(メタ)アクリル酸4-カルボキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸カルボキシトリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸カルボキシテトラシクロデカニル等の不飽和カルボン酸のカルボキシル基含有エステル類；前記不飽和カルボン酸や不飽和カルボン酸のカルボキシル基含有エステル類のカルボキシル基を、前記酸解離性基(i)に変換した化合物

30

等の単官能性単量体や、

【0098】

メチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート、1,3-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート、1,2-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ(メタ)アクリレート等の多官能性単量体

40

を挙げることができる。

【0099】

樹脂(A1)において、繰返し単位(I)の含有率は、全繰返し単位に対して、好まし

50

くは1～90モル%、さらに好ましくは5～80モル%である。この場合、繰返し単位(I)の含有率が1モル%未満では、得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下する傾向がある。

【0101】

樹脂(A1-2)において、繰返し単位(I)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、1～50モル%、好ましくは5～50モル%、さらに好ましくは5～45モル%である。この場合、繰返し単位(I)の含有率が1モル%未満では、得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下する傾向があり、一方50モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。

また、繰返し単位(II)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、1～50モル%、好ましくは5～50モル%、さらに好ましくは5～45モル%である。この場合、繰返し単位(II)の含有率が1モル%未満では、得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下する傾向があり、一方50モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。

また、繰返し単位(III)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、1～60モル%、好ましくは5～60モル%、さらに好ましくは10～60モル%である。この場合、繰返し単位(III)の含有率が1モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方60モル%を超えると、得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下し、スカム等の現像残りが発生しやすくなる傾向がある。

また、他の繰返し単位(a)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、40モル%以下、好ましくは30モル%以下である。

【0102】

樹脂(A1)は、例えば、ノルボルネン誘導体(1)および繰返し単位(III)を与える単量体(但し、アクリル酸t-ブチルを含まない。)を、好ましくは、無水マレイン酸と共に、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより製造することができる。

前記重合に使用される溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、プロモヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジプロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類等を挙げることができる。

これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、前記重合における反応温度は、通常、40～120、好ましくは50～90であり、反応時間は、通常、1～48時間、好ましくは1～24時間である。

【0103】

本発明における樹脂(A1)は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、それにより、レジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができる。樹脂(A1)の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等を挙げることができる。

【0118】

樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、通常、3,000～300,000、好ましくは4,000～200,000、さらに好ましくは5,000～100,000である。この場合、樹脂(A)のMwが3,000未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、一方300,000を超えると、レジストとしての現像性が低下す

る傾向がある。

また、樹脂(A)のMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)は、通常、1~5、好ましくは1~3である。

本発明において、樹脂(A)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0119】

(B)成分

本発明における(B)成分は、露光により酸を発生する感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(B)」という。)からなる。

酸発生剤(B)は、露光により発生した酸の作用によって、樹脂(A)中に存在する酸解離性基を解離させ、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ボジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。

このような酸発生剤(B)としては、例えば、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。

これらの酸発生剤(B)の例としては、下記のを挙げるることができる。

【0120】

オニウム塩化合物：

オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩(テトラヒドロチオフェニウム塩を含む。)、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

好ましいオニウム塩化合物の具体例としては、

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

4-シアノ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

【0121】

4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

4-メトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネー

10

20

30

40

50

オキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

4 - t - ブトキシカルボニルオキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - t - ブトキシカルボニルオキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、4 - t - ブトキシカルボニルオキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

4 - (2 ' - テトラヒドロフラニルオキシ) - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - (2 ' - テトラヒドロフラニルオキシ) - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、4 - (2 ' - テトラヒドロフラニルオキシ) - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

4 - (2 ' - テトラヒドロピラニルオキシ) - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - (2 ' - テトラヒドロピラニルオキシ) - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、4 - (2 ' - テトラヒドロピラニルオキシ) - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

4 - ベンジルオキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - ベンジルオキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、4 - ベンジルオキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

1 - (1 ' - ナフチルアセトメチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - (1 ' - ナフチルアセトメチル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、1 - (1 ' - ナフチルアセトメチル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、

1 - (3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - (3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、1 - (3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート

等を挙げるができる。

【 0 1 2 4 】

ハロゲン含有化合物：

ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げるができる。

好ましいハロゲン含有化合物の具体例としては、フェニルビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - メトキシフェニルビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、1 - ナフチルビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン等の(トリクロロメチル) - s - トリアジン誘導体や、1, 1 - ビス(4' - クロロフェニル) - 2, 2, 2 - トリクロロエタン等を挙げるができる。

ジアゾケトン化合物：

ジアゾケトン化合物としては、例えば、1, 3 - ジケト - 2 - ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げるができる。

好ましいジアゾケトンの具体例としては、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホニルクロリド、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホニルクロリド、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステルまたは1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、1, 1, 1 - トリス(4' - ヒドロキシフェニル)エタンの1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステルまたは1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル等を挙げるができる。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 5 】

スルホン化合物：

スルホン化合物としては、例えば、 α -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホンや、これらの化合物の α -ジアゾ化合物等を挙げることができる。

好ましいスルホン化合物の具体例としては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等を挙げることができる。

スルホン酸化合物：

スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。

好ましいスルホン酸化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリス(トリフルオロメタンスルホネート)、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、パーフルオロ-n-オクタンスルホニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

【 0 1 2 6 】

これらの酸発生剤(B)のうち、特に、

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

【 0 1 2 7 】

4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

【 0 1 2 8 】

トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5

10

20

30

40

50

-エン-2,3-ジカルボジイミド、パーフルオロ-n-オクタンスルホニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等が好ましい。

【0129】

本発明において、酸発生剤(B)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸発生剤(B)の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂(A)100重量部に対して、通常、0.1~10重量部、好ましくは0.5~7重量部である。この場合、酸発生剤(B)の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方10重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

【0130】

各種添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、露光により酸発生剤(B)から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。

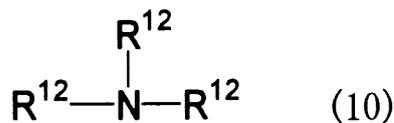
このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。

酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式(10)

【0131】

【化38】



〔一般式(10)において、各R¹²は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。〕

【0132】

で表される化合物(以下、「含窒素化合物(イ)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有する化合物(以下、「含窒素化合物(ロ)」という。)、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体(以下、これらをまとめて「含窒素化合物(ハ)」という。)、4級アンモニウムヒドロキsid化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0133】

含窒素化合物(イ)としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ(シクロ)アルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ(シクロ)アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-

n - ヘプチルアミン、トリ - n - オクチルアミン、トリ - n - ノニルアミン、トリ - n - デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類；アニリン、N - メチルアニリン、N, N - ジメチルアニリン、2 - メチルアニリン、3 - メチルアニリン、4 - メチルアニリン、4 - ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

【0134】

含窒素化合物(ロ)としては、例えば、エチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノジフェニルアミン、2, 2 - ビス(4' - アミノフェニル)プロパン、2 - (3' - アミノフェニル) - 2 - (4' - アミノフェニル)プロパン、2 - (4' - アミノフェニル) - 2 - (3' - ヒドロキシフェニル)プロパン、2 - (4' - アミノフェニル) - 2 - (4' - ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4 - ビス[1' - (4'' - アミノフェニル) - 1' - メチルエチル]ベンゼン、1, 3 - ビス[1' - (4'' - アミノフェニル) - 1' - メチルエチル]ベンゼン、ビス(2 - ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2 - ジエチルアミノエチル)エーテル等を挙げることができる。

10

含窒素化合物(ハ)としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、2 - ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

20

前記4級アンモニウムヒドロキシド化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ - n - プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラ - n - ブチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。

【0135】

前記アミド基含有化合物としては、例えば、N - t - ブトキシカルボニルジ - n - オクチルアミン、N - t - ブトキシカルボニルジ - n - ノニルアミン、N - t - ブトキシカルボニルジ - n - デシルアミン、N - t - ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - 1 - アダマンチルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - N - メチル - 1 - アダマンチルアミン、N, N - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1 - アダマンチルアミン、N, N - ジ - t - ブトキシカルボニル - N - メチル - 1 - アダマンチルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N' N' - テトラ - t - ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 7 - ジアミノヘプタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 8 - ジアミノオクタン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 9 - ジアミノノナン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 10 - ジアミノデカン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 1, 12 - ジアミノドデカン、N, N' - ジ - t - ブトキシカルボニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N - t - ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N - t - ブトキシカルボニル - 2 - メチルベンズイミダゾール、N - t - ブトキシカルボニル - 2 - フェニルベンズイミダゾール等のN - t - ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N - メチルピロリドン等を挙げることができる。

30

40

【0136】

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

前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4 - メチルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジ

50

ン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-(2'-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。

【0137】

これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(イ)、含窒素化合物(ロ)、4級アンモニウムヒドロキシド化合物、含窒素複素環化合物等が好ましい。

10

前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸拡散制御剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0138】

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す、酸解離性有機基を有する脂環族添加剤を配合することができる。

20

このような脂環族添加剤としては、例えば、

1-アダマンタンカルボン酸t-ブチル、1-アダマンタンカルボン酸t-ブトキシカルボニルメチル、1,3-アダマンタンジカルボン酸ジ-t-ブチル、1-アダマンタン酢酸t-ブチル、1-アダマンタン酢酸t-ブトキシカルボニルメチル、1,3-アダマンタンジ酢酸ジ-t-ブチル等のアダマンタン誘導體類；

デオキシコール酸t-ブチル、デオキシコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル、デオキシコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸3-オキソシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；

30

リトコール酸t-ブチル、リトコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2-エトキシエチル、リトコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸3-オキソシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類や、

2,5-ジメチル-2,5-ジ(アダマンチルカルボニルオキシ)ヘキサン等を挙げることができる。

これらの脂環族添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

脂環族添加剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。この場合、脂環族添加剤の配合量が50重量部を超えると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

40

【0139】

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、塗布性、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。

前記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP341(信越化学工業(株)製)、ポリフローンNo.75,同No.95(共栄社化学(株)製)、エフトップEF301,同EF303,同EF352(トーケムプロダクツ(株)製)、メガファックスF171,同F17

50

3 (大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430, 同FC431 (住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, 同SC-101, 同SC-102, 同SC-103, 同SC-104, 同SC-105, 同SC-106 (旭硝子(株)製)等を挙げることができる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、樹脂(A)と酸発生剤(B)との合計100重量部に対して、通常、2重量部以下である。

さらに、前記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0140】

組成物溶液の調製

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、5～50重量%、好ましくは10～25重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、

2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；

シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-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、イソホロン等の環状のケトン類；

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-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-n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-i-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-sec-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸sec-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸t-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；

3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、

【0141】

n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、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、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-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-n-プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル

10

20

30

40

50

、酢酸 n - プロピル、酢酸 n - ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、N - メチルピロリドン、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ - n - ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1 - オクタノール、1 - ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 ϵ - ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

【0142】

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、就中、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセート類、2 - ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3 - アルコキシプロピオン酸アルキル類等が好ましい。

【0143】

レジストパターンの形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。

前記化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤 (B) から発生した酸の作用によって、樹脂 (A) 中の酸解離性基が解離して、酸性官能基、好ましくはカルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板の上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理 (以下、「P B」という。) を行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、使用される酸発生剤の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等を適宜選定して使用されるが、ArFエキシマレーザー (波長193nm) あるいはKrFエキシマレーザー (波長248nm) が好ましい。

本発明においては、露光後に加熱処理 (以下、「PEB」という。) を行うことが好ましい。このPEBにより、樹脂 (A) 中の酸解離性有機基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30 ~ 200、好ましくは50 ~ 170 である。

【0144】

本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6 - 12452号公報等が開示されているように、使用される基板の上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5 - 188598号公報等が開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。

次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n - プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ - n - プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1 , 8 - ジアザビシクロ - [5 . 4 . 0] - 7 - ウンデセン、1 , 5 - ジアザビシクロ - [4 . 3 . 0] - 5 - ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。

前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましく

10

20

30

40

50

ない。

【0145】

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば有機溶媒を添加することもできる。

前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル*i*-ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1,4-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンのエーテル類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。

これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶媒の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。

また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。

なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0146】

【発明の実施の形態】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。

実施例および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。

Mw：

東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

放射線透過率：

組成物溶液を石英ガラス上にスピンコートにより塗布し、90に保持したホットプレート上で60秒間PBを行って形成した膜厚1μmのレジスト被膜について、波長193nmにおける吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

【0147】

感度（実施例5～7、9および16～18並びに比較例1）：

基板として、表面に膜厚520のDeepUV30（ブルワー・サイエンス（Brewer Science）社製）膜を形成したシリコンウエハー（ARC）を用い、表1に示す各組成物溶液を、基板上にスピンコートにより塗布したのち、ホットプレート上にて、表2に示す条件でPBを行って、膜厚0.4μmのレジスト被膜を形成した。

次いで、（株）ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置（レンズ開口数0.55、露光波長193nm）を用い、マスクパターンを介して露光した。その後、表2に示す条件でPEBを行ったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（実施例1～18）または2.38×1/50重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（比較例1）により、25で1分間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅0.18μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光

10

20

30

40

50

量を感度とした。

【0148】

解像度：

最適露光量で解像される最小のレジストパターンの寸法を、解像度とした。

現像欠陥：

光学顕微鏡により現像欠陥の有無および程度を観察し、さらにケー・エル・エー・テンコー（株）製のKLA欠陥検査装置を用いて、下記手順により評価した。

KLA欠陥検査装置を用いる評価手順：

寸法0.15 μm以上の欠陥を検出できるように感度を設定したKLA欠陥検査装置を用い、アレイモードにて観察して、比較用イメージとピクセル単位の重ね合わせにより生じる差異から抽出されるクラスターおよびアンクラスターのウエハー1枚当たりの欠陥総数を測定した。

10

パターン形状：

線幅0.20 μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)の方形状断面の下辺寸法 L_1 と上下辺寸法 L_2 とを走査型電子顕微鏡により測定し、

$0.85 \leq L_2 / L_1 \leq 1$ を満足し、かつパターン形状が裾を引いていない場合を、パターン形状が“良好”であるとした。

【0149】

単量体の合成

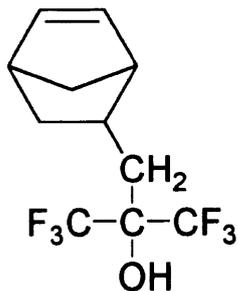
合成例1

20

内容積500ミリリットルのオートクレーブに、アルゴン雰囲気下で、シクロペンタジエン22g、1,1-ビス(トリフルオロメチル)-3-ブテノール109gおよびハイドロキノ450mgを仕込み、170℃で17時間加熱した。その後、反応溶液を蒸留して、下記式(11)で表される5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン70gを得た。

【0150】

【化39】



30

【0153】

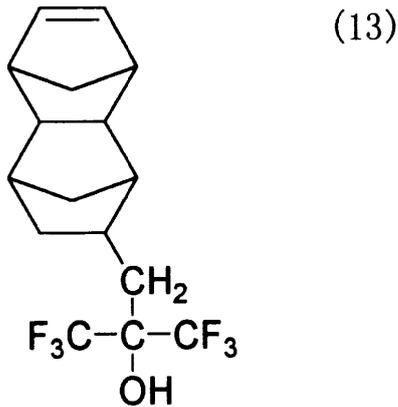
合成例3

内容積500ミリリットルのオートクレーブに、1,1-ビス(トリフルオロメチル)-3-ブテノール230g、ジシクロペンタジエン73gおよび2,6-ジ-t-ブチルパラクレゾール0.15gを仕込み、190℃で12時間加熱した。その後、反応溶液を室温まで冷却したのち、蒸留精製して、下記式(13)で表される8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン40gを得た。

40

【0154】

【化41】



10

【0159】

樹脂(A)の合成

【0168】

合成例10

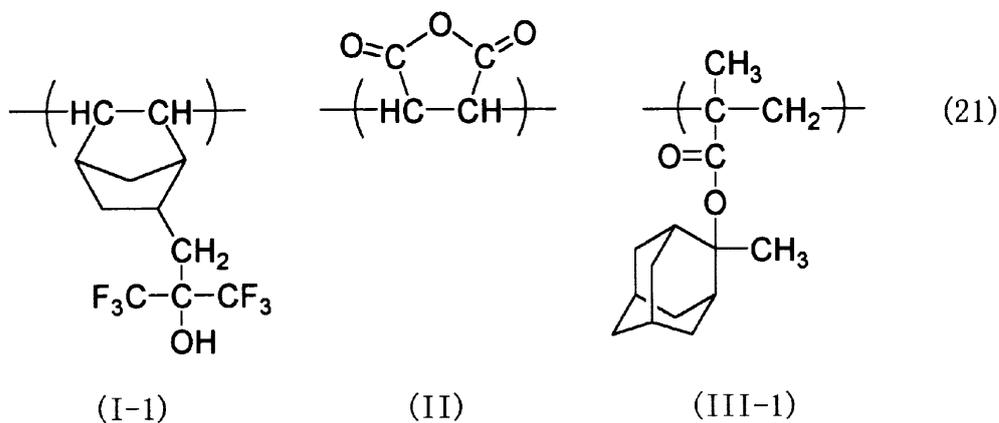
内容積100ミリリットルのナスフラスコに、窒素雰囲気下で、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン12g、無水マレイン酸4.3g、メタクリル酸2-(2-メチル)アダマンチル8.7g、アソビスイソブチロニトリル1.5gおよびテトラヒドロフラン25gを仕込み、60で8時間重合した。重合終了後、反応溶液を室温まで冷却して、多量のn-ヘキサン/i-イソプロパノール混合溶液中に投入して、樹脂を凝固させたのち、凝固した樹脂をろ過し、少量のn-ヘキサンで洗浄し、その後真空乾燥して、樹脂19gを得た。

20

この樹脂は、下記式(21)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(II)と繰返し単位(III-1)との共重合モル比が35:35:30、Mwが6,800の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-5)とする。

【0169】

【化49】



30

40

【0170】

合成例11

単量体として、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン11.5g、ノルボルネン1.3g、無水マレイン酸5.5gおよびメタクリル酸2-(2-メチル)アダマンチル6.6gを用いた以外は、合成例10と同様にして、樹脂21gを得た。

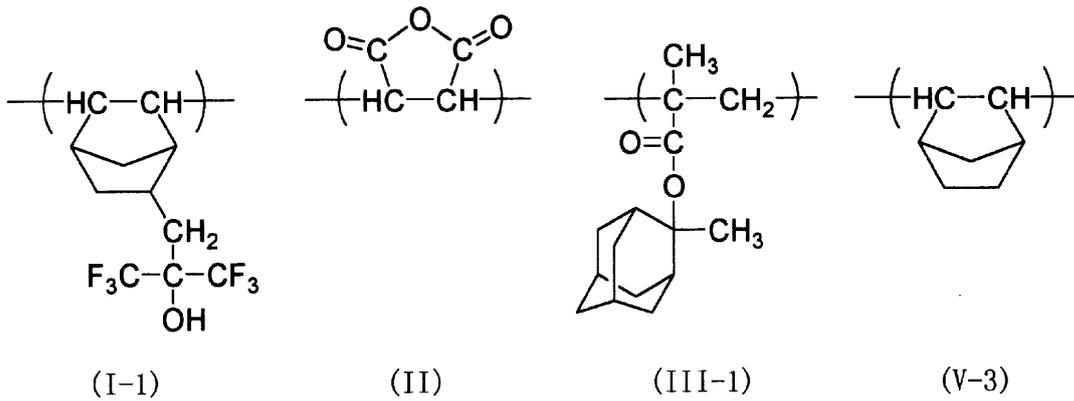
この樹脂は、下記式(22)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(II)と繰返し単位(III-1)と繰返し単位(V-3)との共重合モル比が30:10:40:20、Mwが7,300の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-6)とする。

【0171】

50

【化50】

(22)



10

【0172】

合成例12

単量体として、5 - [2 , 2 - ビス (トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル]
 ビシクロ[2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン 11 . 8 g、ノルボルネン 1 . 4 g、無水マレ
 イン酸 5 . 6 g および 2 - (2 ' - メタクリロイルオキシ - 2 ' - プロピル) ノルボルナ
 ン 6 . 4 g を用いた以外は、合成例 10 と同様に、樹脂 20 g を得た。

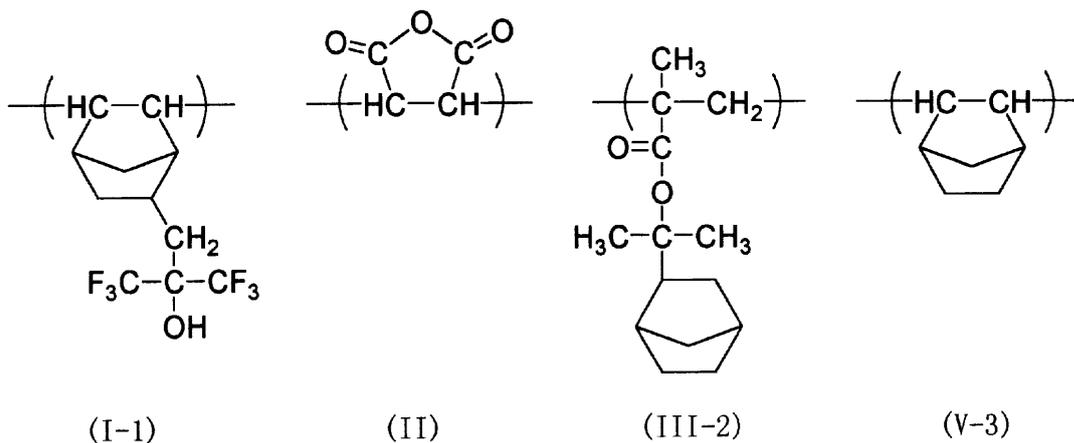
20

この樹脂は、下記式 (23) に示す繰返し単位 (I - 1) と繰返し単位 (II) と繰返し単
 位 (III - 2) と繰返し単位 (V - 3) との共重合モル比が 30 : 10 : 40 : 20、Mw が 6
 , 400 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A - 7) とする。

【0173】

【化51】

(23)



30

【0176】

合成例14

単量体として、8 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - 1 - ヒド
 ロキシエチル) テトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン 12 . 3
 g、ノルボルネン 0 . 6 g、無水マレイン酸 4 . 2 g および 2 - (2 ' - メタクリロイル
 オキシ - 2 ' - プロピル) ノルボルナン 8 g を用いた以外は、合成例 10 と同様に、
 樹脂 22 g を得た。

40

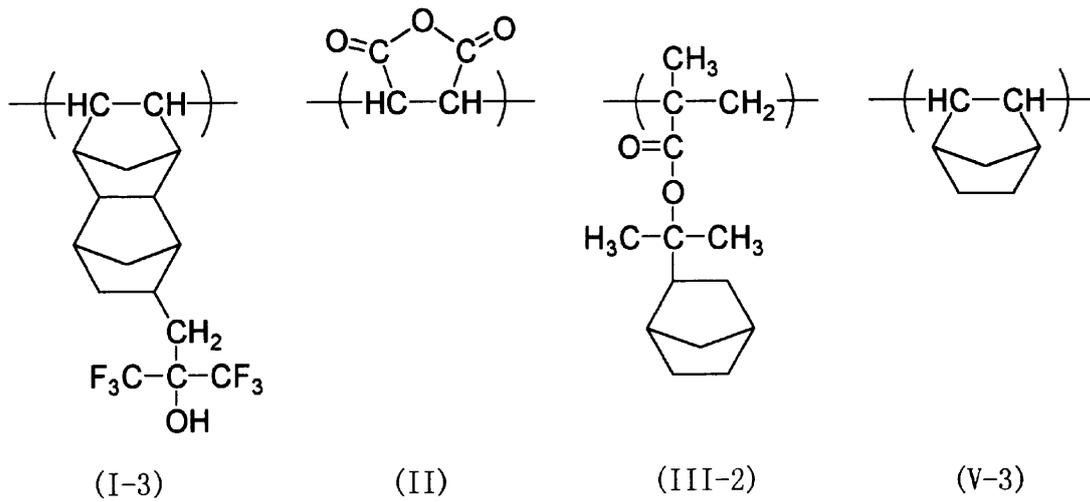
この樹脂は、下記式 (25) に示す繰返し単位 (I - 3) と繰返し単位 (II) と繰返し単
 位 (III - 2) と繰返し単位 (V - 3) との共重合モル比が 30 : 10 : 40 : 20、Mw が
 6 , 500 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A - 9) とする。

【0177】

50

【化53】

(25)



10

【0202】

合成例21

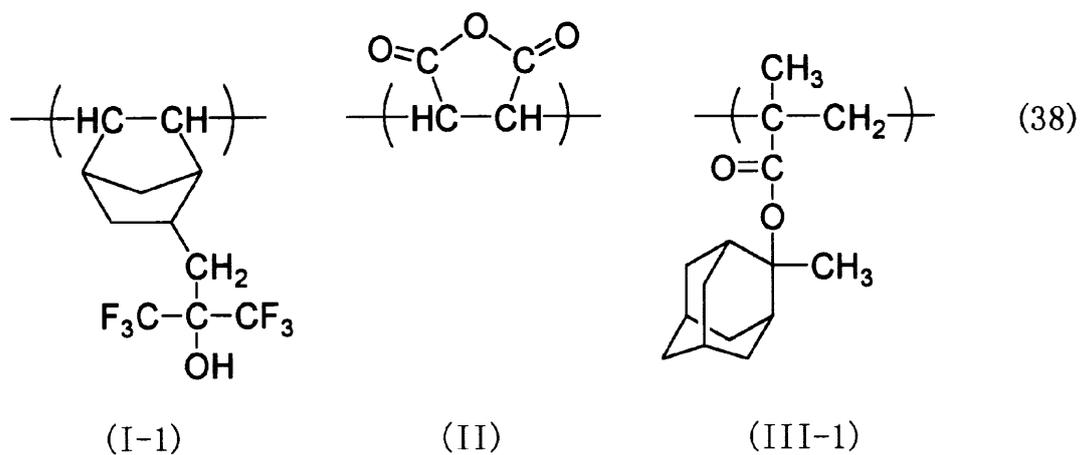
単量体として、5 - [2 , 2 - ビス(トリフルオロメチル) - 2 - ヒドロキシエチル]
 ビシクロ[2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン 7 . 6 7 g、無水マレイン酸 6 . 8 6 g および
 メタクリル酸 2 - (2 - メチル) アダマンチル 1 0 . 4 7 g を用いた以外は、合成例 1 0
 と同様にして、樹脂 1 6 g を得た。

20

この樹脂は、下記式(38)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(II)と繰返し単位(III-1)との共重合モル比が20 : 50 : 30、Mwが5,800の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-22)とする。

【0203】

【化66】



30

40

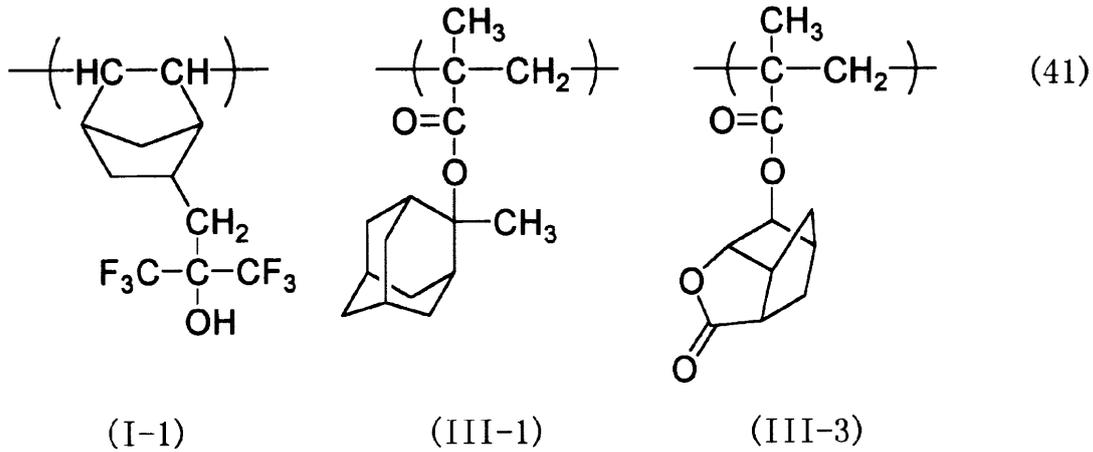
【0204】

合成例22

単量体として、8 - (2 , 2 , 2 - トリフルオロ - 1 - トリフルオロメチル - 1 - ヒドロキシエチル) テトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1^{2,5} . 1^{7,10}] ドデカ - 3 - エン 3 2 . 6 9 g およびメタクリル酸 2 - (2 - メチル) アダマンチル 1 7 . 3 1 g を用いた以外は、合成例 1 0 と同様にして、樹脂 1 8 g を得た。

この樹脂は、下記式(39)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(III-1)との共重合モル比が50 : 50、Mwが5,900の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-23)とする。

50



10

【0211】

【実施例】

実施例 5 ~ 7、9 および 16 ~ 18 並びに比較例 1

表 1 に示す成分からなる各組成物溶液について、各評価を行った。評価結果を表 3 に示す。

表 1 における樹脂 (A-5) ~ (A-7)、(A-9)、(A-22) ~ (A-24) 以外の成分は、下記の通りである。

20

他の樹脂

a-1: メタクリル酸 t-ブチル/メタクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体 (共重合モル比 = 40 / 40 / 20、Mw = 20,000)

酸発生剤 (B)

B-1: トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンサルホネート

B-2: ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンサルホネート

B-3: 1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンサルホネート

B-4: ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート

30

B-5: ノナフルオロ-n-ブタンサルホニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド

B-6: 4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート

【0212】

酸拡散制御剤

C-1: トリ-n-オクチルアミン

C-2: 3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール

C-3: N-t-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン

40

他の添加剤

D-1: デオキシコール酸 t-ブチル

D-2: 1,3-アダマンタンジカルボン酸ジ-t-ブチル

D-3: デオキシコール酸 t-ブトキシカルボニルメチル

溶剤

E-1: 2-ヘプタノン

E-2: シクロヘキサノン

E-3: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0213】

【表 1】

50

表 1

	樹脂 (部)	酸発生剤(B) (部)	酸拡散制御剤 (部)	他の添加剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例 5	A-5 (90)	B-2 (3.0)	C-2 (0.05)	D-3 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例 6	A-6 (90)	B-4 (3.0)	C-3 (0.10)	D-2 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例 7	A-7 (90)	B-4 (3.0) B-5 (2.0)	C-3 (0.10)	D-3 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例 9	A-9 (90)	B-1 (2.0)	C-2 (0.05)	D-2 (10)	E-1 (430) E-2 (100)

10

【 0 2 1 4 】

【 表 2 】

表 1 (つづき)

	樹脂 (部)	酸発生剤(B) (部)	酸拡散制御剤 (部)	他の添加剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例16	A-22 (90)	B-4 (2.5) B-5 (2.5)	C-2 (0.17)	D-2 (10)	E-3 (530)
実施例17	A-23 (90)	B-6 (2.5)	C-3 (0.30)	D-3 (10)	E-3 (530)
実施例18	A-24 (90)	B-3 (3.5)	C-1 (0.15)	D-2 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
比較例 1	a-1 (90)	B-1 (2.0)	C-1 (0.05)	D-1 (10)	E-1 (530)

20

30

【 0 2 1 5 】

【 表 3 】

表 2

	レジスト被膜 の膜厚(μm)	基板	P B		PEB	
			温度($^{\circ}\text{C}$)	時間(秒)	温度($^{\circ}\text{C}$)	時間(秒)
実施例5	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例6	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例7	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例9	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例16	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例17	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例18	0.4	ARC	130	90	140	90
比較例1	0.4	ARC	130	90	140	90

10

【0216】

【表4】

20

表 3

	放射線透過率 (193nm, %)	感 度 (J/m^2)	解像度 (μm)	現像欠陥	パターン 形状
実施例5	68	74	0.15	0	良好
実施例6	73	72	0.15	0	良好
実施例7	70	68	0.15	0	良好
実施例9	70	69	0.15	0	良好
実施例16	72	69	0.15	0	良好
実施例17	67	76	0.15	0	良好
実施例18	68	72	0.15	0	良好
比較例1	62	150	0.18	45	良好

30

【0217】

【発明の効果】

40

本発明の感放射線性樹脂組成物は、化学増幅型レジストとして、放射線に対する透明性が高く、かつ解像度に優れるとともに、感度、パターン形状等にも優れ、しかも微細加工時の現像欠陥が極めて少なく、半導体素子を高い歩留りで製造することができ、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 西村 幸生
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
- (72)発明者 山原 登
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
- (72)発明者 山本 将史
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
- (72)発明者 梶田 徹
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
- (72)発明者 下川 努
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
- (72)発明者 イトウ ヒロシ
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 95120、
ロード 650 サンノゼ、ハリ-

審査官 古妻 泰一

- (56)参考文献 特開2002-055456(JP,A)
特開2002-012623(JP,A)
特開2000-137327(JP,A)
特表2004-500596(JP,A)
特開2001-296662(JP,A)
特表2003-524211(JP,A)
Mark H.somervell et al., Using Alicyclic Pllymers in Top Surface Imaging Systems to Reduce Line Edge Roughness, PROCEEDINGS OF SPIE, 米国, SPIE, 2000年 3月 1日, 3999, 270-282頁
Kyle Patterson, Polymers for 157nm Photoresist Applications: A Progress Report, PROCEEDINGS OF SPIE, 米国, SPIE, 2000年 3月 1日, 3999, 365-374頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/039

H01L 21/027