

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7084995号

(P7084995)

(45)発行日 令和4年6月15日(2022.6.15)

(24)登録日 令和4年6月7日(2022.6.7)

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 F 7/039(2006.01)

G 0 3 F 7/039 6 0 1

G 0 3 F 7/004(2006.01)

G 0 3 F 7/004 5 0 3 A

C 0 8 F 220/58 (2006.01)

C 0 8 F 220/58

C 0 8 F 228/06 (2006.01)

C 0 8 F 228/06

C 0 8 F 220/12 (2006.01)

C 0 8 F 220/12

請求項の数 22 (全74頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-528705(P2020-528705)

(86)(22)出願日 令和1年5月15日(2019.5.15)

(86)国際出願番号 PCT/JP2019/019333

(87)国際公開番号 WO2020/008734

(87)国際公開日 令和2年1月9日(2020.1.9)

審査請求日 令和2年10月20日(2020.10.20)

(31)優先権主張番号 特願2018-128916(P2018-128916)

(32)優先日 平成30年7月6日(2018.7.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(73)特許権者 306037311

富士フイルム株式会社

東京都港区西麻布2丁目26番30号

(74)代理人 100152984

弁理士 伊東 秀明

(74)代理人 100148080

弁理士 三橋 史生

(72)発明者 浅川 大輔

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地

富士フイルム株式会社内

(72)発明者 後藤 研由

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地

富士フイルム株式会社内

(72)発明者 小島 雅史

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地

最終頁に続く

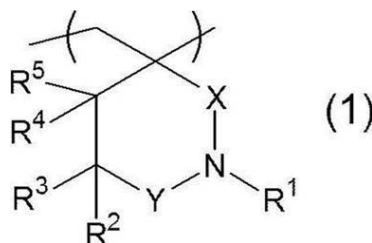
(54)【発明の名称】 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、樹脂

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される繰り返し単位を含み、酸の作用により極性が増大する樹脂を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化1】



上記一般式(1)中、Xは、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、又は $-\text{CS}-$ を表す。Yは、2価の連結基を表す。R¹は、1価の有機基を表す。R²~R⁵は、各々独立に、水素原子、又は1価の有機基を表す。

【請求項2】

前記樹脂は、

前記一般式(1)で表される繰り返し単位と、酸分解性基を有する繰り返し単位とを含む樹脂であるか、又は、

前記一般式(1)で表される繰り返し単位中のR¹が酸分解性基を含む1価の有機基を表

す樹脂である、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】

前記 Y は、置換又は無置換のアルキレン基、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、又は $-CS-$ を表す、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】

一般式 (1) で表される繰り返し単位において、X、Y、式中に明示される窒素原子、R₂ 及び R₃ が置換した炭素原子、R₄ 及び R₅ が置換した炭素原子、並びに、主鎖と結合する炭素原子から構成される環の環員数が 6 である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記 R₁ が、ヘテロ原子を含む置換又は無置換の炭化水素基を表す、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 R₁ が、

ヘテロ原子を含む環状構造を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の炭化水素基を表すか、

プロトン供与性基を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の炭化水素基を表すか、又は、

酸の作用により脱離する脱離基でプロトン供与性基が保護された基を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の炭化水素基を表す、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 7】

前記ヘテロ原子を含む環状構造が、置換若しくは無置換のラクトン構造、置換若しくは無置換のスルホン構造、又は、置換若しくは無置換の環状カーボネート構造を表し、

前記プロトン供与性基が、スルホンアミド基、カルボキシ基、又は水酸基を表す、請求項 6 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】

前記プロトン供与性基を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の炭化水素基が、前記プロトン供与性基を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の直鎖状又は分岐鎖状の炭化水素基を表す、請求項 6 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】

前記樹脂が、更に、極性基を有する繰り返し単位を含む、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】

更に、光酸発生剤を含む、請求項 1 ～ 9 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 11】

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

【請求項 12】

請求項 1 ～ 10 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。

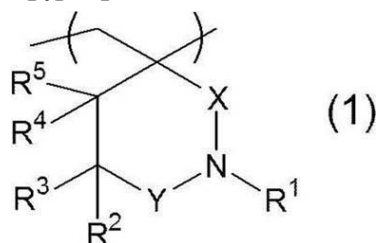
【請求項 13】

請求項 12 に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

【請求項 14】

下記一般式 (1) で表される繰り返し単位を含み、酸の作用により極性が増大する樹脂。

【化 2】



上記一般式（１）中、X は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、又は $-\text{CS}-$ を表す。 Y は、２価の連結基を表す。 R^1 は、１価の有機基を表す。 $\text{R}^2 \sim \text{R}^5$ は、各々独立に、水素原子、又は１価の有機基を表す。

【請求項 15】

前記樹脂は、

前記一般式（１）で表される繰返し単位と、酸分解性基を有する繰返し単位とを含む樹脂であるか、又は、

前記一般式（１）で表される繰返し単位中の R^1 が酸分解性基を含む１価の有機基を表す樹脂である、請求項 14 に記載の樹脂。

【請求項 16】

前記 Y は、置換又は無置換のアルキレン基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、又は $-\text{CS}-$ を表す、請求項 14 又は 15 に記載の樹脂。

【請求項 17】

一般式（１）で表される繰返し単位において、X、Y、式中に明示される窒素原子、 R^2 及び R^3 が置換した炭素原子、 R^4 及び R^5 が置換した炭素原子、並びに、主鎖と結合する炭素原子から構成される環の環員数が 6 である、請求項 14 ～ 16 のいずれか 1 項に記載の樹脂。

【請求項 18】

前記 R^1 が、ヘテロ原子を含む置換又は無置換の炭化水素基を表す、請求項 14 ～ 17 のいずれか 1 項に記載の樹脂。

【請求項 19】

前記 R^1 が、

ヘテロ原子を含む環状構造を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の炭化水素基を表すか、

プロトン供与性基を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の炭化水素基を表すか、又は、

酸的作用により脱離する脱離基でプロトン供与性基が保護された基を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の炭化水素基を表す、請求項 14 ～ 18 のいずれか 1 項に記載の樹脂。

【請求項 20】

前記ヘテロ原子を含む環状構造が、置換若しくは無置換のラクトン構造、置換若しくは無置換のスルトン構造、又は、置換若しくは無置換の環状カーボネート構造を表し、

前記プロトン供与性基が、スルホンアミド基、カルボキシ基、又は水酸基を表す、請求項 19 に記載の樹脂。

【請求項 21】

前記プロトン供与性基を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の炭化水素基が、前記プロトン供与性基を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の直鎖状又は分岐鎖状の炭化水素基を表す、請求項 19 に記載の樹脂。

【請求項 22】

前記樹脂が、更に、極性基を有する繰返し単位を含む、請求項 14 ～ 21 のいずれか 1 項に記載の樹脂。

【発明の詳細な説明】

【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、レジスト膜、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、及び樹脂に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、IC（Integrated Circuit、集積回路）及びLSI（Large Scale Integrated circuit、大規模集積回路）等の半導体デバイスの製造プロセスにおいては、化学増幅型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。

【0003】

例えば、特許文献1の実施例欄では、マレイミド基に由来する繰り返し単位を含み、酸の作用により分解して極性が増大する樹脂を含むレジスト組成物を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】国際公開第2014/017144号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者らは、特許文献1に記載されたレジスト組成物について検討したところ、露光ラティチュード（EL：Exposure Latitude）が必ずしも十分ではないことを明らかとした。

【0006】

そこで、本発明は、露光ラティチュードに優れた感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたレジスト膜、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法を提供することを課題とする。

また、本発明は、新規な樹脂を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、特定構造の樹脂を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によれば上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、以下の構成により上記課題を解決できることを見出した。

【0008】

〔1〕 後述する一般式（1）で表される繰り返し単位を含み、酸の作用により極性が増大する樹脂を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔2〕 上記樹脂は、上記一般式（1）で表される繰り返し単位と、酸分解性基を有する繰り返し単位とを含む樹脂であるか、又は、上記一般式（1）で表される繰り返し単位中のR¹が酸分解性基を含む1価の有機基を表す樹脂である、〔1〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔3〕 上記Xは、-CO-、-SO₂-、-SO-、又は-CS-を表し、上記Yは、置換又は無置換のアルキレン基、-CO-、-SO₂-、-SO-、又は-CS-を表す、〔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。

〔4〕 上記R¹が、ヘテロ原子を含む置換又は無置換の炭化水素基を表す、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔5〕 上記R¹が、ヘテロ原子を含む環状構造を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の炭化水素基を表すか、プロトン供与性基を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の炭化水素基を表すか、又は、

10

20

30

40

50

酸の作用により脱離する脱離基でプロトン供与性基が保護された基を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の炭化水素基を表す、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔６〕 上記ヘテロ原子を含む環状構造が、置換若しくは無置換のラクトン構造、置換若しくは無置換のスルトン構造、又は、置換若しくは無置換の環状カーボネート構造を表し、上記プロトン供与性基が、スルホンアミド基、カルボキシ基、又は水酸基を表す、〔５〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔７〕 上記プロトン供与性基を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の炭化水素基が、上記プロトン供与性基を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の直鎖状又は分岐鎖状の炭化水素基を表す、〔５〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

10

〔８〕 上記樹脂が、更に、極性基を有する繰り返し単位を含む、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔９〕 更に、光酸発生剤を含む、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔１０〕 〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト膜。

〔１１〕 〔１〕～〔９〕のいずれか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、

上記レジスト膜を露光する露光工程と、

20

露光された上記レジスト膜を、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含む、電子デバイスの製造方法。

〔１３〕 下記一般式（１）で表される繰り返し単位を含み、酸の作用により極性が増大する樹脂。

〔１４〕 上記樹脂は、上記一般式（１）で表される繰り返し単位と、酸分解性基を有する繰り返し単位とを含む樹脂であるか、又は、上記一般式（１）で表される繰り返し単位中の R^1 が酸分解性基を含む１価の有機基を表す樹脂である、〔１３〕に記載の樹脂。

〔１５〕 上記 X は、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、又は $-CS-$ を表し、上記 Y は、置換又は無置換のアルキレン基、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、又は $-CS-$ を表す、〔１３〕又は〔１４〕に記載の樹脂。

30

〔１６〕 上記 R^1 が、ヘテロ原子を含む置換又は無置換の炭化水素基を表す、〔１３〕～〔１５〕のいずれかに記載の樹脂。

〔１７〕 上記 R^1 が、ヘテロ原子を含む環状構造を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の炭化水素基を表すか、

プロトン供与性基を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の炭化水素基を表すか、又は、

酸の作用により脱離する脱離基でプロトン供与性基が保護された基を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の炭化水素基を表す、〔１３〕～〔１６〕のいずれかに記載の樹脂。

40

〔１８〕 上記ヘテロ原子を含む環状構造が、置換若しくは無置換のラクトン構造、置換若しくは無置換のスルトン構造、又は、置換若しくは無置換の環状カーボネート構造を表し、上記プロトン供与性基が、スルホンアミド基、カルボキシ基、又は水酸基を表す、請求項１７に記載の樹脂。

〔１９〕 上記プロトン供与性基を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の炭化水素基が、上記プロトン供与性基を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の直鎖状又は分岐鎖状の炭化水素基を表す、〔１７〕に記載の樹脂。

〔２０〕 上記樹脂が、更に、極性基を有する繰り返し単位を含む、〔１３〕～〔１９〕のいずれかに記載の樹脂。

【発明の効果】

50

【0009】

本発明によれば、露光ラティチュードに優れた感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供できる。

また、本発明によれば、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたレジスト膜、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法を提供できる。

また、本発明によれば、新規な樹脂を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

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制限されない。

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（EUV光：Extreme Ultraviolet）、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光等による露光のみならず、電子線、及びイオンビーム等の粒子線による描画も含む。

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。

【0011】

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アクリレートを表す。

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（Gel Permeation Chromatography）装置（東ソー社製HLC-8120GPC）によるGPC測定（溶媒：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（Refractive Index Detector））によるポリスチレン換算値として定義される。

【0012】

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。

【0013】

また、本明細書において、「置換基を有していてもよい」というときの置換基の種類、置換基の位置、及び、置換基の数は特に制限されない。置換基の数は例えば、1つ、2つ、3つ、又はそれ以上であってもよい。置換基の例としては水素原子を除く1価の非金属原子団を挙げることができ、例えば、以下の置換基群Tから選択できる。

（置換基T）

置換基Tとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基及びtert-ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基及びp-トリルオキシ基等のアリールオキシ基；メトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基及びフェノキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基及びベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；アセチル基、ベンゾイル基、イソブチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基及びメトキサリル基等のアシル基；メチルスルファニル基及びtert-ブチルスルファニル基等のアルキルスルファニル基；フェニルスルファニル基及びp-トリルスルファニル基等のアリールスルファニル基；アルキル基；シクロアルキル基；アリール基；ヘテロアリール基；水酸基；カルボキシ基；ホルミル基；スルホ基；シアノ基；アルキルアミノカルボニル基；アリールアミノカルボ

10

20

30

40

50

ニル基；スルホンアミド基；シリル基；アミノ基；モノアルキルアミノ基；ジアルキルアミノ基；アリールアミノ基；並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

【0014】

〔感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物〕

本発明の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、後述する一般式（1）で表される繰り返し単位を含み、酸の作用により極性が増大する樹脂（以下「樹脂（A）」ともいう。）を含む。

【0015】

上記構成とすることにより、本発明の組成物は、露光ラティチュードが優れる（言い換えると、EL性能が優れる）。

上記作用機序については明らかではないが、以下のように推測される。

樹脂（A）は、後述する一般式（1）で表される繰り返し単位を含むことから、主鎖の分子運動が固定化されている（言い換えると、主鎖の分子の運動性が低い）。これに起因して、本発明の組成物を用いて形成される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物膜（以下「レジスト膜」ともいう。）の露光の際に、光酸発生剤から発生する酸が未露光領域に拡散しにくく、この結果として優れたEL性能が発現すると考えられる。

【0016】

更に、後述する一般式（1）で表される繰り返し単位中のR¹が、ヘテロ原子を含む置換又は無置換の炭化水素基（以下、「特定置換基」ともいう。）を表す場合、EL性能が更に一層優れることが確認されている。

上記作用機序については明らかではないが、以下のように推測される。

樹脂（A）中の上記特定置換基は、ヘテロ原子の存在により光酸発生剤から発生する酸との相互作用に優れており（言い換えると、樹脂（A）中の上記特定置換基は、光酸発生剤から発生する酸をトラップする機能を有しており）、且つ、主鎖から離れた位置に張り出して存在すると考えられる。樹脂（A）の上記構造に起因して、レジスト膜の露光の際に、光酸発生剤から発生する酸は未露光領域により一層拡散しにくくなり、この結果としてEL性能がより優れると考えられる。

【0017】

更に、樹脂（A）が極性基を有する繰り返し単位を含有する場合においても、EL性能が更に一層優れることを確認している。

【0018】

以下、本発明の組成物に含まれる成分について詳述する。なお、本発明の組成物は、いわゆるレジスト組成物であり、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。

本発明の組成物は、典型的には、化学増幅型のレジスト組成物である。

【0019】

〔樹脂〕

<樹脂（A）>

樹脂（A）は、後述する一般式（1）で表される繰り返し単位を含み、且つ酸の作用により極性が増大する樹脂である。

ここで、「酸の作用により極性が増大する樹脂」とは、典型的には、酸の作用により分解して極性が増大する基（以下、「酸分解性基」ともいう。）を有する繰り返し単位（以下、「酸分解性繰り返し単位」ともいう。）を含む樹脂が挙げられる。

後述するように、樹脂（A）は、後述する一般式（1）で表される繰り返し単位と、酸分解性繰り返し単位とを含む樹脂であってもよいし、後述する一般式（1）で表される繰り返し単位が、酸分解性繰り返し単位であってもよい。

【0020】

樹脂（A）は、上述のとおり、酸の作用により極性が増大する樹脂である。したがって、後述する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

10

20

30

40

50

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。

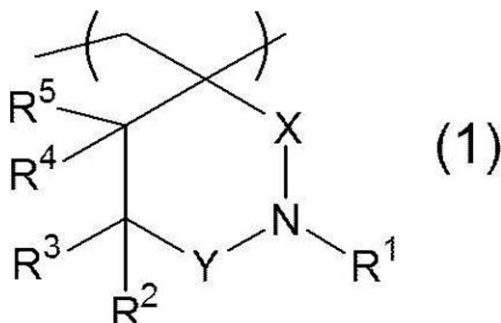
【0021】

以下に、樹脂（A）に含まれる一般式（1）で表される繰り返し単位（以下、「繰り返し単位A」ともいう。）、及び任意で含まれていてもよいその他の繰り返し単位について詳述する。

《繰り返し単位A（一般式（1）で表される繰り返し単位）》

【0022】

【化1】



【0023】

上記一般式（1）中、X及びYは、各々独立に、2価の連結基を表す。

X及びYで表される2価の連結基としては特に制限されず、例えば、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CS}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NRA}-$ 、アルキレン基、及びこれらを2種以上組み合わせた基が挙げられる。ここで、RAは、水素原子、又はアルキル基（好ましくは炭素数1～10）を表す。

なお、上記アルキレン基の炭素数としては、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～4が更に好ましく、1又は2が特に好ましい。また、上記アルキレン基は、置換基を有していてもよい。置換基としては特に制限されないが、上記置換基群Tで例示されるものが挙げられる。

【0024】

Xで表される2価の連結基としては、なかでも、EL性能がより優れる点で、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、又は $-\text{CS}-$ が好ましい。

【0025】

Yで表される2価の連結基としては、なかでも、EL性能がより優れる点で、アルキレン基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、又は $-\text{CS}-$ が好ましく、炭素数1～4のアルキレン基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、又は $-\text{CS}-$ がより好ましく、炭素数1又は2のアルキレン基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、又は $-\text{CS}-$ が更に好ましい。

なお、上記アルキレン基は、置換基を有していてもよい。置換基としては特に制限されないが、上記置換基群Tで例示されるものが挙げられる。

【0026】

上記一般式（1）中、X、Y、式中に明示された窒素原子、及び式中に明示された3つの炭素原子（R2及びR3が置換した炭素原子、R4及びR5が置換した炭素原子、及び主鎖と結合する炭素原子）から構成される環の環員数としては特に制限されないが、例えば、6～12であり、6～10が好ましく、6～8がより好ましい。

【0027】

R1は、1価の有機基を表す。

R1で表される1価の有機基としては特に制限されないが、例えば、上述した置換基群Tで例示された基が挙げられ、なかでも、EL性能がより優れる点で、ヘテロ原子を含む置換又は無置換の炭化水素基が好ましい。

【0028】

上記ヘテロ原子を含む置換又は無置換の炭化水素基としては特に制限されないが、ヘテロ

原子を含む置換又は無置換の脂肪族炭化水素基（直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれであってもよい。）が好ましい。

ヘテロ原子を含む置換又は無置換の脂肪族炭化水素基としては、例えば、ヘテロ原子を含む置換又は無置換の炭素数 1～30 のアルキル基、ヘテロ原子を含む置換又は無置換の炭素数 2～30 のアルケニル基、及びヘテロ原子を含む置換又は無置換の炭素数 2～30 のアルキニル基が挙げられ、なかでも、ヘテロ原子を含む置換又は無置換の炭素数 1～30 のアルキル基が好ましい。

【0029】

上記ヘテロ原子の種類は特に制限されないが、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子等が挙げられ、例えば、 $-Y^1-$ 、 $-N(R^a)-$ 、 $-C(=Y^2)-$ 、 $-CON(R^b)-$ 、 $-C(=Y^3)Y^4-$ 、 $-SOt-$ 、 $-SO_2N(R^c)-$ 、若しくはこれらを組み合わせた基、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-OH$ 、又は $-SH$ の態様で含まれることが好ましい。

$Y^1\sim Y^4$ は、各々独立に、酸素原子又は硫黄原子を表す。 t は、1～3の整数を表す。

上記 R^a 、 R^b 、及び R^c は、各々独立に、水素原子、又は炭素数 1～10 のアルキル基を表す。

【0030】

ヘテロ原子が含まれる態様としては、具体的には、エステル基（ $*-COO-*$ ）、チオエステル基（ $*-CSO-*$ ）、スルホネート基（ $*-SO_3-*$ ）、スルホンアミド基（ $*-N(R^a)-SO_2-*$ ）、カーボネート基（ $*-O-CO-O-*$ ）、チオカーボネート基（ $*-O-CS-O-*$ 、 $*-S-CO-O-*$ 、 $*-S-CS-O-*$ 、又は $*-S-CS-S-*$ ）、カーバメート基（ $*-N(R^a)-COO-*$ ）、チオカーバメート基（ $*-N(R^a)-CSO-*$ ）、スルホキシド基（ $*-SO-*$ ）、スルホニル基（ $*-SO_2-*$ ）、ケトン基（ $*-CO-*$ ）、チオケトン基（ $*-CS-*$ ）、イミド基（ $*-CO-N(R^a)-CO-*$ ）、チオイミド基（ $*-CS-N(R^a)-CS-*$ ）、アミド基（ $*-N(R^a)-CO-*$ ）、チオアミド基（ $*-N(R^a)-CS-*$ ）、スルホニイミド基（ $*-SO_2-N(R^a)-SO_2-*$ ）、エーテル基（ $*-O-*$ ）、チオエーテル基（ $*-S-*$ ）、（カルボキシ基（ $*-COOH$ ）、スルホン酸基（ $*-SO_3H$ ）、シアノ基（ $*-CN$ ）、ニトロ基（ $*-NO_2$ ）、水酸基（ $*-OH$ ）、及びメルカプト基（ $*-SH$ ）等が挙げられる。なお、 $*$ は、連結位置を表す。

【0031】

R^1 で表されるヘテロ原子を含む置換又は無置換の炭化水素基としては、なかでも、EL性能がより優れる点で、（1）ヘテロ原子を含む環状構造を含むか、（2）プロトン供与性基を含むか、又は、（3）酸の作用により脱離する脱離基でプロトン供与性基が保護された基を含むことが好ましい。つまり、言い換えると、 R^1 としては、（1）ヘテロ原子を含む環状構造を含む、ヘテロ原子を含んでもよい置換又は無置換の炭化水素基を表すか、（2）プロトン供与性基を含む、ヘテロ原子を含んでもよい置換又は無置換の炭化水素基を表すか、又は、（3）酸の作用により脱離する脱離基でプロトン供与性基が保護された基を含む、ヘテロ原子を含んでもよい置換又は無置換の炭化水素基を表すことが好ましい。

【0032】

上述したヘテロ原子を含む環状構造としては、環を形成する原子の少なくとも1つがヘテロ原子である環状構造が好ましく、例えば、ラクトン構造、スルトン構造、及び環状カーボネート構造が挙げられる。

上記 R^1 において、上記ヘテロ原子を含む環状構造の導入位置は特に制限されないが、末端部に導入されることが好ましい。なお、上記ヘテロ原子を含む環状構造は、水素原子を1つ除かれることにより、1価の基に誘導される。

【0033】

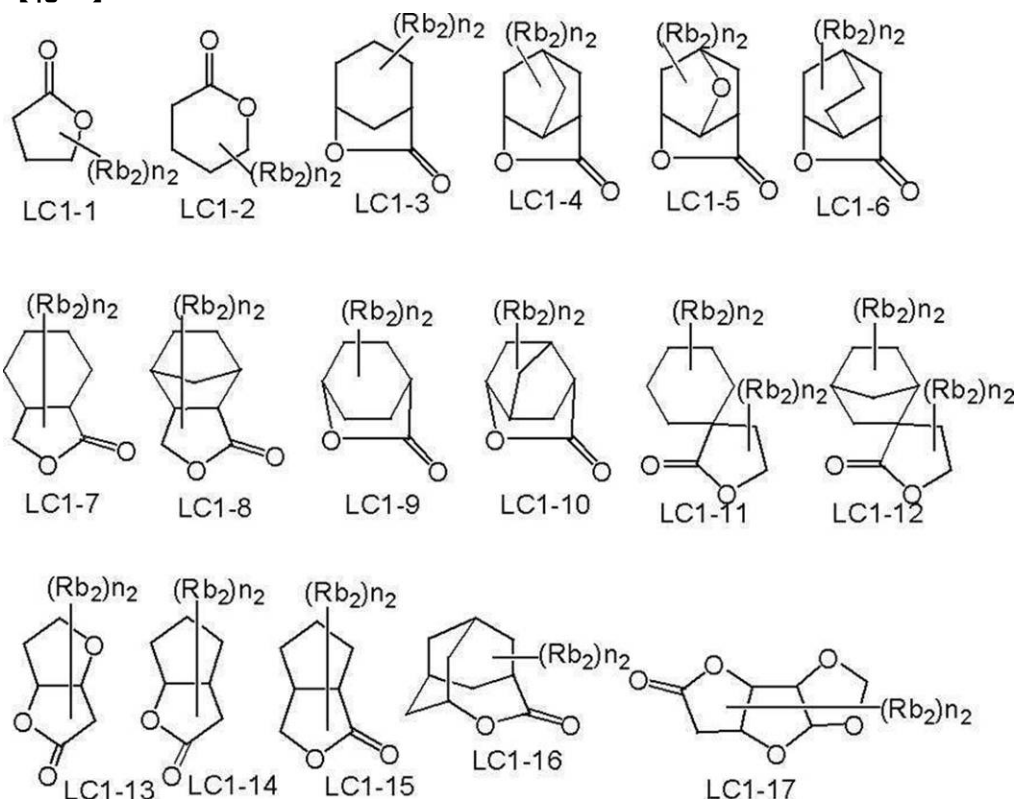
ラクトン構造としては、5～7員環ラクトン構造が好ましく、ビスクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で5～7員環ラクトン構造に他の環構造が縮環しているものがより好

ましい。

ラクトン構造としては、下記一般式（LC1-1）～（LC1-17）で表されるラクトン構造が好ましく、なかでも、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）、又は一般式（LC1-14）で表されるラクトン構造がより好ましい。

【0034】

【化2】



【0035】

ラクトン構造は、置換基（ Rb_2 ）を有していてもよい。置換基（ Rb_2 ）としては、炭素数1～8のアルキル基、炭素数4～7のシクロアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数2～8のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、水酸基、及びシアノ基等が挙げられ、炭素数1～4のアルキル基、又はシアノ基が好ましく、シアノ基がより好ましい。 n_2 は、0～4の整数を表す。 n_2 が2以上の時、複数存在する置換基（ Rb_2 ）は、同一でも異なってもよい。また、複数存在する置換基（ Rb_2 ）同士が結合して環を形成してもよい。

【0036】

スルトン構造としては、5～7員環スルトン構造が好ましく、ビスクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で5～7員環スルトン構造に他の環構造が縮環しているものがより好ましい。

スルトン環としては、下記一般式（SL1-1）～（SL1-3）で表されるスルトン構造が好ましく、なかでも、（SL1-1）で表されるスルトン構造がより好ましい。

【0037】

10

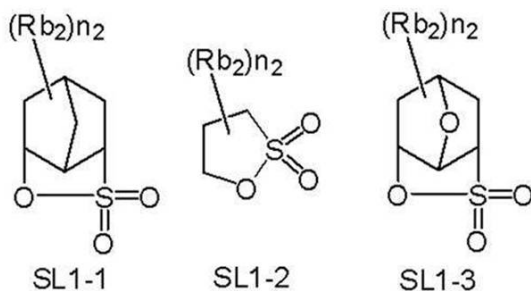
20

30

40

50

【化 3】



10

【0038】

スルトン構造は、置換基 (Rb_2) を有していてもよい。置換基 (Rb_2) としては、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 4～7 のシクロアルキル基、炭素数 1～8 のアルコキシ基、炭素数 2～8 のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、水酸基、及びシアノ基等が挙げられ、炭素数 1～4 のアルキル基、又はシアノ基が好ましく、シアノ基がより好ましい。 n_2 は、0～4 の整数を表す。 n_2 が 2 以上の時、複数存在する置換基 (Rb_2) は、同一でも異なってもよい。また、複数存在する置換基 (Rb_2) 同士が結合して環を形成してもよい。

20

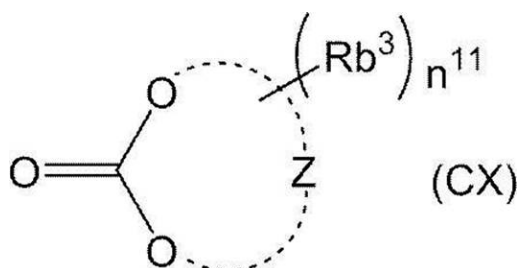
【0039】

環状カーボネート構造としては、5～7 員環カーボネート構造が好ましい。環状カーボネート構造としては、ビスシクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で 5～7 員環カーボネート構造に他の環構造が縮環していてもよい。

環状カーボネート構造としては、例えば、下記一般式 (CX) で表される環状カーボネート構造が好ましい。

【0040】

【化 4】



30

【0041】

上記一般式 (CX) 中、Z は、アルキレン基を表す。

Z で表されるアルキレン基の炭素数としては、3～5 が好ましく、3 がより好ましい。

Rb^3 は、置換基を表す。 Rb^3 としては、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 4～7 のシクロアルキル基、炭素数 1～8 のアルコキシ基、炭素数 2～8 のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、水酸基、及びシアノ基等が挙げられ、炭素数 1～4 のアルキル基、又はシアノ基が好ましく、シアノ基がより好ましい。 n^{11} は、0～3 の整数を表す。 n^{11} が 2 以上の時、複数存在する n^{11} は、同一でも異なってもよい。また、複数存在する置換基 n^{11} 同士が結合して環を形成してもよい。

40

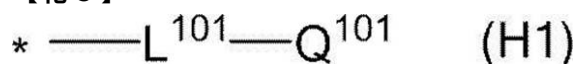
【0042】

上述した (1) ヘテロ原子を含む環状構造を含む、ヘテロ原子を含んでもよい置換又は無置換の炭化水素基としては、なかでも、EL 性能がより優れる点で、下記一般式 (H1) で表される基であることが好ましい。

【0043】

50

【化 5】



【0044】

上記一般式 (H1) 中、 L^{101} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい、置換又は無置換の炭素数 1～30 のアルキレン基を表す。 Q^{101} は、ラクトン構造、スルトン構造、又は環状カーボネート構造を表す。

【0045】

L^{101} で表される、ヘテロ原子を含んでいてもよい、置換又は無置換の炭素数 1～30 のアルキレン基としては特に制限されないが、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^a)-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、又はこれらを組み合わせた基を含んでいてもよい、置換又は無置換の炭素数 1～30 (炭素数 1～20 が好ましく、炭素数 1～15 がより好ましく、炭素数 1～10 が更に好ましく、炭素数 1～6 が特に好ましい。) のアルキレン基が挙げられる。上記 R^a は、水素原子又は炭素数 1～10 のアルキル基を表す。

10

なお、上記アルキレン基がヘテロ原子を含む場合、 $-\text{CH}_2-$ がヘテロ原子で置換される。 L^{101} で表される、ヘテロ原子を含んでいてもよい、置換又は無置換の炭素数 1～30 のアルキレン基としては、EL 性能がより優れる点で、直鎖状又は分岐鎖状が好ましい。

【0046】

Q^{101} で表される、ラクトン構造、スルトン構造、及び環状カーボネート構造としては、上述したとおりである。

20

【0047】

上記プロトン供与性基としては特に制限されず、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子等のヘテロ原子に結合した水素原子を含む基が挙げられ、具体的には、スルホンアミド基、カルボキシ基、水酸基 (水酸基としては、アルコール性水酸基又はフッ素化アルコール基が好ましい。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 位がフッ素原子等の電子求引性基で置換された脂肪族アルコール (以下、「フッ素化アルコール基」ともいう。例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール基等) は除く。アルコール性水酸基としては、 pK_a (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。)、スルホン酸基、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 (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) 等が挙げられる。

30

【0048】

上述したプロトン供与性基としては、なかでも、EL 性能がより優れる点で、スルホンアミド基 (上記スルホンアミド基としては、アルキルスルホンアミド基が好ましく、 $-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}^X$ (R^X は、炭素数 1～10 のアルキル基 (直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。)) を表す。なお、 R^X で表されるアルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子 (例えばフッ素原子) が挙げられる。 R^X で表されるアルキル基の炭素数は、1～6 が好ましく、1～3 がより好ましい。)) で表されるアルキルスルホンアミド基が好ましい。)、カルボキシ基、水酸基 (水酸基としては、アルコール性水酸基、又はフッ素化アルコール基 (例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール基等) が好ましい。)、又はスルホン酸基が好ましく、スルホンアミド基、カルボキシ基、又は水酸基がより好ましい。

40

【0049】

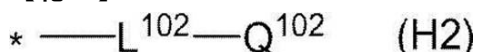
上述した (2) プロトン供与性基を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換

50

の炭化水素基としては、なかでも、E L 性能がより優れる点で、下記一般式 (H 2) で表される基であることが好ましい。

【0050】

【化6】



【0051】

上記一般式 (H 2) 中、 L^{102} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい、置換又は無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキレン基を表す。 Q^{102} は、プロトン供与性基を表す。

【0052】

L^{102} としては、上述した上記一般式 (H 1) 中の L^{101} と同義であり、好適態様も同じである。 L^{102} で表される、ヘテロ原子を含んでいてもよい、置換又は無置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキレン基としては、なかでも、E L 性能がより優れる点で、直鎖状又は分岐鎖状が好ましい。

【0053】

Q^{102} で表されるプロトン供与性基としては、上述したとおりである。

【0054】

上述した酸の作用により脱離する脱離基でプロトン供与性基が保護された基としては、上述したプロトン供与性基の水素原子を酸の作用により脱離する基 (脱離基) で置換した基である。なお、プロトン供与性基としては、上述したとおりである。

酸の作用により脱離する基 (脱離基) としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、及び $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等が挙げられる。

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

R_{01} 及び R_{02} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアルケニル基を表す。

【0055】

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、及び R_{02} で表されるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、及びオクチル基等が挙げられる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} で表されるシクロアルキル基としては、単環でも、多環でもよい。単環のシクロアルキル基としては、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロオクチル基等が挙げられる。多環のシクロアルキル基としては、炭素数 6 ~ 20 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネン基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、及びアンドロスタニル基等が挙げられる。なお、シクロアルキル基中の少なくとも 1 つの炭素原子が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} で表されるアリール基としては、炭素数 6 ~ 10 のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントリル基等が挙げられる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} で表されるアラルキル基は、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、及びナフチルメチル基等が挙げられる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} で表されるアルケニル基は、炭素数 2 ~ 8 のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、及びシクロヘキセニル基等が挙げられる。

R_{36} と R_{37} とが互いに結合して形成される環としては、シクロアルキル基 (単環又は多環) であることが好ましい。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。

【0056】

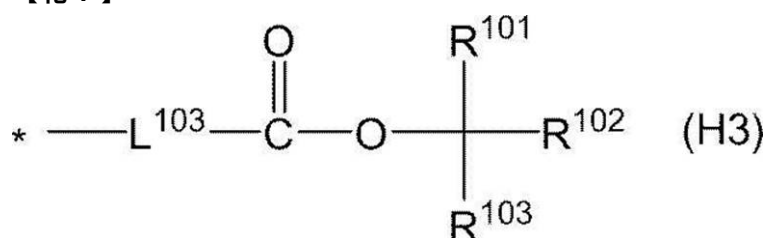
酸の作用により脱離する脱離基でプロトン供与性基が保護された基としては、第3級アルキルエステル基が好ましい。

【0057】

上述した(3)酸の作用により脱離する脱離基でプロトン供与性基が保護された基を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の炭化水素基としては、なかでも、EL性能がより優れる点で、下記一般式(H3)で表される基であることが好ましい。

【0058】

【化7】



【0059】

上記一般式(H3)中、 L^{103} は、ヘテロ原子を含んでいてもよい、置換又は無置換の炭素数1~30のアルキレン基を表す。

L^{103} としては、上述した上記一般式(H1)中の L^{101} と同義であり、好適態様も同じである。

【0060】

R^{101} ~ R^{103} は、各々独立に、アルキル基(直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。)を表す。

ただし、 R^{101} ~ R^{103} の全てが直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である場合、 R^{101} ~ R^{103} 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。また、 R^{101} ~ R^{103} のうち2つが結合して、シクロアルキル基を形成してもよい。上記シクロアルキル基は、単環であっても多環であってもよい。なお、 R^{101} ~ R^{103} で表されるアルキル基は、更に置換基(例えば、上述した置換基群Tで例示された基)を有していてもよい。

【0061】

R^{101} ~ R^{103} で表される直鎖状又は分岐鎖状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、及びセーブチル基等の炭素数1~4のアルキル基が好ましい。

R^{101} ~ R^{103} で表される環状のアルキル基(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。

【0062】

R^{101} ~ R^{103} のうち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、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く、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基がより好ましい。

なお、 R^{101} ~ R^{103} のうち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。

【0063】

なお、 R^{101} ~ R^{103} で表されるアルキル基は、更に置換基(例えば、上述した置換基群

Tで例示された基)を有していてもよい。上記置換基としては、アルキル基(例えば、炭素数1~4)、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基(例えば、炭素数1~4)、カルボキシ基、及びアルコキシカルボニル基(例えば、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。

【0064】

一般式(1)中、 $R^2 \sim R^5$ は、各々独立に、水素原子、又は1価の有機基を表す。

$R^2 \sim R^5$ で表される1価の有機基としては特に制限されないが、例えば、上述した置換基群Tで例示された基が挙げられ、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアルケニル基が好ましい。

【0065】

$R^2 \sim R^5$ で表されるアルキル基としては特に制限されないが、炭素数1~8のアルキル基(直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい)が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、及びオクチル基等が挙げられる。なかでも、炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基がより好ましい。なお、 $R^2 \sim R^5$ で表されるアルキル基は、置換基を有していてもよい。上記置換基としては特に制限されず、例えば、上述した置換基群Tで例示された基が挙げられる。

【0066】

$R^2 \sim R^5$ で表されるアリール基としては特に制限されないが、炭素数6~10のアリール基が好ましい。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントリル基等が挙げられ、フェニル基が好ましい。なお、 $R^2 \sim R^5$ で表されるアリール基は、置換基を有していてもよい。上記置換基としては特に制限されず、例えば、上述した置換基群Tで例示された基が挙げられる。

【0067】

$R^2 \sim R^5$ で表されるアラルキル基としては特に制限されないが、例えば、アラルキル基中のアルキル基の炭素数は1~6が好ましく、炭素数1~3がより好ましい。アラルキル基としては、ベンジル基、及びフェネチル基等が挙げられる。なお、 $R^2 \sim R^5$ で表されるアラルキル基は、置換基を有していてもよい。上記置換基としては特に制限されず、例えば、上述した置換基群Tで例示された基が挙げられる。

【0068】

$R^2 \sim R^5$ で表されるアルケニル基としては特に制限されないが、炭素数2~8のアルケニル基(直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい)が好ましく、炭素数2~4の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基がより好ましい。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、及びシクロヘキセニル基等が挙げられる。なお、 $R^2 \sim R^5$ で表されるアルケニル基は、置換基を有していてもよい。上記置換基としては特に制限されず、例えば、上述した置換基群Tで例示された基が挙げられる。

【0069】

R_1 としては、なかでも、水素原子が好ましい。

【0070】

以下に、一般式(1)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に制限されない。

【0071】

10

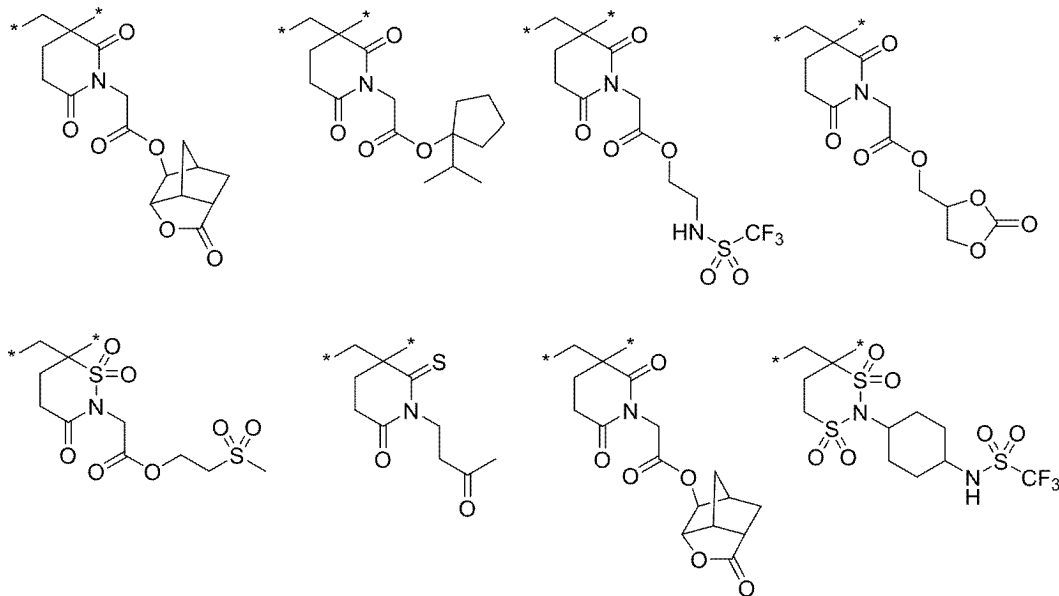
20

30

40

50

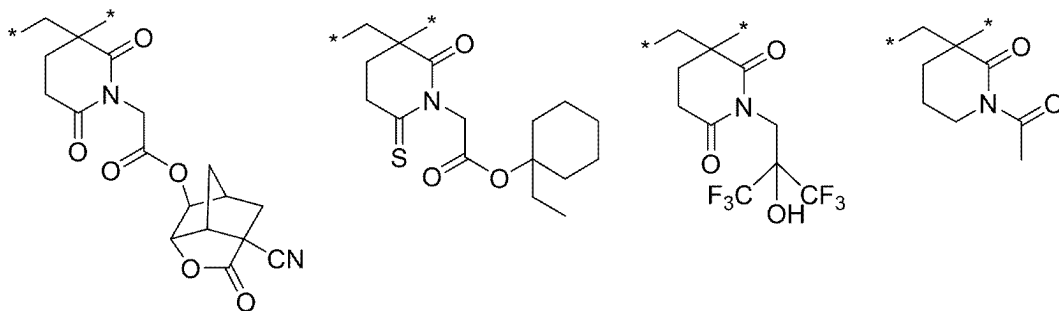
【化 8】



10

【0072】

【化 9】



20

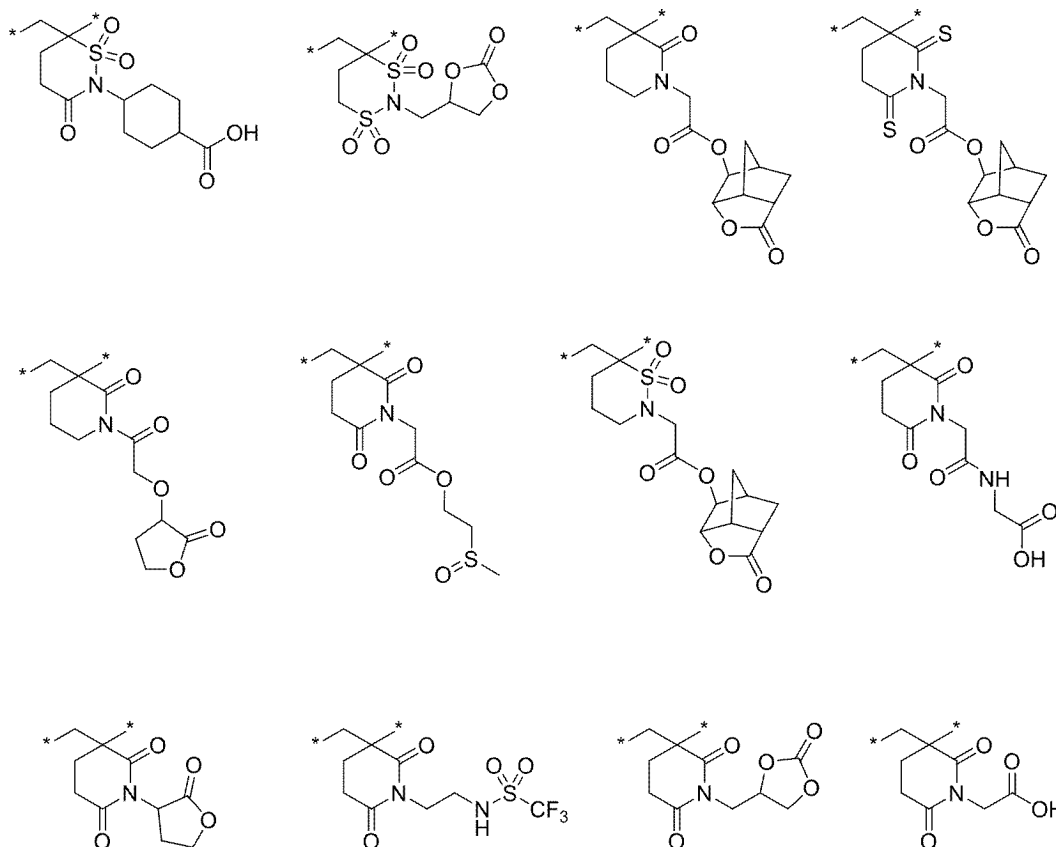
【0073】

30

40

50

【化 10】



10

20

【0074】

樹脂（A）中、上記一般式（1）で表される繰り返し単位の含有量は、樹脂（X）中の全繰り返し単位に対して、例えば5モル%以上であり、10モル%以上が好ましい。また、その上限値は特に制限されないが、例えば、100モル%以下であり、70モル%以下が好ましく、60モル%以下がより好ましい。

【0075】

樹脂（A）中、上記一般式（1）で表される繰り返し単位は、酸分解性繰り返し単位であってもよい。上記一般式（1）で表される繰り返し単位が酸分解性繰り返し単位である場合、一般式（1）で表される繰り返し単位中のR¹が、酸分解性基を含む1価の有機基（具体的には、上述した（3）酸的作用により脱離する脱離基でプロトン供与性基が保護された基を含む、ヘテロ原子を含んでもよい置換又は無置換の炭化水素基）を表す。

【0076】

《その他の繰り返し単位》

樹脂（A）は、上記一般式（1）で表される繰り返し単位以外に、その他の繰り返し単位を含んでもよい。以下に、樹脂（A）が含み得る他の繰り返し単位を詳述する。

【0077】

なお、EL性能がより優れる観点から、樹脂（A）は、上記その他の繰り返し単位として、極性基を有する繰り返し単位を含んでいることが好ましい。

極性基としては、アルコール性水酸基、フッ素化アルコール基（例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール基）が好ましい。）、シアノ基、及びカルボキシ基等が挙げられる。

極性基を有する繰り返し単位としては、例えば、後述する繰り返し単位C中の極性基を有している繰り返し単位、及び後述する繰り返し単位D等が挙げられる。

樹脂（A）が極性基を有する繰り返し単位を含む場合、極性基を有する繰り返し単位の含有量（極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）中の全繰り返し単位に対して、5～40モル%が好ましく、5～30モル%がより好ましく、10～25モル%が更に好ましい。

30

40

50

【0078】

・繰り返し単位 B

樹脂 (A) は、酸分解性基を有する繰り返し単位 (以下、「酸分解性繰り返し単位」又は「繰り返し単位 B」ともいう。) を含んでいてもよい。なお、繰り返し単位 B は、上述した繰り返し単位 A を含まない。

酸分解性基は、極性基が酸の作用により分解して脱離する基 (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、カルボキシ基、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 (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)、及び、アルコール性水酸基等が挙げられる。

【0079】

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 位がフッ素原子等の電子求引性基で置換された脂肪族アルコール基 (例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール基等) は除く。アルコール性水酸基としては、 pK_a (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。

【0080】

好ましい極性基としては、カルボキシ基、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)、及びスルホン酸基が挙げられる。

【0081】

酸分解性基として好ましい基は、これらの基の水素原子を酸の作用により脱離する基 (脱離基) で置換した基である。

酸の作用により脱離する基 (脱離基) としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、及び $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等が挙げられる。

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

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

【0082】

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、及び R_{02} で表されるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、及びオクチル基等が挙げられる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} で表されるシクロアルキル基としては、単環でも、多環でもよい。単環のシクロアルキル基としては、炭素数 3 ~ 8 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロオクチル基等が挙げられる。多環のシクロアルキル基としては、炭素数 6 ~ 20 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネン基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、及びアンドロスタニル基等が挙げられる。なお、シクロアルキル基中の少なくとも 1 つの炭素原子が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} で表されるアリール基としては、炭素数 6 ~ 10 のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントリル基等が挙げられる。

R₃₆～R₃₉、R₀₁及びR₀₂で表されるアラルキル基は、炭素数7～12のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、及びナフチルメチル基等が挙げられる。R₃₆～R₃₉、R₀₁及びR₀₂で表されるアルケニル基は、炭素数2～8のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、及びシクロヘキセニル基等が挙げられる。

R₃₆とR₃₇とが互いに結合して形成される環としては、シクロアルキル基（単環又は多環）であることが好ましい。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。

【0083】

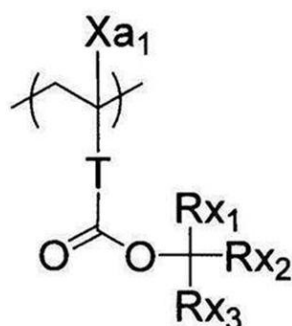
酸の作用により分解して脱離する脱離基で保護された構造（酸分解性基）としては、例えば、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、又は第3級のアルキルエステル基等が挙げられ、アセタールエステル基、又は第3級アルキルエステル基が好ましい。

【0084】

繰り返し単位Bとしては、下記一般式（A I）で表される繰り返し単位が好ましい。

【0085】

【化11】



(A I)

【0086】

一般式（A I）において、

Xa₁は、水素原子、ハロゲン原子、又は1価の有機基を表す。

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

Rx₁～Rx₃は、それぞれ独立に、アルキル基、又はシクロアルキル基を表す。

Rx₁～Rx₃のいずれか2つが結合して環構造を形成してもよく、形成しなくてもよい。

【0087】

Tで表される2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、-COO-R^t-、及び-O-R^t-等が挙げられる。式中、R^tは、アルキレン基、シクロアルキレン基、又はアリーレン基を表す。

Tは、単結合、又は-COO-R^t-が好ましい。R^tは、炭素数1～5の鎖状アルキレン基が好ましく、-CH₂-、-(CH₂)₂-、又は-(CH₂)₃-がより好ましい。

Tとしては、単結合であることがより好ましい。

【0088】

Xa₁は、水素原子、又はアルキル基であることが好ましい。

Xa₁で表されるアルキル基としては、置換基を有していてもよく、置換基としては、例え

ば、水酸基、及びハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子）が挙げられる。

X_{a1} で表されるアルキル基としては、炭素数1～4が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基、及びトリフルオロメチル基等が挙げられる。 X_{a1} のアルキル基としては、メチル基であることが好ましい。

【0089】

R_{x1} 、 R_{x2} 及び R_{x3} で表されるアルキル基としては、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよく、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、又は t -ブチル基等が好ましい。アルキル基の炭素数としては、1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が更に好ましい。 R_{x1} 、 R_{x2} 、及び R_{x3} で表されるアルキル基は、炭素間結合の一部が二重結合であってもよい。

10

R_{x1} 、 R_{x2} 及び R_{x3} で表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、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。

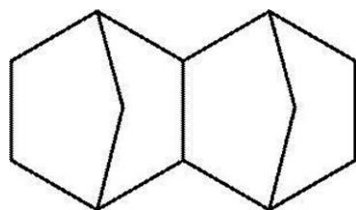
【0090】

R_{x1} 、 R_{x2} 及び R_{x3} の2つが結合して形成する環構造としては、シクロペンチル環、シクロヘキシル環、シクロヘプチル環、及びシクロオクタン環等の単環のシクロアルカン環、又はノルボルナン環、テトラシクロデカン環、テトラシクロドデカン環、及びアダマンタン環等の多環のシクロアルキル環が好ましい。なかでも、シクロペンチル環、シクロヘキシル環、又はアダマンタン環がより好ましい。 R_{x1} 、 R_{x2} 及び R_{x3} の2つが結合して形成する環構造としては、下記に示す構造も好ましい。

20

【0091】

【化12】



【0092】

30

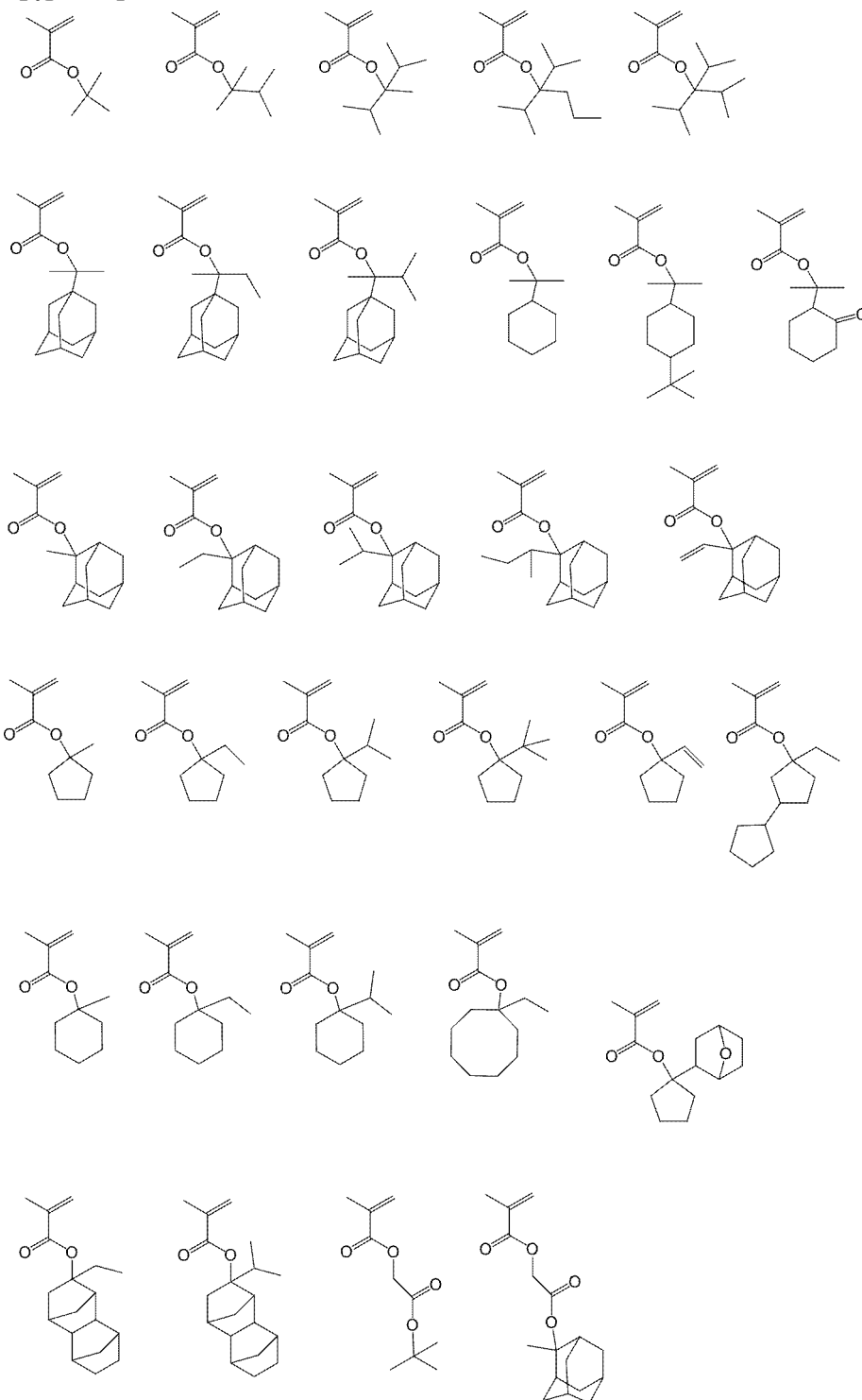
以下に一般式(A I)で表される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に制限されない。下記の具体例は、一般式(A I)における X_{a1} がメチル基である場合に相当するが、 X_{a1} は、水素原子、ハロゲン原子、又は1価の有機基に任意に置換できる。

【0093】

40

50

【化 13】



10

20

30

40

【0094】

樹脂（A）は、繰り返し単位Bとして、米国特許出願公開2016／0070167A1号明細書の段落<0336>～<0369>に記載の繰り返し単位を含むことも好ましい。

【0095】

また、樹脂（A）は、繰り返し単位Bとして、米国特許出願公開2016／0070167A1号明細書の段落<0363>～<0364>に記載された酸の作用により分解してアルコール性水酸基を生じる基を有する繰り返し単位を含んでもよい。

【0096】

樹脂（A）は、繰り返し単位B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。

50

樹脂（Ａ）に含まれる繰返し単位Ｂの含有量（繰返し単位Ｂが複数存在する場合はその合計）は、樹脂（Ａ）の全繰返し単位に対して、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。

【００９７】

・繰返し単位Ｃ

また、樹脂（Ａ）は、ラクトン構造、スルトン構造、及びカーボネート構造からなる群から選択される少なくとも１種を有する繰返し単位（以下「繰返し単位Ｃ」ともいう。）を含んでいることが好ましい。なお、繰返し単位Ｃは、上述した繰返し単位Ａ及び繰返し単位Ｂを含まない。

【００９８】

ラクトン構造又はスルトン構造としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればよく、５～７員環ラクトン構造又は５～７員環スルトン構造が好ましい。なかでも、ビシクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で５～７員環ラクトン構造に他の環構造が縮環しているもの、又は、ビシクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で５～７員環スルトン構造に他の環構造が縮環しているもの、がより好ましい。

樹脂（Ａ）は、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、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繰返し単位を含むことが更に好ましい。また、ラクトン構造又はスル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、一般式（ＬＣ１－１）、一般式（ＬＣ１－４）、一般式（ＬＣ１－５）、一般式（ＬＣ１－８）、一般式（ＬＣ１－１６）、若しくは一般式（ＬＣ１－２１）で表されるラクトン構造、又は、一般式（ＳＬ１－１）で表されるスルトン構造が挙げられる。

【００９９】

10

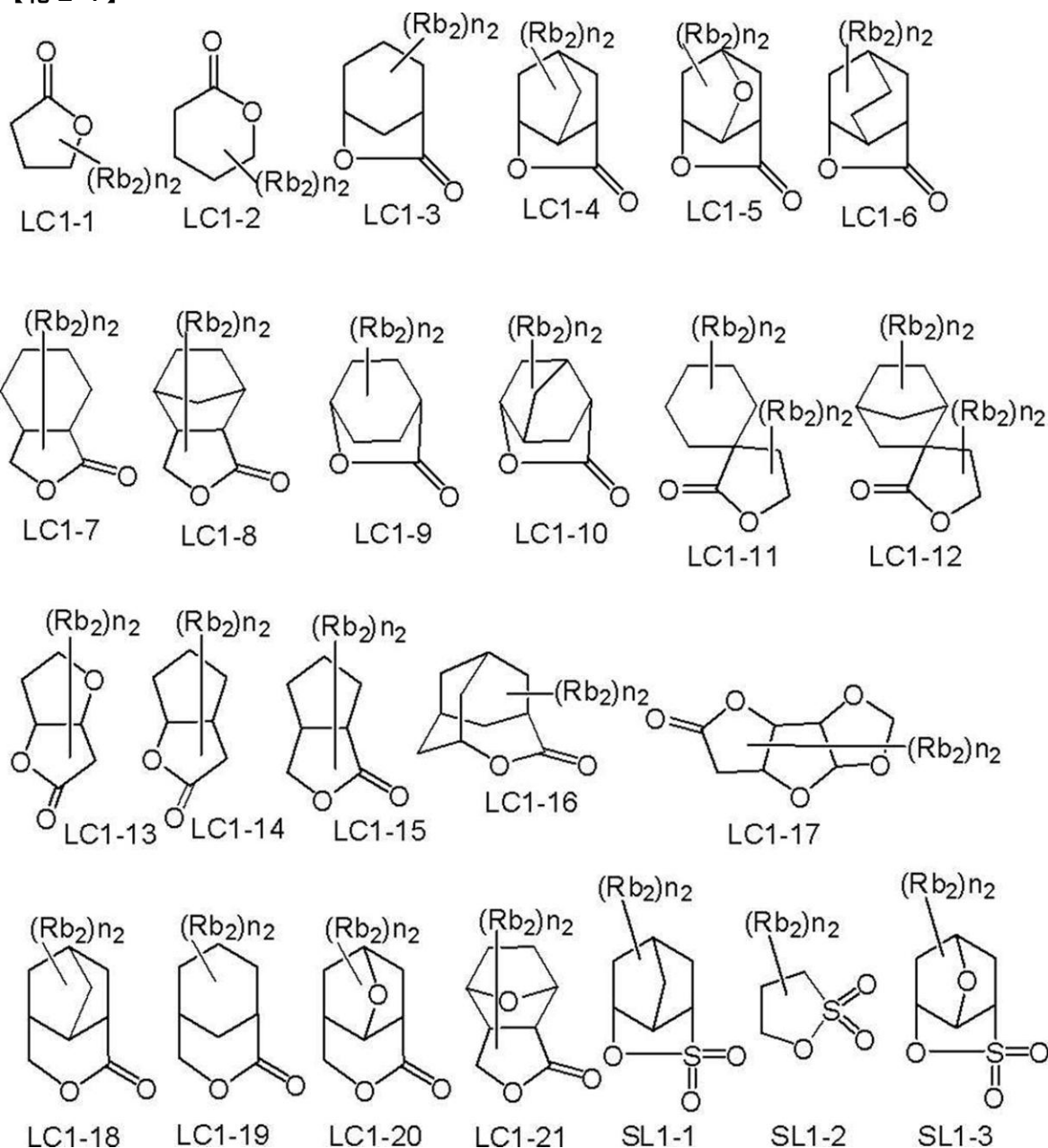
20

30

40

50

【化 1 4】



【0100】

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、有していなくてもよい。好ましい置換基 (Rb_2) としては、炭素数 1~8 のアルキル基、炭素数 4~7 のシクロアルキル基、炭素数 1~8 のアルコキシ基、炭素数 2~8 のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、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、炭素数 1~4 のアルキル基、シアノ基、又は酸分解性基が好ましい。 n_2 は、0~4 の整数を表す。 n_2 が 2 以上の時、複数存在する置換基 (Rb_2) は、同一でも異なってもよい。また、複数存在する置換基 (Rb_2) 同士が結合して環を形成してもよい。

【0101】

ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (I I I) で表される繰り返し単位が好ましい。

【0102】

10

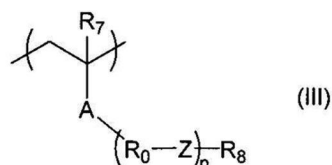
20

30

40

50

【化 15】



【0103】

上記一般式（Ⅲ）中、

Aは、エステル結合（ ---COO--- で表される基）又はアミド結合（ ---CONH--- で表される基）を表す。

nは、 $\text{---R}_0\text{---Z---}$ で表される構造の繰り返し数であり、0～5の整数を表し、0又は1であることが好ましく、0であることがより好ましい。nが0である場合、 $\text{---R}_0\text{---Z---}$ は存在せず、単結合となる。

R₀は、アルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表す。R₀が複数個ある場合、R₀は、各々独立に、アルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表す。

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す。Zが複数個ある場合には、Zは、各々独立に、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す。

R₈は、ラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基を表す。

R₇は、水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機基（好ましくはメチル基）を表す。

【0104】

R₀のアルキレン基又はシクロアルキレン基は置換基を有してもよい。

Zとしては、エーテル結合、又はエステル結合が好ましく、エステル結合がより好ましい。

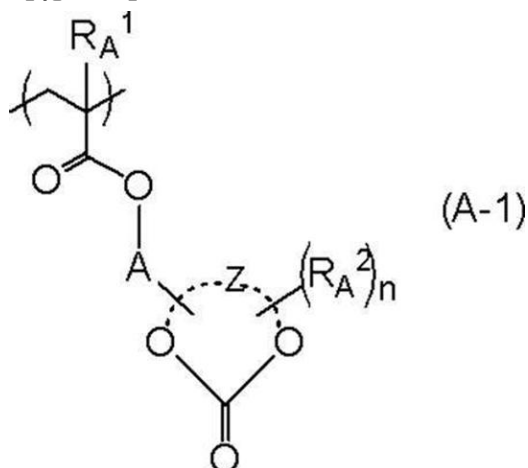
【0105】

樹脂（A）は、カーボネート構造を有する繰り返し単位を有していてもよい。カーボネート構造は、環状炭酸エステル構造であることが好ましい。

環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位は、下記一般式（A-1）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

【0106】

【化 16】



【0107】

一般式（A-1）中、R_A¹は、水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機基（好ましくはメチル基）を表す。

nは0以上の整数を表す。

R_A²は、置換基を表す。nが2以上の場合、R_A²は、各々独立して、置換基を表す。

Aは、単結合、又は2価の連結基を表す。

Zは、式中の $-O-C(=O)-O-$ で表される基と共に単環構造又は多環構造を形成する原子団を表す。

【0108】

樹脂(A)は、繰返し単位Cとして、米国特許出願公開2016/0070167A1号明細書の段落<0370>~<0414>に記載の繰返し単位を含むことも好ましい。

【0109】

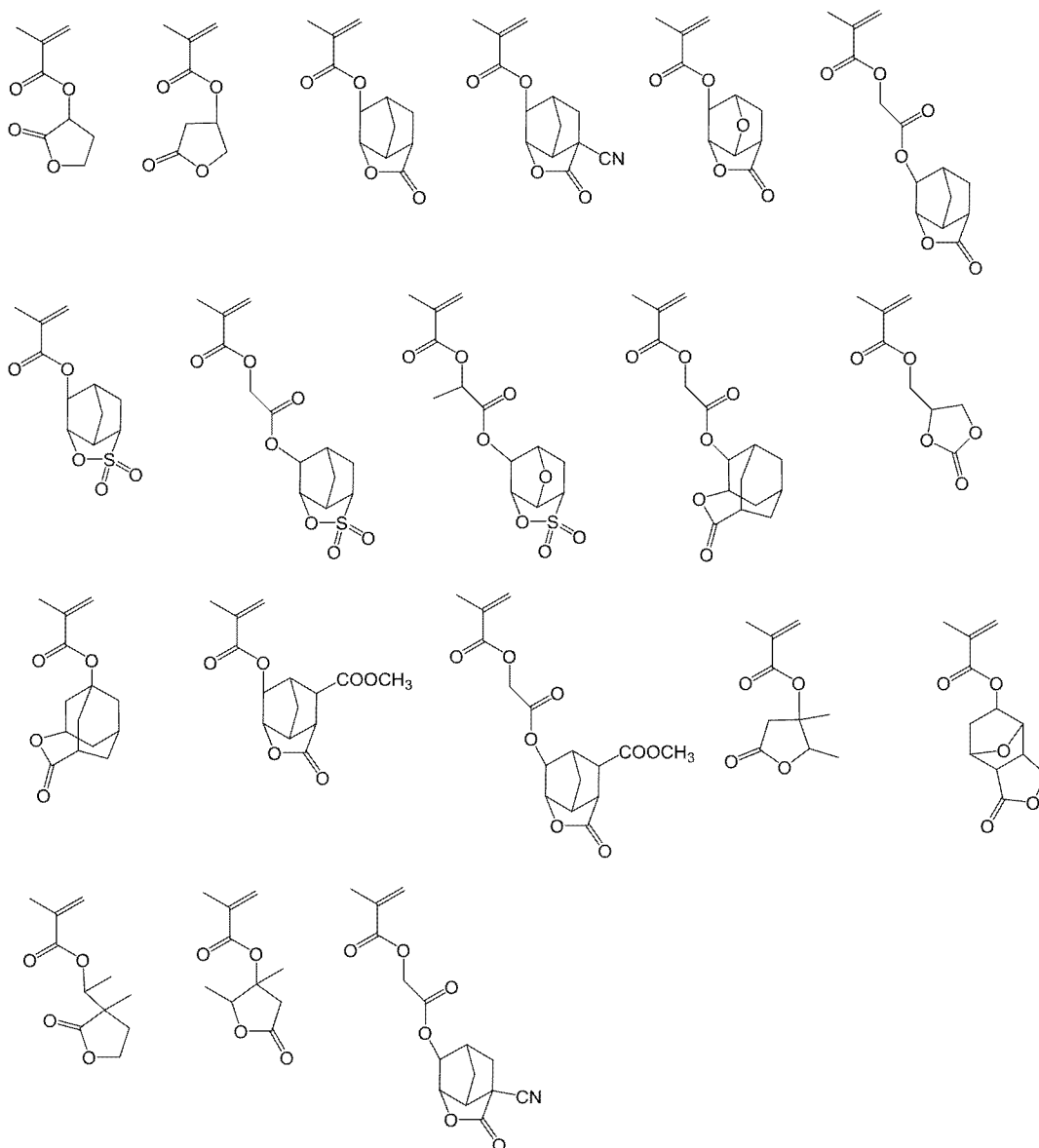
樹脂(A)は、繰返し単位Cを、1種単独で有していてもよく、2種以上を併用して含んでいてもよい。

【0110】

以下に一般式(III)で表される繰返し単位に相当するモノマーの具体例、及び一般式(A-1)で表される繰返し単位に相当するモノマーの具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に制限されない。下記の具体例は、一般式(III)における R_7 及び一般式(A-1)における R_{A1} がメチル基である場合に相当するが、 R_7 及び R_{A1} は、水素原子、ハロゲン原子、又は1価の有機基に任意に置換できる。

【0111】

【化17】

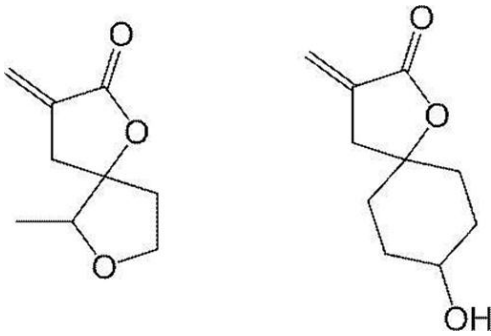


【0112】

上記モノマーの他に、下記に示すモノマーも樹脂(A)の原料として好適に用いられる。

【0113】

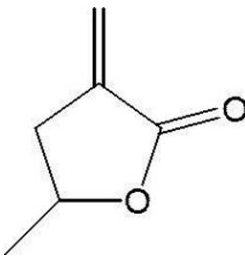
【化18】



10

【0114】

【化19】



20

【0115】

樹脂（A）に含まれる繰返し単位Cの含有量（繰返し単位Cが複数存在する場合はその合計）は、樹脂（A）中の全繰返し単位に対して、5～70モル％が好ましく、10～65モル％がより好ましく、20～60モル％が更に好ましい。

なお、繰返し単位Cが極性基を有する場合、極性基を有する繰返し単位Cの含有量（極性基を有する繰返し単位Cが複数存在する場合はその合計）は、樹脂（A）中の全繰返し単位に対して、5～40モル％が好ましく、5～35モル％がより好ましい。

【0116】

・繰返し単位D

樹脂（A）は、極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰返し単位（以下「繰返し単位D」ともいう。）を含むことが好ましい。なお、繰返し単位Dは、上述した繰返し単位A、繰返し単位B、及び繰返し単位Cを含まない。

極性基としては、アルコール性水酸基、フッ素化アルコール基（例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール基）が好ましい。）、シアノ基、及びカルボキシ基等が挙げられる。

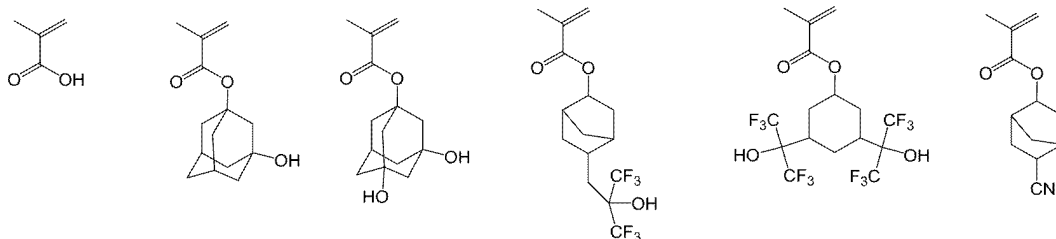
また、脂環炭化水素構造としては、シクロヘキシル基、アダマンチル基、又はノルボルナン基が好ましい。

【0117】

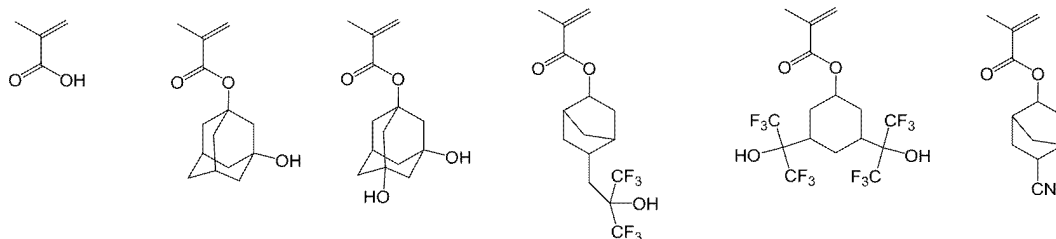
以下に、繰返し単位Dに相当するモノマーの具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に制限されない。

【0118】

【化20】



50



【0119】

この他にも、繰返し単位Dの具体例としては、米国特許出願公開2016/0070167A1号明細書の段落<0415>～<0433>に開示された繰返し単位が挙げられる。

樹脂(A)は、繰返し単位Dを、1種単独で有していてもよく、2種以上を併用して含んでいてもよい。

【0120】

繰返し単位Dの含有量(繰返し単位Dが複数存在する場合はその合計)は、樹脂(A)中の全繰返し単位に対して、5～40モル%が好ましく、5～30モル%がより好ましく、10～25モル%が更に好ましい。

【0121】

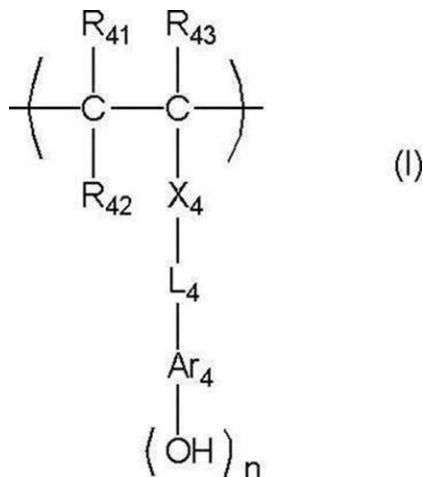
・繰返し単位E

樹脂(A)は、フェノール性水酸基を有する繰返し単位(以下、「繰返し単位E」ともいう。)を含んでいてもよい。

繰返し単位Eとしては、例えば、下記一般式(I)で表される繰返し単位が挙げられる。

【0122】

【化21】



【0123】

式(I)中、

R₄₁、R₄₂及びR₄₃は、それぞれ独立して、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、R₄₂はAr₄と結合して環を形成していてもよく、その場合のR₄₂は単結合又はアルキレン基を表す。X₄は、単結合、-COO-、又は-CONR₆₄-を表し、R₆₄は、水素原子、又はアルキル基を表す。

L₄は、単結合又は2価の連結基を表す。

Ar₄は、(n+1)価の芳香族基を表し、R₄₂と結合して環を形成する場合には(n+2)価の芳香族基を表す。

nは、1～5の整数を表す。

一般式 (I) で表される繰り返し単位を高極性化する目的では、 n が 2 以上の整数、又は X_4 が $-COO-$ 、又は $-CONR_{64}-$ であることも好ましい。

【0124】

一般式 (I) における R_{41} 、 R_{42} 、及び R_{43} で表されるアルキル基としては、置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、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。

【0125】

一般式 (I) における R_{41} 、 R_{42} 、及び R_{43} で表されるシクロアルキル基としては、単環でも、多環でもよい。置換基を有していてもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の炭素数 3 ~ 8 個で単環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} で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられ、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} で表される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} 、及び R_{43} におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

【0126】

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

【0127】

Ar_4 は、 $(n+1)$ 価の芳香族基を表す。 n が 1 である場合における 2 価の芳香族炭化水素基は、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、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、及びチアゾール等のヘテロ環を含む芳香族炭化水素基が好ましい。

【0128】

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

$(n+1)$ 価の芳香族基は、更に置換基を有していてもよい。

上記 $(n+1)$ 価の芳香族基における好ましい置換基としては、例えば、ハロゲン原子が挙げられ、フッ素原子、又はヨウ素原子が好ましい。

【0129】

X_4 により表される $-CONR_{64}-$ (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、置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、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 $-COO-$ がより好ましく、単結合が更に好ましい。

【0130】

L_4 としての 2 価の連結基としては、アルキレン基であることが好ましく、アルキレン基としては、置換基を有していてもよい、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、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。

L_4 としては、なかでも、単結合が好ましい。

10

20

30

40

50

【0131】

Ar₄としては、置換基を有していてもよい炭素数6～18の芳香族炭化水素基が好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基、又はビフェニレン環基がより好ましく、ベンゼン環基が更に好ましい。

nは、1又は2が好ましい。

【0132】

一般式(I)で表される繰り返し単位は、なかでも、ヒドロキシスチレン又はヒドロキシスチレン誘導体に由来する繰り返し単位であることが好ましい。即ち、Ar₄は、ベンゼン環基を表し、X₄及びL₄は、単結合を表すことが好ましい。

【0133】

以下に、繰り返し単位Eの具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に限定されない。式中、aは1又は2を表す。

【0134】

10

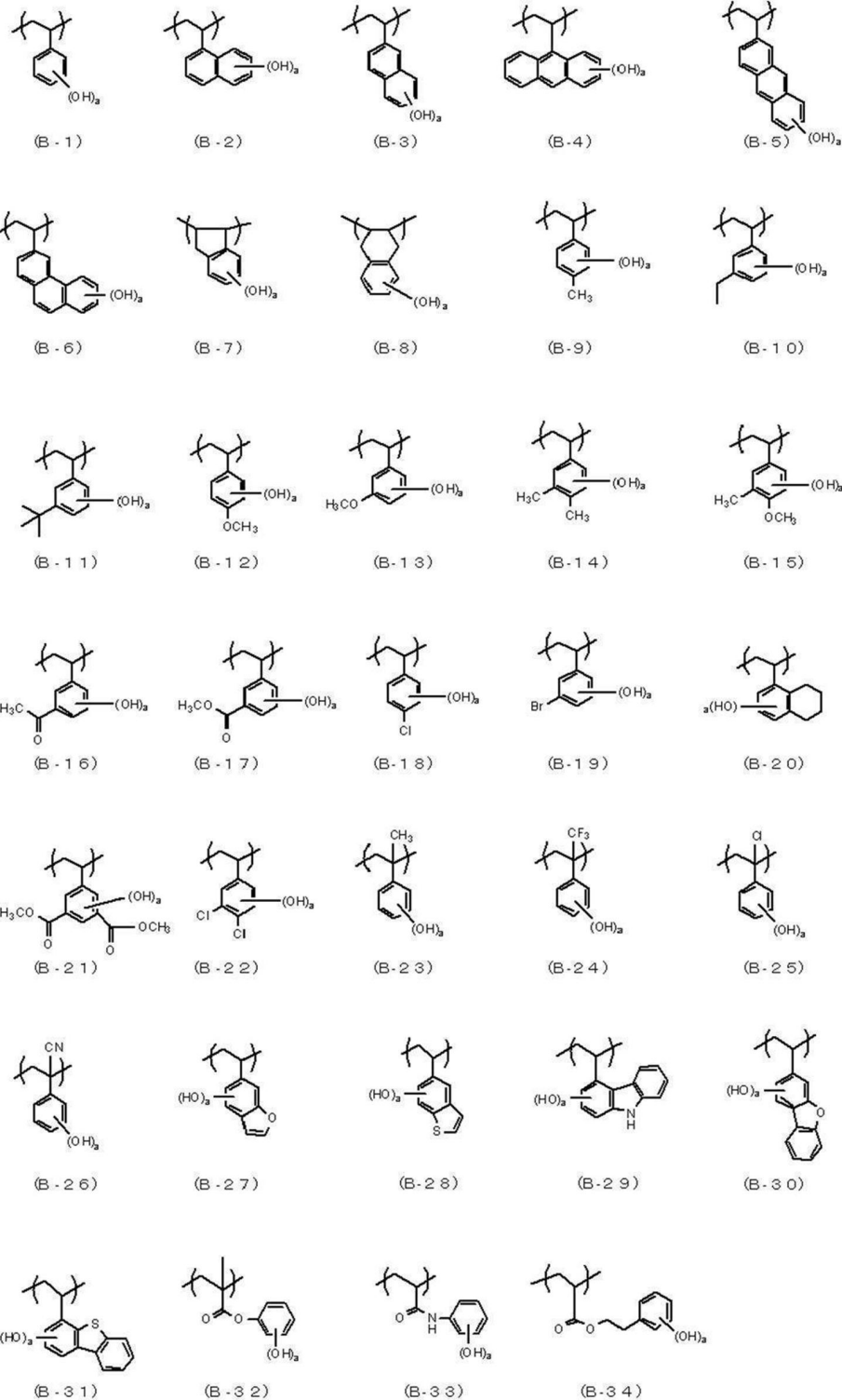
20

30

40

50

【化 2 2】



【0135】

樹脂（A）が繰り返し単位 E を含む場合、繰り返し単位 E の含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対して、10～50 モル% が好ましく、10～40 モル% がより好ましい。

【0136】

・繰り返し単位 F

樹脂（A）は、更に、フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位（以下「繰り返し単位 F」ともいう。）を含んでいることが好ましい。なお、繰り返し単位 F は、上述した繰り返し単位 A、繰り返し単位 B、繰り返し単位 C、繰り返し単位 D、及び繰り返し単位 E を含まない。特に、EUV 露光によるパターン形成の場合、樹脂（A）は、繰り返し単

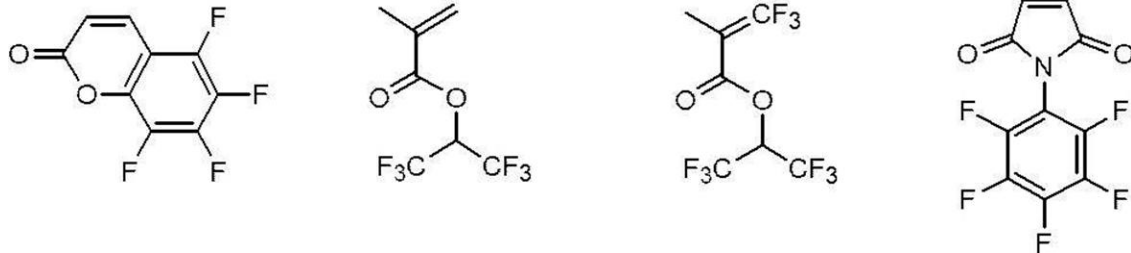
位 F を含むことが好ましい。

【 0 1 3 7 】

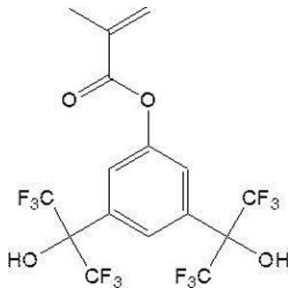
以下に、繰り返し単位 F に相当するモノマーの具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に制限されない。

【 0 1 3 8 】

【 化 2 3 】



10



20

【 0 1 3 9 】

・ 繰り返し単位 G

樹脂 (A) は、更に、上述した繰り返し単位 A、繰り返し単位 B、繰り返し単位 C、繰り返し単位 D、繰り返し単位 E、及び繰り返し単位 F 以外のその他の繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 G」ともいう。) を含んでもよい。

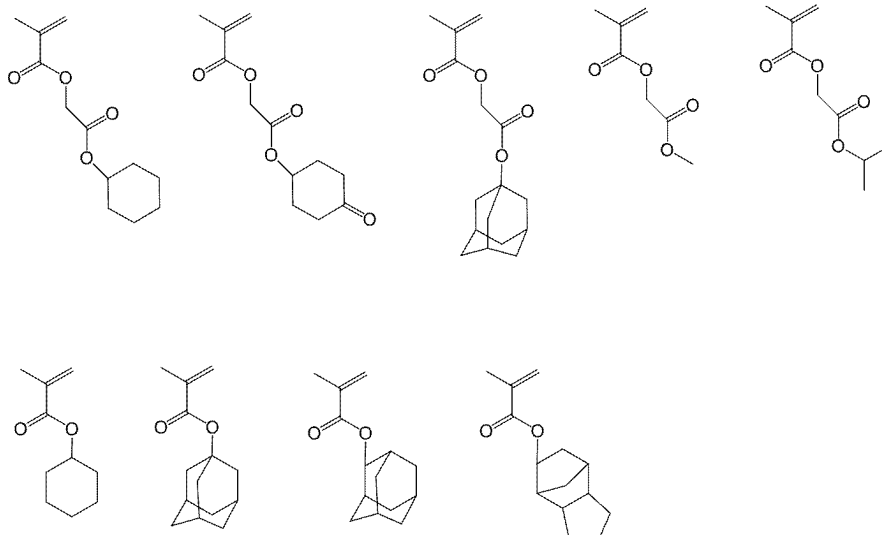
繰り返し単位 G は、脂環炭化水素構造を有することが好ましい。繰り返し単位 G としては、例えば、米国特許出願公開 2016/0026083 A1 号明細書の段落 < 0236 > ~ < 0237 > に記載された繰り返し単位が挙げられる。

30

以下に、繰り返し単位 G に相当するモノマーの好ましい例を以下に示す。

【 0 1 4 0 】

【 化 2 4 】



40

【 0 1 4 1 】

50

この他にも、繰返し単位 G の具体例としては、米国特許出願公開 2016/0070167A1 号明細書の段落<0433>に開示された繰返し単位が挙げられる。

樹脂 (A) は、繰返し単位 G を、1 種単独で含んでいてもよく、2 種以上を併用して含んでいてもよい。

繰返し単位 G (繰返し単位 G が複数存在する場合はその合計) の含有量は、樹脂 (A) 中の全繰返し単位に対して、5~40 モル% が好ましく、5~30 モル% がより好ましく、5~25 モル% が更に好ましい。

【0142】

なお、樹脂 (A) は、繰返し単位 G として、上記の繰返し構造単位以外に、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、又は、更にレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、及び、感度等を調節する目的で様々な繰返し構造単位を有していてもよい。

このような繰返し構造単位としては、所定の単量体に相当する繰返し構造単位を挙げることができるが、これらに制限されない。

【0143】

所定の単量体としては、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、及びビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を 1 個有する化合物等が挙げられる。

その他にも、上記種々の繰返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物を用いてもよい。

樹脂 (A) において、各繰返し構造単位の含有モル比は、種々の性能を調節するために適宜設定される。

【0144】

《樹脂 (A) のその他の態様》

本発明の組成物が、ArF 露光用であるとき、ArF 光の透過性の観点から、樹脂 (A) は実質的に芳香族基を有さないことが好ましい。より具体的には、樹脂 (A) の全繰返し単位中、芳香族基を有する繰返し単位が全体の 5 モル% 以下であることが好ましく、3 モル% 以下であることがより好ましく、理想的には 0 モル% (言い換えると、樹脂 (A) は、芳香族基を有する繰返し単位を含まない) が更に好ましい。また、樹脂 (A) は、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

【0145】

本発明の組成物が ArF 露光用であるとき、樹脂 (A) は、繰返し単位の全てが (メタ) アクリレート系繰返し単位で構成されることが好ましい。この場合、繰返し単位の全てがメタクリレート系繰返し単位であるもの、繰返し単位の全てがアクリレート系繰返し単位であるもの、繰返し単位の全てがメタクリレート系繰返し単位とアクリレート系繰返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができるが、アクリレート系繰返し単位が樹脂 (A) の全繰返し単位に対して 50 モル% 以下であることが好ましい。

【0146】

本発明の組成物が、KrF 露光用、EB 露光用、又は EUV 露光用であるとき、樹脂 (A) は、芳香族炭化水素基を有する繰返し単位を含むことが好ましく、フェノール性水酸基を有する繰返し単位 (上述した繰返し単位 E) を含むことがより好ましい。

【0147】

樹脂 (A) の重量平均分子量は、1,000~200,000 が好ましく、2,000~20,000 がより好ましく、3,000~20,000 が更に好ましく、6,000~20,000 が特に好ましい。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。

【0148】

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、一般的に２０．０質量％以上の場合が多く、４０．０質量％以上が好ましく、６０．０質量％以上がより好ましく、７０．０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、９９．０質量％以下がより好ましく、９７．０質量％以下が更に好ましい。

【０１４９】

（樹脂（ＡＸ））

本発明の組成物が後述する架橋剤（Ｆ）を含む場合、本発明の組成物はフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂（ＡＸ）（以下、「樹脂（ＡＸ）」ともいう。）を含むことが好ましい。樹脂（ＡＸ）は、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

10

この場合、典型的には、ネガ型パターンが好適に形成される。

なお、架橋剤（Ｆ）は、樹脂（ＡＸ）に担持された形態であってもよい。

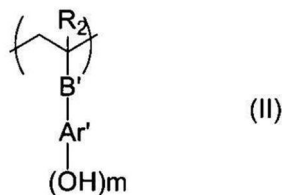
本発明の組成物が樹脂（ＡＸ）を含む場合、形成されるパターンは、通常、ネガ型パターンとなる。

【０１５０】

樹脂（ＡＸ）が有するフェノール性水酸基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位が好ましい。

【０１５１】

【化２５】



20

【０１５２】

一般式（ⅠⅠ）中、

R_2 は、水素原子、アルキル基（好ましくはメチル基）、又はハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）を表す。

B' は、単結合又は２価の連結基を表す。

Ar' は、芳香環基を表す。

m は１以上の整数を表す。

30

【０１５３】

B' で表される２価の連結基としては、一般式（ⅠⅠ）中の T と同義であり、好適態様も同じである。

Ar' で表される芳香環基としては、ベンゼン環が好ましい。

m は、１以上の整数であれば特に制限されないが、例えば、１～４が好ましく、１～３がより好ましく、１又は２が更に好ましい。

【０１５４】

樹脂（ＡＸ）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。

40

本発明の組成物の全固形分中の樹脂（ＡＸ）の含有量は、一般的に３０質量％以上である場合が多く、４０質量％以上が好ましく、５０質量％以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、９９質量％以下が好ましく、９０質量％以下がより好ましく、８５質量％以下が更に好ましい。

樹脂（ＡＸ）としては、米国特許出願公開２０１６／０２８２７２０Ａ１号明細書の段落<０１４２>～<０３４７>に開示された樹脂を好適に挙げられる。

【０１５５】

本発明の組成物は、樹脂（Ａ）と樹脂（ＡＸ）の両方を含んでもよい。

【０１５６】

（光酸発生剤（Ｂ））

50

本発明の組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、「酸発生剤（Ｂ）」ともいう。）を含んでいることが好ましい。

なお、ここでいう光酸発生剤（Ｂ）は、樹脂成分の脱保護反応（酸分解性樹脂の脱保護反応）を起こすため、又は樹脂成分の架橋反応を生起させるために通常用いられる酸発生剤が該当する。

光酸発生剤（Ｂ）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 α -ニトロベンジルスルホネート化合物が挙げられる。

【０１５７】

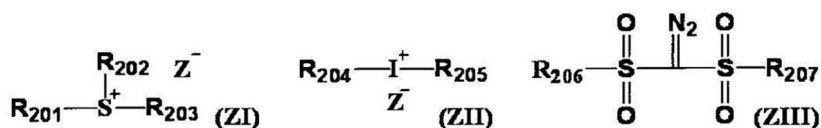
光酸発生剤（Ｂ）としては、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物を、単独又はそれらの混合物として適宜選択して使用できる。例えば、米国特許出願公開２０１６／００７０１６７Ａ１号明細書の段落<０１２５>～<０３１９>、米国特許出願公開２０１５／０００４５４４Ａ１号明細書の段落<００８６>～<００９４>、及び、米国特許出願公開２０１６／０２３７１９０Ａ１号明細書の段落<０３２３>～〔０４０２〕に開示された公知の化合物を光酸発生剤（Ｂ）として好適に使用できる。

【０１５８】

光酸発生剤（Ｂ）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。

【０１５９】

【化２６】



【０１６０】

上記一般式（ＺⅠ）において、

Ｒ２０１、Ｒ２０２及びＲ２０３は、各々独立に、有機基を表す。

Ｒ２０１、Ｒ２０２及びＲ２０３としての有機基の炭素数は、一般的に１～３０であり、１～２０が好ましい。

また、Ｒ２０１～Ｒ２０３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。Ｒ２０１～Ｒ２０３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、及びペンチレン基等）、及び $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ が挙げられる。

Ｚ⁻は、アニオンを表す。

【０１６１】

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）、化合物（ＺⅠ－３）、及び化合物（ＺⅠ－４）における対応する基が挙げられる。

なお、光酸発生剤（Ｂ）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Ｒ２０１～Ｒ２０３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Ｒ２０１～Ｒ２０３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。

【０１６２】

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Ｒ２０１～Ｒ２０３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

10

20

30

40

50

オンとする化合物である。

アリールスルホニウム化合物は、 $R_{201} \sim R_{203}$ の全てがアリール基でもよいし、 $R_{201} \sim R_{203}$ の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。

【0163】

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、*tert*-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。

【0164】

$R_{201} \sim R_{203}$ で表されるアリール基、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。

【0165】

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 $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を有さない有機基を表す化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含む芳香族環も包含する。

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

$R_{201} \sim R_{203}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリル基、又はビニル基が好ましく、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がより好ましく、直鎖状又は分岐鎖状の2-オキソアルキル基が更に好ましい。

【0166】

$R_{201} \sim R_{203}$ のアルキル基及びシクロアルキル基としては、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。

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

【0167】

次に、化合物（ZⅠ-3）について説明する。

化合物（ZⅠ-3）は、下記一般式（ZⅠ-3）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。

【0168】

10

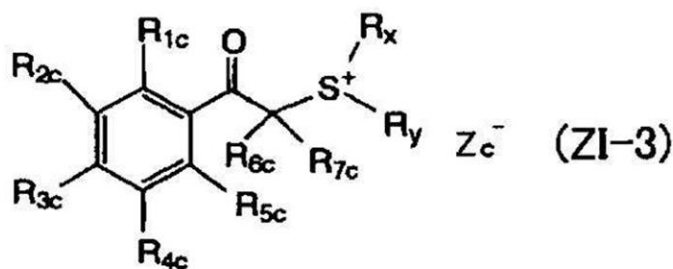
20

30

40

50

【化 27】



10

【0169】

一般式 (ZI-3) 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} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアリール基を表す。

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

20

【0170】

R_{1c} ~ R_{5c} 中のいずれか 2 つ以上、R_{5c} と R_{6c}、R_{6c} と R_{7c}、R_{5c} と R_x、及び 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、ケトン基、エステル結合、又はアミド結合を含んでいてもよい。

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。

【0171】

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。

Z⁻ は、アニオンを表す。

【0172】

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。

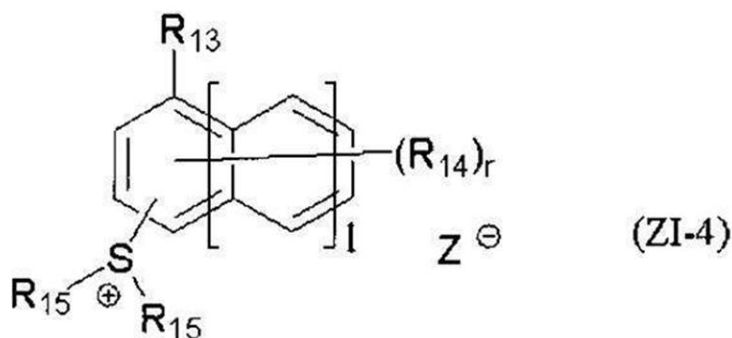
【0173】

30

40

50

【化 28】



10

【0174】

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。

R₁₃ 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、又はシクロアルキル基を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

R₁₄ は、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、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、又はシクロアルキル基を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。R₁₄ は、複数存在する場合は各々独立して、水酸基等の上記基を表す。

20

R₁₅ 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 R₁₅ が互いに結合して環を形成してもよい。2つの R₁₅ 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 R₁₅ 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。

【0175】

30

一般式 (ZI-4) において、R₁₃、R₁₄ 及び R₁₅ で表されるアルキル基は、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-ブチル基が好ましい。

【0176】

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、R₂₀₄ ~ R₂₀₇ 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。

R₂₀₄ ~ R₂₀₇ 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。R₂₀₄ ~ R₂₀₇ で表されるアリール基は、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。

40

R₂₀₄ ~ R₂₀₇ 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 ~ 10 の直鎖状アルキル基、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、及びペンチル基等）、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等）が好ましい。

【0177】

R₂₀₄ ~ R₂₀₇ で表されるアリール基、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。R₂₀₄ ~ R₂₀₇ で表されるアリール基、アルキ

50

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。

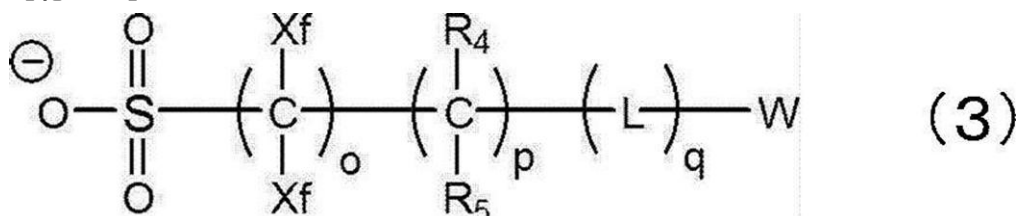
Z⁻は、アニオンを表す。

【0178】

一般式（Z I）における Z⁻、一般式（Z I I）における Z⁻、一般式（Z I - 3）における Z⁻、及び一般式（Z I - 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。

【0179】

【化29】



【0180】

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。

【0181】

X f 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。

X f 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 C F₃ であることがより好ましい。特に、双方の X f がフッ素原子であることが更に好ましい。

【0182】

R₄ 及び R₅ 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。R₄ 及び R₅ が複数存在する場合、R₄ 及び R₅ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

R₄ 及び R₅ 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。R₄ 及び R₅ 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 X f の具体例及び好適な態様と同じである。

【0183】

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もよい。

2 価の連結基としては、例えば、-C O O-（-C（=O）-O-）、-O C O-、-C O N H-、-N H C O-、-C O-、-O-、-S-、-S O-、-S O₂-、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、-C O O-、-O C O-、-C O N H-、-N H C O-、-C O-、-O-、-S O₂-、-C O O-アルキレン基-、-O C O-アルキレン基-、-C O N H-アルキレン基-、又は -N H C O-アルキレン基-が好ましく、-C O O-、-O C O-、-C O N H-、-S O₂-、-C O O-アルキレン基-、又は -O C O-アルキレン基-がより好ましい。

【0184】

10

20

30

40

50

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。

【0185】

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。

【0186】

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。

【0187】

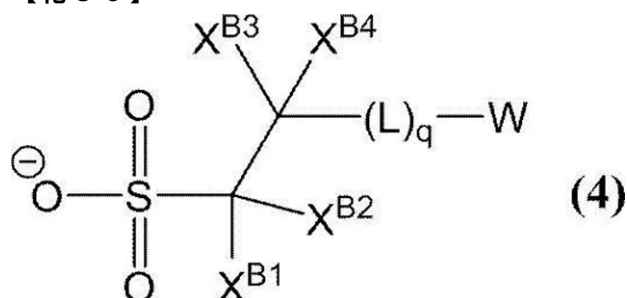
一般式(3)で表されるアニオンとしては、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{OCO} - (\text{L})_{q'} - \text{W}$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CHF} - \text{CH}_2 - \text{OCO} - (\text{L})_{q'} - \text{W}$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{COO} - (\text{L})_{q'} - \text{W}$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - (\text{L})_q - \text{W}$ 、又は、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CH}(\text{CF}_3) - \text{OCO} - (\text{L})_{q'} - \text{W}$ 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。

【0188】

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Z^{c-}、及び一般式(ZI-4)におけるZ⁻としては、下記的一般式(4)で表されるアニオンも好ましい。

【0189】

【化30】



【0190】

一般式(4)中、

X B 1 及び X B 2 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 B 1 及び X B 2 は、水素原子であることが好ましい。

X B 3 及び X B 4 は、各々独立に、水素原子、又は1価の有機基を表す。X B 3 及び X B 4 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 B 3 及び X B 4 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 B 3 及び X B 4 の両方が、フッ素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。

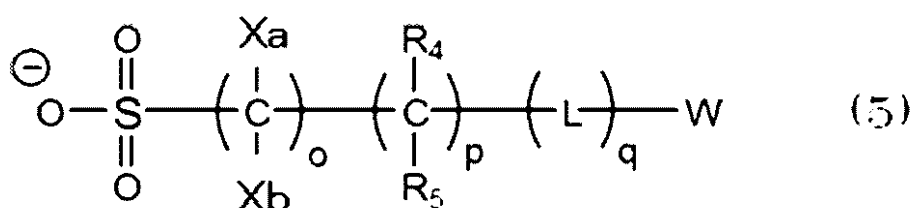
10

【0191】

一般式(Z I)におけるZ⁻、一般式(Z I I)におけるZ⁻、一般式(Z I-3)におけるZ^{c-}、及び一般式(Z I-4)におけるZ⁻としては、下記一般式(5)で表されるアニオンが好ましい。

【0192】

【化31】



20

【0193】

一般式(5)において、X a は、各々独立に、フッ素原子、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。X b は、各々独立に、水素原子、又はフッ素原子を有さない有機基を表す。o、p、q、R 4、R 5、L、及びWの定義及び好ましい態様は、一般式(3)と同様である。

【0194】

一般式(Z I)におけるZ⁻、一般式(Z I I)におけるZ⁻、一般式(Z I-3)におけるZ^{c-}、及び一般式(Z I-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。

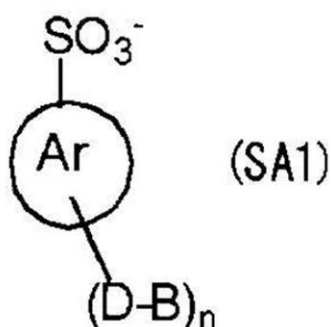
30

【0195】

一般式(Z I)におけるZ⁻、一般式(Z I I)におけるZ⁻、一般式(Z I-3)におけるZ^{c-}、及び一般式(Z I-4)におけるZ⁻としては、下記の一般式(S A 1)で表される芳香族スルホン酸アニオンも好ましい。

【0196】

【化32】



40

50

【0197】

式 (SA1) 中、

Ar は、アリール基を表し、スルホン酸アニオン及びー (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。

【0198】

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。

【0199】

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。

10

【0200】

B は、炭化水素基を表す。

【0201】

D は単結合であり、B は脂肪族炭化水素構造であることが好ましい。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。

【0202】

一般式 (Z I) におけるスルホニウムカチオン、及び一般式 (Z I I) 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。

20

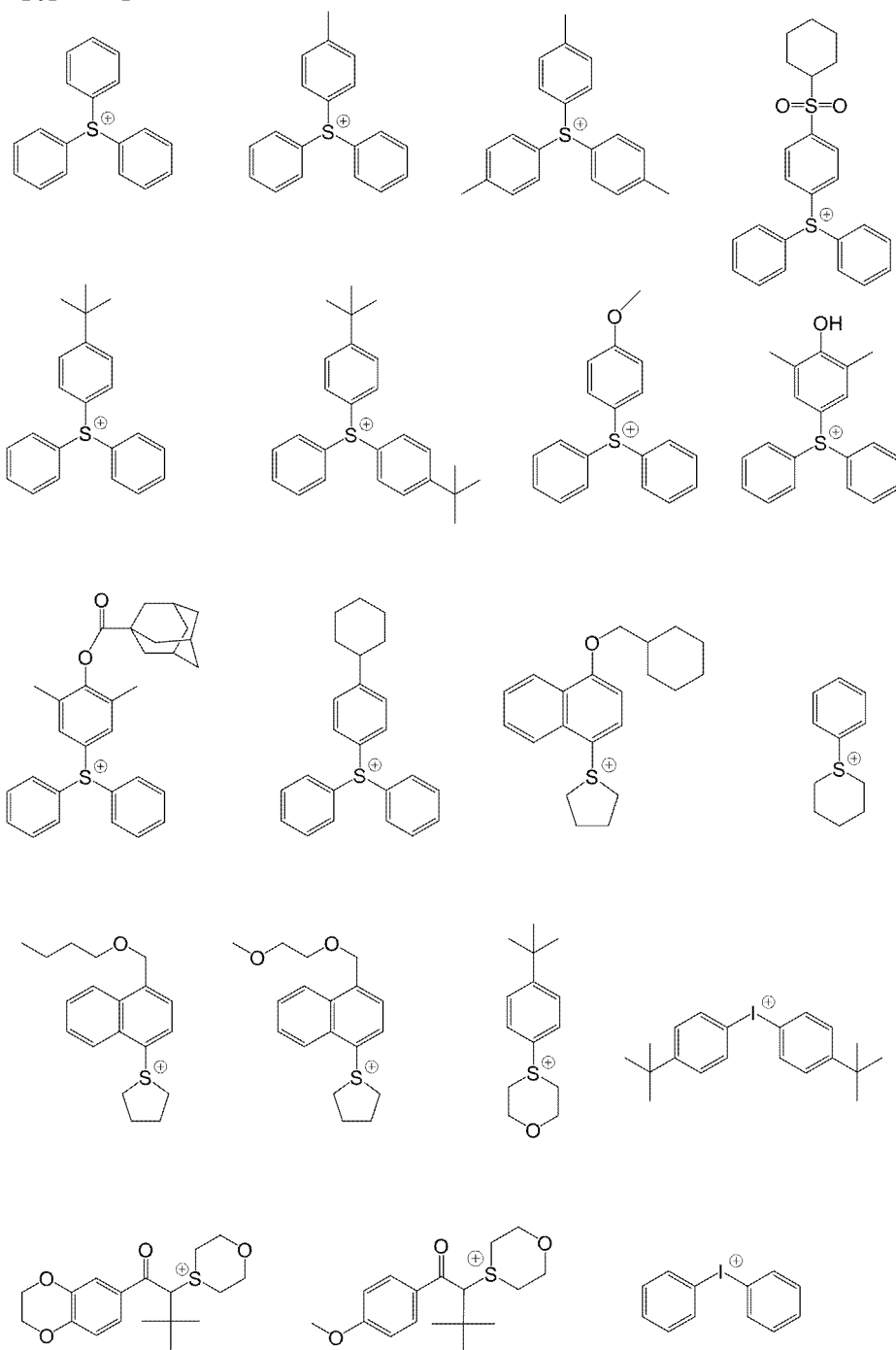
【0203】

30

40

50

【化 3 3】



10

20

30

【0204】

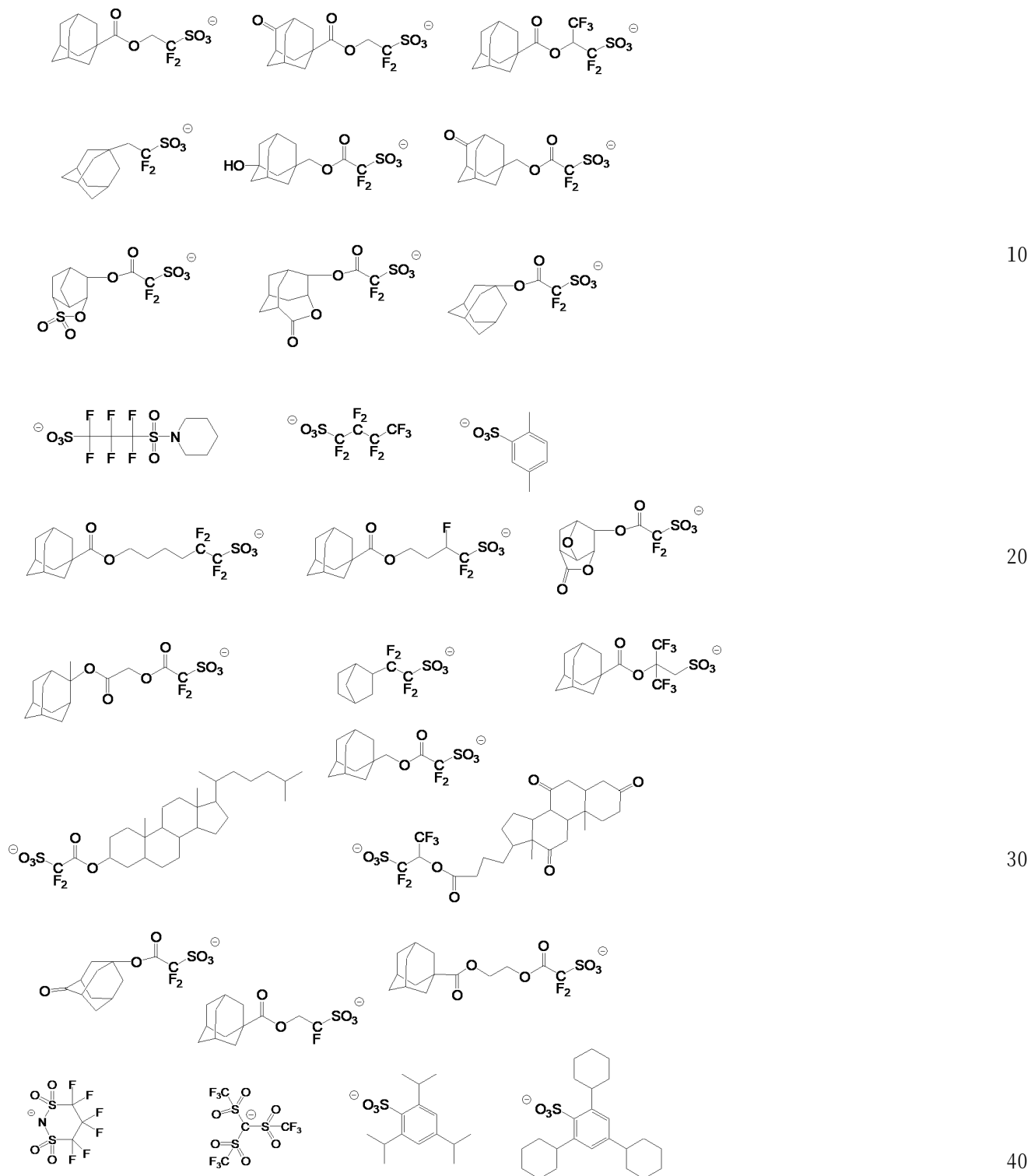
一般式 (Z I) におけるアニオン Z^- 、一般式 (Z II) におけるアニオン Z^- 、一般式 (Z I-3) における Z^- 、及び一般式 (Z I-4) における Z^- の好ましい例を以下に示す。

【0205】

40

50

【化 3 4】



【0 2 0 6】

上記のカチオン及びアニオンを任意に組み合わせて光酸発生剤（B）として使用できる。

【0 2 0 7】

光酸発生剤（B）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（B）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（B）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（Ｂ）が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、前述した樹脂（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（Ｂ）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。

組成物中、光酸発生剤（Ｂ）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、０．１～３５．０質量％が好ましく、０．５～２５．０質量％がより好ましく、３．０～２０．０質量％が更に好ましい。

光酸発生剤として、上記一般式（ＺＩ－３）又は（ＺＩ－４）で表される化合物を含む場合、組成物中に含まれる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、５～３５質量％が好ましく、７～３０質量％がより好ましい。

【０２０８】

〔酸拡散制御剤（Ｃ）〕

本発明の組成物は、本発明の効果を妨げない範囲で、酸拡散制御剤を含んでいてもよい。

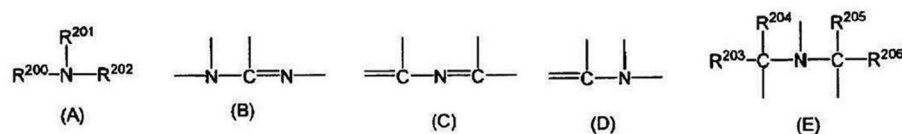
酸拡散制御剤（Ｄ）は、露光時に酸発生剤等から発生する酸をトラップし、余分な発生酸による、未露光部における酸分解性樹脂の反応を抑制するクエンチャーとして作用するものである。酸拡散制御剤（Ｃ）としては、例えば、塩基性化合物（ＣＡ）、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物（ＣＢ）、酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩（ＣＣ）、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（ＣＤ）、又はカチオン部に窒素原子を有するオニウム塩化合物（ＣＥ）等を酸拡散制御剤として使用できる。本発明の組成物においては、公知の酸拡散制御剤を適宜使用できる。例えば、米国特許出願公開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（Ｃ）として好適に使用できる。

【０２０９】

塩基性化合物（ＣＡ）としては、下記式（Ａ）～（Ｅ）で示される構造を有する化合物が好ましい。

【０２１０】

【化３５】



【０２１１】

一般式（Ａ）及び（Ｅ）中、

Ｒ２００、Ｒ２０１及びＲ２０２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）又はアリアル基（炭素数６～２０）を表す。Ｒ２０１とＲ２０２は、互いに結合して環を形成してもよい。

Ｒ２０３、Ｒ２０４、Ｒ２０５及びＲ２０６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。

【０２１２】

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。

【0213】

塩基性化合物（CA）としては、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラズリン、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、又はピペリジン等が好ましく、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。

【0214】

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（CB）（以下、「化合物（CB）」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。

【0215】

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。

【0216】

【化36】



【0217】

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。

【0218】

化合物（CB）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（CB）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できる。

【0219】

活性光線又は放射線の照射により化合物（CB）が分解して発生する化合物の酸解離定数 pK_a は、 $pK_a < -1$ を満たすことが好ましく、 $-1.3 < pK_a < -1$ を満たすことがより好ましく、 $-1.3 < pK_a < -3$ を満たすことが更に好ましい。

【0220】

《酸解離定数 pK_a の測定》

本明細書において、酸解離定数 pK_a とは、水溶液中での酸解離定数 pK_a のことを表し、例えば、化学便覧（I I）（改訂4版、1993年、日本化学会編、丸善株式会社）に記載のものであり、この値が低いほど酸強度が大きいことを示している。水溶液中での酸解離定数 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することができ、また、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 pK_a 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している。

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)

【0221】

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

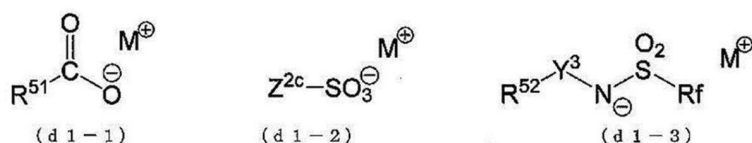
酸発生剤と、酸発生剤から生じた酸に対して相対的に弱酸である酸を発生するオニウム塩とを混合して用いた場合、活性光線性又は放射線の照射により酸発生剤から生じた酸が未反応の弱酸アニオンを有するオニウム塩と衝突すると、塩交換により弱酸を放出して強酸アニオンを有するオニウム塩を生じる。この過程で強酸がより触媒能の低い弱酸に交換されるため、見かけ上、酸が失活して酸拡散の制御を行うことができる。

【0222】

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。

【0223】

【化37】



【0224】

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（ただし、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。

【0225】

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 (Z I) で例示したスルホニウムカチオン及び一般式 (Z I I) で例示したヨードニウムカチオンが挙げられる。

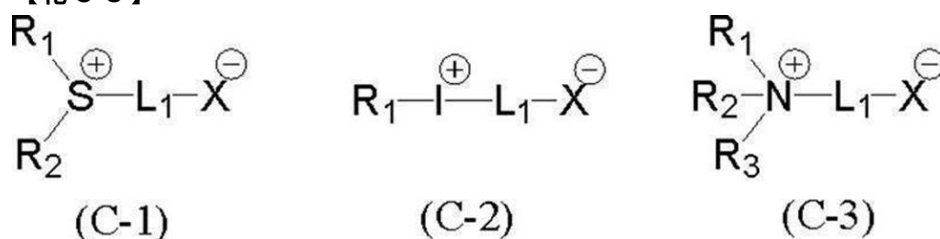
【0226】

酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩 (CC) 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、該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 (CCA)」ともいう。）であってよい。

化合物 (CCA) 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であることが好ましい。

【0227】

【化38】



10

20

30

40

50

【0228】

一般式 (C-1) ~ (C-3) 中、

R₁、R₂、及び R₃ は、各々独立に炭素数 1 以上の置換基を表す。

L₁ 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⁻、-SO₃⁻、-SO₂⁻、及び -N-R₄ から選択されるアニオン部位を表す。R₄ 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。

R₁、R₂、R₃、R₄、及び L₁ 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、R₁ ~ R₃ 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。

10

【0229】

R₁ ~ R₃ 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。なかでも、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基が好ましい。

【0230】

2 価の連結基としての L₁ は、直鎖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る基等が挙げられる。L₁ 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る基である。

20

【0231】

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 (CD) (以下、「化合物 (CD)」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、又はヘミアミナルエーテル基が好ましく、カルバメート基、又はヘミアミナルエーテル基がより好ましい。

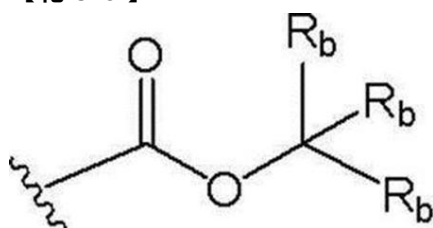
30

化合物 (CD) 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 (CD) 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。

【0232】

【化39】



(d-1)

40

【0233】

一般式 (d-1) において、

R_b 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。R_b は相互に連結して環を形成していてもよい。

R_b 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

50

に水酸基、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。R_bが示すアルコキシアルキル基についても同様である。

【0234】

R_b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R_b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。

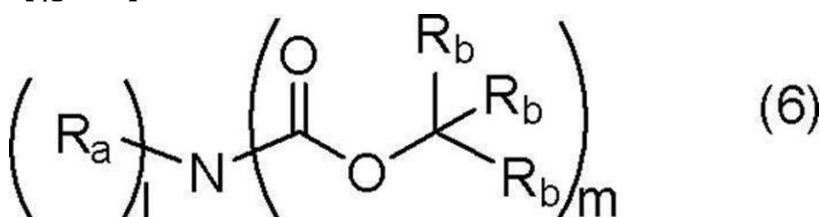
一般式(d-1)で表される基の具体的な構造としては、米国特許公報US2012/0135348A1号明細書の段落<0466>に開示された構造が挙げられるが、これに制限されない。

【0235】

化合物(CD)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。

【0236】

【化40】



【0237】

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。

R_aは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。lが2のとき、2つのR_aは同じでも異なってもよく、2つのR_aは相互に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。

R_bは、上記一般式(d-1)におけるR_b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、R_a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R_b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。

【0238】

上記R_a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、R_b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(CD)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、これに制限されない。

【0239】

カチオン部に窒素原子を有するオニウム塩化合物(CE)（以下、「化合物(CE)」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。

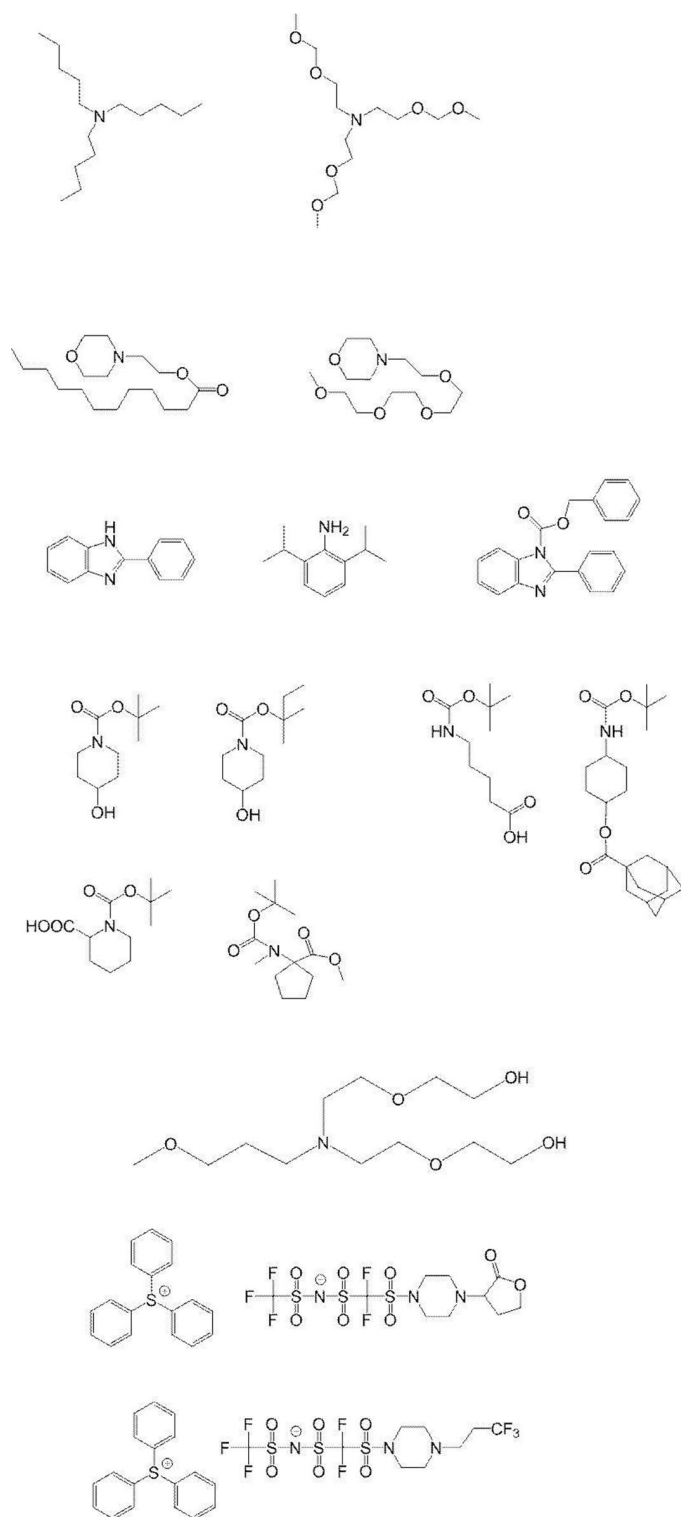
化合物（ＣＥ）の好ましい具体例としては、米国特許出願公開２０１５／０３０９４０８
 A 1号明細書の段落＜０２０３＞に開示された化合物が挙げられるが、これに制限されな
 い。

【０２４０】

酸拡散制御剤（Ｃ）の好ましい例を以下に示す。

【０２４１】

【化４１】



【０２４２】

10

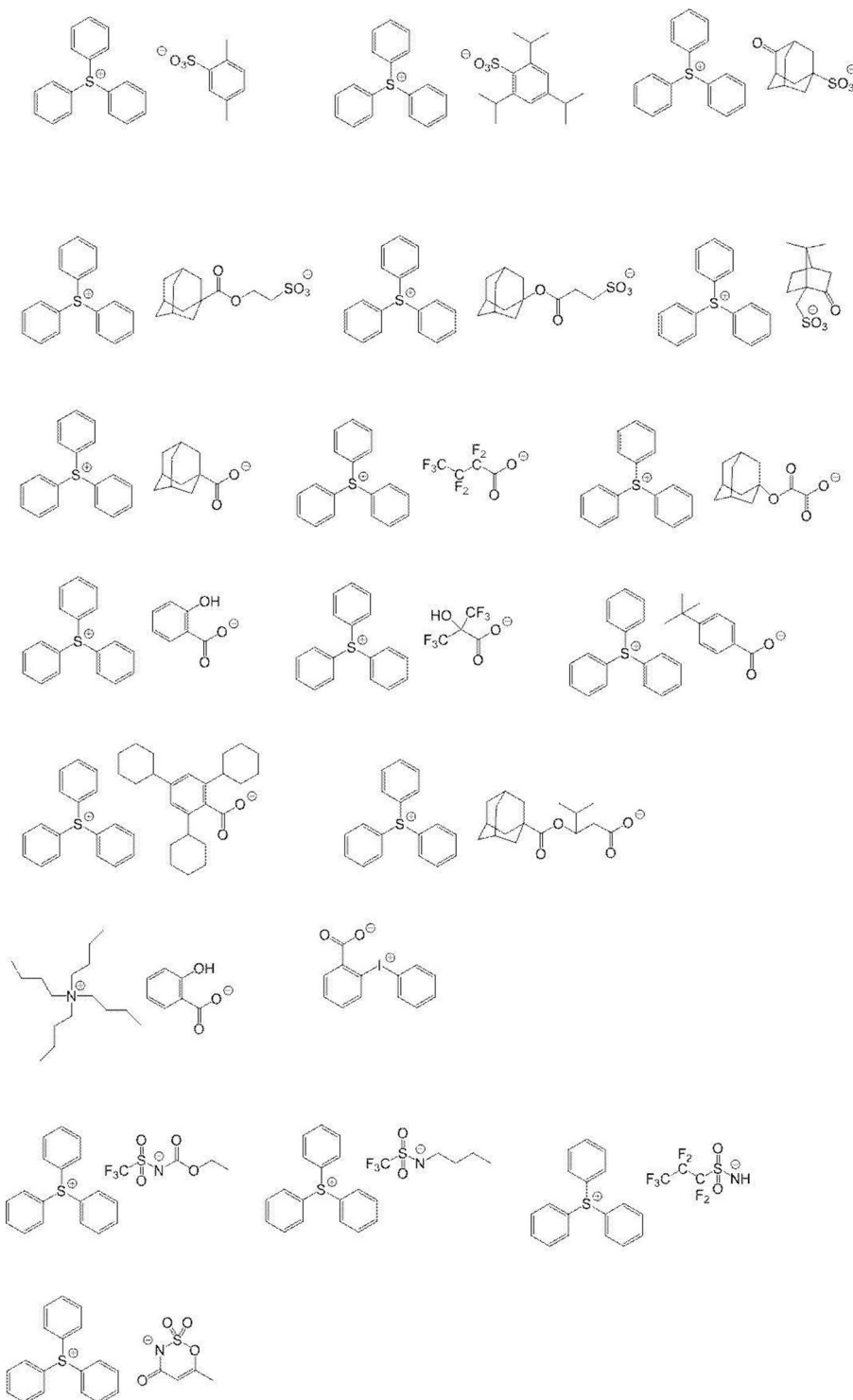
20

30

40

50

【化 4 2】



10

20

30

40

【 0 2 4 3】

本発明の組成物において、酸拡散制御剤（C）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。

組成物中、酸拡散制御剤（C）を含む場合、酸拡散制御剤（C）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、0.1～10.0質量%が好ましく、0.1～5.0質量%がより好ましい。

【 0 2 4 4】

〔疎水性樹脂（D）〕

本発明の組成物は、疎水性樹脂（D）を含んでいてもよい。なお、疎水性樹脂（D）は、樹脂（A）及び樹脂（AX）とは異なる樹脂であることが好ましい。

50

本発明の組成物が、疎水性樹脂（D）を含むことにより、感活性光線性又は感放射線性膜の表面における静的／動的な接触角を制御できる。これにより、現像特性の改善、アウトガスの抑制、液浸露光における液浸液追従性の向上、及び液浸欠陥の低減等が可能となる。疎水性樹脂（D）は、レジスト膜の表面に偏在するように設計されることが好ましいが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性／非極性物質を均一に混合することに寄与しなくてもよい。

【0245】

疎水性樹脂（D）は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“ケイ素原子”、及び“樹脂の側鎖部分に含有されたCH₃部分構造”からなる群から選択される少なくとも1種を有する繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましい。

10

疎水性樹脂（D）が、フッ素原子及び／又はケイ素原子を含む場合、疎水性樹脂（D）における上記フッ素原子及び／又はケイ素原子は、樹脂の主鎖中に含まれていてもよく、側鎖中に含まれていてもよい。

【0246】

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

【0247】

疎水性樹脂（D）は、下記（x）～（z）の群から選ばれる基を少なくとも1つを有することが好ましい。

20

（x）酸基

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

（z）酸の作用により分解する基

【0248】

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

30

酸基としては、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール）、スルホンイミド基、又はビス（アルキルカルボニル）メチレン基が好ましい。

【0249】

アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基（y）としては、例えば、ラクトン基、カルボン酸エステル基（-COO-）、酸無水物基（-C(O)OC(O)-）、酸イミド基（-NHCONH-）、カルボン酸チオエステル基（-COS-）、炭酸エステル基（-OC(O)O-）、硫酸エステル基（-OSO₂O-）、及びスルホン酸エステル基（-SO₂O-）等が挙げられ、ラクトン基又はカルボン酸エステル基（-COO-）が好ましい。

40

これらの基を含んだ繰り返し単位としては、例えば、樹脂の主鎖にこれらの基が直接結合している繰り返し単位であり、例えば、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルによる繰り返し単位等が挙げられる。この繰り返し単位は、これらの基が連結基を介して樹脂の主鎖に結合していてもよい。又は、この繰り返し単位は、これらの基を有する重合開始剤又は連鎖移動剤を重合時に用いて、樹脂の末端に導入されていてもよい。

ラクトン基を有する繰り返し単位としては、例えば、先に樹脂（A）の項で説明したラクトン構造を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。

【0250】

アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基（y）

50

を有する繰返し単位の含有量は、疎水性樹脂（D）中の全繰返し単位に対して、1～100モル%が好ましく、3～98モル%がより好ましく、5～95モル%が更に好ましい。

【0251】

疎水性樹脂（D）における、酸の作用により分解する基（z）を有する繰返し単位は、樹脂（A）で挙げた酸分解性繰返し単位と同様のものが挙げられる。酸の作用により分解する基（z）を有する繰返し単位は、フッ素原子及びケイ素原子の少なくともいずれかを有していてもよい。酸の作用により分解する基（z）を有する繰返し単位の含有量は、疎水性樹脂（D）中の全繰返し単位に対して、1～80モル%が好ましく、10～80モル%がより好ましく、20～60モル%が更に好ましい。

10

疎水性樹脂（D）は、更に、上述した繰返し単位とは別の繰返し単位を有していてもよい。

【0252】

フッ素原子有する繰返し単位は、疎水性樹脂（D）中の全繰返し単位に対して、10～100モル%が好ましく、30～100モル%がより好ましい。また、ケイ素原子を有する繰返し単位は、疎水性樹脂（D）中の全繰返し単位に対して、10～100モル%が好ましく、20～100モル%がより好ましい。

【0253】

一方、特に疎水性樹脂（D）が側鎖部分にCH₃部分構造を含む場合においては、疎水性樹脂（D）が、フッ素原子及びケイ素原子を実質的に含まない形態も好ましい。また、疎水性樹脂（D）は、炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれる原子のみによって構成された繰返し単位のみで実質的に構成されることが好ましい。

20

【0254】

疎水性樹脂（D）の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、1,000～100,000が好ましく、1,000～50,000がより好ましい。

【0255】

疎水性樹脂（D）に含まれる残存モノマー及び／又はオリゴマー成分の合計含有量は、0.01～5質量%が好ましく、0.01～3質量%がより好ましい。また、分散度（M_w/M_n）は、1～5の範囲が好ましく、より好ましくは1～3の範囲である。

【0256】

疎水性樹脂（D）としては、公知の樹脂を、単独又はそれらの混合物として適宜に選択して使用できる。例えば、米国特許出願公開2015/0168830A1号明細書の段落<0451>～<0704>、及び、米国特許出願公開2016/0274458A1号明細書の段落<0340>～<0356>に開示された公知の樹脂を疎水性樹脂（D）として好適に使用できる。また、米国特許出願公開2016/0237190A1号明細書の段落<0177>～<0258>に開示された繰返し単位も、疎水性樹脂（D）を構成する繰返し単位として好ましい。

30

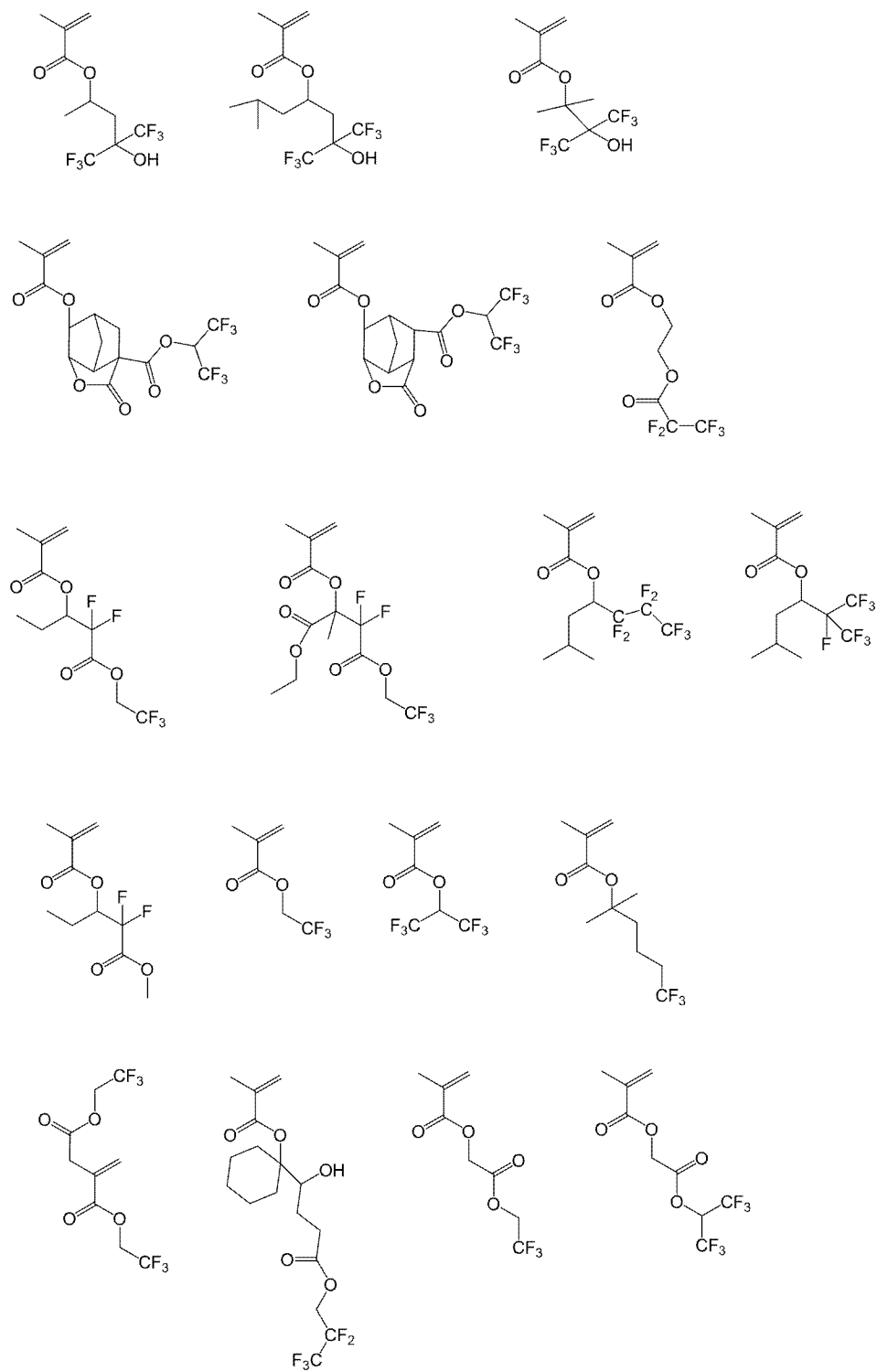
【0257】

疎水性樹脂（D）を構成する繰返し単位に相当するモノマーの好ましい例を以下に示す。

【0258】

40

【化 4 3】



10

20

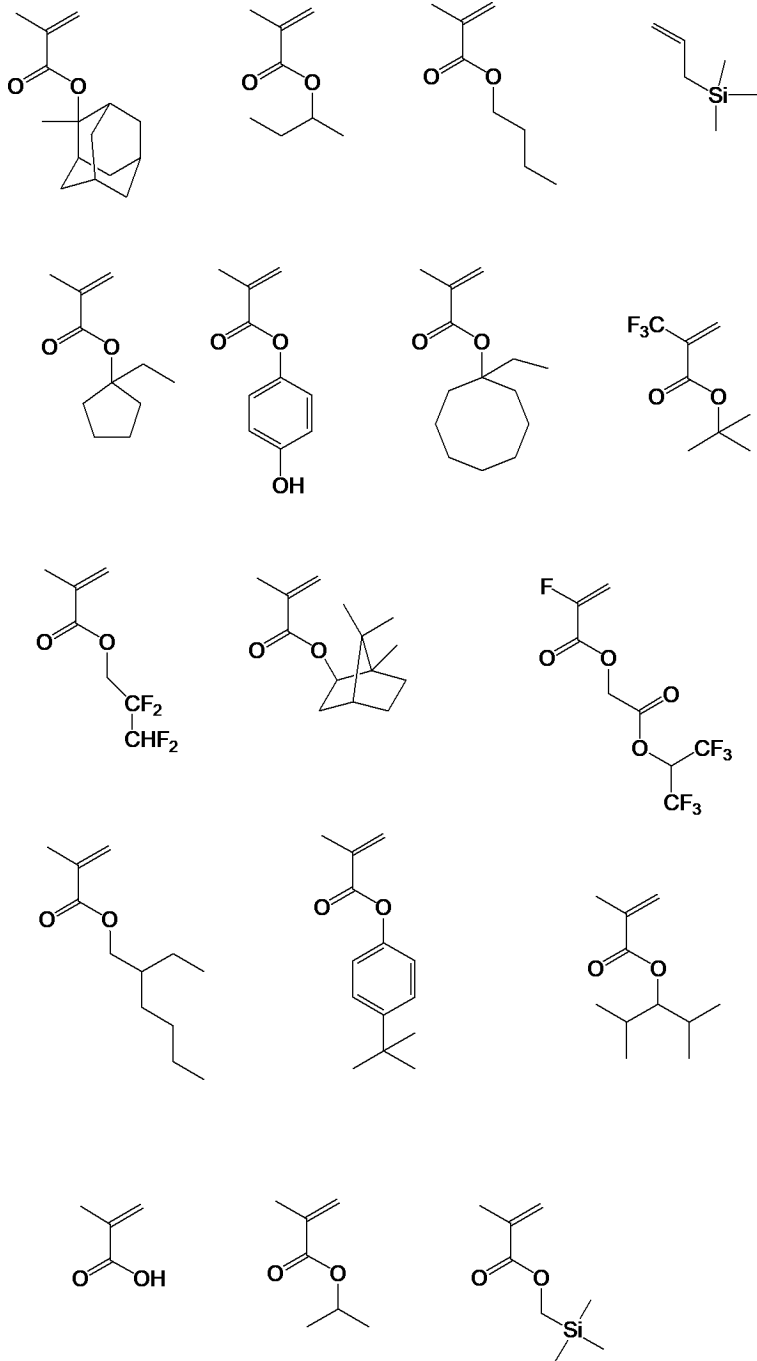
30

40

【 0 2 5 9】

50

【化 4 4】



10

20

30

【0 2 6 0】

疎水性樹脂（D）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。
 表面エネルギーが異なる2種以上の疎水性樹脂（D）を混合して使用することが、液浸露光における液浸液追従性と現像特性の両立の観点から好ましい。
 組成物中、疎水性樹脂（D）の含有量は、組成物中の全固形分に対し、0.01～10.0質量%が好ましく、0.05～8.0質量%がより好ましい。

40

【0 2 6 1】

〔溶剤（E）〕

本発明の組成物は、溶剤を含んでいてもよい。
 本発明の組成物においては、公知のレジスト溶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<0665>～<0670>、米国特許出願公開2015/0004544A1号明細書の段落<0210>～<0235>、米国特許出願公開2016/0237190A1号明細書の段落<0424>～[04

50

26]、及び、米国特許出願公開2016/0274458A1号明細書の段落[0357]～<0366>に開示された公知の溶剤を好適に使用できる。

組成物を調製する際に使用できる溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数4～10）、環を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。

【0262】

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（GEE）、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、又は乳酸エ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%以上含む混合溶剤が、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むことが好ましく、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む2種類以上の混合溶剤でもよい。

【0263】

〔架橋剤（F）〕

本発明の組成物は、酸の作用により樹脂を架橋する化合物（以下、架橋剤（F）ともいう。）を含んでいてもよい。架橋剤（F）としては、公知の化合物を適宜に使用できる。例えば、米国特許出願公開2016/0147154A1号明細書の段落<0379>～<0431>、及び、米国特許出願公開2016/0282720A1号明細書の段落<0064>～<0141>に開示された公知の化合物を架橋剤（F）として好適に使用できる。

架橋剤（F）は、樹脂を架橋しうる架橋性基を有している化合物であり、架橋性基としては、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、アシルオキシメチル基、アルコキシメチルエーテル基、オキシラン環、及びオキセタン環等が挙げられる。

架橋性基は、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、オキシラン環又はオキセタン環であることが好ましい。

架橋剤（F）は、架橋性基を2個以上有する化合物（樹脂も含む）であることが好ましい。

架橋剤（F）は、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を有する、フェノール誘導体、ウレア系化合物（ウレア構造を有する化合物）又はメラミン系化合物（メラミン構造を有する化合物）であることがより好ましい。

架橋剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

架橋剤（F）の含有量は、レジスト組成物の全固形分に対して、1.0～50質量%が好ましく、3.0～40質量%が好ましく、5.0～30質量%が更に好ましい。

【0264】

〔界面活性剤(G)〕

本発明の組成物は、界面活性剤を含んでいてもよい。界面活性剤を含む場合、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（具体的には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、又はフッ素原子とケイ素原子との両方を有する界面活性剤）が好ましい。

【0265】

本発明の組成物が界面活性剤を含むことにより、250 nm以下、特に220 nm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少ないパターンを得ることができる。

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、米国特許出願公開第2008／0248425号明細書の段落<0276>に記載の界面活性剤が挙げられる。

また、米国特許出願公開第2008／0248425号明細書の段落<0280>に記載の、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。

【0266】

これらの界面活性剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の組成物が界面活性剤を含む場合、界面活性剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.0001～2.0質量％が好ましく、0.0005～1.0質量％がより好ましい。

一方、界面活性剤の含有量が、組成物の全固形分に対して10 ppm以上とすることにより、疎水性樹脂（D）の表面偏在性が上がる。それにより、感活性光線性又は感放射線性膜の表面をより疎水的にすることができ、液浸露光時の水追従性が向上する。

【0267】

〔その他の添加剤〕

本発明の組成物は、更に、酸増殖剤、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、アルカリ可溶性樹脂、溶解阻止剤、及び、溶解促進剤等の他の添加剤を含んでいてもよい。

【0268】

〔調製方法〕

本発明の組成物の固形分濃度は、通常1.0～10質量％が好ましく、2.0～5.7質量％がより好ましく、2.0～5.3質量％が更に好ましい。固形分濃度とは、組成物の総質量に対する、溶剤を除く他のレジスト成分の質量の質量百分率である。

【0269】

なお、本発明の組成物からなる感活性光線性又は感放射線性膜の膜厚は、解像力向上の観点から、90 nm以下が好ましく、85 nm以下がより好ましい。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、塗布性又は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。

【0270】

本発明の組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは上記混合溶剤に溶解し、これをフィルター濾過した後、所定の支持体（基板）上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは0.1 µm以下が好ましく、0.05 µm以下がより好ましく、0.03 µm以下が更に好ましい。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3 µm以下が好ましく、0.5 µm以下がより好ましく、0.3 µm以下が更に好ましい。このフィルターは、ポリテトラフルオロエチレン製、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2002-62667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。

【0271】

〔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。

10

【0272】

〔パターン形成方法〕

本発明は上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたパターン形成方法にも関する。以下、本発明のパターン形成方法について説明する。また、パターン形成方法の説明と併せて、本発明の感活性光線性又は感放射線性膜についても説明する。

【0273】

本発明のパターン形成方法は、

(i) 上述した感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によってレジスト膜 (感活性光線性又は感放射線性膜) を支持体上に形成する工程 (レジスト膜形成工程)、

(ii) 上記レジスト膜を露光する (活性光線又は放射線を照射する) 工程 (露光工程) 、及び、

20

(iii) 上記露光されたレジスト膜を、現像液を用いて現像する工程 (現像工程)、を有する。

【0274】

本発明のパターン形成方法は、上記 (i) ~ (iii) の工程を含んでいれば特に制限されず、更に下記の工程を有していてもよい。

本発明のパターン形成方法は、(ii) 露光工程における露光方法が、液浸露光であってもよい。

本発明のパターン形成方法は、(ii) 露光工程の前に、(iv) 前加熱 (PB: Pre Bake) 工程を含むことが好ましい。

30

本発明のパターン形成方法は、(ii) 露光工程の後、かつ、(iii) 現像工程の前に、(v) 露光後加熱 (PEB: Post Exposure Bake) 工程を含むことが好ましい。

本発明のパターン形成方法は、(ii) 露光工程を、複数回含んでいてもよい。

本発明のパターン形成方法は、(iv) 前加熱工程を、複数回含んでいてもよい。

本発明のパターン形成方法は、(v) 露光後加熱工程を、複数回含んでいてもよい。

【0275】

本発明のパターン形成方法において、上述した (i) 成膜工程、(ii) 露光工程、及び (iii) 現像工程は、一般的に知られている方法により行うことができる。

また、必要に応じて、レジスト膜と支持体との間にレジスト下層膜 (例えば、SOG (Spin On Glass)、SOC (Spin On Carbon)、及び、反射防止膜) を形成してもよい。レジスト下層膜を構成する材料としては、公知の有機系又は無機系の材料を適宜用いることができる。

40

レジスト膜の上層に、保護膜 (トップコート) を形成してもよい。保護膜としては、公知の材料を適宜用いることができる。例えば、米国特許出願公開第2007/0178407号明細書、米国特許出願公開第2008/0085466号明細書、米国特許出願公開第2007/0275326号明細書、米国特許出願公開第2016/0299432号明細書、米国特許出願公開第2013/0244438号明細書、国際特許出願公開第2016/157988A号明細書に開示された保護膜形成用組成物を好適に使用できる。保護膜形成用組成物としては、上述した酸拡散制御剤を含むものが好ましい。

50

上述した疎水性樹脂を含むレジスト膜の上層に保護膜を形成してもよい。

【0276】

支持体は、特に制限されるものではなく、IC等の半導体の製造工程、又は液晶若しくはサーマルヘッド等の回路基板の製造工程のほか、その他のフォトリソグラフィケーションのリソグラフィ工程等で一般的に用いられる基板を用いることができる。支持体の具体例としては、シリコン、SiO₂、及びSiN等の無機基板等が挙げられる。

【0277】

加熱温度は、(iv)前加熱工程及び(v)露光後加熱工程のいずれにおいても、70～130℃が好ましく、80～120℃がより好ましい。

加熱時間は、(iv)前加熱工程及び(v)露光後加熱工程のいずれにおいても、30～300秒が好ましく、30～180秒がより好ましく、30～90秒が更に好ましい。

加熱は、露光装置及び現像装置に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いて行ってもよい。

【0278】

露光工程に用いられる光源波長に制限はないが、例えば、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光(EUV)、X線、及び電子線等が挙げられる。これらの中でも遠紫外光が好ましく、その波長は250nm以下が好ましく、220nm以下がより好ましく、1～200nmが更に好ましい。具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線、EUV(13nm)、又は電子線等であり、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV又は電子線が好ましい。

【0279】

(iii)現像工程においては、アルカリ現像液であっても、有機溶剤を含む現像液(以下、有機系現像液ともいう。)であってもよい。

【0280】

アルカリ現像液としては、通常、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドに代表される4級アンモニウム塩が用いられるが、これ以外にも無機アルカリ、1～3級アミン、アルコールアミン、及び環状アミン等のアルカリ水溶液も使用可能である。

更に、上記アルカリ現像液は、アルコール類、及び／又は界面活性剤を適当量含んでいてもよい。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10～15である。

アルカリ現像液を用いて現像を行う時間は、通常10～300秒である。

アルカリ現像液のアルカリ濃度、pH、及び現像時間は、形成するパターンに応じて、適宜調整できる。

【0281】

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、エーテル系溶剤、及び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種の有機溶剤を含む現像液であるのが好ましい。

【0282】

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

【0283】

エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレング

10

20

30

40

50

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、ブタン酸ブチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、酢酸イソアミル、イソ酪酸イソブチル、及びプロピオン酸ブチル等が挙げられる。

【0284】

アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、及び炭化水素系溶剤としては、米国特許出願公開2016/0070167A1号明細書の段落<0715>~<0718>に開示された溶剤を使用できる。

【0285】

上記の溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤又は水と混合してもよい。現像液全体としての含水率は、50質量%未満が好ましく、20質量%未満がより好ましく、10質量%未満が更に好ましく、0~5質量%未満が最も好ましく、実質的に水分を含まないことが特に好ましい。

有機系現像液に対する有機溶剤の含有量は、現像液の全量に対して、50~100質量%が好ましく、80~100質量%がより好ましく、90~100質量%が更に好ましく、95~100質量%が特に好ましい。

【0286】

有機系現像液は、必要に応じて公知の界面活性剤を適当量含んでいてもよい。

【0287】

界面活性剤の含有量は現像液の全量に対して、通常0.001~5質量%であり、0.005~2質量%が好ましく、0.01~0.5質量%がより好ましい。

【0288】

有機系現像液は、上述した酸拡散制御剤を含んでいてもよい。

【0289】

現像方法としては、例えば、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）、又は一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつける方法（ダイナミックディスペンス法）等が挙げられる。

【0290】

アルカリ水溶液を用いて現像を行う工程（アルカリ現像工程）、及び有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程（有機溶剤現像工程）を組み合わせてもよい。これにより、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、より微細なパターンを形成できる。

【0291】

(iii) 現像工程の後に、リンス液を用いて洗浄する工程（リンス工程）を含むことが好ましい。

【0292】

アルカリ現像液を用いた現像工程の後のリンス工程に用いるリンス液は、例えば純水を使用できる。純水は、界面活性剤を適当量含んでいてもよい。この場合、現像工程又はリンス工程の後に、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追加してもよい。更に、リンス処理又は超臨界流体による処理の後、パターン中に残存する水分を除去するために加熱処理を行ってもよい。

【0293】

有機溶剤を含む現像液を用いた現像工程の後のリンス工程に用いるリンス液は、パターンを溶解しないものであ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できる。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種の有機溶

10

20

30

40

50

剤を含む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が挙げられる。

この場合のリンス工程に用いるリンス液としては、1価アルコールを含むリンス液がより好ましい。

【0294】

リンス工程で用いられる1価アルコールとしては、直鎖状、分岐鎖状、又は環状の1価アルコールが挙げられる。具体的には、1-ブタノール、2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、シクロペンタノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、及びメチルイソブチルカルビノールが挙げられる。炭素数5以上の1価アルコールとしては、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、及びメチルイソブチルカルビノール等が挙げられる。

【0295】

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て使用してもよい。

リンス液中の含水率は、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下が更に好ましい。含水率を10質量%以下とすることで、良好な現像特性が得られる。

【0296】

リンス液は、界面活性剤を適量含んでもよい。

リンス工程においては、有機系現像液を用いる現像を行った基板を、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制限されないが、例えば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつつける方法（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）、又は基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）等が挙げられる。中でも、回転塗布法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2,000～4,000rpmの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。また、リンス工程の後に加熱工程（Post Bake）を含むことも好ましい。この加熱工程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において、加熱温度は通常40～160℃であり、70～95℃が好ましく、加熱時間は通常10秒～3分であり、30秒～90秒が好ましい。

【0297】

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、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、又はトップコート形成用組成物等）は、金属成分、異性体、及び残存モノマー等の不純物を含まないことが好ましい。上記の各種材料に含まれるこれらの不純物の含有量としては、1ppm以下が好ましく、100ppt以下がより好ましく、10ppt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。

【0298】

上記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が挙げられる。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、又はナイロン製のフィルターが好ましい。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使用してもよ

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よい。フィルターとしては、日本国特許出願公開第2016-201426号明細書（特開2016-201426）に開示されるような溶出物が低減されたものが好ましい。フィルター濾過のほか、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、シリカゲル若しくはゼオライト等の無機系吸着材、又は活性炭等の有機系吸着材を使用できる。金属吸着剤としては、例えば、日本国特許出願公開第2016-206500号明細書（特開2016-206500）に開示されるものが挙げられる。

また、上記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、又は装置内をテフロン（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が挙げられる。レジスト成分の各種材料（樹脂及び光酸発生剤等）を合成する製造設備の全工程にグラスライニングの処理を施すことも、pptオーダーまで金属等の不純物を低減するために好ましい。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。

【0299】

上記の各種材料は、不純物の混入を防止するために、米国特許出願公開第2015/0227049号明細書、日本国特許出願公開第2015-123351号明細書（特開2015-123351）、日本国特許出願公開第2017-13804号明細書（特開2017-13804）等に記載された容器に保存されることが好ましい。

【0300】

本発明のパターン形成方法により形成されるパターンに、パターンの表面荒れを改善する方法を適用してもよい。パターンの表面荒れを改善する方法としては、例えば、米国特許出願公開第2015/0104957号明細書に開示された、水素を含むガスのプラズマによってパターンを処理する方法が挙げられる。その他にも、日本国特許出願公開第2004-235468号明細書（特開2004-235468）、米国特許出願公開第2010/0020297号明細書、Proc. of SPIE Vol. 8328 83280N-1 “EUV Resist Curing Technique for LWR Reduction and Etch Selectivity Enhancement” に記載されるような公知の方法を適用してもよい。

また、上記の方法によって形成されたパターンは、例えば日本国特許出願公開第1991-270227号明細書（特開平3-270227）及び米国特許出願公開第2013/0209941号明細書に開示されたスパーサプロセスの芯材（Core）として使用できる。

【0301】

〔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】

【0302】

以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。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。

【0303】

〔各種成分〕

以下において、まず、本発明の組成物を構成する各種成分を示す。

〔樹脂〕

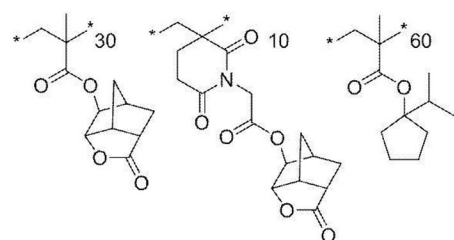
<樹脂 A-1 ~ A-12、樹脂 B-1>

以下に、表 3 に示される樹脂 A-1 ~ A-12、及び比較例用樹脂 B-1 を示す。

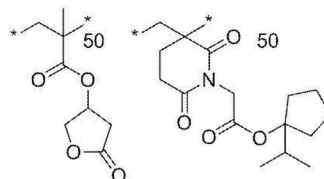
【0304】

【化 45】

A-1

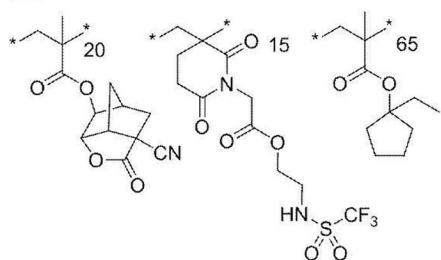


A-2

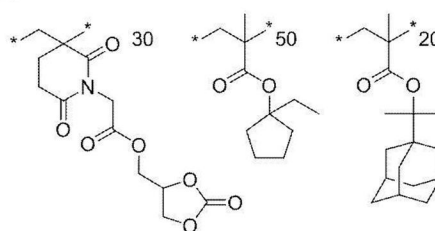


10

A-3



A-4

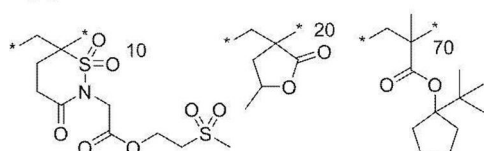


20

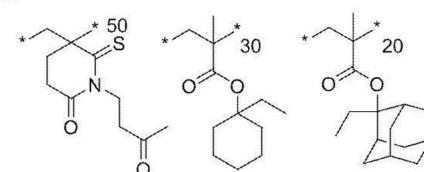
【0305】

【化 46】

A-5

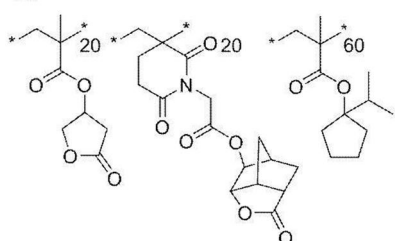


A-6

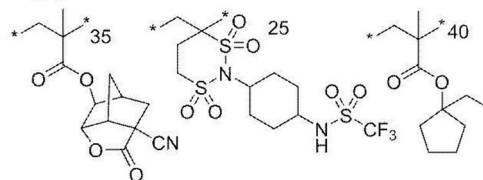


30

A-7



A-8



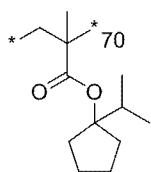
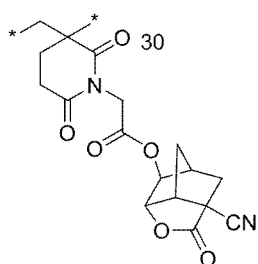
40

【0306】

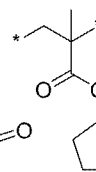
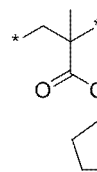
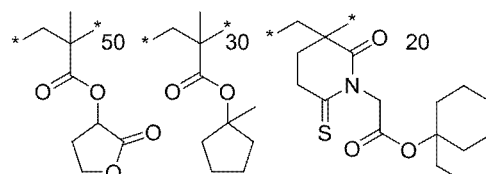
50

【化 4 7】

A-9

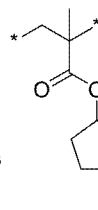
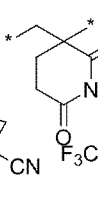
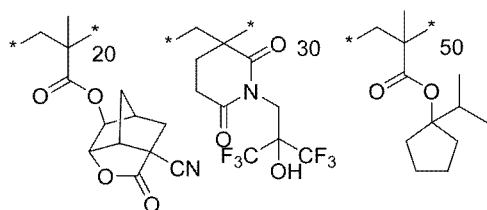


A-10

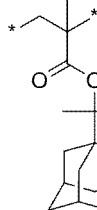
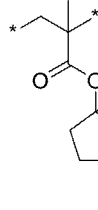
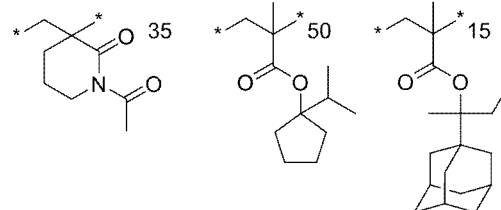


10

A-11



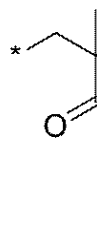
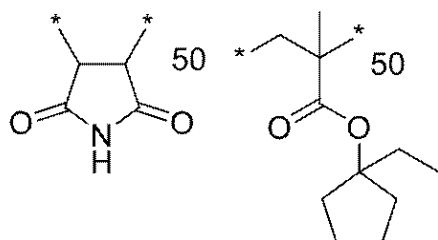
A-12



【 0 3 0 7】

【化 4 8】

B-1



20

【 0 3 0 8】

(原料モノマーの合成例)

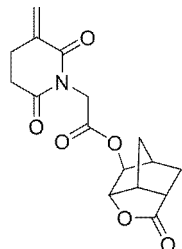
以下に、表 3 に示される樹脂 A-1 ~ A-12 中の一般式 (1) で表される繰り返し単位の原料となるモノマー (原料モノマー X1 ~ X12) を示す。

30

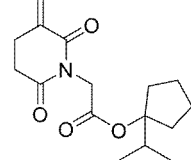
【 0 3 0 9】

【化 4 9】

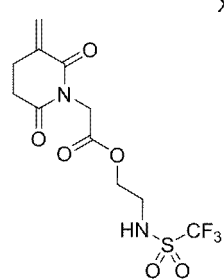
X1



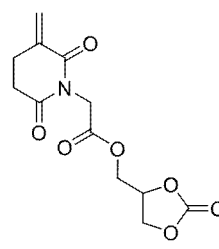
X2



X3

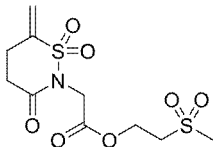


X4

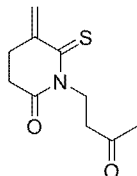


40

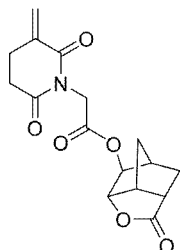
X5



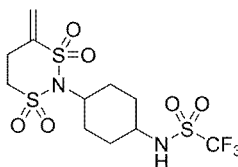
X6



X7



X8

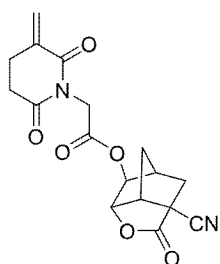


50

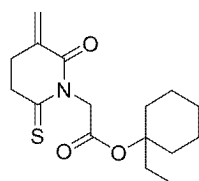
【0310】

【化50】

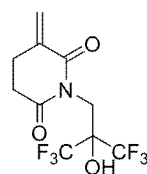
X9



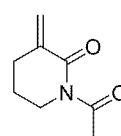
X10



X11



X12



10

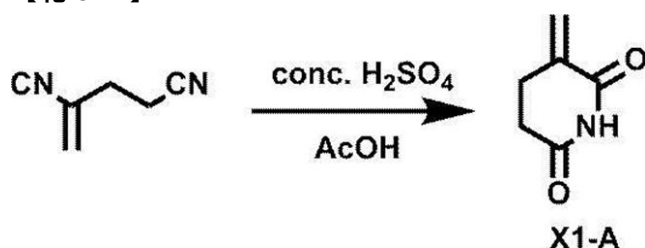
【0311】

以下に、原料モノマーの合成例を示す。

《合成例：原料モノマーX1の合成》

【0312】

【化51】



20

【0313】

濃硫酸（344.0 g）、酢酸（1200 mL）、水（64 mL）、及び、ジターシャリーブチルヒドロキシトルエン（1.5 g）を85℃で撹拌した。次いで、得られた溶液中に2-メチレングルタロニトリル（296.0 g）と酢酸（240 mL）の混合溶液を滴下した。滴下後、85℃のまま4時間撹拌した。その後、空冷した反応液を、水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウム1000 g／水2000 mL）に添加した。得られた水溶液をクロロホルムで2回抽出し、集めた有機層を水で分液して洗浄した。次いで、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥及びろ過した後、ろ液を濃縮することにより、固体状の粗生成物を得た。

30

次いで、上記粗生成物にアセトンを追加し、50℃で撹拌することで固体を溶解させた。さらに得られた溶液中にジイソプロピルエーテルを追加し、0℃で撹拌することで、白色固体を析出させた。析出した白色固体をろ取することで、X1-Aを72.5 g得た（収率21%）。

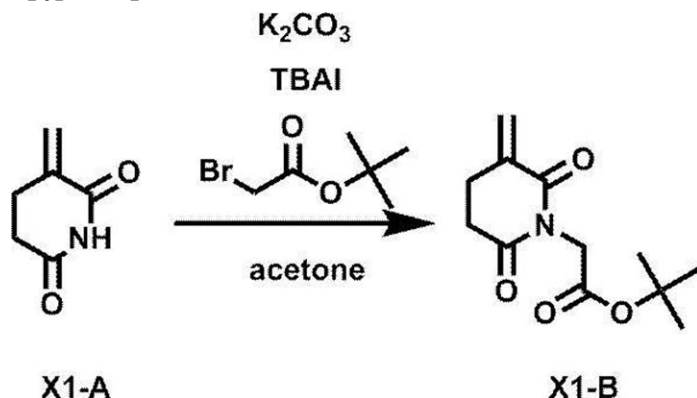
$^1\text{H-NMR}$ 、400 MHz、 δ （ CDCl_3 ）ppm：2.66–2.77（4H、m）、5.68（1H、s）、6.37（1H、s）、8.09（1H、s）

【0314】

40

50

【化52】



10

【0315】

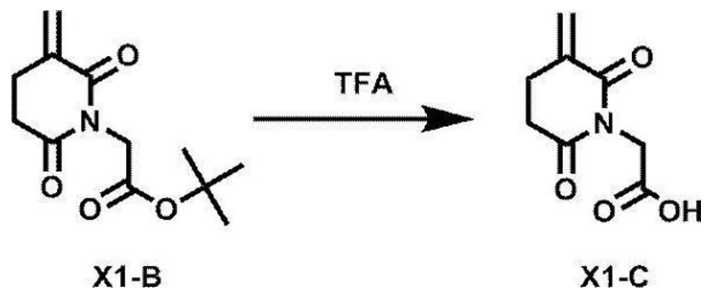
アセトン(1200 g)中に、X1-A(67.0 g)、炭酸カリウム(148.0 g)、及びTBAI(テトラブチルアンモニウムヨード、40.0 g)を添加し、室温で攪拌した。得られた溶液に、ブromo酢酸ターシャリーブチル(104.0 g)を添加し、室温で18時間攪拌した。その後、反応液をろ過し、ろ液を濃縮した。得られた粗生成物に酢酸エチルとヘキサンを添加し、塩化アンモニウム水溶液及びイオン交換水で分液洗浄した。得られた有機層を硫酸ナトリウムで乾燥及びろ過し、ろ液を濃縮することで、X1-Bを124.5 g得た(収率97%)。

20

$^1\text{H-NMR}$ 、400 MHz、 δ (CDCl₃) ppm: 1.46 (9H, s)、2.71–2.79 (4H, m)、4.47 (2H, s)、5.64 (1H, s)、6.35 (1H, s)

【0316】

【化53】



30

【0317】

TFA(トリフルオロ酢酸)(220.0 g)にジターシャリーブチルヒドロキシルエン(0.01 g)を加え、得られた溶液を0℃に冷却して攪拌した。得られた反応液に、X1-B(109.0 g)を添加し、40℃に昇温後、3時間攪拌した。次いで、反応液からトリフルオロ酢酸を留去することにより、粗生成物を得た。ヘキサンと酢酸エチルの混合液中に得られた粗生成物を添加して15分攪拌した後、得られた固体をろ取することでX1-Cを72.2 g得た(収率87%)。

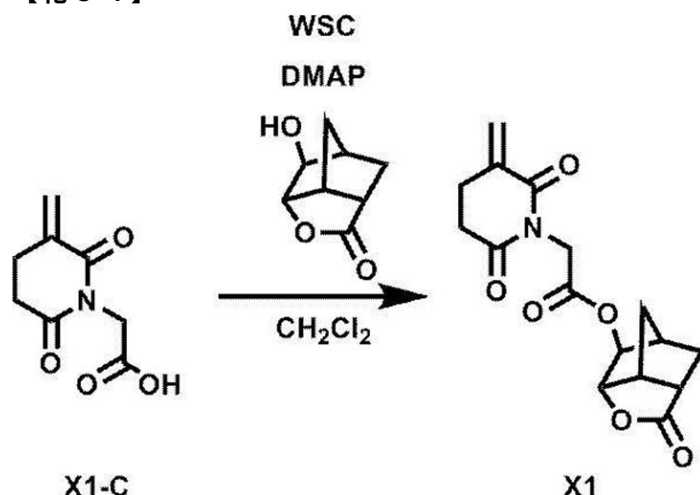
40

$^1\text{H-NMR}$ 、400 MHz、 δ (CDCl₃) ppm: 2.72–2.81 (4H, m)、4.62 (2H, s)、5.67 (1H, s)、6.37 (1H, s)、6.94 (1H, brs)

【0318】

50

【化 5 4】



10

【0319】

ジクロロメタン（150.0 g）中に、X1-C（13.7 g）、5-ヒドロキシノルボルナン2,6-ラクトン（10.9 g）、及びDMAP（ジメチルアミノピリジン）（1.8 g）を添加し、0℃で撹拌した。次いで、得られた溶液中に水溶性カルボジイミド（WSC）（具体的には、1-（3-ジメチルアミノプロピル）-3-エチルカルボジイミド塩酸塩）（17.3 g）を添加した。次に、得られた溶液を室温に昇温し、3時間撹拌した。その後、得られた反応液に、塩化アンモニウム水溶液を添加し、塩化メチレンで2回抽出した。集めた有機層を塩化アンモニウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、及びイオン交換水の順に分液精製した。精製液を硫酸ナトリウムで乾燥及びろ過した後、ろ液を濃縮することで、モノマーX1を14.4 g得た（収率63.7%）。

20

¹H-NMR、400 MHz、δ（（CDCl₃）ppm：1.69（2H、dd）、1.98-2.08（2H、m）、2.54-2.58（2H、m）、2.74-2.80（4H、m）、3.21（1H、t）、4.55-4.62（4H、m）、5.68（1H、s）、6.36（1H、s）

【0320】

（合成例：原料モノマーX2～X12の合成）

上述した原料モノマーX1の方法に準じて、原料モノマーX2～X12を合成した。

【0321】

（樹脂の合成例）

《合成例：樹脂A-1の合成》

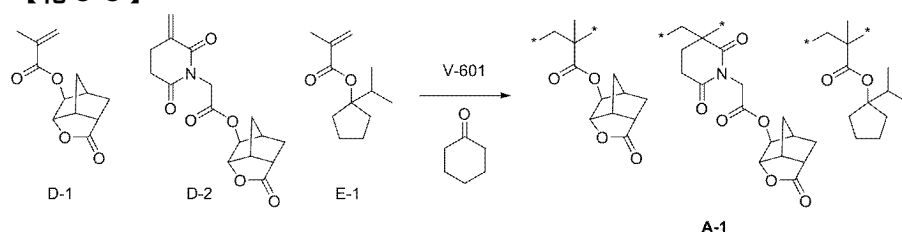
窒素気流下、シクロヘキサノン42.91質量部を80℃に加熱した。この液を撹拌しながら、そこに、下記構造式D-1で表されるモノマー6.67質量部、下記構造式D-2で表されるモノマー3.19質量部、下記構造式E-1で表されるモノマー11.78質量部、シクロヘキサノン79.70質量部、及び、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル〔V-601、和光純薬工業（株）製〕1.73質量部の混合溶液を4時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で更に2時間撹拌した。撹拌後の反応液を放冷した後、多量のメタノール／水（質量比9：1）で再沈殿、ろ過し、得られた固体を真空乾燥することで、酸分解性樹脂である樹脂A-1を16.68質量部得た。

40

【0322】

50

【化 5 5】



【0 3 2 3】

得られた樹脂 A-1 の GPC (展開溶媒：テトラヒドロフラン) から求めた重量平均分子量 (M_w ：ポリスチレン換算) は、 $M_w = 9,000$ 、分散度は $M_w / M_n = 1.62$ であった。 $^{13}\text{C-NMR}$ (核磁気共鳴法) により測定した組成比 (モル比；左から順に対応) は $30 / 10 / 60$ であった。

【0 3 2 4】

＜合成例：樹脂 A-2 ～樹脂 A-12、及び比較例用樹脂 B-1 の合成＞

樹脂 A-1 と同様の操作を行うことで、酸分解性樹脂である樹脂 A-2 ～樹脂 A-12、及び比較例用樹脂 B-1 を合成した。また、樹脂 A-2 ～樹脂 A-12、及び比較例用樹脂 B-1 について、樹脂 A-1 と同様の方法により、重量平均分子量及び分散度を測定した。

【0 3 2 5】

下記表 1 に、各樹脂の組成比 (モル比)、重量平均分子量 (M_w)、分散度 (M_w / M_n) を示す。組成比は、各繰り返し単位の左から順に対応する。

【0 3 2 6】

【表 1】

樹脂番号	組成比(モル%)	重量平均分子量	分散度
A-1	30/10/60	9000	1.62
A-2	50/50	9500	1.61
A-3	20/15/65	8500	1.61
A-4	30/50/20	10000	1.63
A-5	10/20/70	20000	1.67
A-6	50/30/20	8000	1.64
A-7	20/20/60	9500	1.62
A-8	35/25/40	15000	1.66
A-9	30/70	9000	1.65
A-10	50/30/20	10000	1.62
A-11	20/30/50	15000	1.65
A-12	35/50/15	9000	1.72
B-1	50/50	9000	1.63

【0 3 2 7】

＜樹脂 A-21 ～ A-25、B-11＞

以下に、表 4 に示される樹脂 A-21 ～ A-25、及び比較例用樹脂 B-11 を示す。

【0 3 2 8】

10

20

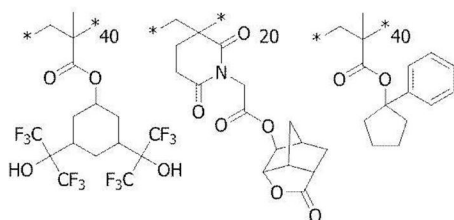
30

40

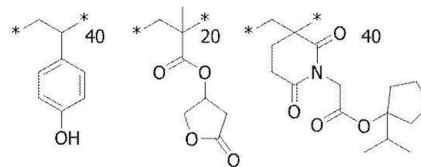
50

【化 5 6】

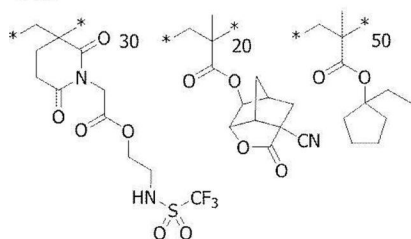
A-21



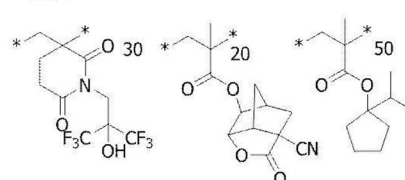
A-22



A-23



A-24

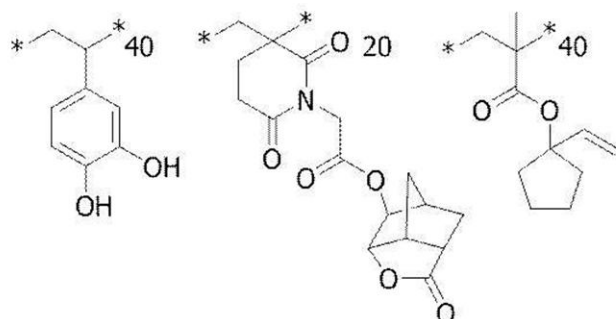


10

【 0 3 2 9】

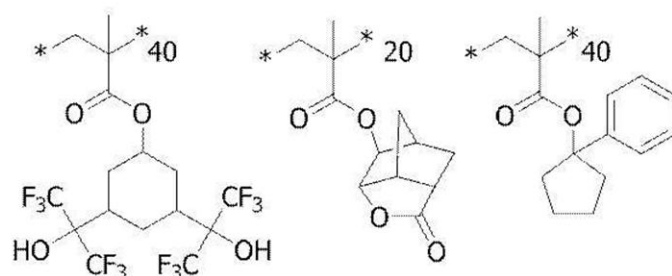
【化 5 7】

A-25



20

B-11



30

40

【 0 3 3 0】

(合成例：樹脂 A-21～A-25、及び比較例用樹脂 B-11 の合成)

樹脂 A-1 と同様の操作を行うことで、酸分解性樹脂である樹脂 A-21～樹脂 A-25、及び比較例用樹脂 B-11 を合成した。また、A-21～樹脂 A-25、及び比較例用樹脂 B-11 について、樹脂 A-1 と同様の方法により、重量平均分子量及び分散度を測定した。

【 0 3 3 1】

下記表 2 に、各樹脂の組成比 (モル比)、重量平均分子量 (Mw)、分散度 (Mw/Mn) を示す。組成比は、各繰り返し単位の左から順に対応する。

50

【 0 3 3 2 】

【表 2】

表2

樹脂番号	組成比(モル%)	重量平均分子量	分散度
A-21	40/20/40	8000	1.55
A-22	40/20/40	10000	1.62
A-23	30/20/50	9000	1.61
A-24	30/20/50	15000	1.66
A-25	40/20/40	8500	1.59
B-11	40/20/40	8000	1.58

10

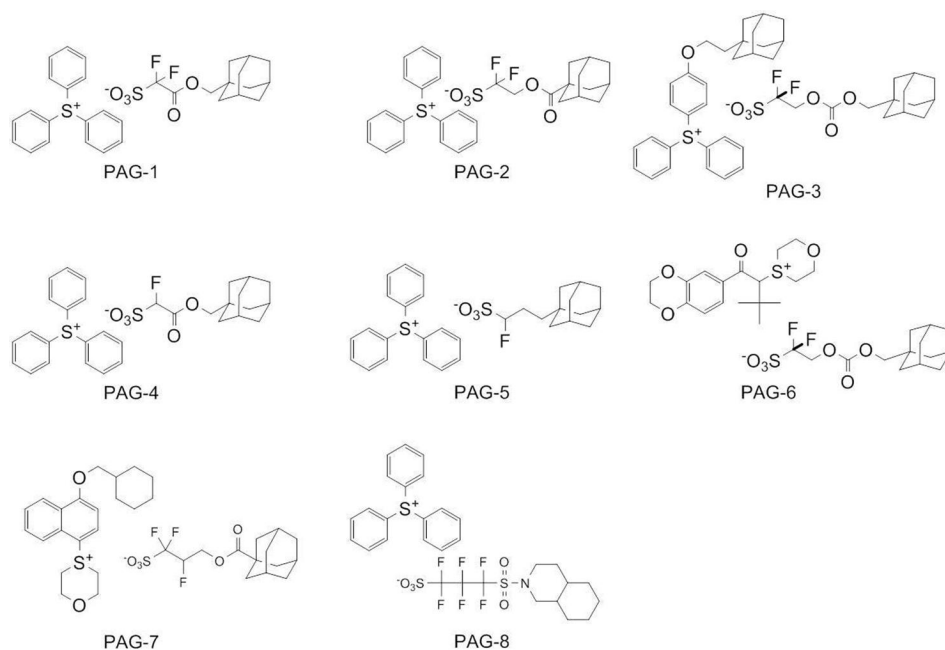
【 0 3 3 3 】

〔光酸発生剤〕

以下に、表 3 及び表 4 に示される光酸発生剤を示す。

【 0 3 3 4 】

〔化 5 8 〕

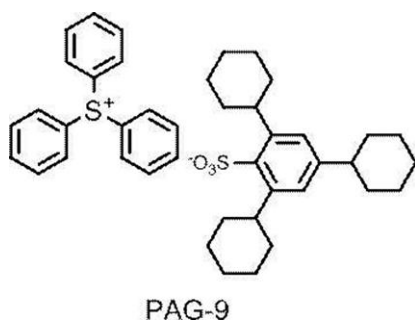


20

30

【 0 3 3 5 】

〔化 5 9 〕



40

【 0 3 3 6 】

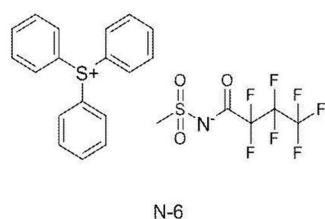
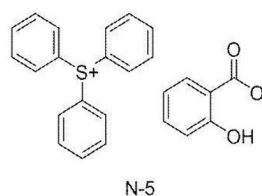
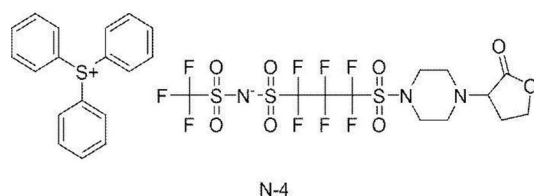
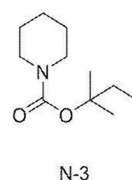
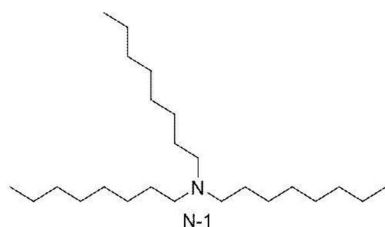
〔酸拡散制御剤（塩基性化合物）〕

以下に、表 3 及び表 4 に示される酸拡散制御剤（塩基性化合物）を示す。

【 0 3 3 7 】

50

【化 6 0】



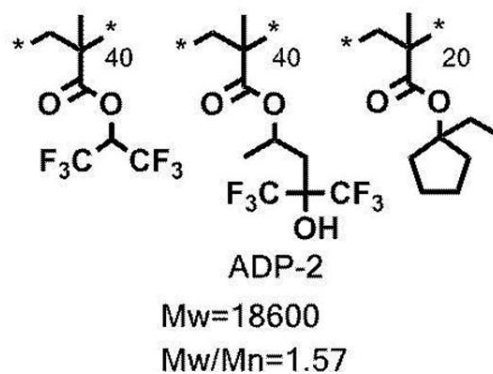
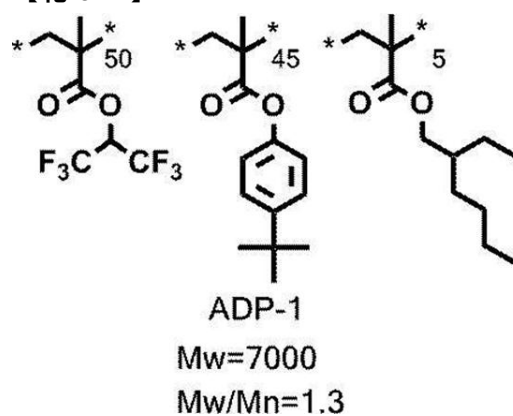
【 0 3 3 8】

〔疎水性樹脂〕

以下に、表 3 及び表 4 に示される疎水性樹脂を示す。なお、以下の式中の数値は、各繰り返し単位のモル％を表す。

【 0 3 3 9】

【化 6 1】



【 0 3 4 0】

〔溶剤〕

以下に、表 3 及び表 4 に示される溶剤を示す。

SL-1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)

SL-2: プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)

SL-3: シクロヘキサノン

SL-4: γ -ブチロラクトン

【 0 3 4 1】

〔界面活性剤〕

以下に、表 3 及び表 4 に示される界面活性剤を示す。

W-1: PolyFox PF-6320 (OMNOVA Solutions Inc.
製; フッ素系)

【0342】

〔パターン形成及び評価 (ArF露光)〕

〔レジスト組成物の調製〕

表3に示す各成分を、表3に記載の組成となるように溶剤に溶解させ、固形分濃度3.8質量%の溶液を調製した。次いで、得られた溶液を0.1 μmのポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過することにより、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、「レジスト組成物」ともいう。）を調液した。なお、レジスト組成物において、固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。得られたレジスト組成物を、実施例及び比較例で使用した。

10

なお、表3中、「光酸発生剤」欄及び「酸拡散制御剤」欄において、括弧内の数値は配合量 (g) を意図する。

【0343】

〔レジストパターンの形成方法〕

シリコンウエハ上に有機反射防止膜形成用組成物ARC29SR（日産化学社製）を塗布し、205℃で60秒間ベークを行い、膜厚95 nmの反射防止膜を形成した。得られた反射防止膜上にレジスト組成物を塗布し、100℃で60秒間に亘ってベーク (PB: Prebake) を行い、膜厚85 nmのレジスト膜を形成した。

20

得られたウエハをArFエキシマレーザー液浸スキャナー (ASML社製; XT1700i、NA1.20、C-Quad、アウターシグマ0.900、インナーシグマ0.812、XY偏向) を用い、線幅44 nmの1:1ラインアンドスペースパターンの6%ハーフトーンマスクを通して露光した。液浸液としては超純水を用いた。その後、105℃で60秒間加熱 (PEB: Post Exposure Bake) した。次いで、ネガ型現像液 (酢酸ブチル) 又はポジ現像液 (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液、2.38質量%) で30秒間パドルして現像し、4000 rpmの回転数で30秒間ウエハを回転させることにより、線幅44 nmの1:1ラインアンドスペースのパターンを形成した。

【0344】

〔露光ラティチュード (EL) の評価〕

30

線幅が44 nmの1:1ラインアンドスペースのマスクパターンを再現する露光量を求め、これを最適露光量 E_{opt} とした。

次いでラインの線幅が目的の値である44 nmの±10%の幅 (つまり、39.6 nm及び48.4 nm) となる露光量を求めた。

得られた露光量の値を用いて、次式で定義される露光ラティチュード (EL) を算出した。

$EL (\%) = [(\text{ラインの線幅が} 48.4 \text{ nmとなる露光量}) - (\text{ラインの線幅が} 39.6 \text{ nmとなる露光量})] / E_{opt} \times 100$

【0345】

ELの値が大きいほど、露光量変化による線幅の変化が小さく、レジスト膜のEL性能が良好であることを示す。

40

結果を表3に示す。

【0346】

【表 3】

表3	レジスト組成物組成						現像液	EL (%)
	樹脂 (10g)	光酸発生剤 (g)	酸拡散制御剤 (g)	疎水性樹脂 (0.05g)	溶剤(質量比)	界面活性剤 (0.03g)		
実施例1	A-1	PAG-1(2.0)	N-4(0.95)	ADP-1	SL-1/SL-2(70/30)	—	酢酸ブチル	16.5
実施例2	A-2	PAG-2(2.3)	N-6(0.80)	ADP-1	SL-1/SL-2(80/20)	—	酢酸ブチル	15.4
実施例3	A-3	PAG-5(2.5)	N-2(0.29)	ADP-1	SL-1/SL-2(80/20)	—	酢酸ブチル	16.7
実施例4	A-4	PAG-3(2.4)	N-2(0.29)	ADP-2	SL-1/SL-2(70/30)	—	酢酸ブチル	16.6
実施例5	A-5	PAG-7(2.3)	N-1(0.54)	ADP-1	SL-1/SL-2(90/10)	—	酢酸ブチル	12.8
実施例6	A-6	PAG-6(2.1)	N-3(0.30)	ADP-1	SL-1/SL-3(80/20)	—	酢酸ブチル	12.5
実施例7	A-1/A-3 (5g/5g)	PAG-4(2.3)	N-4(1.10)	ADP-1	SL-1/SL-2(80/20)	—	酢酸ブチル	16.5
実施例8	A-7	PAG-8(2.3)	N-5(0.60)	ADP-2	SL-1/SL-4(80/20)	—	TMAH	17.3
実施例9	A-8	PAG-7(2.3)	N-4(0.35)	ADP-1	SL-1/SL-2(70/30)	W-1	TMAH	13.1
実施例10	A-9	PAG-3(2.4)	N-2(0.29)	ADP-1	SL-1	—	TMAH	17.2
実施例11	A-10	PAG-4(2.3)	N-4(0.89)	ADP-1	SL-1/SL-2(70/30)	—	TMAH	17.6
実施例12	A-11	PAG-6(2.1)	N-3(0.30)	ADP-1	SL-1/SL-2(70/30)	—	TMAH	16.9
実施例13	A-12	PAG-2/PAG-3 (1.0/1.0)	N-6(0.67)	ADP-1	SL-1/SL-2/SL-4 (80/10/10)	—	TMAH	12.6
実施例14	A-7/A-9 (7g/3g)	PAG-5(2.0)	N-2(0.29)	ADP-1	SL-1/SL-2(80/20)	—	TMAH	17.4
比較例1	B-1	PAG-1(2.0)	N-4(0.95)	ADP-1	SL-1/SL-2(70/30)	—	酢酸ブチル	8.9
比較例2	B-1	PAG-1(2.0)	N-4(0.95)	ADP-1	SL-1/SL-2(70/30)	—	TMAH	9.2

【0347】

表3の結果から、実施例のレジスト組成物は、EL性能に優れることが明らかである。また、実施例1～14の結果から、レジスト組成物中に含まれる樹脂(A)の一般式(1)で表される繰り返し単位中のR¹が、(1)ヘテロ原子を含む環状構造を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の炭化水素基を表す(樹脂A-1、樹脂A-4、樹脂A-7、及び樹脂A-9が該当)か、(2)プロトン供与性基を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の炭化水素基を表す(樹脂A-3、樹脂A-8、及びA-11が該当)か、又は、(3)酸の作用により脱離する脱離基でプロトン供与性基が保護された基を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の炭化水素基を表す(樹脂A-2、及び樹脂A-10が該当)場合、EL性能がより優れることが明らかである。

【0348】

また、実施例3、実施例9、及び実施例12の対比から、レジスト組成物中に含まれる樹脂(A)の一般式(1)で表される繰り返し単位中のR¹が、プロトン供与性基を含む、ヘテロ原子を含んでいてもよい置換又は無置換の直鎖状又は分岐鎖状の炭化水素基を表す場合、EL性能がより優れることが確認された。

一方、比較例のレジスト組成物は、いずれも所望の要求を満たさなかった。

【0349】

〔パターン形成及び評価(EUV露光)〕

〔レジスト組成物の調製〕

表4に示す各成分を、表4に記載の組成となるように溶剤に溶解させ、固形分濃度1.6質量%の溶液を調製した。次いで、得られた溶液を0.03μmのポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過することにより、レジスト組成物を調液した。なお、レジスト組成物において、固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。得られたレジスト組成物を、実施例及び比較例で使用した。

なお、表4中、「光酸発生剤」欄及び「酸拡散制御剤」欄において、括弧内の数値は配合量(g)を意図する。

【0350】

〔レジストパターンの形成方法〕

AL412 (Brewer Science社製) を下層膜として形成したシリコンウエハ上にレジスト組成物を塗布し、100℃で60秒間に亘ってベーク (PB: Prebake) を行い、膜厚30nmのレジスト膜を形成した。

EUV露光装置 (Exitech社製、Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupol、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36) を用いて、得られたレジスト膜を有するシリコンウエハに対してパターン照射を行った。なお、レクチルとしては、ラインサイズ=20nmであり、且つ、ライン:スペース=1:1であるマスクを用いた。

その後、105℃で60秒間加熱 (PEB: Post Exposure Bake) した。次いで、ネガ型現像液 (酢酸ブチル) 又はポジ型現像液 (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液、2.38質量%) で30秒間パドルして現像し、ネガ型リンス液 (FIRM Extreme 10 (AZEM製)) 又はポジ型リンス液 (純水) でリンスした。その後4000rpmの回転数で30秒間ウエハを回転させることにより、線幅20nmの1:1ラインアンドスペースのパターンを形成した。

【0351】

〔露光ラティチュード (EL) の評価〕

線幅が20nmの1:1ラインアンドスペースのマスクパターンを再現する露光量を求め、これを最適露光量 E_{opt} とした。

次いでラインの線幅が目的の値である20nmの±10%の幅 (つまり、18nm及び22nm) となる露光量を求めた。

得られた露光量の値を用いて、次式で定義される露光ラチチュード (EL) を算出した。

$EL (\%) = [(\text{ラインの線幅が22nmとなる露光量}) - (\text{ラインの線幅が18nmとなる露光量})] / E_{opt} \times 100$

【0352】

ELの値が大きいほど、露光量変化による線幅の変化が小さく、レジスト膜のEL性能が良好であることを示す。

結果を表4に示す。

【0353】

【表4】

表4	レジスト組成物組成						現像液	EL (%)
	樹脂 (10g)	光酸発生剤 (g)	酸拡散制御剤 (g)	疎水性樹脂 (0.05g)	溶剤 (質量比)	界面活性剤 (0.03g)		
実施例15	A-21	PAG-1(2.0)	N-4(0.95)	—	SL-1/SL-2(70/30)	—	TMAH	15.4
実施例16	A-22	PAG-2(2.3)	N-6(0.80)	—	SL-1/SL-2/SL-4 (60/30/10)	—	TMAH	16.5
実施例17	A-23	PAG-5(2.5)	N-2(0.29)	—	SL-1/SL-2(80/20)	W-1	TMAH	16.7
実施例18	A-24	PAG-1/PAG-9 (1.2/1.2)	N-2(0.29)	ADP-1	SL-1/SL-2/SL-4 (60/30/10)	—	TMAH	16.6
実施例19	A-25	PAG-7(2.3)	N-1(0.54)	—	SL-1/SL-2/SL-3 (60/30/10)	—	酢酸ブチル	16.2
実施例20	A-21/A-23 (5g/5g)	PAG-4(2.3)	N-4(1.10)	—	SL-1/SL-2/SL-4 (60/30/10)	—	TMAH	16.5
比較例3	B-11	PAG-1(2.0)	N-4(0.95)	—	SL-1/SL-2(70/30)	—	TMAH	9.3

【0354】

表4の結果から、実施例のレジスト組成物は、EL性能に優れることが明らかである。

一方、比較例のレジスト組成物は、いずれも所望の要求を満たさなかった。

(51)国際特許分類

5 2 1

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)