

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-235132

(P2009-235132A)

(43) 公開日 平成21年10月15日(2009.10.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08F 8/00 (2006.01)</b>	C08F 8/00	2H025
<b>C08F 12/22 (2006.01)</b>	C08F 12/22	4J100
<b>G03F 7/039 (2006.01)</b>	G03F 7/039 601	
<b>H01L 21/027 (2006.01)</b>	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 100 頁)

(21) 出願番号 特願2008-79334 (P2008-79334)  
 (22) 出願日 平成20年3月25日 (2008.3.25)

(71) 出願人 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  
 (74) 代理人 100115107  
 弁理士 高松 猛  
 (74) 代理人 100132986  
 弁理士 矢澤 清純  
 (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  
 Fターム(参考) 2H025 AA01 AA04 AB16 AC04 AC05  
 AC06 AC08 AD03 BE00 BE07  
 BF02 BF15 BG00 CC04 CC20

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルケニルフェノール系重合体の製造方法、この製造方法によって製造されたアルケニルフェノール系重合体、このアルケニルフェノール系重合体を含有するポジ型レジスト組成物及びこのポ

## (57) 【要約】

【課題】金属のコンタミを起こさずに、所定の保護基のみを選択的に脱離させるアルケニルフェノール系重合体の製造方法、この製造方法によって製造されたアルケニルフェノール系重合体、このアルケニルフェノール系重合体を含有するパーティクル、感度、現像欠陥が改良されたポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供する。

【解決手段】特定化合物の単独重合又はビニル芳香族化合物との共重合又はアクリル酸エステルとの共重合又はメタクリル酸エステルとの共重合から得られた重合体から、所定の保護基を脱離させて、アルケニルフェノール系重合体を製造する方法に於いて、脱離剤として水素酸の非水溶液を用いるアルケニルフェノール系重合体の製造方法、この製造方法によって製造されたアルケニルフェノール系重合体、このアルケニルフェノール系重合体を含有するポジ型レジスト組成物及びそれを用いたパターン形成方法。

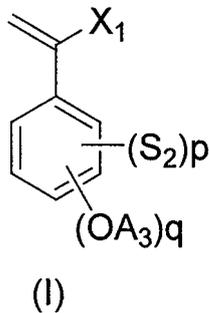
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式 (I) で表される化合物の単独重合、又は、ビニル芳香族化合物との共重合、又は、アクリル酸エステルとの共重合、又は、メタクリル酸エステルとの共重合から得られた重合体から、 $A_3$  で表される保護基を脱離させて、アルケニルフェノール系重合体を製造する方法に於いて、脱離剤として水素酸の非水溶液を用いることを特徴とするアルケニルフェノール系重合体の製造方法。

## 【化 1】



10

一般式 (I) に於いて、

$X_1$  は、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基又はアラルキル基を表す。

$S_2$  は、任意の置換基を表し、複数ある場合は同じでも異なってもよい。

$A_3$  は、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、複数ある場合は同じでも異なってもよい。

$p$  は、0 ~ 5 の整数を示す。 $q$  は、1 ~ 5 の整数を示す。ただし、 $p + q \leq 5$  である。

20

## 【請求項 2】

水素酸が、塩化水素であることを特徴とする請求項 1 に記載のアルケニルフェノール系重合体の製造方法。

30

## 【請求項 3】

$A_3$  が、3 級アルキル基又は 3 級シクロアルキル基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のアルケニルフェノール系重合体の製造方法。

## 【請求項 4】

アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルが酸分解性基を有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のアルケニルフェノール系重合体の製造方法。

## 【請求項 5】

アクリル酸エステルが、*t*-ブチルアクリレートであり、メタクリル酸エステルが、*t*-ブチルメタクリレートであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のアルケニルフェノール系重合体の製造方法。

40

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の製造方法を用いることによって製造されることを特徴とするアルケニルフェノール系重合体。

## 【請求項 7】

(A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大するアルケニルフェノール系重合体及び (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【請求項 8】

請求項 7 に記載のポジ型レジスト組成物により、レジスト膜を形成し、露光、現像する

50

工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルケニルフェノール系重合体の製造方法、この製造方法によって製造されたアルケニルフェノール系重合体、このアルケニルフェノール系重合体を含有するポジ型レジスト組成物及びこのポジ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ポリ-p-ヒドロキシスチレンに代表されるアルケニルフェノール系重合体は、好適なレジスト材料として知られている。中でも、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとしてt-ブチル(メタ)アクリレートをモノマーとするコポリマーを用いたレジストは、高解像化が可能なESCAP型レジストとして知られている。そして、p-ヒドロキシスチレンとt-ブチル(メタ)アクリレートとのコポリマーとして、ビニルフェノールモノマーとt-ブチル(メタ)アクリレートとの熱重合することにより得られたものや、p-アセトキシスチレンとt-ブチル(メタ)アクリレートとをラジカル重合法により共重合させた後、微量の酸性試薬又はアルカリ性試薬を用いてアセトキシ基のみを選択的に加水分解させて得られたものが、既に市販されている。

一方、アルケニルフェノール骨格を生成せしめる前駆体として、フェノール残基の水酸基が保護基により保護された化合物を用いた場合、通常酸性試薬、例えば塩酸水溶液を用いた場合は微量であっても保護基の脱離反応とともにt-ブチル(メタ)アクリレート骨格のエステル部分の加水分解反応を併発してしまい、結果的にアルケニルフェノール骨格、t-ブチル(メタ)アクリレート骨格及び(メタ)アクリル酸骨格からなる共重合体を生成する。(メタ)アクリル酸骨格、すなわちカルボキシル基を有する共重合体は、レジスト用材料として使用する場合、アルカリ溶解速度に極めて大きな影響を及ぼすため、ESCAP型レジスト用としては実用に供することができなかった。

また、特許文献1、特許文献2のように、重硫酸のアルカリ金属塩を脱離剤として用いる手法が開示されている。しかしながら、レジスト用材料は、金属がコンタミしているとパーティクルや現像欠陥等のレジスト性能への影響が大きいため、金属試薬を用いずに製造する必要があり、改良が望まれている。

【0003】

【特許文献1】特開平11-349627号公報

【特許文献2】特開2000-26536号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の課題は、特定の脱離剤を用いることによって、金属をコンタミさせず、さらにエステル部分の加水分解を併発せずに、所定の保護基のみを選択的に脱離させるアルケニルフェノール系重合体の製造方法、この製造方法によって製造されたアルケニルフェノール系重合体、このアルケニルフェノール系重合体を含有するパーティクル、感度、現像欠陥が改良されたポジ型レジスト組成物及びこのポジ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、鋭意検討した結果、本発明に到達した。

本発明は、下記の通りである。

【0006】

(1) 下記一般式(I)で表される化合物の単独重合、又は、ビニル芳香族化合物との共重合、又は、アクリル酸エステルとの共重合、又は、メタクリル酸エステルとの共重合から得られた重合体から、 $A_3$ で表される保護基を脱離させて、アルケニルフェノール

10

20

30

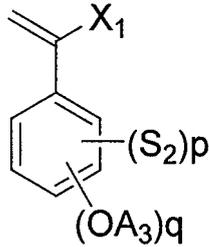
40

50

系重合体を製造する方法に於いて、脱離剤として水素酸の非水溶液を用いることを特徴とするアルケニルフェノール系重合体の製造方法。

【 0 0 0 7 】

【 化 1 】



(I)

10

【 0 0 0 8 】

一般式 ( I ) に於いて、

X<sub>1</sub> は、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基又はアラルキル基を表す。

20

S<sub>2</sub> は、任意の置換基を表し、複数ある場合は同じでも異なってもよい。

A<sub>3</sub> は、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、複数ある場合は同じでも異なってもよい。

p は、0 ~ 5 の整数を示す。q は、1 ~ 5 の整数を示す。ただし、p + q ≤ 5 である。

【 0 0 0 9 】

( 2 ) 水素酸が、塩化水素であることを特徴とする ( 1 ) に記載のアルケニルフェノール系重合体の製造方法。

【 0 0 1 0 】

( 3 ) A<sub>3</sub> が、3 級アルキル基又は 3 級シクロアルキル基であることを特徴とする ( 1 ) 又は ( 2 ) に記載のアルケニルフェノール系重合体の製造方法。

30

【 0 0 1 1 】

( 4 ) アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルが酸分解性基を有することを特徴とする ( 1 ) ~ ( 3 ) のいずれかに記載のアルケニルフェノール系重合体の製造方法。

【 0 0 1 2 】

( 5 ) アクリル酸エステルが、t-ブチルアクリレートであり、メタクリル酸エステルが、t-ブチルメタクリレートであることを特徴とする ( 1 ) ~ ( 4 ) のいずれかに記載のアルケニルフェノール系重合体の製造方法。

【 0 0 1 3 】

( 6 ) ( 1 ) ~ ( 5 ) のいずれかに記載の製造方法を用いることによって製造されることを特徴とするアルケニルフェノール系重合体。

40

【 0 0 1 4 】

( 7 ) ( A ) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大するアルケニルフェノール系重合体及び ( B ) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【 0 0 1 5 】

( 8 ) ( 7 ) に記載のポジ型レジスト組成物により、レジスト膜を形成し、露光、現像する工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

【 0 0 1 6 】

以下、更に、本発明の好ましい実施の態様を挙げる。

50

## 【0017】

(9) 水素酸の添加量が、重合体100質量部に対して0.01~250質量部であることを特徴とする(1)~(5)のいずれかに記載のアルケニルフェノール系重合体の製造方法。

## 【0018】

(10) 更に、(C)有機塩基性化合物を含有することを特徴とする(7)に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【0019】

(11) 更に、(D)界面活性剤を含有することを特徴とする(7)又は(10)に記載のポジ型レジスト組成物。

10

## 【0020】

(12) 更に、溶剤を含有することを特徴とする(7)、(10)及び(11)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

## 【0021】

(13) 溶剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有することを特徴とする(12)に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【0022】

(14) 溶剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテルを含有することを特徴とする(12)又は(13)に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【0023】

(15) KrF、電子線、X線又はEUVの照射により露光されることを特徴とする(7)及び(10)~(14)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

20

## 【0024】

(16) (10)~(15)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物により、レジスト膜を形成し、露光、現像する工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

## 【発明の効果】

## 【0025】

本発明により、水素酸の非水溶液を用いることによって、金属をコンタミさせず、さらにエステル部分の加水分解を併発せずに、所定の保護基のみを選択的に脱離させるアルケニルフェノール系重合体の製造方法、この製造方法によって製造されたアルケニルフェノール系重合体、このアルケニルフェノール系重合体を含有するパーティクル、感度、現像欠陥が改良されたポジ型レジスト組成物及びこのポジ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法を提供することができる。

30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0026】

以下、本発明を実施するための最良の形態について説明する。

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

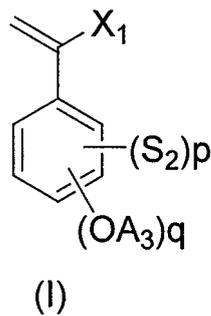
40

## 【0027】

一般式(I)で表される化合物

## 【0028】

## 【化 2】



10

## 【0029】

一般式 (I) に於いて、

$X_1$  は、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリール基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基又はアラルキル基を表す。

$S_2$  は、任意の置換基を表し、複数ある場合は同じでも異なってもよい。

$A_3$  は、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、複数ある場合は同じでも異なってもよい。

20

$p$  は、0 ~ 5 の整数を示す。 $q$  は、1 ~ 5 の整数を示す。ただし、 $p + q \leq 5$  である。

## 【0030】

一般式 (I)、 $X_1$  のアルキル基及び  $X_1$  のアルコキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基に於けるアルキル基は、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐状アルキル基が好ましく、例えば、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、 $sec$ -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 $t$ -ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等を挙げることができる。

$X_1$  のアシル基及び  $X_1$  のアシロキシ基に於けるアシル基としては、炭素数 1 ~ 8 個のアシル基が好ましく、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基等を挙げることができる。

30

$X_1$  のシクロアルキル基は、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基等を挙げることができる。

$X_1$  のアリール基は、炭素数 6 ~ 14 のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等を挙げることができる。

$X_1$  のアラルキル基は、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

$X_1$  は、更に、水酸基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリール基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基又はアラルキル基等の置換基を有していてもよい。

40

## 【0031】

$S_2$  の任意の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基が挙げられる。

$S_2$  のアルキル基及びアルコキシ基、アルキルチオ基に於けるアルキル基は、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -ブ

50

ロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等を挙げることができる。

$S_2$ のアシル基及びアシロキシ基に於けるアシル基は、炭素数1~8個のアシル基が好ましく、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基等を挙げることができる。

$S_2$ のアリール基及びアリールオキシ基、アリールチオ基に於けるアリール基は、炭素数6~14のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等を挙げることができる。

$S_2$ のアラルキル基及びアラルキルオキシ基、アラルキルチオ基に於けるアラルキル基は、炭素数7~12のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

$S_2$ は、更に、水酸基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリール基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基又はアラルキル基等の置換基を有していてもよい。

#### 【0032】

$A_3$ のアルキル基は、炭素数1~20のアルキル基が好ましく、例えば、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、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*i*-ヘキシル基、*t*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*i*-ヘプチル基、*t*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*i*-オクチル基、*t*-オクチル基、*n*-ノニル基、*i*-ノニル基、*t*-ノニル基、*n*-デカニル基、*i*-デカニル基、*t*-デカニル基、*n*-ウンデシル基、*i*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*i*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*i*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*i*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*i*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*i*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*i*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*i*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*i*-ノナデシル基等を挙げることができる。 $A_3$ のアルキル基は、3級アルキル基であることがより好ましく、炭素数4~20の3級アルキル基であることが更により好ましい。

$A_3$ のシクロアルキル基は、炭素数3~20のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデカノイル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ポロニル基等を挙げることができる。 $A_3$ のシクロアルキル基は、3級シクロアルキル基であることがより好ましく、炭素数4~20の3級シクロアルキル基であることが更により好ましい。

#### 【0033】

一般式(I)で表される化合物としては、例えば、*p*-*n*-ブトキシスチレン、*p*-*sec*-ブトキシスチレン、*p*-*tert*-ブトキシスチレン、*p*-*tert*-ブトキシ-メチルスチレン、*m*-*n*-ブトキシスチレン、*m*-*sec*-ブトキシスチレン、*m*-*tert*-ブトキシスチレン、*m*-*tert*-ブトキシ-メチルスチレン、*p*-*tert*-ペンチルオキシスチレン、*m*-*tert*-ペンチルオキシスチレン等を挙げることができる。好ましいものとして、*p*-*tert*-ブトキシスチレン、*p*-*tert*-ペンチルオキシスチレンを挙げることができる。また、これらに限定されるものではない。また、これらは一種単独又は二種以上の混合物として用いることができる。

#### 【0034】

本発明において用いられるビニル芳香族化合物としては、下記一般式(A1)で表される繰り返し単位に相当する化合物であることが好ましい。

#### 【0035】

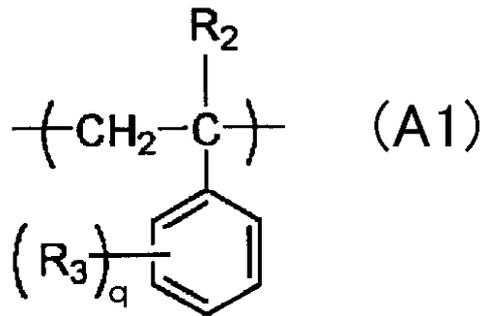
10

20

30

40

【化3】



10

【0036】

一般式(A1)中、

R<sub>2</sub>は、水素原子、メチル基、シアノ基、ハロゲン原子又は炭素数1~4のペルフルオロ基を表す。

R<sub>3</sub>は、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、アルキルアミド基、アリールアミドメチル基、アリールアミド基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基又はアシロキシ基を表す。

R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>に挙げた有機基は、更に置換基を有していてもよく、その置換基としては、水酸基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリール基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基又はアラキル基などが挙げられる。

20

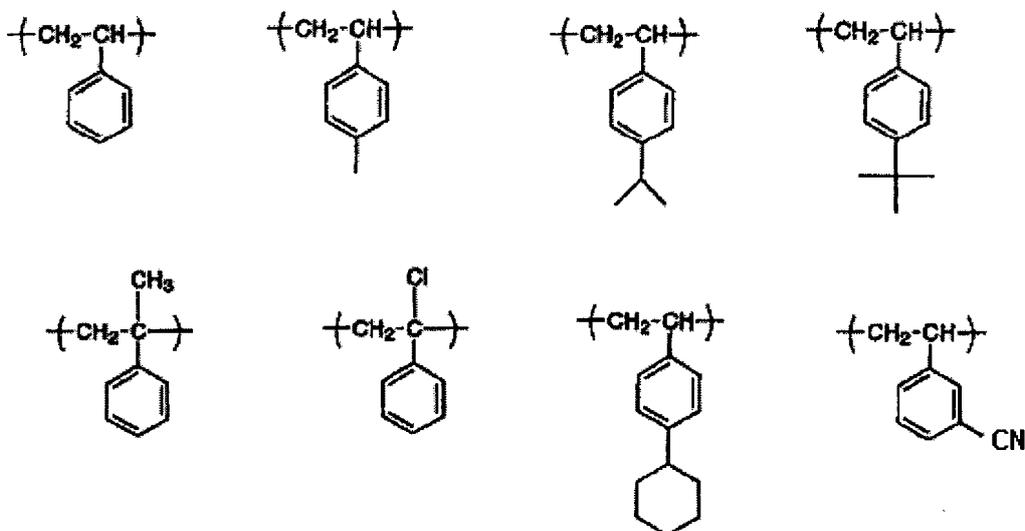
qは、0~4の整数を表す。

【0037】

以下に、一般式(A1)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるがこれらに限定するものではない。

【0038】

【化4】

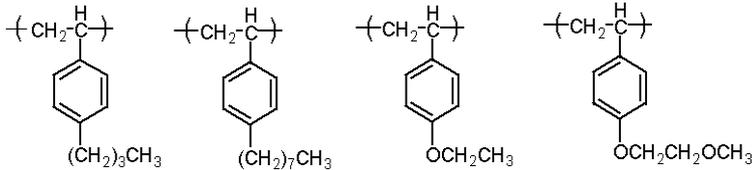


30

40

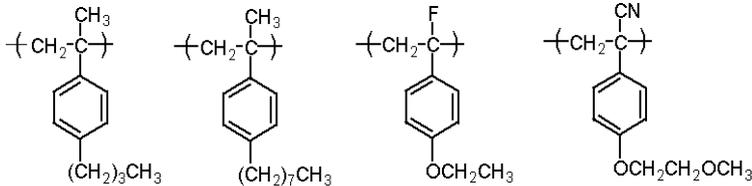
【0039】

## 【化 5】



## 【 0 0 4 0】

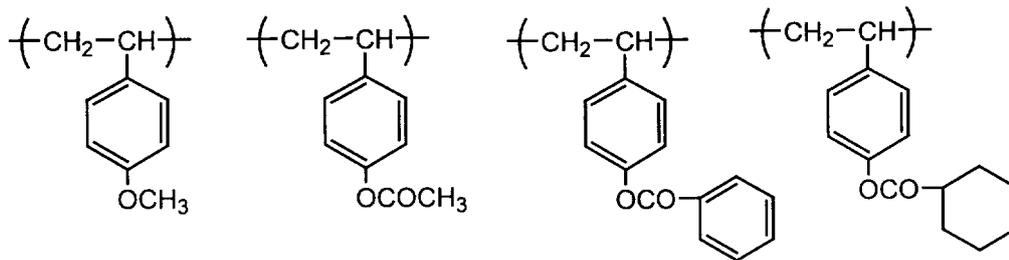
## 【化 6】



10

## 【 0 0 4 1】

## 【化 7】



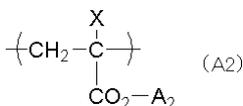
20

## 【 0 0 4 2】

本発明において用いられるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとしては、下記一般式(A2)で表される繰り返し単位に相当する化合物であることが好ましい。

## 【 0 0 4 3】

## 【化 8】



30

## 【 0 0 4 4】

式(A2)中、

Xは、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリール基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表す。好ましくは、水素原子、アルキル基。最も好ましくは、アルキル基(メチル基)を表す。

A<sub>2</sub>は、酸の作用により分解する基を含む基を表す。

## 【 0 0 4 5】

一般式(A2)に於ける、Xとしてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、直鎖、分岐のいずれでもよい。直鎖アルキル基としては、好ましくは炭素数1~30、さらに好ましくは1~20であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基等が挙げられる。分岐アルキル基としては、好ましくは炭素数3~30、さらに好ましくは3~20であり、例えば、i-プロピル基、i-ブチル基、t-ブチル基、i-ペンチル基、t-ペンチル基、i-ヘキシル基、t-ヘキシル基、i-ヘプチル基、t-ヘプチル基、i-オクチル基、t-オクチル基、i-ノニル基、t-デカノイル基等が挙げられる。

40

Xとしてのアルコキシ基は、置換基を有していてもよく、例えば炭素数1~8の上記ア

50

ルコキシ基であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等を挙げることができる。

X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、フッ素原子が好ましい。

Xとしてのアシル基は、置換基を有していてもよく、例えば炭素数2～8個のアシル基であって、具体的には、ホルミル基、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基、ベンゾイル基等を好ましく挙げることができる。

Xとしてのアシロキシ基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数2～8のアシロキシ基であり、例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチルリオキシ基、バレリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、オクタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等を挙げることができる。

Xとしてのシクロアルキル基は、置換基を有していてもよく、単環型でもよく、多環型でもよく、有橋式であってもよい。例えば、シクロアルキル基は橋かけ構造を有していてもよい。単環型としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数5以上のビスシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができ、炭素数6～20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、 $\beta$ -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。尚、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。

Xとしてのアリアル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数6～14であり、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、アントラセニル基等が挙げられる。

Xとしてのアルキルオキシカルボニル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数2～8であり、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基を挙げることができる。

Xとしてのアルキルカルボニルオキシ基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数2～8であり、例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基を挙げることができる。

Xとしてのアラルキル基は、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数7～16のアラルキル基である、例えば、ベンジル基を挙げることができる。

Xとしてのアルキル基、アルコキシ基、アシル基、シクロアルキル基、アリアル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アラルキル基が更に有していてもよい置換基としては、水酸基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリアル基、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基又はアラルキル基などが挙げられる。

#### 【0046】

A<sub>2</sub>が含む酸の作用により分解する基を含む基は、A<sub>2</sub>が離脱し、結果として一般式(A2)で表される繰り返し単位にカルボキシル基を生じる基、即ち、酸分解性基自体であっても、酸分解性基を含有する基、即ち、酸の作用により分解し、繰り返し単位に結合している残基に、水酸基、カルボキシル基などのアルカリ可溶性基が生じる基であってもよい。

#### 【0047】

A<sub>2</sub>は炭化水素基(好ましくは炭素数20以下、より好ましくは4～12)であることが好ましく、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、脂環構造を有する炭化水素基(例えば、脂環基自体、及び、アルキル基に脂環基が置換した基)がより好ましい。

A<sub>2</sub>は、3級のアラルキル基又は3級のシクロアルキル基であることが好ましい。

脂環構造は、単環でも、多環でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ピシ

10

20

30

40

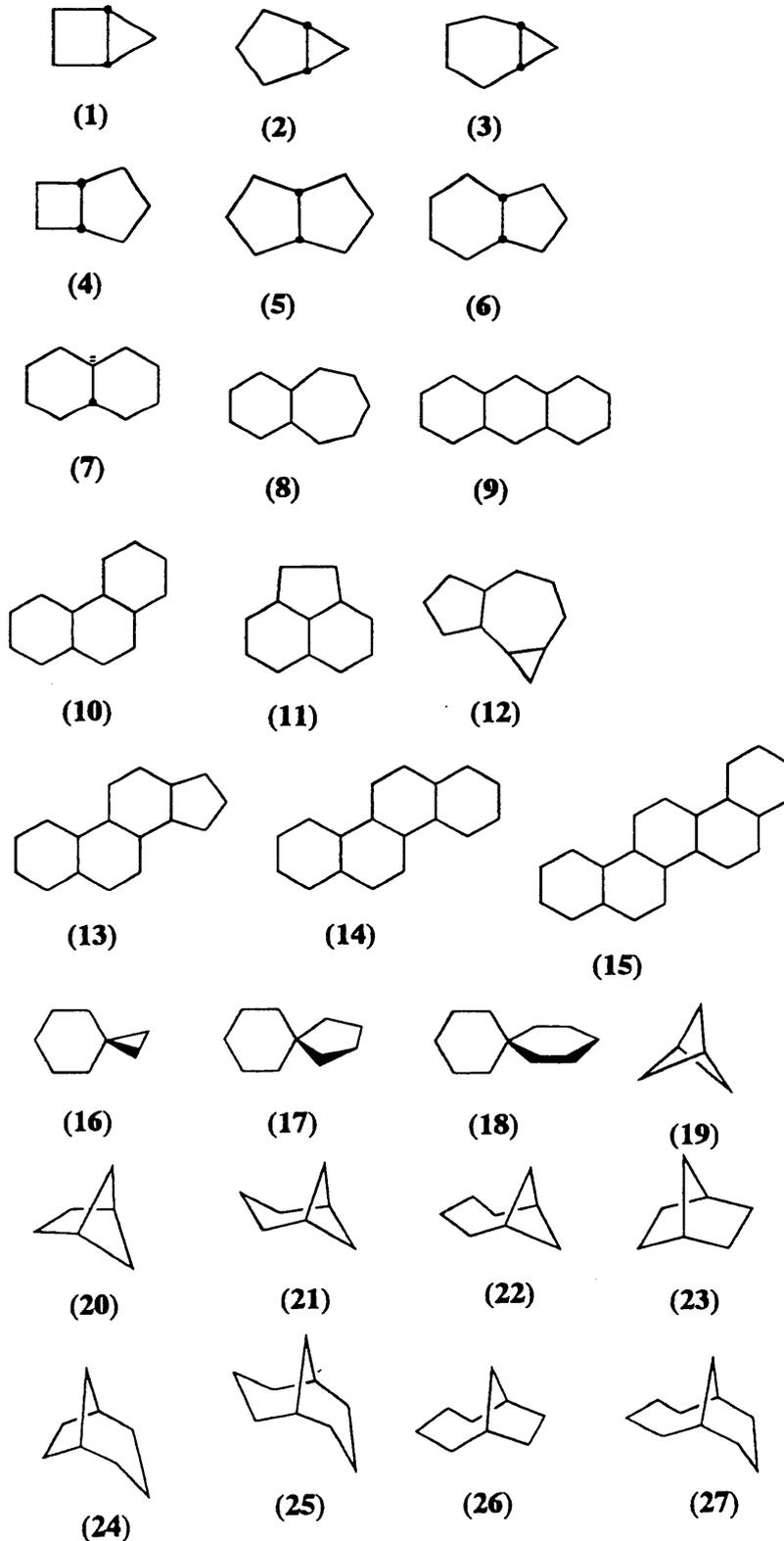
50

クロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。これらの脂環構造を有する炭化水素基は置換基を有していてもよい。

以下に脂環構造の例を示す。

【0048】

【化9】



10

20

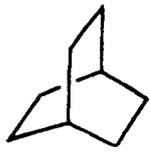
30

40

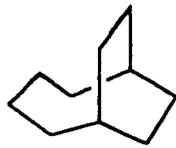
50

【0049】

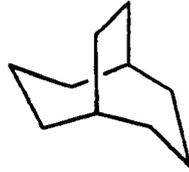
【化 1 0】



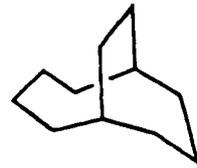
(28)



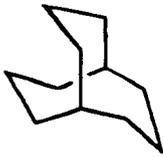
(29)



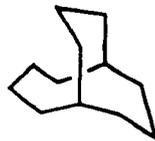
(30)



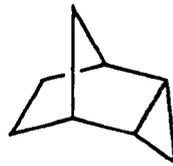
(31)



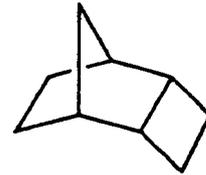
(32)



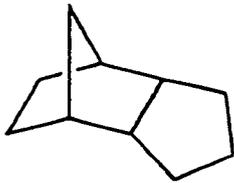
(33)



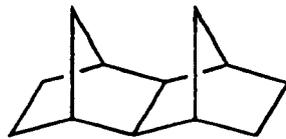
(34)



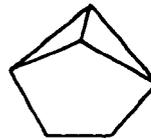
(35)



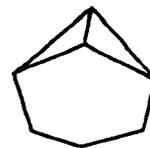
(36)



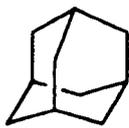
(37)



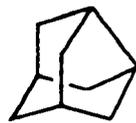
(38)



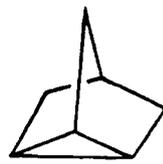
(39)



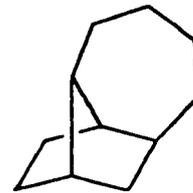
(40)



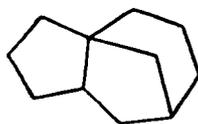
(41)



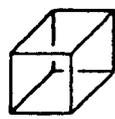
(42)



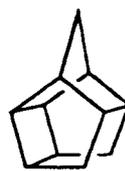
(43)



(44)



(45)



(46)

10

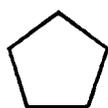
20

30

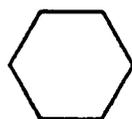
40

【 0 0 5 0】

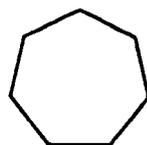
## 【化 1 1】



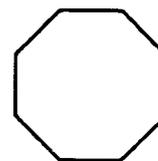
(47)



(48)



(49)



(50)

10

## 【0051】

本発明においては、上記脂環構造の好ましいものとしては、一価の脂環基の表記として、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

## 【0052】

これらにおける脂環が有してもよい置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。アルキル基、アルコキシ基は、更なる置換基を有していてもよい。アルキル基、アルコキシ基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

20

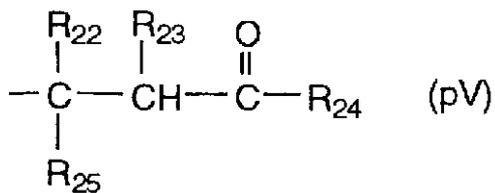
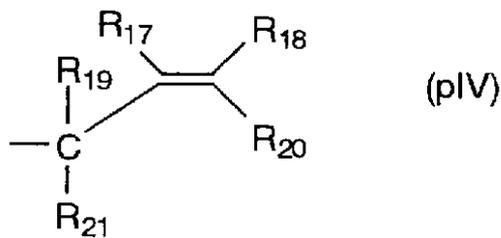
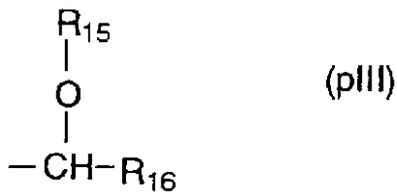
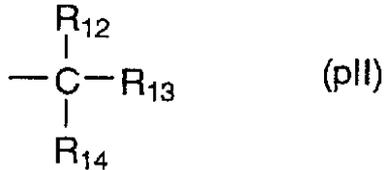
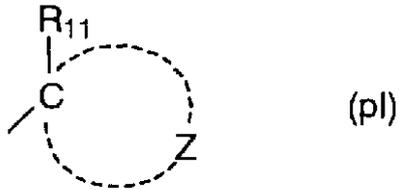
## 【0053】

脂環構造を有する酸分解性基としては、下記一般式(pI)~一般式(pV)で示される基が好ましい。

30

## 【0054】

## 【化 1 2】



10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 5 】

上記一般式 ( p I ) ~ ( p V ) 中、

R<sub>11</sub> は、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基又は sec - ブチル基を表し、Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。

R<sub>12</sub> ~ R<sub>16</sub> は、各々独立に、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R<sub>12</sub> ~ R<sub>14</sub> のうち少なくとも 1 つ、もしくは R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub> のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。

R<sub>17</sub> ~ R<sub>21</sub> は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R<sub>17</sub> ~ R<sub>21</sub> のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化水素基を表す。また、R<sub>19</sub>、R<sub>21</sub> のいずれかは炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。

R<sub>22</sub> ~ R<sub>25</sub> は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R<sub>22</sub> ~ R<sub>25</sub> のうち少なくとも 1 つは脂環式炭化

水素基を表す。また、 $R_{23}$ と $R_{24}$ は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0056】

一般式(pI)~(pV)において、 $R_{12}$ ~ $R_{25}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1~4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そ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、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

10

【0057】

$R_{11}$ ~ $R_{25}$ における脂環式炭化水素基或いはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、先に脂環構造として述べたものが挙げられる。

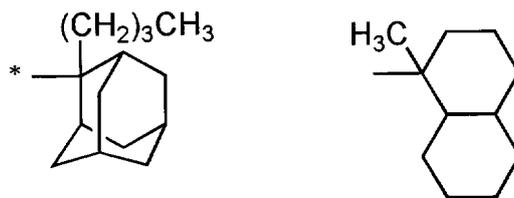
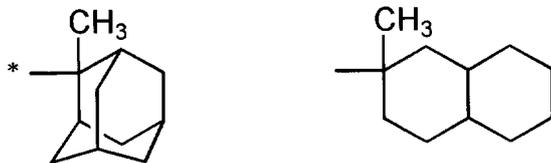
【0058】

$A_2$ としての脂環構造を含有する酸の作用により分解する基又は酸の作用により分解する基を含む基(酸分解性基)の具体例を以下に挙げる。

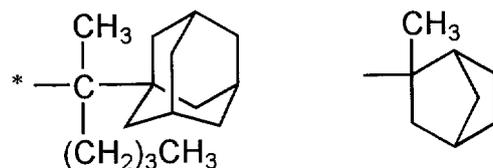
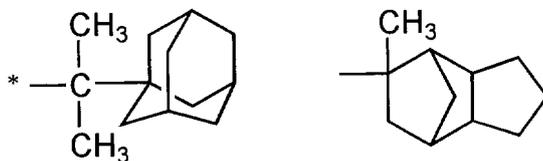
【0059】

【化13】

20



30



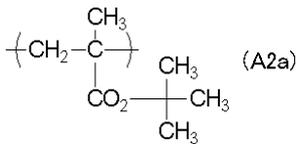
40

【0060】

一般式(A2)で表される繰り返し単位は一般式(A2a)で表される繰り返し単位である場合が好ましい。

【0061】

## 【化 1 4】

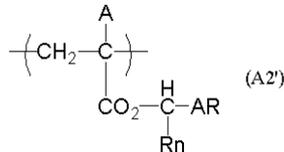


## 【0062】

また、一般式 (A2) で表される繰り返し単位が、一般式 (A2') で表される繰り返し単位である場合も好ましい。

## 【0063】

## 【化 1 5】



10

## 【0064】

一般式 (A2') 中、

AR は、アリール基を示す。

Rn は、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を示す。

AR と Rn は互いに結合して環を形成してもよい。

20

A は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、またはアルキルオキシカルボニル基を示す。

## 【0065】

AR のアリール基は、フェニル基、ナフチル基、アントリル基が好ましく、それぞれ 1 以上の置換基を有していても良い。置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など、好ましくは炭素数 1 ~ 20 個の直鎖若しくは分岐状アルキル基、またはアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、アリール基、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、ピロリドン残基等のヘテロ環残基などが挙げられるが、炭素数 1 ~ 5 の直鎖若しくは分岐状アルキル基、又はアルコキシ基が解像力の点から好ましい。より好ましくはベンゼン、パラメチルベンゼンもしくはパラメトキシベンゼンである。

30

## 【0066】

Rn におけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など、好ましくは炭素数 1 ~ 20 個の直鎖若しくは分岐状アルキル基が挙げられる。

Rn におけるシクロアルキル基は、炭素数 3 ~ 15 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、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデカノイル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。

40

Rn におけるアリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数 6 ~ 14 個のものが好ましい。

Rn としての上記の基が有していてもよい、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、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、ピロリドン残基等のヘテロ環残基などが挙げられ、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

50

シロキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基が好ましい。

【 0 0 6 7 】

Aにおけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など、好ましくは炭素数1~20個の直鎖若しくは分岐状アルキル基が挙げられる。これらの基は置換基を有していても良く、有し得る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、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、チオフエンカルボニルオキシ基、チオフエンメチルカルボニルオキシ基、ピロリドン残基等のヘテロ環残基などが挙げられ、中でも $\text{CF}_3$ 基、アルキルオキシカルボニルメチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基等が好ましい。

10

Aにおけ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、フッ素原子が好ましい。

Aにおけるアルキルオキシカルボニル基に含まれるアルキルとしては、上記Aにおけるアルキル基と同様のものがあげられる。

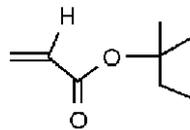
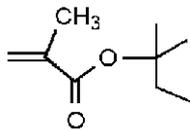
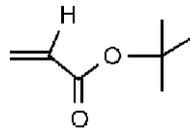
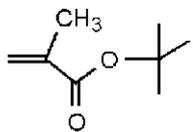
【 0 0 6 8 】

以下に、一般式(A2)で表される繰り返し単位あるいはそれに相当するモノマーの具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

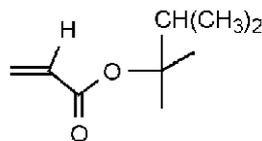
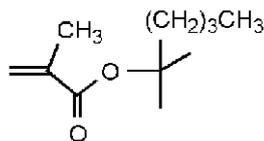
【 0 0 6 9 】

20

【 化 1 6 】



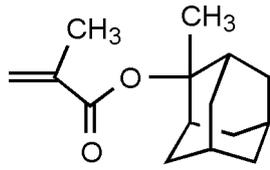
30



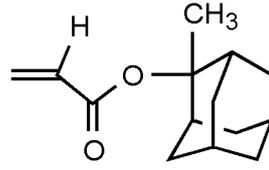
【 0 0 7 0 】

【化 1 7】

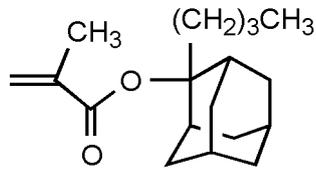
1



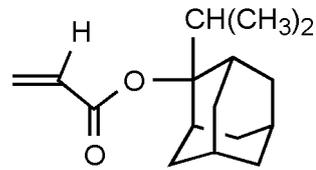
2



3

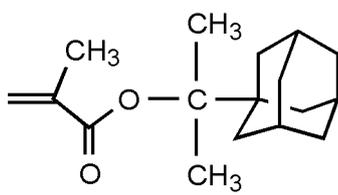


4

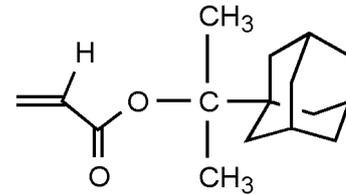


10

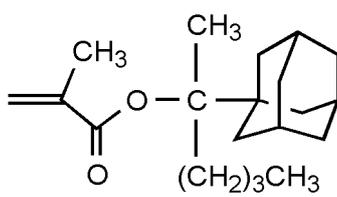
5



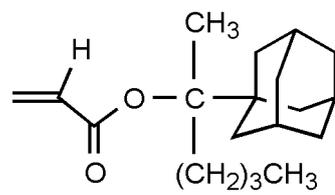
6



7

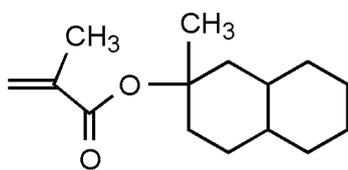


8

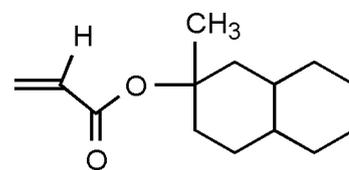


20

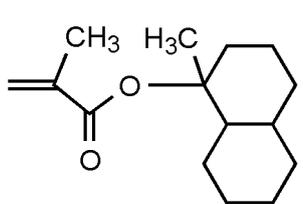
9



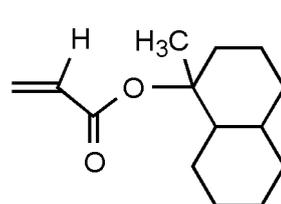
10



11

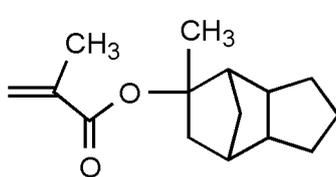


12

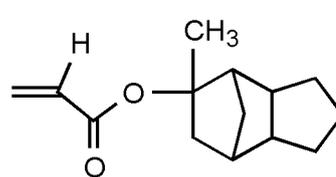


30

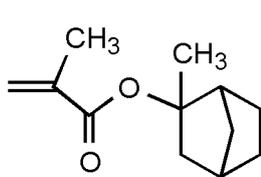
13



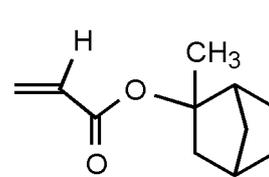
14



15



16

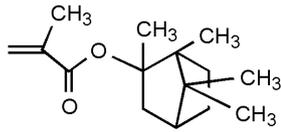


40

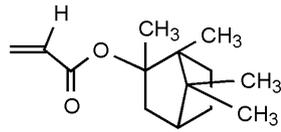
【 0 0 7 1 】

【化 1 8】

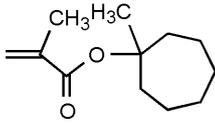
17



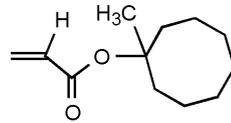
18



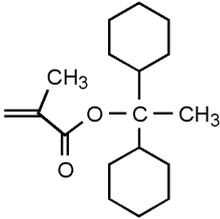
19



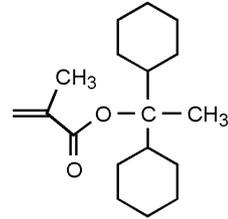
20



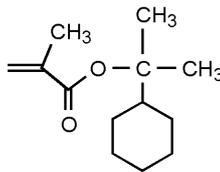
21



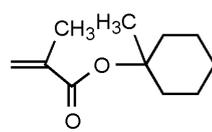
22



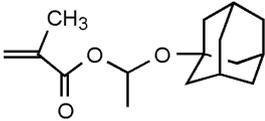
23



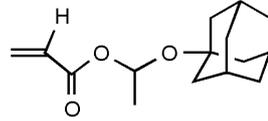
24



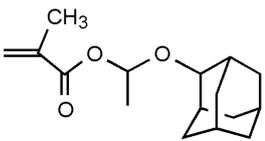
25



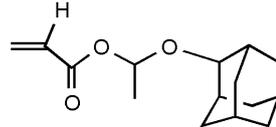
26



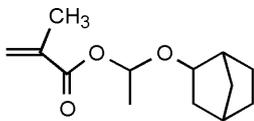
27



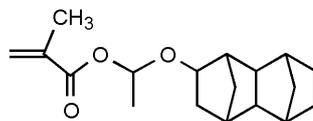
28



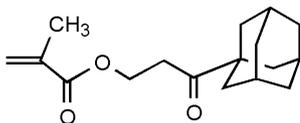
29



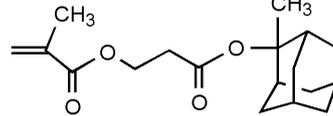
30



31



32



10

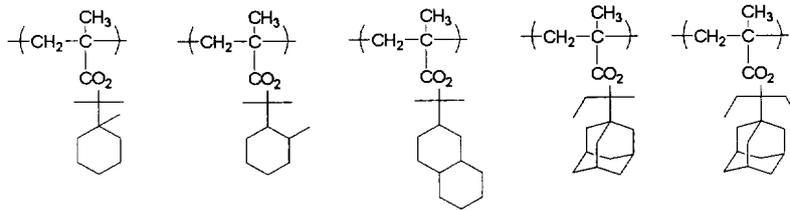
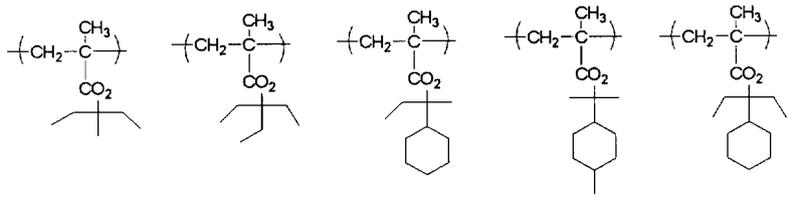
20

30

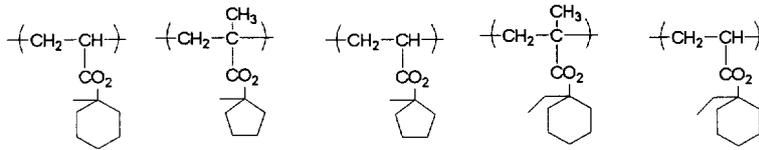
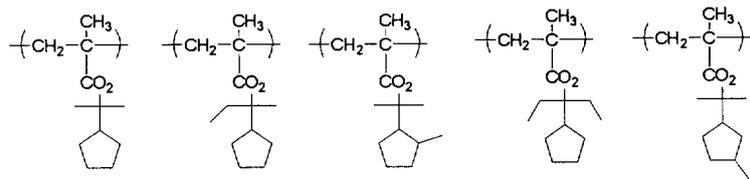
40

【 0 0 7 2 】

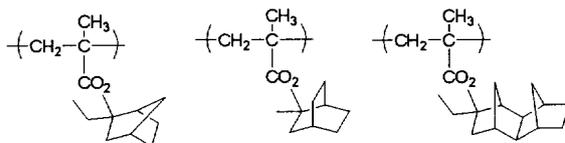
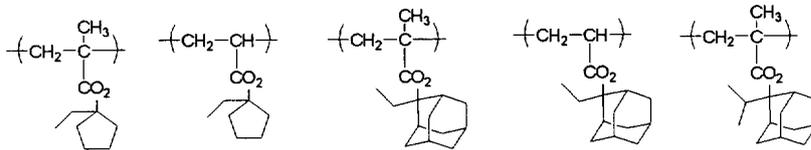
【化 1 9】



10



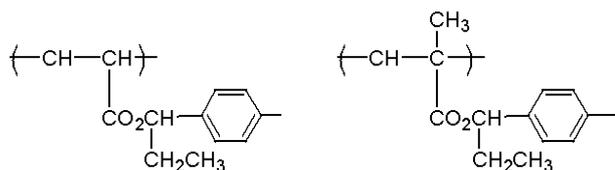
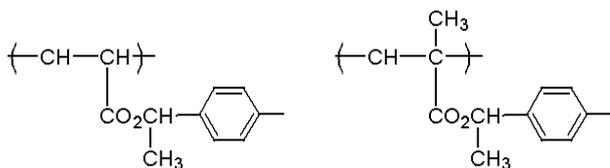
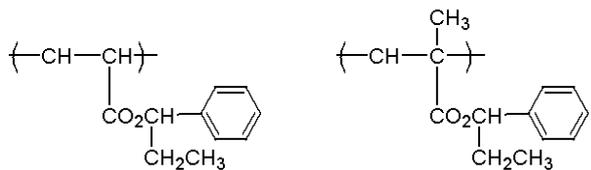
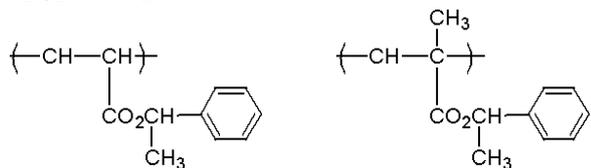
20



30

【 0 0 7 3 】

## 【化 2 0】

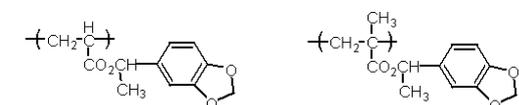
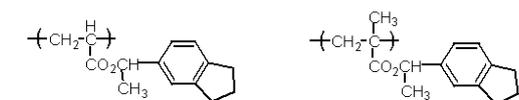
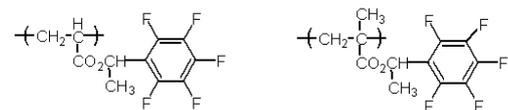
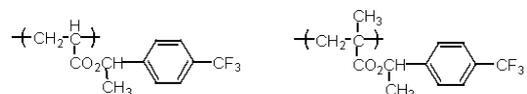
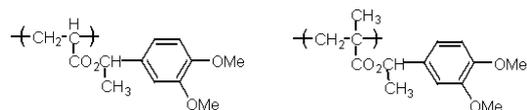
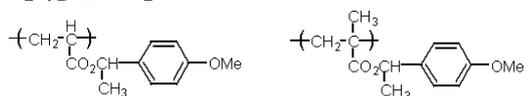


10

20

## 【 0 0 7 4】

## 【化 2 1】

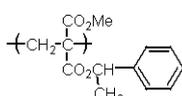
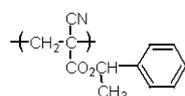
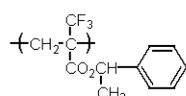
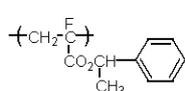
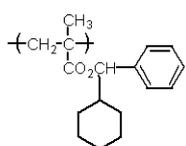
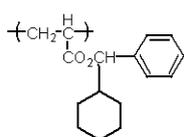
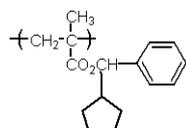
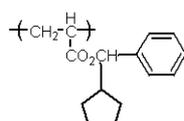
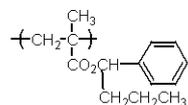
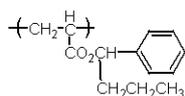
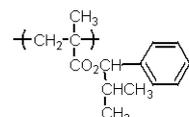
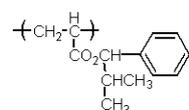
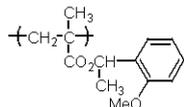
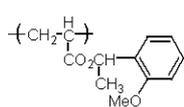


30

40

## 【 0 0 7 5】

## 【化 2 2】

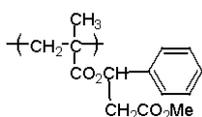
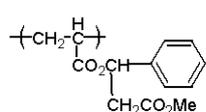
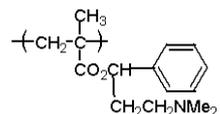
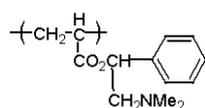
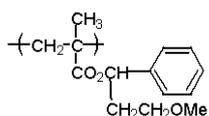
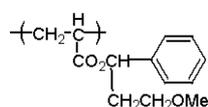
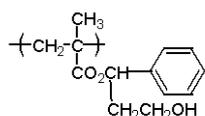
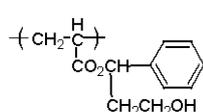


10

20

## 【 0 0 7 6 】

## 【化 2 3】

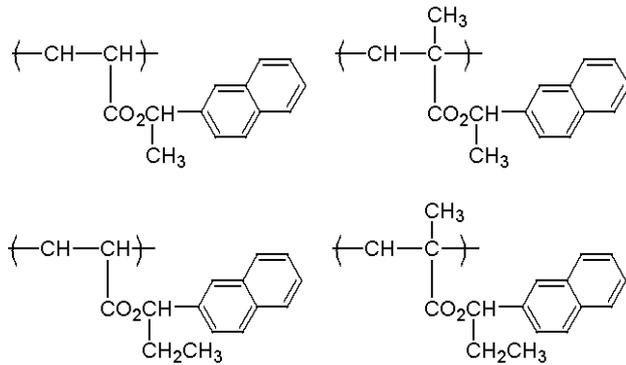


30

40

## 【 0 0 7 7 】

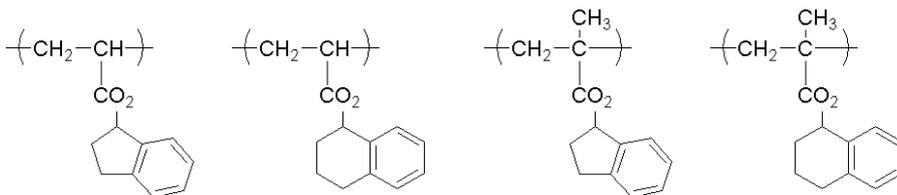
## 【化 2 4】



10

## 【 0 0 7 8】

## 【化 2 5】



## 【 0 0 7 9】

20

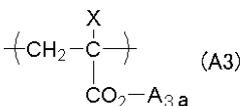
一般式 (A 2) で表される繰り返し単位に対応するモノマーは、THF、アセトン、塩化メチレン等の溶媒中、(メタ)アクリル酸クロリドとアルコール化合物を、トリエチルアミン、ピリジン、DBU等の塩基性触媒存在下でエステル化させることにより合成することができる。なお、市販のものを用いてもよい。

## 【 0 0 8 0】

本発明において用いられるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとして、更に、下記一般式 (A 3) で表される繰り返し単位に相当する化合物を挙げることができる。

## 【 0 0 8 1】

## 【化 2 6】



30

## 【 0 0 8 2】

式 (A 3) 中、

X は、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、又はアラルキル基を表し、一般式 (A 2) に於ける X と同様のものである。

A<sub>3a</sub> は、酸の作用により脱離しない炭化水素基を表す。

40

## 【 0 0 8 3】

一般式 (A 3) に於ける、A<sub>3a</sub> の酸の作用により脱離しない炭化水素基としては、例えば、酸の作用により脱離しないアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 15)、酸の作用により脱離しないシクロアルキル基 (好ましくは炭素数 3 ~ 15)、酸の作用により脱離しないアリール基 (好ましくは炭素数 6 ~ 15) 等を挙げることができる。

A<sub>3a</sub> の酸の作用により脱離しない炭化水素基は、更に、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等で置換されていてもよい。

## 【 0 0 8 4】

一般式 (I) で表される化合物の重合体及び一般式 (I) で表される化合物の共重合体は、公知のアニオン重合法またはラジカル重合法を適用することができる。

50

アニオン重合は、アルカリ金属又は有機アルカリ金属を重合開始剤として、通常、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、有機溶媒中において、 $-100 \sim 90$  の温度で行なわれる。そして、共重合においては、モノマー類を反応系に逐次添加して重合することによりブロック共重合体が、また、各モノマー類の混合物を反応系に添加して重合することによりランダム共重合体が得られる。

上記重合開始剤のアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等が挙げられ、有機アルカリ金属としては、上記アルカリ金属のアルキル化物、アリル化物およびアリアル化物が使用することができ、具体的には、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、エチルナトリウム、リチウムピフェニル、リチウムナフタレン、リチウムトリフェニル、ナトリウムナフタレン、*n*-メチルスチレンナトリウムジアニオン、1,1-ジフェニルヘキシルリチウム、1,1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム等を挙げるができる。

ラジカル重合は、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ化合物や、過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、等の有機酸化物のような公知のラジカル重合開始剤を用い、必要に応じて、1-ドデカンチオール等の公知の連鎖移動剤を併用して、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、有機溶媒中において、 $50 \sim 200$  の温度で行なわれる。

有機溶媒としては、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環族炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエ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、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコール誘導体類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アニソール、ヘキサメチルホスホルアミド等の通常アニオン重合において使用される有機溶媒を挙げるができる、これらは単独溶媒又は二種以上の混合溶媒として使用される。より好ましい溶剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンが挙げられる。

#### 【0085】

アニオン重合法又はラジカル重合法によって得られた重合体から  $A_3$  で表される保護基を脱離させて、アルケニルフェノール系重合体を製造する反応は、脱離剤として、水素酸の非水溶液を用いて行う。

反応は、溶媒の存在下、 $0 \sim 200$  の温度で行なうことが好ましく、より好ましくは  $0 \sim 100$  の温度、さらにより好ましくは  $0 \sim 60$  の温度である。反応時間は120時間以内であり、好ましくは48時間以内、より好ましくは24時間以内、さらに好ましくは12時間以内である。溶媒としては、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環族炭化水素類、メタノール、エタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエ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、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコール誘導体類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類を挙げるができる、これらは単独溶媒又は二種以上の混合溶媒として使用することができる。より好ましい溶剤として、メタノール、エタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、酢酸エチルが挙げられる。

## 【0086】

脱離剤に於ける、水素酸としては、例えば、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、シアン化水素、アジ化水素等が挙げられる。好ましいものとして、塩化水素、臭化水素、より好ましいものとして、塩化水素が挙げられる。また、一種又は二種以上の混合物を使用することができる。

水素酸は、通常、水溶液として用いるが、本発明においては、非水溶液として用いることによって、発明の効果を奏する。非水溶液に於ける、非水溶剤としては、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環族炭化水素類、メタノール、エタノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエ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、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコール誘導体類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類を挙げることができる。これらは単独溶媒又は二種以上の混合溶媒として使用することができる。より好ましい非水溶剤として、メタノール、エタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、酢酸エチルが挙げられる。非水溶剤は、脱水溶媒であることが好ましい。

調製法としては、所望の非水溶剤に対して、乾燥水素酸液を導入または乾燥水素酸ガスをバブリングさせることによって、水素酸の非水溶液を調製する方法を挙げることができる。その後、水素酸濃度を測定・調整することによって、所望の濃度の水素酸の非水溶液を得ることができ、所望の量を反応系中に導入することができる。

反応系中への水素酸導入時の発熱等の観点から、水素酸濃度は、 $0.01 \sim 15 \text{ mol/L}$ であることが好ましい。より好ましくは、 $0.01 \sim 10 \text{ mol/L}$ 、さらに好ましくは、 $0.1 \sim 5 \text{ mol/L}$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 2 \text{ mol/L}$ である。

水素酸の添加量は、重合体100質量部に対して $0.01 \sim 250$ 質量部であることが好ましい。より好ましくは、 $0.01 \sim 120$ 質量部、さらに好ましくは、 $0.01 \sim 100$ 質量部、特に好ましくは $0.01 \sim 60$ 質量部である。

## 【0087】

本発明に於いて、アルケニルフェノール系重合体とは、下記一般式(Ap)で表される繰り返し単位を有する単独重合体又は少なくとも下記一般式(Ap)で表される繰り返し単位を有する共重合体をいう。

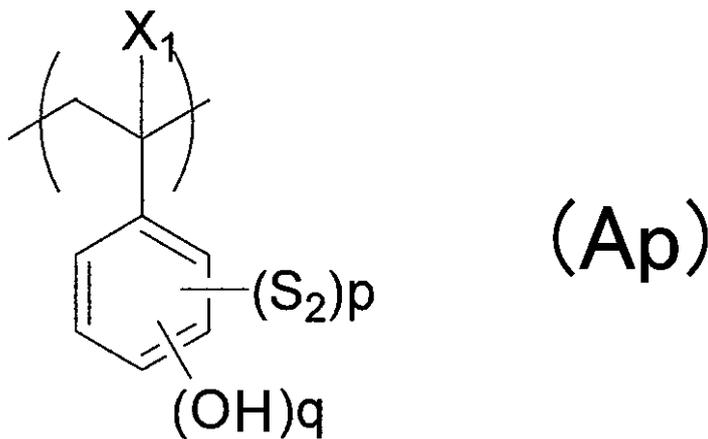
## 【0088】

10

20

30

【化 27】



10

【0089】

一般式 (Ap) に於いて、

$X_1$  は、水素原子、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、シクロアルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基又はアラルキル基を表す。

20

$S_2$  は、任意の置換基を表し、複数ある場合は同じでも異なってもよい。

$p$  は、0 ~ 5 の整数を示す。 $q$  は、1 ~ 5 の整数を示す。ただし、 $p + q \leq 5$  である。

【0090】

一般式 (Ap) に於ける、 $X_1$ 、 $S_2$ 、 $p$  及び  $q$  は、一般式 (I) に於ける、 $X_1$ 、 $S_2$ 、 $p$  及び  $q$  と同義である。

【0091】

(A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大するアルケニルフェノール系重合体

30

本発明のポジ型レジスト組成物は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が增大するアルケニルフェノール系重合体（以下、「酸分解性アルケニルフェノール系重合体」ともいう）を含有する。

酸分解性アルケニルフェノール系重合体は、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解性が增大する基を生じる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

酸分解性基としては、例えば、カルボキシ基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、チオール基等のアルカリ可溶性基の水素原子が、酸の作用により脱離する基で保護された基を挙げることができる。

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

40

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

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

酸分解性基を有する繰り返し単位としては、例えば、前記一般式 (A2) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

また、アルケニルフェノール系重合体が、酸分解性基を有する繰り返し単位を有さない

50

場合には、アルケニルフェノール系重合体にビニルエーテル化合物を反応させて酸分解性基を導入してもよい。

【0092】

ビニルエーテル化合物の具体例としては、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、*n*-ヘキシルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、シクロヘキシルエチルビニルエーテル、フェノキシエチルビニルエーテル、シクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテル、4-カルボニルシクロヘキシルフェノキシエチルビニルエーテル、*t*-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチルビニルエーテル、シクロヘキシルチオエチルビニルエーテル、*n*-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチルビニルエーテル、ジヒドロピラン等があげられるが、実質的にアルケニルフェノール系重合体のフェノール性水酸基との間でアセタール化反応をおこすものであればよく、上記のものに限定されない。上記の中では、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルエーテル、*i*-プロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、*i*-ブチルエーテル、*t*-ブチルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルが好ましい。

10

【0093】

反応において用いられる、ビニルエーテル化合物の使用量は、アルケニルフェノール系重合体のフェノール性水酸基に対して、5モル%~95モル%を用いることが好ましく、より好ましくは10モル%~60モル%であり、更に好ましくは15モル%~50モル%である。

20

【0094】

反応に用いられる有機溶媒としては、不活性溶媒であれば特に制限されないが、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)、2-ヘプタノン、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。なかでも、PGMEA、2-ヘプタノンが好ましい。

【0095】

反応溶媒は、アルケニルフェノール系重合体100質量部に対して、通常100~2000質量部用いられる。

【0096】

反応は、先に示した有機溶媒(アセタール化反応に対して不活性な溶媒)にアルケニルフェノール系重合体を溶解し、必要に応じて減圧蒸留等で系中の水分を除去し、ビニルエーテル化合物を添加する。反応は、酸性触媒の添加により進行する。

30

【0097】

上記酸性触媒は無機酸、有機酸の何れも用いることができる。有機酸は残留金属不純物が無いことから好ましく、*p*-トルエンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩、カンファースルホン酸等がより好ましい。

【0098】

反応を停止させる目的で、塩基化合物による中和を行うことが好ましい。中和は、酸が残存を防ぎレジストの貯蔵安定性の面で好ましい。用いる塩基化合物としては、添加した触媒としての酸を中和し、水洗工程で塩が除去されればよく、特に限定されない。なかでも、有機塩基化合物は残留金属不純物が無いことから好ましく、具体的にはトリエチルアミン、トリメチルアミン、ピリジン、アミノピリジン、ピペラジン、イミダゾール等があげられ、トリエチルアミン、ピリジンが特に好ましい。

40

【0099】

反応を完了し、中和した後は、超純水等を用いて系中に残存している塩を除去することが好ましい。

【0100】

アルケニルフェノール系重合体における一般式(Ap)で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、40~100モル%が好ましく、より好ましくは45~100モル%であり、特に好ましくは50~100モル%である。

50

アルケニルフェノール系重合体における一般式(A1)で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、0～50モル%であることが好ましく、より好ましくは0～40モル%であり、特に好ましくは0～30モル%である。

アルケニルフェノール系重合体における一般式(A2)で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、5～60モル%が好ましく、より好ましくは10～50モル%であり、特に好ましくは10～40モル%である。

アルケニルフェノール系重合体における一般式(A3)で表される繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、0～60モル%が好ましく、より好ましくは0～50モル%であり、特に好ましくは0～40モル%である。

アルケニルフェノール系重合体における酸分解性基を有する繰り返し単位の含有率は、全繰り返し単位中、5～95モル%が好ましく、より好ましくは10～60モル%であり、特に好ましくは10～50モル%である。

10

#### 【0101】

アルケニルフェノール系重合体の重量平均分子量(Mw)は、1,000～200,000の範囲であることが好ましく、より好ましくは1,000～100,000の範囲であり、更により好ましくは1,000～50,000の範囲であり、特に好ましくは1,000～25,000の範囲である。

アルケニルフェノール系重合体の分散度(Mw/Mn)は、1.0～3.0であることが好ましく、より好ましくは1.0～2.5、特に好ましくは、1.0～2.0である。

#### 【0102】

ポジ型レジスト組成物に対する酸分解性アルケニルフェノール系重合体の添加量は、総量として、ポジ型レジスト組成物の全固形分に対し、通常10～96質量%であり、好ましくは15～96質量%であり、特に好ましくは20～95質量%である。

20

酸分解性アルケニルフェノール系重合体は、2種類以上組み合わせて使用してもよい。

#### 【0103】

本発明では、これまで説明してきたように、重合時にモノマーのフェノール性水酸基の保護基として、アルキル基又はシクロアルキル基を用いる。そのため、従来広く用いられている、アルキルカルボニル基を保護基としたモノマー(アセトキシスチレン等)を用いて製造したアルケニルフェノール重合体のように、残留物としてカルボン酸やそのカルボン酸が溶媒と反応したエステル等を不純物として含まない。残留物としてカルボン酸やエステルなどのアルカリ可溶性/アルカリ分解性の低分子成分を含むと、レジストに本発明の樹脂を適用した場合に思わぬ悪影響を及ぼす恐れがあり、この点でも本発明の樹脂はレジスト組成物への適用に好ましい。

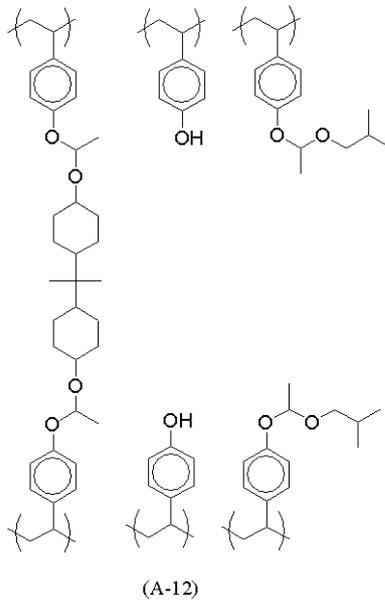
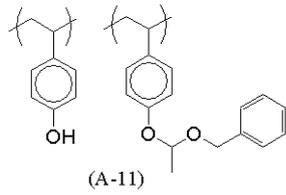
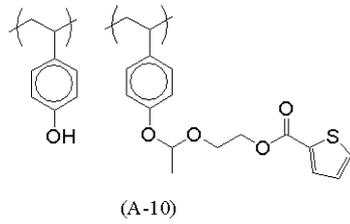
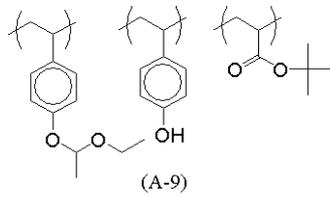
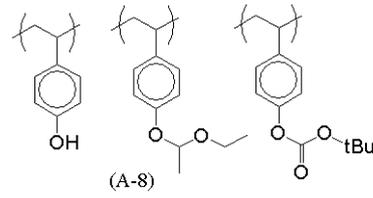
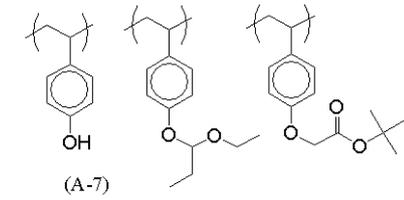
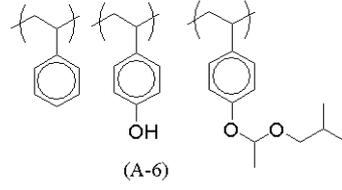
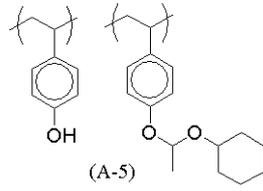
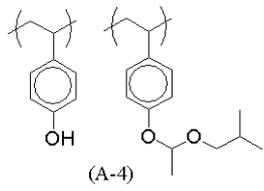
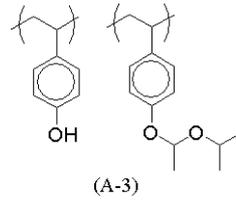
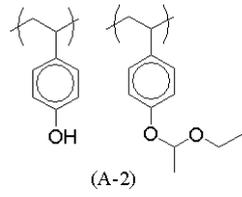
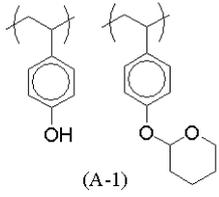
30

#### 【0104】

アルケニルフェノール系重合体の具体例を以下に示すが、本発明は、これらに限定されるものではない。

#### 【0105】

【化 2 8】



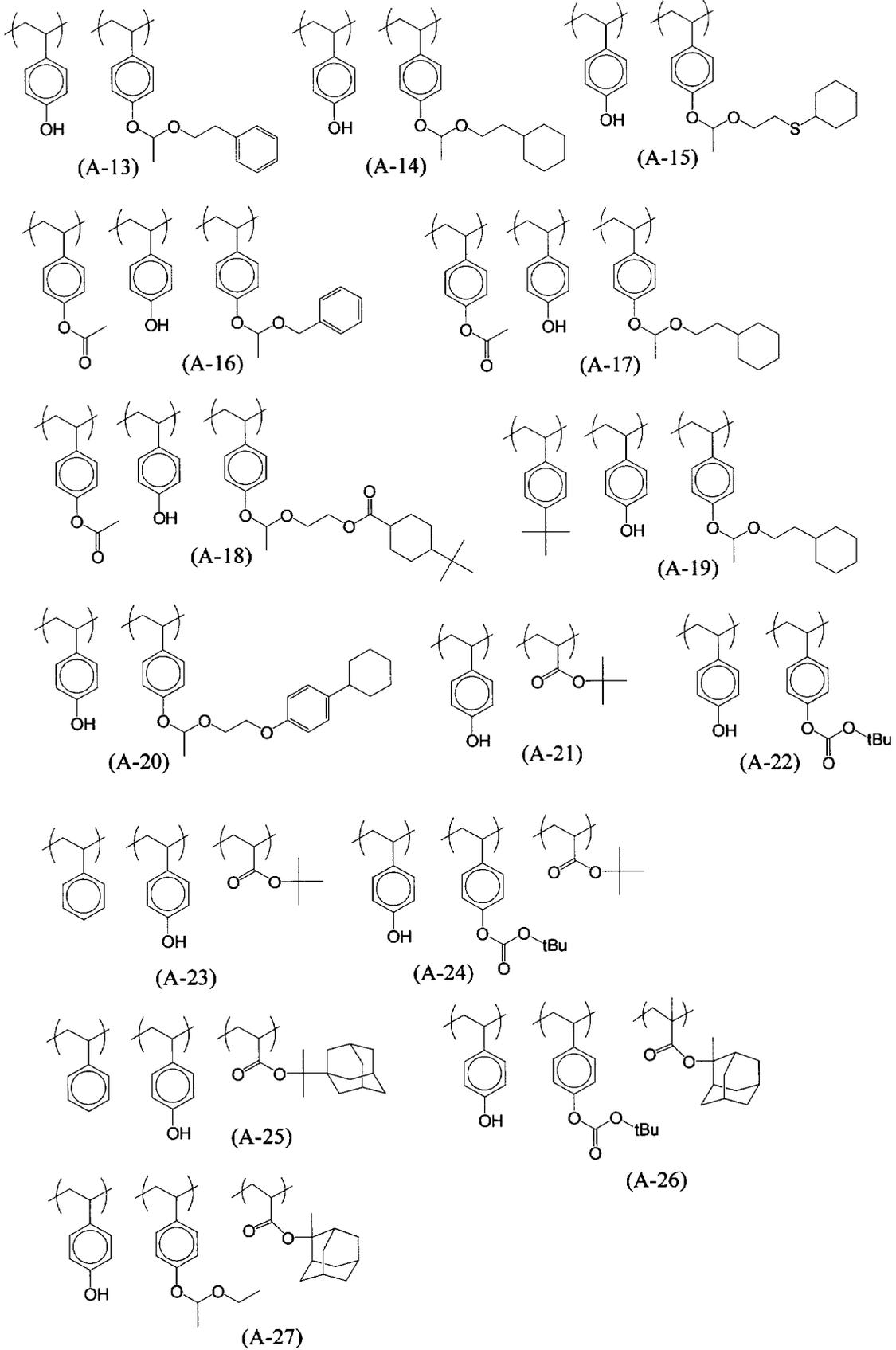
10

20

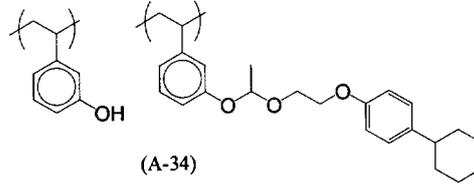
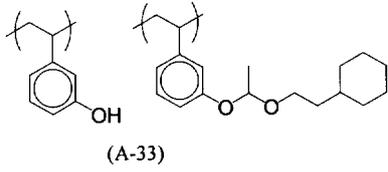
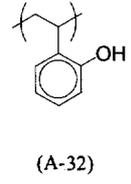
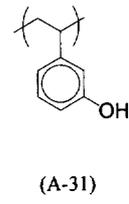
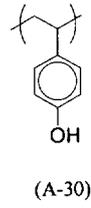
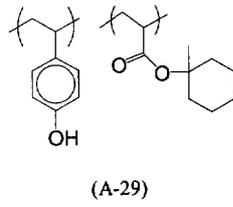
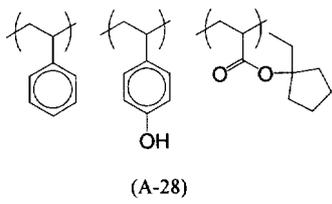
30

【 0 1 0 6】

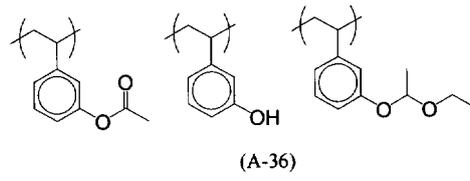
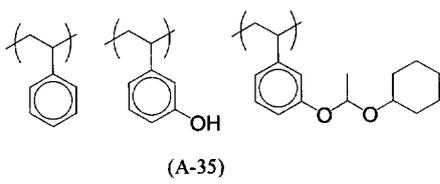
【化 2 9】



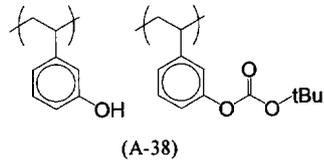
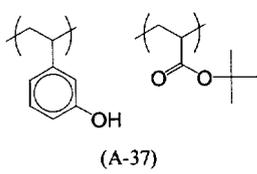
【化 3 0】



10

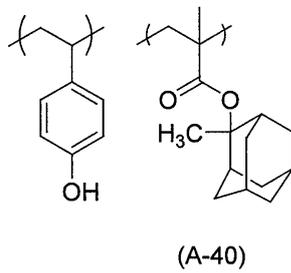
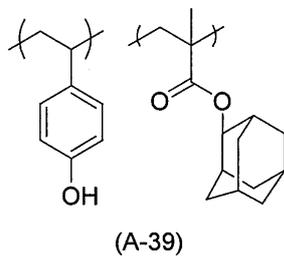


20



【 0 1 0 8 】

【化 3 1】

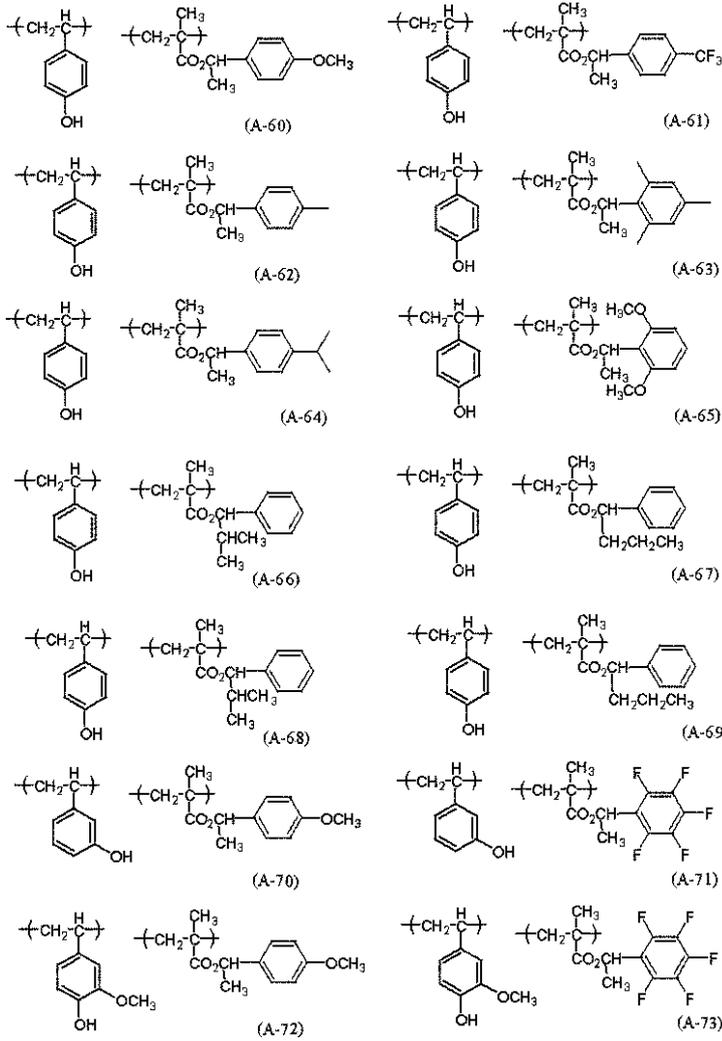


30

【 0 1 0 9 】



【化 3 5】



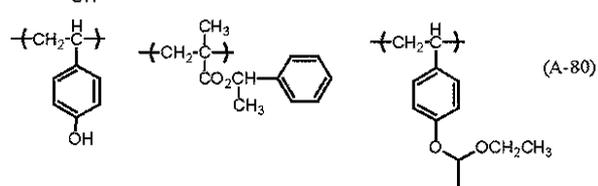
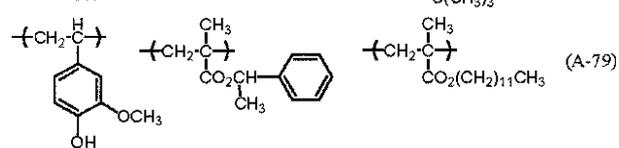
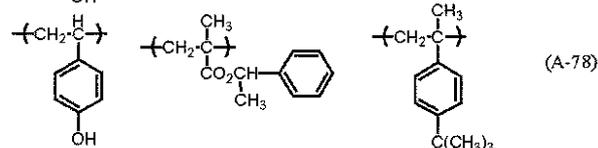
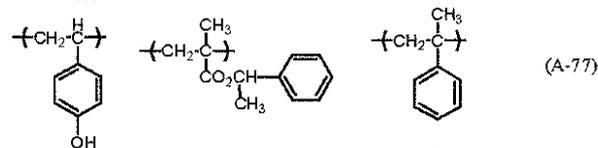
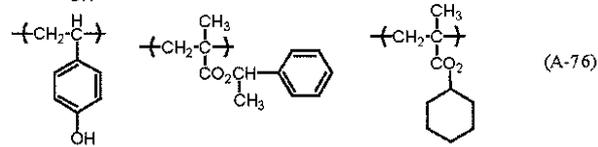
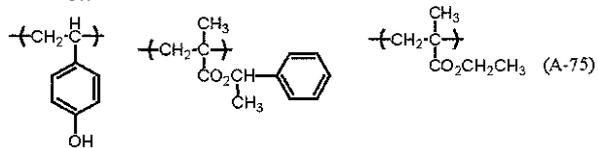
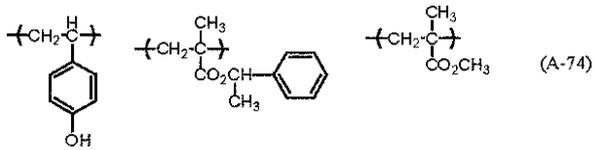
10

20

【 0 1 1 3 】

30

## 【化 3 6】



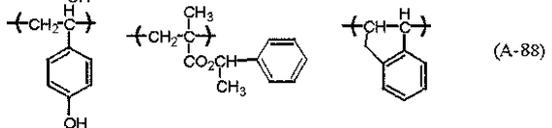
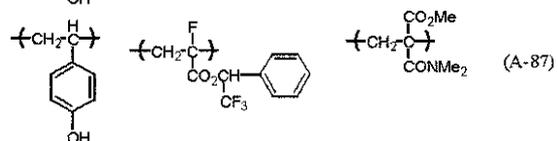
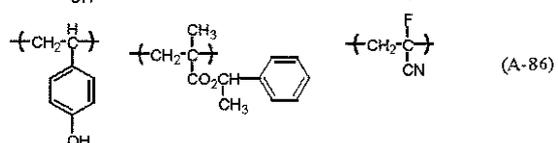
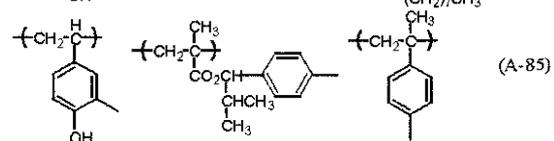
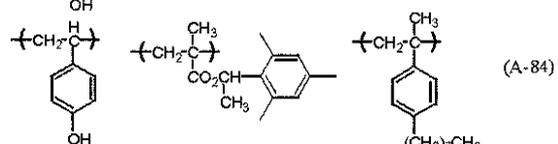
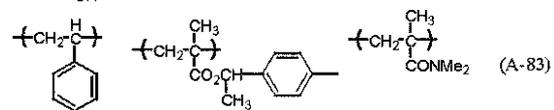
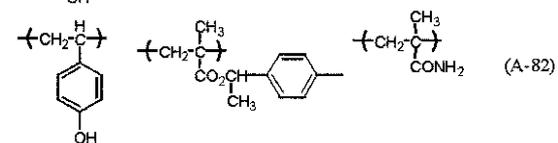
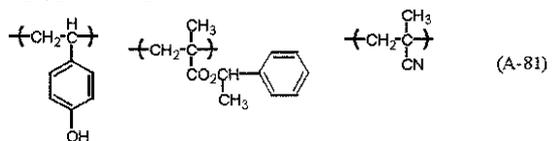
10

20

## 【 0 1 1 4 】

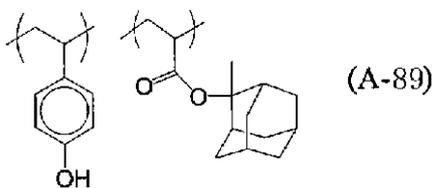
30

## 【化 3 7】



## 【 0 1 1 5 】

## 【化 3 8】



## 【 0 1 1 6 】

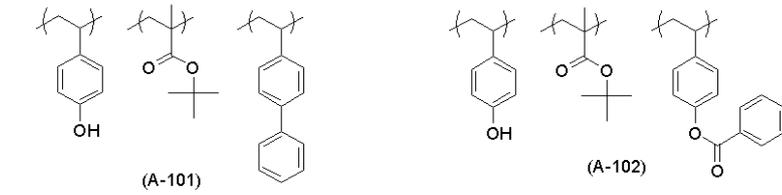
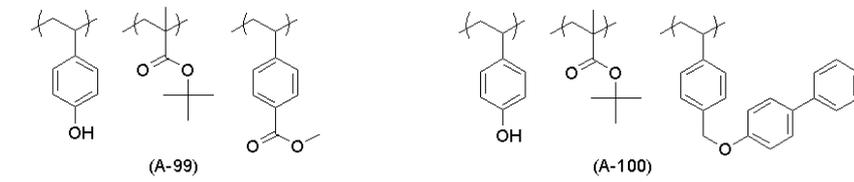
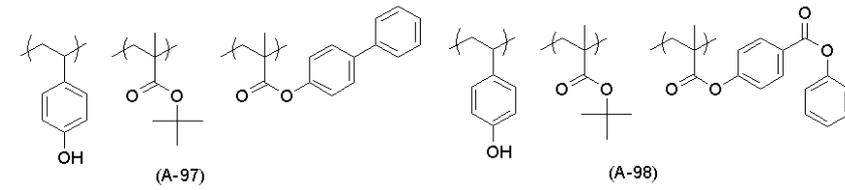
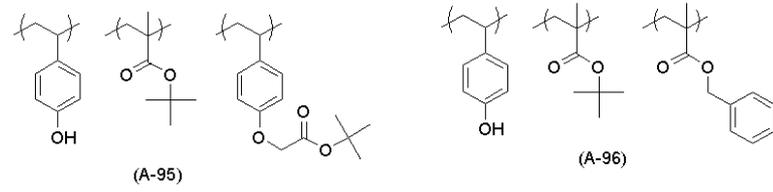
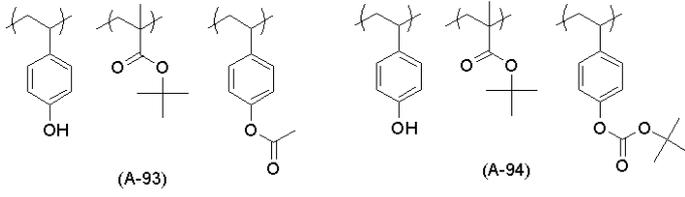
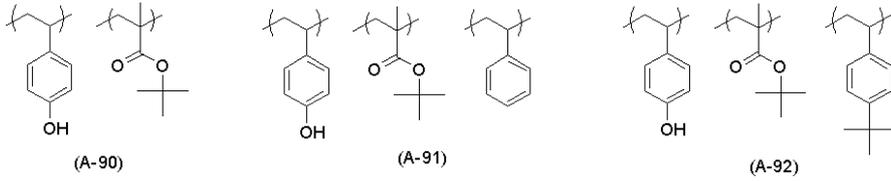
10

20

30

40

【化 3 9】



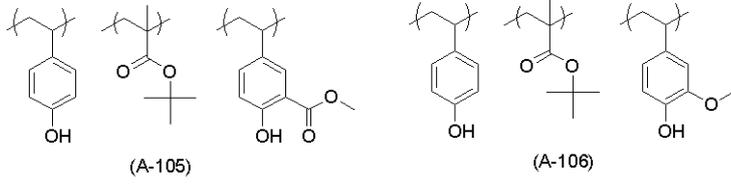
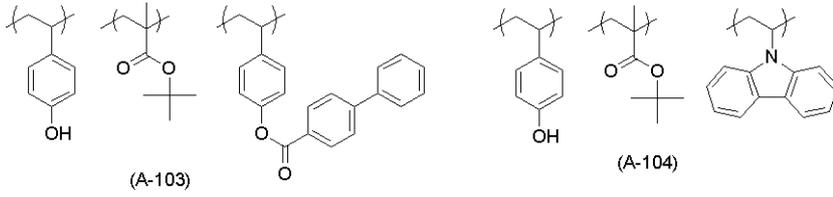
【 0 1 1 7 】

10

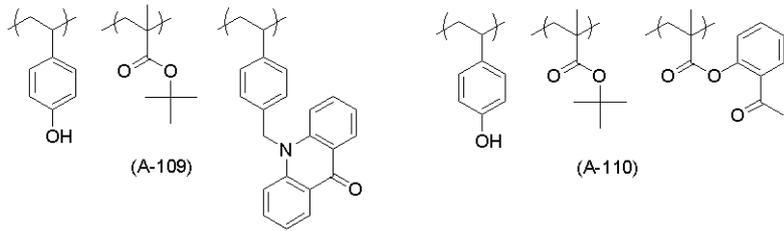
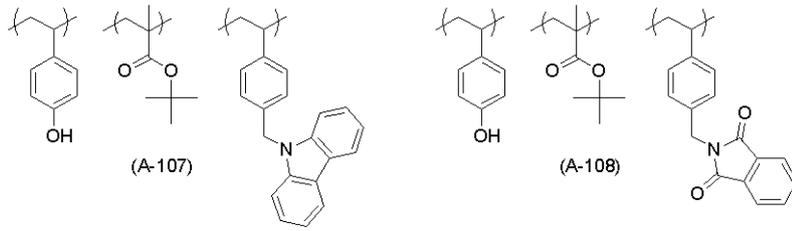
20

30

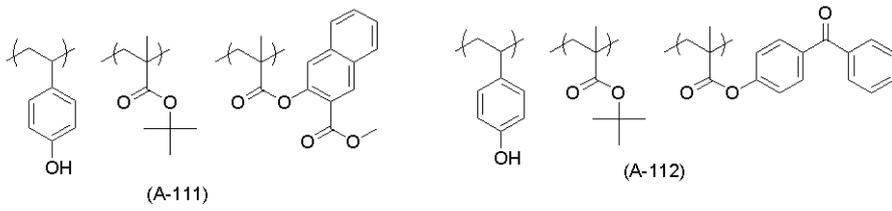
【化 4 0】



10



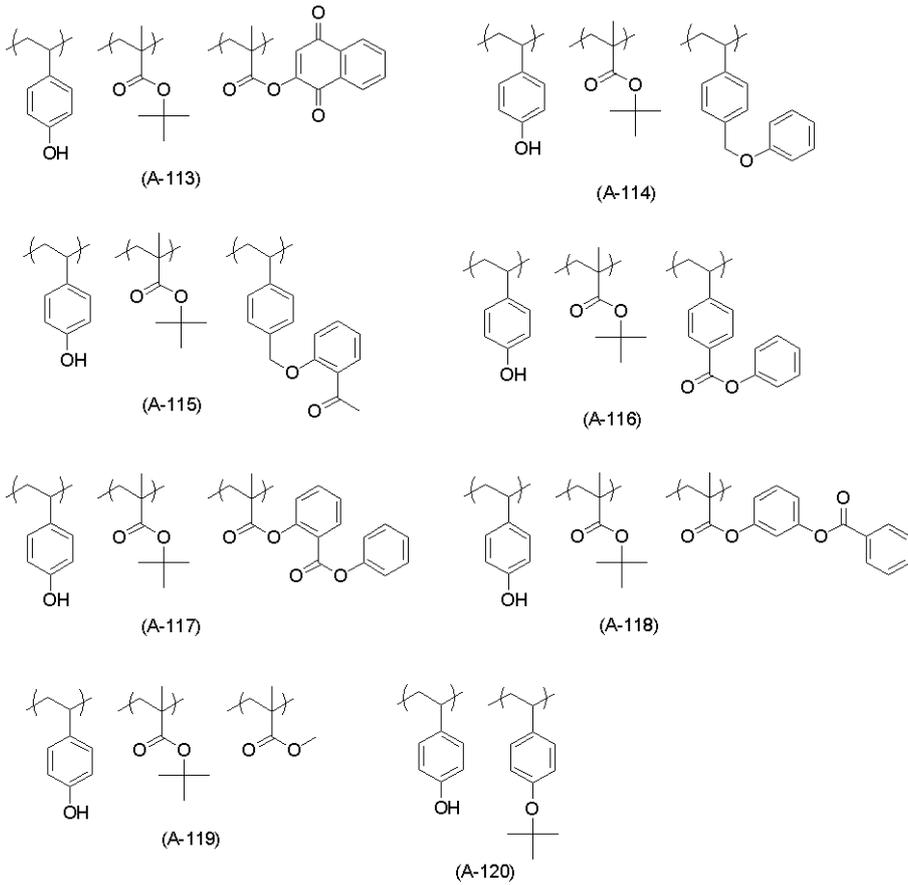
20



30

【 0 1 1 8 】

【化 4 1】

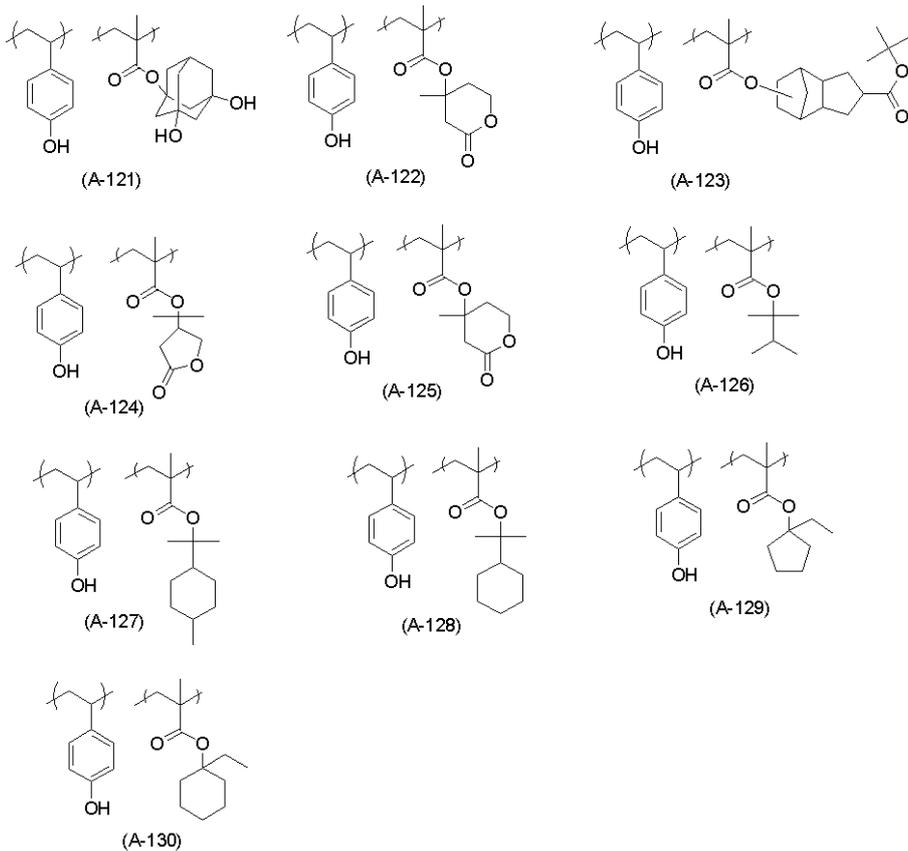


10

20

【 0 1 1 9 】

【化 4 2】



30

40

【 0 1 2 0 】

( B ) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

50

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

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

このような酸発生剤としては、例えば、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等を挙げることができ、オキシムスルホネートまたはジアゾジスルホンであることがより好ましい。

10

#### 【0121】

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

#### 【0122】

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

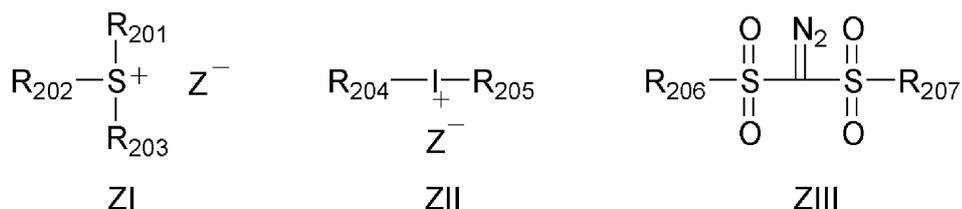
20

#### 【0123】

酸発生剤の中で好ましい化合物として、下記一般式(ZI)、(ZII)、(ZIII)で表される化合物を挙げることができる。

#### 【0124】

#### 【化43】



30

#### 【0125】

上記一般式(ZI)において、

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

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

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

40

$Z^-$ は、非求核性アニオンを表す。

#### 【0126】

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

#### 【0127】

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

50

## 【0128】

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

## 【0129】

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

## 【0130】

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

10

## 【0131】

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

## 【0132】

脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、カルボキシル基、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、置換基としてさらにアルキル基（好ましくは炭素数1～15）を挙げることができる。

20

30

## 【0133】

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

## 【0134】

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

40

## 【0135】

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

## 【0136】

脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、置換基を有していてもよい。脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキ

50

ル基の置換基としては、例えば、芳香族スルホン酸アニオンにおけると同様のハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0137】

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。

【0138】

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

10

【0139】

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

【0140】

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

20

【0141】

R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub>及びR<sub>203</sub>としての有機基としては、例えば、後述する化合物(ZI-1)、(ZI-2)、(ZI-3)における対応する基を挙げることができる。

30

【0142】

尚、一般式(ZI)で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式(ZI)で表される化合物のR<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>の少なくともひとつが、一般式(ZI)で表されるもうひとつの化合物のR<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

【0143】

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)、及び(ZI-3)を挙げることができる。

【0144】

化合物(ZI-1)は、上記一般式(ZI)のR<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>の少なくともひと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。

40

【0145】

アリールスルホニウム化合物は、R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>の全てがアリール基でもよいし、R<sub>201</sub>~R<sub>203</sub>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。

【0146】

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

50

を挙げることができる。

【0147】

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

10

【0148】

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

20

【0149】

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

30

【0150】

次に、化合物（Z I - 2）について説明する。

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

【0151】

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

【0152】

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

40

【0153】

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

50

## 【0154】

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

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

## 【0155】

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

## 【0156】

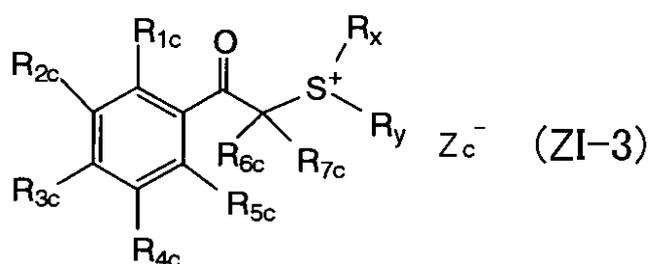
$R_{201} \sim R_{203}$  は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば炭素数1～5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

## 【0157】

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。

## 【0158】

## 【化44】



## 【0159】

一般式(ZI-3)に於いて、

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

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

$R_x$  及び  $R_y$  は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリル基又はビニル基を表す。

## 【0160】

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

## 【0161】

$Zc^-$  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。

## 【0162】

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

## 【0163】

$R_{1c} \sim R_{5c}$  としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例え

ば炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、好ましくは、炭素数 1 ~ 5 の直鎖及び分岐アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基）、炭素数 3 ~ 8 の環状アルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基）を挙げることができる。

【0164】

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

【0165】

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

【0166】

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。

【0167】

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。

【0168】

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

【0169】

一般式 (ZII)、(ZIII) 中、

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

【0170】

$R_{204} \sim R_{207}$  のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。 $R_{204} \sim R_{207}$  のアリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基としては、例えば、ピロール残基（ピロールから水素原子が 1 個失われることによって形成される基）、フラン残基（フランから水素原子が 1 個失われることによって形成される基）、チオフェン残基（チオフェンから水素原子が 1 個失われることによって形成される基）、インドール残基（インドールから水素原子が 1 個失われることによって形成される基）、ベンゾフラン残基（ベンゾフランから水素原子が 1 個失われることによって形成される基）、ベンゾチオフェン残基（ベンゾチオフェンから水素原子が 1 個失われることによって形成される基）等を挙げることができる。

【0171】

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

【0172】

$R_{204} \sim R_{207}$  のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。 $R_{204} \sim R_{207}$  のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数 1 ~ 15）、シクロアルキル基（例えば炭素数 3 ~ 15）、アリール基（例えば炭素数 6 ~ 15）、アルコキシ基（例えば炭素数 1 ~ 15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

【0173】

$Z^-$  は、非求核性アニオンを表し、一般式 (Z I) に於ける  $Z^-$  の非求核性アニオンと同

10

20

30

40

50

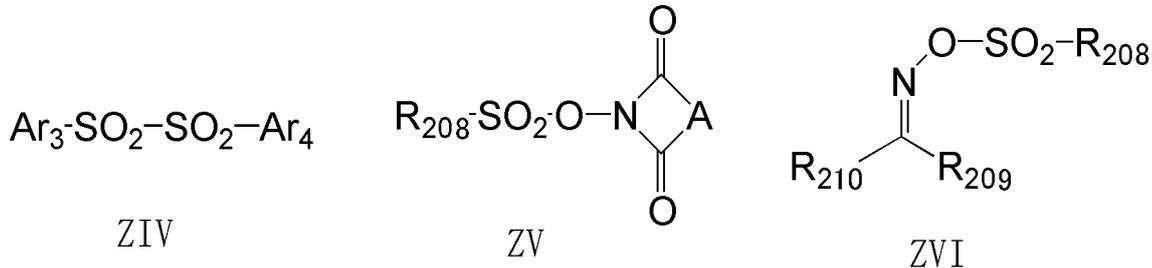
様のものを挙げることができる。

【0174】

酸発生剤として、更に、下記一般式（ZIV）、（ZV）、（ZVI）で表される化合物を挙げることができ、分子量3000以下のものが好ましい。

【0175】

【化45】



10

【0176】

一般式（ZIV）～（ZVI）中、

Ar<sub>3</sub>及びAr<sub>4</sub>は、各々独立に、アリアル基を表す。

R<sub>208</sub>、R<sub>209</sub>及びR<sub>210</sub>は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリアル基を表す。

Aは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

20

【0177】

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

30

【0178】

<スルホン酸発生剤>

酸発生剤として好ましい、活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物（スルホン酸発生剤ともいう）は、KrFエキシマレーザー光、電子線、EUVなどの活性光線又は放射線の照射によりスルホン酸を発生する化合物であり、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などが挙げられる。

【0179】

解像力、パターン形状等の画像性能向上の観点から、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、ジスルホンが好ましい。

40

低在波の残存の観点において、より好ましくは、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、さらに好ましくは、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホンを挙げることができる。

スルホン酸発生剤は、特開2002-27806号に記載の合成方法など公知の方法により合成することができる。

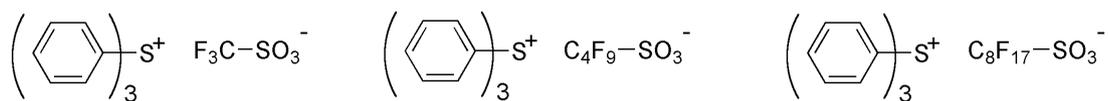
【0180】

スルホン酸発生剤として、特に好ましいものの例を以下に挙げる。

【0181】

50

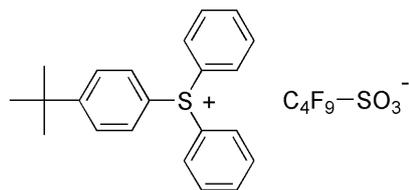
## 【化 4 6】



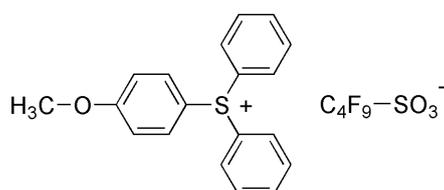
B-1

B-2

B-3

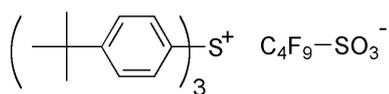


B-4

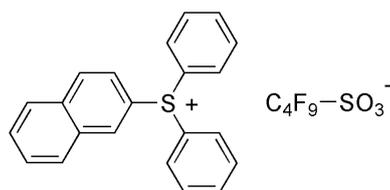


B-5

10

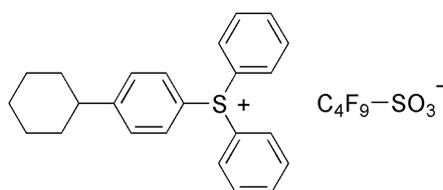


B-6

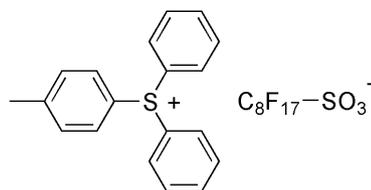


B-7

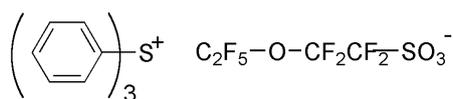
20



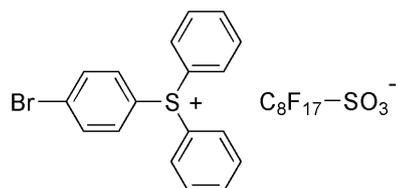
B-8



B-9

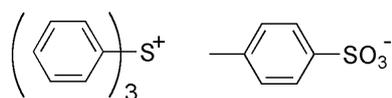


B-10

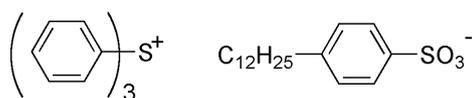


B-11

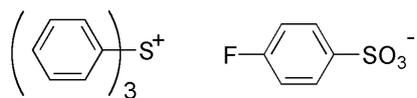
30



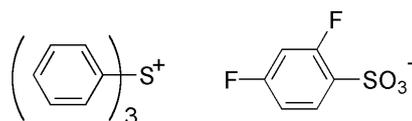
B-12



B-13



B-14

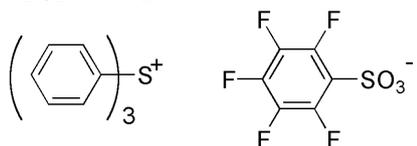


B-15

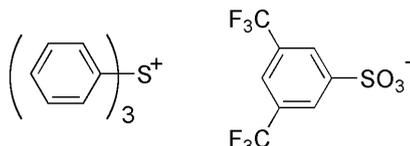
40

## 【 0 1 8 2 】

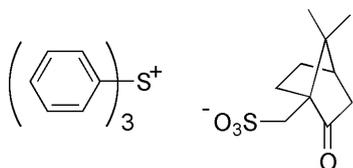
## 【化 4 7】



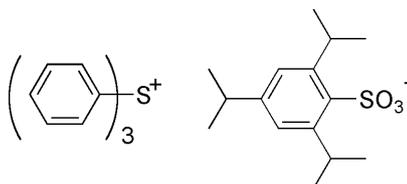
B-16



B-17

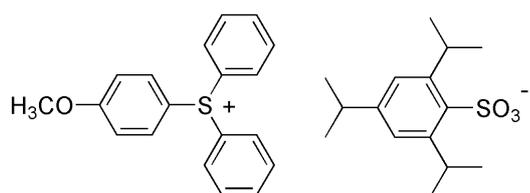


B-18

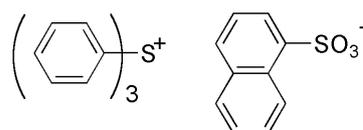


B-19

10

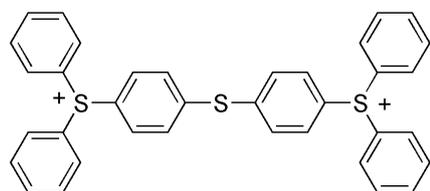


B-20

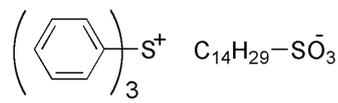
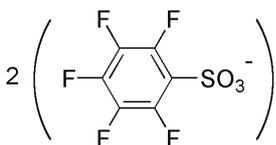


B-21

20

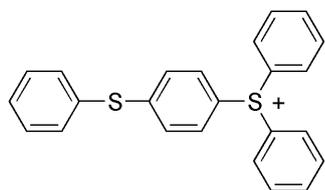


B-22

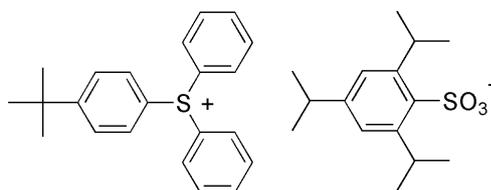
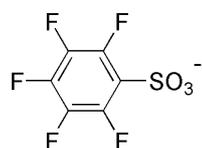


B-23

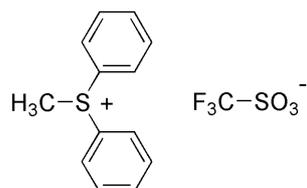
30



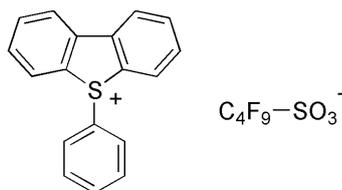
B-24



B-25



B-26

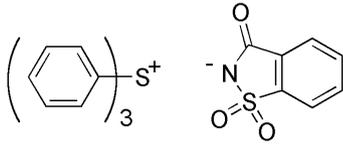


B-27

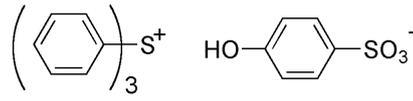
40

## 【 0 1 8 3 】

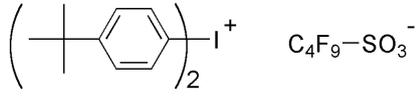
【化 4 8】



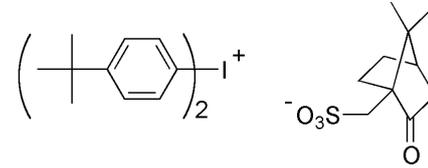
B-28



B-29

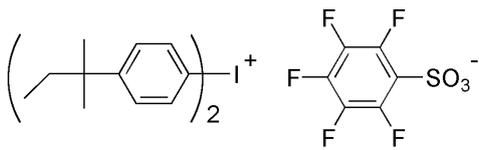


B-30

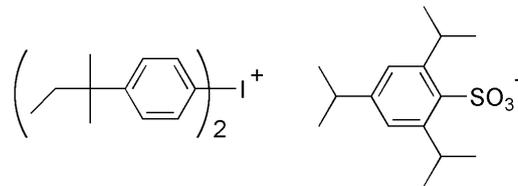


B-31

10



B-32

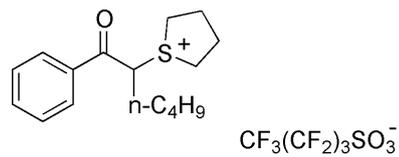
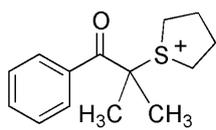
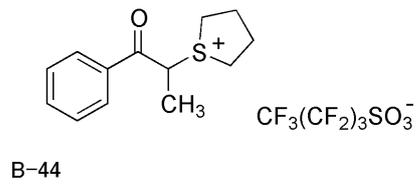
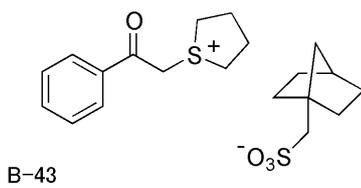
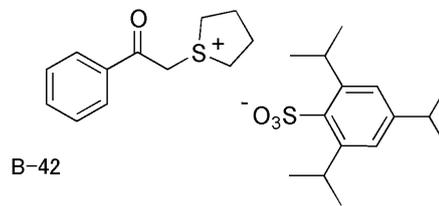
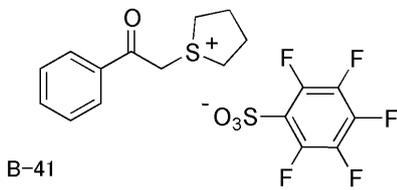
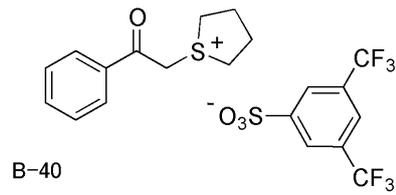
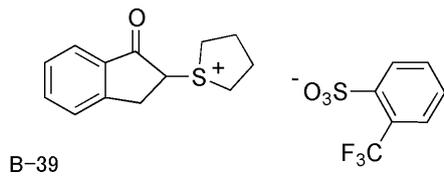
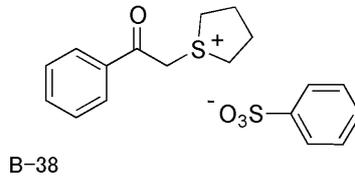
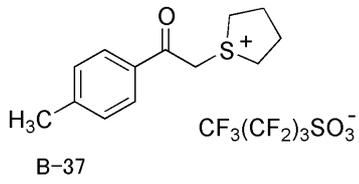
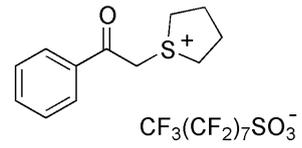
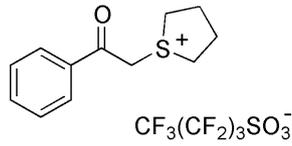
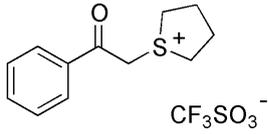


B-33

20

【 0 1 8 4 】

【化 4 9】



【 0 1 8 5 】

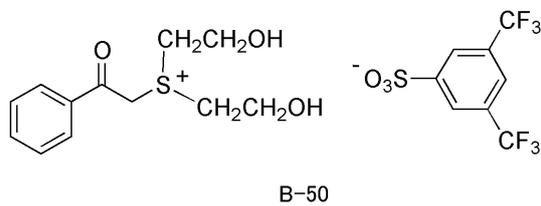
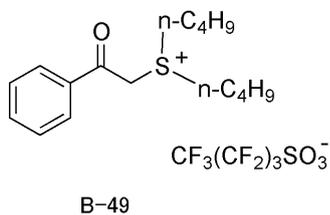
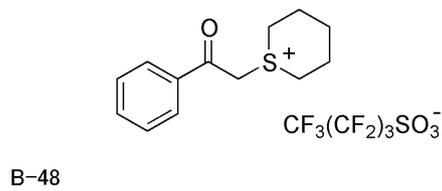
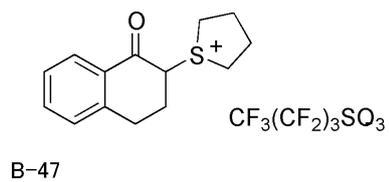
10

20

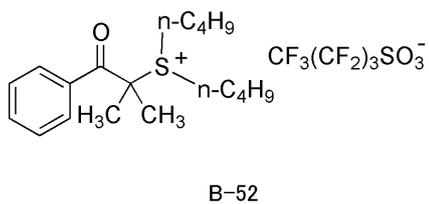
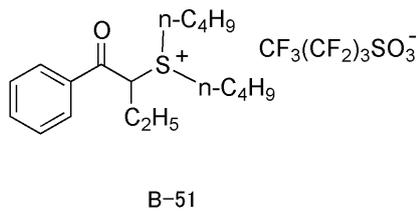
30

40

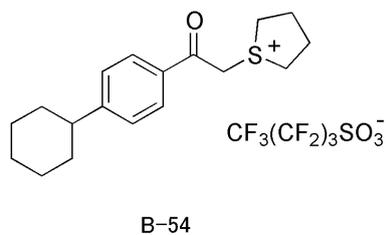
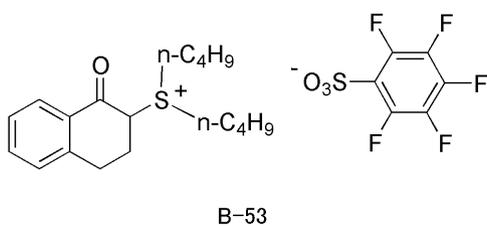
【化 5 0】



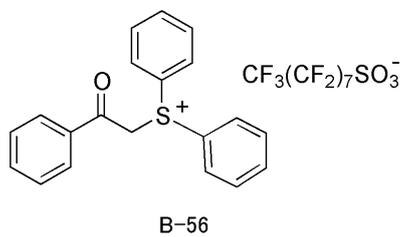
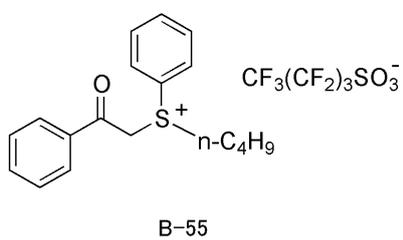
10



20

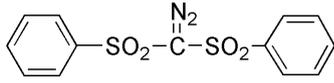


30

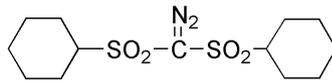


【 0 1 8 6 】

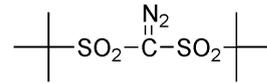
## 【化 5 1】



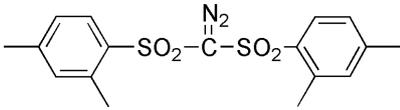
B-57



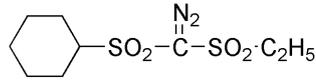
B-58



B-59

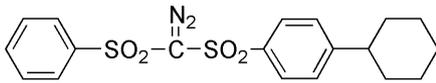


B-60

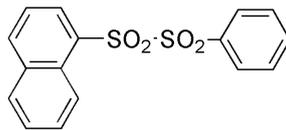


B-61

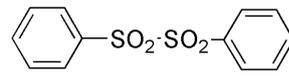
10



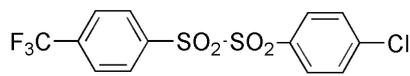
B-62



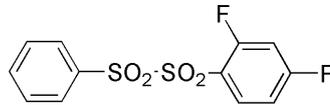
B-63



B-64



B-65

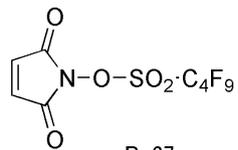


B-66

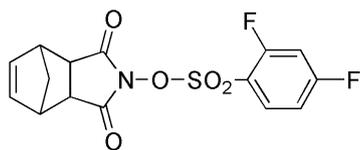
20

## 【 0 1 8 7 】

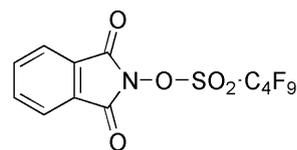
【化 5 2】



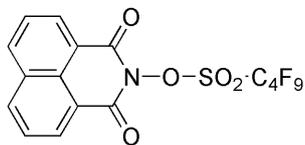
B-67



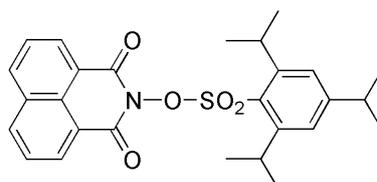
B-68



B-69

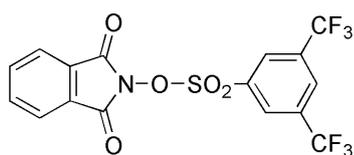


B-70

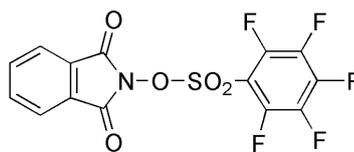


B-71

10

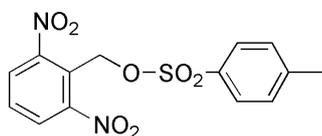


B-72

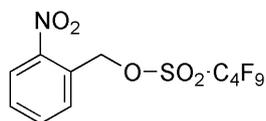


B-73

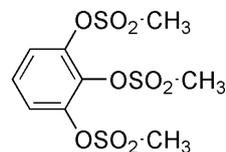
20



B-74

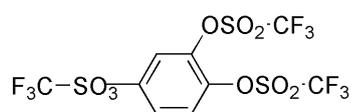


B-75



B-76

30

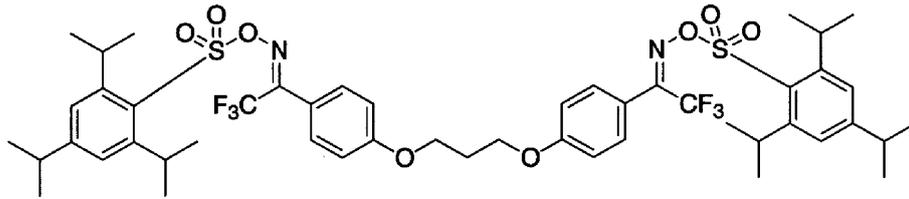


B-77

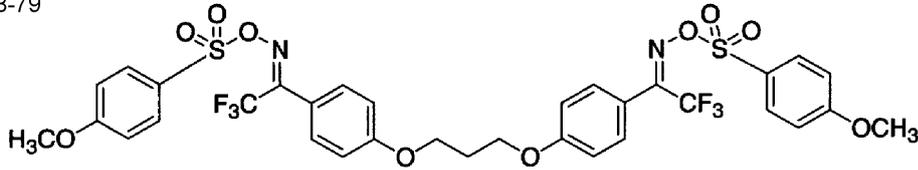
【 0 1 8 8 】

## 【化 5 3】

B-78

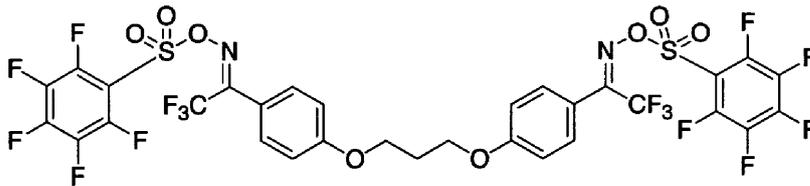


B-79



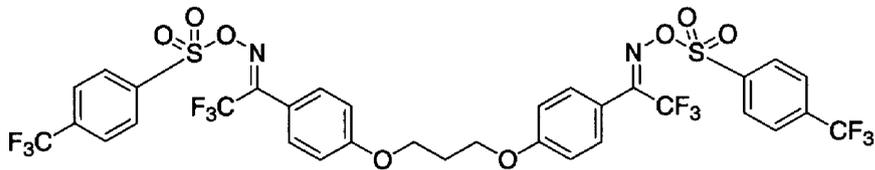
10

B-80



20

B-81

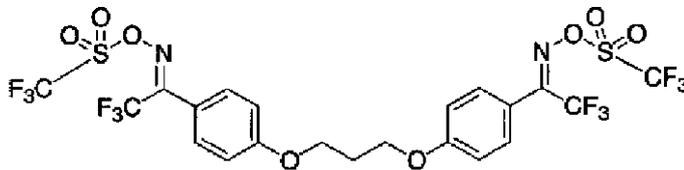


## 【 0 1 8 9 】

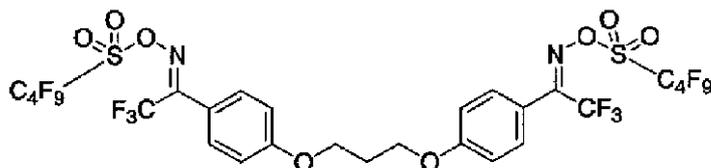
## 【化 5 4】

30

B-82



B-83

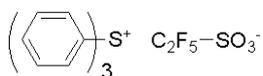


40

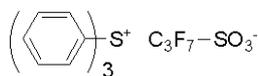
## 【 0 1 9 0 】

## 【化 5 5】

B-84

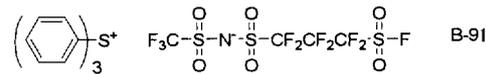
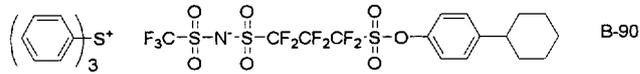
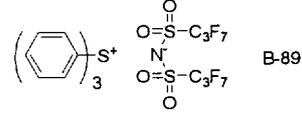
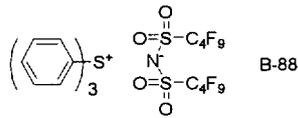
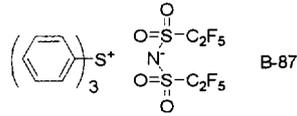
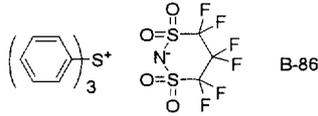


B-85



## 【 0 1 9 1 】

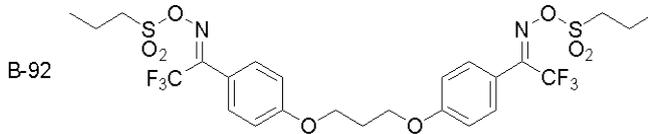
## 【化56】



10

## 【0192】

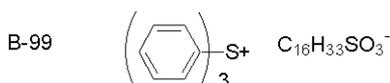
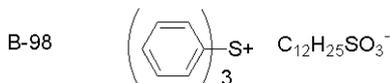
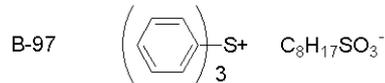
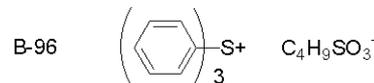
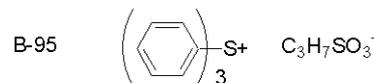
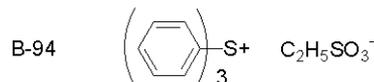
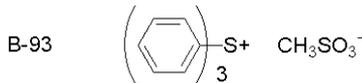
## 【化57】



20

## 【0193】

## 【化58】



30

40

## 【0194】

酸発生剤の含有量は、ポジ型レジスト組成物の全固形分を基準として、0.5～20質量%で用いられるが、好ましくは1～15質量%、特に好ましくは1～10質量%である。すなわち、感度やラインエッジラフネスの点から1質量%以上が好ましく、解像力、パターン形状、膜質の点から10質量%以下が好ましい。

また、酸発生剤のは1種類を用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。例えば、酸発生剤として、活性光線又は放射線の照射によりアリアルスルホン酸を発生する化合物と、活性光線又は放射線の照射によりアルキルスルホン酸を発生する化合物を併用してもよい。

50

## 【 0 1 9 5 】

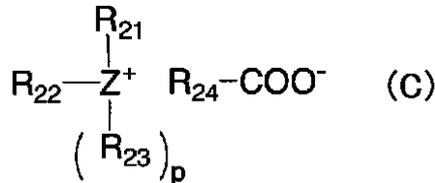
<カルボン酸発生剤>

酸発生剤として、活性光線又は放射線の照射により、カルボン酸を発生する化合物（カルボン酸発生剤ともいう）を使用してもよい。

カルボン酸発生剤としては下記一般式（C）で表される化合物が好ましい。

## 【 0 1 9 6 】

## 【化59】



10

## 【 0 1 9 7 】

一般式（C）中、 $R_{21} \sim R_{23}$ は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、 $R_{24}$ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、Zはイオウ原子又はヨウ素原子を表す。Zがイオウ原子である場合、pは1であり、ヨウ素原子である場合はpは0である。

## 【 0 1 9 8 】

一般式（C）において、 $R_{21} \sim R_{23}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表し、これらの基は置換基を有していてもよい。

20

アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基が有してもよい置換基の例としては、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）、アリール基（フェニル基、ナフチル基等）、ヒドロキシ基、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等）等を挙げることができる。

アリール基が有してもよい置換基の例としては、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）、ニトロ基、シアノ基、アルキル基（メチル基、エチル基、t-ブチル基、t-アミル基、オクチル基等）、ヒドロキシ基、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等）等を挙げることができる。

## 【 0 1 9 9 】

$R_{21} \sim R_{23}$ は、各々独立に、好ましくは、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基又は炭素数6～24のアリール基を表し、より好ましくは、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数6～18のアリール基であり、特に好ましくは炭素数6～15のアリール基である。これらの基は各々置換基を有していてもよい。

30

## 【 0 2 0 0 】

$R_{24}$ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又はアリール基を表す。

アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基が有してもよい置換基の例としては、上記 $R_{21}$ がアルキル基である場合の置換基の例として挙げたものと同じものが挙げられる。アリール基の置換基の例としては、上記 $R_{21}$ がアリール基である場合の置換基の例として挙げたものと同じものが挙げられる。

40

## 【 0 2 0 1 】

$R_{24}$ は、好ましくは、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数3～30のシクロアルキル基、炭素数2～30のアルケニル基、炭素数6～24のアリール基であり、より好ましくは、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～18のシクロアルキル基、炭素数6～18のアリール基であり、特に好ましくは、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数6～15のアリール基である。これらの基は、各々置換基を有していてもよい。

## 【 0 2 0 2 】

50

Zはイオウ原子又はヨウ素原子を表す。pはZがイオウ原子である場合は1であり、Zがヨウ素原子である場合は0である。

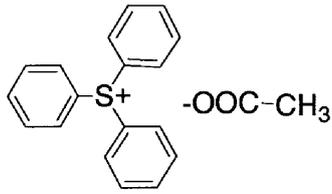
尚、式(C)のカチオン部の2つ以上が、単結合又は連結基(例えば、-S-、-O-など)により結合し、式(C)のカチオン部を複数有するカチオン構造を形成してもよい。

【0203】

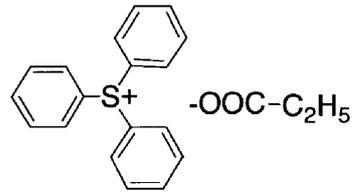
以下に、カルボン酸発生剤の好ましい具体例を挙げるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0204】

【化 6 0】

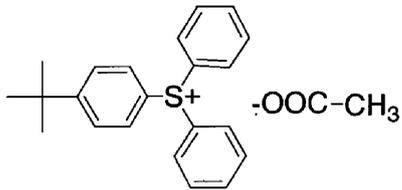


C-1

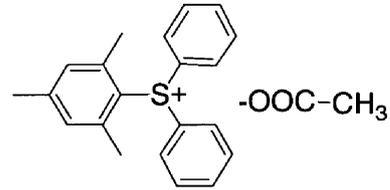


C-2

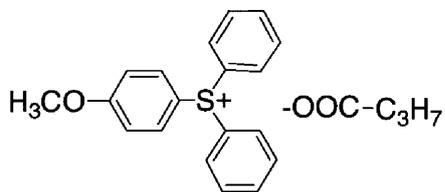
10



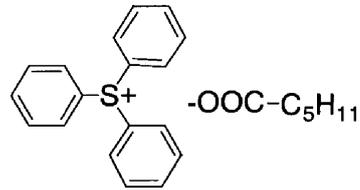
C-3



C-4

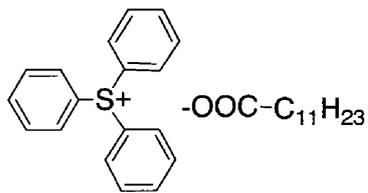


C-5

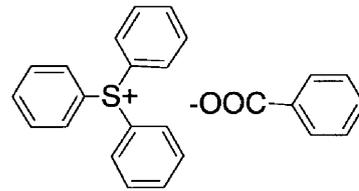


C-6

20

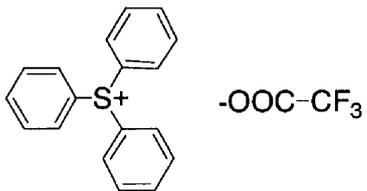


C-7

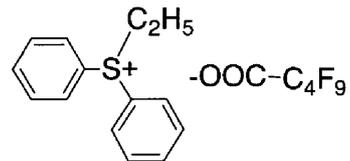


C-8

30



C-9

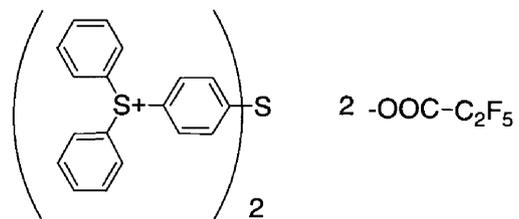
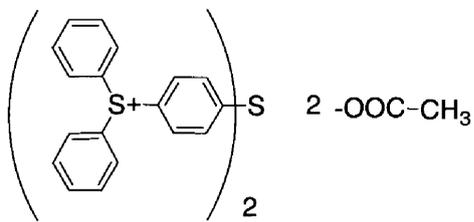
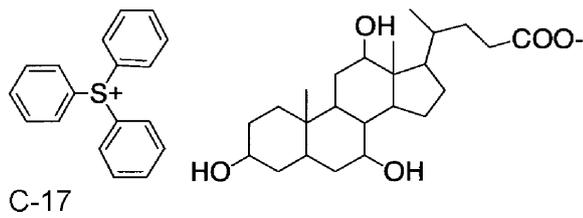
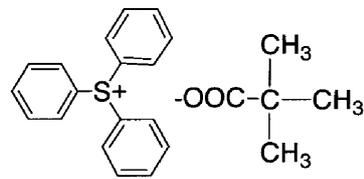
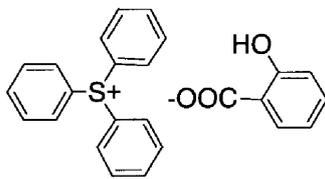
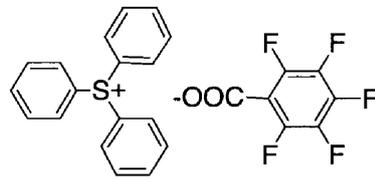
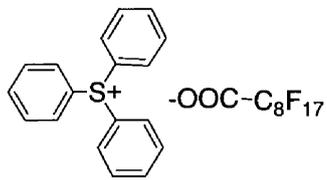
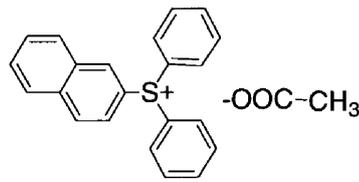
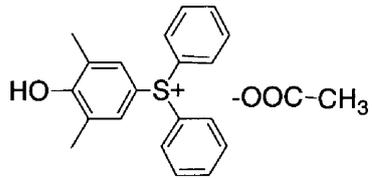


C-10

40

【 0 2 0 5】

【化 6 1】



【 0 2 0 6 】

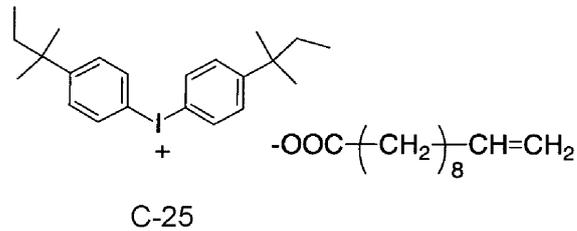
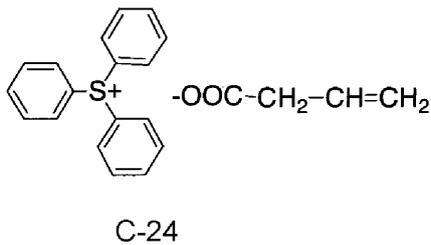
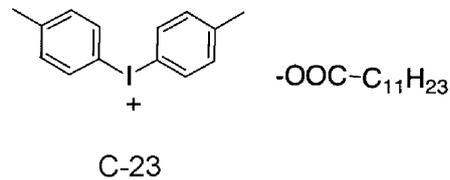
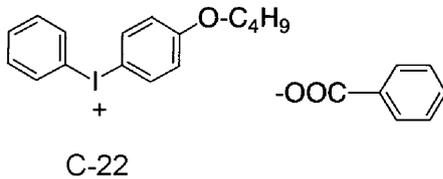
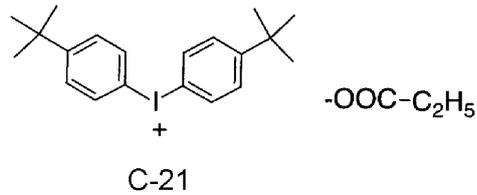
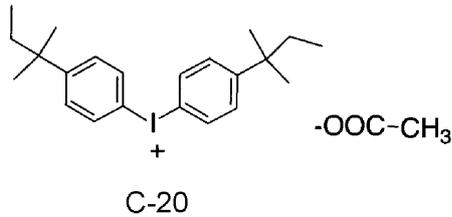
10

20

30

40

## 【化 6 2】



## 【 0 2 0 7 】

カルボン酸発生剤を使用する場合の本発明のポジ型レジスト組成物中の含有量は、組成物の全固形分を基準として、0.01～10質量%が好ましく、より好ましくは0.03～5質量%、特に好ましくは0.05～3質量%である。カルボン酸発生剤は1種類を用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

カルボン酸発生剤は、特開2002-27806号に記載の合成方法など公知の方法により合成することができる。

スルホン酸発生剤(B)及びカルボン酸発生剤(C)を併用する場合は、C/B(質量比)は、通常99.9/0.1～50/50、好ましくは99/1～60/40、特に好ましくは98/2～70/30である。

## 【 0 2 0 8 】

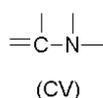
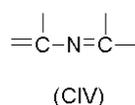
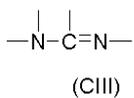
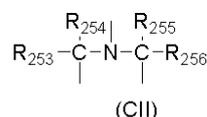
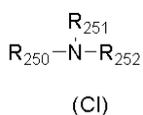
(C)有機塩基性化合物

本発明のポジ型レジスト組成物は有機塩基性化合物を含有することが好ましい。有機塩基性化合物は、好ましくはフェノールよりも塩基性の強い化合物である。有機塩基性化合物の分子量は通常100～900、好ましくは150～800、より好ましくは200～700である。また、特に含窒素塩基性化合物が好ましい。

好ましい含窒素塩基性化合物は、好ましい化学的環境として、下記式(CI)～(CV)の構造を有する化合物である。式(CII)～(CV)は、環構造の一部であってもよい。

## 【 0 2 0 9 】

## 【化 6 3】



10

20

30

40

50

## 【0210】

ここで、 $R_{250}$ 、 $R_{251}$  及び  $R_{252}$  は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 20）又はアリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 20）を表し、ここで、 $R_{251}$  と  $R_{252}$  は、互いに結合して環を形成してもよい。

## 【0211】

上記アルキル基は無置換であっても置換基を有するものであってもよく、置換基を有するアルキル基としては、炭素数 1 ~ 6 のアミノアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のヒドロキシアルキル基が好ましい。

## 【0212】

$R_{253}$ 、 $R_{254}$ 、 $R_{255}$  及び  $R_{256}$  は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 6 個のアルキル基を表す。

## 【0213】

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

## 【0214】

更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物から選ばれる少なくとも 1 種類の含窒素化合物を挙げることができる。

## 【0215】

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

## 【0216】

アンモニウム塩化合物は、1 級、2 級、3 級、4 級のアンモニウム塩化合物を使用することができ、少なくとも 1 つのアルキル基が窒素原子に結合しているアンモニウム塩化合物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なくとも 1 つのアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 20）又はアリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 12）が窒素原子に結合していてもよい。アンモニウム塩化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に 1 つ以上、好ましくは 3 ~ 9 個、さらに好ましくは 4 ~ 6 個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくはオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくは  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、フォスフェート等が挙げられるが、中でもハロゲン原子、スルホネートが好ましい。ハロゲン原子としてはクロライド、プロマイド、アイオダイドが特に好ましく、スルホネートとしては、炭素数 1 ~ 20 の有機スルホネートが特に好ましい。有機スルホネートとしては、炭素数 1 ~ 20 のアルキルスルホネート、アリールスルホネートが挙げられる。アルキルスルホネートのアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えばフッ素、塩素、臭素、アルコキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられる。アルキルスルホネート

10

20

30

40

50

として、具体的にはメタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、ベンジルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。アリアルスルホネートのアリアル基としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環が挙げられる。ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環は置換基を有していてもよく、置換基としては炭素数1～6の直鎖若しくは分岐アルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基が好ましい。直鎖若しくは分岐アルキル基、シクロアルキル基として、具体的にはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル等が挙げられる。他の置換基としては炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、アシル基、アシロキシ基等が挙げられる。

10

## 【0217】

フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物とは、アミン化合物又はアンモニウム塩化合物のアルキル基の窒素原子と反対側の末端にフェノキシ基を有するものである。フェノキシ基は、置換基を有していてもよい。フェノキシ基の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、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、アラキル基、アシロキシ基、アリアルオキシ基等が挙げられる。置換基の置換位は、2～6位のいずれであってもよい。置換基の数は、1～5の範囲で何れであってもよい。

フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)もしくはオキシプロピレン基(-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-)もしくは(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

20

## 【0218】

尚、フェノキシ基を有するアミン化合物は、フェノキシ基を有する1または2級アミンとハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。または、1または2級アミンと末端にフェノキシ基を有するハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。

30

## 【0219】

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

40

## 【0220】

スルホン酸エステル基と窒素原子との間に、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)もしくはオキシプロピレン基(-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-)もしくは(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

## 【0221】

好ましい有機塩基性化合物としては、グアニジン、アミノピリジン、アミノアルキルピ

50

リジン、アミノピロリジン、インダゾール、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、プリン、イミダゾリン、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルフォリン、アミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。これらは置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリアル基、アリアルアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリアル基、アリアルオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基などが挙げられる。

#### 【0222】

特に好ましい有機塩基性化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

10

20

#### 【0223】

また、テトラアルキルアンモニウム塩型の含窒素塩基性化合物も用いることができる。これらの中では、特に炭素数1~8のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-(n-ブチル)アンモニウムヒドロキシド等)が好ましい。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

#### 【0224】

酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、有機塩基性化合物/酸発生剤(モル比)=0.01~10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10以下が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から0.01以上が好ましい。有機塩基性化合物/酸発生剤(モル比)は、より好ましくは0.05~5、更に好ましくは0.1~3である。

30

#### 【0225】

##### (D)界面活性剤

本発明においては、界面活性剤を用いることができ、製膜性、パターンの密着性、現像欠陥低減等の観点から好ましい。

#### 【0226】

界面活性剤の具体的としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレ

40

50

ンソルピタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルピタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352(新秋田化成(株)製)、メガファックF171, F173(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430, FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフロンNo.75, No.95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100質量部当たり、通常、2質量部以下、好ましくは1質量部以下である。

10

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

#### 【0227】

尚、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(フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

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

20

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301, EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430, 431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171, F173, F176, F189, R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382, SC101, 102, 103, 104, 105, 106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)、PF6320(OMNOVA社製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

30

#### 【0228】

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

#### 【0229】

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

40

50

る2種以上の(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

【0230】

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(大日本インキ化学工業(株)製)を挙げることができる。さらに、 $C_6F_{13}$ 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 $C_6F_{13}$ 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 $C_8F_{17}$ 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアルキレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、 $C_8F_{17}$ 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシエチレン))アクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシプロピレン))アクリレート(又はメタクリレート)との共重合体、などを挙げることができる。

10

【0231】

界面活性剤の使用量は、ポジ型レジスト組成物全量(溶剤を除く)に対して、好ましくは0.0001~2質量%、より好ましくは0.001~1質量%である。

【0232】

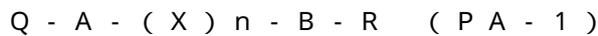
プロトンアクセプター性官能基を有し、且つ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物

20

本発明のポジ型レジスト組成物は、感度、解像度、ラインエッジラフネスの点で、プロトンアクセプター性官能基を有し、且つ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物(以下、「化合物(PA)」ともいう)を含有することが好ましい。

【0233】

化合物(PA)が、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する、プロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物として、下記一般式(PA-I)で表される化合物を挙げることができる。



30

一般式(PA-I)中、

Qは、スルホ基(-SO<sub>3</sub>H)、又はカルボキシル基(-CO<sub>2</sub>H)を表す。

Aは、2価の連結基を表す。

Xは、-SO<sub>2</sub>-又は-CO-を表す。

nは、0又は1を表す。

Bは、単結合、酸素原子又は-N(R<sub>x</sub>)-を表す。R<sub>x</sub>は、水素原子又は1価の有機基を表す。

Rは、プロトンアクセプター性官能基を有する1価の有機基又はアンモニウム基を有する1価の有機基を表す。

【0234】

40

Aにおける2価の連結基としては、好ましくは炭素数2~12の2価の連結基であり、例えば、アルキレン基、フェニレン基等が挙げられる。より好ましくは少なくとも1つのフッ素原子を有するアルキレン基であり、好ましい炭素数は2~6、より好ましくは炭素数2~4である。アルキレン鎖中に酸素原子、硫黄原子などの連結基を有していてもよい。アルキレン基は、特に水素原子数の30~100%がフッ素原子で置換されたアルキレン基が好ましく、Q部位と結合した炭素原子がフッ素原子を有することがより好ましい。更にはパーフルオロアルキレン基が好ましく、パーフロロエチレン基、パーフロロプロピレン基、パーフロロブチレン基がより好ましい。

【0235】

R<sub>x</sub>における1価の有機基としては、好ましくは炭素数4~30であり、例えば、アル

50

キル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げる事ができる。

R<sub>x</sub>におけるアルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1~20の直鎖及び分岐アルキル基であり、アルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有していてもよい。具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ドデシル基、n-テトラデシル基、n-オクタデシル基などの直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、ネオペンチル基、2-エチルヘキシル基などの分岐アルキル基を挙げる事ができる。

なお、置換基を有するアルキル基として、特に直鎖又は分岐アルキル基にシクロアルキル基が置換した基(例えば、アダマンチルメチル基、アダマンチルエチル基、シクロヘキシルエチル基、カンファー残基など)を挙げる事ができる。

R<sub>x</sub>におけるシクロアルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数3~20のシクロアルキル基であり、環内に酸素原子を有していてもよい。具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などを挙げる事ができる。

R<sub>x</sub>におけるアリール基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数6~14のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

R<sub>x</sub>におけるアラルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数7~20のアラルキル基が挙げられ、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基が挙げられる。

R<sub>x</sub>におけるアルケニル基としては、置換基を有していてもよく、例えば、R<sub>x</sub>として挙げたアルキル基の任意の位置に2重結合を有する基が挙げられる。

#### 【0236】

Rに於ける、プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基或いは電子を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基や、共役に寄与しない孤立電子対をもった窒素原子を有する官能基を意味する。共役に寄与しない孤立電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記一般式に示す部分構造を有する窒素原子である。

#### 【0237】

#### 【化64】



#### 【0238】

プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル、アザクラウンエーテル、三級アミン、二級アミン、一級アミン、ピリジン、イミダゾール、ピラジン構造などを挙げる事が出来る。

アンモニウム基の好ましい部分構造として、例えば、三級アンモニウム、二級アンモニウム、一級アンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリニウム、ピラジニウム構造などを挙げる事が出来る。

このような構造を含む基として、好ましい炭素数は4~30であり、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げる事ができる。

Rにおけるプロトンアクセプター性官能基又はアンモニウム基を含むアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基に於けるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基は、R<sub>x</sub>として挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基と同様のものである。

#### 【0239】

上記各基が有してもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、カルボニル基、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～10）、アリアル基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～10）、アシル基（好ましくは炭素数2～20）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～10）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～20）、アミノアシル基（好ましくは炭素数2～20）などが挙げられる。アリアル基、シクロアルキル基などにおける環状構造については、置換基としては更にアルキル基（好ましくは炭素数1～20）を挙げることができる。アミノアシル基については、置換基として更に1又は2のアルキル基（好ましくは炭素数1～20）を挙げることができる。

【0240】

Bが-N(R<sub>x</sub>)-の時、RとR<sub>x</sub>が互いに結合して環を形成していることが好ましい。環構造を形成することによって、安定性が向上し、これを用いた組成物の保存安定性が向上する。環を形成する炭素数は4～20が好ましく、単環式でも多環式でもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでいてもよい。

単環式構造としては、窒素原子を含む4員環、5員環、6員環、7員環、8員環等を挙げることができる。多環式構造としては、2又は3以上の単環式構造の組み合わせから成る構造を挙げることができる。単環式構造、多環式構造は、置換基を有していてもよく、例えば、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、カルボキシ基、カルボニル基、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～10）、アリアル基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～10）、アシル基（好ましくは炭素数2～15）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～15）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～15）、アミノアシル基（好ましくは炭素数2～20）などが好ましい。アリアル基、シクロアルキル基などにおける環状構造については、置換基としては更にアルキル基（好ましくは炭素数1～15）を挙げることができる。アミノアシル基については、置換基として1又は2のアルキル基（好ましくは炭素数1～15）を挙げることができる。

【0241】

一般式(PA-I)で表される化合物の内、Q部位がスルホン酸である化合物は、一般的なスルホンアミド化反応を用いることで合成できる。例えば、ビススルホニルハライド化合物の一方のスルホニルハライド部を選択的にアミン化合物と反応させて、スルホンアミド結合を形成した後、もう一方のスルホニルハライド部分を加水分解する方法、あるいは環状スルホン酸無水物をアミン化合物と反応させ開環させる方法により得ることができる。

【0242】

以下、一般式(PA-I)で表される化合物の具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

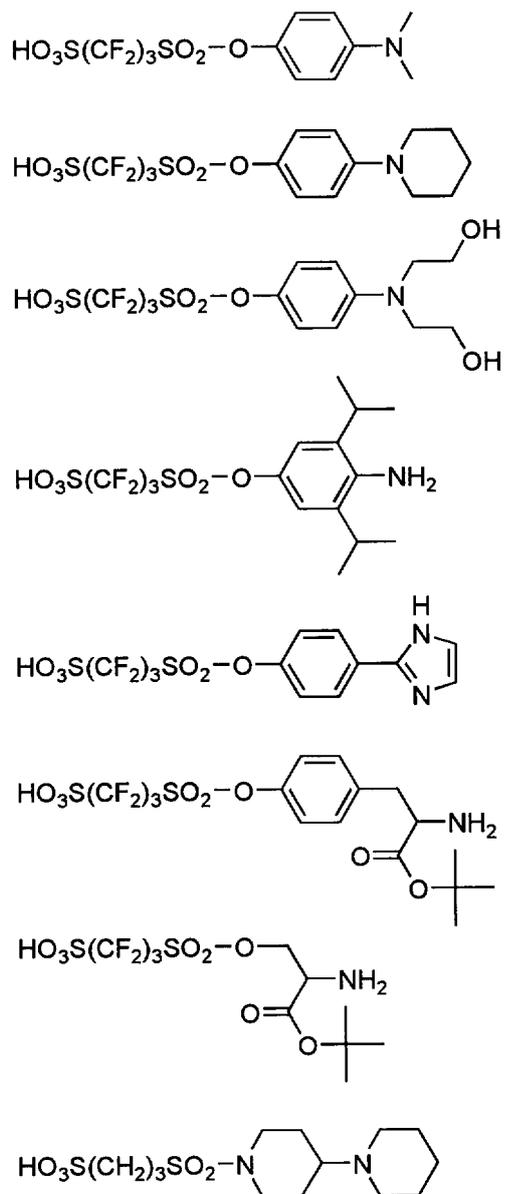
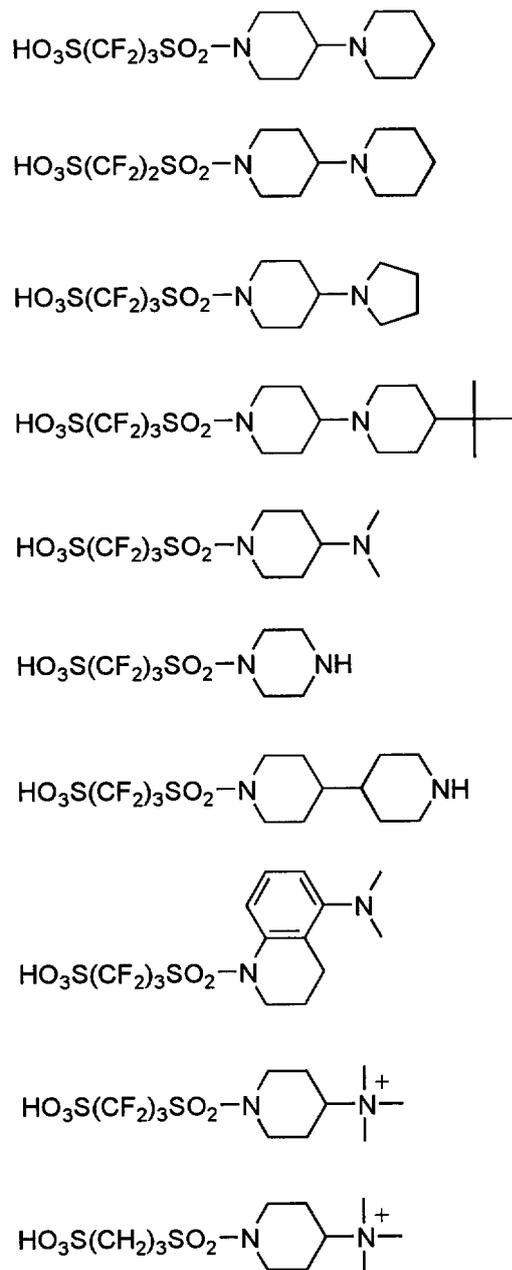
【0243】

10

20

30

【化 6 5】



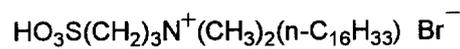
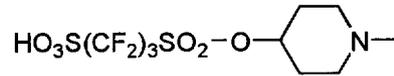
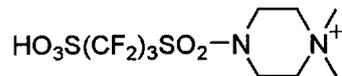
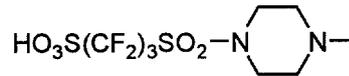
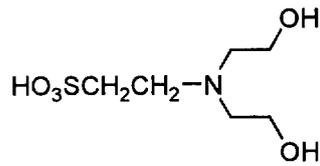
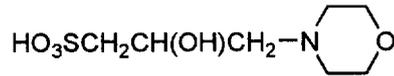
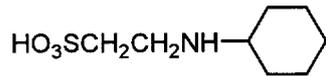
10

20

30

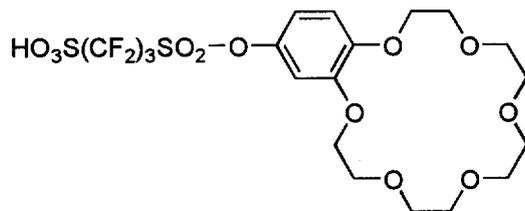
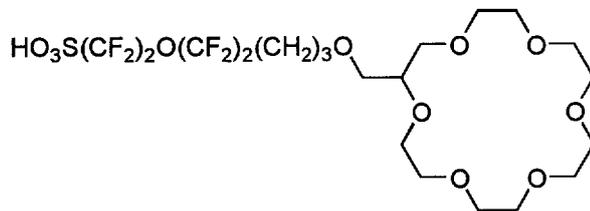
【 0 2 4 4 】

【化 6 6】



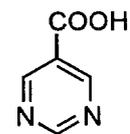
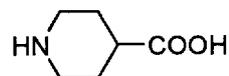
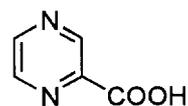
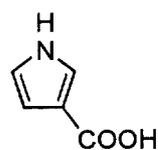
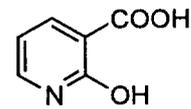
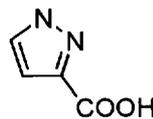
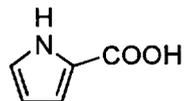
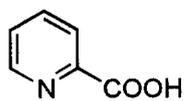
【 0 2 4 5】

【化 6 7】



【 0 2 4 6】

【化 6 8】



【 0 2 4 7】

化合物 ( P A ) が、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する、プロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物として、更に、下記一般式 ( P A - I I ) で表される化合物を挙げることができる。

10

20

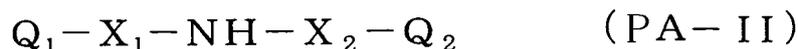
30

40

50

【 0 2 4 8 】

【 化 6 9 】



【 0 2 4 9 】

一般式 ( P A - I I ) 中、

$Q_1$  及び  $Q_2$  は、各々独立に、1 価の有機基を表す。但し、 $Q_1$  及び  $Q_2$  のいずれか一方は、プロトンアクセプター性官能基を有する。 $Q_1$  と  $Q_2$  は、互いに結合して環を形成し、形成された環がプロトンアクセプター性官能基を有してもよい。

10

$X_1$  及び  $X_2$  は、各々独立に、 $-CO-$  又は  $-SO_2-$  を表す。

【 0 2 5 0 】

一般式 ( P A - I I ) に於ける、 $Q_1$ 、 $Q_2$  としての 1 価の有機基は、好ましくは炭素数 1 ~ 4 0 であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げるができる。

$Q_1$ 、 $Q_2$  におけるアルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 3 0 の直鎖及び分岐アルキル基であり、アルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有していてもよい。具体的にはメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -ドデシル基、 $n$ -テトラデシル基、 $n$ -オクタデシル基などの直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、ネオペンチル基、2-エチルヘキシル基などの分岐アルキル基を挙げるができる。

20

$Q_1$ 、 $Q_2$  におけるシクロアルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 3 ~ 2 0 のシクロアルキル基であり、環内に酸素原子、窒素原子を有していてもよい。具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などを挙げるができる。

$Q_1$ 、 $Q_2$  におけるアリール基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 6 ~ 1 4 のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

30

$Q_1$ 、 $Q_2$  におけるアラルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数 7 ~ 2 0 のアラルキル基が挙げられ、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基が挙げられる。

$Q_1$ 、 $Q_2$  におけるアルケニル基としては、置換基を有していてもよく、上記アルキル基の任意の位置に 2 重結合を有する基が挙げられる。

上記各基が有してもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、カルボニル基、シクロアルキル基 (好ましくは炭素数 3 ~ 1 0)、アリール基 (好ましくは炭素数 6 ~ 1 4)、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 1 0)、アシル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 2 0)、アシルオキシ基 (好ましくは炭素数 2 ~ 1 0)、アルコキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 2 0)、アミノアシル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 1 0) などが挙げられる。アリール基、シクロアルキル基などにおける環状構造については、置換基としては更にアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 1 0) を挙げるができる。アミノアシル基については、置換基として更にアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 1 0) を挙げるができる。置換基を有するアルキル基として、例えば、パーフロロメチル基、パーフロロエチル基、パーフロロプロピル基、パーフロロブチル基などのパーフルオロアルキル基を挙げるができる。

40

【 0 2 5 1 】

$Q_1$ 、 $Q_2$  の 1 価の有機基は、いずれか一方がプロトンアクセプター性官能基を有する。

【 0 2 5 2 】

プロトンアクセプター性官能基は、酸によって切断される結合を有する有機基によって

50

置換されていてもよい。酸によって切断される結合を有する有機基としては、例えば、アミド基、エステル基（好ましくは、第3級アルキルオキシカルボニル基）、アセタール基（好ましくは、1-アルキルオキシ-アルキルオキシ基）、カルバモイル基、カーボネート基などが挙げられる。

## 【0253】

$Q_1$ と $Q_2$ とが、互いに結合して環を形成し、形成された環がプロトンアクセプター性官能基を有する構造としては、例えば、 $Q_1$ と $Q_2$ の有機基が更にアルキレン基、オキシ基、イミノ基等で結合された構造を挙げることができる。

## 【0254】

一般式(PA-II)に於いて、 $X_1$ 及び $X_2$ の少なくとも片方が、 $-SO_2-$ であることが好ましい。

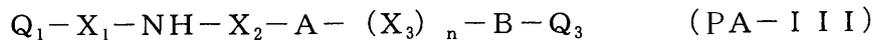
10

## 【0255】

一般式(PA-II)で表される化合物は、下記一般式(PA-III)で表される化合物であることが好ましい。

## 【0256】

## 【化70】



20

## 【0257】

一般式(PA-III)中、

$Q_1$ 及び $Q_3$ は、各々独立に、1価の有機基を表す。但し、 $Q_1$ 及び $Q_3$ のいずれか一方は、プロトンアクセプター性官能基を有する。 $Q_1$ と $Q_3$ は、互いに結合して環を形成し、形成された環がプロトンアクセプター性官能基を有していてもよい。

$X_1$ 、 $X_2$ 及び $X_3$ は、各々独立に、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ を表す。

Aは、2価の連結基を表す。

Bは、単結合、酸素原子又は $-N(Q_x)-$ を表す。

$Q_x$ は、水素原子又は1価の有機基を表す。

Bが、 $-N(Q_x)-$ の時、 $Q_3$ と $Q_x$ が互いに結合して環を形成してもよい。

30

nは、0又は1を表す。

## 【0258】

$Q_1$ は、一般式(PA-II)に於ける $Q_1$ と同義である。

$Q_3$ の有機基としては、一般式(PA-II)に於ける $Q_1$ 、 $Q_2$ の有機基と同様のものを挙げることができる。

## 【0259】

Aにおける2価の連結基としては、好ましくは炭素数1~8のフッ素原子を有する2価の連結基であり、例えば炭素数1~8のフッ素原子を有するアルキレン基、フッ素原子を有するフェニレン基等が挙げられる。より好ましくはフッ素原子を有するアルキレン基であり、好ましい炭素数は2~6、より好ましくは炭素数2~4である。アルキレン鎖中に酸素原子、硫黄原子などの連結基を有していてもよい。アルキレン基は、水素原子数の30~100%がフッ素原子で置換されたアルキレン基が好ましく、更にはパーフルオロアルキレン基が好ましく、パーフロロエチレン基、パーフロロプロピレン基、パーフロロブチレン基が特に好ましい。

40

## 【0260】

$Q_x$ における1価の有機基としては、好ましくは炭素数4~30の有機基であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げることができる。アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基は上記と同様のものを挙げることができる。

## 【0261】

50

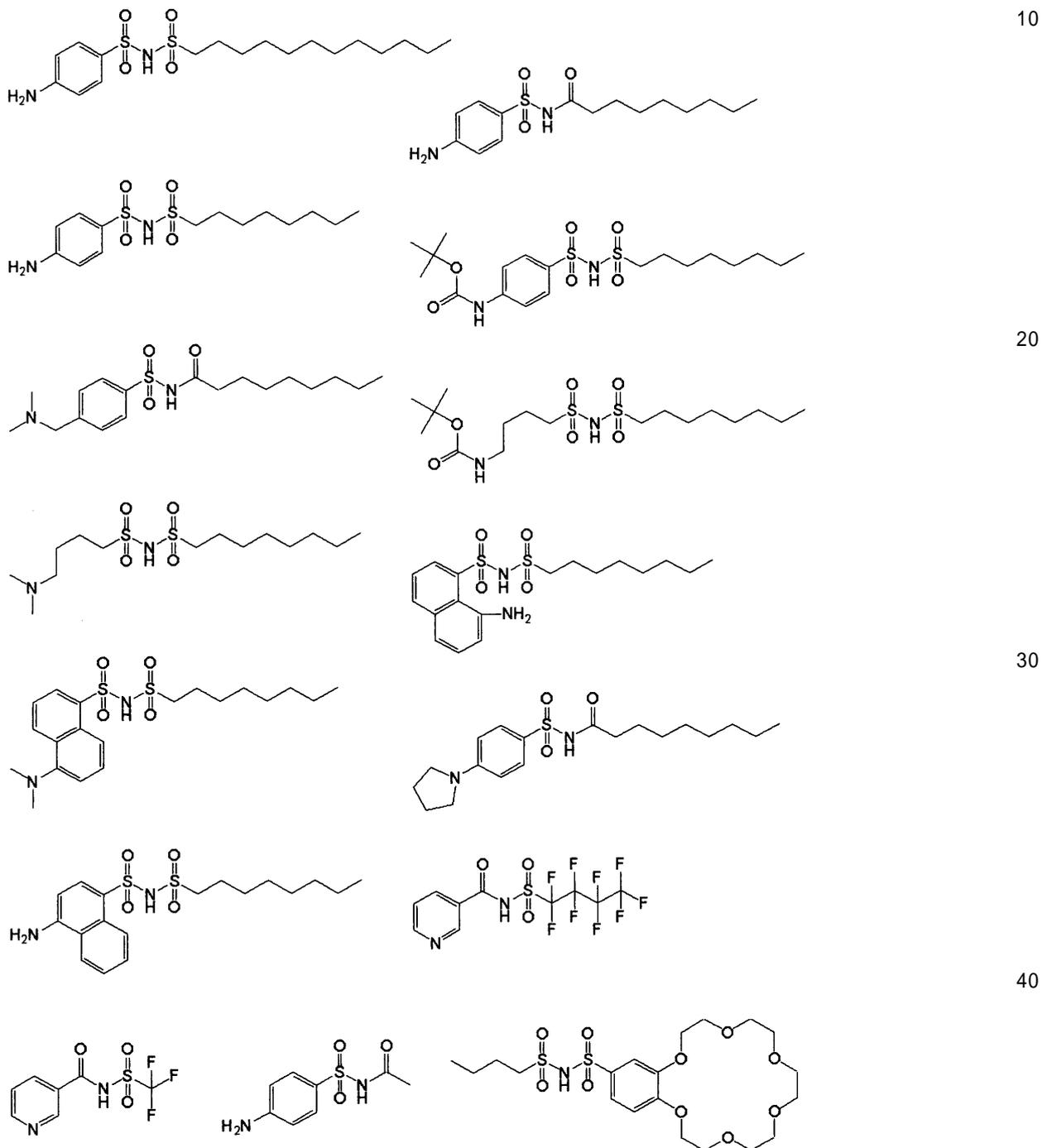
一般式 ( P A - I I I ) に於いて、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ は、 $-SO_2-$ であることが好ましい。

【 0 2 6 2 】

以下、一般式 ( P A - I I ) で表される化合物の具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

【 0 2 6 3 】

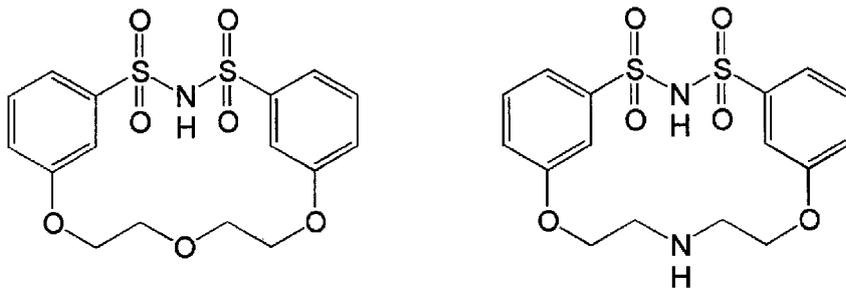
【 化 7 1 】



【 0 2 6 4 】



## 【化 7 3】



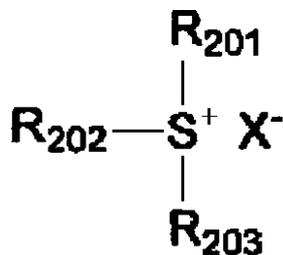
10

## 【0266】

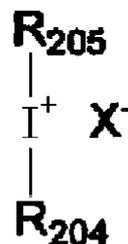
化合物(PA)としては、一般式(PA-I)、(PA-II)又は(PA-III)で表される化合物のサルホニウム塩化合物、一般式(PA-I)、(PA-II)又は(PA-III)で表される化合物のヨードニウム塩化合物が好ましく、更に好ましくは下記一般式(PA1)又は(PA2)で表される化合物である。

## 【0267】

## 【化 7 4】



(PA1)



(PA2)

20

30

## 【0268】

一般式(PA1)において、

$\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$ 及び $\text{R}_{203}$ は、各々独立に、有機基を表す。

$\text{X}^-$ は、一般式(PA-I)で示される化合物の $-\text{SO}_3\text{H}$ 部位若しくは $-\text{COOH}$ 部位の水素原子がとれたサルホン酸アニオン若しくはカルボン酸アニオン、又は一般式(PA-II)若しくは(PA-III)で表される化合物のアニオンを表す。

## 【0269】

$\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$ 及び $\text{R}_{203}$ における有機基の炭素数としては、一般的に1~30、好ましくは1~20である。

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

$\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$ 及び $\text{R}_{203}$ における有機基の具体例としては、後述する化合物(A1a)、(A1b)、及び(A1c)における対応する基を挙げることができる。

尚、一般式(PA1)で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式(PA1)で表される化合物の $\text{R}_{201}$ ~ $\text{R}_{203}$ の少なくともひとつが、一般式(PA1)で表されるもうひとつの化合物の $\text{R}_{201}$ ~ $\text{R}_{203}$ の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

40

## 【0270】

50

更に好ましい ( P A 1 ) 成分として、以下に説明する化合物 ( A 1 a )、( A 1 b )、及び ( A 1 c ) を挙げるができる。

【 0 2 7 1 】

化合物 ( A 1 a ) は、上記一般式 ( P A 1 ) の  $R_{201} \sim R_{203}$  の少なくとも 1 つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

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、 $R_{201} \sim R_{203}$  の内の一部がアリール基で、残りがアルキル基、シクロアルキル基でもよい。

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

アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリールスルホニウム化合物が 2 つ以上のアリール基を有する場合に、2 つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基は、炭素数 1 ~ 1 5 の直鎖又は分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等を挙げるができる。

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているシクロアルキル基は、炭素数 3 ~ 1 5 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、シクロヘキシル基等を挙げるができる。

$R_{201} \sim R_{203}$  のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基 (例えば炭素数 1 ~ 1 5)、シクロアルキル基 (例えば炭素数 3 ~ 1 5)、アリール基 (例えば炭素数 6 ~ 1 4)、アルコキシ基 (例えば炭素数 1 ~ 1 5)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数 1 ~ 1 2 の直鎖又は分岐状アルキル基、炭素数 3 ~ 1 2 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 1 2 の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、最も好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基である。置換基は、3 つの  $R_{201} \sim R_{203}$  の内のいずれか 1 つに置換していてもよいし、3 つ全てに置換していてもよい。また、 $R_{201} \sim R_{203}$  がアリール基の場合に、置換基はアリール基の *p*-位に置換していることが好ましい。

【 0 2 7 2 】

次に、化合物 ( A 1 b ) について説明する。

化合物 ( A 1 b ) は、一般式 ( P A 1 ) における  $R_{201} \sim R_{203}$  が、各々独立に、芳香環を有さない有機基を表す化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を有する芳香族環も包含するものである。

$R_{201} \sim R_{203}$  における芳香環を有さない有機基としては、一般的に炭素数 1 ~ 3 0、好ましくは炭素数 1 ~ 2 0 の有機基である。

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

$R_{201} \sim R_{203}$  におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖又は分岐アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基) を挙げるができる。 $R_{201} \sim R_{203}$  としてのアルキル基は、直鎖又は分岐の 2 - オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基がより好ましい。

$R_{201} \sim R_{203}$  におけるシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数 3 ~ 1 0 のシクロアルキル基 (シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基) を挙げるができる。 $R_{201} \sim R_{203}$  としてのシクロアルキル基は、2 - オキソシクロアルキル基がより好ましい。

R<sub>201</sub> ~ R<sub>203</sub>における直鎖又は分岐の2 - オキソアルキル基としては、鎖中に二重結合を有していてもよく、好ましくは、上記のアルキル基の2位に >C=Oを有する基を挙げることができる。

R<sub>201</sub> ~ R<sub>203</sub>における2 - オキソシクロアルキル基としては、鎖中に二重結合を有していてもよく、好ましくは、上記のシクロアルキル基の2位に >C=Oを有する基を挙げることができる。

R<sub>201</sub> ~ R<sub>203</sub>のアルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1 ~ 5のアルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基)を挙げることができる。

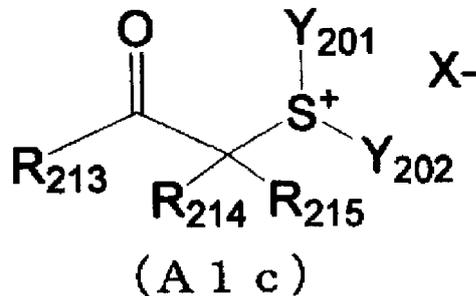
R<sub>201</sub> ~ R<sub>203</sub>は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば炭素数1 ~ 5)、アルコキシカルボニル基(例えば炭素数炭素数1 ~ 5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

【0273】

化合物(A1c)とは、以下の一般式(A1c)で表される化合物であり、アリアルシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

【0274】

【化75】



【0275】

一般式(A1c)に於いて、

R<sub>213</sub>は、置換基を有していてもよいアリアル基を表し、好ましくはフェニル基、ナフチル基である。R<sub>213</sub>における好ましい置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基が挙げられる。

R<sub>214</sub>及びR<sub>215</sub>は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Y<sub>201</sub>及びY<sub>202</sub>は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、又はビニル基を表す。

X<sup>-</sup>は、一般式(PA-I)で示される化合物の-SO<sub>3</sub>H部位若しくは-COOH部位の水素原子がとれたスルホン酸アニオン若しくはカルボン酸アニオン、又は一般式(PA-II)若しくは(PA-III)で表される化合物のアニオンを表す。

R<sub>213</sub>とR<sub>214</sub>は、それぞれ互いに結合して環構造を形成しても良く、R<sub>214</sub>とR<sub>215</sub>は、それぞれ互いに結合して環構造を形成しても良く、Y<sub>201</sub>とY<sub>202</sub>は、それぞれ互いに結合して環構造を形成しても良い。これらの環構造は、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<sub>213</sub>及びR<sub>214</sub>、R<sub>214</sub>及びR<sub>215</sub>、Y<sub>201</sub>及びY<sub>202</sub>が互いに結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

【0276】

R<sub>214</sub>、R<sub>215</sub>、Y<sub>201</sub>及びY<sub>202</sub>におけるアルキル基としては、炭素数1 ~ 20の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。Y<sub>201</sub>及びY<sub>202</sub>におけるアルキル基としては、アルキル基の2位に >C=Oを有する2 - オキソアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基(好ましくは炭素数2 ~ 20のアルコキシ基)、カルボキシアルキル基がより好ましい。

。

$R_{214}$ 、 $R_{215}$ 、 $Y_{201}$ 及び $Y_{202}$ におけるシクロアルキル基としては、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましい。

【0277】

$Y_{201}$ 及び $Y_{202}$ は、好ましくは、炭素数4個以上のアルキル基であり、より好ましくは、4～6、更に好ましくは、4～12のアルキル基である。

また、 $R_{214}$ 又は $R_{215}$ の少なくとも1つは、アルキル基であることが好ましく、更に好ましくは、 $R_{214}$ 及び $R_{215}$ の両方がアルキル基である。

【0278】

前記一般式(PA2)中、

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

10

。X<sup>-</sup>は、一般式(PA-I)で示される化合物の-SO<sub>3</sub>H部位若しくは-COOH部位の水素原子がとれたスルホン酸アニオン若しくはカルボン酸アニオン、又は一般式(PA-II)若しくは(PA-III)で表される化合物のアニオンを表す。

【0279】

$R_{204}$ 及び $R_{205}$ のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。

$R_{204}$ 及び $R_{205}$ におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)を挙げることができる。

20

$R_{204}$ 及び $R_{205}$ におけるシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数3～10のシクロアルキル基(シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基)を挙げることができる。

$R_{204}$ 及び $R_{205}$ は、置換基を有していてもよい。 $R_{204}$ 及び $R_{205}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基(例えば炭素数1～15)、シクロアルキル基(例えば炭素数3～15)、アリール基(例えば炭素数6～15)、アルコキシ基(例えば炭素数1～15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

【0280】

活性光線又は放射線の照射により一般式(PA-I)、(PA-II)又は(PA-III)で表される化合物を発生する化合物としては、好ましくは、一般式(PA1)で表される化合物であり、更に好ましくは化合物(A1a)～(A1c)である。

30

【0281】

化合物(PA)は、活性光線又は放射線の照射により分解し、例えば、一般式(PA-1)又は(PA-2)で表される化合物を発生する。

一般式(PA-1)で表される化合物は、プロトンアクセプター性官能基とともにスルホ基又はカルボキシル基を有することにより、化合物(PA)に比べてプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物である。

一般式(PA-2)で表される化合物は、プロトンアクセプター性官能基とともに有機スルホニルイミノ基若しくは有機カルボニルイミノ基を有することにより、化合物(PA)に比べてプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物である。

40

本発明に於いて、アクセプター性が低下するとは、プロトンアクセプター官能基を有する化合物とプロトンからプロトン付加体である非共有結合錯体が生成する時、その化学平衡に於ける平衡定数が減少することを意味する。

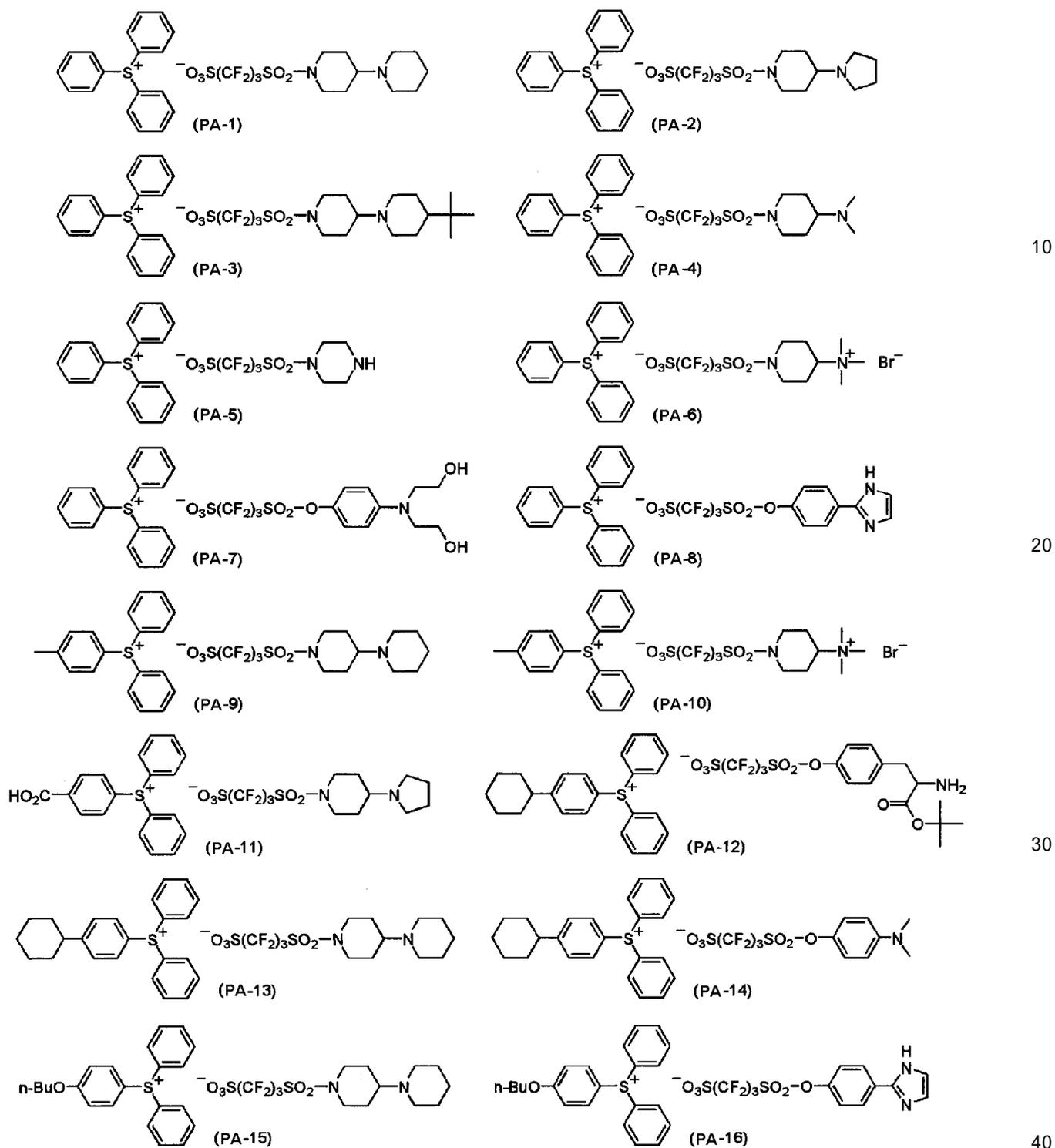
プロトンアクセプター性は、pH測定を行うことによって確認することができる。

【0282】

以下、活性光線又は放射線の照射により一般式(PA-I)で表される化合物を発生する化合物(PA)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。

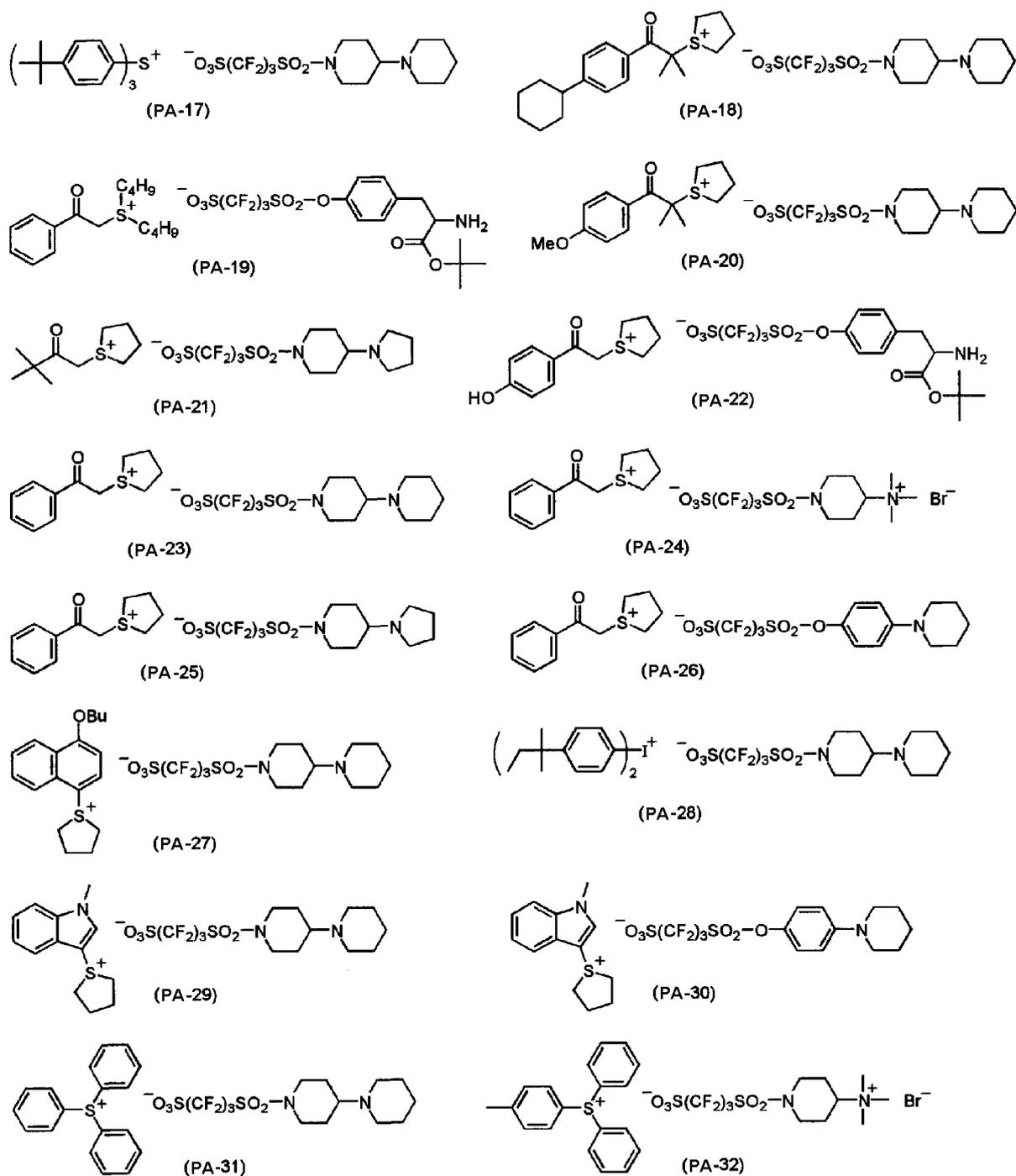
【0283】

## 【化 7 6】



## 【 0 2 8 4 】

【化 7 7】



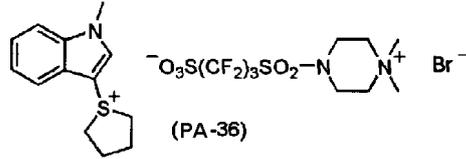
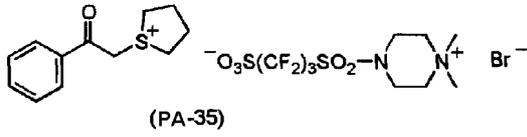
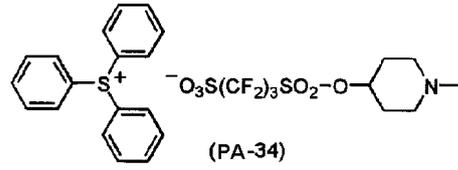
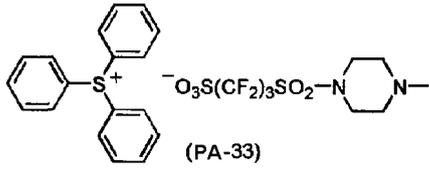
10

20

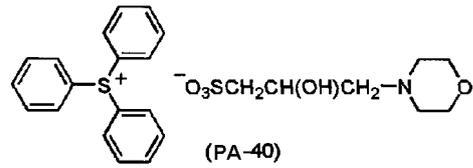
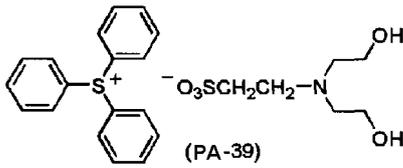
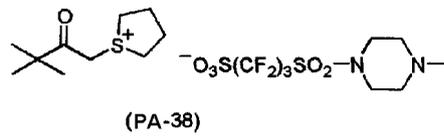
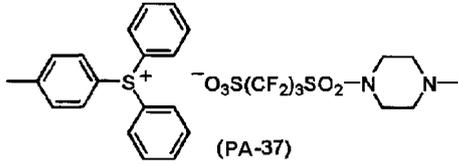
30

【 0 2 8 5 】

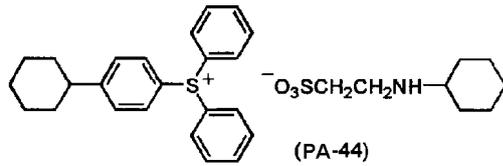
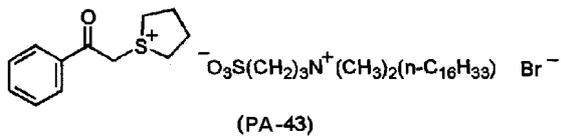
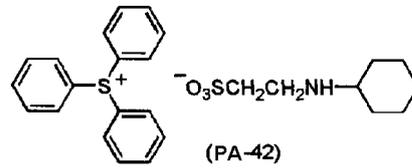
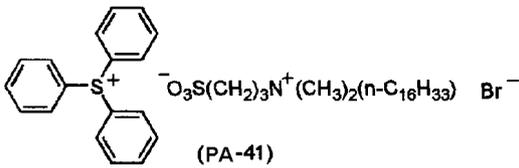
【化 7 8】



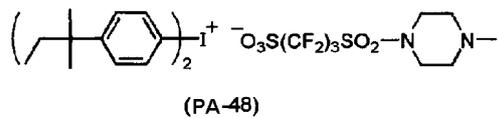
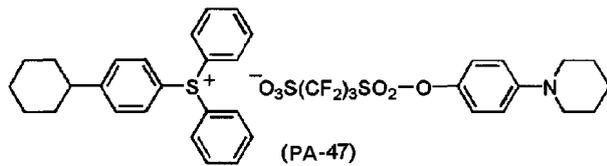
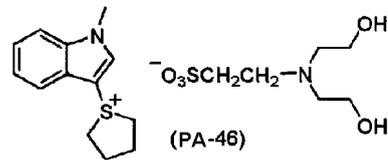
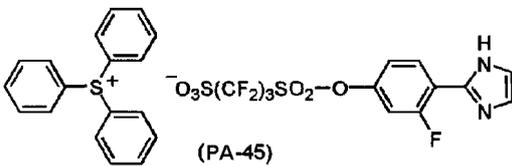
10



20



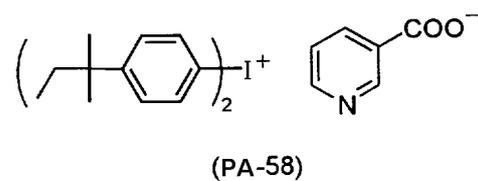
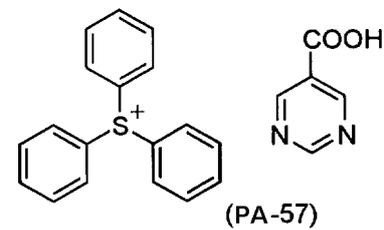
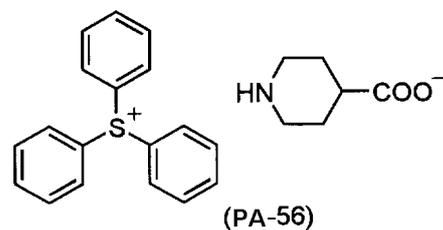
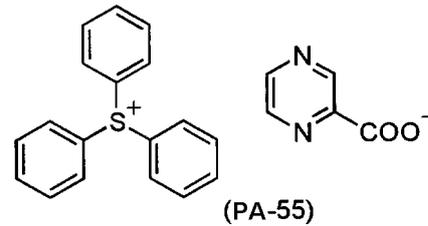
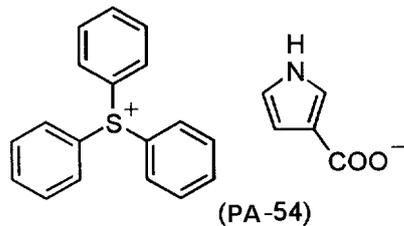
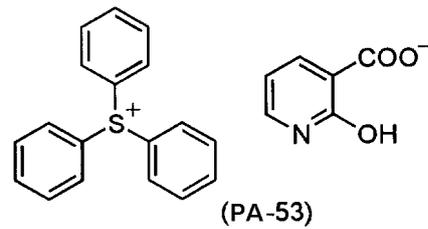
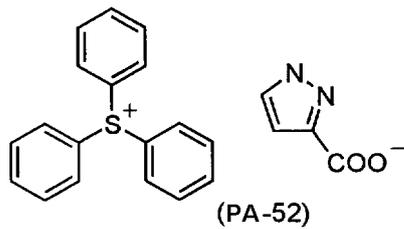
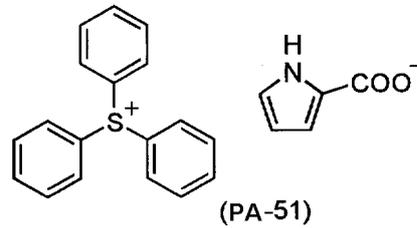
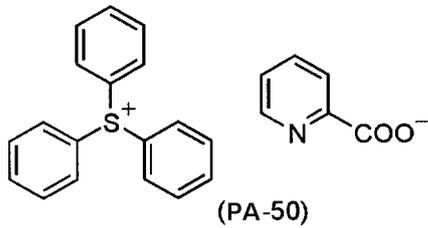
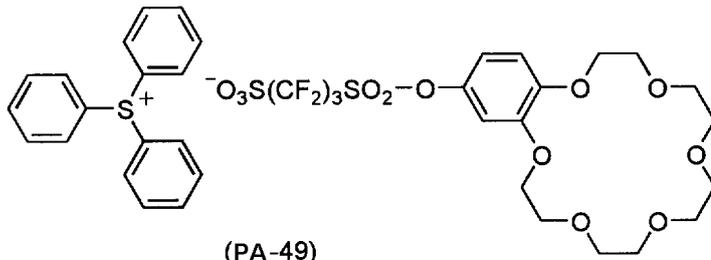
30



40

【 0 2 8 6】

## 【化 7 9】



10

20

30

40

50

## 【 0 2 8 7 】

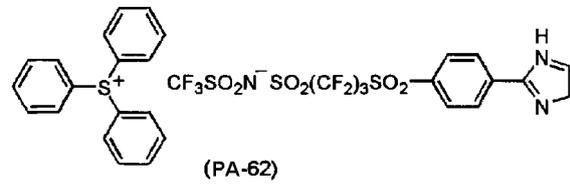
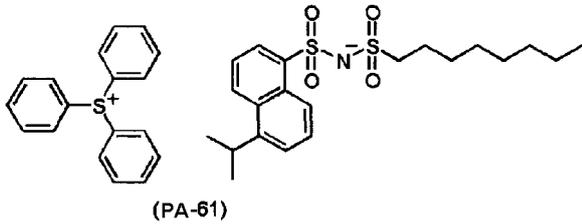
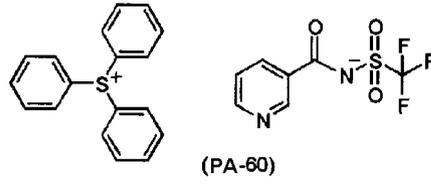
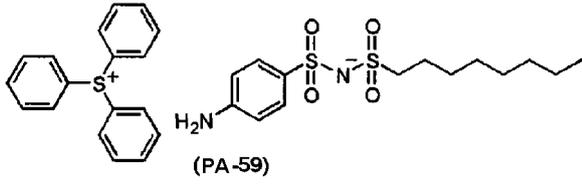
これらの化合物の合成は、一般式(PA-I)で表される化合物又はそのリチウム、ナトリウム、カリウム塩と、ヨードニウム又はスルホニウムの水酸化物、臭化物、塩化物等から、特表平11-501909号公報又は特開2003-246786号公報に記載されている塩交換法を用いて容易に合成できる。

## 【 0 2 8 8 】

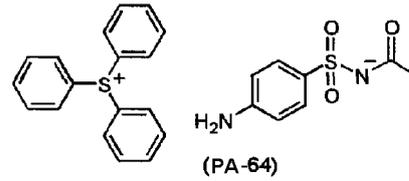
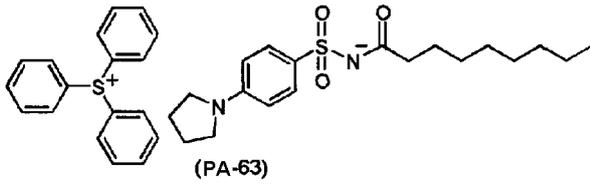
以下、活性光線又は放射線の照射により一般式 ( P A - I I ) で表される化合物を発生する化合物 ( P A ) の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 2 8 9 】

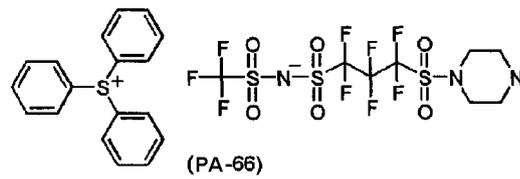
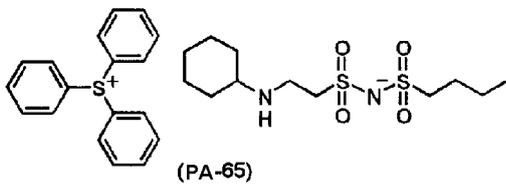
【化 80】



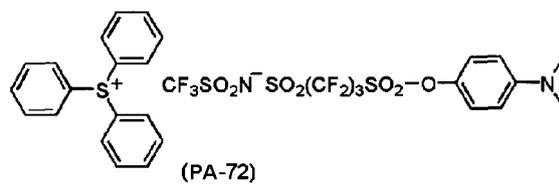
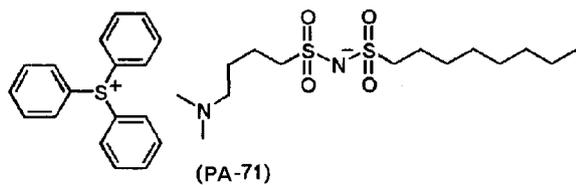
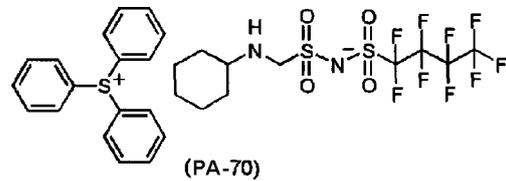
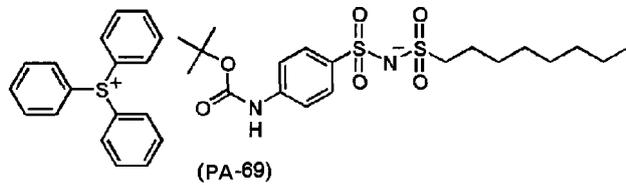
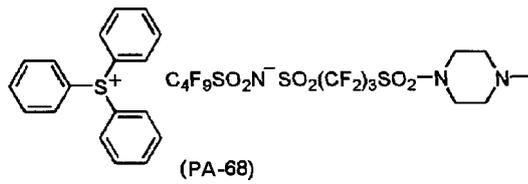
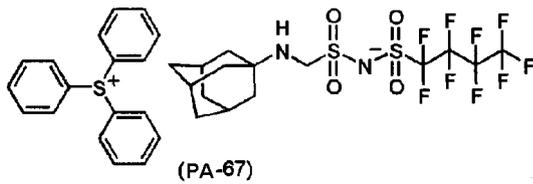
10



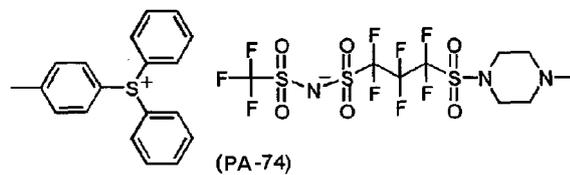
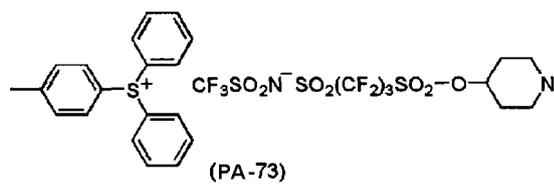
20



30

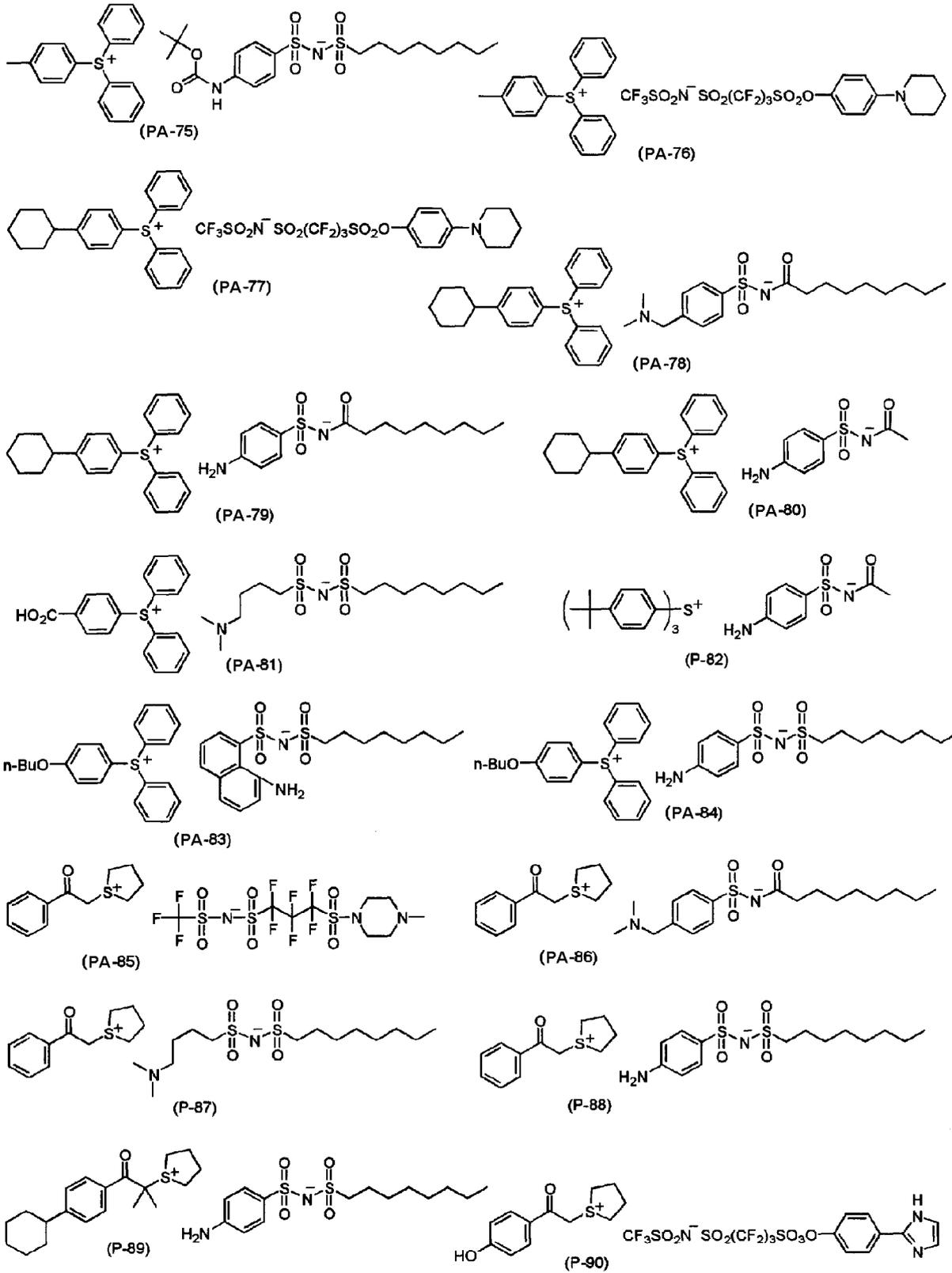


40



【 0 2 9 0 】

【化 8 1】



10

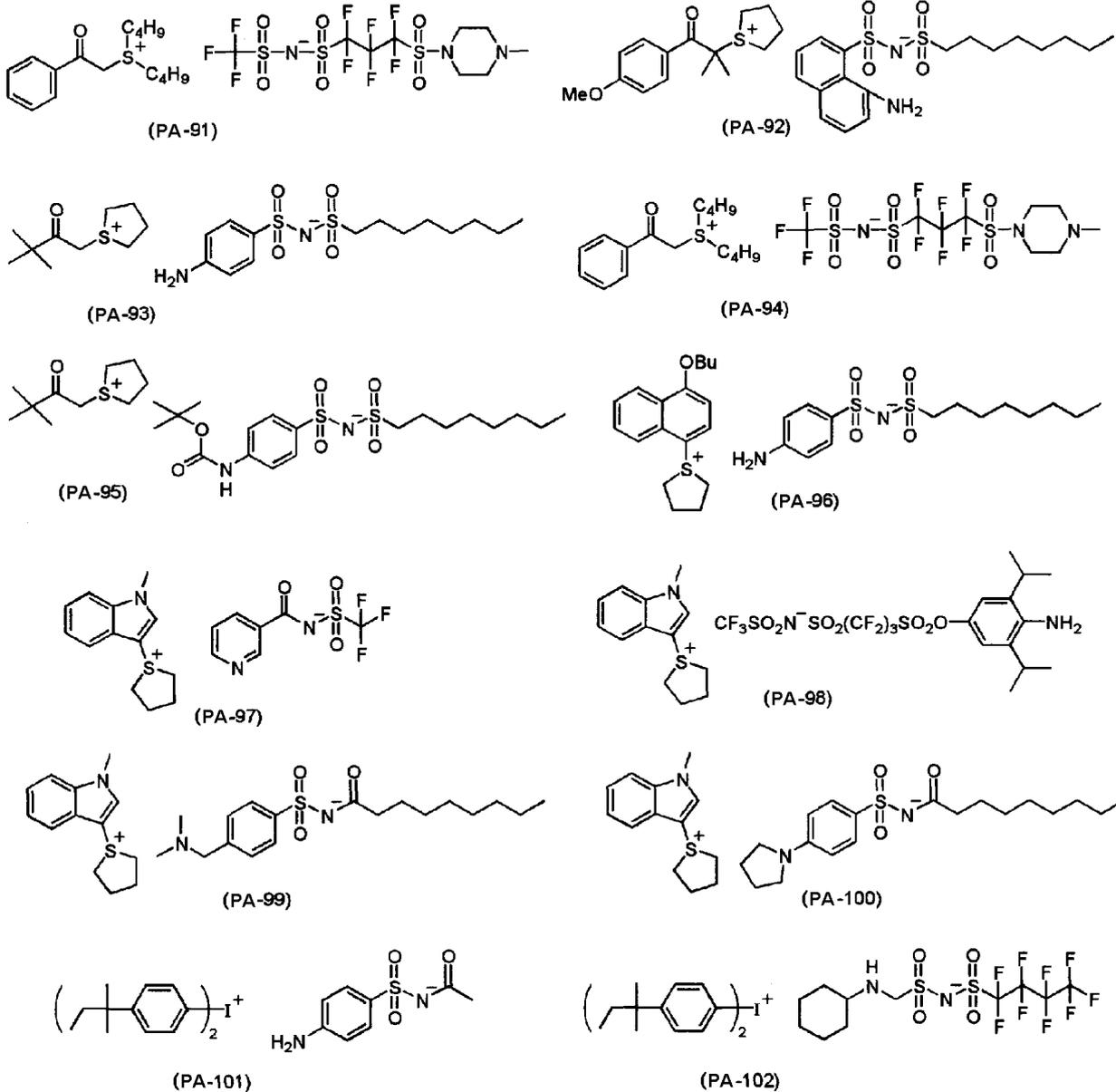
20

30

40

【 0 2 9 1】

## 【化 8 2】



10

20

30

## 【0292】

これらの化合物は、一般的なスルホン酸エステル化反応あるいはスルホンアミド化反応を用いることで容易に合成できる。例えば、ビススルホニルハライド化合物の一方のスルホニルハライド部を選択的に一般式(PA-I)で表される部分構造を含むアミン、アルコールなどと反応させて、スルホンアミド結合、スルホン酸エステル結合を形成した後、もう一方のスルホニルハライド部分を加水分解する方法、あるいは環状スルホン酸無水物を一般式(PA-I)で表される部分構造を含むアミン、アルコールにより開環させる方法により得ることができる。一般式(PA-I)で表される部分構造を含むアミン、アルコールは、アミン、アルコールを塩基性下にて(R'O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>OやR'O<sub>2</sub>CCl等の無水物、酸クロリド化合物と反応させることにより合成できる。

40

## 【0293】

本発明のポジ型レジスト組成物中の化合物(PA)の含量は、組成物の固形分を基準として、0.1~20質量%が好ましく、より好ましくは0.1~10質量%である。

## 【0294】

その他の成分

本発明のポジ型レジスト組成物には必要に応じて、さらに、染料、光塩基発生剤などを

50

含有させることができる。

【0295】

1. 染料

本発明においては、染料を用いることができる。

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

10

【0296】

2. 光塩基発生剤

本発明の組成物に添加できる光塩基発生剤としては、特開平4-151156号、同4-162040号、同5-197148号、同5-5995号、同6-194834号、同8-146608号、同10-83079号、欧州特許622682号に記載の化合物が挙げられ、具体的には、2-ニトロベンジルカルバメート、2,5-ジニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、N-シクロヘキシル-4-メチルフェニルスルホンアミド、1,1-ジメチル-2-フェニルエチル-N-イソプロピルカーバメート等が好適に用いることができる。これらの光塩基発生剤は、レジスト形状などの改善を目的とし添加される。

20

【0297】

3. 酸化防止剤

本発明のポジ型レジスト組成物は添加剤として酸化防止剤を使用してもよい。

酸化防止剤とは、有機材料が酸素の存在下で酸化されることを防ぐ為のものである。酸化防止剤としては、一般に使用されているプラスチック等の酸化防止に効果があるものであれば特に限定するものではなく、例えば、フェノール系酸化防止剤、有機酸誘導体からなる酸化防止剤、硫黄含有酸化防止剤、リン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、アミン-アルデヒド縮合物からなる酸化防止剤、アミン-ケトン縮合物からなる酸化防止剤等が挙げられる。なお、これらの酸化防止剤のうち、レジストの機能を低下させずに本発明の効果を発現させるためには、酸化防止剤としてのフェノール系酸化防止剤、有機酸誘導体からなる酸化防止剤を用いることが好ましい。

30

【0298】

フェノール系酸化防止剤としては、置換フェノール類、例えば、1-オキシ-3-メチル-4-イソプロピルベンゼン、2,6-ジ-第三-ブチルフェノール、2,6-ジ-第三-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-第三-ブチル-4-メチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-2,6-ジ-第三-ブチルフェノール、ブチル・ヒドロキシアニソール、2-(1-メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2,4-ジメチル-6-第三-ブチルフェノール、2-メチル-4,6-ジニルフェノール、2,6-ジ-第三-ブチル-ジメチルアミノ-p-クレゾール、6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-第三-ブチル・アニリノ)2,4-ビス・オクチル・チオ-1,3,5-トリアジン、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-第三-ブチル・フェニル)プロピオネート、オクチル化フェノール、アラルキル置換フェノール類、アルキル化-p-クレゾール、ヒンダード・フェノール等があげられ、ビス、トリス、ポリフェノール類、例えば、4,4'-ジヒドロキシ・ジフェニル、メチレン・ビス(ジメチル-4,6-フェノール)、2,2'-メチレン・ビス-(4-メチル-6-第三-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン・ビス-(4-メチル-6-シクロヘキシル・フェノール)、2,2'-メチレン・ビス-(4-エチル-6-第三-ブチルフェノール)、4,4'-メチレン・ビス-(2,6-ジ-第三-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン・ビス-(6-アルファメチル-ベンジル-p-クレゾール)、メチレン架橋した

40

50

多価アルキルフェノール、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-第三-ブチルフェノール)、1, 1'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、2, 2'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ-( -メチルシクロヘキシル)-5, 5'-ジメチル・ジフェニルメタン、アルキル化ビスフェノール、ヒンダード・ビスフェノール、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-第三-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第三-ブチルフェニル)ブタン、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-第三-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン等があげられる。

#### 【0299】

本発明で用いる酸化防止剤の好ましい具体例としては、2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-2, 6-ジ-t-ブチルフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、ブチルヒドロキシアニソール、t-ブチルヒドロキノン、2, 4, 5-トリヒドロキシブチロフェノン、ノルジヒドログアヤレチック酸、没食子酸プロピル、没食子酸オクチル、没食子酸ラウリル、クエン酸イソプロピルなどが挙げられる。これらのうち2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-2, 6-ジ-t-ブチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、t-ブチルヒドロキノンが好ましく、さらに2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノールまたは4-ヒドロキシメチル-2, 6-ジ-t-ブチルフェノールがより好ましい。

10

#### 【0300】

酸化防止剤を使用する場合の本発明のポジ型レジスト組成物中の含有量は、1 ppm以上であることが好ましく、より好ましくは5 ppm以上、さらに好ましくは10 ppm以上、さらにより好ましくは50 ppm以上、特に好ましくは100 ppm以上、最も好ましくは100~1000 ppmである。酸化防止剤は、1種類を用いてもよいし、2種類以上を混合してもよい。

20

#### 【0301】

##### 4. 溶剤類

本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。全レジスト成分の固形分濃度として、通常2~30質量%とすることが好ましく、3~25質量%がより好ましい。

30

ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含む溶剤を用いることが好ましく、更にプロピレングリコールモノメチルエーテルを含有する混合溶剤を用いることがより好ましい。

40

#### 【0302】

本発明のポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗布膜の膜厚は、0.05~4.0 μmが好ましい。

#### 【0303】

本発明の組成物は、反射防止膜を塗設せず、高反射表面を有する基板に直接塗設した場合にも、定在波の発生が著しく抑制され、良好なパターンが得られるという優れた効果を有するが、反射防止膜を用いても良好なパターンを形成することができる。

#### 【0304】

50

レジストの下層として用いられる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。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

10

**【0305】**

また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR-5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

また、必要に応じて、レジストの上層に反射防止膜を用いることができる。

反射防止膜としては、たとえば、AZエレクトロニックマテリアルズ(株)製AQUATAR-II、AQUATAR-III、AQUATAR-VIIなどが挙げられる。

20

**【0306】**

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板(例：シリコン/二酸化シリコン被覆基板、ガラス基板、ITO基板、石英/酸化クロム被覆基板等)上に、本発明のポジ型レジスト組成物を塗布し、レジスト膜を形成し、次にKrFエキシマレーザー光、電子線、EUV光などの活性光線又は放射線を照射し、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

**【0307】**

現像において使用するアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン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、等のアルカリ類の水溶液(通常0.1~20質量%)を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

30

これらの現像液の中で好ましくは第四級アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

アルカリ現像液のpHは通常10~15である。

**【実施例】**

40

**【0308】**

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

**【0309】**

<塩化水素1mol/L酢酸エチル溶液>

脱水酢酸エチル1Lに塩化水素ガスを1時間バブリングさせ、塩化水素酢酸エチル溶液を得た。塩化水素濃度を測定し、1mol/Lになるように脱水酢酸エチルを加えて、塩化水素1mol/L酢酸エチル溶液を得た。

**【0310】**

<塩化水素1mol/Lジエチルエーテル溶液>

50

脱水ジエチルエーテル 1 L に塩化水素ガスを 1 時間バブリングさせ、塩化水素ジエチルエーテル溶液を得た。塩化水素濃度を測定し、1 mol / L になるように脱水ジエチルエーテルを加えて、塩化水素 1 mol / L ジエチルエーテル溶液を得た。

## 【0311】

< 塩化水素 2 mol / L メタノール溶液 >

脱水メタノール 1 L に塩化水素ガスを 1 時間バブリングさせ、塩化水素メタノール溶液を得た。塩化水素濃度を測定し、2 mol / L になるように脱水メタノールを加えて、塩化水素 2 mol / L メタノール溶液を得た。

## 【0312】

< 臭化水素 1 mol / L メタノール溶液 >

脱水メタノール 1 L に臭化水素ガスを 1 時間バブリングさせ、臭化水素メタノール溶液を得た。臭化水素濃度を測定し、1 mol / L になるように脱水メタノールを加えて、臭化水素 1 mol / L メタノール溶液を得た。

10

## 【0313】

合成例 1 (ポリマー (A - 96) の合成)

p - t - ブトキシスチレン 118.09 g (0.67 mol)、t - ブチルメタクリレート 32.71 g (0.23 mol)、ベンジルメタクリレート 17.62 g (0.10 mol)、重合開始剤 V - 601 (和光純薬工業 (株) 製) 4.61 g (0.02 mol) をプロピレングリコールモノメチルエーテル 164.67 g に溶解した。反応容器中にプロピレングリコールモノメチルエーテル 41.17 g を入れ、窒素ガス雰囲気下、80 の系中に 4 時間かけて滴下した。滴下後、4 時間加熱攪拌した後、反応溶液を室温まで放冷し、p - t - ブトキシスチレン / t - ブチルメタクリレート / ベンジルメタクリレート共重合体の 45 wt % プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を 366.76 g 得た。

20

上記反応容器中に塩化水素 1 mol / L 酢酸エチル溶液 4.9 L を加え、25、9 時間攪拌した後、蒸留水 1300 g で 2 回洗浄を行なった。有機層を取り出して、濃縮し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて濃度調節を行ない、p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルメタクリレート / ベンジルメタクリレート共重合体の 30 wt % プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を 385.10 g 得た。GPC による重量平均分子量は 21000、分子量分散度 (Mw / Mn) は 1.75 であった。

30

## 【0314】

合成例 2 (ポリマー (A - 97) の合成)

p - t - ブトキシスチレン 123.38 g (0.70 mol)、t - ブチルメタクリレート 39.82 g (0.28 mol)、(p - フェニル)フェニルメタクリレート 4.77 g (0.02 mol)、重合開始剤 V - 601 (和光純薬工業 (株) 製) 3.45 g (0.015 mol) をプロピレングリコールモノメチルエーテル 313.52 g に溶解した。反応容器中にプロピレングリコールモノメチルエーテル 78.38 g を入れ、窒素ガス雰囲気下、80 の系中に 6 時間かけて滴下した。滴下後、2 時間加熱攪拌した後、反応溶液を室温まで放冷し、p - t - ブトキシスチレン / t - ブチルメタクリレート / (p - フェニル)フェニルメタクリレート共重合体の 30 wt % プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を 537.47 g 得た。

40

上記反応容器中に塩化水素 1 mol / L 酢酸エチル溶液 4.8 L を加え、25、9 時間攪拌した後、蒸留水 1300 g で 2 回洗浄を行なった。有機層を取り出して、濃縮し、メタノール 700 g に溶解させ、8 L の蒸留水 / メタノール = 7 / 3 中に滴下しポリマーを沈殿させ、濾過した。2 L の蒸留水 / メタノール = 7 / 3 で濾過した固体のかけ洗いを行ない、濾過した固体を減圧乾燥して、p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルメタクリレート / (p - フェニル)フェニルメタクリレート共重合体を 112.87 g 得た。GPC による重量平均分子量は 21000、分子量分散度 (Mw / Mn) は 1.72 であった。

50

## 【0315】

## 合成例 3 (ポリマー (A - 90) の合成)

p - t - ブトキシスチレン 114.56 g (0.65 mol)、t - ブチルメタクリレート 49.77 g (0.35 mol)、重合開始剤 V - 601 (和光純薬工業 (株) 製) 6.91 g (0.03 mol) をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 306.75 g に溶解した。反応容器中にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 76.69 g を入れ、窒素ガス雰囲気下、80 の系中に 6 時間かけて滴下した。滴下後、2 時間加熱攪拌した後、反応溶液を室温まで放冷し、ヘキサン 8 L 中に滴下しポリマーを沈殿させ、濾過した。ヘキサン 2 L で濾過した固体のかけ洗いを行ない、濾過した固体を減圧乾燥して、p - t - ブトキシスチレン / t - ブチルメタクリレート共重合体を 161.04 g 得た。

反応容器中に上記で得られた重合体 161.04 g に塩化水素 1 mol / L 酢酸エチル溶液 4.9 L を加え溶解させ、25、9 時間攪拌した後、蒸留水 1300 g で 2 回洗浄を行なった。有機層を取り出して、濃縮し、メタノール 700 g に溶解させ、8 L の蒸留水 / メタノール = 7 / 3 中に滴下しポリマーを沈殿させ、濾過した。2 L の蒸留水 / メタノール = 7 / 3 で濾過した固体のかけ洗いを行ない、濾過した固体を減圧乾燥して、p - ヒドロキシスチレン / t - ブチルメタクリレート共重合体を 122.39 g 得た。GPC による重量平均分子量は 11500、分子量分散度 (Mw / Mn) は 1.70 であった。

## 【0316】

## 合成例 4 (ポリマー (A - 30) の合成)

p - t - ブトキシスチレン 176.25 g (1.00 mol)、重合開始剤 V - 601 (和光純薬工業 (株) 製) 5.76 g (0.025 mol) をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 211.50 g に溶解した。反応容器中にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 52.88 g を入れ、窒素ガス雰囲気下、80 の系中に 6 時間かけて滴下した。滴下後、2 時間加熱攪拌した後、反応溶液を室温まで放冷し、ヘキサン 8 L 中に滴下しポリマーを沈殿させ、濾過した。ヘキサン 2 L で濾過した固体のかけ洗いを行ない、濾過した固体を減圧乾燥して、p - t - ブトキシスチレン重合体を 167.44 g 得た。

反応容器中に上記で得られた重合体 167.44 g に塩化水素 1 mol / L 酢酸エチル溶液 4.8 L を加え溶解させ、25、9 時間攪拌した後、蒸留水 1300 g で 2 回洗浄を行なった。有機層を取り出して、濃縮し、メタノール 700 g に溶解させ、8 L の蒸留水 / メタノール = 7 / 3 中に滴下しポリマーを沈殿させ、濾過した。2 L の蒸留水 / メタノール = 7 / 3 で濾過した固体のかけ洗いを行ない、濾過した固体を減圧乾燥して、p - ヒドロキシスチレン重合体を 110.54 g 得た。GPC による重量平均分子量は 15800、分子量分散度 (Mw / Mn) は 1.68 であった。

## 【0317】

## 合成例 5 (ポリマー (A - 5) の合成)

合成例 4 で得られた p - ヒドロキシスチレン重合体 20.00 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 300 g に溶解し、この溶液を 60、20 mmHg まで減圧して約 150 g の溶剤を系中に残存している水と共に留去し、20 まで冷却し、シクロヘキシルビニルエーテル 5.67 g、カンファースルホン酸 0.0039 g を添加し、室温にて 2 時間攪拌した。そのあと、トリエチルアミン 0.84 g を添加して中和し、酢酸エチル 300 mL を加え、蒸留水 100 mL で 5 回洗浄を行なった。その後、有機層を取り出して、濃縮し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて濃度調整を行ない、ポリマー溶液を得た。GPC による重量平均分子量は 20000、分子量分散度 (Mw / Mn) は 1.69 であり、<sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C - NMR 解析から、フェノール性 OH のアセタール保護率が 25% であった。

## 【0318】

## 合成例 6 (ポリマー (A - 90a) の合成)

合成例 3 で得られた p - t - ブトキシスチレン / t - ブチルメタクリレート共重合体 161.04 g に塩化水素 1 mol / L ジエチルエーテル溶液 4.9 L を加え、25、9

10

20

30

40

50

時間攪拌した後、蒸留水1300gで2回洗浄を行なった。有機層を取り出して、濃縮し、メタノール700gに溶解させ、8Lの蒸留水/メタノール=7/3中に滴下しポリマーを沈殿させ、濾過した。2Lの蒸留水/メタノール=7/3で濾過した固体のかけ洗いを行ない、濾過した固体を減圧乾燥して、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体を121.28g得た。GPCによる重量平均分子量は11800、分子量分散度(Mw/Mn)は1.70であった。

【0319】

合成例7(ポリマー(A-90b)の合成)

合成例3で得られたp-t-ブトキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体161.04gに塩化水素2mol/Lメタノール溶液2.5Lを加え、25、7時間攪拌した後、蒸留水1300gで2回洗浄を行なった。有機層を取り出して、濃縮し、メタノール700gに溶解させ、8Lの蒸留水/メタノール=7/3中に滴下しポリマーを沈殿させ、濾過した。2Lの蒸留水/メタノール=7/3で濾過した固体のかけ洗いを行ない、濾過した固体を減圧乾燥して、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体を121.09g得た。GPCによる重量平均分子量は12000、分子量分散度(Mw/Mn)は1.70であった。

10

【0320】

合成例8(ポリマー(A-90c)の合成)

合成例3で得られたp-t-ブトキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体161.04gに臭化水素1mol/Lメタノール溶液4.9Lを加え、25、7時間攪拌した後、蒸留水1300gで2回洗浄を行なった。有機層を取り出して、濃縮し、メタノール700gに溶解させ、8Lの蒸留水/メタノール=7/3中に滴下しポリマーを沈殿させ、濾過した。2Lの蒸留水/メタノール=7/3で濾過した固体のかけ洗いを行ない、濾過した固体を減圧乾燥して、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体を121.23g得た。GPCによる重量平均分子量は11700、分子量分散度(Mw/Mn)は1.70であった。

20

【0321】

合成例9(ポリマー(A-120)の合成)

反応容器に合成例4で得られたp-t-ブトキシスチレン重合体167.44gを入れ、塩化水素1mol/L酢酸エチル溶液4.8Lを加え、25で攪拌した。反応経過は<sup>13</sup>C NMR(p-t-ブトキシスチレン由来122ppm)で追跡し、70%の反応進行を確認し、蒸留水1300gで3回洗浄を行なった。有機層を取り出して、濃縮し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて濃度調整を行ない、p-ヒドロキシスチレン/p-t-ブトキシスチレン共重合体の30wt%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を420.33g得た。GPCによる重量平均分子量は26000、分子量分散度(Mw/Mn)は1.54であった。

30

【0322】

合成例10(ポリマー(A-41)の合成)

p-t-ブトキシスチレン123.38g(0.70mol)、1-フェニルエチルメタクリレート57.07g(0.30mol)、重合開始剤V-601(和光純薬工業(株)製)6.91g(0.03mol)をプロピレングリコールモノメチルエーテル216.54gに溶解した。反応容器中にプロピレングリコールモノメチルエーテル54.13gを入れ、窒素ガス雰囲気下、80の系中に6時間かけて滴下した。滴下後、2時間加熱攪拌した後、反応溶液を室温まで放冷し、p-t-ブトキシスチレン/1-フェニルエチルメタクリレート共重合体の40wt%プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を412.22g得た。

40

上記反応容器中に塩化水素2mol/Lメタノール溶液4.8Lを加え、25、4時間攪拌した後、蒸留水1300gで3回洗浄を行なった。有機層を取り出して、濃縮し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて濃度調整を行ない、p-ヒドロキシスチレン/1-フェニルエチルメタクリレート共重合体の30wt%プロピレン

50

グリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を498.23 g得た。GPCによる重量平均分子量は15000、分子量分散度(Mw/Mn)は1.55であった。

【0323】

合成例11(ポリマー(A-129)の合成)

p-t-ブトキシスチレン132.19 g(0.75 mol)、1-エチルシクロペンチルメタクリレート45.57 g(0.25 mol)、重合開始剤V-601(和光純薬工業(株)製)2.30 g(0.01 mol)をシクロヘキサノン116.35 gに溶解した。反応容器中にシクロヘキサノン29.09 gを入れ、窒素ガス雰囲気下、80℃の系中に2時間かけて滴下した。滴下後、6時間加熱撹拌した後、反応溶液を室温まで放冷し、シクロヘキサノン387.83 gを加え、12 Lの蒸留水/メタノール=7/3に滴下しポリマーを沈殿させ、濾過した。3 Lの蒸留水/メタノール=7/3で濾過した固体のかけ洗いを行ない、濾過した固体を減圧乾燥して、p-t-ブトキシスチレン/1-エチルシクロペンチルメタクリレート共重合体を163.89 g得た。

反応容器中に上記で得られた重合体163.89 gを入れ、塩化水素1 mol/L酢酸エチル溶液4.8 Lを加え、40℃、3時間撹拌した後、蒸留水1300 gで3回洗浄を行なった。有機層を取り出して、濃縮し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて濃度調整を行ない、p-ヒドロキシスチレン/1-エチルシクロペンチルメタクリレート共重合体の25 wt%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を488.24 gを得た。GPCによる重量平均分子量は30000、分子量分散度(Mw/Mn)は1.55であった。

【0324】

合成例12(ポリマー(A-90e)の合成)

p-t-ペンチルオキシスチレン123.68 g(0.65 mol)、t-ブチルメタクリレート49.77 g(0.35 mol)、重合開始剤V-601(和光純薬工業(株)製)6.91 g(0.03 mol)をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート323.78 gに溶解した。反応容器中にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート80.94 gを入れ、窒素ガス雰囲気下、80℃の系中に6時間かけて滴下した。滴下後、2時間加熱撹拌した後、反応容器を室温まで放冷し、8 Lの蒸留水/メタノール=7/3(重量比)に滴下しポリマーを沈殿させ、濾過した。2 Lの蒸留水/メタノール=7/3(重量比)で濾過した固体のかけ洗いを行ない、濾過した固体を減圧乾燥して、p-t-ペンチルオキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体を156.11 g得た。

反応容器中に上記で得られた重合体156.11 gを入れ、塩化水素1 mol/L酢酸エチル溶液4.8 Lを加え、25℃、9時間撹拌した後、蒸留水1300 gで3回洗浄を行なった。有機層を取り出して、濃縮し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて濃度調整を行ない、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体の30 wt%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を325.54 g得た。GPCによる重量平均分子量は12000、分子量分散度(Mw/Mn)は1.68であった。

【0325】

比較合成例1

合成例3で得られたp-t-ブトキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体161.04 gを、エタノール322.08 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート161.04 gに溶解させた後、濃塩酸40 gを加えて、70℃、5時間撹拌した後、反応溶液を室温まで放冷した。酢酸エチル1300 gを加え、蒸留水1300 gで2回洗浄を行なった。有機層を取り出して、濃縮し、メタノール700 gに溶解させ、8 Lの蒸留水/メタノール=7/3中に滴下しポリマーを沈殿させ、濾過した。2 Lの蒸留水/メタノール=7/3で濾過した固体のかけ洗いを行ない、濾過した固体を減圧乾燥した。得られたポリマーをNMRで分析したところ、t-ブチルメタクリレートの一部が加水分解したメタクリル酸が生成した、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレ

ート/メタクリル酸共重合体であることを確認した。

【0326】

比較合成例2(ポリマー(A-90d)の合成)

合成例3で得られたp-t-ブトキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体161.04gを、エタノール322.08g、トルエン161.04gに溶解させた後、硫酸水素カリウム32.2gを加え、75、3.5時間攪拌した後、反応溶液を室温まで放冷した。反応溶液を濾過して硫酸水素カリウムを除去した後、濾液から溶媒分を減圧留去して、減圧乾燥して、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体を92.1g得た。GPCによる重量平均分子量は11500、分子量分散度(Mw/Mn)は1.70であった。

10

【0327】

用いるモノマーおよびビニルエーテルを変更して上記合成例と同様の方法で表1~2に示す、先に構造を例示したポリマーを合成した。組成比(モル比)は、表1~2に示す記号で先に例示したポリマーの構造における左からの繰り返し単位の順である。

【0328】

【表1】

ポリマー	重量平均分子量	組成比			分散度		
A-1	10000	75	/	25	1.65		
A-5	20000	75	/	25	1.69		
A-17	12000	10	/	65	/	25	1.67
A-41	15000	70	/	30		1.55	
A-80	18000	70	/	20	/	10	1.60
A-90	11500	65	/	35		1.70	
A-90a	11800	65	/	35		1.70	
A-90b	12000	65	/	35		1.70	
A-90c	11700	65	/	35		1.70	
A-91	25000	65	/	25	/	10	1.63
A-93	28000	65	/	25	/	10	1.58
A-96	21000	67	/	23	/	10	1.75
A-97	21000	70	/	28	/	2	1.72
A-98	25000	65	/	31	/	4	1.59
A-120	26000	70	/	30		1.54	
A-129	30000	75	/	25		1.55	

20

30

ポリマー	重量平均分子量	組成比			分散度
A-90d	11500	65	/	35	1.70

【0329】

40

【表2】

	重量平均分子量	組成比			分散度
A-90e	12000	65	/	35	1.68

【0330】

実施例1~17及び比較例1~3

〔レジスト組成物の調製〕

下記表3に示す、

50

樹脂：	0.966 g
酸発生剤：	0.03 g
塩基性化合物、または、プロトンアクセプター基含有化合物：	0.003 g
界面活性剤：	0.001 g

をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル(質量比8/2)14 gに溶解させ、得られた溶液を0.1 μm口径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、レジスト溶液を得た。但し、プロトンアクセプター基含有化合物と塩基性化合物の併用時には、プロトンアクセプター基含有化合物：0.0015 g、塩基性化合物：0.0015 gとした。なお、合成例においてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液として得た樹脂を用いたレジストについては、樹脂の固形分換算で0.966 g分の樹脂溶液を用い、最終的なレジスト液中の溶媒の組成比が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノメチルエーテル=8/2(質量比)となるように、加える溶媒量を調節した。

〔パーティクル〕

調製したレジスト溶液を4 で1週間放置した後、リオン社製パーティクルカウンターにてその溶液中に存在する粒径0.2 μm以上のパーティクル数をカウントした。結果を表3に示す。

【0331】

【表 3】

	組成						評価
	樹脂	酸発生剤	プロトンアクセプター基含有化合物	塩基性化合物	界面活性剤	パーティクル	
実施例	1	A- 1	B- 83	PA- 74	D- 1	W- 1	<5
	2	A- 5	B- 58	なし	D- 1	W- 1	6
	3	A- 17	B- 91	なし	D- 1	W- 2	<5
	4	A- 41	B- 1	PA- 66	D- 1	W- 1	<5
	5	A- 80	B- 78	なし	D- 2	W- 1	7
	6	A- 90	B- 83	なし	D- 1	W- 1	<5
	7	A- 90a	B- 83	なし	D- 1	W- 1	8
	8	A- 90b	B- 83	なし	D- 1	W- 1	9
	9	A- 90c	B- 83	なし	D- 1	W- 1	8
	10	A- 90e	B- 83	なし	D- 1	W- 1	<5
	11	A- 91	B- 30	なし	D- 1	W- 3	7
	12	A- 93	B- 2	PA- 68	D- 1	W- 1	<5
	13	A- 96	B- 57	なし	D- 1	W- 1	10
	14	A- 97	B- 92	なし	D- 3	W- 1	6
	15	A- 98	B- 41	PA- 74	D- 1	W- 1	6
	16	A- 120	B- 96	なし	D- 1	W- 1	<5
	17	A- 129	B- 72	なし	D- 1	W- 1	<5
比較例	1	A- 90d	B- 41	PA- 74	D- 1	W- 1	330
	2	A- 90d	B- 83	なし	D- 2	W- 3	350
	3	A- 90d	B- 83	なし	D- 1	W- 1	300

10

20

30

## 【 0 3 3 2 】

以下、表中の略号を示す。

塩基性化合物

40

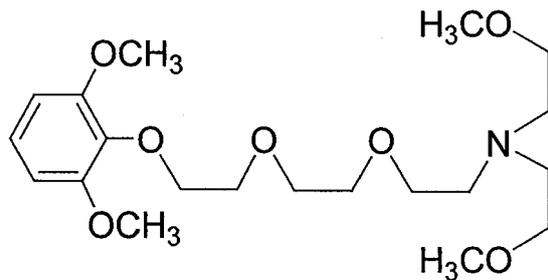
D - 1 : ジシクロヘキシルメチルアミン

D - 2 : 2、4、6 - トリフェニルイミダゾール

D - 3 :

## 【 0 3 3 3 】

## 【化 8 3】



10

## 【 0 3 3 4】

界面活性剤

W - 1 : フッ素系界面活性剤、PF6320 (OMNOVA社製)

W - 2 : フッ素/シリコン系界面活性剤、メガファックR08 (大日本インキ化学工業(株)製)

W - 3 : シリコン系界面活性剤、シロキサンポリマーKP341 (信越化学工業(株)製)

## 【 0 3 3 5】

表3の結果から、本発明の製造方法によって製造されたアルケニルフェノール系重合体を用いたポジ型レジスト組成物は、パーティクルが改良されていることがわかる。

20

## 【 0 3 3 6】

(KrF露光)

8インチシリコンウェハ上に、東京エレクトロン製スピンコーターACT8を用いて、日産化学社製反射防止膜DUV-44を塗布し、200、60秒ベークし、平均膜厚60nmの膜を得た。その後、この膜上に、調製したレジスト溶液を塗布し、120、60秒ベークして平均膜厚280nmの膜を得た。

得られたレジスト膜に、KrFエキシマレーザースキャナー(ASML製PAS5500/850C、波長248nm、NA=0.75、Sigma=0.80)を用いて、パターン露光した。照射後に130、60秒ベークし、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)水溶液を用いて60秒間現像した後、30秒間、水でリンスして乾燥した。得られたパターンを下記の方法で評価した。

30

〔感度〕

得られたパターンを走査型電子顕微鏡(日立社製S-9260)により線幅を観察し、0.15μmライン(ライン:スペース=1:1)を解像する時の照射エネルギーを感度とした。

〔現像欠陥〕

上記で得られた感度にて、KrFエキシマレーザーを用いてパターン露光し、上記と同様にベーク、現像を行なうことで、0.15μmのパターン(ライン:スペース=1:1)をウエハ面内78箇所露光した。この得られたパターン付きウエハをケーエルエー・テック(株)製KLA-2360により現像欠陥数を測定した。この際の検査面積は計205cm<sup>2</sup>、ピクセルサイズ0.25μm、スレッショールド=30、検査光は可視光を用いた。得られた数値を検査面積で割った値を現像欠陥数(個数/cm<sup>2</sup>)とし、その値が0.5未満なものを、0.5以上1未満なものを、1.0以上をxとして評価した。結果を表4に示す。

40

## 【 0 3 3 7】

【表 4】

	組成					評価		
	樹脂	酸発生剤	プロトン アクセプ ター基含 有化合物	塩基 性化 合物	界面 活性 剤	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	現像欠 陥	
実 施 例	1	A- 1	B- 83	PA- 74	D- 1	W- 1	16.0	◎
	2	A- 5	B- 58	なし	D- 1	W- 1	15.5	◎
	3	A- 17	B- 91	なし	D- 1	W- 2	17.0	◎
	4	A- 41	B- 1	PA- 66	D- 1	W- 1	16.0	◎
	5	A- 80	B- 78	なし	D- 2	W- 1	16.5	◎
	6	A- 90	B- 83	なし	D- 1	W- 1	15.5	○
	7	A- 90a	B- 83	なし	D- 1	W- 1	15.0	◎
	8	A- 90b	B- 83	なし	D- 1	W- 1	16.0	◎
	9	A- 90c	B- 83	なし	D- 1	W- 1	17.0	◎
	10	A- 90e	B- 83	なし	D- 1	W- 1	16.5	◎
	11	A- 91	B- 30	なし	D- 1	W- 3	16.5	◎
	12	A- 93	B- 2	PA- 68	D- 1	W- 1	16.0	○
	13	A- 96	B- 57	なし	D- 1	W- 1	15.5	◎
	14	A- 97	B- 92	なし	D- 3	W- 1	15.0	○
	15	A- 98	B- 41	PA- 74	D- 1	W- 1	15.5	◎
	16	A- 120	B- 96	なし	D- 1	W- 1	17.0	◎
	17	A- 129	B- 72	なし	D- 1	W- 1	16.0	◎
比 較 例	1	A- 90d	B- 41	PA- 74	D- 1	W- 1	25.0	×
	2	A- 90d	B- 83	なし	D- 2	W- 3	26.0	×
	3	A- 90d	B- 83	なし	D- 1	W- 1	28.0	×

10

20

30

## 【0338】

表4の結果から、本発明の製造方法を用いることによって、エステル部分の加水分解を併発せずに、所定の保護基のみを選択的に脱離させたアルケニルフェノール系重合体を用いたポジ型レジスト組成物は、KrF露光に於いて、感度、現像欠陥において優れていることがわかる。

40

## 【0339】

(EB露光)

調製したレジスト溶液をヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハー上に東京エレクトロン製スピコートマーMark 8を用いて塗布し、120℃、60秒バークして平均膜厚300nmの膜を得た。

このレジスト膜に対し、電子線描画装置((株)日立製作所製HL750、加速電圧50KeV)を用いて電子線照射を行った。照射後に130℃、60秒バークし、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)水溶液を用いて60秒間現像した後、30秒間、水でリンスして乾燥した。得られたパターンを下記の方法で評

50

価した。

〔感度〕

得られたパターンを走査型電子顕微鏡（日立社製 S - 9 2 6 0 ）により線幅を観察し、 $0.15 \mu\text{m}$ ライン（ライン：スペース = 1：1）を解像する時の照射エネルギーを感度とした。

〔現像欠陥〕

上記で得られた感度を示す照射エネルギーにより、電子線照射、上記と同様にベーク、現像を行うことで、ライン：スペース = 1：1、 $0.15 \mu\text{m}$ ラインをパターンニングし、横  $3 \mu\text{m}$ 、縦  $3 \mu\text{m}$ の面積で 100 箇所、上記走査型電子顕微鏡により現像欠陥数を観測した。その値が 3 未満なものを、3 以上 10 未満なものを、10 以上を x として評価した。結果を表 5 に示す。

【0340】

【表5】

	組成						評価	
	樹脂	酸発生剤	プロトン アクセプ ター基含 有化合物	塩基 性化 合物	界面 活性 剤	感度 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	現像欠 陥	
実施例	1	A- 1	B- 83	PA- 74	D- 1	W- 1	7.0	◎
	2	A- 5	B- 58	なし	D- 1	W- 1	7.0	◎
	3	A- 17	B- 91	なし	D- 1	W- 2	7.5	◎
	4	A- 41	B- 1	PA- 66	D- 1	W- 1	8.0	○
	5	A- 80	B- 78	なし	D- 2	W- 1	6.5	◎
	6	A- 90	B- 83	なし	D- 1	W- 1	6.0	◎
	7	A- 90a	B- 83	なし	D- 1	W- 1	6.0	◎
	8	A- 90b	B- 83	なし	D- 1	W- 1	7.5	◎
	9	A- 90c	B- 83	なし	D- 1	W- 1	8.0	◎
	10	A- 90e	B- 83	なし	D- 1	W- 1	8.5	◎
	11	A- 91	B- 30	なし	D- 1	W- 3	9.0	◎
	12	A- 93	B- 2	PA- 68	D- 1	W- 1	8.5	◎
	13	A- 96	B- 57	なし	D- 1	W- 1	8.5	○
	14	A- 97	B- 92	なし	D- 3	W- 1	7.5	○
	15	A- 98	B- 41	PA- 74	D- 1	W- 1	8.0	◎
	16	A- 120	B- 96	なし	D- 1	W- 1	6.5	◎
	17	A- 129	B- 72	なし	D- 1	W- 1	7.0	◎
比較例	1	A- 90d	B- 41	PA- 74	D- 1	W- 1	14.0	x
	2	A- 90d	B- 83	なし	D- 2	W- 3	15.0	x
	3	A- 90d	B- 83	なし	D- 1	W- 1	15.0	x

【0341】

表 5 の結果から、本発明の製造方法を用いることによって、エステル部分の加水分解を

10

20

30

40

50

併発せずに、所定の保護基のみを選択的に脱離させたアルケニルフェノール系重合体を用いたポジ型レジスト組成物は、E B 露光に於いて、感度、現像欠陥において優れていることがわかる。

**【0342】**

(EUV 露光)

調製したレジスト溶液をヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハー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、120、60 秒ベークして平均膜厚 150 nm の膜を得た。

得られたレジスト膜に EUV 光 (波長 13 nm : リソテックジャパン社製、EUVES) を用いて、露光量を 0 ~ 20.0 mJ の範囲で 0.5 mJ づつ変えながら露光を行い、さらに 130、90 秒ベークした。その後 2.38 質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド (TMAH) 水溶液を用いて現像し、各露光量での溶解速度を測定し、感度曲線を得た。

10

〔感度〕

この感度曲線において、レジストの溶解速度が飽和するときの露光量を感度とした。

〔現像欠陥〕

上記感度を示す露光量による EUV 露光、上記と同様のベーク、現像を行い、露光部と未露光部の境界部を横 3  $\mu$ m、縦 3  $\mu$ m の面積で 100 箇所、上記走査型電子顕微鏡により現像欠陥数を観測した。その値が 3 未満なものを、3 以上 10 未満なものを、10 以上を  $\times$  として評価した。結果を表 6 に示す。

20

**【0343】**

【表 6】

	組成						評価	
	樹脂	酸発生剤	プロトン アクセプ ター基含 有化合物	塩基 性化 合物	界面 活性 剤	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	現像 欠陥	
実 施 例	1	A- 1	B- 83	PA- 74	D- 1	W- 1	7.0	◎
	2	A- 5	B- 58	なし	D- 1	W- 1	7.0	○
	3	A- 17	B- 91	なし	D- 1	W- 2	8.0	◎
	4	A- 41	B- 1	PA- 66	D- 1	W- 1	6.0	◎
	5	A- 80	B- 78	なし	D- 2	W- 1	6.0	○
	6	A- 90	B- 83	なし	D- 1	W- 1	8.0	◎
	7	A- 90a	B- 83	なし	D- 1	W- 1	8.0	◎
	8	A- 90b	B- 83	なし	D- 1	W- 1	7.0	◎
	9	A- 90c	B- 83	なし	D- 1	W- 1	7.0	◎
	10	A- 90e	B- 83	なし	D- 1	W- 1	7.0	◎
	11	A- 91	B- 30	なし	D- 1	W- 3	6.0	◎
	12	A- 93	B- 2	PA- 68	D- 1	W- 1	6.0	◎
	13	A- 96	B- 57	なし	D- 1	W- 1	8.0	◎
	14	A- 97	B- 92	なし	D- 3	W- 1	7.0	◎
	15	A- 98	B- 41	PA- 74	D- 1	W- 1	7.0	◎
	16	A- 120	B- 96	なし	D- 1	W- 1	8.0	○
	17	A- 129	B- 72	なし	D- 1	W- 1	6.0	○
比 較 例	1	A- 90d	B- 41	PA- 74	D- 1	W- 1	14.0	×
	2	A- 90d	B- 83	なし	D- 2	W- 3	15.0	×
	3	A- 90d	B- 83	なし	D- 1	W- 1	14.0	×

10

20

30

## 【 0 3 4 4 】

表 6 の結果から、本発明の製造方法を用いることによって、エステル部分の加水分解を併発せずに、所定の保護基のみを選択的に脱離させたアルケニルフェノール系重合体を用いたポジ型レジスト組成物は、EUV 露光に於いて、感度、現像欠陥において優れていることがわかる。

40

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J100 AB02Q AB03Q AB04Q AB07P AL03Q AL08Q BA03H BA04P BC04Q BC07Q  
BC08Q CA01 CA04 CA31 DA01 HA61 HB25 JA38

(54)【発明の名称】アルケニルフェノール系重合体の製造方法、この製造方法によって製造されたアルケニルフェノール系重合体、このアルケニルフェノール系重合体を含有するポジ型レジスト組成物及びこのポジ型レジスト組成物を用いたパターン形成方法