

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5470189号
(P5470189)

(45) 発行日 平成26年4月16日(2014.4.16)

(24) 登録日 平成26年2月7日(2014.2.7)

(51) Int. Cl.	F I
GO3F 7/039 (2006.01)	GO3F 7/039 601
GO3F 7/004 (2006.01)	GO3F 7/004 503A
HO1L 21/027 (2006.01)	HO1L 21/30 502R
CO8L 25/18 (2006.01)	CO8L 25/18
CO8L 33/14 (2006.01)	CO8L 33/14

請求項の数 10 (全 80 頁)

(21) 出願番号	特願2010-173187 (P2010-173187)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成22年7月30日(2010.7.30)	(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
(65) 公開番号	特開2012-32671 (P2012-32671A)	(74) 代理人	100151194 弁理士 尾澤 俊之
(43) 公開日	平成24年2月16日(2012.2.16)	(74) 代理人	100164758 弁理士 長谷川 博道
審査請求日	平成25年1月18日(2013.1.18)	(72) 発明者	高橋 秀知 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びにそれを用いたレジスト膜及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

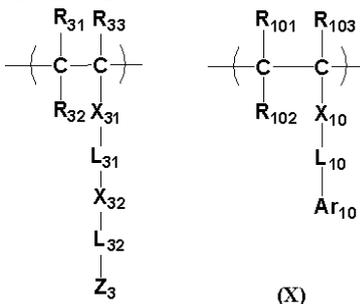
【請求項1】

活性光線又は放射線の照射により分解して樹脂の側鎖に酸アニオンを発生する下記一般式(III)で表される繰り返し単位(A)、

酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を発生する繰り返し単位(B)、及び

下記一般式(X)で表される繰り返し単位(F)を有する樹脂(P)を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化1】



(III)

式(III)中、

R₃₁、R₃₂及びR₃₃は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基

、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

X_{31} 及び X_{32} は、それぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ 、2 価の窒素含有非芳香族複素環基、又はこれらを組み合わせた基を表し、 R は水素原子又はアルキル基を表す。

L_{31} は、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、2 価の芳香環基、又はこれらの 2 以上を組み合わせた基を表す。組み合わせた基において、組み合わされる 2 以上の基は同じであっても異なってもよく、また、連結基として $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ 、2 価の窒素含有非芳香族複素環基、又は、これらを組み合わせた基を介して連結されていてもよい。 R は水素原子又はアルキル基を表す。

10

L_{32} は、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、2 価の芳香環基又は、これらの 2 以上を組み合わせた基を表す。組み合わせた基において、組み合わされる 2 以上の基は同じであっても異なってもよく、また、連結基として $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ 、2 価の窒素含有非芳香族複素環基、又は、これらを組み合わせた基を介して連結されていてもよい。 R は水素原子又はアルキル基を表す。

X_{31} が単結合であり、 L_{31} が 2 価の芳香環基である場合、 R_{32} は L_{31} の芳香環基と環を形成していてもよく、その場合の R_{32} はアルキレン基を表わす。

Z_3 は、活性光線又は放射線の照射により、イミド酸基又はメチド酸基となる部位を表す。

式 (X) 中、

20

R_{101} 、 R_{102} 及び R_{103} は各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

X_{10} は、 $-COO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ 、2 価の窒素含有非芳香族複素環基又はこれらを組み合わせた基を表す。 R は水素原子又はアルキル基を表す。

L_{10} は、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、2 価の芳香環基、又はこれらの 2 以上を組み合わせた基を表す。組み合わせた基において、組み合わされる 2 以上の基は同じであっても異なってもよく、また、連結基として $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ 、2 価の窒素含有非芳香族複素環基又はこれらを組み合わせた基を介して連結されていてもよい。 R は水素原子又はアルキル基を表す。

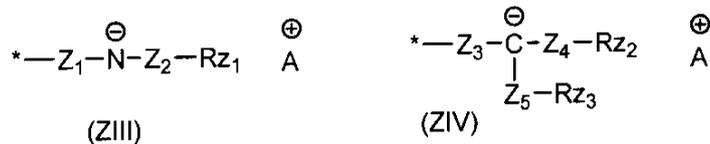
30

Ar_{10} は、水酸基を 1 つ以上有する 1 価の芳香環基を表す。

【請求項 2】

前記一般式 (I I I) において、 Z_3 が下記一般式 (Z I I I) 又は (Z I V) で表される基である、請求項 1 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 2】



40

一般式 (Z I I I) 及び (Z I V) 中、

Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 及び Z_5 は、各々独立に、 $-CO-$ 又は $-SO_2-$ を表す。

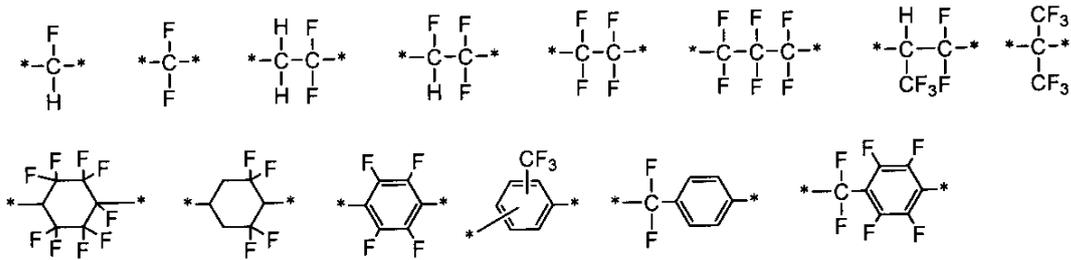
Rz_1 、 Rz_2 及び Rz_3 は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

A^+ は、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンを表す。

【請求項 3】

前記一般式 (I I I) において、 L_{32} が下記構造あるいは下記構造を組み合わせた構造のいずれかで表される、請求項 1 又は 2 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化3】



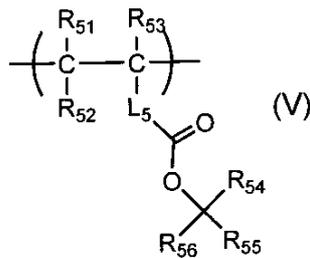
上記構造中、*はX₃ またはZ₃との結合手を表す。

10

【請求項4】

前記繰り返し単位(B)が、下記一般式(V)で表される繰り返し単位である、請求項1~3のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化4】



20

一般式(V)において、

R₅₁、R₅₂及びR₅₃は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

R₅₂はL₅と結合して環を形成していてもよく、その場合のR₅₂はアルキレン基を表す。

L₅は、単結合又は2価の連結基を表し、R₅₂と環を形成する場合には3価の連結基を表す。

R₅₄はアルキル基を表し、R₅₅及びR₅₆は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又は1価の芳香環基を表す。R₅₅及びR₅₆は互いに結合して環を形成してもよい。但し、R₅₅とR₅₆とが同時に水素原子であることはない。

30

【請求項5】

前記樹脂(P)が、更にアルカリ現像液の作用で分解しアルカリ現像液中への溶解速度が増大する基を有する繰り返し単位(C)を有する請求項1~4のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項6】

前記繰り返し単位(C)がラクトン構造を有する繰り返し単位である請求項5に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項7】

40

前記一般式(X)において、X₁₀が-COO-であり、かつAr₁₀が水酸基を1つ有する1価の芳香環基である、請求項1~6のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項8】

電子線、X線又はEUV光により露光される請求項1~7のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項9】

請求項1~8のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト膜。

【請求項10】

50

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、膜を形成し、露光、現像する工程を有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、超 L S I、大容量マイクロチップ、インプリント用モールド構造体などの製造プロセスで行われるリソグラフィプロセスや、その他のフォトファブ리케이션プロセスに好適に用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物並びにそれを用いたレジスト膜及びパターン形成方法に関する。更に詳しくは、本発明は、上記プロセスに好ましく適用される電子線、X線又はEUV光用ポジ型レジスト組成物、並びにそれを用いたレジスト膜及びパターン形成方法に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

リソグラフィーによる微細加工は、近年、集積回路の高集積化に伴い、数十ナノメートルオーダーの超微細パターン形成が要求されるようになってきている。この要求に伴い、露光波長もg線からi線に、更にKrFエキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。さらには、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線、X線、又はEUV光を用いたリソグラフィーも開発が進んでいる。

【0003】

また、レジスト組成物による微細加工は、直接に集積回路の製造に用いられるだけでなく、近年ではいわゆるインプリント用モールド構造体の作製等にも適用されている（例えば、特許文献1、2、及び非特許文献1を参照）。

20

【0004】

特に電子線リソグラフィーは、次世代若しくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像性のポジ型レジスト組成物が望まれている。特にウェハー処理時間の短縮化のために高感度化は非常に重要な課題であるが、電子線用ポジ型レジスト組成物においては、高感度化を追求しようとする、解像力の低下のみならず、ラインエッジラフネスの悪化が起こり、これらの特性を同時に満足するレジストの開発が強く望まれている。ここで、ラインエッジラフネスとは、レジストのパターンと基板界面のエッジがレジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上から見たときにエッジが凹凸に見えることを言う。この凹凸がレジストをマスクとするエッチング工程により転写され、電気特性を劣化させるため、歩留りを低下させる。特に0.25µm以下の超微細領域ではラインエッジラフネスは極めて重要な改良課題となっている。高感度と、高解像力、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスはトレードオフの関係にあり、これを如何にして同時に満足させるかが非常に重要である。

30

【0005】

また、X線やEUV光を用いるリソグラフィーにおいても同様に高感度と、高解像力、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスを同時に満足させることが重要な課題となっており、これらの解決が必要である。

40

【0006】

これらの問題を解決する一つの方法として、ポリマー主鎖、又は側鎖に光酸発生剤を有する樹脂の使用が検討されている（例えば、特許文献3~8及び非特許文献2を参照）。しかし、特許文献3に開示の技術は、光酸発生剤を有する樹脂と酸分解によりアルカリ現像液への溶解性が増大する溶解阻止化合物との混合系であるため、これらの素材の不均一混合性に起因して良好なパターン形状やラインエッジラフネスを得るのが困難であった。

【0007】

一方、特許文献4~7では、光酸発生基及び酸分解によりアルカリ現像液への溶解性が増大する基を同一分子内に有する樹脂が開示されているが、ArF及びArF液浸露光を想定して193nm光に対する透明性を維持するため、光酸発生基のカチオン部位以外に

50

樹脂中へ芳香環基を導入していなかった。電子線やEUV光を用いるリソグラフィーにおいては、電子線やEUV光の露光により、例えば、ポリヒドロキシスチレン等の芳香環部位が2次電子を発生し、この2次電子により光酸発生剤が分解して、酸を発生すると一般的に考えられている。そのため、電子線、X線又はEUV光に対する感度について十分とはいえない難かった。

【0008】

また、特許文献8や非特許文献2にはヒドロキシスチレン、アダマンチル基含有アクリレート及び光酸発生剤含有アクリレートの3元共重合体が記載されている。特許文献9は、高解像性、疎密依存性、露光マージンを向上させるべく、高エネルギー線又は熱に感応し、側鎖のフッ素含有末端にスルホン酸を生じる繰り返し単位を含有する樹脂を含有するレジストを開示している。特許文献10は、側鎖のフッ素含有末端にスルホン酸を生じる繰り返し単位に加え、ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート等から成る繰り返し単位を含有した樹脂を含有するレジスト組成物を開示している。

10

しかし、側鎖に光酸発生基及び酸分解性基を有する樹脂においては、光酸発生基の構造が重要であり、上記の公知技術では、X線やEUV光を用いるリソグラフィーにおいて、高感度と、高解像力、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスを同時に満足させることは困難であった。

また光酸発生基の構造によっては、現像欠陥性能が悪化する場合もあり、上記の課題に加えて、現像欠陥性能の向上も求められていた。

【0009】

20

このように、現在知られている公知技術の組み合わせでは、電子線、X線又はEUV光リソグラフィーにおいて、高感度、高解像力、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネス、現像欠陥性能等を同時に十分に満足できないのが現状である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2004-158287号公報

【特許文献2】特開2008-162101号公報

【特許文献3】特開平9-325497号公報

【特許文献4】特開平10-221852号公報

30

【特許文献5】特開2007-197718号公報

【特許文献6】国際公開第06/121096号

【特許文献7】特開2009-93137号公報

【特許文献8】米国特許出願公開第2007/117043号明細書

【特許文献9】特開2008-133448号公報

【特許文献10】特開2009-263487号公報

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】ナノインプリントの基礎と技術開発・応用展開 ナノインプリントの基板技術と最新の技術展開 編集：平井義彦 フロンティア出版(2006年6月発行)

40

【非特許文献2】Proc. of SPIE Vol. 6923, 692312, 2008

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、上記背景技術に鑑み、特に露光光源として電子線、X線又はEUV光を用いるリソグラフィーにおいて、感度、解像力、パターン形状、ラインエッジラフネス、及び現像欠陥性能を同時に満足する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物並びにそれを用いたレジスト膜及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 1 3 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、下記に示す本発明を完成するに至った。

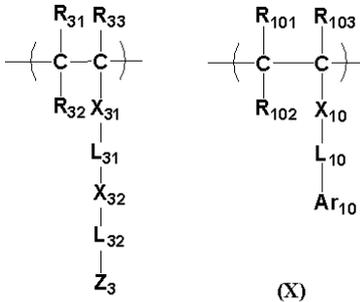
(1) 活性光線又は放射線の照射により分解して樹脂の側鎖に酸アニオンを発生する下記一般式(III)で表される繰り返し単位(A)、

酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を発生する繰り返し単位(B)、及び

下記一般式(X)で表される繰り返し単位(F)を有する樹脂(P)を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【 0 0 1 4 】

【化1】



(III)

【 0 0 1 5 】

式(III)中、

R_{31} 、 R_{32} 及び R_{33} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

X_{31} 及び X_{32} は、それぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}-$ 、2価の窒素含有非芳香族複素環基、又はこれらを組み合わせた基を表し、 R は水素原子又はアルキル基を表す。

L_{31} は、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、2価の芳香環基、又はこれらの2以上を組み合わせた基を表す。組み合わせた基において、組み合わされる2以上の基は同じであっても異なってもよく、また、連結基として $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}-$ 、2価の窒素含有非芳香族複素環基、又は、これらを組み合わせた基を介して連結されていてもよい。 R は水素原子又はアルキル基を表す。

L_{32} は、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、2価の芳香環基又は、これらの2以上を組み合わせた基を表す。組み合わせた基において、組み合わされる2以上の基は同じであっても異なってもよく、また、連結基として $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}-$ 、2価の窒素含有非芳香族複素環基、又は、これらを組み合わせた基を介して連結されていてもよい。 R は水素原子又はアルキル基を表す。

X_{31} が単結合であり、 L_{31} が2価の芳香環基である場合、 R_{32} は L_{31} の芳香環基と環を形成していてもよく、その場合の R_{32} はアルキレン基を表す。

Z_3 は、活性光線又は放射線の照射により、イミド酸基又はメチド酸基となる部位を表す。

【 0 0 1 6 】

式(X)中、

R_{101} 、 R_{102} 及び R_{103} は各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

X_{10} は、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}-$ 、2価の窒素含有非芳香族複素環基又はこれらを組み合わせた基を表す。 R は水素原子又はアルキル基を表す。

L_{10} は、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、2価の芳香

10

20

30

40

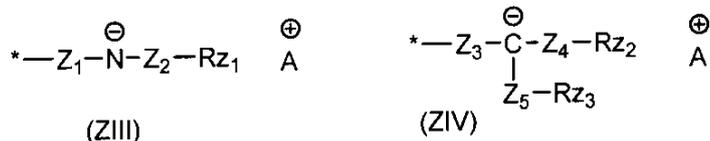
50

環基、又はこれらの2以上を組み合わせた基を表す。組み合わせた基において、組み合わせられる2以上の基は同じであっても異なってもよく、また、連結基として - O -、 - S -、 - C O -、 - S O₂ -、 - N R -、2価の窒素含有非芳香族複素環基又はこれらを組み合わせた基を介して連結されていてもよい。Rは水素原子又はアルキル基を表す。

Ar₁₀は、水酸基を1つ以上有する1価の芳香環基を表す。

【0017】

(2) 前記一般式(III)において、Z₃が下記一般式(ZIV)又は(ZIV')で表される基である、(1)に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【0018】**【化2】**

10

【0019】

一般式(ZII)及び(ZIV)中、

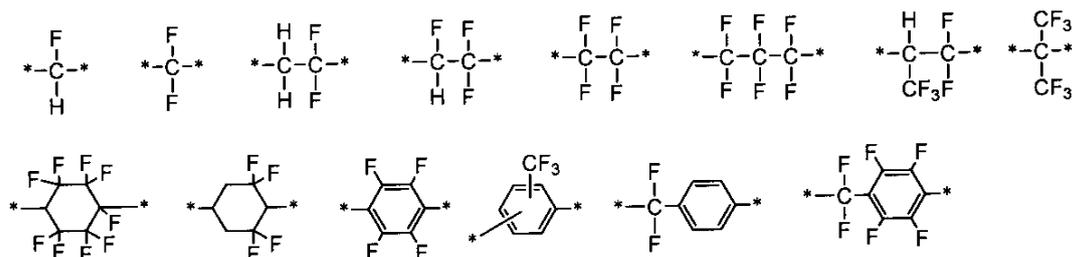
Z₁、Z₂、Z₃、Z₄及びZ₅は、各々独立に、- C O - 又は - S O₂ - を表す。

R_{z1}、R_{z2}及びR_{z3}は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基又はアラルキル基を表す。

20

A⁺は、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンを表す。

(3) 前記一般式(III)において、L₃₂が下記構造あるいは下記構造を組み合わせた構造のいずれかで表される、(1)又は(2)に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

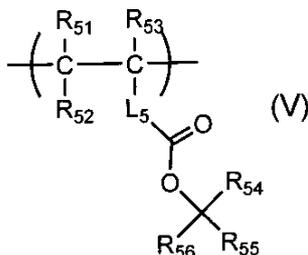
【0020】**【化3】**

30

【0021】

上記構造中、*はX₃₂又はZ₃との結合手を表す。

(4) 前記繰り返し単位(B)が、下記一般式(V)で表される繰り返し単位である、(1)～(3)のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【0022】**【化4】**

40

【0023】

一般式(V)において、

50

R_{51} 、 R_{52} 及び R_{53} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

R_{52} は L_5 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{52} はアルキレン基を表わす。

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

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

(5) 前記樹脂 (P) が、更にアルカリ現像液の作用で分解しアルカリ現像液中への溶解速度が増大する基を有する繰り返し単位 (C) を有する (1) ~ (4) のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(6) 前記繰り返し単位 (C) がラクトン構造を有する繰り返し単位である (5) に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(7) 前記一般式 (X) において、 X_{10} が $-COO-$ であり、かつ Ar_{10} が水酸基を 1 つ有する 1 価の芳香環基である、(1) ~ (6) のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(8) 電子線、X 線又は EUV 光により露光される (1) ~ (7) のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(9) (1) ~ (8) のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト膜。

(10) (1) ~ (8) のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、膜を形成し、露光、現像する工程を有するパターン形成方法。

【0024】

本発明は、更に、下記の構成であることが好ましい。

(11) 前記一般式 (ZII) 又は (ZIV) において、 A^+ が下記一般式 (ZI) 又は (ZII) で表されるカチオンである、(2) ~ (8) のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【0025】

【化5】



【0026】

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。

上記一般式 (ZII) において、 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。

(12) 前記一般式 (ZI) で表されるカチオンが下記一般式 (ZI-1A) 又は (ZI-3) で表されるカチオンである、(11) に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【0027】

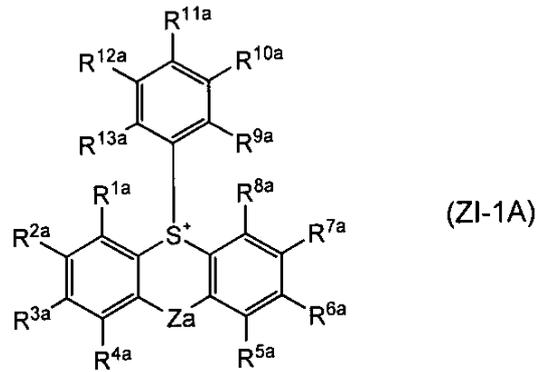
10

20

30

40

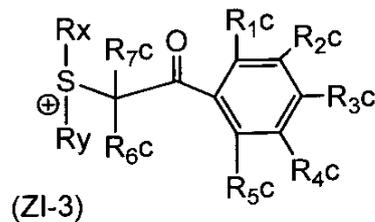
【化6】



10

【0028】

【化7】



20

【0029】

一般式 (Z I - 1 A) 中、

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

$Z a$ は、単結合又は2価の連結基である。

一般式 (Z I - 3) に於いて、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基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。

30

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{6c} と R_{7c} 、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

(13) 前記一般式 (Z I - 1 A) において、 $R^{1a} \sim R^{13a}$ のうち少なくとも1つがアルコール性水酸基を含む置換基である、(12) に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(14) 露光光源として、電子線、X線又はEUV光が用いられる、(10) に記載のパターン形成方法。

【発明の効果】

40

【0030】

本発明によれば、露光光源として電子線、X線又はEUV光を用いるリソグラフィーにおいて、感度、解像力、パターン形状、ラインエッジラフネス、及び現像欠陥性能に優れた感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びにそれを用いたレジスト膜及びパターン形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0031】

以下、本発明について詳細に説明する。

なお、本明細書に於ける基(原子団)の表記に於いて、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含有するものである。例え

50

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）をも含有するものである。

本明細書中における「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、電子線（EB）等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線又は放射線を意味する。

また、本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線、X線、EUV光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

【0032】

<樹脂（P）>

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が含有する樹脂（P）は、活性光線又は放射線の照射により分解して樹脂の側鎖に酸アニオンを発生する下記一般式（III）で表される繰り返し単位（A）と、酸の作用により分解してアルカリ可溶性基を発生する繰り返し単位（B）と、下記一般式（X）で表される繰り返し単位（F）とを含有する。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物はポジ型レジスト組成物であることが好ましい。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が感度、解像力、パターン形状、ラインエッジラフネス、及び現像欠陥性能に優れる理由については定かではないが以下のように推定される。

繰り返し単位（A）の一般式（III）における活性光線又は放射線の照射により、イミド酸基又はメチド酸基となる部位Z₃は、発生するイミド酸又はメチド酸が低pKaの強酸であるから、樹脂（P）のアルカリ可溶性に寄与する酸分解性能を向上させるため、レジスト組成物の感度向上に大きく寄与する基であるものと考えられる。活性光線又は放射線の照射により分解して樹脂の側鎖に酸アニオンを発生する繰り返し単位（A）が、上述のような感度向上に寄与する基を更に有することで、具体的な作用は定かではないが、解像力、パターン形状、ラインエッジラフネスの向上がもたらされるものと推定される。また、活性光線又は放射線の照射により、イミド酸基又はメチド酸基となる部位Z₃は具体的な作用は定かではないが、現像欠陥低減性能をも付与するものと推定される。

さらに、繰り返し単位（F）の一般式（X）で表される構造は、前記一般式（III）で表される繰り返し単位（A）と組み合わせて樹脂（P）に含有させることで、特定の基X₁₀を有することにより、X₁₀を有さない場合に比べて樹脂（P）のアルカリ現像液への溶解特性を良化し、解像力、パターン形状、ラインエッジラフネスの向上をもたらすものと推定される。

以上のように、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、感度、解像力、パターン形状、ラインエッジラフネス、及び現像欠陥性能いずれにも優れる特性を付与するものと推定される。

〔繰り返し単位（A）〕

樹脂（P）は、繰り返し単位（A）として、活性光線又は放射線の照射により分解して樹脂の側鎖に酸アニオンを発生する下記一般式（III）で表される繰り返し単位を含む。

【0033】

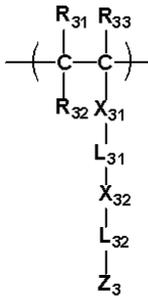
10

20

30

40

【化 8】



(III)

10

【0034】

まず、一般式 (III) について説明する。

一般式 (III) において、 R_{31} 、 R_{32} 及び R_{33} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基を表す。更に、後述する X_{31} が単結合であり、 L_{31} が芳香環基である場合、 R_{32} は L_{31} の芳香環基と環を形成していてもよく、その場合の R_{32} はアルキレン基を表わす。

【0035】

アルキル基は、置換基を有していてもよい直鎖状又は分岐状アルキル基であり、好ましくは置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数20以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数8以下のアルキル基、特に好ましくは炭素数3以下のアルキル基が挙げられる。

20

【0036】

アルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 R_{31} 、 R_{32} 及び R_{33} におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

【0037】

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

30

【0038】

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

【0039】

上記各基における好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、 R_{11} ~ R_{13} で挙げたアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシルオキシ基、カルボキシ基が挙げられる。特に、水酸基、ハロゲン原子が好ましい。

40

【0040】

式 (III) における R_{31} 、 R_{32} 及び R_{33} としては、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子がより好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基 ($-\text{CF}_3$)、ヒドロキシメチル基 ($-\text{CH}_2-\text{OH}$)、クロロメチル基 ($-\text{CH}_2-\text{Cl}$)、フッ素原子 ($-\text{F}$) が特に好ましい。

【0041】

X_{31} 及び X_{32} は、各々独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}-$ (R は水素原子又はアルキル基)、2価の窒素含有非芳香族複素環基、又は、こ

50

れらを組み合わせさせた基を表す。

【0042】

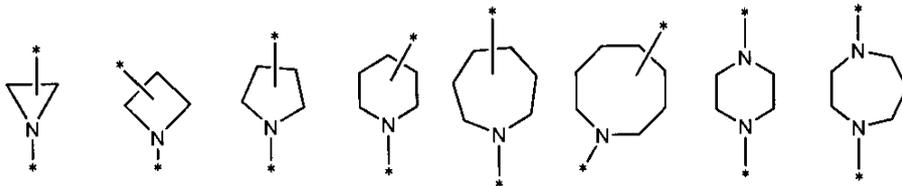
-NR-において、Rにより表わされるアルキル基としては、置換基を有していてもよい直鎖状又は分岐状アルキル基であり、上記R₃₁、R₃₂、R₃₃におけるアルキル基と同様の具体例が挙げられる。Rとして、水素原子、メチル基、エチル基が特に好ましい。

【0043】

また、2価の窒素含有非芳香族複素環基とは、少なくとも1個の窒素原子を有する、好ましくは3～8員の非芳香族複素環基を意味し、具体的には、例えば、下記構造の2価の連結基が挙げられる。

【0044】

【化9】



【0045】

X₃₁としては、単結合、-O-、-CO-、-NR-（Rは水素原子又はアルキル基）、及びこれらを組み合わせさせた基がより好ましく、単結合、-COO-、-CONR-（Rは水素原子又はアルキル基）が特に好ましい。

【0046】

X₃₂としては、-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、2価の窒素含有非芳香族複素環基、及びこれらを組み合わせさせた基がより好ましく、-O-、-OCO-、-OSO₂-が特に好ましい。

【0047】

L₃₁は、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、2価の芳香環基、又はこれらの2以上を組み合わせさせた基を表す。組み合わせさせた基において、組み合わせられる2以上の基は同じであっても異なってもよく、また、連結基として-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-NR-（Rは水素原子又はアルキル基）、2価の窒素含有非芳香族複素環基、又は、これらを組み合わせさせた基を介して連結されていてもよい。

【0048】

L₃₁におけるアルキレン基としては、直鎖状であっても分岐状であっても良く、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～12個を好ましい例として挙げられる。炭素数1～6個のアルキレン基がより好ましく、炭素数1～4個のアルキレン基が特に好ましい。

【0049】

アルケニレン基としては上記L₃₁で説明したアルキレン基の任意の位置に、二重結合を有する基が挙げられる。

【0050】

シクロアルキレン基としては、単環型又は多環型のいずれであってもよく、例えば、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、ノルボルナニレン基、アダマンチレン基、ジアマントニレン基等の炭素数3～17のシクロアルキレン基が好ましい例として挙げられる。炭素数5～12のシクロアルキレン基がより好ましく、炭素数6～10のシクロアルキレン基が特に好ましい。

【0051】

2価の芳香環基としては、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基などの炭素数6～14の置換基を有していても良いアリーレン基、あるいは、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、

10

20

30

40

50

イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む2価の芳香環基を挙げることができる。

【0052】

L_{31} としては、2価の芳香環基、アルキレン基、シクロアルキレン基、又は-O-C-O-、-O-、-CONH-を介して2価の芳香環基、アルキレン基、シクロアルキレン基を組み合わせた基（例えば、2価の芳香環基-O-アルキレン基-、-アルキレン基-O-アルキレン基-、-アルキレン基-O-C-O-アルキレン基-、-シクロアルキレン基-O-アルキレン基-、-アルキレン基-CONH-アルキレン基-等）が特に好ましい。

【0053】

また、 L_{31} における連結基の-NR-及び2価の窒素含有非芳香族複素環基としては、上述した X_{31} における各々と同様の具体例が挙げられ、好ましい例も同様である。

10

【0054】

L_{32} は、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、2価の芳香環基又は、これらの2以上を組み合わせた基を表す。組み合わせた基において、組み合わされる2以上の基は同じであっても異なってもよく、また、連結基として-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-NR-（Rは水素原子又はアルキル基）、2価の窒素含有非芳香族複素環基、又は、これらを組み合わせた基を介して連結されていてもよい。

【0055】

アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、2価の芳香環基又は、これらの2以上を組み合わせた基は、水素原子の一部又は全部が、フッ素原子、フッ化アルキル基、ニトロ基、又はシアノ基から選択される置換基で置換されていることが好ましい。

20

【0056】

L_{32} としては、発生する酸のpKaを低下させてより強い酸とし、後述する繰り返し単位（B）との反応性を向上させる観点から、水素原子の一部又は全部が、フッ素原子又はフッ化アルキル基（より好ましくはペルフルオロアルキル基）で置換された、アルキレン基、2価の芳香環基、及びこれらを組み合わせた基がより好ましく、少なくとも一部又は全部がフッ素原子で置換された、アルキレン基、2価の芳香環基が特に好ましい。 L_{32} として、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、2価の芳香環基が最も好ましい。

【0057】

30

L_{32} におけるアルキレン基としては、直鎖状であっても分岐状であっても良く、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のアルキレン基が好ましい例として挙げられる。炭素数1～6個のアルキレン基がより好ましく、炭素数1～4個のアルキレン基が特に好ましい。

【0058】

アルケニレン基としては、上記アルキレン基の任意の位置に、二重結合を有する基が挙げられる。

【0059】

シクロアルキレン基としては、単環型又は多環型のいずれであっても良く、例えば、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、ノルボルナニレン基、アダマンチレン基、ジアマントニレン基等の炭素数3～17のシクロアルキレン基が好ましい例として挙げられる。

40

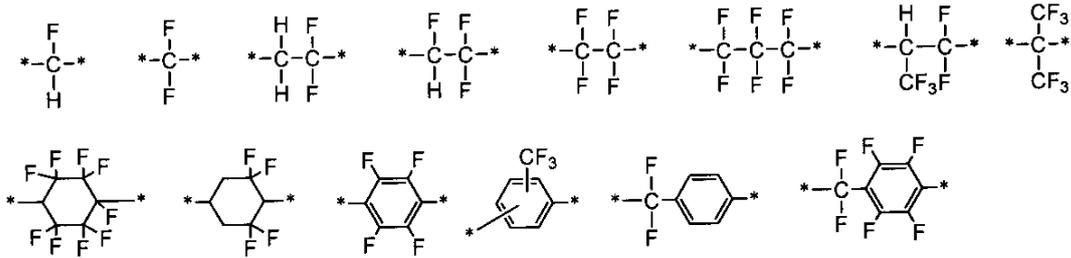
【0060】

2価の芳香環基としては、先に記載した L_{31} における2価の芳香環基において挙げた具体例と同様の基が挙げられる。

以下に、 L_{32} の好ましい具体例を示すが、特にこれらに限定されない。具体例中、*は X_{32} 又は Z_3 との結合手を表す。

【0061】

【化10】



【0062】

また、 L_{32} における連結基の -NR- 及び2価の窒素含有非芳香族複素環基としては、上述した X_{31} における各々と同様の具体例が挙げられ、好ましい例も同様である。

【0063】

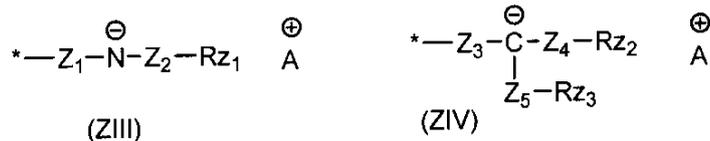
また、 X_{31} が単結合であり、 L_{31} が芳香環基である場合において、 R_{32} が L_{31} の芳香環基と環を形成する場合、 R_{32} により表わされるアルキレン基としては、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1~8のアルキレン基が挙げられる。炭素数1~4のアルキレン基がより好ましく、炭素数1~2のアルキレン基が特に好ましい。

Z_3 は、活性光線又は放射線の照射により、イミド酸基又はメチド酸基となる部位(オニウム塩からなる基)を表す。

Z_3 により表わされるオニウム塩からなる基としては、スルホニウム塩からなる基又はヨードニウム塩からなる基が好ましく、下記一般式(ZIII)又は(ZIV)で表される構造が好ましい。

【0064】

【化11】



【0065】

一般式(ZIII)及び(ZIV)中、 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 、 Z_5 は、各々独立に、-CO-又は-SO₂-を表し、発生する酸のpKaをより低下させる観点から、より好ましくは、-SO₂-である。

【0066】

R_{z1} 、 R_{z2} 、 R_{z3} は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。水素原子の一部又は全部がフッ素原子又はフルオロアルキル基(より好ましくはペルフルオロアルキル基)で置換された態様がより好ましく、水素原子数の30~100%がフッ素原子で置換された態様が特に好ましく、水素原子数の30~100%がフッ素原子で置換されたアルキル基が最も好ましい。

【0067】

上記アルキル基としては、直鎖状であっても分岐状であっても良く、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等の炭素数1~8個を好ましい例として挙げられる。炭素数1~6個のアルキル基がより好ましく、炭素数1~4個のアルキル基が特に好ましい。

【0068】

シクロアルキル基としては、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基など炭素数3~10のシクロアルキル基が好ましく、炭素数3~6のシクロアルキル基がより好ましい。

【0069】

10

20

30

40

50

アリール基としては、炭素数 6 ~ 18 のアリール基が好ましく、炭素数 6 ~ 10 のアリール基がより好ましく、フェニル基が特に好ましい。

【0070】

アラルキル基としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基と上記アリール基が結合したアラルキル基が好ましい例として挙げられる。炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基と上記アリール基が結合したアラルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基と上記アリール基が結合したアラルキル基が特に好ましい。

一般式 (ZIII) 又は (ZIV) における R_{z1} 、 R_{z2} 、 R_{z3} としては、各々独立に、アルキル基であることがより好ましく、水素原子の一部又は全部がフッ素原子又はフルオロアルキル基 (より好ましくはペルフルオロアルキル基) で置換されたアルキル基が特に好ましい。

10

【0071】

A^+ は、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンを表わし、好ましくは下記一般式 (ZI) で表されるスルホニウムカチオン及び下記一般式 (ZII) で表されるヨードニウムカチオンが挙げられる。

【0072】

【化12】



20

【0073】

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。

【0074】

また、 $R_{201} \sim R_{203}$ のうち 2 つが結合して環構造 (縮合環を含む) を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでもよい。 $R_{201} \sim R_{203}$ 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) 等を挙げることができる。

30

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基としては、例えば、一般式 (ZI) で表わされる基の好ましい基として以下に説明する (ZI-1)、(ZI-2)、(ZI-3) で表される基における対応する基を挙げることができる。

【0075】

(ZI-1) 基は、上記一般式 (ZI) における $R_{201} \sim R_{203}$ 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をカチオンとする基である。

【0076】

$R_{201} \sim R_{203}$ の全てがアリール基でもよいし、 $R_{201} \sim R_{203}$ の一部がアリール基で、残りがアルキル基又はシクロアルキル基でもよい。

40

【0077】

例えば、トリアリールスルホニウム、ジアリールアルキルスルホニウム、アリールジアリールアルキルスルホニウム、ジアリールシクロアルキルスルホニウム、アリールジシクロアルキルスルホニウムに相当する基を挙げることができる。

【0078】

アリールスルホニウムにおけるアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造としては、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン等の構造が挙げられる。

50

【0079】

アリールスルホニウムが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。

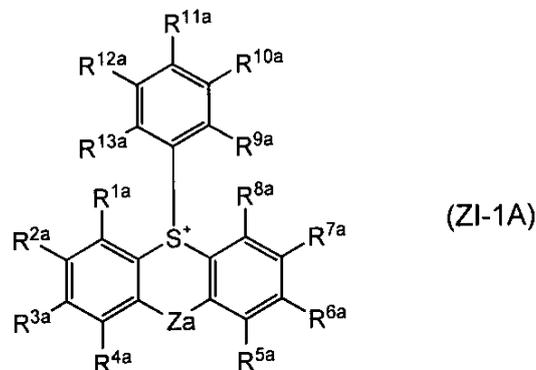
【0080】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

(ZI-1)で表わされる基の一態様として、下記一般式(ZI-1A)で表される構造が挙げられる。

【0081】

【化13】



【0082】

一般式(ZI-1A)中、

$R^{1a} \sim R^{13a}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表し、 $R^{1a} \sim R^{13a}$ のうち少なくとも1つはアルコール性水酸基を含む置換基であることが好ましい。

【0083】

$Z a$ は、単結合又は2価の連結基である。

本発明におけるアルコール性水酸基とは、鎖状又は環状アルキル基の炭素原子に結合した水酸基を表す。

【0084】

$R^{1a} \sim R^{13a}$ がアルコール性水酸基を含む置換基である場合、 $R^{1a} \sim R^{13a}$ は、 $-W-Y$ で表される。ただし、 Y は、水酸基で置換された鎖状又は環状アルキル基であり、 W は、単結合又は2価の連結基である。

【0085】

Y の鎖状又は環状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、*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、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

10

20

30

40

50

とができ、好ましくはエチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基であり、更に好ましくはエチル基、プロピル基、イソプロピル基である。Yは、特に好ましくは -CH₂CH₂OH 構造を含有する。

【0086】

Wとして好ましくは単結合、アルコキシ基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基における任意の水素原子を単結合で置き換えた二価の基であり、更に好ましくは単結合、アシルオキシ基、アルキルスルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基における任意の水素原子を単結合で置き換えた二価の基である。

10

【0087】

R^{1a} ~ R^{13a} がアルコール性水酸基を含む置換基である場合、含まれる炭素数は好ましくは2 ~ 10個であり、更に好ましくは2 ~ 6個であり、特に好ましくは2 ~ 4個である。

【0088】

R^{1a} ~ R^{13a} としてのアルコール性水酸基を含む置換基は、アルコール性水酸基を2つ以上有しても良い。R^{1a} ~ R^{13a} としてのアルコール性水酸基を含む置換基の有するアルコール性水酸基の数としては1個から6個であり、好ましくは1個から3個であり、更に好ましくは1個である。

20

【0089】

一般式(ZI-1A)で表される化合物に含まれるアルコール性水酸基の数は、R^{1a} ~ R^{13a} すべてあわせて1個から10個であり、好ましくは1個から6個であり、更に好ましくは1個から3個である。

【0090】

R^{1a} ~ R^{13a} がアルコール性水酸基を含有しない場合、R^{1a} ~ R^{13a} は、好ましくは水素原子又はハロゲン原子、アルキル基(シクロアルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、シアノ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、シリル基、ウレイド基である。

30

【0091】

R^{1a} ~ R^{13a} がアルコール性水酸基を含有しない場合、R^{1a} ~ R^{13a} は、更に好ましくは水素原子又はハロゲン原子、アルキル基(シクロアルキル基を含む)、シアノ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基である。

40

【0092】

更に、R^{1a} ~ R^{13a} がアルコール性水酸基を含有しない場合、R^{1a} ~ R^{13a} は、特に好ましくは水素原子又はアルキル基(シクロアルキル基を含む)、ハロゲン原子、アルコキシ基である。

【0093】

また、R^{1a} ~ R^{13a} のうちの隣接する2つが、共同して環(芳香族、非芳香族の炭化水素環又は複素環が挙げられ、これらは、更に組み合わせられて多環縮合環を形成することができる。例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環、トリフェニレン環、ナフタセン環、ピフェニル環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン

50

環、ピリミジン環、ピリダジン環、インドリジン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、イソベンゾフラン環、キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キノキサゾリン環、イソキノリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チアントレン環、クロメン環、キサンテン環、フェノキサチイン環、フェノチアジン環、フェナジン環等が挙げられる。)を形成することもできる。

【0094】

一般式(ZI-1A)中、 $R^{1a} \sim R^{13a}$ のうち少なくとも1つはアルコール性水酸基を含み、好ましくは、 $R^{9a} \sim R^{13a}$ のうち少なくとも1つがアルコール性水酸基を含む。

10

【0095】

Zaは、単結合又は2価の連結基を表し、2価の連結基としては例えば、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基、スルホニルアミド基、エーテル基、チオエーテル基、アミノ基、ジスルフィド基、アシル基、アルキルスルホニル基、 $-CH=CH-$ 、 $-C-C-$ 、アミノカルボニルアミノ基、アミノスルホニルアミノ基等であり、置換基を有しても良い。これらの置換基としては上の $R^{1a} \sim R^{13a}$ に示した置換基と同様である。Zaとして好ましくは単結合、アルキレン基、アリーレン基、エーテル基、チオエーテル基、アミノ基、 $-CH=CH-$ 、 $-C-C-$ 、アミノカルボニルアミノ基、アミノスルホニルアミノ基など電子求引性を持たない置換基であり、更に好ましくは単結合、エーテル基、チオエーテル基であり、特に好ましくは単結合である。

20

【0096】

次に、(ZI-2)基について説明する。

【0097】

(ZI-2)基は、一般式(ZI)における $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を有さない有機基を表す基である。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。

【0098】

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

30

【0099】

$R_{201} \sim R_{203}$ 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-オキソシクロアルキル基である。

【0100】

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

40

【0101】

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。

【0102】

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。

【0103】

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

50

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

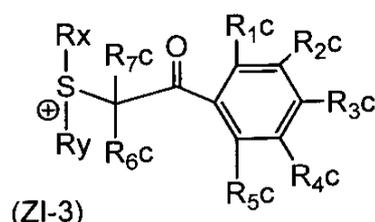
$R_{201} \sim R_{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば炭素数1~5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

次に、(ZI-3)基について説明する。

(ZI-3)基とは、以下の一般式(ZI-3)で表されるカチオンであり、フェナシルスルフォニウムカチオンである。

【0104】

【化14】



10

【0105】

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。

【0106】

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。

20

【0107】

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。

【0108】

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

30

【0109】

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 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る。

【0110】

また、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのシクロアルキル基としては、単環型又は多環型のいずれであってもよく、例えば炭素数3~8個のシクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基)を挙げることができる。

40

【0111】

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

【0112】

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、分岐若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

50

イクルの発生が抑制される。

【0113】

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、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ における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。

【0114】

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。

【0115】

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、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ における同様のアルコキシ基を挙げることができる。

10

【0116】

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。

【0117】

次に、一般式 (ZII) について説明する。

前記一般式 (ZII) 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。

【0118】

R_{204} 及び R_{205} のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基の具体例としては、前述の (ZII - 1) 基で挙げたアリール基、アルキル基、シクロアルキル基と同様のものを挙げることができる。

20

【0119】

R_{204} 及び R_{205} 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} 及び R_{205} 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。

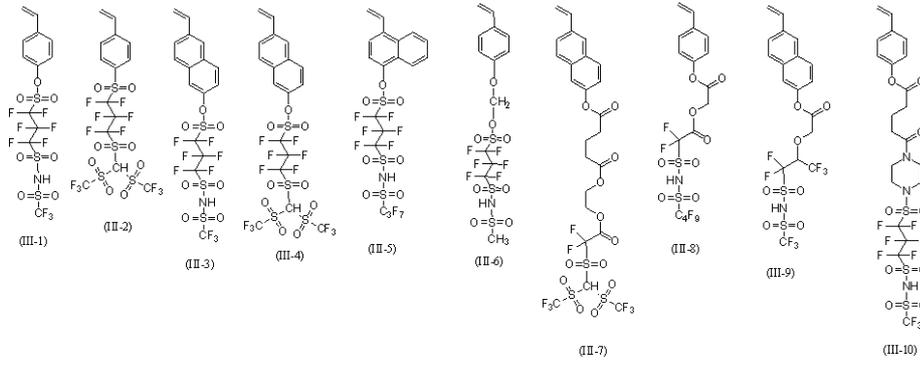
30

【0120】

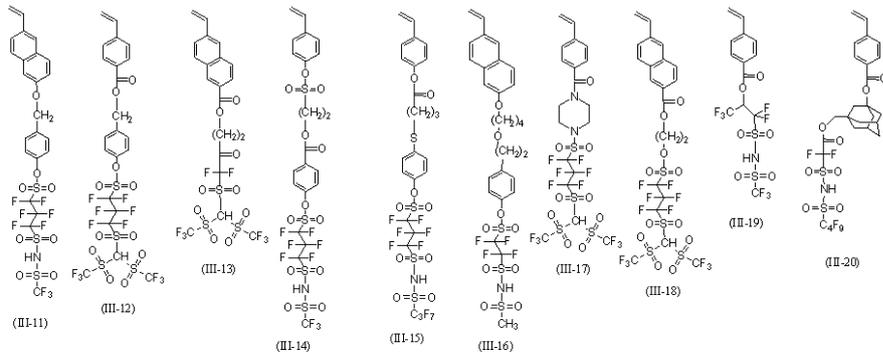
一般式 (III) の繰り返し単位に対応する重合性モノマー単位について、活性光線又は放射線の照射によりカチオンが離脱して生成するイミド酸、メチド酸単位として、以下に例示する。

【0121】

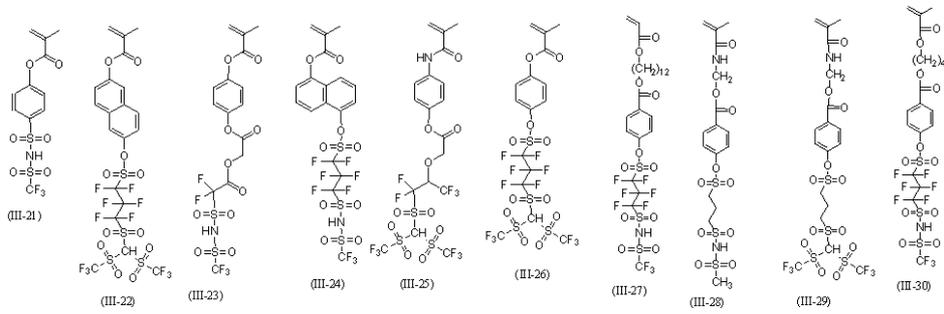
【化 1 5】



10



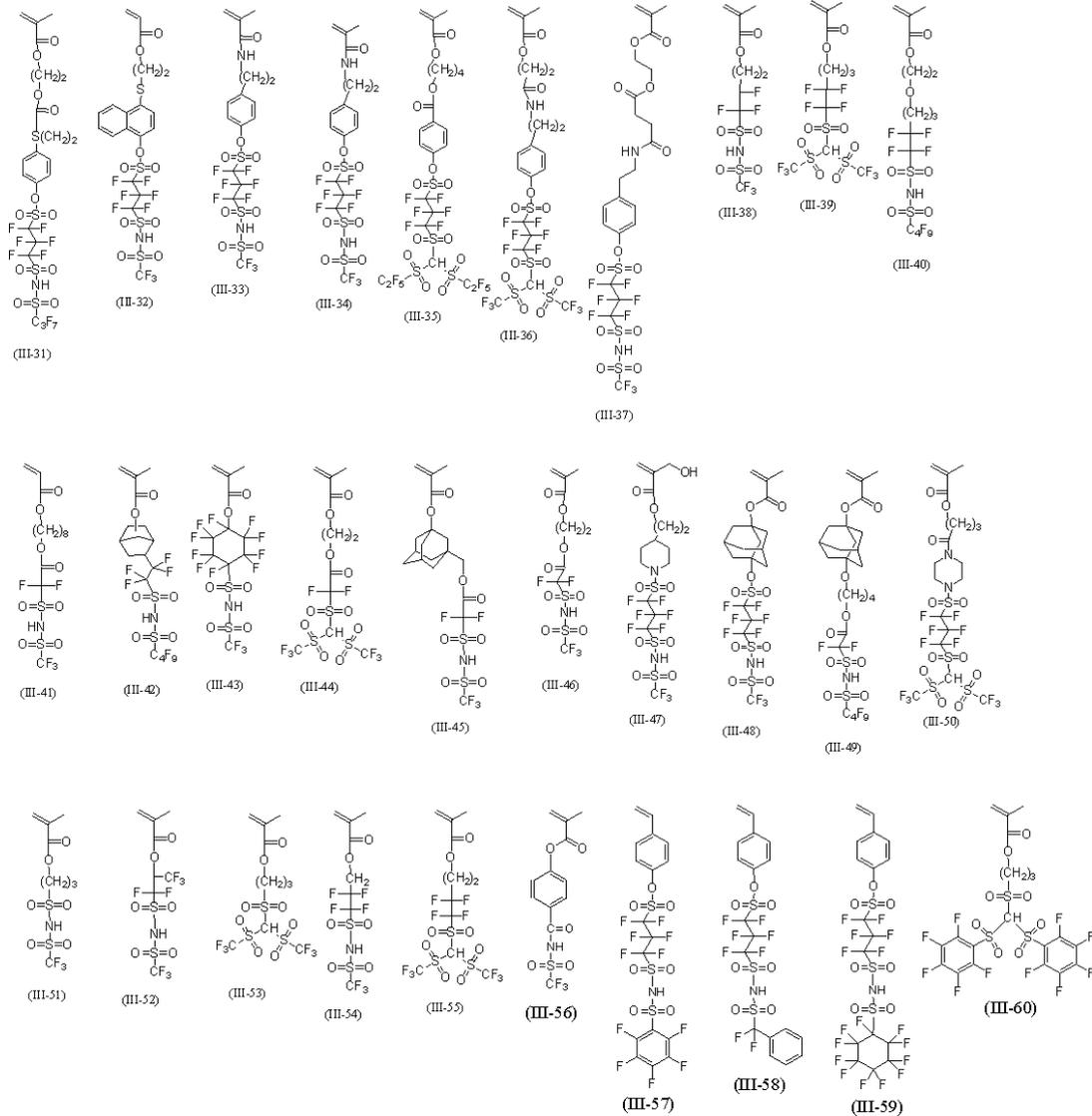
20



30

【 0 1 2 2 】

【化 16】



10

20

30

【 0 1 2 3 】

一般式 (I I I) で表される繰り返し単位 (A) に対応する重合性化合物 (M) は、例えば、以下のようにして合成することができる。

まず、酸基を備えた重合性化合物のリチウム、ナトリウム又はカリウム塩と、単環式又は多環式の含窒素複素環を含んだカチオンの水酸化物、臭化物又は塩化物とを準備する。次に、これらを、塩交換法又はイオン交換樹脂を用いた方法により反応させる。このようにして、繰り返し単位 (A) に対応する重合性化合物を得ることができる。

なお、酸基を備えた重合性化合物は、例えば、一般的なスルホン酸エステル化反応又はスルホンアミド化反応により合成することができる。より具体的には、例えば、ビスルホンニルハライド化合物の一方のスルホンニルハライド部を、選択的にアミン及びアルコールなどと反応させて、スルホンアミド結合又はスルホン酸エステル結合を形成した後、もう一方のスルホンニルハライド部分を、スルホンアミド化合物と反応させる方法等が挙げられる。或いは、環状スルホン酸無水物を、アミン又はアルコールにより開環させる方法により得ることもできる。或いは、米国特許第 5 5 5 4 6 6 4 号明細書、J. Fluorine Chem. 105 (2000) 129 - 136、又は J. Fluorine Chem. 116 (2002) 45 - 48 に記載されている方法を用いても容易に合成することができる。

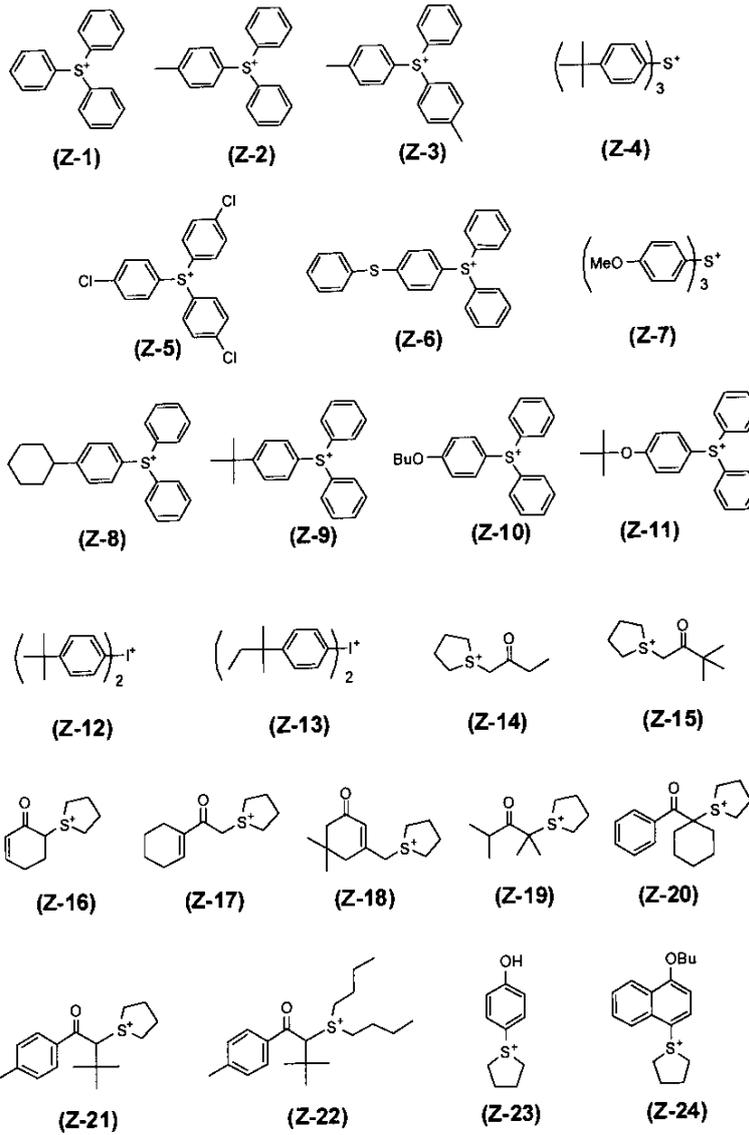
40

一般式 (I I I) における Z_3 により表わされるオニウム塩のカチオンの具体例を以下に示す。

【 0 1 2 4 】

50

【化 17】



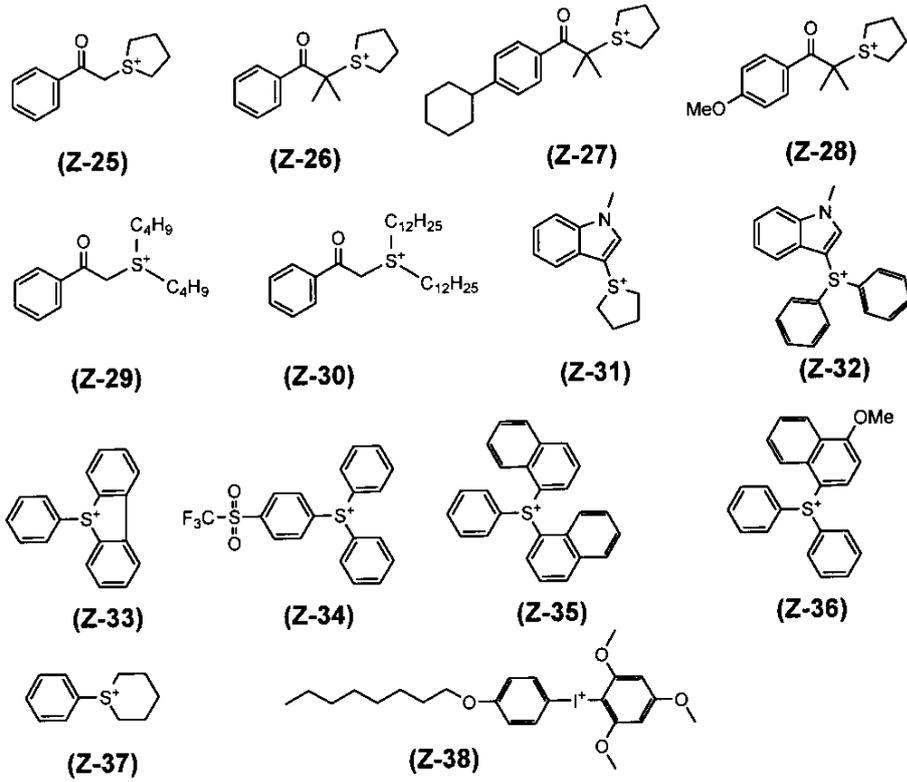
10

20

30

【 0 1 2 5 】

【化 1 8】

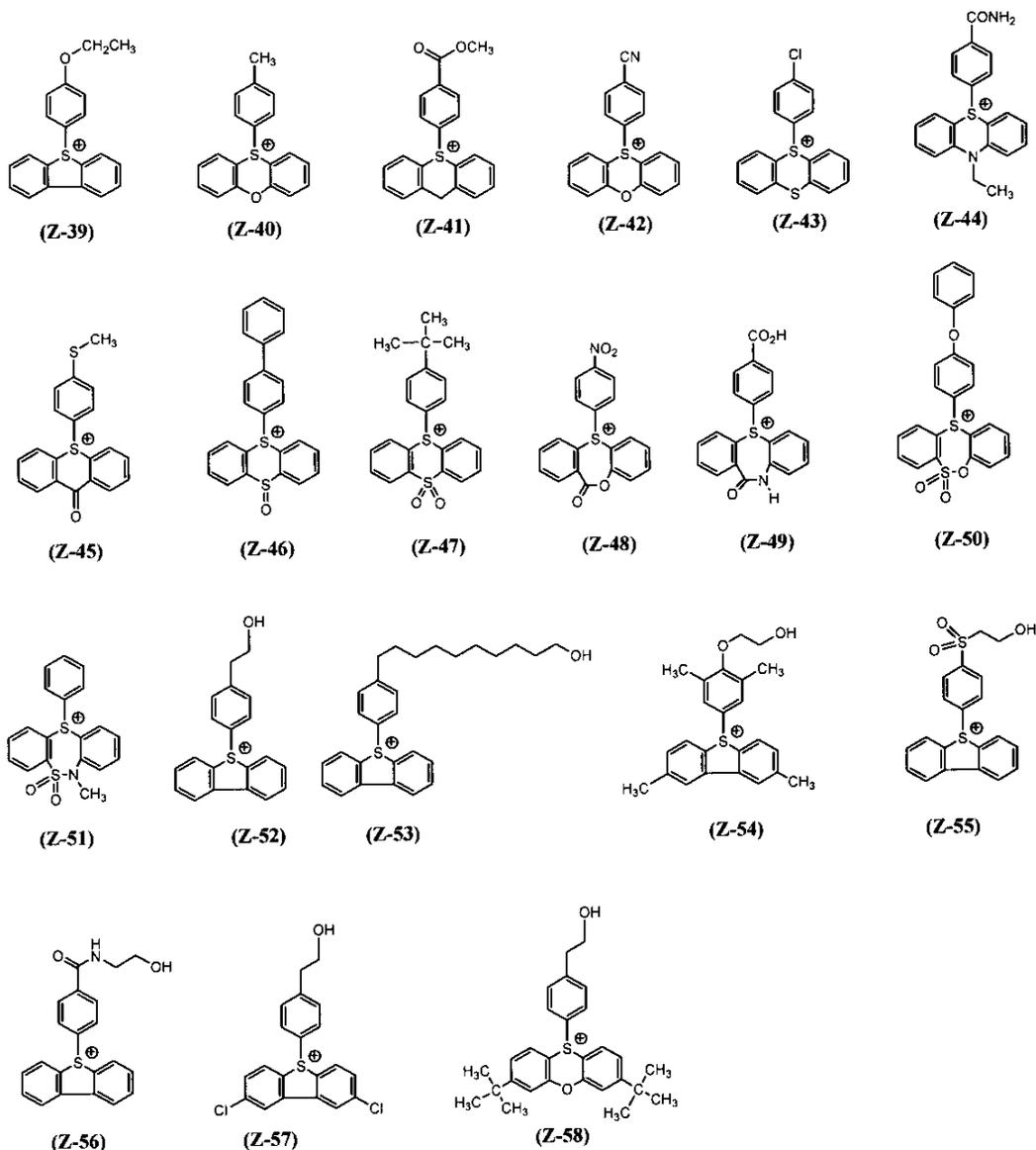


10

20

【 0 1 2 6】

【化 19】



10

20

30

【 0 1 2 7 】

また下表に一般式 (I I I) の繰り返し単位に対応する重合性化合物 (M) の具体例を、カチオン構造 (上記例示の (Z - 1) ~ (Z - 5 8)) とアニオン構造 (先に例示の (I I I - 1) ~ (I I I - 6 0)) における有機酸の水素原子を除いたアニオン) の組み合わせとして示す。

【 0 1 2 8 】

【表1】

重合性化合物 (M)	カチオン構造	アニオン構造												
M-III-1	Z-1	III-1	M-III-51	Z-1	III-51	M-III-101	Z-15	III-49	M-III-151	Z-38	III-1	M-III-201	Z-1	III-56
M-III-2	Z-1	III-2	M-III-52	Z-1	III-52	M-III-102	Z-15	III-13	M-III-152	Z-38	III-3	M-III-202	Z-1	III-57
M-III-3	Z-1	III-3	M-III-53	Z-1	III-53	M-III-103	Z-16	III-22	M-III-153	Z-38	III-4	M-III-203	Z-1	III-58
M-III-4	Z-1	III-4	M-III-54	Z-1	III-54	M-III-104	Z-16	III-50	M-III-154	Z-38	III-21	M-III-204	Z-1	III-59
M-III-5	Z-1	III-5	M-III-55	Z-1	III-55	M-III-105	Z-17	III-14	M-III-155	Z-39	III-26	M-III-205	Z-1	III-60
M-III-6	Z-1	III-6	M-III-56	Z-2	III-1	M-III-106	Z-17	III-23	M-III-156	Z-39	III-51	M-III-206	Z-38	III-56
M-III-7	Z-1	III-7	M-III-57	Z-2	III-21	M-III-107	Z-18	III-51	M-III-157	Z-39	III-44	M-III-207	Z-38	III-57
M-III-8	Z-1	III-8	M-III-58	Z-2	III-27	M-III-108	Z-18	III-15	M-III-158	Z-39	III-21	M-III-208	Z-52	III-58
M-III-9	Z-1	III-9	M-III-59	Z-2	III-38	M-III-109	Z-19	III-24	M-III-159	Z-39	III-8	M-III-209	Z-52	III-59
M-III-10	Z-1	III-10	M-III-60	Z-3	III-2	M-III-110	Z-19	III-52	M-III-160	Z-40	III-34	M-III-210	Z-58	III-60
M-III-11	Z-1	III-11	M-III-61	Z-3	III-22	M-III-111	Z-20	III-16	M-III-161	Z-40	III-45			
M-III-12	Z-1	III-12	M-III-62	Z-3	III-28	M-III-112	Z-20	III-25	M-III-162	Z-41	III-9			
M-III-13	Z-1	III-13	M-III-63	Z-3	III-39	M-III-113	Z-21	III-53	M-III-163	Z-41	III-35			
M-III-14	Z-1	III-14	M-III-64	Z-4	III-3	M-III-114	Z-21	III-17	M-III-164	Z-42	III-46			
M-III-15	Z-1	III-15	M-III-65	Z-4	III-23	M-III-115	Z-22	III-26	M-III-165	Z-42	III-10			
M-III-16	Z-1	III-16	M-III-66	Z-4	III-29	M-III-116	Z-22	III-54	M-III-166	Z-43	III-36			
M-III-17	Z-1	III-17	M-III-67	Z-5	III-40	M-III-117	Z-23	III-18	M-III-167	Z-43	III-47			
M-III-18	Z-1	III-18	M-III-68	Z-5	III-4	M-III-118	Z-23	III-55	M-III-168	Z-44	III-11			
M-III-19	Z-1	III-19	M-III-69	Z-6	III-24	M-III-119	Z-24	III-19	M-III-169	Z-44	III-37			
M-III-20	Z-1	III-20	M-III-70	Z-6	III-30	M-III-120	Z-24	III-20	M-III-170	Z-45	III-48			
M-III-21	Z-1	III-21	M-III-71	Z-6	III-41	M-III-121	Z-25	III-1	M-III-171	Z-46	III-12			
M-III-22	Z-1	III-22	M-III-72	Z-6	III-5	M-III-122	Z-25	III-21	M-III-172	Z-47	III-49			
M-III-23	Z-1	III-23	M-III-73	Z-7	III-25	M-III-123	Z-26	III-27	M-III-173	Z-47	III-13			
M-III-24	Z-1	III-24	M-III-74	Z-7	III-31	M-III-124	Z-26	III-38	M-III-174	Z-48	III-22			
M-III-25	Z-1	III-25	M-III-75	Z-7	III-42	M-III-125	Z-27	III-2	M-III-175	Z-49	III-50			
M-III-26	Z-1	III-26	M-III-76	Z-7	III-6	M-III-126	Z-27	III-22	M-III-176	Z-50	III-14			
M-III-27	Z-1	III-27	M-III-77	Z-8	III-1	M-III-127	Z-28	III-28	M-III-177	Z-51	III-23			
M-III-28	Z-1	III-28	M-III-78	Z-8	III-3	M-III-128	Z-28	III-39	M-III-178	Z-52	III-1			
M-III-29	Z-1	III-29	M-III-79	Z-8	III-26	M-III-129	Z-29	III-3	M-III-179	Z-52	III-3			
M-III-30	Z-1	III-30	M-III-80	Z-8	III-51	M-III-130	Z-29	III-23	M-III-180	Z-52	III-4			
M-III-31	Z-1	III-31	M-III-81	Z-9	III-26	M-III-131	Z-30	III-29	M-III-181	Z-52	III-21			
M-III-32	Z-1	III-32	M-III-82	Z-9	III-32	M-III-132	Z-30	III-40	M-III-182	Z-52	III-26			
M-III-33	Z-1	III-33	M-III-83	Z-9	III-43	M-III-133	Z-31	III-4	M-III-183	Z-52	III-1			
M-III-34	Z-1	III-34	M-III-84	Z-9	III-7	M-III-134	Z-31	III-24	M-III-184	Z-52	III-51			
M-III-35	Z-1	III-35	M-III-85	Z-10	III-33	M-III-135	Z-32	III-30	M-III-185	Z-52	III-24			
M-III-36	Z-1	III-36	M-III-86	Z-10	III-44	M-III-136	Z-32	III-41	M-III-186	Z-52	III-52			
M-III-37	Z-1	III-37	M-III-87	Z-10	III-21	M-III-137	Z-33	III-5	M-III-187	Z-53	III-16			
M-III-38	Z-1	III-38	M-III-88	Z-10	III-8	M-III-138	Z-33	III-25	M-III-188	Z-53	III-25			
M-III-39	Z-1	III-39	M-III-89	Z-11	III-34	M-III-139	Z-33	III-31	M-III-189	Z-54	III-53			
M-III-40	Z-1	III-40	M-III-90	Z-11	III-45	M-III-140	Z-33	III-42	M-III-190	Z-54	III-17			
M-III-41	Z-1	III-41	M-III-91	Z-11	III-9	M-III-141	Z-34	III-6	M-III-191	Z-55	III-26			
M-III-42	Z-1	III-42	M-III-92	Z-11	III-35	M-III-142	Z-34	III-1	M-III-192	Z-55	III-54			
M-III-43	Z-1	III-43	M-III-93	Z-12	III-46	M-III-143	Z-35	III-3	M-III-193	Z-56	III-18			
M-III-44	Z-1	III-44	M-III-94	Z-12	III-10	M-III-144	Z-35	III-26	M-III-194	Z-56	III-55			
M-III-45	Z-1	III-45	M-III-95	Z-13	III-36	M-III-145	Z-36	III-51	M-III-195	Z-57	III-19			
M-III-46	Z-1	III-46	M-III-96	Z-13	III-47	M-III-146	Z-36	III-26	M-III-196	Z-57	III-20			
M-III-47	Z-1	III-47	M-III-97	Z-14	III-11	M-III-147	Z-37	III-32	M-III-197	Z-58	III-1			
M-III-48	Z-1	III-48	M-III-98	Z-14	III-37	M-III-148	Z-37	III-43	M-III-198	Z-58	III-21			
M-III-49	Z-1	III-49	M-III-99	Z-14	III-48	M-III-149	Z-38	III-7	M-III-199	Z-58	III-27			
M-III-50	Z-1	III-50	M-III-100	Z-14	III-12	M-III-150	Z-38	III-24	M-III-200	Z-58	III-38			

10

20

【0129】

樹脂(P)中の繰り返し単位(A)の含有量は、全繰り返し単位に対して、0.5~60モル%の範囲が好ましく、より好ましくは1~50モル%の範囲であり、更に好ましくは3~30モル%の範囲である。

【0130】

[繰り返し単位(B)]

樹脂(P)は、繰り返し単位(A)に加えて、酸的作用により分解して、アルカリ可溶性基を発生する繰り返し単位(B)(以下、「酸分解性基を有する繰り返し単位」と称することがある)を有する。

【0131】

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

40

【0132】

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

【0133】

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

【0134】

50

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

【0135】

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

【0136】

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

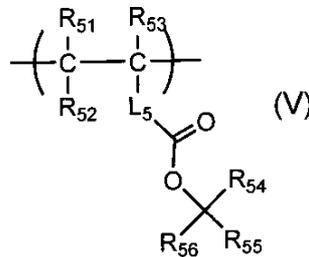
【0137】

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

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

【0138】

【化20】



20

【0139】

一般式(V)において、 R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。 R_{52} は L_5 と結合して環(好ましくは、5員若しくは6員環)を形成していてもよく、その場合の R_{52} はアルキレン基を表わす。

30

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

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

【0140】

一般式(V)について、更に詳細に説明する。

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

40

【0141】

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

【0142】

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

50

8個で単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

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

【0143】

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

【0144】

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

【0145】

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

【0146】

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

R_{52} と環を形成する場合における L_5 としての3価の連結基としては、上記の2価の連結基の上記例から任意の1個の水素原子を除してなる基が挙げられる。

【0147】

L_5 は、単結合、-COO- L_1 -で表される基又は2価の芳香環基が好ましい。

【0148】

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

【0149】

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

【0150】

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

【0151】

10

20

30

40

50

R₅₅ 及び R₅₆ で表される 1 価の芳香環基としては、炭素数 6 ~ 20 のものが好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。R₅₅ 及び R₅₆ のどちらか一方が水素原子の場合、他方は 1 価の芳香環基であることが好ましい。

【 0 1 5 2 】

一般式 (V) における R₅₅ 及び R₅₆ としては、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基であることがより好ましい。

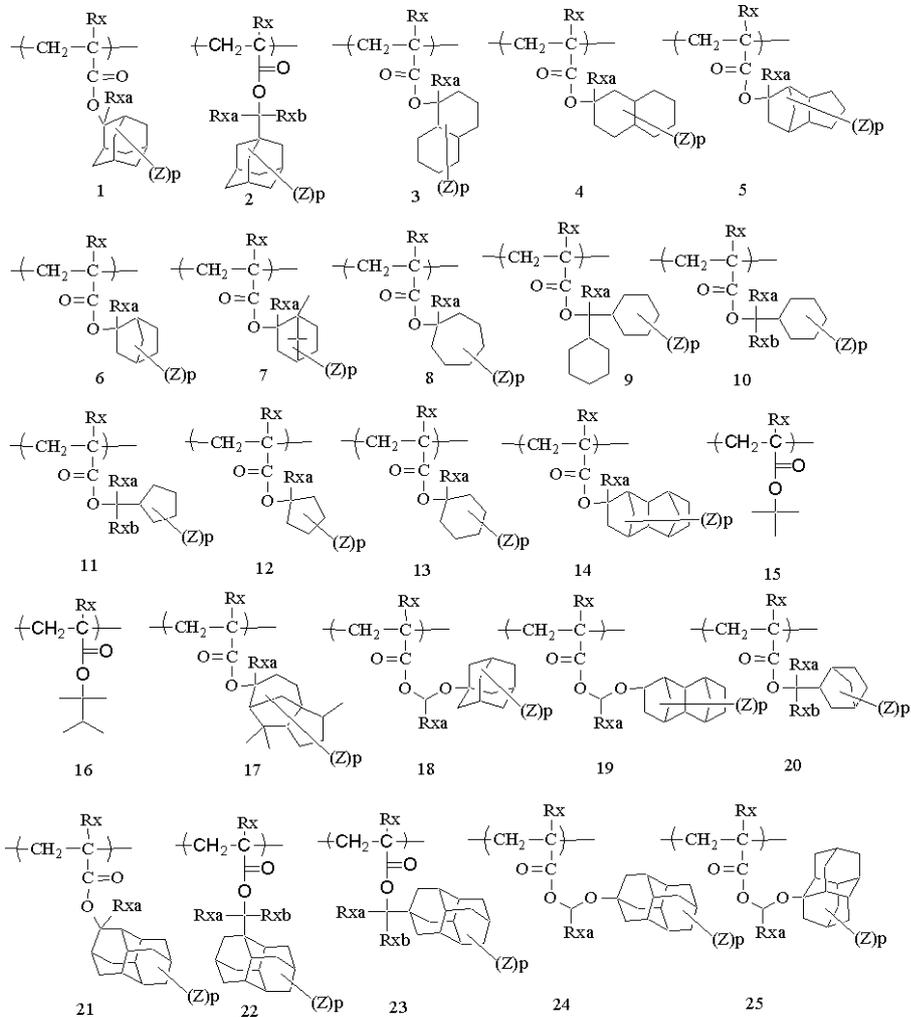
【 0 1 5 3 】

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

以下に、繰り返し単位 (B) の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。具体例中、R_x、X_{a1} は、水素原子、CH₃、CF₃、又は CH₂OH を表す。R_{xa}、R_{xb} はそれぞれ炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。Z は、極性基を含む置換基を表し、複数存在する場合は各々独立であり、具体的には水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基又はスルホンアミド基等の極性基自体、又はそれを有する、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基を表す。p は 0 又は正の整数を表す。

【 0 1 5 4 】

【 化 2 1 】



【 0 1 5 5 】

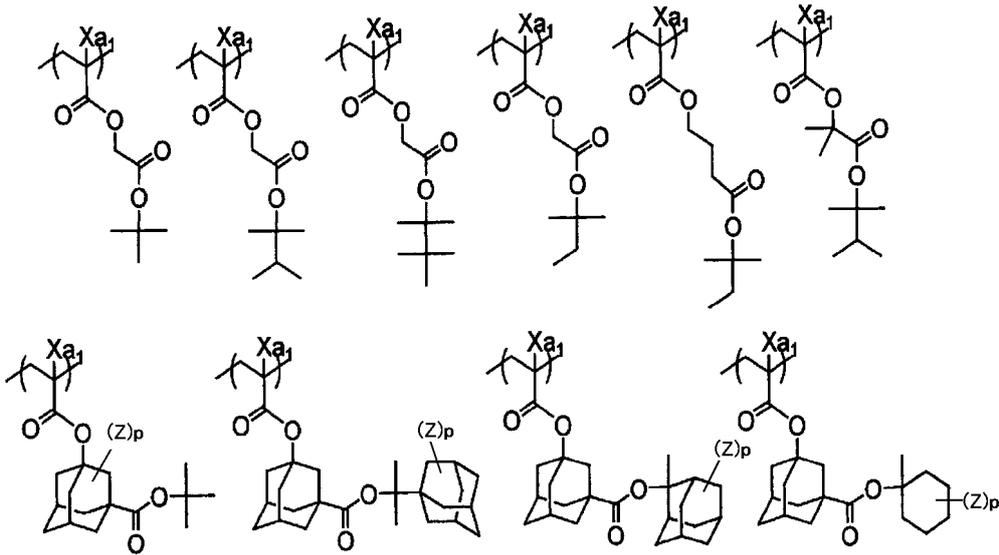
10

20

30

40

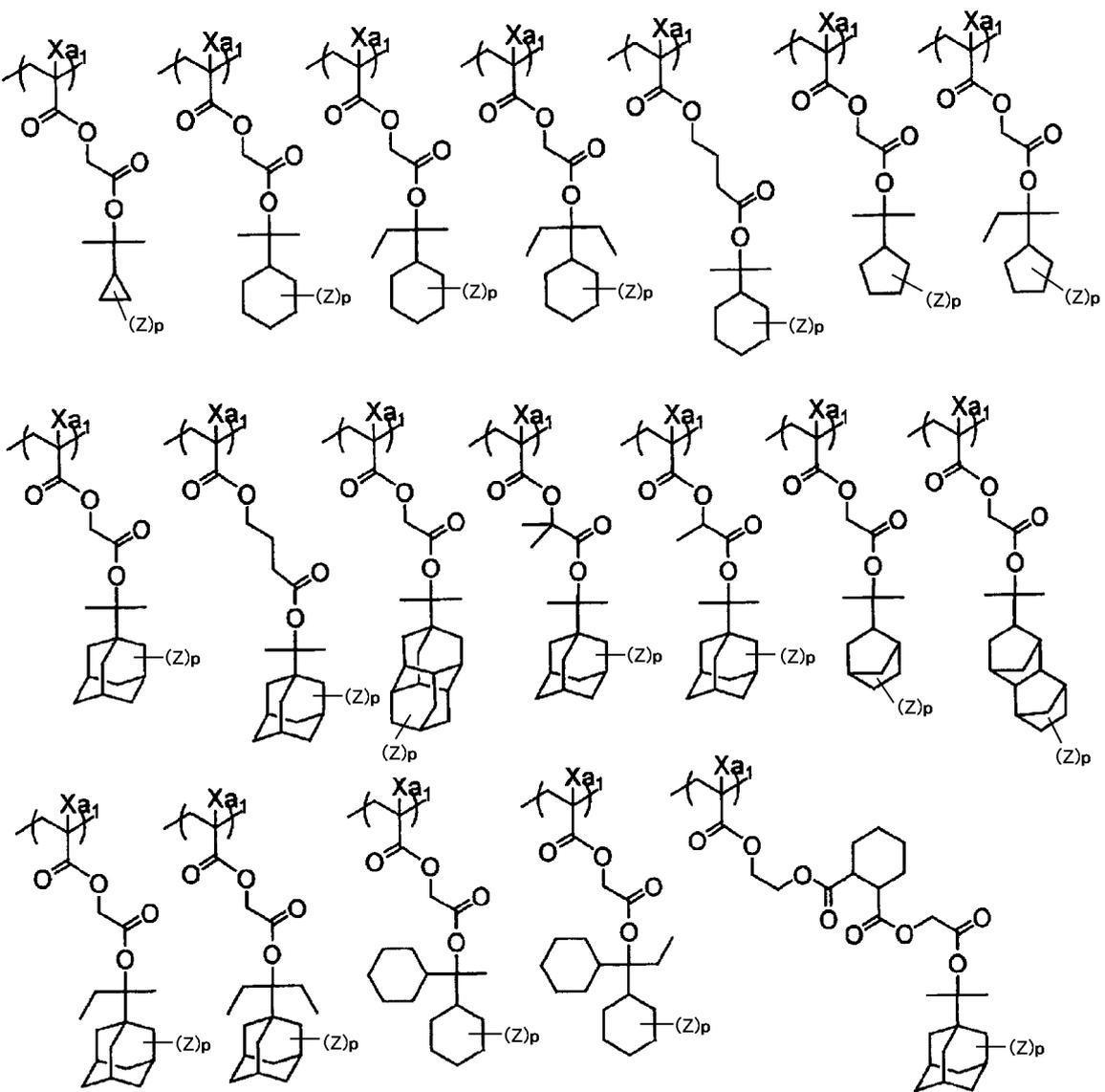
【化 2 2】



10

【 0 1 5 6】

【化 2 3】



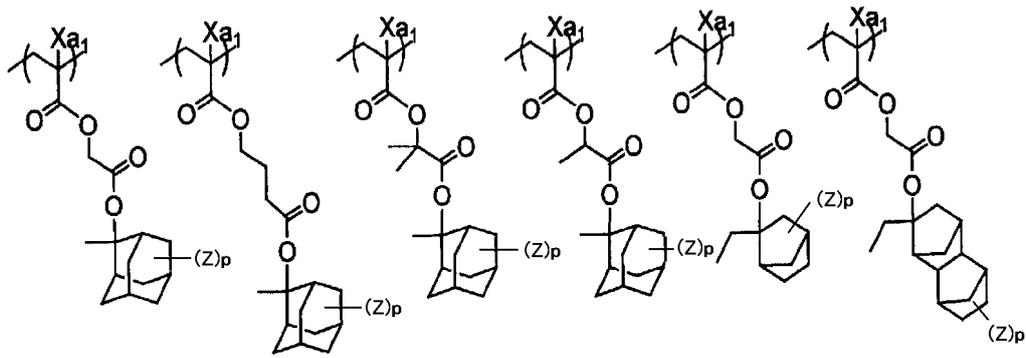
20

30

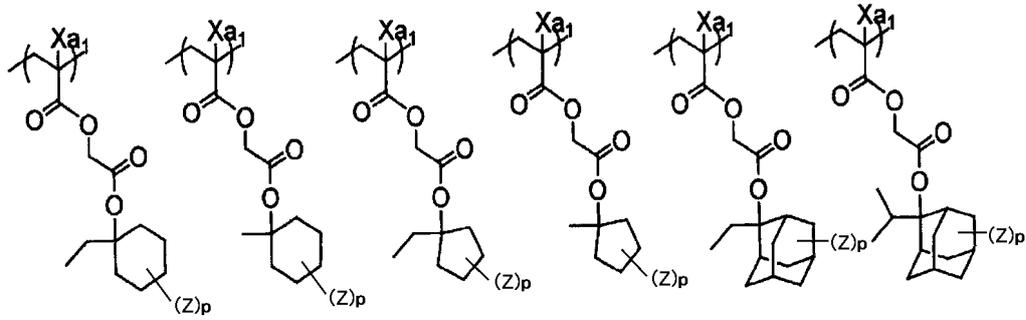
40

【 0 1 5 7】

【化 2 4】



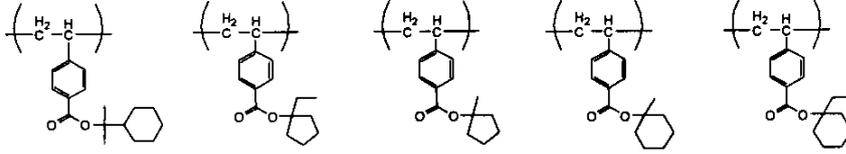
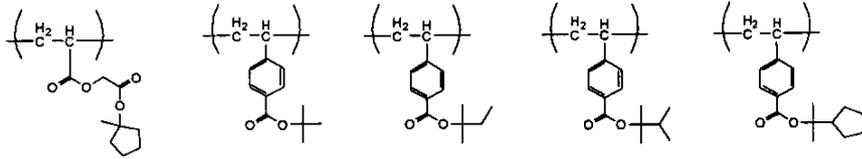
10



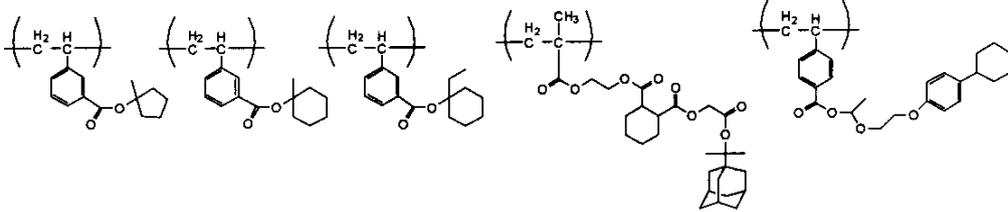
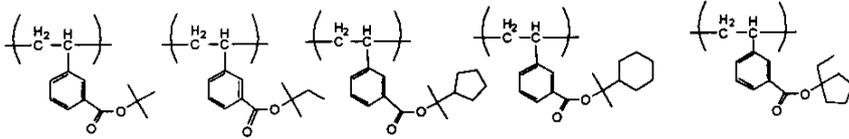
20

【 0 1 5 8】

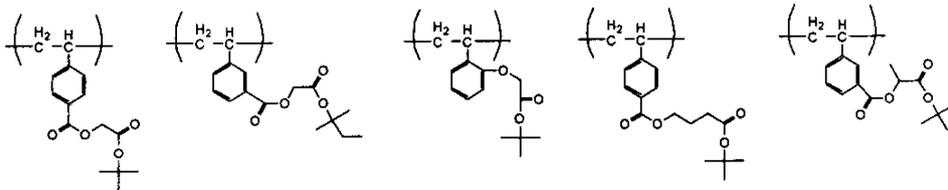
【化 2 5】



10



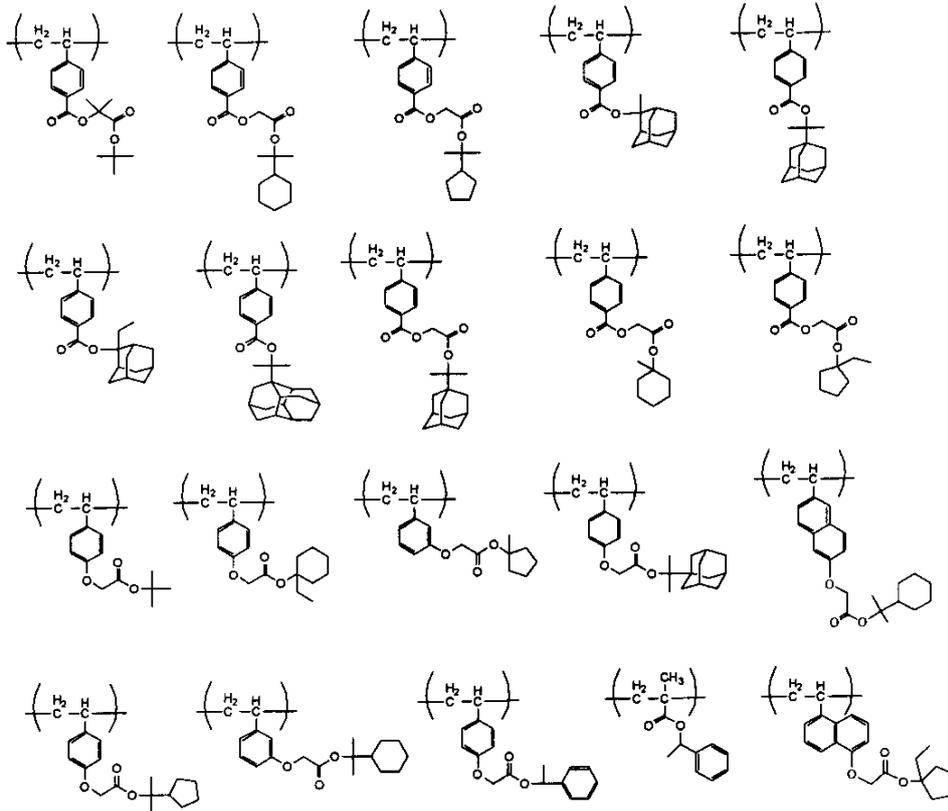
20



30

【 0 1 5 9】

【化26】



10

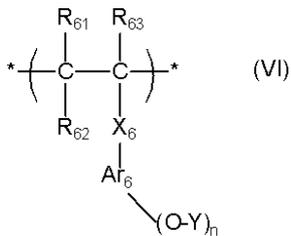
20

【0160】

また、繰り返し単位(B)としては、下記一般式(VI)で表される繰り返し単位であっても良い。

【0161】

【化27】



30

【0162】

一般式(VI)中、 R_{61} 、 R_{62} 、 R_{63} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。 R_{62} は Ar_6 と結合して環(好ましくは、5員若しくは6員環)を形成していてもよく、その場合の R_{62} はアルキレン基を表す。

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

40

Ar_6 は、 $(n+1)$ 個の芳香環基を表し、 R_{62} と環を形成する場合には $(n+2)$ 個の芳香環基を表す。 Y は、各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。 n が2以上の整数である場合、複数存在する Y は互いに同じであっても異なってもよい。但し、 Y の少なくとも1つは、酸の作用により脱離する基を表す。 n は、1~4の整数を表す。

【0163】

一般式(VI)について更に詳細に説明する。

一般式(VI)における R_{61} ~ R_{63} のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 se

50

c - ブチル基、ヘキシル基、2 - エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数 20 以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数 8 以下のアルキル基が挙げられる。

【0164】

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

【0165】

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

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

【0166】

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

X_6 は、単結合、 $-COO-$ 、 $-CONR_{64}-$ (R_{64} は、水素原子、アルキル基を表す) を表す。 R_{64} のアルキル基としては、 $R_{61} \sim R_{63}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

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

【0167】

Ar_6 についての $(n+1)$ 価又は $(n+2)$ 価の芳香環基は、置換基を有していても良く、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基などの炭素数 6 ~ 18 のアリーレン基、あるいは、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む 2 価の芳香環基から任意の水素原子を除してなる基を好ましい例として挙げるができる。

【0168】

上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基及び 2 価の芳香環基が有し得る置換基としては、上述した一般式 (V) における $R_{51} \sim R_{53}$ により表わされる各基が有し得る置換基と同様の具体例が挙げられる。

【0169】

n は 1 又は 2 であることが好ましく、1 であることがより好ましい。

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

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

【0170】

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

【0171】

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

【0172】

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルキル基は、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基が好ま

10

20

30

40

50

しく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

【0173】

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のシクロアルキル基は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数 6 ~ 20 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 β -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。なお、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

10

【0174】

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、 R_{02} 及び *Ar* の 1 価の芳香環基は、炭素数 6 ~ 10 の 1 価の芳香環基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む 2 価の芳香環基を挙げることができる。

【0175】

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

20

【0176】

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

【0177】

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

30

【0178】

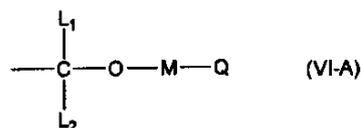
$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、 R_{02} 、及び *Ar* としての上記各基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができ、置換基の炭素数は 8 以下が好ましい。

40

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

【0179】

【化28】



【0180】

ここで、 L_1 及び L_2 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、1

50

価の芳香環基、又はアルキレン基と1価の芳香環基とを組み合わせた基を表す。

Mは、単結合又は2価の連結基を表す。

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

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

【0181】

L_1 及び L_2 としてのアルキル基は、例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げる事ができる。

10

【0182】

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

【0183】

L_1 及び L_2 としての1価の芳香環基は、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましい例として挙げる事ができる。

【0184】

L_1 及び L_2 としてのアルキレン基と1価の芳香環基を組み合わせた基は、例えば、炭素数7～20であって、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基が挙げられる。

20

【0185】

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

30

【0186】

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

Qとしてのヘテロ原子を含んでいてもよいシクロアルキル基及びヘテロ原子を含んでいてもよい1価の芳香環基に於ける、ヘテロ原子を含まない脂肪族炭化水素環基及びヘテロ原子を含まない1価の芳香環基としては、上述の L_1 及び L_2 としてのシクロアルキル基、及び1価の芳香環基などが挙げられ、好ましくは、炭素数3～15である。

【0187】

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

40

【0188】

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

【0189】

50

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

【0190】

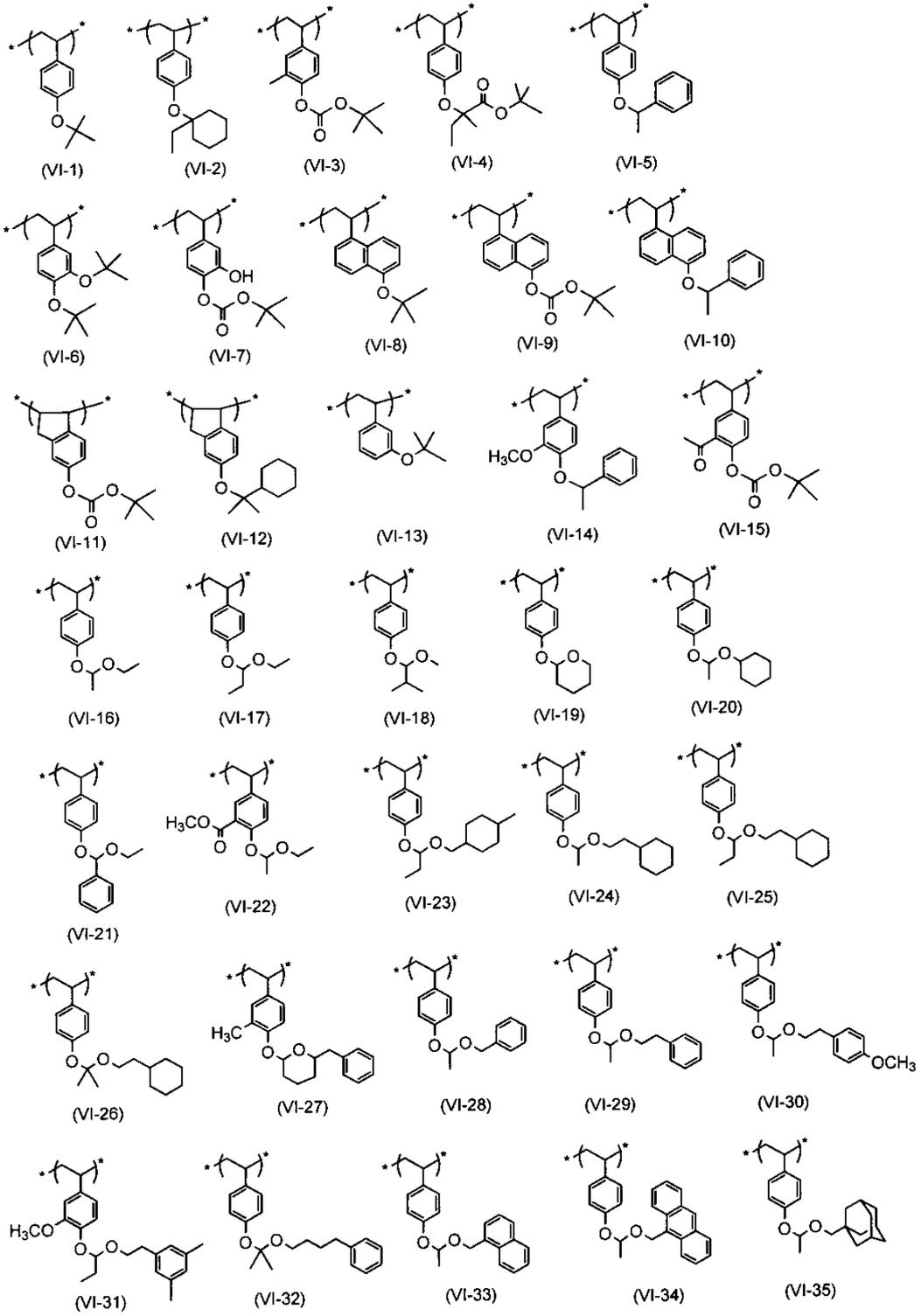
- M - Q で表される基として、炭素数 1 ~ 30 個で構成される基が好ましく、炭素数 5 ~ 20 個で構成される基がより好ましい。

【0191】

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

【0192】

【化 2 9】



10

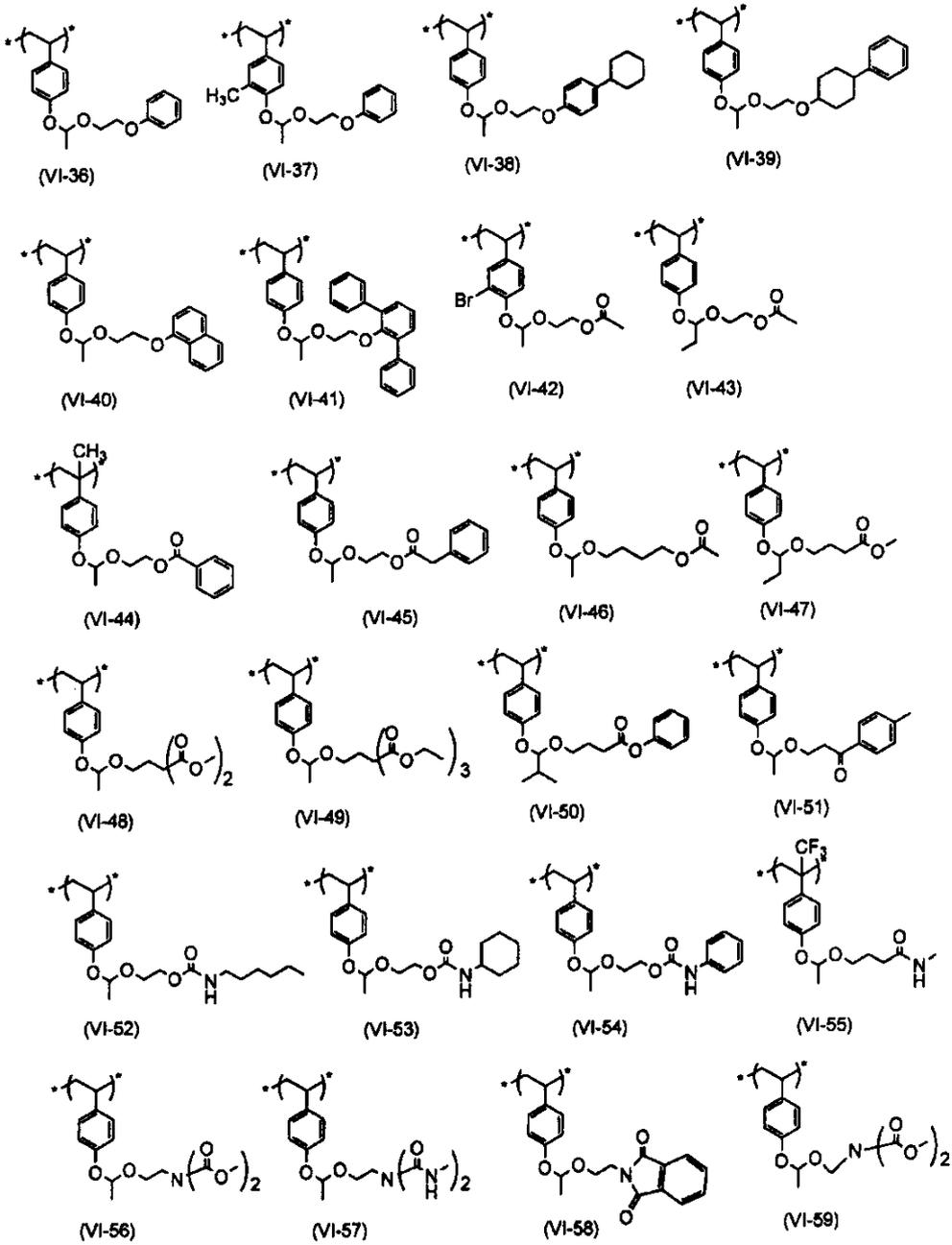
20

30

40

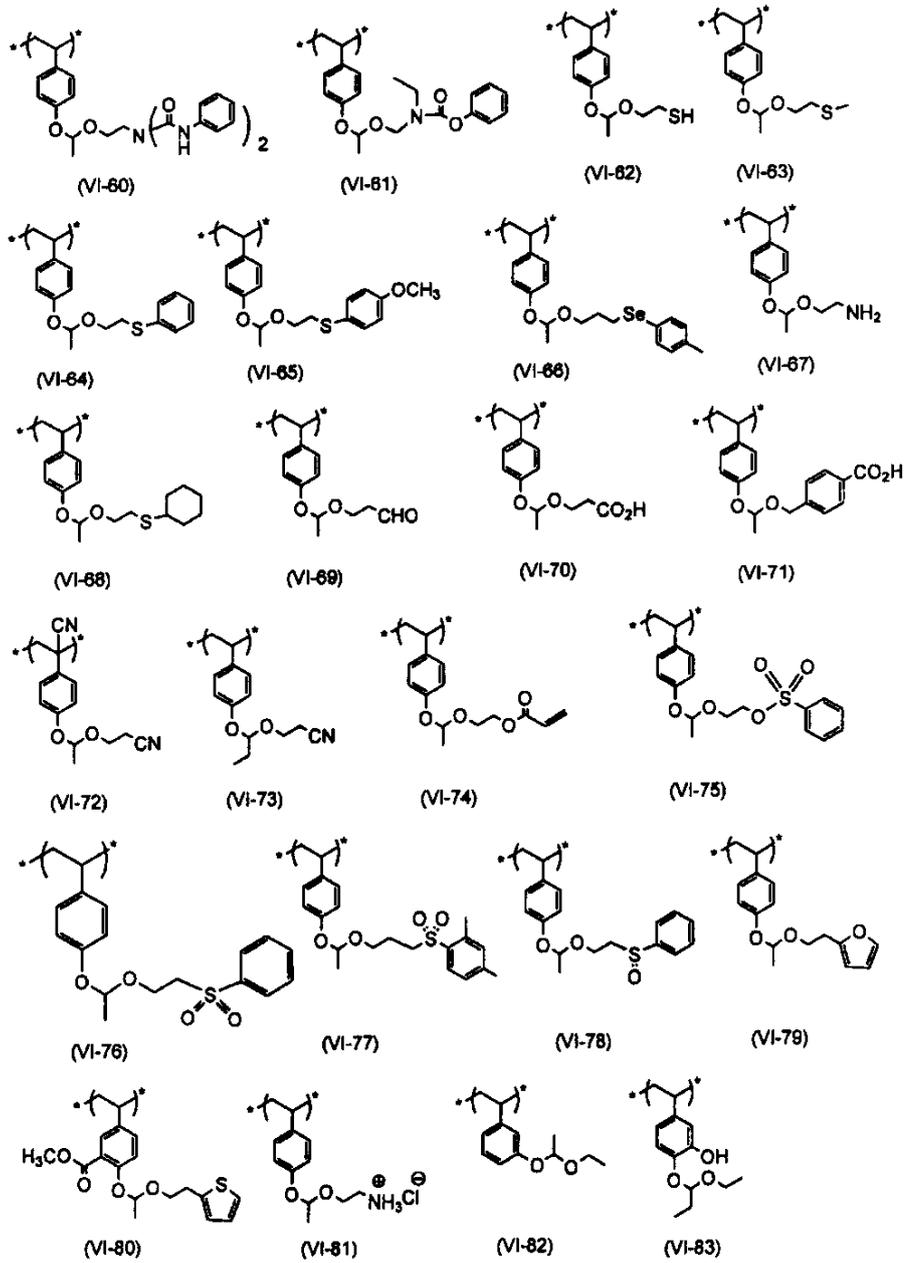
【 0 1 9 3 】

【化 3 0】



【 0 1 9 4 】

【化 3 1】



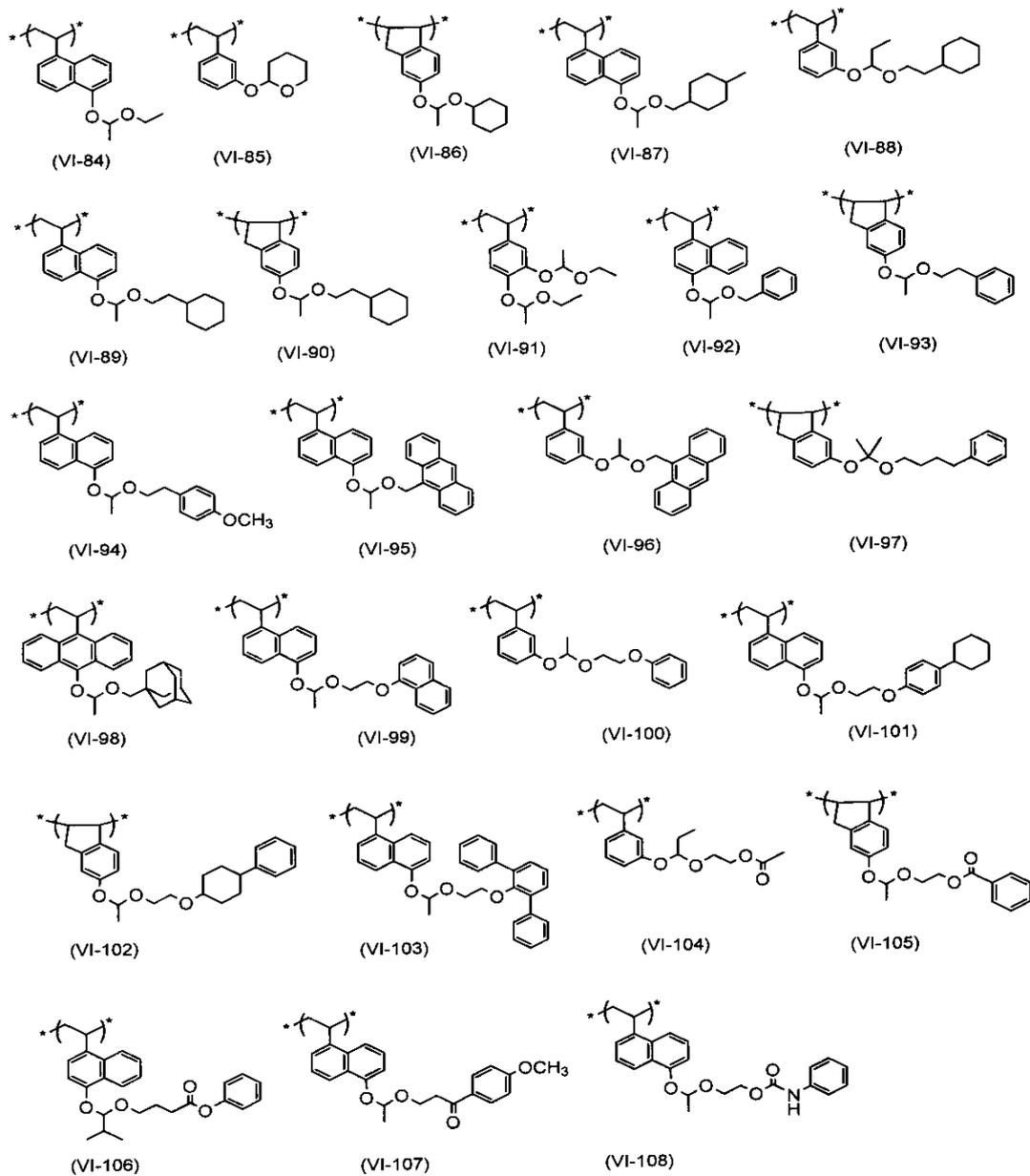
10

20

30

【 0 1 9 5 】

【化 3 2】



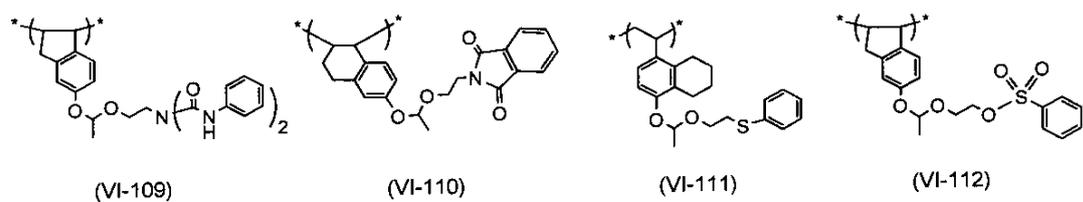
10

20

30

【 0 1 9 6 】

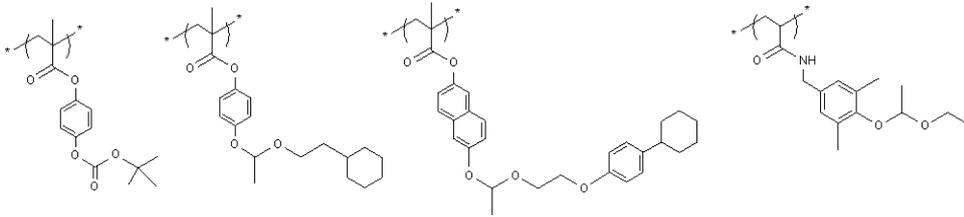
【化 3 3】



40

【 0 1 9 7 】

【化34】



【0198】

本発明の樹脂(P)において、繰り返し単位(B)としては、一般式(V)あるいは一般式(VI)で表される繰り返し単位がより好ましいが、一般式(V)で表される繰り返し単位であることが特に好ましい。

10

本発明の樹脂(P)において、繰り返し単位(B)の含有量は、全繰り返し単位に対して、好ましくは3~90モル%の範囲内であり、より好ましくは5~80モル%の範囲内であり、特に好ましくは7~70モル%の範囲内である。

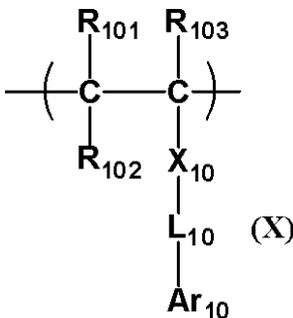
【0199】

〔繰り返し単位(F)〕

本発明において、樹脂(P)は、繰り返し単位(A)及び繰り返し単位(B)に加えて、下記一般式(X)で表される繰り返し単位(F)を含有する。

【0200】

【化35】



20

【0201】

式(X)中、

30

R₁₀₁、R₁₀₂、R₁₀₃は各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

X₁₀は、-COO-、-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-NR- (Rは水素原子又はアルキル基)、2価の窒素含有非芳香族複素環基、又はこれらを組み合わせた基を表す。

L₁₀は、単結合、アルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基、2価の芳香環基、又はこれらの2以上を組み合わせた基を表す。組み合わせた基において、組み合わせられる2以上の基は同じであっても異なってもよく、また、連結基として-O-、-S-、-CO-、-SO₂-、-NR- (Rは水素原子又はアルキル基)、2価の窒素含有非芳香族複素環基、又は、これらを組み合わせた基を介して連結されていてもよい。

40

Ar₁₀は、水酸基を1つ以上有する1価の芳香環基を表す。

R₁₀₁、R₁₀₂、R₁₀₃は、前記一般式(III)のR₃₁、R₃₂、R₃₃と同義であり、各基の具体例、好ましい例についても同様のものが挙げられる。

X₁₀についての具体例及び好ましい例としては、前記一般式(III)のX₃₁についての単結合を除いた具体例及び好ましい例と同様のものが挙げられ、-COO-であることが特に好ましい。

L₁₀の具体例及び好ましい例としては、前記一般式(III)のL₃₁についての具体例及び好ましい例と同様のものが挙げられ、単結合、炭素数1~3のアルキレン基が特に好ましい。

Ar₁₀は、水酸基を1つ以上有する1価の芳香環基を表す。1価の芳香環基としては

50

、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などの炭素数 6 ~ 18 のアリール基、あるいは、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む 1 価の芳香環基などを挙げることができ、アリール基であることが好ましい。

Ar_{10} が有する水酸基の数としては 1 ~ 3 であることが好ましく、1 ~ 2 であることがより好ましく、1 であることが更に好ましい。

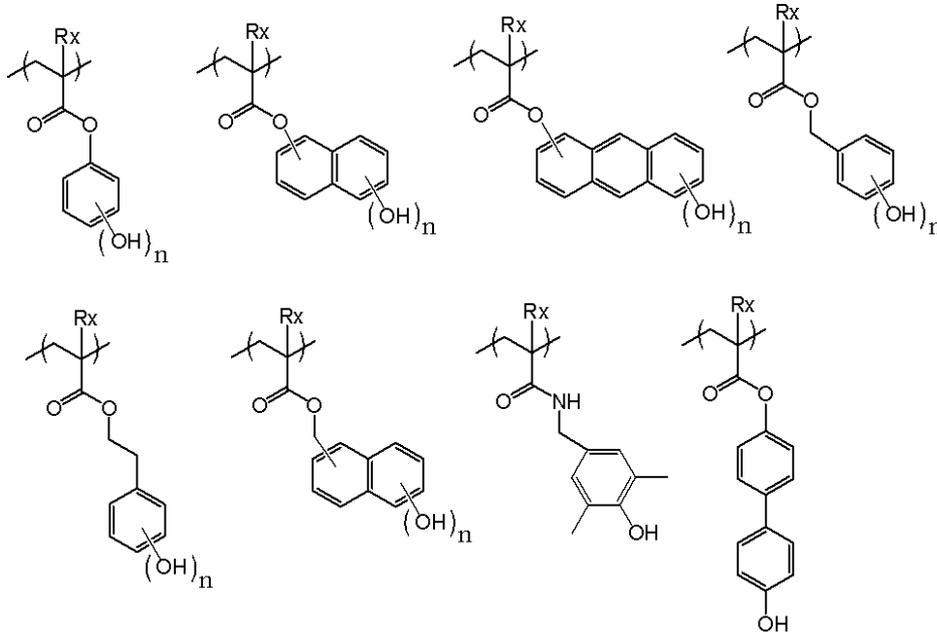
芳香環基は水酸基を 1 つ以上有しているが、水酸基以外の置換基を有していても良い。好ましい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができ、置換基の炭素数は 8 以下であることが好ましい。

繰り返し単位 (F) の含有量は、樹脂 (P) の全繰り返し単位に対して、好ましくは 1 ~ 70 モル% の範囲内であり、より好ましくは 3 ~ 70 モル% の範囲内であり、更に好ましくは 5 ~ 65 モル% の範囲内であり、特に好ましくは 10 ~ 60 モル% の範囲内である。

以下に繰り返し単位 (X) の具体例を示す。下記具体例中、 R_x は H、 CH_3 、 CH_2OH 又は CF_3 を表し、 n は 1 ~ 3 の整数を表す。

【0202】

【化36】



【0203】

〔繰り返し単位 (C)〕

樹脂 (P) は、更に、アルカリ現像液の作用で分解しアルカリ現像液中への溶解速度が増大する基を有する繰り返し単位 (C) を有することが好ましい。

アルカリ現像液の作用で分解しアルカリ現像液中への溶解速度が増大する基としては、ラクトン構造、フェニルエステル構造などが挙げられる。

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

【0204】

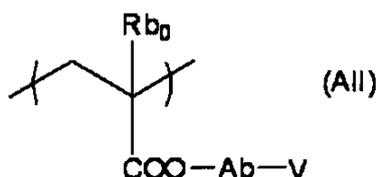
10

20

30

40

【化37】



【0205】

一般式(AII)中、

Rb_0 は、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアルキル基(好ましくは炭素数1~4)を表す。 10

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

【0206】

Ab は、単結合、アルキレン基、単環又は多環のシクロアルキレン基を有する2価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、又はこれらを組み合わせた2価の連結基を表す。 Ab は、好ましくは、単結合、 $-Ab_1-CO_2-$ で表される2価の連結基である。 20

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

【0207】

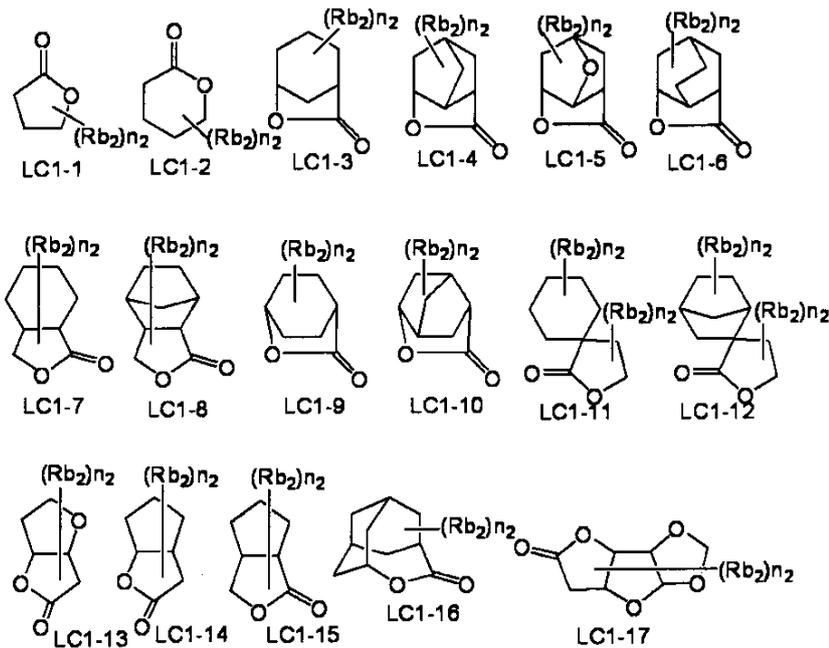
V は、アルカリ現像液の作用で分解しアルカリ現像液中への溶解速度が増大する基を表す。好ましくはエステル結合を有する基であり、中でもラクトン構造を有する基がより好ましい。

【0208】

ラクトン構造を有する基としては、ラクトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは5~7員環ラクトン構造であり、5~7員環ラクトン構造にピシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式(LC1-1)~(LC1-17)のいずれかで表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては(LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)、(LC1-14)である。 30

【0209】

【化38】



10

【0210】

20

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

【0211】

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

30

【0212】

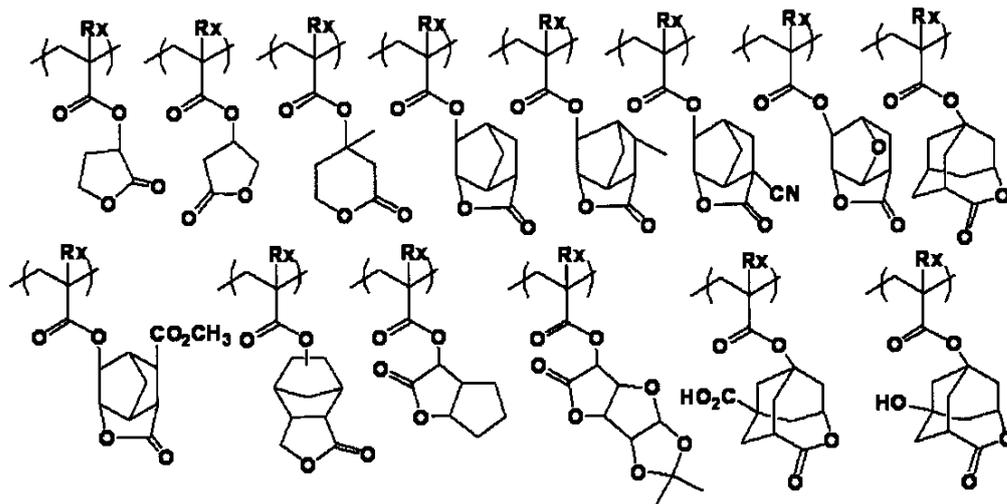
樹脂 (P) 中の繰り返し単位 (C) の含有量は、全繰り返し単位に対して、1 ~ 60 モル% の範囲が好ましく、より好ましくは 2 ~ 50 モル% の範囲であり、更に好ましくは 5 ~ 40 モル% の範囲である。繰り返し単位 (C) は 1 種類であってもよいし、2 種類以上を組み合わせ用いてもよい。特定のラクトン構造を用いることでラインエッジラフネス、現像欠陥が良好になる。

以下に、樹脂 (P) 中の繰り返し単位 (C) の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。式中、 R_x は、 H , CH_3 , CH_2OH , 又は CF_3 を表す。

40

【0213】

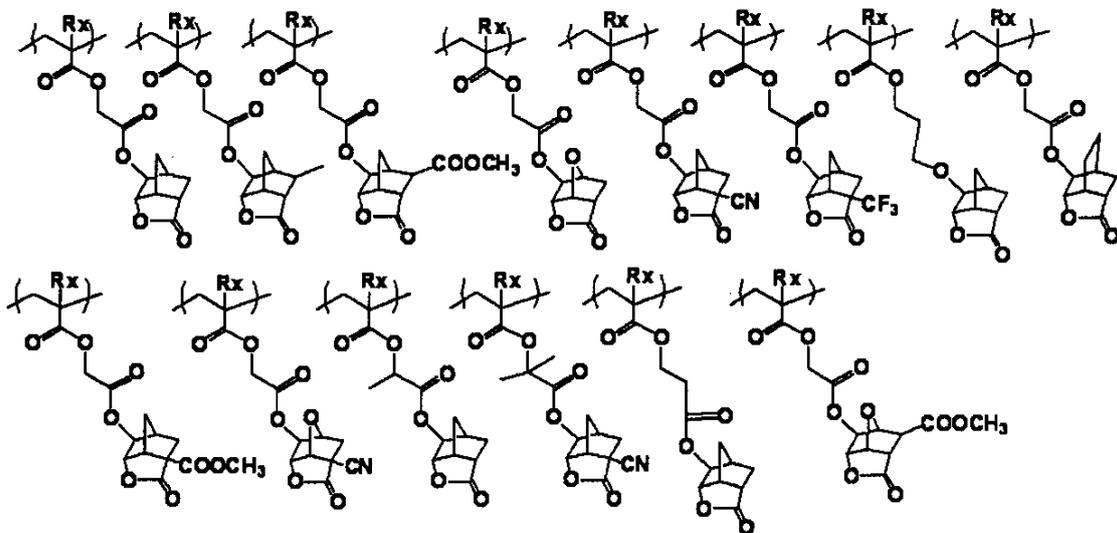
【化39】



10

【0214】

【化40】



20

30

【0215】

〔繰り返し単位(D)〕

本発明の樹脂(P)は、繰り返し単位(F)以外にも、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位(D)を有していても良い。アルカリ可溶性基としてはフェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビススルホニルイミド基、位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール(例えばヘキサフロロイソプロパノール基)が挙げられる。

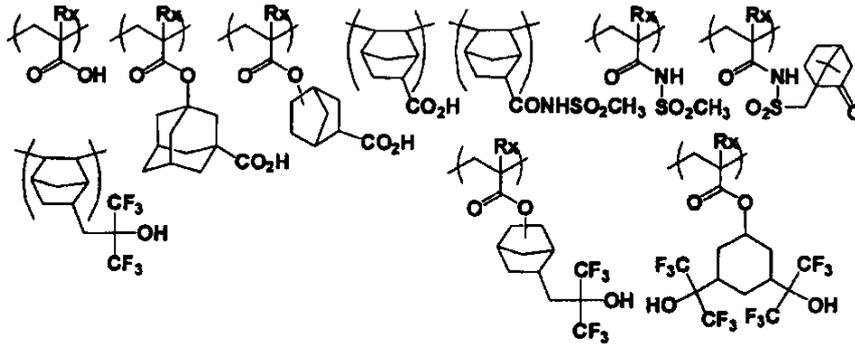
繰り返し単位(F)以外のアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位(D)の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

具体例中、RxはH, CH₃, CH₂OH, 又はCF₃を表す。

【0216】

40

【化41】



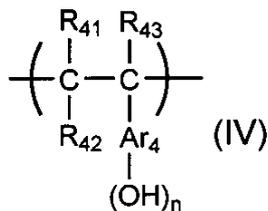
10

【0217】

繰り返し単位(D)を含有する場合は、芳香環基を有するアルカリ可溶性基であることが好ましく、下記一般式(IV)で表される構造がより好ましい。

【0218】

【化42】



20

【0219】

ここで、 R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。 R_{42} は Ar_4 と結合して環(好ましくは5員又は6員環)を形成していてもよく、その場合の R_{42} はアルキレン基を表す。

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

n は、1~4の整数を表す。

30

【0220】

式(IV)における R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} のアルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、及びアルコキシカルボニル基及びこれらの基が有し得る置換基の具体例としては、上掲の一般式(V)における各基と同様の具体例が挙げられる。

【0221】

Ar_4 は、 $(n+1)$ 価又は $(n+2)$ 価の芳香環基を表す。 $(n+1)$ 価又は $(n+2)$ 価の芳香環基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基などの炭素数6~18のアリーレン基、あるいは、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む2価の芳香環基から任意の水素原子を除してなる基を好ましい例として挙げる事ができる。

40

【0222】

上記各基における好ましい置換基としては、 R_{51} ~ R_{53} で挙げたアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェニル基等のアリール基が挙げられる。

【0223】

Ar_4 としては、置換基を有していてもよい炭素数6~18のアリーレン基がより好ましく、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基が特に好ましい。

50

【 0 2 2 4 】

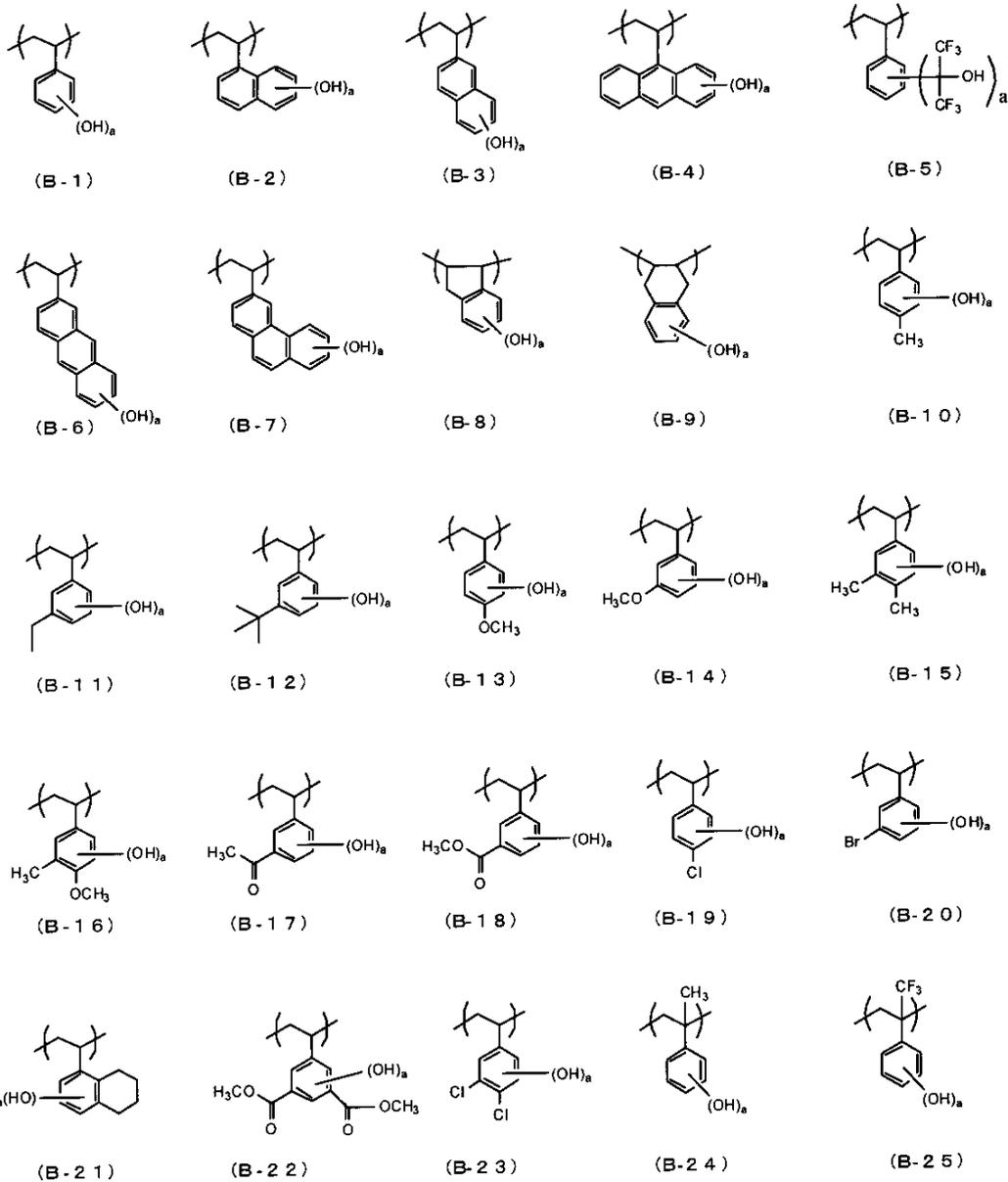
本発明における樹脂（P）が、繰り返し単位（D）を有している場合、その含有量は、樹脂（P）中の全繰り返し単位に対し、1～50mol%が好ましく、より好ましくは3～40mol%、更に好ましくは5～35mol%である。

【 0 2 2 5 】

以下に、一般式（IV）で表されるアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の詳細例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。式中、aは0～2の整数を表す。

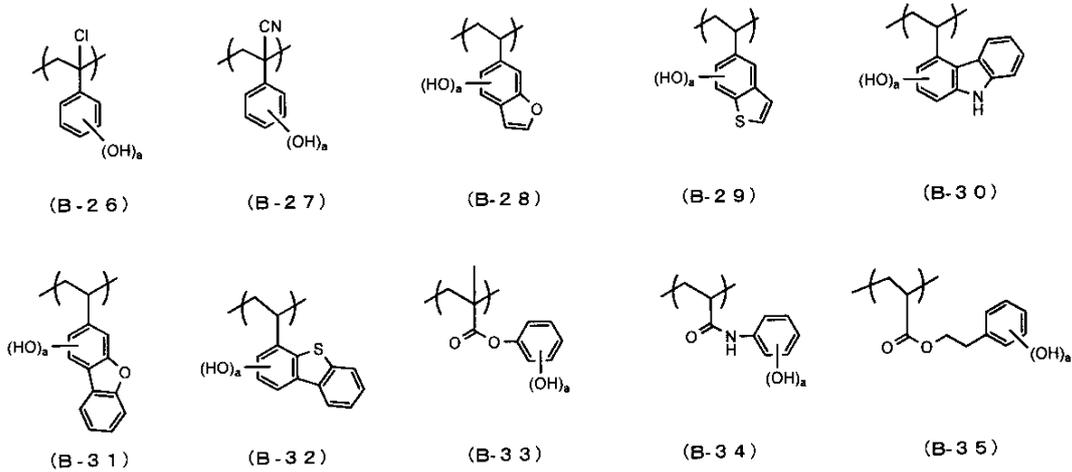
【 0 2 2 6 】

【 化 4 3 】



【 0 2 2 7 】

【化44】



10

【0228】

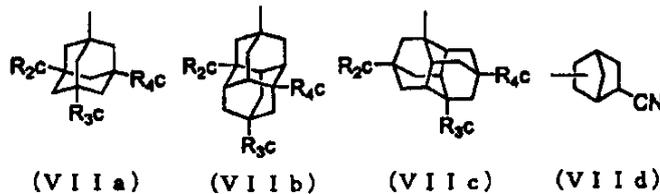
〔その他の繰り返し単位〕

樹脂(P)は、上述した繰り返し単位以外の繰り返し単位であって、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を更に有していてもよい。これにより基板密着性、現像液親和性を向上させることができる。水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましく、酸分解性基を有さないことが好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアダマンチル基、ノルボルニル基が好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式(VIIa)~(VII d)で表される部分構造が好ましい。

20

【0229】

【化45】



30

【0230】

一般式(VII a)~(VII c)に於いて、 $R_2c \sim R_4c$ は、各々独立に、水素原子、水酸基又はシアノ基を表す。ただし、 $R_2c \sim R_4c$ の内の少なくとも1つは、水酸基又はシアノ基を表す。好ましくは、 $R_2c \sim R_4c$ の内の1つ又は2つが、水酸基で、残りが水素原子である。一般式(VII a)に於いて、更に好ましくは、 $R_2c \sim R_4c$ の内の2つが、水酸基で、残りが水素原子である。

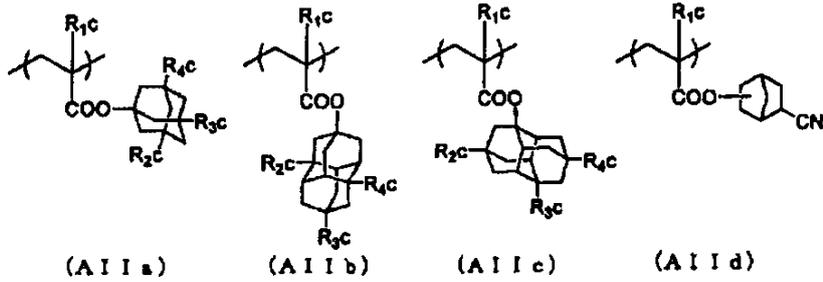
【0231】

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

40

【0232】

【化46】



10

【0233】

一般式(AII a)~(AII d)に於いて、 R_1c は、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

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

【0234】

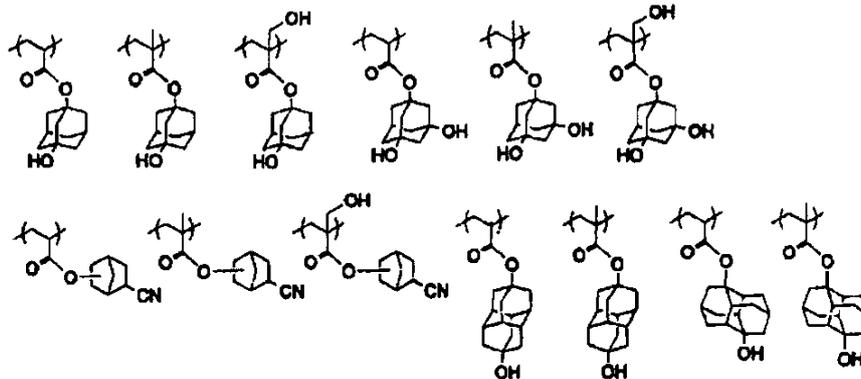
樹脂(P)が、水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位を有する場合、水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位の含有量は、樹脂(P)中の全繰返し単位に対し、5~40mol%が好ましく、より好ましくは5~30mol%である。

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

20

【0235】

【化47】



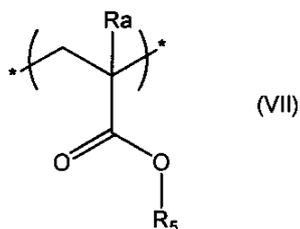
30

【0236】

本発明の樹脂(P)は、更に極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰返し単位を有することができる。このような繰返し単位としては、一般式(VII)で表される繰返し単位が挙げられる。

【0237】

【化48】



40

【0238】

一般式(VII)中、 R_5 は少なくとも一つの炭化水素構造を有し、極性基(水酸基、シアノ基等)を有さない炭化水素基を表す。

50

R a は水素原子、アルキル基又は - C H ₂ - O - R a ₂ 基を表す。式中、R a ₂ は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。R a は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

【 0 2 3 9 】

R ₅ の炭化水素基は、その中に環状構造を有することが好ましい。環状構造の具体例として、単環又は多環のシクロアルキル基（炭素数 3 ~ 1 2 が好ましく、より好ましくは炭素数 3 ~ 7）、単環又は多環のシクロアルケニル基（炭素数 3 ~ 1 2 が好ましい）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 6 ~ 1 2）、アラルキル基（好ましくは炭素数 7 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 7 ~ 1 2）などが挙げられる。

単環のシクロアルキル基としては、たとえば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などが挙げられる。の炭素数 3 から 1 2 のシクロアルキル基、単環のシクロアルケニル基としては、シクロヘキセニル基などが挙げられる。中でも、炭素数 3 ~ 7 の単環のシクロアルキル基であり、より好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

【 0 2 4 0 】

多環式炭化水素基には環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビスシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基などが含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビスシクロオクタン環（ビスシクロ [2 . 2 . 2] オクタン環、ビスシクロ [3 . 2 . 1] オクタン環等）などの 2 環式炭化水素環及び、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² . ⁶] デカン、トリシクロ [4 . 3 . 1 . 1 ² . ⁵] ウンデカン環などの 3 環式炭化水素環、テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² . ⁵ . 1 ⁷ . 1 ⁰] ドデカン、パーヒドロ - 1 , 4 - メタノ - 5 , 8 - メタノナフタレン環などの 4 環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン（デカリン）、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、パーヒドロフェナレン環などの 5 ~ 8 員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

【 0 2 4 1 】

好ましい架橋環式炭化水素環として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビスシクロオクタニル基、トリシクロ [5 , 2 , 1 , 0 ² . ⁶] デカニル基、などが挙げられる。より好ましい架橋環式炭化水素環としてノルボニル基、アダマンチル基が挙げられる。

【 0 2 4 2 】

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

【 0 2 4 3 】

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

【 0 2 4 4 】

樹脂 (P) は極性基を持たない炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位

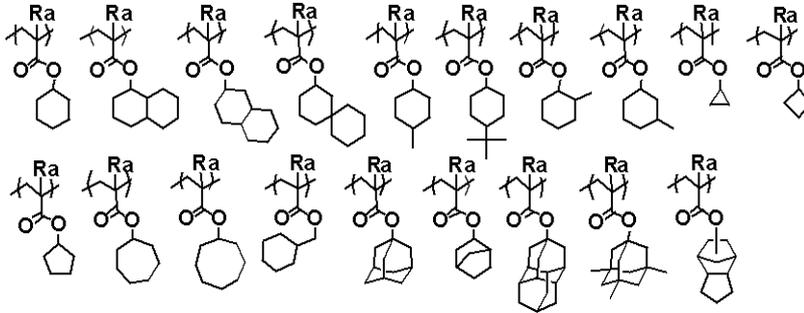
を含有していてもしていなくてもよいが、極性基を持たない炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を含有する場合、極性基を持たない炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位の含有量は、樹脂（P）中の全繰り返し単位に対し、1～40モル%が好ましく、1～20モル%であることがより好ましい。

【0245】

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

【0246】

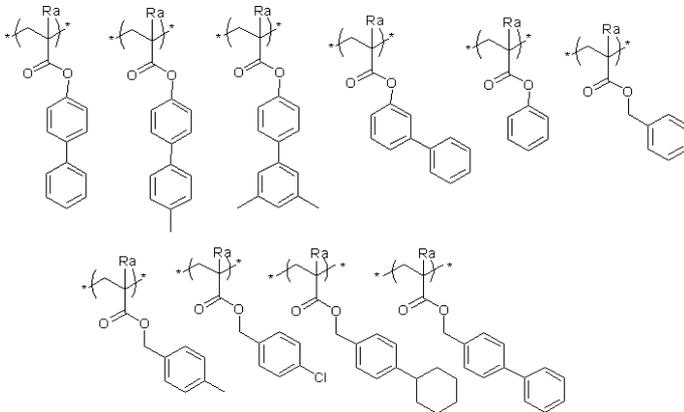
【化49】



10

【0247】

【化50】



20

【0248】

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

【0249】

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

これにより、本発明の組成物に用いられる樹脂に要求される性能、特に、

- (1) 塗布溶剤に対する溶解性、
- (2) 製膜性（ガラス転移点）、
- (3) アルカリ現像性、
- (4) 膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、
- (5) 未露光部の基板への密着性、
- (6) ドライエッチング耐性、

40

等の微調整が可能となる。

【0250】

このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステ

50

ル類、スチレン類、クロトン酸エステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

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

【0251】

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

【0252】

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

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

【0253】

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

【0254】

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

【0255】

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤(アゾ系開始剤、パーオキサイドなど)を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。必要に応じて連鎖移動剤(例えば、アルキルメルカプタンなど)の存在下で重合を行ってもよい。

【0256】

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

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

【0257】

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

【0258】

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

【0259】

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

10

【0260】

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

【0261】

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

20

【0262】

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

【0263】

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。所望により開始剤を追加、又は分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は5～50質量%であり、好ましくは10～30質量%である。反応温度は、通常10～150であり、好ましくは30～120、更に好ましくは60～100である。

30

【0264】

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

40

【0265】

また分散度（ M_w / M_n ）は、好ましくは1.00～5.00、より好ましくは1.0

50

3 ~ 3 . 5 0 であり、更に好ましくは、 1 . 0 5 ~ 2 . 5 0 である。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、かつレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

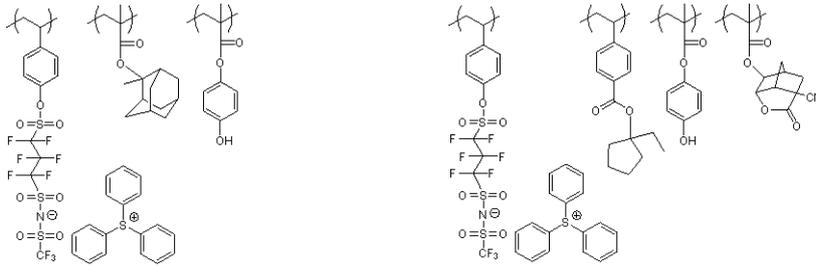
【 0 2 6 6 】

本発明の樹脂（P）は、1種類単独で、又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。樹脂（P）の含有量は、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分を基準にして、30 ~ 100質量%が好ましく、50 ~ 100質量%がより好ましく、70 ~ 100質量%が特に好ましい。

樹脂（P）のより好ましい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。

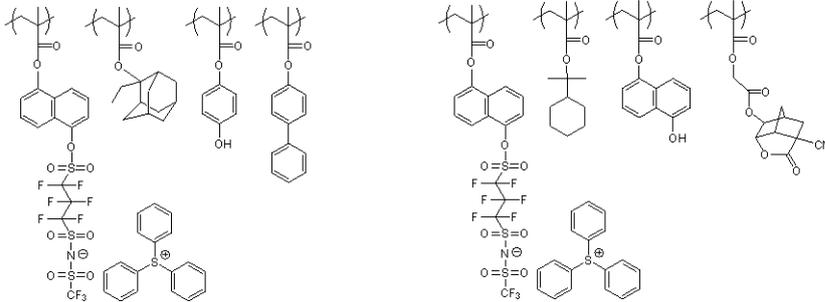
【 0 2 6 7 】

【化 5 1】

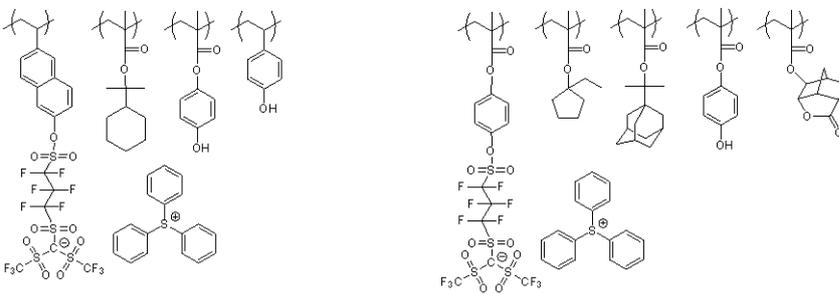


10

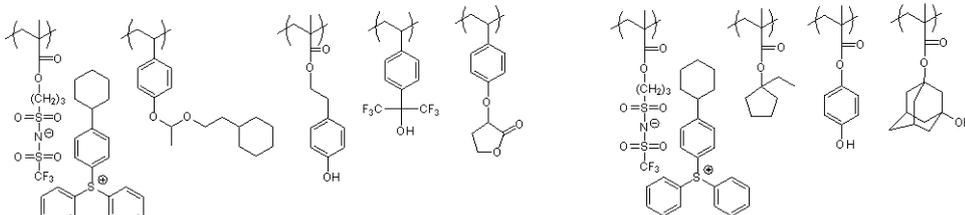
20



30

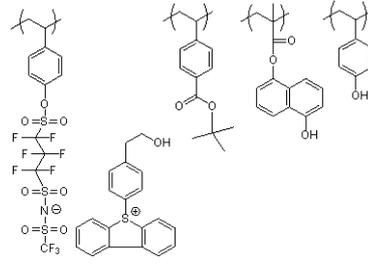
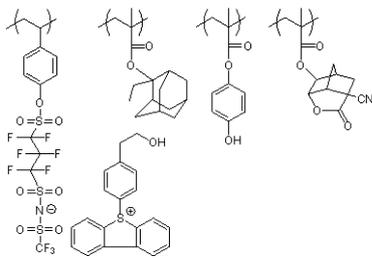


40

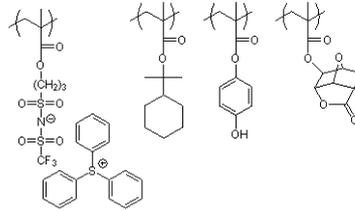
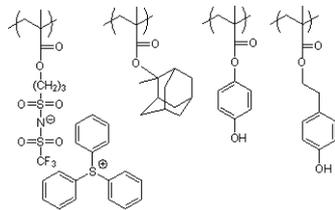


【 0 2 6 8 】

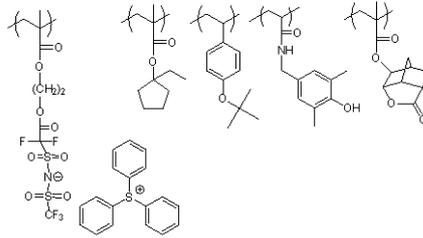
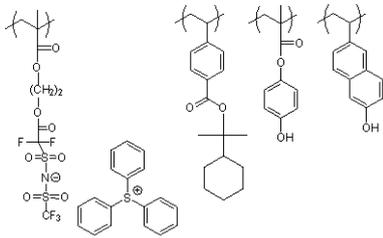
【化52】



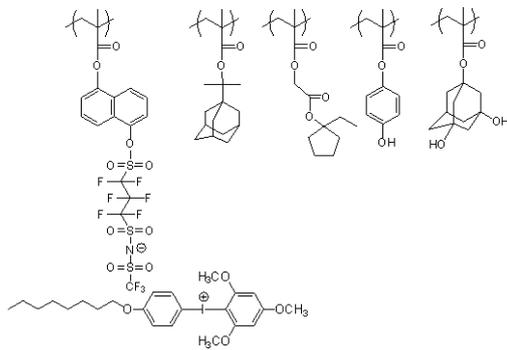
10



20



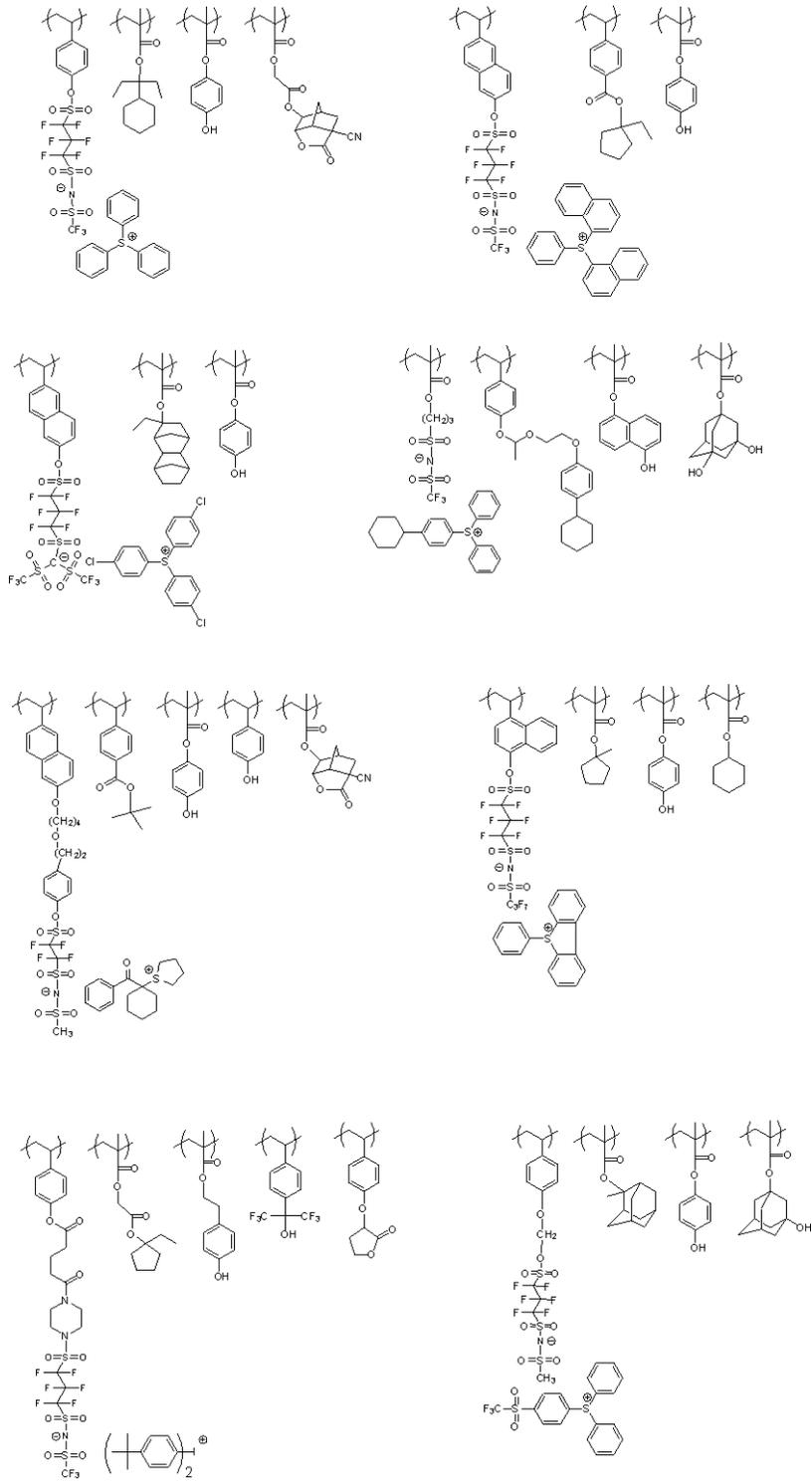
30



【0269】

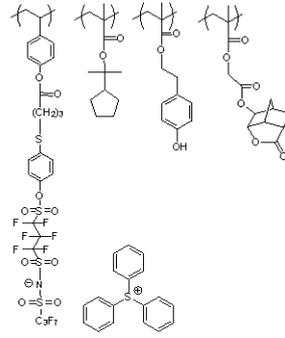
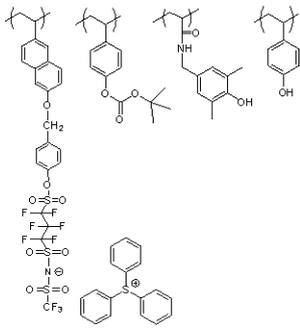
40

【化 5 3】

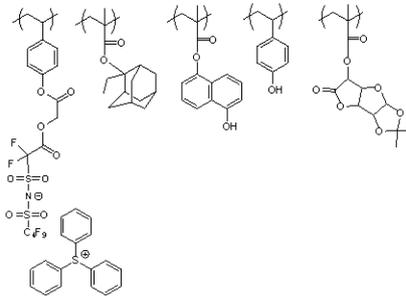
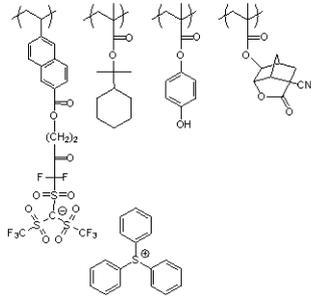


【 0 2 7 0 】

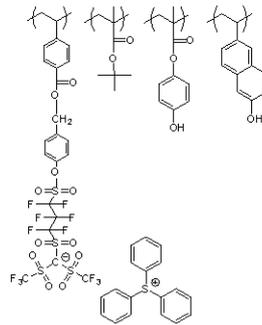
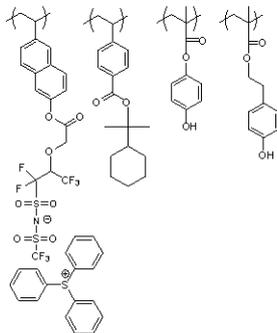
【化 5 4】



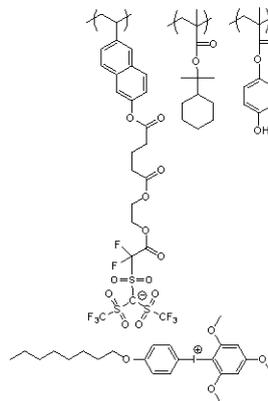
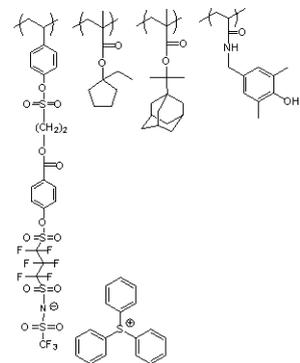
10



20



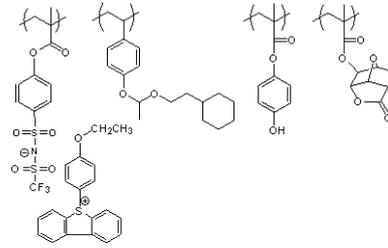
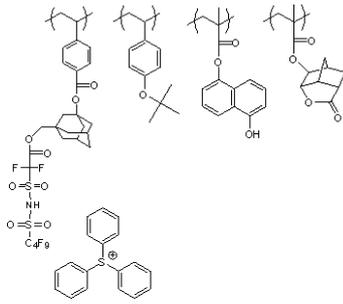
30



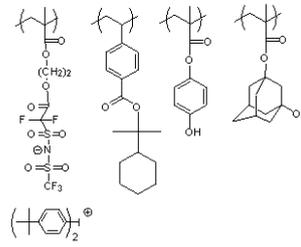
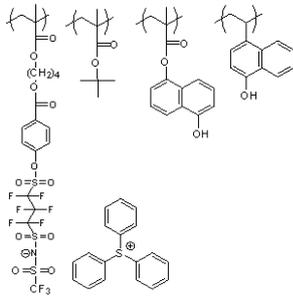
40

【 0 2 7 1 】

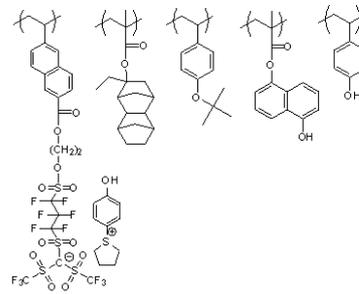
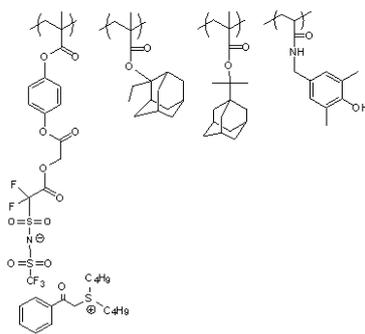
【化 5 5】



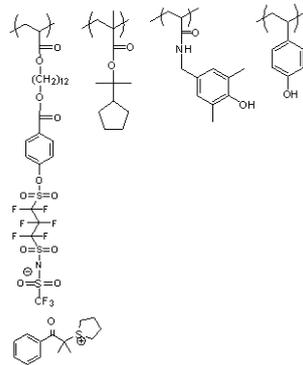
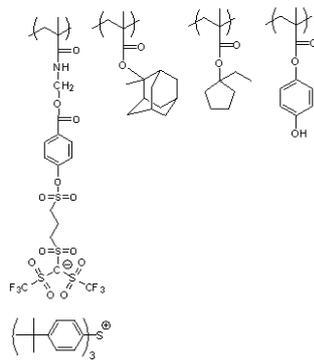
10



20



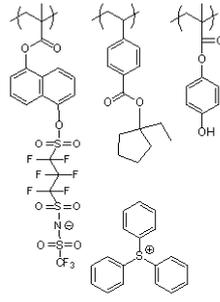
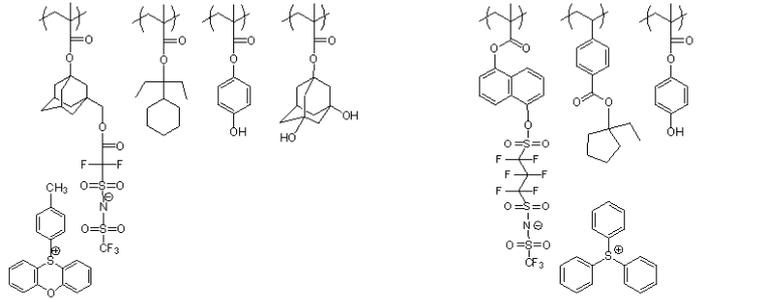
30



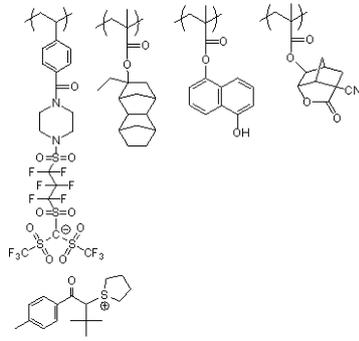
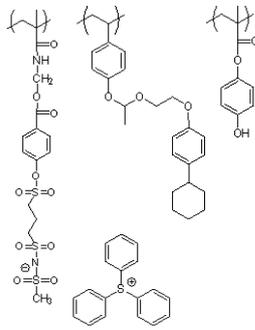
40

【 0 2 7 2 】

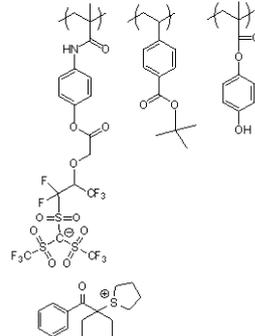
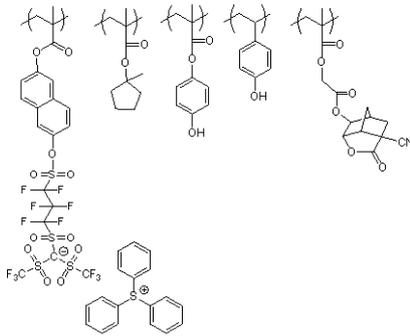
【化56】



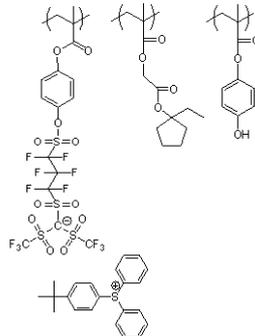
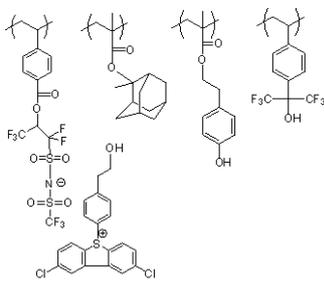
10



20



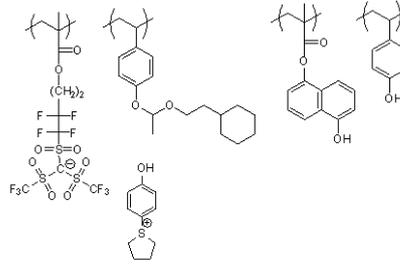
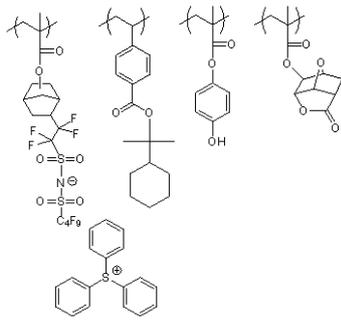
30



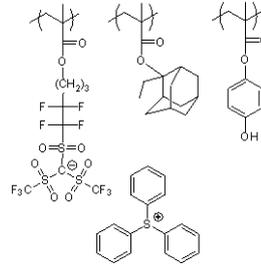
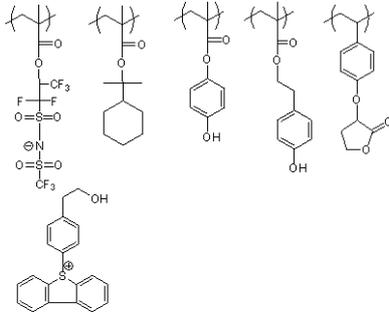
【0273】

40

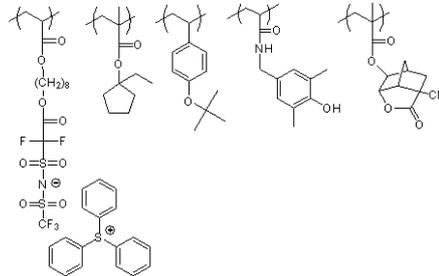
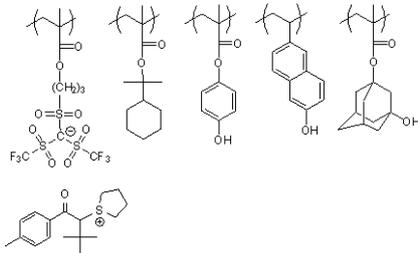
【化57】



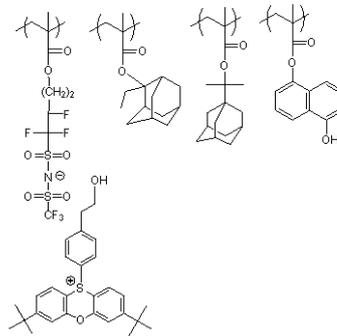
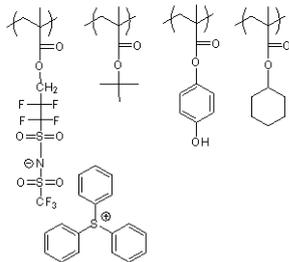
10



20



30



【0274】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて更に、塩基性化合物、酸の作用により分解してアルカリ水溶液に対する溶解速度が増大する樹脂、従来型の光酸発生剤、界面活性剤、酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解促進性化合物、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物等を含むことができる。

40

【0275】

< 塩基性化合物 >

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

塩基性化合物は、含窒素有機塩基性化合物であることが好ましい。

【0276】

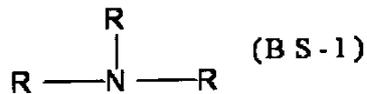
50

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

(1) 下記一般式(BS-1)で表される化合物

【0277】

【化58】



【0278】

一般式(BS-1)中、

Rは、各々独立に、水素原子、アルキル基(直鎖又は分岐)、シクロアルキル基(単環又は多環)、1価の芳香環基、アルキレン基と1価の芳香環基とを組み合わせた基の何れかを表す。但し、三つのRの全てが水素原子とはならない。

【0279】

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

【0280】

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

【0281】

Rとしての1価の芳香環基の炭素数は特に限定されないが、通常6~20、好ましくは6~10である。具体的にはフェニル基やナフチル基などのアリアル基が挙げられる。

【0282】

Rとしてのアルキレン基と1価の芳香環基とを組み合わせた基の炭素数は特に限定されないが、通常7~20、好ましくは7~11である。具体的にはベンジル基等のアラルキル基が挙げられる。

【0283】

Rとしてのアルキル基、シクロアルキル基、1価の芳香環基又はアルキレン基と1価の芳香環基とを組み合わせた基は、水素原子が置換基により置換されていてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、1価の芳香環基、アルキレン基と1価の芳香環基とを組み合わせた基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0284】

一般式(BS-1)で表される化合物は、3つのRの1つのみが水素原子、又は全てのRが水素原子でないことが好ましい。

【0285】

一般式(BS-1)の化合物の具体例としては、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-デシルアミン、トリイソデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、ジデシルアミン、メチルオクタデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミン、メチルジオクタデシルアミン、N,N-ジブチルアニリン、N,N-ジヘキシルアニリン、2,6-ジイソプロピルアニリン、2,4,6-トリ(t-ブチル)アニリンなどが挙げられる。

【0286】

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

【0287】

10

20

30

40

50

また、Rとしてのアルキル基は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン鎖が形成されていてもよい。オキシアルキレン鎖としては -CH₂CH₂O- が好ましい。具体例としては、トリス(メトキシエトキシエチル)アミンや、米国特許第6040112号明細書のコラム3、60行目以降に例示の化合物などが挙げられる。

【0288】

(2) 含窒素複素環構造を有する化合物

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

10

【0289】

また、環構造を2つ以上有する化合物も好適に用いられる。具体的には1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ウンデカ-7-エンなどが挙げられる。

【0290】

(3) フェノキシ基を有するアミン化合物

フェノキシ基を有するアミン化合物とは、アミン化合物のアルキル基の窒素原子と反対側の末端にフェノキシ基を有するものである。フェノキシ基は、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、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、アラルキル基、アシルオキシ基、アリアルオキシ基等の置換基を有していてもよい。

20

【0291】

より好ましくは、フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも1つのオキシアルキレン鎖を有する化合物である。1分子中のオキシアルキレン鎖の数は、好ましくは3~9個、更に好ましくは4~6個である。オキシアルキレン鎖の中でも -CH₂CH₂O- が好ましい。

【0292】

具体例としては、2-[2-{2(2,2ジメトキシ-フェノキシエトキシ)エチル}-ビス-(2-メトキシエチル)]-アミンや、米国特許出願公開第2007/0224539号明細書の段落[0066]に例示されている化合物(C1-1)~(C3-3)などが挙げられる。

30

【0293】

(4) アンモニウム塩

アンモニウム塩も適宜用いられる。好ましくはヒドロキシド又はカルボキシレートである。より具体的にはテトラブチルアンモニウムヒドロキシドに代表されるテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドが好ましい。

【0294】

その他、特開2002-363146号公報の実施例で合成されている化合物、特開2007-298569号公報の段落0108に記載の化合物なども使用可能である。

40

【0295】

塩基性化合物は、単独で又は2種以上併用して用いられる。

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

【0296】

酸発生剤/塩基性化合物のモル比は、2.5~300であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が2.5以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から300以下が好ましい。このモル比としてよ

50

り好ましくは5.0～200、更に好ましくは7.0～150である。

【0297】

なお、上記モル比における酸発生剤とは、樹脂(P)に含まれる繰返し単位(A)と、後述する樹脂(P)以外の酸発生剤の合計の量である。

【0298】

<酸の作用により分解してアルカリ水溶液に対する溶解速度が増大する樹脂>

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、樹脂(P)以外に、酸の作用により分解してアルカリ水溶液に対する溶解速度が増大する樹脂を含有していてもよい。

【0299】

酸の作用により分解してアルカリ水溶液に対する溶解速度が増大する樹脂(以下、「酸分解性樹脂」ともいう)は、樹脂の主鎖又は側鎖、或いは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基(酸分解性基)を有する樹脂である。この内、酸分解性基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

10

【0300】

酸分解性樹脂は、欧州特許254853号明細書、特開平2-25850号公報、同3-223860号公報、同4-251259号公報等に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、若しくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

【0301】

酸分解性基としては、例えば、-COOH基、-OH基などのアルカリ可溶性基を有する樹脂において、左記のアルカリ可溶性基の水素原子を酸の作用により脱離する基で置換した基が好ましい。

20

【0302】

酸分解性基として具体的には、前述した本発明の樹脂で説明した酸分解性基(例えば、樹脂(P)における繰返し単位(B)として説明した酸分解性基)と同様の基を好ましい例として挙げるができる。

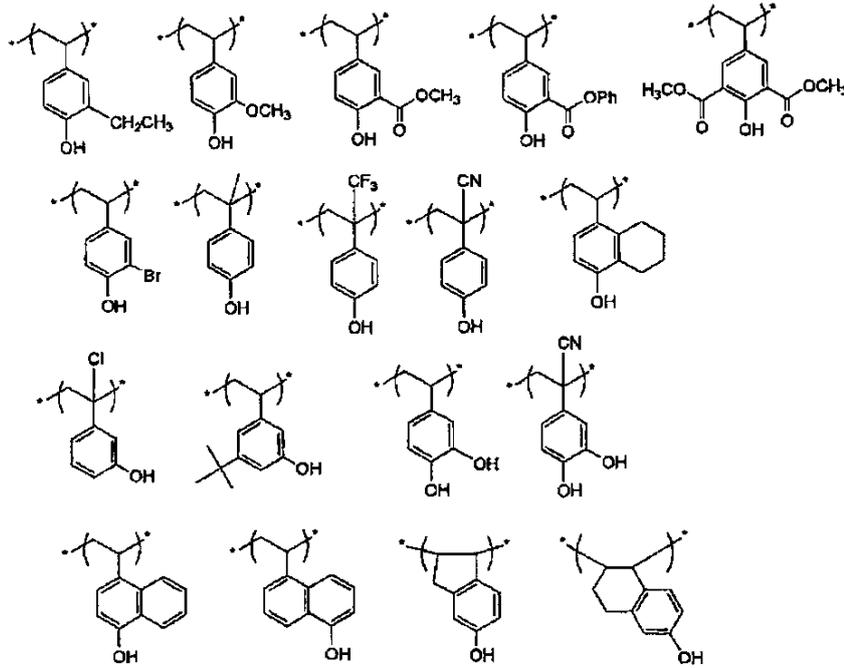
【0303】

前記アルカリ可溶性基を有する樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリ(o-ヒドロキシスチレン)、ポリ(m-ヒドロキシスチレン)、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、下記構造で表される置換基を有するポリ(ヒドロキシスチレン)類、及びフェノール性水酸基を有する樹脂、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、水素化ノボラック樹脂等のヒドロキシスチレン構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂、(メタ)アクリル酸、ノルボルネンカルボン酸などのカルボキシル基を有する繰返し単位を含有するアルカリ可溶性樹脂が挙げられる。

30

【0304】

【化59】



10

【0305】

これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)で測定(23)して170 /秒以上が好ましい。特に好ましくは330 /秒以上である。

20

【0306】

酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基を有する繰り返し単位の数(X)と酸で脱離する基で保護されていないアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の数(Y)をもって、 $X / (X + Y)$ で表される。含有率は、好ましくは0.01~0.7、より好ましくは0.05~0.50、更に好ましくは0.05~0.40である。

【0307】

酸分解性樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、50,000以下が好ましく、より好ましくは1,000~20,000、特に好ましくは、1,000~10,000である。

30

【0308】

酸分解性樹脂の分散度(Mw/Mn)は、1.0~3.0が好ましく、より好ましくは1.05~2.0であり、更に好ましくは1.1~1.7である。

【0309】

酸分解性樹脂は、2種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0310】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物において、樹脂(P)を除く酸分解性樹脂の組成物中の配合量は、組成物の全固形分中0~70質量%が好ましく、より好ましくは0~50質量%、更により好ましくは0~30質量%である。

40

【0311】

<酸発生剤>

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物では、光酸発生構造を有する樹脂(P)を含有しているが、該樹脂(P)以外に、感度の向上の観点から、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する低分子の化合物(以下、「酸発生剤」ともいう)を含有してもよい。

【0312】

そのような酸発生剤としては、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、又はマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は

50

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。

【0313】

たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、*o*-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。これらの具体例としては、例えば、米国特許出願公開第2008/0241737A1号明細書の〔0164〕～〔0248〕に説明されているものを挙げることができる。

【0314】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物において、光酸発生構造を有する樹脂(P)以外に、酸発生剤を用いる場合には、酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。酸発生剤の組成物中の含量は、本発明の組成物の全固形分を基準として、0～20質量%が好ましく、より好ましくは0～10質量%、更に好ましくは0～7質量%である。酸発生剤は、本発明において必須成分ではないが、添加の効果を得る上では、通常0.01質量%以上で使用される。

【0315】

<有機溶剤>

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

【0316】

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

【0317】

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

【0318】

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

【0319】

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

【0320】

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

【0321】

環を含有しても良いモノケトン化合物としては、例えば、2-ブタノン、3-メチルブ

10

20

30

40

50

タノン、ピナコロン、2 - ペンタノン、3 - ペンタノン、3 - メチル - 2 - ペンタノン、4 - メチル - 2 - ペンタノン、2 - メチル - 3 - ペンタノン、4, 4 - ジメチル - 2 - ペンタノン、2, 4 - ジメチル - 3 - ペンタノン、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 3 - ペンタノン、2 - ヘキサノン、3 - ヘキサノン、5 - メチル - 3 - ヘキサノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、2 - メチル - 3 - ヘプタノン、5 - メチル - 3 - ヘプタノン、2, 6 - ジメチル - 4 - ヘプタノン、2 - オクタノン、3 - オクタノン、2 - ノナノン、3 - ノナノン、5 - ノナノン、2 - デカノン、3 - デカノン、4 - デカノン、5 - ヘキセン - 2 - オン、3 - ペンテン - 2 - オン、シクロペンタノン、2 - メチルシクロペンタノン、3 - メチルシクロペンタノン、2, 2 - ジメチルシクロペンタノン、2, 4, 4 - トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、3 - メチルシクロヘキサノン、4 - メチルシクロヘキサノン、4 - エチルシクロヘキサノン、2, 2 - ジメチルシクロヘキサノン、2, 6 - ジメチルシクロヘキサノン、2, 2, 6 - トリメチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、2 - メチルシクロヘプタノン、3 - メチルシクロヘプタノンが好ましく挙げられる。

10

【0322】

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

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

20

ピルピン酸アルキルとしては、例えば、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が好ましく挙げられる。

【0323】

好ましく使用できる溶剤としては、2 - ヘプタノン、シクロペンタノン、 - ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、乳酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、ピルピン酸エチル、酢酸 - 2 - エトキシエチル、酢酸 - 2 - (2 - エトキシエトキシ)エチル、プロピレンカーボネートが挙げられる。特に好ましい溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルが挙げられる。

30

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

【0324】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、常圧(760 mmHg)で、沸点が150 以下の溶媒を含有することが好ましい。

上記溶媒を単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。また、常圧で、沸点が150 を越える溶媒を併用してもよい。本発明の組成物に於いては、沸点が150 以下の溶媒の含有量が溶媒全量に対して50質量%以上であることが好ましく、65質量%以上であることがより好ましい。特に好ましくは70質量%~100質量%である。

沸点が150 以下の溶媒は、沸点が50~150 が好ましく、沸点が80~150 がより好ましい。

40

【0325】

沸点が150 以下の溶媒は、好ましくは有機溶剤であり、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン、環を含有しても良いモノケトン化合物、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルピン酸アルキル等の有機溶剤から選択することができる。

例えば、以下に示すような溶剤から、常圧で、沸点が150 以下の溶媒を選択し、単独又は2種以上、更には、常圧で、沸点が150 を越える溶媒を併用して用いることができる。

50

【0326】

アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA; 1-メトキシ-2-アセトキシプロパン) (b.p. = 146)、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート (b.p. = 164 - 165)、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート (b.p. = 173 - 174 / 740 mmHg)、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート (b.p. = 143)、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート (b.p. = 156)、が好ましく挙げられる。

アルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME; 1-メトキシ-2-プロパノール) (b.p. = 119)、プロピレングリコールモノエチルエーテル (b.p. = 130 - 131)、プロピレングリコールモノプロピルエーテル (b.p. = 148)、プロピレングリコールモノブチルエーテル (b.p. = 169 - 170)、エチレングリコールモノメチルエーテル (b.p. = 124 - 125)、エチレングリコールモノエチルエーテル (b.p. = 134 - 135) を好ましく挙げられる。

【0327】

乳酸アルキルエステルとしては、例えば、乳酸メチル (b.p. = 145)、乳酸エチル (b.p. = 154)、乳酸プロピル (b.p. = 169 - 172)、乳酸ブチル (b.p. = 185 - 187) を好ましく挙げられる。

【0328】

アルコキシプロピオン酸アルキルとしては、例えば、3-エトキシプロピオン酸エチル (b.p. = 169 - 170)、3-エトキシプロピオン酸メチル (b.p. = 138 - 141)、3-メトキシプロピオン酸エチル (b.p. = 156 - 158) を好ましく挙げられる。

【0329】

環状ラクトンとしては、例えば、 ϵ -プロピオラクトン (b.p. = 162)、 γ -ブチロラクトン (b.p. = 71 - 73 / 29 mmHg)、 δ -ブチロラクトン (b.p. = 204 - 205)、 ϵ -メチル- γ -ブチロラクトン (b.p. = 78 - 81 / 10 mmHg)、 δ -メチル- γ -ブチロラクトン (b.p. = 87 - 88 / 10 mmHg)、 ϵ -バレロラクトン (b.p. = 82 - 85 / 10 mmHg)、 ϵ -カプロラクトン (b.p. = 219)、 ϵ -オクタノイックラクトン (b.p. = 234)、 ϵ -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン (b.p. = 133 / 10 mmHg) が好ましく挙げられる。

【0330】

環を含有しても良いモノケトン化合物としては、例えば、2-ブタノン (b.p. = 80)、3-メチルブタノン (b.p. = 94 - 95)、ピナコロン (b.p. = 106)、2-ペンタノン (b.p. = 101 - 105)、3-ペンタノン (b.p. = 102)、3-メチル-2-ペンタノン (b.p. = 118)、4-メチル-2-ペンタノン (b.p. = 117 - 118)、2-メチル-3-ペンタノン (b.p. = 113)、4,4-ジメチル-2-ペンタノン (b.p. = 125 - 130)、2,4-ジメチル-3-ペンタノン (b.p. = 124)、2,2,4,4-テトラメチル-3-ペンタノン (b.p. = 152 - 153)、2-ヘキサノン (b.p. = 127)、3-ヘキサノン (b.p. = 123)、5-メチル-2-ヘキサノン (b.p. = 145)、2-ヘプタノン (b.p. = 149 - 150)、3-ヘプタノン (b.p. = 146 - 148)、4-ヘプタノン (b.p. = 145)、2-メチル-3-ヘプタノン (b.p. = 158 - 160)、5-メチル-3-ヘプタノン (b.p. = 161 - 162)、2,6-ジメチル-4-ヘプタノン (b.p. = 165 - 170)、2-オクタノン (b.p. = 173)、3-オクタノン (b.p. = 167 - 168)、2-ノナノン (b.p. = 192 / 743 mmHg)、3-ノナノン (b.p. = 187 - 188)、5-ノナノン (b.p. = 186 - 187)、2-デカノン (

10

20

30

40

50

b . p . = 2 1 1)、3 - デカノン (b . p . = 2 0 4 - 2 0 5)、4 - デカノン (b . p . = 2 0 6 - 2 0 7)、5 - ヘキセン - 2 - オン (b . p . = 1 2 8 - 1 2 9)、3 - ペンテン - 2 - オン (b . p . = 1 2 1 - 1 2 4)、シクロペンタノン (b . p . = 1 3 0 - 1 3 1)、2 - メチルシクロペンタノン (b . p . = 1 3 9)、3 - メチルシクロペンタノン (b . p . = 1 4 5)、2 , 2 - ジメチルシクロペンタノン (b . p . = 1 4 3 - 1 4 5)、2 , 4 , 4 - トリメチルシクロペンタノン (b . p . = 1 6 0)、シクロヘキサノン (b . p . = 1 5 7)、3 - メチルシクロヘキサノン (b . p . = 1 6 9 - 1 7 0)、4 - メチルシクロヘキサノン (b . p . = 1 6 9 - 1 7 1)、4 - エチルシクロヘキサノン (b . p . = 1 9 2 - 1 9 4)、2 , 2 - ジメチルシクロヘキサノン (b . p . = 1 6 9 - 1 7 0)、2 , 6 - ジメチルシクロヘキサノン (b . p . = 1 7 4 - 1 7 6)、2 , 2 , 6 - トリメチルシクロヘキサノン (b . p . = 1 7 8 - 1 7 9)、シクロヘプタノン (b . p . = 1 7 9)、2 - メチルシクロヘプタノン (b . p . = 1 8 2 - 1 8 5)、3 - メチルシクロヘプタノン (b . p . = 1 0 0 / 4 0 mmHg) が好ましく挙げられる。

10

【 0 3 3 1 】

アルキレンカーボネートとしては、例えば、プロピレンカーボネート (b . p . = 2 4 0)、ビニレンカーボネート (b . p . = 1 6 2)、エチレンカーボネート (b . p . = 2 4 3 - 2 4 4 / 7 4 0 mmHg)、ブチレンカーボネート (b . p . = 8 8 / 0 . 8 mmHg) が好ましく挙げられる。

【 0 3 3 2 】

アルコキシ酢酸アルキルとしては、例えば、酢酸 - 2 - メトキシエチル (b . p . = 1 4 5)、酢酸 - 2 - エトキシエチル (b . p . = 1 5 5 - 1 5 6)、酢酸 - 2 - (2 - エトキシエトキシ) エチル (b . p . = 2 1 9)、酢酸 - 1 - メトキシ - 2 - プロピル (b . p . = 1 4 5 - 1 4 6) が好ましく挙げられる。

20

【 0 3 3 3 】

ピルビン酸アルキルとしては、例えば、ピルビン酸メチル (b . p . = 1 3 4 - 1 3 7)、ピルビン酸エチル (b . p . = 1 4 4)、ピルビン酸プロピル (b . p . = 1 6 6) が好ましく挙げられる。

【 0 3 3 4 】

好ましく使用できる溶剤としては、2 - ヘプタノン、シクロペンタノン、 - ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、乳酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸 - 2 - エトキシエチル、酢酸 - 2 - (2 - エトキシエトキシ) エチル、プロピレンカーボネートが挙げられるが、アウトガス低減の観点から2 - ヘプタノン、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等、常圧での沸点が150 以下の溶媒が特に好ましい。

30

【 0 3 3 5 】

本発明の組成物全量中における溶媒 (沸点が150 以上のものも、そうでないものも全て含む) の使用量は、所望の膜厚等に応じて適宜調整可能であるが、一般的には組成物の全固形分濃度が0 . 5 ~ 3 0 質量%、好ましくは1 . 0 ~ 2 0 質量%、より好ましくは1 . 5 ~ 1 0 質量%となるように調製される。

40

【 0 3 3 6 】

< 界面活性剤 >

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、更に界面活性剤を含有してもしなくてもよい。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が好ましい。

【 0 3 3 7 】

これらに該当する界面活性剤としては、大日本インキ化学工業 (株) 製のメガファック F 1 7 6、メガファック R 0 8、OMNOVA社製のPF 6 5 6、PF 6 3 2 0、トロイ

50

ケミカル(株)製のトロイゾルS-366、住友スリーエム(株)製のフロラードFC430、信越化学工業(株)製のポリシロキサンポリマーKP-341などが挙げられる。

【0338】

また、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。より具体的には、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アルキルアリアルエーテル類などが挙げられる。

【0339】

その他、公知の界面活性剤が適宜使用可能である。使用可能な界面活性剤としては、例えば、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0273]以降に記載の界面活性剤が挙げられる。

【0340】

界面活性剤は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に界面活性剤を含有させる場合、界面活性剤の含有量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対し、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。

【0341】

<酸分解性溶解阻止化合物>

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、酸の作用により分解してアルカリ現像液中への溶解速度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物(以下、「溶解阻止化合物」ともいう)を含有することができる。

【0342】

溶解阻止化合物としては、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、前記酸分解性樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。

【0343】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を、電子線又はEUV光で照射する場合には、フェノール化合物のフェノール性水酸基を酸分解基で置換した構造を含有するものが好ましい。フェノール化合物としてはフェノール骨格を1~9個含有するものが好ましく、更に好ましくは2~6個含有するものである。

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

<染料>

好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。

【0344】

露光による酸発生効率を向上させるため、更に、下記に挙げるような光増感剤を添加することができる。

【0345】

本発明で使用できる現像液に対する溶解促進性化合物は、フェノール性OH基を2個以上、又はカルボキシ基を1個以上有する分子量1,000以下の低分子化合物である。カルボキシ基を有する場合は脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4916210号、欧州特許第219294号に記載のものを挙げることができる。

【0346】

また、特開2006-208781号公報や、特開2007-286574号公報等に記載の、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物も、本願組成物に対して好適に用いることができる。

【0347】

<パターン形成方法>

10

20

30

40

50

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、基板など支持体上に塗布され、レジスト膜を形成することができる。このレジスト膜の膜厚は、 $0.02 \sim 0.1 \mu\text{m}$ が好ましい。

基板上に塗布する方法としては、スピン塗布が好ましく、その回転数は $1000 \sim 3000 \text{rpm}$ が好ましい。

【0348】

例えば、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を、精密集積回路素子、フォトマスク、インプリント用モールドなどの製造に使用されるような基板（例：シリコン、シリコン/二酸化シリコン被覆、窒化シリコン、Cr層を有する石英基板など）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布、乾燥し、レジスト膜を形成することができる。なお、予め公知の反射防止膜を塗設することもできる。

10

【0349】

当該レジスト膜に、活性光線性又は放射線、好ましくは電子線（EB）、X線又はEUV光（ 13nm ）を照射し、好ましくはバーク（加熱）を行い、現像する。これにより良好なパターンを得ることができる。

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

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

加熱温度はPB、PEB共に $70 \sim 130$ で行うことが好ましく、 $80 \sim 125$ で行うことがより好ましい。

20

加熱時間は $30 \sim 300$ 秒が好ましく、 $30 \sim 180$ 秒がより好ましく、 $30 \sim 100$ 秒が更に好ましい。

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

バークにより露光部の反応が促進され、感度やパターンプロファイルが改善する。

【0350】

現像工程では、通常、アルカリ現像液を用いる。本発明の組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

30

【0351】

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

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常 $0.1 \sim 20$ 質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常 $10.0 \sim 15.0$ である。

40

【0352】

なお、本発明の組成物を適用して、インプリント用モールド構造体を作製する場合の詳細については、例えば、ナノインプリントの基礎と技術開発・応用展開 ナノインプリントの基板技術と最新の技術展開 編集：平井義彦 フロンティア出版（2006年6月発行）、特許第4109085号公報や、特開2008-162101号公報などを参照されたい。

【実施例】

【0353】

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

50

<モノマーの合成>

合成例1 (M-III-1の合成)

p-アセトキシスチレン100.00質量部を酢酸エチル400質量部に溶解させ、0に冷却し、ナトリウムメトキシド(28質量%メタノール溶液)47.60質量部を30分かけて滴下して加え、室温で5時間攪拌した。酢酸エチルを加えて、有機層を蒸留水で3回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去して、p-ヒドロキシスチレン(54質量%酢酸エチル溶液)131.70質量部を得た。

p-ヒドロキシスチレン(54質量%酢酸エチル溶液)18.52質量部を酢酸エチル56.00質量部に溶解させ、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロプロパン-1,3-ジスルホニルジフルオリド27.62質量部を加え、0に冷却した。トリエチルアミン12.63質量部を酢酸エチル25.00質量部に溶解させた液を30分かけて滴下し、0のまま、4時間攪拌した。その後、トリエチルアミン42.1質量部とトリフルオロメタンスルホンアミド13.64質量部を加え、更に50で4時間攪拌した。酢酸エチルを加え、有機層を希塩酸、水、飽和食塩水で順次洗浄し、有機層を硫酸ナトリウムによって乾燥した。溶媒を留去して、化合物A 37.90質量部を得た。

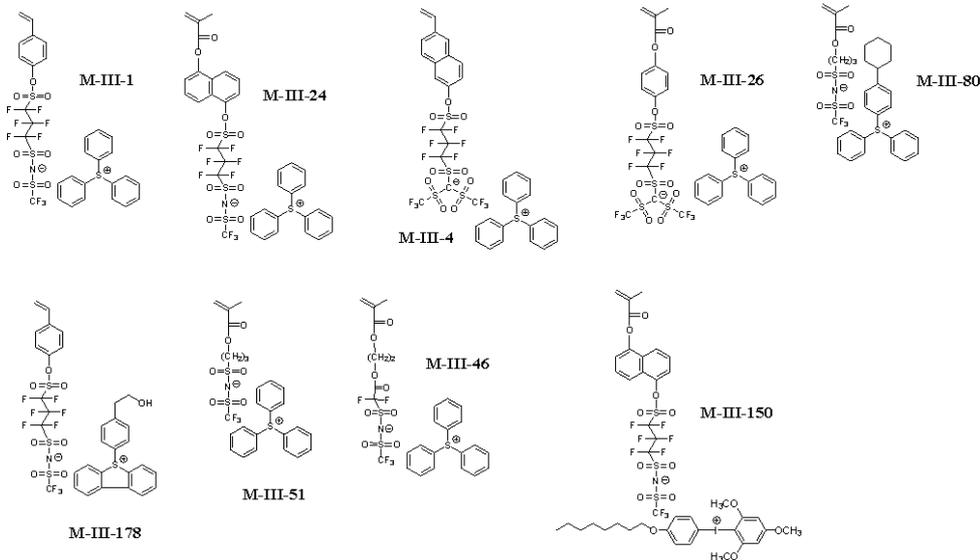
化合物A 38.57質量部をメタノール254.25質量部に溶解させ、トリフェニルスルホニウムブロミド23.34質量部を加え、室温で3時間攪拌した。溶媒を留去して、蒸留水を加えて、クロロホルムで3回抽出した。得られた有機層を蒸留水で3回洗浄した後、溶媒を留去した。シリカゲルクロマトグラフィーにより精製することで、目的の化合物(M-III-1)43.90質量部を得た。

【0354】

他のモノマー(M-III-24、M-III-4、M-III-26、M-III-80、M-III-178、M-III-51、M-III-46、M-III-150)も、同様にして合成した。

【0355】

【化60】



【0356】

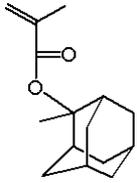
<樹脂(P)の合成>

合成例2 (P-1の合成)

1-メトキシ-2-プロパノール9.33質量部を窒素気流下、80に加熱した。この液を攪拌しながら、上記合成例1にて得られたモノマー(M-III-1)6.13質量部、下記構造式のモノマー7.11質量部、4-ヒドロキシフェニルメタクリレート6.76質量部、1-メトキシ-2-プロパノール37.33質量部、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル〔V-601、和光純薬工業(株)製〕1.75質量部の混合溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後、80で更に4時間攪拌した。反応液を放冷後、多量の

ヘキサン/酢酸エチルで再沈殿を実施し、得られた固体を再度アセトンに溶解させ、多量の水/メタノールで再沈殿・真空乾燥を行うことで、本発明の樹脂(P-1)を11.1質量部得た。

【0357】
【化61】



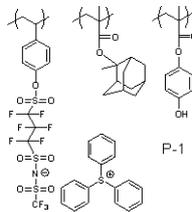
10

【0358】

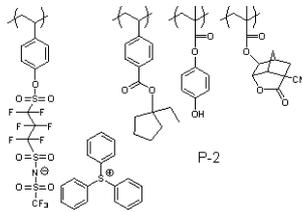
得られた樹脂のGPC(キャリア:N-メチル-2-ピロリドン(NMP))から求めた重量平均分子量(Mw:ポリスチレン換算)は、Mw=6800、分散度はMw/Mn=1.70であった。

以下、同様にして、樹脂P-2~P-15及び下記PR-1~5を合成した。下記表2に、各々の組成比(モル%;各繰り返し単位と左から順に対応)、重量平均分子量及び分散度を示す。

【0359】
【化62】

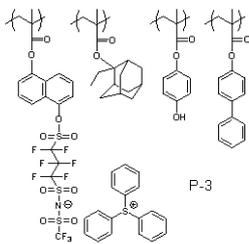


P-1

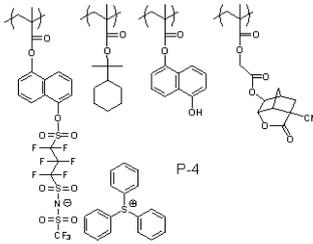


P-2

20

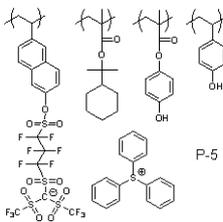


P-3

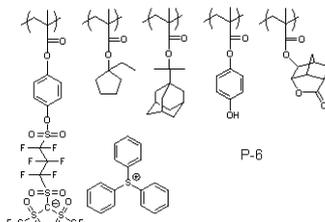


P-4

30

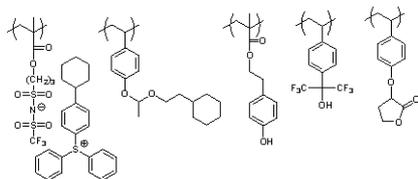


P-5

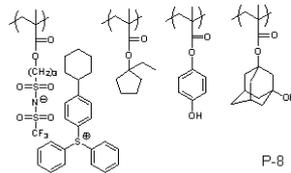


P-6

40



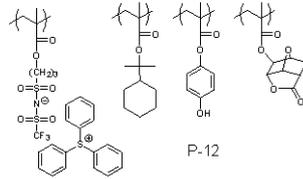
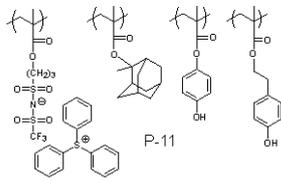
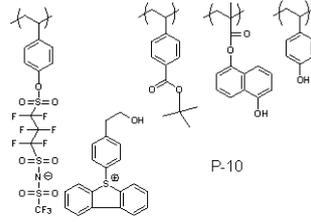
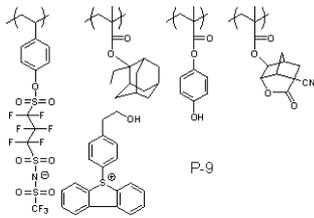
P-7



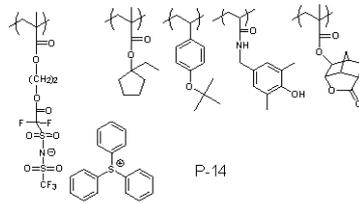
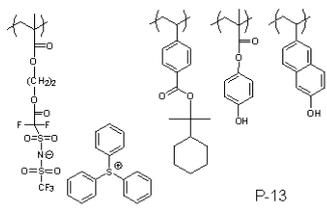
P-8

【0360】

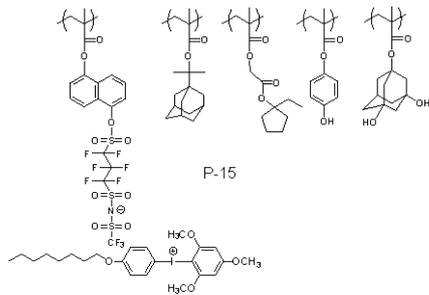
【化 6 3】



10



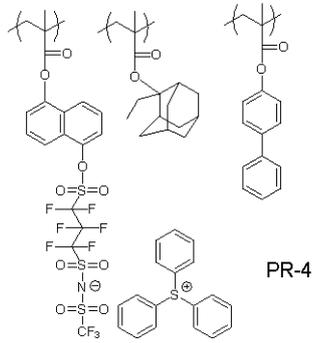
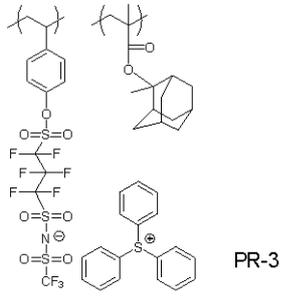
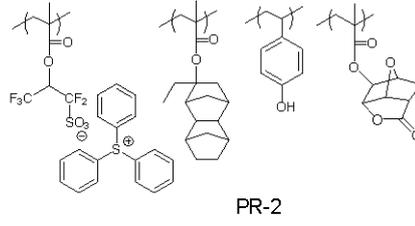
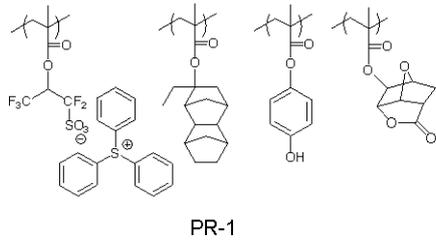
20



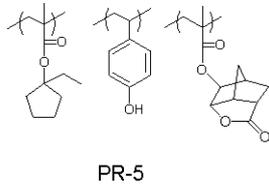
30

【 0 3 6 1 】

【化 6 4】



10



20

【 0 3 6 2】

【表 2】

	組成比(mol%)							Mw	Mw/Mn
	10	40	50	-	-	-	-		
P-1	10	40	50	-	-	-	-	6800	1.70
P-2	10	35	35	20	-	-	-	7200	1.72
P-3	10	40	45	5	-	-	-	7700	1.69
P-4	12	45	20	23	-	-	-	7500	1.70
P-5	10	40	25	25	-	-	-	7400	1.73
P-6	10	25	15	30	20	-	-	8000	1.71
P-7	13	30	17	30	10	-	-	8400	1.69
P-8	10	45	30	15	-	-	-	7100	1.71
P-9	10	35	40	15	-	-	-	7700	1.73
P-10	10	40	20	30	-	-	-	7100	1.69
P-11	10	35	40	15	-	-	-	7600	1.72
P-12	10	40	25	25	-	-	-	7500	1.72
P-13	10	30	30	30	-	-	-	6900	1.72
P-14	10	25	15	25	25	-	-	7800	1.70
P-15	10	25	20	35	10	-	-	7300	1.71
PR-1	10	30	30	30	-	-	-	7600	1.71
PR-2	10	30	30	30	-	-	-	7700	1.70
PR-3	10	90	-	-	-	-	-	8200	1.70
PR-4	10	70	20	-	-	-	-	7800	1.72
PR-5	40	40	20	-	-	-	-	7500	1.68

10

20

【0363】

30

< 感活性光線性又は感放射性樹脂組成物の調製 >

下記表に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度4質量%の溶液を調製し、これを0.10μmのポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過して感活性光線性又は感放射性樹脂組成物を調製した。感活性光線性又は感放射性樹脂組成物を下記の方法で評価し、結果を下表に示した。下表に記載した各成分の濃度(質量%)は、レジスト組成物の全固形分を基準とする。

下表における各成分について、複数使用した場合の比は質量比である。

【0364】

(露光条件1:EB露光)実施例1~22、比較例1~4

調製した感活性光線性又は感放射性樹脂組成物を、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、膜厚100nmの感活性光線性又は感放射性レジスト膜を形成させた。この感活性光線性又は感放射性レジスト膜を、電子線照射装置(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。照射後直ぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に濃度2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液を用いて23℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、スピン乾燥してラインアンドスペースパターン(ライン:スペース=1:1)を形成し、得られたパターンを下記方法で評価した。

40

【0365】

(露光条件2:EUV露光)実施例23~26

50

調製した感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120 で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、膜厚100nmの感活性光線性又は感放射線性レジスト膜を形成させた。この感活性光線性又は感放射線性レジスト膜を、EUV露光装置で照射し、照射後直ぐに110 で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に濃度2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液を用いて23 で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、スピン乾燥してレジストパターンを得た。

【0366】

<レジスト評価>

(感度評価)

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡((株)日立製作所製S-9220)を用いて観察した。線幅100nmライン(ライン:スペース=1:1)を解像する時の最小照射エネルギーを感度とした。この値が小さいほど、感度が高い。

(解像力評価)

上記の感度を示す照射量における限界解像力(ラインとスペースが分離解像)を解像力とした。

(パターン形状評価)

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

【0367】

(LER評価)

上記の感度を示す照射量における線幅100nmラインパターンの長さ方向50μmにおける任意の30点について、走査型電子顕微鏡((株)日立製作所製S-9220)を用いてエッジがあるべき基準線からの距離を測定し、標準偏差を求め、3 を算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

(現像欠陥性能)

シリコンウエハー上に、有機反射防止膜ARC29A(日産化学社製)を塗布し、205 で60秒間に亘ってベークした。これにより、シリコンウエハー上に、膜厚78nmの反射防止膜を形成した。その上に、上記の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物(ポジ型レジスト溶液)を塗布し、90 で60秒間に亘ってベークした。これにより、膜厚が120nmの感活性光線性又は感放射線性レジスト膜を形成した。得られたレジスト膜を、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液を用いた30秒間の現像処理に供し、その後、純水を用いてリンスし、スピン乾燥して、現像欠陥検査用のウエハーを作製した。

ケー・エル・エー・テンコール社製の欠陥検査装置KLA2360(商品名)を用い、欠陥検査装置のピクセルサイズを0.16μmに、また閾値を20に設定して、ランダムモードで測定し、比較イメージとピクセル単位の重ね合わせによって生じる差異から抽出される現像欠陥を検出した。単位面積あたりの現像欠陥数(個数/cm²)を算出し、以下の基準で、現像欠陥性能の評価を行った。

(良好)...値が1.0未満の場合

(やや良好)...値が1.0以上2.0未満の場合

×(不良)...値が2.0以上の場合

【0368】

10

20

30

40

【表 3】

EiB露光での評価結果

	樹脂 (質量比)	濃度	併用 酸発生剤	濃度	塩基性 化合物	濃度	有機 溶剤(D)	質量比	界面 活性剤	濃度	全固形分 濃度	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	解像力 (nm)	パターン 形状	LER (nm)	現像 欠陥
実施例1	P-1	98.73	無し		TBAH	1.22	S1/S2	30/70	W-4	0.05	4.0	33.5	50	矩形	2.9	○
実施例2	P-1	98.73	無し		TPI	1.22	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	33.3	50	矩形	2.9	○
実施例3	P-1/P-3 (50/50)	98.73	無し		TPI	1.22	S1/S2	30/70	W-4	0.05	4.0	33.6	55	矩形	3.1	○
実施例4	P-2	98.79	無し		TOA	1.16	S1/S2	20/80	W-1	0.05	4.0	33.3	50	矩形	2.8	○
実施例5	P-2	97.29	PAQ-1	1.5	TPI	1.16	S1/S2	40/60	W-3	0.05	4.0	31.1	50	矩形	3.2	○
実施例6	P-3	98.81	無し		TOA	1.14	S1/S2	40/60	W-2	0.05	4.0	33.6	50	矩形	3.0	○
実施例7	P-3	98.81	無し		TBAH	1.14	S1/S2	40/60	W-2	0.05	4.0	33.6	50	矩形	3.0	○
実施例8	P-4	98.74	無し		TOA	1.21	S1/S2/S3	30/60/10	W-3	0.05	4.0	32.9	50	矩形	2.9	○
実施例9	P-4	97.24	PAQ-2	1.5	TBAH	1.21	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	30.0	50	矩形	3.1	○
実施例10	P-5	98.70	無し		TPI	1.25	S1/S2	20/80	W-1	0.05	4.0	33.6	60	矩形	3.2	○
実施例11	P-6	98.81	無し		TPI	1.14	S1/S2	40/60	W-3	0.05	4.0	33.7	55	矩形	3.0	○
実施例12	P-7	98.59	無し		TOA	1.36	S1/S2/S3	30/60/10	W-2	0.05	4.0	32.7	55	矩形	3.2	○
実施例13	P-8	98.60	無し		TPI	1.35	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	33.0	50	矩形	3.1	○
実施例14	P-9	98.80	無し		TOA	1.15	S1/S2/S3	30/60/10	W-3	0.05	4.0	33.7	50	矩形	3.1	○
実施例15	P-10	98.65	無し		TPI	1.30	S1/S2	40/60	W-2	0.05	4.0	32.6	50	矩形	3.2	○
実施例16	P-11	98.63	無し		TPI	1.32	S1/S2	30/70	W-1	0.05	4.0	33.4	50	矩形	3.3	○
実施例17	P-12	98.63	無し		TBAH	1.32	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	32.8	50	矩形	3.2	○
実施例18	P-13	98.68	無し		TPI	1.27	S1/S2	30/70	W-1	0.05	4.0	34.8	55	矩形	3.5	○
実施例19	P-14	98.64	無し		TOA	1.31	S1/S2	40/60	W-3	0.05	4.0	35.7	55	矩形	3.4	○
実施例20	P-15	98.93	無し		TPI	1.02	S1/S2	30/70	W-2	0.05	4.0	33.9	55	矩形	3.4	○
実施例21	P-8/PR-5 (90/10)	98.66	無し		TPI	1.29	S1/S2/S3	20/70/10	W-3	0.05	4.0	33.8	55	矩形	3.6	○
実施例22	P-2	98.84	無し		TBAH	1.16	S1/S2/S3	30/60/10	無し	0	4.0	32.8	50	矩形	3.1	○
比較例1	PR-1	98.66	無し		TPI	1.29	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	39.6	70	T-top	4.8	△
比較例2	PR-2	98.66	無し		TPI	1.29	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0	39.1	80	矩形	4.5	×
比較例3	PR-3	98.66	無し		TPI	1.29	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0					△
比較例4	PR-4	98.66	無し		TPI	1.29	S1/S2	40/60	W-1	0.05	4.0					△

各成分の濃度は、レジスト組成物の全固形分濃度中の濃度(質量%)を表す。 *100nm L/Sのパターン形成ができなかった

10

【 0 3 6 9 】

【表 4】

EUV露光での評価結果

	本発明 の樹脂	濃度	併用 酸発生剤	濃度	塩基性 化合物	濃度	有機 溶剤(D)	質量比	界面 活性剤	濃度	全固形分 濃度	感度 (mJ/cm^2)	パターン 形状
実施例23	P-1	98.73	無し		TBAH	1.22	S1/S2	30/70	W-4	0.05	4.0	37.3	矩形
実施例24	P-2	98.79	無し		TOA	1.16	S1/S2	20/80	W-1	0.05	4.0	38.1	矩形
実施例25	P-3	98.81	無し		TBAH	1.14	S1/S2	40/60	W-2	0.05	4.0	37.4	矩形
実施例26	P-4	98.74	無し		TOA	1.21	S1/S2/S3	30/60/10	W-3	0.05	4.0	37.6	矩形

各成分の濃度は、レジスト組成物の全固形分濃度中の濃度(質量%)を表す。

20

【 0 3 7 0 】

以下、表中の略号を示す。

〔樹脂(P)〕

樹脂 P - 1 ~ P - 15 及び PR - 1 ~ PR - 5 は、先に示した通りである。

〔塩基性化合物〕

TBAH：テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

TOA：トリ(n-オクチル)アミン

TPI：トリフェニルイミダゾール

〔界面活性剤〕

W - 1：メガファック F 1 7 6 (大日本インキ化学工業(株)製)(フッ素系)

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

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

W - 4：PF 6 3 2 0 (OMNOVA社製)(フッ素系)

〔溶剤〕

S 1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA; 1-メトキシ-2-アセトキシプロパン)

S 2：プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME; 1-メトキシ-2-プロパノール)

S 3：乳酸エチル

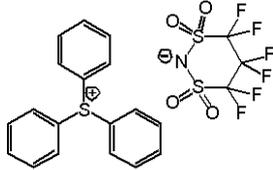
〔酸発生剤〕

【 0 3 7 1 】

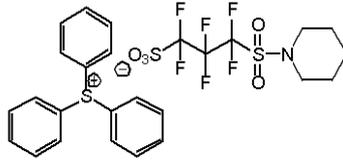
30

40

【化 6 5】



PAG-1



PAG-2

【 0 3 7 2 】

上掲の表に記載の結果から明らかなように、本発明に係る繰り返し単位（A）を欠いた比較例 1 及び 2 は感度、解像力及び L E R に劣り、現像欠陥が生じていることが分かる。

10

また、本発明に係る繰り返し単位（F）を欠いた比較例 3 及び 4 は所定のラインアンドスペースパターンを得ることができず、現像欠陥が生じることが分かる。E U V 照射により、水酸基を有する芳香環基を含有する繰り返し単位が 2 次電子を発生し、その発生した 2 次電子が繰り返し単位（A）によって捕捉されることによって酸を発生することができると推定されるが、比較例 3 及び 4 はこのような水酸基を有する芳香環基を含有する繰り返し単位を有しないためパターンを得ることができないと推定される。

一方、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を使用した実施例 1 ~ 2 2 は、E B 露光において、現像欠陥がなく、高感度、高解像力、良好なパターン形状、良好なラインエッジラフネスを同時に満足することが明らかである。

また、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を使用した実施例 2 3 ~ 2 6 は、E U V 露光において、高感度、良好なパターン形状を同時に満足することが明らかである。

20

フロントページの続き

(72)発明者 椿 英明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内

審査官 石附 直弥

(56)参考文献 特開2009-093137(JP,A)

特開2010-265435(JP,A)

国際公開第2009/152276(WO,A2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/018