

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6027934号
(P6027934)

(45) 発行日 平成28年11月16日(2016.11.16)

(24) 登録日 平成28年10月21日(2016.10.21)

(51) Int.Cl.	F I				
G03F 7/004 (2006.01)	G03F	7/004	503A		
G03F 7/32 (2006.01)	G03F	7/32			
G03F 7/038 (2006.01)	G03F	7/038	601		
G03F 7/039 (2006.01)	G03F	7/039	601		
C07C 381/12 (2006.01)	C07C	381/12	CSP		
請求項の数 12 (全 126 頁) 最終頁に続く					

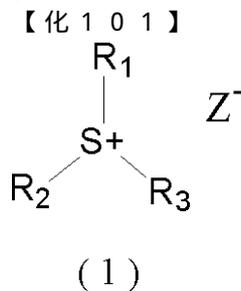
(21) 出願番号	特願2013-75196 (P2013-75196)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成25年3月29日(2013.3.29)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(65) 公開番号	特開2014-199357 (P2014-199357A)	(74) 代理人	100151194 弁理士 尾澤 俊之
(43) 公開日	平成26年10月23日(2014.10.23)	(72) 発明者	横川 夏海 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
審査請求日	平成27年4月27日(2015.4.27)	(72) 発明者	滝沢 裕雄 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
最終頁に続く			

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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される化合物を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。



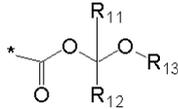
上記一般式中、

R₁ ~ R₃ はそれぞれ独立に炭素数30以下の有機基を表す。R₁ ~ R₃ のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。

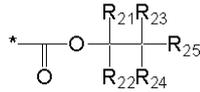
R₁ ~ R₃ のうちの少なくとも1つはそれぞれ下記一般式(I) ~ (IV)で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基を有する。

Z⁻ は、非求核性アニオンを表す。

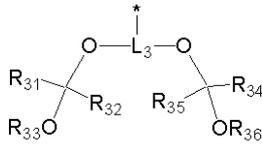
【化102】



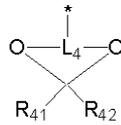
(I)



(II)



(III)



(IV)

10

上記一般式 (I) ~ (IV) 中、

R_{11} は水素原子又はアルキル基を表す。

R_{12} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{13} はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{12} 及び R_{13} は互いに結合して環を形成していてもよい。

$\text{R}_{21} \sim \text{R}_{24}$ は、それぞれ独立にアルキル基を表す。

R_{25} は水素原子又はアルキル基を表す。 $\text{R}_{23} \sim \text{R}_{25}$ のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成しても良い。 R_{21} 及び R_{22} は互いに結合して環を形成することはなく、また、 R_{21} 及び R_{22} のうちの少なくとも1つが $\text{R}_{23} \sim \text{R}_{25}$ のうちの少なくとも一つと結合して環を形成することはない。

20

L_3 は、3価の連結基を表す。

R_{31} 及び R_{34} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R_{32} 及び R_{35} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{33} 及び R_{36} は、それぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{32} 及び R_{33} は、互いに結合して環を形成しても良い。

30

R_{35} 及び R_{36} は、互いに結合して環を形成しても良い。

L_4 は、3価の連結基を表す。

R_{41} 及び R_{42} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

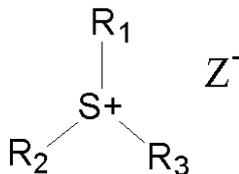
R_{41} 及び R_{42} は、互いに結合して環を形成しても良い。

* は結合手を表す。

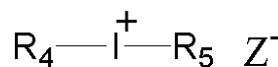
【請求項2】

下記一般式 (1) 又は (2) で表される化合物を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化103】



(1)



(2)

40

上記一般式中、

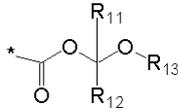
$\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ はそれぞれ独立に炭素数30以下の有機基を表す。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成しててもよい。

50

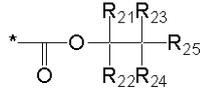
R₁ ~ R₃ のうちの少なくとも1つ、及び、R₄ 及び R₅ のうちの少なくとも1つはそれぞれ下記一般式 (I) ~ (I V) で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基を有する。

Z⁻ は、スルホン酸アニオンを表す。

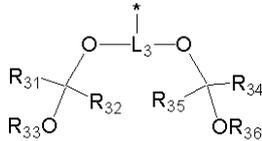
【化 1 0 4】



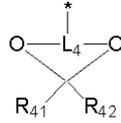
(I)



(II)



(III)



(IV)

10

上記一般式 (I) ~ (I V) 中、

R₁₁ は水素原子又はアルキル基を表す。

R₁₂ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R₁₃ はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R₁₂ 及び R₁₃ は互いに結合して環を形成していてもよい。

R₂₁ ~ R₂₄ は、それぞれ独立にアルキル基を表す。

R₂₅ は水素原子又はアルキル基を表す。R₂₃ ~ R₂₅ のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成しても良い。R₂₁ 及び R₂₂ は互いに結合して環を形成することはなく、また、R₂₁ 及び R₂₂ のうちの少なくとも1つが R₂₃ ~ R₂₅ のうちの少なくとも一つと結合して環を形成することはない。

L₃ は、3 価の連結基を表す。

R₃₁ 及び R₃₄ は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R₃₂ 及び R₃₅ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

20

30

R₃₃ 及び R₃₆ は、それぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R₃₂ 及び R₃₃ は、互いに結合して環を形成しても良い。

R₃₅ 及び R₃₆ は、互いに結合して環を形成しても良い。

L₄ は、3 価の連結基を表す。

R₄₁ 及び R₄₂ は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R₄₁ 及び R₄₂ は、互いに結合して環を形成しても良い。

* は結合手を表す。

【請求項 3】

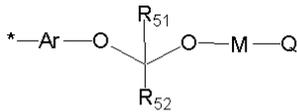
前記一般式 (1) 及び (2) において、Z⁻ がベンゼンスルホン酸アニオンを表す請求項 2 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 4】

更に、前記一般式 (I) ~ (I V) 及び下記一般式 (V) のいずれかで表される基を有する樹脂を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

40

【化 1 0 5】



(V)

上記一般式(V)中、

Arは、2価の芳香環基を表す。

R₅₁及びR₅₂は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、1価の芳香環基、又は、アルキレン基と1価の芳香環基とを組み合わせさせた基を表す。 10

Mは、単結合又は2価の連結基を表す。

Qは、アルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよい1価の芳香環基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基又はアルデヒド基を表す。

Q、M及びR₅₁のうち2つが結合して環を形成してもよい。

*は結合手を表す。

【請求項 5】

前記樹脂が、前記一般式(I)又は(II)で表される基を有する樹脂である請求項4に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。 20

【請求項 6】

X線、電子線又は極紫外線露光用である請求項1~5のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 7】

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

【請求項 8】

請求項7に記載のレジスト膜を露光する工程、及び露光した膜を現像する工程を含むパターン形成方法。

【請求項 9】

前記露光が、電子線又は極紫外線を用いて行われる請求項8に記載のパターン形成方法。 30

【請求項 10】

前記現像が、有機溶剤を含む現像液を用いて行われる請求項8又は9に記載のパターン形成方法。

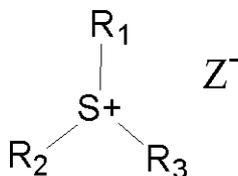
【請求項 11】

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

【請求項 12】

一般式(1)で表される化合物。 40

【化 1 0 6】



(1)

上記一般式中、

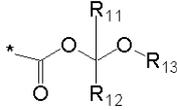
50

$R_1 \sim R_3$ はそれぞれ独立に炭素数 30 以下のアリール基を表す。 $R_1 \sim R_3$ のうちの少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成してもよい。

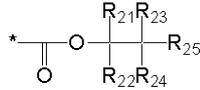
$R_1 \sim R_3$ のうちの少なくとも 1 つはそれぞれ下記一般式 (I) ~ (IV) で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基を有する。

Z^- は、スルホン酸アニオンを表す。

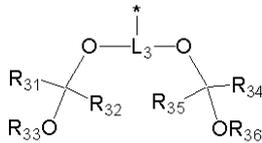
【化 107】



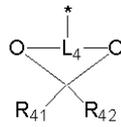
(I)



(II)



(III)



(IV)

10

上記一般式 (I) ~ (IV) 中、

R_{11} は水素原子又はアルキル基を表す。

R_{12} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{13} はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{12} 及び R_{13} は互いに結合して環を形成していてもよい。

$R_{21} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立にアルキル基を表す。

R_{25} は水素原子又はアルキル基を表す。 $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成してもよい。 R_{21} 及び R_{22} は互いに結合して環を形成することはなく、また、 R_{21} 及び R_{22} のうちの少なくとも 1 つが $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも一つと結合して環を形成することはない。

L_3 は、3 価の連結基を表す。

R_{31} 及び R_{34} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R_{32} 及び R_{35} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{33} 及び R_{36} は、それぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{32} 及び R_{33} は、互いに結合して環を形成してもよい。

R_{35} 及び R_{36} は、互いに結合して環を形成してもよい。

L_4 は、3 価の連結基を表す。

R_{41} 及び R_{42} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R_{41} 及び R_{42} は、互いに結合して環を形成してもよい。

* は結合手を表す。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

20

30

40

50

ものである。

【背景技術】

【0002】

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

10

【0003】

上記フォトリソスト組成物には、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」とも言う。）が使用されるが、酸発生剤としては、これまで多種多様なものが提案されており、例えばヨードニウム塩やスルホニウム塩等のオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤等が知られている（特許文献1～3）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平9-15848号公報

【特許文献2】特開2009-19028号公報

【特許文献3】特開2012-027436号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、近年、レジストパターンの細分化がますます進み、高解像性への要望が更に高まるにつれ、種々のリソグラフィ特性の向上が求められている。

特に、微細（例えば、線幅又はスペース幅50nm以下の）パターン形成の領域において、高い解像性及び露光ラチチュード、並びに良好なパターン形状を実現するフォトリソスト組成物については上記特許文献に記載されておらず、フォトリソスト組成物には更なる改良が求められていた。

30

【0006】

本発明の目的は、上記課題に鑑み、微細（例えば、線幅又はスペース幅50nm以下の）パターン形成の領域において、高い解像性及び露光ラチチュード、並びに良好なパターン形状を実現する感活性光線性又は化合物、感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、鋭意検討した結果、特定構造の酸発生剤を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって上記目的が達成されることを見出した。

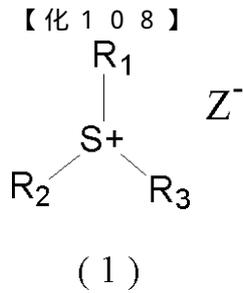
即ち、本発明は以下の通りである。

< 1 >

下記一般式(1)で表される化合物を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物

40

。



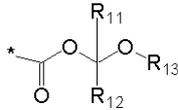
上記一般式中、

$R_1 \sim R_3$ はそれぞれ独立に炭素数30以下の有機基を表す。 $R_1 \sim R_3$ のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。

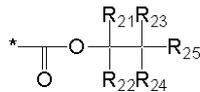
$R_1 \sim R_3$ のうちの少なくとも1つはそれぞれ下記一般式(I)~(IV)で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基を有する。

Z^- は、非求核性アニオンを表す。

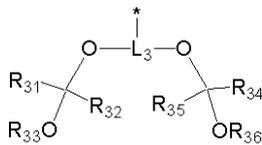
【化109】



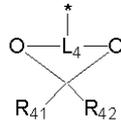
(I)



(II)



(III)



(IV)

上記一般式(I)~(IV)中、

R_{11} は水素原子又はアルキル基を表す。

R_{12} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{13} はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{12} 及び R_{13} は互いに結合して環を形成していてもよい。

$R_{21} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立にアルキル基を表す。

R_{25} は水素原子又はアルキル基を表す。 $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。 R_{21} 及び R_{22} は互いに結合して環を形成することはなく、また、 R_{21} 及び R_{22} のうちの少なくとも1つが $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも一つと結合して環を形成することはない。

L_3 は、3価の連結基を表す。

R_{31} 及び R_{34} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R_{32} 及び R_{35} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{33} 及び R_{36} は、それぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{32} 及び R_{33} は、互いに結合して環を形成してもよい。

R_{35} 及び R_{36} は、互いに結合して環を形成してもよい。

L_4 は、3価の連結基を表す。

R_{41} 及び R_{42} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R_{41} 及び R_{42} は、互いに結合して環を形成してもよい。

* は結合手を表す。

10

20

30

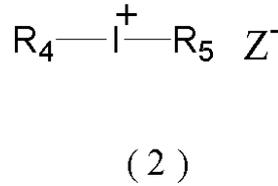
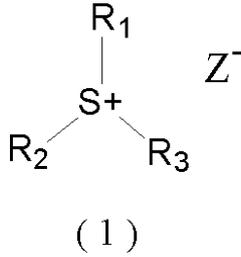
40

50

< 2 >

下記一般式(1)又は(2)で表される化合物を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化110】



10

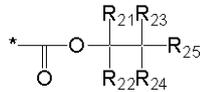
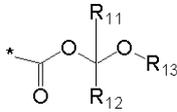
上記一般式中、

$R_1 \sim R_5$ はそれぞれ独立に炭素数30以下の有機基を表す。 $R_1 \sim R_3$ のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。

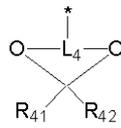
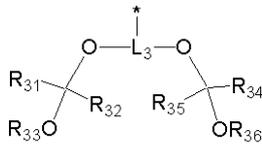
$R_1 \sim R_3$ のうちの少なくとも1つ、及び、 R_4 及び R_5 のうちの少なくとも1つはそれぞれ下記一般式(I)～(IV)で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基を有する。

Z^- は、スルホン酸アニオンを表す。

【化111】



20



30

上記一般式(I)～(IV)中、

R_{11} は水素原子又はアルキル基を表す。

R_{12} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{13} はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{12} 及び R_{13} は互いに結合して環を形成していてもよい。

$R_{21} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立にアルキル基を表す。

R_{25} は水素原子又はアルキル基を表す。 $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。 R_{21} 及び R_{22} は互いに結合して環を形成することはない、また、 R_{21} 及び R_{22} のうちの少なくとも1つが $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも一つと結合して環を形成することはない。

40

L_3 は、3価の連結基を表す。

R_{31} 及び R_{34} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R_{32} 及び R_{35} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{33} 及び R_{36} は、それぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{32} 及び R_{33} は、互いに結合して環を形成してもよい。

R_{35} 及び R_{36} は、互いに結合して環を形成してもよい。

50

L₄ は、3 価の連結基を表す。

R_{4_1} 及び R_{4_2} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R_{4_1} 及び R_{4_2} は、互いに結合して環を形成しても良い。

* は結合手を表す。

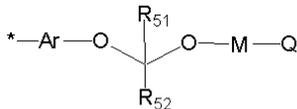
< 3 >

前記一般式 (1) 及び (2) において、Z⁻ がベンゼンスルホン酸アニオンを表す上記 < 2 > に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

< 4 >

更に、前記一般式 (I) ~ (IV) 及び下記一般式 (V) のいずれかで表される基を有する樹脂を含有する上記 < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 1 1 2】



(V)

上記一般式 (V) 中、

Ar は、2 価の芳香環基を表す。

R_{5_1} 及び R_{5_2} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、1 価の芳香環基、又は、アルキレン基と 1 価の芳香環基とを組み合わせた基を表す。

M は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

Q は、アルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよい 1 価の芳香環基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基又はアルデヒド基を表す。

Q、M 及び R_{5_1} のうち 2 つが結合して環を形成してもよい。

* は結合手を表す。

< 5 >

前記樹脂が、前記一般式 (I) 又は (II) で表される基を有する樹脂である上記 < 4 > に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

< 6 >

X 線、電子線又は極紫外線露光用である上記 < 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

< 7 >

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

< 8 >

上記 < 7 > に記載のレジスト膜を露光する工程、及び露光した膜を現像する工程を含むパターン形成方法。

< 9 >

前記露光が、電子線又は極紫外線を用いて行われる上記 < 8 > に記載のパターン形成方法。

< 1 0 >

前記現像が、有機溶剤を含む現像液を用いて行われる上記 < 8 > 又は < 9 > に記載のパターン形成方法。

< 1 1 >

上記 < 8 > ~ < 1 0 > のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

< 1 2 >

10

20

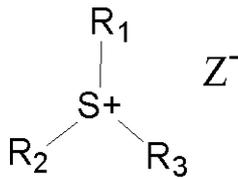
30

40

50

一般式(1)で表される化合物。

【化113】



(1)

10

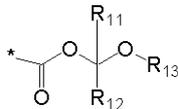
上記一般式中、

$R_1 \sim R_3$ はそれぞれ独立に炭素数30以下のアリール基を表す。 $R_1 \sim R_3$ のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。

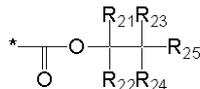
$R_1 \sim R_3$ のうちの少なくとも1つはそれぞれ下記一般式(I)~(IV)で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基を有する。

Z^- は、スルホン酸アニオンを表す。

【化114】

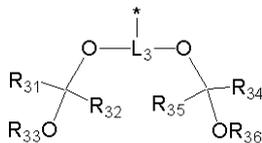


(I)

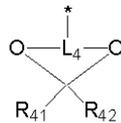


(II)

20



(III)



(IV)

上記一般式(I)~(IV)中、

R_{11} は水素原子又はアルキル基を表す。

R_{12} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{13} はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{12} 及び R_{13} は互いに結合して環を形成していてもよい。

$R_{21} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立にアルキル基を表す。

R_{25} は水素原子又はアルキル基を表す。 $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成しても良い。 R_{21} 及び R_{22} は互いに結合して環を形成することはなく、また、 R_{21} 及び R_{22} のうちの少なくとも1つが $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも一つと結合して環を形成することはない。

L_3 は、3価の連結基を表す。

R_{31} 及び R_{34} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R_{32} 及び R_{35} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{33} 及び R_{36} は、それぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{32} 及び R_{33} は、互いに結合して環を形成しても良い。

R_{35} 及び R_{36} は、互いに結合して環を形成しても良い。

L_4 は、3価の連結基を表す。

R_{41} 及び R_{42} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R_{41} 及び R_{42} は、互いに結合して環を形成しても良い。

30

40

50

* は結合手を表す。

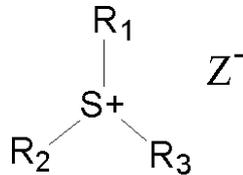
本発明は上記 < 1 > ~ < 12 > の構成を有するものであるが、以下その他についても参考のため記載した。

【 0 0 0 8 】

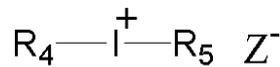
[1]

下記一般式 (1) 又は (2) で表される化合物を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 1 1 5 】



(1)



(2)

10

上記一般式中、

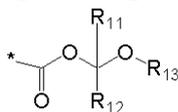
$R_1 \sim R_5$ はそれぞれ独立に炭素数 30 以下の有機基を表す。 $R_1 \sim R_3$ のうちの少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成してもよい。

$R_1 \sim R_3$ のうちの少なくとも 1 つ、及び、 R_4 及び R_5 のうちの少なくとも 1 つはそれぞれ下記一般式 (I) ~ (IV) で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基を有する。

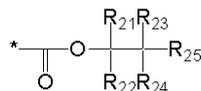
20

Z^- は、非求核性アニオンを表す。

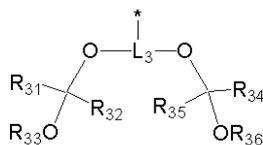
【化 1 1 6 】



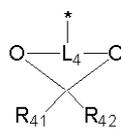
(I)



(II)



(III)



(IV)

30

上記一般式 (I) ~ (IV) 中、

R_{11} は水素原子又はアルキル基を表す。

R_{12} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{13} はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

40

R_{12} 及び R_{13} は互いに結合して環を形成していてもよい。

$R_{21} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立にアルキル基を表す。

R_{25} は水素原子又はアルキル基を表す。 $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成してもよい。 R_{21} 及び R_{22} は互いに結合して環を形成することはなく、また、 R_{21} 及び R_{22} のうちの少なくとも 1 つが $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも一つと結合して環を形成することはない。

L_3 は、3 価の連結基を表す。

R_{31} 及び R_{34} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R_{32} 及び R_{35} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

50

R_{33} 及び R_{36} は、それぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{32} 及び R_{33} は、互いに結合して環を形成しても良い。

R_{35} 及び R_{36} は、互いに結合して環を形成しても良い。

L_4 は、3 価の連結基を表す。

R_{41} 及び R_{42} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R_{41} 及び R_{42} は、互いに結合して環を形成しても良い。

* は結合手を表す。

[2]

前記一般式 (1) 及び (2) において、 Z^- がスルホン酸アニオンを表す [1] に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

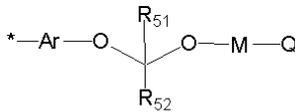
[3]

前記一般式 (1) 及び (2) において、 Z^- がベンゼンスルホン酸アニオンを表す [2] に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[4]

更に、前記一般式 (I) ~ (IV) 及び下記一般式 (V) のいずれかで表される基を有する樹脂を含有する [1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 1 1 7】



(V)

上記一般式 (V) 中、

Ar は、2 価の芳香環基を表す。

R_{51} 及び R_{52} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、1 価の芳香環基、又は、アルキレン基と 1 価の芳香環基とを組み合わせさせた基を表す。

M は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

Q は、アルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよい 1 価の芳香環基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基又はアルデヒド基を表す。

Q 、 M 及び R_{51} のうち 2 つが結合して環を形成してもよい。

* は結合手を表す。

[5]

前記樹脂が、前記一般式 (I) 又は (II) で表される基を有する樹脂である [4] に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[6]

前記一般式 (1) で表される化合物を含有する [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[7]

X 線、電子線又は極紫外線露光用である [1] ~ [6] のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[8]

[1] ~ [7] のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物からなるレジスト膜。

[9]

[8] に記載のレジスト膜を露光する工程、及び露光した膜を現像する工程を含むパターン形成方法。

10

20

30

40

50

〔 1 0 〕

前記露光が、電子線又は極紫外線を用いて行われる〔 9 〕に記載のパターン形成方法。

〔 1 1 〕

前記現像が、有機溶剤を含む現像液を用いて行われる〔 9 〕又は〔 1 0 〕に記載のパターン形成方法。

〔 1 2 〕

〔 9 〕～〔 1 1 〕のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

〔 1 3 〕

〔 1 2 〕に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

10

【発明の効果】

【 0 0 0 9 〕

本発明によれば、微細（例えば、線幅又はスペース幅 5 0 n m 以下の）パターン形成の領域において、高い解像性及び露光ラチチュード、並びに良好なパターン形状を実現する化合物、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 0 〕

【図 1】化合物（b - 4 7）の ^1H NMR チャートを示す図である。

20

【図 2】化合物（b - 4 7）の ^{19}F NMR チャートを示す図である。

【図 3】化合物（b - 6 6）の ^1H NMR チャートを示す図である。

【図 4】化合物（b - 6 6）の ^{19}F NMR チャートを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 〕

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

なお、本明細書に於ける基（原子団）の表記において、置換又は無置換を明示していない表記は、置換基を有していないものと置換基を有しているものとの双方が含まれることとする。例えば、置換又は無置換を明示していない「アルキル基」は、置換基を有していないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有しているアルキル基（置換アルキル基）をも包含することとする。

30

本明細書における「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外（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。

【 0 0 1 2 〕

また、本発明における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線及びEUV光等による露光のみならず、電子線及びイオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

【 0 0 1 3 〕

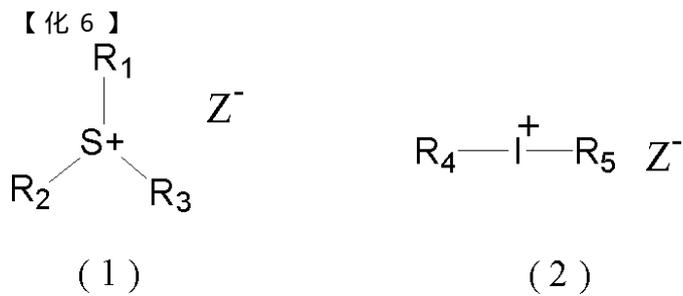
40

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、X線、電子線、極紫外線又はArF露光用であることが好ましく、X線、電子線又は極紫外線露光用であることがより好ましい。

【 0 0 1 4 〕

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、下記一般式（1）又は（2）で表される化合物を含有する。

【 0 0 1 5 〕



【0016】

上記一般式中、

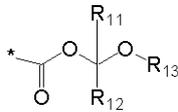
$R_1 \sim R_5$ はそれぞれ独立に炭素数30以下の有機基を表す。 $R_1 \sim R_3$ のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。

$R_1 \sim R_3$ のうちの少なくとも1つ、並びに、 R_4 及び R_5 のうちの少なくとも1つはそれぞれ下記一般式(I)～(IV)で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基を有する。

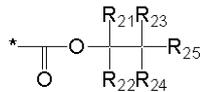
Z^- は、非求核性アニオンを表す。

【0017】

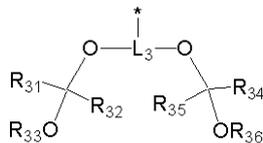
【化7】



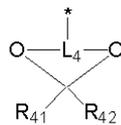
(I)



(II)



(III)



(IV)

【0018】

上記一般式(I)～(IV)中、

R_{11} は水素原子又はアルキル基を表す。

R_{12} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{13} はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{12} 及び R_{13} は互いに結合して環を形成していてもよい。

$R_{21} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立にアルキル基を表す。

R_{25} は水素原子又はアルキル基を表す。 $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。

R_{21} 及び R_{22} は互いに結合して環を形成することはない、また、 R_{21} 及び R_{22} のうちの少なくとも1つが $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも一つと結合して環を形成することはない。

L_3 は、3価の連結基を表す。

R_{31} 及び R_{34} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R_{32} 及び R_{35} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{33} 及び R_{36} は、それぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{32} 及び R_{33} は、互いに結合して環を形成してもよい。

R_{35} 及び R_{36} は、互いに結合して環を形成してもよい。

L_4 は、3価の連結基を表す。

10

20

30

40

50

R_{41} 及び R_{42} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R_{41} 及び R_{42} は、互いに結合して環を形成しても良い。

* は結合手を表す。

【0019】

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、ネガ型の現像（露光部がパターンとして残り、未露光部が除去される現像）に用いてもよく、ポジ型の現像（露光部が除去され、未露光部がパターンとして残る現像）に用いてもよい。即ち、本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、有機溶剤を含む現像液を用いた現像に用いられる有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であってもよく、アルカリ現像液を用いた現像に用いられるアルカリ現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物

10

であってもよい。ここで、有機溶剤現像用とは、少なくとも、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程に供される用途を意味し、アルカリ現像用とは、少なくとも、アルカリ現像液を用いて現像する工程に供される用途を意味する。

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

【0020】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により、微細（例えば、線幅又はスペース幅 50 nm 以下の）パターン形成の領域において、高い解像性及び露光ラチチュード、並びに良好なパターン形状を実現することができる。この理由は定かではないが、例えば、以下のように推定される。

20

【0021】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記一般式（1）又は（2）で表される化合物を含有する。

ここで、上記一般式（1）又は（2）で表される化合物は、酸の作用により分解し、酸基を発生する一般式（I）～（IV）で表される基を有しているため、酸の作用により分解し、現像液に対する溶解性が変化する化合物となっている。

ここで、上記一般式（I）～（IV）で表される基は、活性化エネルギーが低く、露光時に発生する酸に対する反応性が高いため、上記一般式（1）又は（2）で表される化合物の酸に対する反応性も高いものとなる。

30

従って、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を使用してレジスト膜を形成し、パターン形成を行った場合、レジスト膜の露光部と未露光部における溶解速度の差が大きくなり、結果として解像性及び得られたパターンの形状が良化するものと考えられる。

また、上記一般式（1）又は（2）で表される化合物は、上述の通り酸に対する反応性が高いため、所望形状のパターンを形成する際に、反応量の露光量に対する依存性を弱めることが可能となり、結果として露光ラチチュードが向上するものと考えられる。

【0022】

以下、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の成分について詳細に説明する。

40

【0023】

〔1〕一般式（1）又は（2）で表される化合物

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記一般式（1）又は（2）で表される化合物（以下、「酸発生剤」とも言う。）を含有する。好ましくは、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記一般式（1）で表される化合物を含有する。

上記一般式（1）及び（2）について、以下詳細に説明する。

【0024】

一般式（1）又は（2）中、 $R_1 \sim R_3$ のうちの少なくとも1つ、並びに、 R_4 及び R_5 のうちの少なくとも1つはそれぞれ上記一般式（I）～（IV）で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基（以下、「置換基（P）」とも言う。）を有する。

50

【0025】

以下、一般式(I)について詳細に説明する。

【0026】

R_{11} のアルキル基は、炭素数1~5のものが好ましく、メチル基である事が好ましい。

R_{11} は、水素原子であることが好ましい。

【0027】

R_{12} のアルキル基は、炭素数1~20のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル、ヘキシル基及びオクチル基が挙げられる。 R_{12} のアルキル基は、-O-、-CO-を含んでもよい。

10

【0028】

R_{12} のシクロアルキル基は、炭素数3~20のものが好ましく、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等を好ましい例として挙げる事ができる。 R_{12} のシクロアルキル基は、-O-、-CO-を含んでもよい。

【0029】

R_{12} のアリール基は、炭素数6~15のものが好ましく、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げる事ができる。

【0030】

R_{12} は、水素原子、炭素数1~15のアルキル基又は炭素数3~20のシクロアルキル基であることが好ましく、水素原子、炭素数1~11のアルキル基又は炭素数3~20のシクロアルキル基であることがより好ましく、熱安定性の観点から、水素原子、炭素数1~11の3級アルキル基、又は炭素数3~20の3級シクロアルキル基であることが更に好ましい。

20

【0031】

R_{13} のアルキル基としては酸素原子を含んでもよく、フッ素原子により置換されていてもよい。 R_{13} のアルキル基としては炭素数1~15のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル、ヘキシル基及びオクチル基等が挙げられる。

【0032】

R_{13} のシクロアルキル基としては酸素原子又はフッ素原子を含んでいてもよく、炭素数3~15のものが好ましい。 R_{13} のシクロアルキル基は、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

30

【0033】

R_{13} のアリール基の具体例及び好ましい範囲は、前述の R_{12} のアリール基におけるものと同様である。

【0034】

R_{13} は、炭素数1~15のアルキル基又は炭素数3~15のシクロアルキル基であることが好ましい。

【0035】

R_{12} 及び R_{13} が互いに結合して形成してもよい環は、例えば、プロピレン基、ブチレン基を形成して、酸素原子を含有する5員又は6員環(好ましくは6員環)を形成する場合は挙げられる。

40

【0036】

一般式(I)における R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は、置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げる事ができ、置換基の炭素数は10以下が好ましい。上記置換基としては、シクロヘキシル基又はアダマンチル基が好ましい。

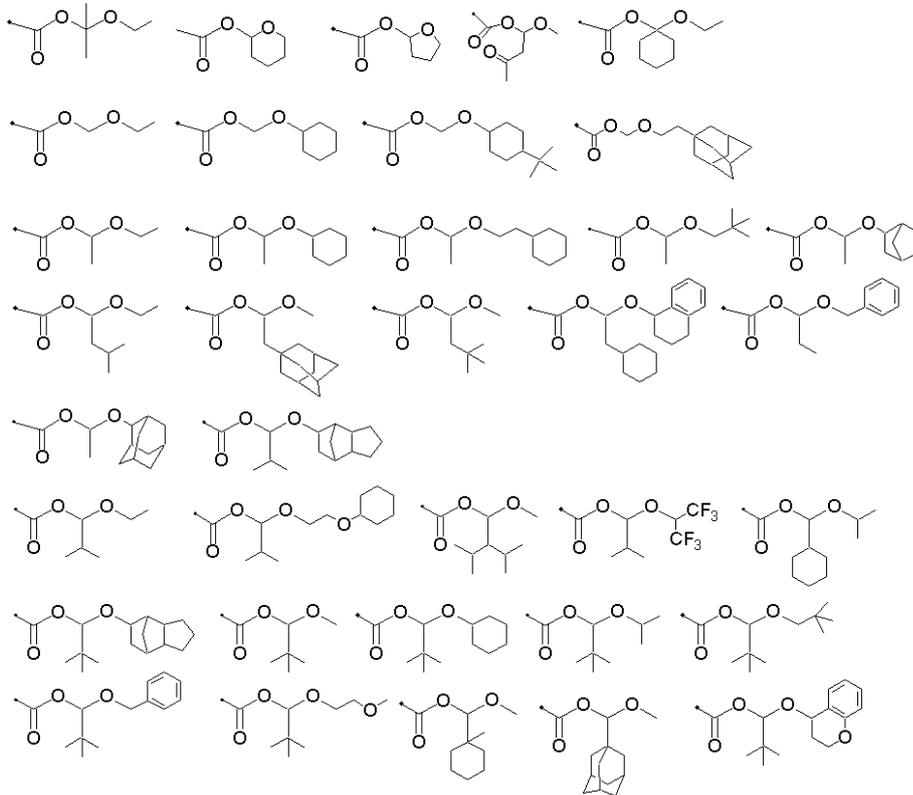
【0037】

50

以下に、一般式 (I) で表される基の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 0 3 8 】

【 化 8 】



10

20

【 0 0 3 9 】

以下、一般式 (I I) について詳細に説明する。

【 0 0 4 0 】

$R_{21} \sim R_{25}$ のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基及びドデシル基等が挙げられる。

30

【 0 0 4 1 】

R_{21} 及び R_{22} は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であることがより好ましく、メチル基又はエチル基であることが特に好ましく、エチル基であることが特に好ましい。

【 0 0 4 2 】

酸発生剤の反応性の観点から、 R_{21} 及び R_{22} は互いに結合して環を形成することはなく、また、 R_{21} 及び R_{22} のうちの少なくとも1つが $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも一つと結合して環を形成することはない。

R_{21} 及び R_{22} が環を形成する場合、 R_{21} 及び R_{22} が形成しない場合にくらべて、酸の配位により発生するオキソニウムイオンの嵩が小さくなり、より脱離反応が進行しにくくなるため、酸分解反応性が低下し、本発明の効果を得ることができないものと考えられる。

40

【 0 0 4 3 】

R_{23} 及び R_{24} は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であることがより好ましく、メチル基又はエチル基であることが特に好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

【 0 0 4 4 】

R_{25} は、水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であることがより好ましく、水素原子又はメチル基であることが特に好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

【 0 0 4 5 】

50

$R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成しない場合には、 R_{23} 及び R_{24} がメチル基を表し、 R_{25} が水素原子を表すことが特に好ましい。

$R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成する場合、形成してもよい環としては、炭素数3～12のものが好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環性のものであってもよいし、ノルボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基等の多環性のものであってもよい。 $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも2つが結合して形成する環としては、炭素数6～12のものがより好ましく、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、ノルボルナン環又はアダマンタン環が好ましく、シクロヘキサン環又はアダマンタン環がより好ましい。

10

【0046】

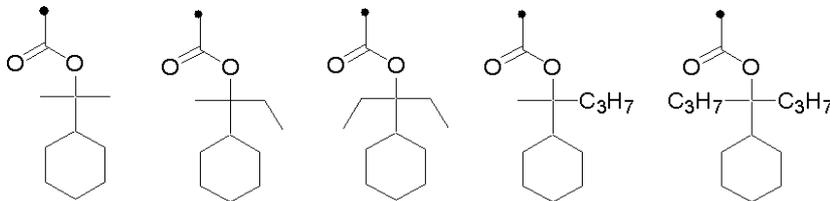
上記 $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも2つが結合して形成してもよい環は置換基を更に有していてもよく、上記置換基の具体例及び好ましい範囲は、上述の一般式(I)における R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} が有してもよい置換基のものと同様である。

【0047】

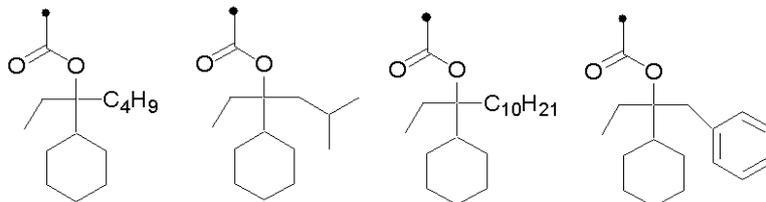
以下に、一般式(II)で表される基の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0048】

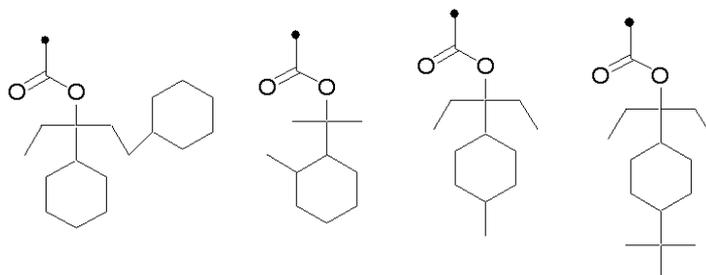
【化9】



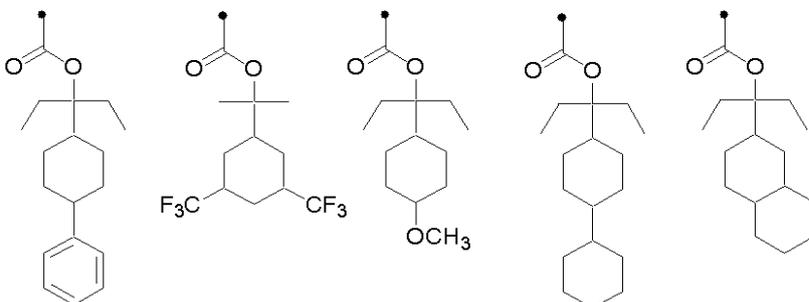
20



30

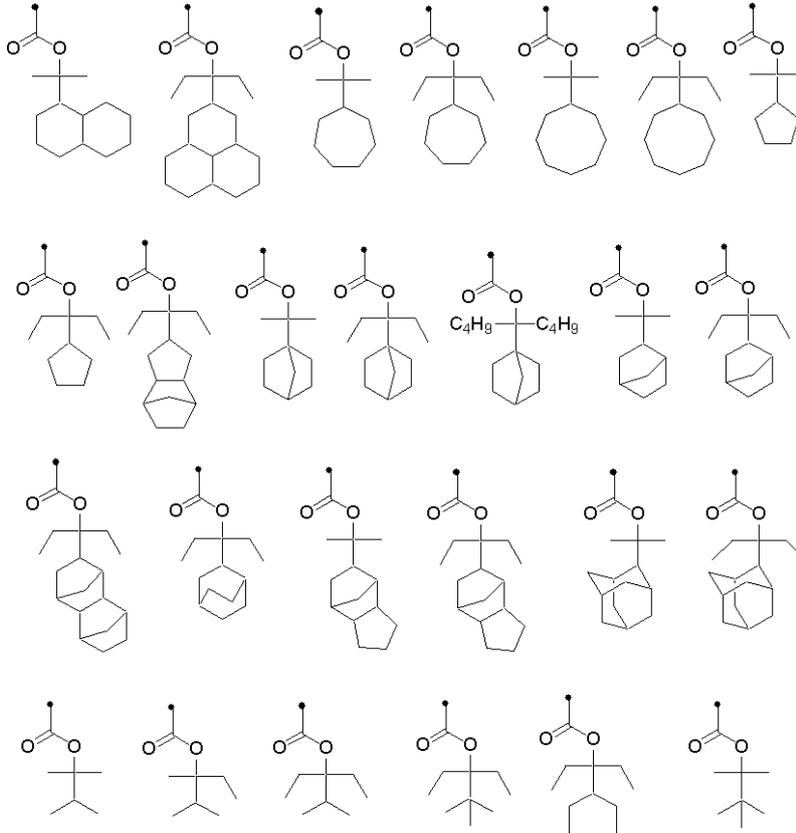


40



【0049】

【化10】



10

20

【0050】

以下、一般式 (I I I) について詳細に説明する。

R_{31} 及び R_{33} の具体例及び好ましい範囲は、前述の一般式 (I) における R_{11} におけるものと同様である。

R_{32} 及び R_{34} の具体例及び好ましい範囲は、前述の一般式 (I) における R_{12} におけるものと同様である。

R_{33} 及び R_{36} の具体例及び好ましい範囲は、前述の一般式 (I) における R_{13} におけるものと同様である。

30

【0051】

R_{32} 及び R_{33} が互いに結合して形成しても良い環としては、前述の R_{12} 及び R_{13} が互いに結合して形成してもよい環におけるものと同様である。

R_{35} 及び R_{36} が互いに結合して形成しても良い環としては、前述の R_{12} 及び R_{13} が互いに結合して形成してもよい環におけるものと同様である。

【0052】

L_3 の3個の連結基としては、アリール基、アルキル基及びシクロアルキル基から、任意の2個の水素原子を除いたものが挙げられる。

【0053】

上記アルキル基としては、炭素数1~15のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル、ヘキシル基及びオクチル基が挙げられる。

40

【0054】

上記シクロアルキル基としては、炭素数3~15のものが好ましく、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基及びジアダマンチル等を好ましい例として挙げることができる。

【0055】

上記アリール基としては、炭素数6~15のものが好ましく、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げることができる。

50

【0056】

L₃としては、炭素数1～15のアルキル基から任意の2個の水素原子を除いたもの、又は、炭素数3～15のシクロアルキル基から任意の2個の水素原子を除いたものが好ましく、炭素数1～10のアルキル基から任意の2個の水素原子を除いたもの、又は炭素数3～10のシクロアルキル基から任意の2個の水素原子を除いたものがより好ましい。

【0057】

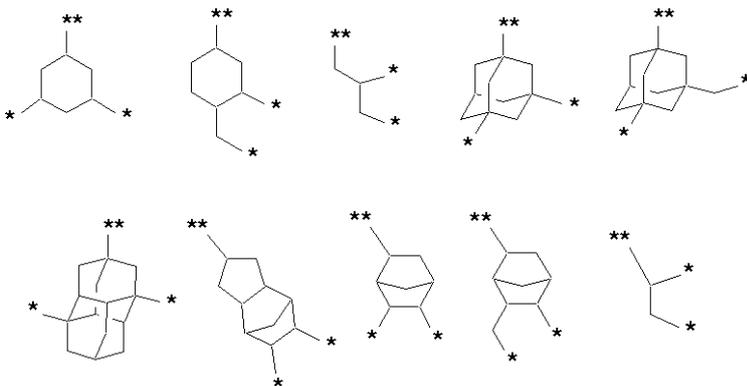
上述のR₃₁～R₃₆及びL₃は置換基を更に有していてもよく、上記置換基の具体例及び好ましい範囲は、上述の一般式(I)におけるR₁₁、R₁₂及びR₁₃が有してもよい置換基のものと同様である。

【0058】

L₃が表す3個の連結基の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されない。*は一般式(III)で表される基における酸素原子に連結する結合手を表す。**は一般式(III)における結合手*と同様の結合手を表す。

【0059】

【化11】



10

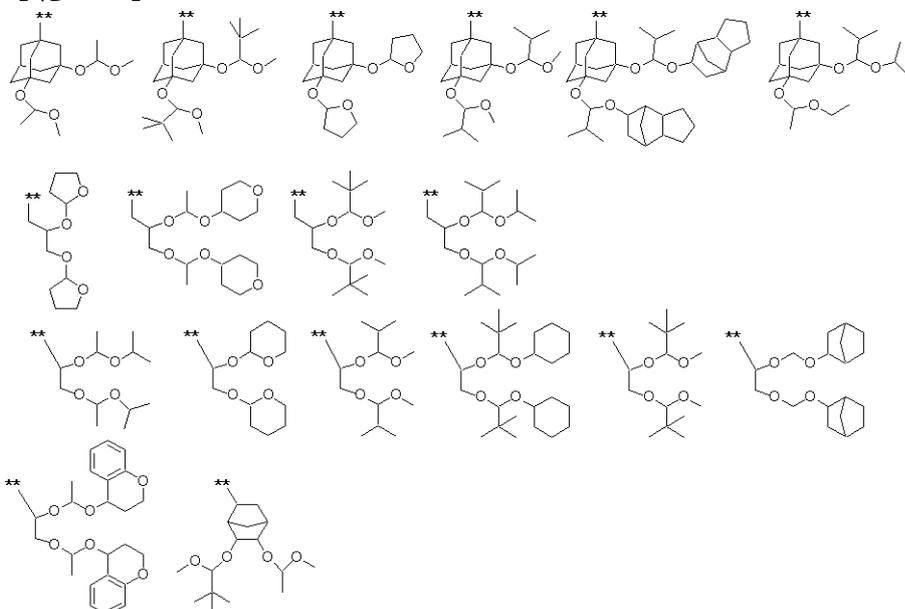
20

【0060】

以下に、一般式(III)で表される基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。

【0061】

【化12】



30

40

【0062】

以下、一般式(IV)について詳細に説明する。

【0063】

R₄₁及びR₄₂のアルキル基としては、炭素数1～20のものが好ましく、具体的に

50

は、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、ヘキシル基及びオクチル基が挙げられる。

【0064】

R_{41} 及び R_{42} は互いに結合して環を形成してもよく、形成される環としては脂環基又は複素環基が挙げられる。

【0065】

脂環基としては単環でも多環でもよく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。中でもシクロペンチル基又はシクロヘキシル基が好ましい。

10

【0066】

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

【0067】

R_{41} 及び R_{42} は、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。

【0068】

L_4 が表す3価の連結基の具体例及び好ましい範囲は、前述した一般式(III)中の L_3 におけるものと同様である。

【0069】

上述の R_{41} 、 R_{42} 及び L_4 は置換基を更に有していてもよく、上記置換基の具体例及び好ましい範囲は、上述の一般式(I)における R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} が有してもよい置換基のものと同様である。

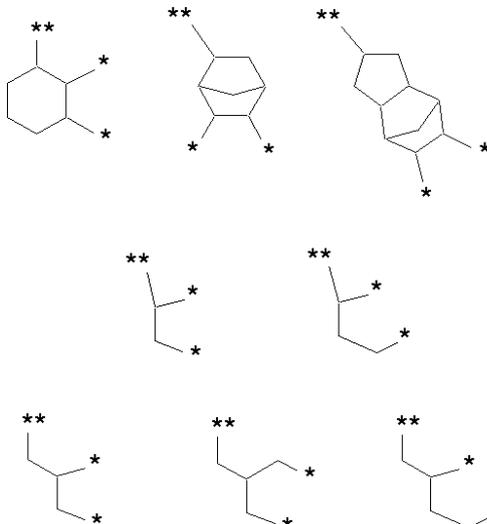
20

【0070】

L_4 が表す3価の連結基の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されない。*は一般式(IV)で表される基における酸素原子に連結する結合手を表す。**は一般式(IV)で表される基における結合手*と同様の結合手を表す。

【0071】

【化13】



30

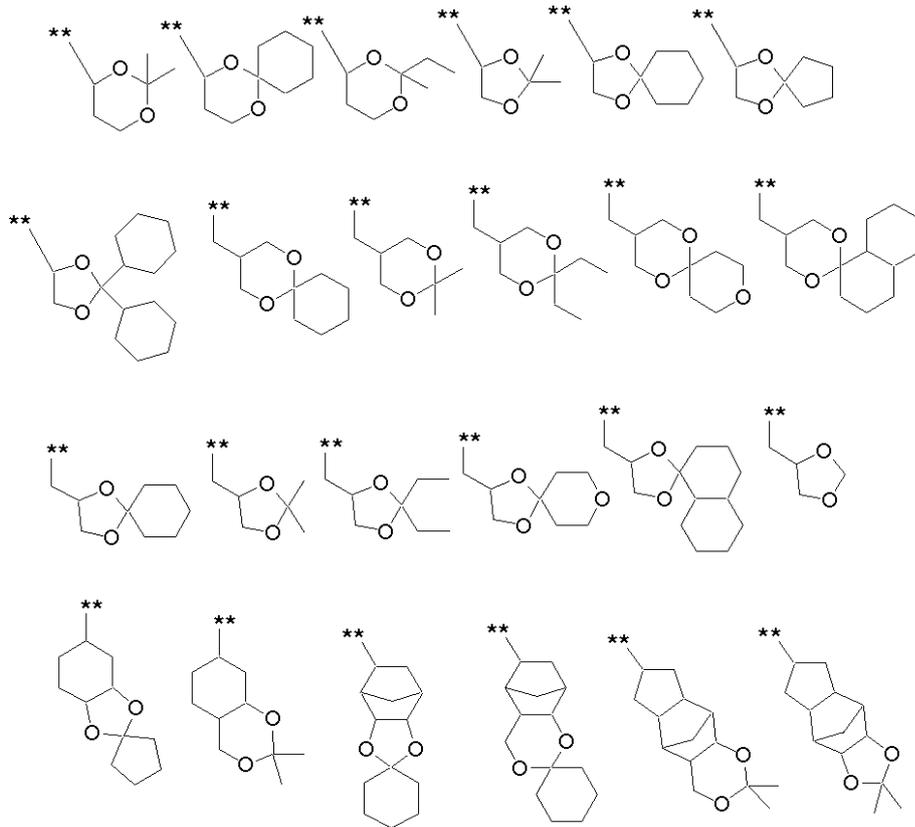
【0072】

以下に、一般式(IV)で表される基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。

【0073】

40

【化14】



10

20

【0074】

一般式(1)及び(2)中、 $R_1 \sim R_3$ のうち少なくとも1つ、並びに、 R_4 及び R_5 のうち少なくとも1つは、それぞれ置換基(P)を有する限り特に限定されないが、好ましくは、下記一般式(P)で表される基を有することが好ましい。

【0075】

【化15】



30

(P)

【0076】

上記一般式(P)中、

Lは単結合2価の連結基を表す。

Pは、上記置換基(P)を表す。

*は、上述の一般式(1)又は(2)で表される化合物中の $R_1 \sim R_3$ のうち少なくとも1つ、又は、 R_4 及び R_5 のうち少なくとも1つに連結する結合手である。

40

【0077】

Lの2価の連結基は、好ましくは、 $-O-$ 、炭素数1~8の2価の有機基、又は、これらの複数を組み合わせた2価の連結基であり、例えば、 $-O-$ 、アルキレン基(例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基)、アリーレン基(フェニレン基)、及び、これらの複数を組み合わせた2価の連結基等が挙げられる。

【0078】

Lは、 $-O-$ 、又は、 $-O-$ 及びアルキレン基(好ましくはメチル基)を組み合わせた2価の連結基であることが好ましい。

【0079】

パターン形成において、露光部と未露光部の溶解速度の差をより大きくする観点から、

50

本発明の置換基 (P) は、上述の一般式 (I) 又は (I I) で表される基であることが好ましく、一般式 (I) で表される基であることがより好ましい。

【 0 0 8 0 】

R₁ ~ R₅ の炭素数 3 0 以下の有機基としては、アリール基、アルキル基、シクロアルキル基などが挙げられる。

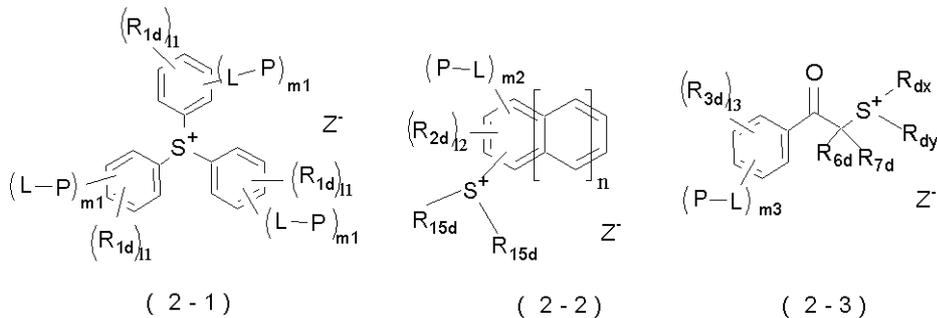
R₁ ~ R₅ のうち、少なくとも 1 つがアリール基であることが好ましく、三つ全てがアリール基であることがより好ましい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの他に、インドール残基、ピロール残基などのヘテロアリール基も可能である。R₁ ~ R₅ のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数 1 ~ 1 0 の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数 3 ~ 1 0 のシクロアルキル基を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくはメチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - ブチル基等を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等を挙げることができる。これらの基は更に置換基を有していてもよい。その置換基としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシ基、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 ~ 1 5)、シクロアルキル基 (好ましくは炭素数 3 ~ 1 5)、アリール基 (好ましくは炭素数 6 ~ 1 4)、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 ~ 1 2)、アルコキシカルボニルオキシ基 (好ましくは炭素数 2 ~ 7) 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 8 1 】

置換基 (P) が上記一般式 (1) における R₁、R₂ 若しくは R₃ に含まれる場合、化合物 (B) は下記一般式 (2 - 1) ~ (2 - 3) のいずれかにより表される化合物であることが好ましい。

【 0 0 8 2 】

【 化 1 6 】



【 0 0 8 3 】

一般式 (2 - 1) 中、

R_{1d} は、各々独立に、水素原子又は 1 価の有機基を表す。2 つの R_{1d} は、互いに結合して、環を形成していてもよい。換言すれば、2 つの R_{1d} が互いに結合して単結合又は 2 価の連結基を形成していてもよい。2 価の連結基としては炭素数 4 以下の連結基であることが好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、エーテル結合、カルボニル基、エステル基等が挙げられる。

L は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

P は上記一般式 (I) ~ (I V) で表される基を表す。

Z⁻ は非求核性の対アニオンを表す。

l₁ は、各々独立に、0 ~ 5 の整数を表す。

m₁ は、各々独立に、0 ~ 5 の整数を表す。

ただし、複数の m₁ は 1 以上の整数を表す。複数の m₁ のいずれかは 1 以上の整数であることが好ましい。

一般式 (2 - 2) 中、

R_{2d} は、各々独立に、水素原子又は 1 価の有機基を表す。2 つの R_{2d} は、互いに結

10

20

30

40

50

合して、環を形成していてもよい。

R_{15d} は、各々独立に、置換基を有していても良いアルキル基を表す。2つの R_{15d} は、互いに結合して、環を形成していてもよい。2つの R_{15d} は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

- $S^+(R_{15d})(R_{15d})$ で表される基、 m 個の $(P-L)$ 及び1個の R_4 は、それぞれ、一般式(2-2)中の、いずれの芳香環の任意の位置で置換していてもよい。

L は、単結合又は2価の連結基を表す。

P は上記一般式(I)~(IV)で表される基を表す。

Z^- は非求核性の対アニオンを表す。

n は0又は1を表す。

l_2 は、各々独立に、0~5の整数を表す。

m_2 は、各々独立に、0~5の整数を表す。

ただし、 m_2 は1以上の整数を表す。 m_2 は1~5の整数であることが好ましい。

一般式(2-3)中、

R_{3d} は、各々独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。2つの R_{3d} は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

R_{6d} 、 R_{7d} は、各々独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。 R_{6d} 、 R_{7d} は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

R_{dx} 、 R_{dy} は、各々独立に、置換基を有していても良いアルキル基を表す。 R_{dx} 、 R_{dy} は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

L は、単結合又は2価の連結基を表す。

P は上記一般式(I)~(IV)で表される基を表す。

Z^- は非求核性の対アニオンを表す。

l_3 は、各々独立に、0~5の整数を表す。

m_3 は、各々独立に、0~5の整数を表す。

ただし、 m_3 は1以上の整数を表す。 m_3 は1~5の整数であることが好ましい。

【0084】

R_{1d} 、 R_{2d} 、 R_{3d} としての有機基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子が好ましい。2つ以上の R_4 が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。2つ以上の R_4 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事ができる。

R_{1d} 、 R_{2d} 、 R_{3d} としてのアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基としては、一般式(1-3)に於ける R_{1c} ~ R_{5c} と同様のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基を挙げる事ができる。

【0085】

R_{15d} 、 R_{dx} 、 R_{dy} について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事ができる。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。更に好ましくは、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、2個の R_{15d} が互いに結合して(又は R_{dx} 、 R_{dy} 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。

【0086】

R_{6d} 、 R_{7d} についての有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基が好ましい。 R_{6d} 、 R_{7d} が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_{6d} 、 R_{7d} 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事ができる。

10

20

30

40

50

R_{6d} 、 R_{7d} におけるアルキル基、シクロアルキル基としては、一般式(1-3)に於ける $R_{6c} \sim R_{7c}$ と同様のアルキル基、シクロアルキル基を挙げることができ、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がより好ましい。

【0087】

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。

【0088】

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ おけると同様のアルコキシ基を挙げることができる。

10

【0089】

R_{6d} 、 R_{7d} は好ましくは水素原子、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。

【0090】

Lについての2価の連結基としては、上述の一般式(P)におけるものと同義であり、また具体例及び好ましい範囲も同様である。

Z⁻の具体例及び好ましい範囲は、前述の一般式(1)及び(2)中のZ⁻におけるものと同様である。

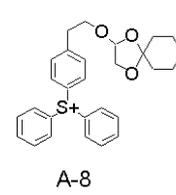
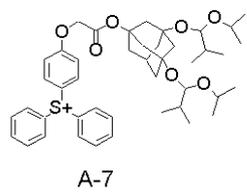
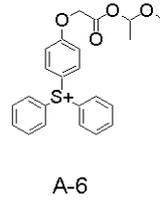
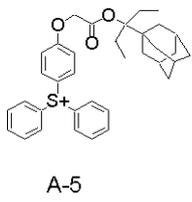
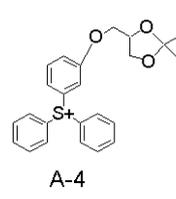
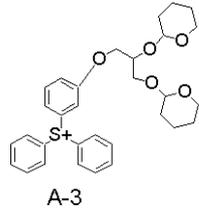
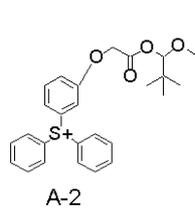
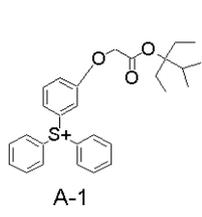
【0091】

20

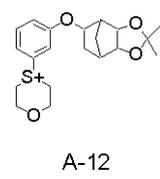
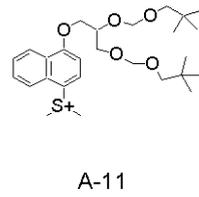
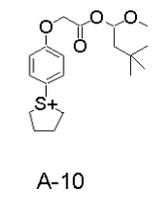
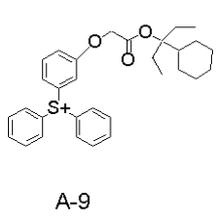
以下、酸発生剤におけるカチオンの具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0092】

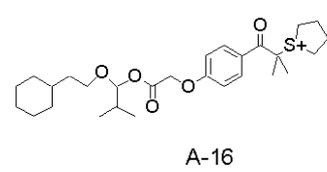
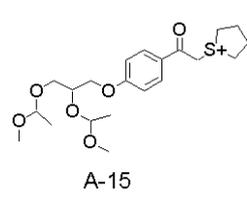
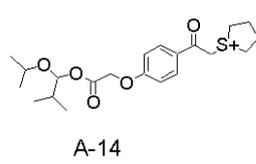
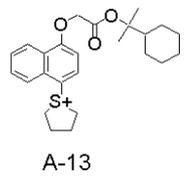
【化 1 7】



10



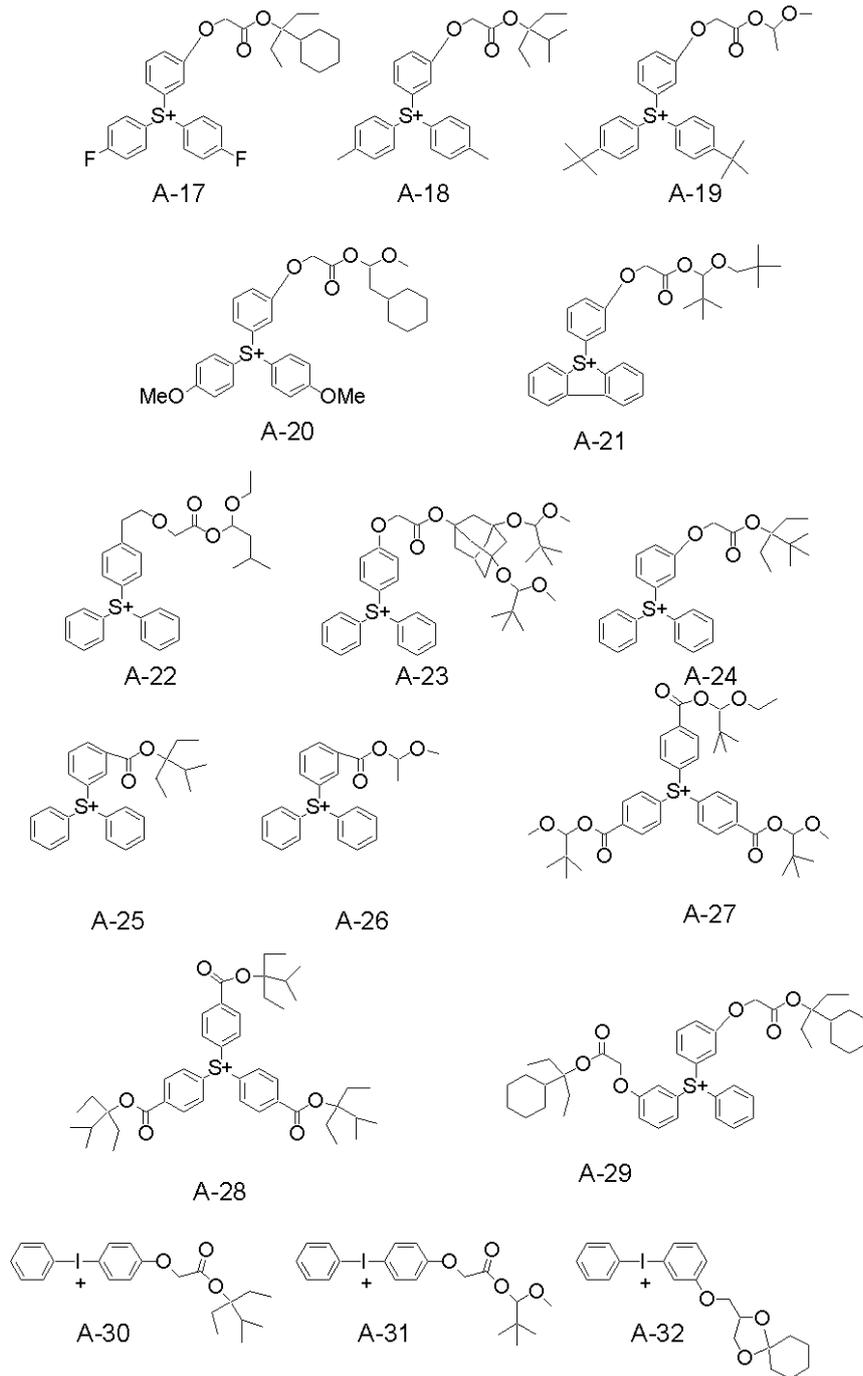
20



30

【 0 0 9 3 】

【化18】



10

20

30

【0094】

Z⁻の非求核性アニオン（求核反応を起こす能力が著しく低いアニオン）としては、例えば、スルホン酸アニオン（脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなど）、カルボン酸アニオン（脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなど）、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオン等を挙げられる。

40

【0095】

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

【0096】

芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、

50

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。

【0097】

上記で挙げたアルキル基、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。この具体例としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ~ 15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 15）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 7）、アシル基（好ましくは炭素数 2 ~ 12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数 2 ~ 7）、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、置換基として更にアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 15）を挙げることができる。

10

【0098】

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

20

【0099】

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。

【0100】

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

30

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

【0101】

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

【0102】

非求核性アニオンとしては、スルホン酸アニオンが好ましく、スルホン酸の少なくとも一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）メチドアニオンがより好ましい。非求核性アニオンとして、更に好ましくはベンゼンスルホン酸アニオンであり、特に好ましくはフッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオンであり、最も好ましくは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。

40

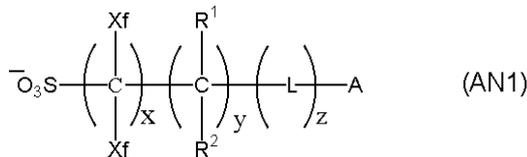
【0103】

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

【0104】

50

【化 19】



【0105】

式中、

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

R¹、R² は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表し、複数存在する場合の R¹、R² は、それぞれ同一でも異なってもよい。

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

A は、環状の有機基を表す。

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

【0106】

一般式 (AN1) について、更に詳細に説明する。

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

Xf として好ましくは、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 4 のパーフルオロアルキル基である。Xf の具体的としては、フッ素原子、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉、CH₂CH₂C₄F₉ が挙げられ、中でもフッ素原子、CF₃ が好ましい。特に、双方の Xf がフッ素原子であることが好ましい。

【0107】

R¹、R² のアルキル基は、置換基 (好ましくはフッ素原子) を有していてもよく、炭素数 1 ~ 4 のものが好ましい。更に好ましくは炭素数 1 ~ 4 のパーフルオロアルキル基である。R¹、R² の置換基を有するアルキル基の具体例としては、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉、CH₂CH₂C₄F₉ が挙げられ、中でも CF₃ が好ましい。

R¹、R² としては、好ましくはフッ素原子又は CF₃ である。

【0108】

x は 1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 5 がより好ましい。

y は 0 ~ 4 が好ましく、0 がより好ましい。

z は 0 ~ 5 が好ましく、0 ~ 3 がより好ましい。

L の 2 価の連結基としては特に限定されず、COO-、-OCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、SO₂-、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基又はこれらの複数が連結した連結基などを挙げることができ、総炭素数 12 以下の連結基が好ましい。このなかでも COO-、-OCO-、-CO-、-O- が好ましく、COO-、-OCO- がより好ましい。

【0109】

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

脂環基としては、単環でも多環でもよく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシク

ロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基等の炭素数7以上のかさ高い構造を有する脂環基が、露光後加熱工程での膜中拡散性を抑制でき、MEEF向上の観点から好ましい。

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

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

【0110】

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

10

【0111】

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

20

【0112】

微細領域におけるパターン形成においてより良好なパターン形状を実現する観点から、Z⁻は芳香族スルホン酸アニオンであることが好ましく、ベンゼン環がフッ素原子又はフッ素化された置換基で置換された構造を有する芳香族スルホン酸アニオンであることがより好ましい。

【0113】

より微細なパターン形成における露光マージンを拡大する観点からには、発生酸の拡散を防止するため、上記アニオン中の合計炭素数は15以上であることが好ましい。

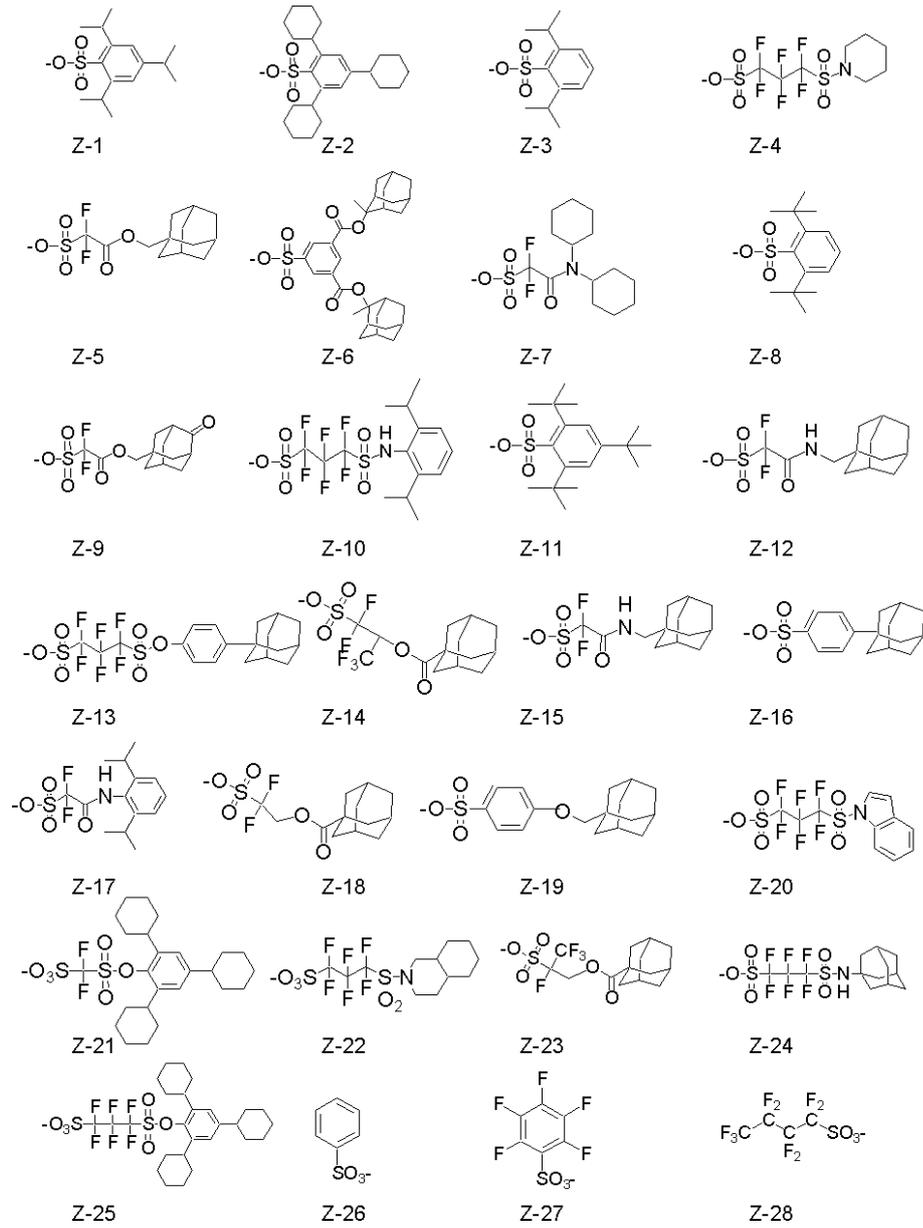
【0114】

以下、Z⁻の非求核性アニオン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。

30

【0115】

【化 2 0】



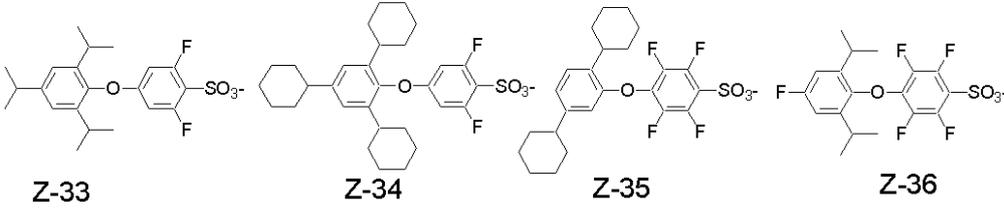
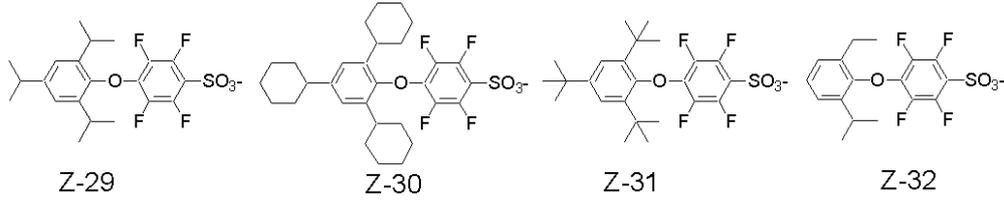
10

20

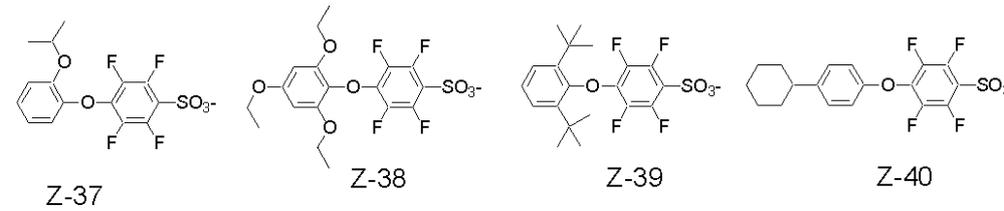
30

【 0 1 1 6】

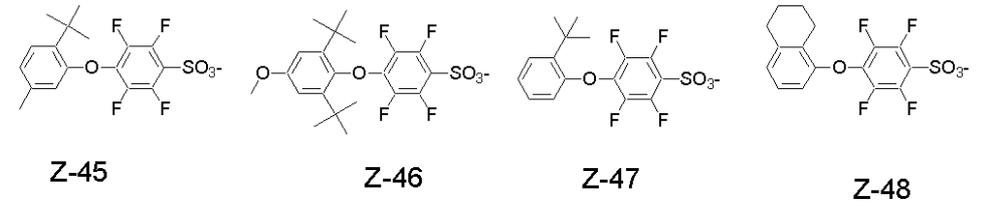
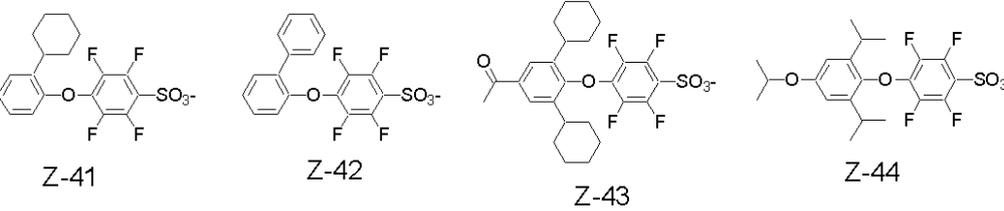
【化 2 1】



10



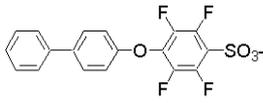
20



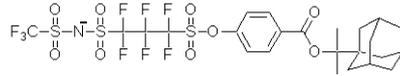
30

【 0 1 1 7 】

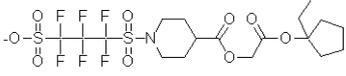
【化 2 2】



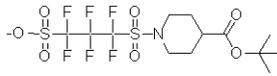
Z-49



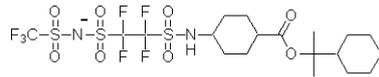
Z-50



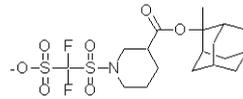
Z-51



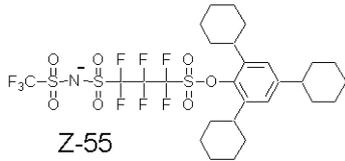
Z-52



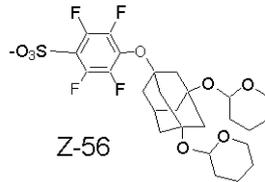
Z-53



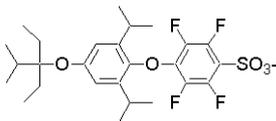
Z-54



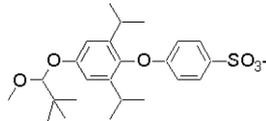
Z-55



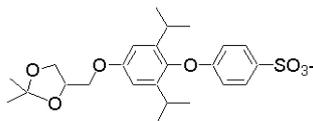
Z-56



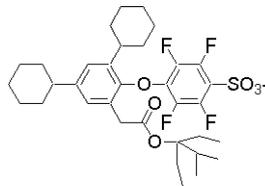
Z-57



Z-58



Z-59



Z-60

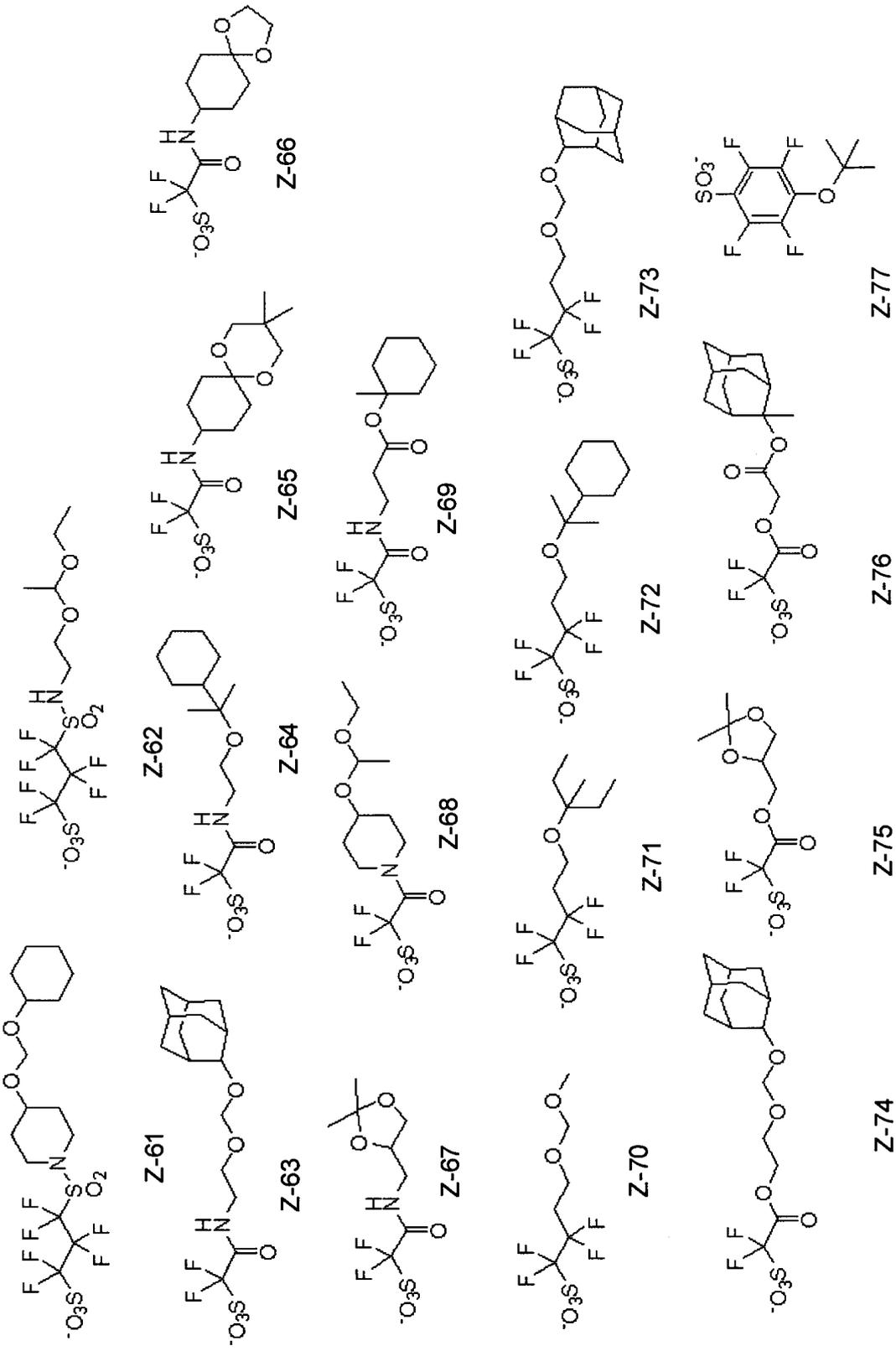
【 0 1 1 8 】

10

20

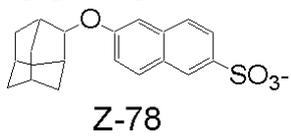
30

【化 2 3】



【 0 1 1 9】

【化 2 4】



10

20

30

40

50

【 0 1 2 0 】

酸発生剤の構造を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 1 2 1 】

【表 1】

カチオン	アニオン	PAG	カチオン	アニオン	PAG	カチオン	アニオン	PAG
A-1	Z-1	b-1	A-1	Z-21	b-45	A-2	Z-31	b-90
A-2	Z-1	b-2	A-2	Z-21	b-46	A-2	Z-32	b-91
A-3	Z-1	b-3	A-4	Z-21	b-47	A-2	Z-33	b-92
A-4	Z-1	b-4	A-25	Z-21	b-48	A-2	Z-34	b-93
A-1	Z-2	b-5	A-26	Z-21	b-49	A-2	Z-35	b-94
A-2	Z-2	b-6	A-25	Z-22	b-50	A-2	Z-36	b-95
A-3	Z-2	b-7	A-25	Z-23	b-51	A-2	Z-37	b-96
A-4	Z-2	b-8	A-25	Z-24	b-52	A-2	Z-38	b-97
A-25	Z-2	b-9	A-1	Z-25	b-53	A-2	Z-39	b-98
A-26	Z-2	b-10	A-2	Z-25	b-54	A-2	Z-40	b-99
A-27	Z-2	b-11	A-1	Z-26	b-55	A-2	Z-41	b-100
A-28	Z-2	b-12	A-1	Z-27	b-56	A-2	Z-42	b-101
A-1	Z-3	b-13	A-1	Z-28	b-57	A-2	Z-43	b-102
A-2	Z-3	b-14	A-1	Z-30	b-58	A-2	Z-44	b-103
A-1	Z-4	b-15	A-2	Z-30	b-59	A-2	Z-45	b-104
A-2	Z-4	b-16	A-3	Z-30	b-60	A-2	Z-46	b-105
A-1	Z-5	b-17	A-4	Z-30	b-61	A-2	Z-47	b-106
A-2	Z-5	b-18	A-5	Z-30	b-62	A-2	Z-48	b-107
A-11	Z-5	b-19	A-6	Z-30	b-63	A-2	Z-49	b-108
A-13	Z-5	b-20	A-7	Z-30	b-64	A-2	Z-50	b-109
A-14	Z-5	b-21	A-8	Z-30	b-65	A-2	Z-51	b-110
A-15	Z-5	b-22	A-9	Z-25	b-66	A-2	Z-52	b-111
A-16	Z-5	b-23	A-10	Z-30	b-67	A-2	Z-53	b-112
A-1	Z-6	b-24	A-11	Z-30	b-68	A-2	Z-54	b-113
A-1	Z-7	b-25	A-12	Z-30	b-69	A-2	Z-55	b-114
A-1	Z-8	b-26	A-13	Z-30	b-70	A-2	Z-56	b-115
A-1	Z-9	b-27	A-14	Z-30	b-71	A-2	Z-57	b-116
A-1	Z-10	b-28	A-15	Z-30	b-72	A-2	Z-58	b-117
A-1	Z-11	b-29	A-16	Z-30	b-73	A-2	Z-59	b-118
A-1	Z-12	b-30	A-17	Z-30	b-74	A-2	Z-60	b-119
A-1	Z-13	b-31	A-18	Z-30	b-75	A-2	Z-61	b-120
A-1	Z-14	b-32	A-19	Z-30	b-76	A-2	Z-62	b-121
A-1	Z-15	b-33	A-20	Z-30	b-77	A-2	Z-63	b-122
A-1	Z-16	b-34	A-21	Z-30	b-78	A-2	Z-64	b-123
A-1	Z-17	b-35	A-22	Z-30	b-79	A-2	Z-65	b-124
A-1	Z-18	b-36	A-23	Z-30	b-80	A-2	Z-66	b-125
A-2	Z-18	b-37	A-24	Z-30	b-81	A-2	Z-67	b-126
A-11	Z-18	b-38	A-25	Z-30	b-82	A-2	Z-68	b-127
A-13	Z-18	b-39	A-26	Z-30	b-83	A-2	Z-69	b-128
A-14	Z-18	b-40	A-27	Z-30	b-84	A-2	Z-70	b-129
A-15	Z-18	b-41	A-28	Z-30	b-85	A-2	Z-71	b-130
A-16	Z-18	b-42	A-29	Z-30	b-86	A-2	Z-72	b-131
A-2	Z-19	b-43	A-30	Z-30	b-87	A-2	Z-73	b-132
A-2	Z-20	b-44	A-31	Z-30	b-88	A-2	Z-74	b-133
			A-32	Z-30	b-89	A-2	Z-75	b-134
						A-2	Z-76	b-135
						A-2	Z-77	b-136
						A-2	Z-78	b-137

10

20

30

【 0 1 2 2 】

本発明の酸発生剤は、水酸基を有するスルホニウムカチオンを一般的な保護剤で保護する方法、もしくはアシル基を有するスルホニウムカチオンで3級アルコールを保護する方法、もしくはカルボン酸を有するスルホニウムカチオンをクロロ酢酸エステルを用いて保護する方法など、一般に酸分解性樹脂に酸分解性基を導入する方法と同様の方法によって合成することができる。

40

【 0 1 2 3 】

化合物(1)又は(2)は、樹脂であってもよい。

化合物(1)又は(2)は、後述する酸の作用により分解し、極性基を生じる基を有する樹脂(A)(以下、「樹脂(A)」ともいう。)と同一の樹脂であってもよく、異なる樹脂であってもよい。

【 0 1 2 4 】

化合物(1)又は(2)が樹脂である場合、Z⁻としての非求核性アニオンは、ポリマー鎖を有する非求核性アニオンであることが好ましい。

【 0 1 2 5 】

50

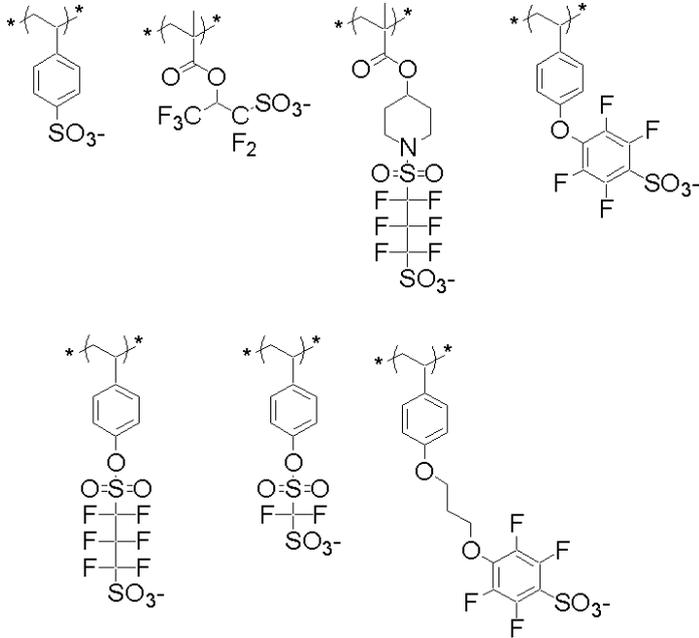
化合物(1)又は(2)が樹脂(A)と同一である場合、 Z^- としての非求核性アニオンは、酸の作用により分解し、極性基を生じる基を有するポリマー鎖を有するアニオンであることが好ましく、非求核性アニオン構造を樹脂の繰り返し単位に有する樹脂であることがより好ましい。

【0126】

以下に Z^- としての非求核性アニオンが有する、アニオン構造を含む繰り返し単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0127】

【化25】



10

20

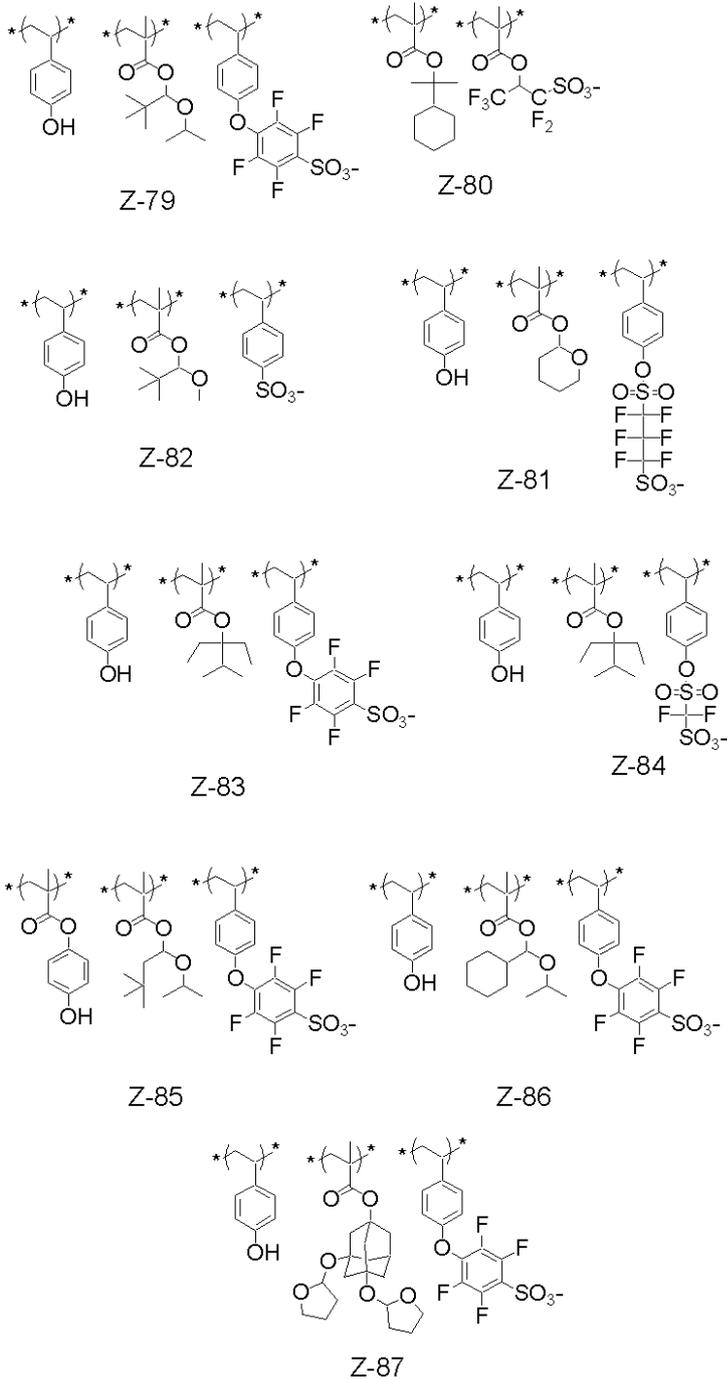
【0128】

化合物(1)又は(2)が樹脂(A)と同一である場合の、化合物(1)又は(2)の実例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0129】

30

【化 2 6】



10

20

30

【0130】

化合物(1)又は(2)が樹脂である場合の、化合物(1)又は(2)の重量平均分子量、分散度の好ましい範囲は後述の樹脂(A)におけるものと同様である。

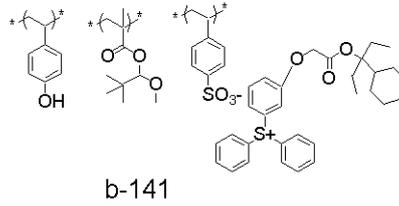
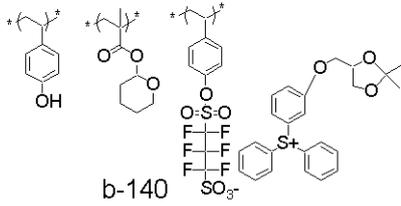
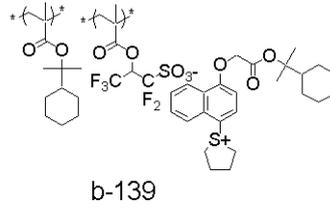
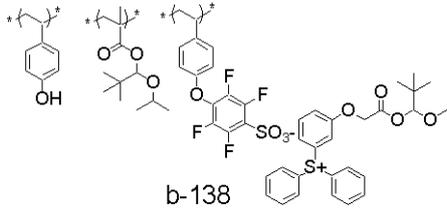
40

【0131】

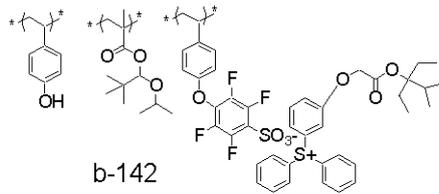
化合物(1)又は(2)が樹脂(A)と同一である場合の、化合物(1)又は(2)の具体的な構造を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0132】

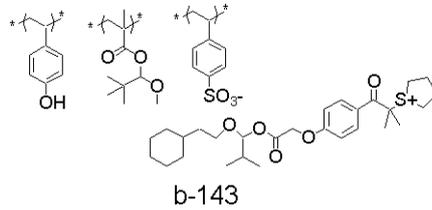
【化 2 7】



10

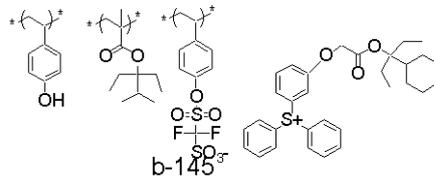
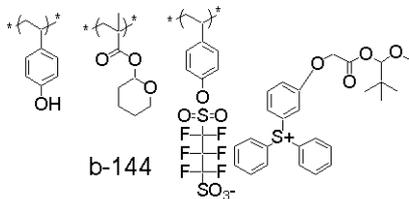


20

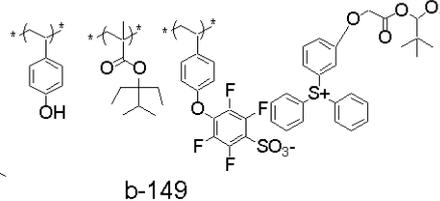
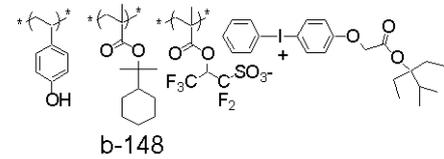
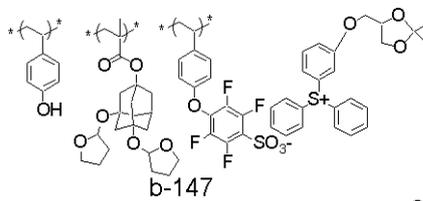
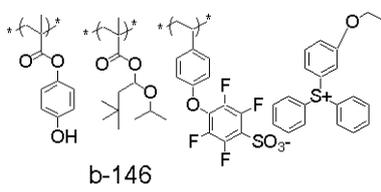


【 0 1 3 3】

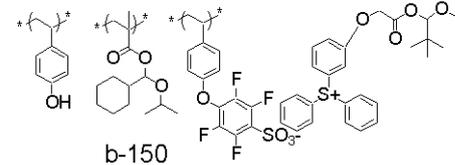
【化 2 8】



30



40



【 0 1 3 4】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物においては、上記一般式(1)又は(2)で表される化合物を、1種単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができ

50

、その含有量は、好ましくは感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として0.05～60質量%が好ましく、より好ましくは1～55質量%、更に好ましくは2～50質量%である。

【0135】

〔2〕(B')併用酸発生剤

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記一般式(1)又は(2)で表される化合物の他に、更に、活性光線は放射線の照射により酸を発生する化合物(B')(以下、「併用酸発生剤(B')」ともいう)を含有してもよい。

以下に、併用酸発生剤(B')について説明する。

併用酸発生剤(B')としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている、電子線又は極紫外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。

併用酸発生剤(B')は、低分子化合物の形態であっても良く、重合体の一部に組み込まれた形態であっても良い。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態を併用しても良い。

併用酸発生剤(B')が、低分子化合物の形態である場合、分子量が3000以下であることが好ましく、2000以下であることがより好ましく、1000以下であることが更に好ましい。

併用酸発生剤(B')が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、前述した酸分解性樹脂の一部に組み込まれても良く、酸分解性樹脂とは異なる樹脂に組み込まれても良い。

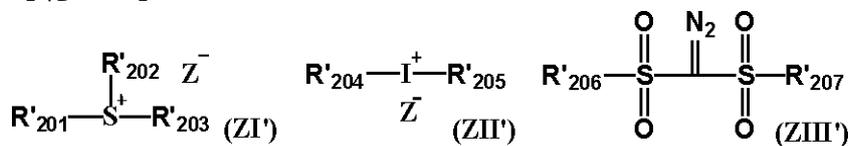
【0136】

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ることができる。

併用酸発生剤の中で好ましい化合物として、公知のものであれば特に限定されないが、好ましくは下記一般式(ZI')、(ZII')、(ZIII')で表される化合物を挙げるることができる。

【0137】

【化29】



【0138】

上記一般式(ZI')、(ZII')、(ZIII')において、R'₂₀₁～R'₂₀₇は、それぞれ、上記一般式(1)、(2)、(3)のR₁～R₅と同義であり、具体例及び好ましい例も同様である。ただし、一般式(ZI')、(ZII')のR'₂₀₁～R'₂₀₅は、上述の、一般式(I)～(IV)で表される基を有さない。

また、上記一般式(ZI')、(ZII')において、Z⁻は、非求核性アニオン(求核反応を起こす能力が著しく低いアニオン)を表し、それぞれ、上記一般式(1)、(2)のZ⁻において説明したものと同様である。

【0139】

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)を挙げるることができる。

【0140】

化合物(ZI'-1)は、上記一般式(ZI)のR'₂₀₁～R'₂₀₃の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

10

20

30

40

50

【0141】

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

【0142】

アリールスルホニウム化合物の具体例及び好ましい例としては、上記酸分解性基を有さないこと以外は化合物(ZI-1)について前述したものと同様である。

【0143】

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。

10

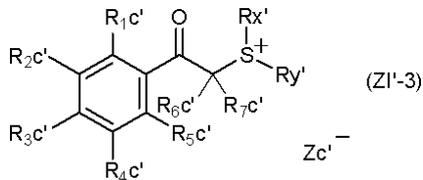
【0144】

$R'_{201} \sim R'_{203}$ としての芳香環を含有しない有機基としては、上記酸分解性基を有さないこと以外は化合物(ZI-2)について前述したものと同様のものが挙げられる。

化合物(ZI'-3)とは、以下の一般式(ZI'-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。

【0145】

【化30】



20

【0146】

一般式(ZI'-3)に於いて、

$R_{1c'} \sim R_{7c'}$ 、 R_x' 及び R_y' は、各々独立に、一般式(ZI-3)について前述した $R_{1c} \sim R_{7c}$ 、 R_x 及び R_y と同義である。ただし、 $R_{1c'} \sim R_{7c'}$ 、 R_x' 及び R_y' はいずれも上記一般式(I)~(IV)で表される基を有さない。

【0147】

Zc'^- は、非求核性アニオンを表し、一般式(ZI)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。

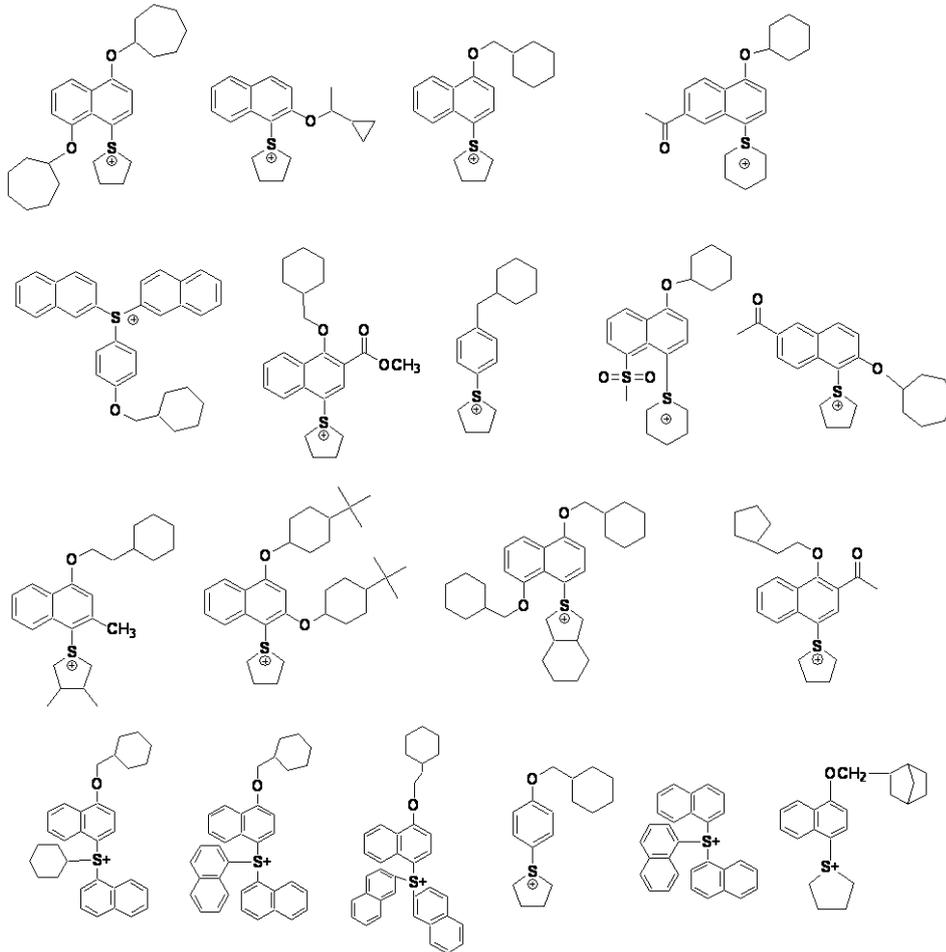
30

【0148】

一般式(ZI'-2)又は(ZI'-3)で表される化合物のカチオンとしては、以下の具体例が挙げられる。

【0149】

【化39】



10

20

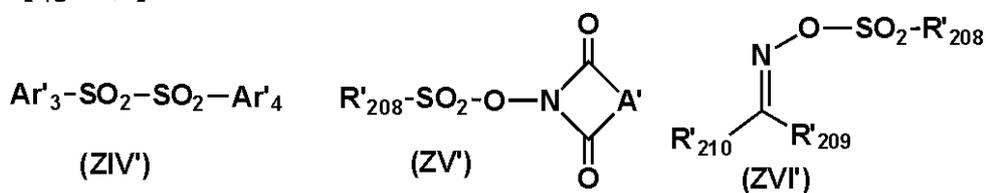
【0161】

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

30

【0162】

【化40】



【0163】

一般式 (ZV')、(ZVI') 中、

Ar'₃ 及び Ar'₄ は、それぞれ、上記一般式 (ZIV) の Ar₃ 及び Ar₄ と同義であり、具体例も同様である。ただし、一般式 (ZIV') の Ar'₃ 及び Ar'₄ は、上記酸分解性基を有さない。

40

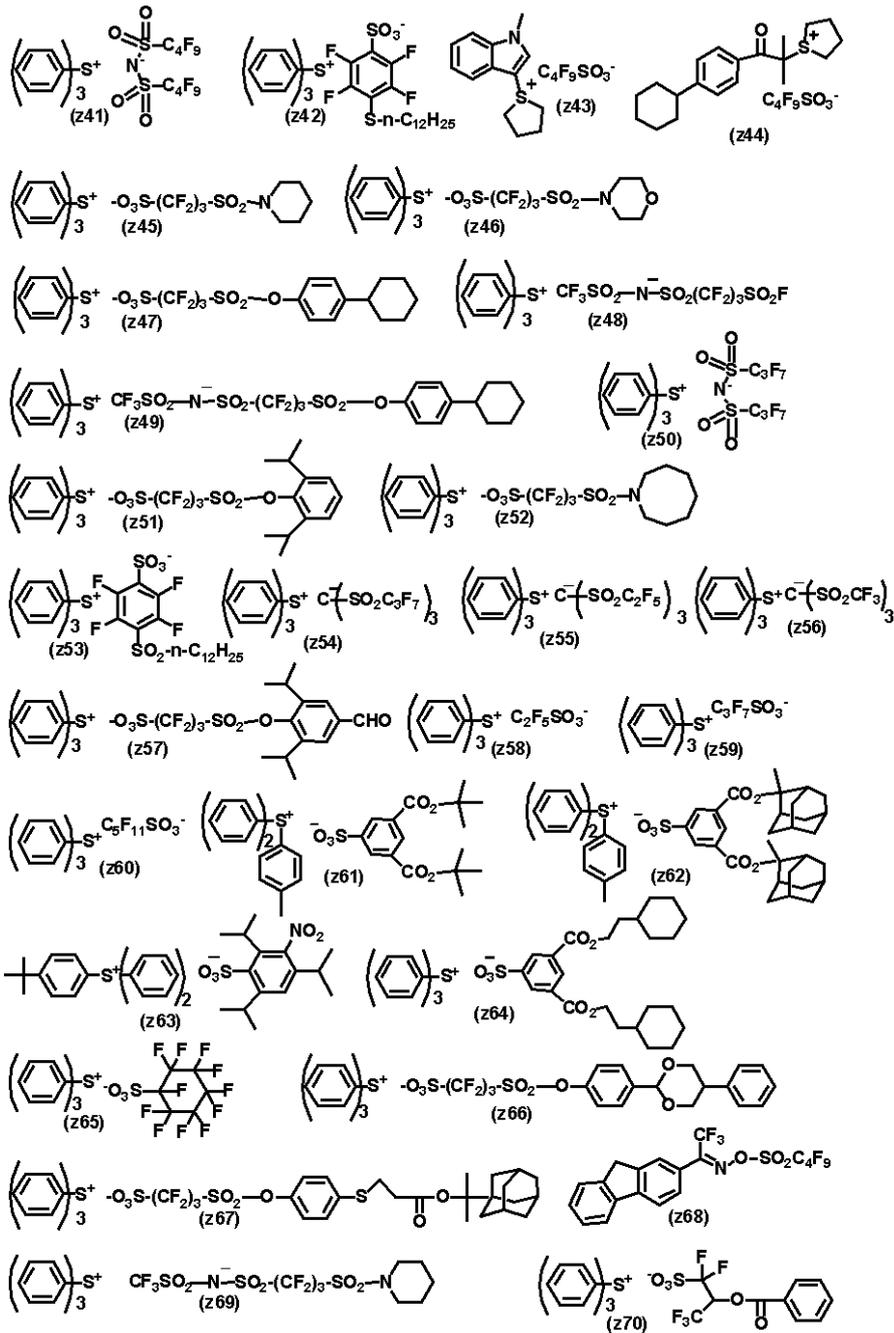
一般式 (ZV')、(ZVI') 中、A'、R'₂₀₈、R'₂₀₉ 及び R'₂₁₀ は、それぞれ、上記一般式 (ZV)、(ZVI) の A、R₂₀₈、R₂₀₉ 及び R₂₁₀ と同義であり、具体例も同様である。ただし、一般式 (ZV')、(ZVI') の A'、R'₂₀₈、R'₂₀₉ 及び R'₂₁₀ は、上記一般式 (I) ~ (IV) で表される基を有さない。

【0164】

併用酸発生剤 (B') の内でもより好ましくは、一般式 (ZII') ~ (ZIIII') で表される化合物である。

50

【化 4 2】



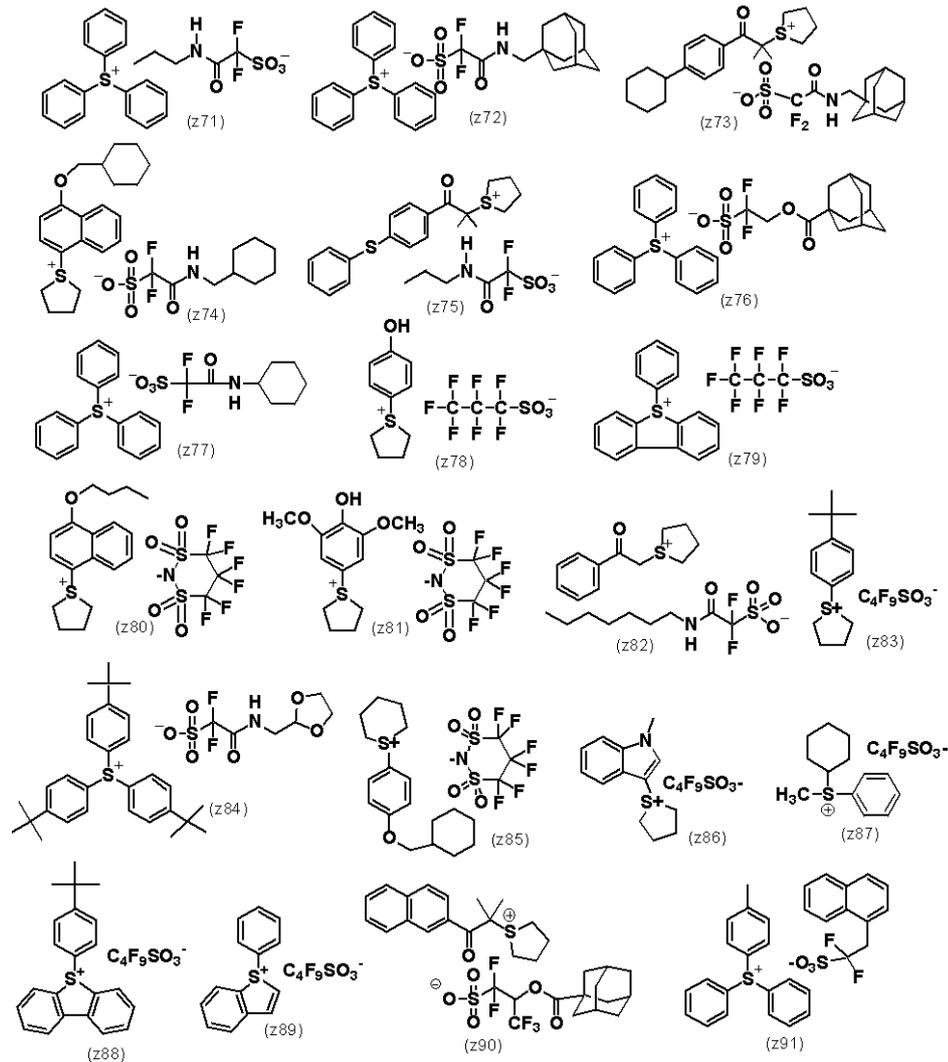
10

20

30

【 0 1 6 7 】

【化 4 3】



10

20

【 0 1 6 8 】

併用酸発生剤 (B') は、公知の方法で合成することができ、例えば、特開 2007-161707 号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

併用酸発生剤 (B') は、1 種類又は 2 種類以上を組み合わせ使用することができる。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、併用酸発生剤 (B') を含有しても、含有しなくてもよいが、含有する場合、併用酸発生剤 (B') の組成物中の含有量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、0.05 ~ 15 質量% が好ましく、より好ましくは 0.1 ~ 10 質量%、更に好ましくは 1 ~ 6 質量% である。

【 0 1 6 9 】

〔 3 〕 酸の作用により分解し、極性基を生じる基を有する樹脂 (A)

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に含有される樹脂 (A) は、例えば、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、極性基を生じる基 (以下、「酸分解性基」ともいう) を有する樹脂 (以下、「酸分解性樹脂」又は「樹脂 (A)」ともいう) である。

【 0 1 7 0 】

ここで、樹脂 (A) は、酸の作用により極性が增大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂である。また、樹脂 (A) は、酸の作用により極性が增大して、アルカリ現像液に対する溶解性が增大する樹脂でもある。

【 0 1 7 1 】

30

40

50

酸分解性基が分解して生じる極性基は、酸性基であることが好ましい。

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

10

【0172】

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

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

式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、1価の芳香環基、アルキレン基と1価の芳香環基とを組み合わせさせた基、又はアルケニル基を表す。 R_{36} と R_{37} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

20

R_{01} 及び R_{02} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、1価の芳香環基、アルキレン基と1価の芳香環基とを組み合わせさせた基、又はアルケニル基を表す。

酸分解性基としては好ましくは、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、第3級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。

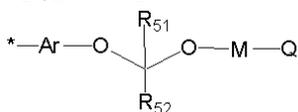
【0173】

本願の効果をより顕著に発現する観点から、酸分解性基として特に好ましくは、上述の、一般式(1)又は(2)で表される化合物が有する一般式(I)~(IV)で表される基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基、又は下記一般式(V)で表される基が挙げられる。

30

【0174】

【化44】



(V)

【0175】

上記一般式(V)中、

Arは、2価の芳香環基を表す。

R_{51} 及び R_{52} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、1価の芳香環基、又は、アルキレン基と1価の芳香環基とを組み合わせさせた基を表す。

Mは、単結合又は2価の連結基を表す。

Qは、アルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよい1価の芳香環基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基又はアルデヒド基を表す。

Q、M及び R_{51} のうち2つが結合して環を形成してもよい。

*は結合手を表す。

40

50

【0176】

Qは、アルキル基、ヘテロ原子を含んでいてもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでいてもよい1個の芳香環基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基又はアルデヒド基を表す。

Q、M、 R_{51} の少なくとも2つが結合して環（好ましくは、5員若しくは6員環）を形成してもよい。

R_{51} 及び R_{52} としてのアルキル基は、例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

R_{51} 及び R_{52} としてのシクロアルキル基は、例えば炭素数3～15個のシクロアルキル基であって、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等を好ましい例として挙げることができる。

10

【0177】

R_{51} 及び R_{52} としての1個の芳香環基は、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましい例として挙げることができる。

R_{51} 及び R_{52} としてのアルキレン基と1個の芳香環基を組み合わせた基は、例えば、炭素数6～20であって、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基が挙げられる。

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

20

【0178】

Qとしてのアルキル基は、上述の R_{51} 及び R_{52} としての各基と同様である。

30

Qとしてのヘテロ原子を含んでいてもよいシクロアルキル基及びヘテロ原子を含んでいてもよい1個の芳香環基に於ける、ヘテロ原子を含まない脂肪族炭化水素環基及びヘテロ原子を含まない1個の芳香環基としては、上述の R_{51} 及び R_{52} としてのシクロアルキル基、及び1個の芳香環基などが挙げられ、好ましくは、炭素数3～15である。

ヘテロ原子を含むシクロアルキル基及びヘテロ原子を含む1個の芳香環基としては、例えば、チイラン、シクロチオラン、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール、ピロリドン等のヘテロ環構造を有する基が挙げられるが、一般にヘテロ環と呼ばれる構造（炭素とヘテロ原子で形成される環、あるいはヘテロ原子にて形成される環）であれば、これらに限定されない。

40

【0179】

Q、M、 R_{51} の少なくとも2つが結合して形成してもよい環としては、Q、M、 R_{51} の少なくとも2つが結合して、例えば、プロピレン基、ブチレン基を形成して、酸素原子を含有する5員又は6員環を形成する場合が挙げられる。

一般式(VI-A)における R_{51} 、 R_{52} 、M、Qで表される各基は、置換基を有していてもよく、例えば、前述の一般式(I)における R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} が有してもよい置換基として説明したものが挙げられ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

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

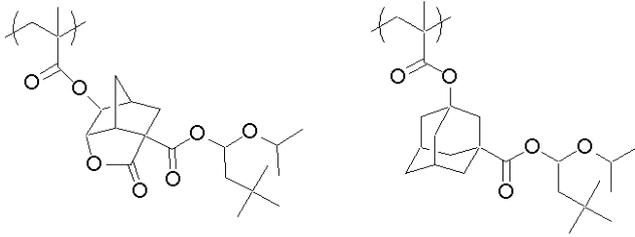
【0180】

50

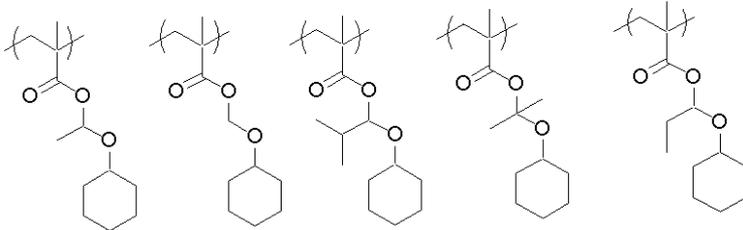
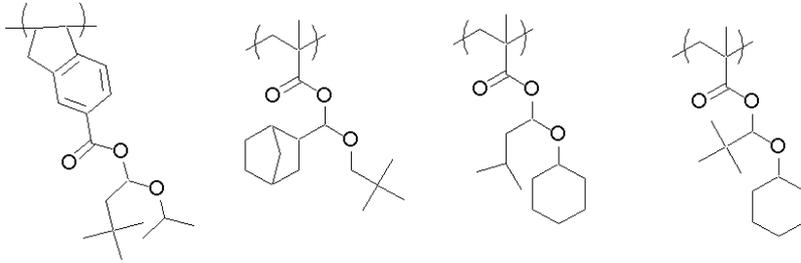
以下に、繰り返し単位 (a) の具体例を記載するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 1 8 1 】

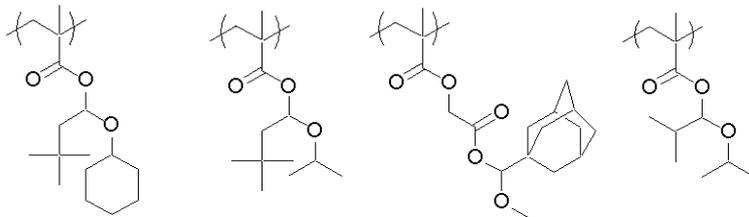
【 化 4 5 】



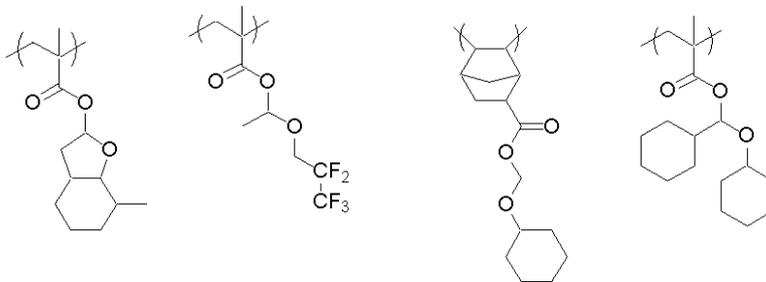
10



20



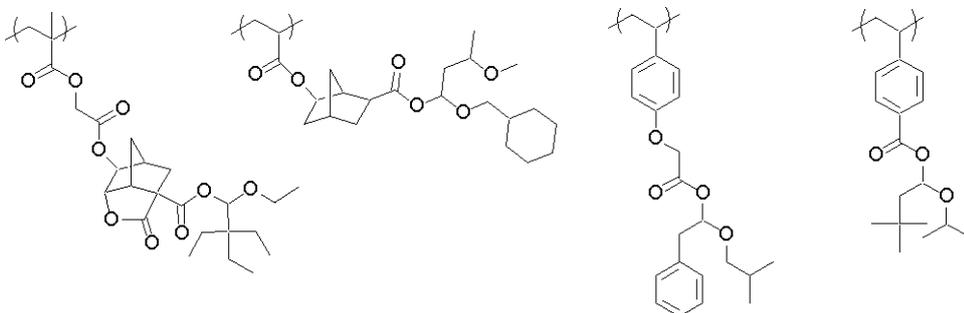
30



40

【 0 1 8 2 】

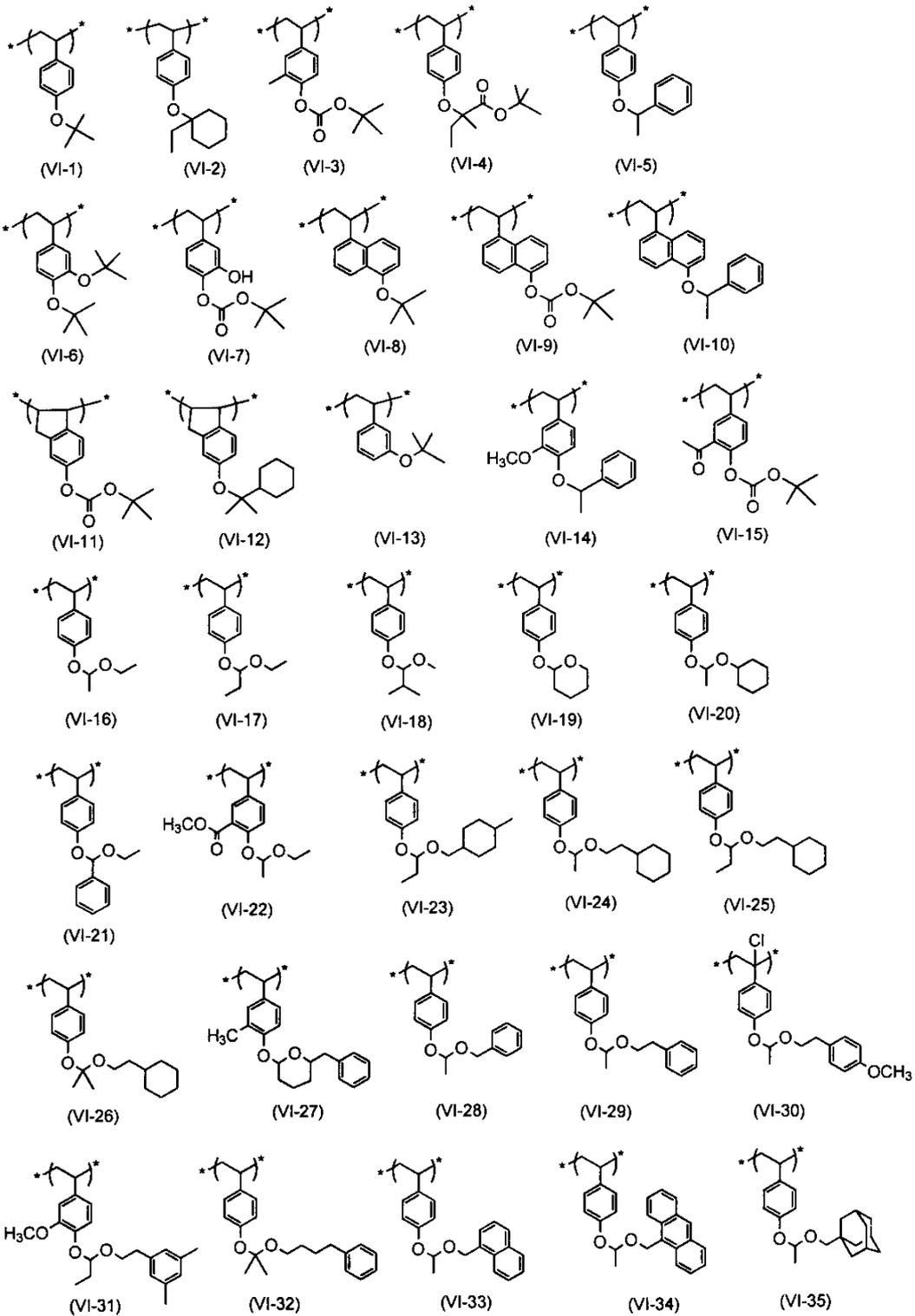
【 化 4 6 】



50

【 0 1 8 3 】

【 化 4 7 】



10

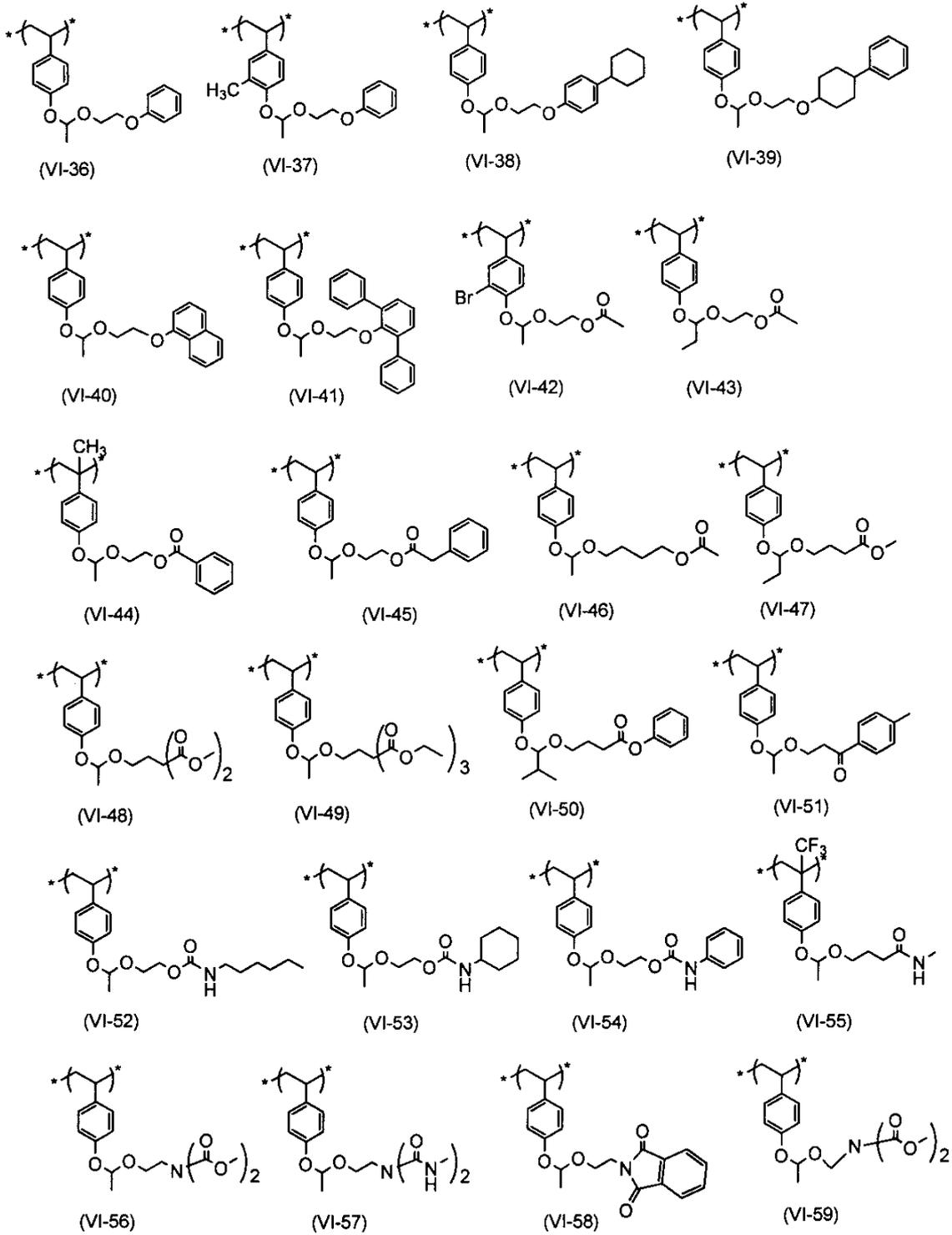
20

30

40

【 0 1 8 4 】

【化 4 8】



10

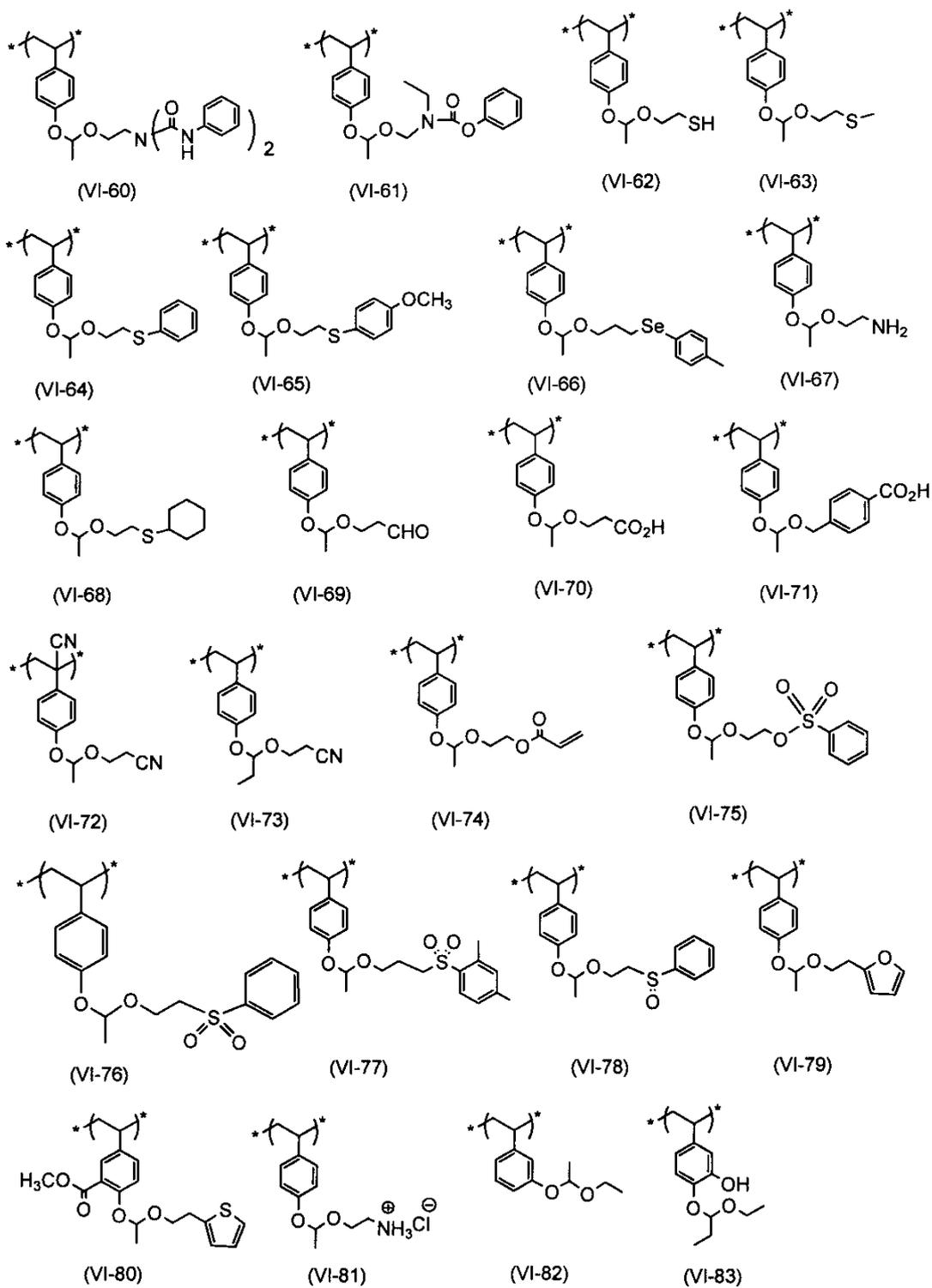
20

30

40

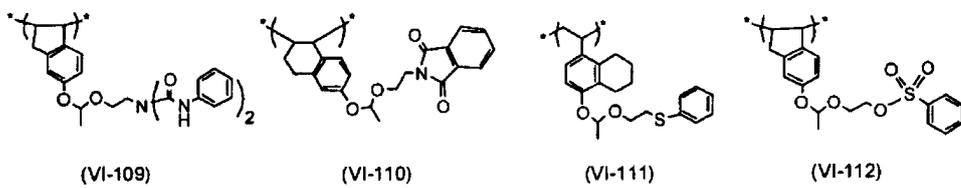
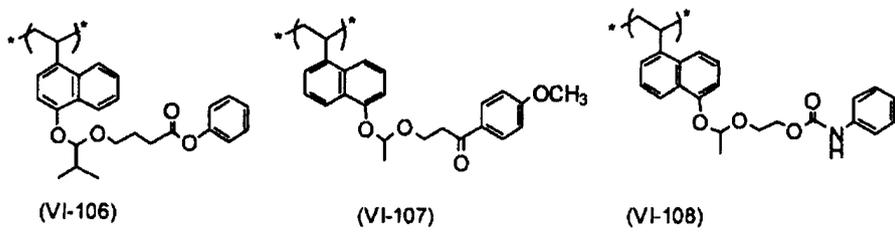
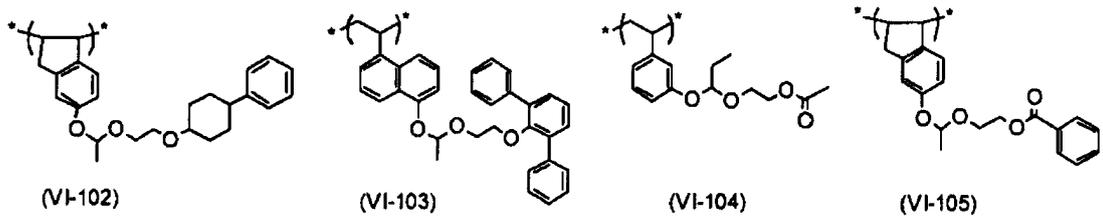
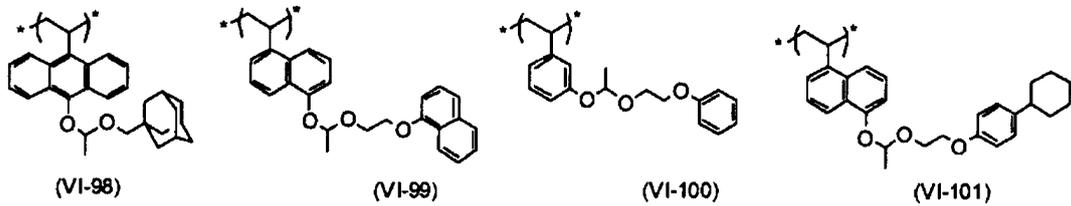
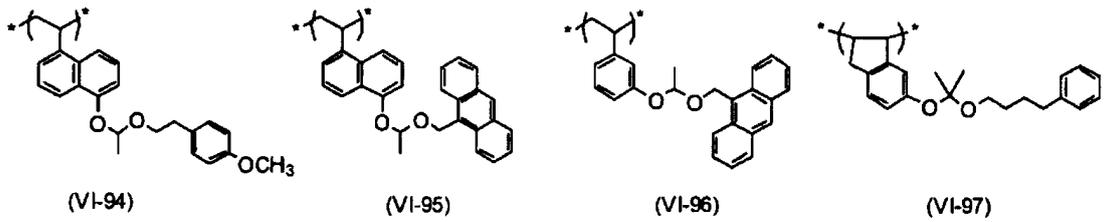
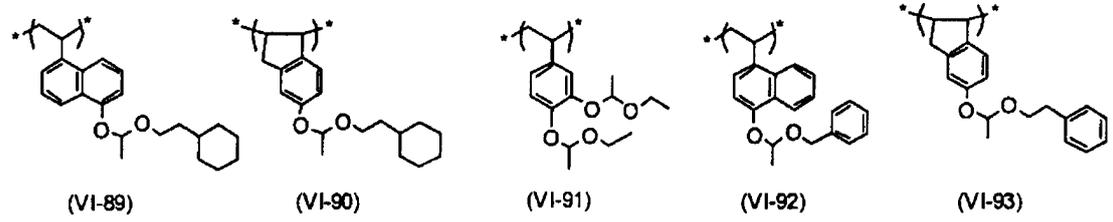
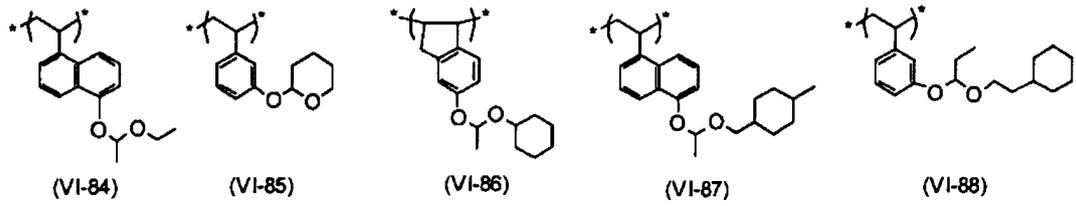
【 0 1 8 5 】

【化 4 9】



【 0 1 8 6 】

【化 5 0】



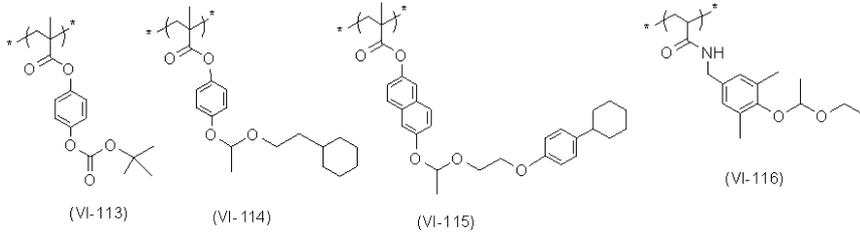
10

20

30

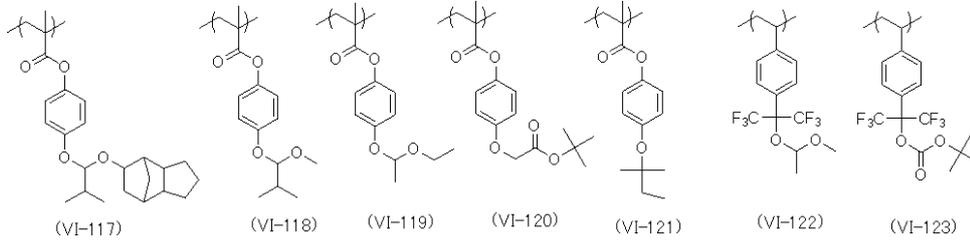
40

【化51】

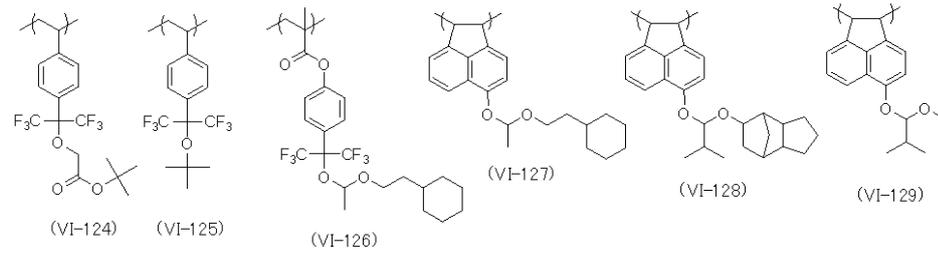


【0188】

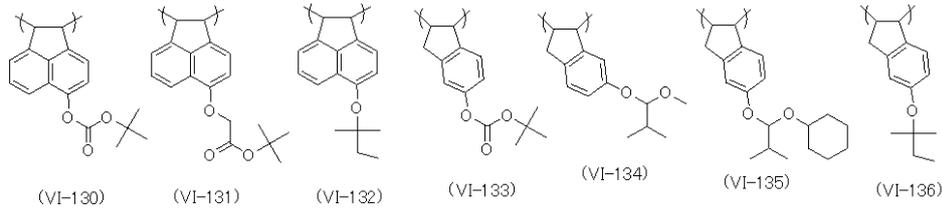
【化52】



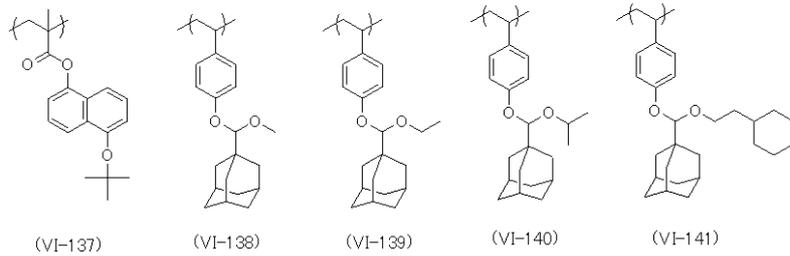
10



20



30



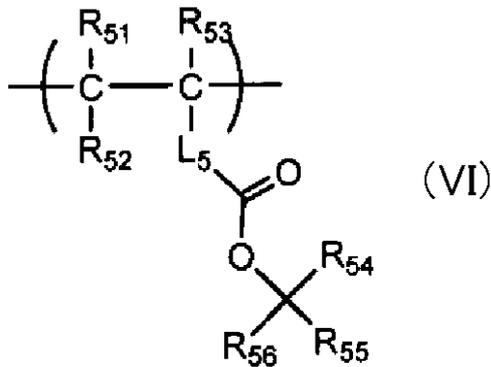
【0189】

繰返し単位 (a) は、下記一般式 (V I) で表される繰返し単位であることも好ましい。

40

【0190】

【化53】



10

【0191】

一般式(VI)中、

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

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

R_{54} はアルキル基を表し、 R_{55} 及び R_{56} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、1価の芳香環基、又はアラルキル基を表す。 R_{55} 及び R_{56} は互いに結合して環を形成してもよい。但し、 R_{55} と R_{56} とが同時に水素原子であることはない。

20

【0192】

一般式(VI)について、更に詳細に説明する。

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

30

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

シクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよい。好ましくは置換基を有していても良いシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個で単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

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

【0193】

上記各基における好ましい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

40

【0194】

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

【0195】

50

式(VI)における R_{51} 及び R_{53} としては、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子がより好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基(-CF₃)、ヒドロキシメチル基(-CH₂-OH)、クロロメチル基(-CH₂-Cl)、フッ素原子(-F)が特に好ましい。 R_{52} としては、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルキレン基(L₅と環を形成)がより好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基(-CF₃)、ヒドロキシメチル基(-CH₂-OH)、クロロメチル基(-CH₂-Cl)、フッ素原子(-F)、メチレン基(L₅と環を形成)、エチレン基(L₅と環を形成)が特に好ましい。

【0196】

L₅で表される2価の連結基としては、アルキレン基、2価の芳香環基、-COO-L₁-、-O-L₁-、これらの2つ以上を組み合わせる基等が挙げられる。ここで、L₁はアルキレン基、シクロアルキレン基、2価の芳香環基、アルキレン基と2価の芳香環基を組み合わせる基を表す。

10

L₅は、単結合、-COO-L₁-で表される基又は2価の芳香環基が好ましい。L₁は炭素数1~5のアルキレン基が好ましく、メチレン、プロピレン基がより好ましい。2価の芳香環基としては、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,2-フェニレン基、1,4-ナフチレン基が好ましく、1,4-フェニレン基がより好ましい。

L₅が R_{52} と結合して環を形成する場合における、L₅で表される3価の連結基としては、L₅で表される2価の連結基の上記した具体例から1個の任意の水素原子を除ける基を好適に挙げることができる。

20

R_{54} ~ R_{56} のアルキル基としては炭素数1~20のものが好ましく、より好ましくは炭素数1~10のものであり、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基などの炭素数1~4のものが特に好ましい。

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

【0197】

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

30

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

40

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

【0198】

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

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

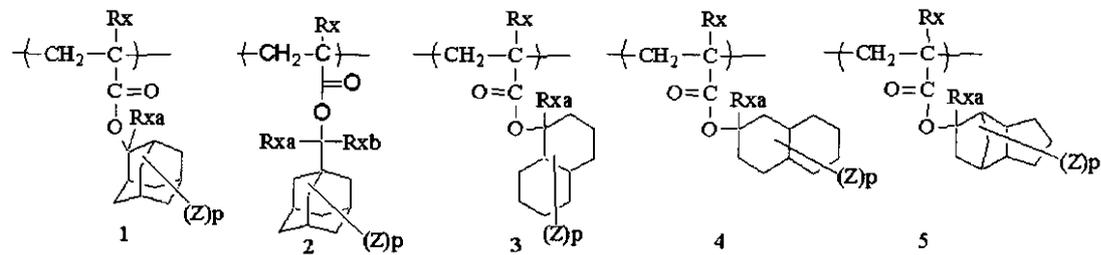
具体例中、 R_x 、 Xa_1 は、水素原子、CH₃、CF₃、又はCH₂OHを表す。 R_x

50

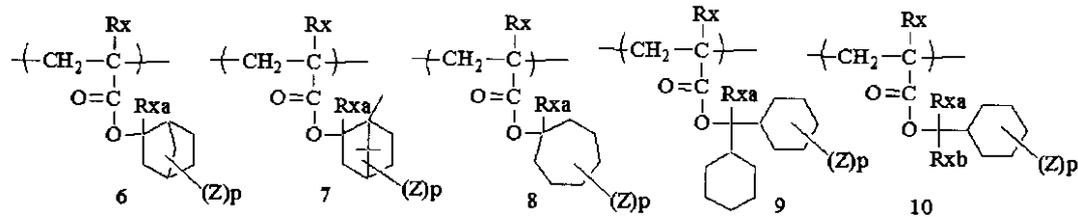
a、Rx、bは、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～18のアリール基、又は、炭素数7～19のアラルキル基を表す。Zは、置換基を表す。pは0又は正の整数を表し、好ましくは0～2であり、より好ましくは0又は1である。Zが複数存在する場合、互いに同じでも異なってもよい。Zとしては、酸分解前後での有機溶剤を含有する現像液に対する溶解コントラストを増大させる観点から、水素原子及び炭素原子のみからなる基が好適に挙げられ、例えば、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基であることが好ましい。

【0199】

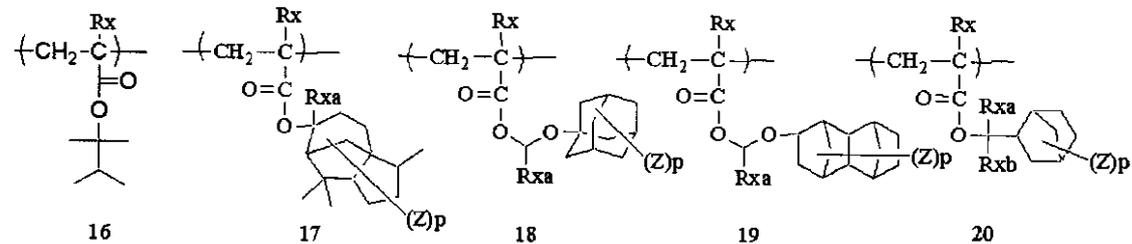
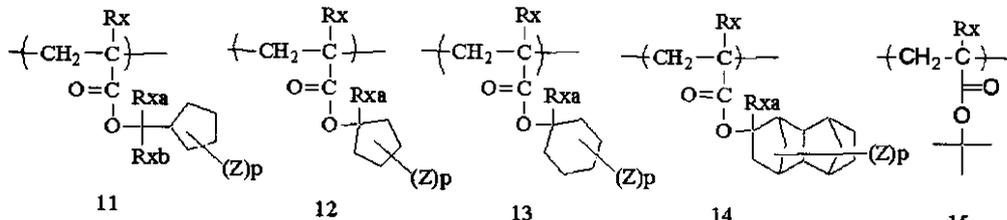
【化54】



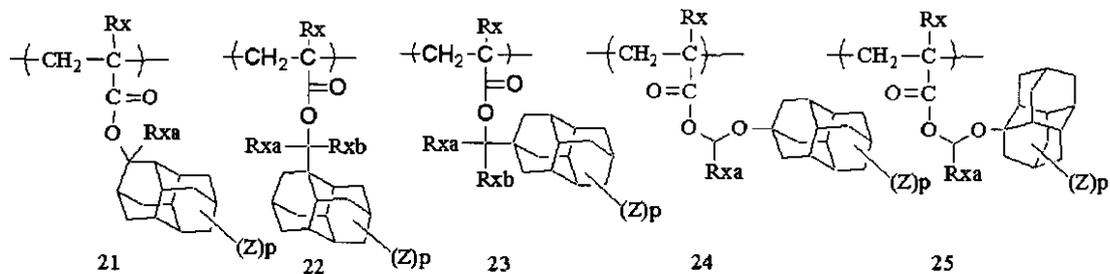
10



20



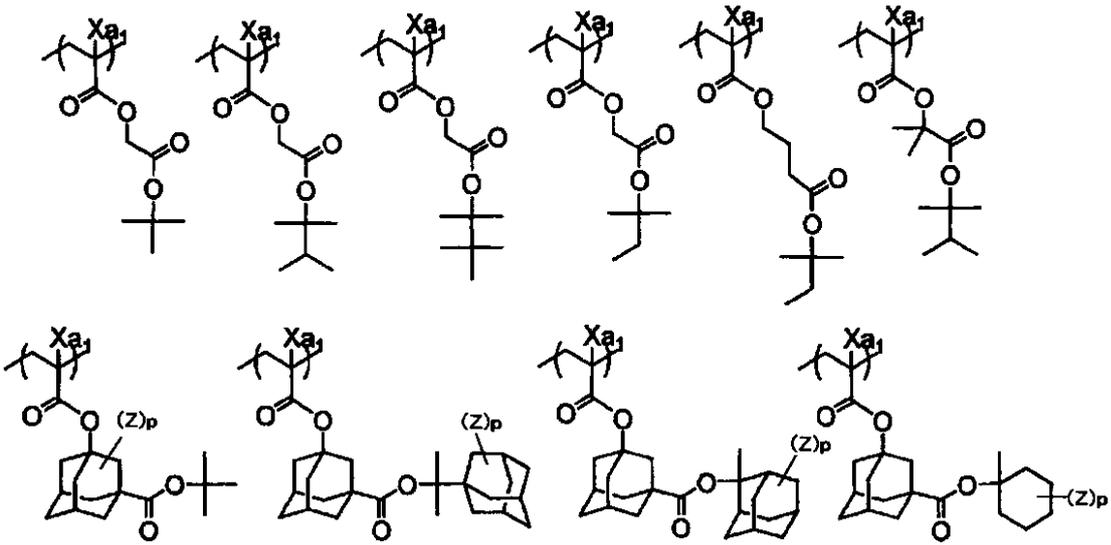
30



40

【0200】

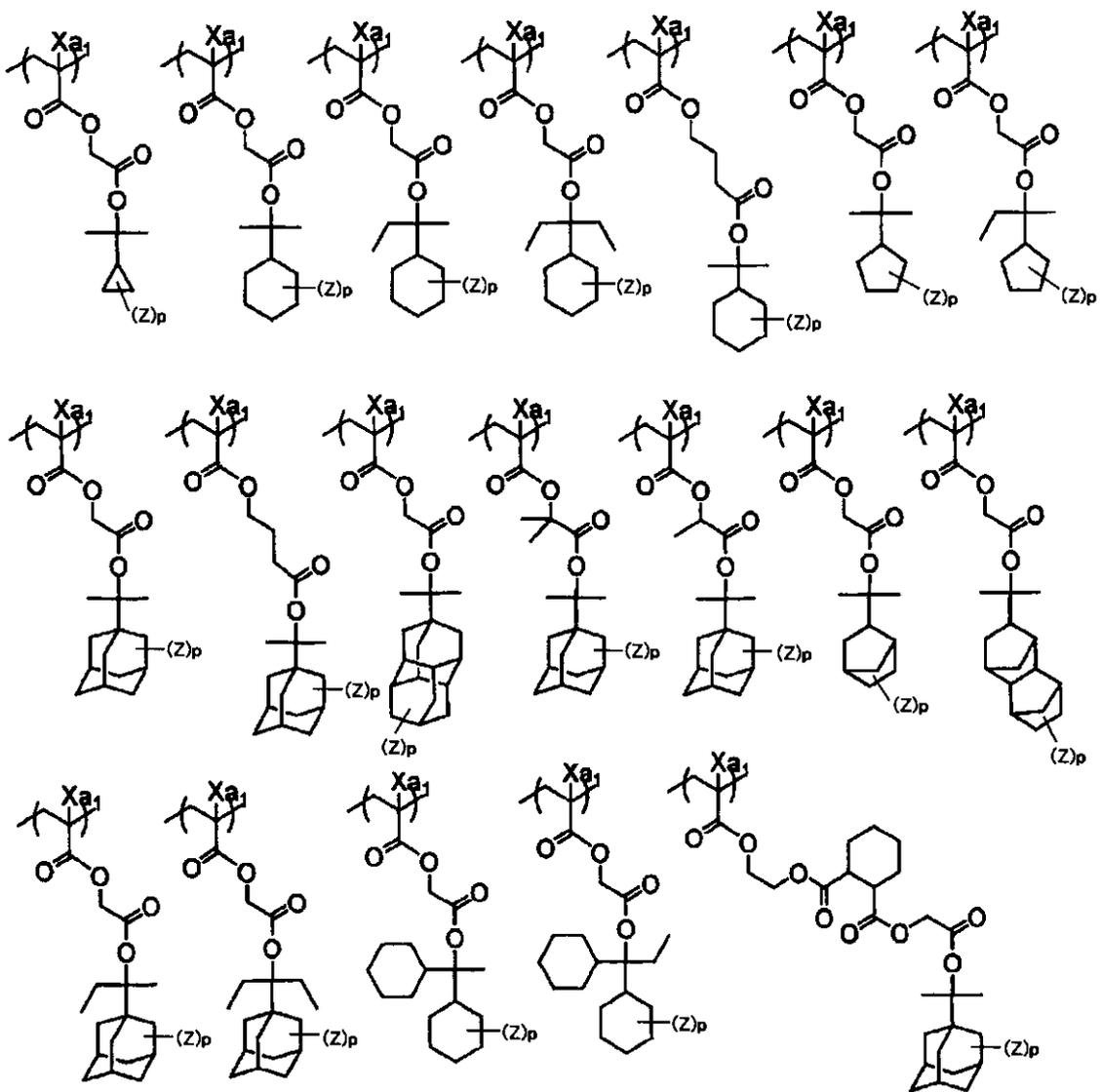
【化 5 5】



10

【 0 2 0 1】

【化 5 6】



20

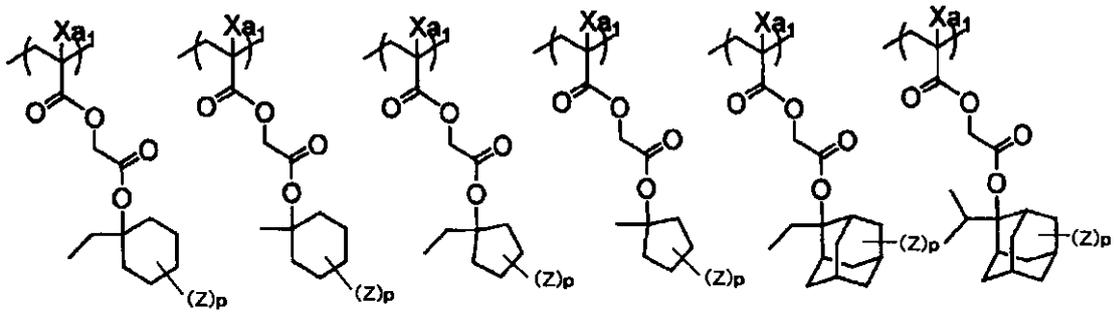
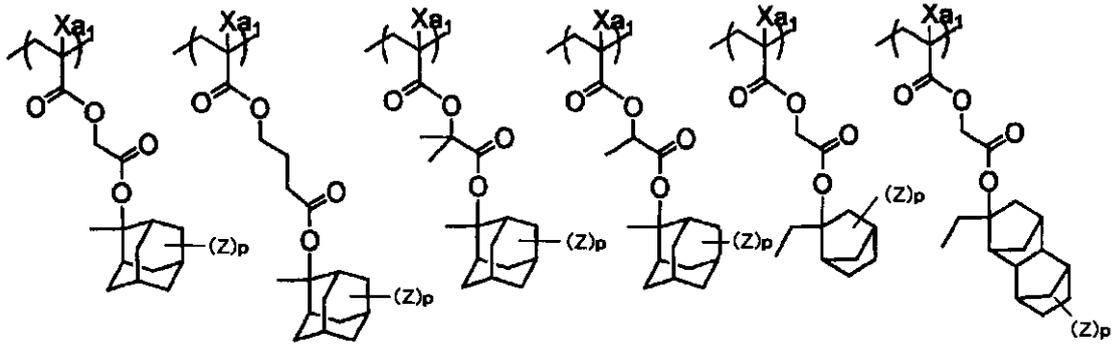
30

40

【 0 2 0 2】

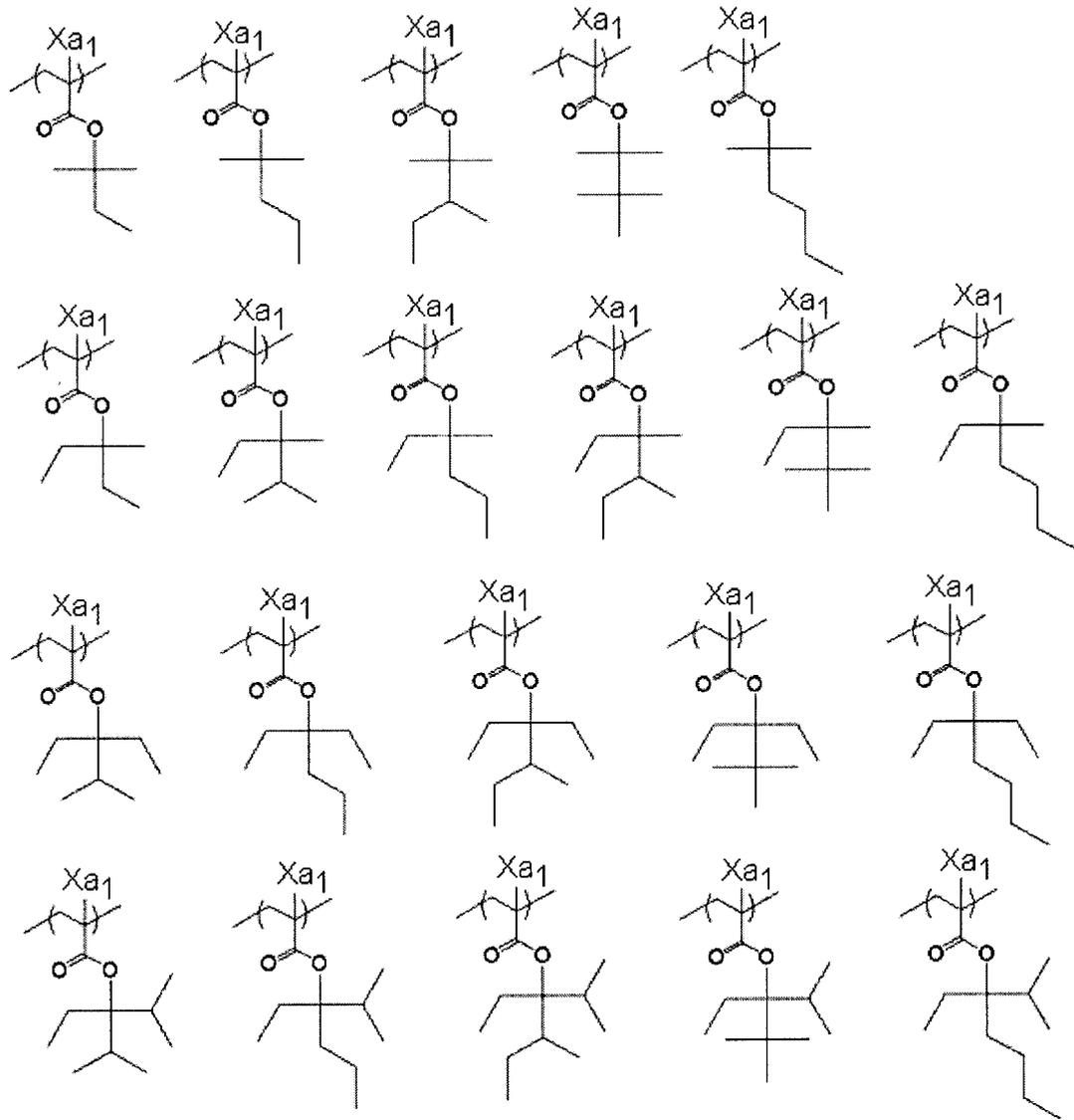
50

【化 5 7】



【 0 2 0 3 】

【化 5 8】



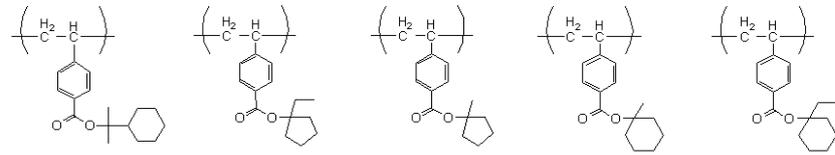
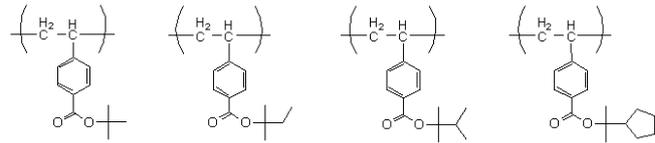
10

20

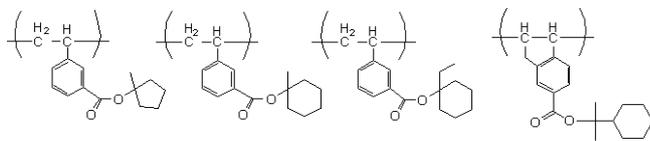
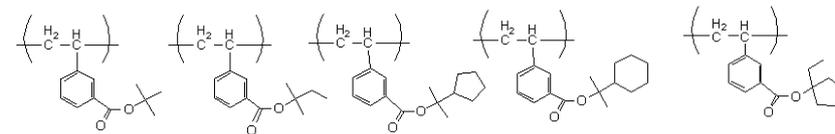
30

【 0 2 0 4】

【化59】



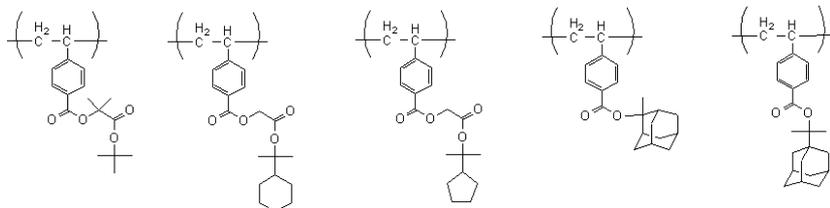
10



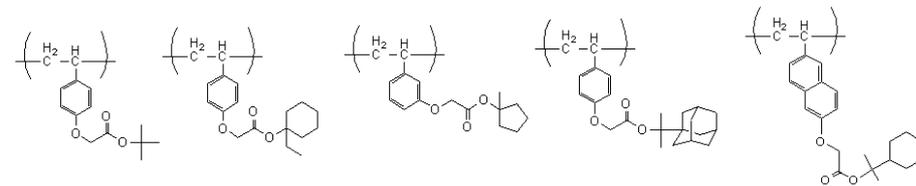
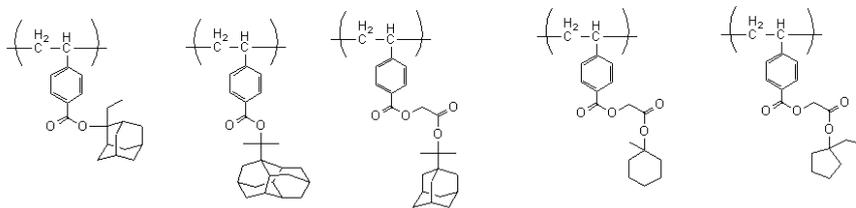
20

【0205】

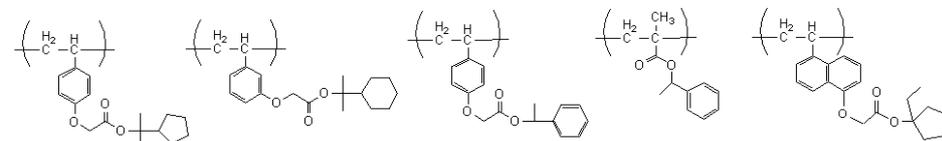
【化60】



30



40

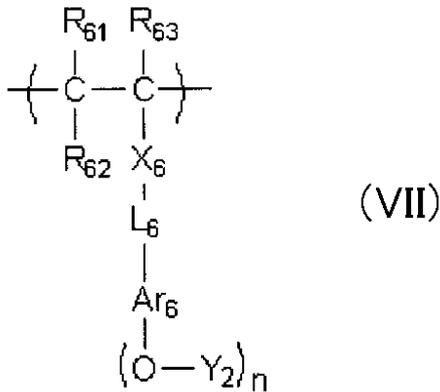


【0206】

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

【0207】

【化 6 1】



10

【0208】

一般式(VII)中、

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

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

20

L_6 は、単結合又はアルキレン基を表す。

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

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

n は、1~4の整数を表す。

【0209】

一般式(VII)について更に詳細に説明する。

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

30

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

シクロアルキル基としては、単環型でも多環型でもよく、好ましくは置換基を有していてもよいシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~8個の単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

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

40

【0210】

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

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

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

L_6 におけるアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基

50

、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数 1 ~ 8 個のものが挙げられる。R_{6 2} と L₆ とが結合して形成する環は、5 又は 6 員環であることが特に好ましい。

Ar₆ は、(n + 1) 価の芳香環基を表す。n が 1 である場合における 2 価の芳香環基は、置換基を有していても良く、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基などの炭素数 6 ~ 18 のアリーレン基、あるいは、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む 2 価の芳香環基を好ましい例として挙げる事ができる。

【0211】

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

(n + 1) 価の芳香環基は、更に置換基を有していても良い。

【0212】

上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基及び (n + 1) 価の芳香環基が有し得る置換基としては、上述した一般式 (VI) における R_{5 1} ~ R_{5 3} により表わされる各基が有し得る置換基と同様の具体例が挙げられる。

n は 1 又は 2 であることが好ましく、1 であることがより好ましい。

n 個の Y₂ は、各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、n 個中の少なくとも 1 つは、酸の作用により脱離する基を表す。

酸の作用により脱離する基 Y₂ としては、例えば、-C(R_{3 6})(R_{3 7})(R_{3 8})、-C(=O)-O-C(R_{3 6})(R_{3 7})(R_{3 8})、-C(R_{0 1})(R_{0 2})(OR_{3 9})、-C(R_{0 1})(R_{0 2})-C(=O)-O-C(R_{3 6})(R_{3 7})(R_{3 8})、-CH(R_{3 6})(Ar)等を挙げる事ができる。

式中、R_{3 6} ~ R_{3 9} は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、1 価の芳香環基、アルキレン基と 1 価の芳香環基を組み合わせた基又はアルケニル基を表す。R_{3 6} と R_{3 7} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

R_{0 1} 及び R_{0 2} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、1 価の芳香環基、アルキレン基と 1 価の芳香環基とを組み合わせた基、又はアルケニル基を表す。

【0213】

Ar は、1 価の芳香環基を表す。

R_{3 6} ~ R_{3 9}、R_{0 1} 及び R_{0 2} のアルキル基は、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等を挙げる事ができる。

R_{3 6} ~ R_{3 9}、R_{0 1} 及び R_{0 2} のシクロアルキル基は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数 3 ~ 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、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げる事ができる。多環型としては、炭素数 6 ~ 20 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、-ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げる事ができる。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。

【0214】

R_{3 6} ~ R_{3 9}、R_{0 1}、R_{0 2} 及び Ar の 1 価の芳香環基は、炭素数 6 ~ 10 の 1 価の芳香環基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む 2 価の芳香環基を挙げる事ができる。

10

20

30

40

50

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルキレン基と 1 価の芳香環基とを組み合わせた基としては、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

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

【0215】

R_{36} と R_{37} とが、互いに結合して形成する環は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル構造が好ましく、例えば、シクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、シクロヘプタン構造、シクロオクタン構造等を挙げることができる。多環型としては、炭素数 6 ~ 20 のシクロアルキル構造が好ましく、例えば、アダマンタン構造、ノルボルナン構造、ジシクロペンタン構造、トリシクロデカン構造、テトラシクロドデカン構造等を挙げることができる。なお、シクロアルキル構造中の炭素原子の一部が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

10

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

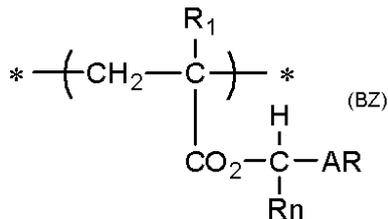
20

【0216】

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

【0217】

【化62】



30

【0218】

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

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

【0219】

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

AR がナフチル基、アントリル基又はフルオレン基である場合、R_n が結合している炭素原子と AR との結合位置には、特に制限はない。例えば、AR がナフチル基である場合、この炭素原子は、ナフチル基の 1 位に結合していてもよく、2 位に結合していてもよい。或いは、AR がアントリル基である場合、この炭素原子は、アントリル基の 1 位に結合していてもよく、2 位に結合していてもよく、9 位に結合していてもよい。

40

AR としてのアリール基は、それぞれ、1 以上の置換基を有していてもよい。このような置換基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及びドデシル基等の炭素数が 1 ~ 20 の直鎖又は分岐鎖アルキル基、これらアルキル基部分を含んだアルコキシ基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等のシクロアルキル基、これらシクロアルキル基部分を含んだシクロアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、アリ

50

ール基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェンメチルカルボニルオキシ基、及びピロリドン残基等のヘテロ環残基が挙げられる。この置換基としては、炭素数 1 ~ 5 の直鎖若しくは分岐鎖アルキル基、これらアルキル基部分を含んだアルコキシ基が好ましく、パラメチル基又はパラメトキシ基がより好ましい。

【0220】

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

10

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

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

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

20

【0221】

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

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

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

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

30

【0222】

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

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

40

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

【0223】

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

50

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

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

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

【0224】

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

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

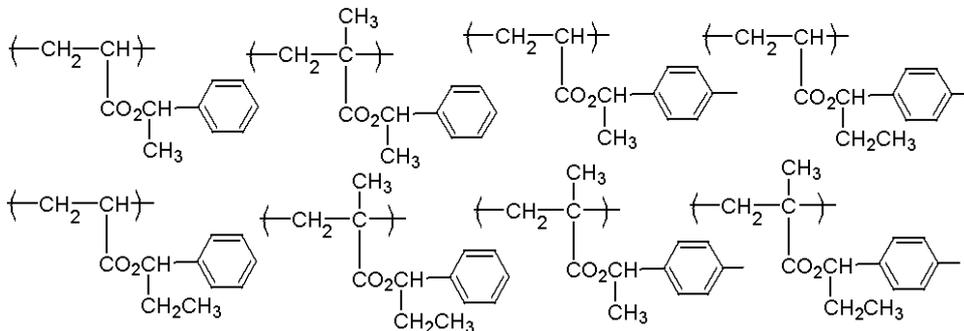
非芳香族環は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、R_n が有していてもよい更なる置換基について先に説明したのと同様のものが挙げられる。

【0225】

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

【0226】

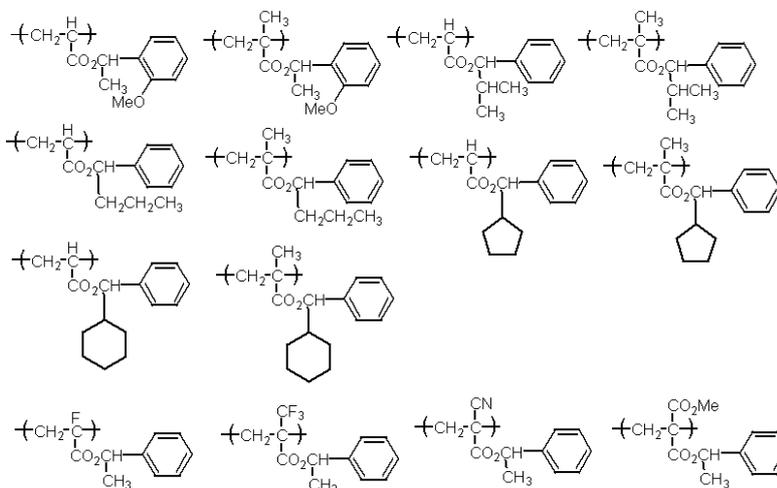
【化63】



20

【0227】

【化64】

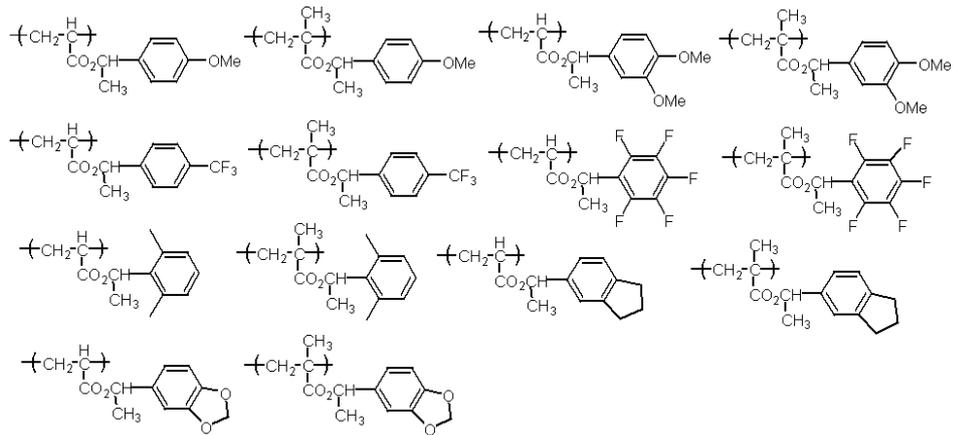


30

【0228】

40

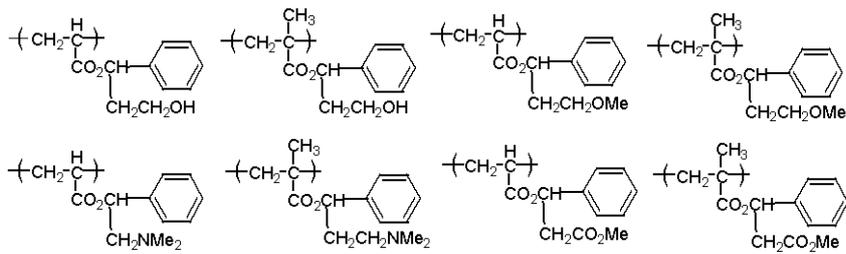
【化 6 5】



10

【 0 2 2 9】

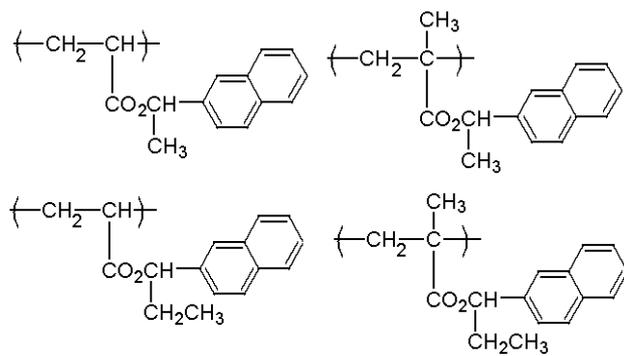
【化 6 6】



20

【 0 2 3 0】

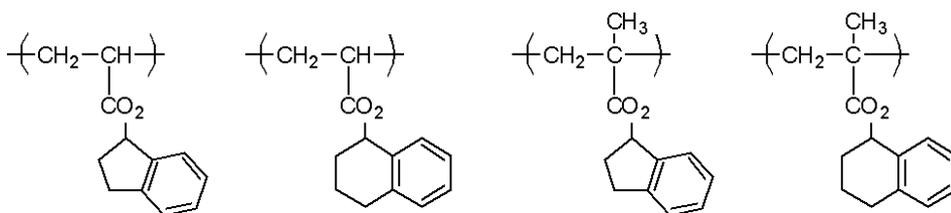
【化 6 7】



30

【 0 2 3 1】

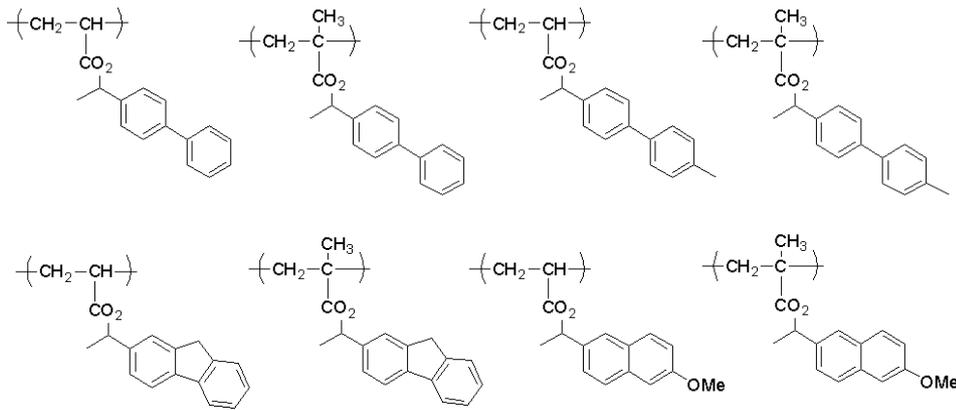
【化 6 8】



40

【 0 2 3 2】

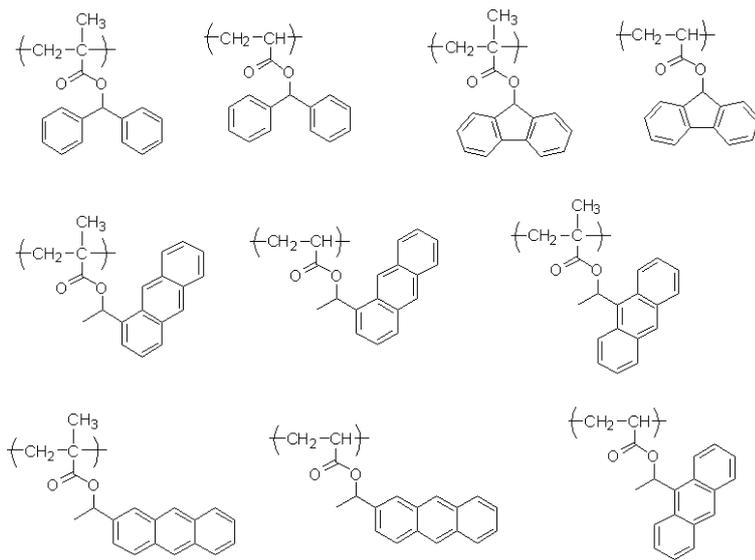
【化69】



10

【0233】

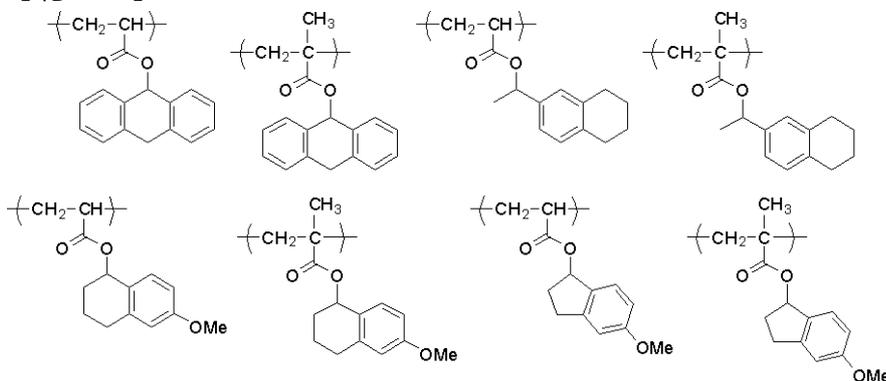
【化70】



20

【0234】

【化71】



30

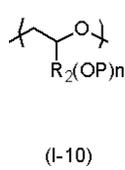
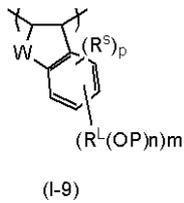
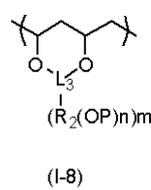
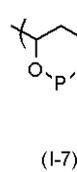
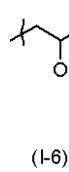
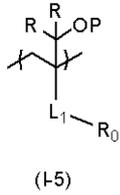
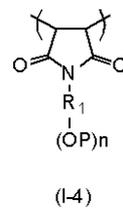
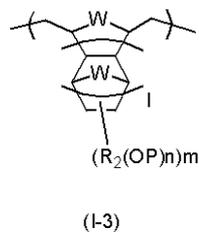
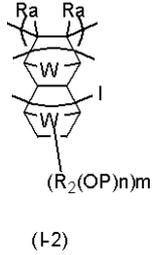
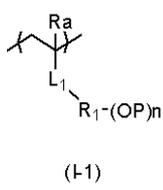
40

【0235】

また、上記で例示された繰り返し単位とは異なる酸分解性基を有する繰り返し単位の態様として、酸の作用により分解し、アルコール性水酸基を生じる繰り返し単位の態様であってもよい。この場合、下記一般式(I-1)～(I-10)のいずれかにより表されることが好ましい。この繰り返し単位は、下記一般式(I-1)～(I-3)のいずれかにより表されることがより好ましく、下記一般式(I-1)により表されることが更に好ましい。

【0236】

【化 7 2】



【 0 2 3 7 】

式中、

Ra は、各々独立に、水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-Ra_2$ により表される基を表す。ここで、Ra₂ は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

R₁ は、(n+1) 価の有機基を表す。

R₂ は、m 2 の場合は各々独立に、単結合又は (n+1) 価の有機基を表す。

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

W は、メチレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

n 及び m は、1 以上の整数を表す。なお、一般式 (I-2)、(I-3) 又は (I-8) において R₂ が単結合を表す場合、n は 1 である。

l は、0 以上の整数を表す。

L₁ は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ 、 $-Ar-$ 、 $-SO_3-$ 又は $-SO_2NH-$ により表される連結基を表す。ここで、Ar は、2 価の芳香環基を表す。

R は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

R₀ は、水素原子又は有機基を表す。

L₃ は、(m+2) 価の連結基を表す。

R^l は、m 2 の場合は各々独立に、(n+1) 価の連結基を表す。

R^s は、p 2 の場合は各々独立に、置換基を表す。p 2 の場合、複数の R^s は、互

いに結合して環を形成していてもよい。

p は、0 ~ 3 の整数を表す。

【 0 2 3 8 】

Ra は、水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-Ra_2$ により表される基を表す。Ra は、水素原子又は炭素数が 1 ~ 10 のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましい。

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

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

10

20

30

40

50

もよい。R₁は、より好ましくは、脂環状炭化水素基である。

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

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

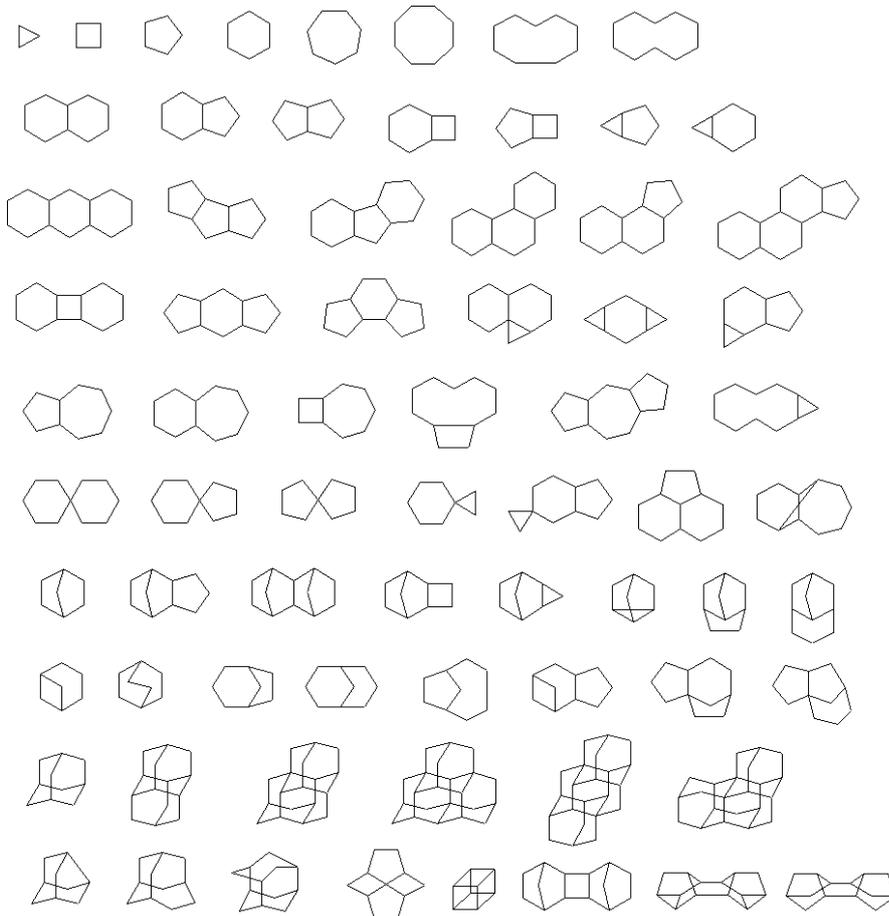
R₁及び/又はR₂が脂環状炭化水素基である場合、この脂環状炭化水素基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。この脂環状炭化水素基は、例えば、モノシクロ、ビシクロ、トリシクロ又はテトラシクロ構造を備えている。この脂環状炭化水素基の炭素数は、通常は5以上であり、6~30であることが好ましく、7~25であることがより好ましい。

【0239】

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

【0240】

【化73】



【0241】

例えば、R₁及び/又はR₂がシクロアルキレン基である場合、R₁及び/又はR₂は、アダマンチレン基、ノルアダマンチレン基、デカヒドロナフチレン基、トリシクロデカ

ニレン基、テトラシクロドデカニレン基、ノルボルニレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロデカニレン基、又はシクロドデカニレン基であることが好ましく、アダマンチレン基、ノルボルニレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、テトラシクロドデカニレン基又はトリシクロドデカニレン基であることがより好ましい。

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

10

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

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

【0242】

20

R_0 は、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキニル基、及びアルケニル基が挙げられる。 R_0 は、好ましくは、水素原子又はアルキル基であり、より好ましくは、水素原子又はメチル基である。

L_3 は、 $(m+2)$ 価の連結基を表す。即ち、 L_3 は、3 価以上の連結基を表す。このような連結基としては、例えば、後掲の具体例における対応した基が挙げられる。

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

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

30

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

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

l は、0 以上の整数である。 l は、0 又は 1 であることが好ましい。

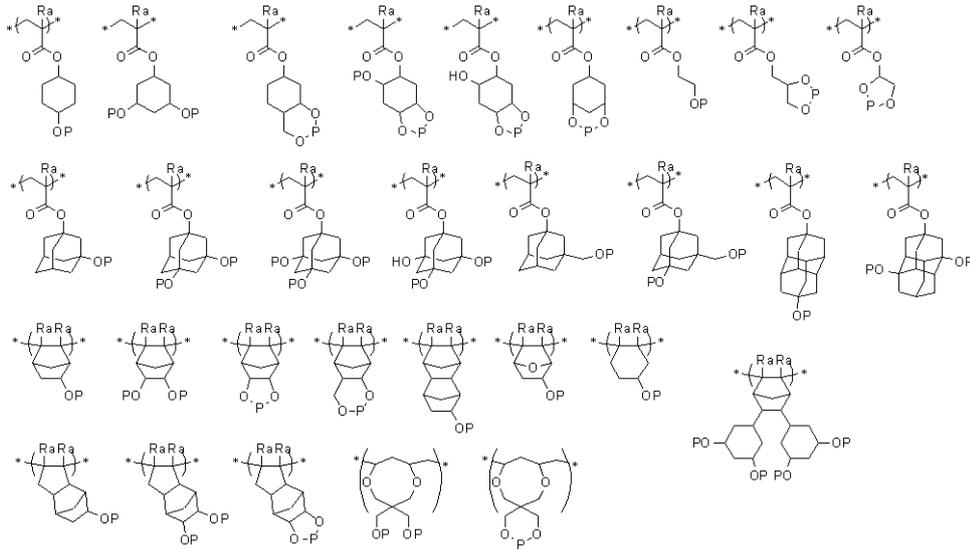
p は、0 ~ 3 の整数である。

40

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

【0243】

【化74】



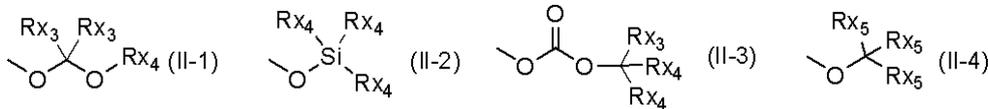
10

【0244】

酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基は、下記一般式(II-1)~(II-4)のいずれかにより表されることが好ましい。

【0245】

【化75】



20

【0246】

式中、

Rx₃は、各々独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。Rx₃は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

Rx₄は、各々独立に、1価の有機基を表す。Rx₄は、互いに結合して、環を形成していてもよい。Rx₃とRx₄とは、互いに結合して、環を形成していてもよい。

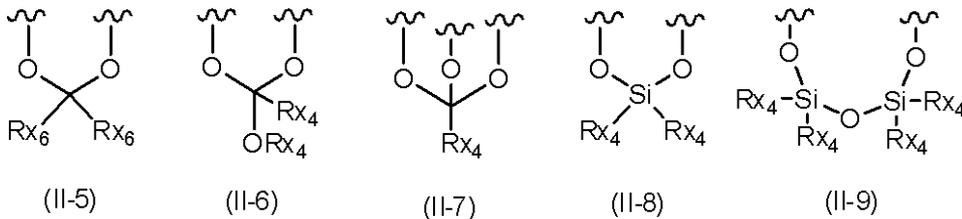
Rx₅は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。少なくとも2つのRx₅は、互いに結合して、環を形成していてもよい。但し、3つの前記Rx₅のうち1つ又は2つが水素原子である場合は、残りの前記Rx₅のうち少なくとも1つは、アリール基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。

30

酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基は、下記一般式(II-5)~(II-9)のいずれかにより表されることも好ましい。

【0247】

【化76】



40

【0248】

式中、

Rx₄は、一般式(II-1)~(II-3)におけるものと同義である。

Rx₆は、各々独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。Rx₆は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

50

酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基は、一般式 (I I - 1) ~ (I I - 3) のいずれかにより表されることがより好ましく、一般式 (I I - 1) 又は (I I - 3) により表されることが更に好ましく、一般式 (I I - 1) により表されることが特に好ましい。

【 0 2 4 9 】

$R \times_3$ は、上述した通り、水素原子又は 1 価の有機基を表す。 $R \times_3$ は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましく、水素原子又はアルキル基であることがより好ましい。

$R \times_3$ のアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。 $R \times_3$ のアルキル基の炭素数は、1 ~ 10 であることが好ましく、1 ~ 3 であることがより好ましい。10 $R \times_3$ のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、及び n - ブチル基が挙げられる。

$R \times_3$ のシクロアルキル基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。 $R \times_3$ のシクロアルキル基の炭素数は、3 ~ 10 であることが好ましく、4 ~ 8 であることがより好ましい。 $R \times_3$ のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、及びアダマンチル基が挙げられる。

【 0 2 5 0 】

また、一般式 (I I - 1) において、 $R \times_3$ の少なくとも一方は、1 価の有機基であることが好ましい。このような構成を採用すると、特に高い感度を達成することができる。20

$R \times_4$ は、1 価の有機基を表す。 $R \times_4$ は、アルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましい。これらアルキル基及びシクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。

$R \times_4$ のアルキル基は、置換基を有していないか、又は、1 つ以上のアリアル基及び / 又は 1 つ以上のシリル基を置換基として有していることが好ましい。無置換アルキル基の炭素数は、1 ~ 20 であることが好ましい。1 つ以上のアリアル基により置換されたアルキル基におけるアルキル基部分の炭素数は、1 ~ 25 であることが好ましい。1 つ以上のシリル基により置換されたアルキル基におけるアルキル基部分の炭素数は、1 ~ 30 であることが好ましい。また、 $R \times_4$ のシクロアルキル基が置換基を有していない場合、その炭素数は、3 ~ 20 であることが好ましい。30

$R \times_5$ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。但し、3 つの $R \times_5$ のうち 1 つ又は 2 つが水素原子である場合は、残りの $R \times_5$ のうち少なくとも 1 つは、アリアル基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。 $R \times_5$ は、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基を有していてもよい。アルキル基が置換基を有していない場合、その炭素数は、1 ~ 6 であることが好ましく、1 ~ 3 であることが好ましい。

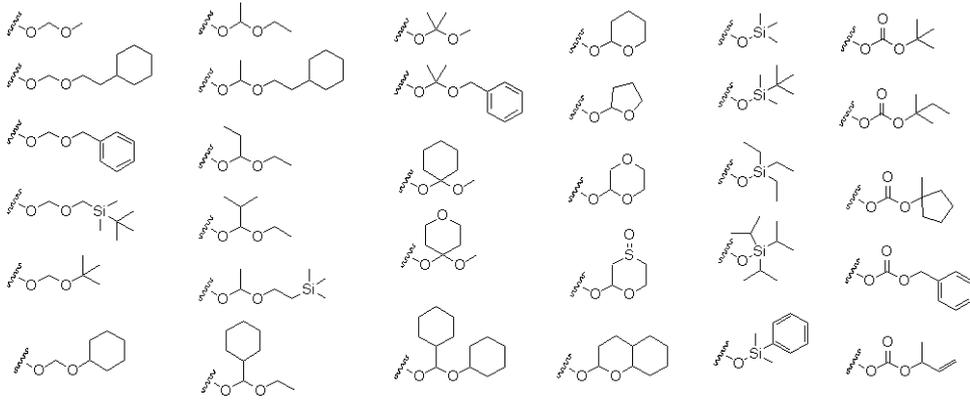
$R \times_6$ は、上述した通り、水素原子又は 1 価の有機基を表す。 $R \times_6$ は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましく、水素原子又はアルキル基であることがより好ましく、水素原子又は置換基を有していないアルキル基であることが更に好ましい。40 $R \times_6$ は、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 でありかつ置換基を有していないアルキル基であることが更に好ましい。

なお、 $R \times_4$ 、 $R \times_5$ 及び $R \times_6$ のアルキル基及びシクロアルキル基としては、例えば、先に $R \times_3$ について説明したのと同様のものが挙げられる。

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

【 0 2 5 1 】

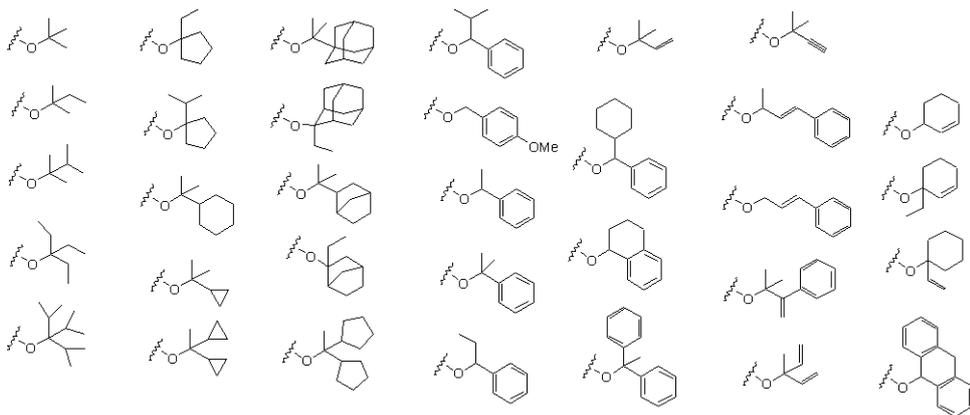
【化77】



10

【0252】

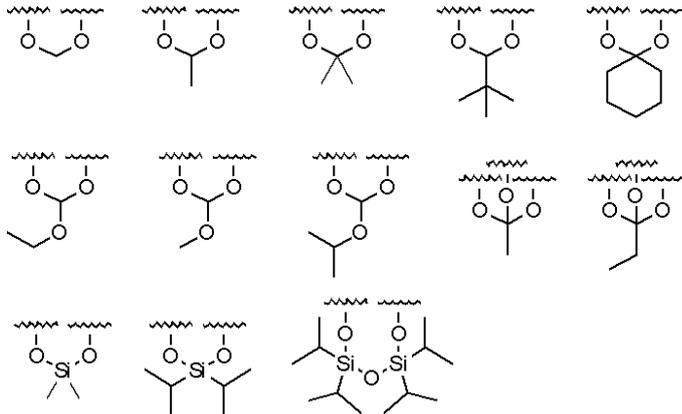
【化78】



20

【0253】

【化79】



30

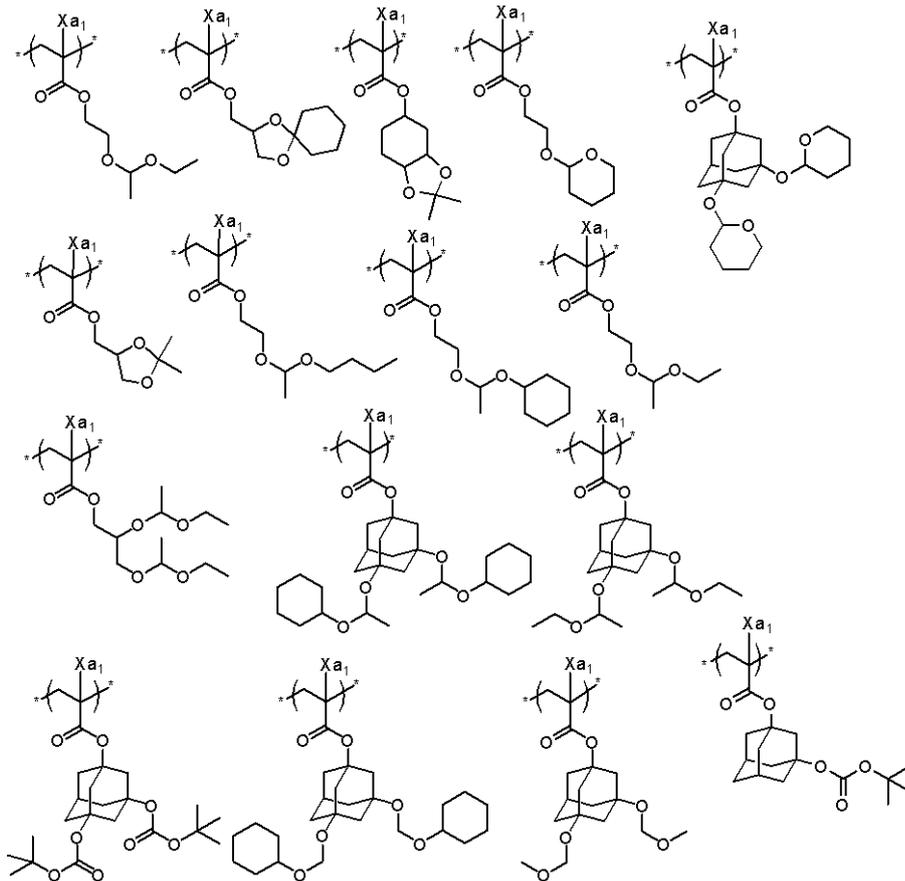
【0254】

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

40

【0255】

【化 8 0】



10

20

【 0 2 5 6】

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

【 0 2 5 7】

樹脂(A)における酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量(複数種類含有する場合はその合計)は、前記樹脂(A)中の全繰り返し単位に対して5モル%以上90モル%以下であることが好ましく、5モル%以上80モル%以下であることがより好ましく、10モル%以上70モル%以下であることが更に好ましい。

30

【 0 2 5 8】

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

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

40

【 0 2 5 9】

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

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

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

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

(3) 電気陰性度が0.5以上異なる2つの原子が二重結合又は三重結合により結合し

50

た構造を含む官能基

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

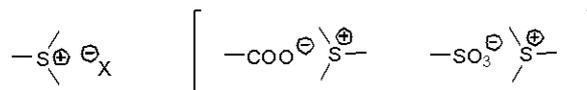
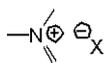
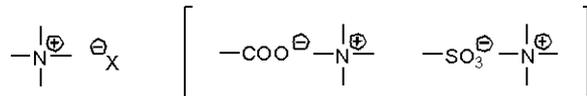
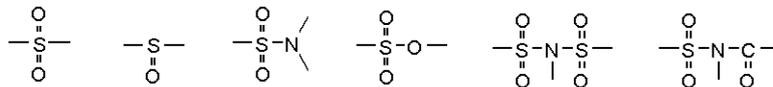
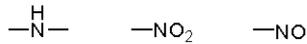
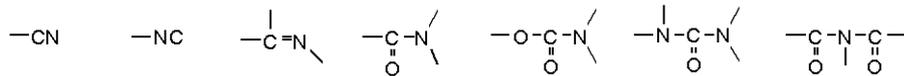
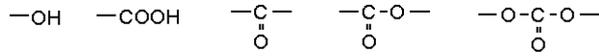
(4) イオン性部位を有する官能基

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

以下に、「極性基」が含み得る部分構造の具体例を挙げる。以下の具体例において、X⁻は対アニオンを表す。

【0260】

【化81】



【0261】

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

【0262】

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

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

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

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

10

20

30

40

50

も可能となる。

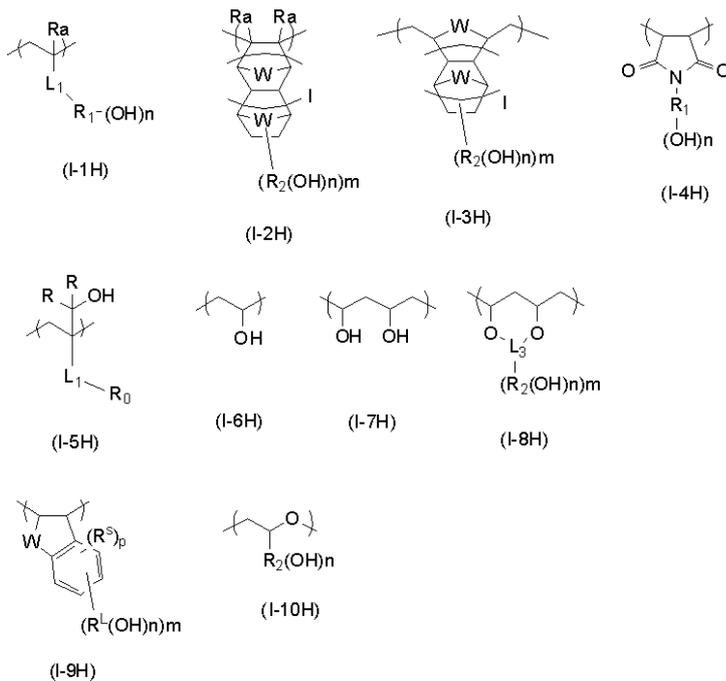
樹脂にシアノ基を有するラクトン構造を含んだ基を備えた繰り返し単位を更に含有させると、有機溶剤を含んだ現像液に対する溶解コントラストを更に向上させることができる。また、こうすると、樹脂を含んだ組成物の感度、ドライエッチング耐性、塗布性、及び基板との密着性を更に向上させることも可能となる。加えて、こうすると、シアノ基及びラクトン基のそれぞれに起因した機能を単一の繰り返し単位に担わせることが可能となり、樹脂の設計の自由度を更に増大させることも可能となる。

【 0 2 6 3 】

繰り返し単位 (b) が有する極性基がアルコール性ヒドロキシ基である場合、下記一般式 (I - 1 H) ~ (I - 1 0 H) のいずれかにより表されることが好ましい。特に、下記一般式 (I - 1 H) ~ (I - 3 H) のいずれかにより表されることがより好ましく、下記一般式 (I - 1 H) により表されることが更に好ましい。

【 0 2 6 4 】

【 化 8 2 】



【 0 2 6 5 】

式中、 R_a 、 R_1 、 R_2 、 W 、 n 、 m 、 l 、 L_1 、 R 、 R_0 、 L_3 、 R^L 、 R^S 及び p は、一般式 (I - 1) ~ (I - 1 0) における各々と同義である。

酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基を備えた繰り返し単位と、上記一般式 (I - 1 H) ~ (I - 1 0 H) のいずれかにより表される繰り返し単位とを併用すると、例えば、アルコール性ヒドロキシ基による酸拡散の抑制と、酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基による感度の増大とにより、他の性能を劣化させることなしに、露光ラチチュード (E L) を改良することが可能となる。

アルコール性ヒドロキシ基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、1 ~ 6 0 m o l % が好ましく、より好ましくは 3 ~ 5 0 m o l % 、更に好ましくは 5 ~ 4 0 m o l % である。

以下に、一般式 (I - 1 H) ~ (I - 1 0 H) の何れかにより表される繰り返し単位的具体例を示す。なお、具体例中、 R_a は、一般式 (I - 1 H) ~ (I - 1 0 H) におけるものと同義である。

【 0 2 6 6 】

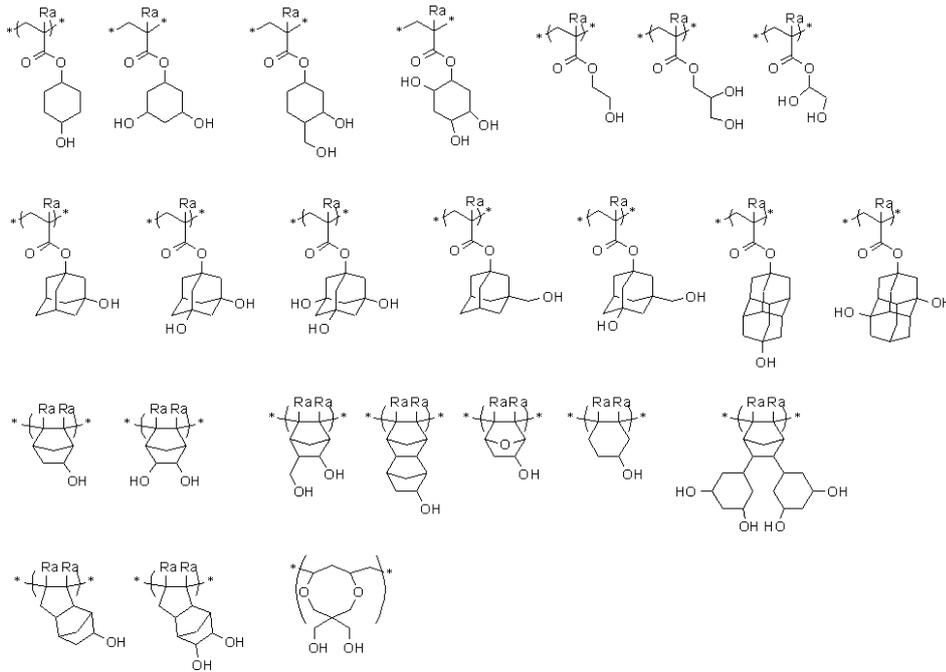
10

20

30

40

【化 8 3】



10

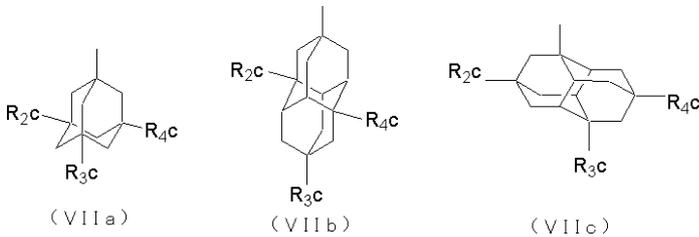
【 0 2 6 7 】

繰り返し単位 (b) が有する極性基がアルコール性ヒドロキシ基又はシアノ基である場合、好ましい繰り返し単位の一つの態様として、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが挙げられる。このとき、酸分解性基を有さないことが好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアママンチル基、ノルボルナン基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式 (V I I a) ~ (V I I c) で表される部分構造が好ましい。これにより基板密着性、及び現象液親和性が向上する。

20

【 0 2 6 8 】

【化 8 4】



30

【 0 2 6 9 】

一般式 (V I I a) ~ (V I I c) に於いて、

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

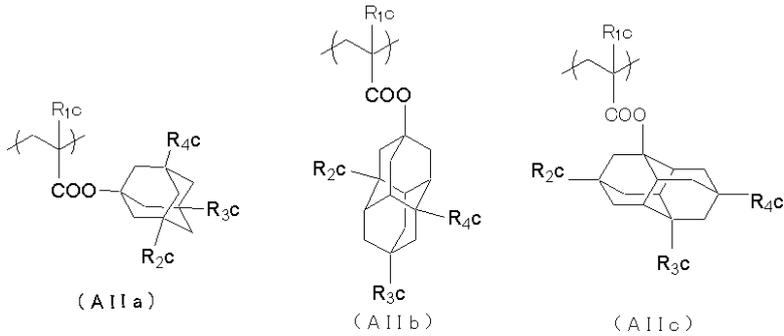
40

【 0 2 7 0 】

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

【 0 2 7 1 】

【化 8 5】



10

【 0 2 7 2】

一般式 (AIIa) ~ (AIIc) に於いて、

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

【 0 2 7 3】

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

【 0 2 7 4】

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

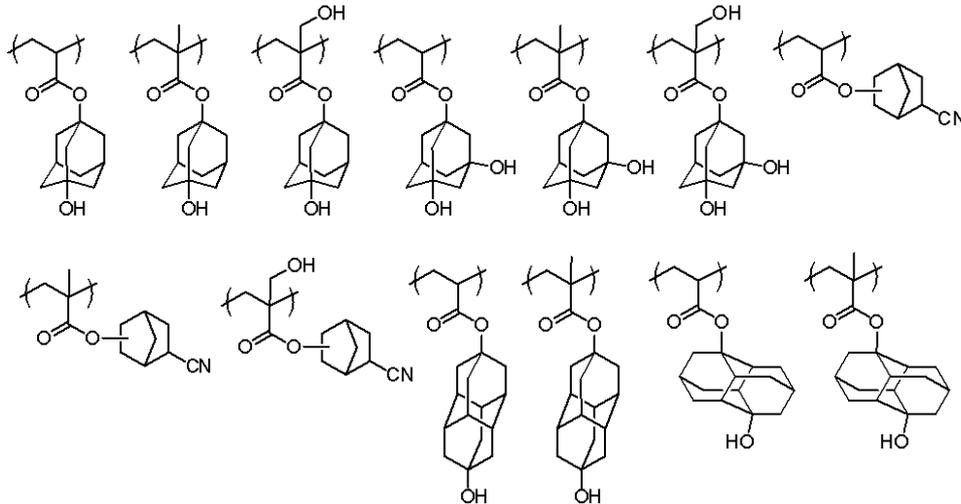
20

【 0 2 7 5】

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

【 0 2 7 6】

【化 8 6】



30

【 0 2 7 7】

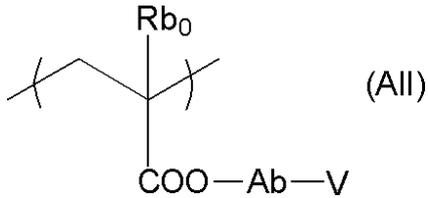
繰返し単位 (b) は、極性基としてラクトン構造を有する繰返し単位であってもよい。

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

40

【 0 2 7 8】

【化 8 7】



【 0 2 7 9】

一般式 (A I I) 中、

Rb_0 は、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 4）を表す。

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

【 0 2 8 0】

Ab は、単結合、アルキレン基、単環又は多環のシクロアルキル構造を有する 2 価の連結基、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、又はこれらを組み合わせた 2 価の連結基を表す。 Ab は、好ましくは、単結合、 $-Ab_1-CO_2-$ で表される 2 価の連結基である。

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

V は、ラクトン構造を有する基を表す。

【 0 2 8 1】

ラクトン構造を有する基としては、ラクトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは 5 ~ 7 員環ラクトン構造であり、5 ~ 7 員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式 (LC 1 - 1) ~ (LC 1 - 1 7) 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 (LC 1 - 1)、(LC 1 - 4)、(LC 1 - 5)、(LC 1 - 6)、(LC 1 - 8)、(LC 1 - 1 3)、(LC 1 - 1 4) である。

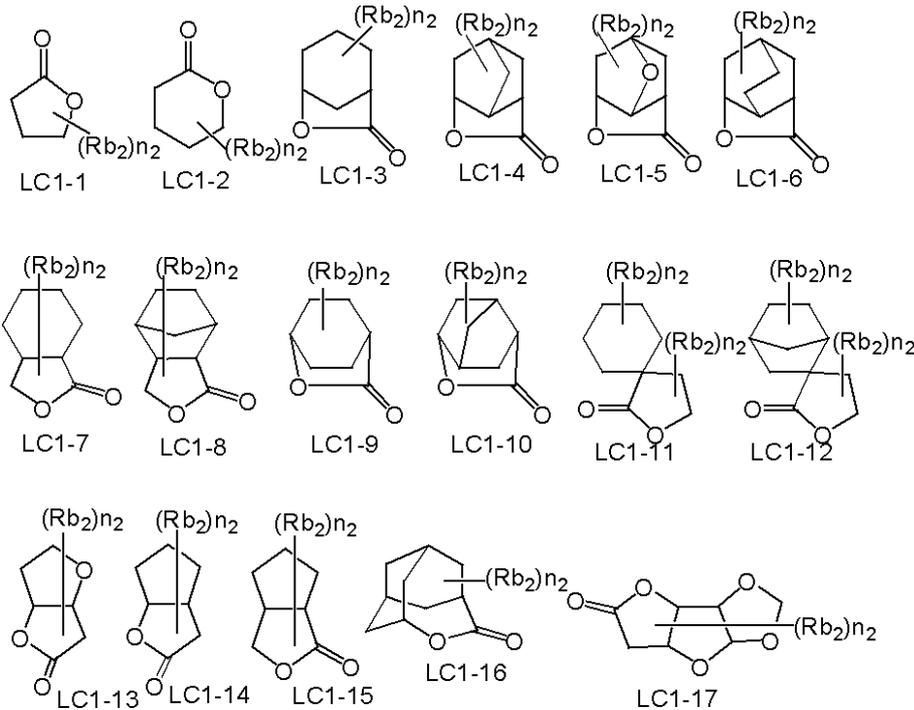
【 0 2 8 2】

10

20

30

【化 8 8】



10

20

【0283】

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

【0284】

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

30

【0285】

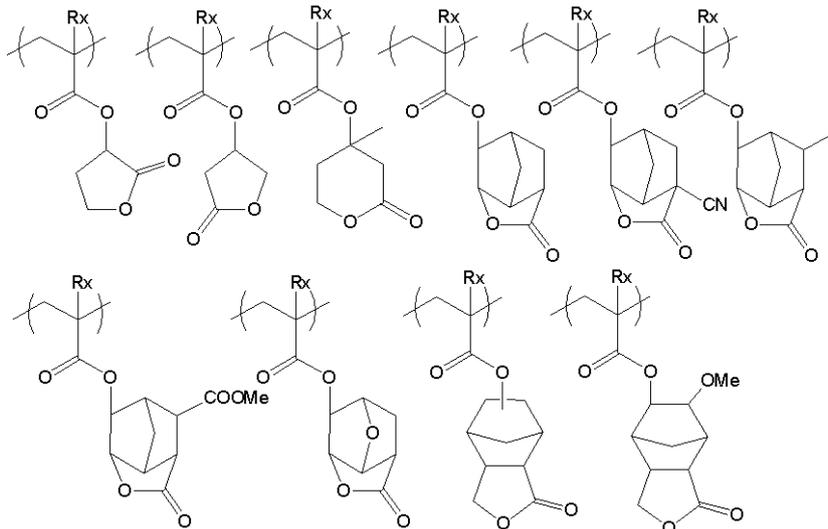
樹脂 (A) はラクトン構造を有する繰り返し単位を含有しても含有しなくてもよいが、ラクトン構造を有する繰り返し単位を含有する場合、樹脂 (A) 中の前記繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、1 ~ 70 モル% の範囲が好ましく、より好ましくは 3 ~ 65 モル% の範囲であり、更に好ましくは 5 ~ 60 モル% の範囲である。

以下に、樹脂 (A) 中のラクトン構造を有する繰り返し単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。式中、 R_x は、 H 、 CH_3 、 CH_2OH 、又は CF_3 を表す。

40

【0286】

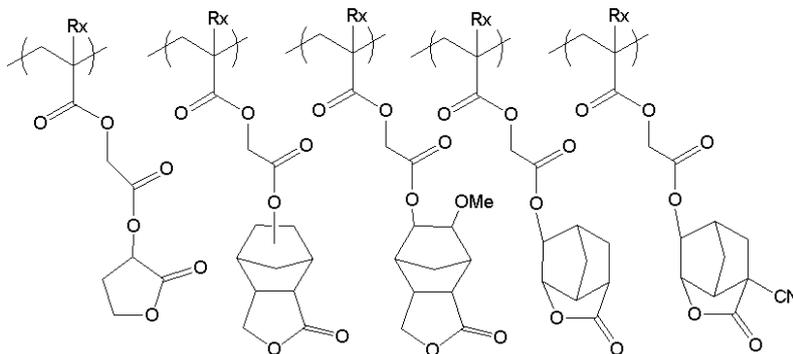
【化89】



10

【0287】

【化90】



20

【0288】

また、繰り返し単位 (b) が有する極性基が酸性基であることも特に好ましい態様の一つである。好ましい酸性基としてはフェノール性ヒドロキシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、フッ素化アルコール基 (例えばヘキサフロロイソプロパノール基)、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)メチレン基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルカルボニル)メチレン基、ビス(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルスルホニル)メチレン基、ビス(アルキルスルホニル)イミド基、トリス(アルキルカルボニル)メチレン基、トリス(アルキルスルホニル)メチレン基が挙げられる。なかでも繰り返し単位 (b) はカルボキシル基を有する繰り返し単位であることがより好ましい。酸性基を有する繰り返し単位を含有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。酸性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接酸性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖に酸性基が結合している繰り返し単位、更には酸性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入のいずれも好ましい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

30

40

【0289】

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

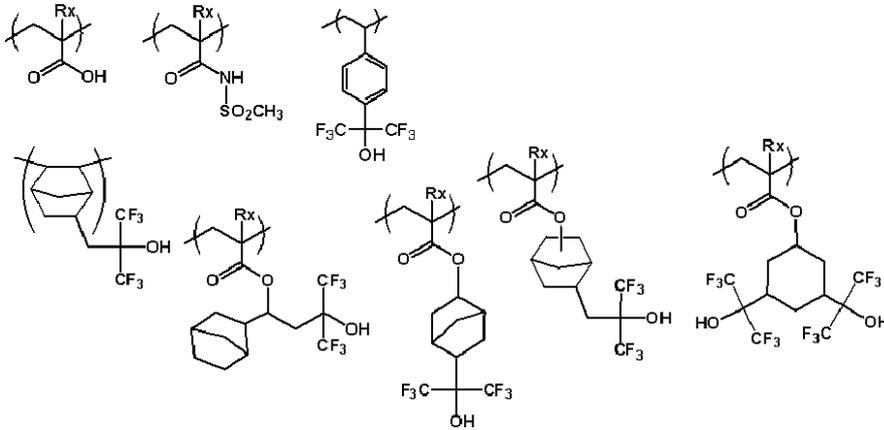
50

酸性基を有する繰り返し単位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、 R_x は H 、 CH_3 、 CH_2OH 又は CF_3 を表す。

【0290】

【化91】



10

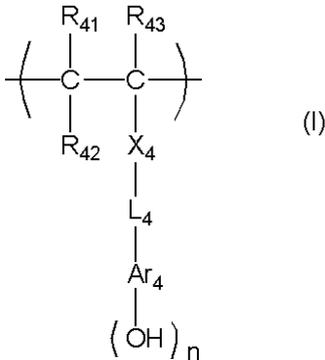
【0291】

本発明の樹脂(A)は、特に電子線又は極紫外線露光によりパターンを形成する場合、フェノール性酸性基を有する、非酸分解の繰り返し単位(b)を有すること好ましい。この場合の繰り返し単位(b)としては、下記一般式(I)で表される構造がより好ましい。

20

【0292】

【化92】



30

【0293】

式中、

R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、 R_{42} は Ar_4 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{42} は単結合又はアルキレン基を表す。

X_4 は、単結合、 $-COO-$ 、又は $-CONR_{64}-$ を表し、 R_{64} は、水素原子又はアルキル基を表す。

40

L_4 は、単結合又はアルキレン基を表す。

Ar_4 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{42} と結合して環を形成する場合には $(n+2)$ 価の芳香環基を表す。

n は、1~4の整数を表す。

【0294】

式(I)における R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} のアルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、及びこれらの基が有し得る置換基の具体例としては、上記一般式(VI)における R_{51} 、 R_{52} 、及び R_{53} により表される各基について説明した具体例と同様である。

Ar_4 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表す。 n が1である場合における2価の芳香環基

50

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

【0295】

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

$(n + 1)$ 個の芳香環基は、更に置換基を有していても良い。

10

【0296】

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

X_4 により表わされる $-CONR_{64}-$ (R_{64} は、水素原子、アルキル基を表す) における R_{64} のアルキル基としては、 $R_{61} \sim R_{63}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

X_4 としては、単結合、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ が好ましく、単結合、 $-COO-$ がより好ましい。

20

【0297】

L_4 におけるアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数 1 ~ 8 個のものが挙げられる。

Ar_4 としては、置換基を有していても良い炭素数 6 ~ 18 の芳香環基がより好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基、ピフェニレン環基が特に好ましい。

繰り返し単位 (b) は、ヒドロキシスチレン構造を備えていることが好ましい。即ち、 Ar_4 は、ベンゼン環基であることが好ましい。

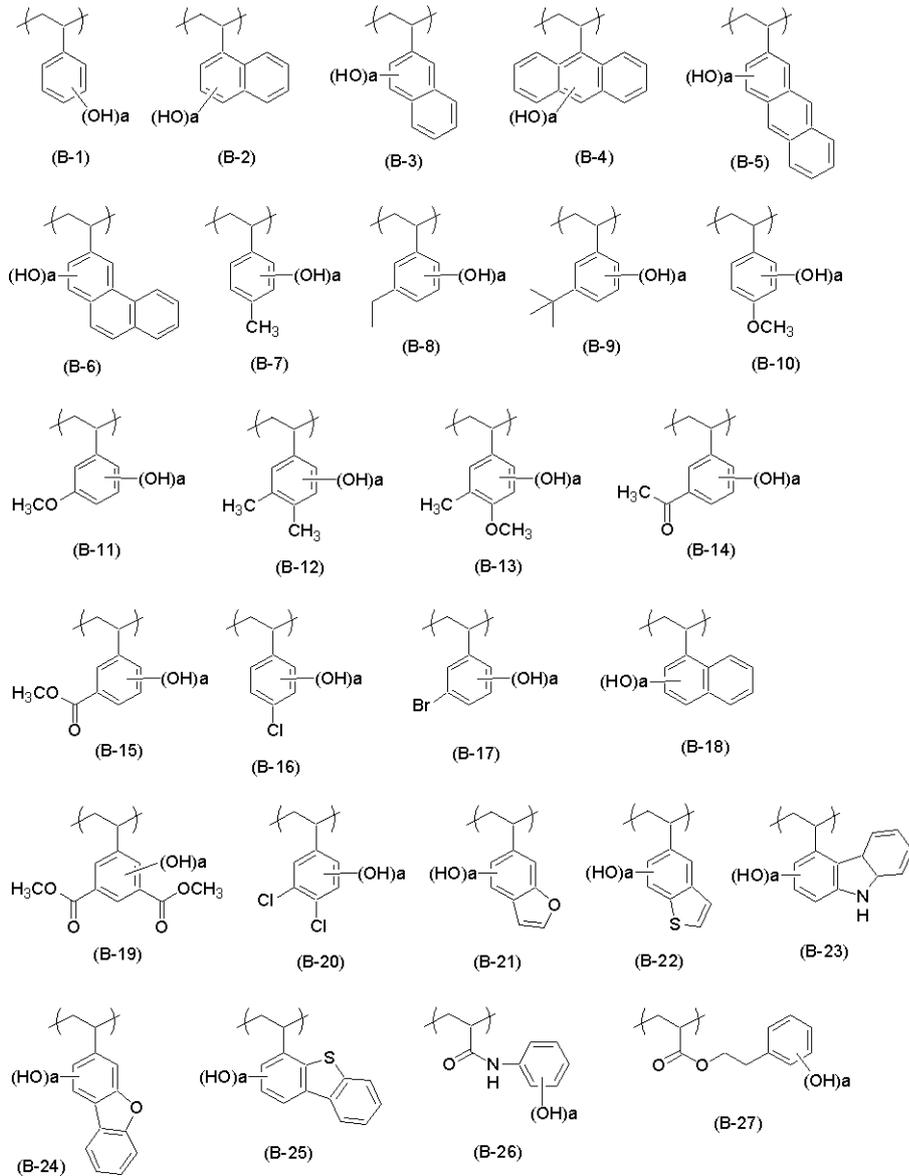
【0298】

30

以下に、一般式 (I) で表される繰り返し単位 (b) の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。式中、 a は 1 又は 2 の整数を表す。

【0299】

【化93】



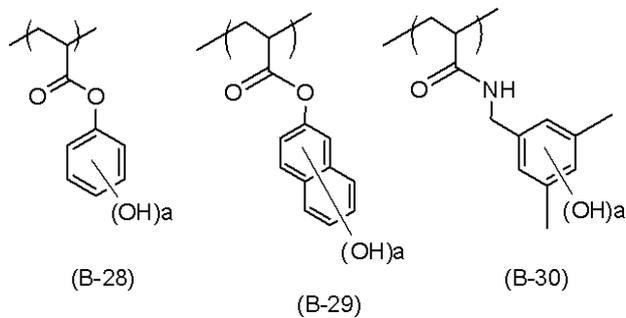
10

20

30

【0300】

【化94】



40

【0301】

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

【0302】

樹脂(A)の全繰り返し単位に対する、上記繰り返し単位(b)の含有量は、5モル%~90モル%であることが好ましく、10モル%~80モル%であることがより好ましく、10モル%~70モル%であることが更に好ましい。

【0303】

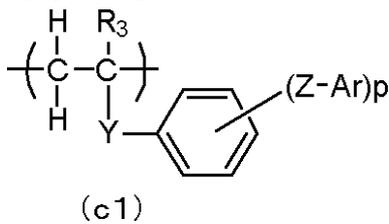
樹脂(A)は下記一般式(c1)で表される複数の芳香環を有する繰り返し単位(c)

50

を有していても良い。

【0304】

【化95】



【0305】

10

一般式(c1)中、

R₃は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表し；

Yは、単結合又は2価の連結基を表し；

Zは、単結合又は2価の連結基を表し；

Arは、芳香環基を表し；

pは1以上の整数を表す。

R₃としてのアルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基、i-ブチル基があげられ、更に置換基を有していても良く、好ましい置換基としては、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基等があげられ、中でも置換基を有するアルキル基としては、CF₃基、アルキルオキシカルボニルメチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基等が好ましい。

20

【0306】

R₃としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が特に好ましい。

Yは、単結合又は2価の連結基を表し、2価の連結基としては、例えば、エーテル基(酸素原子)、チオエーテル基(硫黄原子)、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルフィド基、スルホン基、-COO-、-CONH-、-SO₂NH-、-CF₂-、-CF₂CF₂-、-OCF₂O-、-CF₂OCF₂-、-SS-、-CH₂SO₂CH₂-、-CH₂COCH₂-、-COCF₂CO-、-COCO-、-OCO-、-OSO₂O-、アミノ基(窒素原子)、アシル基、アルキルスルホニル基、-CH=CH-、-C=C-、アミノカルボニルアミノ基、アミノスルホニルアミノ基、若しくはこれらの組み合わせからなる基があげられる。Yは、炭素数15以下が好ましく、炭素数10以下がより好ましい。

30

【0307】

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

Zは、単結合又は2価の連結基を表し、2価の連結基としては、例えば、エーテル基(酸素原子)、チオエーテル基(硫黄原子)、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルフィド基、スルホン基、-COO-、-CONH-、-SO₂NH-、アミノ基(窒素原子)、アシル基、アルキルスルホニル基、-CH=CH-、アミノカルボニルアミノ基、アミノスルホニルアミノ基、若しくはこれらの組み合わせからなる基があげられる。

40

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

【0308】

Arは、芳香環基を表し、具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、キノリニル基、フラニル基、チオフェニル基、フルオレニル-9-

50

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

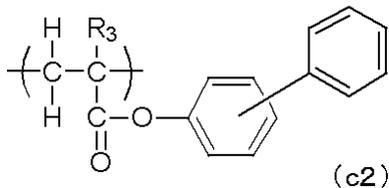
p は、1以上の整数であり、1～3の整数であることが好ましい。

【0309】

繰り返し単位(c)として更に好ましいのは以下の式(c2)で表される繰り返し単位である。 10

【0310】

【化96】



【0311】

一般式(c2)中、R₃は、水素原子又はアルキル基を表す。R₃としてのアルキル基として好ましいものは、一般式(c1)と同様である。 20

【0312】

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

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

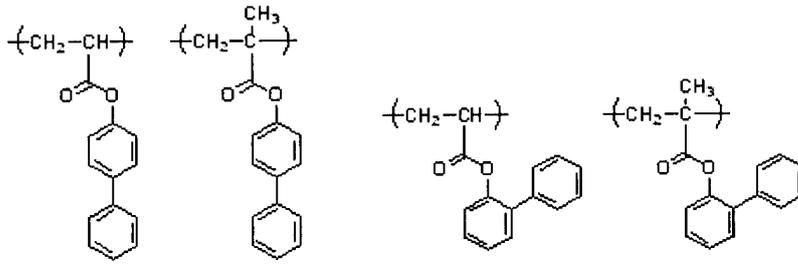
ここで、繰り返し単位(c)は、高解像性を得る観点から、フェノール性水酸基(芳香環上に直接結合した水酸基)を有さないことが好ましい。 30

【0313】

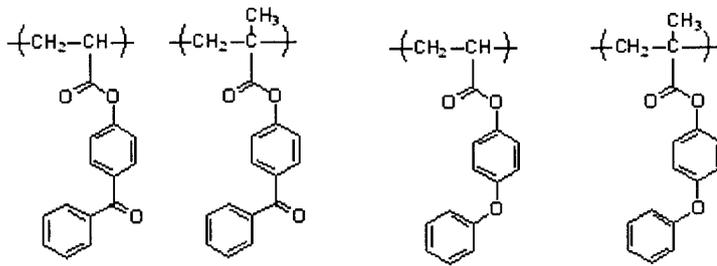
繰り返し単位(c)の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0314】

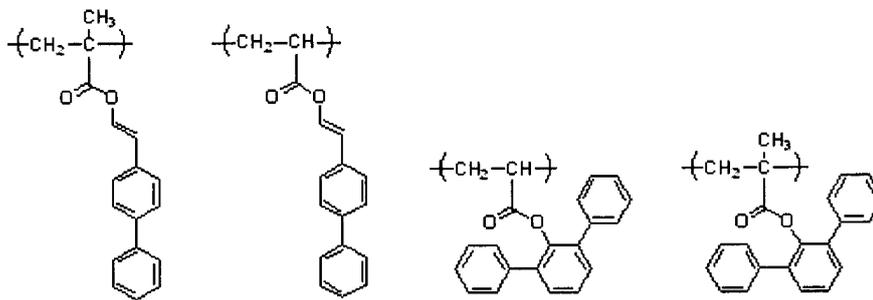
【化97】



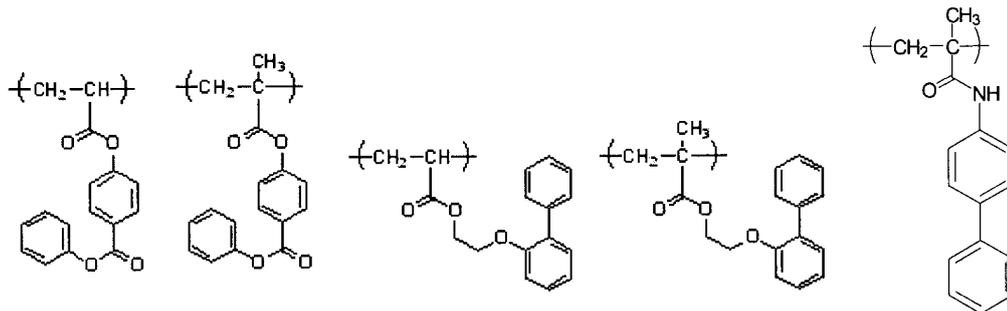
10



20

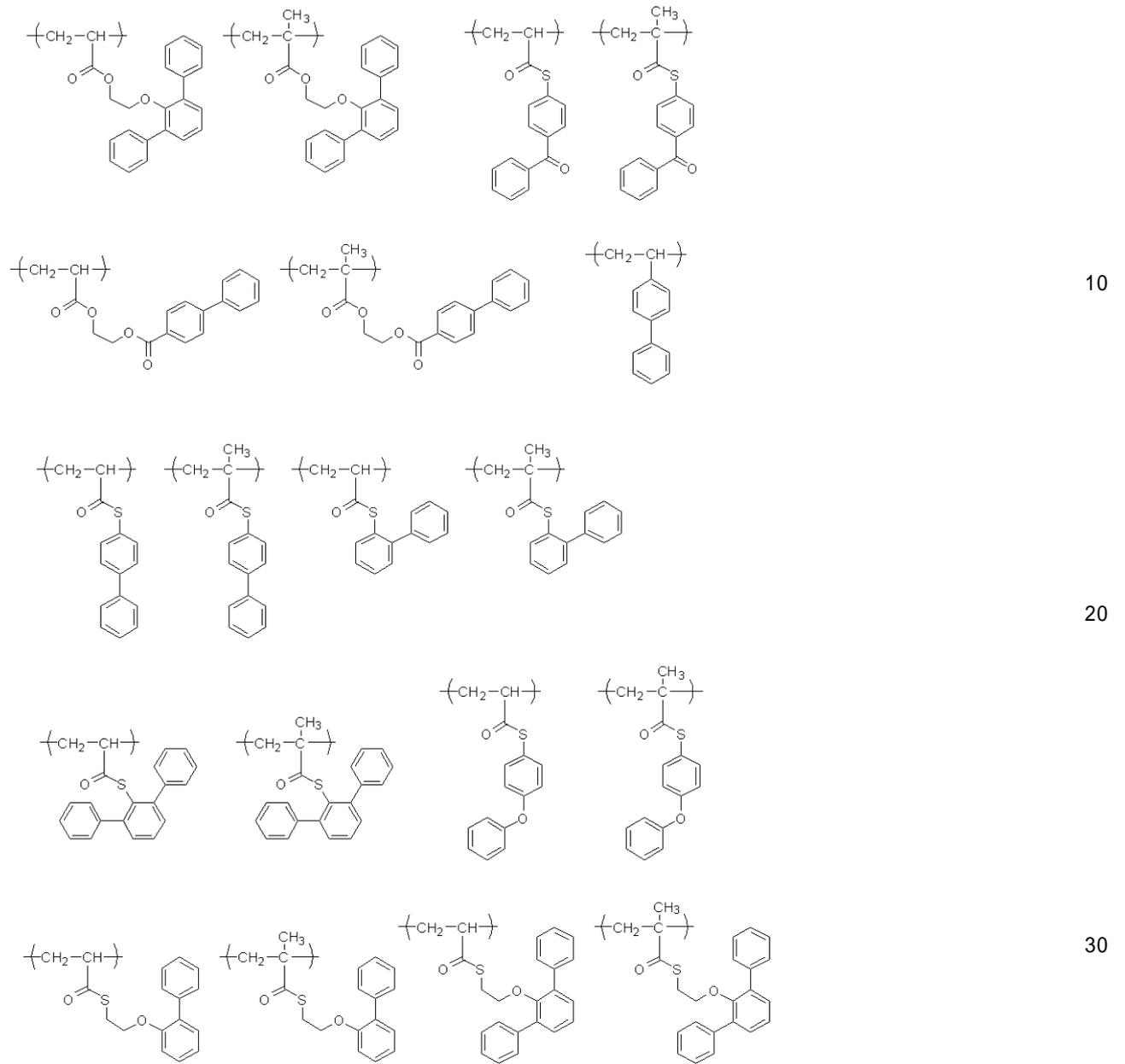


30



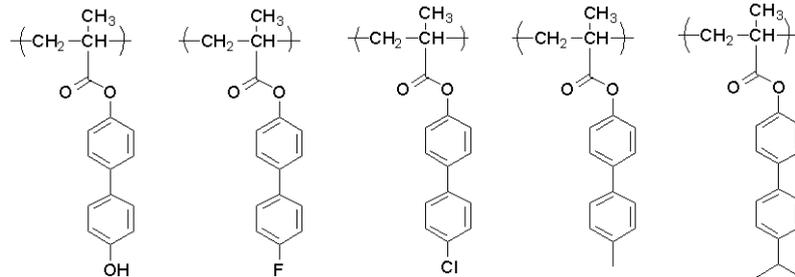
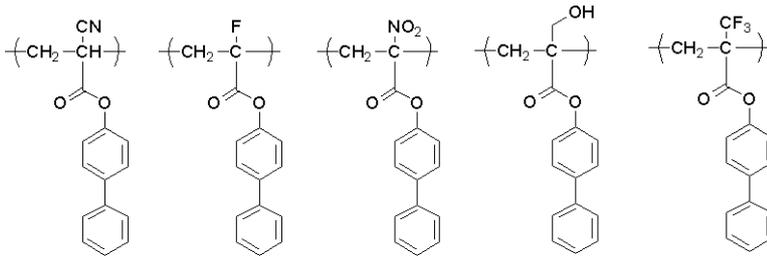
【0315】

【化 9 8】



【 0 3 1 6】

【化99】



【0317】

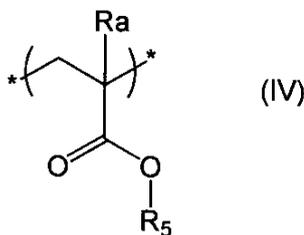
樹脂(A)は、繰返し単位(c)を含有してもしなくても良いが、含有する場合、繰返し単位(c)の含有率は、樹脂(A)全繰返し単位に対して、1~30モル%の範囲であることが好ましく、より好ましくは1~20モル%の範囲であり、更に好ましくは1~15モル%の範囲である。樹脂(A)に含まれる繰返し単位(c)は2種類以上を組み合わせ含んでもよい。

【0318】

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

【0319】

【化100】



【0320】

一般式(IV)中、R₅は少なくとも1つの環状構造を有し、極性基を有さない炭化水素基を表す。

R_aは水素原子、アルキル基又は-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。

【0321】

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3~12のシクロアルキル基、シクロヘキセニル基など炭素数3~12のシクロアルケニル基が挙げられる。好ましい単環式炭化水素基とし

10

20

30

40

50

ては、炭素数 3 ~ 7 の単環式炭化水素基であり、より好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

【 0 3 2 2 】

多環式炭化水素基には環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビスシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基などが含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビスシクロオクタン環（ビスシクロ[2 . 2 . 2]オクタン環、ビスシクロ[3 . 2 . 1]オクタン環等）などの 2 環式炭化水素環及び、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ[5 . 2 . 1 . 0² . 6]デカン、トリシクロ[4 . 3 . 1 . 1² . 5]ウンデカン環などの 3 環式炭化水素環、テトラシクロ[4 . 4 . 0 . 1² . 5 . 1⁷ . 1⁰]ドデカン、パーヒドロ - 1 , 4 - メタノ - 5 , 8 - メタノナフタレン環などの 4 環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン（デカリン）、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、パーヒドロフェナレン環などの 5 ~ 8 員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

10

【 0 3 2 3 】

好ましい架橋環式炭化水素環として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビスシクロオクタニル基、トリシクロ[5 . 2 . 1 . 0² . 6]デカニル基、などが挙げられる。より好ましい架橋環式炭化水素環としてノルボニル基、アダマンチル基が挙げられる。

【 0 3 2 4 】

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

20

【 0 3 2 5 】

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

30

【 0 3 2 6 】

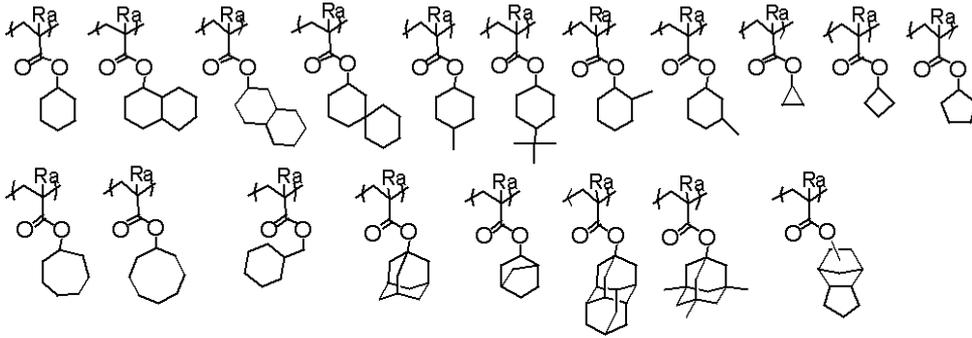
樹脂 (A) は、極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、この繰り返し単位の含有量は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、1 ~ 20 モル% が好ましく、より好ましくは 5 ~ 15 モル% である。

40

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詳細例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、R a は、H、CH₃、CH₂OH、又は CF₃ を表す。

【 0 3 2 7 】

【化101】



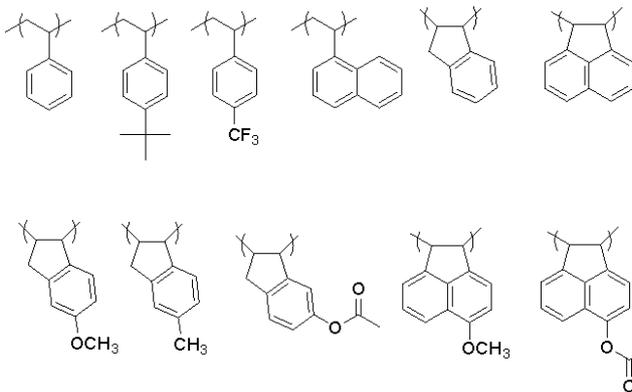
10

【0328】

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

【0329】

【化102】



20

【0330】

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

30

【0331】

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

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

例えば、一般的合成方法としては、不飽和モノマー及び重合開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤に不飽和モノマーと重合開始剤の溶液を1~10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。

40

【0332】

重合に使用される溶媒としては、例えば、後述の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する際に使用することができる溶剤等を挙げることができ、より好ましくは本発明の組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビス

50

イソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。必要に応じて連鎖移動剤(例えば、アルキルメルカプタンなど)の存在下で重合を行ってもよい。

【0333】

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

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

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

【0334】

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

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

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

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

【0335】

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

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

10

20

30

40

50

を回収する。反応の濃度は5～50質量%であり、好ましくは10～30質量%である。反応温度は、通常10～150であり、好ましくは30～120、更に好ましくは60～100である。

【0336】

本発明に係わる樹脂(A)の分子量は、特に制限されないが、重量平均分子量が1000～100000の範囲であることが好ましく、1500～60000の範囲であることがより好ましく、2000～30000の範囲であることが特に好ましい。重量平均分子量を1000～100000の範囲とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、かつ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化することを防ぐことができる。ここで、樹脂の重量平均分子量は、GPC(キャリア：THFあるいはN-メチル-2-ピロリドン(NMP))によって測定したポリスチレン換算分子量を示す。

10

【0337】

また分散度(Mw/Mn)は、好ましくは1.00～5.00、より好ましくは1.03～3.50であり、更に好ましくは、1.05～2.50である。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、か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。

【0338】

本発明の樹脂(A)は、1種類単独で、又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、前述した一般式(I)～(IV)及び一般式(V)のいずれかで表される基を有する樹脂(A)を含有することが好ましく、前述した一般式(I)又は(II)で表される基を有する樹脂を含有することが更に好ましい。樹脂(A)の含有率は、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分を基準にして、20～99質量%が好ましく、30～89質量%がより好ましく、40～79質量%が特に好ましい。

20

【0339】

〔4〕 塩基性化合物

本願発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、塩基性化合物を含有することが好ましい。

塩基性化合物は、含窒素有機塩基性化合物であることが好ましい。

30

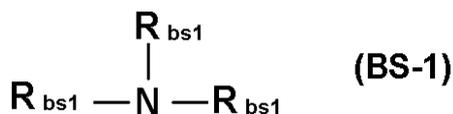
使用可能な化合物は特に限定されないが、例えば以下の(1)～(4)に分類される化合物が好ましく用いられる。

【0340】

(1) 下記一般式(BS-1)で表される化合物

【0341】

【化103】



40

【0342】

一般式(BS-1)中、

R_{bs1}は、各々独立に、水素原子、アルキル基(直鎖又は分岐)、シクロアルキル基(単環又は多環)、アリール基、アラルキル基の何れかを表す。但し、三つのR_{bs1}の全てが水素原子とはならない。

R_{bs1}としてのアルキル基の炭素数は特に限定されないが、通常1～20、好ましくは1～12である。

R_{bs1}としてのシクロアルキル基の炭素数は特に限定されないが、通常3～20、好ましくは5～15である。

R_{bs1}としてのアリール基の炭素数は特に限定されないが、通常6～20、好ましく

50

は6～10である。具体的にはフェニル基やナフチル基などが挙げられる。

$R_{b s 1}$ としてのアルキル基の炭素数は特に限定されないが、通常7～20、好ましくは7～11である。具体的にはベンジル基等が挙げられる。

$R_{b s 1}$ としてのアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又はアルキル基は、水素原子が置換基により置換されていてもよい。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、アリアル基、アルキル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。

一般式(BS-1)で表される化合物は、3つの $R_{b s 1}$ の1つのみが水素原子であることが好ましく、全ての $R_{b s 1}$ が水素原子でないことが更に好ましい。

10

【0343】

一般式(BS-1)の化合物の具体例としては、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-デシルアミン、トリ-n-ドデシルアミン、トリイソデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、ジデシルアミン、メチルオクタデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミン、メチルジオクタデシルアミン、N,N-ジブチルアニリン、N,N-ジヘキシルアニリンなどが挙げられる。

また、一般式(BS-1)において、少なくとも1つの $R_{b s 1}$ が、ヒドロキシル基で置換されたアルキル基である化合物が、好ましい態様の1つとして挙げられる。具体的化合物としては、トリエタノールアミン、N,N-ジヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。

20

【0344】

また、 $R_{b s 1}$ としてのアルキル基は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン鎖が形成されていてもよい。オキシアルキレン鎖としては $-CH_2CH_2O-$ が好ましい。具体的例としては、トリス(メトキシエトキシエチル)アミンや、米国特許第6040112号明細書のカラム3、60行目以降に例示の化合物などが挙げられる。

【0345】

(2) 含窒素複素環構造を有する化合物

複素環構造としては、芳香族性を有していてもいなくてもよい。また、窒素原子を複数有していてもよく、更に、窒素以外のヘテロ原子を含有していてもよい。具体的には、イミダゾール構造を有する化合物(2-フェニルベンゾイミダゾール、2,4,5-トリフェニルイミダゾールなど)、ピペリジン構造を有する化合物(N-ヒドロキシエチルピペリジン、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケートなど)、ピリジン構造を有する化合物(4-ジメチルアミノピリジンなど)、アンチピリン構造を有する化合物(アンチピリン、ヒドロキシアンチピリンなど)が挙げられる。

30

また、環構造を2つ以上有する化合物も好適に用いられる。具体的には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-7-エンなどが挙げられる。

【0346】

(3) 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ミン化合物とは、アミン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、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、アリアル基、アルキル基、アシルオキシ基、アリアルオキシ基等の置換基を有していてもよい。

より好ましくは、フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも1つのアルキレンオキシ鎖を有する化合物である。1分子中のアルキレンオキシ鎖の数は、好ましくは3～9個、更に好ましくは4～6個である。アルキレンオキシ鎖の中でも $-CH_2CH_2O-$ が好ましい。

40

50

具体例としては、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)] - アミンや、米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 2 2 4 5 3 9 A 1 号明細書の段落 [0 0 6 6] に例示されている化合物 (C 1 - 1) ~ (C 3 - 3) などが挙げられる。

【 0 3 4 7 】

(4) アンモニウム塩

アンモニウム塩も適宜用いられる。好ましくはヒドロキシド又はカルボキシレートである。より具体的にはテトラブチルアンモニウムヒドロキシドに代表されるテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドが好ましい。これ以外にも上記 (1) ~ (3) のアミンから誘導されるアンモニウム塩を使用可能である。

10

【 0 3 4 8 】

その他使用可能な塩基性化合物としては、特開 2 0 1 1 - 8 5 9 2 6 号公報に記載の化合物、特開 2 0 0 2 - 3 6 3 1 4 6 号公報の実施例で合成されている化合物、特開 2 0 0 7 - 2 9 8 5 6 9 号公報の段落 0 1 0 8 に記載の化合物なども使用可能である。

【 0 3 4 9 】

本発明に係る組成物は、塩基性化合物として、窒素原子を有しかつ酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物 (以下において、「低分子化合物 (D)」又は「化合物 (D)」ともいう) を含んでいてもよい。

酸の作用により脱離する基としては、特に限定されないが、アセタール基、カルボネート基、カルバメート基、3 級エステル基、3 級水酸基、又はヘミアミナルエーテル基が好ましく、カルバメート基又はヘミアミナルエーテル基であることが特に好ましい。

20

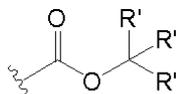
化合物 (D) の分子量は、1 0 0 ~ 1 0 0 0 が好ましく、1 0 0 ~ 7 0 0 がより好ましく、1 0 0 ~ 5 0 0 が特に好ましい。

化合物 (D) としては、酸の作用により脱離する基を窒素原子上に有するアミン誘導体が好ましい。

化合物 (D) は、窒素原子上に、保護基を有するカルバメート基を有していてもよい。カルバメート基を構成する保護基は、例えば、下記一般式 (d - 1) で表すことができる。

【 0 3 5 0 】

【 化 1 0 4 】



(d - 1)

【 0 3 5 1 】

一般式 (d - 1) において、

R ' は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖状又は分岐状アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアルコキシアルキル基を表す。R ' は相互に結合して環を形成していても良い。

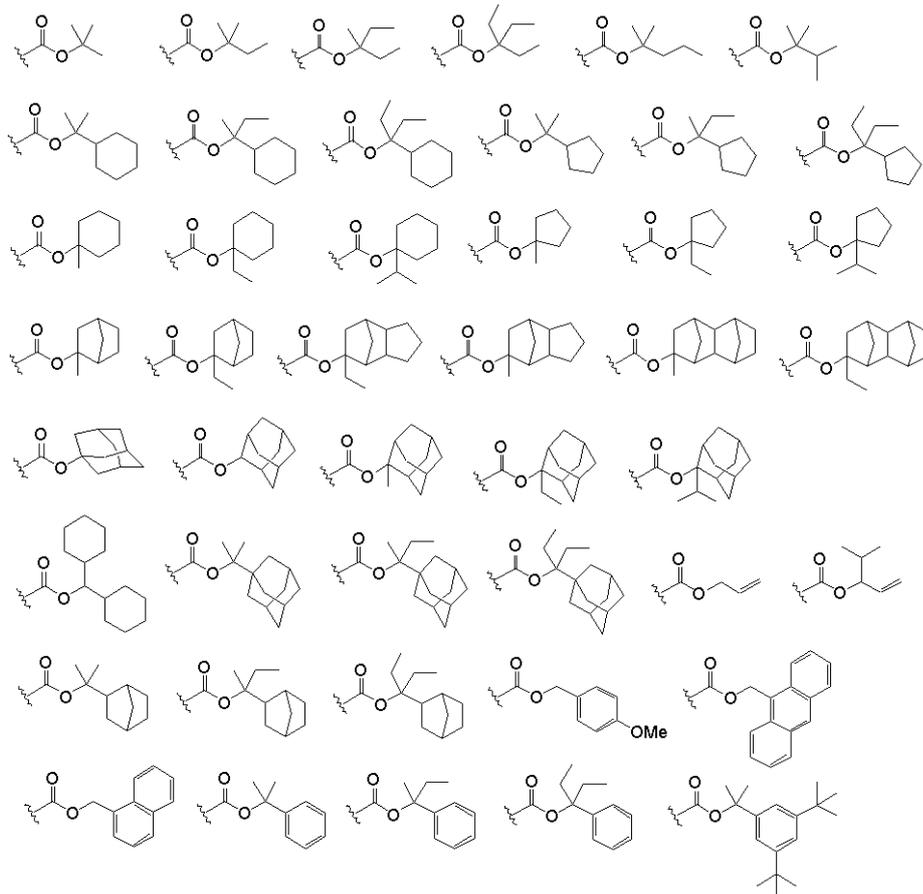
R ' として好ましくは、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基である。より好ましくは、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又はシクロアルキル基である。

40

このような基の具体例を以下に示す。

【 0 3 5 2 】

【化105】



10

20

【0353】

化合物(D)は、上述した各種の塩基性化合物と一般式(d-1)で表される構造とを任意に組み合わせることで構成することも出来る。

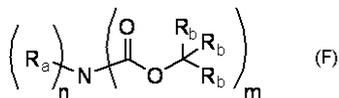
化合物(D)は、下記一般式(F)で表される構造を有するものであることが特に好ましい。

30

なお、化合物(D)は、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物であるかぎり、上述した各種の塩基性化合物に相当するものであってもよい。

【0354】

【化106】



【0355】

一般式(F)において、R_aは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。また、n=2のとき、2つのR_aは同じでも異なってもよく、2つのR_aは相互に結合して、2価の複素環式炭化水素基(好ましくは炭素数20以下)若しくはその誘導体を形成していてもよい。

40

R_bは、それぞれ独立に、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、アルコシアルキル基を示す。但し、-C(R_b)(R_b)(R_b)において、1つ以上のR_bが水素原子のとき、残りのR_bの少なくとも1つはシクロプロピル基、1-アルコシアルキル基又はアリール基である。

少なくとも2つのR_bが結合して、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式炭化水素基若しくはその誘導体を形成していてもよい。

nは0~2の整数を表し、mは1~3の整数を表し、n+m=3である。

【0356】

50

一般式(F)において、R a及びR bが示すアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。R bが示すアルコキシアルキル基についても同様である。

【0357】

前記R a及び/又はR bのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基(これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、上記官能基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい)としては、

例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン等の直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基、これらのアルカンに由来する基を、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基、

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、ノルボルナン、アダマンタン、ノラダマンタン等のシクロアルカンに由来する基、これらのシクロアルカンに由来する基を、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-ブチル基等の直鎖状、分岐状のアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基、

ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族化合物に由来する基、これらの芳香族化合物に由来する基を、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-ブチル基等の直鎖状、分岐状のアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基、

ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、インドール、インドリン、キノリン、パーヒドロキノリン、インダゾール、ベンズイミダゾール等の複素環化合物に由来する基、これらの複素環化合物に由来する基を直鎖状、分岐状のアルキル基或いは芳香族化合物に由来する基の1種以上或いは1個以上で置換した基、直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基・シクロアルカンに由来する基をフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等の芳香族化合物に由来する基の1種以上或いは1個以上で置換した基等或いは前記の置換基がヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基で置換された基等が挙げられる。

【0358】

また、前記R aが相互に結合して、形成する2価の複素環式炭化水素基(好ましくは炭素数1~20)若しくはその誘導体としては、例えば、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、1,2,3,6-テトラヒドロピリジン、ホモピペラジン、4-アザベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、5-アザベンゾトリアゾール、1H-1,2,3-トリアゾール、1,4,7-トリアザシクロノナン、テトラゾール、7-アザインドール、インダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾ[1,2-a]ピリジン、(1S,4S)-(+) -2,5-ジアザビシクロ[2.2.1]ヘプタン、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デック-5-エン、インドール、インドリン、1,2,3,4-テトラヒドロキノキサリン、パーヒドロキノリン、1,5,9-トリアザシクロドデカン等の複素環式化合物に由来する基、これらの複素環式化合物に由来する基を直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基、シクロアルカンに由来する基、芳香族化合物に由来する基、複素環化合物に由来する基、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基の1種以上或いは1個以上で置換した基等が挙げられる。

【0359】

本発明における特に好ましい化合物(D)を具体的に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0360】

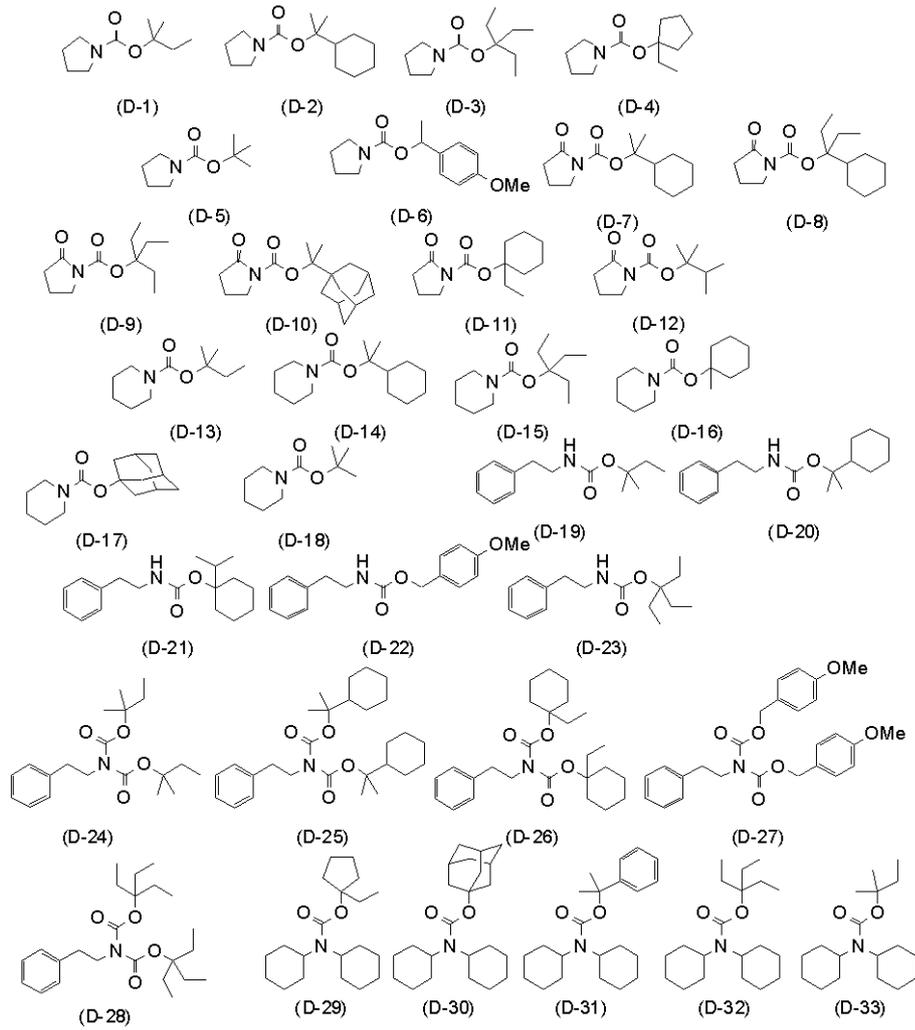
10

20

30

40

【化 1 0 7】



10

20

【 0 3 6 1】

30

減少又は消失する化合物。例えば、特登3577743、特開2001-215689号、特開2001-166476、特開2008-102383に記載のオニウム塩)、光塩基発生剤(例えば、特開2010-243773に記載の化合物)も適宜用いられる。

【0365】

塩基性化合物(化合物(D)を含む)は、単独であるいは2種以上併用して用いられる。

塩基性化合物の使用量は、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。

【0366】

酸発生剤/塩基性化合物のモル比は、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。このモル比としてより好ましくは5.0~200、更に好ましくは7.0~150である。

【0367】

〔5〕 界面活性剤

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

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

【0368】

フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤としては、例えば、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0276]に記載の界面活性剤が挙げられる。また、エフトップEF301若しくはEF303(新秋田化成(株)製);フロラードFC430、431若しくは4430(住友スリーエム(株)製);メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120若しくはR08(DIC(株)製);サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105若しくは106(旭硝子(株)製);トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製);GF-300若しくはGF-150(東亜合成化学(株)製)、サーフロンS-393(セイメケミカル(株)製);エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802若しくはEF601((株)ジェムコ製);PF636、PF656、PF6320若しくはPF6520(OMNOVA社製);又は、FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D若しくは222D((株)ネオス製)を用いてもよい。なお、ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)も、シリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0369】

また、界面活性剤は、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)又はオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物を用いて合成してもよい。具体的には、このフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を備えた重合体を、界面活性剤として用いてもよい。このフルオロ脂肪族化合物は、例えば、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することができる。

【0370】

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート若しくはメタクリレート及び/又は(ポリ(オキシアルキレン))メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布していても、ブロック共重合していてもよい。

ポリ(オキシアルキレン)基としては、例えば、ポリ(オキシエチレン)基、ポリ(オ

10

20

30

40

50

キシプロピレン)基及びポリ(オキシブチレン)基が挙げられる。また、ポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体)及びポリ(オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体)等の、同じ鎖内に異なる鎖長のアルキレンを有するユニットであってもよい。

【0371】

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

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476及びF-472(DIC(株)製)が挙げられる。更に、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート若しくはメタクリレートと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート若しくはメタクリレートと(ポリ(オキシエチレン))アクリレート若しくはメタクリレートと(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート若しくはメタクリレートと(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体、及び、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート若しくはメタクリレートと(ポリ(オキシエチレン))アクリレート若しくはメタクリレートと(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体等が挙げられる。

【0372】

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

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

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

【0373】

〔6〕 その他の添加剤

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

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

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

【0374】

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、解像力向上の観点から、膜厚10~250nmで使用されることが好ましく、より好ましくは、膜厚20~200nmで使用されることが好ましく、更に好ましくは30~100nmで使用されることが好ましい。組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分濃度は、通常1.0~10.0質量%であり、好ましくは、1.0~5.7質量%、更に好ましくは1.0~3.0質量%である。固形分濃度を前記範囲とすることで、レジスト溶液を基板上に均一に塗布することができ、更にはラインウィズスラフネスに優れたレジストパターンを形成することが可能になる。その理由は明らかではないが、恐らく、固形分濃度を10質量%以下、好ましくは5.7質量%以下とすることで、レジスト溶液中での素材、特に光酸発

生剤の凝集が抑制され、その結果として、均一なレジスト膜が形成できたものと考えられる。

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

【0375】

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

10

【0376】

〔7〕 パターン形成方法

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

また、本発明のパターン形成方法は、

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

20

（イ）該膜を露光する工程、及び

（ウ）該露光された膜を、現像液を用いて現像してパターンを形成する工程を少なくとも有する。

上記工程（ウ）における現像液は、有機溶剤を含む現像液であっても良く、アルカリ現像液であっても良いが、本発明の効果がより顕著に奏されることから有機溶剤を含む現像液であることが好ましい。

具体的には、本発明のパターン形成方法は、

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

30

（イ）該膜を露光する工程、及び

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

を少なくとも有することが好ましい。

また上記工程（イ）における露光が、液浸露光であってもよい。

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

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

40

本発明のパターン形成方法は、（イ）露光工程を、複数回有することができる。

本発明のパターン形成方法は、（オ）加熱工程を、複数回有することができる。

【0377】

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

【0378】

50

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

【0379】

レジスト膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。

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

10

【0380】

製膜後、露光工程の前に、前加熱工程（PB；Prebake）を含むことも好ましい。

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

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

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

20

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

ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターンプロファイルが改善する。

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

【0381】

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

30

【0382】

アウトガスや現像欠陥の抑制およびパターン形状の更なる良化の観点から、本発明のパターン形成方法において使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、疎水性樹脂を含有してもよい。あるいは、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって形成されたレジスト膜の上に、上記疎水性樹脂によるコーティング層（いわゆる「トップコート」）を形成してもよい。

40

上記疎水性樹脂としてはフッ素原子を有する樹脂等が挙げられ、具体的な例及び好ましい例としては、特開2012-137698号公報の段落〔0308〕～〔0361〕に記載されたものが挙げられる。

疎水性樹脂の含有量は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分に対し、0.01～10質量%の範囲内であることが好ましく、0.1～5質量%の範囲内であることが更に好ましい。

【0383】

本発明において膜を形成する基板は特に限定されるものではなく、シリコン、SiN、SiO₂やSiN等の無機基板、SOG等の塗布系無機基板等、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造工程、更にはその他のフォトファブ리케이션

50

ヨンのリソグラフィ工程で一般的に用いられる基板を用いることができる。更に、必要に応じて有機反射防止膜を膜と基板の間に形成させても良い。

【0384】

本発明のパターン形成方法が、アルカリ現像液を用いて現像する工程を有する場合、アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド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。

10

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

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1~20質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0~15.0である。

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

【0385】

アルカリ現像の後に行うリンス処理におけるリンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

20

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

【0386】

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

ケトン系溶剤としては、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、2-ヘプタノン（メチルアミルケトン）、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオン、ジアセトニルアルコール、アセチルカーピノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート等を挙げることができる。

30

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

40

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

50

る。

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

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

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

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

10

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

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

【0387】

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

20

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

30

40

特に好ましい範囲である2 k P a以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、1 - オクタノン、2 - オクタノン、1 - ノナノン、2 - ノナノン、2 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、2 - ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル - 3 - エトキシプロピオネート、3 - メトキシブチルアセテ-

50

ト、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、n-デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

10

特に、2-ヘプタノン、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、及びアニソールの群から選ばれる1種以上を含有することがより好ましい。

【0388】

有機系現像液には、必要に応じて界面活性剤を適量添加することができる。

界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、イオン性や非イオン性のフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。これらのフッ素及び/又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、好ましくは、非イオン性の界面活性剤である。非イオン性の界面活性剤としては特に限定されないが、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を用いることが更に好ましい。

20

界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、通常0.001~5質量%、好ましくは0.005~2質量%、更に好ましくは0.01~0.5質量%である。

【0389】

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

30

【0390】

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

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

40

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

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

なお、現像液の吐出圧(mL/sec/mm^2)は、現像装置中の現像ノズル出口にお

50

ける値である。

【0391】

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

【0392】

本発明のパターン形成方法は、有機溶剤を含有する現像液を用いて現像する工程を有することが好ましい。

【0393】

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

10

【0394】

本発明のパターン形成方法においては、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程（有機溶剤現像工程）に加えて、アルカリ水溶液を用いて現像を行う工程（アルカリ現像工程）を組み合わせて使用してもよい。これにより、より微細なパターンを形成することができる。

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

20

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

【0395】

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

【0396】

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

30

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

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

40

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

50

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

【0397】

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

【0398】

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

【0399】

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

【0400】

リンス液には、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0401】

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

【0402】

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

【0403】

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

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

【実施例】

【0404】

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

【0405】

〔酸発生剤の合成例〕

（合成例1：化合物b-1の合成）

以下の合成スキームに従って、化合物b-1の合成を行った。

【0406】

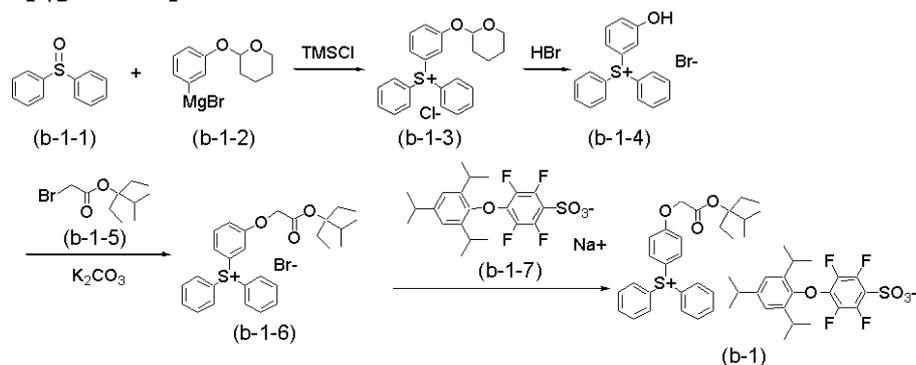
10

20

30

40

【化 1 1 0】



10

【0 4 0 7】

ジフェニルスルホキシド (b-1-1) 101 g (500 mmol) をテトラヒドロフラン (略称: THF) 600 mL に溶解し、化合物 (b-1-2) 350 g (50 wt% THF 溶液) を 30 分かけて滴下した。0 に氷冷した後、トリメチルシリルクロリド 92 g を 2 時間かけて滴下した。水 1 L を加え、THF をエバポレーターで留去した。トルエン 500 mL で 2 回、ヘキサン 500 mL で 1 回、水層を洗浄した。洗浄した水層をクロロホルム 500 mL で 4 回抽出し、まとめた有機層をエバポレータを用いて溶媒留去すると化合物 (b-1-3) が 100 g (収率 50%) 得られた。

【0 4 0 8】

得られた化合物 (b-1-3) 100 g に MeOH (メタノール) 500 mL と臭化水素酸 (26 wt%) 78 g を加え 1 時間攪拌した。MeOH をエバポレーターで留去した。得られたオイル状化合物をターシャリーブチルメチルエーテルでリスラリしたのちろ過することで、化合物 (b-1-4) 90 g (収率 100% 白色固体) を得た。

【0 4 0 9】

化合物 (b-1-4) 90 g、炭酸カリウム 52 g、ヨウ化カリウム 4.1 g、アセトン 630 mL を加え攪拌した後、化合物 (b-1-5) 75 g を 30 分かけて滴下した。塩化アンモニウム水溶液 500 mL を加え、エバポレーターでアセトンを留去し、化合物 (b-1-6) を含む混合物を得た後、水層をヘキサン 300 mL で 3 回洗浄した後、得られた水層にクロロホルム 300 mL と化合物 (b-1-7) 94 g を加え、1 時間攪拌した。クロロホルム層を分液操作し、得られた水層をクロロホルム 300 mL で 4 回抽出した。有機層を合わせエバポレータで溶媒留去したところ、化合物 (b-1) 179 g (収率 80% 白色固体) が得られた。

30

【0 4 1 0】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz in CDCl_3): (ppm) = 7.76 - 7.50 (m, 12H), 7.38 - 7.20 (m, 2H), 6.88 (s, 2H), 4.62 (s, 2H), 3.10 (m, 3H), 2.31 (hep, 1H), 2.92 - 1.72 (m, 4H), 1.33 (d, 6H), 1.28 (d, 12H), 0.91 - 0.79 (m, 12H)

【0 4 1 1】

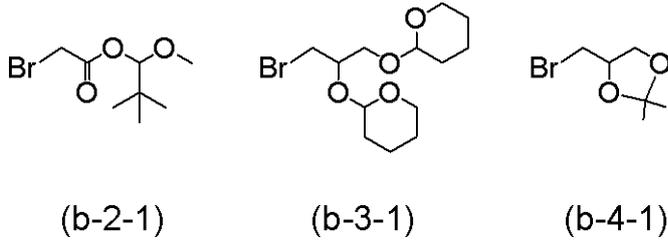
(合成例 2) 化合物 (b-2) ~ (b-4) の合成

化合物 (b-1-5) を下記化合物 (b-2-1) ~ (b-4-1) に変更した以外は合成例 1 と同様に合成した。

【0 4 1 2】

40

【化 1 1 1】



【 0 4 1 3 】

酸発生剤としては、上述の化合物 (b - 1) ~ (b - 1 3 7) の中から適宜選択して使用した。化合物 (b - 1) ~ (b - 4) は上記化合物に基づき合成した。また、その他の酸発生剤の合成方法についても上述の合成方法と同様である。

10

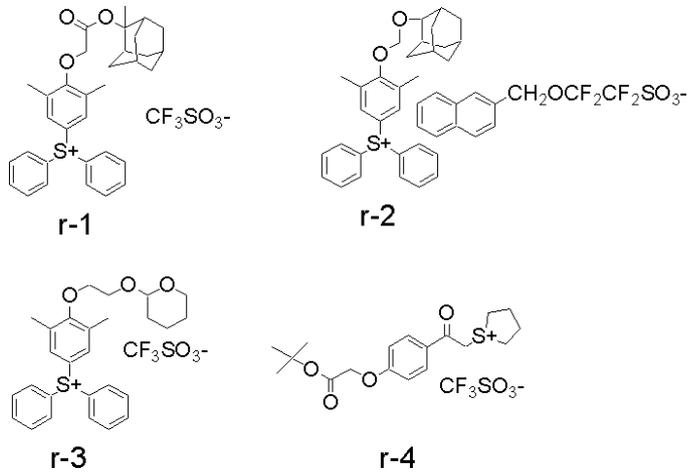
化合物 (b - 4 7) の、 ^1H NMRチャート及び ^{19}F NMRチャートを、それぞれ図 1 及び 2 に、化合物 (b - 6 6) の ^1H NMRチャート及び ^{19}F NMRチャートを、それぞれ図 3 及び 4 に示す。

【 0 4 1 4 】

比較例として以下の化合物 (r - 1) ~ (r - 4) を用いた。

【 0 4 1 5 】

【化 1 1 2】



20

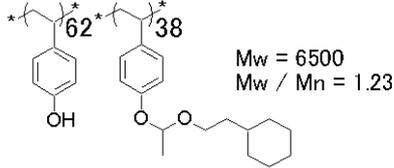
30

【 0 4 1 6 】

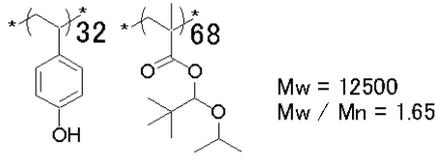
以下に、実施例で使用した樹脂 (A) の構造式、繰り返し単位の比 (モル比)、重量平均分子量及び分散度を示す。

【 0 4 1 7 】

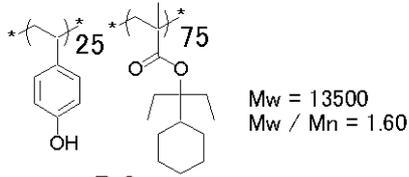
【化 1 1 3】



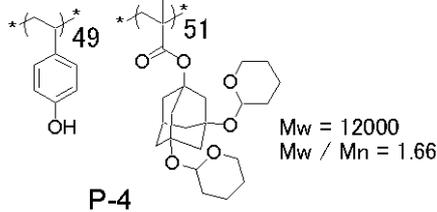
P-1



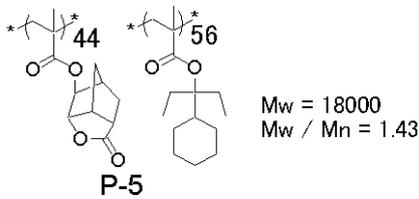
P-2



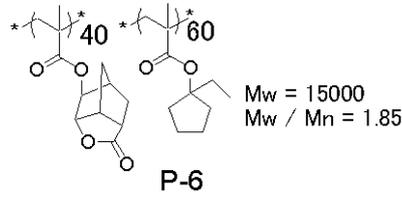
P-3



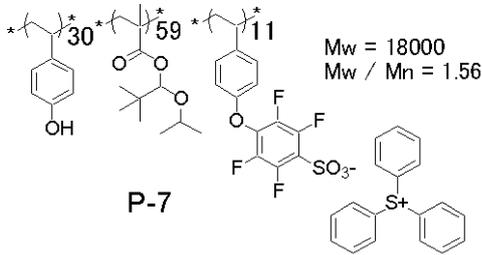
P-4



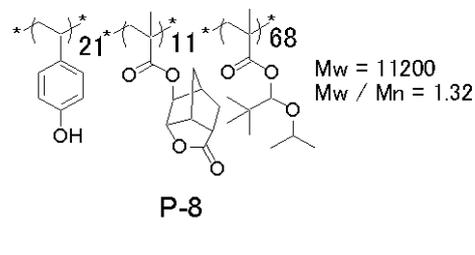
P-5



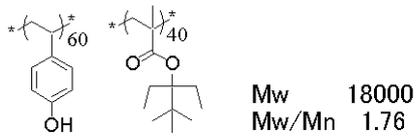
P-6



P-7



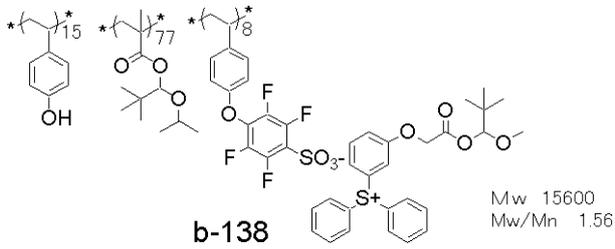
P-8



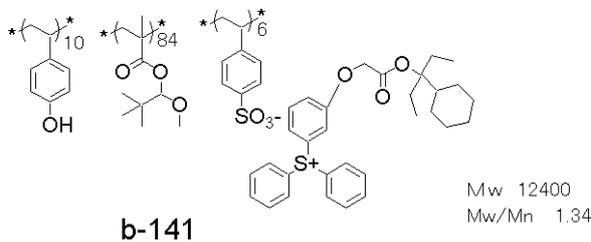
P-9

【 0 4 1 8 】

【化 1 1 4】



b-138



b-141

【 0 4 1 9 】

10

20

30

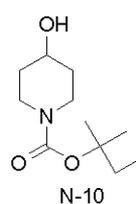
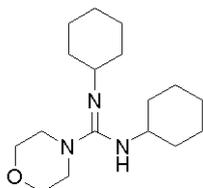
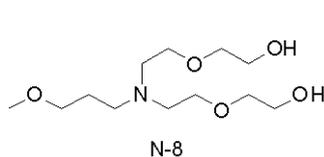
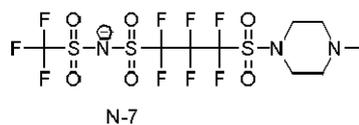
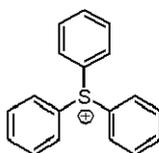
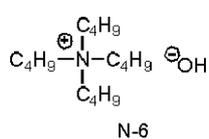
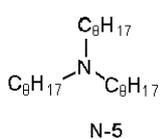
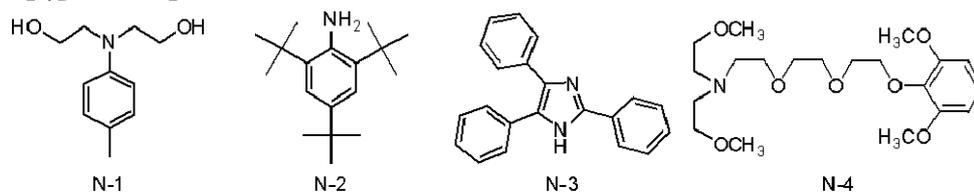
40

50

塩基性化合物としては、下記化合物（N-1）～（N-10）の何れかを用いた。

【0420】

【化115】



10

20

【0421】

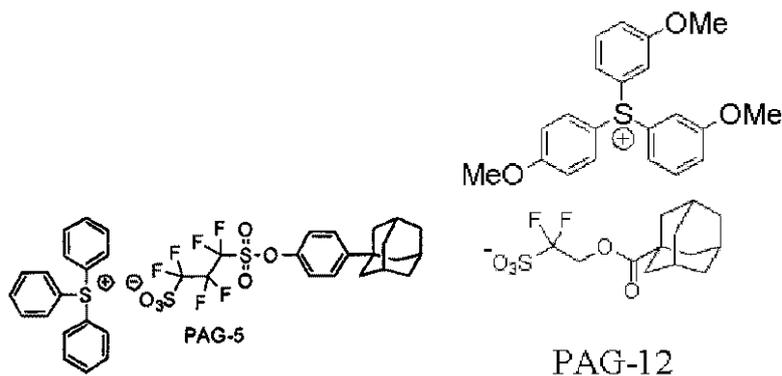
なお、上記化合物（N-7）は、上述した化合物（PA）に該当するものであり、特開2006-330098号公報の[0354]の記載に基づいて合成した。

【0422】

併用酸発生剤としては、下記化合物を用いた。

【0423】

【化116】



30

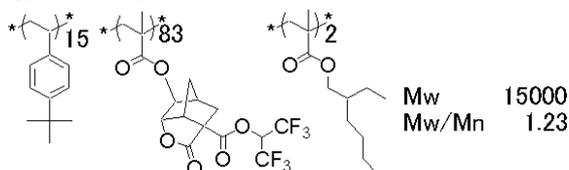
【0424】

疎水性樹脂としては、以下のものを用いた。実施例で使用した疎水性樹脂の構造式、繰り返し単位の比（モル比）、重量平均分子量及び分散度を示す。

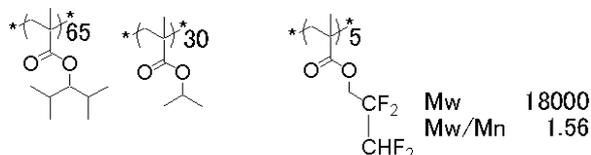
【0425】

40

【化 1 1 7】



P-10



P-11

【 0 4 2 6 】

界面活性剤としては、下記 W - 1 ~ W - 3 を用いた。

W - 1 : メガファック R 0 8 (D I C (株) 製 ; フッ素及びシリコン系)

W - 2 : ポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1 (信越化学工業 (株) 製 ; シリコン系)

W - 3 : トロイゾル S - 3 6 6 (トロイケミカル (株) 製 ; フッ素系)

【 0 4 2 7 】

溶剤としては、下記 S 1 ~ S 4 を適宜混合して用いた。

S 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A ; b . p . = 20
1 4 6)

S 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E ; b . p . = 1 2 0)

S 3 : 乳酸メチル (b . p . = 1 4 5)

S 4 : シクロヘキサノン (b . p . = 1 5 7)

【 0 4 2 8 】

現像液としては、以下のものを用いた。

S G - 1 : 2 - ノナノン

S G - 2 : メチルアミルケトン

S G - 3 : 酢酸ブチル

【 0 4 2 9 】

リンス液として、以下のものを用いた。

S R - 1 : 4 - メチル - 2 - ペンタノール

S R - 2 : 1 - ヘキサノール

S R - 3 : メチルイソブチルカルピノール

【 0 4 3 0 】

[実施例 1 - 1 ~ 1 - 2 4 、 比較例 1 - 1 ~ 1 - 3 (電子線 (E B) 露光)]

(1) 感活性光線性又は感放射性樹脂組成物の塗液調製及び塗設

下表に示した組成を有する固形分濃度 2 . 5 質量 % の塗液組成物を 0 . 1 μ m 孔径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、感活性光線性又は感放射性樹脂組成物 (レジスト組成物) 溶液を得た。

この感活性光線性又は感放射性樹脂組成物溶液を、予めヘキサメチルジシラザン (H M D S) 処理を施した 6 インチ S i ウェハ上に東京エレクトロン製スピンコーター M a r k 8 を用いて塗布し、 1 0 0 、 6 0 秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚 5 0 n m のレジスト膜を得た。

【 0 4 3 1 】

(2) E B 露光及び現像

上記 (1) で得られたレジスト膜が塗布されたウェハを、電子線描画装置 ((株) 日立製作所製 H L 7 5 0 、 加速電圧 5 0 K e V) を用いて、パターン照射を行った。この際、線幅 5 0 n m の 1 : 1 のラインアンドスペースが形成されるように描画を行った。電子線描画後、ホットプレート上で、 1 1 0 で 6 0 秒間加熱した後、下表に記載の有機系現像

10

20

30

40

50

液をパドルして30秒間現像し、下表に記載のリンス液を用いてリンスをした後、4000rpmの回転数で30秒間ウェハを回転させた後、90℃で60秒間加熱を行うことにより、線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンのレジストパターンを得た。

【0432】

(3) レジストパターンの評価

得られたレジストパターンを下記の方法で、孤立スペース解像力、露光ラチチュード(EL)及びパターン形状について評価した。

【0433】

(3-1) 孤立スペース解像力

線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンを再現する照射量において、上記孤立スペースパターン(ライン:スペース=5:1)を形成し、限界解像力(ラインとスペースが分離解像する最小のスペース幅)を求めた。そして、この値を「孤立スペース解像力(nm)」とした。

10

【0434】

(3-2) 露光ラチチュード(EL)

線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンを再現する露光量を最適露光量とし、露光量を変化させた際にパターンサイズが $50\text{nm} \pm 10\%$ を許容する露光量幅を求め、この値を最適露光量で割って百分率表示した。値が大きいほど露光量変化による性能変化が小さく、露光ラチチュードが良好である。

【0435】

(3-3) パターン形状

得られたレジストパターンを走査型電子顕微鏡(日立社製S4800)を使用して観察し、レジストパターン中腹部の長さ L_1 と最上部の長さ L_2 の比(L_2/L_1)で表した。 L_2/L_1 が1に近いほど良好な形状であるといえる。

20

【0436】

評価結果を下表に示す。

【0437】

【表 2】

	樹脂化合物	光酸発生剤	塩基性化合物	溶剤	界面活性剤	現像液	リンス液	孤立スペース 解像性	EL	形状 (L2/L1)
	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量比)	(質量%)			(nm)	(%)	
実施例 1-1	P-2 62.95	b-1 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-1 0.05	SG-3	SR-3	44	21.8	0.90
実施例 1-2	P-3 60.95	b-2 35	N-1 4	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	SR-1	40	22.1	0.91
実施例 1-3	P-4 62.95	b-3 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	46	20.2	0.89
実施例 1-4	P-2/P-4 42/20.95	b-4 35	N-2 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-2	-	50	19.8	0.90
実施例 1-5	P-8 62.95	b-5 35	N-1 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	SG-3	-	44	21.6	0.92
実施例 1-6	P-3 62.95	b-6 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	40	22.3	0.93
実施例 1-7	P-4 62.95	b-18 35	N-9 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	42	22.1	1.26
実施例 1-8	P-8 62.95	b-26 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	44	16.0	0.90
実施例 1-9	P-2 62.95	b-48 35	N-8 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	44	21.0	1.23
実施例 1-10	P-3 77.95	b-54 20	N-3 2	S1/S2 80/20	W-2 0.05	SG-3	-	42	21.9	1.28
実施例 1-11	P-4 62.95	b-59 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	40	21.5	1.10
実施例 1-12	P-8 63	b-61 35	N-5 2	S1/S2/S3 70/20/10	-	SG-1	-	48	20.5	1.11
実施例 1-13	P-2 62.95	b-62 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	44	21.1	1.07
実施例 1-14	P-3 62.95	b-64 35	N-3 2	S1/S2 80/20	W-2 0.05	SG-3	-	46	20.8	1.09
実施例 1-15	P-4 62.95	b-74 35	N-8 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	44	19.4	1.11
実施例 1-16	P-8 63.95	b-75 35	N-3 1	S1/S2 80/20	W-2 0.05	SG-3	-	44	18.9	1.05
実施例 1-17	P-2 62.95	b-85 35	N-3 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	44	20.6	1.16
実施例 1-18	P-3 62.95	b-86 35	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	SG-3	-	44	20.0	1.14
実施例 1-19	P-4 62.95	b-114 35	N-3 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	SR-2	42	21.8	1.12
実施例 1-20	P-7 85.95	b-119 10	N-10 4	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	44	21.0	1.09
実施例 1-21	P-2 62.95	b-1/PAG12 20/15	N-4 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	SG-3	-	44	21.1	0.91
実施例 1-22	-	b-138 97.95	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-2 0.05	SG-3	-	42	22.6	1.06
実施例 1-23	-	b-141 97.95	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-2 0.05	SG-3	-	44	22.7	0.92
実施例 1-24	P-3 87.95	b-6 10	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	42	21.6	0.92
比較例 1-1	P-4 62.95	r-1 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	88	8.9	1.42
比較例 1-2	P-9 62.95	r-2 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	80	6.3	1.48
比較例 1-3	P-4 62.5	r-3 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	90	8.0	1.47

10

20

【0438】

上掲の表に記載の結果から、実施例で使用された感活性光線性又は感放射性樹脂組成物は、上記一般式(1)又は(2)で表される化合物を含有していない比較例で使用の感活性光線性又は感放射性樹脂組成物と比較して、EB露光によるネガ型パターン形成において、孤立スペース解像性及び露光ラチチュードに優れ、良好なパターン形状を実現することが明らかである。

30

【0439】

〔実施例 2-1 ~ 2-25、比較例 2-1 ~ 2-3 (極紫外線 (EUV) 露光)〕

(1) 感活性光線性又は感放射性樹脂組成物の塗液調製及び塗設

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

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

40

【0440】

(2) EUV 露光及び現像

上記(1)で得られたレジスト膜の塗布されたウェハを、EUV 露光装置(Exitech社製 Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupole、アウターシグマ 0.68、インナーシグマ 0.36)を用い、露光マスク(ライン/スペース = 1/1)を使用して、パターン露光を行った。照射後、ホットプレート上で、110 で 60 秒間加熱した後、下表に記載の有機系現像液をパドルして 30 秒間現像し

50

、下表に記載のリンス液を用いてリンスした後、4000rpmの回転数で30秒間ウェハを回転させた後、90°で60秒間ベークを行なうことにより、線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンのレジストパターンを得た。

【0441】

(3) レジストパターンの評価

得られたレジストパターンを下記の方法で、孤立スペース解像力、露光ラチチュード(EL)及びパターン形状について評価した。

【0442】

(3-1) 孤立スペース解像力

線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンを再現する露光量において、上記孤立スペースパターン(ライン:スペース=100:1)を形成し、限界解像力(ラインとスペースが分離解像する最小のスペース幅)を求めた。そして、この値を「孤立スペース解像力(nm)」とした。

10

【0443】

(3-2) 露光ラチチュード(EL)

線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンのレジストパターンを再現する露光量を最適露光量とし、露光量を変化させた際にパターンサイズが $50\text{nm} \pm 10\%$ を許容する露光量幅を求め、この値を最適露光量で割って百分率表示した。値が大きいほど露光量変化による性能変化が小さく、露光ラチチュードが良好である。

【0444】

(3-3) パターン形状

得られたレジストパターンを走査型電子顕微鏡(日立社製S4800)を使用して観察し、レジストパターン中腹部の長さL1と最上部の長さL2の比($L2/L1$)で表した。L2/L1が1に近いほど良好な形状であるといえる。

20

【0445】

評価結果を下表に示す。

【0446】

【表 3】

	樹脂化合物	光酸発生剤	塩基性化合物	溶剤	界面活性剤	現像液	リンス液	孤立スペース 解像性	EL	形状 (L2/L1)
	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量比)	(質量%)			(nm)	(%)	
実施例2-1	P-2 62.95	b-1 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-1 0.05	SG-3	SR-3	26	20.8	0.93
実施例2-2	P-3 60.95	b-2 35	N-1 4	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	SR-1	24	21.0	0.92
実施例2-3	P-4 62.95	b-3 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	28	19.2	0.90
実施例2-4	P-2/P-4 42/20.95	b-4 35	N-5 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-2	-	30	18.9	0.95
実施例2-5	P-8 62.95	b-5 35	N-1 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	SG-3	-	26	20.6	0.90
実施例2-6	P-3/P-11 59.95/3	b-6 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	24	21.2	0.89
実施例2-7	P-4 62.95	b-18 35	N-8 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	24	21.0	1.15
実施例2-8	P-2 62.95	b-26 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	26	15.2	0.90
実施例2-9	P-2 62.95	b-47 35	N-8 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	26	20.0	1.21
実施例2-10	P-3 77.95	b-54 20	N-3 2	S1/S2 80/20	W-2 0.05	SG-3	-	24	20.9	1.22
実施例2-11	P-4 62.95	b-59 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	24	20.5	1.05
実施例2-12	P-8 63	b-66 35	N-2 2	S1/S2/S3 70/20/10	-	SG-1	-	30	19.5	1.06
実施例2-13	P-2 62.95	b-62 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	26	20.1	1.02
実施例2-14	P-3 62.95	b-64 35	N-3 2	S1/S2 80/20	W-2 0.05	SG-3	-	28	19.8	1.04
実施例2-15	P-4 62.95	b-74 35	N-8 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	26	18.5	1.06
実施例2-16	P-8 63.95	b-75 35	N-3 1	S1/S2 80/20	W-2 0.05	SG-3	-	26	18.0	1.00
実施例2-17	P-2 62.95	b-85 35	N-3 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	26	19.6	1.10
実施例2-18	P-3 62.95	b-86 35	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	SG-3	-	26	19.0	1.09
実施例2-19	P-3 62.95	b-114 35	N-3 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	28	19.2	1.15
実施例2-20	P-4 62.95	b-117 35	N-3 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	SR-2	24	20.8	0.87
実施例2-21	P-7 85.95	b-119 10	N-10 4	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	26	20.0	1.04
実施例2-22	P-2 62.95	b-1/PAG12 20/15	N-4 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	SG-3	-	26	20.1	0.92
実施例2-23	-	b-138 97.95	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-2 0.05	SG-3	-	24	21.5	1.01
実施例2-24	-	b-141 97.95	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-2 0.05	SG-3	-	26	21.6	0.93
実施例2-25	P-3 87.95	b-6 10	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	24	20.6	0.90
比較例2-1	P-4 62.95	r-1 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	90	8.5	1.35
比較例2-2	P-9 62.95	r-2 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	70	6.0	1.50
比較例2-3	P-4 82.5	r-3 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	86	7.6	1.52

10

20

【0447】

上掲の表に記載の結果から、実施例で使用された感活性光線性又は感放射性樹脂組成物は、上記一般式(1)又は(2)で表される化合物を含有していない比較例で使用の感活性光線性又は感放射性樹脂組成物と比較して、EUV露光におけるネガ型パターン形成において、孤立スペース解像性及び露光ラチチュードに優れ、良好なパターン形状を実現することが明らかである。

30

【0448】

〔実施例3-1～3-7、比較例3-1及び3-2(ArF露光)〕

(1) 感活性光線性又は感放射性樹脂組成物の塗液調製

下記表に示す成分を同表に示す溶剤に固形分で3.5質量%溶解させ、それぞれを0.03μmのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、感活性光線性又は感放射性樹脂組成物を調製した。

40

【0449】

(2) 露光条件: ArF液浸露光

シリコンウエハ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95nmの反射防止膜を形成した。その上に感活性光線性又は感放射性樹脂組成物を塗布し、100で60秒間に亘ってベーク(PB)を行い、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。

得られたウエハをArFエキシマレーザー液浸スキャナー(ASML社製;XT1700i、NA1.20、C-Quad、アウターシグマ0.981、インナーシグマ0.895、XY偏向)を用い、露光マスク(ライン/スペース=バイナリマスク60nm/60nm)を介して、パターン露光を行った。液浸液としては超純水を用いた。その後、

50

100 で60秒間加熱(PEB)した。次いで、下表に記載の現像液を30秒間パドルして現像し、現像液を振り切りながら下表に記載のリンス液で30秒間パドルしてリンスした。続いて、4000rpmの回転数で30秒間ウエハを回転させた後に、90 で60秒間ベークを行った。このように、線幅50nmの1:1のラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

【0450】

(3) レジストパターンの評価

得られたレジストパターンを下記の方法で、孤立スペース解像力、露光ラチチュード(EL)及びパターン形状について評価した。

【0451】

(3-1) 孤立スペース解像力

線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターン孤立スペースパターン(ライン:スペース=100:1)を再現する露光量において、上記孤立スペースパターン(ライン:スペース=100:1)を形成し、限界解像力(ラインとスペースが分離解像する最小のスペース幅)を求めた。そして、この値を「孤立スペース解像力(nm)」とした。

【0452】

(3-2) 露光ラチチュード(EL)

線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンのレジストパターンを再現する露光量を最適露光量とし、露光量を変化させた際にパターンサイズが50nm±10%を許容する露光量幅を求め、この値を最適露光量で割って百分率表示した。値が大きいほど露光量変化による性能変化が小さく、露光ラチチュードが良好である。

【0453】

(3-3) パターン形状

得られたレジストパターンを走査型電子顕微鏡(日立社製S4800)を使用して観察し、レジストパターン中腹部の長さL1と最上部の長さL2の比(L2/L1)で表した。L2/L1が1に近いほど良好な形状であるといえる。

【0454】

評価結果を下表に示す。

【0455】

【表4】

	樹脂化合物	光酸発生剤	塩基性化合物	溶剤	界面活性剤	現像液	リンス液	孤立スペース解像性	EL	形状(L2/L1)
	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量比)	(質量%)			(nm)	(%)	
実施例3-1	P-5/P-11 78.95/3	b-19 15	N-1 5	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	SR-3	42	19.1	1.10
実施例3-2	P-6/P-11 78.95/3	b-21 15	N-1 5	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	SR-3	38	19.4	1.09
実施例3-3	P-5/P-11 78.95/3	b-39 15	N-3 5	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	SR-2	40	20.2	1.10
実施例3-4	P-6/P-11 78.95/3	b-30 15	N-6 5	S1/S2 50/50	W-3 0.05	SG-3	SR-3	40	19.8	1.11
実施例3-5	P-5/P-11 78.95/3	b-110 15	N-4 5	S3/S4 80/20	W-3 0.05	SG-3	SR-3	40	22.1	1.08
実施例3-6	P-6/P-11 84.45/3	b-137 7.5	N-6 5	S3/S4 80/20	W-3 0.05	SG-3	SR-2	38	19.2	0.99
実施例3-7	P-5/P-11 78.95/3	b-21/PAG-5 10/5	N-6 5	S1/S2 50/50	W-3 0.05	SG-3	SR-3	38	19.4	1.09
比較例3-1	P-5/P-11 78.95/3	r-3 15	N-6 5	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	92	5.8	1.16
比較例3-2	P-5/P-11 78.95/3	r-4 15	N-6 5	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	92	7.2	1.15

【0456】

上掲の表に記載の結果から、実施例で使用された感活性光線性又は感放射性樹脂組成物は、上記一般式(1)又は(2)で表される化合物を含有していない比較例で使用の感活性光線性又は感放射性樹脂組成物と比較して、ArF露光によるネガ型パターン形成において、孤立スペース解像性及び露光ラチチュードに優れ、良好なパターン形状を実現することが明らかである。

【0457】

[実施例4-1~4-22、比較例4-1~4-3(電子線(EB)露光)]

(1) 感活性光線性又は感放射性樹脂組成物の塗液調製及び塗設

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4質量%の溶液を調

10

20

30

40

50

製し、これを0.10 μmのポアサイズを有するポリテトラフルオロエチレンフィルタで濾過して感活性光線性又は感放射性樹脂組成物（レジスト組成物）を調製した。感活性光線性又は感放射性樹脂組成物を下記の方法で評価し、結果を下記表に示した。

下表における各成分について、複数使用した場合の比は質量比である。

【0458】

(2) EB露光及び現像

調製した感活性光線性又は感放射性樹脂組成物を、スピナーを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120 で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、膜厚100 nmの感活性光線性又は感放射性膜（レジスト膜）を形成させた。この感活性光線性又は感放射性膜を、電子線照射装置（（株）日立製作所製HL750、加速電圧50 keV）を用いて電子線照射を行った。照射後直ぐに110 で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に濃度2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液を用いて23 で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、スピン乾燥して線幅50 nmの1:1のラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

【0459】

(3) レジストパターンの評価

得られたレジストパターンを、実施例1-1と同様の方法で、孤立スペース解像力、露光ラチチュード（EL）及びパターン形状について評価した。

【0460】

評価結果を下表に示す。

【0461】

【表5】

	樹脂化合物 (質量%)	光酸発生剤 (質量%)	塩基性化合物 (質量%)	溶剤 (質量比)	界面活性剤 (質量%)	孤立スペース 解像性 (nm)	EL (%)	形状 (L2/L1)
実施例4-1	P-2 77.95	b-1 20	N-1 2	S1/S2 80/20	W-1 0.05	48	17.8	1.15
実施例4-2	P-3 75.95	b-2 20	N-1 4	S1/S2 80/20	W-3 0.05	46	17.2	1.10
実施例4-3	P-1 77.95	b-3 20	N-2 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	50	16.0	1.09
実施例4-4	P-8 77.95	b-5 20	N-7 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	48	17.6	1.09
実施例4-5	P-3 77.95	b-6 20	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	46	17.8	1.13
実施例4-6	P-1 77.95	b-18 20	N-9 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	46	17.7	0.79
実施例4-7	P-8 77.95	b-26 20	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	48	12.4	1.18
実施例4-8	P-2 77.95	b-48 20	N-8 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	48	16.4	0.76
実施例4-9	P-3 87.95	b-54 10	N-3 2	S1/S2 80/20	W-2 0.05	46	17.5	0.75
実施例4-10	P-1 77.95	b-59 20	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	46	17.0	0.90
実施例4-11	P-2 77.95	b-62 20	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	48	16.7	1.01
実施例4-12	P-3 77.95	b-64 20	N-5 2	S1/S2 80/20	W-2 0.05	50	16.6	1.08
実施例4-13	P-1 77.95	b-74 20	N-8 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	48	15.4	1.03
実施例4-14	P-8 78.95	b-75 20	N-3 1	S1/S2 80/20	W-2 0.05	48	14.9	1.04
実施例4-15	P-2 77.95	b-85 20	N-3 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	48	16.9	0.90
実施例4-16	P-3 77.95	b-86 20	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	48	15.9	0.84
実施例4-17	P-1 77.95	b-117 20	N-3 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	46	17.9	1.20
実施例4-18	P-7 90.95	b-119 5	N-10 4	S1/S2 80/20	W-3 0.05	48	16.8	0.85
実施例4-19	P-2 82.95	b-1/PAG12 10/5	N-4 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	48	16.9	1.19
実施例4-20	-	b-138 97.95	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-2 0.05	46	18.2	0.91
実施例4-21	-	b-141 97.95	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-2 0.05	48	18.3	1.15
実施例4-22	P-3 87.95	b-6 10	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	46	17.4	1.15
比較例4-1	P-9 77.95	r-1 20	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	88	9.5	0.50
比較例4-2	P-1 77.95	r-2 20	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	96	8.2	0.55
比較例4-3	P-1 77.95	r-3 20	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	98	7.3	0.51

10

20

30

40

50

【0462】

上掲の表に記載の結果から、実施例で使用された感活性光線性又は感放射性樹脂組成物は、上記一般式(1)又は(2)で表される化合物を含有していない比較例で使用する感活性光線性又は感放射性樹脂組成物と比較して、EB露光によるポジ型パターン形成において、孤立スペース解像性及び露光ラチチュードに優れ、良好なパターン形状を実現することが明らかである。

【0463】

〔実施例5-1~5-22、比較例5-1~5-3(EUV(極紫外線)露光)〕

(1) 感活性光線性又は感放射性樹脂組成物の塗液調製及び塗設

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4質量%の溶液を調製し、これを0.10 μ mのポアサイズを有するポリテトラフルオロエチレンフィルターで濾過して感活性光線性又は感放射性樹脂組成物(レジスト組成物)を調製した。感活性光線性又は感放射性樹脂組成物を下記の方法で評価し、結果を下記表に示した。

下表における各成分について、複数使用した場合の比は質量比である。

【0464】

(2) EUV露光及び現像

調製した感活性光線性又は感放射性樹脂組成物を、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120 $^{\circ}$ Cで90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、膜厚100nmの感活性光線性又は感放射性膜(レジスト膜)を形成させた。このレジスト膜の塗布されたウエハをEUV露光装置(Exit 20
tech社製 Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupole、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36)を用い、露光マスク(ライン/スペース=1/1)を使用して、パターン露光を行った。露光後直ぐに110 $^{\circ}$ Cで90秒間ホットプレート上で加熱した。更に濃度2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液を用いて23 $^{\circ}$ Cで60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、スピン乾燥して線幅50nmの1:1のラインアンドスペースのレジストパターンレジストパターンを得た。

【0465】

(3) レジストパターンの評価

得られたレジストパターンを、実施例2-1と同様の方法で、孤立スペース解像力、露光ラチチュード(EL)及びパターン形状について評価した。

【0466】

評価結果を下表に示す。

【0467】

【表 6】

	樹脂化合物 (質量%)	光酸発生剤 (質量%)	塩基性化合物 (質量%)	溶剤 (質量比)	界面活性剤 (質量%)	孤立スペース 解像性 (nm)	EL (%)	形状 (L2/L1)
実施例5-1	P-2 62.95	b-1 35	N-2 2	S1/S2 80/20	W-1 0.05	30	19.8	1.10
実施例5-2	P-3 60.95	b-2 35	N-1 4	S1/S2 80/20	W-3 0.05	28	20.0	1.12
実施例5-3	P-1 62.95	b-3 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	32	18.2	1.10
実施例5-4	P-8 62.95	b-5 35	N-1 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	30	19.6	1.14
実施例5-5	P-3 62.95	b-6 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	28	20.1	1.13
実施例5-6	P-1 62.95	b-18 35	N-9 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	28	20.0	0.73
実施例5-7	P-8/P-10 59.95/3	b-26 35	N-5 2	S1/S2 80/20	-	30	14.4	1.15
実施例5-8	P-2 62.95	b-48 35	N-8 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	30	19.0	0.76
実施例5-9	P-3 77.95	b-54 20	N-3 2	S1/S2 80/20	W-2 0.05	28	19.9	0.75
実施例5-10	P-1 62.95	b-59 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	28	19.5	0.88
実施例5-11	P-2 62.95	b-62 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	30	19.1	0.90
実施例5-12	P-3 62.95	b-64 35	N-7 2	S1/S2 80/20	W-2 0.05	32	18.8	1.02
実施例5-13	P-1 62.95	b-74 35	N-8 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	30	17.6	1.05
実施例5-14	P-8 63.95	b-75 35	N-3 1	S1/S2 80/20	W-2 0.05	30	17.1	0.92
実施例5-15	P-2 62.95	b-85 35	N-3 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	30	18.6	0.84
実施例5-16	P-3 62.95	b-86 35	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	30	18.1	0.84
実施例5-17	P-1 62.95	b-117 35	N-3 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	28	19.8	1.09
実施例5-18	P-7 85.95	b-119 10	N-10 4	S1/S2 80/20	W-3 0.05	30	19.0	0.90
実施例5-19	P-2 62.95	b-1/PAG12 20/15	N-4 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	30	19.1	1.10
実施例5-20	-	b-138 97.95	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-2 0.05	28	20.4	0.91
実施例5-21	-	b-141 97.95	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-2 0.05	30	20.5	1.19
実施例5-22	P-3 87.95	b-6 10	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	28	19.6	1.17
比較例5-1	P-9 62.95	r-1 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	86	8.1	0.50
比較例5-2	P-1 62.95	r-2 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	92	5.9	0.55
比較例5-3	P-1 62.5	r-3 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	92	6.1	0.51

10

20

【0468】

上掲の表に記載の結果から、実施例で使用された感活性光線性又は感放射性樹脂組成物は、上記一般式(1)又は(2)で表される化合物を含有していない比較例で使用の感活性光線性又は感放射性樹脂組成物と比較して、EUV露光によるポジ型パターン形成において、孤立スペース解像性及び露光ラチチュードに優れ、良好なパターン形状を実現することが明らかである。

30

【0469】

〔実施例6-1～6-7、比較例6-1及び6-2(ArF露光)〕

(1) 感活性光線性又は感放射性樹脂組成物の塗液調製

下表に示した組成を有する固形分濃度3.8質量%の塗液組成物を0.03μm孔径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、感活性光線性又は感放射性樹脂組成物(レジスト組成物)溶液を調製した。

40

【0470】

(2) 露光条件: ArF液浸露光

12インチのシリコンウエハー上に有機反射防止膜ARC29A(日産化学社製)を塗布し、205℃で、60秒間ベークを行い、膜厚75nmの反射防止膜を形成した。その上に調製した感活性光線性又は感放射性樹脂組成物を塗布し、130℃で、60秒間ベークを行い、膜厚120nmのレジスト膜を形成した。これにArFエキシマレーザー液浸スキャナー(ASML社製; XT1700i、NA1.20、C-Quad、アウターシグマ0.981、インナーシグマ0.895、XY偏向)を用い、マスクを通して露光した。その後100℃で、60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液(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

50

線幅 50 nm の 1 : 1 のラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

【 0 4 7 1 】

(3) レジストパターンの評価

得られたレジストパターンを、実施例 3 - 1 と同様の方法で、孤立スペース解像力、露光ラチチュード (E L) 及びパターン形状について評価した。

【 0 4 7 2 】

評価結果を下表に示す。

【 0 4 7 3 】

【表 7】

	樹脂化合物 (質量%)	光酸発生剤 (質量%)	塩基性化合物 (質量%)	溶剤 (質量比)	界面活性剤 (質量%)	孤立スペース 解像性 (nm)	EL (%)	形状 (L2/L1)
実施例6-1	P-5/P-10 76.95/3	b-19 15	N-1 5	S1/S2 80/20	W-3 0.05	48	18.2	0.91
実施例6-2	P-6/P-10 76.95/3	b-21 15	N-1 5	S1/S2 80/20	W-3 0.05	44	18.5	0.92
実施例6-3	P-5/P-10 76.95/3	b-39 15	N-3 5	S1/S2 80/20	W-3 0.05	40	19.2	0.91
実施例6-4	P-6/P-10 76.95/3	b-50 15	N-6 5	S1/S2 50/50	W-3 0.05	42	18.9	0.90
実施例6-5	P-5/P-10 76.95/3	b-110 15	N-4 5	S3/S4 80/20	W-3 0.05	44	21.0	0.93
実施例6-6	P-6/P-10 84.45/3	b-137 7.5	N-6 5	S3/S4 80/20	W-3 0.05	44	18.3	1.01
実施例6-7	P-5/P-10 76.95/3	b-21/PAG-5 10/5	N-6 5	S1/S2 50/50	W-3 0.05	44	18.5	0.92
比較例6-1	P-5/P-10 76.95/3	r-3 15	N-6 5	S1/S2 80/20	W-3 0.05	96	5.5	0.70
比較例6-2	P-5/P-10 76.95/3	r-4 15	N-6 5	S1/S2 80/20	W-3 0.05	96	7.6	0.75

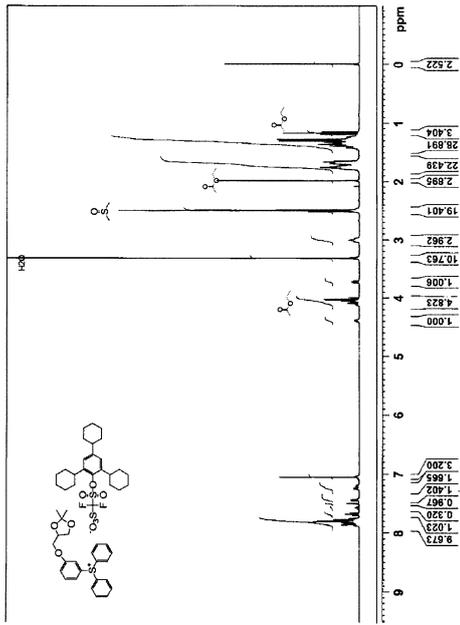
10

20

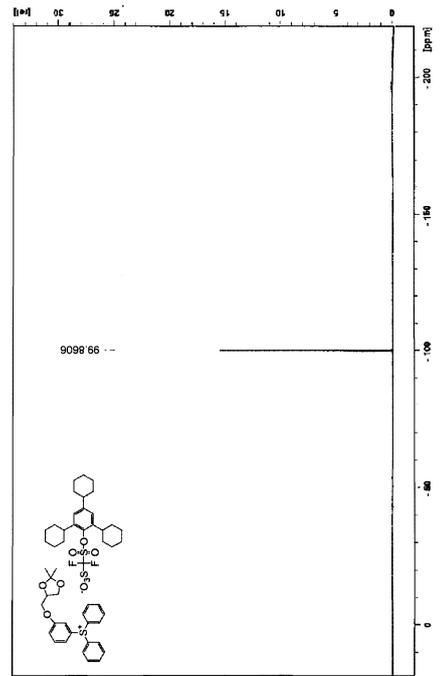
【 0 4 7 4 】

上掲の表に記載の結果から、実施例で使用された感活性光線性又は感放射性樹脂組成物は、上記一般式 (1) 又は (2) で表される化合物を含有していない比較例で使用の感活性光線性又は感放射性樹脂組成物と比較して、ArF 露光によるポジ型パターン形成において、孤立スペース解像性及び露光ラチチュードに優れ、良好なパターン形状を実現することが明らかである。

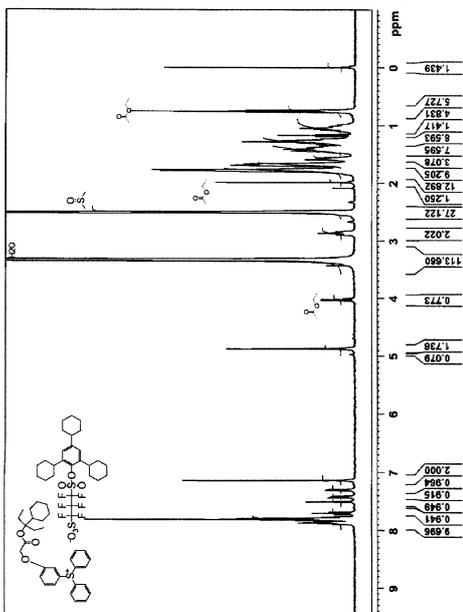
【 1 】



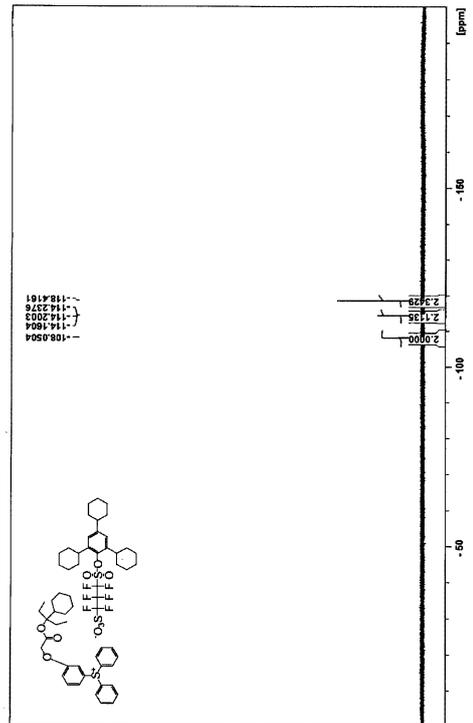
【 2 】



【 3 】



【 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 12/30 (2006.01) C 0 8 F 12/30
C 0 8 F 20/38 (2006.01) C 0 8 F 20/38

(72)発明者 平野 修史
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
(72)発明者 二橋 亘
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
(72)発明者 椿 英明
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

審査官 高橋 純平

(56)参考文献 特開平07-179511(JP,A)
特開2011-053560(JP,A)
特開2012-237983(JP,A)
特開2011-006400(JP,A)
特開2013-033229(JP,A)
特開2012-242657(JP,A)
特開2012-247502(JP,A)
特開2013-182023(JP,A)
特開2006-241384(JP,A)
特開2004-250427(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 1 8
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)