

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 30 日(30.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/175270 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/061294
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 22 日(22.04.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-094564 2013 年 4 月 26 日(26.04.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 北村 哲(KITAMURA Tetsu); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 渋谷 明規(SHIBUYA Akinori); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 小島 雅史(KOJIMA Masafumi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 加藤 啓太(KATO Keita); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 小田原 修一, 外(ODAHARA Shuichi et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松 1 2 5 0 番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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

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



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an active light-sensitive or radiation-sensitive resin composition which is not susceptible to development defects after long-term storage and is suppressed in deterioration of LWR. An active light-sensitive or radiation-sensitive resin composition according to the present invention contains (A) at least two photoacid generators and (B) a resin which is decomposed by the action of an acid, thereby being increased in the solubility in alkali developer liquids. The photoacid generators include at least a photoacid generator represented by general formula (A-1) and a photoacid generator represented by general formula (A-2).

(57) 要約: 本発明は、長期保管後も現像欠陥が生じにくく、LWRの劣化も抑制される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目的とする。本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、少なくとも2種の光酸発生剤(A)、及び、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂(B)を含有し、光酸発生剤が、一般式(A-1)で表される光酸発生剤、及び、一般式(A-2)で表される光酸発生剤を少なくとも含む。



WO 2014/175270 A1

明 細 書

発明の名称：

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、パターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に係り、特に、異なるカチオンを有する２種以上の光酸発生剤を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。

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パターン形成方法にも関する。

背景技術

[0002] 従来より、ＩＣやＬＳＩなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトリジスト組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。

近年、集積回路の高集積化に伴い、より超微細パターン形成が要求されており、その対策として、例えば、特許文献１では新規な光酸発生剤を含む組成物を使用する方法が提案されている。特に、特許文献１においては、２種の光酸発生剤を含む組成物を用いた態様が具体的に開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２００９－１６７１５６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 一方、パターン形成に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（レジスト膜形成用組成物）は、通常、購入後、所定時間保管した後、使用される。そのため、保管後においても、所望の効果が得られることが求められる。

本発明者らは、特許文献１に具体的に開示されている２種の光酸発生剤を

含む組成物を所定時間保管した後、その特性を評価した所、パターン形成時において現像欠陥が生じやすく、LWR (line width roughness) も大きくなることを知見した。

[0005] 本発明は、上記実情に鑑みて、長期保管後も現像欠陥が生じにくく、LWRの劣化も抑制される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目的とする。

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パターン形成方法を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、従来技術の問題点について鋭意検討した結果、所定のカチオンを含む2種の光酸発生剤を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を使用することにより、上記課題を解決できることを見出した。

すなわち、以下の構成により上記目的を達成することができることを見出した。

[0007] (1) 少なくとも2種の光酸発生剤(A)、及び、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂(B)を含有し、

光酸発生剤が、後述する一般式(A-1)で表される光酸発生剤、及び、後述する一般式(A-2)で表される光酸発生剤を少なくとも含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(2) Z^1 及び Z^2 のうち、一方は一般式(C-1)又は(C-2)で表されるカチオンであり、他方は一般式(C-3)で表されるカチオンである、(1)に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(3) 一般式(A-1)中の A^1 及び一般式(A-2)中の A^2 が、両方とも一般式(B-1)で表されるアニオンである、(1)または(2)に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(4) 光酸発生剤の総含有量が、組成物中の全固形分に対して、12～30質量%である、(1)～(3)のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(5) 一般式 (C-1) 又は (C-2) で表されるカチオンを有する光酸発生剤の含有量が、組成物中の全固形分に対して、6～25質量%である、

(1)～(4)のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(6) 一般式 (C-1) 又は (C-2) で表されるカチオンを有する光酸発生剤の合計質量W1と、一般式 (C-3) で表されるカチオンを有する光酸発生剤の質量W2との混合比 (W1/W2) が1.0～9.0である、(1)～(5)のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(7) pが1である、(1)～(6)のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(8) qが2である、(1)～(7)のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(9) Yが置換又は無置換のアダマンチル基である、(1)～(8)のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(10) L^2 が $*^1-OCO-*^2$ 基 ($*^1$ で $(CR^1R^2)_q$ と結合し、 $*^2$ でYと結合する) である、(1)～(9)のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(11) L^1 が単結合である、(1)～(10)のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(12) L^1 が $*^1-COO-*^2$ 基 ($*^1$ で $(CQ^1Q^2)_p$ と結合し、 $*^2$ で $(CR^1R^2)_q$ と結合する) である、(1)～(10)のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(13) 樹脂(B)が、後述する一般式 (n1) 又は (n11) で表される繰り返し単位を有する、(1)～(12)のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(14) (1)～(13)のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を含む膜を形成する膜形成工程と、

膜に活性光線又は放射線を照射する露光工程と、

現像液を用いて活性光線又は放射線を照射した膜を現像する現像工程とを備える、パターン形成方法。

(15) 現像工程が、有機溶剤を含む現像液により現像を行う工程を含む、(14)に記載のパターン形成方法。

(16) 有機溶剤を含む現像液により現像を行う工程を含むパターン形成方法に使用される、(1)～(13)のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、長期保管後も現像欠陥が生じにくく、LWRの劣化も抑制される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ができる。

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パターン形成方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

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

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

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

また、本願明細書において「～」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。

また、本明細書中において、“（メタ）アクリレート”はアクリレート及びメタクリレートを表し、“（メタ）アクリル”はアクリル及びメタクリルを表し、“（メタ）アクリロイル”はアクリロイル及びメタクリロイルを表す。

[0010] また、本明細書中において、「有機基」とは、少なくとも1つ以上の炭素原子を含む官能基（例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはこれらを組み合わせた基など）を意味し、ヘテロ原子（例えば、酸素原子）が含まれていてもよい。

[0011] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の特徴点としては、特定のカチオンを含む2種以上の光酸発生剤を使用している点が挙げられる。本発明者らは、従来技術の問題点について鋭意検討を行った結果、長期保管中における光酸発生剤の結晶化が上記問題の原因であることを知見している。つまり、組成物を長期保管すると、組成物中における光酸発生剤が結晶化して凝集するため、上記現像欠陥の発生や、LWRの劣化を引き起こすことを知見している。そこで、本発明者らは、特定のカチオンを含む2種以上の光酸発生剤を用いることにより、組成物の長期保管中に光酸発生剤の結晶化が抑制され、結果として所望の効果が得られることを見出している。

[0012] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以後、単に「組成物」とも称する）には、少なくとも2種の光酸発生剤（A）、及び、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂（B）が含有される。

以下では、まず、組成物中に含まれる各成分について詳述する。

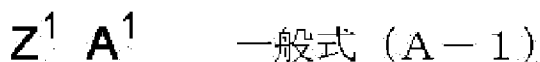
[0013] <光酸発生剤（A）>

本発明の組成物中には、少なくとも2種の光酸発生剤（A）が含まれ、一般式（A-1）で表される光酸発生剤、及び、一般式（A-2）で表される光酸発生剤が少なくとも含まれる。なお、後述するように、一般式（A-1）で表される光酸発生剤、及び、一般式（A-2）で表される光酸発生剤は

、少なくともカチオン部分の構造が異なる。

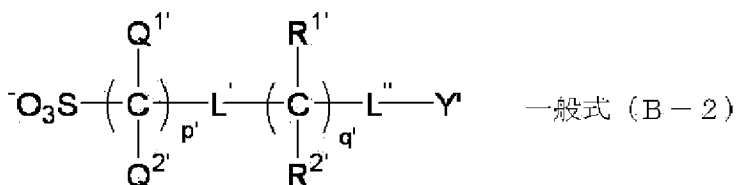
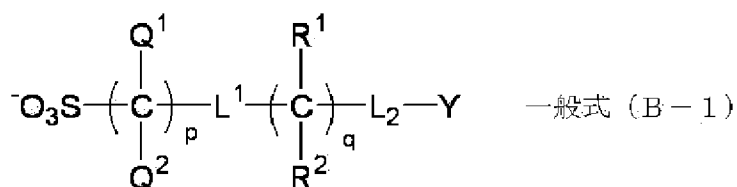
以下では、まず、以下の式で表される光酸発生剤について詳述する。

[0014] [化1]



[0015] 一般式 (A-1) 中の A^1 及び一般式 (A-2) 中の A^2 は、一般式 (B-1) で表されるアニオン及び一般式 (B-2) で表されるアニオンからなる群から選択され、 A^1 及び A^2 の少なくとも一方は、一般式 (B-1) で表されるアニオンを表す。なかでも、長期保管後も現像欠陥がより生じにくい点から、 A^1 及び A^2 の両方が一般式 (B-1) で表されるアニオンであることが好ましい。さらに、 A^1 及び A^2 の両方が一般式 (B-1) で表されるアニオンであり、且つ、同一構造のアニオンであることがより好ましい。両者が同一構造のアニオンである場合、組成物を長期保管した後も2種の光酸発生剤間で起こる塩交換を防ぐことができ、結果として所望の効果が得られる。

[0016] [化2]



[0017] 一般式 (B-1) 中、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は有機基を表し、 Q^1 及び Q^2 の少なくとも一方は、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。

Q^1 及び Q^2 で表される有機基としては、 CF_3 などが好ましく挙げられる。

なかでも、長期保管後も現像欠陥がより生じにくく、LWRの劣化もより

抑制される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が得られる点（以後、適宜「本発明の効果がより優れる点」とも称する）から、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、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であることが好ましく、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より好ましく、フッ素原子又は CF_3 であることが更に好ましく、両者がフッ素原子であることが特に好ましい。

なお、上記アルキル基の炭素数は、1～10であることが好ましく、1～4であることがより好ましい。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は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。上記アルキル基としては、例えば、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 、 C_8F_{17} 、 CH_2CF_3 、 $CH_2CH_2CF_3$ 、 $CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2C_4F_9$ 、又は $CH_2CH_2C_4F_9$ などが挙げられる。

[0018] L^1 は、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、又は $OCO-$ を表す。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、単結合、又は、 $*^1-COO-*^2$ 基（ $*^1$ で $(CQ^1Q^2)_p$ と結合し、 $*^2$ で $(CR^1R^2)_q$ と結合する）であることが好ましい。

[0019] R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。

R^1 及び R^2 で表される有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基などが挙げられる。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基であることが好ましく、両者が水素原子であることがより好ましい。

なお、アルキル基は、置換基（好ましくはフッ素原子）を有していてもよく、炭素数1～4のものが好ましい。更に好ましくは炭素数1～4のパーフルオロアルキル基である。 R^1 及び R^2 の置換基を有するアルキル基の具体例としては、例えば、上記 Q^1 及び Q^2 のアルキル基として例示された基が挙げられる。

[0020] L^2 は、単結合又は2価の連結基を表す。この2価の連結基としては、例えば、 $-CO$
 $O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、アルキレン基（好ましくは炭素数1～6）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数3～10）、アルケニレン基（好ましくは炭素数2～6）又はこれらの複数を組み合わせた2価の連結基などが挙げられる。これらの中でも、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-COO-$ アルキレン基、 $-OCO-$ アルキレン基、 $-CONH-$ アルキレン基又は $-NHCO-$ アルキレン基が好ましく、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-COO-$ アルキレン基又は $-OCO-$ アルキレン基がより好ましい。特に、 L^2 が $*^1-OCO-*^2$ 基（ $*^1$ で $(CR^1R^2)_q$ と結合し、 $*^2$ で Y と結合する）であることが更に好ましい。

[0021] Y は、置換基を有してもよい炭素数3～18の脂環式炭化水素基を表す。

脂環式炭化水素基の炭素数は3～18であり、なかでも、本発明の効果がより優れる点で、6～15が好ましく、10～12がより好ましい。

脂環式炭化水素基は、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など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などの多環のシクロアルキル基が挙げられる。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、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などが好ましく、アダマンチル基が特に好ましい。

なお、上記脂環式炭化水素基に含まれる置換基としては、例えば、水酸基、酸素原子（ $=O$ ）、カルボキシル基が挙げられる。

また、脂環式炭化水素基に複数の置換基が含まれる場合は、それらが互い

に結合して環構造を形成してもよい。つまり、 $*-L-*$ で表される2価の連結基を形成してもよい。なお、 $*$ は共に脂環式炭化水素基に対する結合位置であり、 L は2価の連結基を表す。2価の連結基の定義としては、上記 L^2 で表される2価の連結基と同義であり、なかでも $-COO-$ 、 $-O-$ 、アルキレン基、及びこれらの組み合わせが好ましい。このような環構造をさらに有する脂環式炭化水素基としては、例えば、ノルボルナンラクトンを挙げることができる。

[0022] p は、1～3の整数を表す。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、1又は2が好ましく、1がより好ましい。

q は、2～8の整数を表す。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、2～4が好ましく、2又は3がより好ましく、2が特に好ましい。

[0023] 一般式(B-2)中、 $Q^{1'}$ 及び $Q^{2'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は有機基を表し、 $Q^{1'}$ 及び $Q^{2'}$ の少なくとも一方はフッ素原子、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。

$Q^{1'}$ 及び $Q^{2'}$ の定義は、上述した一般式(B-1)中の Q^1 及び Q^2 と同義であり、好適態様も同じである。

[0024] $R^{1'}$ 及び $R^{2'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、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。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、両者が水素原子であることがより好ましい。

なお、上記アルキル基、及び、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基中の炭素数は特に制限されないが、炭素数1～4のものが好ましい。なお、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、炭素数1～4のパーフルオロアルキル基が好ましい。

[0025] L' は、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、又は $-OCO-$ を表す。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、単結合、又は、 $*^1-COO-*^2$ 基($*^1$ で $(CQ^{1'}Q^{2'})p'$ と結合し、 $*^2$ で $(CR^{1'}R^{2'})q'$ と結合する)であることが好ましい。

L' は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基の定義は、上述した一般式 (B-1) 中の L^2 の定義と同義であり、好適態様も同じである。

[0026] Y' は、脂環式炭化水素基又は非芳香族ヘテロ環基を表す。

脂環式炭化水素基の炭素数は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、3～18が好ましく、6～15がより好ましく、10～12が更に好ましい。

脂環式炭化水素基は、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など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などの多環のシクロアルキル基が挙げられる。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、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などが好ましい。

[0027] 非芳香族ヘテロ環基の炭素数は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、3～20が好ましく、5～12がより好ましい。

非芳香族ヘテロ環基に含まれるヘテロ原子の種類は特に制限されず、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が挙げられる。

非芳香族ヘテロ環基としては、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。

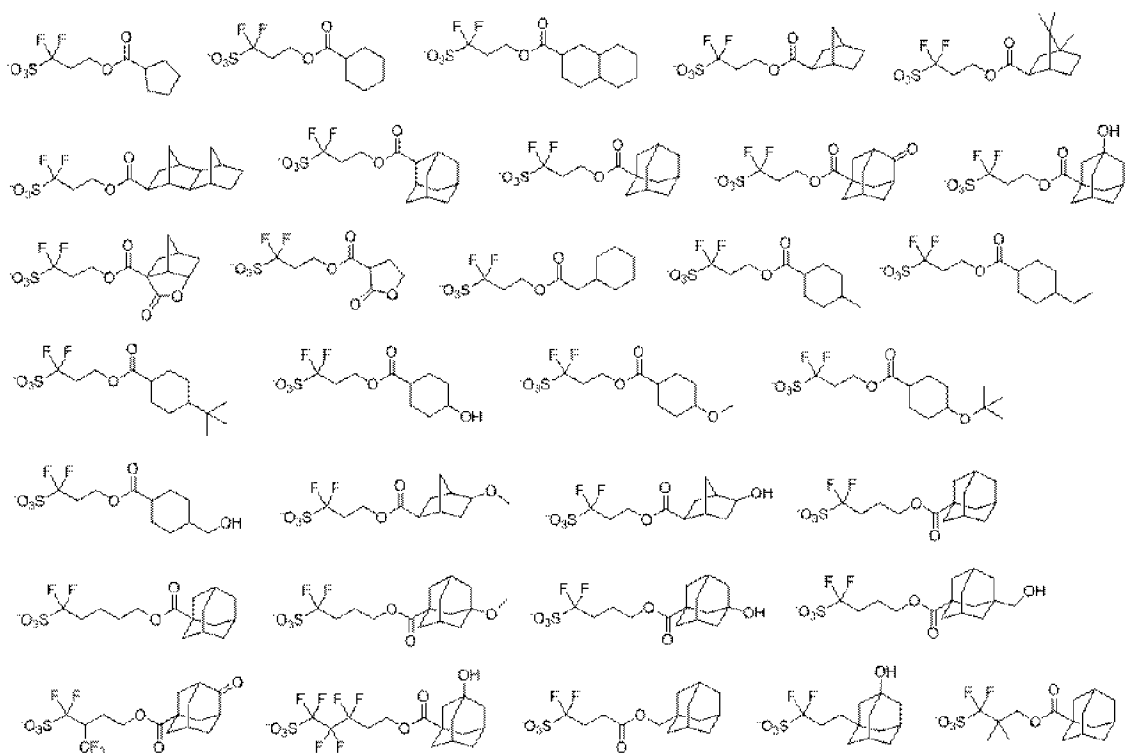
[0028] p' は、1以上の整数を表す。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、1～3が好ましく、1がより好ましい。

q' は、0または1を表す。

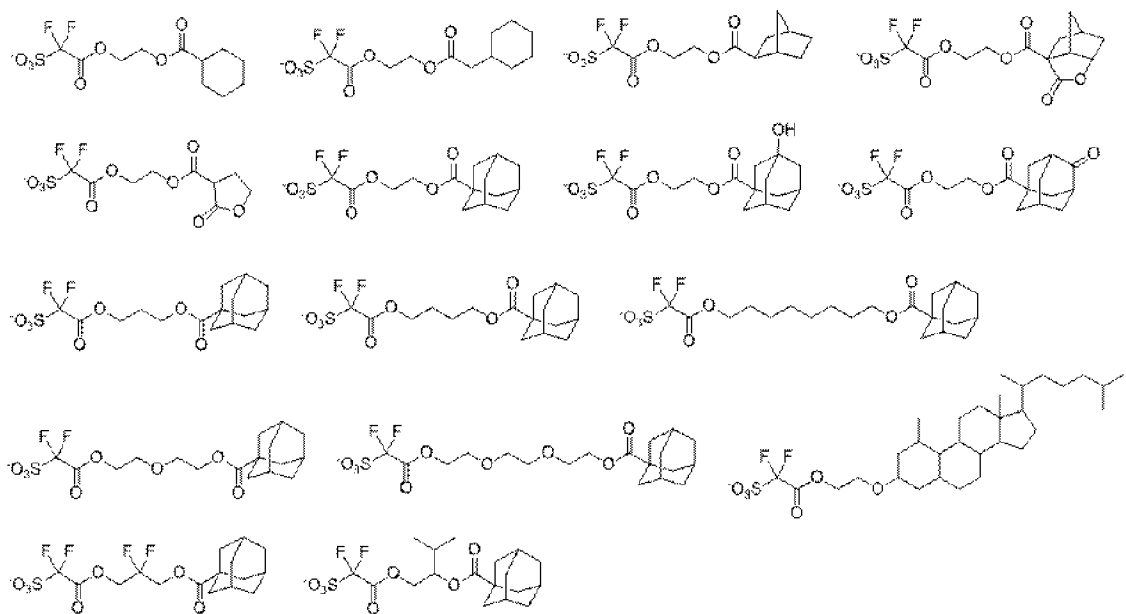
[0029] 以下に、一般式 (B-1) 及び (B-2) で表されるアニオンを例示する。

[0030]

[化3]

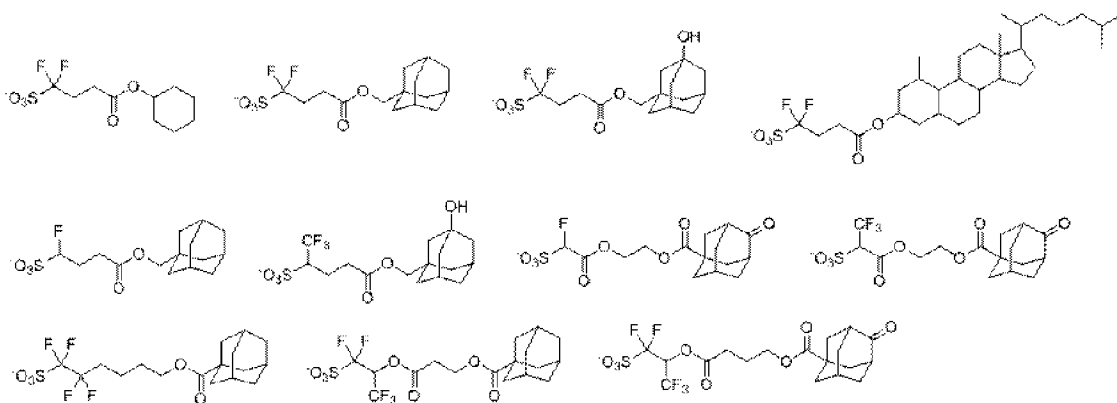


[0031] [化4]



[0032]

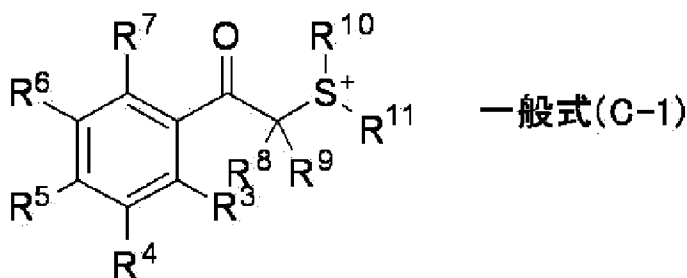
[化5]



[0033] 一般式 (A-1) 中、Z¹は一般式 (C-1) ~ (C-3) で表されるカチオンのうちいずれか一つであり、一般式 (A-2) 中、Z²は一般式 (C-1) ~ (C-3) で表されるカチオンのうちいずれか一つであり、かつ、Z¹とは異なる。つまり、Z¹とZ²とは異なるカチオンであり、両者は一般式 (C-1) ~ (C-3) で表されるカチオンから選択される。

以下に、一般式 (C-1) ~ (C-3) の各基について詳述する。

[0034] [化6]



[0035] 一般式 (C-1) 中、R³~R⁹は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子又は有機基を表す。なお、R³~R⁹はのうち少なくとも一つは水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子又は有機基を表す。

なかでも、R³~R⁷は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、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ことが好ましい。

また、R⁸及びR⁹は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアル

キル基又はアリール基を表すことが好ましい。

R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、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、アルコキシカルボニルシクロアルキル基を表す。

[0036] また、 $R^3 \sim R^7$ のうち任意の2つは、互いに結合して環を形成してもよい。また、 R^8 と R^9 、又は、 R^{10} と R^{11} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。なお、環構造は、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、芳香族若しくは非芳香族の炭化水素環、芳香族若しくは非芳香族の複素環、又は、これらの環が2つ以上組み合わされてなる多環縮合環を挙げることができる。環構造としては、3～10員環を挙げることができ、4～8員環であることが好ましく、5又は6員環であることがより好ましい。

[0037] $R^3 \sim R^7$ としてのアルキル基は、好ましくは炭素数1～20の直鎖又は分岐アルキル基であり、アルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有していてもよい。具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ドデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-オクタデシル基などの直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、2-エチルヘキシル基などの分岐アルキル基を挙げることができる。アルキル基は置換基を有していてもよく、置換基を有するアルキル基としては、シアノメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基等が挙げられる。

[0038] $R^3 \sim R^7$ としてのシクロアルキル基は、好ましくは炭素数3～20のシクロアルキル基であり、環内に酸素原子又は硫黄原子を有していてもよい。具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などを挙げることができる。シクロアルキル基は

置換基を有していてもよく、置換基の例としては、アルキル基、アルコキシ基が挙げられる。

[0039] $R^3 \sim R^7$ としてのアリール基は、好ましくは炭素数6～14のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基などが挙げられる。アリール基は置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基が挙げられる。

[0040] $R^3 \sim R^7$ としてのアルコキシ基は、好ましくは炭素数1～20のアルコキシ基である。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、*t*-ブチルオキシ基、*t*-アミルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基が挙げられる。アルコキシ基は置換基を有していてもよく、置換基の例としては、アルキル基、シクロアルキル基が挙げられる。

[0041] $R^3 \sim R^7$ としてのアルコキシカルボニル基におけるアルコキシ基の具体例は、上記アルコキシ基の具体例と同様である。

$R^3 \sim R^7$ としてのアルキルカルボニルオキシ基及びアルキルチオ基におけるアルキル基の具体例は、上記アルキル基の具体例と同様である。

$R^3 \sim R^7$ としてのシクロアルキルカルボニルオキシ基におけるシクロアルキル基の具体例は、上記シクロアルキル基の具体例と同様である。

$R^3 \sim R^7$ としてのアリールオキシ基及びアリールチオ基におけるアリール基の具体例は、上記アリール基の具体例と同様である。

[0042] R^8 及び R^9 の各基の定義は、 $R^3 \sim R^7$ 中の各基の定義を同じである。 R^8 及び R^9 の態様としては、 R^8 及び R^9 のうち少なくとも1つは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基を表すことが好ましい。

R^8 及び R^9 が互いに連結して環を形成してもよく、 R^8 及び R^9 が互いに連結して環を形成する場合、 R^8 及び R^9 に含まれる環の形成に寄与する炭素原子の数の合計は、4～7であることが好ましく、4又は5であることが特に好ましい。

[0043] R^{10} 及び R^{11} により表されるアルキル基は、好ましくは炭素数1～15のア

ルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等を挙げることができる。

[0044] R^{10} 及び R^{11} により表されるシクロアルキル基は、好ましくは炭素数3～20のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等を挙げることができる。

[0045] R^{10} 及び R^{11} により表されるアルケニル基は、好ましくは、炭素数2～30のアルケニル基、例えば、ビニル基、アリル基、及びスチリル基を挙げることができる。

[0046] R^{10} 及び R^{11} により表されるアリール基としては、例えば、炭素数6～20のアリール基が好ましく、具体的にはフェニル基、ナフチル基、アズレニル基、アセナフチレニル基、フェナンスレニル基、ペナレニル基、フェナントラセニル基、フルオレニル基、アントラセニル基、ピレニル基、ベンゾピレニル基等が挙げられる。好ましくは、フェニル基、ナフチル基であり、更に好ましくは、フェニル基である。

[0047] R^{10} 及び R^{11} により表される2-オキソアルキル基及びアルコキシカルボニルアルキル基のアルキル基部分としては、例えば、先に R^{10} 及び R^{11} により表されるアルキル基として列挙したものが挙げられる。

[0048] R^{10} 及び R^{11} により表される2-オキソシクロアルキル基及びアルコキシカルボニルシクロアルキル基のシクロアルキル基部分としては、例えば、先に R^{10} 及び R^{11} により表されるシクロアルキル基として列挙したものが挙げられる。

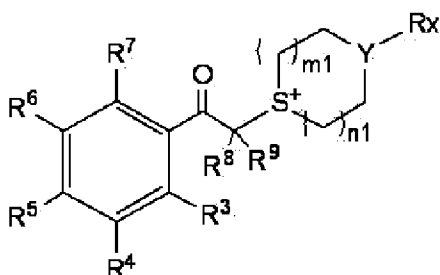
R^{10} 及び R^{11} が互いに結合して環構造を形成してもよく、その環構造としては、 R^{10} 及び R^{11} （例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等）が

一般式 (C-1) 中の硫黄原子と共に形成する 5 員又は 6 員の環、特に好ましくは 5 員の環 (即ち、テトラヒドロチオフェン環) が挙げられる。

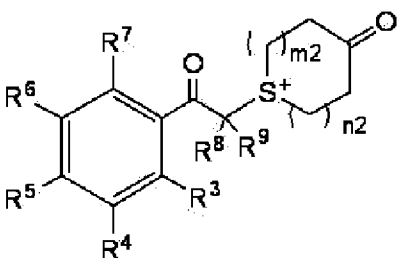
[0049] $R^3 \sim R^{11}$ は、更に置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、ハロゲン原子 (例えば、フッ素原子)、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アリールカルボニル基、アルコキシアルキル基、アリールオシキアルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

[0050] 上記一般式 (C-1) で表されるカチオンの好適態様としては、一般式 (C-4) 及び一般式 (C-5) で表されるカチオンが挙げられる。

[0051] [化7]



一般式 (C-4)



一般式 (C-5)

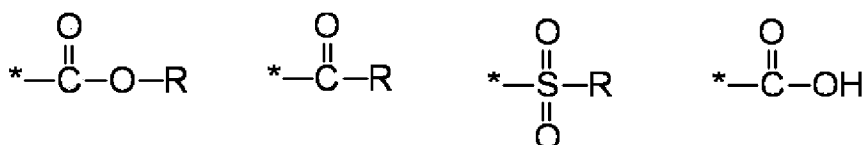
[0052] 一般式 (C-4) 及び (C-5) 中における $R^3 \sim R^9$ の定義は、上述の通りである。

Y は、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を表し、酸素原子又は窒素原子であることが好ましい。m1、n1、m2 及び n2 は整数を意味し、0~3 であることが好ましく、1~2 であることがより好ましく、1 であることが特に好ましい。S⁺ と Y を連結するアルキレン基は置換基を有していてもよく、好ま

しい置換基としてはアルキル基が挙げられる。

[0053] R_x は、Yが窒素原子である場合には1価の有機基を表し、Yが酸素原子又は硫黄原子である場合には存在しない。 R_x は、電子求引性基を含む基であることが好ましく、下記一般式(ZI-3a-1)～(ZI-3a-4)で表される基であることが特に好ましい。

[0054] [化8]



(ZI-3a-1) (ZI-3a-2) (ZI-3a-3) (ZI-3a-4)

[0055] 上記(ZI-3a-1)～(ZI-3a-3)において、Rは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、好ましくはアルキル基である。

上記(ZI-3a-1)～(ZI-3a-4)において、*は一般式(C-4)で表される化合物中のYとしての窒素原子に接続する結合手を表す。

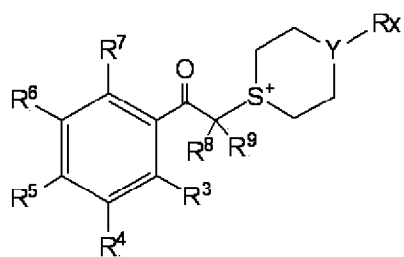
[0056] Yが窒素原子である場合、 R_x は、 $-\text{SO}_2-\text{R}_y$ で表される基であることが特に好ましい。 R_y は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、好ましくはアルキル基である。

[0057] なお、一般式(C-4)及び(C-5)で表されるカチオンの好適態様としては、一般式(C-6)及び(C-7)で表されるカチオンが挙げられる。

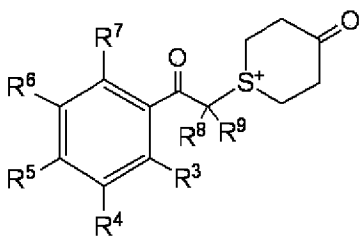
一般式(C-6)及び(C-7)中の各基の定義は、上述の通りである。

[0058]

[化9]



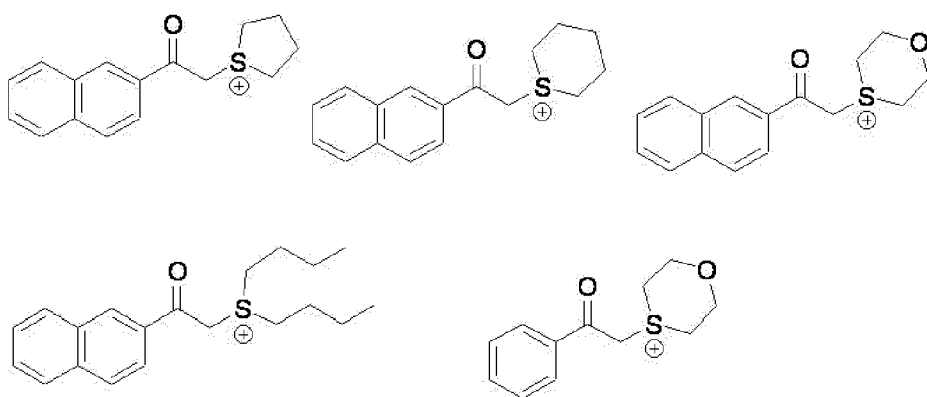
一般式 (C-6)



一般式 (C-7)

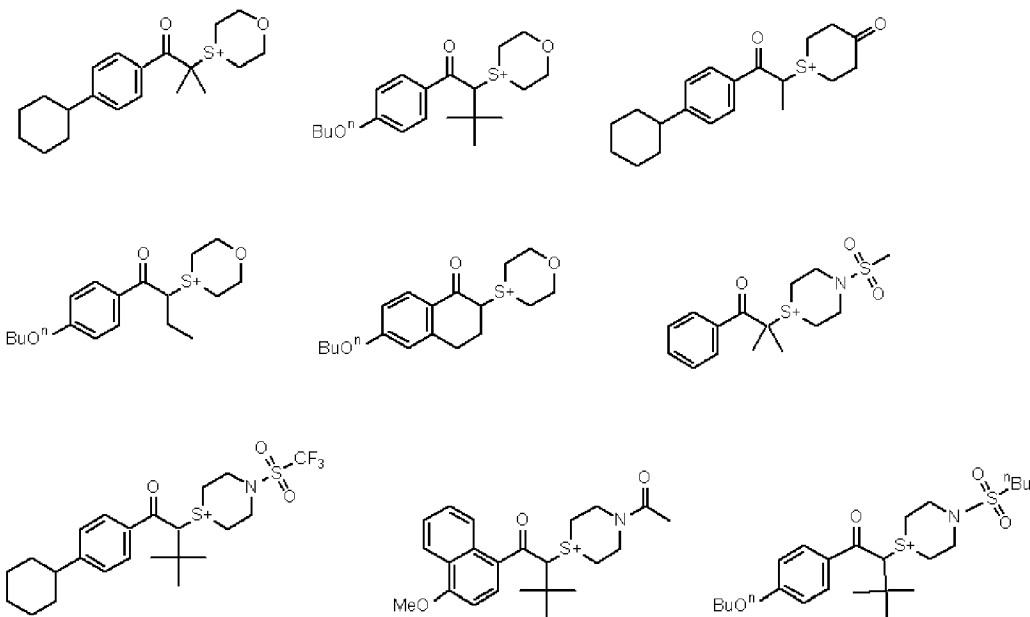
[0059] 以下に、一般式 (C-1) で表されるカチオンを例示する。

[0060] [化10]



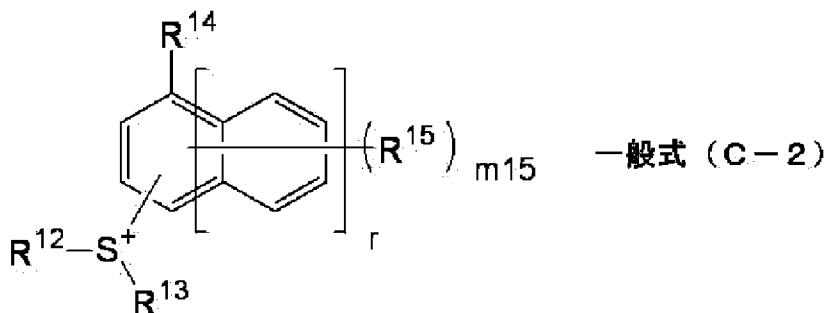
[0061]

[化11]



[0062] 以下、一般式 (C-2) について詳述する。

[0063] [化12]



[0064] 一般式 (C-2) 中、R¹²及びR¹³は、それぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基又はナフチル基を表す。R¹²及びR¹³が互いに結合して環を形成してもよく、環を構成する原子として、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子などのヘテロ原子を含んでもよい。これらの基は置換基を有してもよい。

R¹⁴は、水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、単環もしくは多環のシクロアルキル基を有する基、又は、アルキレンオキシド鎖を表すことが好ましい。

また、R¹⁵は、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子又は有機基を表す。
なかでも、R¹⁵は、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、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とが好ましい。なお、 R^{15} が複数ある場合は、同一であっても異なってもよい。

[0065] $R^{12} \sim R^{15}$ のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素数1～10のものが好ましい。

$R^{12} \sim R^{15}$ のシクロアルキル基としては、単環若しくは多環のシクロアルキル基が挙げられる。

$R^{14} \sim R^{15}$ のアルコキシ基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素数1～10のものが好ましい。

$R^{14} \sim R^{15}$ のアルコキシカルボニル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素数2～11のものが好ましい。

R^{15} のシクロアルキル基を有する基としては、単環若しくは多環のシクロアルキル基を有する基が挙げられる。これら基は、置換基を更に有していてもよい。

R^{15} のアルキルカルボニル基のアルキル基としては、上記アルキル基と同様の具体例が挙げられる。

R^{15} のアルキルスルホニル基及びシクロアルキルスルホニル基としては、直鎖状、分岐状、環状であり、炭素数1～10のものが好ましい。

[0066] 上記各基が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）、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

[0067] R^{12} 及び R^{13} は互いに結合して環を形成してもよく、形成される環構造としては、 R^{12} 及び R^{13} が硫黄原子と共に形成する5員又は6員の環、特に好ましくは5員の環（即ち、テトラヒドロチオフェン環又は2,5-ジヒドロチオフェン環）が挙げられ、アリール基又はシクロアルキル基と縮環していてもよい。この環構造は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、シクロアルキル基

、アルコキシ基、アルコシアルキル基、アルコシカルボニル基、アルコシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。環構造に対する置換基は、複数個存在してもよく、また、それらが互いに結合して環を形成してもよい。

R^{12} 及び R^{13} としては、メチル基、エチル基、ナフチル基、及び、 R^{12} 及び R^{13} が互いに結合して硫黄原子と共にテトラヒドロチオフエン環構造を形成する2価の基等が好ましく、 R^{12} 及び R^{13} が互いに結合して硫黄原子と共にテトラヒドロチオフエン環構造を形成する2価の基が特に好ましい。

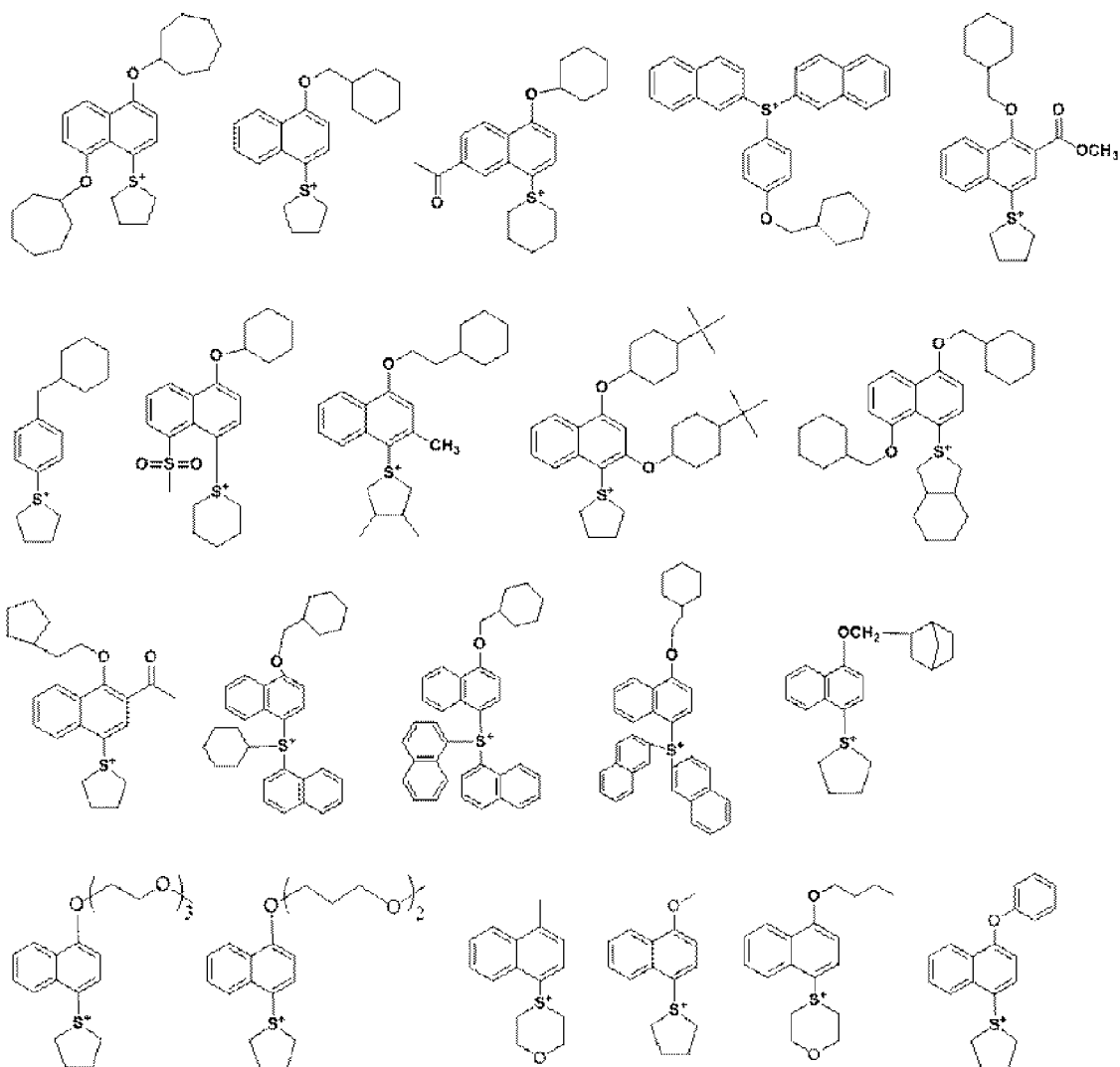
[0068] r は、0～2の整数を表す。なかでも、0又は1が好ましく、1がより好ましい。

m 1 5は、0～8の整数を表す。なかでも、0～2が好ましい。

[0069] 以下に、一般式(C-2)で表されるカチオンを例示する。

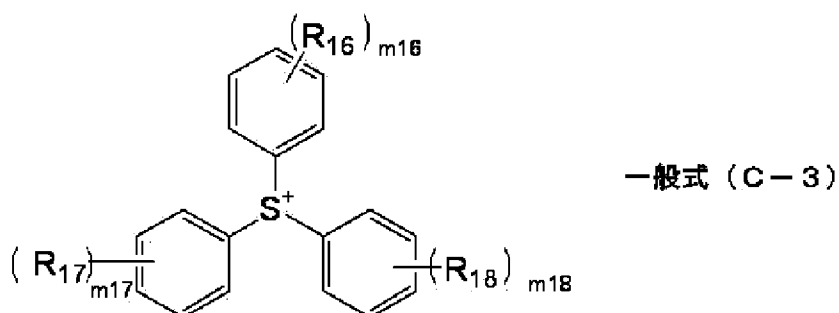
[0070]

[化13]



[0071] 以下、一般式 (C-3) について詳述する。

[0072] [化14]



[0073] 一般式 (C-3) 中、 $R^{16} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子又は有機基を表す。

なかでも、 $R^{16} \sim R^{18}$ は、メチル基、tert-ブチル基、メトキシ基、フ

Z¹及びZ²のうち、一方は一般式（C－1）又は（C－2）で表されるカチオンであり、他方は（C－3）で表されるカチオンである態様が挙げられる。

[0078] 光酸発生剤（A）は、公知の方法で合成することができ、例えば、特開2007-161707号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

光酸発生剤は、1種類単独又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。

[0079] 組成物中における光酸発生剤（A）の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、組成物中の全固形分に対して、12～30質量％が好ましく、12～20質量％がより好ましい。

なお、全固形分とは、後述するレジスト膜を構成する成分の合計質量を意図し、溶媒を除く他の成分を意図する。

[0080] なかでも、本発明の効果がより優れる点で、上記一般式（C－1）又は（C－2）で表されるカチオンを有する光酸発生剤の含有量が、組成物中の全固形分に対して、6～25質量％（なかでも、6～12質量％がより好ましい）である態様が好ましく挙げられる。

なお、上記一般式（C－1）又は（C－2）で表されるカチオンを有する光酸発生剤の合計質量W1と、一般式（C－3）で表されるカチオンを有する光酸発生剤の質量W2との混合比（W1／W2）は特に制限されないが1.0～9.0が好ましく、2.0～9.0がより好ましく、3.0～9.0が特に好ましい。

[0081] <酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂（B）>

本発明の組成物は、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂（以下、「酸分解性樹脂」又は「樹脂（B）」ともいう。）を含有する。

酸分解性樹脂は、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する。

樹脂（Ｂ）は、好ましくはアルカリ現像液に不溶又は難溶性である。

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

[0082] アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基等が挙げられる。

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

[0083] 酸分解性基として好ましい基は、これらのアルカリ可溶性基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

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

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

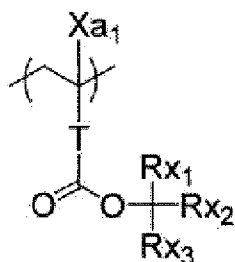
R_{01} 及び R_{02} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。

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

[0084] 樹脂（Ｂ）が含有し得る、酸分解性基を有する繰り返し単位としては、下

記一般式（A I）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0085] [化16]



(A I)

[0086] 一般式（A I）において、

Xa_1 は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。Tは、単結合又は

2価の連結基を表す。 $Rx_1 \sim Rx_3$ は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖若しくは分岐）又はシクロアルキル基（単環若しくは多環）を表す。 $Rx_1 \sim Rx_3$ の2つが結合して、シクロアルキル基（単環若しくは多環）を形成してもよい。

[0087] Xa_1 により表される、置換基を有していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル基又は $-CH_2-R_{11}$ で表される基が挙げられる。 R_{11} は、ハロゲン原子（フッ素原子など）、ヒドロキシ基又は1価の有機基を表し、例えば、炭素数5以下のアルキル基、炭素数5以下のアシル基が挙げられ、好ましくは炭素数3以下のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基である。 Xa_1 は、一態様において、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基等である。

[0088] Tの2価の連結基としては、アルキレン基、 $-COO-R_t-$ 基、 $-O-R_t-$ 基等が挙げられる。式中、 R_t は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

Tは、単結合又は $-COO-R_t-$ 基が好ましい。 R_t は、炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、 $-CH_2-$ 基、 $-(CH_2)_2-$ 基、 $-(CH_2)_3-$ 基がより好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基などの炭素数1～4のものが好ましい。

[0089] $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、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、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、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、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数5～6の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

[0090] 一般式(A1)で表される繰り返し単位は、例えば、 R_{x_1} がメチル基又はエチル基であり、 R_{x_2} と R_{x_3} とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

上記各基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（炭素数2～6）などが挙げられ、炭素数8以下が好ましい。

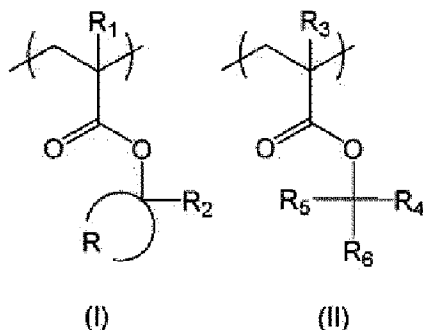
酸分解性基を有する繰り返し単位の合計としての含有量は、樹脂(B)中の全繰り返し単位に対し、20～80mol%であることが好ましく、25～75mol%であることがより好ましく、30～70mol%であることが更に好ましい。

樹脂(B)としては、具体的には、米国特許出願公開2012/0135348号明細書の[0265]に開示されている具体例を利用できるが、本

発明は、これに限定されるものではない。

[0091] 樹脂 (B) は、一般式 (A I) で表される繰り返し単位として、例えば、一般式 (I) で表される繰り返し単位及び一般式 (II) で表される繰り返し単位の少なくともいずれかを有する樹脂であることがより好ましい。

[0092] [化17]



[0093] 式 (I) 及び (II) 中、 R_1 及び R_3 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基又は $-CH_2-R_{11}$ で表される基を表す。 R_{11} は 1 価の有機基を表す。

R_2 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、各々独立して、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R は、 R_2 が結合する炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。

R_1 及び R_3 は、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。 R_{11} における 1 価の有機基の具体例及び好ましい例は、一般式 (A I) の R_{11} で記載したものと同様である。

[0094] R_2 におけるアルキル基は、直鎖型でも分岐型でもよく、置換基を有していてもよい。

R_2 におけるシクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。

R_2 は好ましくはアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 10、更に好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基である。

Rは、炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。Rが該炭素原子とともに形成する脂環構造としては、好ましくは、単環の脂環構造であり、その炭素数は好ましくは3～7、より好ましくは5又は6である。

R₃は好ましくは水素原子又はメチル基であり、より好ましくはメチル基である。

[0095] R₄、R₅、R₆におけるアルキル基は、直鎖型でも分岐型でもよく、置換基を有していてもよい。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、t-ブチル基などの炭素数1～4のものが好ましい。

[0096] R₄、R₅、R₆におけるシクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、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、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

[0097] 上記各基が有し得る置換基としては、一般式(A1)における各基が有し得る置換基として前述したものと同様の基が挙げられる。

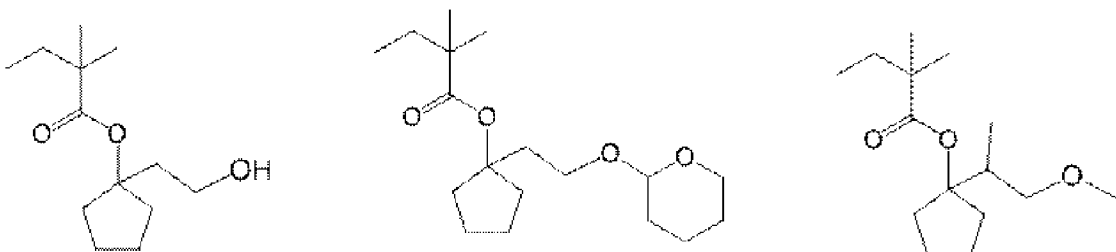
酸分解性樹脂は、一般式(A1)により表される繰り返し単位として、一般式(1)により表される繰り返し単位及び一般式(11)により表される繰り返し単位を含んだ樹脂であることがより好ましい。

[0098] また、他の形態において、一般式(A1)により表される繰り返し単位として、一般式(1)により表される繰り返し単位の少なくとも2種を含んだ樹脂であることがより好ましい。一般式(1)の繰り返し単位を2種以上含む場合は、Rが炭素原子とともに形成する脂環構造が単環の脂環構造である繰り返し単位と、Rが炭素原子とともに形成する脂環構造が多環の脂環構造である繰り返し単位とを両方含むことが好ましい。単環の脂環構造としては、炭素数5～8が好ましく、炭素数5若しくは6がより好ましく、炭素数5が特に好ましい。多環の脂環構造としては、ノルボルニル基、テトラシクロ

デカニル基、テトラシクロデカニル基、アダマンチル基が好ましい。

[0099] 樹脂（Ｂ）が含有する酸分解性基を有する繰り返し単位としては、下記に示される繰り返し単位を用いることもできる。

[0100] [化18]



[0101] 樹脂（Ｂ）が含有する酸分解性基を有する繰り返し単位は、１種であってもよいし２種以上を併用していてもよい。併用する場合は米国特許出願公開２０１２／０１３５３４８号明細書の段落〔０２８７〕に開示されている具体例を利用できるが、これに限定されるものではない。

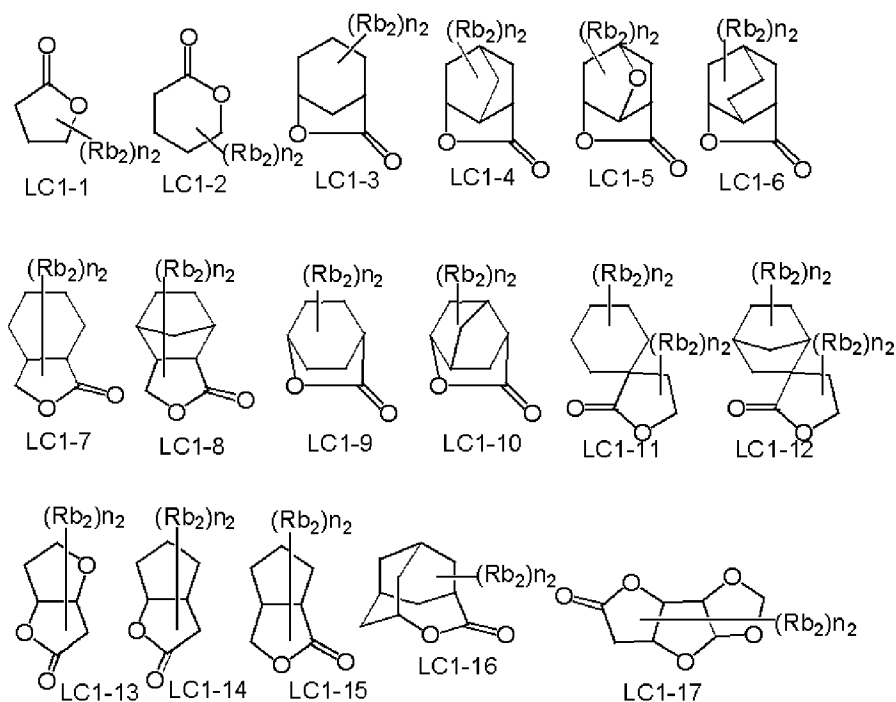
[0102] 樹脂（Ｂ）は、一態様において、環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。この環状炭酸エステル構造は、環を構成する原子群として $-O-C(=O)-O-$ で表される結合を含む環を有する構造である。環を構成する原子群として $-O-C(=O)-O-$ で表される結合を含む環は、５～７員環であることが好ましく、５員環であることが最も好ましい。このような環は、他の環と縮合し、縮合環を形成していてもよい。

[0103] 樹脂（Ｂ）は、ラクトン構造又はスルトン（環状スルホン酸エステル）構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

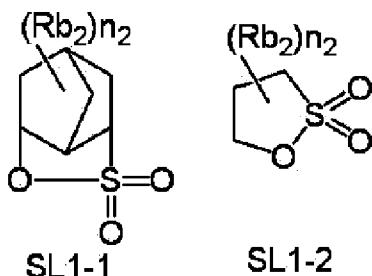
ラクトン基又はスルトン基としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは５～７員環のラクトン構造又はスルトン構造であり、５～７員環のラクトン構造又はスルトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。米国特許出願公開２０１２／０１３５３４８号明細書の段落〔０３１８〕に開示された一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）、及び下記一般式（ＳＬ１－１）及び（ＳＬ１－２）のいずれかで表されるラク

トン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造又はスルトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造又はスルトン構造としては（LC1-1）、（LC1-4）、（LC1-5）、（LC1-8）であり、（LC1-4）であることがより好ましい。特定のラクトン構造又はスルトン構造を用いることでLWR、現像欠陥が良好になる。

[0104] [化19]



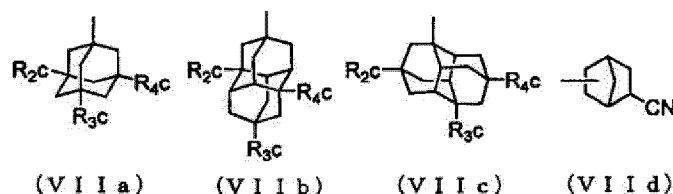
[0105] [化20]



[0106] 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。 n_2 が2以上の時、複数存在する置換基（ Rb_2 ）は、同一でも異なってもよく、また、複数存在する置換基（ Rb_2 ）同士が結合して環を形成してもよい。

[0107] 樹脂 (B) は、一般式 (A I) 以外の水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましく、酸分解性基を有さないことが好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアダマンチル基、ノルボルナン基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式 (V I I a) ~ (V I I d) で表される部分構造が好ましい。

[0108] [化21]



[0109] 一般式 (V I I a) ~ (V I I c) において、

$R_2c \sim R_4c$ は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基又はシアノ基を表す。

ただし、 R

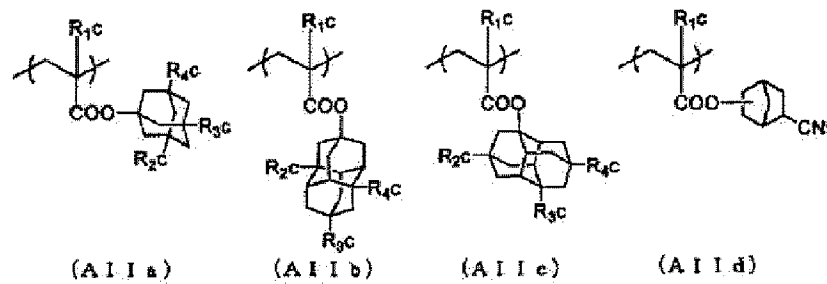
$_2c \sim R_4c$ の内の少なくとも 1 つは、水酸基又はシアノ基を表す。好ましくは、 $R_2c \sim$

R_4c の内の 1 つ又は 2 つが、水酸基で、残りが水素原子である。一般式 (V I I a) において、更に好ましくは、 $R_2c \sim R_4c$ の内の 2 つが、水酸基で、残りが水素原子である。

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

[0110]

[化22]



[0111] 一般式 (AII a) ~ (AII d) において、

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

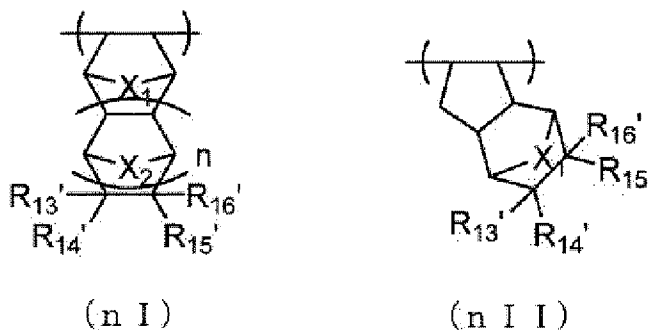
$R_{2c} \sim R_{4c}$ は、一般式 (VII a) ~ (VII c) に於ける、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ と同義である。

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

水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位の具体例としては、米国特許出願公開 2012/0135348 号明細書の段落 [0340] に開示された繰返し単位を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。

[0112] 樹脂 (B) は、下記一般式 (n I) 又は一般式 (n II) で表される繰返し単位を含有することが好ましい。

[0113] [化23]



[0114] 一般式 (n I) 及び一般式 (n II) において、

$R_{13'} \sim R_{16'}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒ

ドロキシル基、カルボキシル基、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、ラクトン構造を有する基、又は酸分解性基を有する基を表す。

X_1 及び X_2 は、それぞれ独立に、メチレン基、エチレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

n は、0～2の整数を表す。

[0115] $R_{13}' \sim R_{16}'$ としての酸分解性基を有する基における酸分解性基としては、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、第3級のアルキルエステル基等を挙げることができ、このましくは $-C(=O)-O-O-R_0$ で表される第3級のアルキルエステル基である。

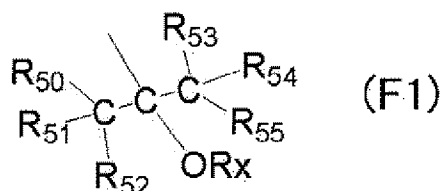
式中、 R_0 としては、 t -ブチル基、 t -アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げることができる。

$R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち、少なくとも一つは酸分解性基を有する基であることが好ましい。

$R_{13}' \sim R_{16}'$ におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

$R_{13}' \sim R_{16}'$ のアルキル基としてより好ましくは下記一般式(F1)で表される基である。

[0116] [化24]



[0117] 一般式 (F 1) 中、

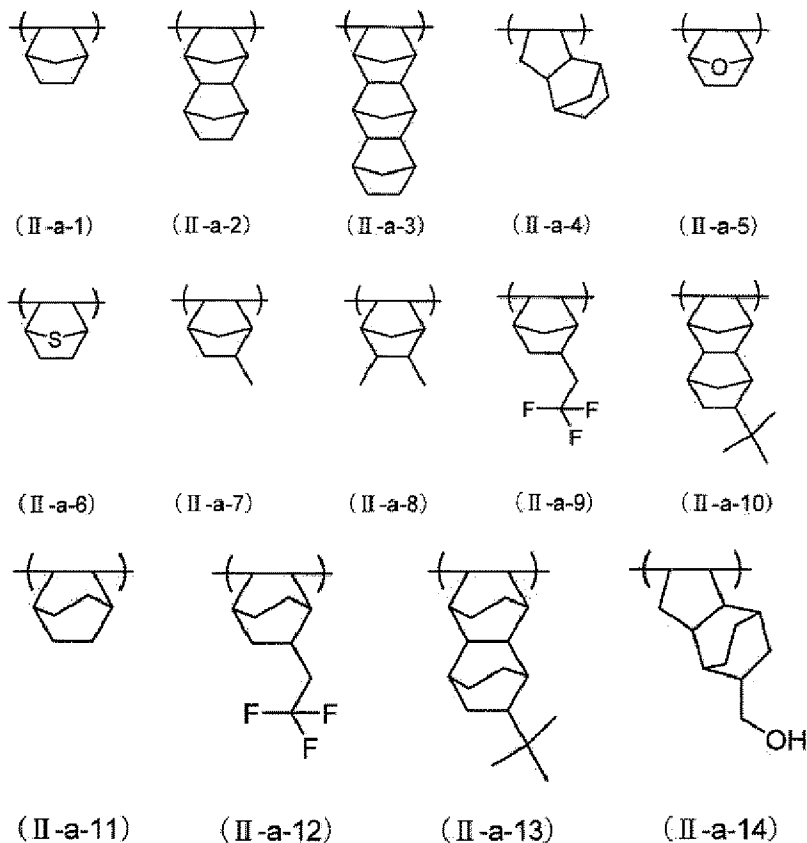
$R_{50} \sim R_{55}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、 $R_{50} \sim R_{55}$ の内、少なくとも 1 つは、フッ素原子又は少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R_x は、水素原子又は有機基（好ましくは酸分解性保護基、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基）し、好ましくは水素原子である。

$R_{50} \sim R_{55}$ は、すべてフッ素原子であることが好ましい。

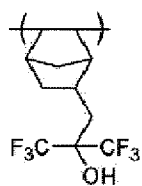
[0118] 上記一般式 (n 1) 又は一般式 (n 1 1) で表される繰り返し単位として、下記具体例が挙げられるが、本発明はこれらの化合物に限定されない。なかでも、(1 1-f-16) ~ (1 1-f-19) で表される繰り返し単位が好ましい。

[0119] [化25]

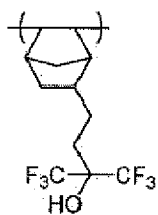


[0120]

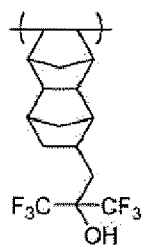
[化26]



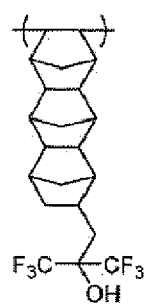
(II-b-1)



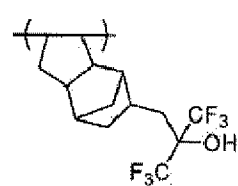
(II-b-2)



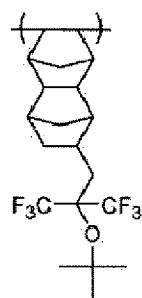
(II-b-3)



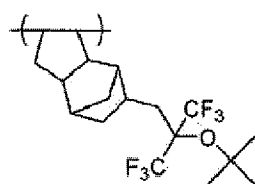
(II-b-4)



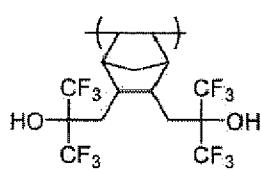
(II-b-5)



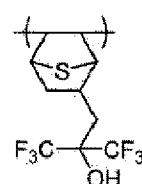
(II-b-6)



(II-b-7)



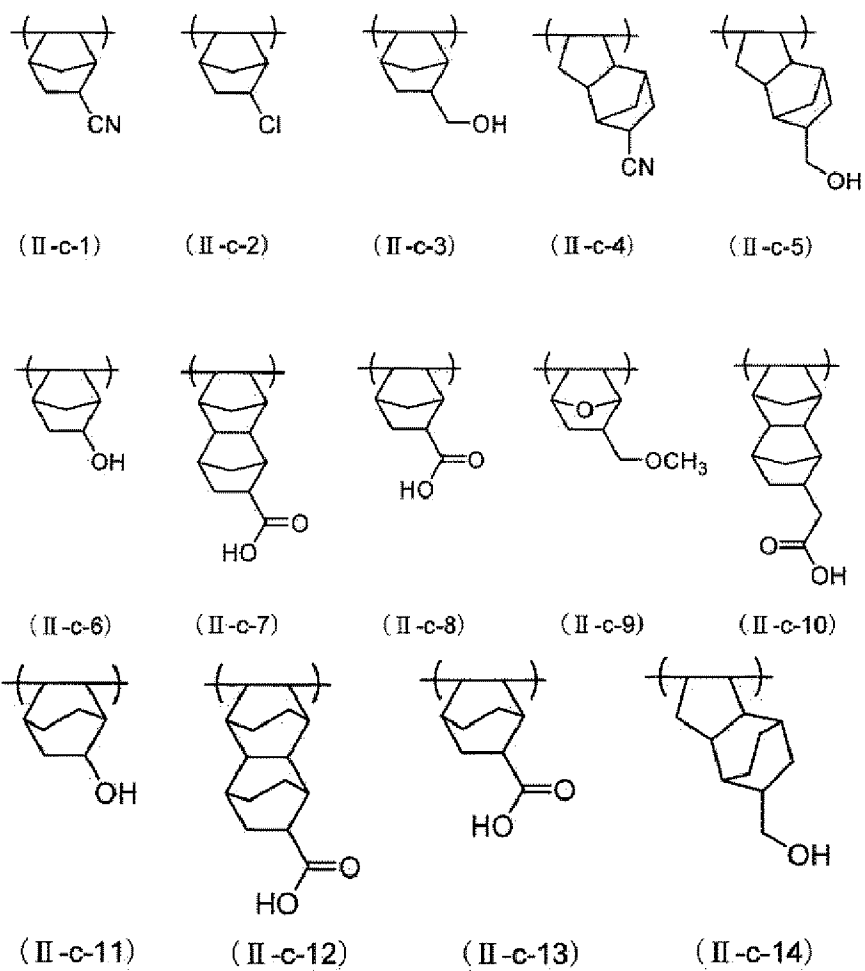
(II-b-8)



(II-b-9)

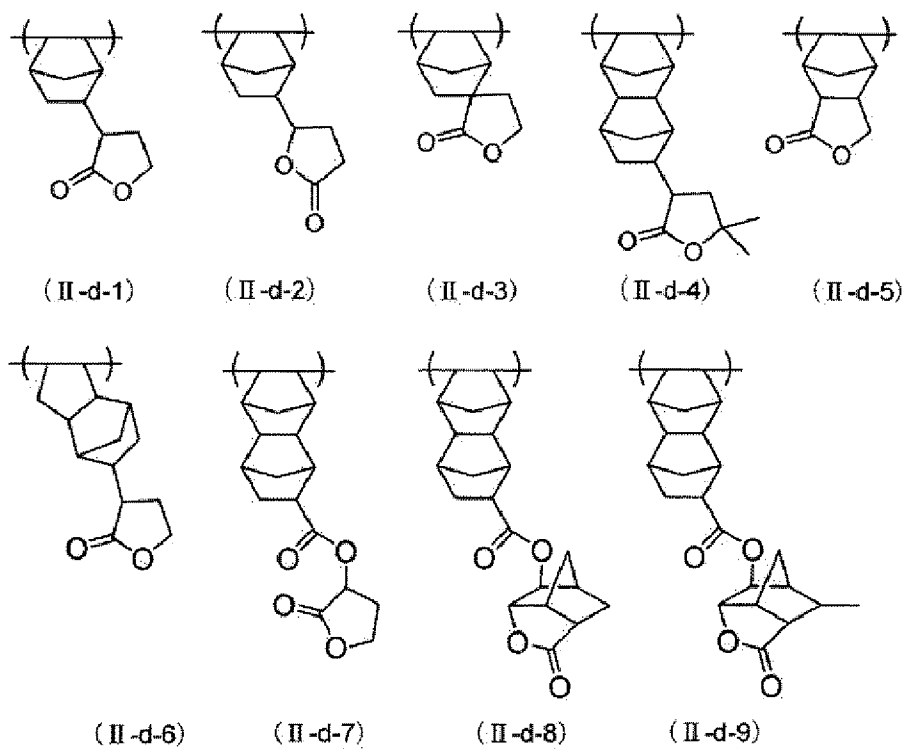
[0121]

[化27]

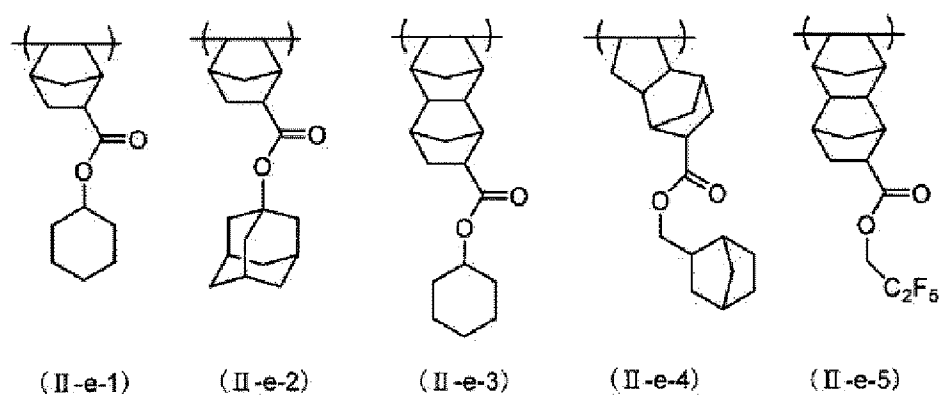


[0122]

[化28]

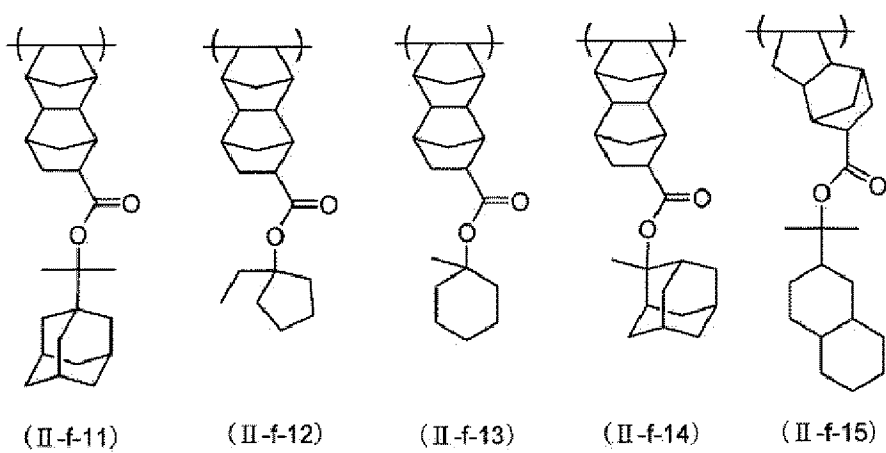
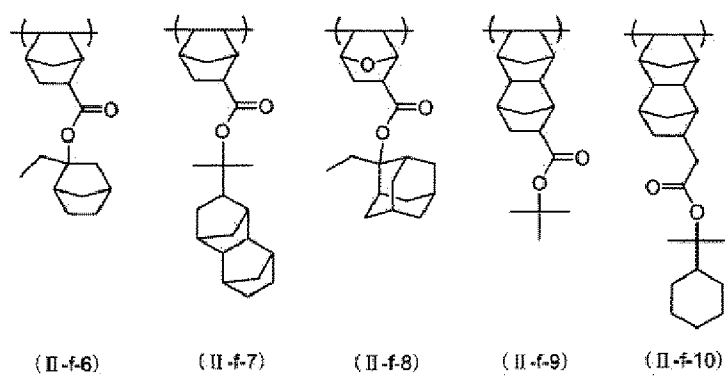
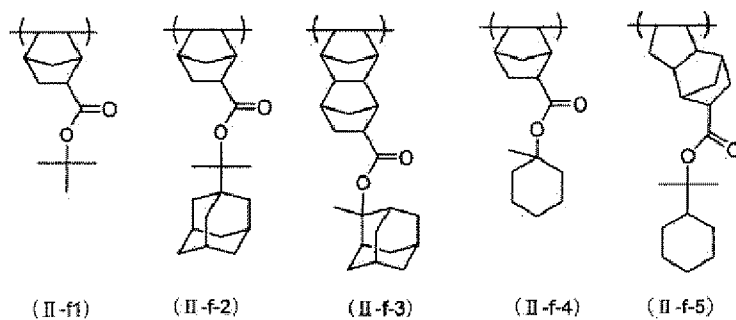


[0123] [化29]

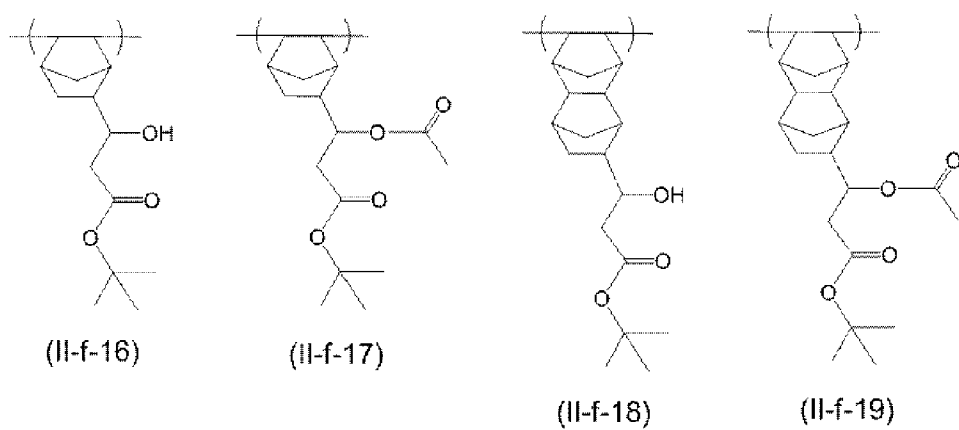


[0124]

[化30]

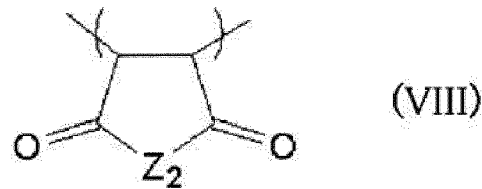


[0125] [化31]



[0126] 樹脂（Ｂ）は、下記一般式（ⅤⅠⅠⅠ）で表される繰り返し単位を有してもよい。

[0127] [化32]



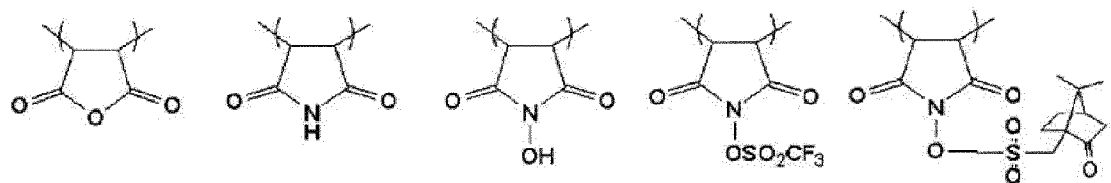
[0128] 上記一般式（ⅤⅠⅠⅠ）において、

Z_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_{41})-$ を表す。 R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基又は $-OSO_2-R_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。 R_{41} 及び R_{42} のアルキル基は、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）等で置換されていてもよい。

[0129] 樹脂（Ｂ）は、上述した一般式（ⅢⅠ）又は一般式（ⅢⅠⅠ）で表された繰り返し単位、及び、一般式（ⅤⅠⅠⅠ）で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。これにより、基板に対するレジスト膜の密着性が向上する。

[0130] 上記一般式（ⅤⅠⅠⅠ）で表される繰り返し単位として、以下の具体例が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0131] [化33]



[0132] 樹脂（Ｂ）は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有することができる。

このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し

構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

これにより、本発明の組成物に用いられる樹脂（Ｂ）に要求される性能、特に、（１）塗布溶剤に対する溶解性、（２）製膜性（ガラス転移点）、（３）アルカリ現像性、（４）膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、（５）未露光部の基板への密着性、（６）ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。

[0133] このような単量体として、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を１個有する化合物等を挙げることができる。

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

[0134] 樹脂（Ｂ）において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

[0135] 本発明の組成物が、ＡｒＦ露光用であるとき、ＡｒＦ光への透明性の点から本発明の組成物に用いられる樹脂（Ｂ）は実質的には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（Ｂ）の全繰り返し単位中、芳香族基を有する繰り返し単位が全体の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％、すなわち芳香族基を有する繰り返し単位を有さないことが更に好ましい。また、樹脂（Ｂ）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。

なお、樹脂（Ｂ）は、後述する疎水性樹脂との相溶性の観点から、フッ素原子及び珪素原子を含有しないことが好ましい。

[0136] 本発明の組成物に用いられる樹脂（Ｂ）として好ましくは、繰り返し単位のすべてが（メタ）アクリレート系繰り返し単位で構成されたものである。この場合、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位であるも

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

[0137] 本発明における樹脂（B）は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。具体的には、米国特許出願公開2012/0164573号明細書の段落[0126]～[0128]に開示されている合成法を利用できる。

[0138] 樹脂（B）の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000～200,000であり、より好ましくは2,000～20,000、更により好ましくは3,000～15,000、特に好ましくは3,000～11,000である。重量平均分子量を、1,000～200,000とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、且つ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化することを防ぐことができる。

分散度（分子量分布）は、通常1.0～3.0であり、好ましくは1.0～2.6、更に好ましくは1.0～2.0、特に好ましくは1.4～2.0の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、且つレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

[0139] 樹脂（B）の組成物全体中の含有率は、全固形分中30～99質量%が好ましく、より好ましくは55～95質量%である。また、本発明の樹脂は、

1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0140] <その他の成分>

組成物には、上記光酸発生剤（A）及び樹脂（B）以外の成分が含まれていてもよい。

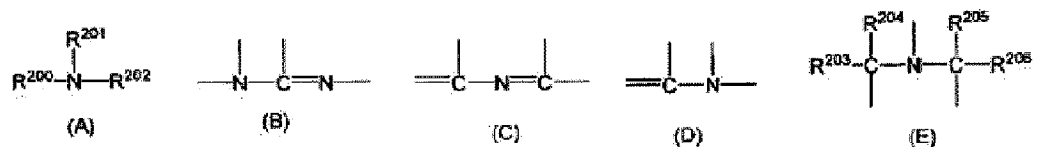
以下に、任意の成分について詳述する。

[0141] （酸拡散制御剤）

本発明の組成物は、酸拡散制御剤を含有することが好ましい。酸拡散制御剤は、光酸発生剤等から発生する酸をトラップするクエンチャーとして作用するものである。酸拡散制御剤としては、塩基性化合物、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、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、光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩を使用することができる。

[0142] 塩基性化合物としては、好ましくは、下記式（A）～（E）で示される構造を有する化合物を挙げることができる。

[0143] [化34]



[0144] 一般式（A）及び（E）中、

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

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 及び R^{206} は、同一でも異なってもよく、炭素数1～20個のアルキル基を表す。

[0145] 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。

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

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

好ましい化合物の具体例としては、米国特許出願公開 2012/0219913 号明細書の段落 [0379] に例示された化合物を挙げることができる。

[0146] 好ましい塩基性化合物として、更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物又はスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物を挙げることができる。

[0147] アミン化合物は、1 級、2 級、3 級のアミン化合物を使用することができ、少なくとも 1 つのアルキル基が窒素原子に結合しているアミン化合物が好ましい。アミン化合物は、3 級アミン化合物であることがより好ましい。アミン化合物は、少なくとも 1 つのアルキル基（好ましくは炭素数 1 ～ 20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ～ 20）又はアリール基（好ましくは炭素数 6 ～ 12）が窒素原子に結合していてもよい。アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に 1 つ以上、好ましくは 3 ～ 9 個、更に好ましくは 4 ～ 6 個である。オキシア

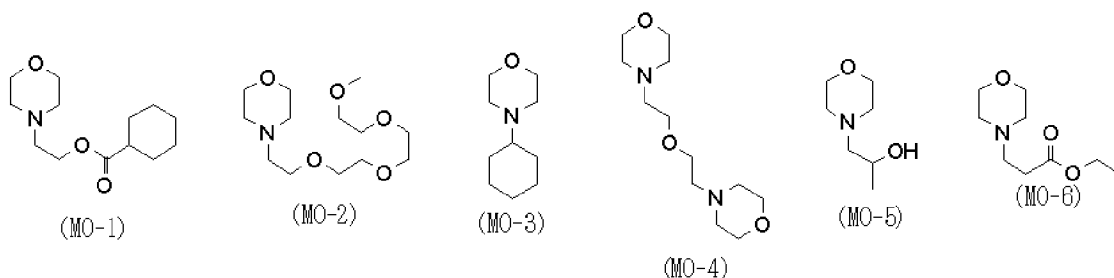
ルキレン基の中でもオキシエチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 若しくはオキシプロピレン基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 若しくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) が好ましく、更に好ましくはオキシエチレン基である。

[0148] アンモニウム塩化合物は、1級、2級、3級、4級のアンモニウム塩化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアンモニウム塩化合物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。アンモニウム塩化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、更に好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 若しくはオキシプロピレン基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 若しくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) が好ましく、更に好ましくはオキシエチレン基である。

[0149] アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、フォスフェート等が挙げられるが、中でもハロゲン原子、スルホネートが好ましい。

また、下記化合物も塩基性化合物として好ましい。

[0150] [化35]



[0151] 塩基性化合物としては、上述した化合物のほかに、特開2011-22560号公報の段落〔0180〕～〔0225〕、特開2012-137735号公報の段落〔0218〕～〔0219〕、国際公開パンフレットWO20

11／158687A1の段落〔0416〕～〔0438〕に記載されている化合物等を使用することもできる。

これらの塩基性化合物は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0152] 本発明の組成物は、塩基性化合物を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、塩基性化合物の含有率は、組成物の全固形分に対して、通常、0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。

光酸発生剤（A）と塩基性化合物の組成物中の使用割合は、光酸発生剤（A）／塩基性化合物（モル比）＝2.5～300であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が2.5以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時によるレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から300以下が好ましい。光酸発生剤（A）／塩基性化合物（モル比）は、より好ましくは5.0～200、更に好ましくは7.0～150である。

[0153] 窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（以後、化合物（C）とも称する）は、酸の作用により脱離する基として、アセタール基、カルボネート基、カルバメート基、3級エステル基、3級水酸基、ヘミアミナルエーテル基が好ましく、カルバメート基、ヘミアミナルエーテル基であることが特に好ましい。

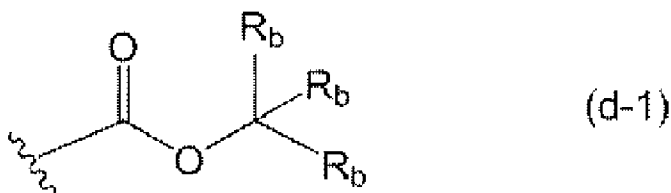
化合物（C）の分子量は、100～1000が好ましく、100～700がより好ましく、100～500が特に好ましい。

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

[0154] 化合物（C）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）で表すことができる。

[0155]

[化36]



[0156] 一般式 (d-1) において、

R_bは、それぞれ独立に、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、アラルキル基は、ヒドロキシ基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。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。

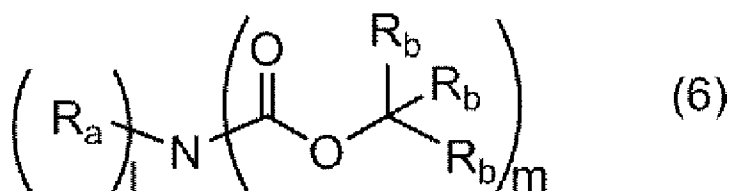
[0157] R_bとして好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。より好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基である。

2つのR_bが相互に連結して形成する環としては、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式炭化水素基若しくはその誘導体等が挙げられる。

一般式 (d-1) で表される基の具体的な構造としては、米国特許出願公開2012/0135348号明細書の段落[0466]に開示された構造を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

[0158] 化合物 (C) は、下記一般式 (6) で表される構造を有するものであることが特に好ましい。

[0159] [化37]



[0160] 一般式(6)において、 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。該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、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。

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。

[0161] 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、アラルキル基は、 R_b としてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、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。

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(これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、上記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。

[0162] 好ましい化合物(C)を具体的としては、米国特許出願公開2012/0135348号明細書の段落[0475]に開示された化合物を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

[0163] 一般式(6)で表される化合物は、特開2007-298569号公報、特開2009-199021号公報などに基づき合成することができる。

本発明において、化合物(C)は、一種単独でも又は2種以上を混合しても使用することができる。

本発明の組成物における化合物(C)の含有量は特に制限されないが、組成物の全固形分に対して、0.001～20質量%であることが好ましく、より好ましくは0.001～10質量%、更に好ましくは0.01～5質量%である。

[0164] 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は、プロトンアクセプター性官能基を有し、且つ、活性光線又は放射線の照射により分解して、プロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化する化合物である。以後、化合物（P A）とも表記する。

[0165] プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基或いは電子を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基や、 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、下記一般式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0166] [化38]



[0167] プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル、アザクラウンエーテル、1～3級アミン、ピリジン、イミダゾール、ピラジン構造などを挙げることができる。

[0168] 化合物（P A）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、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する。ここでプロトンアクセプター性の低下、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（P A）とプロトンからプロトン付加体が生成する時、その化学平衡に於ける平衡定数が減少することを意味する。

[0169] プロトンアクセプター性は、pH測定を行うことによって確認することができる。

[0170] 本発明においては、活性光線又は放射線の照射により化合物（P A）が分

解して発生する化合物の酸解離定数 pK_a が、 $pK_a < -1$ を満たすことが好ましく、より好ましくは $-1.3 < pK_a < -1$ であり、更に好ましくは $-1.3 < pK_a < -3$ である。

[0171] 本発明において、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)。

[0172] 化合物（PA）は、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する上記プロトン付加体として、例えば、下記一般式（PA-1）で表される化合物を発生する。一般式（PA-1）で表される化合物は、プロトンアクセプター性官能基とともに酸性基を有することにより、化合物（PA）に比べてプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物である。

[0173] [化39]



[0174] 一般式（PA-1）中、

Qは、 $-SO_3H$ 、 $-CO_2H$ 、又は $-W_1NHW_2R_f$ を表す。ここで、 R_f は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、 W_1 及び W_2 は、それぞれ独立に、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ を表す。

Aは、単結合又は2価の連結基を表す。

Xは、 $-\text{SO}_2-$ 又は $-\text{CO}-$ を表す。

nは、0又は1を表す。

Bは、単結合、酸素原子、又は $-\text{N}(\text{R}_x)\text{R}_y-$ を表す。ここで、 R_x は水素原子又は

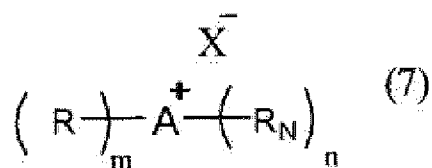
1価の有機基を表し、 R_y は単結合又は2価の有機基を表す。 R_x は、 R_y と結合して環を形成していてもよく、Rと結合して環を形成していてもよい。

Rは、プロトンアクセプター性官能基を有する1価の有機基を表す。

化合物(PA)の具体例としては、米国特許出願公開2011/0269072号明細書の段落[0280]に例示された化合物を挙げることができる。

[0175] また、本発明においては、一般式(PA-1)で表される化合物を発生する化合物以外の化合物(PA)も適宜選択可能である。例えば、イオン性化合物であって、カチオン部にプロトンアクセプター部位を有する化合物を用いてもよい。より具体的には、下記一般式(7)で表される化合物などが挙げられる。

[0176] [化40]



[0177] 式中、Aは硫黄原子又はヨウ素原子を表す。

mは1又は2を表し、nは1又は2を表す。但し、Aが硫黄原子の時、 $m+n=3$ 、Aがヨウ素原子の時、 $m+n=2$ である。

Rは、アリール基を表す。

R_N は、プロトンアクセプター性官能基で置換されたアリール基を表す。

X^- は、対アニオンを表す。

X^- の具体例としては、光酸発生剤のアニオン部と同様のものを挙げることができる。

R及び R_N のアリール基の具体例としては、フェニル基が好ましく挙げられ

る。

[0178] R_N が有するプロトンアクセプター性官能基の具体例としては、前述の式（ $PA-1$ ）で説明したプロトンアクセプター性官能基と同様である。

以下に、カチオン部にプロトンアクセプター部位を有するイオン性化合物の具体例としては、米国特許出願公開2011/0269072号明細書の段落[0291]に例示された化合物を挙げることができる。

なお、このような化合物は、例えば、特開2007-230913号公報及び特開2009-122623号公報などに記載の方法を参考にして合成できる。

[0179] 化合物（ PA ）は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

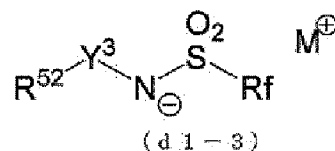
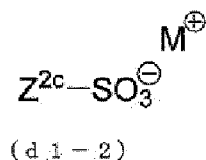
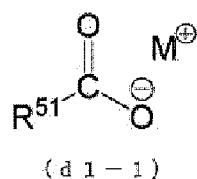
化合物（ PA ）の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1～10質量％が好ましく、1～8質量％がより好ましい。

[0180] 本発明の組成物では、光酸発生剤（ A ）に対して相対的に弱酸となるオニウム塩を酸拡散制御剤として使用することができる。

光酸発生剤（ A ）と、光酸発生剤（ A ）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を混合して用いた場合、活性光線又は放射線の照射により光酸発生剤（ A ）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。

[0181] 光酸発生剤（ A ）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（ $d1-1$ ）～（ $d1-3$ ）で表される化合物であることが好ましい。

[0182] [化41]



[0183] 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、 R^f はフッ素原子を含む炭化水素基であり、 M^+ はそれぞれ独立に、スルホニウム又はヨードニウムカチオンである。

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、上述した $S^+(R_{201})(R_{202})(R_{203})$ として表されるスルホニウムカチオン、 $I^+(R_{204})(R_{205})$ として表されるヨードニウムカチオンが挙げられる。

一般式(d1-1)で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開2012-242799号公報の段落[0198]に例示された構造を挙げることができる。

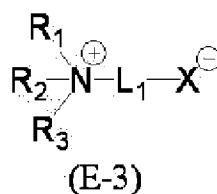
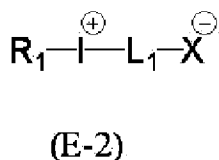
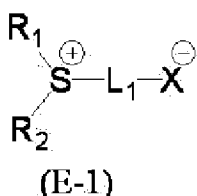
一般式(d1-2)で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開2012-242799号公報の段落[0201]に例示された構造を挙げることができる。

一般式(d1-3)で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開2012-242799号公報の段落[0209]及び[0210]に例示された構造を挙げることができる。

[0184] 光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩は、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であってもよい。

上記化合物としては、下記一般式(E-1)～(E-3)のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

[0185] [化42]



[0186] 一般式 (E-1) ~ (E-3) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、炭素数1以上の置換基を表す。

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

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

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 L_1 は互いに結合して環構造を形成してもよい。また、(E-3)において、 $R_1 \sim R_3$ のうち2つを合わせて、N原子と2重結合を形成してもよい。

$R_1 \sim R_3$ における炭素数1以上の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、シクロアルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基などが挙げられる。好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。

[0187] 2価の連結基としての L_1 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。 L_1 は、より好ましくは、アルキレン基、アリーレン基、エーテル結合、エステル結合、及びこれらの2種以上を組み合わせる基である。

[0188] 一般式 (E-1) で表される化合物の好ましい例としては、特開2013-6827号公報の段落[0037] ~ [0039]、及び、特開2013-8020号公報の段落[0027] ~ [0029]に例示された化合物を挙げることができる。

一般式（E-2）で表される化合物の好ましい例としては、特開2012-189977号公報の段落[0012]～[0013]に例示された化合物を挙げることができる。

一般式（E-3）で表される化合物の好ましい例としては、特開2012-252124号公報の段落[0029]～[0031]に例示された化合物を挙げることができる。

光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.5～10.0質量%であることが好ましく、0.5～8.0質量%であることがより好ましく、1.0～8.0質量%であることが更に好ましい。

[0189]（疎水性樹脂（D））

本発明の組成物は、特に液浸露光に適用する際、疎水性樹脂（以下、「疎水性樹脂（D）」又は単に「樹脂（D）」ともいう）を含有してもよい。なお、疎水性樹脂（D）は樹脂（B）とは異なることが好ましい。

これにより、膜表層に疎水性樹脂（D）が偏在化し、液浸媒体が水の場合、水に対するレジスト膜表面の静的／動的な接触角を向上させ、液浸液追従性を向上させることができる。

疎水性樹脂（D）は前述のように界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良い。

[0190] 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”、“珪素原子”、及び、“樹脂の側鎖部分に含有されたC_{H3}部分構造”のいずれか1種以上を有することが好ましく、2種以上を有することが更に好ましい。

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

[0191] 疎水性樹脂（D）がフッ素原子を含んでいる場合、フッ素原子を有する部

分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

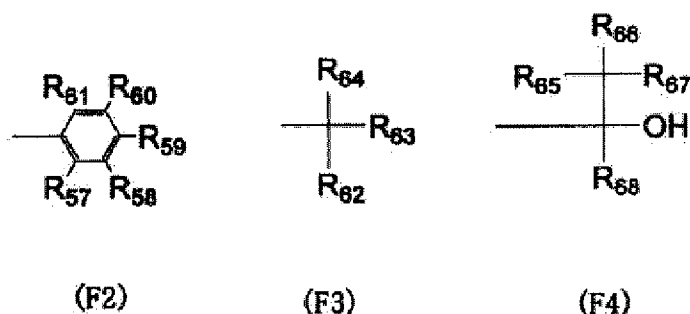
フッ素原子を有するアルキル基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～4）は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐アルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

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

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

[0192] 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、及びフッ素原子を有するアリール基として、好ましくは、下記一般式（F2）～（F4）で表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0193] [化43]



[0194] 一般式（F2）～（F4）中、

$R_{57} \sim R_{68}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基（直

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

$R_{57} \sim R_{61}$ 及び $R_{65} \sim R_{67}$ は、全てがフッ素原子であることが好ましい。 R_{62} 、 R_{63} 及び R_{68} は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基(好ましくは炭素数1~4)が好ましく、炭素数1~4のパーフルオロアルキル基であることが更に好ましい。 R_{62} と R_{63} は、互いに連結して環を形成してもよい。

[0195] 一般式(F2)で表される基の具体例としては、例えば、p-フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル基等が挙げられる。

一般式(F3)で表される基の具体例としては、米国特許出願公開2012/0251948号明細書の段落[0500]に例示されたものを挙げることができる。

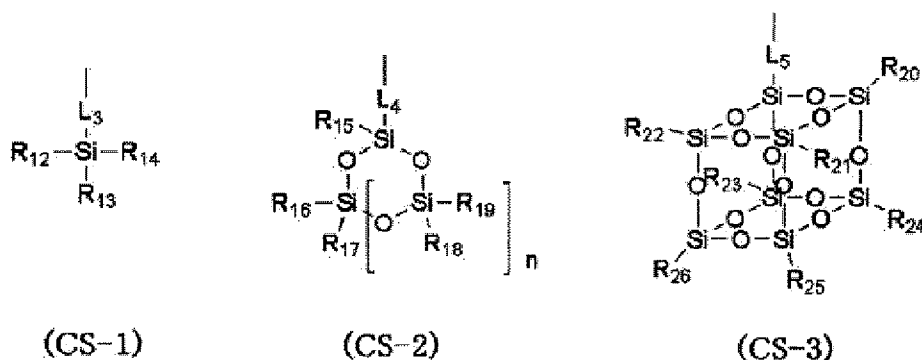
一般式(F4)で表される基の具体例としては、例えば、 $-C(CF_3)_2OH$ 、 $-C(C_2F_5)_2OH$ 、 $-C(CF_3)(CH_3)OH$ 、 $-CH(CF_3)OH$ 等が挙げられ、 $-C(CF_3)_2OH$ が好ましい。

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

[0196] 疎水性樹脂(D)は、珪素原子を含有してもよい。珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造(好ましくはトリアルキルシリル基)、又は環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

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

[0197] [化44]



[0198] 一般式 (CS-1) ~ (CS-3) に於いて、

$R_{12} \sim R_{26}$ は、それぞれ独立に、直鎖若しくは分岐アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20）又はシクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 20）を表す。

$L_3 \sim L_5$ は、単結合又は 2 価の連結基を表す。2 価の連結基としては、アルキレン基、フェニレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、及びウレア結合よりなる群から選択される単独或いは 2 つ以上の組み合わせ（好ましくは総炭素数 12 以下）が挙げられる。

n は、1 ~ 5 の整数を表す。 n は、好ましくは、2 ~ 4 の整数である。

フッ素原子又は珪素原子を有する繰り返し単位の例としては、米国特許出願公開 2012/0251948 号明細書の段落 [0519] に例示されたものを挙げることができる。

[0199] また、上記したように、疎水性樹脂 (D) は、側鎖部分に C_{H_3} 部分構造を含むことも好ましい。

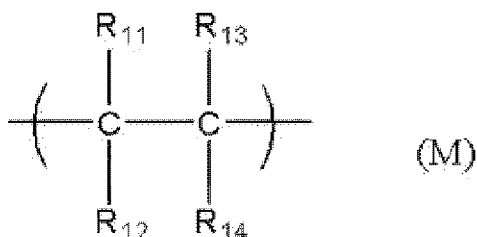
ここで、疎水性樹脂 (D) 中の側鎖部分が有する C_{H_3} 部分構造（以下、単に「側鎖 C_{H_3} 部分構造」ともいう）には、エチル基、プロピル基等が有する C_{H_3} 部分構造を包含するものである。

一方、疎水性樹脂（D）の主鎖に直接結合しているメチル基（例えば、メタクリル酸構造を有する繰り返し単位の α -メチル基）は、主鎖の影響により疎水性樹脂（D）の表面偏在化への寄与が小さいため、本発明における C H_3 部分構造に包含されないものとする。

[0200] より具体的には、疎水性樹脂（D）が、例えば、下記一般式（M）で表される繰り返し単位などの、炭素-炭素二重結合を有する重合性部位を有するモノマーに由来する繰り返し単位を含む場合であって、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ が C H_3 「そのもの」である場合、その C H_3 は、本発明における側鎖部分が有する C H_3 部分構造には包含されない。

一方、 $\text{C}-\text{C}$ 主鎖から何らかの原子を介して存在する C H_3 部分構造は、本発明における C H_3 部分構造に該当するものとする。例えば、 R_{11} がエチル基（ $\text{C H}_2\text{C H}_3$ ）である場合、本発明における C H_3 部分構造を「1つ」有するものとする。

[0201] [化45]



[0202] 上記一般式（M）中、

$\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ は、各々独立に、側鎖部分を表す。

側鎖部分の $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ としては、水素原子、1価の有機基などが挙げられる。

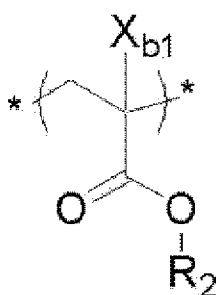
$\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ についての1価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、シクロアルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基などが挙げられ、これらの基は、更に置換基を有していてもよい。

[0203] 疎水性樹脂（D）は、側鎖部分に C H_3 部分構造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く、このような繰り返し単位として、下記一般式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位、及び、下記一般式（ⅠⅠⅠ）で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位（x）を有していることがより好ましい。

[0204] 以下、一般式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

[0205] [化46]



(II)

[0206] 上記一般式（ⅠⅠ）中、 X_{b1} は水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、 R_2 は1つ以上の CH_3 部分構造を有する、酸に対して安定な有機基を表す。ここで、酸に対して安定な有機基は、より具体的には、樹脂（B）において説明した“酸分解性基”を有さない有機基であることが好ましい。

[0207] X_{b1} のアルキル基は、炭素数1～4のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基又はトリフルオロメチル基等が挙げられるが、メチル基であることが好ましい。

X_{b1} は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0208] R_2 としては、1つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、及び、アラルキル基が挙げられる。上記のシクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、及び、アラルキル基は、更に、置換基としてアルキル基を有していてもよい。

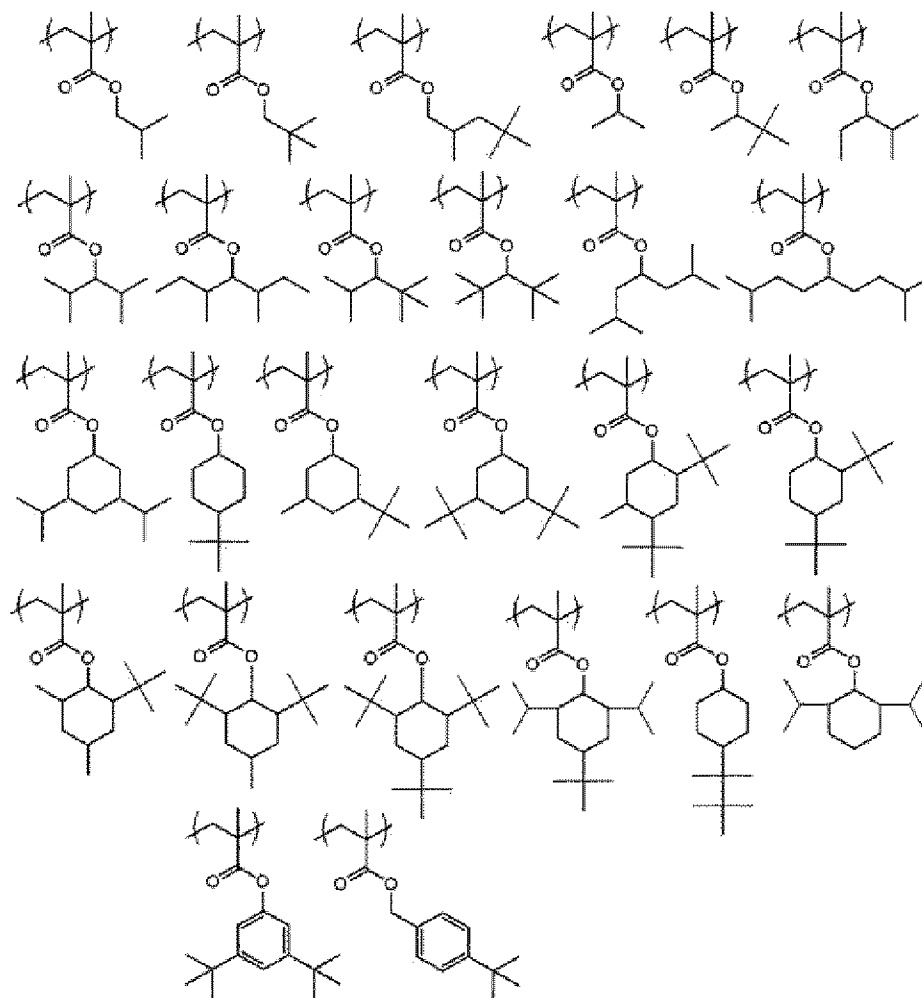
R_2 は、1つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基又はアルキル置換シクロアルキル基が好ましい。

R_2 としての1つ以上の C_{H_3} 部分構造を有する酸に安定な有機基は、 C_{H_3} 部分構造を

2個以上10個以下有することが好ましく、2個以上8個以下有することがより好ましい。

[0209] 一般式(11)で表される繰り返し単位の好ましい具体例を以下に挙げる。尚、本発明はこれに限定されるものではない。

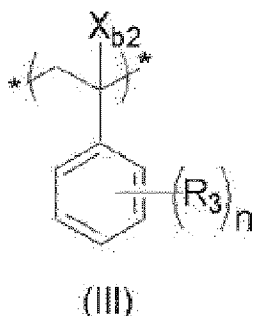
[0210] [化47]



[0211] 一般式(11)で表される繰り返し単位は、酸に安定な(非酸分解性の)繰り返し単位であることが好ましく、具体的には、酸の作用により分解して、極性基を生じる基を有さない繰り返し単位であることが好ましい。

[0212] 以下、一般式(111)で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

[0213] [化48]



[0214] 上記一般式 (I I I) 中、 X_{b2} は水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、 R_3 は1つ以上の $C H_3$ 部分構造を有する、酸に対して安定な有機基を表し、 n は1から5の整数を表す。

X_{b2} のアルキル基は、炭素数1～4のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基又はトリフルオロメチル基等が挙げられるが、水素原子であることが好ましい。 X_{b2} は、水素原子であることが好ましい。

[0215] R_3 は、酸に対して安定な有機基であるため、より具体的には、疎水性樹脂 (B) において説明した“酸分解性基”を有さない有機基であることが好ましい。

R_3 としては、1つ以上の $C H_3$ 部分構造を有する、アルキル基が挙げられる。

R_3 としての1つ以上の $C H_3$ 部分構造を有する酸に安定な有機基は、 $C H_3$ 部分構造を

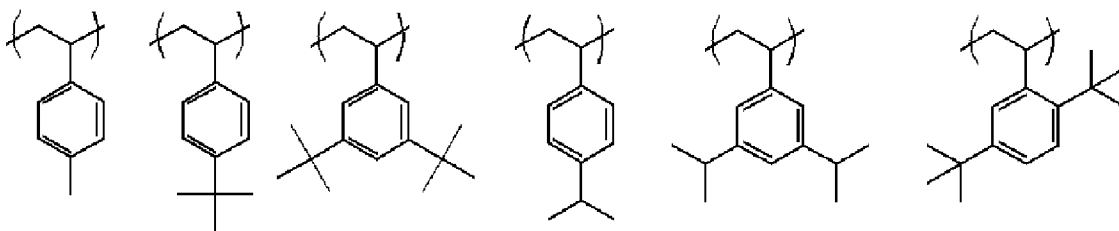
1個以上10個以下有することが好ましく、1個以上8個以下有することがより好ましく、1個以上4個以下有することが更に好ましい。

[0216] n は1から5の整数を表し、1～3の整数を表すことがより好ましく、1又は2を表すことが更に好ましい。

[0217] 一般式 (I I I) で表される繰り返し単位の好ましい具体例を以下に挙げる。尚、本発明はこれに限定されるものではない。

[0218]

[化49]



[0219] 一般式 (I I I) で表される繰り返し単位は、酸に安定な（非酸分解性の）繰り返し単位であることが好ましく、具体的には、酸の作用により分解して、極性基を生じる基を有さない繰り返し単位であることが好ましい。

[0220] 疎水性樹脂 (D) が、側鎖部分に C H_3 部分構造を含む場合であり、更に、特にフッ素原子及び珪素原子を有さない場合、一般式 (I I) で表される繰り返し単位、及び、一般式 (I I I) で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位 (x) の含有量は、疎水性樹脂 (D) の全繰り返し単位に対して、90モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることがより好ましい。上記含有量は、疎水性樹脂 (D) の全繰り返し単位に対して、通常、100モル%以下である。

[0221] 疎水性樹脂 (D) が、一般式 (I I) で表される繰り返し単位、及び、一般式 (I I I) で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位 (x) を、疎水性樹脂 (D) の全繰り返し単位に対し、90モル%以上で含有することにより、疎水性樹脂 (D) の表面自由エネルギーが増加する。その結果として、疎水性樹脂 (D) がレジスト膜の表面に偏在しにくくなり、水に対するレジスト膜の静的／動的接触角を確実に向上させて、液浸液追随性を向上させることができる。

[0222] また、疎水性樹脂 (D) は、(i) フッ素原子及び／又は珪素原子を含む場合においても、(i i) 側鎖部分に C H_3 部分構造を含む場合においても、下記 (x) ～ (z) の群から選ばれる基を少なくとも1つを有していてもよい。

(x) 酸基、

(y) ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基、

(z) 酸の作用により分解する基

[0223] 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、トリス(アルキルスルホニル)メチレン基等が挙げられる。

好ましい酸基としては、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、ビス(アルキルカルボニル)メチレン基が挙げられる。

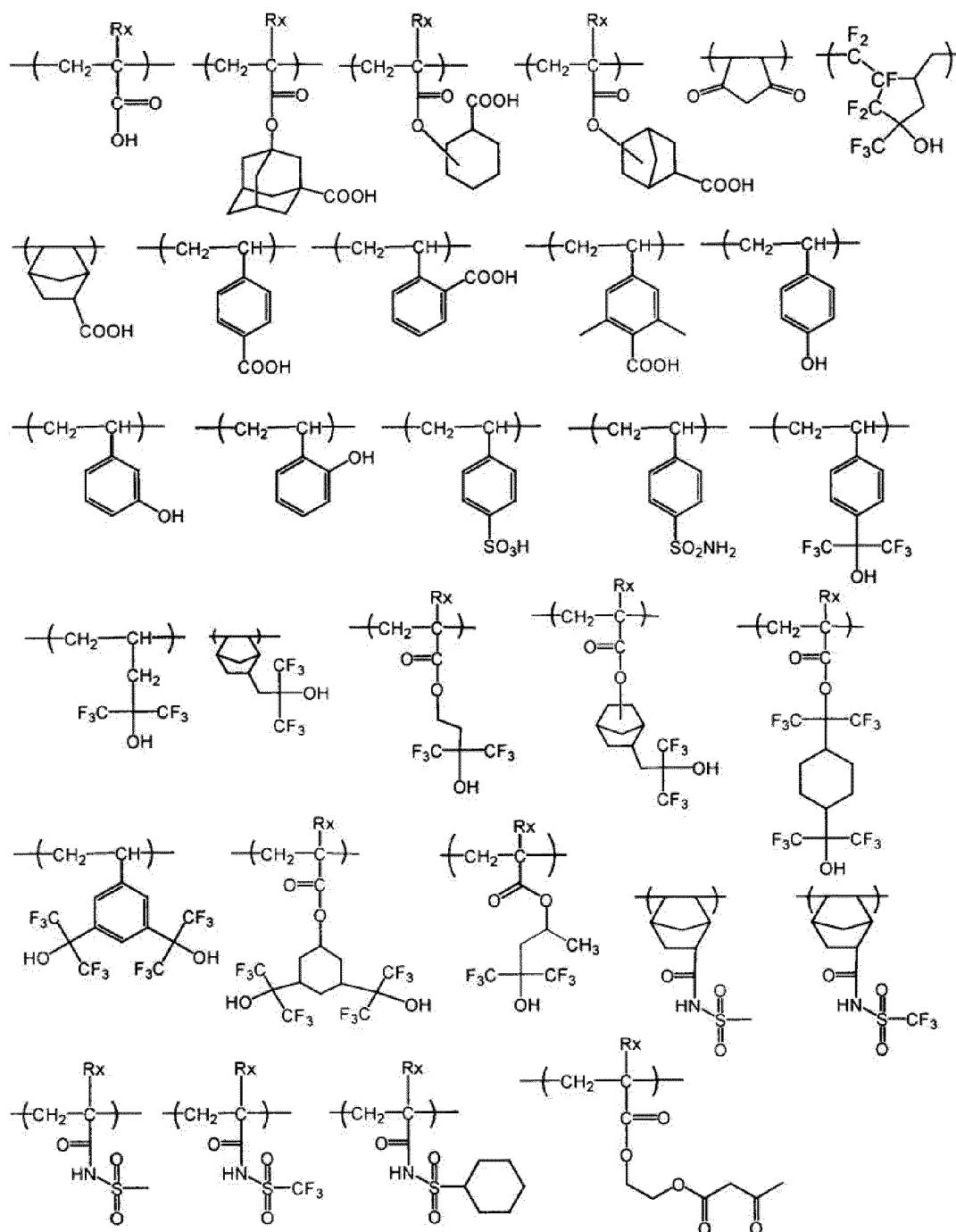
[0224] 酸基(x)を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に、直接、酸基が結合している繰り返し単位、或いは、連結基を介して樹脂の主鎖に酸基が結合している繰り返し単位などが挙げられ、更には酸基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入することもでき、いずれの場合も好ましい。酸基(x)を有する繰り返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していてもよい。

酸基(x)を有する繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂(D)中の全繰り返し単位に対し、1~50モル%が好ましく、より好ましくは3~35モル%、更に好ましくは5~20モル%である。

[0225] 酸基(x)を有する繰り返し単位の詳細例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。式中、R_xは水素原子、CH₃、CF₃、又は、CH₂OHを表す。

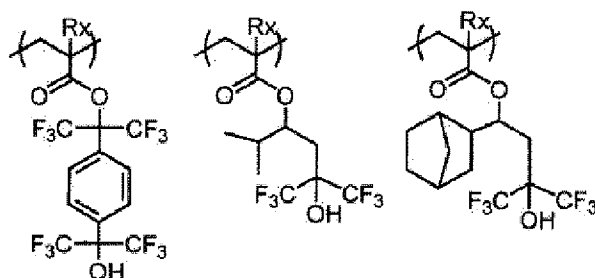
[0226]

[化50]



[0227]

[化51]



[0228] ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基（ y ）としては、ラクトン構造を有する基が特に好ましい。

これらの基を含んだ繰り返し単位は、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の、樹脂の主鎖に直接この基が結合している繰り返し単位である。或いは、この繰り返し単位は、この基が連結基を介して樹脂の主鎖に結合している繰り返し単位であってもよい。或いは、この繰り返し単位は、こ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。

[0229] ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、例えば、先に酸分解性樹脂（B）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。

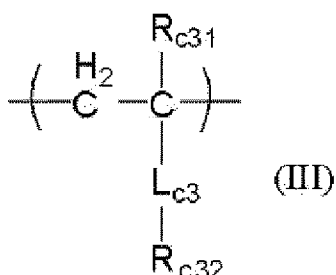
ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基を有する繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂（D）中の全繰り返し単位に対して、1～100モル%であることが好ましく、3～98モル%であることがより好ましく、5～95モル%であることが更に好ましい。

[0230] 疎水性樹脂（D）における、酸の作用により分解する基（ z ）を有する繰り返し単位は、樹脂（B）で挙げた酸分解性基を有する繰り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 ）を有する繰り返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していてもよい。疎水性樹脂（D）に於ける、酸の作用により分解する基（ z ）を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（D）中の全繰り返し単位に対して、1～80モ

ル％が好ましく、より好ましくは１０～８０モル％、更に好ましくは２０～６０モル％である。

[0231] 疎水性樹脂（Ｄ）は、更に、下記一般式（Ⅲ）で表される繰り返し単位を有していてもよい。

[0232] [化52]



[0233] 一般式（Ⅲ）に於いて、

R_{c31} は、水素原子、アルキル基（フッ素原子等で置換されていてもよい）、シアノ基又は $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_{ac2}$ 基を表す。式中、 R_{ac2} は、水素原子、アルキル基又はアシル基

を表す。 R_{c31} は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

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

L_{c3} は、単結合又は２価の連結基を表す。

[0234] 一般式（Ⅲ）に於ける、 R_{c32} のアルキル基は、炭素数３～２０の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

シクロアルキル基は、炭素数３～２０のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数３～２０のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数３～２０のシクロアルケニル基が好ましい。

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

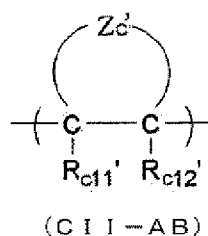
R_{c32} は無置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

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

一般式（ⅠⅠⅠ）により表され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%であることが好ましく、10～90モル%であることがより好ましく、30～70モル%であることが更に好ましい。

[0235] 疎水性樹脂（D）は、更に、下記一般式（CⅠⅠ－AB）で表される繰返し単位を有することも好ましい。

[0236] [化53]



[0237] 式（CⅠⅠ－AB）中、

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

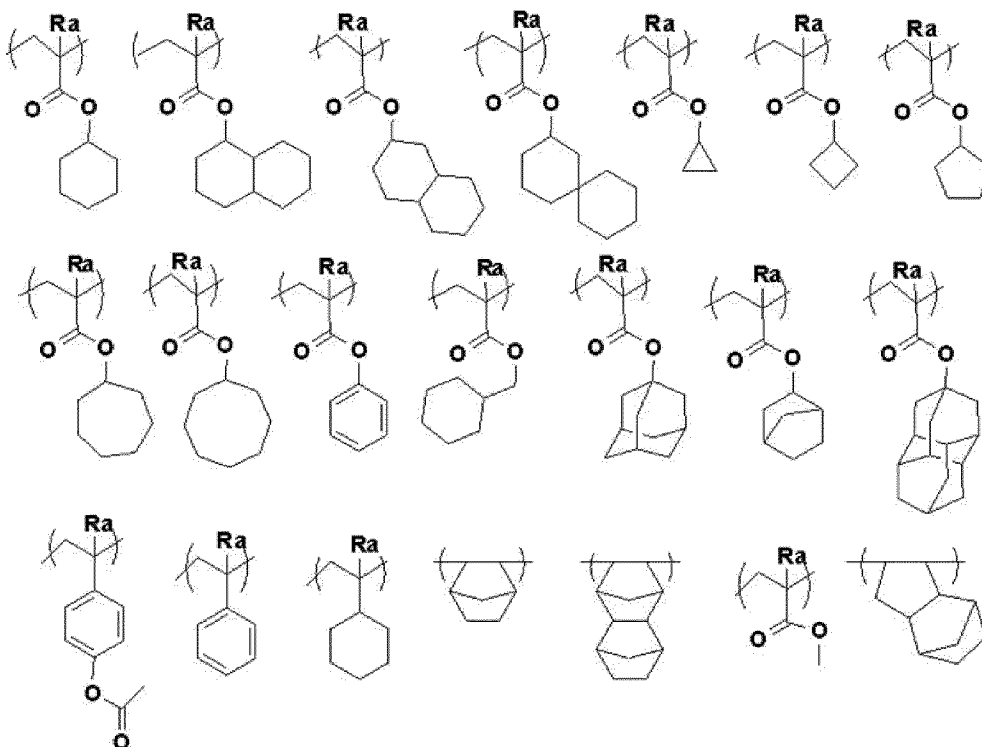
Zc' は、結合した2つの炭素原子（C－C）を含み、脂環式構造を形成するための原子団を表す。

一般式（CⅠⅠ－AB）により表され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%であることが好ましく、10～90モル%であることがより好ましく、30～70モル%であることが更に好ましい。

[0238] 以下に一般式（ⅠⅠⅠ）、（CⅠⅠ－AB）で表される繰返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、 R_a は、H

、 CH_3 、 CH_2OH 、 CF_3 又は CN を表す。

[0239] [化54]



[0240] 疎水性樹脂（D）がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有量は、疎水性樹脂（D）の重量平均分子量に対し、5～80質量%であることが好ましく、10～80質量%であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位は、疎水性樹脂（D）に含まれる全繰り返し単位中10～100モル%であることが好ましく、30～100モル%であることがより好ましい。

疎水性樹脂（D）が珪素原子を有する場合、珪素原子の含有量は、疎水性樹脂（D）の重量平均分子量に対し、2～50質量%であることが好ましく、2～30質量%であることがより好ましい。また、珪素原子を含む繰り返し単位は、疎水性樹脂（D）に含まれる全繰り返し単位中、10～100モル%であることが好ましく、20～100モル%であることがより好ましい。

[0241] 一方、特に疎水性樹脂（D）が側鎖部分に CH_3 部分構造を含む場合においては、疎水性樹脂（D）が、フッ素原子及び珪素原子を実質的に含有しない。

形態も好ましく、この場合、具体的には、フッ素原子又は珪素原子を有する繰返し単位の含有量が、疎水性樹脂（D）中の全繰返し単位に対して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、1モル％以下であることが更に好ましく、理想的には0モル％、すなわち、フッ素原子及び珪素原子を含有しない。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。より具体的には、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が、疎水性樹脂（D）の全繰返し単位中95モル％以上であることが好ましく、97モル％以上であることがより好ましく、99モル％以上であることが更に好ましく、理想的には100モル％である。

[0242] 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、好ましくは1,000～100,000で、より好ましくは1,000～50,000、更により好ましくは2,000～15,000である。

また、疎水性樹脂（D）は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

疎水性樹脂（D）の組成物中の含有量は、組成物中の全固形分に対し、0.01～10質量％が好ましく、0.05～8質量％がより好ましく、0.1～7質量％が更に好ましい。

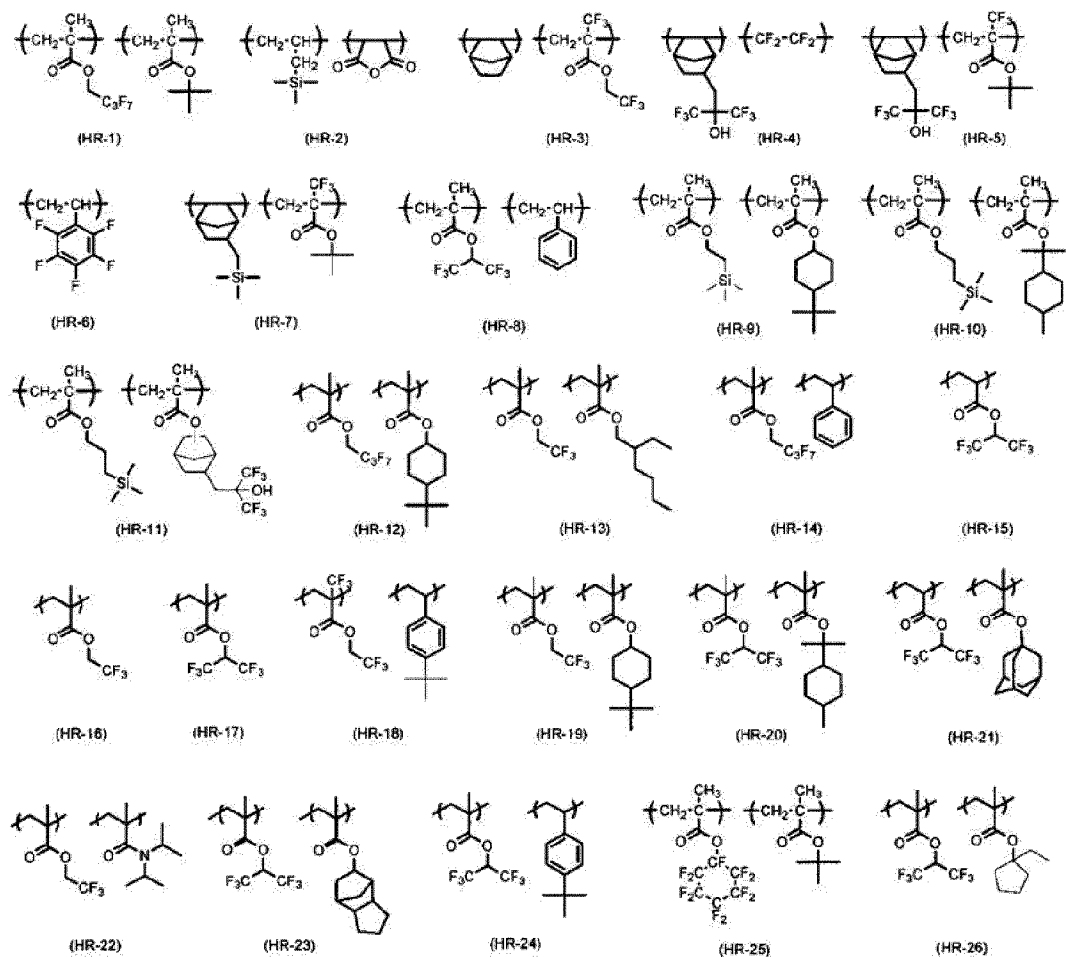
[0243] 疎水性樹脂（D）は、樹脂（B）同様、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が0.01～5質量％であることが好ましく、より好ましくは0.01～3質量％、0.05～1質量％が更により好ましい。それにより、液中異物や感度等の経時変化のない組成物が得られる。また、解像度、レジスト形状、レジストパターンの側壁、ラフネスなどの点から、分子量分布（ M_w/M_n 、分散度ともいう）は、1～5の範囲が好ましく、より好ましくは1～3、更に好ましくは1～2の範囲である。

[0244] 疎水性樹脂（D）は、各種市販品を利用することもできるし、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1～10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。

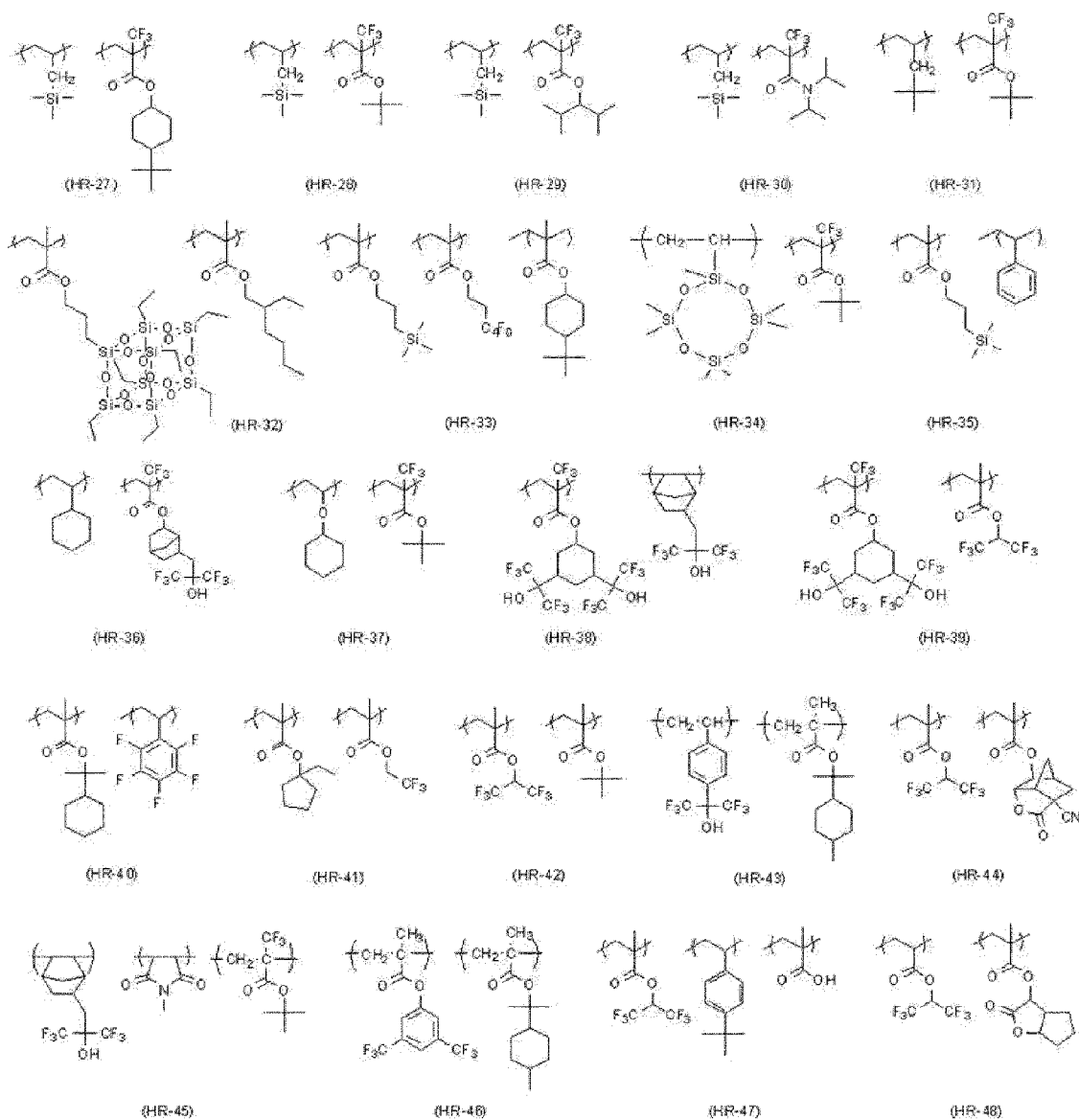
反応溶媒、重合開始剤、反応条件（温度、濃度等）、及び、反応後の精製方法は、樹脂（B）で説明した内容と同様であるが、疎水性樹脂（D）の合成においては、反応の濃度が30～50質量%であることが好ましい。

[0245] 以下に疎水性樹脂（D）の具体例を示す。また、下記表に、各樹脂における繰り返し単位のコモonomer比（各繰り返し単位と左から順に対応）、重量平均分子量、分散度を示す。

[0246] [化55]

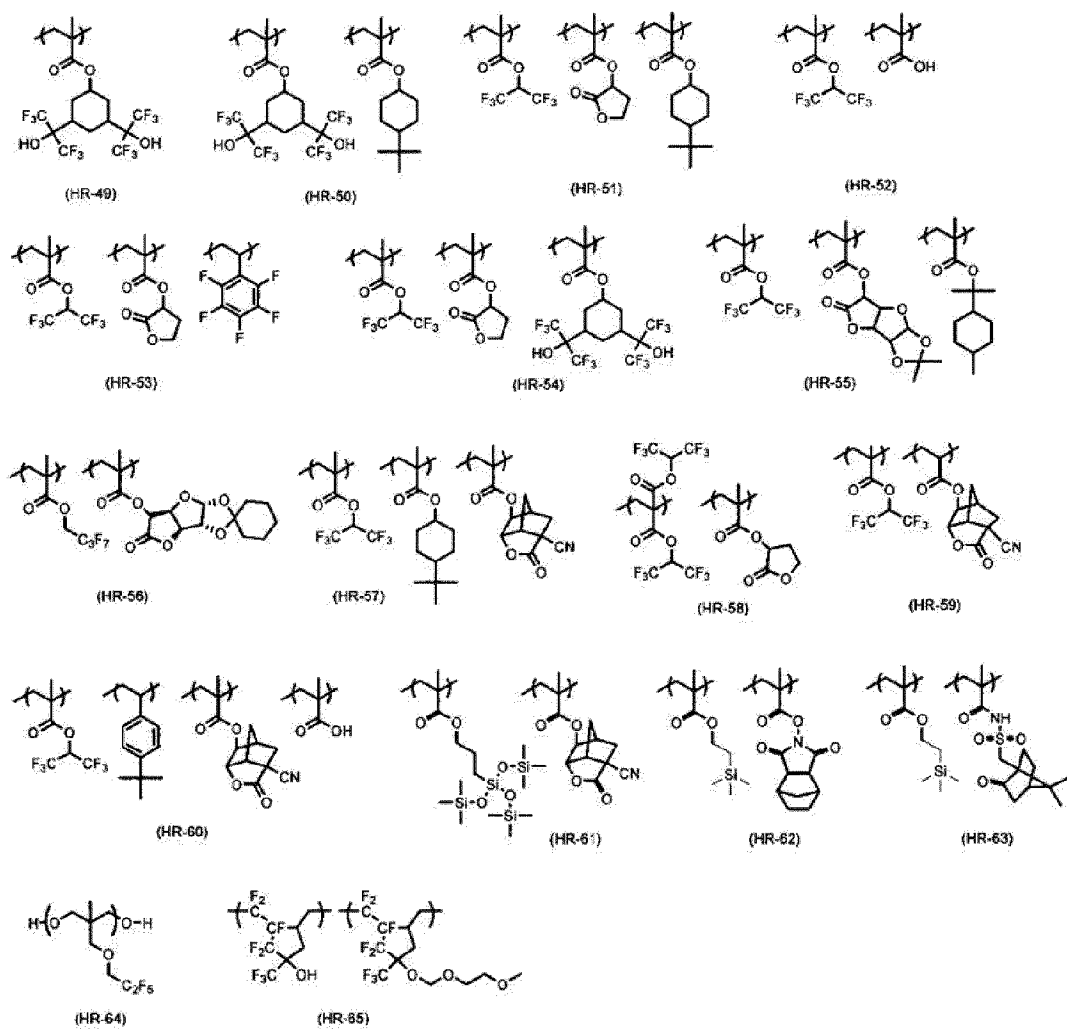


[0247] [化56]



[0248]

[化57]



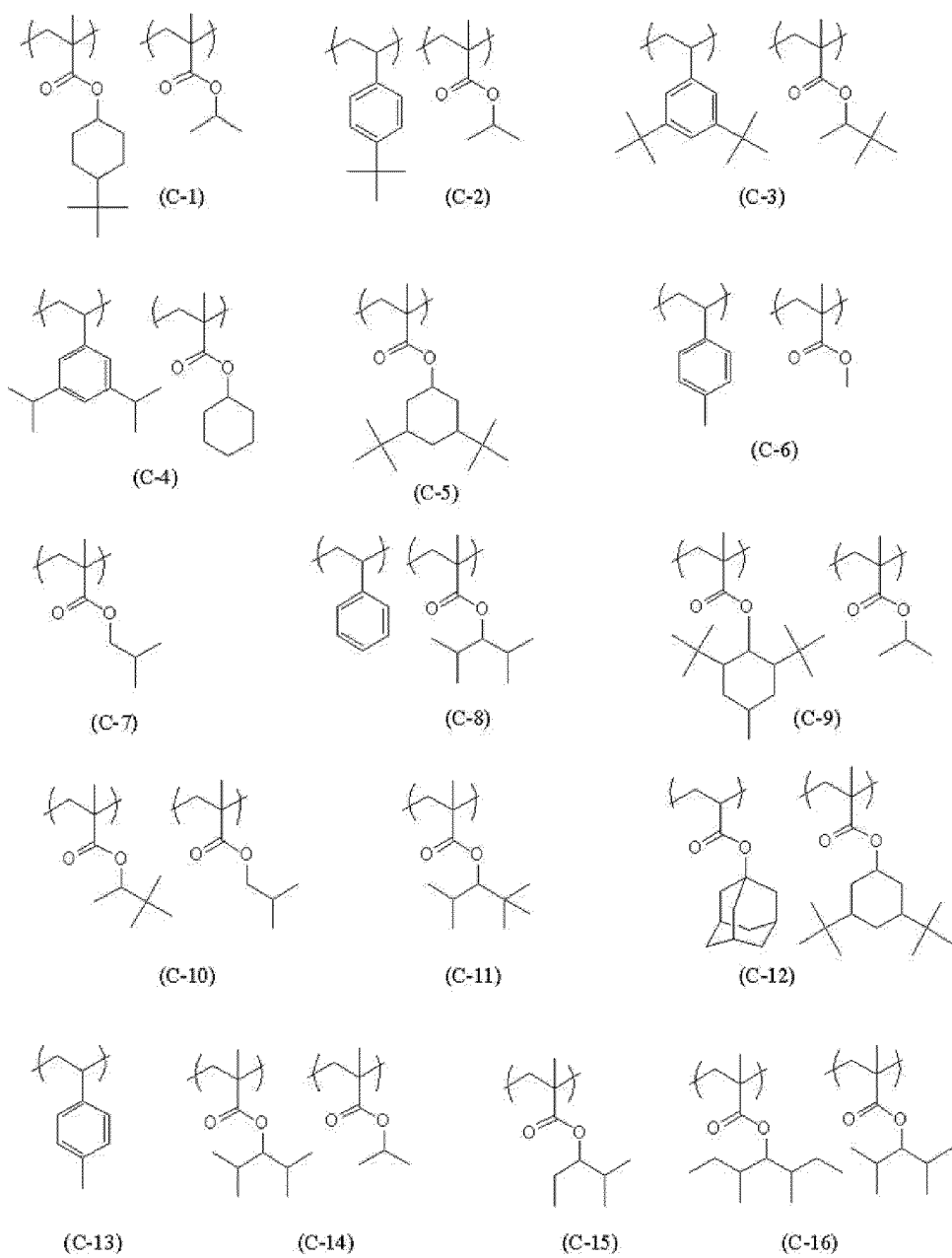
[0249]

[表1]

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-1	50/50	4900	1.4
HR-2	50/50	5100	1.6
HR-3	50/50	4800	1.5
HR-4	50/50	5300	1.6
HR-5	50/50	4500	1.4
HR-6	100	5500	1.6
HR-7	50/50	5800	1.9
HR-8	50/50	4200	1.3
HR-9	50/50	5500	1.8
HR-10	40/60	7500	1.6
HR-11	70/30	6600	1.8
HR-12	40/60	3900	1.3
HR-13	50/50	9500	1.8
HR-14	50/50	5300	1.6
HR-15	100	6200	1.2
HR-16	100	5600	1.6
HR-17	100	4400	1.3
HR-18	50/50	4300	1.3
HR-19	50/50	6500	1.6
HR-20	30/70	6500	1.5
HR-21	50/50	6000	1.6
HR-22	50/50	3000	1.2
HR-23	50/50	5000	1.5
HR-24	50/50	4500	1.4
HR-25	30/70	5000	1.4
HR-26	50/50	5500	1.6
HR-27	50/50	3500	1.3
HR-28	50/50	6200	1.4
HR-29	50/50	6500	1.6
HR-30	50/50	6500	1.6
HR-31	50/50	4500	1.4
HR-32	30/70	5000	1.6
HR-33	30/30/40	6500	1.8
HR-34	50/50	4000	1.3
HR-35	50/50	6500	1.7
HR-36	50/50	6000	1.5
HR-37	50/50	5000	1.6
HR-38	50/50	4000	1.4
HR-39	20/80	6000	1.4
HR-40	50/50	7000	1.4
HR-41	50/50	6500	1.6
HR-42	50/50	5200	1.6
HR-43	50/50	6000	1.4
HR-44	70/30	5500	1.6
HR-45	50/20/30	4200	1.4
HR-46	30/70	7500	1.6
HR-47	40/58/2	4300	1.4
HR-48	50/50	6800	1.6
HR-49	100	6500	1.5
HR-50	50/50	6600	1.6
HR-51	30/20/50	6800	1.7
HR-52	95/5	5900	1.6
HR-53	40/30/30	4500	1.3
HR-54	50/30/20	6500	1.8
HR-55	30/40/30	7000	1.5
HR-56	60/40	5500	1.7
HR-57	40/40/20	4000	1.3
HR-58	60/40	3800	1.4
HR-59	80/20	7400	1.6
HR-60	40/40/15/5	4800	1.5
HR-61	60/40	5600	1.5
HR-62	50/50	5900	2.1
HR-63	80/20	7000	1.7
HR-64	100	5500	1.8
HR-65	50/50	9500	1.9

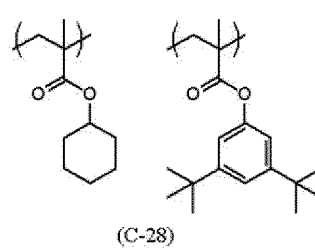
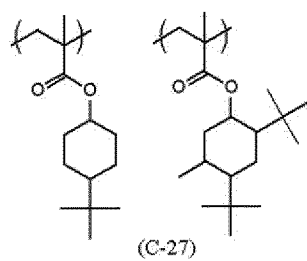
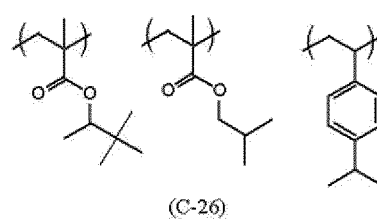
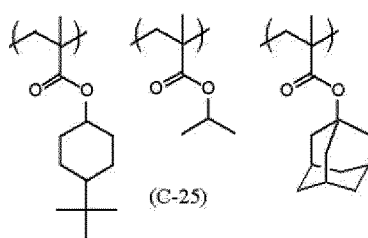
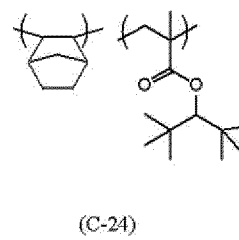
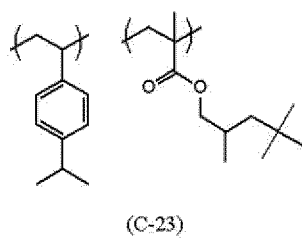
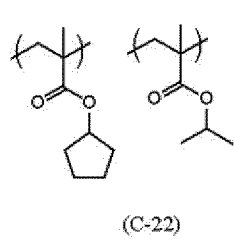
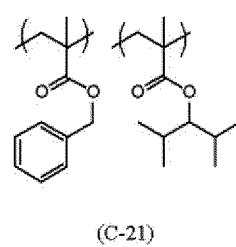
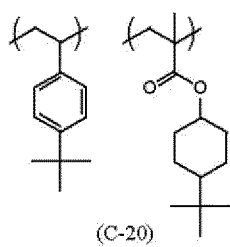
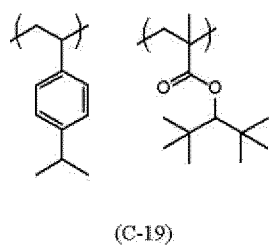
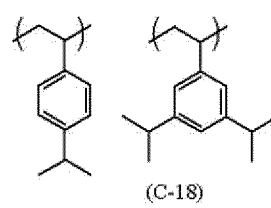
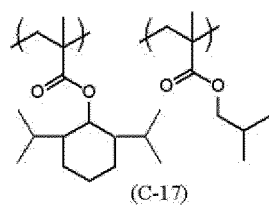
[0250]

[化58]



[0251]

[化59]



[0252]

[表2]

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
C-1	50/50	9600	1.74
C-2	60/40	34500	1.43
C-3	30/70	19300	1.69
C-4	90/10	26400	1.41
C-5	100	27600	1.87
C-6	80/20	4400	1.96
C-7	100	16300	1.83
C-8	5/95	24500	1.79
C-9	20/80	15400	1.68
C-10	50/50	23800	1.46
C-11	100	22400	1.57
C-12	10/90	21600	1.52
C-13	100	28400	1.58
C-14	50/50	16700	1.82
C-15	100	23400	1.73
C-16	60/40	18600	1.44
C-17	80/20	12300	1.78
C-18	40/60	18400	1.58
C-19	70/30	12400	1.49
C-20	50/50	23500	1.94
C-21	10/90	7600	1.75
C-22	5/95	14100	1.39
C-23	50/50	17900	1.61
C-24	10/90	24600	1.72
C-25	50/40/10	23500	1.65
C-26	60/30/10	13100	1.51
C-27	50/50	21200	1.84
C-28	10/90	19500	1.66

[0253] (溶剤)

組成物は、溶剤を含有していてもよい。

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

これらの溶剤の具体例は、米国特許出願公開2008/0187860号明細書の段落[0441]～[0455]に記載のものを挙げることができる。

[0254] 本発明においては、有機溶剤として構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。

水酸基を含有する溶剤、水酸基を含有しない溶剤としては適宜選択可能であるが、水酸基を含有する溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル等が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME、別名1-メトキシ-2-プロパノール）、乳酸エチルがより好ましい。また、水酸基を含有しない溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、アルキルアルコキシプロピオネート、環を含有しても良いモノケトン化合物、環状ラクトン、酢酸アルキルなどが好ましく、これらの内でもプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA、別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比（質量）は、1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、更に好ましくは20/80～60/40である。水酸基を含有しない溶剤を50質量%以上

含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

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

[0255] (界面活性剤)

組成物は、更に界面活性剤を含有してもしなくてもよく、含有する場合、フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子とケイ素原子の両方を有する界面活性剤）のいずれか、あるいは２種以上を含有することがより好ましい。

[0256] 組成物が界面活性剤を含有することにより、 250 nm 以下、特に 220 nm 以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0276]に記載の界面活性剤が挙げることができる。

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

[0257] これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また、いくつかの組み合わせで使用してもよい。

[0258] 組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の使用量は、組成物の全固形分に対して、好ましくは $0.0001\sim 2$ 質量％、より好ましくは $0.0005\sim 1$ 質量％である。

一方、界面活性剤の添加量を、組成物の全量（溶剤を除く）に対して、 10 ppm 以下とすることで、疎水性樹脂の表面偏在性があり、それにより、レジスト膜表面をより疎水的にすることができ、液浸露光時の水追随性を向上させることができる。

[0259] (その他)

本発明の組成物は、カルボン酸オニウム塩を含有してもしなくてもよい。このようなカルボン酸オニウム塩は、米国特許出願公開2008/0187860号明細書の段落[0605]～[0606]に記載のものを挙げることができる。

これらのカルボン酸オニウム塩は、スルホニウムヒドロキシド、ヨードニウムヒドロキシド、アンモニウムヒドロキシドとカルボン酸を適当な溶剤中酸化銀と反応させることによって合成できる。

[0260] 組成物がカルボン酸オニウム塩を含有する場合、その含有量は、組成物の全固形分に対し、一般的には0.1～20質量%、好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～7質量%である。

組成物には、必要に応じて更に、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、溶解阻止剤及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量1000以下のフェノール化合物、カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物）等を含有させることができる。

[0261] このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4,916,210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

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

[0262] 本発明の組成物は、解像力向上の観点から、膜厚80nm以下のレジスト膜とすることが好ましい。組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

本発明の組成物の固形分濃度は、1.0～10質量%が好ましく、より好ましくは、2.0～5.7質量%、更に好ましくは2.0～5.3質量%である。固形分濃度を上記範囲とすることで、組成物を基板上に均一に塗布することができ、更にはラインウィズスラフネスに優れたレジストパターンを形成することが可能になる。その理由は明らかではないが、恐らく、固形分濃度を10質量%以下、好ましくは5.7質量%以下とすることで、レジスト溶液中での素材、特に光酸発生剤（A）の凝集が抑制され、その結果として、均一なレジスト膜が形成できたものと考えられる。

固形分濃度とは、組成物の総重量に対する、溶剤を除く他のレジスト成分の重量の重量百分率である。

[0263] 本発明の組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは混合溶剤に溶解し、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、より好ましくは0.05 μm 以下、更に好ましくは0.03 μm 以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。フィルター濾過においては、例えば特開2002-62667号公報のように、循環的な濾過を行ったり、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たりしてもよい。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などを行ってもよい。

[0264] 本発明の組成物は、活性光線又は放射線に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、本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、インプリント用モールド構造体の作製、更にその他のフォトファブリケーション工程、平版印刷板、酸硬化性組成物に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。

[0265] <パターン形成方法>

次に、本発明に係るパターン形成方法について説明する。

本発明のパターン形成方法は特に制限されないが、

(ア) 上記組成物を含む膜（以後、レジスト膜とも称する）を形成する膜形成工程、

(イ) 該膜に活性光線又は放射線を照射する露光工程、及び

(ウ) 現像液を用いて上記活性光線又は放射線を照射した膜を現像する現像工程、

を少なくとも含むことが好ましい。

[0266] 上記工程（イ）における露光は、液浸露光であってもよい。

本発明のパターン形成方法は、（イ）露光工程の後に、（エ）加熱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、（イ）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、（エ）加熱工程を、複数回含んでいてもよい。

[0267] 本発明のレジスト膜は、上記した本発明の組成物から形成されるものであり、より具体的には、基材に上記組成物を塗布することにより形成される膜であることが好ましい。本発明のパターン形成方法において、組成物による膜を基板上に形成する工程、膜を露光する工程、及び現像工程は、一般的に知られている方法により行うことができる。

[0268] 製膜後、露光工程の前に、前加熱工程（PB ; Prebake）を含むことも好ましい。

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

加熱温度はPB、PEB共に70～130℃で行うことが好ましく、80～120℃で行うことがより好ましい。

加熱時間は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。

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

ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターンプロファイルが改善する。

[0269] 本発明における露光装置に用いられる光源波長に制限は無いが、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X線、電子線等を挙げることができ、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下、特に好ましくは1～200nmの波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、EUV（13nm）、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く、ArFエキシマレーザーであることがより好ましい。

[0270] また、本発明の露光を行う工程においては液浸露光方法を適用することができる。液浸露光方法は、位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることが可能である。

液浸露光を行う場合には、（１）基板上に膜を形成した後、露光する工程の前に、及び／又は（２）液浸液を介して膜に露光する工程の後、膜を加熱する工程の前に、膜の表面を水系の薬液で洗浄する工程を実施してもよい。

液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつ膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう、屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源が

ArFエキシマレーザー（波長；193nm）である場合には、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。

水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させる添加剤（液体）を僅かな割合で添加してもよい。この添加剤はウェハ上のレジスト膜を溶解させず、かつレンズ素子の下面の光学コートに対する影響が無視できるものが好ましい。

このような添加剤としては、例えば、水とほぼ等しい屈折率を有する脂肪族系のアルコールが好ましく、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコ

ール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。水とほぼ等しい屈折率を有するアルコールを添加することにより、水中のアルコール成分が蒸発して含有濃度が変化しても、液体全体としての屈折率変化を極めて小さくできるといった利点を得られる。

[0271] 一方で、193nm光に対して不透明な物質や屈折率が水と大きく異なる不純物が混入した場合、レジスト膜上に投影される光学像の歪みを招くため、使用する水としては、蒸留水が好ましい。更にイオン交換フィルター等を通して濾過を行った純水を用いてもよい。

液浸液として用いる水の電気抵抗は、18.3MQcm以上であることが望ましく、TOC（有機物濃度）は20ppb以下であることが望ましく、脱気処理をしていることが望ましい。

[0272] また、液浸液の屈折率を高めることにより、リソグラフィー性能を高めることが可能である。このような観点から、屈折率を高めるような添加剤を水に加えたり、水の代わりに重水（D₂O）を用いたりしてもよい。

[0273] 本発明における組成物を用いて形成した膜（レジスト膜）の後退接触角は温度23±3℃、湿度45±5%において70°以上であることが好ましく、液浸媒体を介して露光する場合に好適であり、75°以上であることがより好ましく、75～85°であることが更に好ましい。

[0274] 後退接触角が小さすぎると、液浸媒体を介して露光する場合に好適に用いることができず、かつ水残り（ウォーターマーク）欠陥低減の効果を十分に発揮することができない。好ましい後退接触角を実現する為には、疎水性樹脂（D）を組成物に含ませることが好ましい。あるいは、レジスト膜の上に、疎水性の樹脂組成物によるコーティング層（いわゆる「トップコート」）を形成することにより後退接触角を向上させてもよい。

[0275] 液浸露光工程に於いては、露光ヘッドが高速でウェハ上をスキャンし露光パターンを形成していく動きに追従して、液浸液がウェハ上を動く必要があるので、動的な状態におけるレジスト膜に対する液浸液の接触角が重要になり、液滴が残存することなく、露光ヘッドの高速なスキャンに追従する性能

がレジストには求められる。

[0276] 本発明において膜を形成する基板は特に限定されるものではなく、シリコン、 SiN 、 SiO_2 や SiN 等の無機基板、 SOG 等の塗布系無機基板等、 IC 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造工程、更にはその他のフォトファブ리케이션のリソグラフィー工程で一般的に用いられる基板を用いることができる。更に、必要に応じて、レジスト膜と基板の間に反射防止膜を形成させてもよい。反射防止膜としては、公知の有機系、無機系の反射防止膜を適宜用いることができる。

[0277] 本発明の組成物を用いて形成されたレジスト膜を現像する工程において使用する現像液は特に限定しないが、例えば、アルカリ現像液又は有機溶剤を含有する現像液（以下、有機系現像液とも言う）を用いることができる。

[0278] 本発明のパターン形成方法が、アルカリ現像液を用いて現像する工程を有する場合、使用可能なアルカリ現像液は特に限定されないが、一般的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38%質量の水溶液が望ましい。また、アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。

アルカリ現像液の pH は、通常10.0～15.0である。

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

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

[0279] 本発明のパターン形成方法が、有機溶剤を含有する現像液を用いて現像する工程を有する場合、当該現像液（以下、有機系現像液とも言う）としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができる。

[0280] ケトン系溶剤としては、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、2-ヘプタノン（メチルアミルケトン

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

[0281] エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチルー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－メチルー３－メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等を挙げることができる。

[0282] アルコール系溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*－ブチルアルコール、*sec*－ブチルアルコール、*tert*－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*n*－ヘキシルアルコール、*n*－ヘプチルアルコール、*n*－オクチルアルコール、*n*－デカノール等のアルコールや、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。

[0283] エーテル系溶剤としては、例えば、上記グリコールエーテル系溶剤の他、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0284] アミド系溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が使用できる。

[0285] 炭化水素系溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

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

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

[0286] 特に、有機系現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有する現像液であるのが好ましい。

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

[0287] 有機系現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。

界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、イオン性や非イオン性のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。これらのフッ素及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-2267

45号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、好ましくは、非イオン性の界面活性剤である。非イオン性の界面活性剤としては特に限定されないが、フッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を用いることが更に好ましい。

界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、通常0.001～5質量%、好ましくは0.005～2質量%、更に好ましくは0.01～0.5質量%である。

[0288] 有機溶剤を含む現像液は、塩基性化合物を含んでいてもよい。本発明で用いられる現像液が含む塩基性化合物の具体例及び好ましい例としては、前述した、組成物が含む塩基性化合物におけるものと同様である。

[0289] 現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

[0290] 上記各種の現像方法が、現像装置の現像ノズルから現像液をレジスト膜に向けて吐出する工程を含む場合、吐出される現像液の吐出圧（吐出される現像液の単位面積あたりの流速）は好ましくは $2\text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、より好ましくは $1.5\text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、更に好ましくは $1\text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下である。流速の下限は特に無いが、スループットを考慮すると $0.2\text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以上が好ましい。

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

[0291] このメカニズムの詳細は定かではないが、恐らくは、吐出圧を上記範囲とすることで、現像液がレジスト膜に与える圧力が小さくなり、レジスト膜・レジストパターンが不用意に削られたり崩れたりすることが抑制されるためと考えられる。

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

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

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

[0292] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後は、リンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。

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

炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤の具体例としては、有機溶剤を含む現像液において説明したものと同様のものを挙げることができる。

[0293] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、より好ましくは、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、更に好ましくは、アルコール系溶剤又はエステル系溶剤

を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、特に好ましくは、1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、最も好ましくは、炭素数5以上の1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。

[0294] ここで、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、分岐状、環状の1価アルコールが挙げられ、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-オクタノールなどを用いることができ、特に好ましい炭素数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-ブタノールなどを用いることができる。

[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、より好ましくは5質量%以下、特に好ましくは3質量%以下である。含水率を10質量%以下にすることで、良好な現像特性を得ることができる。

[0296] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に用いるリンス液の蒸気圧は、20℃に於いて0.05kPa以上、5kPa以下が好ましく、0.1kPa以上、5kPa以下が更に好ましく、0.12kPa以上、3kPa以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を0.05kPa以上、5kPa以下にすることにより、ウェハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウェハ面内の寸法均一性が良化する。

[0297] リンス液には、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

リンス工程においては、有機溶剤を含む現像液を用いる現像を行ったウェハを上記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法

は特に限定されないが、たとえば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつつける方法（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）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2000rpm～4000rpmの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。また、リンス工程の後に加熱工程（Post Bake）を含むことも好ましい。ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。リンス工程の後の加熱工程は、通常40～160℃、好ましくは70～95℃で、通常10秒～3分、好ましくは30秒から90秒間行う。

[0298] 本発明のパターン形成方法は、アルカリ現像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を行う工程（有機溶剤現像工程）の両方を組み合わせて使用することができる。これにより、より微細なパターンを形成することができる。

本発明において、有機溶剤現像工程によって露光強度の弱い部分が除去されるが、更にアルカリ現像工程を行うことによって露光強度の強い部分も除去される。このように現像を複数回行う多重現像プロセスにより、中間的な露光強度の領域のみを溶解させずにパターンとして残存させることができるため、通常より微細なパターンを形成できる（特開2008-292975号公報の段落[0077]と同様のメカニズム）。

アルカリ現像工程は、有機溶剤現像の前後どちらでも行うことができるが、有機溶剤現像工程の前に行うことがより好ましい。

[0299] また、本発明は、上記した本発明のネガ型パターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法、及び、この製造方法により製造された電子デバイスにも関する。

本発明の電子デバイスは、電気電子機器（家電、OA・メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等）に、好適に、搭載されるものである。

実施例

[0300] 以下に実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

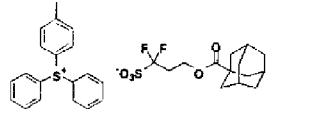
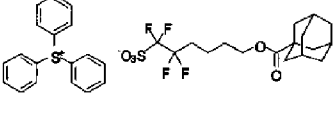
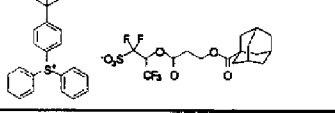
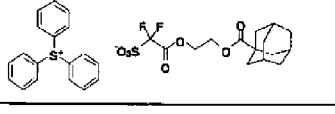
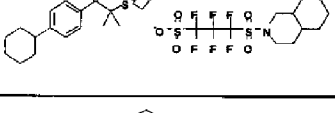
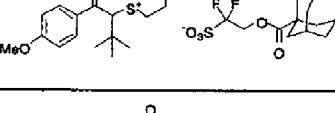
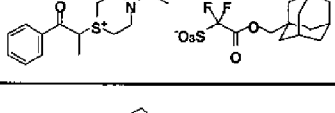
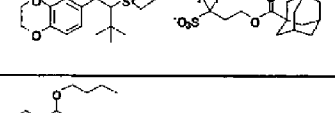
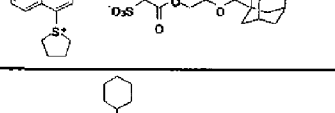
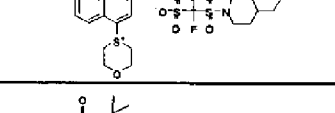
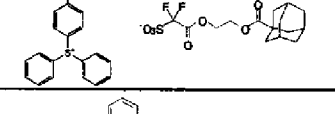
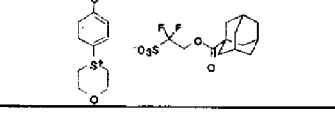
[0301] < 1. 光酸発生剤の合成 >

実施例及び比較例で用いた光酸発生剤（A-1～A-23）を、以下の表3-1、表3-2に示す。

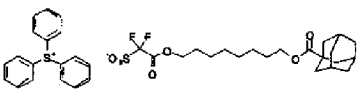
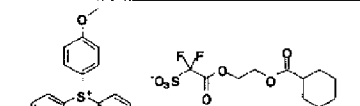
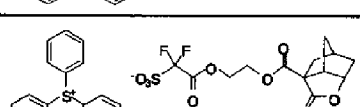
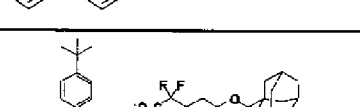
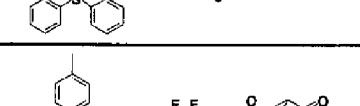
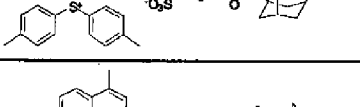
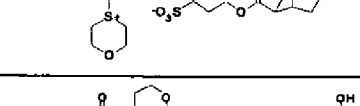
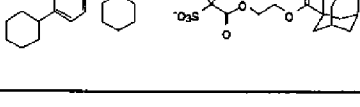
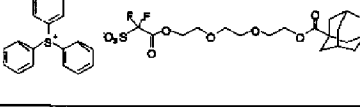
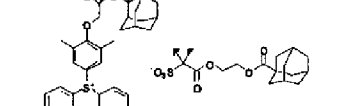
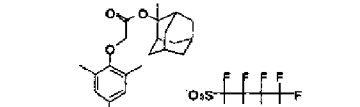
なお、これらの光酸発生剤は、特開2009-167156、特開2011-16794、特開2011-251961、特開2011-13479、特開2010-44374の記載を参考に合成した。

[0302]

[表3-1]

化合物番号	構造式	対応する 一般式 (アニオン)	対応する 一般式 (カチオン)
A-1		(B-1)	(C-3)
A-2		(B-1)	(C-3)
A-3		(B-1)	(C-3)
A-4		(B-1)	(C-3)
A-5		(B-2)	(C-1)
A-6		(B-2)	(C-1)
A-7		(B-2)	(C-1)
A-8		(B-1)	(C-1)
A-9		(B-1)	(C-2)
A-10		(B-2)	(C-2)
A-11		(B-1)	(C-3)
A-12		(B-2)	(C-2)

[表3-2]

化合物番号	構造式	対応する 一般式 (光酸発生剤)	対応する 一般式 (カチオン)
A-13		(B-1)	(C-3)
A-14		(B-1)	(C-3)
A-15		(B-1)	(C-3)
A-16		(B-1)	(C-3)
A-17		(B-1)	(C-3)
A-18		(B-1)	(C-2)
A-19		(B-1)	(C-1)
A-20		(B-1)	(C-3)
A-21		(B-1)	(C-3)
A-22		-	-
A-23		-	-

[0303] <感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の調製>

下記表 1 に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度 4 質量%の溶液を調製し、これを 0.05 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して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）を調製した。このレジスト組成物を、室温暗所に 1 ヶ月保管した後、下記の方法で評価し、結果を表 1 に示した。

表 1 における溶剤について、表中の数字は質量比である。

なお、表 1 において、レジスト組成物が疎水性樹脂（HR）を含有している場合、その使用形態を「添加」と標記した。レジスト組成物が疎水性樹脂（HR）を含有せず、膜を形成後、その上層に疎水性樹脂（HR）を含有するトップコート保護膜を形成させた場合、その使用形態を「TC」と標記した。

[0304] [表4]

表 1（その 1）

	化合物 (A) (g)	樹脂 (B) (10g)	塩基性化合物 又は低分子化 合物 (D) (g)	疎水性樹脂 (HR) (35mg)	溶剤 (質量比)	界面活性剤 (10mg)	評価結果	
							LWR (nm)	現像欠陥
実施例 1	A-1/A-5 (0.7/0.9)	A	PBI (0.28)	添加 HR-20	A1/A3 =97/3	W-1	4.0	B
実施例 2	A-2/A-8 (0.6/0.58)	A/D (5g/5g)	TEA (0.35)	添加 HR-51	A1 =100	W-3	4.6	A
実施例 3	A-2/A-8 (0.75/0.75)	B	DIA (0.3)	添加 C-14	A1/A2 =90/10	W-2	4.1	A
実施例 4	A-4/A-9 (0.9/1.2)	H	PBI (0.33)	添加 HR-41	A1/A3/B2 =87/3/10	W-4	3.8	A
実施例 5	A-3/A-18 (1.0/1.0)	G	DIA (0.33)	添加 C-1	A1/B1 =60/40	W-1	4.2	A
実施例 6	A-9/A-17 (0.9/1.2)	B	DIA (0.3)	添加 C-14	A1/B2 =90/10	-	4.4	A
実施例 7	A-12/A-20 (1.1/1.1)	C	PEA (0.3)	TC HR-41	A1/A2 =90/10	W-3	4.2	B
実施例 8	A-8/A-15 (1.2/0.8)	D	DBA (0.35)	添加 C-2	A1/A3 =97/3	W-2	3.9	A
実施例 9	A-7/A-9 (0.7/0.8)	A	DIA (0.33)	添加 C-20	A1 =100	-	5.1	B
実施例 10	A-5/A-17 (1.1/1.0)	E	TEA (0.28)	添加 HR-20	A1/A3 =95/5	W-4	3.9	B

[0305]

[表5]

表 1 (その 2)

	化合物 (A) (g)	樹脂 (B) (10g)	塩基性化合物 又は低分子化 合物 (D) (g)	疎水性樹脂 (HR) (35mg)	溶剤 (質量比)	界面活性剤 (10mg)	評価結果	
							LWR (nm)	現像欠陥
実施例 1 1	A-9/A-21 (1.2/0.9)	H	PBI (0.3)	添加 C-1	A1 =100	W-1	3.7	A
実施例 1 2	A-10/A-14 (1.2/0.9)	A	DIA (0.33)	TC HR-41	A1/A3/B2 =87/3/10	W-3	4.4	B
実施例 1 3	A-6/A-1 (1.2/0.8)	B	PBI (0.28)	添加 HR-20	A1 =100	W-4	3.9	B
実施例 1 4	A-7/A-17 (1.1/1.1)	D	TEA (0.28)	添加 C-1	A1/A3 =97/3	W-1	4.3	B
実施例 1 5	A-14/A-18 (1.1/1.1)	E	D-13 (0.33)	添加 C-1	A1/B1 =60/40	W-1	4.1	A
実施例 1 6	A-13/A-19 (1.0/1.0)	G	DIA (0.3)	TC HR-41	A1 =100	W-3	4.5	A
実施例 1 7	A-8/A-20 (1.3/0.5)	F	PBI (0.3)	添加 HR-20	A1 =100	W-1	4.1	A
実施例 1 8	A-6/A-17 (1.1/1.0)	D	DBA (0.35)	添加 C-10	A1/A3 =97/3	W-4	3.9	B
実施例 1 9	A-1/A-6 (0.2/1.5)	B	DIA (0.3)	添加 C-1	A1/A3 =97/3	-	4.3	B
実施例 2 0	A-4/A-9 (1.3/0.7)	A	DIA (0.3)	添加 C-10	A1/B1 =60/40	W-2	3.9	A

[0306] [表6]

表 1 (その 3)

	化合物 (A) (g)	樹脂 (B) (10g)	塩基性化合物 又は低分子化 合物 (D) (g)	疎水性樹脂 (HR) (35mg)	溶剤 (質量比)	界面活性剤 (10mg)	評価結果	
							LWR (nm)	現像欠陥
実施例 2 1	A-8/A-16 (1.6/0.2)	C	PBI (0.28)	添加 C-14	A1 =100	W-3	3.9	A
実施例 2 2	A-9/A-21 (1.2/0.8)	E	D-52 (0.28)	添加 C-1	A1/A2 =90/10	W-2	4.0	A
実施例 2 3	A-8/A-17 (1.1/1.1)	A	PBI (0.3)	添加 HR-20	A1/A2 =90/10	-	3.9	A
実施例 2 4	A-10/A-13 (1.2/0.9)	B	DIA (0.3)	TC HR-50	A1/A3 =95/5	W-1	4.1	B
実施例 2 5	A-17/A-18 (1.1/1.2)	A	TEA (0.28)	添加 C-10	A1/B1 =60/40	W-1	4.1	A
実施例 2 6	A-2/A-5 (0.7/1.4)	E	PBI (0.28)	添加 HR-20	A1 =100	W-2	4.3	B
実施例 2 7	A-3/A-9 (0.8/1.1)	C	DBA (0.35)	添加 C-1	A1 =100	W-2	4.4	A
実施例 2 8	A-5/A-16 (1.2/0.8)	H	DIA/D-13 (0.1/0.2)	添加 C-14	A1/B1 =60/40	W-3	3.7	B
実施例 2 9	A-1/A-8 (0.9/1.2)	G	D-13 (0.28)	添加 C-1	A1/A3 =97/3	W-1	3.9	A
実施例 3 0	A-14/A-19 (1.1/1.1)	A	DIA (0.3)	TC HR-50	A1 =100	W-4	4.7	A

[0307]

[表7]

表 1 (その 4)

	化合物 (A) (g)	樹脂 (B) (10 g)	塩基性化合物 又は低分子化 合物 (D) (g)	疎水性樹脂 (H R) (35mg)	溶剤 (質量比)	界面活性剤 (10mg)	評価結果	
							LWR (nm)	現像欠陥
実施例 3 1	A-3/A-8 (0.6/0.8)	H	DIA (0.3)	添加 C-1	A1 =100	W-2	3.7	A
実施例 3 2	A-5/A-18 (0.7/0.7)	C	TEA (0.28)	添加 C-10	A1/A2 =90/10	W-1	5.2	B
実施例 3 3	A-10/A-19 (0.8/0.5)	E	PBI (0.3)	添加 HR-20	A1/B1 =60/40	W-3	5.4	B
実施例 3 4	A-5/A-16 (1.2/0.8)	A	DIA/D-13 (0.1/0.2)	添加 C-14	A1/B1 =60/40	W-3	4.1	B
比較例 1	A-21/A-22 (0.63g/0.58g)	A	PBI (0.28)	添加 HR-16	A1/A3 =97/3	W-3	6.8	D
比較例 2	A-4/A-23 (0.60g/0.58g)	E	PEA (0.33)	添加 HR-20	A1 =100	W-1	6.0	D
比較例 3	A-4/A-21 (0.75/0.75)	D	DIA (0.33)	添加 C-1	A1 =100	W-1	6.5	D
比較例 4	A-9/A-22 (1.0/1.0)	F	DBA (0.3)	添加 C-14	A1/B1 =90/10	W-1	7.0	D

[0308] 上記表 1 中で使用した各種成分を以下にまとめて示す。

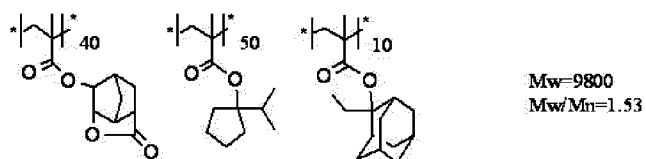
下記の各樹脂 A～H について、繰り返し単位の組成比はモル比である。

また、表 1 中の疎水性樹脂に関しては、上述した明細書中で例示した疎水性樹脂の番号を示す。

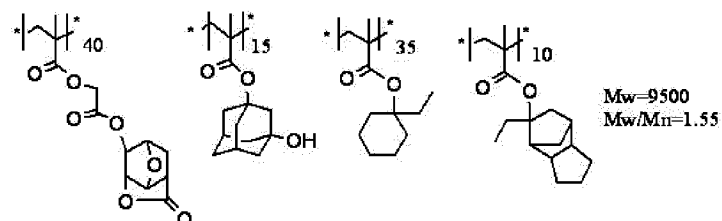
[0309]

[化60]

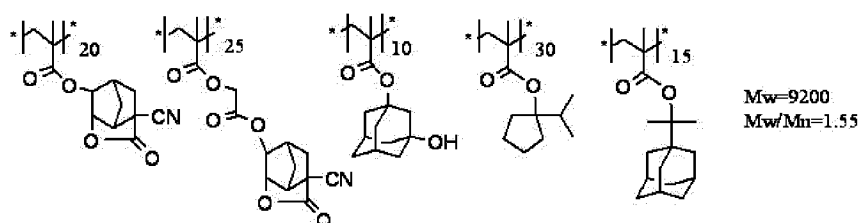
樹脂A



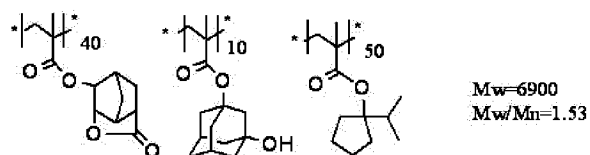
樹脂B



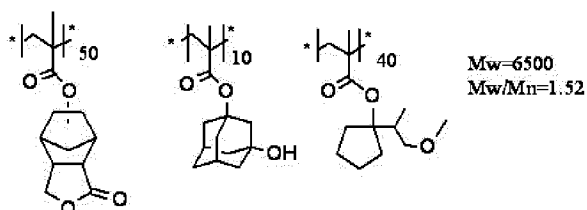
樹脂C



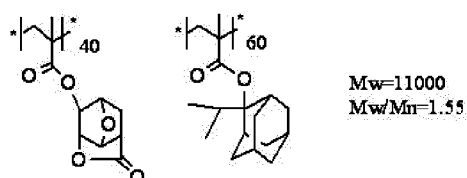
樹脂D



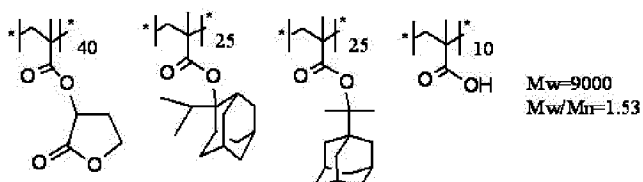
樹脂E



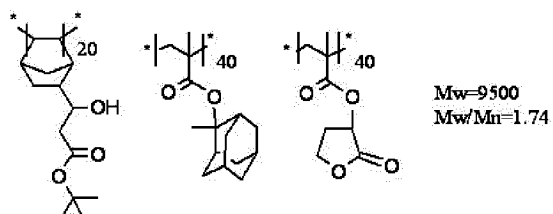
樹脂F



樹脂G



樹脂H



[0310] [塩基性化合物]

D I A : 2, 6-ジイソプロピルアニリン

T E A : トリエタノールアミン

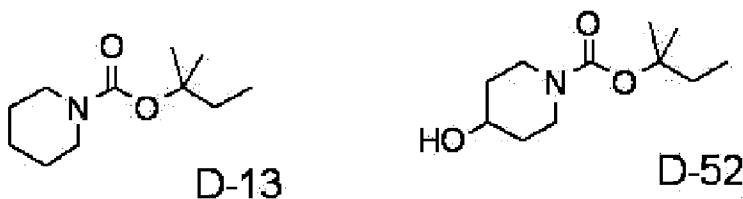
D B A : N, N-ジブチルアニリン

P B I : 2-フェニルベンズイミダゾール

P E A : N-フェニルジエタノールアミン

[0311] [酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物]

[0312] [化61]



[0313] [界面活性剤]

W-1 : メガファック F 1 7 6 (D I C (株) 製) (フッ素系)

W-2 : メガファック R 0 8 (D I C (株) 製) (フッ素及びシリコン系)

W-3 : P F 6 3 2 0 (O M N O V A S o l u t i o n s I n c. 製)

W-4 : トロイゾル S-3 6 6 (トロイケミカル (株) 製)

[0314] [溶剤]

A 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 (P G M E A)

A 2 : シクロヘキサノン

A 3 : γ-ブチロラクトン

B 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E)

B 2 : 乳酸エチル

[0315] <評価>

(パターン形成)

12インチのシリコンウエハー上に有機反射防止膜形成用の s A R C 2 9

S R（日産化学社製）を塗布し、205℃で、60秒間ベークを行い、膜厚98nmの反射防止膜を形成した。その上に、上記で調製したレジスト組成物を塗布し、95℃で、60秒間ベークを行い、膜厚120nmのレジスト膜を形成した。トップコートを用いる場合は、更にトップコート用樹脂をデカン／オクタノール（質量比9／1）に溶解させた3質量%の溶液を前述で得られたレジスト膜上に塗布し、85℃で、60秒間ベークを行い、膜厚50nmのトップコート層を形成した。

これに対し、ArFエキシマレーザー液浸スキャナー（ASML社製XT1700i、NA1.20、C-Quad、アウターシグマ0.981、インナーシグマ0.895、XY偏向）を用い、線幅48nmの1：1ラインアンドスペースパターンの6%ハーフトーンマスクを通して露光した。液浸液としては、超純水を使用した。その後、90℃で60秒間加熱した後、酢酸ブチルで30秒間パドルして現像し、純水でパドルしてリンスした後、スピン乾燥してパターンを形成した。

[0316]（LWR評価）

上記で得られたライン／スペース＝1／1のラインパターン（ArF液浸露光：線幅48nm）について、走査型顕微鏡（日立社製S9380）で観察した。ラインパターンの長手方向のエッジ2μmの範囲について、線幅を50ポイント測定し、その測定ばらつきについて標準偏差を求め、3σを算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

[0317]（現像欠陥評価）

ケー・エル・エー・テンコール社製の欠陥検査装置KLA2360（商品名）を用い、欠陥検査装置のピクセルサイズを0.16μmに、また閾値を20に設定して、ランダムモードで測定し、比較イメージとピクセル単位の重ね合わせによって生じる差異から抽出される画像欠陥を検出して、単位面積（1cm²）あたりの現像欠陥数を算出し、以下の基準で4段階にて評価した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

A：0.2個／cm²未満

B : 0.2個/cm²以上0.5個/cm²未満

C : 0.5個/cm²以上1.0個/cm²未満

D : 1.0個/cm²以上

[0318] 表1に示すように、本発明の組成物を用いた場合、長期保管後であっても現像欠陥の発生が抑制され、LWRの劣化も抑制されていた。

特に、2種のカチオン中のアニオンが共に、一般式(B-1)で表される実施例はすべて、現像欠陥が「A」であった。

また、実施例9、32及び33と、他の実施例との比較から分かるように、2種の光酸発生剤中のカチオンとして一般式(C-3)で表されるカチオンと、一般式(C-1)又は一般式(C-2)で表されるカチオンとを使用した場合、LWRがより小さく、優れた結果が得られた。

また、樹脂(B)として一般式(n1)又は(n11)で表される繰り返し単位を有する「H」を使用した場合は、実施例28と実施例34との比較からも分かるように、LWRがより小さく、優れた結果が得られた。

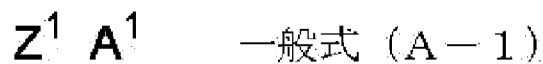
一方、特許文献1の実施例欄に記載される比較例1では、現像結果が多く、かつ、LWRも大きかった。また、カチオンの種類が同じである比較例3や、所定の光酸発生剤が使用されていない比較例4においても、比較例1と同様に、現像結果が多く、かつ、LWRも大きかった。

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも2種の光酸発生剤(A)、及び、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が增大する樹脂(B)を含有し、

前記光酸発生剤が、一般式(A-1)で表される光酸発生剤、及び、一般式(A-2)で表される光酸発生剤を少なくとも含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

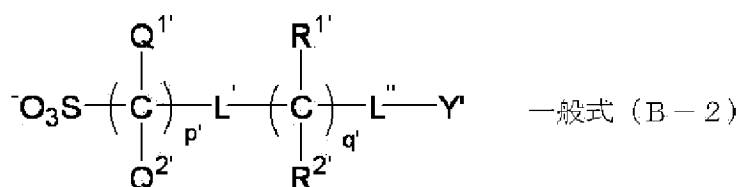
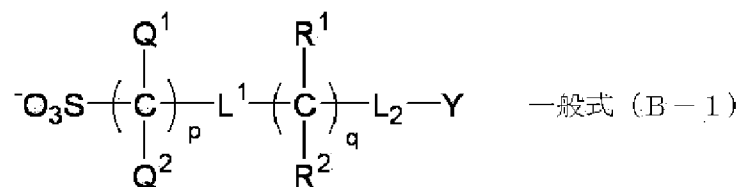
[化1]



一般式(A-1)中の A^1 及び一般式(A-2)中の A^2 は、一般式(B-1)で表されるアニオン及び一般式(B-2)で表されるアニオンからなる群から選択され、 A^1 及び A^2 の少なくとも一方は、前記一般式(B-1)で表されるアニオンを表す。

一般式(A-1)中、 Z^1 は一般式(C-1)～(C-3)で表されるカチオンのうちいずれか一つであり、一般式(A-2)中、 Z^2 は一般式(C-1)～(C-3)で表されるカチオンのうちいずれか一つであり、かつ、前記 Z^1 とは異なる。

[化2]

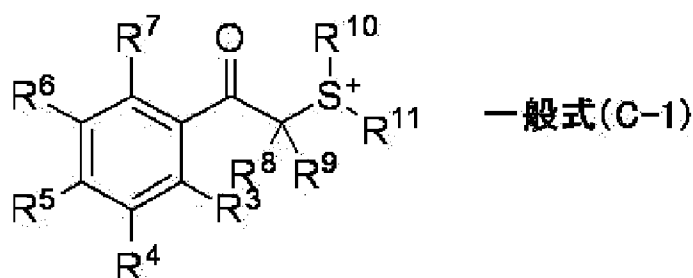


一般式(B-1)中、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、水素原子、フ

ッ素原子又は有機基を表し、少なくとも一方はフッ素原子、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。pは、1～3の整数を表す。qは、2～8の整数を表す。R¹及びR²は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。L¹は、単結合、－O－、－C(=O)O－、又はO(=C)O－を表す。L²は、単結合又は2価の連結基を表す。Yは、置換基を有してもよい炭素数3～18の脂環式炭化水素基を表す。

一般式(B-2)中、Q^{1'}及びQ^{2'}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は有機基を表し、少なくとも一方はフッ素原子、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。p'は、1以上の整数を表す。q'は、0または1を表す。R^{1'}及びR^{2'}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、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。L'は、単結合、－O－、－C(=O)O－、又はO(=C)O－を表す。L''は、単結合又は2価の連結基を表す。Y'は、脂環式炭化水素基又は非芳香族ヘテロ環基を表す。

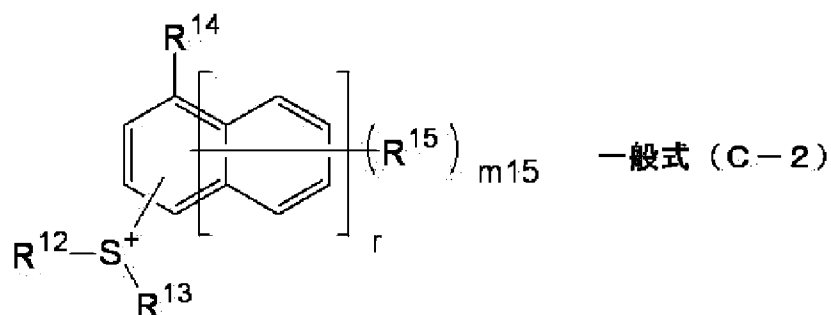
[化3]



一般式(C-1)中、R³～R⁹は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子又は有機基を表す。なお、R³～R⁹のうち少なくとも一つは水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子又は有機基を表す。R¹⁰及びR¹¹は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、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

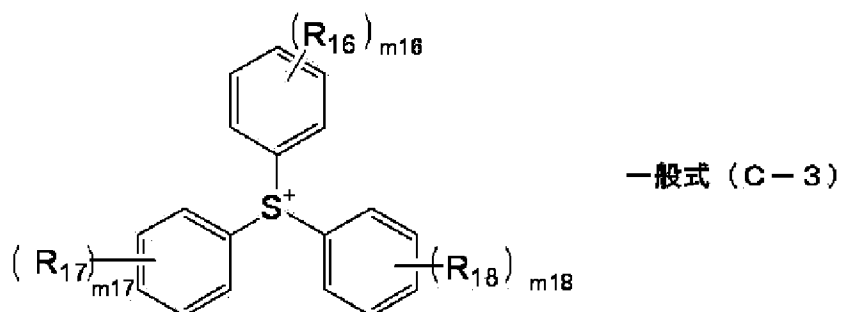
、又は、アルコキシカルボニルシクロアルキル基を表す。また、 $R^3 \sim R^7$ のうち任意の2つは、互いに結合して環を形成してもよい。また、 R^8 と R^9 、又は、 R^{10} と R^{11} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

[化4]



一般式 (C-2) 中、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はナフチル基を表す。 R^{14} は、水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、単環もしくは多環のシクロアルキル骨格を有する基、又は、アルキレンオキシド鎖を表す。 R^{15} は、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子又は有機基を表す。 r は、0～2の整数を表す。 $m15$ は、0～8の整数を表す。なお、 R^{12} と R^{13} は、互いに結合して環を形成してもよい。

[化5]



一般式 (C-3) 中、 $R^{16} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子又は有機基を表す。 $m16 \sim m18$ は、それぞれ独立に、0～5の整数を表す。なお、 $R^{16} \sim R^{18}$ のうち任意の2つは、互いに結合して環を形成してもよい。

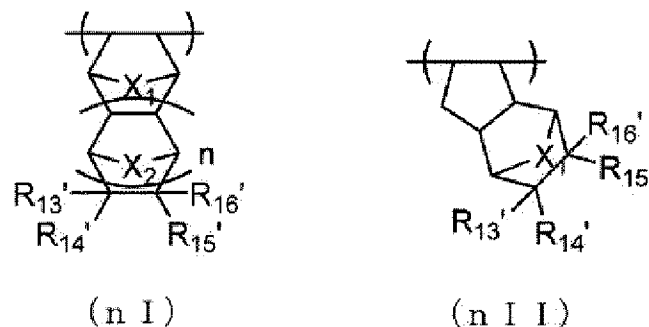
- [請求項2] Z^1 及び Z^2 のうち、一方は前記一般式 (C-1) 又は (C-2) で表されるカチオンであり、他方は前記一般式 (C-3) で表されるカチオンである、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記一般式 (A-1) 中の A^1 及び前記一般式 (A-2) 中の A^2 が、両方とも一般式 (B-1) で表されるアニオンである、請求項1または2に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記光酸発生剤の総含有量が、組成物中の全固形分に対して、12～30質量%である、請求項1～3のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記一般式 (C-1) 又は (C-2) で表されるカチオンを有する光酸発生剤の含有量が、組成物中の全固形分に対して、6～25質量%である、請求項1～4のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記一般式 (C-1) 又は (C-2) で表されるカチオンを有する光酸発生剤の合計質量 W_1 と、前記一般式 (C-3) で表されるカチオンを有する光酸発生剤の質量 W_2 との混合比 (W_1/W_2) が1.0～9.0である、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] p が1である、請求項1～6のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項8] q が2である、請求項1～7のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項9] Y が置換又は無置換のアダマンチル基である、請求項1～8のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項10] L^2 が $*^1-O-C-O-*^2$ 基であり、 $*^1$ で $(C R^1 R^2)_q$ と結合し、 $*^2$ で Y と結合する、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] L^1 が単結合である、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。

[請求項12] L^1 が $*^1-COO-*^2$ 基であり、 $*^1$ で $(CQ^1Q^2)_p$ と結合し、 $*^2$ で $(CR^1R^2)_q$ と結合する、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。

[請求項13] 前記樹脂(B)が、一般式(n I)又は(n I I)で表される繰り返し単位を有する、請求項1～12のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化6]



一般式(n I)及び(n I I)中、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、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、ラクトン構造を有する基、又は、酸分解性基を有する基を表す。 X_1 及び X_2 は、それぞれ独立に、メチレン基、エチレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。 n は、0～2の整数を表す。

[請求項14] 請求項1～13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含む膜を形成する膜形成工程と、

前記膜に活性光線又は放射線を照射する露光工程と、

現像液を用いて前記活性光線又は放射線を照射した膜を現像する現像工程とを備える、パターン形成方法。

[請求項15] 前記現像工程が、有機溶剤を含む現像液により現像を行う工程を含

む、請求項 14 に記載のパターン形成方法。

[請求項16] 有機溶剤を含む現像液により現像を行う工程を含むパターン形成方法に使用される、請求項 1 ～ 13 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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061294

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004, G03F7/038, G03F7/039, G03F7/32

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-8500 A (Fujifilm Corp.), 12 January 2012 (12.01.2012), claims; paragraphs [0433] to [0462] (examples 6, 12) & US 2013/0115556 A1 & WO 2012/002519 A1 & TW 201205196 A1 & KR 10-2013-0098896 A	1, 2, 5-12, 14-16
X	JP 2012-113003 A (Fujifilm Corp.), 14 June 2012 (14.06.2012), claims; paragraphs [0364] to [0390] (examples 2, 6) (Family: none)	1, 2, 4-12, 14-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 July, 2014 (29.07.14)

Date of mailing of the international search report
05 August, 2014 (05.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061294

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-159688 A (Fujifilm Corp.), 23 August 2012 (23.08.2012), claims; paragraphs [0490] to [0520] (examples 2, 4 to 6, 9, 10, 12) (Family: none)	1, 2, 4-14, 16
X	JP 2013-33161 A (JSR Corp.), 14 February 2013 (14.02.2013), claims; paragraphs [0212] to [0234] (examples 4, 5) (Family: none)	1-6, 8-11, 14, 16
X	JP 2013-68778 A (Fujifilm Corp.), 18 April 2013 (18.04.2013), claims; paragraphs [0404] to [0428] (examples 8, 12) & US 2013/0078433 A1	1, 2, 4-16
X	US 2013/0084438 A1 (FUJIFILM CORP.), 04 April 2013 (04.04.2013), claims; paragraphs [0714] to [0751] (examples 4, 6, 7, 9, 12; comparative example 2) & JP 2013-80004 A	1, 2, 4-12, 14-16
P, X	JP 2013-130735 A (JSR Corp.), 04 July 2013 (04.07.2013), claims; paragraphs [0137] to [0166] (example 17) (Family: none)	1-3, 5, 6, 8-11, 14-16
P, X	JP 2013-235255 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 21 November 2013 (21.11.2013), claims; paragraphs [0210] to [0264] (examples 1 to 24) (Family: none)	1, 2, 4-12, 14-16
E, X	JP 2014-133723 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 July 2014 (24.07.2014), claims; paragraphs [0133] to [0158] (resist (R-05) to (R-11)) (Family: none)	1, 2, 4-12, 14-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/004, G03F7/038, G03F7/039, G03F7/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-8500 A（富士フイルム株式会社）2012.01.12, [特許請求の範囲], [0433]-[0462]（実施例 6, 12） & US 2013/0115556 A1 & WO 2012/002519 A1 & TW 201205196 A1 & KR 10-2013-0098896 A	1, 2, 5-12, 14-16
X	JP 2012-113003 A（富士フイルム株式会社）2012.06.14, [特許請求の範囲], [0364]-[0390]（実施例 2, 6） （ファミリーなし）	1, 2, 4-12, 14-16

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

中村 博之

2 H

3 7 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-159688 A (富士フイルム株式会社) 2012.08.23, [特許請求の範囲], [0490]-[0520] (実施例 2, 4-6, 9, 10, 12) (ファミリーなし)	1, 2, 4-14, 16
X	JP 2013-33161 A (J S R株式会社) 2013.02.14, [特許請求の範囲], [0212]-[0234] (実施例 4, 5) (ファミリーなし)	1-6, 8-11, 14, 16
X	JP 2013-68778 A (富士フイルム株式会社) 2013.04.18, [特許請求の範囲], [0404]-[0428] (実施例 8, 12) & US 2013/0078433 A1	1, 2, 4-16
X	US 2013/0084438 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 2013.04.04, Claims, [0714]-[0751] (Example 4, 6, 7, 9, 12, Comparative Example 2) & JP 2013-80004 A	1, 2, 4-12, 14-16
P, X	JP 2013-130735 A (J S R株式会社) 2013.07.04, [特許請求の範囲], [0137]-[0166] (実施例 17) (ファミリーなし)	1-3, 5, 6, 8-11, 14-16
P, X	JP 2013-235255 A (住友化学株式会社) 2013.11.21, [特許請求の範囲], [0210]-[0264] (実施例 1-24) (ファミリーなし)	1, 2, 4-12, 14-16
E, X	JP 2014-133723 A (信越化学工業株式会社) 2014.07.24, [特許請求の範囲], [0133]-[0158] (レジスト(R-05)-(R-11)) (ファミリーなし)	1, 2, 4-12, 14-16