(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 11 月 20 日(20.11.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/185288 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/062137

(22) 国際出願日: 2014 年 5 月 2 日(02.05.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-102598 2013 年 5 月 14 日(14.05.2013) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 渋谷　明規(**SHIBUYA Akinori**); 〒4210396 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 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 小田原　修一，外(**ODAHARA Shuichi** et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松１２５０番地　ＦＦＴＰ　Ｍ０棟６Ｆ Kanagawa (JP).

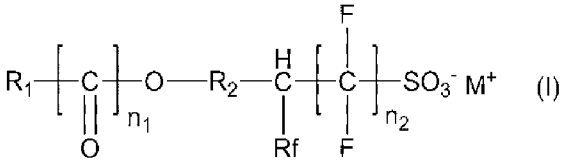
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

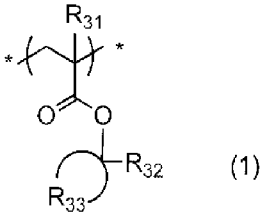
添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: ACTIVE LIGHT-SENSITIVE, OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, AND PATTERN-FORMING METHOD USING SAME

(54) 発明の名称 : 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及びそれを用いたパターン形成方法



(I)



(1)

(57) **Abstract**: Provided are: an active light-sensitive, or radiation-sensitive resin composition which has excellent exposure latitude, and pattern roughness such as line width roughness; and a pattern-forming method using the same. This active light-sensitive, or radiation-sensitive resin composition contains: (A) at least one compound which is represented by general formula (I), and generates an acid when irradiated with active light, or with radiation; and (B) a resin which includes at least one repeating unit represented by general formula (1), decomposes due to the action of the acid, and becomes more soluble in an alkaline developing solution.

(57) 要約: 露光ラチチュード及びラインウィズスラフネスなどのパターンラフネスに優れた感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及びそれを用いたパターン形成方法を提供する。本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、（Ａ）下記一般式（I）で表される活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物を少なくとも１種と、（Ｂ）少なくとも１種の下記一般式（１）で表される繰り返し単位を含む酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂とを含有する。

WO 2014/185288 A1

明　細　書

発明の名称 ：

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及びそれを用いたパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びにそれを用いた感活性光線性又は感放射線性膜及びパターン形成方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、ＩＣ等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブリケーション工程、平版印刷版、酸硬化性組成物に使用さ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感活性光線性又は感放射線性膜及びパターン形成方法に関する。また、本発明は、前記パターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法及び該方法により製造された電子デバイスにも関する。

背景技術

[0002] 化学増幅レジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

ＫｒＦエキシマレーザーを露光光源とする場合には、主として２４８ｎｍ領域での吸収の小さい、ポリ（ヒドロキシスチレン）を基本骨格とする樹脂を主成分に使用するため、高感度、高解像度で、且つ良好なパターンを形成し、従来のナフトキノンジアジド／ノボラック樹脂系に比べて良好な系となっている。

一方、更なる短波長の光源、例えばＡｒＦエキシマレーザー（１９３ｎｍ）を露光光源として使用する場合は、芳香族基を有する化合物が本質的に１９３ｎｍ領域に大きな吸収を示すため、上記化学増幅系でも十分ではなかった。このため、脂環炭化水素構造を有する樹脂を含有するＡｒＦエキシマレ

ーザー用レジストが開発されてきている。

また、化学増幅型レジスト組成物の主要構成成分である光酸発生剤についても種々の化合物が開発されている（例えば、特許文献１を参照）。特許文献１には、含フッ素スルホン酸塩の光酸発生剤が記載されている。

しかしながら、上記のレジスト組成物においては、露光ラチチュード及びラインウィズスラフネスについて、更なる改善が求められる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第２０１１／１０４１２７号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、露光ラチチュード（以下、ＤＯＦとも称する）及びラインウィズスラフネス（以下、ＬＷＲとも称する）などのパターンラフネスに優れた感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及びそれを用いたパターン形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

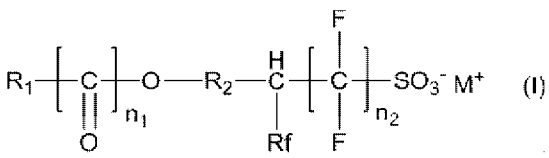
[0005] 本発明らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、下記に例示する発明を完成するに至った。

[１] （Ａ）下記一般式（Ｉ）で表される活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物を少なくとも１種、及び

（Ｂ）下記一般式（１）で表される繰り返し単位を含む酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂を少なくとも１種

含有することを特徴とする感活性光線又感放射線性樹脂組成物：

[0006] [化1]



（一般式（Ｉ）中、

R_1は、環骨格を構成するメチレン基のうち少なくとも１つがヘテロ原子を有する２価の連結基によって置換された脂環式炭化水素基を表し；

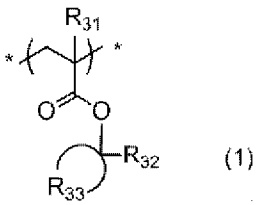
R_2は、２価の連結基を表し；

Ｒｆは、フッ素原子、又は、少なくとも１つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表し；

n_1及びn_2は、それぞれ独立して、０又は１を表し；

M^+は、一価のカチオンを表す。）

[0007] [化2]



(1)

（一般式（１）中、

R_{31}は、水素原子、フッ素原子、アルキル基又はフッ素化アルキル基を表し；

R_{32}は、アルキル基又はシクロアルキル基を表し；

R_{33}は、R_{32}が結合する炭素原子とともに単環の脂環式炭化水素構造を形成するのに必要な原子団を表し；脂環式炭化水素構造は、環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子又はヘテロ原子を含む基で置換されていてもよい。）

[２] 一般式（Ｉ）において、R_1がラクトン基である[１]に記載の感活性光線又感放射線性樹脂組成物。

[３] 一般式（Ｉ）において、n_2が１であり、Ｒｆがフッ素原子である[１]又は[２]に記載の感活性光線又感放射線性樹脂組成物。

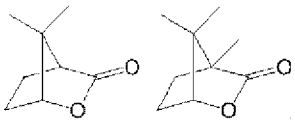
[４] 一般式（Ｉ）において、n_1が１であり、R_2がメチレン基である[１]～[３]のいずれか１項に記載の感活性光線又感放射線性樹脂組成物。

[５] 一般式（Ｉ）において、R_1が多環構造を有するラクトン基である[１]～[４]のいずれか１項に記載の感活性光線又感放射線性樹脂組成物。

[６] 一般式（Ｉ）において、R_1が下記構造式で表されるラクトン基である[１]～[５]

のいずれかに記載の感活性光線又感放射線性樹脂組成物。

[0008] [化3]



[７] 一般式（I）において、M^+が、下記一般式（II）又は（III）で表されるスルホニウムカチオンであることを特徴とする[１]～[６]のいずれかに記載の感活性光線又感放射線性樹脂組成物：

[0009] [化4]

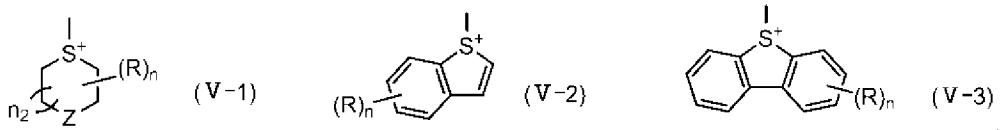


(II) (III)

[0010] （一般式（II）及び（III）中、

Ｙは、下記一般式（Ｖ－１）～（Ｖ－３）のいずれかで表される構造を表し；

[0011] [化5]



(V-1) (V-2) (V-3)

[0012] n_1及びn_2は、それぞれ独立して、０又は１であり；

ＸおよびＺは、$-CH_2-$、$-CR_{21}=CR_{22}-$、$-NR_{23}-$、－Ｓ－、及び－Ｏ－のいずれかを表し；R_{21}、R_{22}、及びR_{23}は、それぞれ独立に、水素原子、置換又は無置換のアルキル基、シクロアルキル基、又はアルコキシ基を表し；

R_{24}は、置換もしくは無置換のアリール基を表し；

R_{25}及びR_{26}は、それぞれ独立に、水素原子、置換又は無置換のアルキル基、又はシクロアルキル基を表し、R_{25}及びR_{26}は、相互に連結して環を形成していても良く；

$(R)_n$は置換基を表す。

[８] 化合物（Ａ）のほかに、少なくとも１種の光酸発生剤を含むことを特

徴とする[１]～[７]のいずれかに記載の感活性光線又は感放射線性樹脂組成物。

[９] 更に、疎水性樹脂を含むことを特徴とする[１]～[８]のいずれかに記載の感活性光線又は感放射線性樹脂組成物。

[１０] [１]～[９]のいずれかに記載の組成物を含む感活性光線性又は感放射線性膜。

[１１] [１]～[１０]のいずれか１項に記載の組成物を含む膜を形成することと、該膜に活性光線又は放射線を照射することと、活性光線又は放射線を照射した膜を現像することとを含むパターン形成方法。

[１２] 活性光線又は放射線の照射は、ＡｒＦ液浸露光で行われることを特徴とする[１

１]に記載のパターン形成方法。

[１３] [１１]又は[１２]に記載のパターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法。

[１４] [１３]に記載の電子デバイスの製造方法によって製造された電子デバイス。

発明の効果

[0013] 本発明によると、露光ラチチュード及びラインウィズスラフネスなどのパターンラフネスに優れた感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、それを用いた感活性光線性又は感放射線性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

[0014] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

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、置換基を有さない基（原子団）と共に置換基を有する基（原子団）をも含有するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも含有するものである。

また、本明細書中における「アルキル基」および「置換アルキル基」には、直鎖状及び分岐状のアルキル基が含まれる。同様に、「アルコキシ基」に含まれるアルキル基は、直鎖状及び分岐状のいずれであってもよく、シクロアルキル基であってもよい。

本発明において「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、イオンビーム等の粒子線等を意味する。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、Ｘ線、極紫外線（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含まれるものとする。

[0015] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、「レジスト組成物」とも称する）は、（Ａ）後述する一般式（Ｉ）で表される、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、「化合物（Ａ）」又は「光酸発生剤（Ａ）」とも称する）を少なくとも１種と、（Ｂ）後述する一般式（１）で表される繰り返し単位を含む、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂（以下、「樹脂（Ｂ）」とも称する）を少なくとも１種とを含有する。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、化合物（Ａ）と樹脂（Ｂ）とを含有することにより、露光ラチチュード及びラインウィズスラフネスが改善された組成物となる。

露光ラチチュード及びラインウィズスラフネスが改善される理由は定かではないが、化合物（Ａ）から発生する酸の酸強度と、一般式（１）で表される繰り返し単位における脱保護反応の活性化エネルギーの大きさの比が最適であることが考えられる。露光及びＰＥＢによって、脱保護反応が速やかに進行することが、露光ラチチュード及びラインウィズスラフネスの改善に寄与していると推測される。また、化合物（Ａ）から発生する酸の末端にはヘ

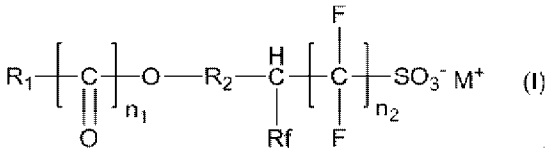
テロ原子を含む環状構造が存在する。環状構造がヘテロ原子を含むことにより、発生酸とバインダー樹脂との相互作用が大きくなり、発生酸の拡散性が小さくなるため、露光ラチチュード及びラインウィズスラフネスが改善すると考えられる。

以下、本発明の組成物の各成分について説明する。

[0016] ［１］化合物（Ａ）

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上述のように、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する下記一般式（１）で表される化合物（Ａ）を少なくとも１種含有する。

[0017] [化6]



[0018] 一般式（Ｉ）中、

R_1は、環骨格を構成するメチレン基のうち少なくとも１つがヘテロ原子を有する２価の連結基によって置換された脂環式炭化水素基を表し；

R_2は、２価の連結基を表し；

Ｒｆは、フッ素原子、又は、少なくとも１つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表し；

n_1及びn_2は、それぞれ独立して、０又は１を表し；

M^+は、一価のカチオンを表す。

[0019] R_1は炭素数が４以上の脂環式炭化水素基であることが好ましい。また該脂環式炭化水素基は炭素数が２０以下であることが好ましく、１５以下であることがより好ましい。上記の脂環式炭化水素基は、単環の脂環式炭化水素基であっても、多環の脂環式炭化水素基であってもよい。より好ましくは、多環の脂環式炭化水素基である。

[0020] 単環の脂環式炭化水素基としては、炭素数４～１２のものが好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基

、シクロドデカニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクタジエニル基、ピペリジン環基等が挙げられ、特に、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基が好ましい。

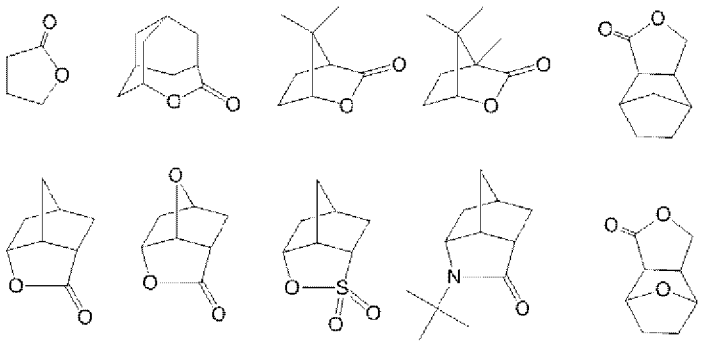
[0021] 多環の脂環式炭化水素基としては、炭素数７～２０のものが好ましく、ビシクロ［４．３．０］ノナニル基、デカヒドロナフタレニル基、１，２，３，４－テトラヒドロナフタレニル基、トリシクロ［５．２．１．０（２，６）］デカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ボルニル基、イソボルニル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、１，７，７－トリメチルトリシクロ［２．２．１．$0^{2,6}$］ヘプタニル基、３，７，７－トリメチルビシクロ［４．１．０］ヘプタニル基、デカヒドロイソキノリン環基等があげられ、ノルボルニル基、アダマンチル基、ノルアダマンチル基が好ましく、ノルボルニル基がより好ましい。

[0022] R_1は、上記脂環式炭化水素基の環骨格を構成するメチレン基の一部が、ヘテロ原子を有する２価の連結基で置換されている。ヘテロ原子としては酸素原子、硫黄原子、窒素原子が挙げられ、酸素原子が特に好ましい。ヘテロ原子を有する２価の連結基としては、エステル基、エーテル基、チオエステル基、アミド基が挙げられる。なかでも、上記脂環式炭化水素基の環骨格を構成するメチレン基がエステル構造で置換されたもの、即ちラクトン基が好ましく、より好ましくは多環構造を有するラクトン基である。特に、発生酸の拡散性が小さくなることから、多環のラクトン基にアルキル基、シクロアルキル基、水酸基、カルボキシル基などが置換したものが好ましい。置換基としては、アルキル基が好ましく、置換基の数は１～５が好ましく、２～３がより好ましい。２～３個のアルキル基を置換基として有することにより、発生酸がバインダー樹脂（樹脂（Ｂ））中を拡散しづらくなるため、パターン形状の良化がより顕著になる。

以下にR_1の好ましい例を示す。

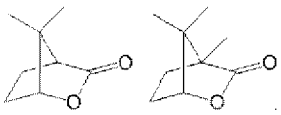
[0023]

[化7]



[0024] R_1としては、以下に示すラクトン基が特に好ましい。

[0025] [化8]



[0026] R_2としては、アルキレン基、フェニレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、又はウレイレン結合よりなる群から選択される単独あるいは２つ以上の基の組み合わせを挙げることができる。R_2としては、アルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基がより好ましく、メチレン基が特に好ましい。

Ｒｆは、フッ素原子であることが好ましい。

n_1は１であることが好ましい。

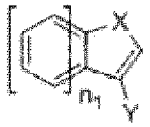
n_2は１であることが好ましい。

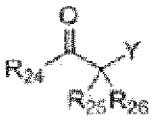
M^+としての一価のカチオンは、プロトン（H^+）、またはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等の金属カチオン、あるいはアンモニウムイオン類、スルホニウムイオン類、ヨードニウムイオン類、ホスホニウムイオン類等のオニウムイオン類であることが好ましい。M^+としての一価のカチオンは、スルホニウムイオンであることがより好ましい。

M^+は、下記一般式（II）又は（III）で表されるスルホニウムカチオンであることが更に好ましい。

[0027]

[化9]

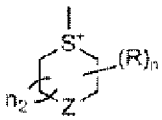

(II)

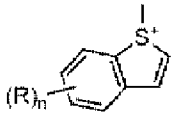

(III)

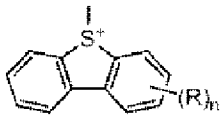
[0028] 一般式（II）及び（III）中、

Ｙは、下記一般式（Ｖ－１）～（Ｖ－３）のいずれかで表される構造を表す。

[0029] [化10]


(V-1)


(V-2)


(V-3)

[0030] n_1及びn_2は、それぞれ独立して、０又は１である。

ＸおよびＺは、$-CH_2-$、$-CR_{21}=CR_{22}-$、$-NR_{23}-$、－Ｓ－、及び－Ｏ－のいずれかを表し、R_{21}、R_{22}、及びR_{23}は、それぞれ独立に、水素原子、置換又は無置換のアルキル基、シクロアルキル基、又はアルコキシ基を表す。

R_{24}は、置換もしくは無置換のアリール基を表す。

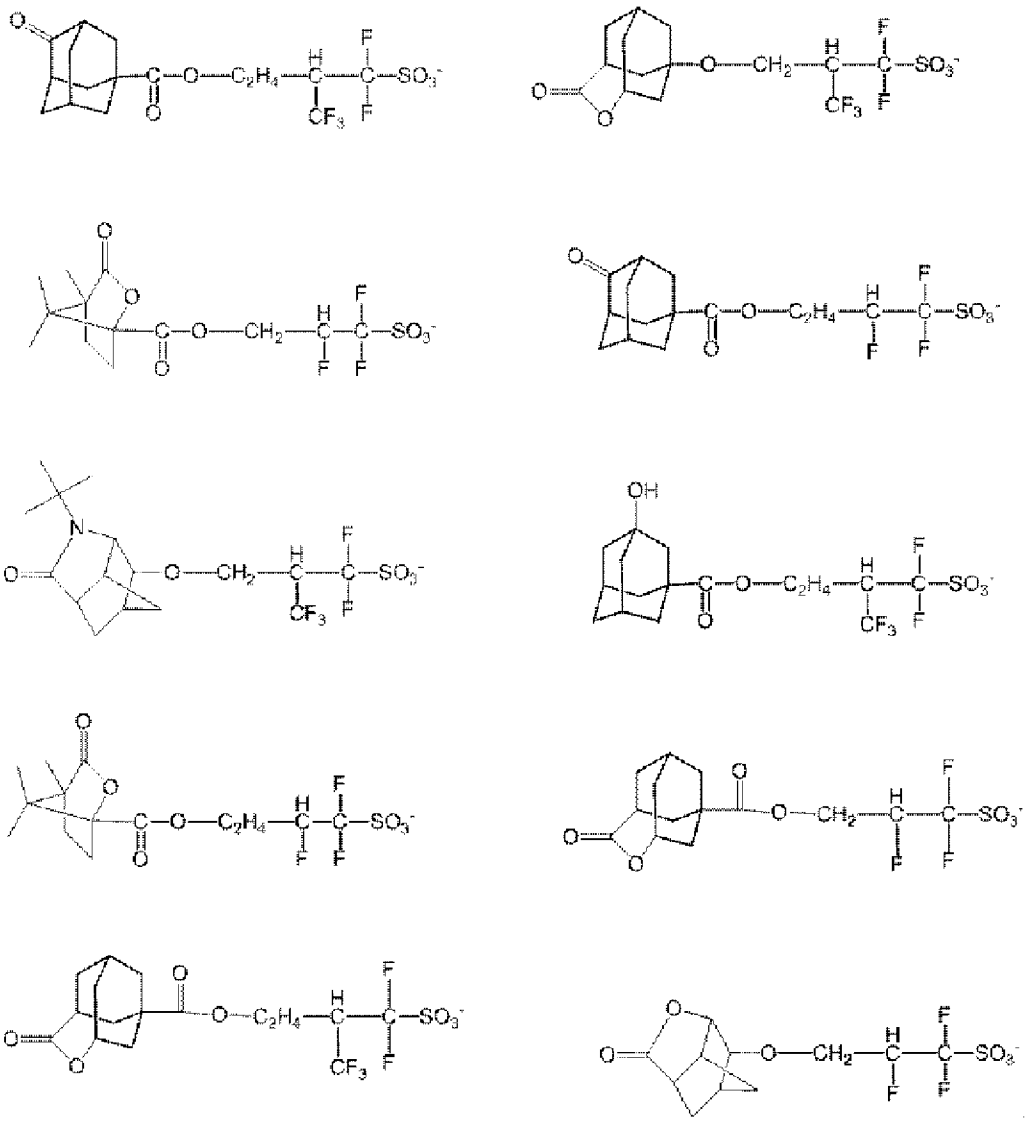
R_{25}及びR_{26}は、それぞれ独立に、水素原子、置換又は無置換のアルキル基、又はシクロアルキル基を表し、R_{25}及びR_{26}は、相互に連結して環を形成していても良い。

$(R)_n$は置換基を表す。

[0031] 一般式(I)で表される化合物のアニオン構造としては、下記に示す構造が挙げられる。

[0032]

[化11]



[0033] 化合物（Ａ）の本発明の組成物中の含有量は、組成物の全固形分を基準として、０．１～３０質量％が好ましく、より好ましくは３～２５質量％、更に好ましくは７～２０質量％である。

また、本発明の組成物は、２種以上の化合物（Ａ）を含んでも良いし、化合物（Ａ）に加えて化合物（Ａ）以外の光酸発生剤（以下、化合物（Ａ’）ともいう）を含んでも良い。本発明の組成物が２種以上の光酸発生剤を含む場合は、光酸発生剤の総含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0034] 化合物（Ａ’）としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使

用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

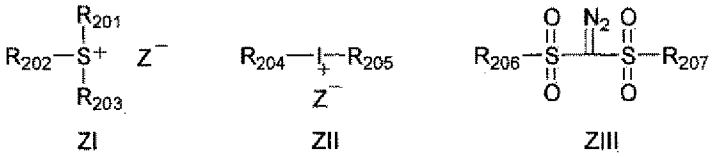
たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、ｏ－ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

[0035] また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第３，８４９，１３７号明細書、独国特許第３９１４４０７号明細書、特開昭６３－２６６５３号公報、特開昭５５－１６４８２４号公報、特開昭６２－６９２６３号公報、特開昭６３－１４６０３８号公報、特開昭６３－１６３４５２号公報、特開昭６２－１５３８５３号公報、特開昭６３－１４６０２９号公報等に記載の化合物を用いることができる。

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

好ましい化合物（Ａ’）として、下記一般式（ＺＩ）、（ＺＩＩ）、（ＺＩＩＩ）で表される化合物を挙げることができる。

[0036] [化12]



[0037] 上記一般式（ＺＩ）において、

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

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

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

[0038] Z^-は、非求核性アニオンを表す。

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

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

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

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

[0039] 脂肪族スルホン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数１～３０のアルキル基及び炭素数３～３０のシクロアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基等を挙げることができる。

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

[0040] 脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基

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

[0041] 脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位としては、脂肪族スルホン酸アニオンおけると同様のアルキル基及びシクロアルキル基を挙げることができる。

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

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

[0042] 脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、置換基を有していてもよい。脂肪族カルボン酸アニオン、

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

スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンを挙げることができる。

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

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

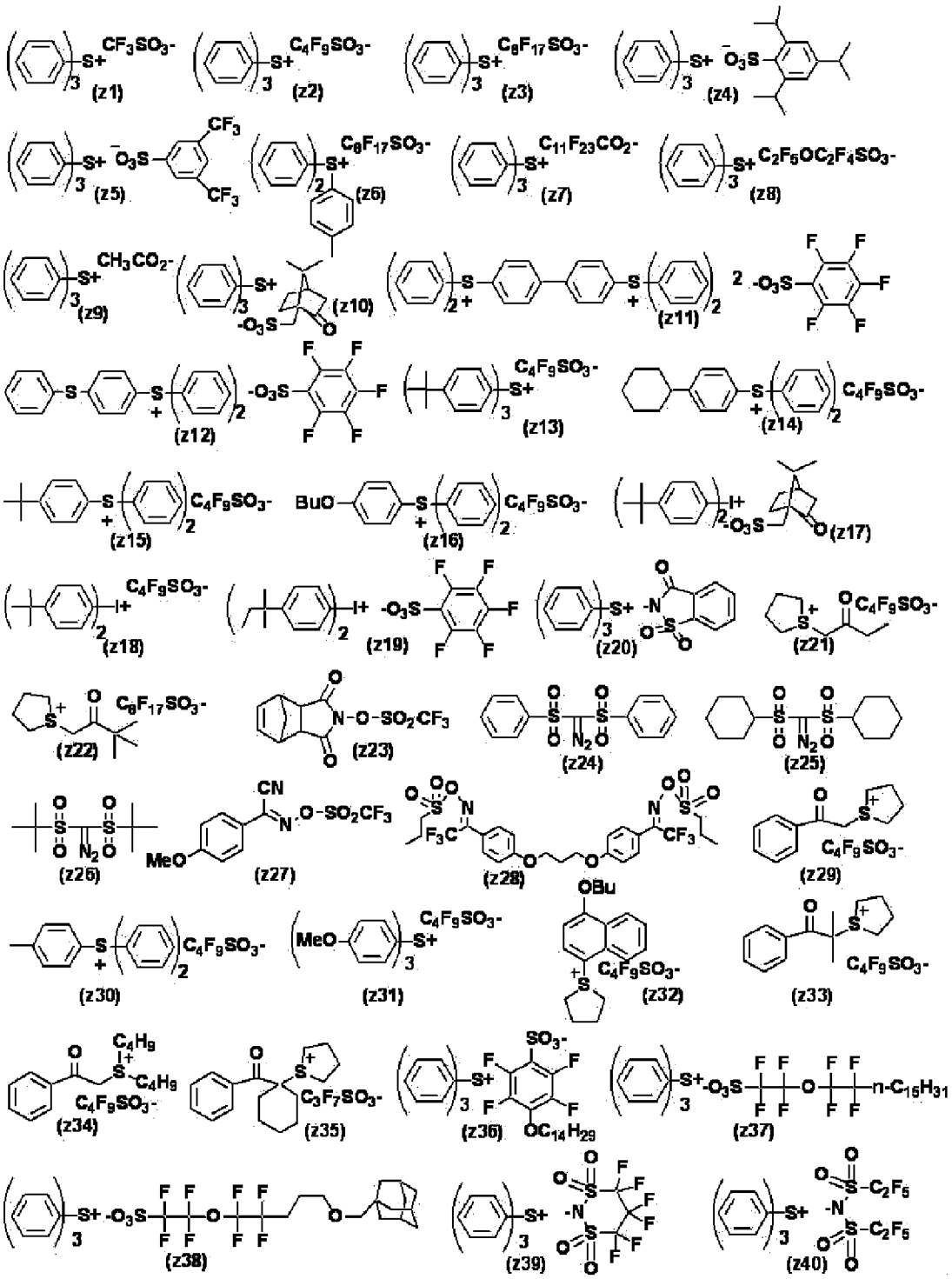
[0043] Z^-の非求核性アニオンとしては、スルホン酸のα位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくは炭素数４～８のパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、３，５－ビス（トリフロロメチル）ベンゼンスルホン酸アニオンである。

尚、一般式（ＺＩ）で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式（ＺＩ）で表される化合物の$Ｒ_{201}$～$Ｒ_{203}$の少なくとも１つが、一般式（ＺＩ）で表されるもうひとつの化合物の$Ｒ_{201}$～$Ｒ_{203}$の少なくとも一つと結合した構造を有する化合物であってもよい。

本発明の酸発生剤と併用し得る酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

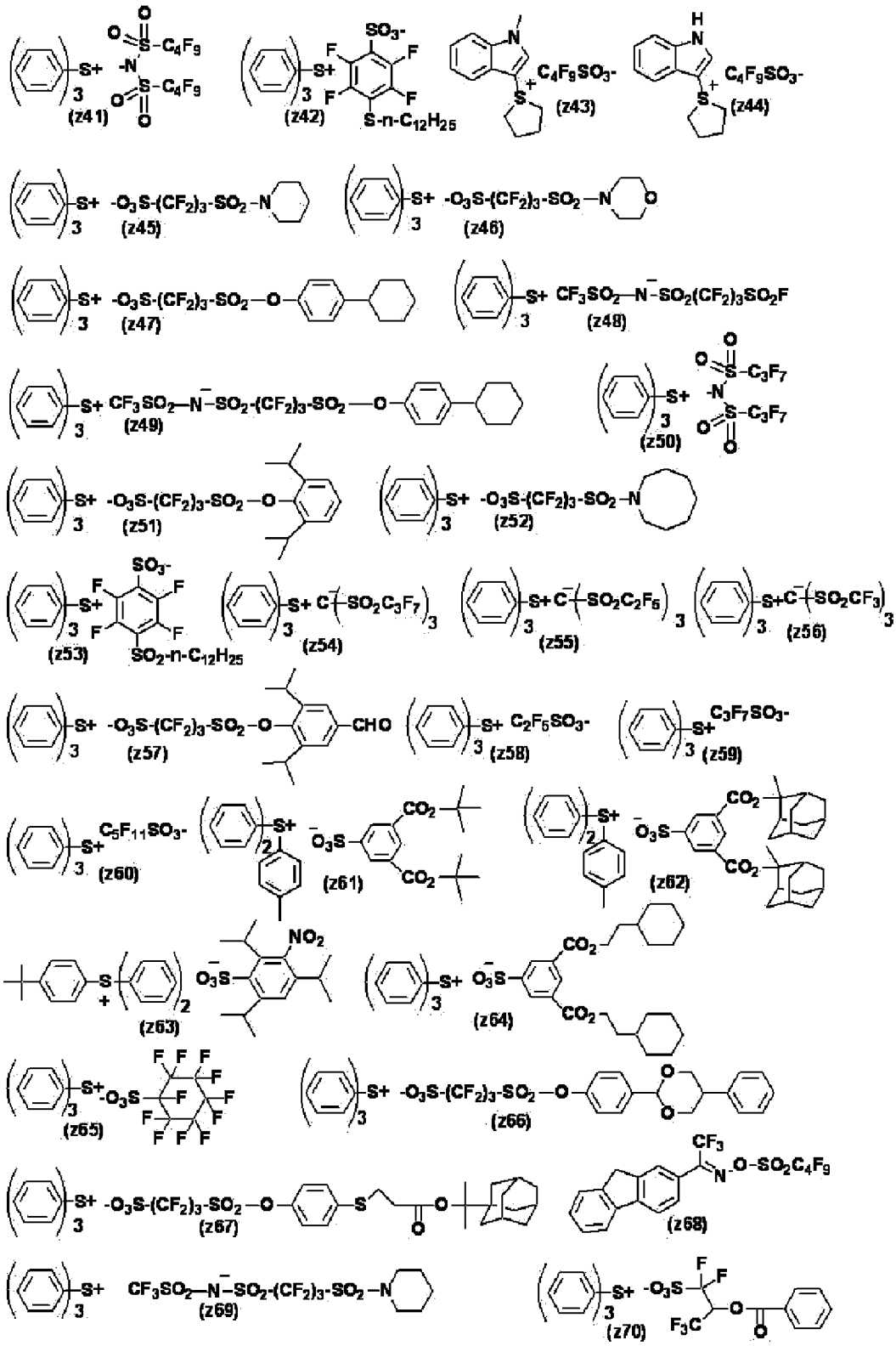
[0044]

[化13]


(z1)
(z2)
(z3)
(z4)
(z5)
(z6)
(z7)
(z8)
(z9)
(z10)
(z11)
(z12)
(z13)
(z14)
(z15)
(z16)
(z17)
(z18)
(z19)
(z20)
(z21)
(z22)
(z23)
(z24)
(z25)
(z26)
(z27)
(z28)
(z29)
(z30)
(z31)
(z32)
(z33)
(z34)
(z35)
(z36)
(z37)
(z38)
(z39)
(z40)

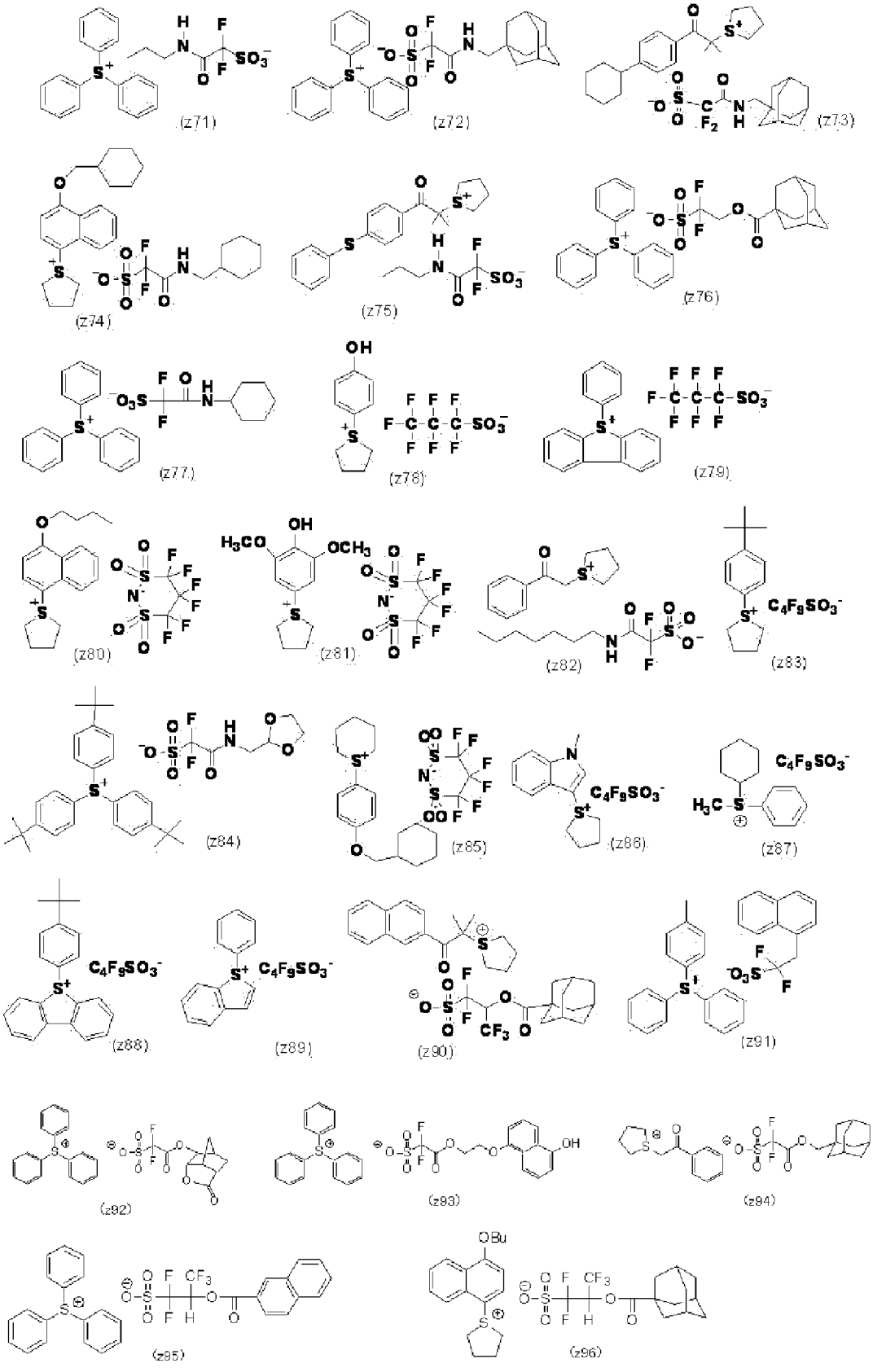
[0045]

[化14]

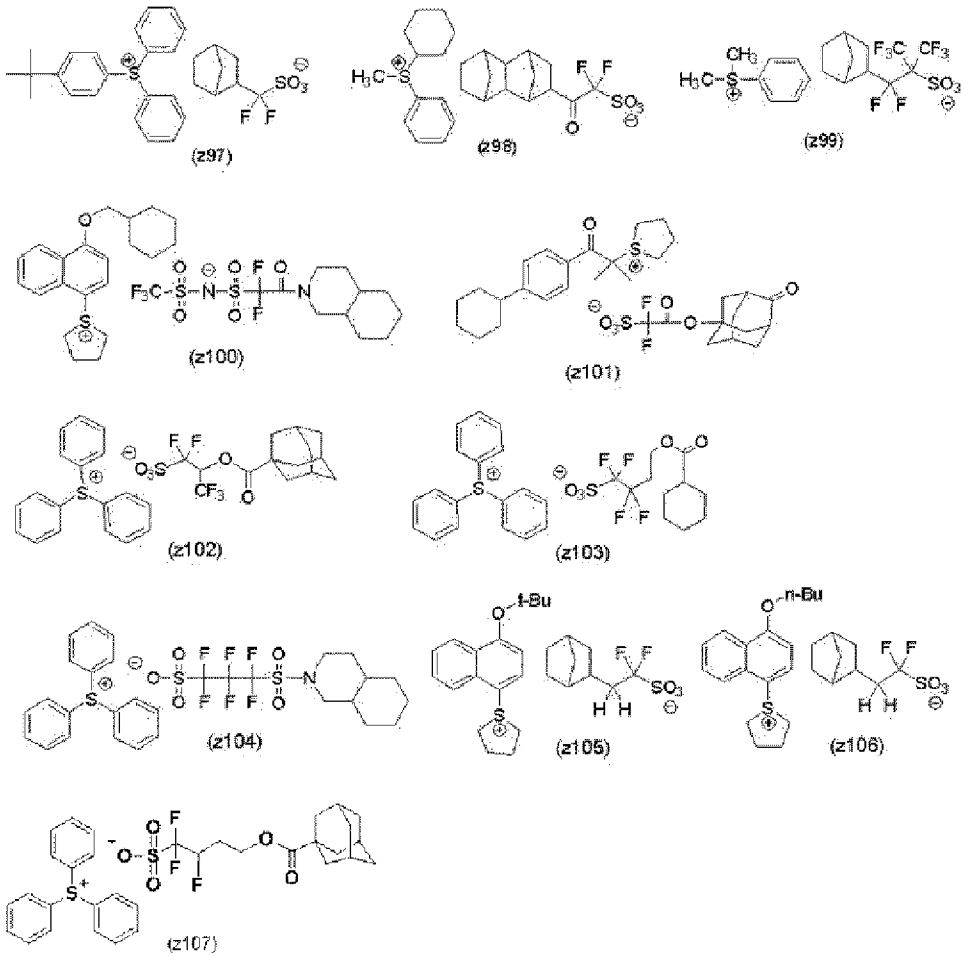

(z41)
(z42)
(z43)
(z44)
(z45)
(z46)
(z47)
(z48)
(z49)
(z50)
(z51)
(z52)
(z53)
(z54)
(z55)
(z56)
(z57)
(z58)
(z59)
(z60)
(z61)
(z62)
(z63)
(z64)
(z65)
(z66)
(z67)
(z68)
(z69)
(z70)

[0046]

[化15]


(z71)
(z72)
(z73)
(z74)
(z75)
(z76)
(z77)
(z78)
(z79)
(z80)
(z81)
(z82)
(z83)
(z84)
(z85)
(z86)
(z87)
(z88)
(z89)
(z90)
(z91)
(z92)
(z93)
(z94)
(z95)
(z96)

[0047] [化16]



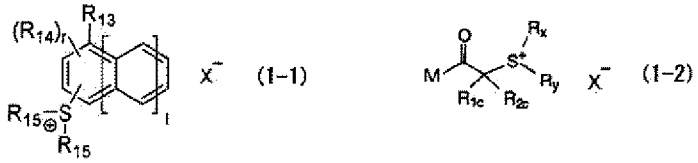
[0048] これらの化合物は、形成される膜の波長１９３ｎｍのＡｒＦ光に対する透過率を高く維持することができ、例えば、１００ｎｍの膜として、波長１９３ｎｍの光に対する透過率を６０％以上８５％以下とすることができる。ＡｒＦ光に対する透過率が高いことは、ＡｒＦ光によるパターニングにおいて、良好な性能をもたらすものである。

波長１９３ｎｍの光に対する透過率は、例えば、感活性光線性または感放射線性樹脂組成物を石英ガラス基板上にスピンコートにより塗布し、１００℃でプリベークを行って膜厚１００ｎｍの膜を形成し、エリプソメーターＥＰＭ－２２２（ジェー・エー・ウーラム社製）などにより、その膜の波長１９３ｎｍの吸光度を求め、算出できる。

[0049] 化合物(Ａ’)の総量中、一般式（１－１）または（１－２）で表される化合物を５０質量％～１００質量％含有することが好ましく、８０質量％～１

００質量％含有することがさらに好ましく、９０質量％～１００質量％含有することが特に好ましい。

[0050] [化17]



[0051] 一般式（１－１）中、

R_{13}は、水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、単環もしくは多環のシクロアルキル骨格を有する基、アルキレンオキシド鎖を表す。

R_{14}は複数存在する場合は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、単環もしくは多環のシクロアルキル骨格を有する基、又はアルキレンオキシド鎖を表す。

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

ｌは０～２の整数を表す。

ｒは０～８の整数を表す。

X^-は、非求核性アニオンを表す。

[0052] 一般式（１－２）中、

Ｍは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はベンジル基を表し、環構造を有するとき、環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、または炭素－炭素二重結合を含んでいてもよい。

R_{1c}及びR_{2c}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアリール基を表す。

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、２－オキソアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アリル基、又はビニル基を表す。

R_x及びR_yが結合して環を形成してもよい。また、M、R_{1c}及びR_{2c}の少なくとも二つが結合して環を形成してもよく、該環構造に炭素－炭素二重結合を含んでいてもよい。

X^-は、非求核性アニオンを表す。

[0053] まず、一般式（１－１）について詳細に説明する。

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

[0054] R_{13}、R_{14}及びR_{15}のシクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロドデカニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクタジエニル、アダマンチル基等があげられ、特にシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチルが好ましい。

R_{13}及びR_{14}のアルコキシ基としては、直鎖状、分岐状若しくは環状であり、炭素原子数１～１０のものが好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、２－メチルプロポキシ基、１－メチルプロポキシ基、ｔ－ブトキシ基、ｎ－ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、ｎ－ヘキシルオキシ基、ｎ－ヘプチルオキシ基、ｎ－オクチルオキシ基、２－エチルヘキシルオキシ基、ｎ－ノニルオキシ基、ｎ－デシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基等を挙げることができる。これらのアルコキシ基のうち、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基等が好ましい。

R_{13}及びR_{14}のアルコキシカルボニル基としては、直鎖状若しくは分岐状

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

[0055] R_{13}及びR_{14}の単環もしくは多環のシクロアルキル骨格を有する基としては、例えば、単環もしくは多環のシクロアルキルオキシ基、及び、単環もしくは多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基が挙げられる。これら基は、置換基を更に有していてもよい。

R_{13}及びR_{14}の単環若しくは多環のシクロアルキルオキシ基としては、総炭素数が７以上であることが好ましく、総炭素数が７以上１５以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル骨格を有することが好ましい。総炭素数７以上の単環のシクロアルキルオキシ基とは、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、シクロドデカニルオキシ基等のシクロアルキルオキシ基に、任意にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ドデシル基、２－エチルヘキシル基、イソプロピル基、sec－ブチル基、ｔ－ブチル基、iso－アミル基等のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチ

ル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基等の置換基を有する単環のシクロアルキルオキシ基であって、該シクロアルキル基上の任意の置換基と合わせた総炭素数が７以上のものを表す。

また、総炭素数が７以上の多環のシクロアルキルオキシ基としては、ノルボルニルオキシ基、トリシクロデカニルオキシ基、テトラシクロデカニルオキシ基、アダマンタンチルオキシ基等が挙げられ、これらは上述した置換基を有していてもよい。

[0056] R_{13}及びR_{14}の単環若しくは多環のシクロアルキル骨格を有するアルコキシ基としては、総炭素数が７以上であることが好ましく、総炭素数が７以上１５以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル骨格を有するアルコキシ基であることが好ましい。総炭素数７以上の、単環のシクロアルキル骨格を有するアルコキシ基とは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプトキシ、オクチルオキシ、ドデシルオキシ、２－エチルヘキシルオキシ、イソプロポキシ、sec-ブトキシ、t-ブトキシ、iso－アミルオキシ等のアルコキシ基に上述の置換基を有していてもよい単環シクロアルキル基が置換したものであり、置換基も含めた総炭素数が７以上のものを表す。たとえば、シクロヘキシルメトキシ基、シクロペンチルエトキシ基、シクロヘキシルエトキシ基等が挙げられ、シクロヘキシルメトキシ基が好ましい。

また、総炭素数が７以上の多環のシクロアルキル骨格を有するアルコキシ基としては、ノルボルニルメトキシ基、ノルボルニルエトキシ基、トリシクロデカニルメトキシ基、トリシクロデカニルエトキシ基、テトラシクロデカニルメトキシ基、テトラシクロデカニルエトキシ基、アダマンタンチルメトキシ基、アダマンタンチルエトキシ基等が挙げられ、中でもノルボルニルメトキシ基、ノルボルニルエトキシ基が好ましい。これらは上述した置換基を有していてもよい。

[0057] R_{14}のアルキルカルボニル基のアルキル基としては、上述したR_{13}～R_{15}

としてのアルキル基と同様の具体例が挙げられる。

R_{14}のアルキルスルホニル基およびシクロアルキルスルホニル基としては、直鎖状、分岐状、環状であり、炭素原子数１～１０のものが好ましく、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、ｎ－プロパンスルホニル基、ｎ－ブタンスルホニル基、ｔｅｒｔ－ブタンスルホニル基、ｎ－ペンタンスルホニル基、ネオペンタンスルホニル基、ｎ－ヘキサンスルホニル基、ｎ－ヘプタンスルホニル基、ｎ－オクタンスルホニル基、２－エチルヘキサンスルホニル基ｎ－ノナンスルホニル基、ｎ－デカンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等を挙げることができる。これらのアルキルスルホニル基およびシクロアルキルスルホニル基のうちメタンスルホニル基、エタンスルホニル基、ｎ－プロパンスルホニル基、ｎ－ブタンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等が好ましい。

R_{13}及びR_{14}のアルキレンオキシド鎖としては、例えば、エチレンオキシド鎖、プロピレンオキシド鎖、ブチレンオキシド鎖が挙げられる。アルキレンオキシド鎖の繰り返し単位数は１以上１０以下が好ましく、１以上５以下がより好ましく、２以上４以下が特に好ましい。

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

[0058] 上記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、２－メチルプロポキシ基、１－メチルプロポキシ基、ｔ－ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素原子数１～２０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基等を挙げることができる。

上記アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、１－メトキシエチル基、２－メトキシエチル基、１－エトキシ

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

上記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ｎ－プロポキシカルボニル基、ｉ－プロポキシカルボニル基、ｎ－ブトキシカルボニル基、２－メチルプロポキシカルボニル基、１－メチルプロポキシカルボニル基、ｔ－ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素原子数２～２１の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

[0059] 上記アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、ｎ－プロポキシカルボニルオキシ基、ｉ－プロポキシカルボニルオキシ基、ｎ－ブトキシカルボニルオキシ基、ｔ－ブトキシカルボニルオキシ基、シクロペンチルオキシカルボニルオキシ基、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ等の炭素原子数２～２１の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

２個のR_{15}が互いに結合して形成してもよい環構造としては、２個の２価のR_{15}が一般式（１－１）中の硫黄原子と共に形成する５員又は６員の環、特に好ましくは５員の環（即ち、テトラヒドロチオフェン環）が挙げられ、アリール基またはシクロアルキル基と縮環していてもよい。この２価のR_{15}は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

R_{15}としては、メチル基、エチル基、ナフチル基、２個のR^{15}が互いに結合して硫黄原子と共にテトラヒドロチオフェン環構造を形成する２価の基等が好ましい。

R_{13}及びR_{14}が有し得る置換基としては、水酸基、アルコキシ基、またはア

ルコキシカルボニル基、ハロゲン原子（特に、フッ素原子）が好ましい。

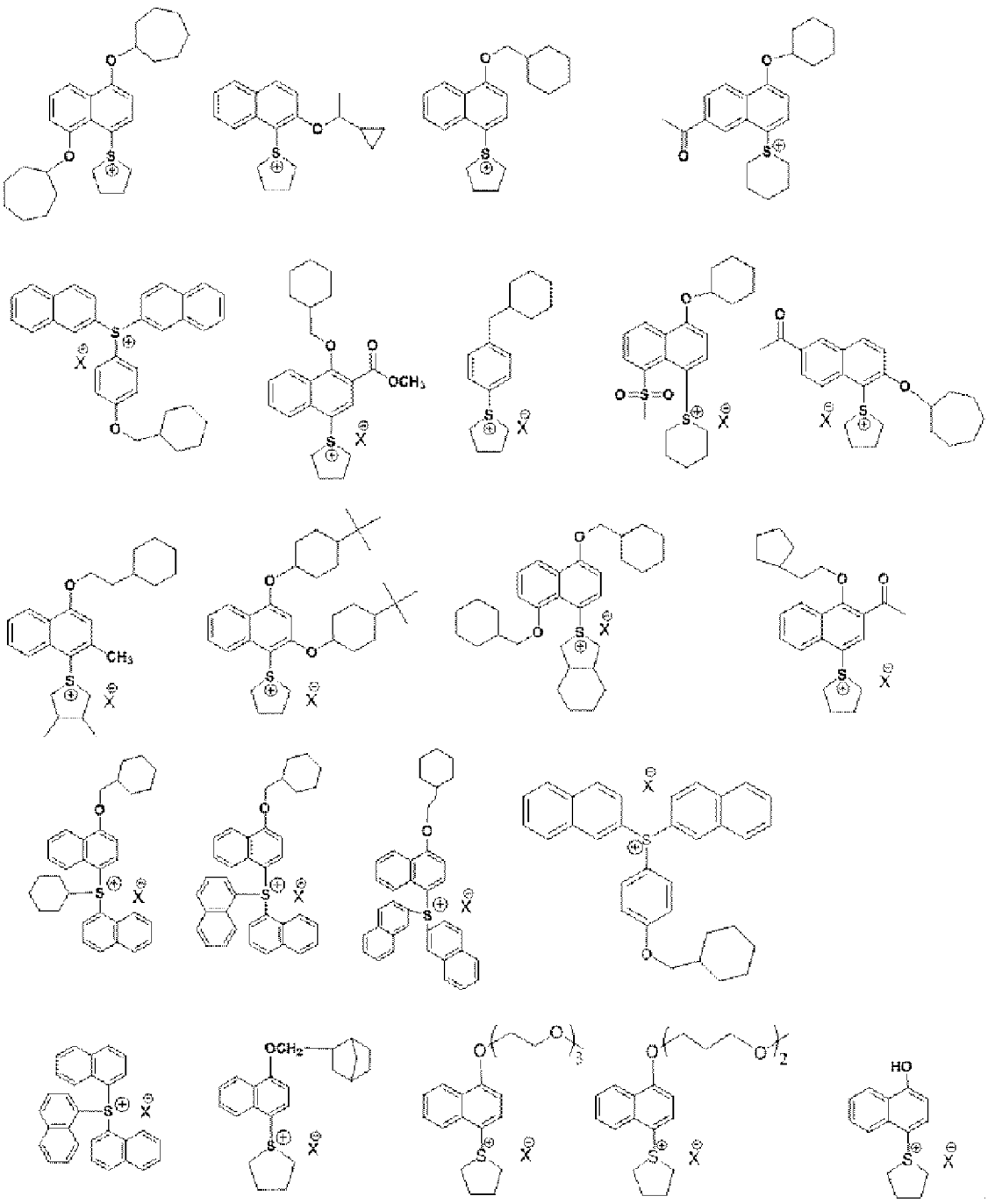
lとしては、０または１が好ましく、１がより好ましい。

rとしては、０～２が好ましい。

[0060] 本発明の一般式（１－１）で表される塩としては以下の具体例が挙げられる。

下記式中、X^-は対アニオンを表す。

[0061] [化18]



[0062] 次に、一般式（１－２）について説明する。

式中、R_{1c}及びR_{2c}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアリール基を表す。

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

Ｍは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はベンジル基を表し、環構造を有するとき、環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合または炭素－炭素二重結合を含んでいてもよい。

R_x及びR_yが結合して環を形成してもよい。また、Ｍ、R_{1c}及びR_{2c}の少なくとも二つが結合して環を形成してもよく、該環構造に炭素－炭素二重結合を含んでいてもよい。

[0063] Ｍとしてのアルキル基は、直鎖、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であり、例えばメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、sec－ブチル基、tert－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、２－エチルヘキシル基を挙げることができる。

Ｍとしてのシクロアルキル基は、炭素数３～１２個の環状アルキル基であり、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基などを挙げることができる。

Ｍとしてのアリール基は、好ましくは炭素数５～１５であり、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

Ｍとしての各基は、置換基として、シクロアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、フェニルチオ基などを有していてもよい。Ｍとしてのシクロアルキル基及びアリール基は、更に置換基として、アルキル基を有していてもよい。置換基の炭素数は、１５以下が好ましい。

Ｍがフェニル基であるとき、置換基として、少なくとも一つの直鎖、分岐

、環状アルキル基、直鎖、分岐、環状アルコキシ基、又はフェニルチオ基を有することが好ましく、更に好ましくは、置換基の炭素数の和が２～１５である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

[0064] R_{1c}及びR_{2c}としてのアルキル基は、例えば、炭素数１～１２のアルキル基、好ましくは、炭素数１～５の直鎖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を挙げることができる。

R_{1c}及びR_{2c}としてのシクロアルキル基は、例えば、炭素数３～１２のシクロアルキル基であり、好ましくはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロデシル基などを挙げることができる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

R_{1c}及びR_{2c}としてのアリール基としては、好ましくは炭素数５～１５であり、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

[0065] M、R_{1c}及びR_{2c}の少なくとも二つが結合して形成する環構造としては、好ましくは３～１２員環、より好ましくは３～１０員環、更に好ましくは３～６員環である。環骨格は炭素－炭素二重結合を有していてもよい。

R_{1c}とR_{2c}とが結合して環を形成する場合に、R_{1c}とR_{2c}とが結合して形成する基としては、炭素数２～１０のアルキレン基が好ましく、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基などを挙げることができる。また、R_{1c}とR_{2c}とが結合して形成する環は、環内に酸素原子等のヘテロ原子を有していてもよい。

[0066] R_x及びR_yとしてのアルキル基は、R_{1c}及びR_{2c}としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。

シクロアルキル基としては、例えば、炭素数３～８個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロペンチル黄、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

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

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

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

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

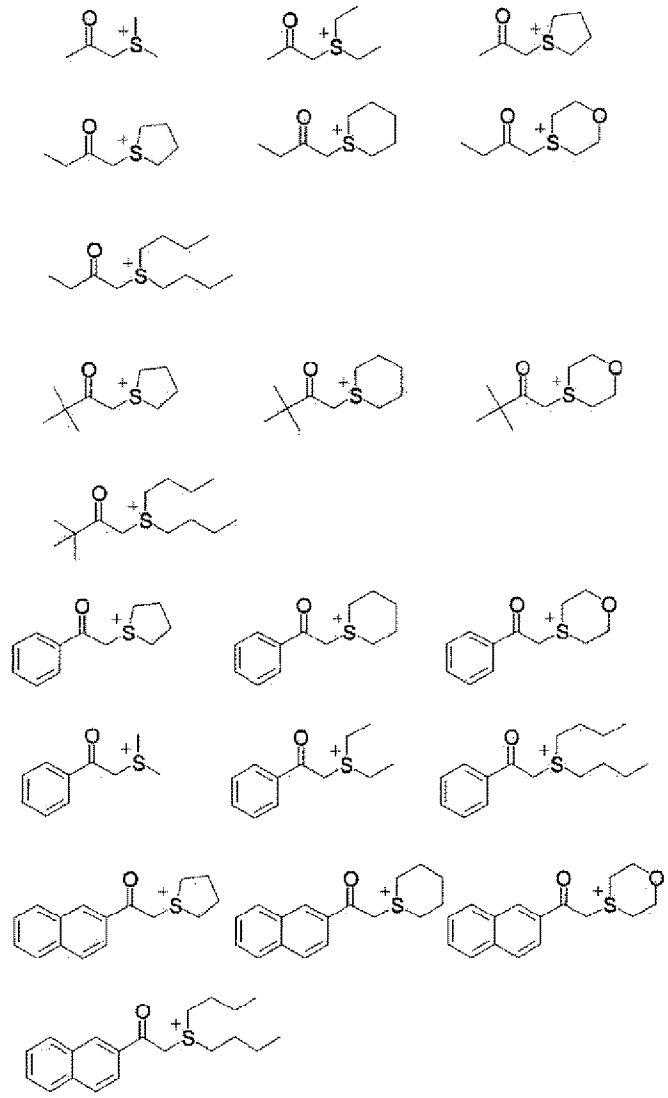
[0067] R_x及びR_yが互いに結合して形成してもよい環構造としては、２価のR_x及びR_y（例えば、メチレン基、エチレンキ基、プロピレン基等）が一般式（１－２）中の硫黄原子と共に形成する５員又は６員の環、特に好ましくは５員の環（即ち、テトラヒドロチオフェン環）が挙げられる。

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

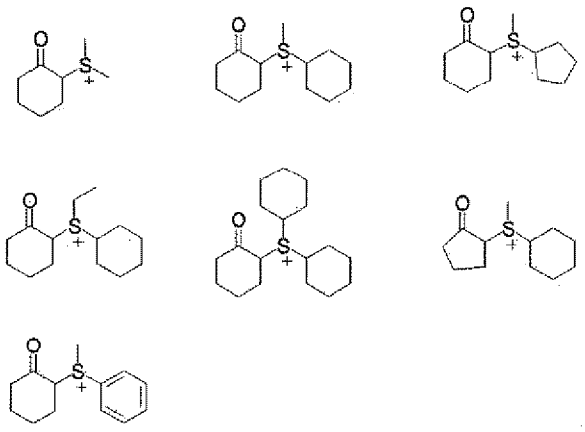
本発明の一般式（１－２）で表される化合物のカチオンとしては、以下の具体例が挙げられる。

[0068]

[化19]

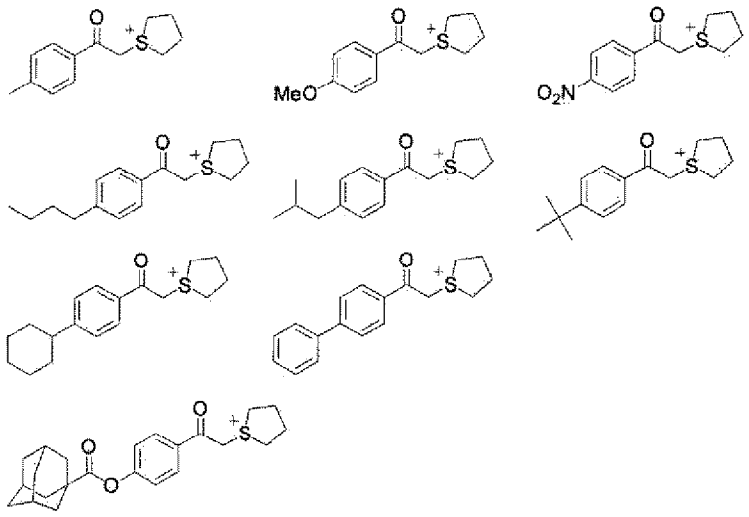


[0069] [化20]

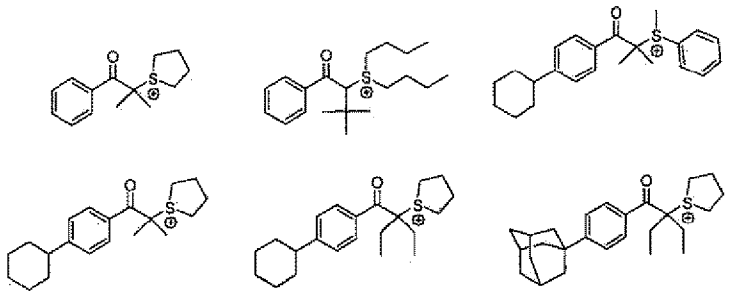


[0070]

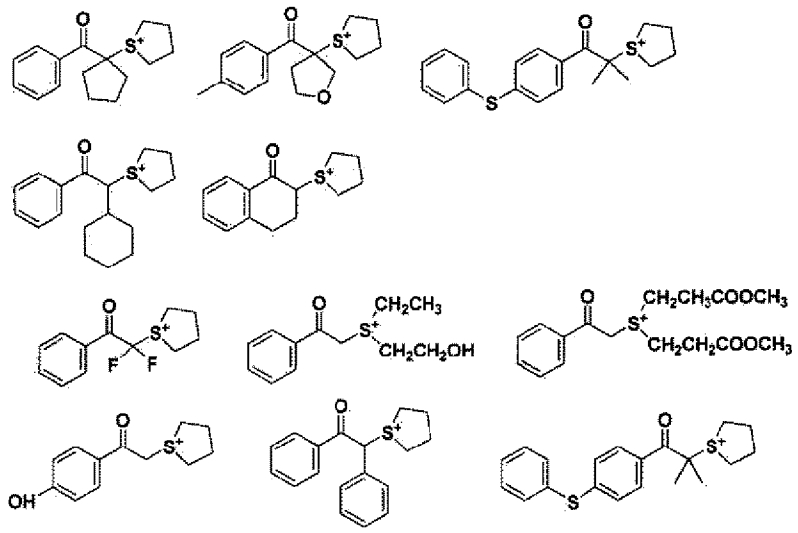
[化21]



[0071] [化22]

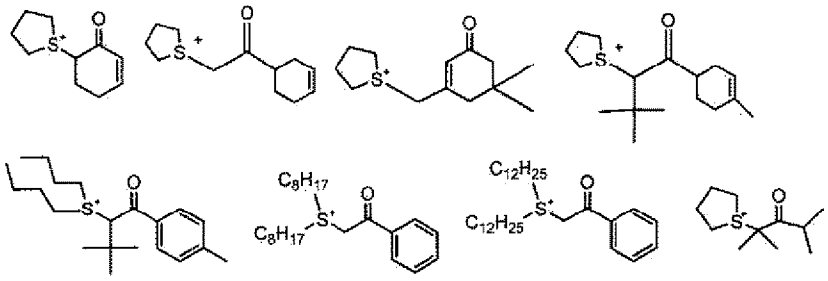


[0072] [化23]



[0073]

[化24]



[0074] 化合物（Ａ）と、化合物（Ａ’）とを併用した場合の光酸発生剤の使用量は、質量比（化合物（Ａ）／化合物（Ａ’））で、９９／１～２０／８０であることが好ましく、９９／１～４０／６０であることがより好ましく、９９／１～５０／５０であることが更に好ましい。

[0075] ［２］樹脂（Ｂ）

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、後述する一般式（１）で表される繰り返し単位を含む酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂（以下、樹脂（Ｂ）ともいう）を必須成分として含む。本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、ポジ型及びネガ型の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の態様をとることができる。該組成物に含まれる樹脂（Ｂ）は、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂（以下、「酸分解性樹脂」ということもある）である。この場合、樹脂（Ｂ）は、側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する。すなわち、樹脂（Ｂ）は、酸分解性基を有する繰り返し単位を含む。

[0076] （１）酸分解性基を有する繰り返し単位

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

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

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

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

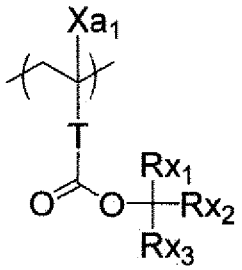
式中、Ｒ$_{36}$～Ｒ$_{39}$は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基表す。Ｒ$_{36}$とＲ$_{37}$とは、互いに結合して環を形成してもよい。

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

酸分解性基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。

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

[0077] [化25]



（ＡＩ）

[0078] 一般式（ＡＩ）に於いて、

Ｘａ$_{1}$は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基又は－ＣＨ$_{2}$－Ｒ$_{9}$で表される基を表す。Ｒ$_{9}$は、水酸基又は１価の有機基を表す。１価の有機基としては、例えば、炭素数５以下のアルキル基、アシル基が挙げられ、好まし

くは炭素数３以下のアルキル基であり、さらに好ましくはメチル基である。Xa_1は好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

Ｔは、単結合又は２価の連結基を表す。

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

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

[0079] Ｔの２価の連結基としては、アルキレン基、－ＣＯＯ－Ｒｔ－基、－Ｏ－Ｒｔ－基等が挙げられる。式中、Ｒｔは、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

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

[0080] Rx_1～Rx_3のアルキル基としては、炭素数１～４の直鎖又は分岐状のものが好ましい。

Rx_1～Rx_3のシクロアルキル基としては、炭素数３～８の単環のシクロアルキル基、炭素数７～２０の多環のシクロアルキル基が好ましい。

Rx_1～Rx_3の少なくとも２つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、炭素数３～８の単環のシクロアルキル基、炭素数７～２０の多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数５～６の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。

Rx_1がメチル基またはエチル基であり、Rx_2とRx_3とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

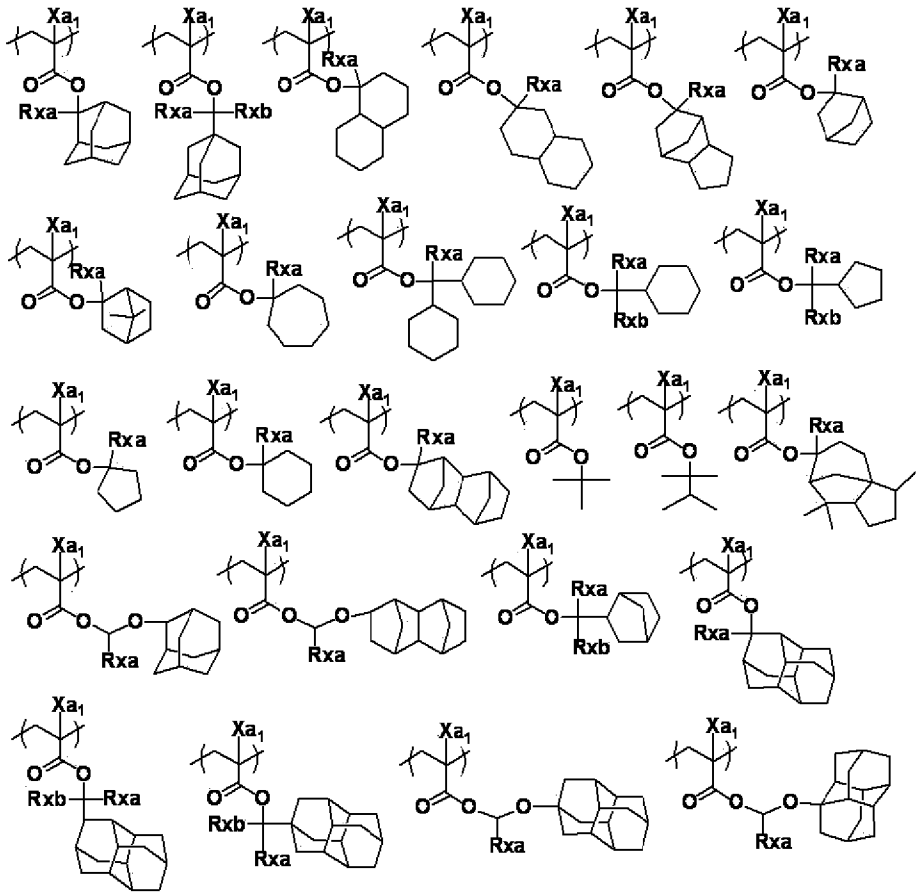
[0081] 現像液として後述するアルカリ現像液を使用する場合は、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂（Ｂ）中の全繰り返し単位に対し、１０～７０ｍｏｌ％が好ましく、２５～６０ｍｏｌ％がより好ましく、３５～５５ｍｏｌ％が好ましく、最も好ましくは４５～５５ｍｏｌ％である。

また、現像液として後述する有機系現像液を使用する場合は、酸分解性基

を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂（Ｂ）中の全繰り返し単位に対し、３０～８０ｍｏｌ％が好ましく、４０～８０ｍｏｌ％がより好ましく、５０～７５ｍｏｌ％が好ましく、最も好ましくは５５～７５ｍｏｌ％である。

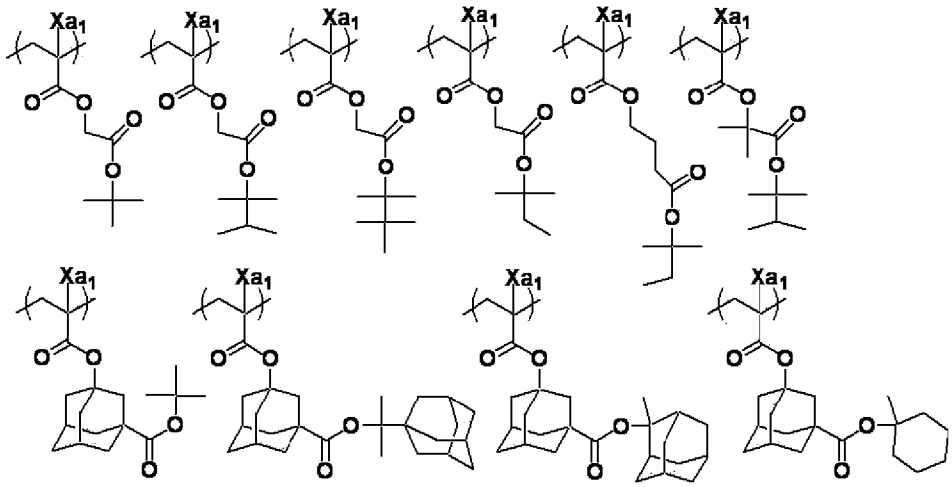
好ましい酸分解性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、式中、Xa_1はＨ，CH_3，CF_3，CH_2OHのいずれか、Ｒｘａ，Ｒｘｂはそれぞれ炭素数１～４の直鎖又は分岐のアルキル基を表す。

[0082] [化26]

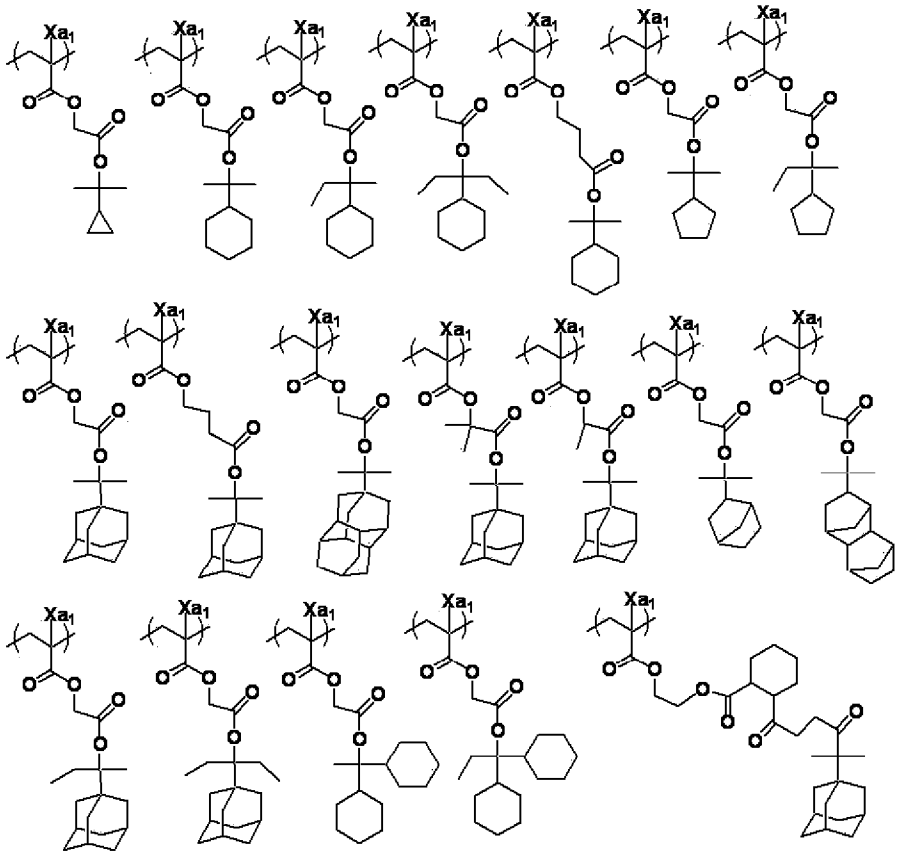


[0083]

[化27]

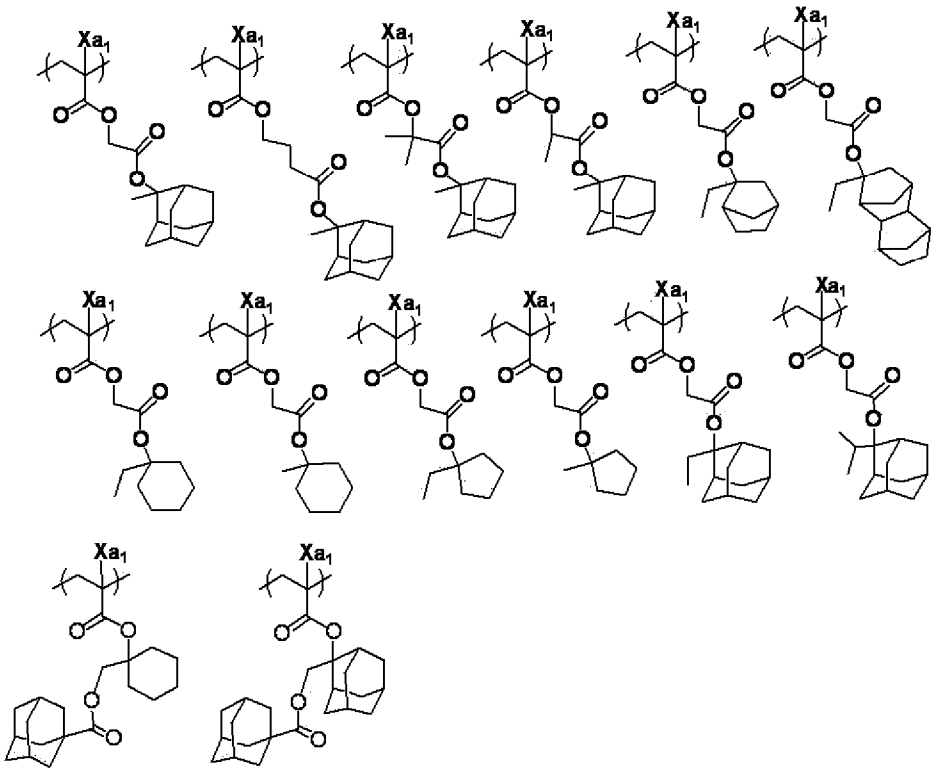


[0084] [化28]



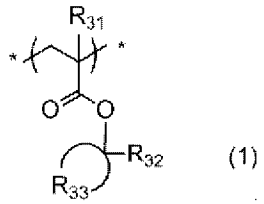
[0085]

[化29]



[0086] 樹脂（Ｂ）は、以下の一般式（１）で表される繰り返し単位を有する。

[0087] [化30]



(1)

[0088] 一般式（１）中、

Ｒ３１は、水素原子、アルキル基又はフッ素化アルキル基を表し、Ｒ３２は、アルキル基またはシクロアルキル基を表す。

Ｒ３２としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基又はｓｅｃ－ブチル基が好ましい。

Ｒ３３は、Ｒ３２が結合する炭素原子とともに単環の脂環式炭化水素構造を形成するのに必要な原子団を表す。

上記脂環式炭化水素構造は、環を構成する炭素原子の一部が、ヘテロ原子又はヘテロ原子を有する基で置換されていてもよい。

[0089] R_{31}のアルキル基は、置換基を有していてもよく、フッ素原子、水酸基などが挙げられる。

R_{31}は、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

R_{32}は、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、又は、イソプロピル基であることが好ましく、メチル基、又は、エチル基であることがより好ましい。

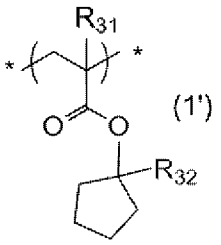
R_{33}が炭素原子とともに形成する単環の脂環炭化水素構造は、３～８員環であることが好ましく、５又は６員環であることがより好ましい。

R_{33}が炭素原子とともに形成する単環の脂環炭化水素構造において、環を構成する炭素原子の一部を置換できるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子等が挙げられ、ヘテロ原子を有する基としては、カルボニル基等が挙げられる。ただし、ヘテロ原子を有する基は、エステル基（エステル結合）ではないことが好ましい。

R_{33}が炭素原子とともに形成する単環の脂環炭化水素構造は、炭素原子と水素原子とのみから形成されることが好ましい。

[0090] 一般式（１）で表される繰り返し単位は、下記一般式（１’）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0091] [化31]

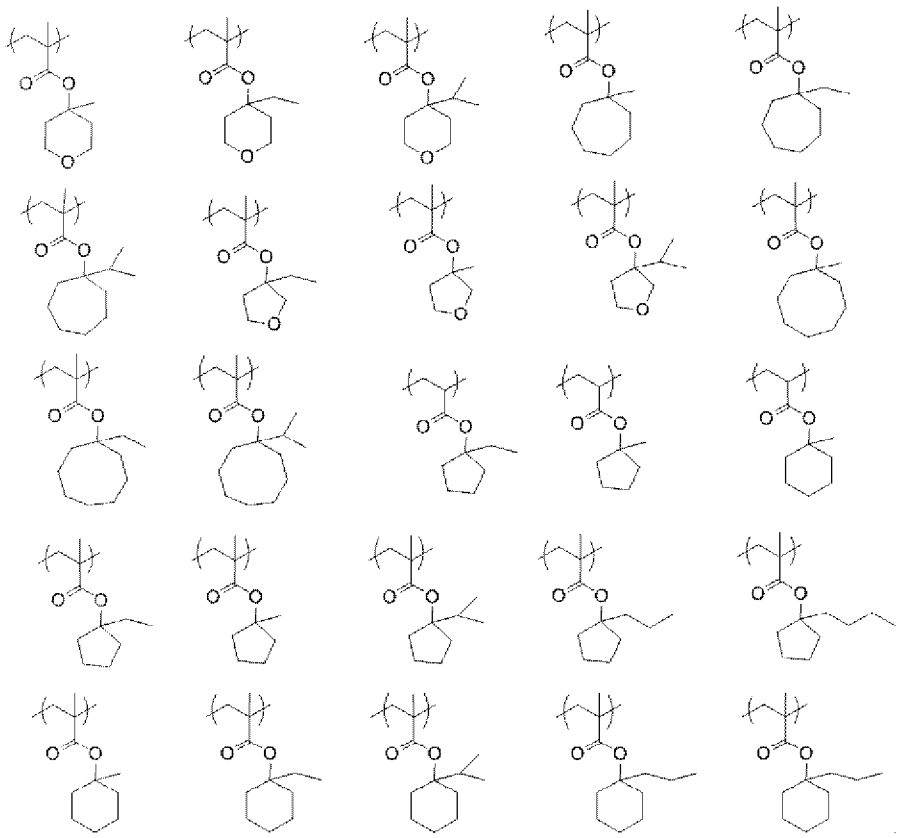


[0092] 一般式（１’）中、R_{31}及びR_{32}は、上記一般式（１）における各々と同義である。

一般式（１）で表される構造を有する繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

[0093]

[化32]



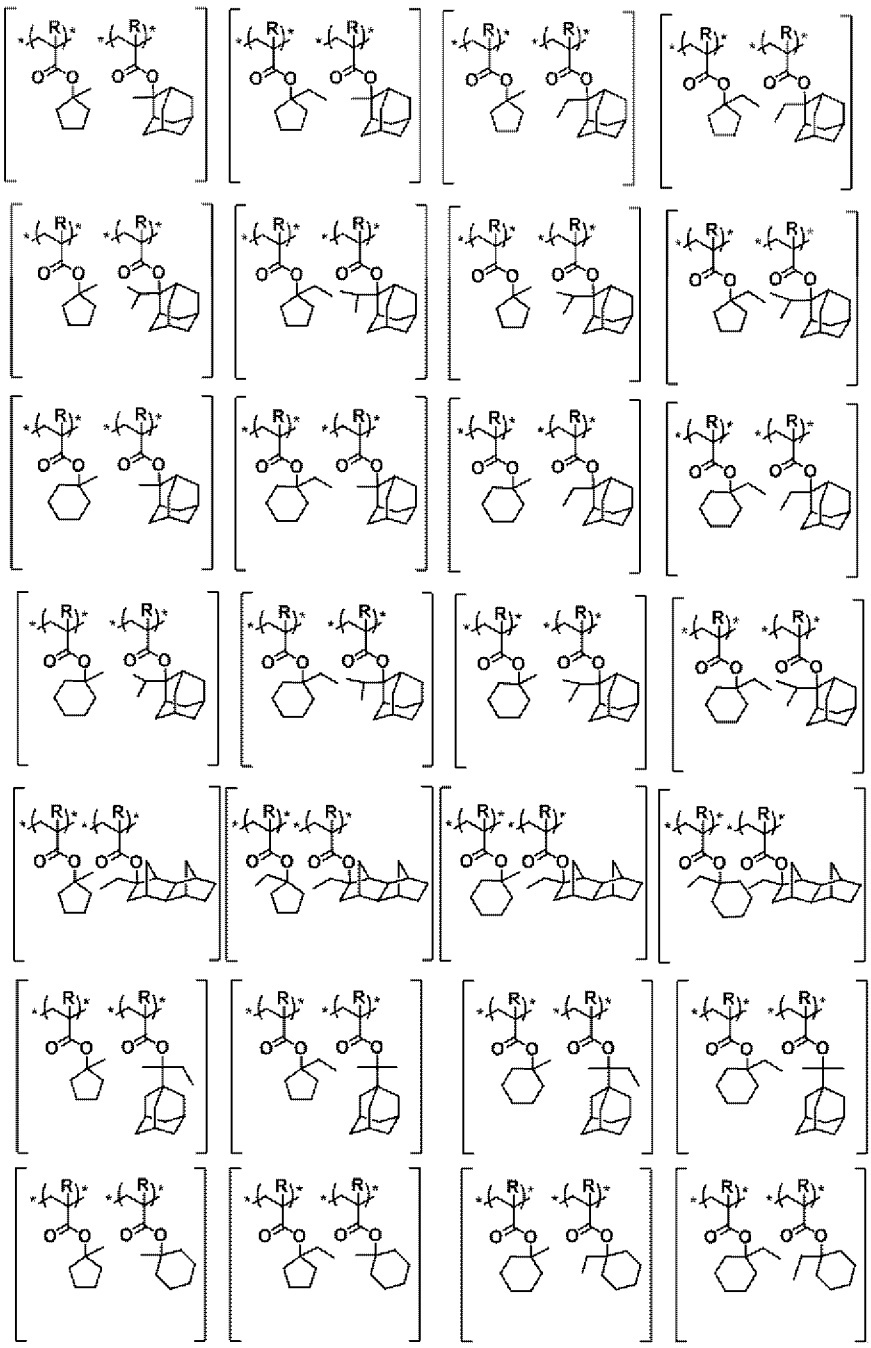
[0094] 一般式（１）で表される構造を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ｂ）中の全繰り返し単位に対して１０～７０モル％であることが好ましく、２５～６５モル％であることがより好ましく、３０～５０モル％であることがさらに好ましい。

樹脂（Ｂ）に含まれる酸分解性基を有する繰り返し単位は、１種であってもよいし２種以上を併用していてもよい。２種以上を組み合わせて使用する場合は、一般式（１）で表される繰り返し単位と、多環の脂環炭化水素基を有する酸分解性繰り返し単位とを組み合わせることが好ましい。

[0095] 併用する場合の組み合わせとしては、以下に挙げるものが好ましい。具体的な構造としては以下に挙げる組み合わせが好ましい。下式において、Ｒは、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。

[0096]

[化33]



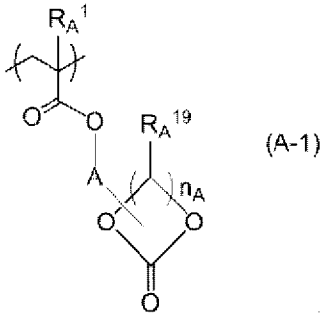
[0097] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に含まれる酸分解性樹脂は、環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

環状炭酸エステル構造は、環を構成する原子群として－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－で表される結合を含む環を有する構造である。環を構成する原子群として－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－で表される結合を含む環は、５～７員環であることが好ましく、５員環であることが最も好ましい。このような環は、他の環

と縮合し、縮合環を形成していてもよい。

[0098] 本発明における樹脂（Ｂ）は、環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位として、下記一般式（Ａ－１）で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。

[0099] [化34]



[0100] 一般式（Ａ－１）中、R_A^1は、水素原子又はアルキル基を表す。

R_A^{19}は、各々独立して、水素原子又は鎖状炭化水素基を表す。

Ａは、単結合、２価若しくは３価の鎖状炭化水素基、２価若しくは３価の脂環式炭化水素基又は２価若しくは３価の芳香族炭化水素基を表し、Ａが３価の場合、Ａに含まれる炭素原子と環状炭酸エステルを構成する炭素原子とが結合されて、環構造が形成されている。

n_Aは２～４の整数を表す。

[0101] 一般式（Ａ－１）中、R_A^1は、水素原子又はアルキル基を表す。R_A^1で表されるアルキル基は、フッ素原子等の置換基を有していてもよい。R_A^1は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を表すことが好ましく、メチル基を表すことがより好ましい。

R_A^{19}は、各々独立して、水素原子又は鎖状炭化水素基を表す。R_A^{19}で表される鎖状炭化水素基は、炭素数１～５の鎖状炭化水素基であることが好ましい。鎖状炭化水素基はヒドロキシル基等の置換基を有していてもよい。R_A^{19}は、水素原子を表すことが最も好ましい。

一般式（Ａ－１）中、n_Aは２～４の整数を表す。

n_Aは、２又は３であることが好ましく、２であることがより好ましい。

[0102] 一般式（Ａ－１）中、Ａは、単結合、２価若しくは３価の鎖状炭化水素基

、２価若しくは３価の脂環式炭化水素基又は２価若しくは３価の芳香族炭化水素基を表す。

２価若しくは３価の鎖状炭化水素基は、炭素数が１～３０である２価若しくは３価の鎖状炭化水素基であることが好ましい。

２価若しくは３価の脂環式炭化水素基は、炭素数が３～３０である２価若しくは３価の脂環式炭化水素基であることが好ましい。

２価若しくは３価の芳香族炭化水素基は、炭素数が６～３０である２価若しくは３価の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

Ａは、２価若しくは３価の鎖状炭化水素基又は２価若しくは３価の脂環式炭化水素基を表すことが好ましく、２価若しくは３価の鎖状炭化水素基を表すことがより好ましく、炭素数１～５の直鎖状アルキレン基を表すことが更に好ましい。

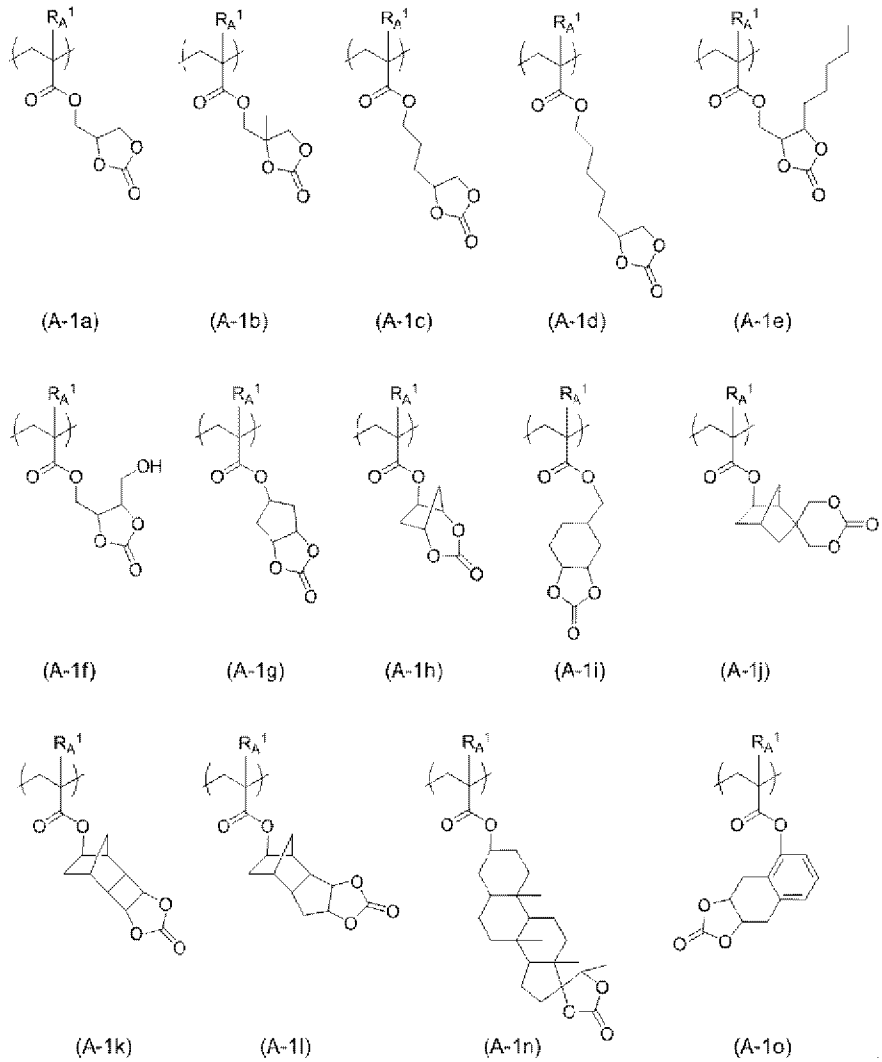
[0103] 樹脂（Ｂ）には、一般式（Ａ－１）で表される繰り返し単位のうちの１種が単独で含まれていてもよいし、２種以上が含まれていてもよい。環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位（好ましくは、一般式（Ａ－１）で表される繰り返し単位）の含有率は、樹脂（Ｂ）を構成する全繰り返し単位に対して、３～８０モル％であることが好ましく、３～６０モル％であることが更に好ましく、３～３０モル％であることが特に好ましく、１０～１５モル％であることが最も好ましい。このような含有率とすることによって、レジストとしての現像性、低欠陥性、低ＬＷＲ、低ＰＥＢ温度依存性、プロファイル等を向上させることができる。

[0104] 以下に、一般式（Ａ－１）で表される繰り返し単位の具体例（繰り返し単位（Ａ－１ａ）～（Ａ－１ｗ））を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

なお、以下の具体例中のR_{A}^{1}は、一般式（Ａ－１）におけるR_{A}^{1}と同義である。

[0105]

[化35]



[0106] （２）ラクトン基、スルトン基（環状スルホン酸エステル基）、水酸基、シアノ基及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも１種類の基を有する繰り返し単位

樹脂（Ｂ）は、更に、ラクトン基、スルトン基、水酸基、シアノ基及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも１種類の基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

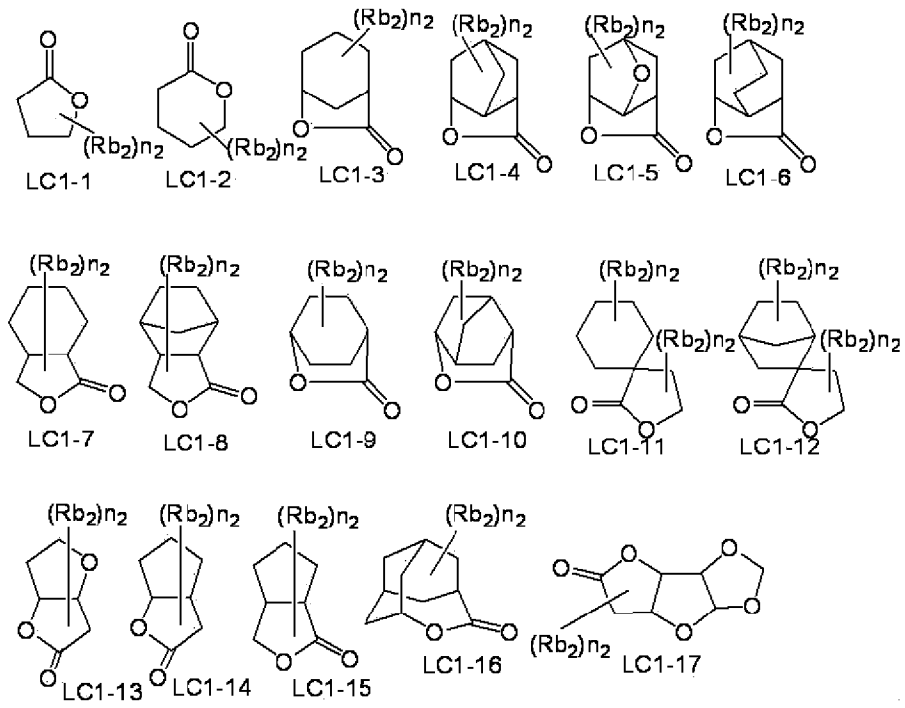
樹脂（Ｂ）が含有し得るラクトン基を有する繰り返し単位及びスルトン基を有する繰り返し単位について説明する。

[0107] ラクトン基としては、ラクトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは５～７員環ラクトン構造であり、５～７員環ラクト

ン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）のいずれかで表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては（ＬＣ１－１）、（ＬＣ１－４）、（ＬＣ１－５）、（ＬＣ１－６）、（ＬＣ１－１３）、（ＬＣ１－１４）、（ＬＣ１－１７）であり、特定のラクトン構造を用いることでラインエッジラフネス、現像欠陥が良好になる。

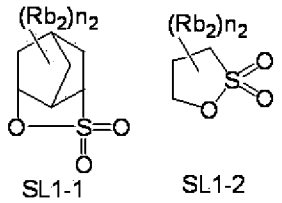
スルトン基としては、スルトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは５～７員環スルトン構造であり、５～７員環スルトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式（ＳＬ１－１）及び（ＳＬ１－２）のいずれかで表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。

[0108] [化36]



[0109]

[化37]

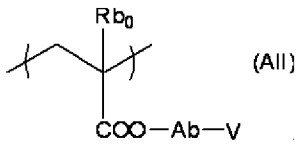


[0110] ラクトン構造部分及びスルトン構造部分は、置換基（Ｒｂ$_2$）を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基（Ｒｂ$_2$）としては、炭素数１～８のアルキル基、炭素数

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２～８のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。より好ましくは炭素数１～４のアルキル基、シアノ基、酸分解性基である。ｎ$_2$は、０～４の整数を表す。ｎ$_2$が２以上の時、複数存在する置換基（Ｒｂ$_2$）は、同一でも異なっていてもよく、また、複数存在する置換基（Ｒｂ$_2$）同士が結合して環を形成してもよい。

一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）、（ＳＬ１－１）及び（ＳＬ１－２）のいずれか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）で表される繰り返し単位を挙げることができる。

[0111] [化38]



[0112] 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もよい炭素数１～４のアルキル基を表す。Ｒｂ$_0$のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。Ｒｂ$_0$のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。Ｒｂ$_0$として好ましくは、水素原子、メチル基、

ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基であり、水素原子、メチル基が特に好ましい。

Ａｂは、単結合、アルキレン基、単環または多環の脂環炭化水素構造を有する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。好ましくは、単結合、－Ａｂ$_1$－ＣＯ$_2$－で表される２価の連結基である。

Ａｂ$_1$は、直鎖、分岐アルキレン基、単環または多環のシクロアルキレン基であり、好ましくはメチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、ノルボルニレン基である。

Ｖは、一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）、（ＳＬ１－１）及び（ＳＬ１－２）のいずれかで示される構造を有する基を表す。

[0113] ラクトン基又はスル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。

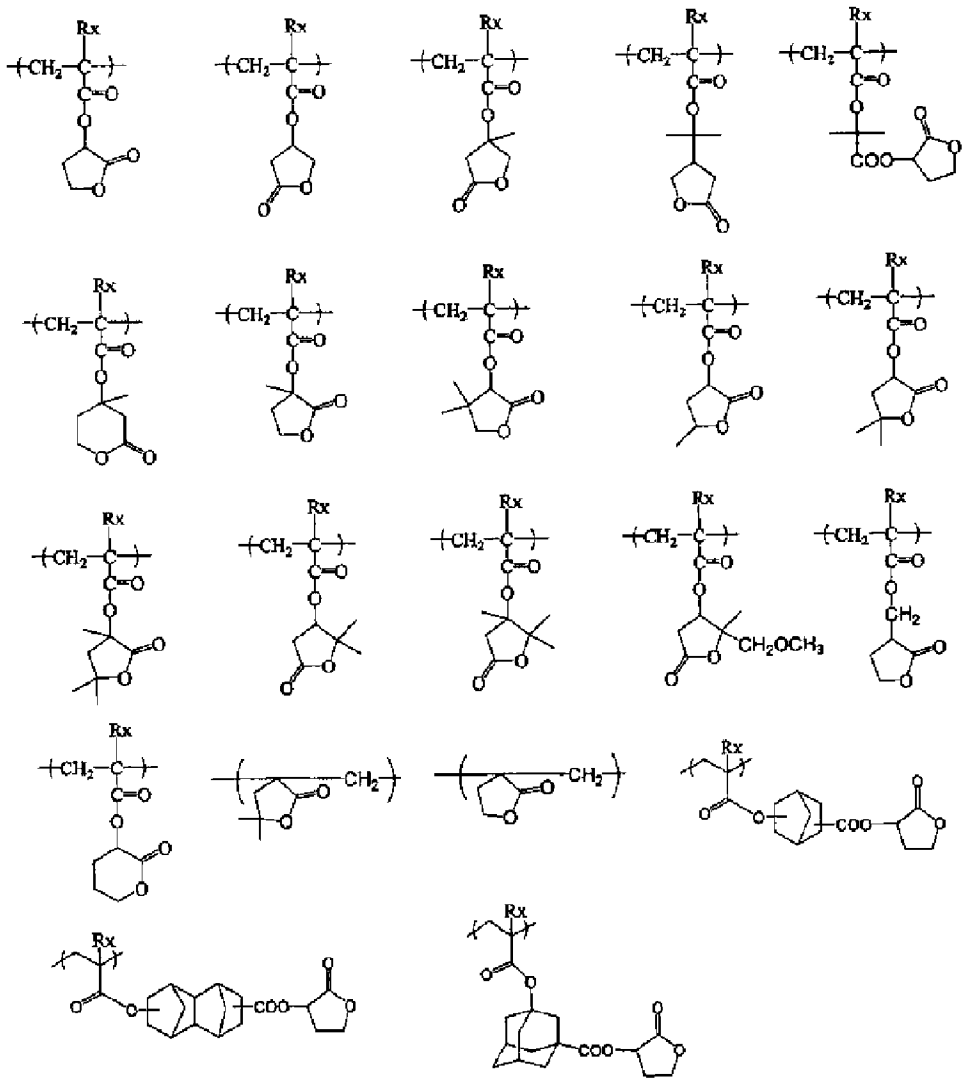
ラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂（Ｂ）中の全繰り返し単位に対し、１５～６０ｍｏｌ％が好ましく、より好ましくは２０～５０ｍｏｌ％、更に好ましくは３０～５０ｍｏｌ％である。

[0114] ラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0115]

[化39]

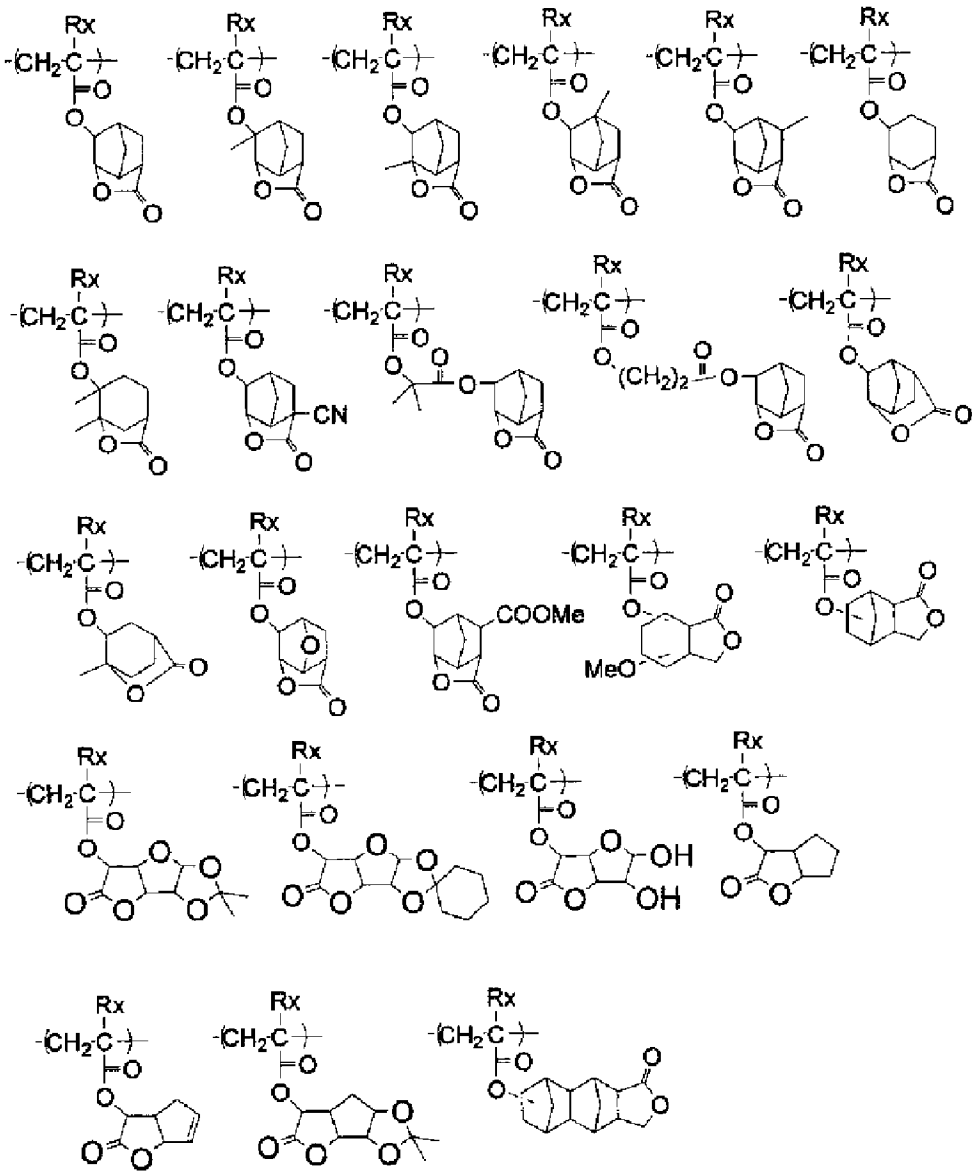
(式中RxはH、CH_3、CH_2OH、またはCF_3)



[0116]

[化40]

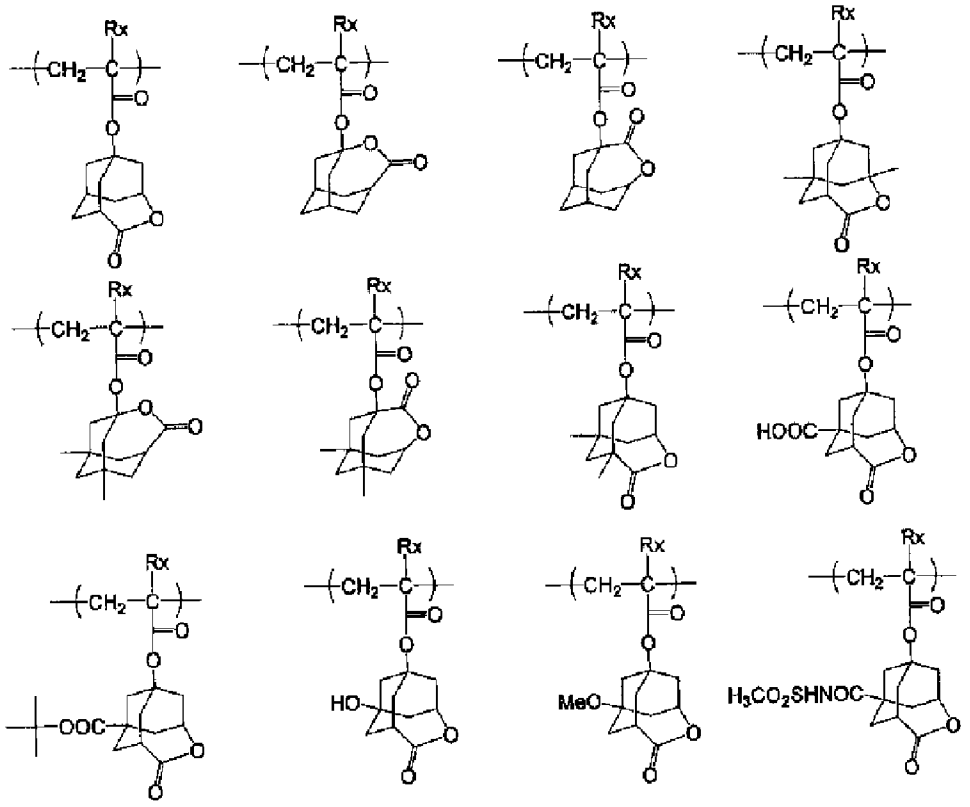
(式中、RxはH、CH_3、CH_2OH、またはCF_3)



[0117]

[化41]

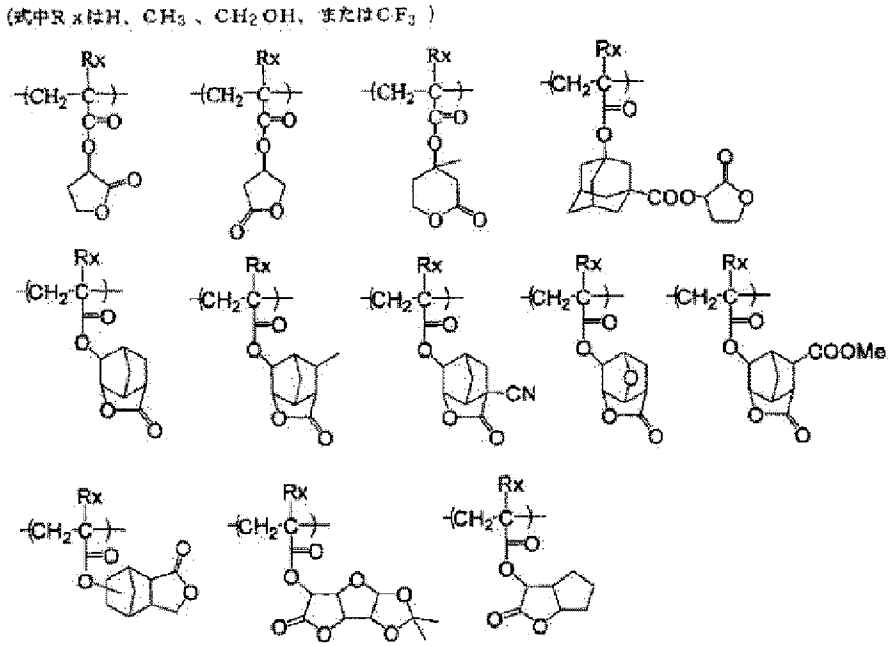
(式中RxはH、CH_3、CH_2OH、またはCF_3)



[0118] 特に好ましいラクトン基を有する繰り返し単位としては、下記の繰り返し単位が挙げられる。最適なラクトン基を選択することにより、パターンプロファイル、粗密依存性が良好となる。

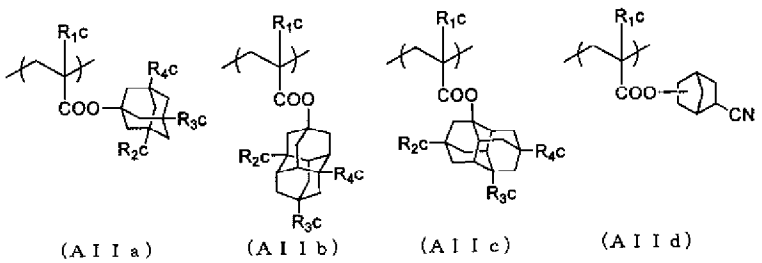
[0119]

[化42]



[0120] 樹脂（Ｂ）は、水酸基又はシアノ基を有する、一般式（ＡＩ）及び（ＡＩＩ）以外の繰り返し単位を有することが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましく、また酸分解性基を有さないことが好ましい。これら構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式（ＡＩＩａ）～（ＡＩＩｄ）で表される繰り返し単位を挙げることができる。

[0121] [化43]



[0122] 一般式（ＡＩＩａ）～（ＡＩＩｄ）に於いて、

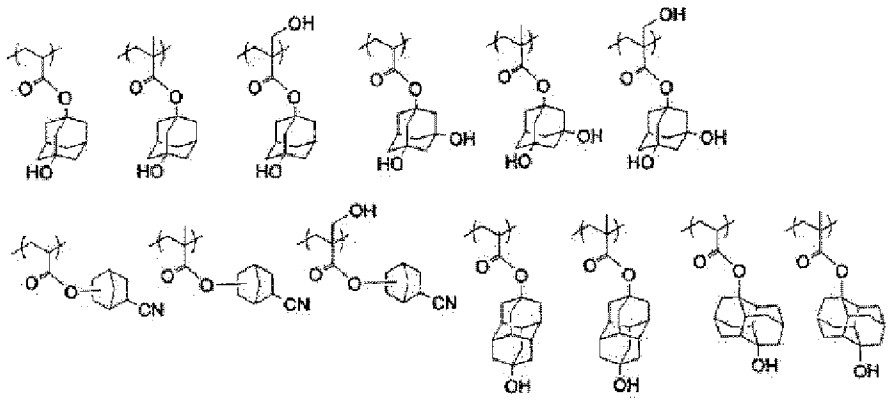
R_{1c}は、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基又はヒドロキメチル基を表す。

R_{2c}～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}～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}～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。より好ましくは、R_{2c}～R_{4c}の内の２つが水酸基で、残りが水素原子である。

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

[0123] 水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0124] [化44]



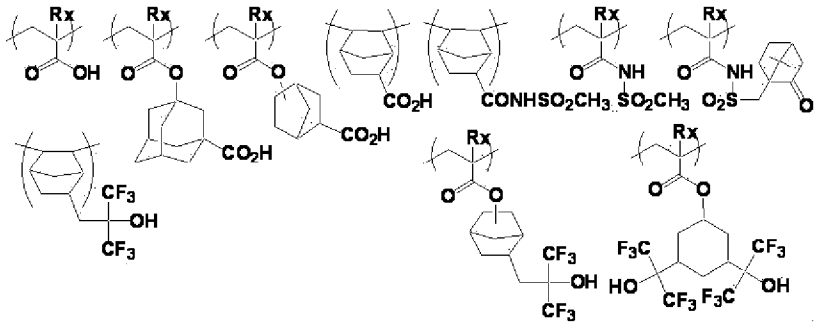
[0125] 樹脂（Ｂ）は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。アルカリ可溶性基としてはカルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビスルスルホニルイミド基、α位が電子吸引性基で置換された脂肪族アルコール（例えばヘキサフロロイソプロパノール基）が挙げられ、カルボキシル基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直

接アルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、さらにはアルカリ可溶性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましく、連結基は単環または多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

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

[0126] アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。具体例中、ＲｘはＨ，CH_3，CH_2OH，またはCF_3を表す。

[0127] [化45]



[0128] ラクトン基、水酸基、シアノ基及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも１種類の基を有する繰り返し単位として、更に好ましくは、ラクトン基、水酸基、シアノ基、アルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも２つを有する繰り返し単位であり、好ましくはシアノ基とラクトン基を有する繰り返し単位である。特に好ましくは上記（ＬＣＩ－４）のラクトン構造にシアノ基が置換した構造を有する繰り返し単位である。

[0129] （３）脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位

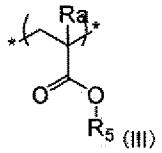
樹脂（Ｂ）は、更に、脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有してもよい。これにより液浸露光時にレジスト膜から液浸液への低分子成分の溶出が低減できる。このような繰り返し単位として、例えば

１－アダマンチル（メタ）アクリレート、ジアマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートによる繰り返し単位などが挙げられる。

[0130] （４）水酸基及びシアノ基のいずれも有さない繰り返し単位

本発明の樹脂（Ｂ）は、更に、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式（III）で表される繰り返し単位を含有していることが好ましい。

[0131] [化46]



[0132] 一般式（III）中、R_5は少なくとも一つの環状構造を有し、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない炭化水素基を表す。

Ｒａは水素原子、アルキル基又は$-CH_2-O-Ra_2$基を表す。式中、Ra_2は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

R_5が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、たとえば、炭素数３～１２（より好ましくは炭素数３～７）のシクロアルキル基、炭素数３～１２のシクロアルケニル基が挙げられる。

[0133] 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、架橋環式炭化水素環としては、２環式炭化水素環、３環式炭化水素環、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、例えば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。

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、ビシクロオクタニル基、トリシクロ［５、２、１、$O^{2,6}$］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。

これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していても良く、好ましい置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、保護基で保護されたヒドロキシル基、

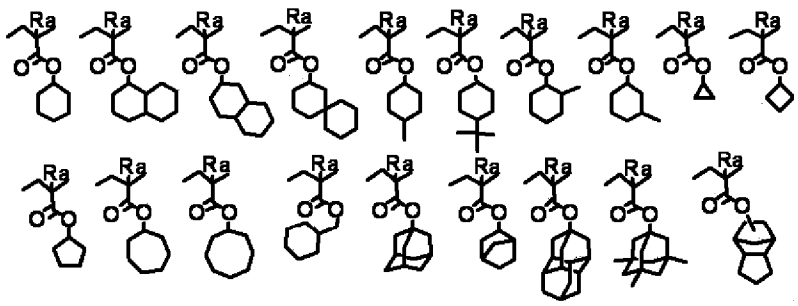
保護基で保護されたアミノ基などが挙げられる。好ましいハロゲン原子としては臭素、塩素、フッ素原子、好ましいアルキル基としてはメチル、エチル、ブチル、ｔ－ブチル基が挙げられる。上記のアルキル基はさらに置換基を有していても良く、更に有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、保護基で保護されたヒドロキシル基、保護基で保護されたアミノ基を挙げることができる。

[0134] 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。

[0135] 水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式（III）で表される繰り返し単位の含有率は、樹脂（Ｂ）中の全繰り返し単位に対し、０～４０モル％が好ましく、より好ましくは０～２０モル％である。

一般式（III）で表される繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、Ｒａは、Ｈ、CH_3、CH_2OH、又はCF_3を表す。

[0136] [化47]



[0137] 樹脂（Ｂ）は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有することができる。

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、樹脂（Ｂ）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、

等の微調整が可能となる。

[0138] このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を１個有する化合物等を挙げることができる。

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。

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

本発明のレジスト組成物が、ＡｒＦ露光用であるとき、ＡｒＦ光への透明性の点から樹脂（Ｂ）は芳香族基を有さないことが好ましい。また、本発明の樹脂（Ｂ）は、後述する疎水性樹脂との相溶性の観点から、フッ素原子及び珪素原子を含有しないことが好ましい。

[0139] 樹脂（Ｂ）として好ましくは、繰り返し単位のすべてが（メタ）アクリレート系繰り返し単位で構成されたものである。この場合、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位とアクリレート系繰り返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができるが、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の５０ｍｏｌ％以下であることが好ましい。より好ましくは、一般式（ＡＩ）で表される、酸分解性基を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位２０～５０モル％、ラクトン基を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位２０～５０モル％、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位５～３０モル％、更にその他の（メタ）アクリレート系繰り返し単位を０～２０モル％含む共重合ポリマーである。

[0140] 本発明のレジスト組成物にＫｒＦエキシマレーザー光、電子線、Ｘ線、波長５０ｎｍ以下の高エネルギー光線（ＥＵＶなど）を照射する場合には、樹脂（Ｂ）は、一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位の他に、更に、ヒドロキシスチレン系繰り返し単位を有することが好ましい。更に好ましくはヒドロキシスチレン系繰り返し単位と、酸分解基で保護されたヒドロキシスチレン系繰り返し単位、（メタ）アクリル酸３級アルキルエステル等の酸分解性繰り返し単位を有することが好ましい。

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

[0141] 樹脂（Ｂ）は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種および開始剤を溶剤に溶

解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を１～１０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。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、さらには後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンのような本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明のレジスト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。

[0142] 重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は５～５０質量％であり、好ましくは１０～３０質量％である。反応温度は、通常１０℃～１５０℃であり、好ましくは３０℃～１２０℃、さらに好ましくは６０～１００℃である。

[0143] 樹脂（Ｂ）の重量平均分子量は、ＧＰＣ法によりポリスチレン換算値として、好ましくは１，０００～２００，０００であり、より好ましくは２，０００～２０，０００、更により好ましくは３，０００～１５，０００、特に好ましくは３，０００～１０，０００である。重量平均分子量を、１，０００～２００，０００とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、且つ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が

劣化することを防ぐことができる。

分散度（分子量分布）は、通常１～３であり、好ましくは１～２．６、更に好ましくは１～２、特に好ましくは１．４～１．７の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、且つレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

[0144] 本発明のレジスト組成物において、樹脂（Ｂ）の組成物全体中の配合量は、全固形分中５０～９９質量％が好ましく、より好ましくは６０～９５質量％である。

また、本発明において、樹脂（Ｂ）は、１種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0145] ［３］疎水性樹脂

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、特に液浸露光に適用する際、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する疎水性樹脂（以下、「疎水性樹脂（ＨＲ）」ともいう）を含有してもよい。これにより、膜表層に疎水性樹脂（ＨＲ）が偏在化し、液浸媒体が水の場合、水に対するレジスト膜表面の静的／動的な接触角を向上させ、液浸液追随性を向上させることができる。

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

[0146] 疎水性樹脂は、典型的には、フッ素原子及び／又は珪素原子を含んでいる。疎水性樹脂（ＨＲ）に於けるフッ素原子及び／又は珪素原子は、樹脂の主鎖中に含まれていてもよく、側鎖中に含まれていてもよい。

疎水性樹脂がフッ素原子を含んでいる場合、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

フッ素原子を有するアルキル基は、少なくとも１つの水素原子がフッ素原

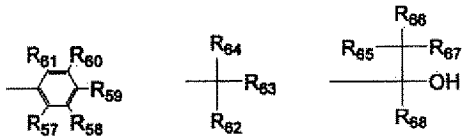
子で置換された直鎖又は分岐アルキル基であり、好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは炭素数１～４であり、更に他の置換基を有していてもよい。

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

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

[0147] フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基として、好ましくは、下記一般式（Ｆ２）～（Ｆ４）のいずれかで表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0148] [化48]



(F2) (F3) (F4)

[0149] 一般式（Ｆ２）～（Ｆ４）中、

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

R_{57}～R_{61}及びR_{65}～R_{67}は、全てがフッ素原子であることが好ましい。R_{62}、R_{63}及びR_{68}は、フルオロアルキル基（好ましくは炭素数１～４）が好ましく、炭素数１～４のパーフルオロアルキル基であることが更に好まし

い。R_{62}及びR_{63}がパーフルオロアルキル基であるとき、R_{64}は水素原子であることが好ましい。R_{62}とR_{63}は、互いに連結して環を形成してもよい。

[0150] 一般式（Ｆ２）で表される基の具体例としては、例えば、ｐ－フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、３，５－ジ（トリフルオロメチル）フェニル基等が挙げられる。

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

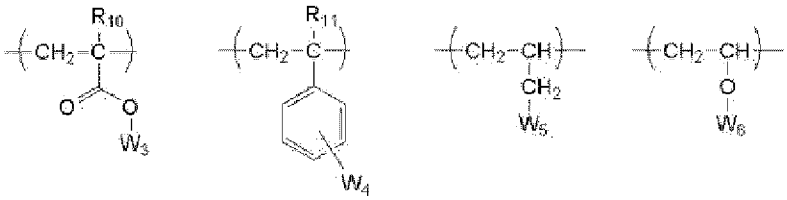
一般式（Ｆ４）で表される基の具体例としては、例えば、$-C(CF_3)_2OH$、$-C(C_2F_5)_2OH$、$-C(CF_3)(CH_3)OH$、$-CH(CF_3)OH$等が挙げられ、$-C(CF_3)_2OH$が好ましい。

[0151] フッ素原子を含む部分構造は、主鎖に直接結合しても良く、更に、アルキレン基、フェニレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合及びウレイレン結合よりなる群から選択される基、あるいはこれらの２つ以上を組み合わせた基を介して主鎖に結合しても良い。

フッ素原子を有する好適な繰り返し単位としては、以下に示すものが挙げられる。

[0152]

[化49]



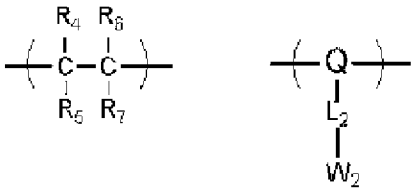
(C－Ｉａ) (C－Ｉｂ) (C－Ｉｃ) (C－Ｉｄ)

[0153] 式（Ｃ－Ｉａ）～（Ｃ－Ｉｄ）中、R_{10}及びR_{11}は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。該アルキル基は、好ましくは炭素数１～４の直鎖又は分岐のアルキル基であり、置換基を有していてもよく、置換基を有するアルキル基としては特にフッ素化アルキル基を挙げることができる。

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

また、疎水性樹脂は、これら以外にも、フッ素原子を有する繰り返し単位として下記に示すような単位を有していてもよい。

[0154] [化50]



(C-II) (C-III)

[0155] 式（Ｃ－ＩＩ）および（Ｃ－ＩＩＩ）中、R_4～R_7は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はアルキル基を表す。該アルキル基は、好ましくは炭素数１～４の直鎖又は分岐のアルキル基であり、置換基を有していてもよく、置換基を有するアルキル基としては特にフッ素化アルキル基を挙げることができる。

ただし、R_4～R_7の少なくとも１つはフッ素原子を表す。R_4とR_5若しく

はR_6とR_7は環を形成していてもよい。

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

L_2は、単結合、あるいは２価の連結基を示す。２価の連結基としては、置換又は無置換のアリーレン基、置換又は無置換のアルキレン基、置換又は無置換のシクロアルキレン基、－Ｏ－、－SO_2－、－ＣＯ－、－Ｎ（Ｒ）－（式中、Ｒは水素原子又はアルキルを表す）、－ＮＨSO_2－又はこれらの複数を組み合わせた２価の連結基を示す。

Ｑは脂環式構造を表す。脂環式構造は置換基を有していてもよく、単環型でもよく、多環型でもよく、多環型の場合は有橋式であってもよい。単環型としては、炭素数３～８のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数５以上のビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができ、炭素数６～２０のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ジシクロペンチル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基等を挙げることができる。なお、シクロアルキル基中の少なくとも１つの炭素原子が、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。Ｑとして特に好ましくはノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基等を挙げることができる。

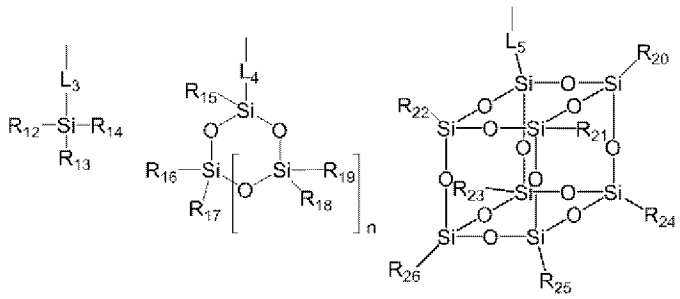
[0156] 疎水性樹脂は、珪素原子を含有してもよい。

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

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

[0157]

[化51]



(CS-1) (CS-2) (CS-3)

[0158] 一般式（ＣＳ－１）～（ＣＳ－３）に於いて、

Ｒ$_{12}$～Ｒ$_{26}$は、各々独立に、直鎖若しくは分岐アルキル基（好ましくは炭素数１～２０）又はシクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０）を表す。

Ｌ$_{3}$～Ｌ$_{5}$は、単結合又は２価の連結基を表す。２価の連結基としては、アルキレン基、フェニレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、又はウレイレン結合よりなる群から選択される単独あるいは２つ以上の基の組み合わせを挙げられる。

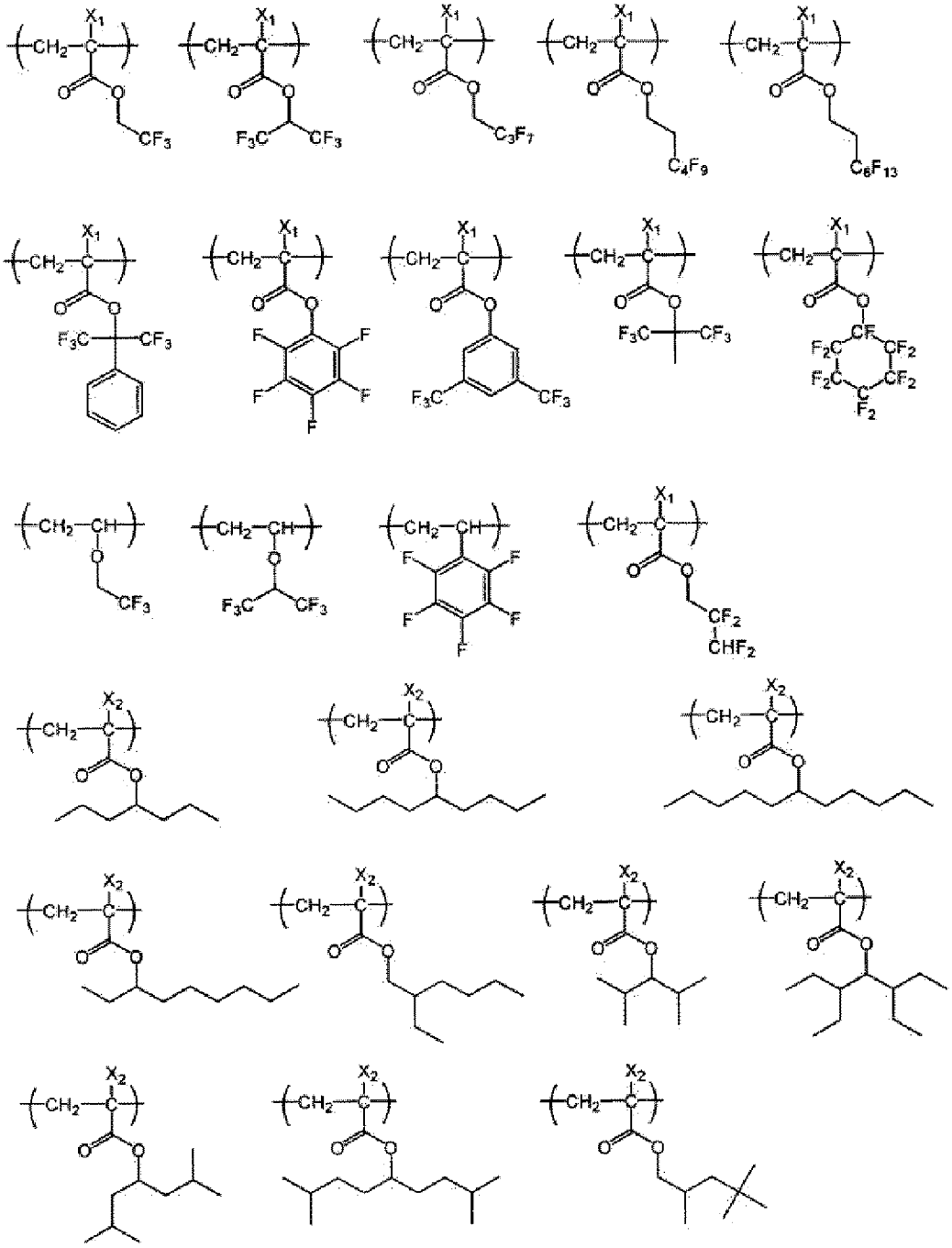
ｎは、１～５の整数を表す。ｎは、好ましくは、２～４の整数である。

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

[0159] 以下、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、具体例中、Ｘ$_{1}$は、水素原子、－ＣＨ$_{3}$、－Ｆ又は－ＣＦ$_{3}$を表し、Ｘ$_{2}$は、－Ｆ又は－ＣＦ$_{3}$を表す。

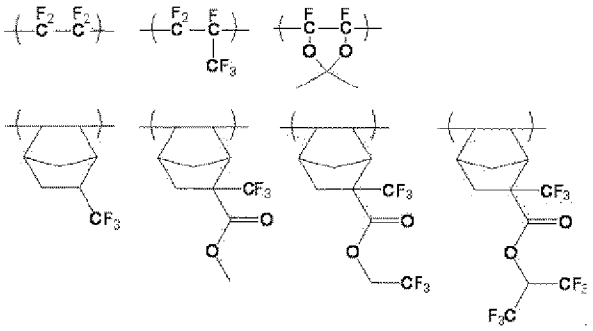
[0160]

[化52]

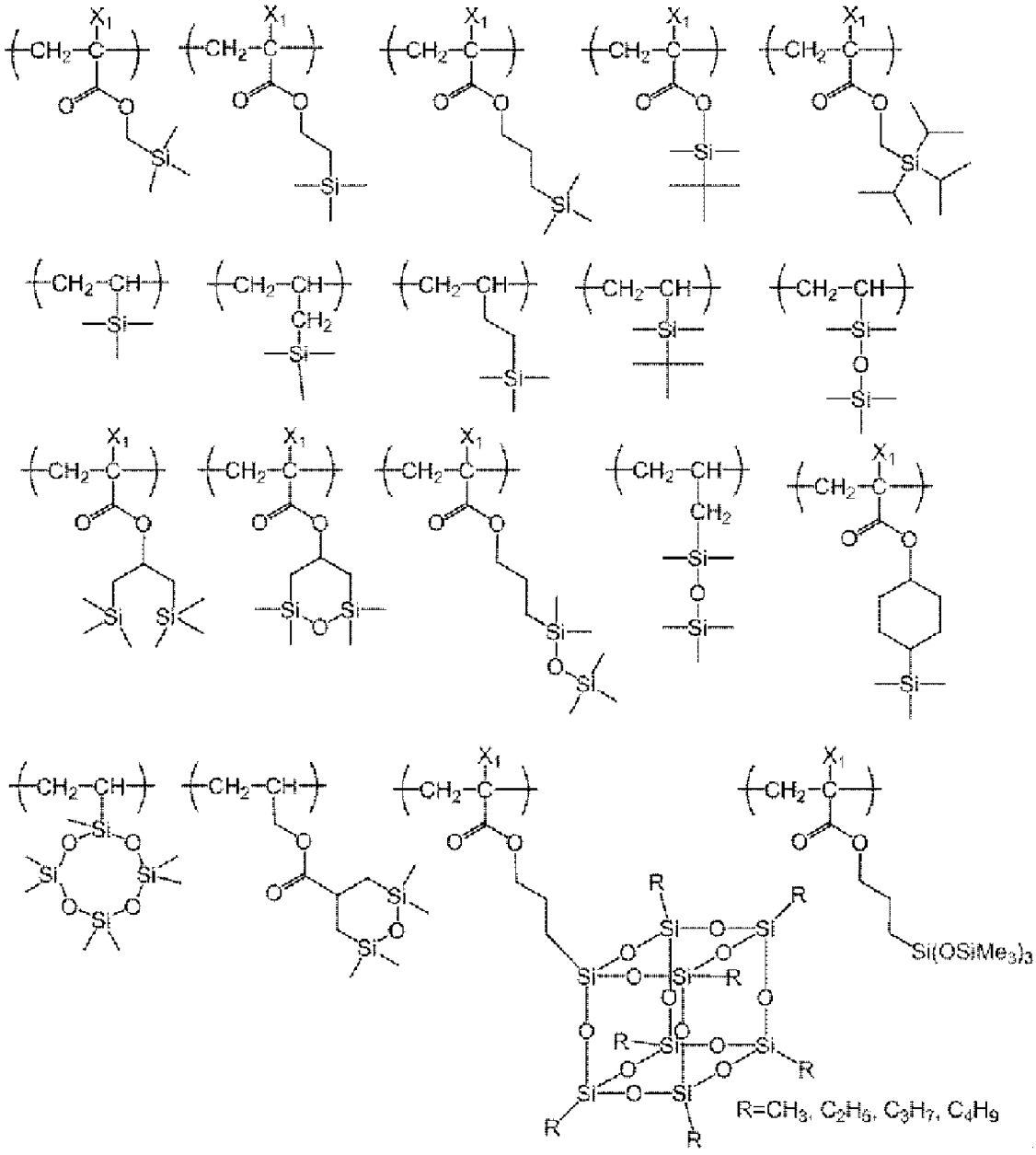


[0161]

[化53]



[0162] [化54]



[0163] 疎水性樹脂は、下記（ｘ）～（ｚ）からなる群から選ばれる少なくとも１

つの基を有する繰り返し単位（ｂ）を有することが好ましい。

（ｘ）アルカリ可溶基

（ｙ）アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基（以下、極性変換基ともいう）

（ｚ）酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基

[0164] 繰り返し単位（ｂ）としては、以下の類型が挙げられる。

・１つの側鎖上に、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかと、上記（ｘ）～（ｚ）からなる群から選ばれる少なくとも１つの基を有する繰り返し単位（ｂ’）

・上記（ｘ）～（ｚ）からなる群から選ばれる少なくとも１つの基を有し、かつ、フッ素原子及び珪素原子を有さない繰り返し単位（ｂ＊）

・１つの側鎖上に上記（ｘ）～（ｚ）からなる群から選ばれる少なくとも１つの基を有し、かつ、同一繰り返し単位内の上記側鎖と異なる側鎖上に、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位（ｂ”）

[0165] 疎水性樹脂は、繰り返し単位（ｂ）として繰り返し単位（ｂ’）を有することがより好ましい。すなわち、上記（ｘ）～（ｚ）からなる群から選ばれる少なくとも１つの基を有する繰り返し単位（ｂ）が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有することがより好ましい。

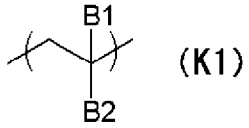
なお、疎水性樹脂が、繰り返し単位（ｂ＊）を有する場合、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位（上記繰り返し単位（ｂ’）、（ｂ”）とは異なる繰り返し単位）とのコポリマーであることが好ましい。また、繰り返し単位（ｂ”）

における、上記（ｘ）～（ｚ）からなる群から選ばれる少なくとも１つの基を有する側鎖とフッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する側鎖とは、主鎖中の同一の炭素原子に結合している、すなわち下記式（Ｋ１）のような位置関係にあることが好ましい。

式中、Ｂ１は上記（ｘ）～（ｚ）からなる群から選ばれる少なくとも１つ

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

[0166] [化55]



(K1)

[0167] 上記（ｘ）～（ｚ）からなる群から選ばれる基は、好ましくは、（ｘ）アルカリ可溶基又は（ｙ）極性変換基であり、（ｙ）極性変換基であることがより好ましい。

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

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

[0168] アルカリ可溶性基（ｘ）を有する繰り返し単位（ｂｘ）としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位などが挙げられ、更にはアルカリ可溶性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入することもでき、いずれの場合も好ましい。

繰り返し単位（ｂｘ）が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位である場合（すなわち、上記繰り返し単位（ｂ’）又

は（ｂ”）に相当する場合）、繰り返し単位（ｂｘ）におけるフッ素原子を有する部分構造としては、上記フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位において挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましくは、上記一般式（Ｆ２）～（Ｆ４）で表される基を挙げることができる。またこの場合、繰り返し単位（ｂｘ）における珪素原子を有する部分構造は、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位において挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましくは上記一般式（ＣＳ－１）～（ＣＳ－３）で表される基を挙げることができる。

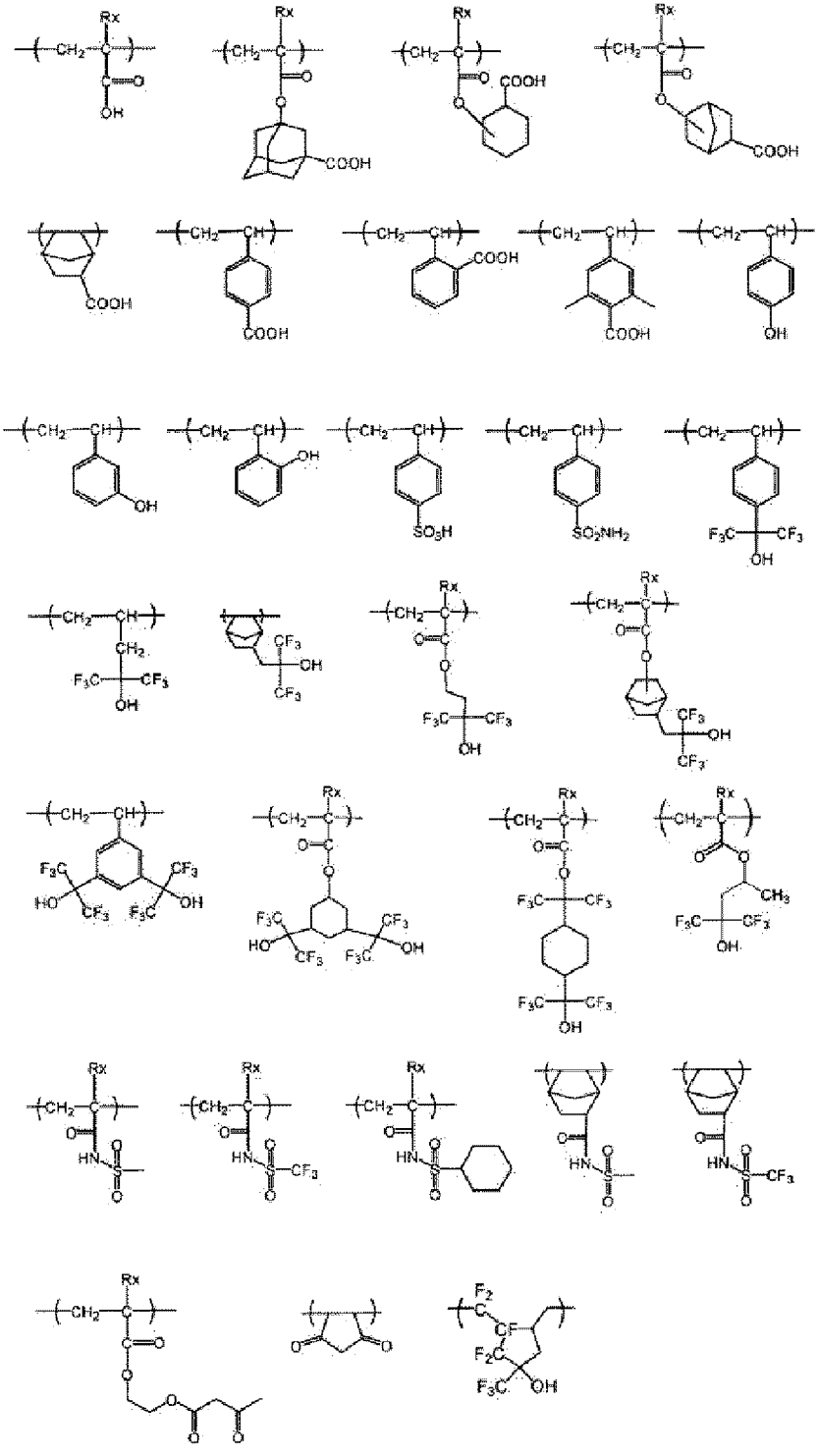
アルカリ可溶性基（ｘ）を有する繰り返し単位（ｂｘ）の含有量は、疎水性樹脂中の全繰り返し単位に対し、１～５０ｍｏｌ％が好ましく、より好ましくは３～３５ｍｏｌ％、更に好ましくは５～２０ｍｏｌ％である。

[0169] アルカリ可溶性基（ｘ）を有する繰り返し単位（ｂｘ）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。なお、具体例中、X_1は、水素原子、－CH_3、－Ｆ又は－CF_3を表す。

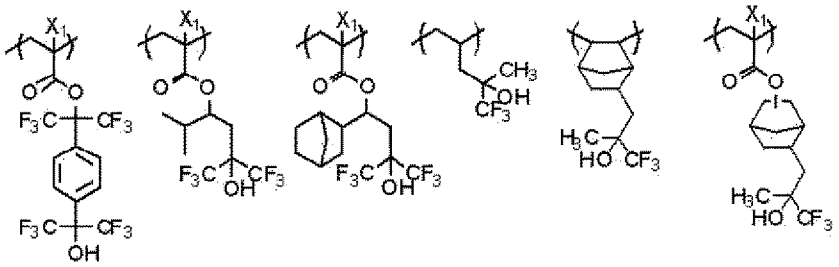
[0170]

[化56]

式中ＲｘはH、CH_3、CF_3、CH_2OHを表す。



[0171] [化57]



[0172] 極性変換基（ｙ）としては、例えば、ラクトン基、カルボン酸エステル基（－ＣＯＯ－）、酸無水物基（－Ｃ（Ｏ）ＯＣ（Ｏ）－）、酸イミド基（－ＮＨＣＯＮＨ－）、カルボン酸チオエステル基（－ＣＯＳ－）、炭酸エステル基（－ＯＣ（Ｏ）Ｏ－）、硫酸エステル基（－ＯＳＯ$_2$Ｏ－）、スルホン酸エステル基（－ＳＯ$_2$Ｏ－）などが挙げられ、好ましくはラクトン基である。

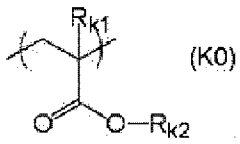
極性変換基（ｙ）は、例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルによる繰り返し単位中に含まれることにより、樹脂の側鎖に導入される形態、あるいは極性変換基（ｙ）を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入される形態のいずれも好ましい。

極性変換基（ｙ）を有する繰り返し単位（ｂｙ）の具体例としては、後述の式（ＫＡ－１－１）～（ＫＡ－１－１７）で表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を挙げることができる。

[0173] 更に、極性変換基（ｙ）を有する繰り返し単位（ｂｙ）は、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する繰り返し単位である（すなわち、上記繰り返し単位（ｂ’）、（ｂ”）に相当する）ことが好ましい。該繰り返し単位（ｂｙ）を有する樹脂は疎水性を有するものであるが、特に現像欠陥の低減の点で好ましい。

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

[0174] [化58]



[0175] 式中、R_{k1}は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は極性変換基を含む基を表す。

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

但し、R_{k1}、R_{k2}の少なくとも一方は、極性変換基を含む基を表す。

極性変換基とは、上述したようにアルカリ現像液の作用により分解しアルカリ現像液中での溶解度が増大する基を表す。極性変換基としては、一般式（ＫＡ－１）又は（ＫＢ－１）で表される部分構造におけるＸで表される基であることが好ましい。

[0176] [化59]


(KA－1)

Y^1-X-Y^2 (KB－1)

[0177] 一般式（ＫＡ－１）又は（ＫＢ－１）におけるＸは、カルボン酸エステル基：－ＣＯＯ－、酸無水物基：－Ｃ（Ｏ）ＯＣ（Ｏ）－、酸イミド基：－ＮＨＣＯＮＨ－、カルボン酸チオエステル基：－ＣＯＳ－、炭酸エステル基：－ＯＣ（Ｏ）Ｏ－、硫酸エステル基：－ＯＳＯ$_2$Ｏ－、スルホン酸エステル基：－ＳＯ$_2$Ｏ－を表す。

Y^1及びY^2は、それぞれ同一でも異なっても良く、電子求引性基を表す。

[0178] なお、繰り返し単位（ｂｙ）は、一般式（ＫＡ－１）又は（ＫＢ－１）で表される部分構造を有する基を有することで、好ましいアルカリ現像液中での溶解度が増大する基を有するが、一般式（ＫＡ－１）で表される部分構造、Y^1及びY^2が１価である場合の（ＫＢ－１）で表される部分構造の場合のように、該部分構造が結合手を有しない場合は、該部分構造を有する基とは、該部分構造における任意の水素原子を少なくとも１つ除いた１価以上の基を有する基である。

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

一般式（ＫＡ－１）で表される部分構造は、Ｘとしての基とともに環構造

を形成する構造である。

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

[0179] 一般式（ＫＡ－１）で表される環構造は、置換基を有していてもよく、例えば、置換基Z_{ka1}をｎｋａ個有していてもよい。

Z_{ka1}は、複数ある場合はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、エーテル基、ヒドロキシル基、アミド基、アリール基、ラクトン環基、又は電子求引性基を表す。

Z_{ka1}同士が連結して環を形成しても良い。Z_{ka1}同士が連結して形成する環としては、例えば、シクロアルキル環、ヘテロ環（環状エーテル環、ラクトン環など）が挙げられる。

ｎｋａは０～１０の整数を表す。好ましくは０～８の整数、より好ましくは０～５の整数、更に好ましくは１～４の整数、最も好ましくは１～３の整数である。

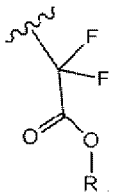
Z_{ka1}としての電子求引性基は、後述のY^1及びY^2としての電子求引性基と同様である。なお、上記電子求引性基は、別の電子求引性基で置換されていてもよい。

Z_{ka1}は好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、エーテル基、ヒドロキシル基、又は電子求引性基であり、より好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基又は電子求引性基である。なお、エーテル基としては、アルキル基又はシクロアルキル基等で置換されたもの、すなわち、アルキルエーテル基等が好ましい。電子求引性基は上記と同義である。

[0180] また、疎水性樹脂は、一態様において、下記の部分構造を有することが好ましい。

[0181]

[化60]



[0182] 式中、Ｒは、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいシクロアルキル基、置換されていてもよいアリール基を表し、好ましくはフッ素で置換されたアルキル基である。

[0183] 疎水性樹脂は、上述した樹脂（Ｂ）と同様、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が０～１０質量％であることが好ましく、より好ましくは０～５質量％、０～１質量％が更により好ましい。それにより、液中異物や感度等の経時変化のないレジスト組成物が得られる。また、解像度、レジスト形状、レジストパターンの側壁、ラフネスなどの点から、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ、分散度ともいう）は、１～３の範囲が好ましく、より好ましくは１～２、更に好ましくは１～１．８、最も好ましくは１～１．５の範囲である。

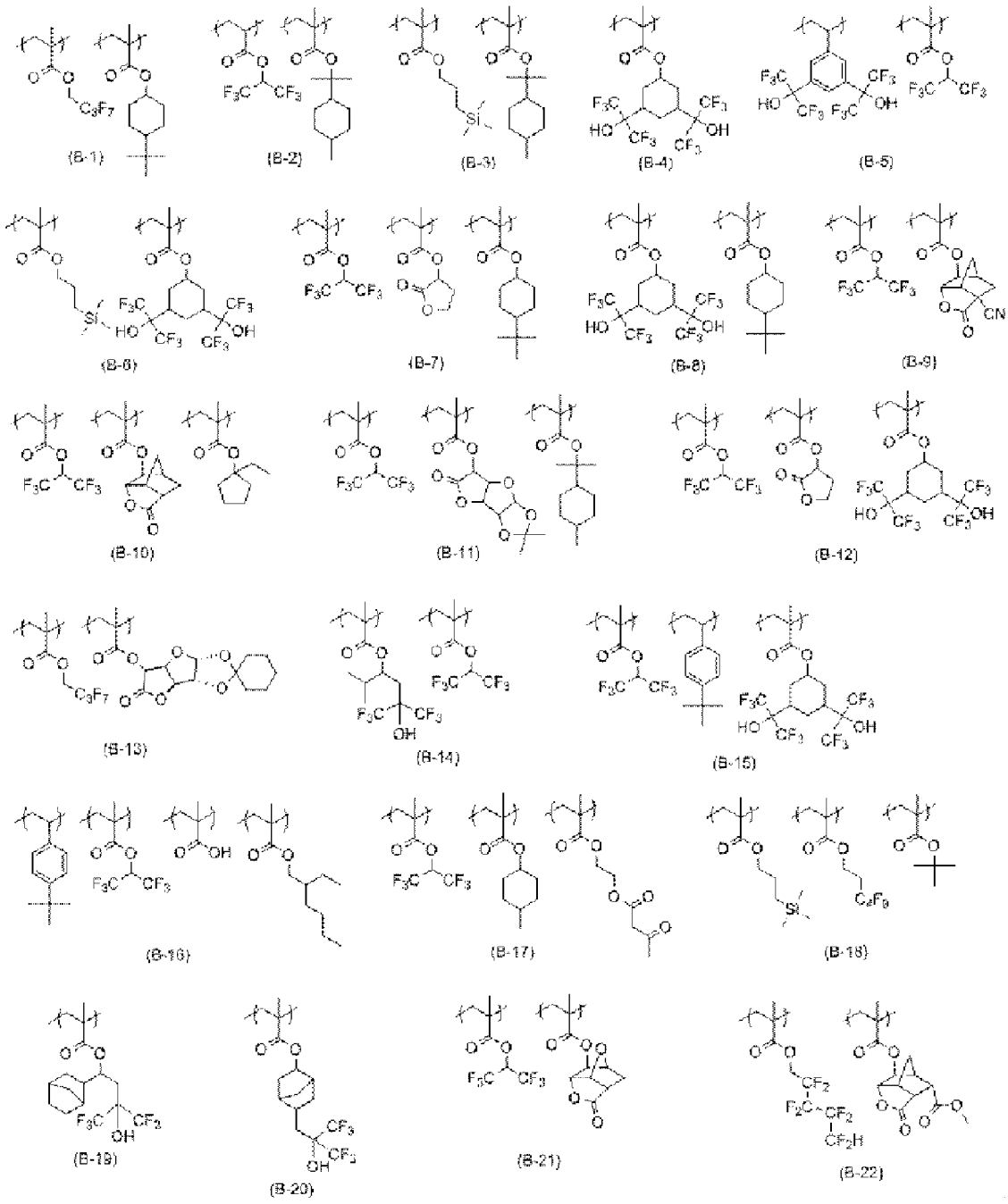
[0184] 疎水性樹脂は、各種市販品を利用することもできるし、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を１～１０時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。

反応溶媒、重合開始剤、反応条件（温度、濃度等）、及び、反応後の精製方法は、上述した樹脂（Ｂ）で説明した内容と同様である。

以下に疎水性樹脂（ＨＲ）の具体例を示す。また、下記の表１に、各樹脂における繰り返し単位のモル比（具体例に示した各樹脂における各繰り返し単位の位置関係と、表１における組成比の数字の位置関係は対応する）、重量平均分子量、分散度を示す。

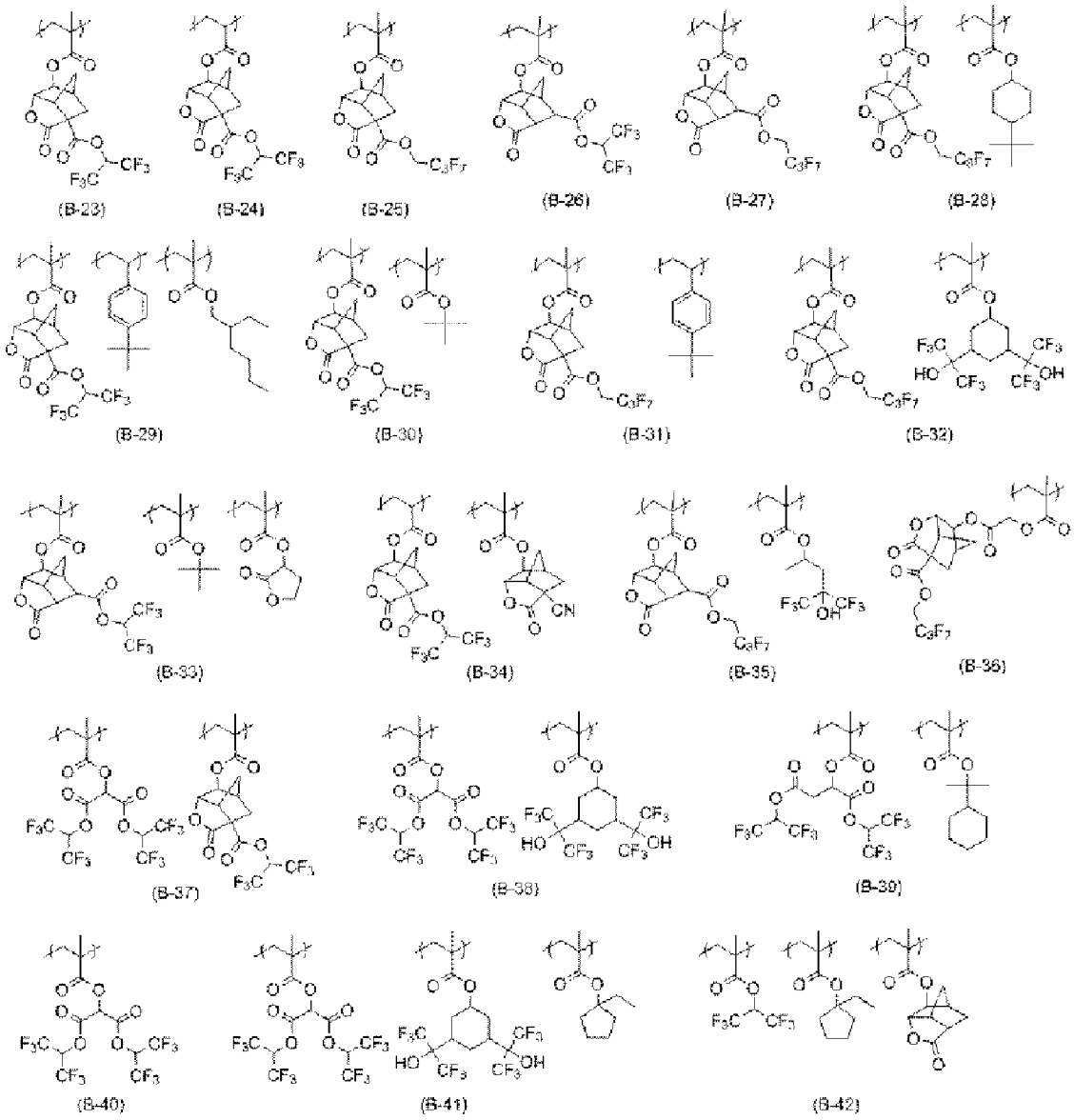
[0185]

[化61]


(B-1)
(B-2)
(B-3)
(B-4)
(B-5)
(B-6)
(B-7)
(B-8)
(B-9)
(B-10)
(B-11)
(B-12)
(B-13)
(B-14)
(B-15)
(B-16)
(B-17)
(B-18)
(B-19)
(B-20)
(B-21)
(B-22)

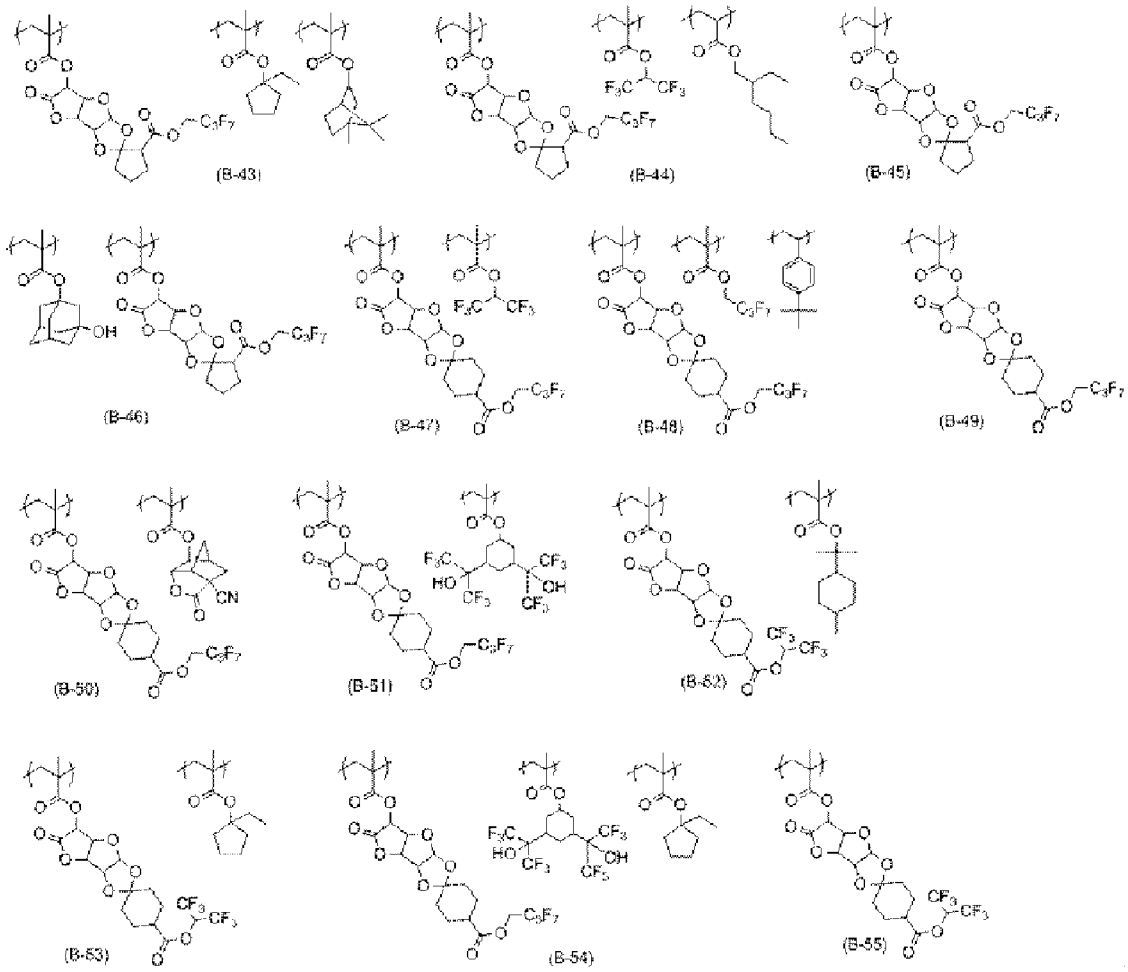
[0186]

[化62]


(B-23)
(B-24)
(B-25)
(B-26)
(B-27)
(B-28)
(B-29)
(B-30)
(B-31)
(B-32)
(B-33)
(B-34)
(B-35)
(B-36)
(B-37)
(B-38)
(B-39)
(B-40)
(B-41)
(B-42)

[0187]

[化63]



[0188]

[表1]

表1

ポリマー	組成比(mol%)	Mw	Mw/Mn
B-1	50/50	6000	1.5
B-2	30/70	6500	1.4
B-3	45/55	8000	1.4
B-4	100	15000	1.7
B-5	60/40	6000	1.4
B-6	40/60	8000	1.4
B-7	30/40/30	8000	1.4
B-8	60/40	8000	1.3
B-9	50/50	6000	1.4
B-10	40/40/20	7000	1.4
B-11	40/30/30	9000	1.6
B-12	30/30/40	6000	1.4
B-13	60/40	9500	1.4
B-14	60/40	8000	1.4
B-15	35/35/30	7000	1.4
B-16	50/40/5/5	6800	1.3
B-17	20/30/50	8000	1.4
B-18	25/25/50	6000	1.4
B-19	100	9500	1.5
B-20	100	7000	1.5
B-21	50/50	6000	1.6
B-22	40/60	9600	1.3
B-23	100	20000	1.7
B-24	100	25000	1.4
B-25	100	15000	1.7
B-26	100	12000	1.8
B-27	100	18000	1.3
B-28	70/30	15000	2.0

ポリマー	組成比(mol%)	Mw	Mw/Mn
B-29	80/15/5	18000	1.8
B-30	60/40	25000	1.8
B-31	90/10	19000	1.6
B-32	60/40	20000	1.8
B-33	50/30/20	11000	1.6
B-34	60/40	12000	1.8
B-35	60/40	15000	1.6
B-36	100	22000	1.8
B-37	20/80	35000	1.6
B-38	30/70	12000	1.7
B-39	30/70	9000	1.5
B-40	100	9000	1.5
B-41	40/15/45	12000	1.9
B-42	30/30/40	13000	2.0
B-43	40/40/20	23000	2.1
B-44	65/30/5	25000	1.6
B-45	100	15000	1.7
B-46	20/80	9000	1.7
B-47	70/30	18000	1.5
B-48	60/20/20	18000	1.8
B-49	100	12000	1.4
B-50	60/40	20000	1.6
B-51	70/30	33000	2.0
B-52	60/40	19000	1.8
B-53	50/50	15000	1.5
B-54	40/20/40	35000	1.9
B-55	100	16000	1.4

[0189] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを含有する疎水性の疎水性樹脂を含有することにより、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から形成された膜の表層に疎水性樹脂が偏在化し、液浸媒体が水の場合、水に対するベーク後且つ露光前における該膜表面の後退接触角を向上させ、液浸液追随性を向上させることができる。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物からなる塗膜をベークした後で且つ露光前の膜の後退接触角は露光時の温度、通常室温２３±３℃、湿度４５±５％において６０°～９０°が好ましく、より好ましくは６５°以上、更に好ましくは７０°以上、特に好ましくは７５°以上である。

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

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

[0190] 疎水性樹脂は、疎水的であるためアルカリ現像後に現像残渣（スカム）、ＢＬＯＢ欠陥が悪化しやすいが、少なくとも１つの分岐部を介してポリマー鎖を３つ以上有することで直鎖型樹脂に比べ、アルカリ溶解速度が向上するため現像残渣（スカム）、ＢＬＯ欠陥性能が改善される。

[0191] 疎水性樹脂がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有量は、疎水性樹脂の分子量に対し、５～８０質量％であることが好ましく、１０～８０質量％であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位が、疎水性樹脂中の全繰り返し単位に対し、１０～１００モル％であることが好ましく、３０～１００モル％であることがより好ましい。

疎水性樹脂が珪素原子を有する場合、珪素原子の含有量は、疎水性樹脂の分子量に対し、２～５０質量％であることが好ましく、２～３０質量％であることがより好ましい。また、珪素原子を含む繰り返し単位は、疎水性樹脂の全繰り返し単位に対し、１０～９０モル％であることが好ましく、２０～８０モル％であることがより好ましい。

[0192] 疎水性樹脂の重量平均分子量は、好ましくは１，０００～１００，０００、より好ましくは２，０００～５０，０００、更に好ましくは３，０００～３５，０００である。ここで、樹脂の重量平均分子量は、ＧＰＣ（キャリア：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ））によって測定したポリスチレン換算分子量を示す。

[0193] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の疎水性樹脂の含有量は、感活性光線又は感放射線樹脂膜の後退接触角が上記範囲になるよう適宜調整して使用できるが、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、０．０１～２０質量％であることが好ましく、より好ましくは０．１

～１５質量％、更に好ましくは０．１～１０質量％であり、特に好ましくは０．２～８質量％である。

疎水性樹脂は１種類単独又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。

[0194] ［４］（Ｄ）窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物

本発明の組成物は、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（以下において、「低分子化合物（Ｄ）」又は「化合物（Ｄ）」ともいう）を含有することができる。

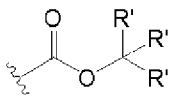
酸の作用により脱離する基としては特に限定されないが、アセタール基、カルボネート基、カルバメート基、３級エステル基、３級水酸基、ヘミアミナールエーテル基が好ましく、カルバメート基、ヘミアミナールエーテル基であることが特に好ましい。

酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（Ｄ）の分子量は、１００～１０００が好ましく、１００～７００がより好ましく、１００～５００が特に好ましい。

[0195] 化合物（Ｄ）としては、酸の作用により脱離する基を窒素原子上に有するアミン誘導体が好ましい。

化合物（Ｄ）は、窒素原子上に保護基を有するカルバメート基を有しても良い。カルバメート基を構成する保護基としては、下記一般式（ｄ－１）で表すことができる。

[0196] [化64]



（ｄ－１）

[0197] 一般式（ｄ－１）において、

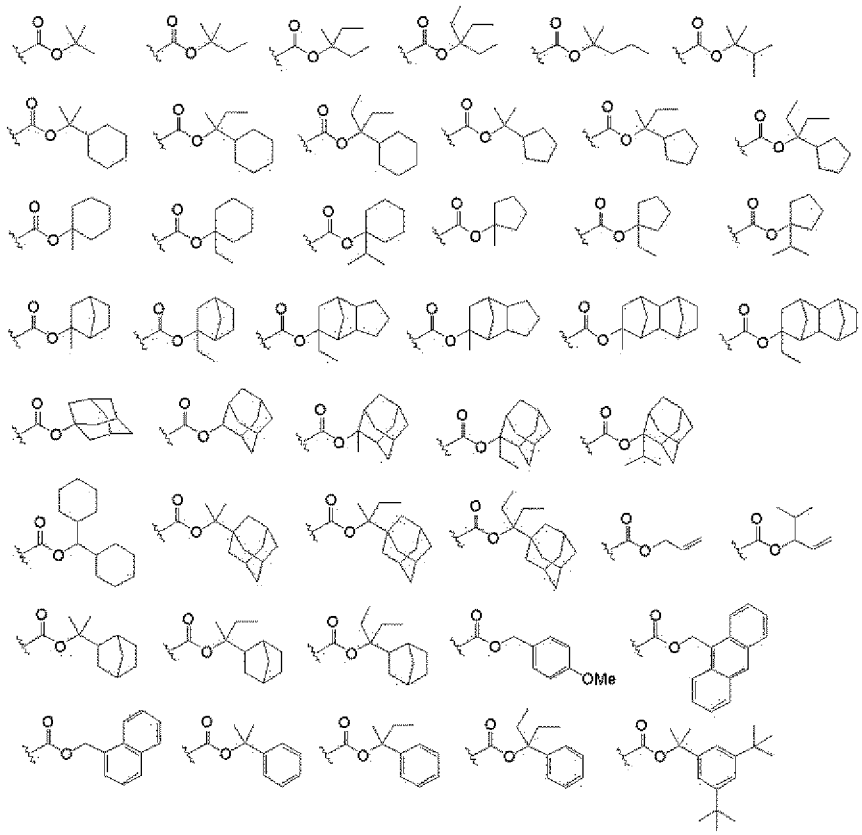
Ｒ’は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖状又は分岐状アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアルコキシアルキル基を表

す。R’は相互に結合して環を形成していても良い。

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

このような基の具体的な構造を以下に示す。

[0198] [化65]

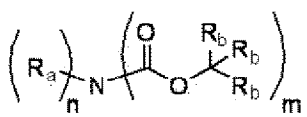


[0199] 化合物（D）は、後述する塩基性化合物と一般式（ｄ－１）で表される構造を任意に組み合わせることで構成することも出来る。

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

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

[0200] [化66]


(A)

[0201] 一般式（Ａ）において、Ｒａは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。また、ｎ＝２のとき、２つのＲａは同じでも異なっていてもよく、２つのＲａは相互に結合して、Ｒａが結合する窒素原子と共に複素環式炭化水素基（好ましくは炭素数２０以下）若しくはその誘導体を形成していてもよい。

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

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

ｎは０～２の整数を表し、ｍは１～３の整数を表し、ｎ＋ｍ＝３である。

[0202] 一般式（Ａ）において、ＲａおよびＲｂが示すアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。Ｒｂが示すアルコキシアルキル基についても同様である。

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

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

シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シク

ロオクタン、ノルボルナン、アダマンタン、ノラダマンタン等のシクロアルカンに由来する基、これらのシクロアルカンに由来する基を、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、２－メチルプロピル基、１－メチルプロピル基、ｔ－ブチル基等の直鎖状、分岐状のアルキル基の１種以上或いは１個以上で置換した基、

ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族化合物に由来する基、これらの芳香族化合物に由来する基を、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、２－メチルプロピル基、１－メチルプロピル基、ｔ－ブチル基等の直鎖状、分岐状のアルキル基の１種以上或いは１個以上で置換した基、

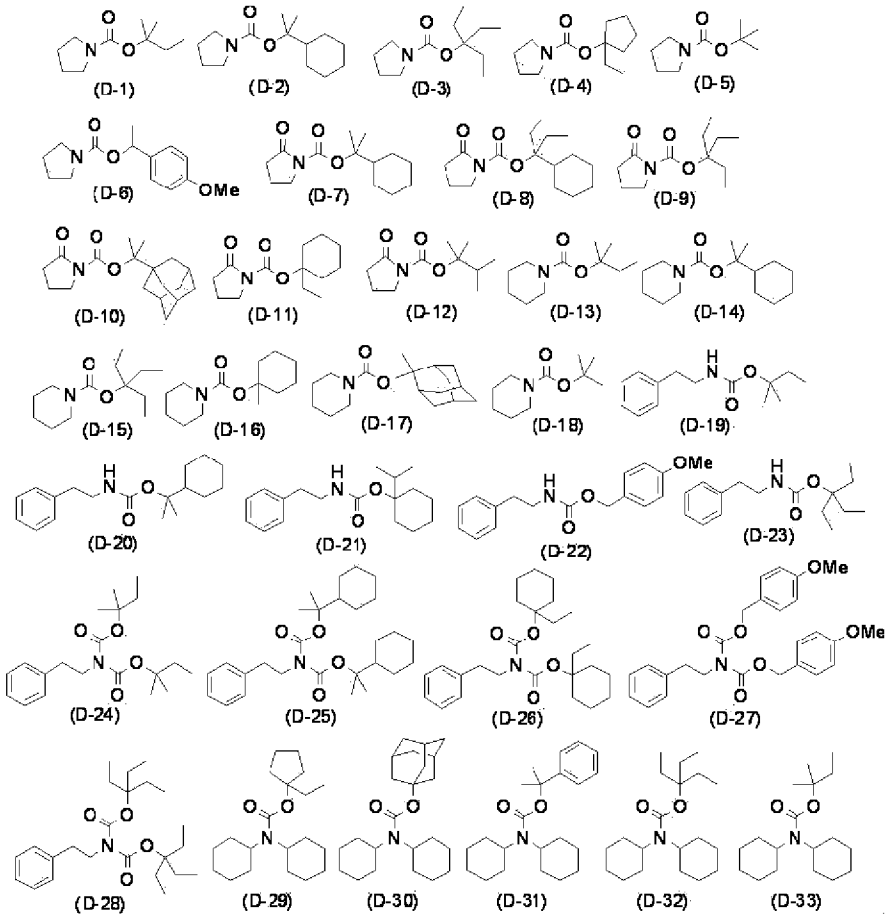
ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、インドール、インドリン、キノリン、パーヒドロキノリン、インダゾール、ベンズイミダゾール等の複素環化合物に由来する基、これらの複素環化合物に由来する基を直鎖状、分岐状のアルキル基或いは芳香族化合物に由来する基の１種以上或いは１個以上で置換した基、直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基・シクロアルカンに由来する基をフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等の芳香族化合物に由来する基の１種以上或いは１個以上で置換した基等或いは上記の置換基がヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等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

[0203] また、Ｒａが相互に結合して、形成する２価の複素環式炭化水素基（好ましくは炭素数１～２０）若しくはその誘導体としては、例えば、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、１，４，５，６－テトラヒドロピリミジン、１，２，３，４－テトラヒドロキノリン、１，２，３，６－テトラヒドロピリジン、ホモピペラジン、４－アザベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、５－アザベンゾトリアゾール、１Ｈ－１，２，３－トリアゾール、１，４，７－トリアザシクロノナン、テトラゾール、７－アザインドール、インダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾ［１，２－ａ］ピリジン、（１Ｓ，

４Ｓ）－（＋）－２，５－ジアザビシクロ［２．２．１］ヘプタン、１，５，７－トリアザビシクロ［４．４．０］デック－５－エン、インドール、インドリン、１，２，３，４－テトラヒドロキノキサリン、パーヒドロキノリン、１，５，９－トリアザシクロドデカン等の複素環式化合物に由来する基、これらの複素環式化合物に由来する基を直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基、シクロアルカンに由来する基、芳香族化合物に由来する基、複素環化合物に由来する基、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基の１種以上或いは１個以上で置換した基等が挙げられる。

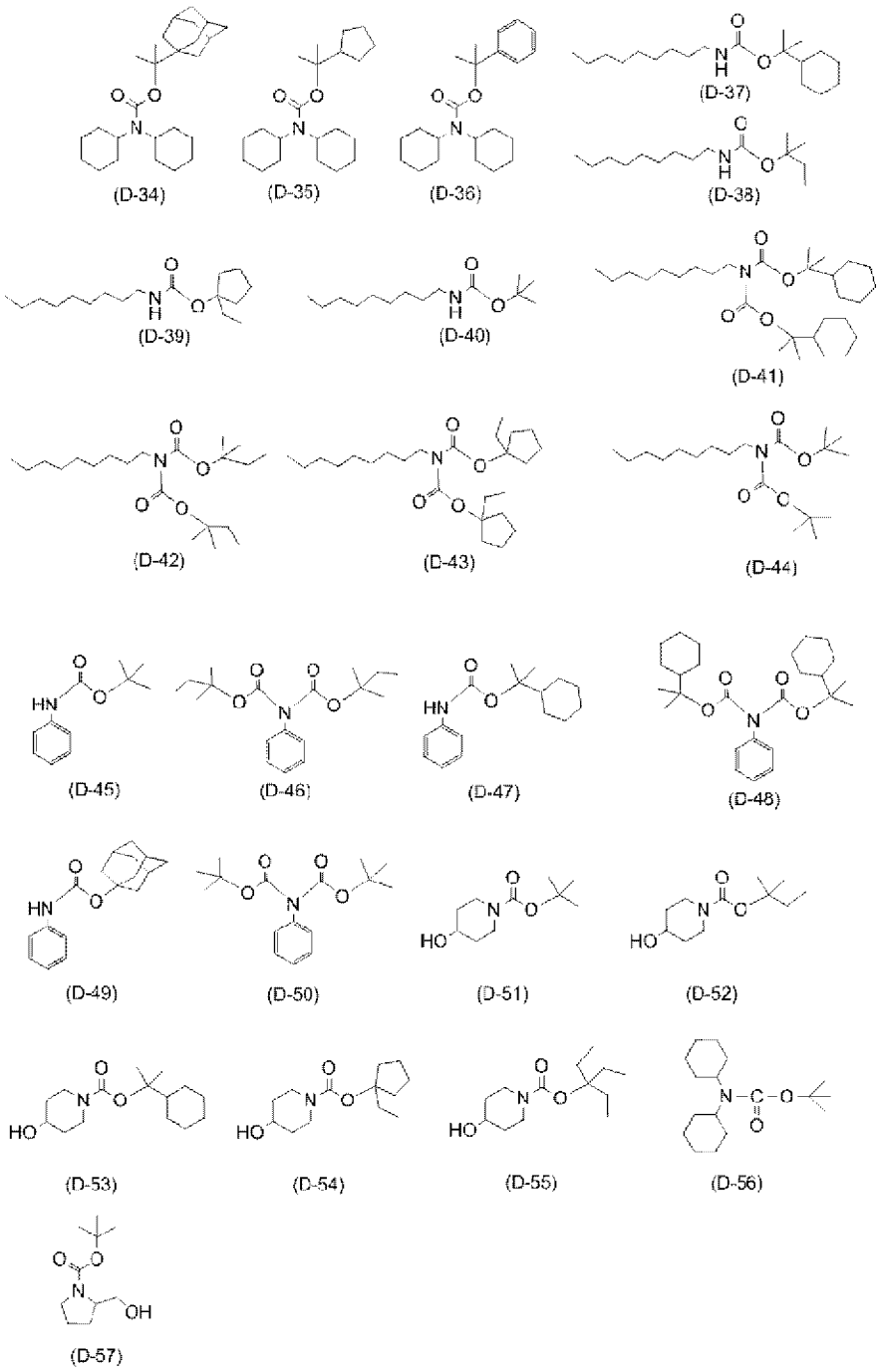
本発明における特に好ましい化合物（Ｄ）を具体的に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0204] [化67]



[0205]

[化68]



[0206] 一般式（Ａ）で表される化合物は、特開２００７－２９８５６９号公報、特開２００９－１９９０２１号公報などに基づき合成することができる。

[0207] 本発明において、（Ｄ）窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物は、一種単独でも又は２種以上を混合しても使用することができる。

本発明の組成物は、（Ｄ）窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、化合物（Ｄ）の含有量は、下記塩基性化合物と合わせた組成物の全固形分を基準として、通常、０．００１～２０質量％、好ましくは０．００１～１０質量％、より好ましくは０．０１～５質量％である。

酸発生剤と化合物（Ｄ）の組成物中の使用割合は、酸発生剤／［化合物（Ｄ）＋下記塩基性化合物］（モル比）＝２．５～３００であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が２．５以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から３００以下が好ましい。酸発生剤／［化合物（Ｄ）＋下記塩基性化合物］（モル比）は、より好ましくは５．０～２００、更に好ましくは７．０～１５０である。

[0208] ［５］溶剤

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

[0209] 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。

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。

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

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

[0210] 環状ラクトンとしては、例えば、β－プロピオラクトン、β－ブチロラクトン、γ－ブチロラクトン、α－メチル－γ－ブチロラクトン、β－メチル－γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、γ－カプロラクトン、γ－オクタノイックラクトン、α－ヒドロキシ－γ－ブチロラクトンが好ましく挙げられる。

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

、４－メチルシクロヘキサノン、４－エチルシクロヘキサノン、２，２－ジメチルシクロヘキサノン、２，６－ジメチルシクロヘキサノン、２，２，６－トリメチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、２－メチルシクロヘプタノン、３－メチルシクロヘプタノンが好ましく挙げられる。

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。

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

[0211] 好ましく使用できる溶剤としては、常温常圧下で、沸点１３０℃以上の溶剤が挙げられる。具体的には、シクロペンタノン、γ－ブチロラクトン、シクロヘキサノン、乳酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、３－エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸－２－エトキシエチル、酢酸－２－（２－エトキシエトキシ）エチル、プロピレンカーボネートが挙げられる。

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

[0212] 本発明においては、有機溶剤として構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。

水酸基を含有する溶剤、水酸基を含有しない溶剤としては前述の例示化合物が適宜選択可能であるが、水酸基を含有する溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル等が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルがより好ましい。また、水酸基を

含有しない溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、アルキルアルコキシプロピオネート、環を含有しても良いモノケトン化合物、環状ラクトン、酢酸アルキルなどが好ましく、これらの内でもプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、２－ヘプタノン、γ－ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、２－ヘプタノンが最も好ましい。

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比（質量）は、１／９９～９９／１、好ましくは１０／９０～９０／１０、更に好ましくは２０／８０～６０／４０である。水酸基を含有しない溶剤を５０質量％以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

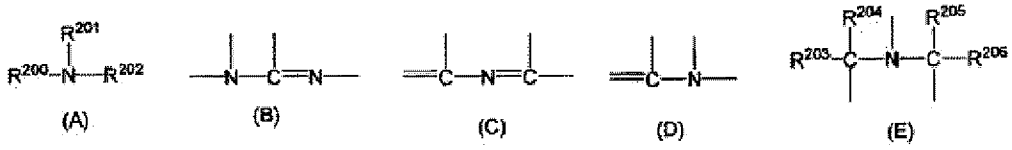
溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有する２種類以上の混合溶剤であることが好ましい。

[0213] ［６］塩基性化合物

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

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

[0214] [化69]



[0215] 一般式（Ａ）及び（Ｅ）中、

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

異なってもよく、炭素数１～２０個のアルキル基を表す。

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

[0216] これら一般式（Ａ）及び（Ｅ）中のアルキル基は、無置換であることがより好ましい。

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

[0217] イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、２、４、５－トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、２－フェニルベンゾイミダゾール等が挙げられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては１、４－ジアザビシクロ［２，２，２］オクタン、１、５－ジアザビシクロ［４，３，０］ノナ－５－エン、１、８－ジアザビシクロ［５，４，０］ウンデカ－７－エン等が挙げられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはテトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、２－オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス（ｔ－ブチルフェニル）スルホニウムヒドロキシド、ビス（ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、２－オキソプロピルチオフェニウムヒドロキシド等が挙げられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートにな

ったものであり、例えばアセテート、アダマンタン－１－カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等が挙げられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ（ｎ－ブチル）アミン、トリ（ｎ－オクチル）アミン等を挙げることができる。アニリン化合物としては、２，６－ジイソプロピルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジブチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジヘキシルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、Ｎ－フェニルジエタノールアミン、トリス（メトキシエトキシエチル）アミン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、Ｎ，Ｎ－ビス（ヒドロキシエチル）アニリン等を挙げることができる。

[0218] 好ましい塩基性化合物として、更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物を挙げることができる。

上記フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物は、少なくとも１つのアルキル基が窒素原子に結合していることが好ましい。また、上記アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に１つ以上、好ましくは３～９個、さらに好ましくは４～６個である。オキシアルキレン基の中でも$-CH_2CH_2O-$、$-CH(CH_3)CH_2O-$もしくは$-CH_2CH_2CH_2O-$の構造が好ましい。

上記フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物の具体例としては、US2007/0224539Aの［0066］に例示されている化合物

（C1-1）～（C3-3）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらの塩基性化合物は、単独であるいは２種以上一緒に用いられる。

塩基性化合物の使用量は、レジスト組成物の固形分を基準として、通常、０．００１～１０質量％、好ましくは０．０１～５質量％である。

[0219] 酸発生剤と塩基性化合物の組成物中の使用割合は、酸発生剤／塩基性化合物（モル比）＝２．５～３００であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が２．５以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から３００以下が好ましい。酸発生剤／塩基性化合物（モル比）は、より好ましくは５．０～２００、更に好ましくは７．０～１５０である。

[0220] ［７］界面活性剤

感活性光線性また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よい。含有する場合、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤）のいずれか、あるいは２種以上を含有することが好ましい。

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

[0221] フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、米国特許出願公開第２００８／０２４８４２５号明細書の［０２７６］に記載の界面活性剤が挙げられ、例えばエフトップＥＦ３０１、ＥＦ３０３、(新秋田化成(株)製)、フロラードＦＣ４３０、４３１、４４３０(住友スリーエム(株)製)、メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｆ１７６、Ｆ１８９、Ｆ１１３、Ｆ１１０、Ｆ１７７、Ｆ１２０、Ｒ０８（ＤＩＣ（株）製）、サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、１０２、１０３、１０４、１０５、１０６（旭硝子（株）製）、トロイゾルＳ－３６６（トロイケミカル（株）製）、ＧＦ－３００、ＧＦ－１５０（東亜合成化学（株）製）、サーフロンＳ－３９３（セイミケミカル（株）製）、エフトップＥＦ１２１、ＥＦ１２２Ａ、ＥＦ１２２Ｂ、ＲＦ１２２Ｃ、ＥＦ１２５Ｍ、ＥＦ１３５Ｍ、ＥＦ３５１、ＥＦ３５２、ＥＦ８０１

、ＥＦ８０２、ＥＦ６０１（（株）ジェムコ製）、ＰＦ６３６、ＰＦ６５６、ＰＦ６３２０、ＰＦ６５２０（ＯＭＮＯＶＡ社製）、ＦＴＸ－２０４Ｇ、２０８Ｇ、２１８Ｇ、２３０Ｇ、２０４Ｄ、２０８Ｄ、２１２Ｄ、２１８Ｄ、２２２Ｄ（（株）ネオス製）等である。またポリシロキサンポリマーＫＰ－３４１（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

[0222] また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のものの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）もしくはオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開２００２－９０９９１号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

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

（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は２元共重合体ばかりでなく、異なる２種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる２種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）などを同時に共重合した３元系以上の共重合体でもよい。

[0223] 例えば、市販の界面活性剤として、メガファックＦ１７８、Ｆ－４７０、

Ｆ－４７３、Ｆ－４７５、Ｆ－４７６、Ｆ－４７２（ＤＩＣ（株）製）、C_6F_{13}基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、C_3F_7基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体等を挙げることができる。

また、本発明では、米国特許出願公開第２００８／０２４８４２５号明細書の［０２８０］に記載の、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。

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

[0224] 界面活性剤の使用量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分量（溶剤を除く全量）に対して、好ましくは０～２質量％、さらに好ましくは０．０００１～２質量％、特に好ましくは０．０００５～１質量％である。

[0225] ［８］カルボン酸オニウム塩

本発明におけるレジスト組成物は、カルボン酸オニウム塩を含有しても良い。カルボン酸オニウム塩としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が好ましい。アニオン部としては、炭素数１～３０の直鎖、分岐、単環または多環環状アルキルカルボン酸アニオンが好ましい。さらに好ましくはこれらのアルキル基の一部または全てがフッ素置換されたカルボン酸のアニオンが好ましい。アルキル鎖中に酸素原子を含んでいても良い。これにより２２０ｎｍ以下の光に対する透明性が確保され、感度、解像力が向上し、疎密依存性、露光マージンが改良される。

[0226] フッ素置換されたカルボン酸のアニオンとしては、フロロ酢酸、ジフロロ酢酸、トリフロロ酢酸、ペンタフロロプロピオン酸、ヘプタフロロ酪酸、ノナフロロペンタン酸、パーフロロドデカン酸、パーフロロトリデカン酸、パーフロロシクロヘキサンカルボン酸、２，２－ビストリフロロメチルプロピ

オン酸のアニオン等が挙げられる。

カルボン酸オニウム塩の組成物中の含量は、組成物の全固形分に対し、一般的には０．１～２０質量％、好ましくは０．５～１０質量％、更に好ましくは１～７質量％である。

[0227] ［９］酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量３０００以下の溶解阻止化合物

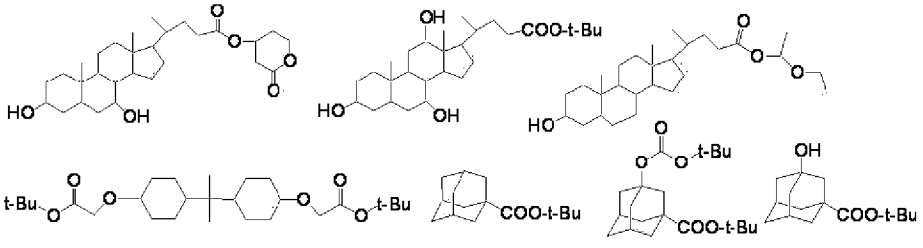
酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量３０００以下の溶解阻止化合物（以下、「溶解阻止化合物」ともいう）としては、２２０ｎｍ以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2724,355 (1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、（Ｂ）成分の樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。

[0228] なお、本発明のレジスト組成物をＫｒＦエキシマレーザーで露光するか、或いは電子線で照射する場合には、溶解阻止化合物としてはフェノール化合物のフェノール性水酸基を酸分解基で置換した構造を含有するものが好ましい。フェノール化合物としてはフェノール骨格を１～９個含有するものが好ましく、さらに好ましくは２～６個含有するものである。

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

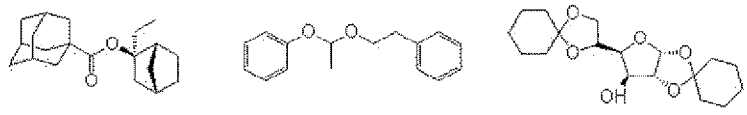
[0229] 以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0230] [化70]



[0231]

[化71]



[0232] ［１０］その他の添加剤

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

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４，９１６，２１０、欧州特許第２１９２９４等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

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

[0233] ［１１］パターン形成方法

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

レジスト組成物中の全固形分濃度は、一般的には１～１０質量％、より好ましくは１～８．０質量％、さらに好ましくは１．０～６．０質量％である。

[0234] 本発明のレジスト組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは上記混合溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、次のように所定の支持体上に

塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは０．１ミクロン以下、より好ましくは０．０５ミクロン以下、更に好ましくは０．０３ミクロン以下のポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

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

[0235] 当該レジスト膜に、所定のマスクを通して活性光線又は放射線を照射し、好ましくはベーク（加熱）を行い、現像、リンスする。これにより良好なパターンを得ることができる。

活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、Ｘ線、電子線等を挙げることができるが、好ましくは２５０ｎｍ以下、より好ましくは２２０ｎｍ以下、特に好ましくは１～２００ｎｍの波長の遠紫外光、具体的には、ＫｒＦエキシマレーザー（２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー（１９３ｎｍ）、F_2エキシマレーザー（１５７ｎｍ）、Ｘ線、電子ビーム等であり、ＡｒＦエキシマレーザー、F_2エキシマレーザー、ＥＵＶ（１３ｎｍ）、電子ビームが好ましい。

[0236] レジスト膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。

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

[0237] 本発明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を現像する工程において使用する現像液は特に限定しないが、例えば、アルカリ現像液または有機溶剤を含有する現像液（以下、有機系現像液とも言う）を用いることが出来る。

アルカリ現像液としては、通常、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドに代表される４級アンモニウム塩が用いられるが、これ以外にも無機アルカリ、１級アミン、２級アミン、３級アミン、アルコールアミン、環状アミン等のアルカリ水溶液も使用可能である。さらに、上記アルカリ現像液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常０．１～２０質量％である。アルカリ現像液のｐＨは、通常１０．０～１５．０である。

[0238] さらに、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

有機系現像液としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができる。

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

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

る。

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

[0239] エーテル系溶剤としては、例えば、上記グリコールエーテル系溶剤の他、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

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

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

上記の溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤や水と混合し使用してもよい。有機系現像液中に含まれる水の含量としては、１０質量％未満であることが好ましく、実質的に水分を含有しないことがより好ましい。

[0240] すなわち、有機系現像液に対する有機溶剤の使用量は、現像液の全量に対して、９０質量％以上１００質量％以下であることが好ましく、９５質量％以上１００質量％以下であることが好ましい。

特に、有機系現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶

剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも１種類の有機溶剤を含有する現像液であるのが好ましい。有機系現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。

[0241] 界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、イオン性や非イオン性のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。これらのフッ素及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭６２－３６６６３号公報、特開昭６１－２２６７４６号公報、特開昭６１－２２６７４５号公報、特開昭６２－１７０９５０号公報、特開昭６３－３４５４０号公報、特開平７－２３０１６５号公報、特開平８－６２８３４号公報、特開平９－５４４３２号公報、特開平９－５９８８号公報、米国特許第５４０５７２０号明細書、同５３６０６９２号明細書、同５５２９８８１号明細書、同５２９６３３０号明細書、同５４３６０９８号明細書、同５５７６１４３号明細書、同５２９４５１１号明細書、同５８２４４５１号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、好ましくは、非イオン性の界面活性剤である。非イオン性の界面活性剤としては特に限定されないが、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を用いることが更に好ましい。界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、通常０．００１～５質量％、好ましくは０．００５～２質量％、更に好ましくは０．０１～０．５質量％である。

[0242] また、有機系現像液には、必要に応じて上述した塩基性化合物を適当量添加することができる。

[0243] リンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

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

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

本発明の電子デバイスは、電気電子機器（家電、ＯＡ・メディア関連機器

、光学用機器及び通信機器等）に、好適に、搭載されるものである。

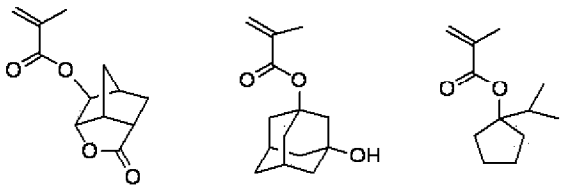
実施例

[0244] 以下に実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0245] （樹脂Ｂ－１の合成）

窒素気流下、シクロヘキサノン１４．２ｇを３つ口フラスコに入れ、これを８５℃に加熱した。このようにして、溶剤１を得た。次に、下記モノマー１（８．８９ｇ）、下記モノマー２（３．５５ｇ）、及び下記モノマー３（８．２０ｇ）を、シクロヘキサノン（５６．９ｇ）に溶解させ、モノマー溶液を調製した。このモノマー溶液に重合開始剤Ｖ－６０１（和光純薬工業製）を、モノマーの合計量に対し８．０ｍｏｌ％加えて溶解させた溶液を、上記溶剤１に対して６時間かけて滴下し、滴下終了後、更に８５℃で２時間反応させた。反応液を放冷後、ヘプタン５０６ｇ／酢酸エチル２１７ｇの混合溶媒に滴下し、析出した粉体をろ取及び乾燥して、１６．５ｇの樹脂（Ｂ－１）を得た。得られた樹脂（Ｂ－１）の重量平均分子量（Ｍｗ）は８５００であり、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．５６であった。

[0246] [化72]



モノマー1　モノマー2　モノマー3

[0247] 樹脂（Ｂ－１）と同様にして、実施例で使用した樹脂（Ｂ－２）、（Ｂ－３）及び（Ｂ－Ｘ）を合成した。

[0248] （光酸発生剤Ａ－１の合成）

国際公開第２０１１／１０４１２７号パンフレットに記載の合成方法によって、光酸発生剤（Ａ-１）を合成した。光酸発生剤（Ａ－２）～（Ａ－６）、（Ａ－Ｘ）及び（Ａ－Ｙ）も同様にして合成した。

[0249] ＜レジスト調製＞

下記表２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０．０５μｍ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（以下、レジスト組成物ともいう）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、結果を表２に示した。

[0250] ＜レジスト評価＞

（ＡｒＦ液浸露光）

１２インチのシリコンウエハー上に有機反射防止膜形成用のＡＲＣ２９ＳＲ（日産化学社製）を塗布し、２０５℃で、６０秒間ベークを行い、膜厚９８ｎｍの反射防止膜を形成した。その上に、上記で調製した感活性光線性又は感放射性樹脂組成物を塗布し、９５℃で、６０秒間ベークを行い、膜厚１２０ｎｍのレジスト膜を形成した。これに対し、ＡｒＦエキシマレーザー液浸スキャナー（ＡＳＭＬ社製　ＸＴ１７００ｉ、ＮＡ１．２０、Ｃ－Ｑｕａｄ、アウターシグマ０．９８１、インナーシグマ０．８９５、ＸＹ偏向）を用い、線幅４８ｎｍの１：１ラインアンドスペースパターンの６％ハーフトーンマスクを通して露光した。液浸液としては、超純水を使用した。その後、９０℃で６０秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液（２．３８質量％）で３０秒間パドルして現像し、純水でパドルしてリンスした後、スピン乾燥してパターンを形成した。

[0251] （ＬＷＲ評価）

上記で得られたライン／スペース＝１／１のラインパターン（ＡｒＦ液浸露光：線幅４８ｎｍ）について、走査型顕微鏡（日立社製Ｓ９３８０）で観察した。ラインパターンの長手方向のエッジ２μｍの範囲について、線幅を５０ポイント測定し、その測定ばらつきについて標準偏差を求め、３σ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。

[0252] （焦点深度ラチチュード（ＤＯＦ）評価）

線幅４８ｎｍの１：１ラインアンドスペースパターンのレジストパターンを再現する露光量及び焦点深度をそれぞれ最適露光量及び最適焦点深度とし、露光量を最適露光量としたまま、焦点深度を、最適焦点深度から変化（デ

フォーカス）させた際に、上記線幅の±１０％（すなわち４８ｎｍ±１０％）の線幅を許容する焦点深度幅を観測した。この値が大きいほうが、焦点ズレの許容度が大きく望ましい。

[0253] [表2]

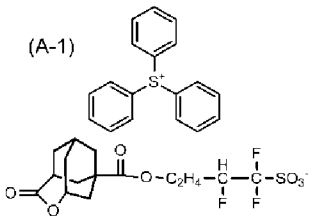
	光酸発生剤 (g)	樹脂 (10 g)	塩基性物質 (g)	疎水性樹脂 HR(35 mg)	溶剤 (質量比)	界面活性剤 (10 mg)	評価項目1 LWR (nm)	評価項目2 DOF (μm)
実施例1	A-1 (0.6)	B-1	C-1 (0.35)	B-4	A1 (100)	W-1	5.5	0.11
実施例2	A-2 (1.2)	B-2	C-2 (0.15)	B-18	A1/A2/A3 (85/10/5)	W-2	5.1	0.12
実施例3	A-3 (0.8)	B-3	C-1 (0.39)	B-16	A1/B1 (60/40)	W-3	5.7	0.09
実施例4	A-4 (0.8)	B-2	C-2 (0.16)	B-3	A1/B2 (90/10)	W-1	6.0	0.09
実施例5	A-5 (1.1)	B-1	C-1 (0.39)	B-13	A1/A2 (70/30)	なし	5.2	0.12
実施例6	A-6/A-X (0.5/0.1)	B-3	C-2 (0.18)	B-3	A1/A2 (70/30)	W-1	5.4	0.11
実施例7	A-2/A-5 (0.9/0.3)	B-3	C-2 (0.14)	B-21	A1 (100)	W-3	5.2	0.12
比較例1	A-X (0.6)	B-1	C-1 (0.35)	B-4	A1 (100)	W-1	6.5	0.06
比較例2	A-Y (0.6)	B-1	C-1 (0.35)	B-4	A1 (100)	W-1	6.7	0.05
比較例3	A-1 (0.6)	B-X	C-1 (0.35)	B-4	A1 (100)	W-1	7.1	0.05

[0254] 表中の略号は、下記を表す。

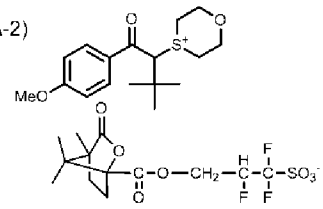
〔光酸発生剤〕

[0255] [化73]

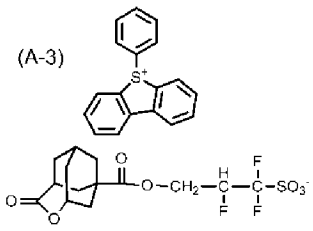
(A-1)



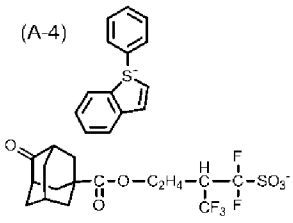
(A-2)



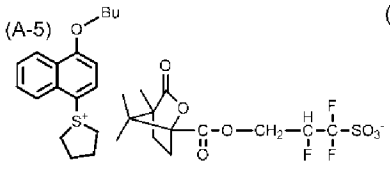
(A-3)



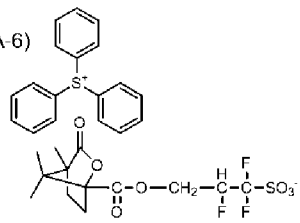
(A-4)



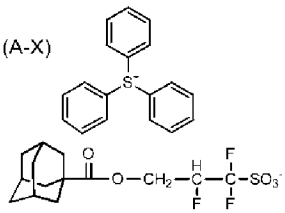
(A-5)



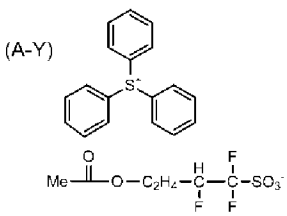
(A-6)



(A-X)



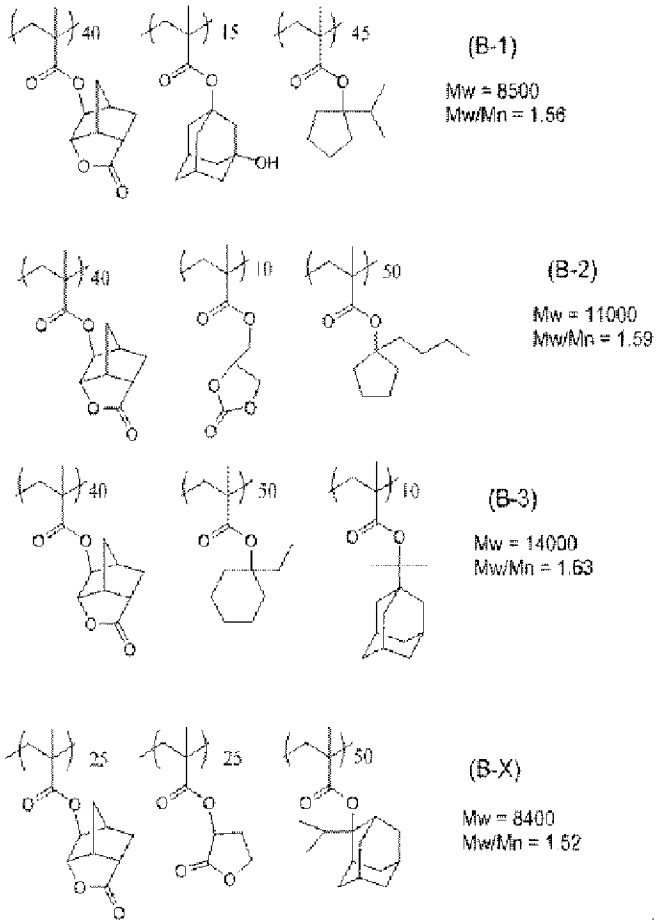
(A-Y)



[0256] 〔樹脂〕

下記の各樹脂について、繰り返し単位の組成比はモル比である。

[0257] [化74]



[0258] 〔塩基性化合物〕

[0259] [化75]



[0260] 〔疎水性樹脂〕

疎水性樹脂として、上記で具体例として挙げた（Ｂ－１）～（Ｂ－５５）から適宜選択して使用した。

[0261] 〔溶剤〕

Ａ１：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

)

Ａ２：シクロヘキサノン

Ａ３：γ－ブチロラクトン

Ｂ１：プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）

Ｂ２：乳酸エチル

〔界面活性剤〕

Ｗ－１：メガファックＦ１７６（ＤＩＣ（株）製）（フッ素系）

Ｗ－２：トロイゾルＳ－３６６（トロイケミカル（株）製）（フッ素系）

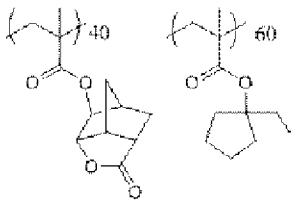
Ｗ－３：ＰＦ６５６（ＯＭＮＯＶＡ社製）（フッ素系）

[0262] 上記表２より、実施例で使用した各組成物は、露光ラチチュード及びＬＷＲなどのパターンラフネスに優れることが分かる。

[0263] 現像液を酢酸ブチルに変更した以外は、上述のレジスト評価と同様にしてＬＷＲ及びＤ

ＯＦを評価した。結果を表３に示す。表中で使用した樹脂（Ｂ－４）及び疎水性樹脂（Ｂ－Ｘ）の構造を以下に示す。

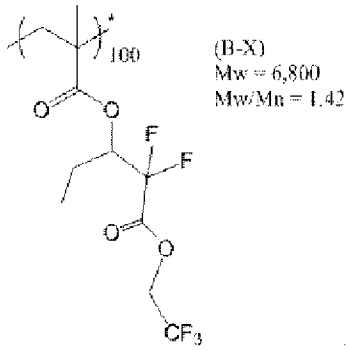
[0264] [化76]



(B-4)

Mw = 7800
Mw/Mn = 1.56

[0265] [化77]



(B-X)
Mw = 6,800
Mw/Mn = 1.42

[0266]

[表3]

	光酸発生剤 (g)	樹脂 (10 g)	塩基性物質 (g)	疎水性樹脂 HR(35 mg)	溶剤 (質量比)	界面活性剤 (10 mg)	評価項目1 LWR (nm)	評価項目2 DOF (μm)
実施例1	A-1/A-X (0.6/0.1)	B-3	C-1 (0.35)	B-4	A1 (100)	W-1	5.2	0.11
実施例2	A-5 (1.1)	B-2	C-2 (0.15)	B-18	A1/A2 (70/30)	W-1	5.1	0.11
実施例3	A-2/A-6 (0.9/0.3)	B-4	C-2 (0.15)	B-X	A1/B1 (60/40)	W-3	4.9	0.12
比較例1	A-X (0.5)	B-3	C-1 (0.35)	B-3	A1 (100)	W-1	6.3	0.07
比較例2	A-1 (0.6)	B-X	C-1 (0.35)	B-4	A1 (100)	W-1	7.1	0.05

[0267] 上記表３より、実施例で使用した各組成物は、有機系現像液を使用した場合であっても、露光ラチチュード及びＬＷＲなどのパターンラフネスに優れることが分かる。

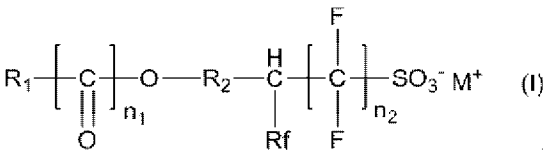
請求の範囲

[請求項1] （Ａ）下記一般式（Ｉ）で表される、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物を少なくとも１種、及び

（Ｂ）下記一般式（１）で表される繰り返し単位を含む、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂を少なくとも１種

含有することを特徴とする感活性光線又感放射線性樹脂組成物：

[化1]



(I)

一般式（Ｉ）中、

R_1は、環骨格を構成するメチレン基のうち少なくとも１つがヘテロ原子を有する２価の連結基によって置換された脂環式炭化水素基を表し；

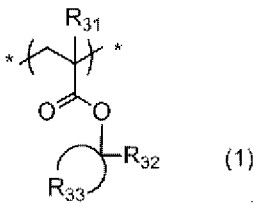
R_2は、２価の連結基を表し；

Ｒｆは、フッ素原子、又は、少なくとも１つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表し；

n_1及びn_2は、それぞれ独立して、０又は１を表し；

M^+は、一価のカチオンを表す。

[化2]



(1)

一般式（１）中、

R_{31}は、水素原子、フッ素原子、アルキル基又はフッ素化アルキル基を表し；

R_{32}は、アルキル基又はシクロアルキル基を表し；

R_{33}は、R_{32}が結合する炭素原子とともに単環の脂環式炭化水素構造を形成するのに必要な原子団を表し；前記脂環式炭化水素構造は、環を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子又はヘテロ原子を含む基で置換されていてもよい。

[請求項2] 前記一般式（I）において、R_1がラクトン基である請求項１に記載の感活性光線又感放射線性樹脂組成物。

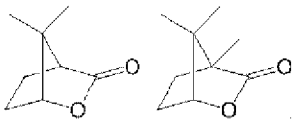
[請求項3] 前記一般式（I）において、n_2が１であり、Ｒｆがフッ素原子である請求項１又は２に記載の感活性光線又感放射線性樹脂組成物。

[請求項4] 前記一般式（I）において、n_1が１であり、R_2がメチレン基である請求項１～３のいずれか１項に記載の感活性光線又感放射線性樹脂組成物。

[請求項5] 前記一般式（I）において、R_1が多環構造を有するラクトン基である請求項１～４のいずれか１項に記載の感活性光線又感放射線性樹脂組成物。

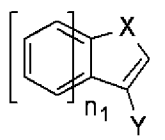
[請求項6] 前記一般式（I）において、R_1が下記構造式で表されるラクトン基である請求項１～
５のいずれか１項に記載の感活性光線又感放射線性樹脂組成物。

[化3]

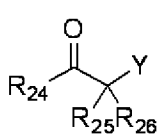


[請求項7] 前記一般式（I）において、M^+が、下記一般式（II）又は（III）で表されるスルホニウムカチオンであることを特徴とする請求項１～６のいずれか１項に記載の感活性光線又感放射線性樹脂組成物：

[化4]



(II)

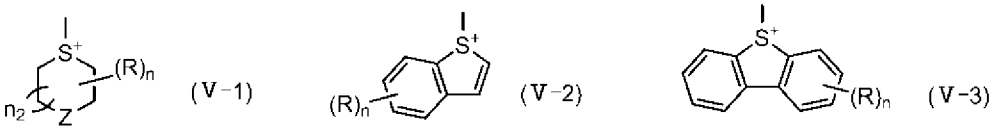


(III)

一般式（II）及び（III）中、

Ｙは、下記一般式（Ｖ－１）～（Ｖ－３）のいずれかで表される構造を表し；

[化5]



（Ｖ-1） （Ｖ-2） （Ｖ-3）

n_1及びn_2は、それぞれ独立して、０又は１であり；

ＸおよびＺは、－CH_2－、－CR_{21}＝CR_{22}－、－NR_{23}－、－Ｓ－、及び－Ｏ－のいずれかを表し；R_{21}、R_{22}、及びR_{23}は、それぞれ独立に、水素原子、置換又は無置換のアルキル基、シクロアルキル基、又はアルコキシ基を表し；

R_{24}は、置換もしくは無置換のアリール基を表し；

R_{25}及びR_{26}は、それぞれ独立に、水素原子、置換又は無置換のアルキル基、又はシクロアルキル基を表し、R_{25}及びR_{26}は、相互に連結して環を形成していても良く；

$(R)_n$は置換基を表す。

[請求項8] 前記化合物（Ａ）のほかに、少なくとも１種の光酸発生剤を含むことを特徴とする請求項１～７のいずれか１項に記載の感活性光線又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項9] 更に、疎水性樹脂を含むことを特徴とする請求項１～８のいずれか１項に記載の感活性光線又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項10] 請求項１～９のいずれか１項に記載の組成物を含む感活性光線性又は感放射線性膜。

[請求項11] 請求項１～９のいずれか１項に記載の組成物を含む膜を形成することと、該膜に活性光線又は放射線を照射することと、前記活性光線又は放射線を照射した膜を現像することとを含むパターン形成方法。

[請求項12] 前記活性光線又は放射線の照射は、ＡｒＦ液浸露光で行われることを特徴とする請求項１１に記載のパターン形成方法。

[請求項13] 請求項１１又は１２に記載のパターン形成方法を含む電子デバイス

の製造方法。

[請求項14] 請求項１３に記載の電子デバイスの製造方法によって製造された電子デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/062137

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/004(2006.01)i, *G03F7/039*(2006.01)i, *H01L21/027*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/004-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/058250 A1 (JSR Corp.), 25 April 2013 (25.04.2013), claims; examples 1 to 2, 5 to 19 & US 2013/0095428 A1 & TW 201319026 A	1-14
X	WO 2013/047528 A1 (JSR Corp.), 04 April 2013 (04.04.2013), claims; examples 4 to 5 (Family: none)	1-3,5,8-14
X	WO 2013/024756 A1 (JSR Corp.), 21 February 2013 (21.02.2013), claims; example 3 & KR 10-2014-50053 A	1-3,5,8-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 June, 2014 (12.06.14)	24 June, 2014 (24.06.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/062137

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-033161 A (JSR Corp.), 14 February 2013 (14.02.2013), claims; paragraphs [0148], [0154], [0193]; example 3 (Family: none)	1-3,5,7-14
X	WO 2012/133352 A1 (JSR Corp.), 04 October 2012 (04.10.2012), claims; examples 16, 18 & TW 201250381 A	1-6,8-14
X	WO 2012/096264 A1 (JSR Corp.), 19 July 2012 (19.07.2012), claims; examples 1 to 2, 6 to 7 & US 2013/295505 A1 & KR 10-2014-47016 A	1-2,5,8-14
X	WO 2012/018097 A1 (JSR Corp.), 09 February 2012 (09.02.2012), claims; examples 1 to 3 & TW 201211080 A	1-3,5,8-14
X A	WO 2011/104127 A1 (BASF SE), 01 September 2011 (01.09.2011), claims; examples & JP 2013-520458 A & EP 2539316 A & CN 102781911 A & KR 10-2012-0123716 A & TW 201139351 A	14 1-13
P,X	JP 2013-213951 A (JSR Corp.), 17 October 2013 (17.10.2013), claims; example 8 & US 2013/280657 A1 & KR 10-2013-111997 A	1-6,8-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６２１３７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/004-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2013/058250 A1（ＪＳＲ株式会社）2013.04.25, 請求の範囲, 実施例１～２と５～１９ & US 2013/0095428 A1 & TW 201319026 A	1-14
X	WO 2013/047528 A1（ＪＳＲ株式会社）2013.04.04, 請求の範囲, 実施例４～５（ファミリーなし）	1-3, 5, 8-14
X	WO 2013/024756 A1（ＪＳＲ株式会社）2013.02.21, 請求の範囲, 実施例３ & KR 10-2014-50053 A	1-3, 5, 8-14

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１２．０６．２０１４	２４．０６．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　４００６
石附　直弥
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2013-033161 A（ＪＳＲ株式会社）2013.02.14, 特許請求の範囲, 【０１４８】,【０１５４】,【０１９３】, 実施例３（ファミリーなし）	1-3, 5, 7-14
X	WO 2012/133352 A1（ＪＳＲ株式会社）2012.10.04, 請求の範囲, 実施例１６と１８ & TW 201250381 A	1-6, 8-14
X	WO 2012/096264 A1（ＪＳＲ株式会社）2012.07.19, 請求の範囲, 実施例１～２と６～７ & US 2013/295505 A1 & KR 10-2014-47016 A	1-2, 5, 8-14
X	WO 2012/018097 A1（ＪＳＲ株式会社）2012.02.09, 請求の範囲, 実施例１～３ & TW 201211080 A	1-3, 5, 8-14
X A	WO 2011/104127 A1 (BASF SE) 2011.09.01, claims, examples & JP 2013-520458 A & EP 2539316 A & CN 102781911 A & KR 10-2012-0123716 A & TW 201139351 A	14 1-13
P, X	JP 2013-213951 A（ＪＳＲ株式会社）2013.10.17, 特許請求の範囲, 実施例８ & US 2013/280657 A1 & KR 10-2013-111997 A	1-6, 8-14