(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
2020年1月2日(02.01.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/004392 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/025174

(22) 国際出願日： 2019年6月25日(25.06.2019)

(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 2018-125419 2018年6月29日(29.06.2018) 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: 石原 英幸 (**ISHIHARA Hideyuki**); 〒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). 高橋 年哉(**TAKAHASHI Toshiya**); 〒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: 特許業務法人航栄特許事務所(**KOH-EI PATENT FIRM, P.C.**); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング９階 Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2020/004392 A1

(54) **Title:** ACTIVE-RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, ACTIVE-RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE FILM, PATTERN FORMATION METHOD, AND PHOTOMASK

(54) 発明の名称： 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法、及びフォトマスク

(57) **Abstract:** The present invention provides: an active-ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition that includes, as a solvent, ethyl lactate in which the proportion of either an L body or D body of an optical isomer is 1% or more greater than the proportion of the other of the L body and the D body; an active-ray-sensitive or radiation-sensitive film formed using the active-ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition; a pattern formation method; a photomask; and a method for manufacturing an electronic device.

(57) 要約： 本発明は、光学異性体のＬ体またはＤ体のうち、一方の比率が他方の比率より１％以上高い乳酸エチルを溶剤として含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、上記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感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法、フォトマスク、及び電子デバイスの製造方法を提供する。

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、感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法、及びフォトマスク

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、感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法、及びフォトマスクに関する。

背景技術

[0002] 従来、ＩＣ（Ｉｎｔｅｇｒａｔｅｄ　Ｃｉｒｃｕｉｔ）、ＬＳＩ（Ｌａｒｇｅ　Ｓｃａｌｅ　Ｉｎｔｅｇｒａｔｉｏｎ）などの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域又はクオーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もｇ線からｉ線に、更にＫｒＦエキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られ、現在では１９３ｎｍ波長を有するＡｒＦエキシマレーザーを光源とする露光機が開発されている。また、更に解像力を高める技術として、従来から投影レンズと試料の間に高屈折率の液体（以下、「液浸液」ともいう）で満たす、所謂、液浸法の開発が進んでいる。

[0003] また、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線（ＥＢ）、Ｘ線及び極紫外線（ＥＵＶ）等を用いたリソグラフィーも開発が進んでいる。これに伴い、各種の放射線に有効に感応する化学増幅型レジスト組成物が開発されている。

上記化学増幅型レジスト組成物に含まれる溶剤として、乳酸エチル（ＥＬ）が知られている。

例えば、特許文献１には、有機溶剤として酢酸エチル及び酸化防止剤を含むレジスト組成物が記載されており、乳酸エチルを含む有機溶剤に溶解して

なるレジスト組成物において、レジスト組成物の経時によるレジストパターンの寸法変動が抑制されたレジスト組成物が提供される旨記載されている。

また、特許文献２には、乳酸エチルを含む有機溶剤、及び酢酸を含むレジスト組成物が記載されており、乳酸エチルを含む有機溶剤に溶解してなるレジスト組成物において、経時によるレジスト組成物の感度劣化が抑制されるとともに、必要とされるリソグラフィー特性を有するレジスト組成物が提供される旨記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開２００７－１７１４６６号公報

特許文献2：日本国特開２００７－２５４６７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１、２で記載されているように、レジスト組成物を一定期間保存した後に、パターン形成を良好に行うことが着目されているが、近年の超微細パターン形成の要求に伴い、更なる良化が望まれている。

本発明の課題は、一定期間保存した場合であっても、良好な感度、良好な解像性、良好なパターン形状を極めて高次元で並立可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びにこれを用いた、感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法、及びフォトマスクを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らの検討により、溶剤として、光学異性体のＬ体またはＤ体のうち、一方の比率が他方の比率より１％以上高い乳酸エチルを含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を使用することにより、驚くべきことに、一定期間保存した場合であっても、良好な感度、良好な解像性、良好なパターン形状を極めて高次元で並立可能であることを見出し、本発明を完成させたものである。

[0007] すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題を達成することができることを見出した。

[0008] ［１］

光学異性体のＬ体またはＤ体のうち、一方の比率が他方の比率より１％以上高い乳酸エチルを溶剤として含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

［２］

上記乳酸エチルの含有量が、上記溶剤の全量に対して１０質量％以上である、［１］に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

［３］

酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂を含む、［１］又は［２］に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0009] ［４］

更に、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含む、［１］～［３］のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

［５］

更に、酸拡散制御剤を含む、［１］～［４］のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

［６］

上記活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物から生成される酸のｐＫａが－１０以上５以下である、［４］又は［５］に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0010] ［７］

上記酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂が、酸の作用により分解し、極性が増大する基を有する樹脂であって、酸の作用により分解し、極性が増大する基がアセタール構造を有する、［３］～［６］のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

［８］

ラクトン構造又はスルトン構造を有する化合物を含む、［１］～［７］のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

［９］

フォトマスク製造用である、［１］～［８］のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0011] ［１０］

［１］～［８］のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された感活性光線性又は感放射線性膜。

［１１］

［１］～［８］のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いてレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

前記レジスト膜を露光する露光工程と、

露光された前記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を含むパターン形成方法。

［１２］

［１１］に記載のパターン形成方法を用いて作製されたフォトマスク。

発明の効果

[0012] 本発明により、一定期間保存した場合であっても、良好な感度、良好な解像性、良好なパターン形状を極めて高次元で並立可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びにこれを用いた、感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法、及びフォトマスクを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されない。

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

Ｖ：Ｅｘｔｒｅｍｅ　Ｕｌｔｒａｖｉｏｌｅｔ）、Ｘ線、軟Ｘ線、及び電子線（ＥＢ：Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｂｅａｍ）等を意味する。本明細書中における「光」とは、活性光線又は放射線を意味する。本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、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、Ｘ線、及びＥＵＶ等による露光のみならず、電子線、及びイオンビーム等の粒子線による描画も含む。

本明細書において、「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

[0014] 本明細書において、（メタ）アクリレートはアクリレート及びメタクリレートの少なくとも１種を表す。また（メタ）アクリル酸はアクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも１種を表す。

本明細書において、樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）、数平均分子量（Ｍｎ）、及び分散度（分子量分布ともいう）（Ｍｗ／Ｍｎ）は、ＧＰＣ（ＧｅｌＰｅｒｍｅａｔｉｏｎ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ）装置（東ソー株式会社製ＨＬＣ－８１２０ＧＰＣ）によるＧＰＣ測定（溶剤：テトラヒドロフラン、流量（サンプル注入量）：１０μＬ、カラム：東ソー株式会社製ＴＳＫ　ｇｅｌ　Ｍｕｌｔｉｐｏｒｅ　ＨＸＬ－Ｍ、カラム温度：４０℃、流速：１．０ｍＬ／分、検出器：示差屈折率検出器（ＲｅｆｒａｃｔｉｖｅＩｎｄｅｘ　Ｄｅｔｅｃｔｏｒ））によるポリスチレン換算値として定義される。

[0015] 本明細書中における基（原子団）の表記について、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と共に置換基を有する基をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含する。また、本明細書中における「有機基」とは、少なくとも１個の炭素原子を含む基をいう。

[0016] 本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、「本発明の組成物」ともいう）は、光学異性体のＬ体またはＤ体のうち、一方の比率が

他方の比率より１％以上高い乳酸エチルを溶剤として含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物である。

[0017] 本発明者らは、鋭意検討の結果、詳細な理由は定かではないが、光学異性体のＬ体またはＤ体のうち、一方の比率が他方の比率より１％以上高い乳酸エチルの保存安定性が非常に良好であることを見出した。

上記乳酸エチルの保存安定性が良好であることにより、上記乳酸エチルを本発明の組成物の溶剤として使用した場合も、上記組成物の保存安定性が良好であることに寄与し、組成物を一定期間保存した場合であっても、良好な感度、良好な解像性、良好なパターン形状を極めて高次元で並立可能との効果が得られるものと推定される。

[0018] 本発明の組成物は、レジスト組成物であることが好ましく、ポジ型のレジスト組成物であっても、ネガ型のレジスト組成物であってもよい。また、アルカリ現像用のレジスト組成物であっても、有機溶剤現像用のレジスト組成物であってもよい。なかでも、ポジ型のレジスト組成物であり、アルカリ現像用のレジスト組成物であることが好ましい。

また、本発明の組成物は、化学増幅型のレジスト組成物であることが好ましく、化学増幅型のポジ型レジスト組成物であることがより好ましい。

[0019] ［溶剤］

本発明の組成物は、溶剤を含有する。

上記溶剤は、光学異性体のＬ体またはＤ体のうち、一方の比率が他方の比率より１％以上高い乳酸エチル（以下、「光学純度が１％以上の乳酸エチル」ともいう）を含む。

一方の比率とは、乳酸エチル全量に対するＬ体又はＤ体の含有比（質量比）を表す。

[0020] 本発明においては、乳酸エチル全量に対するＬ体の比率が、乳酸エチル全量に対するＤ体の比率より１％以上高くても良く、乳酸エチル全量に対するＤ体の比率が、乳酸エチル全量に対するＬ体の比率より１％以上高くても良い。

[0021] 上記溶剤における乳酸エチルの光学純度は１％以上であるが、好ましくは２０％以上であり、更に好ましくは５０％以上である。

[0022] 上記溶剤における乳酸エチルの光学純度の上限値は特に限定されないが、１００％以下、典型的には９９％以下である。

[0023] 上記光学純度は、キラルＧＣ（ガスクロマトグラフィー）により測定することができる。

[0024] 光学純度が１％以上の乳酸エチルとしては、市販品の乳酸エチルを用いることもでき、また、ラセミ体の乳酸エチルから酵素を用いて製造することができる。

また、細菌を用いて光学純度が高い乳酸を製造し、得られた乳酸をエチルエステル化により光学純度が１％以上の乳酸エチルを製造することもできる。

[0025] また、光学純度が１％以上の乳酸エチルにおいて、光学純度の調整方法としては、所望の光学純度を有する乳酸エチルが上市されている場合には、市販品をそのまま使用してもよく、所望の光学純度を有する乳酸エチルを上記の手法等で製造してもよい。また、特定の光学純度を有する乳酸エチルと、これとは光学純度が異なる乳酸エチル（例えば光学純度が０の乳酸エチルのラセミ体など）とを混合して、所望の光学純度を有する乳酸エチルを得てもよい。

[0026] 上記溶剤は、光学純度が１％以上の乳酸エチルのみを含んでも良く、光学純度が１％以上の乳酸エチルに加えて、乳酸エチル以外の溶剤（以下、「その他の溶剤」とも言う）を含んでも良い。

[0027] その他の溶剤としては、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、乳酸エチル以外の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）、環を有してもよ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、及びピルビン酸アルキル等の有機溶剤が挙げられる。

[0028] 有機溶剤として、構造中に水酸基を有する溶剤と、水酸基を有さない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。

水酸基を有する溶剤、及び水酸基を有さない溶剤としては、前述の例示化合物を適宜選択できるが、水酸基を含む溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、又は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（ＰＧＭＥ）、プロピレングリコールモノエチルエーテル（ＰＧＥＥ）、又は、２－ヒドロキシイソ酪酸メチルがより好ましい。また、水酸基を有さない溶剤としては、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、環を有していてもよいモノケトン化合物、環状ラクトン、又は酢酸アルキル等が好ましく、これらの中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）、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、シクロペンタノン又は酢酸ブチルがより好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、γ－ブチロラクトン、エチルエトキシプロピオネート、シクロヘキサノン、シクロペンタノン又は２－ヘプタノンが更に好ましい。水酸基を有さない溶剤としては、プロピレンカーボネートも好ましい。

水酸基を有する溶剤と水酸基を有さない溶剤との混合比（質量比）は、１／９９～９９／１であり、１０／９０～９０／１０が好ましく、２０／８０～６０／４０がより好ましい。水酸基を有さない溶剤を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ことが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート単独溶剤でもよいし、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有する２種類以上の混合溶剤でもよい。

[0029] 上記光学純度が１％以上の乳酸エチルの含有量は、上記溶剤の全量に対して、１０質量％以上が好ましく、２０質量％以上がより好ましく、５０質量％以上が更に好ましい。

[0030] ［酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂］

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂を含有することが好ましい。

酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂は、酸の作用により現像液に対する溶解性が増大する樹脂する樹脂でも良いし、酸の作用により現像液に対する溶解性が減少する樹脂でも良い。

酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂としては、酸の作用により分解し極性が増大する基（以下、「酸分解性基」とも言う）を有する樹脂（以下、「酸分解性樹脂」又は「樹脂（Ａ）」ともいう）又は、酸の作用により構造が変化して、現像液に対する溶解性が減少する樹脂（例えば、酸の作用により架橋剤との架橋反応により構造が変化する樹脂、架橋性基を有する樹脂同士が架橋反応により構造が変化する樹脂等）が挙げられる。

酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂が樹脂（Ａ）である場合、本発明のパターン形成方法において、典型的には、現像液としてアルカリ現像液を採用した場合には、ポジ型パターンが好適に形成され、現像液として有機系現像液を採用した場合には、ネガ型パターンが好適に形成される。

酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂が酸の作用により構造が変化して、現像液に対する溶解性が減少する樹脂である場合、本発明のパターン形成方法において、典型的には、現像液としてアルカリ現像液を採用した場合には、ネガ型パターンが好適に形成され、現像液として有機系現像液を採用した場合でも、ネガ型パターンが好適に形成される。

以下に好ましい実施態様である樹脂（Ａ）について記載する。

[0031] 樹脂（Ａ）は、酸分解性基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

[0032] 樹脂（Ａ）としては、公知の樹脂を適宜使用することができる。例えば、米国特許出願公開２０１６／０２７４４５８Ａ１号明細書の段落［００５５］～［０１９１］、米国特許出願公開２０１５／０００４５４４Ａ１号明細

書の段落［００３５］～［００８５］、米国特許出願公開２０１６／０１４７１５０Ａ１号明細書の段落［００４５］～［００９０］に開示された公知の樹脂を樹脂（Ａ）として好適に使用できる。

[0033] 酸分解性基は、極性基が酸の作用により分解し脱離する基（脱離基）で保護された構造を有することが好ましい。

極性基としては、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、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、及び、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基等の酸性基（典型的には、２．３８質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中で解離する基）、並びに、アルコール性水酸基等が挙げられる。

[0034] なお、アルコール性水酸基とは、炭化水素基に結合した水酸基であって、芳香環上に直接結合した水酸基（フェノール性水酸基）以外の水酸基をいい、水酸基としてα位がフッ素原子などの電子求引性基で置換された脂肪族アルコール（例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール基など）は除く。アルコール性水酸基としては、ｐＫａ（酸解離定数）が１２以上２０以下の水酸基であることが好ましい。

[0035] 中でも、極性基としては、カルボキシル基、フェノール性水酸基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、又は、スルホン酸基が好ましい。

[0036] 酸の作用により分解し脱離する基（脱離基）としては、例えば、式（Ｙ１）～（Ｙ４）で表される基が挙げられる。式（Ｙ１）：－Ｃ（Ｒｘ$_1$）（Ｒｘ$_2$）（Ｒｘ$_3$）式（Ｙ２）：－Ｃ（＝Ｏ）ＯＣ（Ｒｘ$_1$）（Ｒｘ$_2$）（Ｒｘ$_3$）式（Ｙ３）：－Ｃ（Ｒ$_{36}$）（Ｒ$_{37}$）（ＯＲ$_{38}$）式（Ｙ４）：－Ｃ（Ｒｎ）（Ｈ

）（Ａｒ）

[0037] 式（Ｙ１）及び式（Ｙ２）中、Rx_1～Rx_3は、各々独立に、アルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）又はシクロアルキル基（単環若しくは多環）を表す。なお、Rx_1～Rx_3の全てがアルキル基（直鎖若しくは分岐）である場合、Rx_1～Rx_3のうち少なくとも２つはメチル基であることが好ましい。

なかでも、Rx_1～Rx_3は、各々独立に、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表すことが好ましく、Rx_1～Rx_3は、各々独立に、直鎖状のアルキル基を表すことがより好ましい。

Rx_1～Rx_3の２つが結合して、単環又は多環を形成してもよい。

Rx_1～Rx_3のアルキル基としては、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、及び、ｔ－ブチル基等の炭素数１～４のアルキル基が好ましい。

Rx_1～Rx_3のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びに、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

Rx_1～Rx_3の２つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びに、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましく、炭素数５～６の単環のシクロアルキル基がより好ましい。

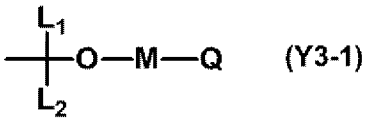
Rx_1～Rx_3の２つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の１つが、酸素原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

式（Ｙ１）又は式（Ｙ２）で表される基は、例えば、Rx_1がメチル基又はエチル基であり、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。

[0038] 式（Ｙ３）中、Ｒ$_{36}$～Ｒ$_{38}$は、各々独立に、水素原子又は１価の有機基を表す。Ｒ$_{37}$とＲ$_{38}$とは、互いに結合して環を形成してもよい。１価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基等が挙げられる。Ｒ$_{36}$は水素原子であることも好ましい。

[0039] 式（Ｙ３）としては、下記式（Ｙ３－１）で表される基が好ましい。

[0040] [化1]



(Y3-1)

[0041] ここで、Ｌ$_{1}$及びＬ$_{2}$は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又は、これらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とアリール基とを組み合わせた基）を表す。

Ｍは、単結合又は２価の連結基を表す。

Ｑは、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキル基、ヘテロ原子を含んでいてもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでいてもよいアリール基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基、アルデヒド基、又は、これらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）を表す。

アルキル基及びシクロアルキル基は、例えば、メチレン基の１つが、酸素原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

なお、Ｌ$_{1}$及びＬ$_{2}$のうち一方は水素原子であり、他方はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又は、アルキレン基とアリール基とを組み合わせた基であることが好ましい。

Ｑ、Ｍ、及び、Ｌ$_{1}$の少なくとも２つが結合して環（好ましくは、５員若しくは６員環）を形成してもよい。

パターンの微細化の点では、Ｌ$_{2}$が２級又は３級アルキル基であることが好ましく、３級アルキル基であることがより好ましい。２級アルキル基として

は、イソプロピル基、シクロヘキシル基又はノルボルニル基が挙げられ、３級アルキル基としては、ｔｅｒｔ－ブチル基又はアダマンタン基を挙げることができる。これらの態様では、Ｔｇ（ガラス転移温度）や活性化エネルギーが高くなるため、膜強度の担保に加え、かぶりの抑制ができる。

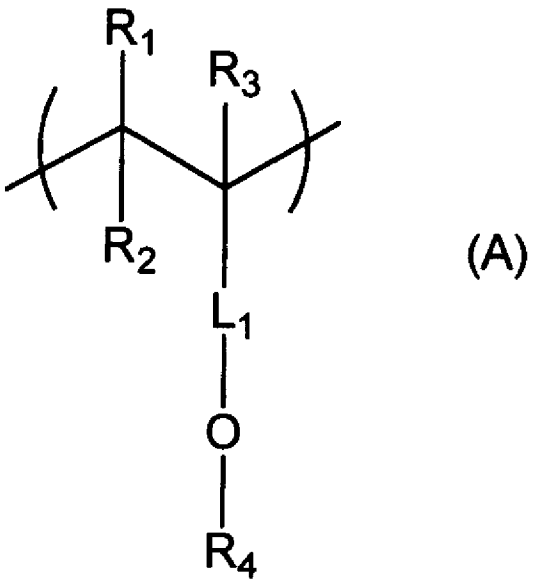
[0042] 式（Ｙ４）中、Ａｒは、芳香環基を表す。Ｒｎは、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。ＲｎとＡｒとは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。Ａｒはより好ましくはアリール基である。

[0043] 樹脂（Ａ）は、アセタール構造を有することが好ましい。

酸分解性基は、アセタール構造を有することが好ましい。アセタール構造は、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、フッ素化アルコール基などの極性基が、上記式（Ｙ３）で表される基で保護された構造である。

[0044] 酸分解性基を有する繰り返し単位としては、式（Ａ）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0045] [化2]



(A)

[0046] L_1は、２価の連結基を表し、R_1～R_3は、各々独立に、水素原子、又は１価の置換基を表し、R_4は酸の作用によって分解し脱離する基を表す。

L_1は、２価の連結基を表す。２価の連結基としては、－ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、炭化水素基（例えば、アルキレン基、シクロ

アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基等）、及び、これらの複数が連結した連結基等が挙げられる。中でも、L_1としては、－ＣＯ－、アリーレン基が好ましい。

アリーレン基としては、フェニレン基が好ましい。

アルキレン基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。アルキレン基の炭素数は特に制限されないが、１～１０が好ましく、１～３がより好ましい。

[0047] R_1～R_3は、各々独立に、水素原子又は１価の置換基を表す。１価の置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、又はハロゲン原子が挙げられる。

アルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。アルキル基の炭素数は特に制限されないが、１～１０が好ましく、１～３がより好ましい。

シクロアルキル基は、単環型であってもよく、多環型であってもよい。このシクロアルキル基の炭素数は、好ましくは３～８とする。

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

[0048] R_4は、酸の作用によって分解し脱離する基（脱離基）を表す。

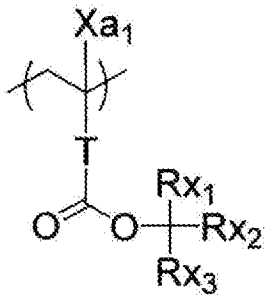
中でも、脱離基としては、上記式（Ｙ１）～（Ｙ４）で表される基が挙げられ、上記式（Ｙ３）で表される基が好ましい。

[0049] 上記各基が置換基を有する場合、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数１～４）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数１～４）、カルボキシル基、及び、アルコキシカルボニル基（炭素数２～６）等が挙げられる。置換基中の炭素数は、８以下が好ましい。

[0050] 酸分解性基を有する繰り返し単位としては、一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位も好ましい。

[0051]

[化3]



（ＡＩ）

[0052] 一般式（ＡＩ）において、

Xa_1は、水素原子、又は、アルキル基を表す。

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（直鎖状、又は、分岐鎖状）、又は、シクロアルキル基（単環、又は、多環）を表す。ただし、Rx_1～Rx_3の全てがアルキル基（直鎖状、又は、分岐鎖状）である場合、Rx_1～Rx_3のうち少なくとも２つはメチル基であることが好ましい。

Rx_1～Rx_3の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。

[0053] Xa_1により表される、アルキル基としては、例えば、メチル基又は－CH_2－R_{11}で表される基が挙げられる。R_{11}は、ハロゲン原子（フッ素原子等）、水酸基又は１価の有機基を表し、例えば、炭素数５以下のアルキル基、及び、炭素数５以下のアシル基が挙げられ、炭素数３以下のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。Xa_1としては、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が好ましい。

[0054] Ｔの２価の連結基としては、アルキレン基、芳香環基、－ＣＯＯ－Ｒｔ－基、及び、－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。Ｔが－ＣＯＯ－Ｒｔ－基を表す場合、Ｒｔは、炭素数１～５のアルキレン基が好ましく、－CH_2－

基、－（ＣＨ$_2$）$_2$－基、又は、－（ＣＨ$_2$）$_3$－基がより好ましい。

[0055] Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$のアルキル基としては、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、及び、ｔ－ブチル基等の炭素数１～４のアルキル基が好ましい。

Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又は、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$の２つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基が好ましく、その他にも、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。中でも、炭素数５～６の単環のシクロアルキル基が好ましい。

Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$の２つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の１つが、酸素原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位は、例えば、Ｒｘ$_1$がメチル基又はエチル基であり、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。

[0056] 上記各基が置換基を有する場合、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数１～４）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数１～４）、カルボキシル基、及び、アルコキシカルボニル基（炭素数２～６）等が挙げられる。置換基中の炭素数は、８以下が好ましい。

[0057] 一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位としては、好ましくは、酸分解性（メタ）アクリル酸３級アルキルエステル系繰り返し単位（Ｘａ$_1$が水素原子又はメチル基を表し、かつ、Ｔが単結合を表す繰り返し単位）である。

[0058] 樹脂（Ａ）は、酸分解性基を有する繰り返し単位を、１種単独で含んでもよく、２種以上を併用して含んでもよい。

[0059] 樹脂（Ａ）に含まれる酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量（酸分解性基を有する繰り返し単位が複数存在する場合はその合計）は、樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対して、１０～９０モル％が好ましく、２０～８０モル％がより好ましく、３０～７０モル％が更に好ましい。

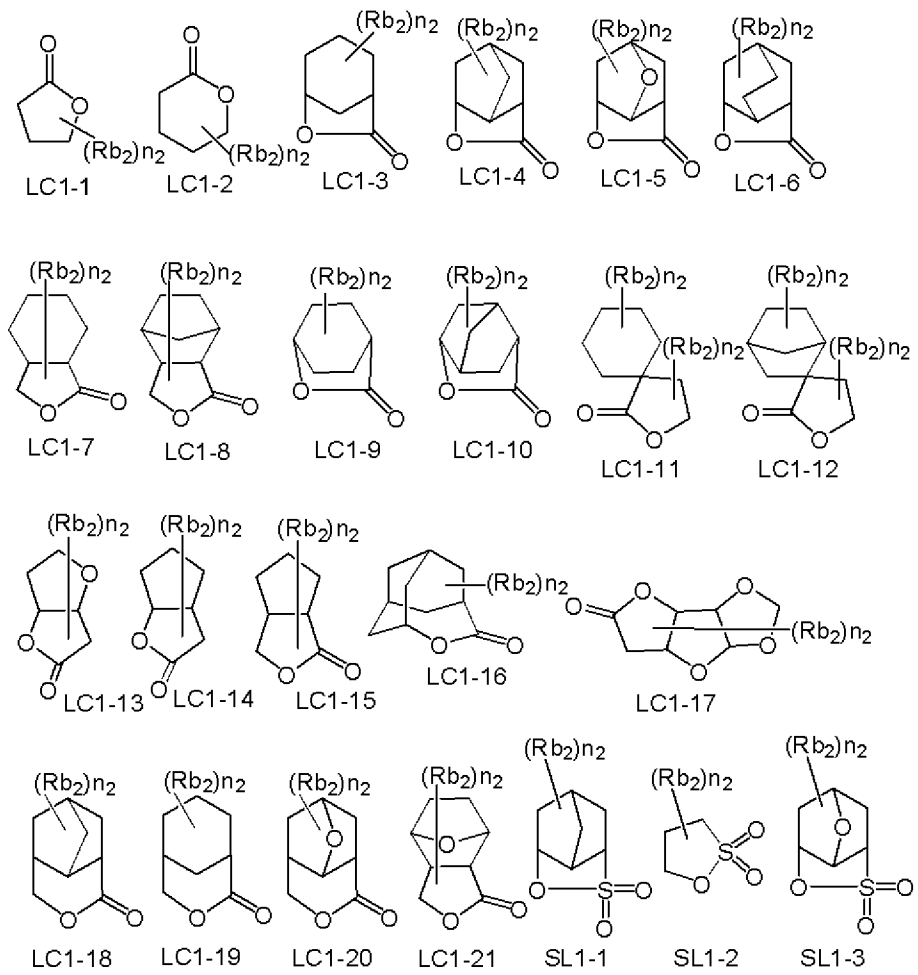
[0060]（ラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位）

樹脂（Ａ）は、更にラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

ラクトン基又はスルトン基としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればいずれの基でも用いることができるが、好ましくは５～７員環ラクトン構造又は５～７員環スルトン構造を有する基であり、５～７員環ラクトン構造にビシクロ構造、又は、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、又は５～７員環スルトン構造にビシクロ構造、又は、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、がより好ましい。下記一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－２１）のいずれかで表されるラクトン構造を有する基、又は下記一般式（ＳＬ１－１）～（ＳＬ１－３）のいずれかで表されるスルトン構造を有する基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、ラクトン構造又はスルトン構造を有する基が主鎖に直接結合していてもよい。好ましい構造としては、一般式（ＬＣ１－１）、一般式（ＬＣ１－４）、一般式（ＬＣ１－５）、一般式（ＬＣ１－６）、一般式（ＬＣ１－１３）、及び、一般式（ＬＣ１－１４）で表される基が好ましい。

[0061]

[化4]

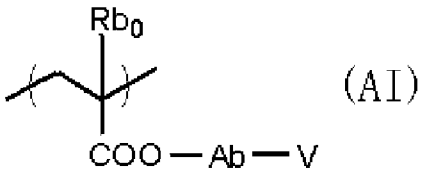


[0062] ラクトン構造部分又はスルトン構造部分は、置換基（Ｒｂ$_2$）を有していてもよい。好ましい置換基（Ｒｂ$_2$）としては、炭素数１～８のアルキル基、炭素数４～７のシクロアルキル基、炭素数１～８のアルコキシ基、炭素数１～８のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、及び、酸分解性基等が挙げられる。ｎ２は、０～４の整数を表す。ｎ２が２以上の時、複数存在するＲｂ$_2$は、異なっていてもよく、また、複数存在するＲｂ$_2$同士が結合して環を形成してもよい。

[0063] ラクトン構造又はスルトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、例えば、下記一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位等が挙げられる。

[0064]

[化5]



(AI)

[0065] 一般式（ＡＩ）中、Ｒｂ$_0$は、水素原子、ハロゲン原子、又は、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、及び、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、及び、ヨウ素原子が挙げられる。Ｒｂ$_0$は、水素原子又はメチル基が好ましい。

Ａｂは、単結合、アルキレン基、単環又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、カルボキシル基、又は、これらを組み合わせた２価の基を表す。なかでも、単結合、又は、－Ａｂ$_1$－ＣＯ$_2$－で表される連結基が好ましい。Ａｂ$_1$は、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又は、単環若しくは多環のシクロアルキレン基であり、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、又は、ノルボルニレン基が好ましい。

Ｖは、ラクトン構造又はスルトン構造を有する基を表す。

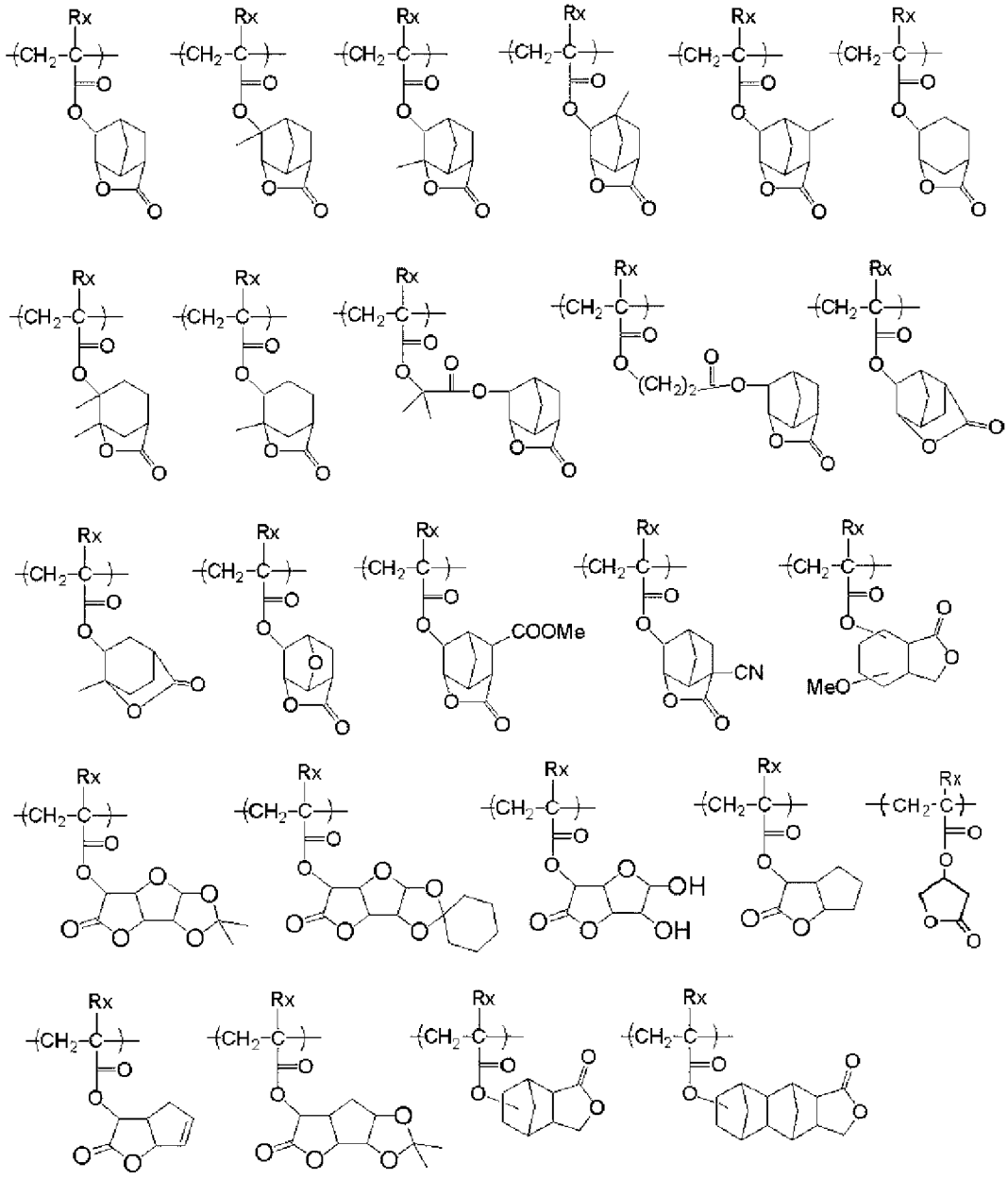
Ｖのラクトン構造又はスルトン構造を有する基としては、一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－２１）、一般式（ＳＬ１－１）～（ＳＬ１－３）のうちのいずれかで示される基が好ましい。

[0066] ラクトン構造又はスルトン構造を有する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）は９０以上が好ましく、９５以上がより好ましい。

[0067] ラクトン構造又はスルトン構造を有する基を有する繰り返し単位の具体例

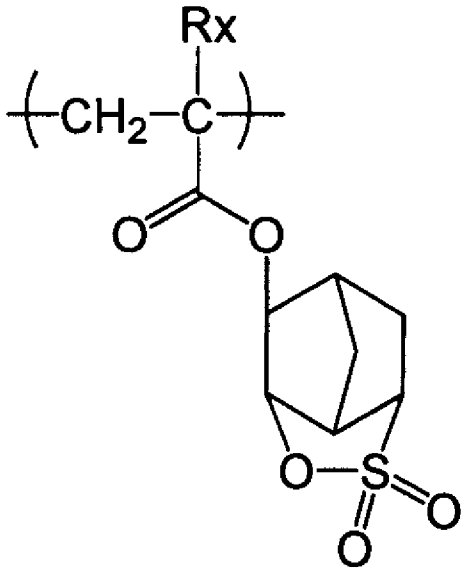
を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。なお、式中Ｒｘは Ｈ、ＣＨ$_3$、ＣＨ$_2$ＯＨ、またはＣＦ$_3$を表す。

[0068] [化6]



[0069]

[化7]



[0070] 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量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１～６０モル％が好ましく、５～５０モル％がより好ましく、１０～４０モル％が更に好ましい。

[0071] （酸基を有する繰り返し単位）

樹脂（Ａ）は、酸基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

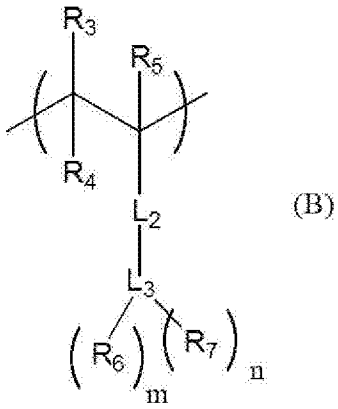
酸基としては、酸解離定数（ｐＫａ）が１３以下の酸基が好ましい。

ｐＫａは、後述の上記光酸発生剤から生成される酸のｐＫａにおけるｐＫａと同様である。

[0072] 酸基を有する繰り返し単位としては、式（Ｂ）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0073]

[化8]



(B)

[0074] R_3は、水素原子、又は、１価の有機基を表す。

１価の有機基としては、－L_4－R_8で表される基が好ましい。L_4は、単結合、又は、エステル基を表す。R_8は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又は、これらを組み合わせた基が挙げられる。

[0075] R_4及びR_5は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は、アルキル基を表す。

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

[0076] L_2は、単結合、又は、エステル基を表す。

L_3は、（ｎ＋ｍ＋１）価の芳香族炭化水素環基、又は、（ｎ＋ｍ＋１）価の脂環式炭化水素環基を表す。芳香族炭化水素環基としては、ベンゼン環基、及び、ナフタレン環基が挙げられる。脂環式炭化水素環基としては、単環であっても、多環であってもよく、例えば、シクロアルキル環基が挙げられる。

R_6は、水酸基、又は、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基）を表す。なお、R_6が水酸基の場合、L_3は（ｎ＋ｍ＋１）価の芳香族炭化水素環基であることが好ましい。

R_7は、ハロゲン原子を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は、ヨウ素原子が挙げられる。

ｍは、１以上の整数を表す。ｍは、１～３の整数が好ましく、１～２の整

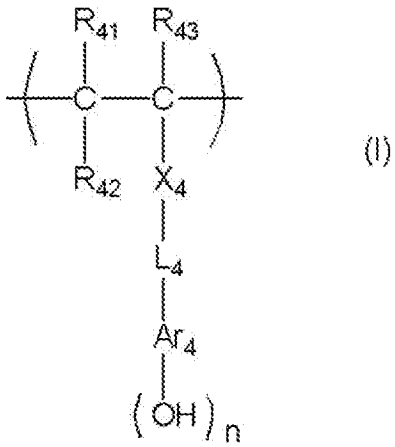
数が好ましい。

ｎは、０又は１以上の整数を表す。ｎは、１～４の整数が好ましい。

なお、（ｎ＋ｍ＋１）は、１～５の整数が好ましい。

[0077] 酸基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位も好ましい。

[0078] [化9]



(I)

[0079] 一般式（Ｉ）中、

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

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

L_4は、単結合又はアルキレン基を表す。

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

ｎは、１～５の整数を表す。

[0080] 一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、及び、R_{43}のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基、及び、ドデシル基等の炭素数２０以下のアルキル基が好ましく、炭素数８以下のアルキル

基がより好ましく、炭素数３以下のアルキル基が更に好ましい。

[0081] 一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、及び、R_{43}のシクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよい。なかでも、シクロプロピル基、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の炭素数３～８個で単環型のシクロアルキル基が好ましい。

一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、及び、R_{43}のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及び、ヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、及び、R_{43}のアルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記R_{41}、R_{42}、R_{43}におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

[0082] 上記各基における好ましい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、及び、ニトロ基が挙げられる。置換基の炭素数は８以下が好ましい。

[0083] Ar_4は、（ｎ＋１）価の芳香環基を表す。ｎが１である場合における２価の芳香環基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、及び、アントラセニレン基等の炭素数６～１８のアリーレン基、又は、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、及び、チアゾール環等のヘテロ環を含む芳香環基が好ましい。

[0084] ｎが２以上の整数である場合における（ｎ＋１）価の芳香環基の具体例としては、２価の芳香環基の上記した具体例から、（ｎ－１）個の任意の水素原子を除してなる基が挙げられる。

（ｎ＋１）価の芳香環基は、更に置換基を有していてもよい。

[0085] 上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アル

キレン基、及び、（ｎ＋１）価の芳香環基が有し得る置換基としては、例えば、一般式（Ｉ）におけるR_{41}、R_{42}、及び、R_{43}で挙げたアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、及び、ブトキシ基等のアルコキシ基；フェニル基等のアリール基；等が挙げられる。

X_4により表わされる－ＣＯＮR_{64}－（R_{64}は、水素原子又はアルキル基を表す）におけるR_{64}のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基、及び、ドデシル基等の炭素数２０以下のアルキル基が挙げられ、炭素数８以下のアルキル基が好ましい。

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

[0086] L_4におけるアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、及び、オクチレン基等の炭素数１～８のアルキレン基が好ましい。

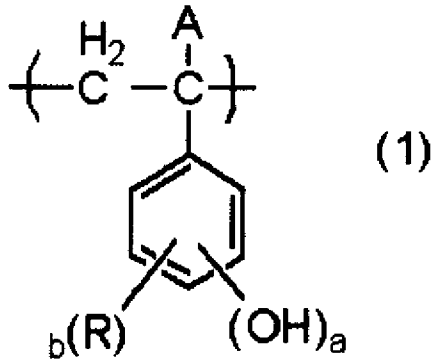
Ar_4としては、炭素数６～１８の芳香環基が好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基、及び、ビフェニレン環基がより好ましい。

一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位は、ヒドロキシスチレン構造を備えていることが好ましい。即ち、Ar_4は、ベンゼン環基であることが好ましい。

[0087] 一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位としては、下記一般式（１）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0088]

[化10]



(1)

[0089] 一般式（１）中、

Ａは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表す。

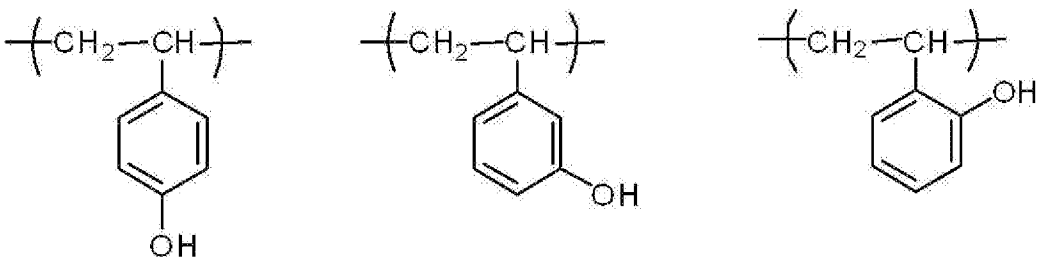
Ｒは、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基を表し、複数個ある場合には同じであっても異なっていてもよい。複数のＲを有する場合には、互いに共同して環を形成していてもよい。Ｒとしては水素原子が好ましい。

ａは１～３の整数を表す。

ｂは０～（３－ａ）の整数を表す。

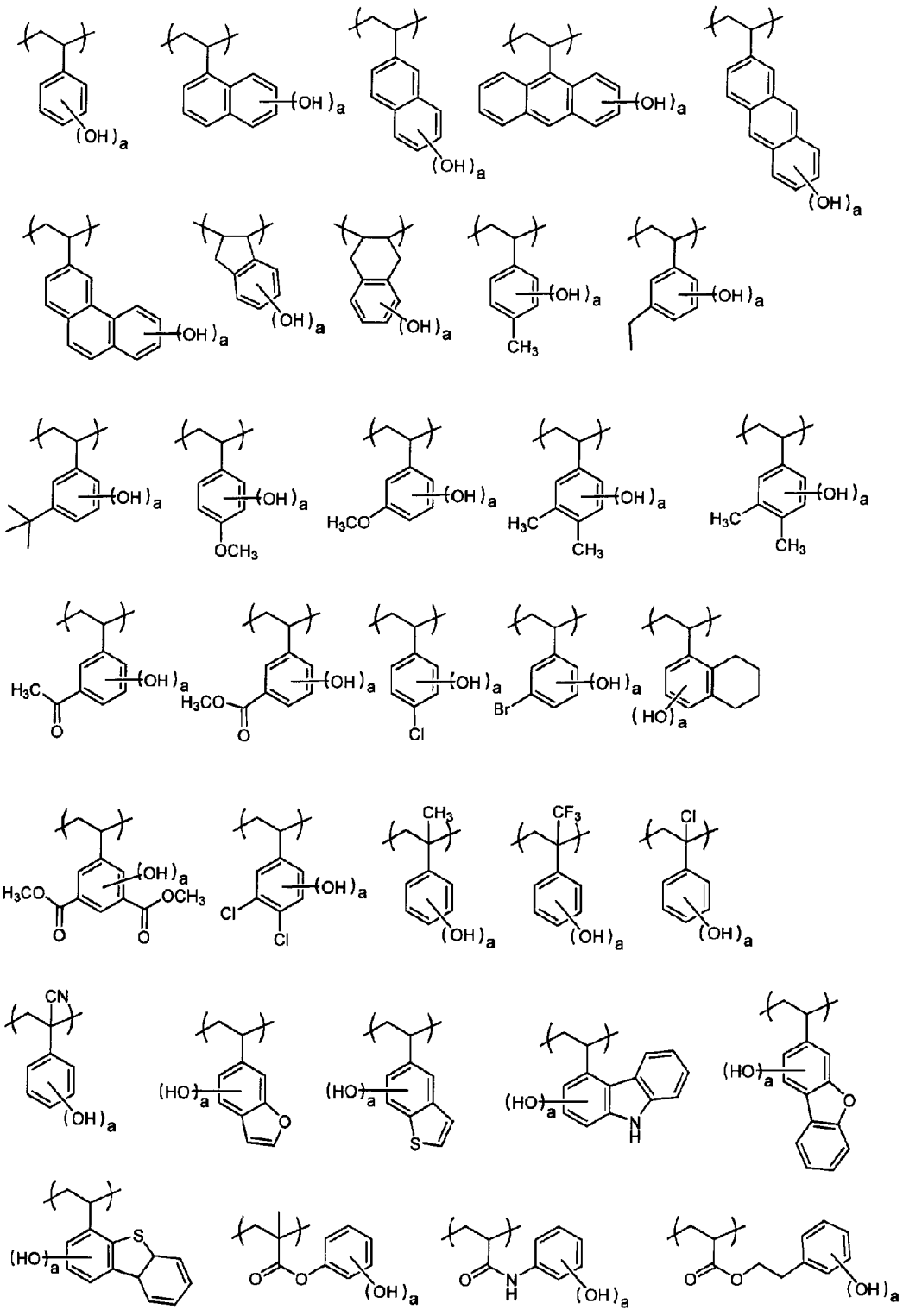
[0090] 以下、一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位の具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。式中、ａは１又は２を表す。

[0091] [化11]



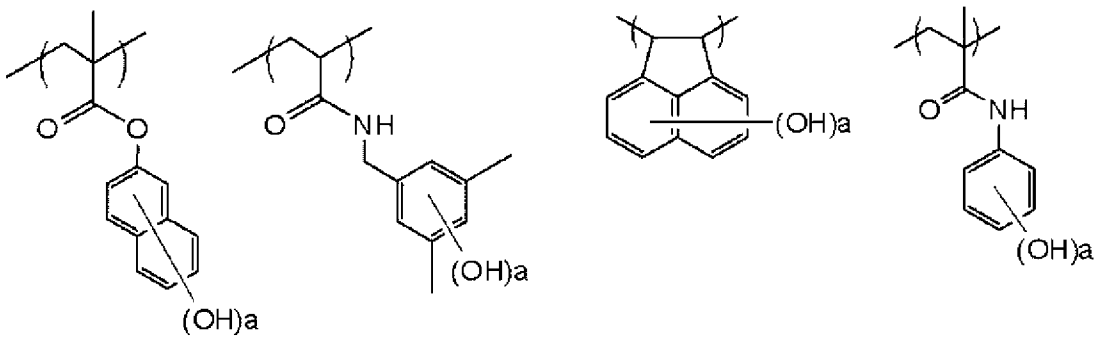
[0092]

[化12]



[0093]

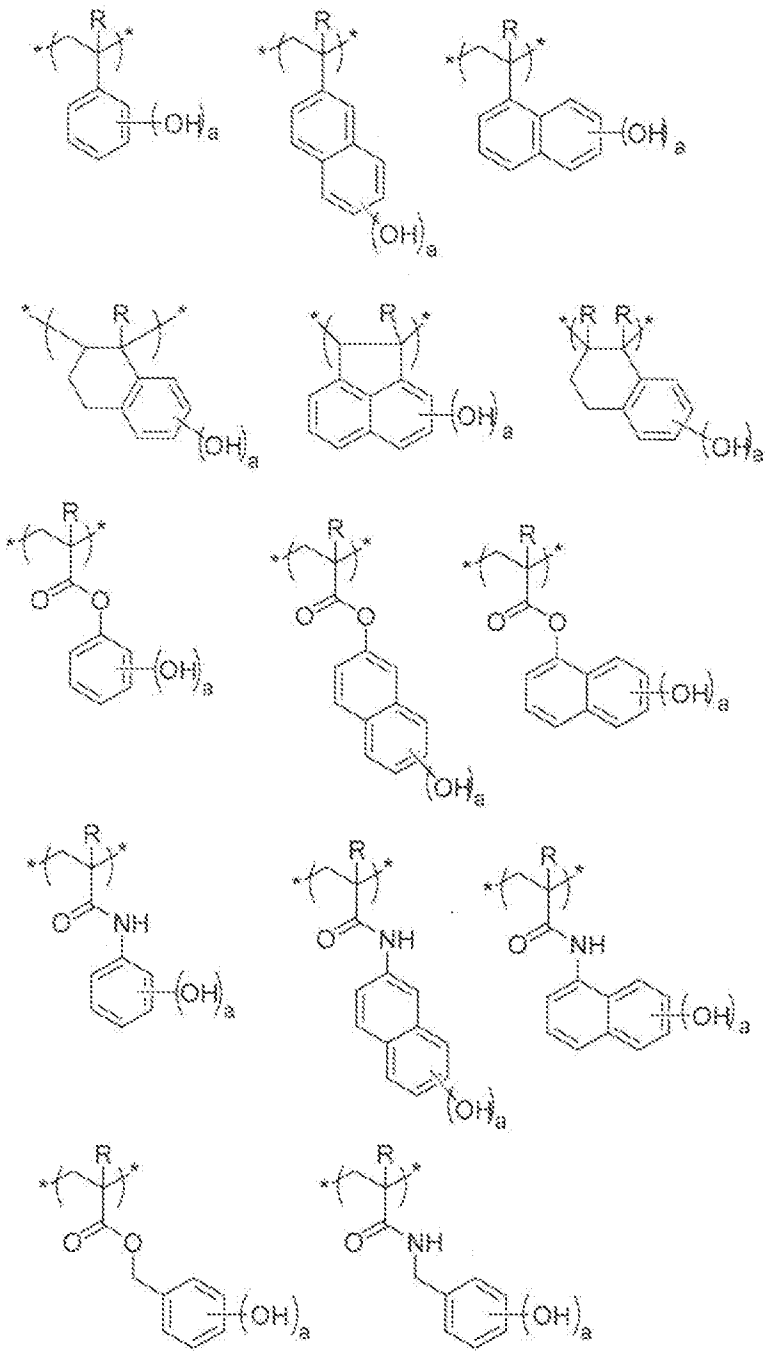
[化13]



[0094] なお、上記繰り返し単位のなかでも、以下に具体的に記載する繰り返し単位が好ましい。式中、Ｒは水素原子又はメチル基を表し、ａは２又は３を表す。

[0095]

[化14]



[0096] 酸基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１０～８０モル％が好ましく、１５～７５モル％がより好ましく、２０～７０モル％が更に好ましい。

[0097] 樹脂（Ａ）は、上記した繰り返し構造単位以外にも、ドライエッチング耐性、標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、解像力、耐熱性

、感度等を調節する目的などによって、様々な繰り返し単位を有していてもよい。

[0098] 樹脂（Ａ）は、常法（例えばラジカル重合）に従って合成できる。一般的な合成方法としては、例えば、（１）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、（２）モノマー種と開始剤を含有する溶液を１～１０時間かけて滴下することにより加熱溶剤へ加える滴下重合法等が挙げられる。

[0099] 樹脂（Ａ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、１，０００～２００，０００が好ましく、２，０００～３０，０００がより好ましく、３，０００～２５，０００が更に好ましい。分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は、通常１．０～３．０であり、１．０～２．６が好ましく、１．０～２．０がより好ましく、１．１～２．０が更に好ましい。

[0100] 樹脂（Ａ）は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

本発明の組成物中、樹脂（Ａ）の含有量は、全固形分中に対して、通常２０質量％以上の場合が多く、４０質量％以上が好ましく、５０質量％以上がより好ましく、６０質量％以上が更に好ましい。上限は特に制限されないが、９９．５質量％以下が好ましく、９９質量％以下がより好ましく、９８質量％以下が更に好ましい。

なお、本発明の組成物の全固形分とは、溶剤を除く他の成分（感活性光線性又は感放射線性膜を構成し得る成分）を意図する。

[0101] ［活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物］

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、「光酸発生剤」又は「光酸発生剤（Ｂ）」ともいう）を含有することが好ましい。

光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。

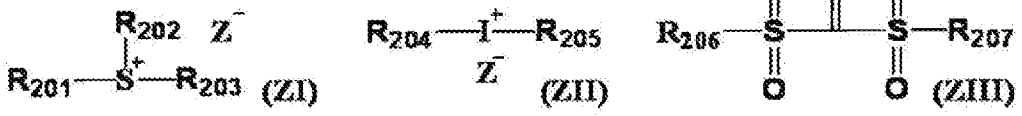
光酸発生剤としては、活性光線又は放射線の照射により有機酸を発生する

化合物が好ましい。例えば、スルホニウム塩化合物、ヨードニウム塩化合物、ジアゾニウム塩化合物、ホスホニウム塩化合物、イミドスルホネート化合物、オキシムスルホネート化合物、ジアゾジスルホン化合物、ジスルホン化合物、及びｏ－ニトロベンジルスルホネート化合物が挙げられる。

[0102] 光酸発生剤としては、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を、単独又はそれらの混合物として適宜選択して使用できる。例えば、米国特許出願公開２０１６／００７０１６７Ａ１号明細書の段落［０１２５］～［０３１９］、米国特許出願公開２０１５／０００４５４４Ａ１号明細書の段落［００８６］～［００９４］、及び、米国特許出願公開２０１６／０２３７１９０Ａ１号明細書の段落［０３２３］～［０４０２］に開示された公知の化合物を好適に使用できる。

[0103] 光酸発生剤としては、例えば、下記一般式（ＺＩ）、一般式（ＺＩＩ）又は一般式（ＺＩＩＩ）で表される化合物が好ましい。

[0104] [化15]



[0105] 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であり、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、又は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）及び－CH_2－CH_2－Ｏ－CH_2－CH_2－が挙げられる。

Z^-は、アニオン（非求核性アニオンが好ましい。）を表す。

[0106] 一般式（ＺＩ）におけるカチオンの好適な態様としては、後述する化合物

（ＺＩ－１）、化合物（ＺＩ－２）、一般式（ＺＩ－３）で表される化合物（化合物（ＺＩ－３））及び一般式（ＺＩ－４）で表される化合物（化合物（ＺＩ－４））における対応する基が挙げられる。

なお、光酸発生剤は、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つと、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が、単結合又は連結基を介して結合した構造を有する化合物であってもよい。

[0107] まず、化合物（ＺＩ－１）について説明する。

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

アリールスルホニウム化合物は、R_{201}～R_{203}の全てがアリール基でもよいし、R_{201}～R_{203}の一部がアリール基であり、残りがアルキル基又はシクロアルキル基であってもよい。

アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物、ジアリールシクロアルキルスルホニウム化合物、及びアリールジシクロアルキルスルホニウム化合物が挙げられる。

[0108] アリールスルホニウム化合物に含まれるアリール基としては、フェニル基、又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。アリール基は、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、及びベンゾチオフェン残基等が挙げられる。アリールスルホニウム化合物が２つ以上のアリール基を有する場合に、２つ以上あるアリール基は同一であっても異なっていてもよい。

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基又はシ

クロアルキル基は、炭素数１～１５の直鎖状アルキル基、炭素数３～１５の分岐鎖状アルキル基、又は炭素数３～１５のシクロアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、及びシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0109] R_{201}～R_{203}のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基は、各々独立に、アルキル基（例えば炭素数１～１５）、シクロアルキル基（例えば炭素数３～１５）、アリール基（例えば炭素数６～１４）、アルコキシ基（例えば炭素数１～１５）、ハロゲン原子、水酸基、又はフェニルチオ基を置換基として有してもよい。

[0110] 次に、化合物（ＺＩ－２）について説明する。

化合物（ＺＩ－２）は、式（ＺＩ）におけるR_{201}～R_{203}が、各々独立に、芳香環を有さない有機基を表す化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含む芳香族環も包含する。

R_{201}～R_{203}としての芳香環を有さない有機基は、一般的に炭素数１～３０であり、炭素数１～２０が好ましい。

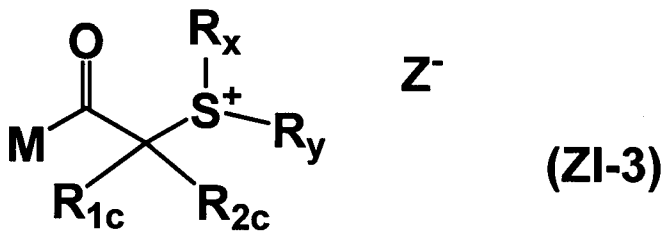
R_{201}～R_{203}は、各々独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、又はビニル基であり、より好ましくは直鎖状又は分岐鎖状の２－オキソアルキル基、２－オキソシクロアルキル基、又はアルコキシカルボニルメチル基、更に好ましくは直鎖状又は分岐鎖状の２－オキソアルキル基である。

[0111] R_{201}～R_{203}のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数１～１０の直鎖状アルキル基又は炭素数３～１０の分岐鎖状アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びペンチル基）、及び、炭素数３～１０のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びノルボルニル基）が挙げられる。

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

[0112] 次に、化合物（ＺＩ－３）について説明する。

[0113] [化16]



(ZI-3)

[0114] 一般式（ＺＩ－３）中、Ｍは、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表し、環構造を有するとき、上記環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、及び炭素－炭素二重結合の少なくとも１種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_{1c}とR_{2c}とが結合して環を形成してもよい。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、又はアルケニル基を表す。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}から選ばれる少なくとも２つが結合して環構造を形成してもよく、上記環構造に炭素－炭素二重結合を含んでいてもよい。Z^-は、アニオンを表す。

[0115] 一般式（ＺＩ－３）中、Ｍで表されるアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数１～１５（好ましくは炭素数１～１０）の直鎖状アルキル基、炭素数３～１５（好ましくは炭素数３～１０）の分岐鎖状アルキル基、又は炭素数３～１５（好ましくは炭素数１～１０）のシクロアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、及びシクロヘキシル基、及びノルボルニル基等が挙げられる。

Ｍで表されるアリール基としては、フェニル基、又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。アリール基は、酸素原子又は硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造としては

、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、及びベンゾチオフェン環等が挙げられる。

[0116] 上記Mは、更に置換基を有していてもよい。この態様として、例えば、Mとしてベンジル基などが挙げられる。

なお、Mが環構造を有する場合、上記環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、及び、炭素－炭素二重結合の少なくとも１種を含んでいてもよい。

[0117] R_{1c}及びR_{2c}で表されるアルキル基、シクロアルキル基、及びアリール基としては、上述したMと同様のものが挙げられ、その好ましい態様も同じである。また、R_{1c}とR_{2c}は、結合して環を形成してもよい。

R_{1c}及びR_{2c}で表されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

[0118] R_x及びR_yで表されるアルキル基、及びシクロアルキル基としては、上述したMと同様のものが挙げられ、その好ましい態様も同じである。

R_x及びR_yで表されるアルケニル基としては、アリル基又はビニル基が好ましい。

上記R_x及びR_yは、更に置換基を有していてもよい。この態様として、例えば、R_x及びR_yとして２－オキソアルキル基又はアルコキシカルボニルアルキル基などが挙げられる。

R_x及びR_yで表される２－オキソアルキル基としては、例えば、炭素数１～１５（好ましくは炭素数１～１０）のものが挙げられ、具体的には、２－オキソプロピル基、及び２－オキソブチル基等が挙げられる。

R_x及びR_yで表されるアルコキシカルボニルアルキル基としては、例えば、炭素数１～１５（好ましくは炭素数１～１０）のものが挙げられる。また、R_xとR_yは、結合して環を形成してもよい。

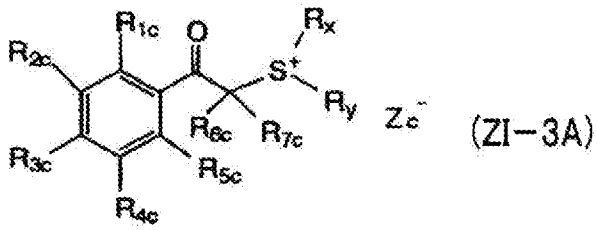
R_xとR_yとが互いに連結して形成される環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、又は、炭素－炭素二重結合を含んでいてもよい。

[0119] 一般式（ＺＩ－３）中、ＭとＲ$_{1c}$とが結合して環構造を形成してもよく、形成される環構造は、炭素－炭素二重結合を含んでいてもよい。

[0120] 上記化合物（ＺＩ－３）は、なかでも、化合物（ＺＩ－３Ａ）であることが好ましい。

化合物（ＺＩ－３Ａ）は、下記一般式（ＺＩ－３Ａ）で表され、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

[0121] [化17]



(ZI-3A)

[0122] 一般式（ＺＩ－３Ａ）中、

Ｒ$_{1c}$～Ｒ$_{5c}$は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。

Ｒ$_{6c}$及びＲ$_{7c}$としては、上述した一般式（ＺＩ－３）中のＲ$_{2}$及びＲ$_{3}$と同義であり、その好ましい態様も同じである。

Ｒ$_{x}$及びＲ$_{y}$としては、上述した上述した一般式（ＺＩ－３）中のＲ$_{x}$及びＲ$_{y}$と同義であり、その好ましい態様も同じである。

[0123] Ｒ$_{1c}$～Ｒ$_{5c}$中のいずれか２つ以上、Ｒ$_{x}$とＲ$_{y}$は、各々結合して環構造を形成してもよく、この環構造は、各々独立に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、又は、炭素－炭素二重結合を含んでいてもよい。また、Ｒ$_{5c}$及びＲ$_{6c}$、Ｒ$_{5c}$及びＲ$_{x}$は、各々結合して環構造を形成してもよく、この環構造は、各々独立に炭素－炭素二重結合を含んでいてもよい。また、Ｒ$_{6c}$とＲ$_{7c}$は、各々結合して環構造を形成してもよい。

上記環構造としては、芳香族又は非芳香族の炭化水素環、芳香族又は非芳香族の複素環、及びこれらの環が２つ以上組み合わされてなる多環縮合環が挙げられる。環構造としては、３～１０員環が挙げられ、４～８員環が好ましく、５又は６員環がより好ましい。

[0124] R_{1c}～R_{5c}中のいずれか２つ以上、R_{6c}とR_{7c}、及びR_xとR_yが結合して形成する基としては、ブチレン基、及びペンチレン基等が挙げられる。

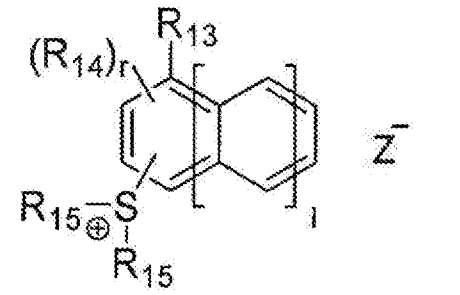
R_{5c}とR_{6c}、及びR_{5c}とR_xが結合して形成する基としては、単結合又はアルキレン基が好ましい。アルキレン基としては、メチレン基、及びエチレン基等が挙げられる。

Zc^-は、アニオンを表す。

[0125] 次に、化合物（ＺＩ－４）について説明する。

化合物（ＺＩ－４）は、下記一般式（ＺＩ－４）で表される。

[0126] [化18]



（ZI－4）

[0127] 一般式（ＺＩ－４）中、

ｌは０～２の整数を表す。

ｒは０～８の整数を表す。

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、又は単環若しくは多環のシクロアルキル骨格を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

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、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、又は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を表す。これらの基は置換基を有

してもよい。

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。これらの基は置換基を有してもよい。２つのR_{15}が互いに結合して環を形成してもよい。２つのR_{15}が互いに結合して環を形成するとき、環骨格内に、酸素原子、又は窒素原子等のヘテロ原子を含んでもよい。一態様において、２つのR_{15}がアルキレン基であり、互いに結合して環構造を形成することが好ましい。

Z^-は、アニオンを表す。

[0128] 一般式（ＺＩ－４）において、R_{13}、R_{14}及びR_{15}のアルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状である。アルキル基の炭素数は、１～１０が好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－ブチル基、又はｔ－ブチル基等がより好ましい。

[0129] 次に、一般式（ＺＩＩ）、及び（ＺＩＩＩ）について説明する。

一般式（ＺＩＩ）、及び（ＺＩＩＩ）中、R_{204}～R_{207}は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_{204}～R_{207}のアリール基としてはフェニル基、又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。R_{204}～R_{207}のアリール基は、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基の骨格としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、及びベンゾチオフェン等が挙げられる。

R_{204}～R_{207}のアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数１～１０の直鎖状アルキル基又は炭素数３～１０の分岐鎖状アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びペンチル基）、又は、炭素数３～１０のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びノルボルニル基）が好ましい。

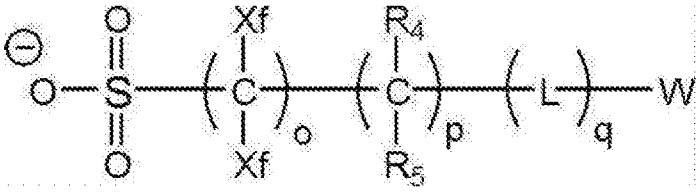
[0130] R_{204}～R_{207}のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基は、各々独立に、置換基を有していてもよい。R_{204}～R_{207}のアリール基、アルキル

基、及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数１～１５）、シクロアルキル基（例えば炭素数３～１５）、アリール基（例えば炭素数６～１５）、アルコキシ基（例えば炭素数１～１５）、ハロゲン原子、水酸基、及びフェニルチオ基等が挙げられる。

Z^-は、アニオンを表す。

[0131] 一般式（ＺＩ）におけるZ^-、一般式（ＺＩＩ）におけるZ^-、一般式（ＺＩ－３）におけるZc^-、及び一般式（ＺＩ－４）におけるZ^-としては、下記一般式（３）で表されるアニオンが好ましい。

[0132] [化19]



（３）

[0133] 一般式（３）中、

ｏは、１～３の整数を表す。ｐは、０～１０の整数を表す。ｑは、０～１０の整数を表す。

[0134] Ｘｆ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す。このアルキル基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～４がより好ましい。また、少なくとも１つのフッ素原子で置換されたアルキル基としては、パーフルオロアルキル基が好ましい。

Ｘｆは、フッ素原子又は炭素数１～４のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、フッ素原子又はCF_3であることがより好ましい。特に、双方のＸｆがフッ素原子であることが更に好ましい。

[0135] R_4及びR_5は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又は少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。R_4及びR_5が複数存在する場合、R_4及びR_5は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

R_4及びR_5で表されるアルキル基は、置換基を有していてもよく、炭素数１～４が好ましい。R_4及びR_5は、好ましくは水素原子である。

少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基の具体例及び好適な態様は一般式（３）中のＸｆの具体例及び好適な態様と同じである。

[0136] Ｌは、２価の連結基を表す。Ｌが複数存在する場合、Ｌは、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

２価の連結基としては、例えば、－ＣＯＯ－（－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－）、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、アルキレン基（好ましくは炭素数１～６）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数３～１５）、アルケニレン基（好ましくは炭素数２～６）及びこれらの複数を組み合わせた２価の連結基等が挙げられる。これらの中でも、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、－SO_2－、－ＣＯＯ－アルキレン基－、－ＯＣＯ－アルキレン基－、－ＣＯＮＨ－アルキレン基－又は－ＮＨＣＯ－アルキレン基－が好ましく、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－SO_2－、－ＣＯＯ－アルキレン基－又は－ＯＣＯ－アルキレン基－がより好ましい。

[0137] Ｗは、環状構造を含む有機基を表す。これらの中でも、環状の有機基であることが好ましい。

環状の有機基としては、例えば、脂環基、アリール基、及び複素環基が挙げられる。

脂環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。単環式の脂環基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロオクチル基等の単環のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環基としては、例えば、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が挙げられる。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の炭素数７以上の嵩高い構造を有する脂環基が好ましい。

[0138] アリール基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基及び

アントリル基が挙げられる。

複素環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。多環式の方がより酸の拡散を抑制可能である。また、複素環基は、芳香族性を有していてもよいし、芳香族性を有していなくてもよい。芳香族性を有している複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、及びピリジン環が挙げられる。芳香族性を有していない複素環としては、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環、スルトン環及びデカヒドロイソキノリン環が挙げられる。ラクトン環及びスルトン環の例としては、前述の樹脂において例示したラクトン構造及びスルトン構造が挙げられる。複素環基における複素環としては、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、又はデカヒドロイソキノリン環が特に好ましい。

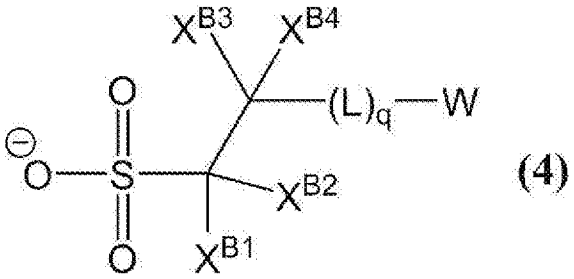
[0139] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基（直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよく、炭素数１～１２が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、及び、スピロ環のいずれであってもよく、炭素数３～２０が好ましい）、アリール基（炭素数６～１４が好ましい）、水酸基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及びスルホン酸エステル基が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であってもよい。

[0140] 一般式（３）で表されるアニオンとしては、$SO_3^--CF_2-CH_2-OCO-(L)_{q'}-W$、$SO_3^--CF_2-CHF-CH_2-OCO-(L)_{q'}-W$、$SO_3^--CF_2-COO-(L)_{q'}-W$、$SO_3^--CF_2-CF_2-CH_2-CH_2-(L)_q-W$、$SO_3^--CF_2-CH(CF_3)-OCO-(L)_{q'}-W$が好ましい。ここで、Ｌ、ｑ及びＷは、一般式（３）と同様である。ｑ’は、０～１０の整数を表す。

[0141] 一態様において、一般式（ＺＩ）におけるZ^-、一般式（ＺＩＩ）におけるZ^-、一般式（ＺＩ－３）におけるZc^-、及び一般式（ＺＩ－４）におけるＺ

$^-$としては、下記の一般式（４）で表されるアニオンも好ましい。

[0142] [化20]



(4)

[0143] 一般式（４）中、

X^{B1}及びX^{B2}は、各々独立に、水素原子、又はフッ素原子を有さない１価の有機基を表す。X^{B1}及びX^{B2}は、水素原子であることが好ましい。

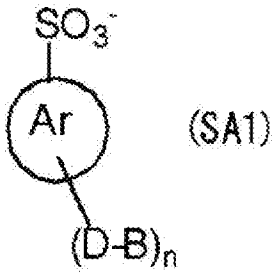
X^{B3}及びX^{B4}は、各々独立に、水素原子、又は１価の有機基を表す。X^{B3}及びX^{B4}の少なくとも一方がフッ素原子又はフッ素原子を有する１価の有機基であることが好ましく、X^{B3}及びX^{B4}の両方がフッ素原子又はフッ素原子を有する１価の有機基であることがより好ましい。X^{B3}及びX^{B4}の両方が、フッ素原子で置換されたアルキル基であることが更に好ましい。

Ｌ、ｑ及びＷは、一般式（３）と同様である。

[0144] 一般式（ＺＩ）におけるZ^-、一般式（ＺＩＩ）におけるZ^-、一般式（ＺＩ－３）におけるZc^-、及び一般式（ＺＩ－４）におけるZ^-は、ベンゼンスルホン酸アニオンであってもよく、分岐鎖状アルキル基又はシクロアルキル基によって置換されたベンゼンスルホン酸アニオンであることが好ましい。

[0145] 一般式（ＺＩ）におけるZ^-、一般式（ＺＩＩ）におけるZ^-、一般式（ＺＩ－３）におけるZc^-、及び一般式（ＺＩ－４）におけるZ^-としては、下記の一般式（ＳＡ１）で表される芳香族スルホン酸アニオンも好ましい。

[0146] [化21]



(SA1)

[0147] 式（ＳＡ１）中、

Ａｒは、アリール基を表し、スルホン酸アニオン及び－（Ｄ－Ｂ）基以外の置換基を更に有していてもよい。更に有してもよい置換基としては、フッ素原子及び水酸基等が挙げられる。

[0148] ｎは、０以上の整数を表す。ｎとしては、１～４が好ましく、２～３がより好ましく、３が更に好ましい。

[0149] Ｄ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、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、スルホキシド基、スルホン基、スルホン酸エステル基、エステル基、及び、これらの２種以上の組み合わせからなる基等が挙げられる。

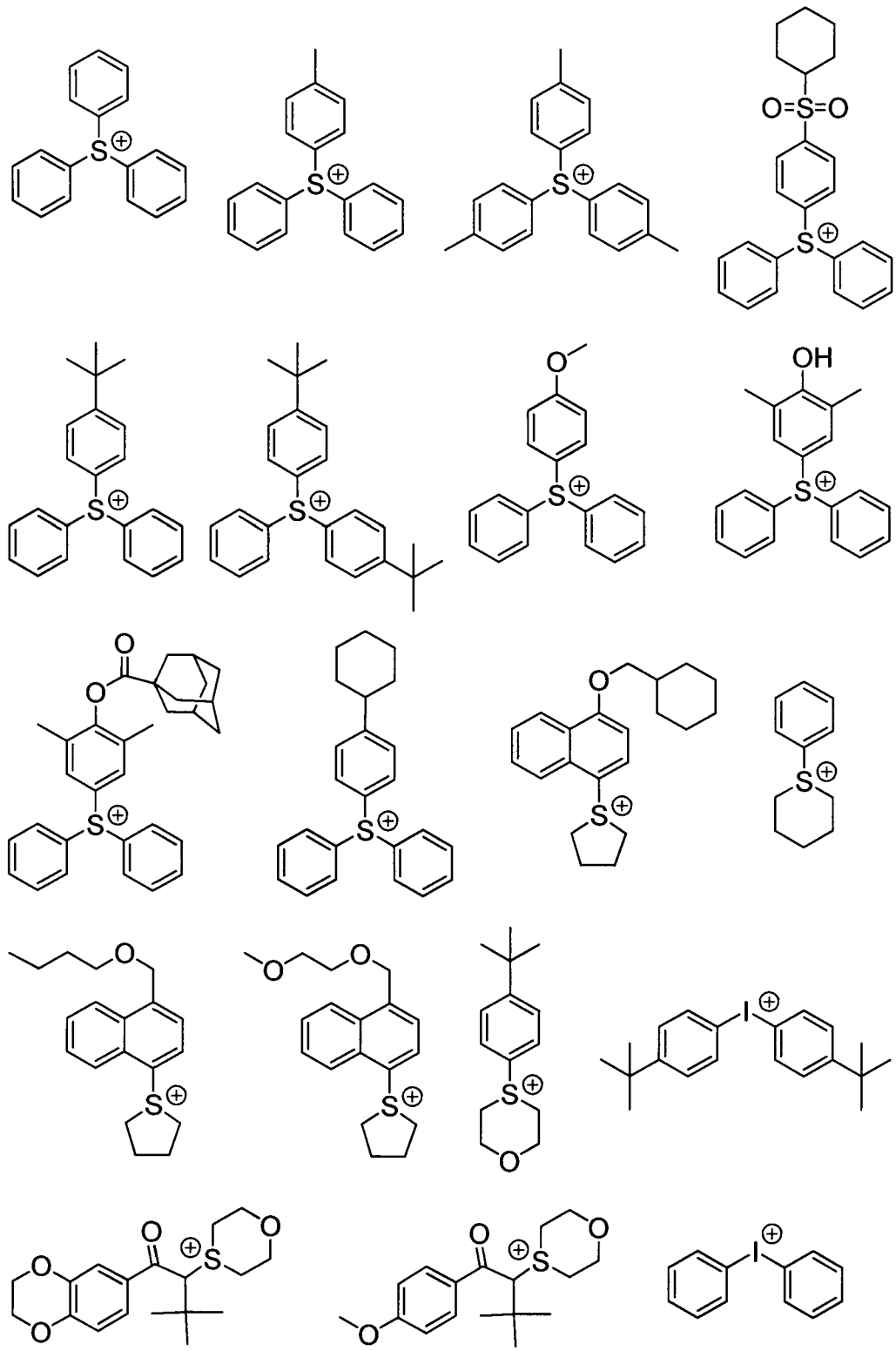
[0150] Ｂは、炭化水素基を表す。

[0151] 好ましくは、Ｄは単結合であり、Ｂは脂肪族炭化水素構造である。Ｂは、イソプロピル基又はシクロヘキシル基がより好ましい。

[0152] 一般式（ＺＩ）におけるスルホニウムカチオン、及び一般式（ＺＩＩ）におけるヨードニウムカチオンの好ましい例を以下に示す。

[0153]

[化22]

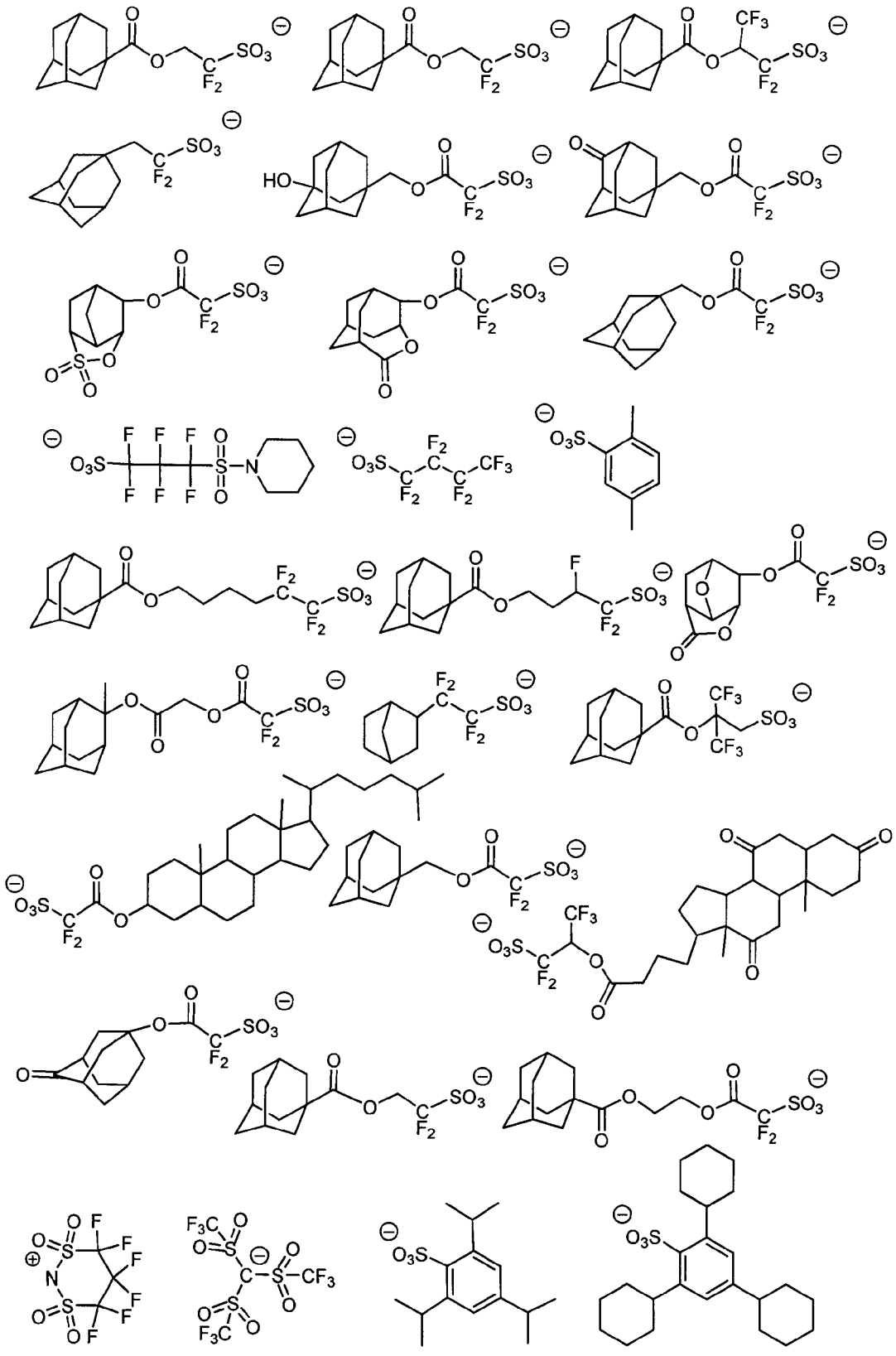


[0154] 一般式（ＺＩ）、一般式（ＺＩＩ）におけるアニオンＺ⁻、一般式（ＺＩ－

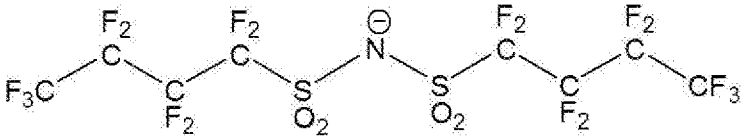
３）におけるＺｃ⁻、及び一般式（ＺＩ－４）におけるＺ⁻の好ましい例を以下に示す。

[0155]

[化23]



[0156] [化24]



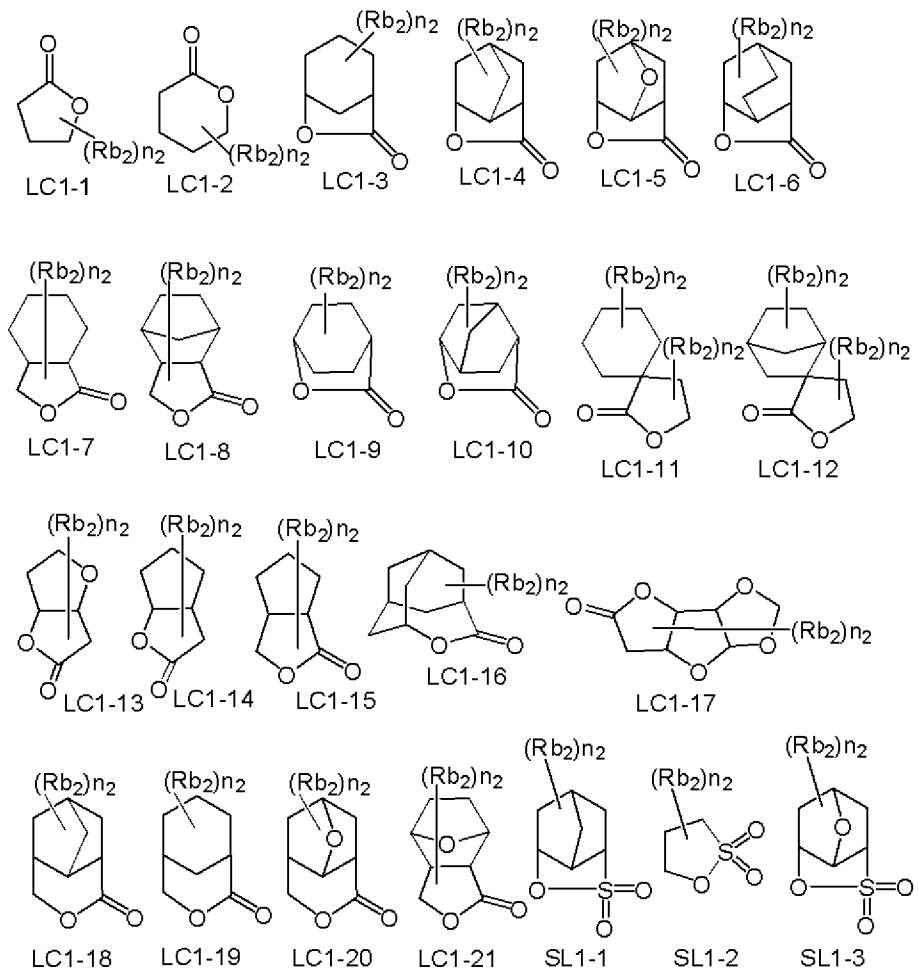
[0157] 上記のカチオン及びアニオンを任意に組みわせて光酸発生剤として使用できる。

[0158] 上記のカチオン又はアニオンは、ラクトン基又はスルトン基を有していても良い。

ラクトン基又はスルトン基としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればいずれの基でも用いることができるが、好ましくは５～７員環ラクトン構造又は５～７員環スルトン構造を有する基であり、５～７員環ラクトン構造にビシクロ構造、又は、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、又は５～７員環スルトン構造にビシクロ構造、又は、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、がより好ましい。下記一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－２１）のいずれかで表されるラクトン構造を有する基、又は下記一般式（ＳＬ１－１）～（ＳＬ１－３）のいずれかで表されるスルトン構造を有する基がより好ましい。好ましい構造としては、一般式（ＬＣ１－１）、一般式（ＬＣ１－４）、一般式（ＬＣ１－５）、一般式（ＬＣ１－６）、一般式（ＬＣ１－１３）、及び、一般式（ＬＣ１－１４）で表される基が好ましい。

[0159]

[化25]



[0160] ラクトン構造部分又はスルトン構造部分は、置換基（Ｒｂ$_2$）を有していてもよい。好ましい置換基（Ｒｂ$_2$）としては、炭素数１～８のアルキル基、炭素数４～７のシクロアルキル基、炭素数１～８のアルコキシ基、炭素数１～８のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、及び、酸分解性基等が挙げられる。ｎ２は、０～４の整数を表す。ｎ２が２以上の時、複数存在するＲｂ$_2$は、異なっていてもよく、また、複数存在するＲｂ$_2$同士が結合して環を形成してもよい。

[0161] 上記光酸発生剤から生成される酸のｐＫａが－１０以上５以下であることが好ましい。

[0162] ｐＫａ（酸解離定数）とは、水溶液中でのｐＫａのことを表し、化学便覧（ＩＩ）（改訂４版、１９９３年、日本化学会編、丸善株式会社）に定義される。ｐＫａの値が低いほど酸強度が大きいことを示す。水溶液中でのｐＫ

ａは、具体的には、無限希釈水溶液を用い、２５℃での酸解離定数を測定することにより実測できる。あるいは、下記ソフトウェアパッケージ１を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を、計算により求めることもできる。本明細書中に記載したｐＫａの値は、全て、このソフトウェアパッケージを用いて計算により求めた値を示す。

ソフトウェアパッケージ１： Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ Ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔ （ＡＣＤ／Ｌａｂｓ） Ｓｏｆｔｗａｒｅ Ｖ８．１４ ｆｏｒ Ｓｏｌａｒｉｓ （１９９４－２００７ ＡＣＤ／Ｌａｂｓ）。

[0163] 光酸発生剤は、低分子化合物の形態であってもよく、重合体の一部に組み込まれた形態であってもよい。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態を併用してもよい。

光酸発生剤は、低分子化合物の形態であることが好ましい。

光酸発生剤が、低分子化合物の形態である場合、分子量は３，０００以下が好ましく、２，０００以下がより好ましく、１，０００以下が更に好ましい。

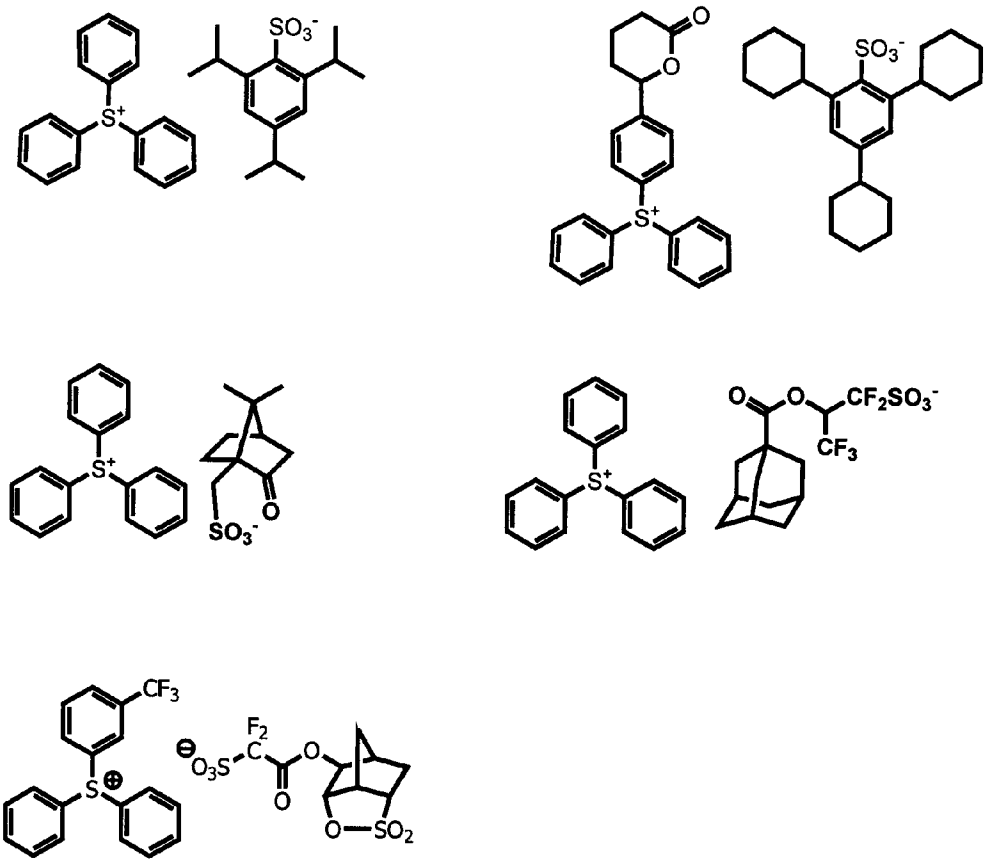
光酸発生剤が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、前述した樹脂（Ａ）の一部に組み込まれてもよく、樹脂（Ａ）とは異なる樹脂に組み込まれてもよい。

光酸発生剤は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0164] 光酸発生剤の具体例を以下に記載するが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0165]

[化26]



[0166] 本発明の組成物中、光酸発生剤の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、組成物の全固形分を基準として、０．１～３５質量％が好ましく、０．５～３０質量％がより好ましく、１～３０質量％が更に好ましく、１～２５質量％が特に好ましい。

[0167] ［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有する含フッ素化合物］

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、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有する含フッ素化合物（以下、「含フッ素化合物（Ｃ）」ともいう）を含有することが好ましい。

含フッ素化合物（Ｃ）は、フッ素を含むことで本発明の感活性光線性又は

感放射線性膜の表面に偏在することができ、所望の性能を発揮することができる。

[0168] 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は、「極性変換基」とも呼ばれ、具体例としては、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－）などが挙げられる。

なお、アクリレートなどにおけるような、繰り返し単位の主鎖に直結したエステル基は、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性が増大する機能が劣るため、本発明における極性変換基には含まれない。

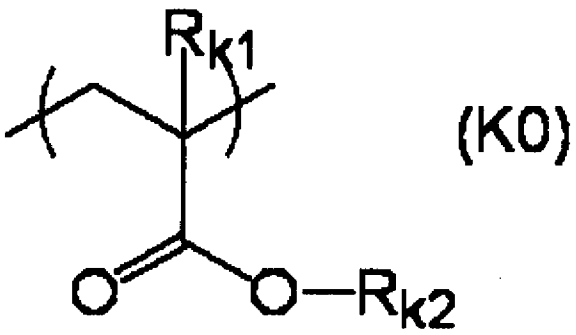
含フッ素化合物（Ｃ）は、表面偏在性の観点から、フルオロアルキル基を有することが好ましい。

含フッ素化合物（Ｃ）は、樹脂（「樹脂（Ｃ）ともいう」）であることがより好ましい。

含フッ素化合物（Ｃ）は、極性変換基を有する繰り返し単位（「繰り返し単位（ｃ）」ともいう）を含む樹脂であることがより好ましい。

繰り返し単位（ｃ）として、例えば、一般式（ＫＯ）で示される繰り返し単位を挙げることができる。

[0169] [化27]



[0170] 一般式（ＫＯ）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、極性変換基を有する。

なお、一般式（ＫＯ）に示されている繰り返し単位の主鎖に直結しているエステル基は、前述したように、本発明における極性変換基には含まれない。

[0171] 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。

すなわち、繰り返し単位（ｃ）は、一般式（ＫＡ－１）及び（ＫＢ－１）で表される部分構造の少なくとも１つを有し、極性変換基が一般式（ＫＡ－１）又は（ＫＢ－１）で表される部分構造中のＸで表されることが好ましい。

[0172] [化28]

(KA－1)　　Y^1-X-Y^2　　(KB－1)

[0173] 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。

なお、繰り返し単位（ｃ）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、好ましい極性変換基を有するが、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、上記部分構造が結合手を有しない場合は、上記部分構造を有する基とは、上記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樹脂（Ｃ）の主鎖に連結している。

[0174] 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。

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、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。

[0175] $Ｚ_{ka1}$としての電子求引性基は、ハロゲン原子に代表される後述の$Ｙ^{1}$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。

[0176] $Ｚ_{ka1}$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。電子求引性基の好ましい例は、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。

$Ｚ_{ka1}$としてのハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素

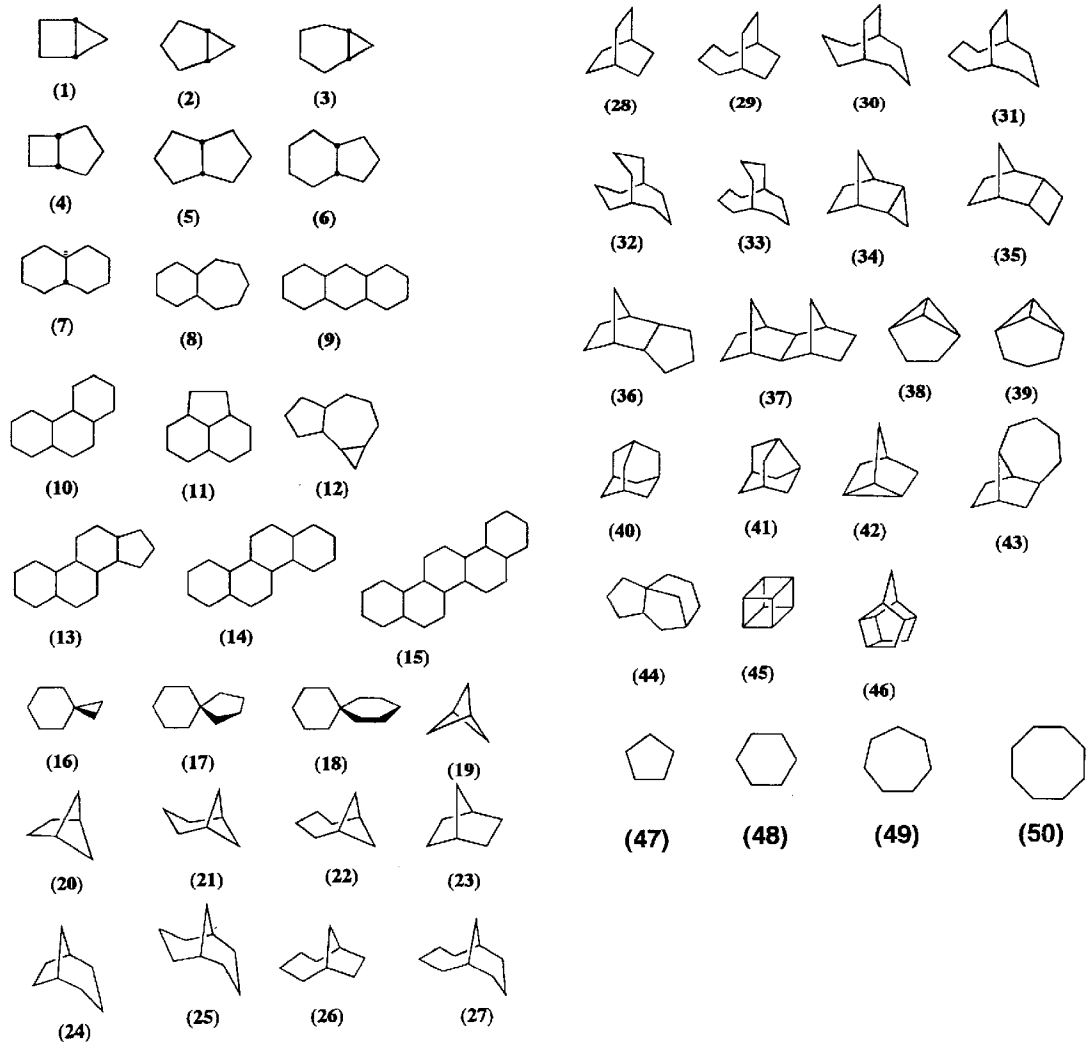
原子等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

Z_{ka1}としてのアルキル基は置換基を有していてもよく、直鎖、分岐のいずれでもよい。直鎖アルキル基としては、好ましくは炭素数１～３０、更に好ましくは１～２０であり、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デカニル基等が挙げられる。分岐アルキル基としては、好ましくは炭素数３～３０、更に好ましくは３～２０であり、例えば、ｉ－プロピル基、ｉ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｉ－ペンチル基、ｔ－ペンチル基、ｉ－ヘキシル基、ｔ－ヘキシル基、ｉ－ヘプチル基、ｔ－ヘプチル基、ｉ－オクチル基、ｔ－オクチル基、ｉ－ノニル基、ｔ－デカノイル基等が挙げられる。メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｔ－ブチル基などの炭素数１～４のものが好ましい。

Z_{ka1}としてのシクロアルキル基は、置換基を有していてもよく、単環型でもよく、多環型でもよく、有橋式であってもよい。例えば、シクロアルキル基は橋かけ構造を有していてもよい。単環型としては、炭素数３～８のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数５以上のビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができ、炭素数６～２０のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、α－ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、アンドロスタニル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては下記構造も好ましい。なお、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

[0177]

[化29]



[0178] 上記脂環部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基、トリシクロデカニル基である。

これらの脂環式構造の置換基としては、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、

ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基を表す。上記アルコキシ基としては、好ましくはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数１～４個のものを挙げることができる。アルキル基及びアルコキシ基が有してもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～４）等を挙げることができる。

[0179] Z_{ka1}のラクトン環基としては、後述する（ＫＡ－１－１）～（ＫＡ－１－１７）のいずれかで表される構造から水素原子を除した基が挙げられる。

[0180] Z_{ka1}のアリール基としては、例えば、フェニル基及びナフチル基が挙げられる。

[0181] Z_{ka1}のアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基が更に有し得る置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、イソブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔ－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、ベンジル基、フエネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フエノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基等を挙げることができる。

[0182] 一般式（ＫＡ－１）におけるＸがカルボン酸エステル基であり、一般式（ＫＡ－１）が示す部分構造がラクトン環であることが好ましく、５～７員環ラクトン環であることが好ましい。

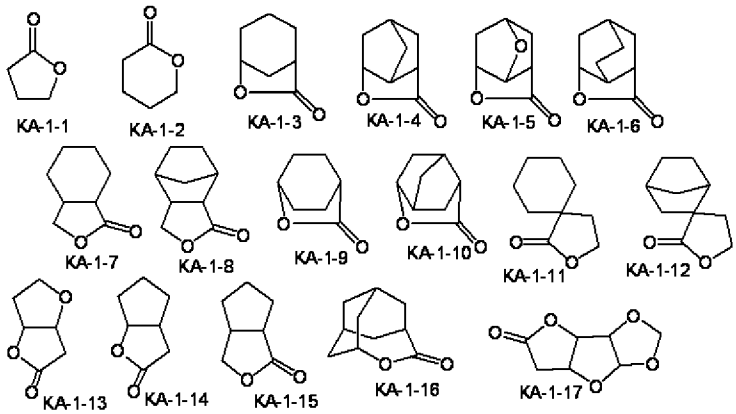
なお、下記（ＫＡ－１－１）～（ＫＡ－１－１７）におけるように、一般式（ＫＡ－１）で表される部分構造としての５～７員環ラクトン環に、ビシ

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ことが好ましい。

一般式（ＫＡ－１）で表される環構造が結合してもよい周辺の環構造については、例えば、下記（ＫＡ－１－１）～（ＫＡ－１－１７）におけるもの、又はこれに準じたものを挙げることができる。

[0183] 一般式（ＫＡ－１）が示すラクトン環構造を含有する構造として、下記（ＫＡ－１－１）～（ＫＡ－１－１７）のいずれかで表される構造がより好ましい。なお、ラクトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましい構造としては、（ＫＡ－１－１）、（ＫＡ－１－４）、（ＫＡ－１－５）、（ＫＡ－１－６）、（ＫＡ－１－１３）、（ＫＡ－１－１４）、（ＫＡ－１－１７）である。

[0184] [化30]



[0185] 上記ラクトン環構造を含有する構造は、置換基を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基としては、上記一般式（ＫＡ－１）が示す環構造が有してもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0186] ラクトン構造は光学活性体が存在するものもあるが、いずれの光学活性体を用いてもよい。また、１種の光学活性体を単独で用いても、複数の光学活性体を混合して用いてもよい。１種の光学活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、最も好ましくは９８％以上である。

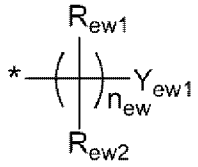
[0187] 一般式（ＫＢ－１）のＸとして好ましくは、カルボン酸エステル基（－Ｃ

ＯＯ－）を挙げることができる。

[0188] 一般式（ＫＢ－１）におけるY^1及びY^2は、それぞれ独立に、電子求引性基を表す。

[0189] 電子求引性基は、下記式（ＥＷ）で示す部分構造であることが好ましい。式（ＥＷ）における＊は（ＫＡ－１）に直結している結合手、又は（ＫＢ－１）中のＸに直結している結合手を表す。

[0190] [化31]


(EW)

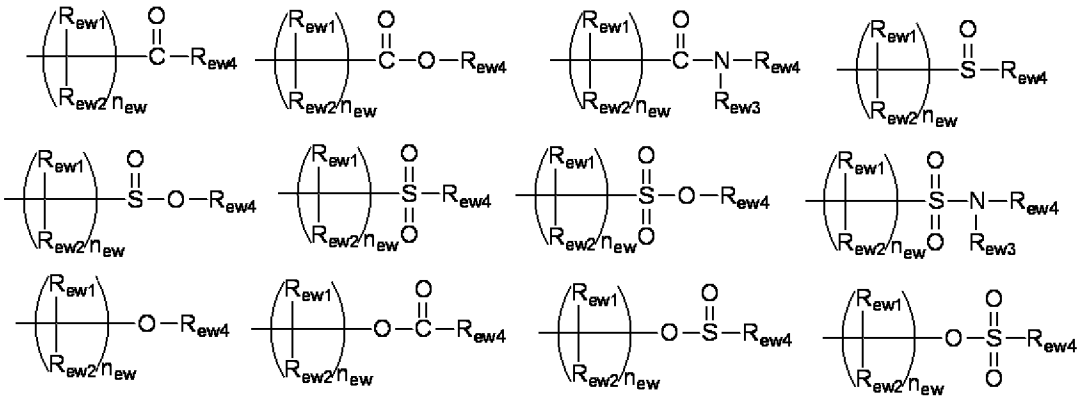
[0191] 式（ＥＷ）中、

n_{ew}は－Ｃ（R_{ew1}）（R_{ew2}）－で表される連結基の繰り返し数であり、０又は１の整数を表す。n_{ew}が０の場合は単結合を表し、直接Y_{ew1}が結合していることを示す。

Y_{ew1}は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトリル基、ニトロ基、後述の－Ｃ（R_{f1}）（R_{f2}）－R_{f3}で表されるハロ（シクロ）アルキル基、ハロアリール基、オキシ基、カルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、及びこれらの組み合わせをあげることができ、電子求引性基は例えば下記構造であってもよい。なお、「ハロ（シクロ）アルキル基」とは、少なくとも一部がハロゲン化したアルキル基及びシクロアルキル基を表す。R_{ew3}、R_{ew4}は、各々独立して任意の構造を表す。R_{ew3}、R_{ew4}はどのような構造でも式（ＥＷ）で表される部分構造は電子求引性を有し、例えば樹脂の主鎖に連結していてもよいが、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、フッ化アルキル基である。

[0192]

[化32]



[0193] Y_{ew1}が２価以上の基である場合、残る結合手は、任意の原子又は置換基との結合を形成するものである。Y_{ew1}、R_{ew1}、R_{ew2}の少なくとも何れかの基が更なる置換基を介して樹脂（Ｃ）の主鎖に連結していてもよい。

Y_{ew1}は、好ましくはハロゲン原子、又は、－Ｃ（R_{f1}）（R_{f2}）－R_{f3}で表されるハロ（シクロ）アルキル基又はハロアリール基である。

R_{ew1}、R_{ew2}は、各々独立して任意の置換基を表し、例えば水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{ew1}、R_{ew2}及びY_{ew1}の少なくとも２つが互いに連結して環を形成していてもよい。

[0194] ここでR_{f1}はハロゲン原子、パーハロアルキル基、パーハロシクロアルキル基、又はパーハロアリール基を表し、より好ましくはフッ素原子、パーフルオロアルキル基又はパーフルオロシクロアルキル基、更に好ましくはフッ素原子又はトリフルオロメチル基を表す。

R_{f2}、R_{f3}は各々独立して水素原子、ハロゲン原子又は有機基を表し、R_{f2}とR_{f3}とが連結して環を形成してもよい。有機基としては例えばアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基等を表し、これらはハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）で置換されていても良く、より好ましくは、R_{f2}、R_{f3}は、（ハロ）アルキル基である。R_{f2}はR_{f1}と同様の基を表すか、又はR_{f3}と連結して環を形成していることがより好ましい。

R_{f1}とR_{f3}とは連結して環を形成してもよく、形成する環としては、（ハロ）シクロアルキル環、（ハロ）アリール環等が挙げられる。

R_{f1}～R_{f3}における（ハロ）アルキル基としては、例えば前述したZ_{ka1}におけるアルキル基、及びこれがハロゲン化した構造が挙げられる。

R_{f1}～R_{f3}における、又は、R_{f2}とR_{f3}とが連結して形成する環における（パー）ハロシクロアルキル基及び（パー）ハロアリール基としては、例えば前述したZ_{ka1}におけるシクロアルキル基がハロゲン化した構造、より好ましくは$-C_{(n)}F_{(2n-2)}H$で表されるフルオロシクロアルキル基、及び、$-C_{(n)}F_{(n-1)}$で表されるパーフルオロアリール基が挙げられる。ここで炭素数ｎは特に限定されないが、５～１３のものが好ましく、６がより好ましい。

[0195] R_{ew1}、R_{ew2}及びY_{ew1}の少なくとも２つが互いに連結して形成してもよい環としては、好ましくはシクロアルキル基又はヘテロ環基が挙げられ、ヘテロ環基としてはラクトン環基が好ましい。ラクトン環としては、例えば上記式（ＫＡ－１－１）～（ＫＡ－１－１７）で表される構造が挙げられる。

[0196] なお、繰り返し単位中（ｃ）中に、一般式（ＫＡ－１）で表される部分構造を複数、一般式（ＫＢ－１）で表される部分構造を複数、あるいは、一般式（ＫＡ－１）の部分構造と一般式（ＫＢ－１）の両方を有していてもよい。

なお、一般式（ＫＡ－１）の部分構造の一部又は全部が、一般式（ＫＢ－１）におけるY^1又はY^2としての電子求引性基を兼ねてもよい。例えば、一般式（ＫＡ－１）のＸがカルボン酸エステル基である場合、そのカルボン酸エステル基は一般式（ＫＢ－１）におけるY^1又はY^2としての電子求引性基として機能することもあり得る。

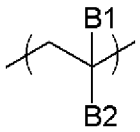
[0197] 繰り返し単位（ｃ）が、１つの側鎖上に、フッ素原子と極性変換基とを有する繰り返し単位（ｃ’）であっても、極性変換基を有し、かつ、フッ素原子を有さない繰り返し単位（ｃ＊）であっても、１つの側鎖上に極性変換基を有し、かつ、同一繰り返し単位内の上記側鎖と異なる側鎖上に、フッ素原子を有する繰り返し単位（ｃ”）であってもよいが、樹脂（Ｃ）は繰り返し単位（ｃ）として繰り返し単位（ｃ’）を有することがより好ましい。すな

わち、極性変換基を少なくとも１つ有する繰り返し単位（ｃ）が、フッ素原子を有することがより好ましい。

なお、樹脂（Ｃ）が、繰り返し単位（ｃ＊）を有する場合、フッ素原子を有する繰り返し単位（後述する繰り返し単位（ｃ１））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（ｃ”）における、極性変換基を有する側鎖とフッ素原子を有する側鎖とは、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は極性変換基を有する部分構造、Ｂ２はフッ素原子を有する部分構造を表す。

[0198] [化33]



(K1)

[0199] また、繰り返し単位（ｃ＊）及び繰り返し単位（ｃ”）においては、極性変換基が、一般式（ＫＡ－１）で示す構造における－ＣＯＯ－で表される部分構造であることがより好ましい。

[0200] 樹脂（Ｃ）のアルカリ現像液に対する加水分解速度は０．００１ｎｍ／ｓｅｃ以上であることが好ましく、０．０１ｎｍ／ｓｅｃ以上であることがより好ましく、０．１ｎｍ／ｓｅｃ以上であることが更に好ましく、１ｎｍ／ｓｅｃ以上であることが最も好ましい。

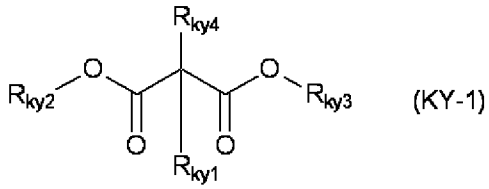
ここで樹脂（Ｃ）のアルカリ現像液に対する加水分解速度は２３℃のＴＭＡＨ（テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液）（２．３８質量％）に対して、樹脂（Ｃ）のみで樹脂膜を製膜した際の膜厚が減少する速度である。

[0201] 本発明の樹脂（Ｃ）は、少なくとも２つ以上の極性変換基を有する繰り返し単位（ｃ）を含有し、かつ、フッ素原子を有する樹脂（Ｃ１）であることが好ましい。

[0202] 繰り返し単位（ｃ）が少なくとも２つの極性変換基を有する場合、繰り返

し単位（ｃ）は、下記一般式（ＫＹ－１）で示す、２つの極性変換基を有する部分構造を有することが好ましい。なお、一般式（ＫＹ－１）で表される構造が、結合手を有さない場合は、上記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価以上の基である。

[0203] [化34]



(KY-1)

[0204] 一般式（ＫＹ－１）において、

R_{ky1}、R_{ky4}はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、エーテル基、ヒドロキシル基、シアノ基、アミド基、又はアリール基を表す。或いは、R_{ky1}、R_{ky4}が同一の原子と結合して二重結合を形成していてもよく、例えばR_{ky1}、R_{ky4}が同一の酸素原子と結合してカルボニル基の一部（＝Ｏ）を形成してもよい。

R_{ky2}、R_{ky3}はそれぞれ独立して電子求引性基であるか、又はR_{ky1}とR_{ky2}が連結してラクトン環を形成するとともにR_{ky3}が電子求引性基である。形成するラクトン環としては、上記（ＫＡ－１－１）～（ＫＡ－１－１７）の構造が好ましい。電子求引性基としては、上記式（ＫＢ－１）におけるY^1、Y^2と同様のものが挙げられ、好ましくはハロゲン原子、又は、上記－Ｃ（R_{f1}）（R_{f2}）－R_{f3}で表されるハロ（シクロ）アルキル基又はハロアリール基である。好ましくはR_{ky3}がハロゲン原子、又は、上記－Ｃ（R_{f1}）（R_{f2}）－R_{f3}で表されるハロ（シクロ）アルキル基又はハロアリール基であり、R_{ky2}はR_{ky1}と連結してラクトン環を形成するか、ハロゲン原子を有さない電子求引性基である。

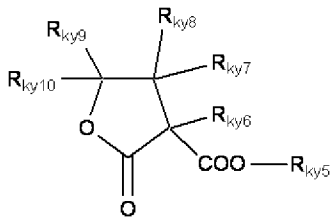
R_{ky1}、R_{ky2}、R_{ky4}はそれぞれ互いに連結して単環又は多環構造を形成しても良い。

[0205] R_{ky1}、R_{ky4}は具体的には式（ＫＡ－１）におけるZ_{ka1}と同様の基が挙げられる。

R_{ky1}とR_{ky2}が連結して形成するラクトン環としては、上記（ＫＡ－１－１）～（ＫＡ－１－１７）の構造が好ましい。電子求引性基としては、上記式（ＫＢ－１）におけるY^1、Y^2と同様のものが挙げられる。

[0206] 一般式（ＫＹ－１）で表される構造としては、下記一般式（ＫＹ－２）で示す構造であることがより好ましい。なお、一般式（ＫＹ－２）で表される構造は、上記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価以上の基である。

[0207] [化35]



(KY-2)

[0208] 式（ＫＹ－２）中、

R_{ky6}～R_{ky10}は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、エーテル基、ヒドロキシル基、シアノ基、アミド基、又はアリール基を表す。

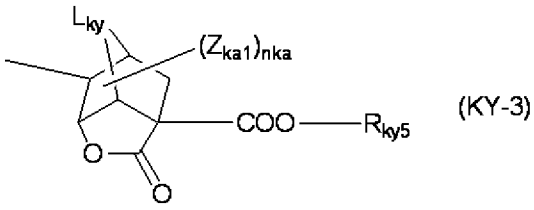
R_{ky6}～R_{ky10}は、２つ以上が互いに連結して単環又は多環構造を形成しても良い。

R_{ky5}は電子求引性基を表す。電子求引性基は上記Y^1、Y^2におけるものと同様のものが挙げられ、好ましくはハロゲン原子、又は、上記－Ｃ（R_{f1}）（R_{f2}）－R_{f3}で表されるハロ（シクロ）アルキル基又はハロアリール基である。

R_{ky5}～R_{ky10}は具体的には式（ＫＡ－１）におけるZ_{ka1}と同様の基が挙げられる。

[0209] 式（ＫＹ－２）で表される構造は、下記一般式（ＫＹ－３）で示す部分構造であることがより好ましい。

[0210] [化36]



(KY-3)

[0211] 式（ＫＹ－３）中、

Z_{ka1}、ｎｋａは各々上記一般式（ＫＡ－１）と同義である。R_{ky5}は上記式（ＫＹ－２）と同義である。

L_{ky}はアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。L_{ky}のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基等が挙げられる。L_{ky}は酸素原子又はメチレン基であることが好ましく、メチレン基であることが更に好ましい。

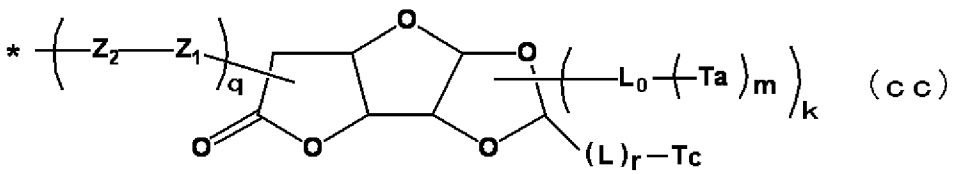
繰り返し単位（ｃ）は、付加重合、縮合重合、付加縮合、等、重合により得られる繰り返し単位であれば限定されるものではないが、炭素－炭素２重結合の付加重合により得られる繰り返し単位であることが好ましい。例として、アクリレート系繰り返し単位（α位、β位に置換基を有する系統も含む）、スチレン系繰り返し単位（α位、β位に置換基を有する系統も含む）、ビニルエーテル系繰り返し単位、ノルボルネン系繰り返し単位、マレイン酸誘導体（マレイン酸無水物やその誘導体、マレイミド、等）の繰り返し単位、等を挙げることが出来、アクリレート系繰り返し単位、スチレン系繰り返し単位、ビニルエーテル系繰り返し単位、ノルボルネン系繰り返し単位が好ましく、アクリレート系繰り返し単位、ビニルエーテル系繰り返し単位、ノルボルネン系繰り返し単位がより好ましく、アクリレート系繰り返し単位が最も好ましい。

[0212] 繰り返し単位（ｃ）のより具体的な構造としては、以下に示す部分構造を有する繰り返し単位が好ましい。

繰り返し単位（ｃ）は、以下に示す部分構造を有する繰り返し単位であり

得る。

[0213] [化37]



（ｃｃ）

[0214] 一般式（ｃｃ）において、

Z_1は、複数存在する場合はそれぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合又はウレア結合を表し、好ましくはエステル結合を表す。

Z_2は、複数存在する場合はそれぞれ独立に、鎖状若しくは環状アルキレン基を表し、好ましくは、炭素数１若しくは２のアルキレン基又は炭素数５～１０のシクロアルキレン基を表す。

Ｔａは、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ニトリル基、ヒドロキシル基、アミド基、アリール基又は電子求引性基（上記一般式（ＫＢ－１）におけるY^1及びY^2としての電子求引性基と同義である）を表し、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、電子求引性基を表し、更に好ましくは電子求引性基を表す。Ｔａが複数個ある場合には、Ｔａ同士が結合して、環を形成しても良い。

L_0は、単結合又はｍ＋１価の炭化水素基（好ましくは炭素数２０以下）を表し、好ましくは単結合を表す。L_0としての単結合は、ｍが１の場合である。L_0としてのｍ＋１価の炭化水素基は、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、又は、これらの組み合わせから、任意の水素原子をｍ－１個除いたｍ＋１価の炭化水素基を表す。

Ｌは、それぞれ独立に、カルボニル基、カルボニルオキシ基又はエーテル基を表す。

Ｔｃは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ニトリル基、ヒドロキシル基、アミド基、アリール基又は電子求引性基（上記一般式（ＫＢ－１

）におけるＹ[1]及びＹ[2]としての電子求引性基と同義である）を表す。

＊は、樹脂の主鎖又は側鎖への結合手を表す。すなわち、式（ｃｃ）で表される部分構造が主鎖に直結していてもよいし、樹脂の側鎖に、式（ｃｃ）で表される部分構造が結合していてもよい。なお、主鎖への結合手とは、主鎖を構成する結合中に存在する原子への結合手であり、側鎖への結合手とは、主鎖を構成する結合中以外に存在する原子への結合手である。

ｍは、１～２８の整数を表し、好ましくは１～３の整数であり、更に好ましくは１である。

ｋは、０～２の整数を表し、好ましくは１である。

ｑは、基（Z_2-Z_1）の繰り返し数を示し、０～５の整数を表し、好ましくは０～２である。

ｒは、０～５の整数を表す。

なお、－（Ｌ）ｒ－Ｔｃの代わりに、上記－L_0－（Ｔａ）ｍが置換していてもよい。

糖ラクトンの末端にフッ素原子を有する場合、そして同一繰り返し単位内の糖ラクトン側の側鎖と異なる側鎖上にフッ素原子を有する場合（繰り返し単位（ｃ”））も好ましい。

[0215] Z_2としての鎖状アルキレン基は、直鎖アルキレン基の場合は好ましくは炭素数１～３０、更に好ましくは１～２０であり、分岐アルキレン基の場合は好ましくは炭素数３～３０、更に好ましくは３～２０である。R_2としての鎖状アルキレン基の具体例としては、上記したZ_{ka1}としてのアルキル基の具体例から任意の水素原子を１個除いた基を挙げることができる。

Z_2としての環状アルキレン基は、好ましくは炭素数３～８であり、その具体例としては、上記したZ_{ka1}としてのシクロアルキル基から任意の水素原子を１個除いた基を挙げることができる。

Ｔａ及びＴｃとしてのアルキル基及びシクロアルキル基における好ましい炭素数、及び、具体例は、上記したZ_{ka1}としてのアルキル基及びシクロアルキル基において記載したものと同様である。

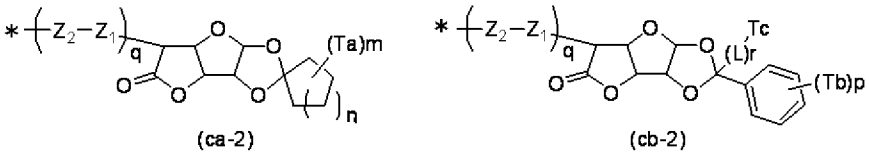
Ｔａとしてのアルコキシ基としては、好ましくは炭素数１～８であり、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。

Ｔａ及びＴｃとしてのアリール基としては、好ましくは炭素数６～１２のアリール基、例えば、フェニル基及びナフチル基を挙げることができる。

L_0としてのアルキレン基、シクロアルキレン基の好ましい炭素数及びその具体例は、Z_2としての鎖状アルキレン基及び環状アルキレン基で説明したものと同様である。

[0216] 繰り返し単位（ｃ）のより具体的な構造としては、以下に示す部分構造を有する繰り返し単位が好ましい。

[0217] [化38]



[0218] 一般式（ｃａ－２）及び（ｃｂ－２）において、

ｎは、０～１１の整数を表し、好ましくは０～５の整数、より好ましくは１又は２を表す。

ｐは、０～５の整数を表し、好ましくは０～３の整数、より好ましくは１又は２を表す。

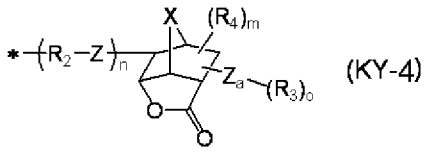
Ｔｂは、独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ニトリル基、ヒドロキシル基、アミド基、アリール基又は電子求引性基（上記一般式（ＫＢ－１）におけるY^1及びY^2としての電子求引性基と同義である）を表し、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、電子求引性基を表す。Ｔｂが複数個ある場合には、Ｔｂ同士が結合して、環を形成しても良い。

＊は、樹脂の主鎖又は側鎖への結合手を表す。すなわち、式（ｃａ－２）又は（ｃｂ－２）で表される部分構造が主鎖に直結していてもよいし、樹脂の側鎖に、式（ｃａ－２）又は（ｃｂ－２）で表される部分構造が結合して

いてもよい。

Z_1、Z_2、Ｔａ、Ｔｃ、Ｌ、＊、ｍ、ｑ、ｒは、一般式（ｃｃ）におけるものと同義であり、好ましいものも同様である。

[0219] [化39]



(KY-4)

[0220] 一般式（ＫＹ－４）に於いて、

R_2は、鎖状若しくは環状アルキレン基を表し、複数個ある場合は、同じでも異なっていてもよい。

R_3は、構成炭素上の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された、直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素基を示す。

R_4は、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、又はＲ－Ｃ（＝Ｏ）－若しくはＲ－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－で表される基（Ｒは、アルキル基若しくはシクロアルキル基を表す。）を表す。R_4が複数個ある場合は、同じでも異なっていてもよく、また、２つ以上のR_4が結合し、環形成していても良い。

Ｘは、アルキレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

Ｚ、Ｚａは、複数存在する場合はそれぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合又はウレア結合を表し、複数ある場合は、同じでも異なっていてもよい。

＊は、樹脂の主鎖又は側鎖への結合手を表す。

ｏは、置換基数であって、１～７の整数を表す。

ｍは、置換基数であって、０～７の整数を表す。

ｎは、繰り返し数を表し、０～５の整数を表す。

$-R_2-Z-$の構造として好ましくは、$-(CH_2)_l-COO-$で表される構造が好ましい（ｌは１～５の整数を表す）。

[0221] R_2としての鎖状若しくは環状アルキレン基の好ましい炭素数範囲及び具体例は、一般式（ｃｃ）のZ_2における鎖状アルキレン基及び環状アルキレン基で説明したものと同様である。

R_3としての直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素基の炭素数は、直鎖状の場合、好ましくは１～３０、更に好ましくは１～２０であり、分岐状の場合、好ましくは３～３０、更に好ましくは３～２０であり、環状の場合、６～２０である。R_3の具体例としては、上記したZ_{ka1}としてのアルキル基及びシクロアルキル基の具体例を挙げることができる。

R_4及びＲとしてのアルキル基及びシクロアルキル基における好ましい炭素数、及び、具体例は、上記したZ_{ka1}としてのアルキル基及びシクロアルキル基において記載したものと同様である。

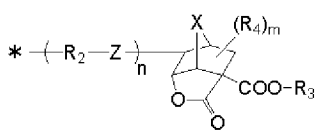
R_4としてのアシル基としては、炭素数１～６のものが好ましく、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、ピバロイル基などを挙げることができる。

R_4としてのアルコキシ基及びアルコキシカルボニル基におけるアルキル部位としては、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル部位を挙げることができ、アルキル部位の好ましい炭素数、及び、具体例は、上記したZ_{ka1}としてのアルキル基及びシクロアルキル基において記載したものと同様である。

Ｘとしてのアルキレン基としては、鎖状若しくは環状アルキレン基を挙げることができ、好ましい炭素数及びその具体例は、R_2としての鎖状アルキレン基及び環状アルキレン基で説明したものと同様である。

[0222] より好ましくは一般式（ＫＹ－５）で表わされる部分構造を有する繰り返し単位である。

[0223] [化40]



(KY-5)

[0224] 一般式（ＫＹ－５）に於いて、

R_2は、鎖状若しくは環状アルキレン基を表し、複数個ある場合は、同じでも異なっていてもよい。

R_3は、構成炭素上の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換され、直鎖状、分岐状又は環状の炭化水素基を示す。

R_4は、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、又はＲ－Ｃ（＝Ｏ）－若しくはＲ－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－で表される基（Ｒは、アルキル基若しくはシクロアルキル基を表す。）を表す。R_4が複数個ある場合は、同じでも異なっていてもよく、また、２つ以上のR_4が結合し、環を形成していても良い。

Ｘは、アルキレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

Ｚは、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合又はウレア結合を表し、複数ある場合は、同じでも異なっていてもよい。

＊は、樹脂の主鎖又は側鎖への結合手を表す。

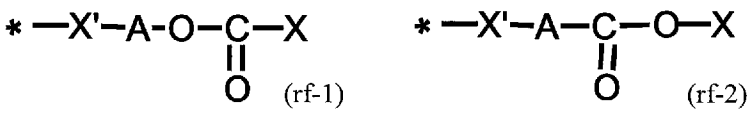
ｎは、繰り返し数を表し、０～５の整数を表す。

ｍは、置換基数であって、０～７の整数を表す。

R_2～R_4及びＸにおける炭素数の好ましい範囲及び具体例は、一般式（ＫＹ－４）で説明したものと同様である。

－R_2－Ｚ－の構造として好ましくは、－（CH_2）$_l$－ＣＯＯ－で表される構造が好ましい（ｌは１～５の整数を表す）。

[0225] [化41]



(rf-1) (rf-2)

[0226] 一般式（ｒｆ－１）及び（ｒｆ－２）中、

Ｘ´は、電子求引性の置換基を表し、好ましくは、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、フッ素原子で置換されたアルキレン基、フッ素原子で置換されたシクロアルキレン基である。

Ａは、単結合又は－Ｃ（Ｒｘ）（Ｒｙ）－で表される２価の連結基を表す。ここで、Ｒｘ、Ｒｙは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基（好ましくは炭素数１～６で、フッ素原子等で置換されていてもよい）、又はシクロアルキル基（好ましくは炭素数５～１２で、フッ素原子等で置換されていてもよい）を表す。Ｒｘ，Ｒｙとして好ましくは、水素原子、アルキル基、フッ素原子で置換されたアルキル基である。

Ｘは、電子求引性基を表し、好ましくは、フッ化アルキル基、フッ化シクロアルキル基、フッ素又はフッ化アルキル基で置換されたアリール基、フッ素又はフッ化アルキル基で置換されたアラルキル基である。

＊は、樹脂の主鎖又は側鎖への結合手を表す。即ち、単結合あるいは連結基を通じて樹脂の主鎖に結合する結合手を表す。

なお、Ｘ´がカルボニルオキシ基又はオキシカルボニル基であるとき、Ａは単結合ではない。

[0227] Ｘ´としてのフッ素原子で置換されたアルキレン基におけるアルキレン基としては、直鎖アルキレン基の場合は好ましくは炭素数１～３０、更に好ましくは１～２０であり、分岐アルキレン基の場合は好ましくは炭素数３～３０、更に好ましくは３～２０である。上記アルキレン基の具体例としては、上記したZ_{ka1}としてのアルキル基の具体例から任意の水素原子を１個除いた基を挙げることができる。フッ素原子で置換されたアルキレン基としては、パーフルオロアルキレン基であることが好ましい。

Ｘ´としてのフッ素原子で置換されたシクロアルキレン基におけるシクロアルキレン基としては、好ましくは炭素数３～８であり、その具体例としては、上記したZ_{ka1}としてのシクロアルキル基の具体例から任意の水素原子を１個除いた基を挙げることができる。フッ素原子で置換されたシクロアルキレン基としては、パーフルオロシクロアルキレン基であることが好ましい。

[0228] Ｘとしてのフッ化アルキル基におけるアルキル基としては、直鎖アルキル基の場合は好ましくは炭素数１～３０、更に好ましくは１～２０であり、分岐アルキル基の場合は好ましくは炭素数３～３０、更に好ましくは３～２０

である。上記アルキル基の具体例としては、上記したZ_{ka1}としてのアルキル基の具体例を挙げることができる。フッ化アルキル基としては、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

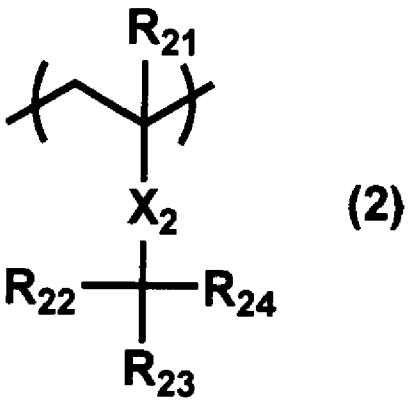
Xとしてのフッ化シクロアルキル基におけるシクロアルキル基としては、好ましくは炭素数３～８であり、その具体例としては、上記したZ_{ka1}としてのシクロアルキル基の具体例を挙げることができる。フッ化シクロアルキル基としては、パーフルオロシクロアルキル基であることが好ましい。

Xとしてのフッ素又はフッ化アルキル基で置換されたアリール基におけるアリール基としては、好ましくは炭素数６～１２のアリール基、例えば、フェニル基及びナフチル基を挙げることができる。また、フッ化アルキル基で置換されたアリール基におけるフッ化アルキル基の具体例としては、Xとしてのフッ化アルキル基で説明したものと同様である。

Xとしてのフッ素又はフッ化アルキル基で置換されたアラルキル基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。また、フッ化アルキル基で置換されたアラルキル基におけるフッ化アルキル基の具体例としては、Xとしてのフッ化アルキル基で説明したものと同様である。

[0229] 樹脂（C）は、繰り返し単位（c）として、下記一般式（２）で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

[0230] [化42]



(2)

[0231] 一般式（２）中、R_{21}は水素原子又は１価の有機基を表す。X_2は二価の連結基を表す。R_{22}及びR_{23}はそれぞれ独立にフルオロアルキル基を表す。R_{24}は水素原子、フッ素原子又は１価の有機基を表す。

[0232] 一般式（２）中のX_2が表す二価の連結基としては、前述の極性変換基を有する二価の連結基が好ましく、ラクトン構造を有することが特に好ましい。

一般式（２）中、R_{21}は水素原子又はアルキル基を表すことが好ましく、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基を表すことがより好ましい。

一般式（２）中、R_{22}及びR_{23}はそれぞれ独立にフルオロアルキル基を表し、炭素数１～１０のフルオロアルキル基を表すことが好ましく、炭素数１～５のフルオロアルキル基を表すことがより好ましい。

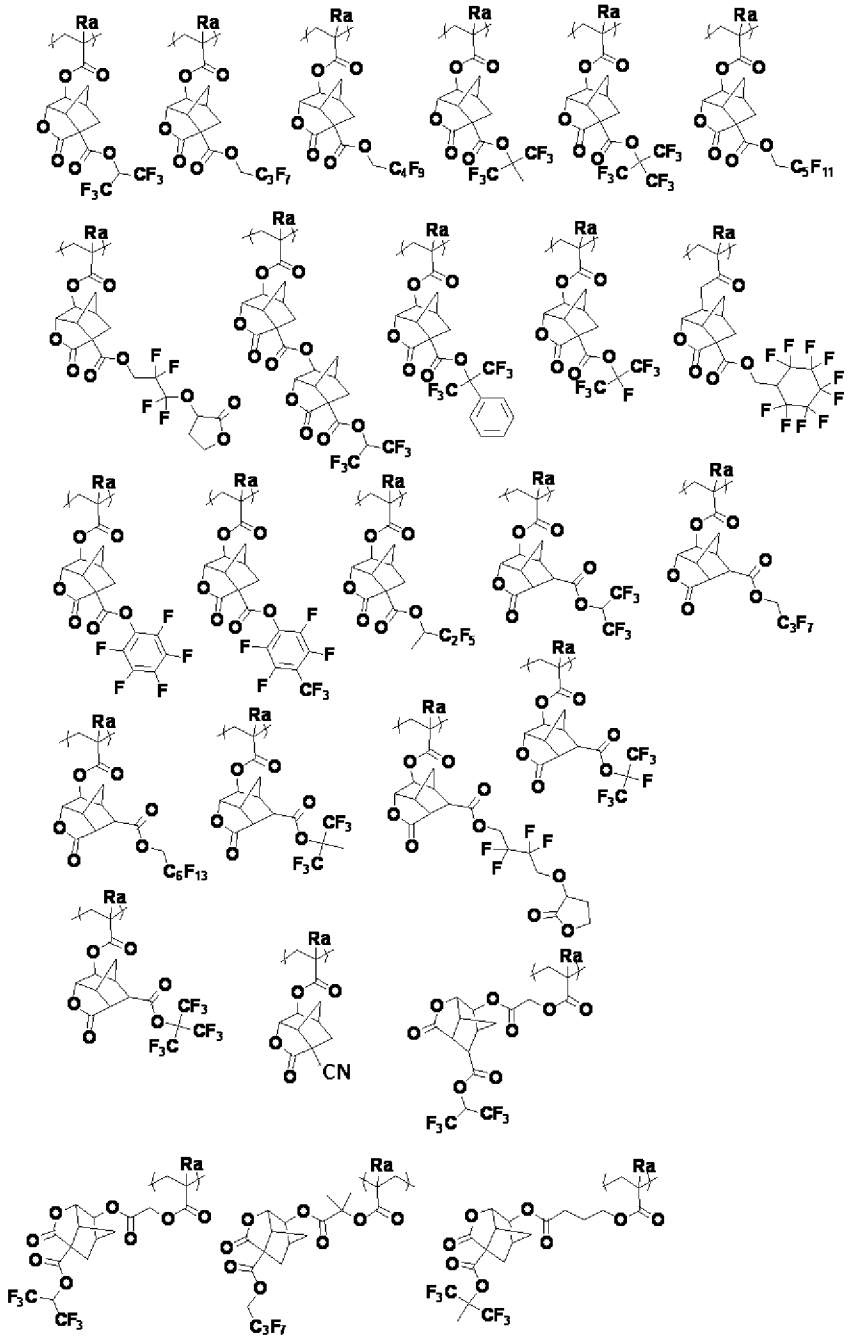
一般式（２）中、R_{24}は水素原子、フッ素原子又は炭素数１～１０のフルオロアルキル基を表すことが好ましく、水素原子、フッ素原子又は炭素数１～５のフルオロアルキル基を表すことがより好ましい。

[0233] 極性変換基を有する繰り返し単位（ｃ）の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

Ｒａは水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を表す。

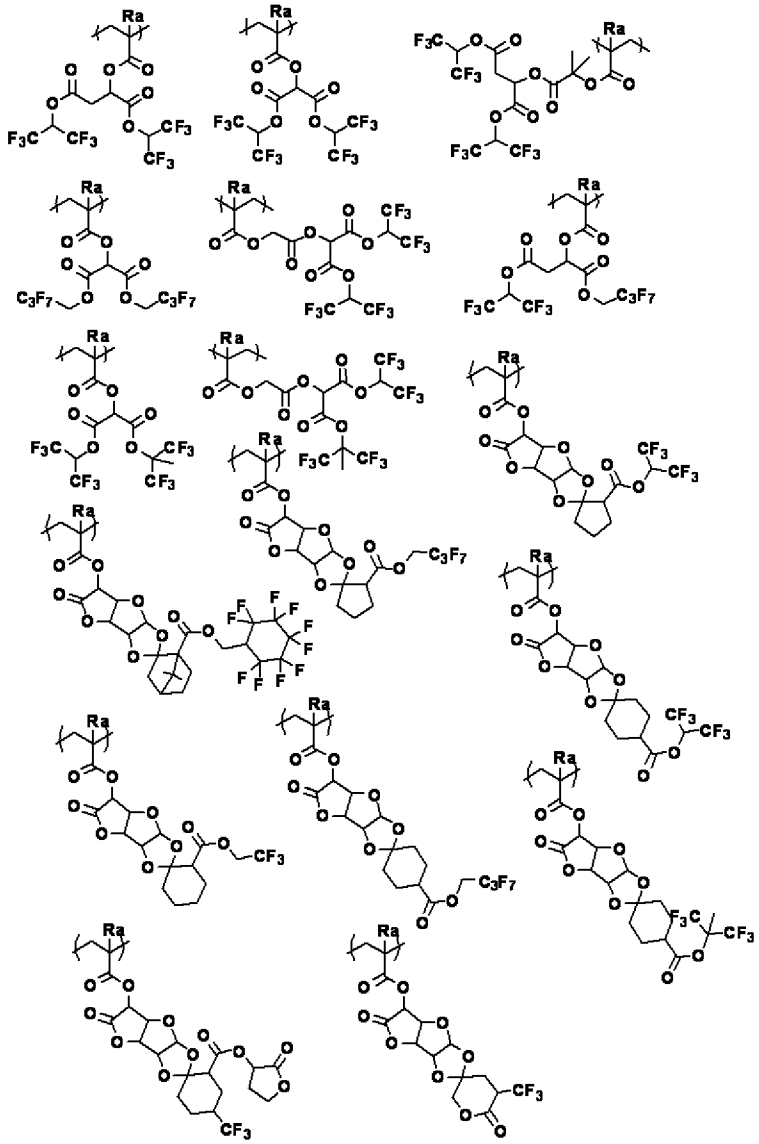
[0234]

[化43]



[0235]

[化44]



[0236] 樹脂（C）における、繰り返し単位（ｃ）の含有率は、樹脂（C）中の全繰り返し単位に対し、１０～１００モル％が好ましく、より好ましくは２０～１００モル％、更に好ましくは３０～１００モル％、最も好ましくは４０～１００モル％である。

繰り返し単位（ｃ’）の含有率は、樹脂（C）中の全繰り返し単位に対し、１０～１００モル％が好ましく、より好ましくは２０～１００モル％、更に好ましくは３０～１００モル％、最も好ましくは４０～１００モル％である。

繰り返し単位（ｃ＊）の含有率は、樹脂（Ｃ）中の全繰り返し単位に対し、５～７０モル％が好ましく、より好ましくは５～６０モル％、更に好ましくは１０～５０モル％、最も好ましくは１０～４０モル％である。繰り返し単位（ｃ＊）と共に用いられる、フッ素原子を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂（Ｃ）中の全繰り返し単位に対し、１０～９５モル％が好ましく、より好ましくは１５～８５モル％、更に好ましくは２０～８０モル％、最も好ましくは２５～７５モル％である。

繰り返し単位（ｃ”）の含有率は、樹脂（Ｃ）中の全繰り返し単位に対し、１０～１００モル％が好ましく、より好ましくは２０～１００モル％、更に好ましくは３０～１００モル％、最も好ましくは４０～１００モル％である。

[0237] 樹脂（Ｃ）におけるフッ素原子は、樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

[0238] 樹脂（Ｃ）は、更に、その他の繰り返し単位を有していてもよい。その他の繰り返し単位の好ましい態様としては以下が挙げられる。

（ｃｙ１）フッ素原子を有し、かつ酸に対して安定であり、かつアルカリ現像液に対して難溶若しくは不溶である繰り返し単位。

（ｃｙ２）フッ素原子を有さず、かつ酸に対して安定であり、かつアルカリ現像液に対して難溶若しくは不溶である繰り返し単位。

（ｃｙ３）フッ素原子を有し、かつ、前掲の（ｘ）、（ｚ）以外の極性基を有する繰り返し単位。

（ｃｙ４）フッ素原子を有さず、かつ、前掲の（ｘ）、（ｚ）以外の極性基を有する繰り返し単位。

[0239] （ｃｙ１）、（ｃｙ２）の繰り返し単位における、アルカリ現像液に難溶若しくは不溶とは、（ｃｙ１）、（ｃｙ２）がアルカリ可溶性基、酸又はアルカリ現像液の作用によりアルカリ可溶性基を生じる基（例えば酸分解性基又は極性変換基）を含まないことを示す。

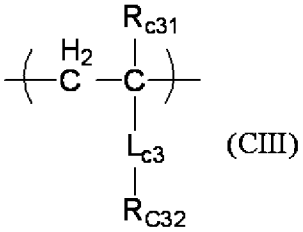
繰り返し単位（ｃｙ１）、（ｃｙ２）は極性基を持たない脂環炭化水素構

造を有することが好ましい。

[0240] 以下に繰り返し単位（ｃｙ１）～（ｃｙ４）の好ましい態様を示す。

繰り返し単位（ｃｙ１）、（ｃｙ２）としては、下記一般式（ＣＩＩＩ）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0241] [化45]



(CIII)

[0242] 一般式（ＣＩＩＩ）に於いて、

R_{c31}は、水素原子、フッ素原子で置換されていても良いアルキル基、シアノ基又は－CH_2－Ｏ－Rac_2基を表す。式中、Rac_2は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。R_{c31}は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

R_{c32}は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基又はアリール基を有する基を表す。これら基は、珪素原子を含む基、フッ素原子等で置換されていても良い。

L_{c3}は、単結合又は２価の連結基を表す。

[0243] 一般式（ＣＩＩＩ）に於ける、R_{c32}のアルキル基は、炭素数３～２０の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

シクロアルキル基は、炭素数３～２０のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数３～２０のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数３～２０のシクロアルケニル基が好ましい。

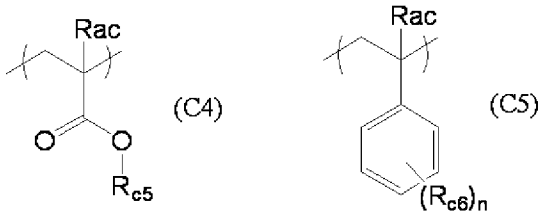
アリール基は、炭素数６～２０のフェニル基、ナフチル基が好ましく、これらは置換基を有していてもよい。

R_{c32}は無置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ま

しい。L_{c3}の２価の連結基は、アルキレン基（好ましくは炭素数１～５）、オキシ基、フェニレン基、エステル結合（－ＣＯＯ－で表される基）が好ましい。

繰り返し単位（ｃｙ１）、（ｃｙ２）としては、下記一般式（Ｃ４）又は（Ｃ５）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0244] [化46]



[0245] 一般式（Ｃ４），（Ｃ５）中、

R_{c5}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。

Ｒａｃは水素原子、フッ素原子で置換されていても良いアルキル基、シアノ基又は－CH_2－Ｏ－Rac_2基を表す。式中、Rac_2は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。Ｒａｃは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

[0246] R_{c5}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。好ましい単環式炭化水素基としては、炭素数３から７の単環式炭化水素基である。

[0247] 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る。架橋環式炭化水素環として、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、縮合環式炭化水素環（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ニル基、アダマンチル基が挙げられる。

[0248] 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更に置換基を有していても良く、更に有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、保護基で保護されたヒドロキシル基、保護基で保護されたアミノ基を挙げることができる。

[0249] 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２～４のアルコキシカルボニル基などが挙げられる。

[0250] R_{c6}はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基を表す。これら基はフッ素原子、珪素原子で置換されていても良い。

R_{c6}のアルキル基は、炭素数１～２０の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。シクロアルキル基は、炭素数３～２０のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数３～２０のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数３～２０のシクロアルケニル基が好ましい。

アルコキシカルボニル基は、炭素数２～２０のアルコキシカルボニル基が

好ましい。

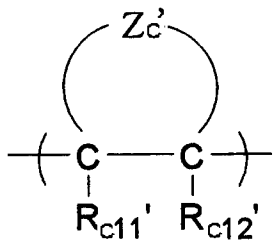
アルキルカルボニルオキシ基は、炭素数２～２０のアルキルカルボニルオキシ基が好ましい。

ｎは０～５の整数を表す。ｎが２以上の場合、複数のR_{c6}は同一でも異なっていても良い。

R_{c6}は無置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましく、トリフルオロメチル基、ｔ－ブチル基が特に好ましい。

[0251] （ｃｙ１）、（ｃｙ２）としては、下記一般式（ＣＩＩ－ＡＢ）で表される繰り返し単位であることも好ましい。

[0252] [化47]



（ＣＩＩ－ＡＢ）

[0253] 式（ＣＩＩ－ＡＢ）中、

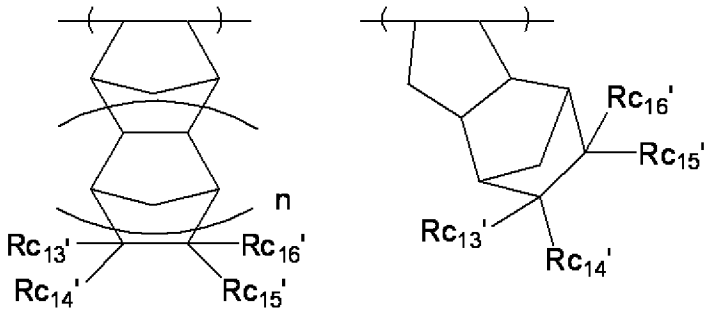
R_{c11}’及びR_{c12}’は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

Ｚｃ’は、結合した２つの炭素原子（Ｃ－Ｃ）を含み、脂環式構造を形成するための原子団を表す。

[0254] また、上記一般式（ＣＩＩ－ＡＢ）は、下記一般式（ＣＩＩ－ＡＢ１）又は一般式（ＣＩＩ－ＡＢ２）であることが更に好ましい。

[0255]

[化48]



CII-AB1 CII-AB2

[0256] 式（ＣＩＩ－ＡＢ１）及び（ＣＩＩ－ＡＢ２）中、

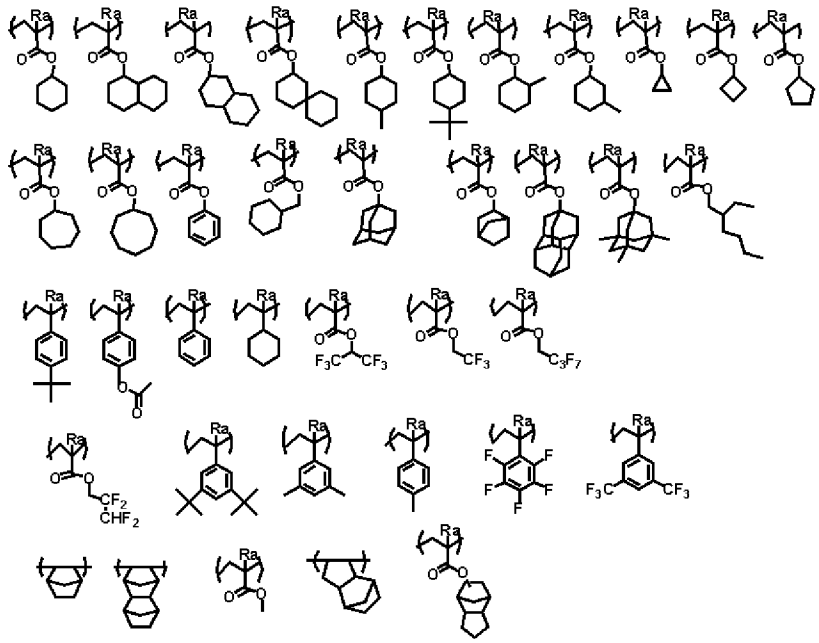
Rc_{13}’～Rc_{16}’は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基あるいはシクロアルキル基を表す。

また、Rc_{13}’～Rc_{16}’のうち少なくとも２つが結合して環を形成してもよい。

ｎは０又は１を表す。

[0257] 以下に（ｃｙ１）、（ｃｙ２）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、CF_3又はＣＮを表す。

[0258] [化49]

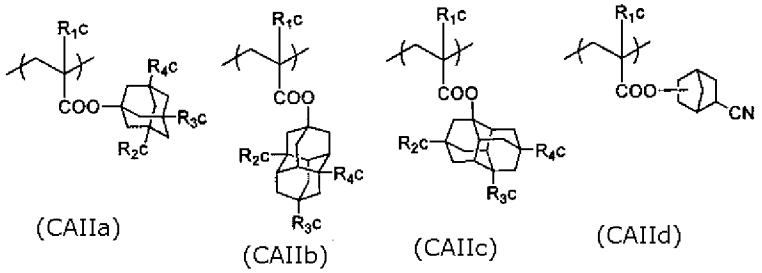


[0259] （ｃｙ３）、（ｃｙ４）としては、極性基として水酸基又はシアノ基を有

する繰り返し単位であることが好ましい。これにより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い。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアマンチル基、ノルボルニル基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、モノヒドロキシアダマンチル基、ジヒドロキシアダマンチル基、モノヒドロキシジアマンチル基、ジヒドロキシアダマンチル基、シアノ基で置換されたノルボルニル基等が挙げられる。

上記原子団を有する繰り返し単位としては、下記一般式（ＣＡＩＩａ）～（ＣＡＩＩｄ）で表される繰り返し単位を挙げることができる。

[0260] [化50]



[0261] 一般式（ＣＡＩＩａ）～（ＣＡＩＩｄ）に於いて、

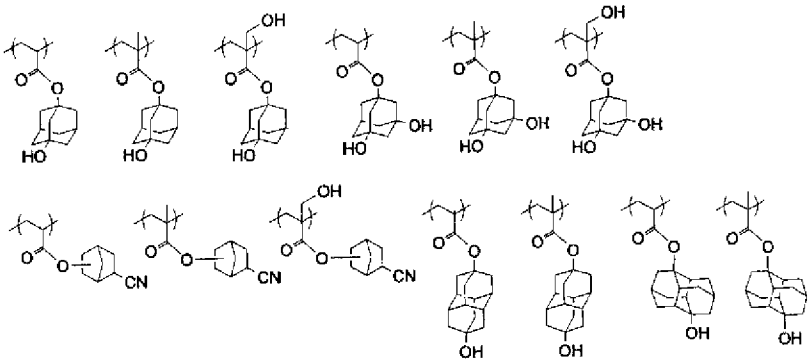
R_1cは、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

R_2c～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。一般式（ＣＡＩＩａ）に於いて、更に好ましくは、R_2c～R_4cの内の２つが、水酸基で、残りが水素原子である。

[0262] （ｃｙ３）、（ｃｙ４）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。

[0263]

[化51]



[0264] （ｃｙ１）～（ｃｙ４）で表される繰り返し単位の含有率は、樹脂（Ｃ）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。

樹脂（Ｃ）は（ｃｙ１）～（ｃｙ４）で表される繰り返し単位を複数有していてもよい。

[0265] 樹脂（Ｃ）中のフッ素原子の含有率は、樹脂（Ｃ）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、樹脂（Ｃ）中の全繰り返し単位に対し、１０～１００質量％であることが好ましく、３０～１００質量％であることがより好ましい。

[0266] 偏在性向上の観点から、含フッ素化合物（Ｃ）の分子量は１０００～１００００であることが好ましい。

樹脂（Ｃ）の重量平均分子量は、好ましくは１０００～１００００で、より好ましくは１０００～５００００、更により好ましくは２０００～１５０００である。

[0267] 樹脂（Ｃ）の分子量分布（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。

[0268] 樹脂（Ｃ）は、各種市販品を利用することもできるし、樹脂（Ａ）同様に

、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。

[0269] 含フッ素化合物（Ｃ）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。

[0270] 本発明の組成物中の含フッ素化合物（Ｃ）の含有率は、解像性の観点から、本発明の組成物の全固形分を基準として、０．０１～１０質量％であることが好ましく、より好ましくは０．１～１０質量％、更に好ましくは０．１～５質量％である。

[0271] ［酸拡散制御剤］

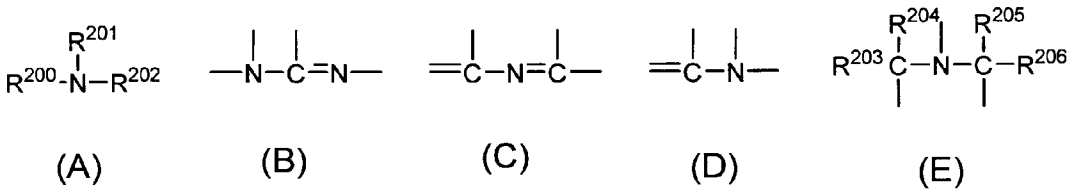
本発明の組成物は、酸拡散制御剤を含有することが好ましい。酸拡散制御剤は、露光時に光酸発生剤等から発生する酸をトラップし、余分な発生酸による、未露光部における酸分解性樹脂の反応を抑制するクエンチャーとして作用する。

酸拡散制御剤としては、例えば、塩基性化合物（ＤＡ）、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物（ＤＢ）、酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩（ＤＣ）、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（ＤＤ）、又はカチオン部に窒素原子を有するオニウム塩化合物（ＤＥ）等を酸拡散制御剤として使用できる。本発明の組成物においては、公知の酸拡散制御剤を適宜使用できる。例えば、米国特許出願公開２０１６／００７０１６７Ａ１号明細書の段落［０６２７］～［０６６４］、米国特許出願公開２０１５／０００４５４４Ａ１号明細書の段落［００９５］～［０１８７］、米国特許出願公開２０１６／０２３７１９０Ａ１号明細書の段落［０４０３］～［０４２３］、及び、米国特許出願公開２０１６／０２７４４５８Ａ１号明細書の段落［０２５９］～［０３２８］に開示された公知の化合物を酸拡散制御剤として好適に使用できる。

[0272] 塩基性化合物（ＤＡ）としては、下記一般式（Ａ）～（Ｅ）で示される構造を有する化合物が好ましい。

[0273]

[化52]



(A) (B) (C) (D) (E)

[0274] 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、各々独立に、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）を表す。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、各々独立に、炭素数１～２０のアルキル基を表す。

[0275] 一般式（Ａ）及び（Ｅ）中のアルキル基は、置換基を有していても無置換であってもよい。

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、又は炭素数１～２０のシアノアルキル基が好ましい。

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。

[0276] 塩基性化合物（ＤＡ）としては、チアゾール、ベンゾチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、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、又はこれらの構造を有する化合物が好ましく、チアゾール構造、ベンゾチアゾール構造、オキサゾール構造、ベンゾオキサゾール構造、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、アニリン構造若しくはピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／若しくはエーテル結合を有

するアルキルアミン誘導体、又は、水酸基及び／若しくはエーテル結合を有するアニリン誘導体等がより好ましい。

[0277] 活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物（ＤＢ）（以下、「化合物（ＤＢ）」ともいう。）は、プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解して、プロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化する化合物である。

[0278] プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基又は電子を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基、又は、π共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基を意味する。π共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0279] [化53]

[0280] プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル構造、アザクラウンエーテル構造、１～３級アミン構造、ピリジン構造、イミダゾール構造、及びピラジン構造等が挙げられる。

[0281] 化合物（ＤＢ）は、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下若しくは消失し、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する。ここでプロトンアクセプター性の低下若しくは消失、又はプロトンアクセプター性から酸性への変化とは、プロトンアクセプター性官能基にプロトンが付加することに起因するプロトンアクセプター性の変化であり、具体的には、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物（ＤＢ）とプロトンとからプロトン付加体が生成するとき、その化学平衡における平衡定数が減少することを意味する。

プロトンアクセプター性は、ｐＨ測定を行うことによって確認することができる。

[0282] 活性光線又は放射線の照射により化合物（ＤＢ）が分解して発生する化合物の酸解離定数ｐＫａは、ｐＫａ＜－１を満たすことが好ましく、－１３＜ｐＫａ＜－１を満たすことがより好ましく、－１３＜ｐＫａ＜－３を満たすことが更に好ましい。

[0283] 酸解離定数ｐＫａとは、水溶液中での酸解離定数ｐＫａのことを表し、例えば、化学便覧（ＩＩ）（改訂４版、１９９３年、日本化学会編、丸善株式会社）に定義される。酸解離定数ｐＫａの値が低いほど酸強度が大きいことを示す。水溶液中での酸解離定数ｐＫａは、具体的には、無限希釈水溶液を用い、２５℃での酸解離定数を測定することにより実測できる。あるいは、下記ソフトウェアパッケージ１を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を、計算により求めることもできる。本明細書中に記載したｐＫａの値は、全て、このソフトウェアパッケージを用いて計算により求めた値を示す。

[0284] ソフトウェアパッケージ１：Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ Ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔ （ＡＣＤ／Ｌａｂｓ） Ｓｏｆｔｗａｒｅ Ｖ８．１４ ｆｏｒ Ｓｏｌａｒｉｓ （１９９４－２００７ ＡＣＤ／Ｌａｂｓ）。

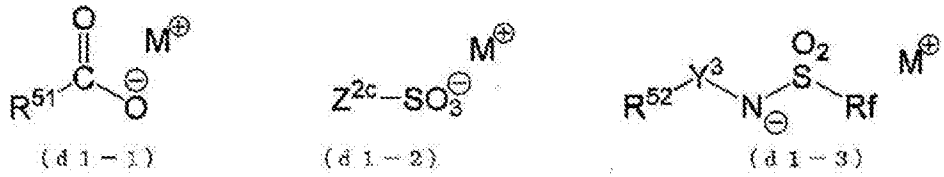
[0285] 本発明の組成物では、光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩（ＤＣ）を酸拡散制御剤として使用できる。

光酸発生剤と、光酸発生剤から生じた酸に対して相対的に弱酸である酸を発生するオニウム塩とを混合して用いた場合、活性光線性又は放射線の照射により光酸発生剤から生じた酸が未反応の弱酸アニオンを有するオニウム塩と衝突すると、塩交換により弱酸を放出して強酸アニオンを有するオニウム塩を生じる。この過程で強酸がより触媒能の低い弱酸に交換されるため、見かけ上、酸が失活して酸拡散の制御を行うことができる。

[0286] 光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩としては、下記一般式

（ｄ１－１）～（ｄ１－３）で表される化合物が好ましい。

[0287] [化54]



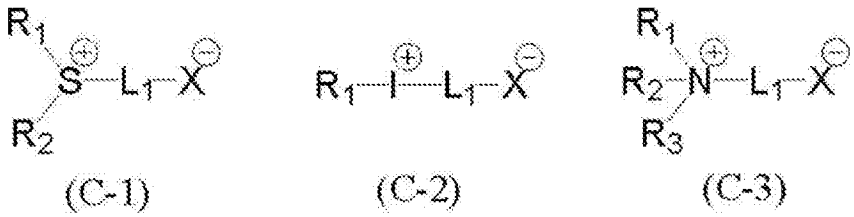
[0288] 式中、R^{51}は置換基を有していてもよい炭化水素基であり、Z^{2c}は置換基を有していてもよい炭素数１～３０の炭化水素基（但し、Ｓに隣接する炭素にはフッ素原子は置換されていないものとする）であり、R^{52}は有機基であり、Y^3は直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキレン基又はアリーレン基であり、Ｒｆはフッ素原子を含む炭化水素基であり、M^+は各々独立に、アンモニウムカチオン、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンである。

[0289] M^+として表されるスルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンの好ましい例としては、一般式（ＺＩ）で例示したスルホニウムカチオン及び一般式（ＺＩＩ）で例示したヨードニウムカチオンが挙げられる。

[0290] 光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩（ＤＣ）は、カチオン部位とアニオン部位を同一分子内に有し、かつ、カチオン部位とアニオン部位が共有結合により連結している化合物（以下、「化合物（ＤＣＡ）」ともいう。）であってもよい。

化合物（ＤＣＡ）としては、下記一般式（Ｃ－１）～（Ｃ－３）のいずれかで表される化合物が好ましい。

[0291] [化55]



[0292] 一般式（Ｃ－１）～（Ｃ－３）中、

R_1、R_2、及びR_3は、各々独立に炭素数１以上の置換基を表す。

L_1は、カチオン部位とアニオン部位とを連結する２価の連結基又は単結合を表す。

$-X^-$は、$-COO^-$、$-SO_3^-$、$-SO_2^-$、及び$-N^--R_4$から選択されるアニオン部位を表す。R_4は、隣接するＮ原子との連結部位に、カルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）、スルホニル基（－Ｓ（＝Ｏ）$_2$－）、及びスルフィニル基（－Ｓ（＝Ｏ）－）のうち少なくとも１つを有する１価の置換基を表す。

R_1、R_2、R_3、R_4、及びL_1は、互いに結合して環構造を形成してもよい。また、一般式（Ｃ－３）において、R_1～R_3のうち２つを合わせて１つの２価の置換基を表し、Ｎ原子と２重結合により結合していてもよい。

[0293] R_1～R_3における炭素数１以上の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、シクロアルキルアミノカルボニル基、及びアリールアミノカルボニル基等が挙げられる。好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基である。

[0294] ２価の連結基としてのL_1は、直鎖状若しくは分岐鎖状アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、及びこれらの２種以上を組み合わせてなる基等が挙げられる。L_1は、好ましくは、アルキレン基、アリーレン基、エーテル結合、エステル結合、又はこれらの２種以上を組み合わせてなる基である。

[0295] 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（ＤＤ）（以下、「化合物（ＤＤ）」ともいう。）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であることが好ましい。

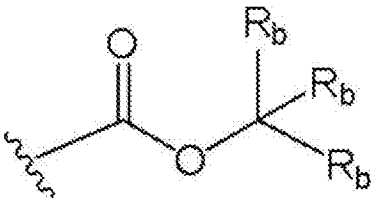
酸の作用により脱離する基としては、アセタール基、カルボネート基、カルバメート基、３級エステル基、３級水酸基、又はヘミアミナールエーテル基が好ましく、カルバメート基、又はヘミアミナールエーテル基がより好ま

しい。

化合物（ＤＤ）の分子量は、１００～１０００が好ましく、１００～７００がより好ましく、１００～５００が更に好ましい。

化合物（ＤＤ）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よい。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）で表される。

[0296] [化56]



(d-1)

[0297] 一般式（ｄ－１）において、

Ｒｂは、各々独立に、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数１～１０）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～３０）、アリール基（好ましくは炭素数３～３０）、アラルキル基（好ましくは炭素数１～１０）、又はアルコキシアルキル基（好ましくは炭素数１～１０）を表す。Ｒｂは相互に結合して環を形成していてもよい。

Ｒｂが示すアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、各々独立にヒドロキシル基、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、又は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。

[0298] Ｒｂとしては、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基が好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又はシクロアルキル基がより好ましい。

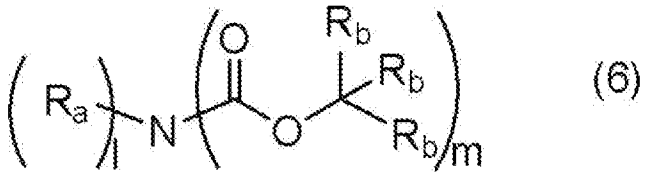
２つのＲｂが相互に連結して形成する環としては、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環式炭化水素及びその誘導体等が挙げられる。

一般式（ｄ－１）で表される基の具体的な構造としては、米国特許公報ＵＳ２０１２／０１３５３４８Ａ１号明細書の段落［０４６６］に開示された

構造が挙げられるが、これに限定されない。

[0299] 化合物（ＤＤ）は、下記一般式（６）で表される構造を有することが好ましい。

[0300] [化57]



(6)

[0301] 一般式（６）において、

ｌは０～２の整数を表し、ｍは１～３の整数を表し、ｌ＋ｍ＝３を満たす。

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表す。ｌが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は相互に連結して式中の窒素原子と共に複素環を形成していてもよい。この複素環には式中の窒素原子以外のヘテロ原子を含んでいてもよい。

Ｒｂは、上記一般式（ｄ－１）におけるＲｂと同義であり、好ましい例も同様である。

一般式（６）において、Ｒａとしてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、各々独立にＲｂとしてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基が置換されていてもよい基として前述した基と同様な基で置換されていてもよい。

[0302] 上記Ｒａ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（これらの基は、上記基で置換されていてもよい）の具体例としては、Ｒｂについて前述した具体例と同様な基が挙げられる。

本発明における特に好ましい化合物（ＤＤ）の具体例としては、米国特許出願公開２０１２／０１３５３４８Ａ１号明細書の段落［０４７５］に開示された化合物が挙げられるが、これに限定されない。

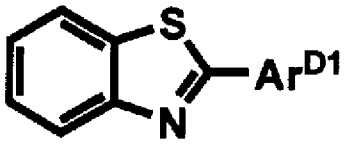
[0303] カチオン部に窒素原子を有するオニウム塩化合物（ＤＥ）（以下、「化合

物（ＤＥ）」ともいう。）は、カチオン部に窒素原子を含む塩基性部位を有する化合物であることが好ましい。塩基性部位は、アミノ基であることが好ましく、脂肪族アミノ基であることがより好ましい。塩基性部位中の窒素原子に隣接する原子の全てが、水素原子又は炭素原子であることが更に好ましい。また、塩基性向上の観点から、窒素原子に対して、電子求引性の官能基（カルボニル基、スルホニル基、シアノ基、及びハロゲン原子等）が直結していないことが好ましい。

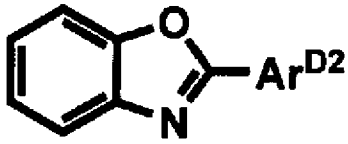
化合物（ＤＥ）の好ましい具体例としては、米国特許出願公開２０１５／０３０９４０８Ａ１号明細書の段落［０２０３］に開示された化合物が挙げられるが、これに限定されない。

[0304] 本発明では、酸拡散制御剤としては、塩基性化合物（ＤＡ）であることが好ましく、その中でも一般式（Ｃ）で示される構造を有する化合物であることが好ましく、下記一般式（ＤＡＣ１）、（ＤＡＣ２）、又は（ＤＡＣ３）で表される化合物であることが更に好ましい。

[0305] [化58]



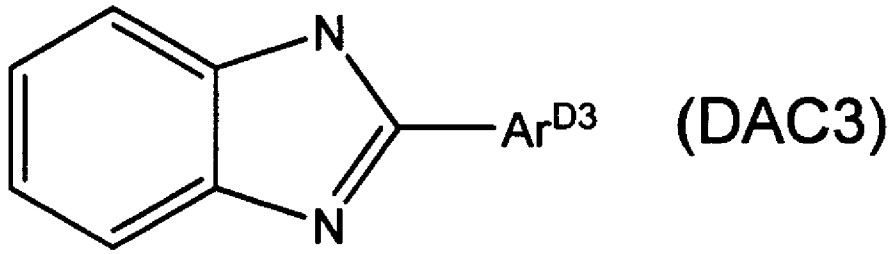
(DAC1)



(DAC2)

[0306]

[化59]



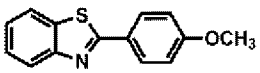
[0307] 一般式（ＤＡＣ１）、（ＤＡＣ２）及び（ＤＡＣ３）中、Ａｒ^{D1}～Ａｒ^{D3}は、各々独立に芳香族基を表す。

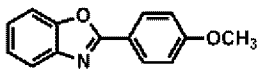
Ａｒ^{D1}～Ａｒ^{D3}はアリール基を表すことが好ましく、フェニル基を表すことがより好ましい。

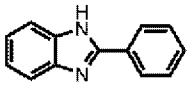
Ａｒ^{D1}～Ａｒ^{D3}が表す芳香族基は置換基を有していてもよく、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、エステル基などが挙げられ、特にメトキシ基が好ましい。

[0308] 酸拡散制御剤の好ましい例を以下に示す。

[0309] [化60]

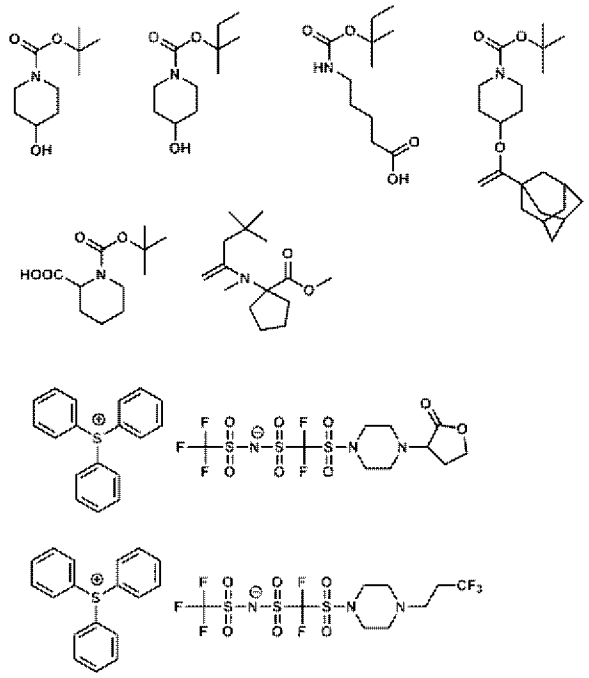






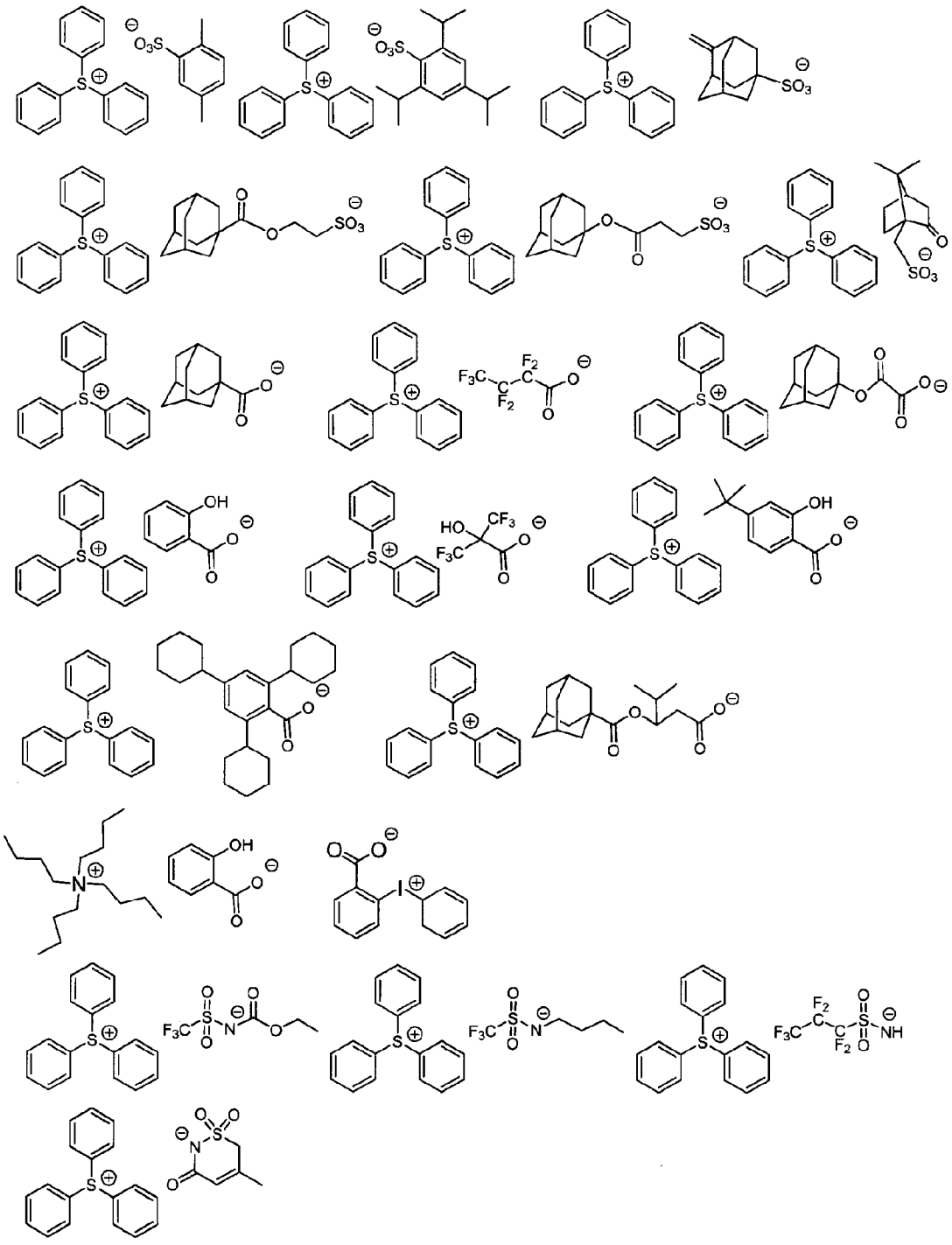
[0310]

[化61]



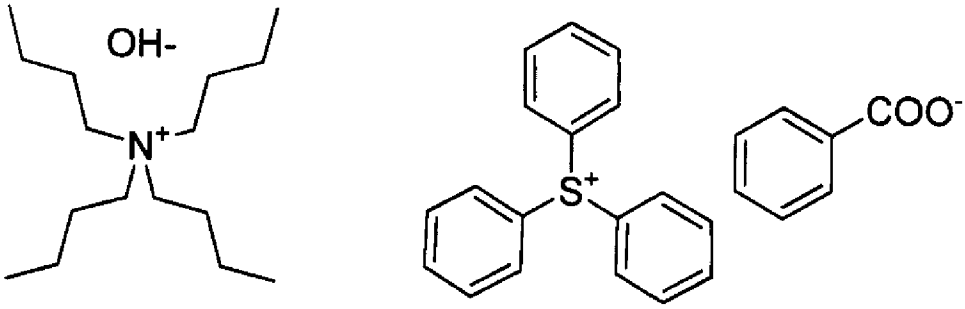
[0311]

[化62]



[0312]

[化63]



[0313] 本発明の組成物において、酸拡散制御剤は１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

酸拡散制御剤の本発明の組成物中の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、組成物の全固形分に対して、０．００１～２０質量％が好ましく、０．０１～１０質量％がより好ましい。

[0314] ［ラクトン構造又はスルトン構造を有する化合物］

本発明の組成物は、ラクトン構造又はスルトン構造を有する化合物を含むことが好ましい。

上記ラクトン構造又はスルトン構造を有する化合物としては、上記樹脂（Ａ）において、ラクトン基又はスルトン基を有する樹脂、及びラクトン基又はスルトン基を有する光酸発生剤を挙げることができる。

[0315] ［界面活性剤］

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

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

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、例えば、米国特許出

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

[0316] また、界面活性剤は、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）又はオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物を用いて合成してもよい。具体的には、このフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を備えた重合体を、界面活性剤として用いてもよい。このフルオロ脂肪族化合物は、例えば、特開２００２－９０９９１号公報に記載された方法によって合成することができる。

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

[0317] これら界面活性剤は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を組み合

わせて用いてもよい。

[0318] 本発明の組成物が界面活性剤を含んでいる場合、その含有量は、組成物の全固形分を基準として、好ましくは０．００００１～２質量％、より好ましくは０．０００１～２質量％、更に好ましくは０．０００５～１質量％である。

[0319] ［その他の添加剤］

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

[0320] 特にカルボン酸は、性能向上のために好適に用いられることもできる。カルボン酸としては、安息香酸、ナフトエ酸などの、芳香族カルボン酸が好ましい。

[0321] 本発明の組成物がカルボン酸を含む場合、カルボン酸の含有量は、組成物の全固形分に対して０．０１～１０質量％が好ましく、より好ましくは０．０１～５質量％、更に好ましくは０．０１～３質量％である。

[0322] 本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、解像力向上の観点から、膜厚１０～２５０ｎｍで使用されることが好ましく、より好ましくは、膜厚２０～２００ｎｍで使用されることが好ましく、更に好ましくは３０～１００ｎｍで使用されることが好ましい。組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

[0323] 本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分濃度は、通常１．０～１０質量％であり、好ましくは、２．０～５．７質量％、更に好ましくは２．０～５．３質量％である。固形分濃度を上記範囲とすることで、レジスト溶液を基板上に均一に塗布することができ、更にはラインウィズスラフネスに優れたレジストパターンを形成することが可能になる。

固形分濃度とは、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の総質量に対する、溶剤を除く他の成分の質量の質量百分率である。

[0324] ［用途］

本発明の組成物は、活性光線又は放射線の照射により反応して性質が変化する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、本発明の組成物は、ＩＣ（Ｉｎｔｅｇｒａｔｅｄ　Ｃｉｒｃｕｉｔ）等の半導体製造工程、液晶若しくはサーマルヘッド等の回路基板の製造、インプリント用モールド構造体の作製、その他のフォトファブリケーション工程、又は平版印刷版、若しくは酸硬化性組成物の製造に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。本発明において形成されるパターンは、エッチング工程、イオンインプランテーション工程、バンプ電極形成工程、再配線形成工程、及びＭＥＭＳ（Ｍｉｃｒｏ　Ｅｌｅｃｔｒｏ　Ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ　Ｓｙｓｔｅｍｓ）等において使用できる。

また、本発明は、フォトマスク製造用である感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。

[0325] ［感活性光線性又は感放射線性膜］

本発明は、本発明の感活性光線又は感放射線性組成物により形成された感活性光線性又は感放射線性膜（好ましくはレジスト膜）にも関する。このような膜は、例えば、本発明の組成物が基板等の支持体上に塗布されることにより形成される。この膜の厚みは、０．０２～０．１μｍが好ましい。基板上に塗布する方法としては、スピンコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により基板上に塗布されるが、スピン塗布が好ましく、その回転数は１０００～３０００ｒｐｍ（ｒｏｔａｔｉｏｎｓ　ｐｅｒ　ｍｉｎｕｔｅ）が好ましい。塗布膜は６０～１５０℃で１～２０分間、好ましくは８０～１２０℃で１～１０分間プリベークして薄膜を形成する。

被加工基板及びその最表層を構成する材料は、例えば、半導体用ウェハの場合、シリコンウェハを用いることができ、最表層となる材料の例としては

、Ｓｉ、SiO_2、ＳｉＮ、ＳｉＯＮ、ＴｉＮ、ＷＳｉ、ＢＰＳＧ、ＳＯＧ、有機反射防止膜等が挙げられる。

[0326] 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。

[0327] なお、本発明のパターン形成方法においては、レジスト膜の上層にトップコートを形成してもよい。トップコートは、レジスト膜と混合せず、さらにレジスト膜上層に均一に塗布できることが好ましい。

トップコートについては、特に限定されず、従来公知のトップコートを、従来公知の方法によって形成でき、例えば、特開２０１４－０５９５４３号公報の段落００７２～００８２の記載に基づいてトップコートを形成できる。

例えば、特開２０１３－６１６４８号公報に記載されたような塩基性化合物を含有するトップコートをレジスト膜上に形成することが好ましい。トップコートが含み得る塩基性化合物の具体的な例は、上述の酸拡散抑制剤と同様である。

また、トップコートは、エーテル結合、チオエーテル結合、ヒドロキシル基、チオール基、カルボニル結合及びエステル結合からなる群より選択される基又は結合を少なくとも一つ含む化合物を含むことが好ましい。

[0328] また、トップコートは、樹脂を含有することが好ましい。トップコートが含有することができる樹脂としては、特に限定されないが、感活性光線性又は感放射線性組成物に含まれ得る疎水性樹脂と同様のものを使用することができる。

疎水性樹脂に関しては、特開２０１３－６１６４７号公報の［００１７］

～［００２３］（対応する米国公開特許公報２０１３／２４４４３８号の［００１７］～［００２３］）、及び特開２０１４－５６１９４号公報の［００１６］～［０１６５］の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

トップコートは、芳香環を有する繰り返し単位を含有する樹脂を含むことが好ましい。芳香環を有する繰り返し単位を含有することで、特に電子線またはＥＵＶ露光の際に、二次電子の発生効率、及び活性光線又は放射線により酸を発生する化合物からの酸発生効率が高くなり、パターン形成時に高感度化、高解像化の効果が期待できる。

[0329] トップコートが複数の樹脂を含む場合、フッ素原子及び／又は珪素原子を有する樹脂（ＸＡ）を少なくとも１種含むことが好ましい。フッ素原子及び／又は珪素原子を有する樹脂（ＸＡ）を少なくとも１種、及び、フッ素原子及び／又は珪素原子の含有率が樹脂（ＸＡ）より小さい樹脂（ＸＢ）をトップコート組成物が含むことがより好ましい。これにより、トップコート膜を形成した際に、樹脂（ＸＡ）がトップコート膜の表面に偏在するため、現像特性や液浸液追随性などの性能を改良させることができる。

[0330] また、トップコートは、酸発生剤、架橋剤を含有しても良い。

[0331] トップコートは、典型的には、トップコート形成用組成物から形成される。

トップコート形成用組成物は、各成分を溶剤に溶解し、フィルター濾過することが好ましい。フィルターとしては、ポアサイズ０．１μｍ以下、より好ましくは０．０５μｍ以下、更に好ましくは０．０３μｍ以下のポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、又はナイロン製のものが好ましい。また、組成物の固形分濃度が高い場合(例えば、２５質量%以上)は、フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは３μｍ以下が好ましく、０．５μｍ以下がより好ましく、０．３μｍ以下が更に好ましい。このフィルターは、ポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、又はナイロン製のものが好ましい。フィルター濾過においては、例えば日本国特許出願公開第２０

０２－６２６６７号明細書（特開２００２－６２６６７）に開示されるように、循環的な濾過を行ってもよく、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して濾過を行ってもよい。また、組成物を複数回濾過してもよい。更に、フィルター濾過の前後で、組成物に対して脱気処理等を行ってもよい。

トップコート形成用組成物は、金属等の不純物を含まないことが好ましい。これら材料に含まれる金属成分の含有量としては、１０ｐｐｍ以下が好ましく、５ｐｐｍ以下がより好ましく、１ｐｐｍ以下が更に好ましく、実質的に含まないこと（測定装置の検出限界以下であること）が特に好ましい。

レジスト組成物の原料（樹脂及び光酸発生剤等）の製造工程（原料を合成する工程等）に用いられる装置の装置内を、一部または全部グラスライニング処理することも、レジスト組成物の金属不純物の含有量を少量（例えば、質量ｐｐｍオーダー）にするために好ましい。このような方法が、例えば、２０１７年１２月２１日の化学工業日報に記載されている。

[0332] 後述する露光を液浸露光とする場合、トップコートは、レジスト膜と液浸液との間に配置され、レジスト膜を直接、液浸液に接触させない層としても機能する。この場合、トップコート（トップコート形成用組成物）が有することが好ましい特性としては、レジスト膜への塗布適性、放射線、特に１９３ｎｍに対する透明性、液浸液（好ましくは水）に対する難溶性である。また、トップコートは、レジスト膜と混合せず、さらにレジスト膜の表面に均一に塗布できることが好ましい。

なお、トップコート形成用組成物を、レジスト膜の表面に、レジスト膜を溶解せずに均一に塗布するために、トップコート形成用組成物は、レジスト膜を溶解しない溶剤を含有することが好ましい。レジスト膜を溶解しない溶剤としては、後に詳述する有機溶剤を含有する現像液（有機系現像液）とは異なる成分の溶剤を用いることがさらに好ましい。

[0333] トップコート形成用組成物の塗布方法は、特に限定されず、従来公知のスピンコート法、スプレー法、ローラーコート法、浸漬法などを用いることができる。

[0334] トップコートの膜厚は特に制限されないが、露光光源に対する透明性の観点から、通常５ｎｍ～３００ｎｍ、好ましくは１０ｎｍ～３００ｎｍ、より好ましくは２０ｎｍ～２００ｎｍ、更に好ましくは３０ｎｍ～１００ｎｍの厚みで形成される。

トップコートを形成後、必要に応じて基板を加熱（ＰＢ）する。

トップコートの屈折率は、解像性の観点から、レジスト膜の屈折率に近いことが好ましい。

トップコートは液浸液に不溶であることが好ましく、水に不溶であることがより好ましい。トップコートの後退接触角は、液浸液追随性の観点から、トップコートに対する液浸液の後退接触角（２３℃）が５０～１００度であることが好ましく、８０～１００度であることがより好ましい。

液浸露光においては、露光ヘッドが高速でウェ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、液浸液がウェハ上を動く必要があることから、動的な状態におけるトップコートに対する液浸液の接触角が重要になり、より良好なレジスト性能を得るためには、上記範囲の後退接触角を有することが好ましい。

[0335] トップコートを剥離する際は、有機系現像液を使用してもよいし、別途剥離剤を使用してもよい。剥離剤としては、レジスト膜への浸透が小さい溶剤が好ましい。トップコートの剥離がレジスト膜の現像と同時にできるという点では、トップコートは、有機系現像液により剥離できることが好ましい。剥離に用いる有機系現像液としては、レジスト膜の低露光部を溶解除去できるものであれば特に制限されない。

[0336] 有機系現像液で剥離するという観点からは、トップコートは有機系現像液に対する溶解速度が１～３００ｎｍ／ｓｅｃが好ましく、１０～１００ｎｍ／ｓｅｃがより好ましい。

ここで、トップコートの有機系現像液に対する溶解速度とは、トップコートを成膜した後に現像液に暴露した際の膜厚減少速度であり、本発明においては２３℃の酢酸ブチルに浸漬させた際の速度とする。

トップコートの有機系現像液に対する溶解速度を１／ｓｅｃ秒以上、好ましくは１０ｎｍ／ｓｅｃ以上とすることによって、レジスト膜を現像した後の現像欠陥発生が低減する効果がある。また、３００ｎｍ／ｓｅｃ以下、好ましくは１００ｎｍ／ｓｅｃとすることによって、おそらくは、液浸露光時の露光ムラが低減した影響で、レジスト膜を現像した後のパターンのラインエッジラフネスがより良好になるという効果がある。

トップコートはその他の公知の現像液、例えば、アルカリ水溶液などを用いて除去してもよい。使用できるアルカリ水溶液として具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液が挙げられる。

[0337] ［パターン形成方法］

本発明は、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レジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、レジスト膜を露光する露光工程と、露光されたレジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を含むパターン形成方法にも関する。

本発明において、上記露光は、電子線、ＡｒＦエキシマレーザー又は極紫外線を用いて行われることが好ましく、電子線又は極紫外線を用いて行われることがより好ましい。

[0338] 精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上への露光（パターン形成工程）は、まず、本発明のレジスト膜にパターン状に、ＡｒＦエキシマレーザー、電子線又は極紫外線（ＥＵＶ）照射を行うことが好ましい。露光量は、ＡｒＦエキシマレーザーの場合、１～１００ｍＪ／ｃｍ^{2}程度、好ましくは２０～６０ｍＪ／ｃｍ^{2}程度、電子線の場合、０．１～２０μＣ／ｃｍ^{2}程度、好ましくは３～１０μＣ／ｃｍ^{2}程度、極紫外線の場合、０．１～２０ｍＪ／ｃｍ^{2}程度、好ましくは３～１５ｍＪ／ｃｍ^{2}程度となるように露光する。

次いで、ホットプレート上で、好ましくは６０～１５０℃で５秒～２０分間、より好ましくは８０～１２０℃で１５秒～１０分間、さらに好ましくは８０～１２０℃で１～１０分間、露光後加熱（ポストエクスポージャーベー

ク）を行い、次いで、現像、リンス、乾燥することによりパターンを形成する。ここで、露光後加熱は、樹脂（Ａ）における酸分解性基を有する繰り返し単位の酸分解性によって、適宜調整される。酸分解性が低い場合、露光後加熱の温度は１１０℃以上、加熱時間は４５秒以上であることも好ましい。

現像液は適宜選択されるが、アルカリ現像液（代表的にはアルカリ水溶液）又は有機溶剤を含有する現像液（有機系現像液ともいう）を用いることが好ましい。現像液がアルカリ水溶液である場合には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＢＡＨ）等の、０．１～５質量％、好ましくは２～３質量％アルカリ水溶液で、０．１～３分間、好ましくは０．５～２分間、浸漬（ｄｉｐ）法、パドル（ｐｕｄｄｌｅ）法、スプレー（ｓｐｒａｙ）法等の常法により現像する。アルカリ現像液には、アルコール類及び／又は界面活性剤を、適当量添加してもよい。こうして、ネガ型パターンの形成おいては、未露光部分の膜は溶解し、露光された部分は現像液に溶解し難いことにより、またポジ型パターンの形成おいては、露光された部分の膜は溶解し、未露光部の膜は現像液に溶解し難いことにより、基板上に目的のパターンが形成される。

[0339] 本発明のパターン形成方法が、アルカリ現像液を用いて現像する工程を有する場合、アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドドキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシ

ド、メチルトリアミルアンモニウムヒドロキシド、ジブチルジペンチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルビス（２－ヒドロキシテチル）アンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適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。

特に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの２．３８質量％の水溶液が望ましい。

[0340] アルカリ現像の後に行うリンス処理におけるリンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

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

[0341] 本発明のパターン形成方法が、有機溶剤を含有する現像液を用いて現像する工程を有する場合、上記工程における上記現像液（以下、有機系現像液とも言う）としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができる。

[0342] 本発明において、エステル系溶剤とは分子内にエステル基を有する溶剤のことであり、ケトン系溶剤とは分子内にケトン基を有する溶剤のことであり、アルコール系溶剤とは分子内にアルコール性水酸基を有する溶剤のことであり、アミド系溶剤とは分子内にアミド基を有する溶剤のことであり、エーテル系溶剤とは分子内にエーテル結合を有する溶剤のことである。これらの中には、１分子内に上記官能基を複数種有する溶剤も存在するが、その場合

は、その溶剤の有する官能基を含むいずれの溶剤種にも当てはまるものとする。例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテルは、上記分類中の、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤いずれにも当てはまるものとする。また、炭化水素系溶剤とは置換基を有さない炭化水素溶剤のことである。

特に、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも１種類の溶剤を含有する現像液であることが好ましい。

[0343] 現像液は、レジスト膜の膨潤を抑制できるという点から、炭素原子数が７以上（７～１４が好ましく、７～１２がより好ましく、７～１０がさらに好ましい）、かつヘテロ原子数が２以下のエステル系溶剤を用いることが好ましい。

上記エステル系溶剤のヘテロ原子は、炭素原子および水素原子以外の原子であって、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。ヘテロ原子数は、２以下が好ましい。

炭素原子数が７以上かつヘテロ原子数が２以下のエステル系溶剤の好ましい例としては、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸２－メチルブチル、酢酸１－メチルブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ヘプチル、ブタン酸ブチル、イソブタン酸イソブチルなどが挙げられ、酢酸イソアミル、又はイソブタン酸イソブチルを用いることが特に好ましい。

[0344] 現像液は、上述した炭素原子数が７以上かつヘテロ原子数が２以下のエステル系溶剤に代えて、上記エステル系溶剤および上記炭化水素系溶剤の混合溶剤、又は、上記ケトン系溶剤および上記炭化水素溶剤の混合溶剤を用いてもよい。この場合においても、レジスト膜の膨潤の抑制に効果的である。

エステル系溶剤と炭化水素系溶剤とを組み合わせて用いる場合には、エステル系溶剤として酢酸イソアミルを用いることが好ましい。また、炭化水素系溶剤としては、レジスト膜の溶解性を調製するという観点から、飽和炭化水素溶剤（例えば、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、ウンデカン、ヘ

キサデカンなど）を用いることが好ましい。

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、２，５－ジメチル－４－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、ジイソブチルケトン、２，５－ジメチル－４－ヘキサノンを用いることが特に好ましい。

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、酢酸イソアミル、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、酪酸ブチル、２－ヒドロキシイソ酪酸メチ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、４－メチル－２－ペンタノール、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。

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

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

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

なお、炭化水素系溶剤である脂肪族炭化水素系溶剤においては、同じ炭素数で異なる構造の化合物の混合物であってもよい。例えば、脂肪族炭化水素系溶媒としてデカンを使用した場合、同じ炭素数で異なる構造の化合物である２－メチルノナン、２，２－ジメチルオクタン、４－エチルオクタン、イソオクタンなどが脂肪族炭化水素系溶媒に含まれていてもよい。

また、上記同じ炭素数で異なる構造の化合物は、１種のみが含まれていてもよいし、上記のように複数種含まれていてもよい。

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

有機系現像液における有機溶剤（複数混合の場合は合計）の濃度は、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは５０～１００質量％、さらに好ましくは８５～１００質量％、さらにより好ましくは９０～１００質量％、特に好ましくは９５～１００質量％である。最も好ましくは、実質的に有機溶剤

のみからなる場合である。なお、実質的に有機溶剤のみからなる場合とは、微量の界面活性剤、酸化防止剤、安定剤、消泡剤などを含有する場合を含むものとする。

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。

[0345] 有機系現像液の蒸気圧は、２０℃に於いて、５ｋＰａ以下が好ましく、３ｋＰａ以下が更に好ましく、２ｋＰａ以下が特に好ましい。有機系現像液の蒸気圧を５ｋＰａ以下にすることにより、現像液の基板上あるいは現像カップ内での蒸発が抑制され、ウェハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウェハ面内の寸法均一性が良化する。

５ｋＰａ以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、１－オクタノン、２－オクタノン、１－ノナノン、２－ノナノン、２－ヘプタノン（メチルアミルケトン）、４－ヘプタノン、２－ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソアミル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル－３－エトキシプロピオネート、３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｎ－ヘキシルアルコール、ｎ－ヘプチルアルコール、ｎ－オクチルアルコール、ｎ－デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエー

テル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

特に好ましい範囲である２ｋＰａ以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、１－オクタノン、２－オクタノン、１－ノナノン、２－ノナノン、２－ヘプタノン、４－ヘプタノン、２－ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル－３－エトキシプロピオネート、３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、ｎ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｎ－ヘキシルアルコール、ｎ－ヘプチルアルコール、ｎ－オクチルアルコール、ｎ－デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン、ウンデカン等の脂肪族炭化水

素系溶剤が挙げられる。

[0346] 有機系現像液は、塩基性化合物を含んでいてもよい。本発明で用いられる現像液が含みうる塩基性化合物の具体例及び好ましい例としては、前述した感活性光線又は感放射線性組成物が含みうる塩基性化合物におけるものと同様である。

[0347] 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。

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、好ましくは０．０００１～２質量％、さらに好ましくは０．０００１～１質量％、特に好ましくは０．０００１～０．１質量％である。

[0348] 現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつづける方法（ダイ

ナミックディスペンス法）などを適用することができる。

上記各種の現像方法が、現像装置の現像ノズルから現像液をレジスト膜に向けて吐出する工程を含む場合、吐出される現像液の吐出圧（吐出される現像液の単位面積あたりの流速）は好ましくは２ｍＬ／ｓｅｃ／ｍｍ^{2}以下、より好ましくは１．５ｍＬ／ｓｅｃ／ｍｍ^{2}以下、更に好ましくは１ｍＬ／ｓｅｃ／ｍｍ^{2}以下である。流速の下限は特に無いが、スループットを考慮すると０．２ｍＬ／ｓｅｃ／ｍｍ^{2}以上が好ましい。

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

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

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

[0349] 現像液の吐出圧を調整する方法としては、例えば、ポンプなどで吐出圧を調整する方法や、加圧タンクからの供給で圧力を調整することで変える方法などを挙げることができる。

[0350] また、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、他の溶媒に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

[0351] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後には、リンス液を用いて洗浄する工程を含んでいてもよいが、スループット（生産性）、リンス液使用量等の観点から、リンス液を用いて洗浄する工程を含まなくてもよい。

[0352] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後のリンス工程に用いるリンス液としては、レジストパターンを溶解しなければ特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用することができる。上記リンス液としては、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも１種類の

有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。

炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤の具体例としては、有機溶剤を含む現像液において説明したものと同様のものを挙げることができ、特に、酢酸ブチル及びメチルイソブチルカルビノールを好適に挙げることができる。

有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、より好ましくは、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、炭化水素系溶剤からなる群より選択される少なくとも１種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、更に好ましくは、アルコール系溶剤又は炭化水素系溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行うことが好ましい。

[0353] リンス液に含まれる有機溶剤としては、有機溶剤の中でも炭化水素系溶剤を用いることも好ましく、脂肪族炭化水素系溶剤を用いることがより好ましい。リンス液に用いられる脂肪族炭化水素系溶剤としては、その効果がより向上するという観点から、炭素数５以上の脂肪族炭化水素系溶剤（例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ウンデカン、ドデカン、ヘキサデカン等）が好ましく、炭素原子数が８以上の脂肪族炭化水素系溶剤が好ましく、炭素原子数が１０以上の脂肪族炭化水素系溶剤がより好ましい。

なお、上記脂肪族炭化水素系溶剤の炭素原子数の上限値は特に限定されないが、例えば、１６以下が挙げられ、１４以下が好ましく、１２以下がより好ましい。

上記脂肪側炭化水素系溶剤の中でも、特に好ましくは、デカン、ウンデカン、ドデカンであり、最も好ましくはウンデカンである。

このようにリンス液に含まれる有機溶剤として炭化水素系溶剤（特に脂肪族炭化水素系溶剤）を用いることで、現像後にわずかにレジスト膜に染み込んでいた現像液が洗い流されて、膨潤がより抑制され、パターン倒れが抑制されるという効果が一層発揮される。

[0354] 上記各成分は、複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合し使用してもよい。

[0355] リンス液中の含水率は、１０質量％以下が好ましく、より好ましくは５質量％以下、特に好ましくは３質量％以下である。含水率を１０質量％以下にすることで、良好な現像特性を得ることができる。

[0356] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に用いるリンス液の蒸気圧は、２０℃に於いて０．０５ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下が好ましく、０．１ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下が更に好ましく、０．１２ｋＰａ以上、３ｋＰａ以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を０．０５ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下にすることにより、ウェハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウェハ面内の寸法均一性が良化する。

[0357] リンス液には、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

[0358] リンス工程においては、有機溶剤を含む現像液を用いる現像を行ったウェハを上記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、たとえば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつづける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を２０００ｒｐｍ～４０００ｒｐｍの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。また、リンス工程の後に加熱工程（ＰｏｓｔＢａｋｅ）を含むことも好ましい。ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。リンス工程の後の加熱工程は、通常４０～１６０℃、好ましくは７０～９５℃で、通常１０秒～３分、好ましくは３０秒から９０秒間行う。

[0359] リンス液を用いて洗浄する工程を有さない場合、例えば、特開２０１５－２１６４０３の段落〔００１４〕～〔００８６〕に記載の現像処理方法を採用できる。

[0360] また、本発明のパターン形成方法は、有機系現像液を用いた現像工程と、アルカリ現像液を用いた現像工程とを有していてもよい。有機系現像液を用いた現像によって露光強度の弱い部分が除去され、アルカリ現像液を用いた

現像を行うことによって露光強度の強い部分も除去される。このように現像を複数回行う多重現像プロセスにより、中間的な露光強度の領域のみを溶解させずにパターン形成が行えるので、通常より微細なパターンを形成できる（特開２００８－２９２９７５号公報の段落［００７７］と同様のメカニズム）。

[0361] 本発明における感活性光線又は感放射線性組成物、及び、本発明のパターン形成方法において使用される各種材料（例えば、レジスト溶剤、現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、トップコート形成用組成物など）は、金属、ハロゲンを含む金属塩、酸、アルカリ、硫黄原子又はリン原子を含む成分等の不純物を含まないことが好ましい。ここで、金属原子を含む不純物としては、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｚｎ、Ａｇ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｌｉ、またはこれらの塩などを挙げることができる。

これら材料に含まれる不純物の含有量としては、１ｐｐｍ以下が好ましく、１ｐｐｂ以下がより好ましく、１００ｐｐｔ以下が更に好ましく、１０ｐｐｔ以下が特に好ましく、実質的に含まないこと（測定装置の検出限界以下であること）が最も好ましい。

各種材料から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、フィルターを用いた濾過を挙げることができる。フィルター孔径としては、ポアサイズ１０ｎｍ以下が好ましく、５ｎｍ以下がより好ましく、３ｎｍ以下が更に好ましい。フィルターの材質としては、ポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のフィルターが好ましい。フィルターは、これらの材質とイオン交換メディアを組み合わせた複合材料であってもよい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものを用いてもよい。フィルター濾過工程では、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種類のフィルターを使用する場合は、孔径及び／又は材質が異なるフィルターを組み合わせて使用しても良い。また、各種材料を複数回濾過してもよく、複数回濾過する工程が循環濾過工程であっても良い。

また、各種材料に含まれる金属等の不純物を低減する方法としては、各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する、各種材料を構成する原料に対してフィルター濾過を行う、装置内をテフロン（登録商標）でライニングする等してコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う等の方法を挙げることができる。各種材料を構成する原料に対して行うフィルター濾過における好ましい条件は、上記した条件と同様である。

フィルター濾過の他、吸着材による不純物の除去を行っても良く、フィルター濾過と吸着材を組み合わせて使用しても良い。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル、ゼオライトなどの無機系吸着材、活性炭などの有機系吸着材を使用することができる。

また、本発明の有機系処理液に含まれる金属等の不純物を低減する方法としては、各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する、各種材料を構成する原料に対してフィルター濾過を行う、装置内をテフロン（登録商標）でライニングする等してコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う等の方法を挙げることができる。各種材料を構成する原料に対して行うフィルター濾過における好ましい条件は、上記した条件と同様である。

フィルター濾過の他、吸着材による不純物の除去を行ってもよく、フィルター濾過と吸着材を組み合わせて使用してもよい。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル、ゼオライトなどの無機系吸着材、活性炭などの有機系吸着材を使用することができる。

[0362] ［収容容器］

現像液及びリンス液に使用し得る有機溶剤（「有機系処理液」ともいう）としては、収容部を有する、化学増幅型又は非化学増幅型レジスト膜のパターニング用有機系処理液の収容容器に保存されたものを使用することが好ましい。この収容容器としては、例えば、収容部の、有機系処理液に接触する内壁が、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、及び、ポリエチレン－ポ

リプロピレン樹脂のいずれとも異なる樹脂、又は、防錆・金属溶出防止処理が施された金属から形成された、レジスト膜のパターニング用有機系処理液の収容容器であることが好ましい。この収容容器の上記収容部に、レジスト膜のパターニング用有機系処理液として使用される予定の有機溶剤を収容し、レジスト膜のパターニング時において、上記収容部から排出したものを使用することができる。

[0363] 上記の収容容器が、更に、上記の収容部を密閉するためのシール部を有している場合、このシール部も、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、及び、ポリエチレン－ポリプロピレン樹脂からなる群より選択される１種以上の樹脂とは異なる樹脂、又は、防錆・金属溶出防止処理が施された金属から形成されることが好ましい。

[0364] ここで、シール部とは、収容部と外気とを遮断可能な部材を意味し、パッキンやＯリングなどを好適に挙げることができる。

[0365] ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、及び、ポリエチレン－ポリプロピレン樹脂からなる群より選択される１種以上の樹脂とは異なる樹脂は、パーフルオロ樹脂であることが好ましい。

[0366] パーフルオロ樹脂としては、四フッ化エチレン樹脂（ＰＴＦＥ）、四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）、四フッ化エチレン－六フッ化プロピレン共重合樹脂（ＦＥＰ）、四フッ化エチレン－エチレン共重合体樹脂（ＥＴＦＥ）、三フッ化塩化エチレン－エチレン共重合樹脂（ＥＣＴＦＥ）、フッ化ビニリデン樹脂（ＰＶＤＦ）、三フッ化塩化エチレン共重合樹脂（ＰＣＴＦＥ）、フッ化ビニル樹脂（ＰＶＦ）等を挙げることができる。

[0367] 特に好ましいパーフルオロ樹脂としては、四フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、四フッ化エチレン－六フッ化プロピレン共重合樹脂を挙げることができる。

[0368] 防錆・金属溶出防止処理が施された金属における金属としては、炭素鋼、合金鋼、ニッケルクロム鋼、ニッケルクロムモリブデン鋼、クロム鋼、クロ

ムモリブデン鋼、マンガン鋼等を挙げることができる。

[0369] 防錆・金属溶出防止処理としては、皮膜技術を適用することが好ましい。

[0370] 皮膜技術には、金属被覆（各種メッキ），無機被覆（各種化成処理，ガラス，コンクリート，セラミックスなど）および有機被覆（さび止め油，塗料，ゴム，プラスチックス）の３種に大別されている。

[0371] 好ましい皮膜技術としては、錆止め油、錆止め剤、腐食抑制剤、キレート化合物、可剥性プラスチック、ライニング剤による表面処理が挙げられる。

[0372] 中でも、各種のクロム酸塩、亜硝酸塩、ケイ酸塩、燐酸塩、オレイン酸、ダイマー酸、ナフテン酸等のカルボン酸、カルボン酸金属石鹸、スルホン酸塩、アミン塩、エステル（高級脂肪酸のグリセリンエステルや燐酸エステル）などの腐食抑制剤、エチレンジアンテトラ酢酸、グルコン酸、ニトリロトリ酢酸、ヒドロキシエチルエチオレンジアミン三作酸、ジエチレントリアミン五作酸などのキレート化合物及びフッ素樹脂ライニングが好ましい。特に好ましいのは、燐酸塩処理とフッ素樹脂ライニングである。

[0373] また、直接的な被覆処理と比較して、直接、錆を防ぐわけではないが、被覆処理による防錆期間の延長につながる処理方法として、防錆処理にかかる前の段階である「前処理」を採用することも好ましい。

[0374] このような前処理の具体例としては、金属表面に存在する塩化物や硫酸塩などの種々の腐食因子を、洗浄や研磨によって除去する処理を好適に挙げることができる。

[0375] 収容容器としては具体的に以下を挙げることができる。

[0376] ・Ｅｎｔｅｇｒｉｓ社製　ＦｌｕｏｒｏＰｕｒｅＰＦＡ複合ドラム（接液内面；ＰＦＡ樹脂ライニング）

・ＪＦＥ社製　鋼製ドラム缶（接液内面；燐酸亜鉛皮膜）

[0377] また、本発明において用いることができる収容容器としては、特開平１１－０２１３９３号公報［００１３］～［００３０］、及び特開平１０－４５９６１号公報［００１２］～［００２４］に記載の容器も挙げることができる。

[0378] 本発明の有機系処理液は、静電気の帯電、引き続き生じる静電気放電に伴う薬液配管や各種パーツ（フィルター、Ｏ－リング、チューブなど）の故障を防止する為、導電性の化合物を添加しても良い。導電性の化合物としては特に制限されないが、例えば、メタノールが挙げられる。添加良は特に制限されないが、好ましい現像特性を維持する観点で、１０質量％以下が好ましく、更に好ましくは、５質量％以下である。薬液配管の部材に関しては、ＳＵＳ（ステンレス鋼）、或いは帯電防止処理の施されたポリエチレン、ポリプロピレン、又はフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、パーフロオロアルコキシ樹脂など）で被膜された各種配管を用いることができる。フィルターやＯ－リングに関しても同様に、帯電防止処理の施されたポリエチレン、ポリプロピレン、又はフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、パーフロオロアルコキシ樹脂など）を用いることができる。

[0379] なお、一般的に、現像液およびリンス液は、使用後に配管を通して廃液タンクに収容される。その際、リンス液として炭化水素系溶媒を使用すると、現像液中に溶解したレジストが析出し、ウェハ背面や、配管側面などに付着することを防ぐために、再度、レジストが溶解する溶媒を配管に通す方法がある。配管に通す方法としては、リンス液での洗浄後に基板の背面や側面などをレジストが溶解する溶媒で洗浄して流す方法や、レジストに接触させずにレジストが溶解する溶剤を配管を通るように流す方法が挙げられる。

配管に通す溶剤としては、レジストを溶解し得るものであれば特に限定されず、例えば上述した有機溶媒が挙げられ、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）、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、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）、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、２－ヘプタノン、乳酸エチル、１－プロパノール、アセトン、等を用いることができる。中でも好ましくは、ＰＧＭＥＡ、ＰＧＭＥ、シクロヘキサノンを用いることができる。

[0380] ［フォトマスク］

また、本発明は、上記したパターン形成方法を用いて作製されたフォトマスクにも関する。上記したパターン形成方法を用いて作成されたフォトマスクは、ＡｒＦエキシマレーザー等で用いられる光透過型マスクであっても、ＥＵＶ光を光源とする反射系リソグラフィーで用いられる光反射型マスクであってもよい。

[0381] ［電子デバイスの製造方法］

また、本発明は、上記したパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法にも関する。本発明の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイスは、電気電子機器（例えば、家電、ＯＡ（Ｏｆｆｉｃｅ Ａｕｔｏｍａｔｉｏｎ）関連機器、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。

実施例

[0382] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0383] ＜溶剤＞

（乳酸エチル１～５の合成）

グルコースを乳酸菌によって乳酸発酵させ、得られた乳酸をエチルエステル化により、乳酸エチル１～５をそれぞれ得た。

（乳酸エチルＣ１の合成）

アセトアルデヒドとシアン化水素から乳酸ニトリルを合成し、加水分解し

乳酸得た。上記で得られた乳酸をエチルエステル化することで、乳酸エチルＣ１を得た。

得られた乳酸エチル１～５、及び乳酸エチルＣ１の具体的な組成について、以下に記載する。各乳酸エチルのＬ体比率、Ｄ体比率は、質量比である。

乳酸エチル１：　（Ｌ体比率９０％、Ｄ体比率１０％）

乳酸エチル２：　（Ｌ体比率６２％、Ｄ体比率３８％）

乳酸エチル３：　（Ｌ体比率５３％、Ｄ体比率４７％）

乳酸エチル４：　（Ｌ体比率４１％、Ｄ体比率５９％）

乳酸エチル５：　（Ｌ体比率　８％、Ｄ体比率９２％）

乳酸エチルＣ１：（Ｌ体比率５０％、Ｄ体比率５０％）

[0384] また、上記乳酸エチル１と同様に乳酸エチル６～８を合成した。乳酸エチル６～８の具体的な組成について、以下に記載する。

乳酸エチル６：　（Ｌ体比率８０％、Ｄ体比率２０％）

乳酸エチル７：　（Ｌ体比率８５％、Ｄ体比率１５％）

乳酸エチル８：　（Ｌ体比率８８％、Ｄ体比率１２％）

[0385] ＜実施例１～５、比較例１＞

上記乳酸エチル１～５、及び乳酸エチルＣ１を用いて、下記のように酢酸含有量、及び純度を測定した。

[0386] ＜酢酸含有量＞

上記乳酸エチル１～５、及び乳酸エチルＣ１の酢酸含有量は、イオンクロマトグラフィー（フロンティアラボ社製熱分解装置ＰＹ２０２０Ｄを接続した株式会社島津製作所社製のガスクロマトグラフ質量分析装置ＧＣＭＳ－ＱＰ２０１０）を用いて測定した（初期値（ｐｐｍ））。

上記乳酸エチル１～５、及び乳酸エチルＣ１を２３℃で１年保存した後に、各々の酢酸含有量について、イオンクロマトグラフィー（フロンティアラボ社製熱分解装置ＰＹ２０２０Ｄを接続した株式会社島津製作所社製のガスクロマトグラフ質量分析装置ＧＣＭＳ－ＱＰ２０１０）を用いて測定した（経時後の酢酸含有量（ｐｐｍ））。

「経時後の酢酸含有量（ｐｐｍ）－初期値（ｐｐｍ）」の値が低いほど、保存安定性が良好となる。

[0387] ＜純度＞

上記乳酸エチル１～５、及び乳酸エチルＣ１の純度は、ガスクロマトグラフィー（フロンティアラボ社製熱分解装置ＰＹ２０２０Ｄを接続した株式会社島津製作所社製のガスクロマトグラフ質量分析装置ＧＣＭＳ－ＱＰ２０１０で）を用いて測定した（初期値（％））。

上記乳酸エチル１～５、及び乳酸エチルＣ１を２３℃で１年保存した後に、各々の純度について、ガスクロマトグラフィー（フロンティアラボ社製熱分解装置ＰＹ２０２０Ｄを接続した株式会社島津製作所社製のガスクロマトグラフ質量分析装置ＧＣＭＳ－ＱＰ２０１０）を用いて測定した（経時後の純度（％））。

「経時後（％）－初期値（％）」の値が低いほど、保存安定性が良好となる。

[0388] 酢酸含有量、純度の評価結果について、下記の表１に示す。

[0389] [表1]

表１

	乳酸エチル	酢酸含有量		純度	
		初期	経時後(23℃,1 年)	初期	経時後(23℃,1 年)
実施例 1	1	8ppm	9ppm	99.84%	99.82%
実施例 2	2	15ppm	18ppm	99.79%	99.77%
実施例 3	3	20ppm	22ppm	99.81%	99.78%
実施例 4	4	12ppm	15ppm	99.82%	99.80%
実施例 5	5	15ppm	16ppm	99.80%	99.79%
比較例 1	C1	30ppm	100ppm	99.81%	99.35%

[0390] 表１から明らかなように、乳酸エチルＣ１と比べて、乳酸エチル１～５は、保存安定性に優れることが分かった。

[0391] ＜樹脂（Ａ）＞

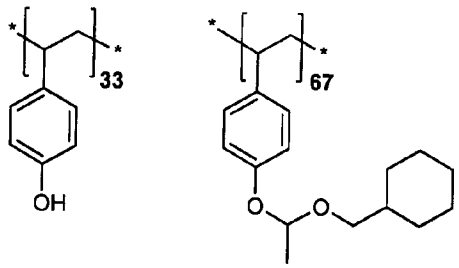
使用した樹脂（Ｐ－１）～（Ｐ－７）について以下に示す。各樹脂の繰り

返し単位の構造及びその含有量（モル比率）、重量平均分子量（Ｍｗ）、及び分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）も示す。

[0392]

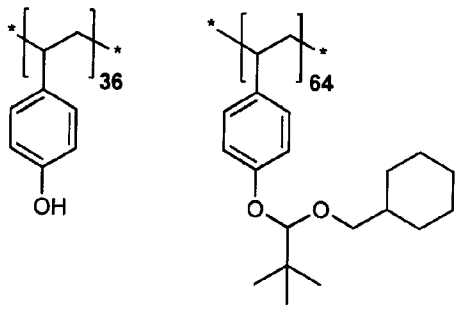
[化64]

(P-1)



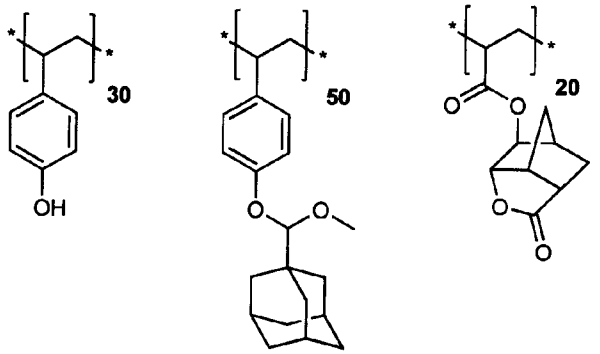
Mw=6000
Mw/Mn=1.31

(P-2)



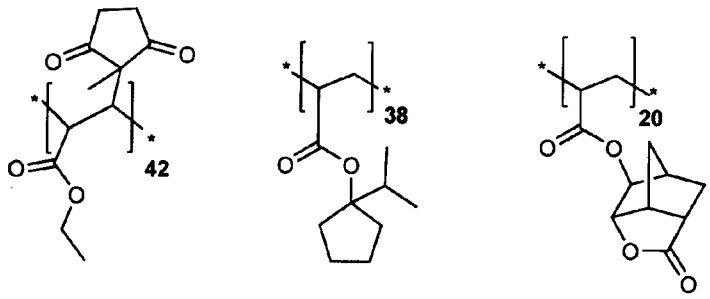
Mw=6000
Mw/Mn=1.36

(P-3)



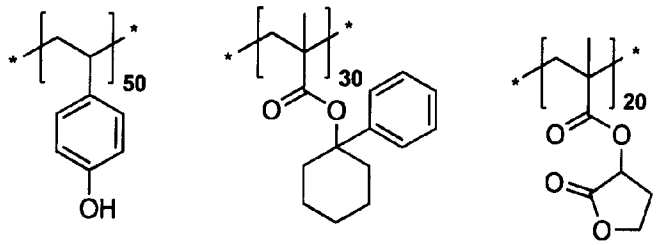
Mw=7500
Mw/Mn=1.45

(P-4)



Mw=6000
Mw/Mn=1.65

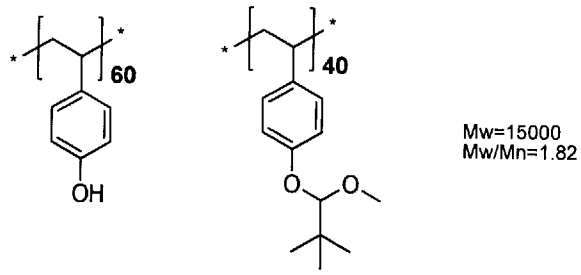
(P-5)



Mw=4500
Mw/Mn=1.31

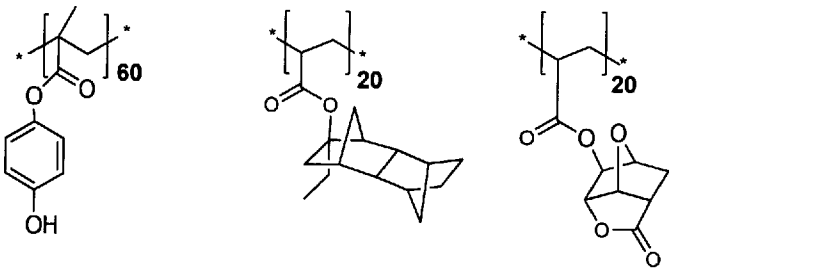
[0393] [化65]

(P-6)



Mw=15000
Mw/Mn=1.82

(P-7)



Mw=8000
Mw/Mn=1.62

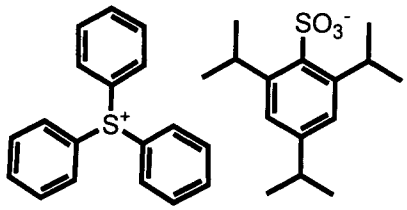
[0394] ＜光酸発生剤＞

使用した光酸発生剤の構造を以下に示す。

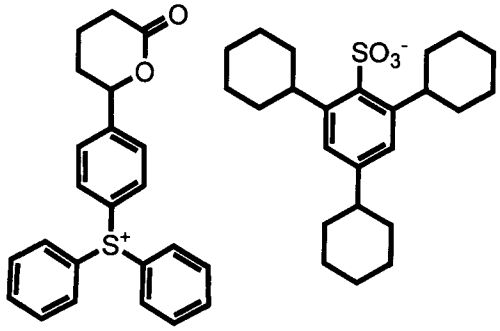
[0395]

[化66]

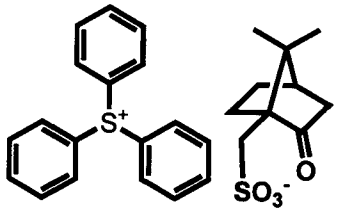
(S-1)



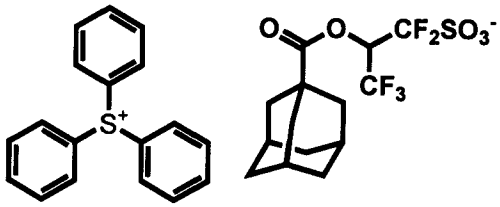
(S-2)



(S-3)



(S-4)



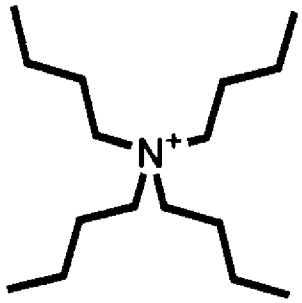
[0396] 光酸発生剤（Ｓ－１）～（Ｓ－４）から生成される酸のｐＫａは、－１０以上５以下である。

[0397] ＜酸拡散制御剤＞

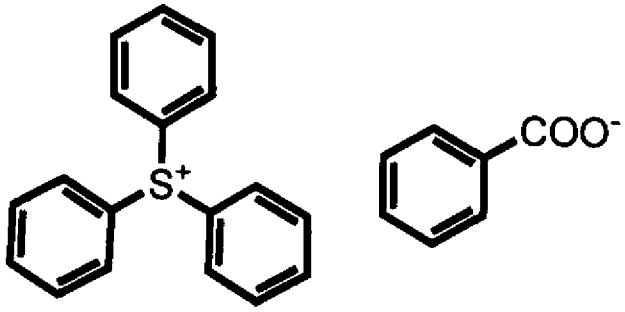
使用した酸拡散制御剤の構造を以下に示す。

[0398] [化67]

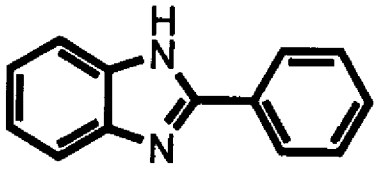
(Q-1)



(Q-2)



(Q-3)



[0399] ＜溶剤＞

使用した溶剤を以下に示す。

ＥＬ１：乳酸エチル１

ＥＬ２：乳酸エチル２

ＥＬ３：乳酸エチル３

ＥＬ４：乳酸エチル４

ＥＬ５：乳酸エチル５

ＥＬ６：乳酸エチル６

ＥＬ７：乳酸エチル７

ＥＬ８：乳酸エチル８

ＥＬＣ１：乳酸エチルＣ１（比較例用）

ＰＧＭＥＡ：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

ＰＧＭＥ：プロピレングリコールモノメチルエーテル

[0400] ＜実施例１０１～１１６、比較例１０１～１０２＞

［レジスト組成物の塗液調製及び塗設］

下記表２に示す成分を下記表２に示す溶剤に溶解させ、下記表２に示した固形分濃度の溶液を調製し、これを０．０２μｍのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、レジスト組成物Ｒ－１～Ｒ－１６、Ｒ－Ｃ１～Ｒ－Ｃ２を得た。

これらのレジスト組成物を、予めヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）処理を施した６インチＳｉウェハ上に東京エレクトロン製スピンコーターＭａｒｋ８を用いて塗布し、１３０℃、３００秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚１００ｎｍのレジスト膜を得た。

ここで、１インチは、０．０２５４ｍである。

なお、上記Ｓｉウェハをクロム基板に変更しても、同様の結果が得られるものである。

[0401] ［ＥＢ露光及び現像］

上記で得られたレジスト膜が塗布されたウェハを、電子線描画装置（（株）日立製作所製ＨＬ７５０、加速電圧５０ＫｅＶ）を用いて、パターン照射を行った。この際、１：１のラインアンドスペースが形成されるように描画を行った。電子線描画後、ホットプレート上で、１００℃で６０秒間加熱した後、２．３８質量％のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液をパドルして３０秒間現像し、純水でリンスをした後、４０００ｒｐｍの回転数で３０秒間ウェハを回転させた後、９５℃で６０秒間加熱を行うことにより、線幅５０ｎｍの１：１ラインアンドスペースパターンのレジストパターンを得た。

[0402] ［評価］

（１）感度

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製Ｓ－４３００）を用いて観察した。線幅５０ｎｍの１：１ラインアンドスペースのレジストパターンを解像するときの露光量（電子線照射量）を感度（Ｅｏｐ）とした（経時前の感度）。

上記レジスト組成物を２３℃で１年保管し、前述の通りにレジストパターンを形成して、感度を測定した（経時後の感度）。

[0403] （２）ＬＳ解像力

上記の感度を示す露光量における限界解像力（ラインとスペース（ライン：スペース＝１：１）が分離解像する最小の線幅）をＬ／Ｓ解像力（ｎｍ）とした（経時前の解像力）。

上記レジスト組成物を２３℃で１年保管し、前述の通りにレジストパターンを形成して、Ｌ／Ｓ解像力を測定した（経時後のＬＳ解像力）。

[0404] （３）形状

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製Ｓ－４３００）を用いて観察した（経時前の形状）。

上記レジスト組成物を２３℃で１年保管し、前述の通りにレジストパターンを形成して、形状を測定した（経時後の形状）。

[0405] なお、下記表２において、溶剤以外の各成分の含有量（質量％）は、全固形分に対する含有比率を意味する。また、下記表２には用いた溶剤の全溶剤に対する含有比率（質量％）を記載した。

評価結果を表３に記載した。

[0406]

[表2]

表2

レジスト組成物	樹脂		酸拡散制御剤		光酸発生剤		溶剤		全固形分濃度（質量%）
	種類	固形分比率（質量%）	種類	固形分比率（質量%）	種類	固形分比率（質量%）	種類	濃度（質量%）	
R－1	P-1	81.68	Q-1	4.65	S-1	13.67	EL1/PGME/PGMEA	50/20/30	2.6
R－2	P-1	81.68	Q-1	4.65	S-1	13.67	EL2/PGME/PGMEA	50/20/30	2.6
R－3	P-1	81.68	Q-1	4.65	S-1	13.67	EL3/PGME/PGMEA	50/20/30	2.6
R－4	P-1	81.68	Q-1	4.65	S-1	13.67	EL4/PGME/PGMEA	50/20/30	2.6
R－5	P-1	81.68	Q-1	4.65	S-1	13.67	EL5/PGME/PGMEA	50/20/30	2.6
R－C1	P-1	81.68	Q-1	4.65	S-1	13.67	ELC1/PGME/PGMEA	50/20/30	2.6

[0407] [表3]

表２（続き）

レジスト組成物	樹脂		酸拡散制御剤		光酸発生剤		溶剤		全固形分濃度（質量%）
	種類	固形分比率（質量%）	種類	固形分比率（質量%）	種類	固形分比率（質量%）	種類	濃度（質量%）	
R－6	P-1	81.68	Q-1	4.65	S-1	13.67	EL1/PGME/PGMEA	10/20/70	2.6
R－7	P-1	81.68	Q-1	4.65	S-1	13.67	EL6/PGME/PGMEA	50/20/30	2.6
R－8	P-1	81.68	Q-1	4.65	S-1	13.67	EL7/PGME/PGMEA	80/20/0	2.6
R－9	P-2	73.04	Q-2	8.76	S-2	18.20	EL8/PGME/PGMEA	50/20/30	2.8
R－10	P-1	79.23	Q-3	4.65	S-2	16.12	EL1/PGME/PGMEA	60/30/10	2.4
R－11	P-3	79.21	Q-1	4.12	S-2	16.67	EL1/PGME/PGMEA	50/20/30	2.9
R－12	P-4	78.20	Q-1	4.65	S-4	17.15	EL1/PGME/PGMEA	50/20/30	2.5
R－13	P-5	78.73	Q-1	4.12	S-4	17.15	EL1/PGME/PGMEA	50/20/30	3.1
R－14	P-1	79.21	Q-1	4.19	S-3	16.60	EL1/PGME/PGMEA	50/20/30	2.8
R－15	P-6	80.35	Q-1	4.44	S-2	15.21	EL1/PGME/PGMEA	50/20/30	2.9
R－16	P-7	81.24	Q-2	8.55	S-4	10.21	EL1/PGME/PGMEA	50/20/30	2.9
R－C2	P-1	81.68	Q-1	4.65	S-1	13.67	ELC1/PGME/PGMEA	10/20/70	2.6

[0408] [表4]

表3

	レジスト組成物	感度(uC/cm^2)		LS解像力(nm)		形状	
		経時前	経時後 (23℃,1年)	経時前	経時後 (23℃,1年)	経時前	経時後 (23℃,1年)
実施例101	R−1	57.5	57.3	70	70	矩形	矩形
実施例102	R−2	57.1	56.8	70	70	矩形	矩形
実施例103	R−3	57.7	57.3	65	70	矩形	矩形
実施例104	R−4	58.1	57.8	70	70	矩形	矩形
実施例105	R−5	58.6	58.4	70	70	矩形	矩形
比較例101	R−C1	57.5	55.3	70	85	矩形	Round-top

[0409] [表5]

表３（続き）

	レジスト組成物	感度(uC/cm^2)		LS 解像力(nm)		形状	
		経時前	経時後 (23℃,1 年)	経時前	経時後 (23℃,1 年)	経時前	経時後 (23℃,1 年)
実施例 106	R－6	57.7	57.4	70	70	矩形	矩形
実施例 107	R－7	57.5	57.3	80	80	矩形	矩形
実施例 108	R－8	58.1	57.8	80	80	矩形	矩形
実施例 109	R－9	56.2	56.0	65	65	矩形	矩形
実施例 110	R－10	53.2	53.2	65	70	矩形	矩形
実施例 111	R－11	60.2	60.0	65	65	矩形	矩形
実施例 112	R－12	55.5	55.2	85	85	矩形	矩形
実施例 113	R－13	56.1	56.0	80	80	矩形	矩形
実施例 114	R－14	53.2	53.0	75	75	矩形	矩形
実施例 115	R－15	53.2	53.0	75	80	矩形	矩形
実施例 116	R－16	53.2	53.0	70	70	矩形	矩形
比較例 102	R－C2	57.5	56.5	70	80	矩形	Round-top

[0410] ＜実施例２０１＞

［レジスト組成物の塗液調製及び塗設］

下記表４に示す成分を下記表４に示す溶剤に溶解させ、下記表４に示した固形分濃度の溶液を調製し、これを０．０２μｍのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、レジスト組成物Ｒ－２１を得た。

これらのレジスト組成物を、予めヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）処理を施した６インチＳｉウェハ上に東京エレクトロン製スピンコーターＭａｒｋ８を用いて塗布し、１００℃、６０秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚１５０ｎｍのレジスト膜を得た。

ここで、１インチは、０．０２５４ｍである。

なお、上記Ｓｉウェハをクロム基板に変更しても、同様の結果が得られるものである。

[0411] ［極紫外線（ＥＵＶ）露光］

上記で得られたレジスト膜の塗布されたウェハを、ＥＵＶ露光装置（Ｅｘｉｔｅｃｈ社製 Ｍｉｃｒｏ Ｅｘｐｏｓｕｒｅ Ｔｏｏｌ、ＮＡ（開口数）０．３、Ｑｕａｄｒｕｐｏｌｅ、アウターシグマ０．６８、インナーシグマ０．３６）を用い、露光マスク（ライン／スペース＝１／１）を使用して、パターン露光を行った。露光後、ホットプレート上で、１００℃で９０秒間加熱した後、２．３８質量％のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド（ＴＭＡＨ）水溶液を用いて６０秒間浸漬した後、３０秒間、水でリンスした。その後、４０００ｒｐｍの回転数で３０秒間ウェハを回転させた後、９５℃で６０秒間ベークを行なうことにより、線幅５０ｎｍの１：１ラインアンドスペースパターンのレジストパターンを得た。

[0412] ［評価］

（１）感度

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製Ｓ－４３００）を用いて観察した。線幅５０ｎｍの１：１ラインアンドスペー

スのレジストパターンを解像するときの露光量（ＥＵＶ照射量）を感度（Ｅｏｐ）とした（経時前の感度）。

上記レジスト組成物を２３℃で１年保管し、前述の通りにレジストパターンを形成して、感度を測定した（経時後の感度）。

[0413] （２）ＬＳ解像力

上記の感度を示す露光量における限界解像力（ラインとスペース（ライン：スペース＝１：１）が分離解像する最小の線幅）をＬ／Ｓ解像力（ｎｍ）とした（経時前の解像力）。

上記レジスト組成物を２３℃で１年保管し、前述の通りにレジストパターンを形成して、Ｌ／Ｓ解像力を測定した（経時後のＬＳ解像力）。

[0414] （３）形状

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製Ｓ－４３００）を用いて観察した（経時前の形状）。

上記レジスト組成物を２３℃で１年保管し、前述の通りにレジストパターンを形成して、形状を測定した（経時後の形状）。

[0415] なお、下記表４において、溶剤以外の各成分の含有量（質量％）は、全固形分に対する含有比率を意味する。また、下記表４には用いた溶剤の全溶剤に対する含有比率（質量％）を記載した。

評価結果を表５に記載した。

[0416]

[表6]

表4

レジスト組成物	樹脂		酸拡散制御剤		光酸発生剤		溶剤		全固形分濃度（質量%）
	種類	固形分比率（質量%）	種類	固形分比率（質量%）	種類	固形分比率（質量%）	種類	濃度（質量%）	
R-21	P-8	78.60	Q-4	4.88	S-5	16.52	EL1/PGME/PGMEA	50/20/30	1.4

[0417] [表7]

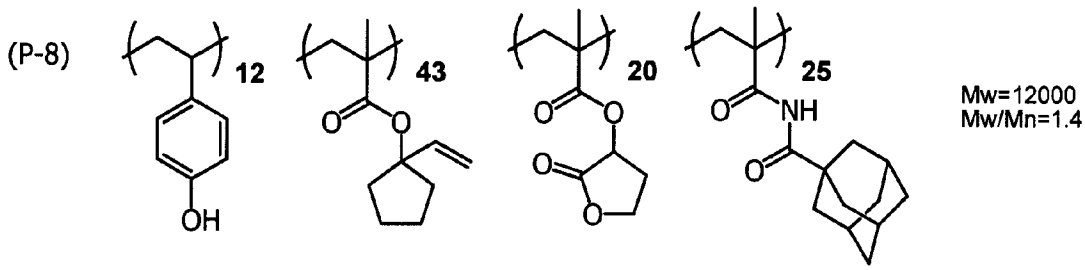
表５

	レジスト組成物	感度(mJ/cm^2)		LS解像力(nm)		形状	
		経時前	経時後（23℃,1年）	経時前	経時後（23℃,1年）	経時前	経時後（23℃,1年）
実施例201	R－21	20.2	20.1	27	27	矩形	矩形

[0418] 使用した樹脂（Ｐ－８）について以下に示す。樹脂（Ｐ－８）の繰り返し

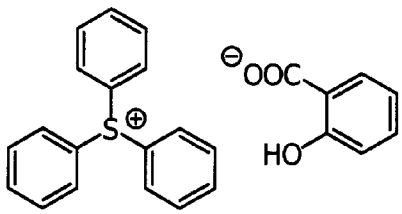
単位の構造及びその含有量（モル比率）、重量平均分子量（Ｍｗ）、及び分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）も示す。

[0419] [化68]



[0420] 酸拡散制御剤（Ｑ－４）の構造を以下に示す。

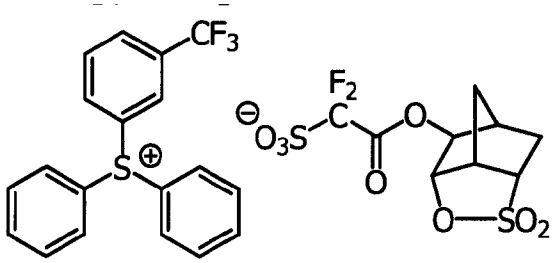
[0421] [化69]



(Q-4)

[0422] 光酸発生剤（Ｓ－５）の構造を以下に示す。

[0423] [化70]



(S-5)

[0424] 光酸発生剤（Ｓ－５）から生成される酸のｐＫａは、－１０以上５以下である。

[0425] 表２～５の結果から、実施例のレジスト組成物は、一定期間保存した場合

であっても、パターン形成において、良好な感度、良好な解像性、良好なパターン形状を極めて高次元で並立できることが分かった。

産業上の利用可能性

[0426] 本発明によれば、一定期間保存した場合であっても、良好な感度、良好な解像性、良好なパターン形状を極めて高次元で並立可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びにこれを用いた、感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法、及びフォトマスクを提供することができる。

[0427] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、２０１８年６月２９日出願の日本特許出願（特願２０１８－１２５４１９）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 光学異性体のＬ体またはＤ体のうち、一方の比率が他方の比率より１％以上高い乳酸エチルを溶剤として含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項2] 前記乳酸エチルの含有量が、前記溶剤の全量に対して１０質量％以上である、請求項１に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項3] 酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂を含む、請求項１又は２に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項4] 更に、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含む、請求項１～３のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項5] 更に、酸拡散制御剤を含む、請求項１～４のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項6] 前記活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物から生成される酸のｐＫａが－１０以上５以下である、請求項４又は５に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項7] 前記酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂が、酸の作用により分解し、極性が増大する基を有する樹脂であって、酸の作用により分解し、極性が増大する基がアセタール構造を有する、請求項３～６のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項8] ラクトン構造又はスルトン構造を有する化合物を含む、請求項１～７のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項9] フォトマスク製造用である、請求項１～８のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項10] 請求項１～８のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された感活性光線性又は感放射線性膜。

[請求項11] 請求項１～８のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いてレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

前記レジスト膜を露光する露光工程と、

露光された前記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を含むパターン形成方法。

[請求項12] 請求項１１に記載のパターン形成方法を用いて作製されたフォトマスク。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/025174

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/20(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)
Int.Cl. G03F7/004, G03F7/039, G03F7/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	RAJTA, I. et al., "Proton beam micromachining on strippable aqueous base developable negative resist", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials & Atoms, 17 March 2005, 231, 423-427	1-2, 4-6, 10-11 3, 7-9, 12
A	JP 2003-140346 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 14 May 2003 (Family: none)	1-12
A	WO 2009/119821 A1 (TAIYO INK MFG. CO., LTD.) 01 October 2009 & CN 101981131 A & KR 10-2010-0131466 A	1-12

☐ 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
26 August 2019 (26.08.2019)	10 September 2019 (10.09.2019)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０２５１７４

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, G03F7/20(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, G03F7/039, G03F7/20

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	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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	RAJTA, I. et al., Proton beam micromachining on strippable aqueous base developable negative resist,	1-2,4-6,10-11
A	Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials & Atoms, 2005.03.17, 231, 423-427	3,7-9,12
A	JP 2003-140346 A (三菱レイヨン株式会社) 2003.05.14, (ファミリーなし)	1-12

☑　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
２６．０８．２０１９	１０．０９．２０１９

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　３７１８
外川　敬之
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
A	WO 2009/119821 A1（太陽インキ製造株式会社） 2009.10.01, & CN 101981131 A & KR 10-2010-0131466 A	1-12