(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 9 日(09.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/162983 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058949

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 27 日(27.03.2014)

(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 2013-080006 2013 年 4 月 5 日(05.04.2013) 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２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 丹呉　直紘(**TANGO Naohiro**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 榎本　雄一郎(**ENOMOTO Yuichiro**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 渡辺　望稔, 外(**WATANABE Mochitoshi** et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目３番３号　友泉岩本町ビル６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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: PATTERN FORMING METHOD, ELECTRONIC DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称 : パターン形成方法、電子デバイス及びその製造方法

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide: a pattern forming method which is suppressed in collapse or separation of a pattern even in cases where a fine pattern having a high aspect ratio is formed; a method for manufacturing an electronic device, which comprises this pattern forming method; and an electronic device which is manufactured by this manufacturing method. A pattern forming method according to the present invention comprises: an adhesion promoting layer formation step wherein an adhesion promoting layer comprising a polymerizable group and having a light transmittance of 80% or more at a wavelength of 193 nm is formed on a substrate; a resist film formation step wherein a resist film is formed on the adhesion promoting layer by applying a radiation-sensitive resin composition thereto; an exposure step wherein the resist film is exposed; and a development step wherein a pattern is formed by developing the exposed resist film.

(57) 要約:　本発明は、微細かつ高アスペクト比のパターンを形成した際にもパターンの倒れや剥がれが抑制されたパターン形成方法、上記パターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法、及び、上記製造方法より製造される電子デバイスを提供することを課題とする。本発明のパターン形成方法は、基板上に、重合性基を有し、波長１９３ｎｍの光の透過率が８０％以上である密着補助層を形成する密着補助層形成工程と、上記密着補助層上に、感放射線性樹脂組成物を塗布して、レジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、上記レジスト膜を露光する露光工程と、上記露光されたレジスト膜を現像して、パターンを形成する現像工程とを備える。

WO 2014/162983 A1

明　細　書

発明の名称 ： パターン形成方法、電子デバイス及びその製造方法

技術分野

[0001]　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、さらにはその他のフォトアプリケーションのリソグラフィー工程に使用される、パターン形成方法に関する。

背景技術

[0002]　ＫｒＦエキシマレーザー（２４８ｎｍ）用レジスト以降、光吸収による感度低下を補うべく、化学増幅を利用したパターン形成方法が用いられている。

例えば、特許文献１においては、有機溶剤を含んだ現像液を用いたパターン形成方法が開示されており、高精度な微細パターンを安定的に形成することできる旨が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００８－２９２９７５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　一方、近年、電子機器の性能向上のためにより微細な配線の作製が求められており、それに伴ってアスペクト比のより高いパターンの形成が要求されている。

しかしながら、パターンが微細かつ高アスペクト比の場合、現像後におけるパターンの倒れや剥がれが生じるという問題があった。

本発明者らが、特許文献１に記載の方法に従ってパターン形成を行ったところ、従来要求されていたレベルのパターン形成はできるものの、昨今要求されるレベルのより微細かつ高アスペクトのパターン形成を行うと、パターンの倒れや剥がれなどが生じてしまうことを知見した。

[0005] 本発明は、上記実情に鑑みて、微細かつ高アスペクト比のパターンを形成した際にもパターンの倒れや剥がれが抑制されたパターン形成方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、上記パターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法、及び、該製造方法より製造される電子デバイスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[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、所定の官能基を有すると共に、所定の光学特性を示す密着補助層を基板とパターンとの間に設けることにより、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） 基板上に、重合性基を有し、波長１９３ｎｍの光の透過率が８０％以上である密着補助層を形成する密着補助層形成工程と、

上記密着補助層上に、感放射線性樹脂組成物を塗布して、レジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

上記レジスト膜を露光する露光工程と、

上記露光されたレジスト膜を現像して、パターンを形成する現像工程とを備える、パターン形成方法。

（２） 上記密着補助層形成工程の前に、基板上に、反射防止膜を形成する反射防止膜形成工程をさらに備え、

上記密着補助層形成工程が、上記反射防止膜上に上記密着補助層を形成する工程である、上記（１）に記載のパターン形成方法。

（３） 上記現像工程が、有機溶剤を含む現像液により現像を行う工程を含む、上記（１）又は（２）に記載のパターン形成方法。

（４） 上記現像工程が、さらにアルカリ水溶液により現像を行う工程を含む、上記（３）に記載のパターン形成方法。

（５） 上記密着補助層の厚みが、１～１０ｎｍである、上記（１）～（４

）のいずれかに記載のパターン形成方法。

（６）　上記露光工程が、液浸液を介してレジスト膜を露光する工程である、上記（１）～（５）のいずれかに記載のパターン形成方法。

（７）　上記（１）～（６）のいずれかに記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

（８）　上記（７）に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

発明の効果

[0008]　本発明によれば、微細かつ高アスペクト比のパターンを形成した際にもパターンの倒れや剥がれが抑制されたパターン形成方法を提供することができる。

また、本発明によれば、上記パターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法、及び、該製造方法より製造される電子デバイス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、置換基を有さないものと共に置換基を有するもの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。

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。

[0010] なお、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。

[0011] 本発明の特徴点としては、基板とパターン状レジスト膜との間に密着補助層を設けた点が挙げられる。より具体的には、基板上に重合性基を有し、所定の光学特性を示す密着補助層を設けた点が挙げられる。この密着補助層上でレジスト膜を形成することにより、密着補助層中の重合性基がレジスト膜と結合して、両者の密着性が高まり、結果としてパターンの倒れや剥がれの発生が抑制される。また、密着補助層の透過率が優れる点から、膜中の光学像に密着補助層が悪影響を及ぼすことがなく、良好なパターン形状等が維持され、より一層密着性が向上する。

特に、レジスト膜を有機溶剤現像により現像してネガ型パターンを形成する場合、一般に有機物であるレジスト膜を有機溶剤で現像するため、相互の親和性が高くパターン倒れ等の問題がより懸念されるが、本発明によればそのような懸念を軽減することができる。

更に、アルカリ現像と有機溶剤現像を行ういわゆる二重現像において、アルカリ現像と有機溶剤現像とでは、ラインパターンの左と右でパターンの化学的性状が異なり、パターンにゆがみが生じえて、パターン倒れが生じやすい懸念があるが、本発明では、そのような場合でもパターンの剥がれや倒れの発生をより低減できる。

[0012] ＜第１の実施形態＞

本発明のパターン形成方法の第１の実施態様は、以下の４つの工程を備える。

（１）基板上に、重合性基を有し、波長１９３ｎｍの光の透過率が８０％以上である密着補助層を形成する密着補助層形成工程

（２）上記密着補助層上に、感放射線性樹脂組成物を塗布して、レジスト膜を形成するレジスト膜形成工程

（３）上記レジスト膜を露光する露光工程

（４）上記露光されたレジスト膜を現像して、パターンを形成する現像工程

以下、各工程について詳述する。

[0013] 〔工程（１）：密着補助層形成工程〕

工程（１）は、基板上に、重合性基を有し、波長１９３ｎｍの光の透過率が８０％以上である密着補助層を形成する工程である。本工程により形成される密着補助層中の重合性基は、上述したように、基板及びレジスト膜との間に化学的又は物理的な結合を形成するため、結果として、レジスト膜と基板との間に優れた密着性が発現するものと考えられる。

[0014] 密着補助層は、層全体として、波長１９３ｎｍの光の透過率が８０％以上であり、膜中の光学像に密着補助層が悪影響を及ぼす影響がより小さくなる点から、好ましくは９０％以上である。

なお、上記透過率の測定方法としては、例えば、測定用に準備した透明基板の上に、後述する密着補助層形成用組成物を塗布、加熱処理して膜形成したものに対して波長１９３ｎｍの光を照射することにより測定される。

[0015] 密着補助層は、重合性基を有する。より具体的には、密着補助層を形成する材料（特に、樹脂が好ましい）が重合性基を有する。

重合性基の種類は特に制限されないが、例えば、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、オキセタニル基、マレイミド基、イタコン酸エステル基、クロトン酸エステル基、イソクロトン酸エステル基、マレイン酸エステル基、スチリル基、ビニル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基などが挙げられる。なかでも、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、オキセタニル基、マレイミド基が好ましく、（メタ）アクリロイル基がより好ましい。

[0016] 密着補助層の厚みは特に制限されないが、より高精度な微細パターンを形成することができる理由から、１～１００ｎｍであることが好ましく、１～５０ｎｍであることがより好ましく、１～１０ｎｍであることがさらに好ま

しく、１～５ｎｍであることがとりわけ好ましい。

[0017] 上記密着補助層の形成方法は特に制限されないが、密着補助層形成用組成物を基板上に塗布して、必要に応じて、硬化処理を施して、上記密着補助層を形成する方法（塗布法）や、仮支持体上で密着補助層を形成して、基板上に密着補助層を転写する方法などが挙げられる。なかでも、生産性に優れる点で、塗布法が好ましい。

以下、塗布法を用いた態様について詳述する。

まず、塗布法にて使用される部材・材料について詳述し、その後その手順について詳述する。

[0018]（基板）

本発明で使用される基板としては特に制限されず、シリコン、ＳｉＮ、ＳｉO_2やＳｉＮ等の無機基板、ＳＯＧ（スピンオングラス）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リケーション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。

なお、本発明のパターン形成方法は、例えば、イオンインプランテーション用途などの微細加工においては、基板として、段差基板を用いることができる。段差基板とは、基板上に少なくとも一つの段差形状が形成された基板である。

[0019]（密着補助層形成用組成物）

密着補助層形成用組成物には、上記密着補助層を形成する材料が含まれる。

密着補助層形成用組成物中には、重合性基を有する化合物（以後、適宜、化合物Ａとも称する）が含まれることが好ましい。重合性基の定義は上記の通りである。

化合物Ａ中の重合性基の数は特に制限されないが、密着補助層中に多くの重合性基が含まれる点で、２個以上が好ましく、２～２０個がより好ましく、２～１０個がさらに好ましい。

[0020] 化合物Ａの好適態様の一つとしては、（式１）で表される炭素数、酸素数及び全原子数の関係式の値（Ｚ）が３．８以上であり、かつ、分子量４００以上である化合物（Ａ－１）が挙げられる。

（式１） （全原子数）／（炭素数－酸素数）

化合物（Ａ－１）の分子量は４００以上であり、低分子化合物でもポリマーでもよいが、ポリマーが好ましい。好ましくは５００以上であり、より好ましくは１０００以上でありさらに好ましくは３０００以上である。分子量の上限として好ましくは２０００００以下であり、より好ましくは１０００００以下であり、さらに好ましくは５００００以下である。分子量を４００以上とすることで、成分の揮発が抑制できる。

[0021] 化合物（Ａ－１）において（式１）で表される炭素数、酸素数、全原子数の関係式の値（Ｚ）が３．８以上である。（式１）の値として好ましくは４．０以上であり、より好ましくは４．５以上であり、最も好ましくは５．０以上である。

上限値としては、特に定めるものではないが、例えば、２０以下とすることができる。

化合物（Ａ－１）は芳香族基の含有量が少ないことが好ましく、ポリマーの場合、芳香族基を有する繰返し単位の含有量は、５０ｍｏｌ％以下が好ましく、３０ｍｏｌ％以下がより好ましく、１０ｍｏｌ％以下がさらに好ましい。特に、化合物（Ａ－１）は芳香族基を実質的に有さないことが好ましい。

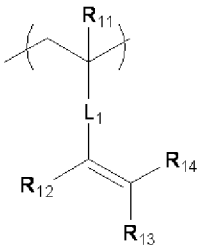
[0022] 上記化合物（Ａ－１）の好適な態様としては、（メタ）アクリロイル基を複数（特に、２～１０）有する多官能（メタ）アクリレートが挙げられる。

多官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、ポリエチレングルコールジ（メタ）アクリレート、オリゴエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリト

ールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0023] また、化合物（Ａ－１）の他の好適な態様としては、以下の式（１）で表されるポリマーが挙げられる。

[0024] [化1]



式（１）

[0025] 上記式（１）中、R_{11}～R_{14}は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換若しくは無置換のアルキル基を表す。

R_{11}～R_{14}が、置換又は無置換のアルキル基である場合、炭素数１～６のアルキル基が好ましく、炭素数１～４のアルキル基がより好ましい。より具体的には、無置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられ、また、置換アルキル基としては、メトキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子）などで置換された、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。

R_{11}は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0026] 上記式（１）中、L_1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、置換若しくは無置換の２価の脂肪族炭化水素基（好ましくは炭素数１～８。例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基などのアルキレン基）、置換若しくは無置換の２価の芳香族炭化水素基（好ましくは炭素数６～１２。例えば、フェニレン基）、－Ｏ－、－ＣＯ－、又はこれらを組み合わせた基（例えば、アルキレンオキシ基、アルキレンオキシカルボニル基、アルキレンカルボニルオキシ基など）などが挙げられる。

[0027] 化合物Ａの他の好適態様としては、重合性基を有するポリマーが挙げられ

る（以後、化合物（Ａ－２）とも称する）。化合物（Ａ－２）は、側鎖に環状構造を含まないポリマーであることが好ましい。このようなポリマーを用いると側鎖に環状構造を含むポリマーと比べ、隣接分子間の相互作用を抑制し、凝集を抑えることができ、基板塗布時の面状が良く、パターン欠陥抑制がより効果的に抑制される。環状構造としては、５員環又は６員環が例示され、６員環が好ましい。また、環状構造は、炭化水素基であることが好ましく、不飽和炭化水素基であることがより好ましい。

化合物（Ａ－２）は、主鎖が芳香環を含むものが好ましく、主鎖が芳香環とアルキレン基からなることが好ましく、主鎖がベンゼン環とメチレン基が交互に結合した構造であることがさらに好ましい。

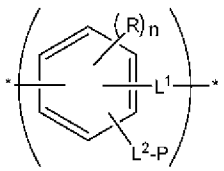
また、化合物（Ａ－２）は、側鎖に重合性基を有することが好ましく、側鎖に（メタ）アクリロイル基を有することがより好ましく、側鎖にアクリロイル基を有することがより好ましい。

化合物（Ａ－２）の分子量は、１０００以上であることが好ましく、３０００以上であることがより好ましい。分子量の上限として好ましくは２０００００以下であり、より好ましくは１００００００以下であり、さらに好ましくは５００００以下であり、特に好ましくは１００００以下である。このような分子量とすることにより、成分の揮発が抑制でき、且つ、基板塗布時の面状を良好にすることができる。

[0028] さらに、化合物（Ａ－２）は、下記一般式（Ａ）で表される構成単位を主成分とするポリマーであることが好ましく、下記一般式（Ａ）で表される構成単位が９０モル％以上を占めるポリマーであることがより好ましい。

[0029] [化2]

一般式（Ａ）



[0030] 一般式（Ａ）中、Ｒはアルキル基であり、L^1及びL^2は、それぞれ、２価の

連結基であり、Ｐは重合性基である。ｎは０～３の整数である。

Ｒは炭素数１～５のアルキル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

L^1は、アルキレン基であることが好ましく、炭素数１～３のアルキレン基であること

がより好ましく、$-CH_2-$であることがより好ましい。

L^2は、$-CH_2-$、－Ｏ－、－ＣＨＲ（Ｒは置換基）－、及びこれらの２以上の組み合わせからなる２価の連結基であることが好ましい。ＲはＯＨ基が好ましい。

Ｐは、（メタ）アクリロイル基が好ましく、アクリロイル基がより好ましい。

ｎは０～２の整数であることが好ましく、０又は１であることがより好ましい。

[0031] 本発明で用いる化合物Ａの具体例としては、エポキシ（メタ）アクリレートポリマーであり、ノボラック型エポキシ（メタ）アクリレートポリマーが好ましい。ノボラック型エポキシ（メタ）アクリレートの例としては、クレゾールノボラック及びフェノールノボラックが例示され、いずれも好ましい。

[0032] 密着補助層形成用組成物中における上記化合物Ａの含有量は特に制限されないが、塗布性に優れ、取扱い性に優れる点で、組成物全質量（固形分のみ）に対して、３０質量％以上であることが好ましく、５０質量％以上であることがより好ましく、７０質量％以上であることがさらに好ましく、９０質量％以上であることが特に好ましい。

[0033] 密着補助層形成用組成物には、上記化合物Ａ以外の成分が含まれていてもよく、例えば、溶剤、架橋剤、界面活性剤、光又は熱重合開始剤、重合禁止剤を含有していてもよい。これらの配合量としては、溶剤を除く全成分に対し、５０質量％以下が好ましい。

[0034] 上記密着補助層形成用組成物は、溶剤を含有していることが好ましい。好

ましい溶剤としては、常圧における沸点が８０～２００℃の溶剤である。溶剤の種類としては上記化合物Ａなどの密着補助層形成用材料を溶解可能な溶剤であればいずれも用いることができるが、好ましくはエステル構造、ケトン構造、水酸基、エーテル構造のいずれか１つ以上を有する溶剤である。具体的に、好ましい溶剤としてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、２－ヘプタノン、ガンマブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルから選ばれる単独あるいは混合溶剤であり、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溶剤が塗布均一性の観点で最も好ましい。

上記密着補助層形成用組成物中における溶剤の含有量は、溶剤を除く成分の粘度、塗布性、目的とする膜厚によって最適に調整されるが、塗布性改善の観点から、全組成物中７０質量％以上の範囲で添加することができ、好ましくは９０質量％以上である。

[0035] 上記密着補助層形成用組成物は、上述した各成分を混合して調製することができる。また、上述した各成分を混合した後、例えば、孔径０．００３μｍ～５．０μｍのフィルターで濾過することが好ましい。濾過は、多段階で行ってもよいし、多数回繰り返してもよい。また、濾過した液を再濾過することもできる。濾過に使用するフィルターの材質は、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、フッソ樹脂、ナイロン樹脂などのものが使用できるが特に限定されるものではない。

[0036] （塗布法の手順）

基板上に密着補助層形成用組成物を塗布する方法としては特に制限されず、公知の方法を用いることができるが、半導体製造分野においてはスピンコートが好ましく用いられる。

[0037] 基板上に密着補助層形成用組成物を塗布した後、必要に応じて、硬化処理を行ってもよい。硬化処理は特に制限されないが、例えば、露光処理や加熱処理などが挙げられる。

[0038] 露光処理には、ＵＶランプ、可視光線などによる光照射等が用いられる。

光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、等がある。放射線としては、電子線、Ｘ線、イオンビーム、遠赤外線などもある。具体的な態様としては、赤外線レーザによる走査露光、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ露光や、赤外線ランプ露光などが好適に挙げられる。

露光時間としては、ポリマーの反応性及び光源により異なるが、通常、１０秒～５時間の間である。露光エネルギーとしては、１０～１００００ｍＪ程度であればよく、好ましくは１００～８０００ｍＪの範囲である。

また、加熱処理を用いる場合、送風乾燥機、オーブン、赤外線乾燥機、加熱ドラムなどを用いることができる。

露光処理と加熱処理を組み合わせてもよい。

[0039] 〔工程（２）：レジスト膜形成工程〕

工程（２）は、工程（１）で形成された密着補助層上に、感放射線性樹脂組成物を塗布して、レジスト膜を形成する工程である。

まず、本工程で使用される材料について詳述し、その後工程（２）の手順について詳述する。

[0040] ＜感放射線性樹脂組成物＞

以下に、本発明で使用される感放射線性樹脂組成物（以下、レジスト膜形成用組成物とも言う）について説明する。本発明で使用される感放射線性樹脂組成物の種類は特に制限されないが、以下に示す成分の少なくともいずれか１種を含有するのが好ましい。

[0041] ［１］（Ａ）酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂

本発明で使用される感放射線性樹脂組成物に含有される、極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂（Ａ）としては、例えば、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、極性基を生じる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する樹脂（以下、「酸分解性樹脂」又は「樹脂（Ａ）」ともいう）を挙げることが

できる。

酸分解性基は、極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。

極性基としては、有機溶剤を含む現像液中で難溶化又は不溶化する基であれば特に限定されないが、フェノール性水酸基、カルボキシル基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、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）メチレン基等の酸性基（従来レジストの現像液として用いられている、２．３８質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中で解離する基）、又はアルコール性水酸基等が挙げられる。

[0042] なお、アルコール性水酸基とは、炭化水素基に結合した水酸基であって、芳香環上に直接結合した水酸基（フェノール性水酸基）以外の水酸基をいい、水酸基としてα位がフッ素原子などの電子求引性基で置換された脂肪族アルコール（例えば、フッ素化アルコール基（ヘキサフルオロイソプロパノール基など））は除くものとする。アルコール性水酸基としては、ｐＫａが１２以上且つ２０以下の水酸基であることが好ましい。

好ましい極性基としては、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。

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

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

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

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

[0043] R_{36}～R_{39}、R_{01}及びR_{02}のアルキル基は、炭素数１～８のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

R_{36}～R_{39}、R_{01}及びR_{02}のシクロアルキル基は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数３～８のシクロアルキル基が好ましく、多環型としては、炭素数６～２０のシクロアルキル基が好ましい。なお、シクロアルキル基中の少なくとも１つの炭素原子が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

R_{36}～R_{39}、R_{01}及びR_{02}のアリール基は、炭素数６～１０のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げることができる。

R_{36}～R_{39}、R_{01}及びR_{02}のアラルキル基は、炭素数７～１２のアラルキル基が好ましい。

R_{36}～R_{39}、R_{01}及びR_{02}のアルケニル基は、炭素数２～８のアルケニル基が好ましい。

R_{36}とR_{37}とが結合して形成される環としては、シクロアルキル基（単環若しくは多環）であることが好ましい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、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より好ましく、炭素数５の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。

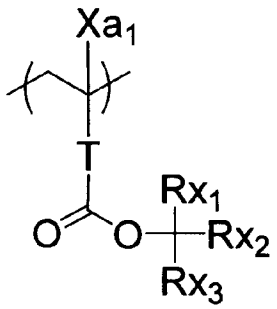
[0044] 酸分解性基としては好ましくは、クミルエステル基、エノールエステル基

、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。

[0045] 樹脂（Ａ）は、酸分解性基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

また、樹脂（Ａ）は、酸分解性基を有する繰り返し単位として、下記一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位を有することが好ましい。一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位は、酸の作用により極性基としてカルボキシル基を発生するものであり、複数のカルボキシル基において、水素結合による高い相互作用を示すため、樹脂（Ａ）のガラス転移温度（Ｔｇ）をより向上できる。その結果、レジストパターンの周囲にＣＶＤ法（特に、高温のＣＶＤ法）により膜を堆積させても、膜の成長時に熱によりレジストパターンの断面形状における高い矩形性がより損なわれにくく、その結果、プロセスコストの増大をより抑制できる。

[0046] [化3]



（ＡＩ）

[0047] 一般式（ＡＩ）に於いて、

Xa_1は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。

Ｔは、単結合又は２価の連結基を表す。

Rx_1～Rx_3は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$の２つが結合して環構造を形成してもよい。

[0048] Ｔの２価の連結基としては、アルキレン基、－ＣＯＯ－Ｒｔ－基、－Ｏ－Ｒｔ－基、フェニレン基等が挙げられる。式中、Ｒｔは、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

Ｔは、単結合又は－ＣＯＯ－Ｒｔ－基が好ましい。Ｒｔは、炭素数１～５のアルキレン基が好ましく、－ＣＨ$_2$－基、－（ＣＨ$_2$）$_2$－基、－（ＣＨ$_2$）$_3$－基がより好ましい。Ｔは、単結合であることがより好ましい。

[0049] Ｘａ$_1$のアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、水酸基、ハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子）が挙げられる。

Ｘａ$_1$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。

Ｘａ$_1$は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0050] Ｒｘ$_1$、Ｒｘ$_2$及びＲｘ$_3$のアルキル基としては、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基などの炭素数１～４のものが好ましい。

Ｒｘ$_1$、Ｒｘ$_2$及びＲｘ$_3$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。

[0051] Ｒｘ$_1$、Ｒｘ$_2$及びＲｘ$_3$の２つが結合して形成する環構造としては、シクロペンチル環、シクロヘキシル環などの単環のシクロアルカン環、ノルボルナン環、テトラシクロデカン環、テトラシクロドデカン環、アダマンタン環などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数５又は６の単環のシクロアルカン環が特に好ましい。

Ｒｘ$_1$、Ｒｘ$_2$及びＲｘ$_3$は、各々独立に、アルキル基であることが好ましく、炭素数１～４の直鎖状又は分岐状のアルキル基であることがより好ましい。

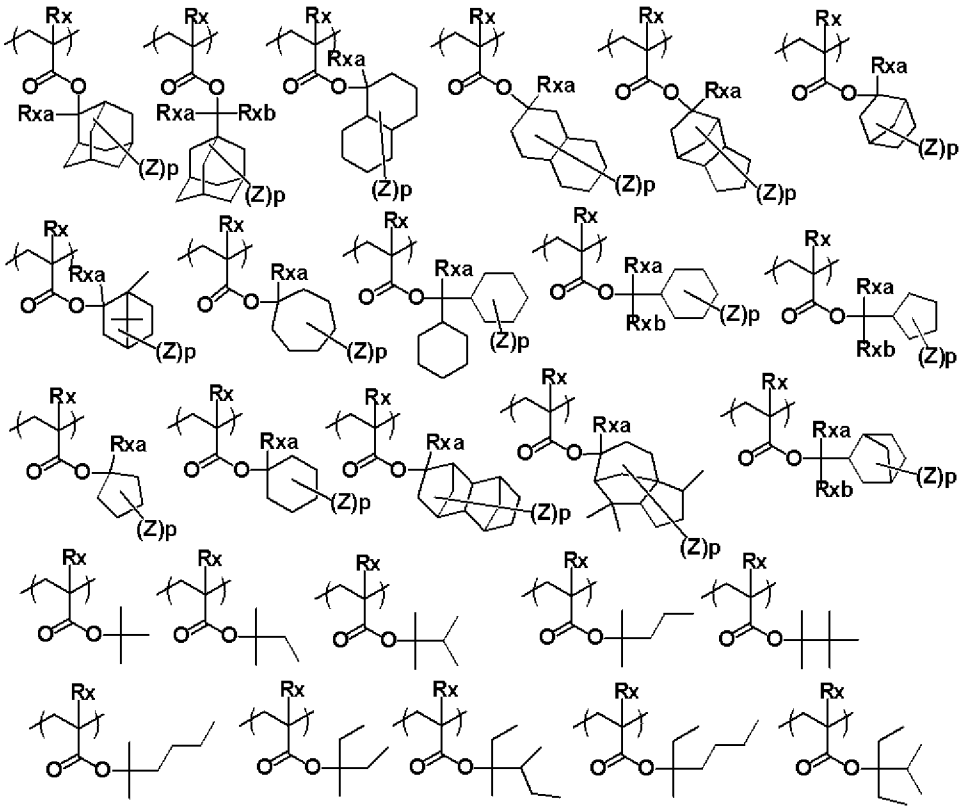
[0052] 上記各基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数１～４）、シクロアルキル基（炭素数３～８）、ハロゲン原子、アルコキシ基（炭素数１～４）、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（炭素数２～６）などが挙げられ、炭素数８以下が好ましい。なかでも、酸分解前後での有機溶剤を含有する現像液に対する溶解コントラストをより向上させる観点から、酸素原子、窒素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を有さない置換基であることがより好ましく（例えば、水酸基で置換されたアルキル基などではないことがより好ましく）、水素原子及び炭素原子のみからなる基であることが更に好ましく、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基であることが特に好ましい。

[0053] 以下に一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に限定されるものではない。

具体例中、Ｒｘは、水素原子、CH_3、CF_3、又はCH_2OHを表す。Ｒｘａ、Ｒｘｂはそれぞれ炭素数１～４のアルキル基を表す。Xa_1は、水素原子、CH_3、CF_3、又はCH_2OHを表す。Ｚは、置換基を表し、複数存在する場合、複数のＺは互いに同じであっても異なっていてもよい。ｐは０又は正の整数を表す。Ｚの具体例及び好ましい例は、Rx_1～Rx_3などの各基が有し得る置換基の具体例及び好ましい例と同様である。

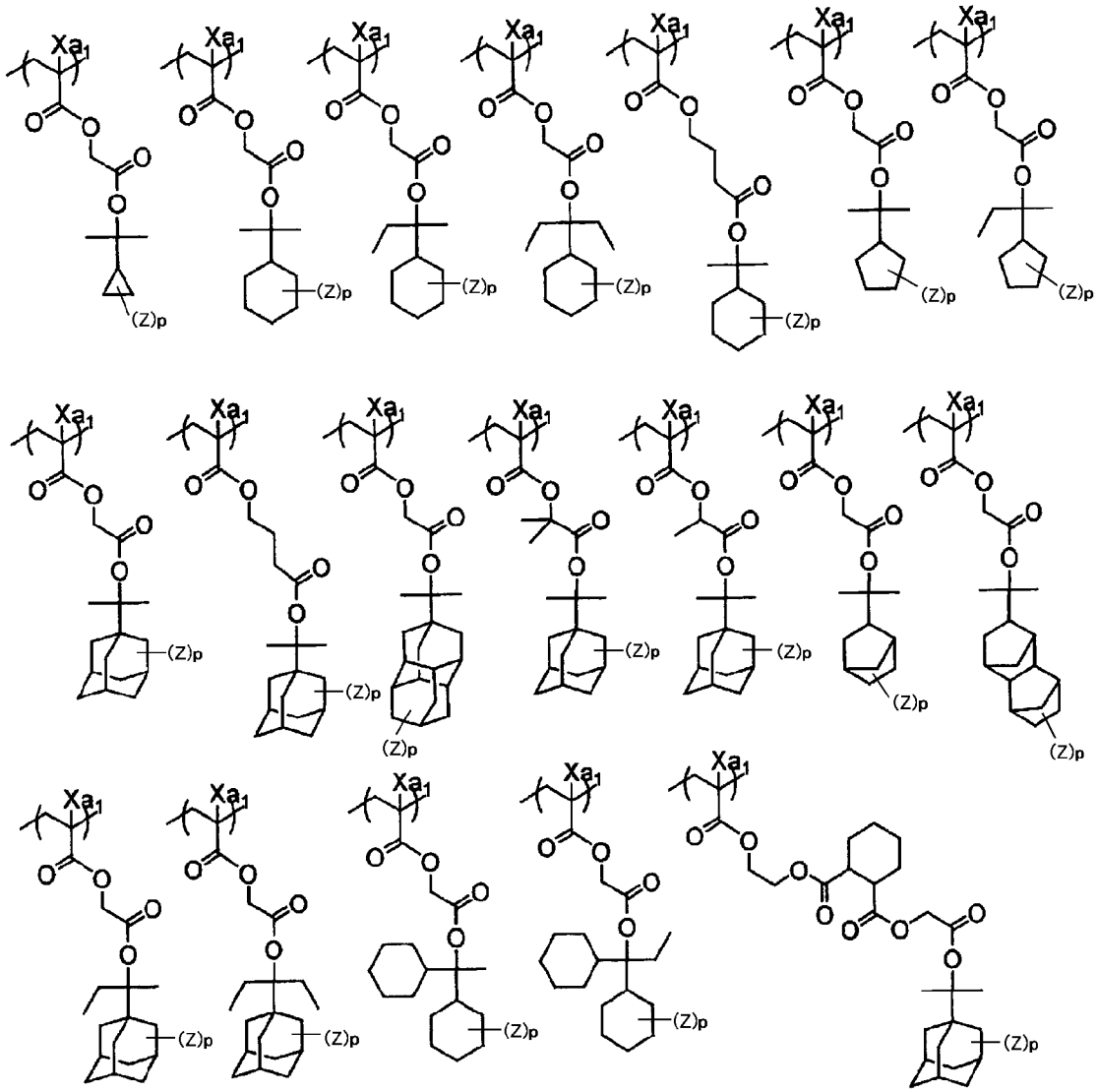
[0054]

[化4]



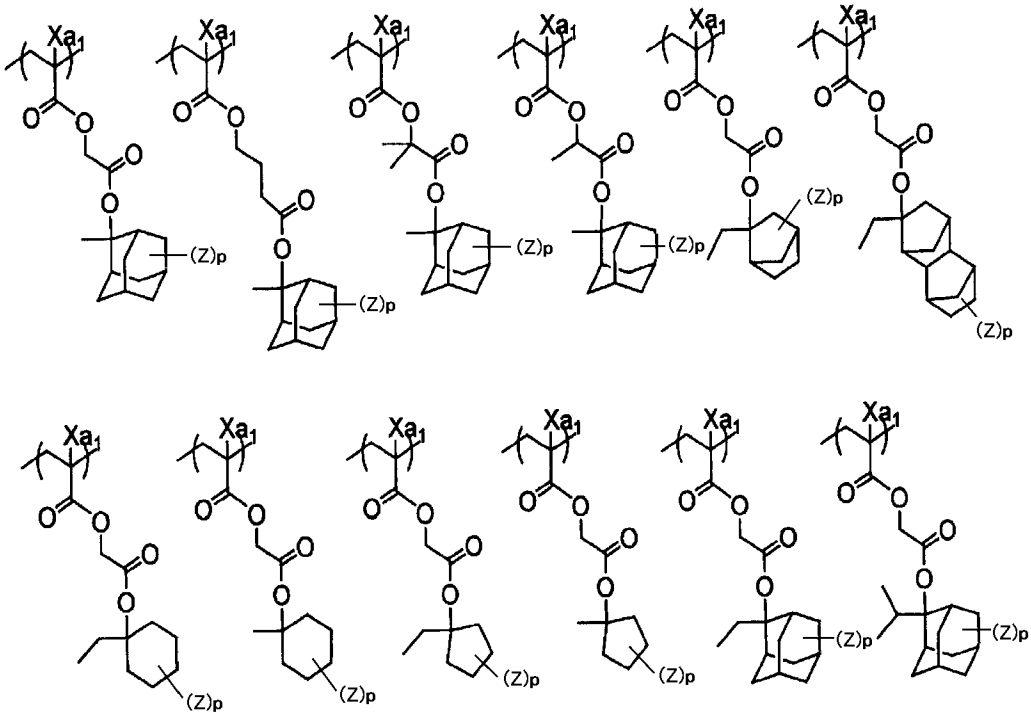
[0055]

[化5]



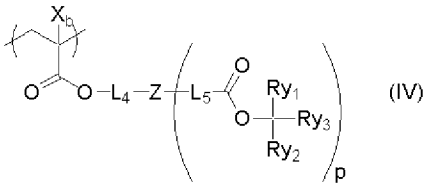
[0056]

[化6]



[0057]　また、樹脂（Ａ）は、酸分解性基を有する繰り返し単位として、下記一般式（ＩＶ）で表される繰り返し単位を有することも好ましい。

[0058] [化7]



(IV)

[0059]　上記一般式（ＩＶ）中、X_bは、水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。

Ry_1～Ry_3は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。Ry_1～Ry_3の内の２つが連結して環を形成していてもよい。

Ｚは、（ｐ＋１）価の、環員としてヘテロ原子を有していてもよい多環式炭化水素構造を有する連結基を表す。Ｚは、多環を構成する原子団として、エステル結合は含有しないことが好ましい（換言すれば、Ｚは、多環を構成している環として、ラクトン環を含有しないことが好ましい）。

L_4及びL_5は、各々独立に、単結合又は２価の連結基を表す。

ｐは１～３の整数を表す。

ｐが２又は３のとき、複数のL_5、複数のRy_1、複数のRy_2、及び、複数のRy_3は、各々、同一であっても異なっていてもよい。

[0060] X_bのアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、水酸基、ハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子）が挙げられる。

X_b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_bは、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0061] Ry_1～Ry_3のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例及び好ましい例は、上記一般式（ＡＩ）におけるRx_1～Rx_3のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例及び好ましい例と同様である。

Ry_1～Ry_3の２つが結合して形成する環構造の具体例及び好ましい例は、上記一般式（ＡＩ）におけるRx_1～Rx_3の２つが結合して形成する環構造の具体例及び好ましい例と同様である。

Ry_1～Ry_3は、各々独立に、アルキル基であることが好ましく、炭素数１～４の鎖状又は分岐状のアルキル基であることがより好ましい。また、Ry_1～Ry_3としての鎖状又は分岐状のアルキル基の炭素数の合計は、５以下であることが好ましい。

[0062] Ry_1～Ry_3は、更に、置換基を有してもよく、このような置換基としては、上記一般式（ＡＩ）におけるRx_1～Rx_3が更に有していてもよい置換基として挙げたものと同様である。

[0063] Ｚの多環式炭化水素構造を有する連結基としては、環集合炭化水素環基、架橋環式炭化水素環基が含まれ、それぞれ、環集合炭化水素環から（ｐ＋１）個の任意の水素原子を除してなる基、及び、架橋環式炭化水素環から（ｐ＋１）個の任意の水素原子を除してなる基を挙げることができる。

[0064] Ｚで表される多環式炭化水素構造を有する連結基は置換基を有していてもよい。Ｚが有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、ヒドロ

キシル基、シアノ基、ケト基（アルキルカルボニル基等）、アシルオキシ基、－ＣＯＯＲ、－ＣＯＮ（Ｒ）$_2$、－ＳＯ$_2$Ｒ、－ＳＯ$_3$Ｒ、－ＳＯ$_2$Ｎ（Ｒ）$_2$等の置換基が挙げられる。ここで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す。

Ｚが有していてもよい置換基としてのアルキル基、アルキルカルボニル基、アシルオキシ基、－ＣＯＯＲ、－ＣＯＮ（Ｒ）$_2$、－ＳＯ$_2$Ｒ、－ＳＯ$_3$Ｒ、－ＳＯ$_2$Ｎ（Ｒ）$_2$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（好ましくは、フッ素原子）が挙げられる。

[0065] Ｚで表される多環式炭化水素構造を有する連結基において、多環を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）は、カルボニル炭素であっても良い。また、該多環は、上記したように、環員として、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を有していてもよい。ただし、上記したように、Ｚは、多環を構成する原子団としてのエステル結合を含有しない。

[0066] Ｌ$_4$及びＬ$_5$で表される連結基としては、－ＣＯＯ－、－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）又はこれらの複数が組合された連結基などが挙げられ、総炭素数１２以下の連結基が好ましい。

Ｌ$_4$は、単結合、アルキレン基、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－アルキレン基－ＣＯＯ－、－アルキレン基－ＯＣＯ－、－アルキレン基－ＣＯＮＨ－、－アルキレン基－ＮＨＣＯ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、－ＳＯ$_2$－、－アルキレン基－Ｏ－が好ましく、単結合、アルキレン基、－アルキレン基－ＣＯＯ－、又は、－アルキレン基－Ｏ－がより好ましい。

Ｌ$_5$は、単結合、アルキレン基、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＯ－アルキレン基－、－ＯＣＯ－アルキレン基－、－ＣＯＮＨ－アルキレン基－、－ＮＨＣＯ－アルキレン基－、－ＣＯ－、－Ｏ－、－ＳＯ$_2$－、－Ｏ－アルキレン基－、－Ｏ－シクロアルキレン基－が好ま

しく、単結合、アルキレン基、－ＣＯＯ－アルキレン基－、－Ｏ－アルキレン基－、又は、－Ｏ－シクロアルキレン基－がより好ましい。

[0067] 上記の記載方法において、左端の結合手“－”は、L_4においては主鎖側のエステル結合に、L_5においてはＺに接続することを意味し、右端の結合手“－”は、L_4においてはＺに、L_5においては（Ry_1）（Ry_2）（Ry_3）Ｃ－で表される基に接続するエステル結合に結合することを意味する。

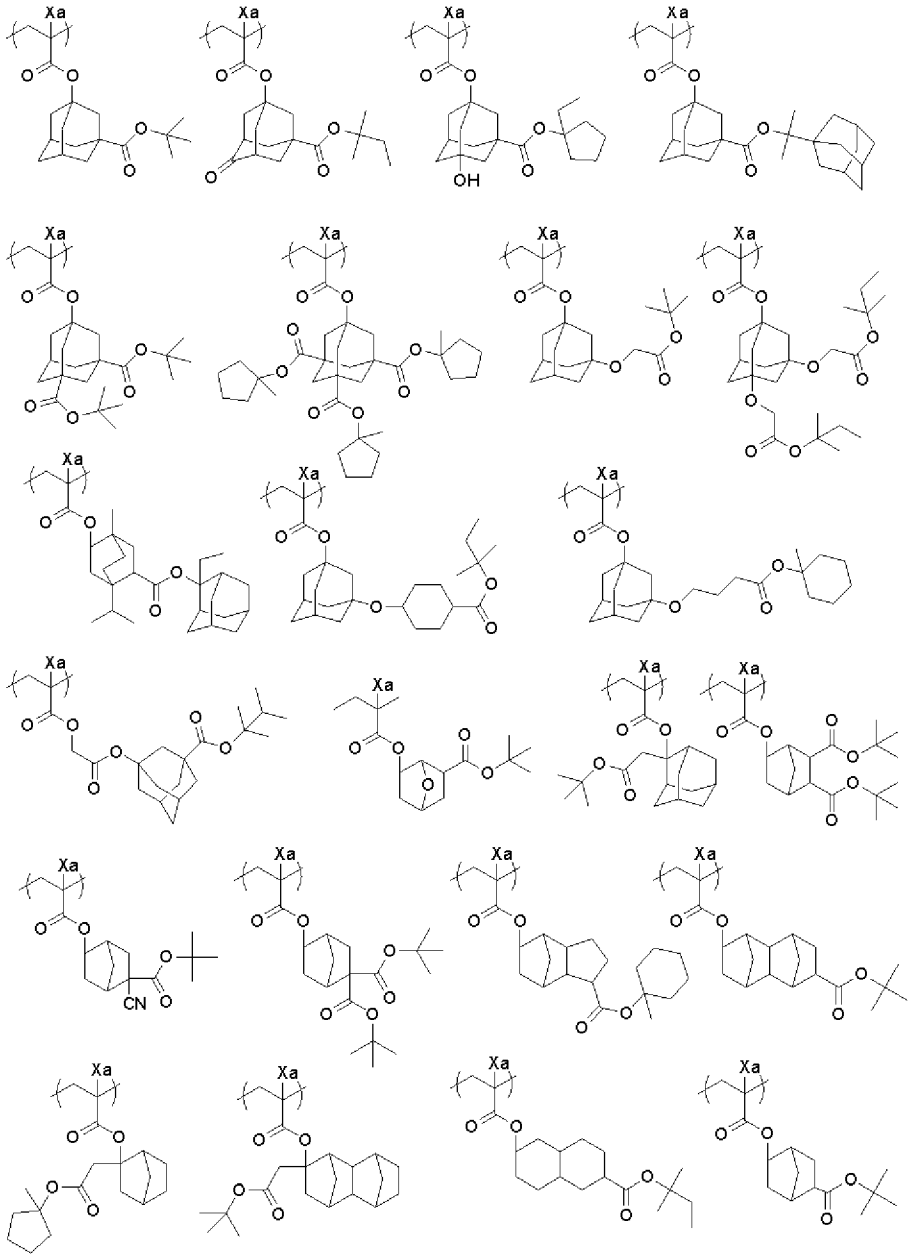
[0068] なお、L_4及びL_5は、Ｚにおける多環を構成する同一の原子に結合してもよい。

[0069] ｐは１又は２であることが好ましく、１であることがより好ましい。

[0070] 以下に一般式（ＩＶ）で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが本発明はこれに限定されるものではない。下記具体例において、Ｘａは、水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。

[0071]

[化8]

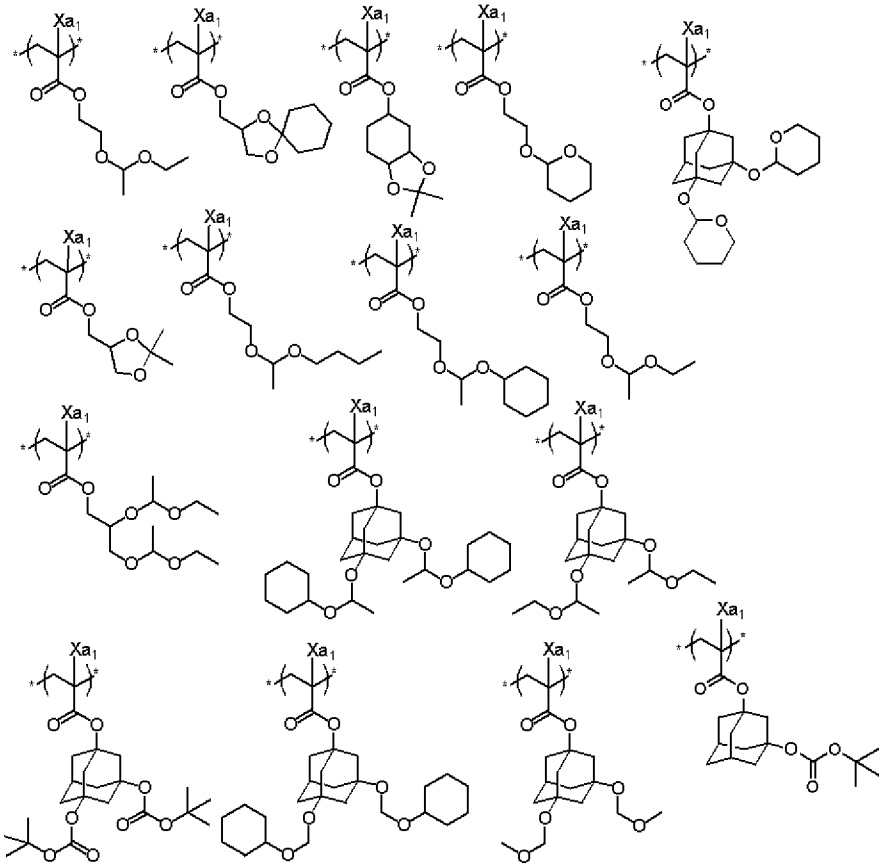


[0072] また、樹脂（Ａ）は、酸分解性基を有する繰り返し単位として、以下で表されるような、酸の作用により分解し、アルコール性水酸基を生じる繰り返し単位を有していてもよい。

下記具体例中、Xa_1は、水素原子、CH_3、CF_3、又はCH_2OHを表す。

[0073]

[化9]

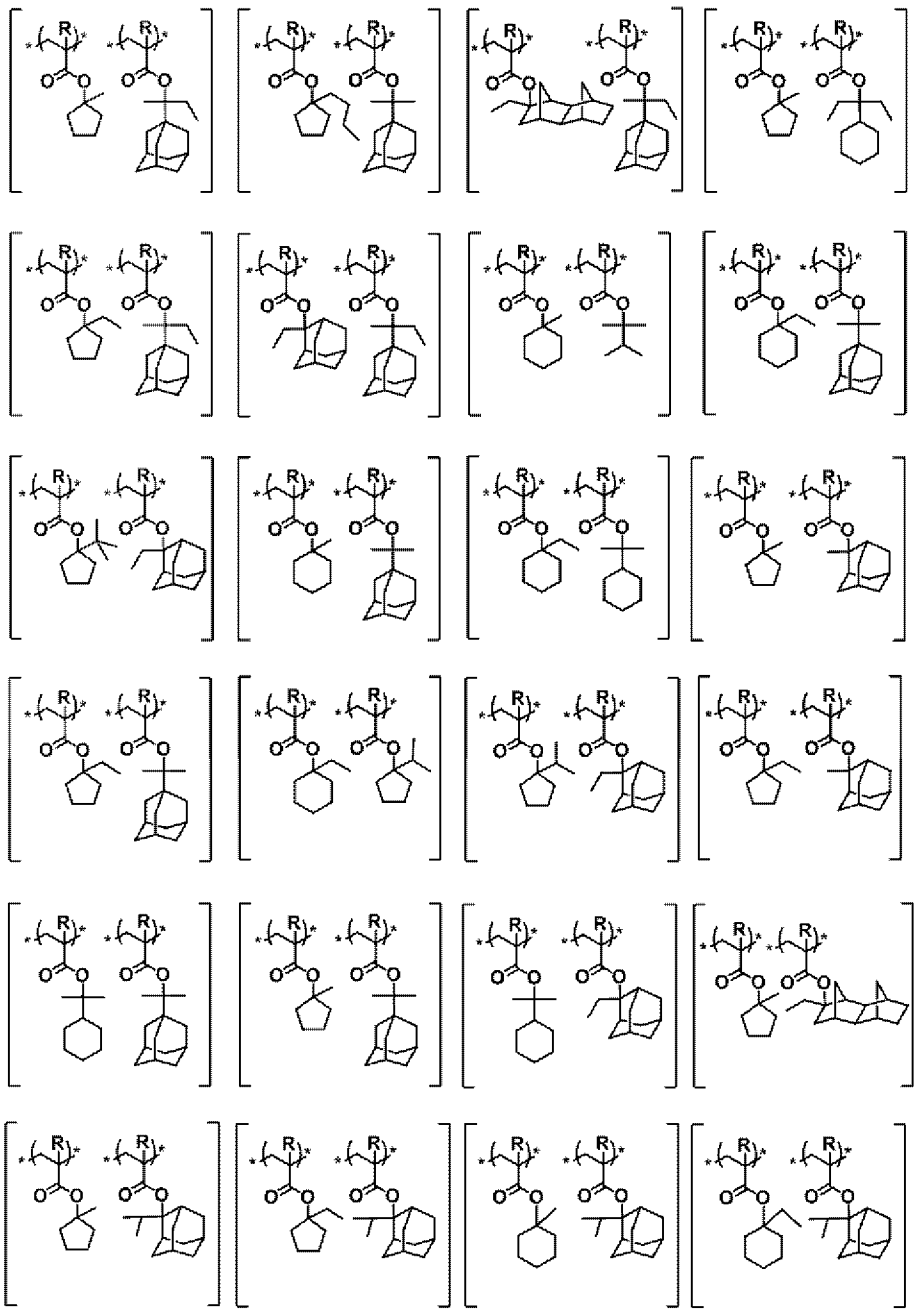


[0074] 酸分解性基を有する繰り返し単位は、１種類であってもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0075] ２種併用する例としては、例えば、以下のような組合せや、一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位と、酸の作用により分解してアルコール性水酸基を生じる繰り返し単位との組合せ、などが考えられる。なお、下記具体例中、Ｒは、水素原子、アルキル基（例えば、CH_3）、CF_3、CH_2OH、シアノ基又はハロゲン原子を表す。

[0076]

[化10]



[0077] 樹脂（Ａ）に含まれる酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量（酸分解性基を有する繰り返し単位が複数存在する場合はその合計）は、樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対して、１５モル％以上であることが好ましく、２０モル％以上であることがより好ましく、２５モル％以上であることが更に好ましく、４０モル％以上であることが特に好ましい。中でも、樹脂（Ａ）が上記一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位を有するとともに、上記一般式（

ＡＩ）で表される繰り返し単位の樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対する含有量が４０モル％以上であることが好ましい。

酸分解性基を有する繰り返し単位の樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対する含有量が４０モル％以上であることにより、上記した樹脂（Ａ）のガラス転移温度（Ｔｇ）を確実に高くできるため、上記したプロセスコストの増大を抑制できるという効果をより確実なものにできる。

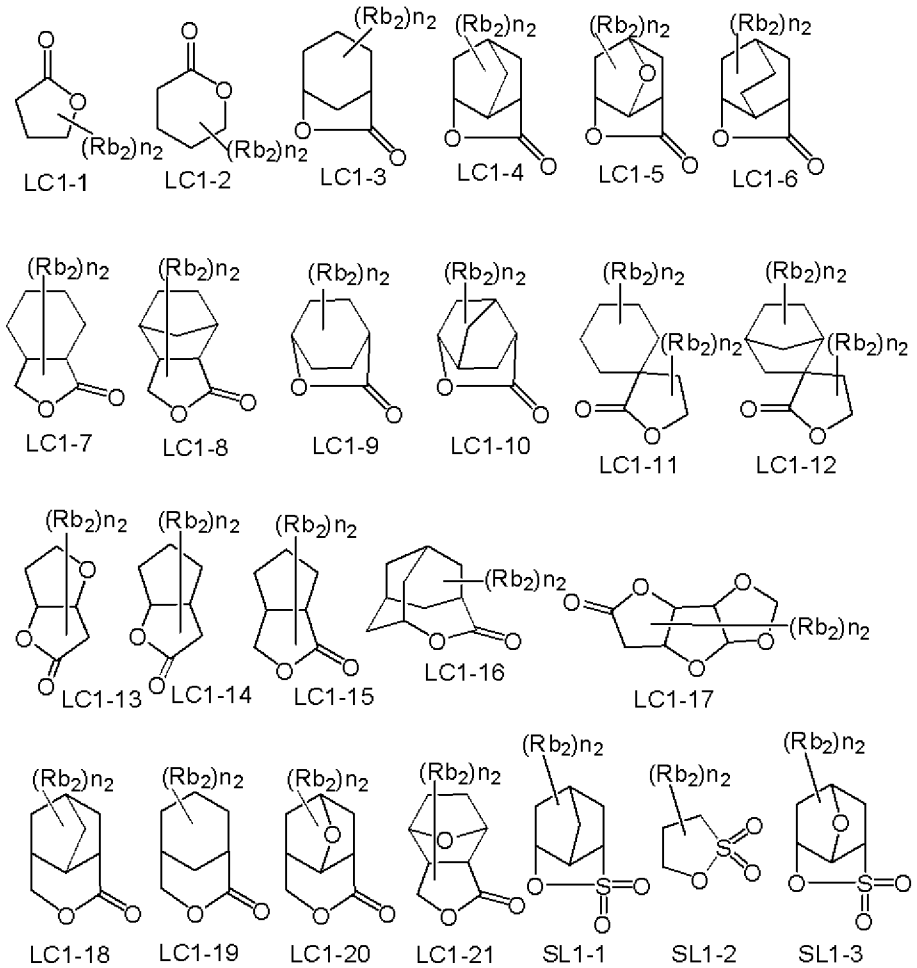
また、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対して、８０モル％以下であることが好ましく、７０モル％以下であることが好ましく、６５モル％以下であることがより好ましい。

[0078] 樹脂（Ａ）は、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含有していてもよい。

[0079] ラクトン構造又はスルトン構造としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは５～７員環ラクトン構造又は５～７員環スルトン構造であり、５～７員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているもの、又は、５～７員環スルトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているもの、がより好ましい。下記一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－２１）のいずれかで表されるラクトン構造、又は、下記一般式（ＳＬ１－１）～（ＳＬ１－３）のいずれかで表されるスルトン構造、を有する繰り返し単位を有することがさらに好ましい。また、ラクトン構造又はスルトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては（ＬＣ１－１）、（ＬＣ１－４）、（ＬＣ１－５）、（ＬＣ１－６）、（ＬＣ１－１３）、（ＬＣ１－１４）、（ＬＣ１－１７）であり、特に好ましいラクトン構造は（ＬＣ１－４）である。このような特定のラクトン構造を用いることでＬＥＲ、現像欠陥が良好になる。

[0080]

[化11]



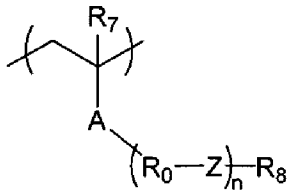
[0081] ラクトン構造部分又はスルトン構造部分は、置換基（Rb_2）を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基（Rb_2）としては、炭素数１～８のアルキル基、炭素数４～７のシクロアルキル基、炭素数１～８のアルコキシ基、炭素数２～８のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。より好ましくは炭素数１～４のアルキル基、シアノ基、酸分解性基である。n_2は、０～４の整数を表す。n_2が２以上の時、複数存在する置換基（Rb_2）は、同一でも異なっていてもよい。また、複数存在する置換基（Rb_2）同士が結合して環を形成してもよい。

[0082] ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位は、通常、光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、１種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。１種の

光学異性体を主に用いる場合、その光学純度（ｅｅ）が９０％以上のものが好ましく、より好ましくは９５％以上である。

[0083] ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位は、下記一般式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0084] [化12]



(III)

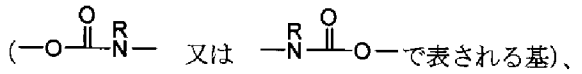
[0085] 上記一般式（ＩＩＩ）中、

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

R_0は、複数個ある場合にはそれぞれ独立にアルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表す。

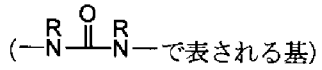
Ｚは、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合

[0086] [化13]



[0087] 又はウレア結合

[0088] [化14]



[0089] を表す。ここで、Ｒは、各々独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。

R_8は、ラクトン構造又はスルトン構造を有する１価の有機基を表す。

ｎは、－R_0－Ｚ－で表される構造の繰り返し数であり、０～５の整数を表し、０又は１であることが好ましく、０であることがより好ましい。ｎが０である場合、－R_0－Ｚ－は存在せず、単結合となる。

R_7は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

[0090] R_0のアルキレン基、シクロアルキレン基は置換基を有してよい。

Ｚは好ましくは、エーテル結合、エステル結合であり、特に好ましくはエステル結合である。

[0091] R_7のアルキル基は、炭素数１～４のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

R_0のアルキレン基、シクロアルキレン基、R_7におけるアルキル基は、各々置換されていてもよく、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子やメルカプト基、水酸基、アルコキシ基、アシルオキシ基が挙げられる。

R_7は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基が好ましい。

[0092] R_0における好ましい鎖状アルキレン基としては炭素数が１～１０の鎖状のアルキレンが好ましく、より好ましくは炭素数１～５であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。好ましいシクロアルキレン基としては、炭素数３～２０のシクロアルキレン基であり、例えば、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基等が挙げられる。本発明の効果を発現するためには鎖状アルキレン基がより好ましく、メチレン基が特に好ましい。

[0093] R_8で表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する１価の有機基は、ラクトン構造又はスルトン構造を有していれば限定されるものではなく、具体例として一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－２１）及び、（ＳＬ１－１）～（ＳＬ１－３）の内のいずれかで表されるラクトン構造又はスルトン構造が挙げられ、これらのうち（ＬＣ１－４）で表される構造が特に好ましい。また、（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－２１）におけるn_2は２以下のものがより好ましい。

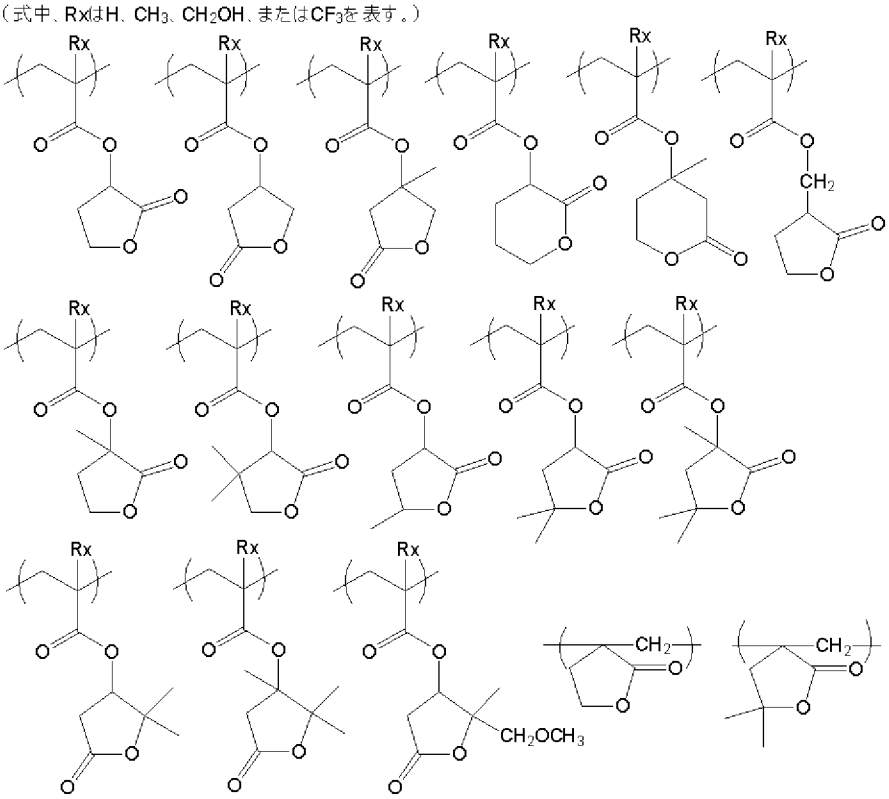
また、R_8は無置換のラクトン構造又はスルトン構造を有する１価の有機基、或いはメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を置換基として有

するラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基が好ましく、シアノ基を置換基として有するラクトン構造（シアノラクトン）を有する1価の有機基がより好ましい。

[0094]　以下にラクトン構造又はスルトン構造を有する基を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0095] [化15]

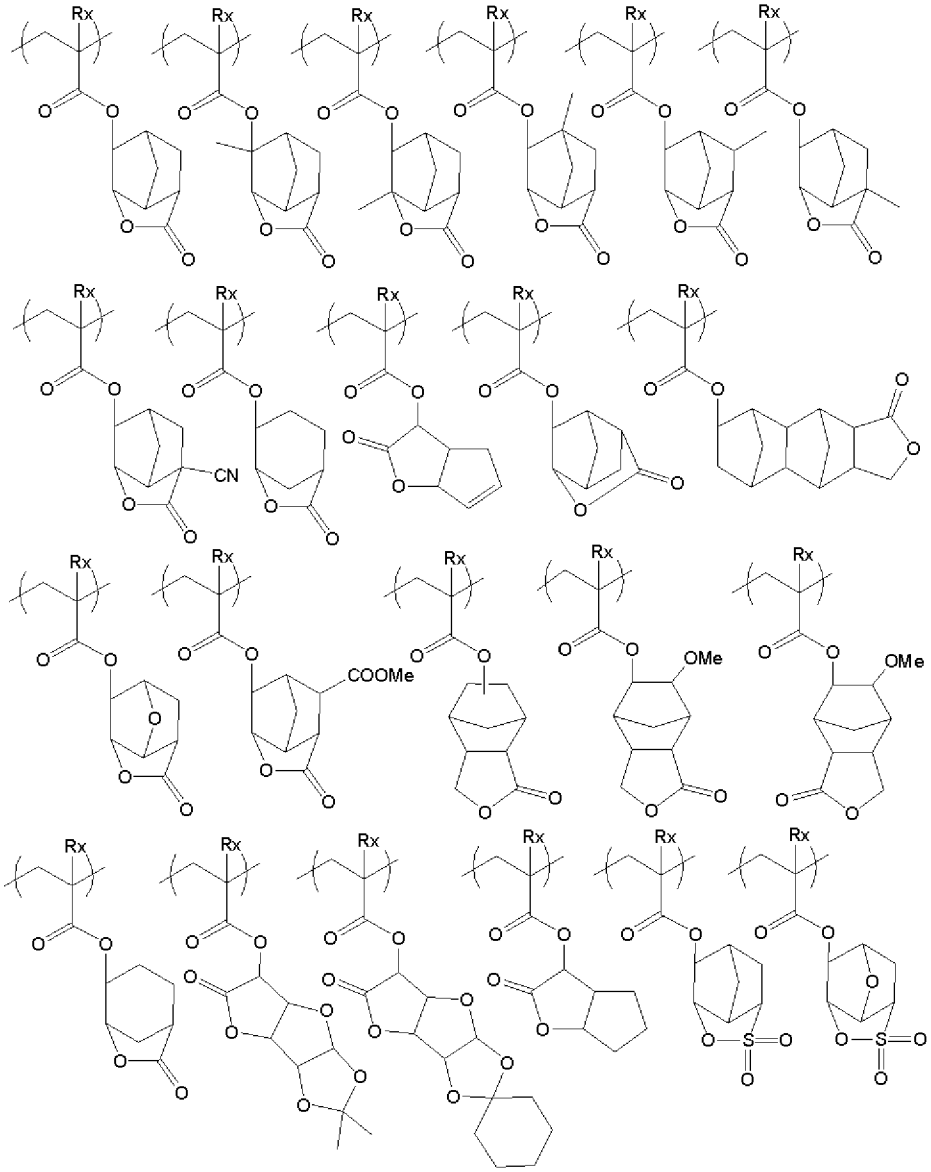
（式中、RxはH、CH_3、CH_2OH、またはCF_3を表す。）



[0096]

[化16]

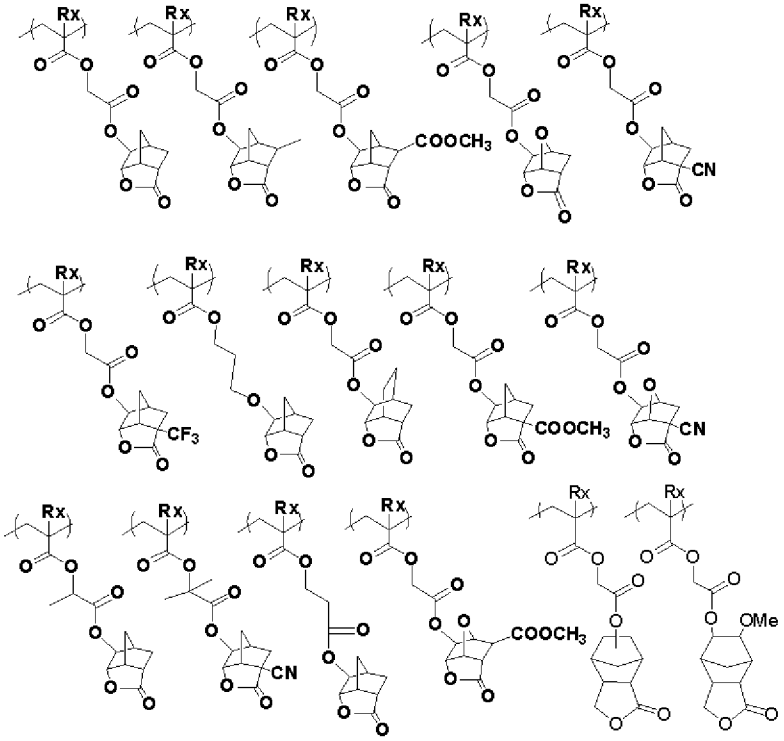
（式中、RxはH、CH_3、CH_2OH、またはCF_3を表す。）



[0097]

[化17]

（式中、RxはH、CH_3、CH_2OH、またはCF_3を表す。）



[0098] 本発明の効果を高めるために、２種以上の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併用することも可能である。

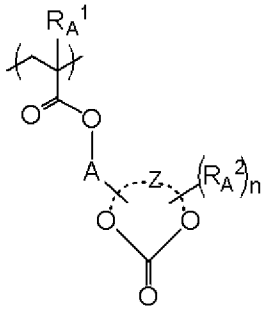
[0099] 樹脂（Ａ）がラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を含有する場合、ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、５～６０モル％が好ましく、より好ましくは５～５５モル％、更に好ましくは１０～５０モル％である。

[0100] また、樹脂（Ａ）は、環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位を有していてもよい。

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

[0101]

[化18]



(A-1)

[0102] 一般式（Ａ－１）中、R_A^1は、水素原子又はアルキル基を表す。

R_A^2は、ｎが２以上の場合は各々独立して、置換基を表す。

Ａは、単結合、又は２価の連結基を表す。

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

ｎは０以上の整数を表す。

[0103] 一般式（Ａ－１）について詳細に説明する。

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

R_A^2で表される置換基は、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基である。好ましくは炭素数１～５のアルキル基である。アルキル基はヒドロキシル基等の置換基を有していてもよい。

ｎは置換基数を表す０以上の整数である。ｎは、例えば、好ましくは０～４であり、より好ましくは０である。

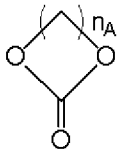
[0104] Ａにより表される２価の連結基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、ウレタン結合、ウレア結合、又はその組み合わせ等が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数１～１０のアルキレン基が好ましく、炭素数１～５のアルキレン基がより好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

本発明の一形態において、Ａは、単結合、アルキレン基であることが好ましい。

[0105] Ｚにより表される、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－を含む単環としては、例えば、下記一般式（ａ）で表される環状炭酸エステルにおいて、n_A＝２～４である５～７員環が挙げられ、５員環又は６員環（n_A＝２又は３）であることが好ましく、５員環（n_A＝２）であることがより好ましい。

Ｚにより表される、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－を含む多環としては、例えば、下記一般式（ａ）で表される環状炭酸エステルが１又は２以上の他の環構造と共に縮合環を形成している構造や、スピロ環を形成している構造が挙げられる。縮合環又はスピロ環を形成し得る「他の環構造」としては、脂環式炭化水素基であってもよいし、芳香族炭化水素基であってもよいし、複素環であってもよい。

[0106] [化19]



(a)

[0107] 上記一般式（Ａ－１）で表される繰り返し単位に対応する単量体は、例えば、Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ Ｌｅｔｔｅｒｓ，Ｖｏｌ．２７，Ｎｏ．３２ ｐ．３７４１（１９８６）、Ｏｒｇａｎｉｃ Ｌｅｔｔｅｒｓ，Ｖｏｌ．４，Ｎｏ．１５ ｐ．２５６１（２００２）等に記載された、従来公知の方法により、合成することができる。

[0108] 樹脂（Ａ）には、一般式（Ａ－１）で表される繰り返し単位のうちの１種が単独で含まれていてもよいし、２種以上が含まれていてもよい。

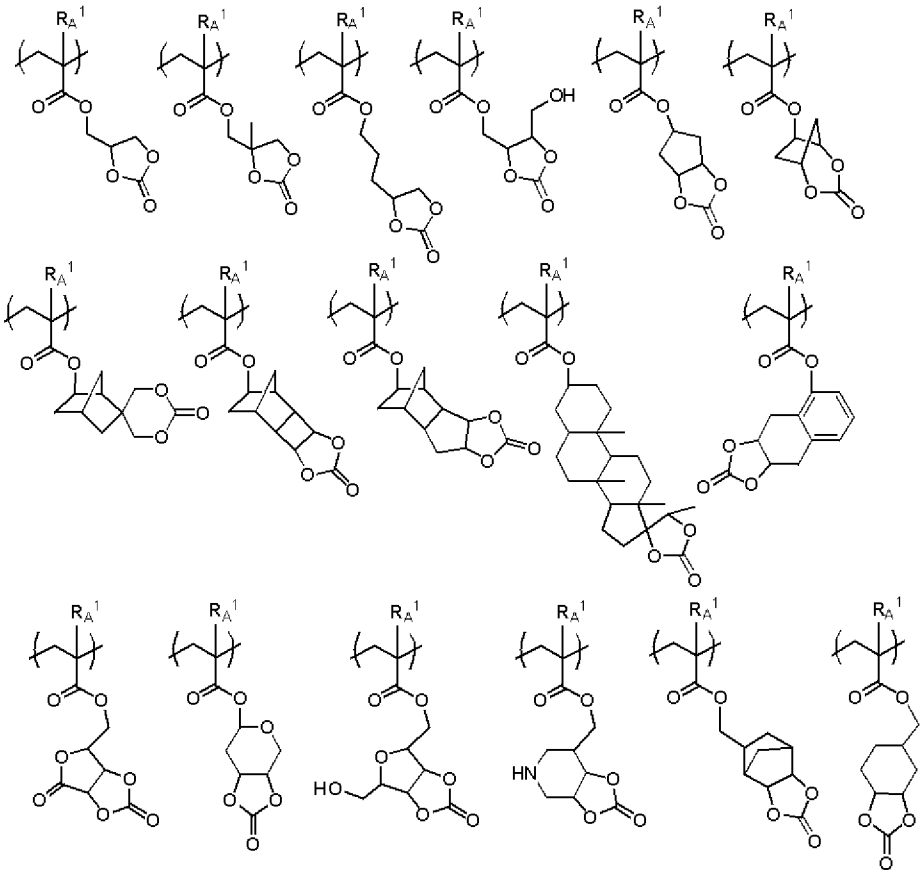
樹脂（Ａ）において、環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位（好ましくは、一般式（Ａ－１）で表される繰り返し単位）の含有率は、樹脂（Ａ）を構成する全繰り返し単位に対して、３～８０モル％であることが好ましく、３～６０モル％であることが更に好ましく、３～３０モル％であることが特に好ましく、１０～１５モル％であることが最も好ましい。このような

含有率とすることによって、レジストとしての現像性、低欠陥性、低ＬＷＲ、低ＰＥＢ温度依存性、プロファイル等を向上させることができる。

[0109] 以下に、一般式（Ａ－１）で表される繰り返し単位の具体例（繰り返し単位（Ａ－１ａ）～（Ａ－１ｗ））を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

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

[0110] [化20]



[0111] 樹脂（Ａ）は、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有していてもよい。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。

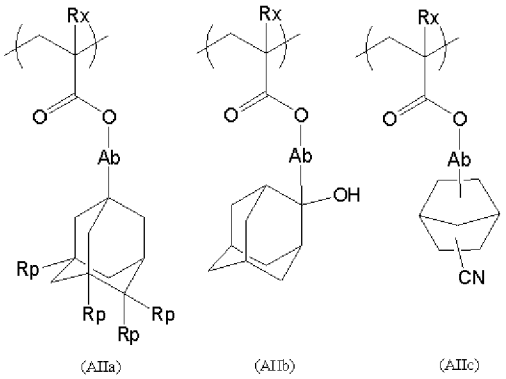
また、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返

し単位は、酸分解性基を有する繰り返し単位とは異なることが好ましい（すなわち、酸に対して安定な繰り返し単位であることが好ましい）。

水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアマンチル基、ノルボルナン基が好ましい。

より好ましくは、下記一般式（ＡＩＩａ）～（ＡＩＩｃ）のいずれかで表される繰り返し単位を挙げることができる。

[0112] [化21]



[0113] 式中、Ｒｘは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、又は、トリフルオロメチル基を表す。

Ａｂは、単結合、又は２価の連結基を表す。

Ａｂにより表される２価の連結基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、ウレタン結合、ウレア結合、又はその組み合わせ等が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数１～１０のアルキレン基が好ましく、炭素数１～５のアルキレン基がより好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

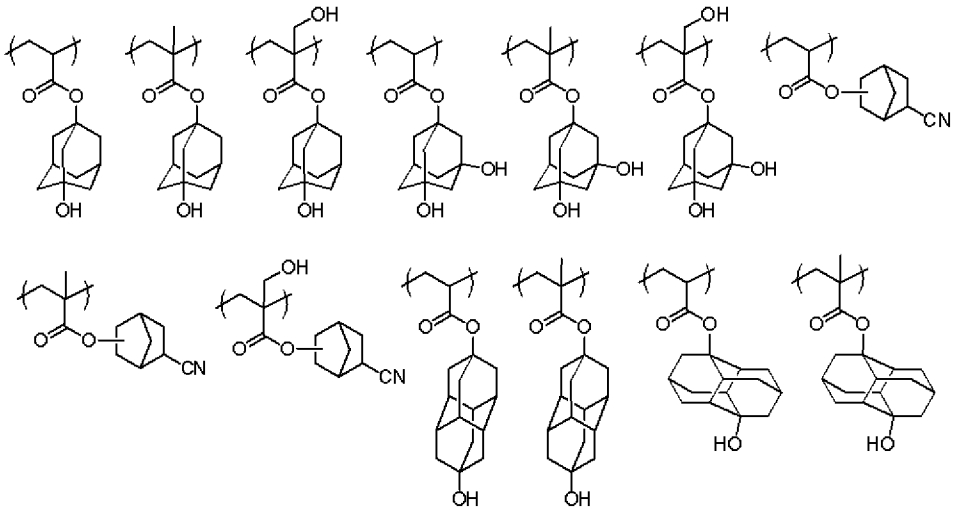
本発明の一形態において、Ａｂは、単結合、又は、アルキレン基であることが好ましい。

Ｒｐは、水素原子、ヒドロキシル基、又は、ヒドロキシアルキル基を表す。複数のＲｐは、同一でも異なっていても良いが、複数のＲｐの内の少なくとも１つは、ヒドロキシル基又はヒドロキシアルキル基を表す。

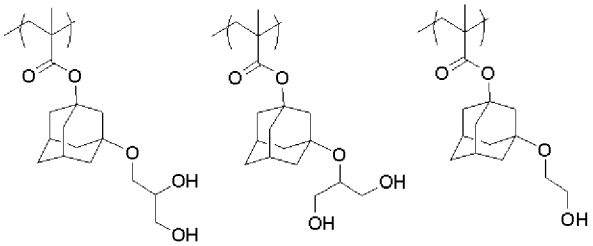
[0114]　樹脂（Ａ）は、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を含有していても、含有していなくてもよいが、樹脂（Ａ）が水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を含有する場合、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１～４０モル％が好ましく、より好ましくは３～３０モル％、更に好ましくは５～２５モル％である。

[0115]　水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0116] [化22]



[0117] [化23]



[0118]　その他、国際公開第２０１１／１２２３３６号の［００１１］以降に記載のモノマー又はこれに対応する繰り返し単位なども適宜使用可能である。

[0119]　樹脂（Ａ）は、酸基を有する繰り返し単位を有してもよい。酸基としてはカルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビススルホニルイミド基、ナフトール構造、α位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール基（例えばヘキサフロロイソプロパノール基）が挙げられ、カルボキシ

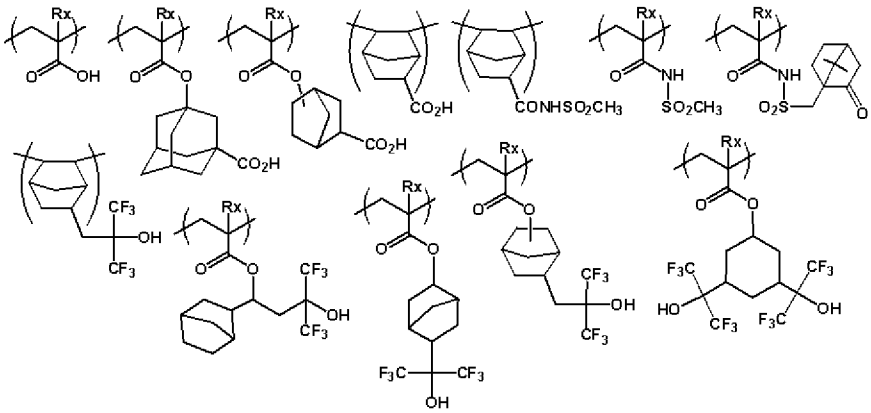
ル基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。酸基を有する繰り返し単位を含有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。酸基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接酸基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖に酸基が結合している繰り返し単位、更には酸基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましく、連結基は単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

[0120] 樹脂（Ａ）は、酸基を有する繰り返し単位を含有してもしなくても良いが、含有する場合、酸基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、２５モル％以下であることが好ましく、２０モル％以下であることがより好ましい。樹脂（Ａ）が酸基を有する繰り返し単位を含有する場合、樹脂（Ａ）における酸基を有する繰り返し単位の含有量は、通常、１モル％以上である。

[0121] 酸基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

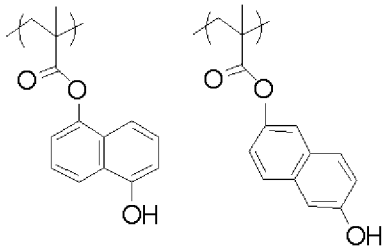
具体例中、ＲｘはＨ、CH_3、CH_2OH又はCF_3を表す。

[0122] [化24]



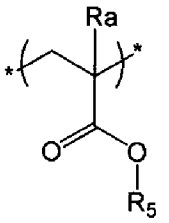
[0123]

[化25]



[0124] 本発明における樹脂（Ａ）は、更に極性基（例えば、上記酸基、ヒドロキシル基、シアノ基）を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有することができる。これにより、液浸露光時にレジスト膜から液浸液への低分子成分の溶出が低減できるとともに、有機溶剤を含む現像液を用いた現像の際に樹脂の溶解性を適切に調整することができる。このような繰り返し単位としては、一般式（ＩＶ）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0125] [化26]



(IV)

[0126] 一般式（ＩＶ）中、R_5は少なくとも１つの環状構造を有し、極性基を有さない炭化水素基を表す。

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

[0127] R_5が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基として、好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

[0128] 多環式炭化水素基には環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレ

ニル基などが含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビシクロオクタン環（ビシクロ［２．２．２］オクタン環、ビシクロ［３．２．１］オクタン環等）などの２環式炭化水素環及び、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン、トリシクロ［４．３．１．$1^{2,5}$］ウンデカン環などの３環式炭化水素環、テトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］ドデカン、パーヒドロ－１，４－メタノ－５，８－メタノナフタレン環などの４環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン（デカリン）、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、パーヒドロフェナレン環などの５～８員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

[0129] 好ましい架橋環式炭化水素環として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビシクロオクタニル基、トリシクロ［５、２、１、$0^{2,6}$］デカニル基、などが挙げられる。より好ましい架橋環式炭化水素環としてノルボニル基、アダマンチル基が挙げられる。

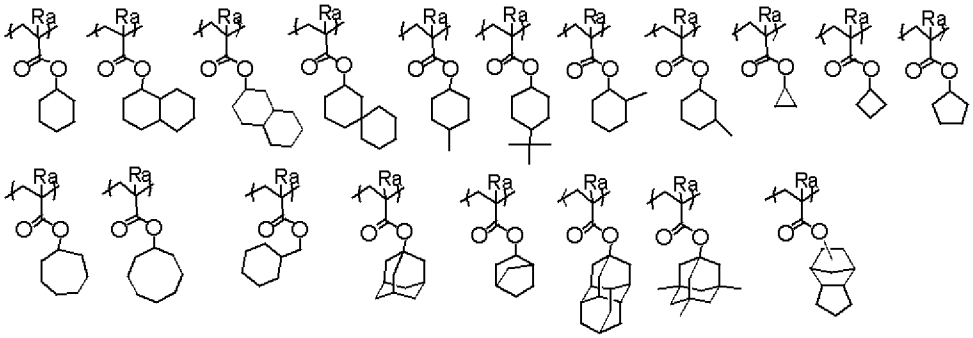
[0130] これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していても良く、好ましい置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、水素原子が置換されたヒドロキシル基、水素原子が置換されたアミノ基などが挙げられる。

[0131] 樹脂（Ａ）は、極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、この繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１～５０モル％が好ましく、より好ましくは５～５０モル％であり、更に好ましくは、５～３０モル％である。

極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、Ｒａは、Ｈ、CH_3、CH_2OH、又はCF_3を表す。

[0132]

[化27]



[0133] 感放射線性樹脂組成物に用いられる樹脂（Ａ）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、更に感放射線性樹脂組成物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。

[0134] 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。

[0135] これにより、感放射線性樹脂組成物に用いられる樹脂に要求される性能、特に、

（１）塗布溶剤に対する溶解性、

（２）製膜性（ガラス転移点）、

（３）アルカリ現像性、

（４）膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、

（５）未露光部の基板への密着性、

（６）ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。

[0136] 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。

[0137] 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。

[0138] 感放射線性樹脂組成物に用いられる樹脂（Ａ）において、各繰り返し構造単位の含有モル比は感放射線性樹脂組成物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、更には感放射線性樹脂組成物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。

[0139] 樹脂（Ａ）の形態としては、ランダム型、ブロック型、クシ型、スター型のいずれの形態でもよい。樹脂（Ａ）は、例えば、各構造に対応する不飽和モノマーのラジカル、カチオン、又はアニオン重合により合成することができる。また各構造の前駆体に相当する不飽和モノマーを用いて重合した後に、高分子反応を行うことにより目的とする樹脂を得ることも可能である。

感放射線性樹脂組成物が、ＡｒＦ露光用であるとき、ＡｒＦ光への透明性の点から樹脂（Ａ）は実質的には芳香環を有さない（具体的には、樹脂中、芳香族基を有する繰り返し単位の比率が好ましくは５モル％以下、より好ましくは３モル％以下、理想的には０モル％、すなわち、芳香族基を有さない）ことが好ましく、樹脂（Ａ）は単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

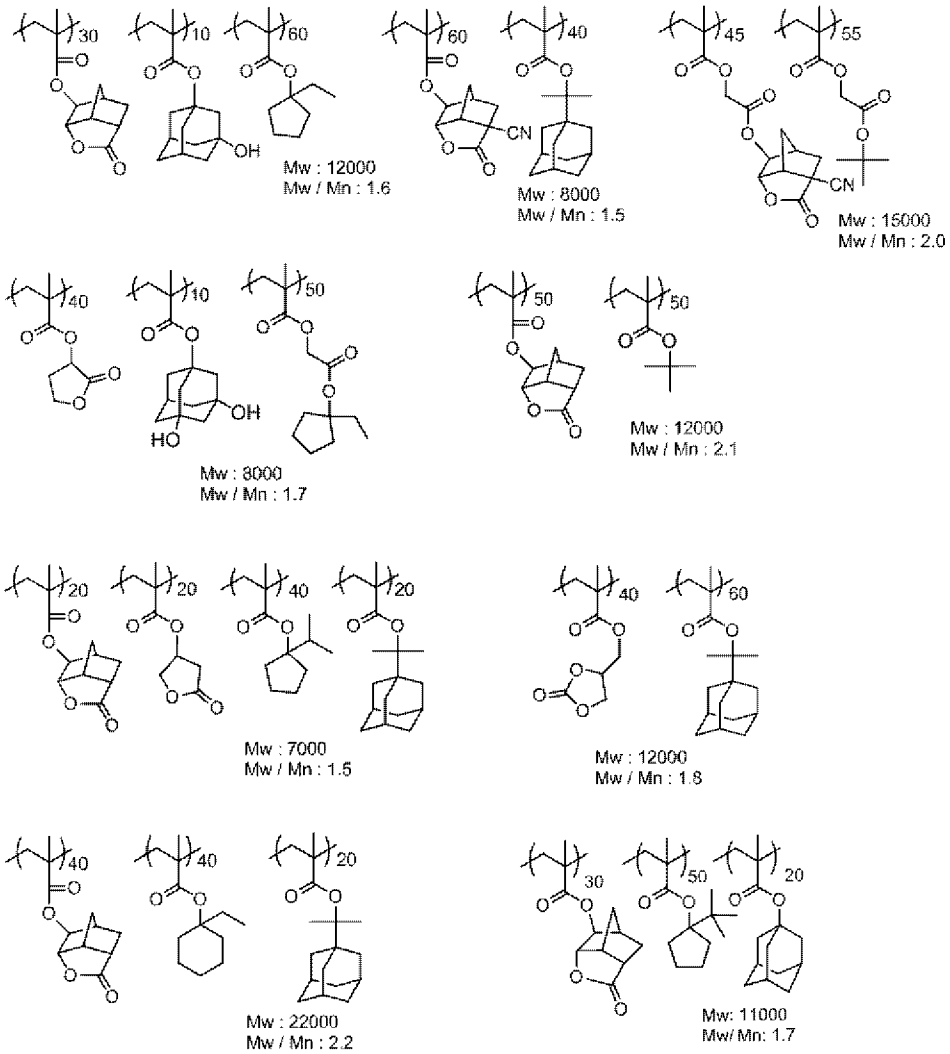
感放射線性樹脂組成物が、後述する樹脂（Ｄ）を含んでいる場合、樹脂（Ａ）は、樹脂（Ｄ）との相溶性の観点から、フッ素原子及びケイ素原子を含有しない（具体的には、樹脂中、フッ素原子又はケイ素原子を含有する繰り返し単位の比率が好ましくは５モル％以下、より好ましくは３モル％以下、理想的には０モル％）ことが好ましい。

[0140] 感放射線性樹脂組成物に用いられる樹脂（Ａ）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５０モル％以下であることが好

ましい。

[0141]　樹脂（Ａ）の具体例としては、後述の実施例で挙げたものがあるが、その他、以下のような樹脂も好適に適用可能である。

[0142] [化28]

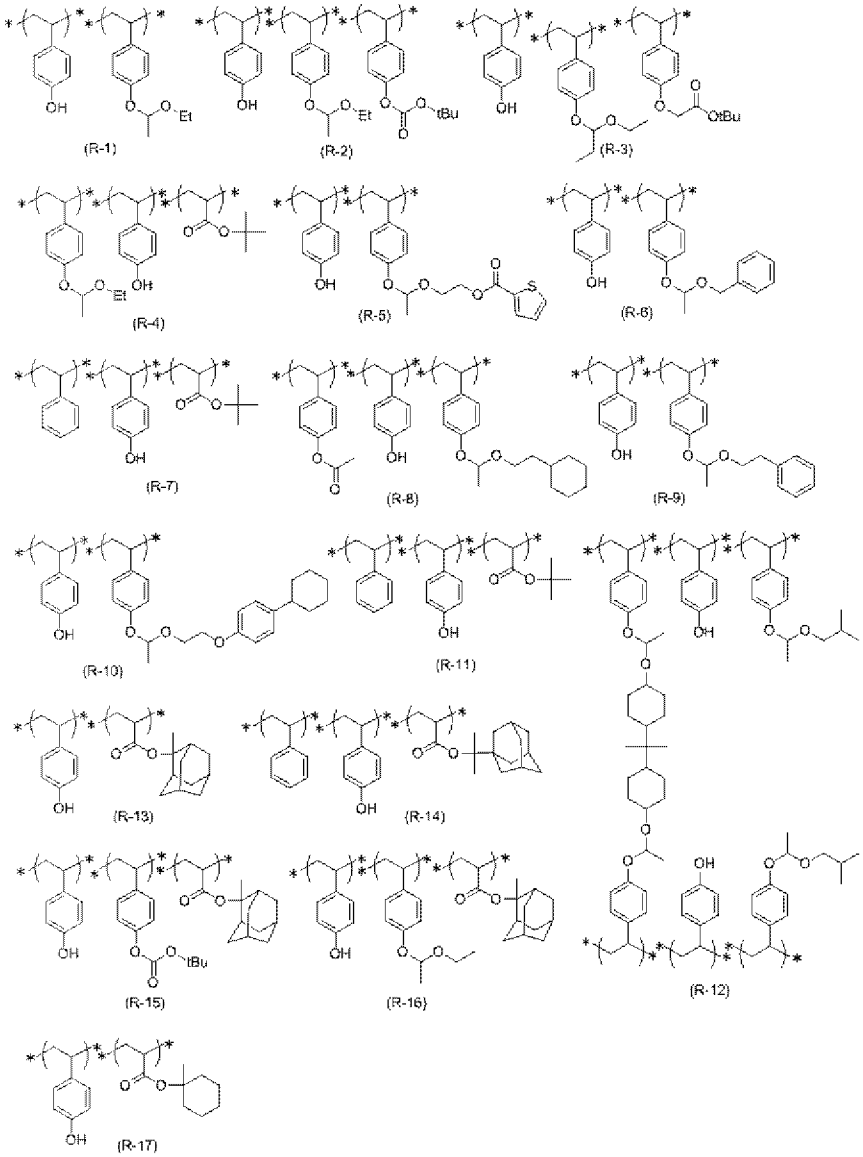


[0143]　感放射線性樹脂組成物にＫｒＦエキシマレーザー光、電子線、Ｘ線、波長５０ｎｍ以下の高エネルギー光線（ＥＵＶなど）を照射する場合には、樹脂（Ａ）は、更に、芳香環構造を含有する繰り返し単位、例えばヒドロキシスチレン系繰り返し単位を有することが好ましい。更に好ましくはヒドロキシスチレン系繰り返し単位と、酸分解性基で保護されたヒドロキシスチレン系繰り返し単位、（メタ）アクリル酸３級アルキルエステル等の酸分解性繰り返し単位を有するが好ましい。

[0144]　ヒドロキシスチレン系の好ましい酸分解性基を有する繰り返し単位としては、例えば、ｔ－ブトキシカルボニルオキシスチレン、１－アルコキシエトキシスチレン、（メタ）アクリル酸３級アルキルエステルによる繰り返し単位等を挙げることができ、２－アルキル－２－アダマンチル（メタ）アクリレート及びジアルキル（１－アダマンチル）メチル（メタ）アクリレートによる繰り返し単位がより好ましい。

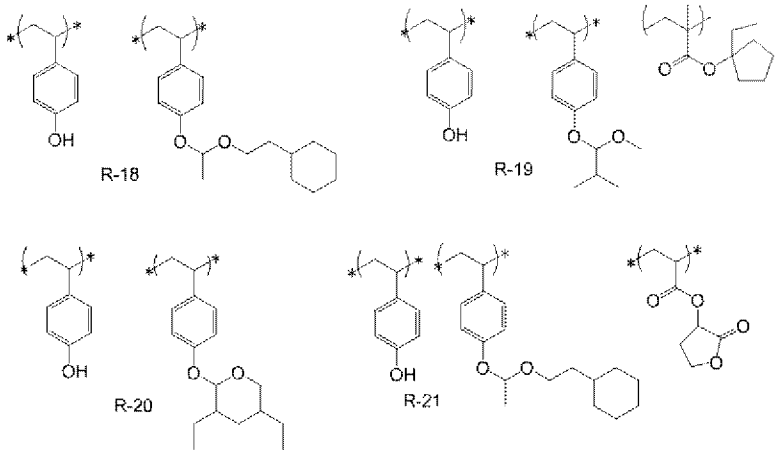
[0145]　以下に芳香環構造を含有する繰り返し単位を有する樹脂（Ｐ１）の具体例を示すが。本発明はこれらに限定されない。

[0146] [化29]

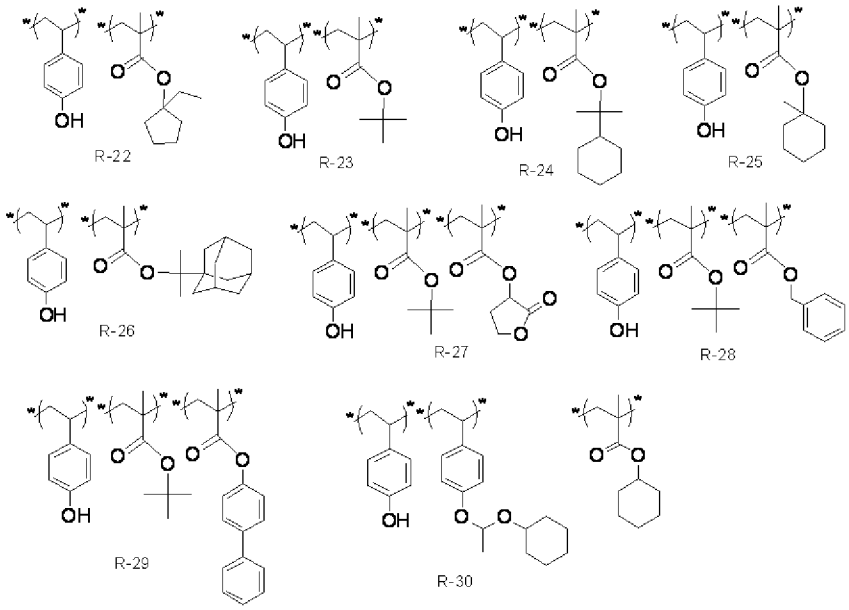


[0147]

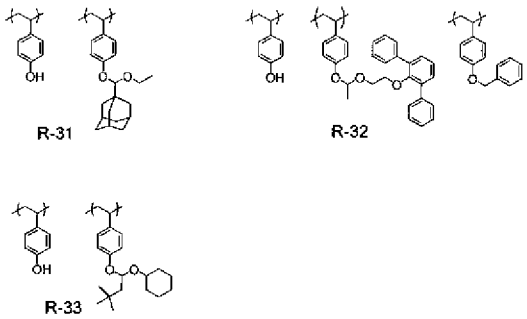
[化30]

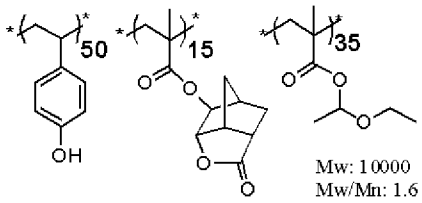


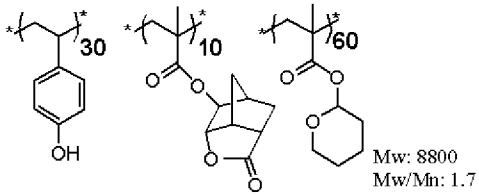
[0148] [化31]

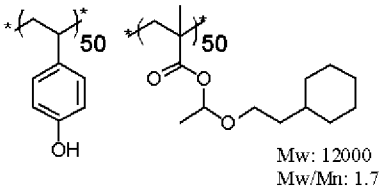


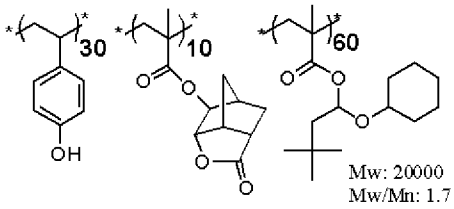
[0149] [化32]

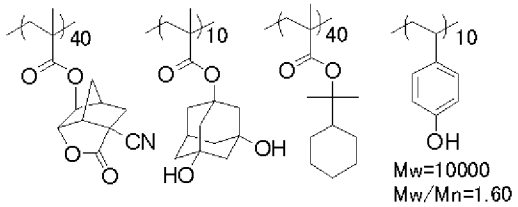


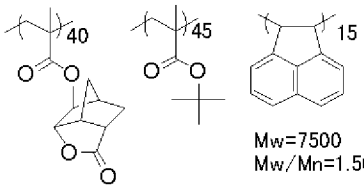

50
15
35
OH
Mw: 10000
Mw/Mn: 1.6

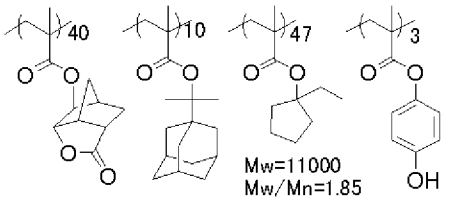

30
10
60
OH
Mw: 8800
Mw/Mn: 1.7

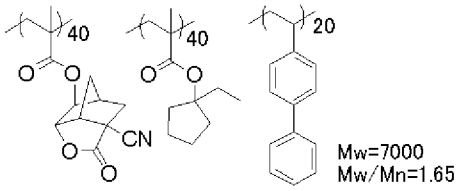

50
50
OH
Mw: 12000
Mw/Mn: 1.7

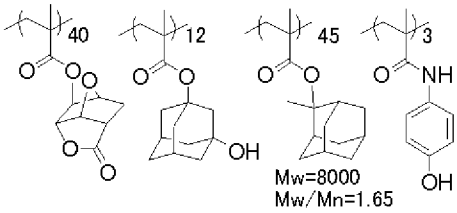

30
10
60
OH
Mw: 20000
Mw/Mn: 1.7

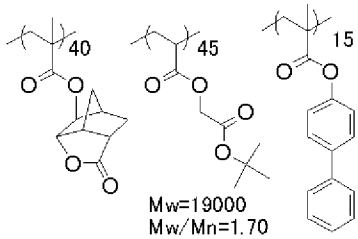

40
10
40
10
CN
OH
HO
OH
Mw=10000
Mw/Mn=1.60

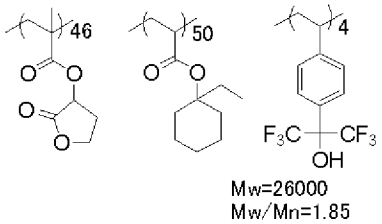

40
45
15
Mw=7500
Mw/Mn=1.50

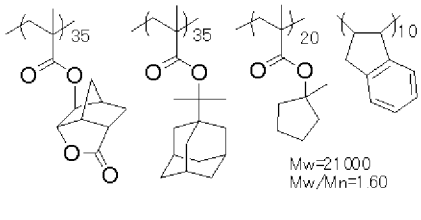

40
10
47
3
Mw=11000
Mw/Mn=1.85
OH

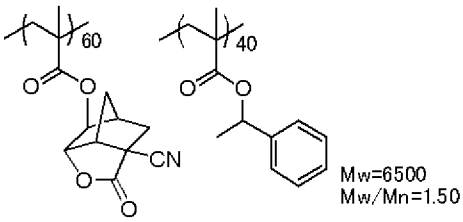

40
40
20
CN
Mw=7000
Mw/Mn=1.65

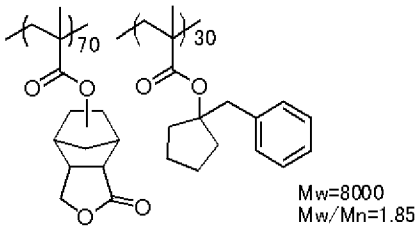

40
12
45
3
OH
NH
Mw=8000
Mw/Mn=1.65
OH

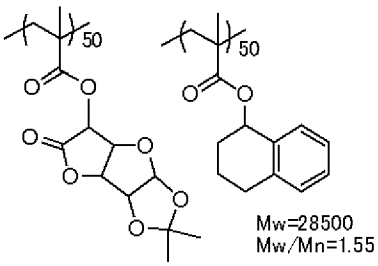

40
45
15
Mw=19000
Mw/Mn=1.70

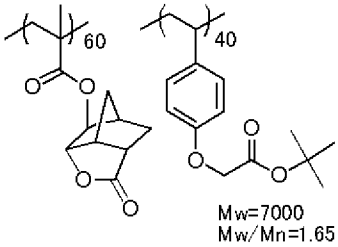

46
50
4
F3C
CF3
OH
Mw=26000
Mw/Mn=1.85

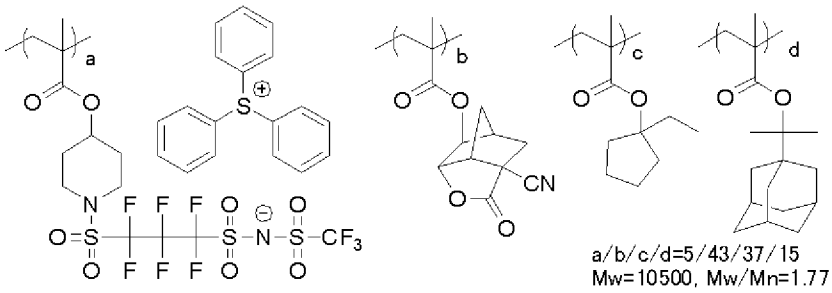

35
35
20
10
Mw=21000
Mw/Mn=1.60

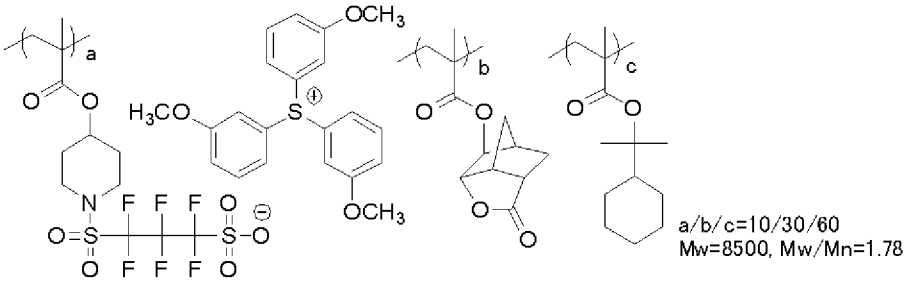

60
40
CN
Mw=6500
Mw/Mn=1.50

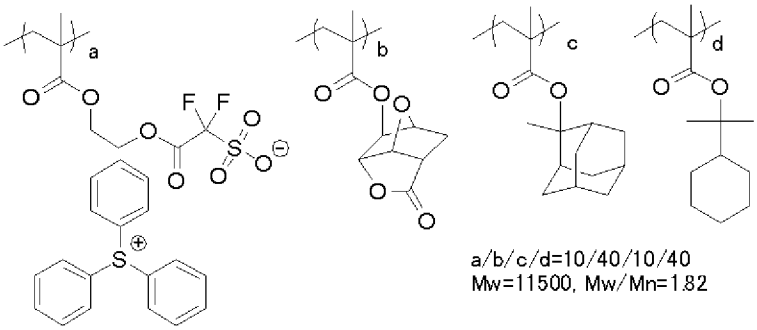

70
30
Mw=8000
Mw/Mn=1.85

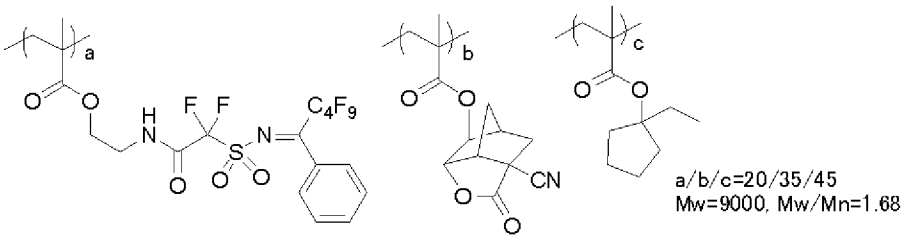

50
50
Mw=28500
Mw/Mn=1.55

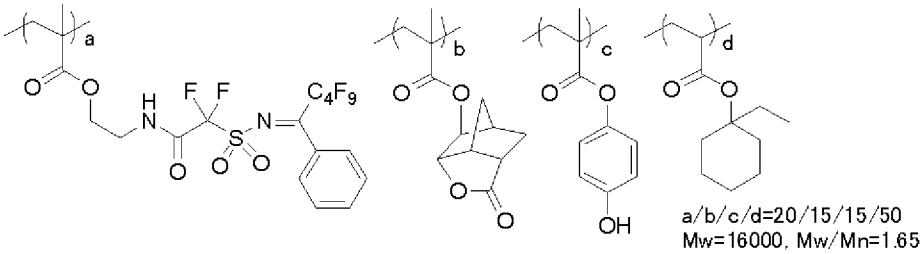

60
40
Mw=7000
Mw/Mn=1.65

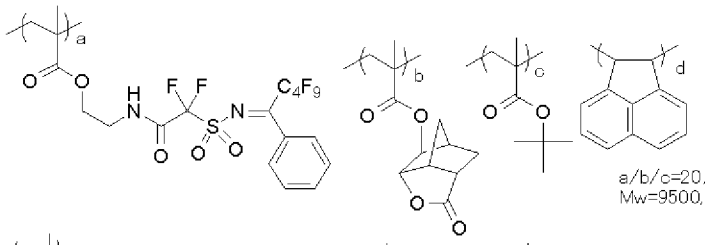

a
b
c
d
CN
a/b/c/d=5/43/37/15
Mw=10500, Mw/Mn=1.77


a
b
c
OCH3
H3CO
OCH3
a/b/c=10/30/60
Mw=8500, Mw/Mn=1.78

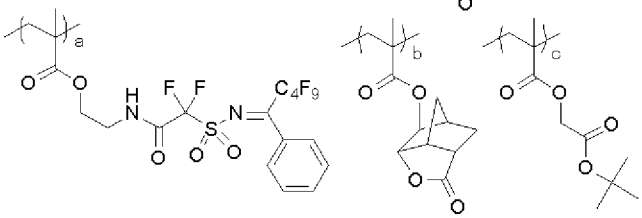

a
b
c
d
a/b/c/d=10/40/10/40
Mw=11500, Mw/Mn=1.82


a
b
c
C4F9
CN
a/b/c=20/35/45
Mw=9000, Mw/Mn=1.68

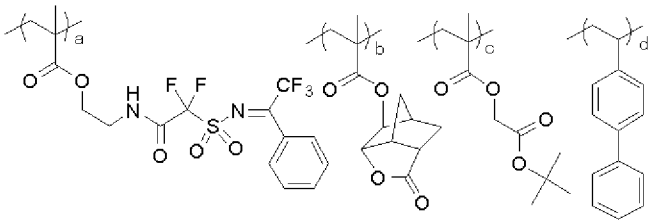

a
b
c
d
C4F9
OH
a/b/c/d=20/15/15/50
Mw=16000, Mw/Mn=1.65



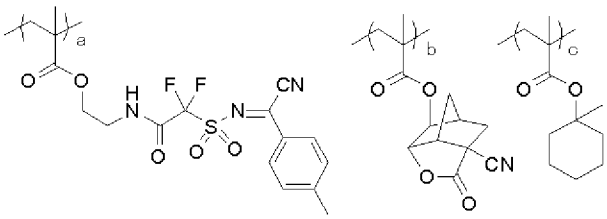
a/b/c=20/20/50/10
Mw=9500, Mw/Mn=1.74



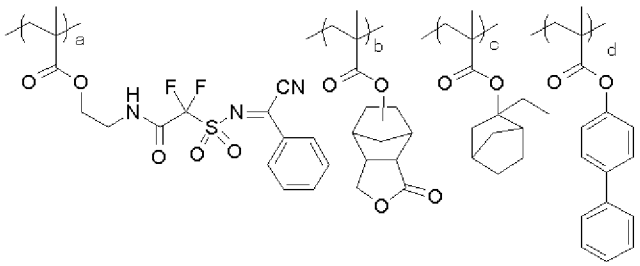
a/b/c/d=20/35/45
Mw=7500, Mw/Mn=1.55



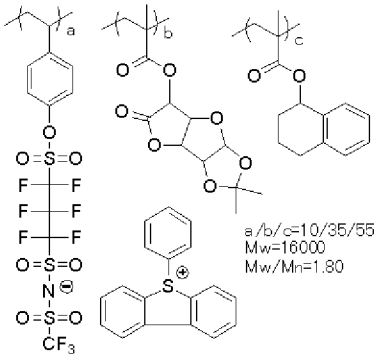
a/b/c/d=15/30/50/5
Mw=10000, Mw/Mn=1.75

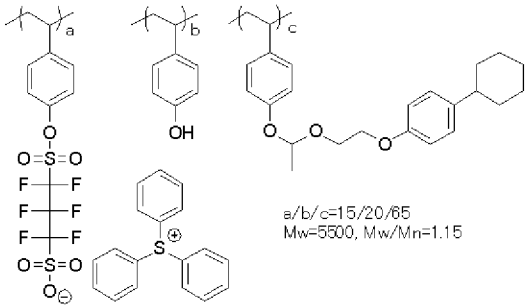


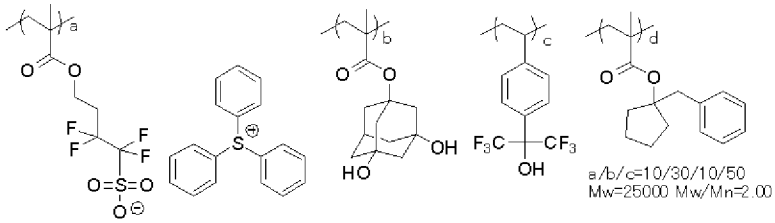
a/b/c=15/40/45
Mw=6500, Mw/Mn=1.72

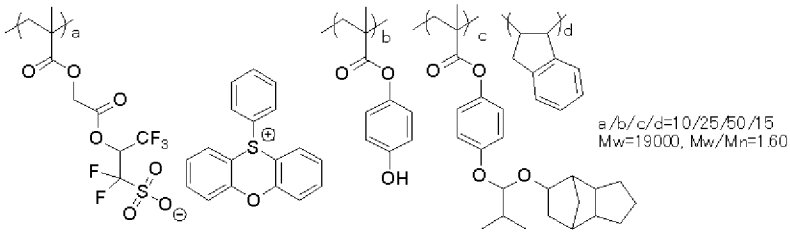


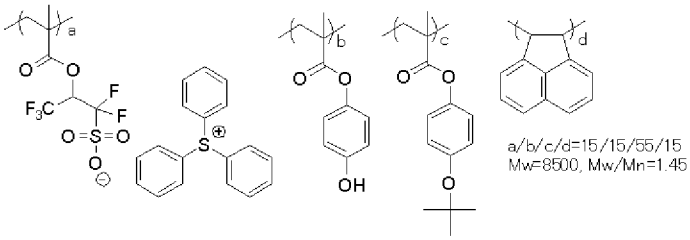
a/b/c=15/25/45/15
Mw=13000, Mw/Mn=1.90

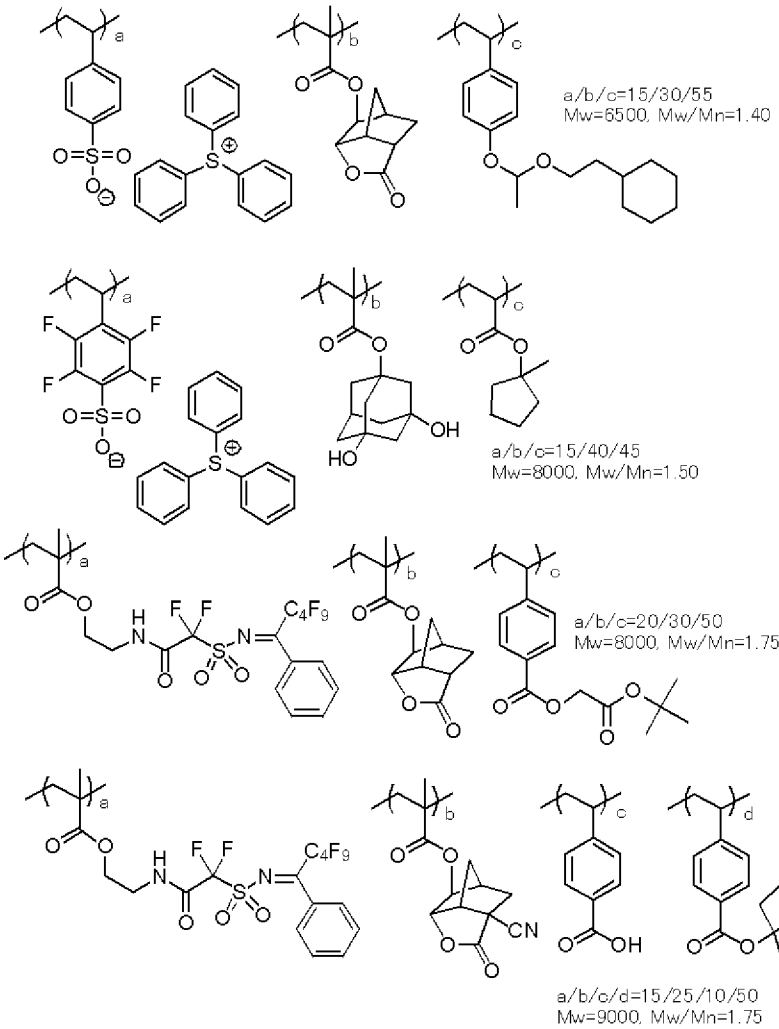

a/b/c=10/35/55
Mw=16000
Mw/Mn=1.80


a/b/c=15/20/65
Mw=5500, Mw/Mn=1.15


a/b/c=10/30/10/50
Mw=25000 Mw/Mn=2.00


a/b/c/d=10/25/50/15
Mw=19000, Mw/Mn=1.60


a/b/c/d=15/15/55/15
Mw=8500, Mw/Mn=1.45



[0150]　上記具体例において、ｔＢｕはｔ－ブチル基を表す。

[0151]　本発明における樹脂（Ａ）は、常法に従って（例えばラジカル重合、リビングラジカル重合、アニオン重合）合成することができる。例えば、特開２０１２-０７３４０２号公報の段落０１２１～０１２８（対応する米国特許出願公開第２０１２／０７７１２２号明細書の段落０２０３～０２１１）に記載を参照でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0152]　本発明における樹脂（Ａ）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、上記のように７，０００以上であり、好ましくは７，０００～２００，０００であり、より好ましくは７，０００～５０，０００、更により好ましくは７，０００～４０，０００，０００、特に好ましくは７，０００～３０，０００である。重量平均分子量が７０００より小さいと、有機系現像液に対する溶解性が高くなりすぎ、精密なパターンを形成できな

くなる懸念が生じる。

[0153] 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、かつ、レジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

[0154] 感放射線性樹脂組成物において、樹脂（Ａ）の組成物全体中の配合率は、全固形分中３０～９９質量％が好ましく、より好ましくは６０～９５質量％である。

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

[0155] ［２］（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明で使用される感放射線性樹脂組成物は、通常、更に、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）（以下、「酸発生剤」ともいう）を含有する。活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）としては、活性光線又は放射線の照射により有機酸を発生する化合物であることが好ましい。

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）は、低分子化合物の形態であっても良く、重合体の一部に組み込まれた形態であっても良い。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態を併用しても良い。

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）が、低分子化合物の形態である場合、分子量が３０００以下であることが好ましく、２０００以下であることがより好ましく、１０００以下であることが更に好ましい。

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、上述した酸分解性樹脂の一部に組み込まれても良く、酸分解性樹脂とは異なる樹脂に組み込まれても良い。

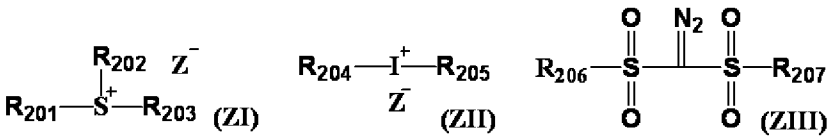
本発明において、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）が、低分子化合物の形態であることが好ましい。

酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

[0156] たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、ｏ－ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

[0157] 酸発生剤の内で好ましい化合物として、下記一般式（ＺＩ）、（ＺＩＩ）、（ＺＩＩＩ）で表される化合物を挙げることができる。

[0158] [化33]



[0159] 上記一般式（ＺＩ）において、

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

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

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

Z^-は、非求核性アニオンを表す。

[0160] Z^-としての非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチルアニオン等を挙げることができる。

[0161] 非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであ

り、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これにより感放射線性樹脂組成物の経時安定性が向上する。

[0162] スルホン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

[0163] カルボン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

[0164] 脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数１～３０のアルキル基及び炭素数３～３０のシクロアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基等を挙げることができる。

[0165] 芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、好ましくは炭素数６～１４のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

[0166] 脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～１５）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～１５）、アリール基（好ましくは炭素数６～１４）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数２～７）、アシル基（好ましくは炭素数２～１２）、アルコキシカルボニルオ

キシ基（好ましくは炭素数２～７）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数１～１５）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数１～１５）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数１～１５）、アリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数６～２０）、アルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数７～２０）、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数１０～２０）、アルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数５～２０）、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数８～２０）等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基として更にアルキル基（好ましくは炭素数１～１５）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～１５）を挙げることができる。

[0167] アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数７～１２のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルブチル基等を挙げることができる。

[0168] 脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、芳香族スルホン酸アニオンにおけるものと同様のハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

[0169] スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンを挙げることができる。

[0170] ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンにおけるアルキル基は、炭素数１～５のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基等を挙げることができる。

ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンにおける２つのアルキル基が互いに連結してアルキレン基（好ましくは炭素数２～４）を成し、イミド基及び２つのスルホニル基とともに環を形成していてもよい。これらのアルキル基及びビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンにおける２つのアルキル基が互いに連結して成すアルキレン基が有し得る置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基等を挙げることができ、フッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

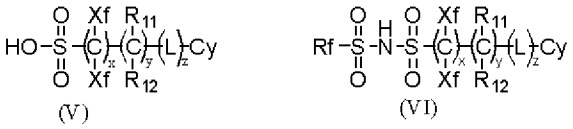
その他の非求核性アニオンとしては、例えば、フッ素化燐（例えば、PF_6^-）、フッ素化硼素（例えば、BF_4^-）、フッ素化アンチモン等（例えば、SbF_6^-）を挙げることができる。

[0171] Z^-の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくともα位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくは炭素数４～８のパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、３，５－ビス（トリフロロメチル）ベンゼンスルホン酸アニオンである。

[0172] 酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により下記一般式（Ｖ）又は（ＶＩ）で表される酸を発生する化合物であることが好ましい。下記一般式（Ｖ）又は（ＶＩ）で表される酸を発生する化合物であることにより環状の有機基を有するので、解像性、及び、ラフネス性能をより優れたものにできる。

上記非求核性アニオンとしては、下記一般式（Ｖ）又は（ＶＩ）で表される有機酸を生じるアニオンとすることができる。

[0173] [化34]



(V) (VI)

[0174] 上記一般式中、

Ｘｆは、各々独立に、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を表す。

R_{11}及びR_{12}は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表す。

Ｌは、各々独立に、２価の連結基を表す。

Ｃｙは、環状の有機基を表す。

Ｒｆは、フッ素原子を含んだ基である。

ｘは、１～２０の整数を表す。

ｙは、０～１０の整数を表す。

ｚは、０～１０の整数を表す。

[0175] Ｘｆは、フッ素原子、又は、少なくとも１つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。このアルキル基の炭素数は、１～１０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。

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

[0176] R_{11}及びR_{12}は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基である。このアルキル基は、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_{11}及びR_{12}の置換基を有するアルキル基としては、CF_3が好ましい。

[0177] Ｌ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。

[0178] Ｃｙは、環状の有機基を表す。環状の有機基としては、例えば、脂環基、アリール基、及び複素環基が挙げられる。

[0179] 脂環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。単環式の脂環基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロオクチル基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、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炭素数７以上のかさ高い構造を有する脂環基が、ＰＥＢ（露光後加熱）工程での膜中拡散性の抑制及びＭＥＥＦ（Ｍａｓｋ Ｅｒｒｏｒ Ｅｎｈａｎｃｅｍｅｎｔ Ｆａｃｔｏｒ）の向上の観点から好ましい。

[0180] アリール基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基及びアントリル基が挙げられる。中でも、１９３ｎｍにおける光吸光度が比較的低いナフチル基が好ましい。

[0181] 複素環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよいが、多環式の方がより酸の拡散を抑制可能である。また、複素環基は、芳香族性を有していてもよく、芳香族性を有していなくてもよい。芳香族性を有している複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、及びピリジン環が

挙げられる。芳香族性を有していない複素環としては、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環又はスルトン環、及びデカヒドロイソキノリン環が挙げられる。複素環基における複素環としては、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、又はデカヒドロイソキノリン環が特に好ましい。また、ラクトン環又はスルトン環の例としては、前述の樹脂（Ａ）において例示したラクトン構造又はスルトンが挙げられる。

[0182] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基（直鎖、分岐のいずれであっても良く、炭素数１～１２が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれであっても良く、炭素数３～２０が好ましい）、アリール基（炭素数６～１４が好ましい）、水酸基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及びスルホン酸エステル基が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であっても良い。

[0183] ｘは１～８が好ましく、中でも１～４が好ましく、１が特に好ましい。ｙは０～４が好ましく、０がより好ましい。ｚは０～８が好ましく、中でも０～４が好ましい。

Ｒｆで表されるフッ素原子を含んだ基としては、例えば、少なくとも１つのフッ素原子を有するアルキル基、少なくとも１つのフッ素原子を有するシクロアルキル基、及び少なくとも１つのフッ素原子を有するアリール基が挙げられる。

これらアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、フッ素原子により置換されていてもよく、フッ素原子を含んだ他の置換基により置換されていてもよい。Ｒｆが少なくとも１つのフッ素原子を有するシクロアルキル基又は少なくとも１つのフッ素原子を有するアリール基である場合、フッ素原子を含んだ他の置換基としては、例えば、少なくとも１つのフッ素原子で置換されたアルキル基が挙げられる。

また、これらアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、フッ素原

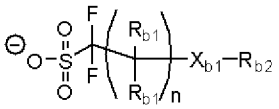
子を含んでいない置換基によって更に置換されていてもよい。この置換基としては、例えば、先にＣｙについて説明したもののうち、フッ素原子を含んでいないものを挙げることができる。

Ｒｆにより表される少なくとも１つのフッ素原子を有するアルキル基としては、例えば、Ｘｆにより表される少なくとも１つのフッ素原子で置換されたアルキル基として先に説明したのと同様のものが挙げられる。Ｒｆにより表される少なくとも１つのフッ素原子を有するシクロアルキル基としては、例えば、パーフルオロシクロペンチル基、及びパーフルオロシクロヘキシル基が挙げられる。Ｒｆにより表される少なくとも１つのフッ素原子を有するアリール基としては、例えば、パーフルオロフェニル基が挙げられる。

[0184] また上記非求核性アニオンは、下記一般式（Ｂ－１）～（Ｂ－３）のいずれかで表されるアニオンであることも好ましい。

まず、下記一般式（Ｂ－１）で表されるアニオンについて説明する。

[0185] [化35]



(B-1)

[0186] 上記一般式（Ｂ－１）中、

R_{b1}は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基（CF_3）を表す。

ｎは１～４の整数を表す。

ｎは１～３の整数であることが好ましく、１又は２であることがより好ましい。

X_{b1}は単結合、エーテル結合、エステル結合（－ＯＣＯ－若しくは－ＣＯＯ－）又はスルホン酸エステル結合（－OSO_2－若しくは－SO_3－）を表す。

X_{b1}はエステル結合（－ＯＣＯ－若しくは－ＣＯＯ－）又はスルホン酸エステル結合（－OSO_2－若しくは－SO_3－）であることが好ましい。

R_{b2}は炭素数６以上の置換基を表す。

R_{b2}についての炭素数６以上の置換基としては、嵩高い基であることが好ま

しく、炭素数６以上の、アルキル基、脂環基、アリール基、及び複素環基などが挙げられる。

R_{b2}についての炭素数６以上のアルキル基としては、直鎖状であっても分岐状であってもよく、炭素数６～２０の直鎖又は分岐のアルキル基であることが好ましく、例えば、直鎖又は分岐ヘキシル基、直鎖又は分岐ヘプチル基、直鎖又は分岐オクチル基などが挙げられる。嵩高さに観点から分岐アルキル基であることが好ましい。

[0187] R_{b2}についての炭素数６以上の脂環基としては、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。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基などの炭素数７以上のかさ高い構造を有する脂環基が、ＰＥＢ（露光後加熱）工程での膜中拡散性の抑制及びＭＥＥＦ（Ｍａｓｋ Ｅｒｒｏｒ Ｅｎｈａｎｃｅｍｅｎｔ Ｆａｃｔｏｒ）の向上の観点から好ましい。

[0188] R_{b2}についての炭素数６以上のアリール基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基及びアントリル基が挙げられる。中でも、１９３ｎｍにおける光吸光度が比較的低いナフチル基が好ましい。

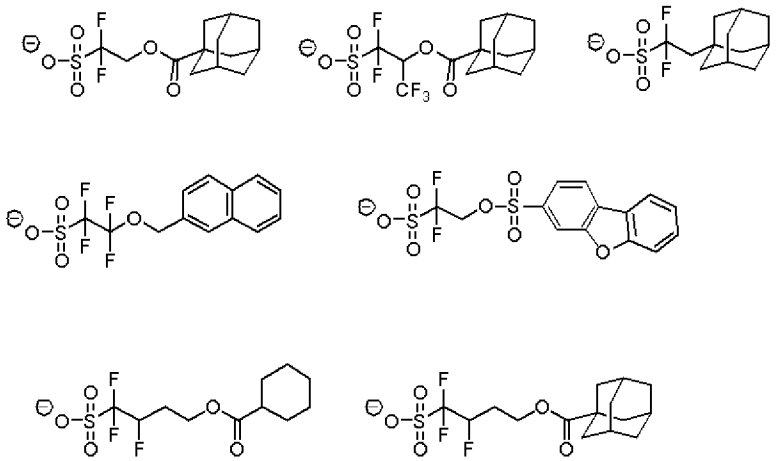
[0189] R_{b2}についての炭素数６以上の複素環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよいが、多環式の方がより酸の拡散を抑制可能である。また、複素環基は、芳香族性を有していてもよく、芳香族性を有していなくてもよい。芳香族性を有している複素環としては、例えば、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、及びジベンゾチオフェン環が挙げられる。芳香族性を有していない複素環としては、例えば、テトラヒドロピラン環

、ラクトン環、及びデカヒドロイソキノリン環が挙げられる。複素環基における複素環としては、ベンゾフラン環又はデカヒドロイソキノリン環が特に好ましい。また、ラクトン環の例としては、前述の樹脂（Ｐ）において例示したラクトン構造が挙げられる。

[0190]　上記R_{b2}についての炭素数６以上の置換基は、更に置換基を有していてもよい。この更なる置換基としては、例えば、アルキル基（直鎖、分岐のいずれであっても良く、炭素数１～１２が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれであっても良く、炭素数３～２０が好ましい）、アリール基（炭素数６～１４が好ましい）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及びスルホン酸エステル基が挙げられる。なお、上述の脂環基、アリール基、又は複素環基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であっても良い。

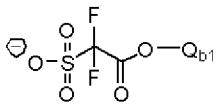
一般式（Ｂ－１）で表されるアニオンの具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0191] [化36]



[0192]　次に、下記一般式（Ｂ－２）で表されるアニオンについて説明する。

[0193] [化37]



(B-2)

[0194]　上記一般式（Ｂ－２）中、

Q_{b1}はラクトン構造を有する基、スルトン構造を有する基又は環状カーボネート構造を有する基を表す。

Q_{b1}についてのラクトン構造及びスルトン構造としては、例えば、先に樹脂（Ｐ）の項で説明したラクトン構造及びスルトン構造を有する繰り返し単位におけるラクトン構造及びスルトン構造と同様のものが挙げられる。具体的には、上記一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）のいずれかで表されるラクトン構造又は上記一般式（ＳＬ１－１）～（ＳＬ１－３）のいずれかで表されるスルトン構造が挙げられる。

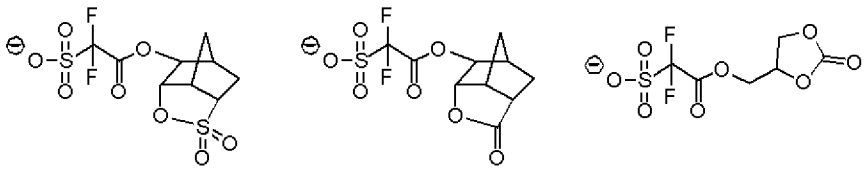
上記ラクトン構造又はスルトン構造が直接、上記一般式（Ｂ－２）中のエステル基の酸素原子と結合していてもよいが、上記ラクトン構造又はスルトン構造がアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基）を介してエステル基の酸素原子と結合していてもよい。その場合、上記ラクトン構造又はスルトン構造を有する基としては、上記ラクトン構造又はスルトン構造を置換基として有するアルキル基ということができる。

Q_{b1}についての環状カーボネート構造としては５～７員環の環状カーボネート構造であることが好ましく、１，３－ジオキソラン－２－オン、１，３－ジオキサン－２－オンなどが挙げられる。

上記環状カーボネート構造が直接、上記一般式（Ｂ－２）中のエステル基の酸素原子と結合していてもよいが、上記環状カーボネート構造がアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基）を介してエステル基の酸素原子と結合していてもよい。その場合、上記環状カーボネート構造を有する基としては、環状カーボネート構造を置換基として有するアルキル基ということができる。

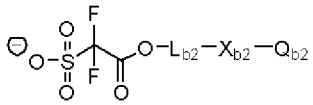
一般式（Ｂ－２）で表されるアニオンの具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0195] [化38]



[0196] 次に、下記一般式（Ｂ－３）で表されるアニオンについて説明する。

[0197] [化39]



(B-3)

[0198] 上記一般式（Ｂ－３）中、

L_{b2}は炭素数１～６のアルキレン基を表し、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などが挙げられ、炭素数１～４のアルキレン基であることが好ましい。

X_{b2}はエーテル結合又はエステル結合（－ＯＣＯ－若しくは－ＣＯＯ－）を表す。

Q_{b2}は脂環基又は芳香環を含有する基を表す。

Q_{b2}についての脂環基としては、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、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炭素数７以上のかさ高い構造を有する脂環基が好ましい。

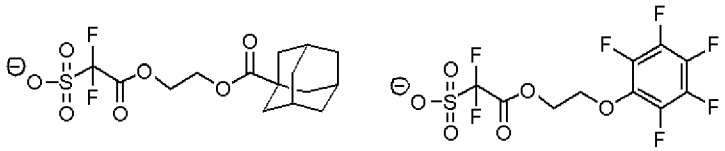
Q_{b2}についての芳香環を含有する基における芳香環としては、炭素数６～２０の芳香環であることが好ましく、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環などが挙げられ、ベンゼン環又はナフタレン環であることがより好ましい。上記芳香環としては、少なくとも１つのフッ素原子により置換されていてもよく、少なくとも１つのフッ素原子で置換された芳香環としては、パーフルオロフェニル基などが挙げられる。

上記芳香環がX_{b2}と直接結合していてもよいが、上記芳香環がアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基）を介してX_{b2}と結合していてもよい。その場合、上記芳香環を含有する基としては、上記芳香環を置換基として有するアルキル基ということができる。

一般式（Ｂ－３）で表されるアニオン構造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。

[0199] [化40]



[0200] R_{201}、R_{202}及びR_{203}により表される有機基としては、例えば、後述する化合物（ＺＩ－１）、（ＺＩ－２）、（ＺＩ－３）及び（ＺＩ－４）における対応する基を挙げることができる。

[0201] なお、一般式（ＺＩ）で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式（ＺＩ）で表される化合物のR_{201}～R_{203}の少なくとも１つが、一般式（ＺＩ）で表されるもうひとつの化合物のR_{201}～R_{203}の少なくとも一つと、単結合又は連結基を介して結合した構造を有する化合物であってもよい。

[0202] 更に好ましい（ＺＩ）成分として、以下に説明する化合物（ＺＩ－１）、（ＺＩ－２）、及び（ＺＩ－３）及び（ＺＩ－４）を挙げることができる。

[0203] 化合物（ＺＩ－１）は、上記一般式（ＺＩ）のR_{201}～R_{203}の少なくとも１つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

[0204] アリールスルホニウム化合物は、R_{201}～R_{203}の全てがアリール基でもよいし、R_{201}～R_{203}の一部がアリール基で、残りがアルキル基又はシクロアルキル基でもよい。

[0205] アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物、ジアリールシクロアルキルスルホニウム化合物、アリールジシクロアルキルスルホニウム化合物を挙げることができる。

[0206] アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であっても

よい。複素環構造としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、ベンゾチオフェン残基等が挙げられる。アリールスルホニウム化合物が２つ以上のアリール基を有する場合に、２つ以上あるアリール基は同一であっても異なっていてもよい。

[0207] アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基又はシクロアルキル基は、炭素数１～１５の直鎖又は分岐アルキル基及び炭素数３～１５のシクロアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

[0208] R_{201}～R_{203}のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基（例えば炭素数１～１５）、シクロアルキル基（例えば炭素数３～１５）、アリール基（例えば炭素数６～１４）、アルコキシ基（例えば炭素数１～１５）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数１～１２の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数３～１２のシクロアルキル基、炭素数１～１２の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、より好ましくは炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基である。置換基は、３つのR_{201}～R_{203}のうちのいずれか１つに置換していてもよいし、３つ全てに置換していてもよい。また、R_{201}～R_{203}がアリール基の場合に、置換基はアリール基のｐ－位に置換していることが好ましい。

[0209] 次に、化合物（ＺＩ－２）について説明する。

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

[0210] R_{201}～R_{203}としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数１～３０、好ましくは炭素数１～２０である。

[0211] R_{201}～R_{203}は、各々独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖又は分岐の２－オキソアルキ

ル基、２－オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、特に好ましくは直鎖又は分岐２－オキソアルキル基である。

[0212] R_{201}～R_{203}のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数１～１０の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数３～１０のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくは２－オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、２－オキソシクロアルキル基を挙げることができる。

[0213] ２－オキソアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基の２位に＞Ｃ＝Ｏを有する基を挙げることができる。

２－オキソシクロアルキル基は、好ましくは、上記のシクロアルキル基の２位に＞Ｃ＝Ｏを有する基を挙げることができる。

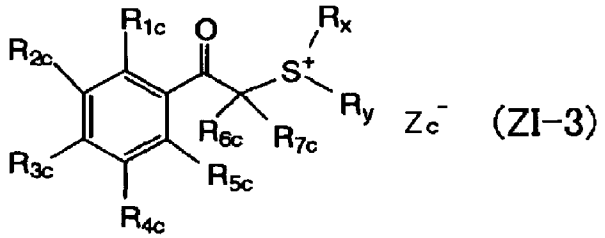
[0214] アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数１～５のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基）を挙げることができる。

[0215] R_{201}～R_{203}は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数１～５）、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

[0216] 次に、化合物（ＺＩ－３）について説明する。

化合物（ＺＩ－３）とは、以下の一般式（ＺＩ－３）で表される化合物であり、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

[0217] [化41]



(ZI-3)

[0218] 一般式（ＺＩ－３）に於いて、

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

R_{6c}及びR_{7c}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアリール基を表す。

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

[0219] R_{1c}～R_{5c}中のいずれか２つ以上、R_{5c}とR_{6c}、R_{6c}とR_{7c}、R_{5c}とR_x、及びR_xとR_yは、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、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。

R_{1c}～R_{5c}中のいずれか２つ以上、R_{6c}とR_{7c}、及びR_xとR_yが結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

R_{5c}とR_{6c}、及び、R_{5c}とR_xが結合して形成する基としては、単結合又はアルキレン基であることが好ましく、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基等を挙げることができる。

[0220] Zc^-は、非求核性アニオンを表し、一般式（ＺＩ）に於けるZ^-と同様の非求核性アニオンを挙げることができる。

[0221] R_{1c}～R_{7c}としてのアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、例えば炭素数１～２０個のアルキル基、好ましくは炭素数１～１２個の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル

基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基）を挙げることができ、シクロアルキル基としては、例えば炭素数３～１０個のシクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）を挙げることができる。

[0222] R_{1c}～R_{5c}としてのアリール基は、好ましくは炭素数５～１５であり、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

[0223] R_{1c}～R_{5c}としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数１～１０のアルコキシ基、好ましくは、炭素数１～５の直鎖及び分岐アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基）、炭素数３～１０の環状アルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基）を挙げることができる。

[0224] R_{1c}～R_{5c}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R_{1c}～R_{5c}としてのアルコキシ基の具体例と同様である。

[0225] R_{1c}～R_{5c}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R_{1c}～R_{5c}としてのアルキル基の具体例と同様である。

[0226] R_{1c}～R_{5c}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R_{1c}～R_{5c}としてのシクロアルキル基の具体例と同様である。

[0227] R_{1c}～R_{5c}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R_{1c}～R_{5c}としてのアリール基の具体例と同様である。

好ましくは、R_{1c}～R_{5c}の内のいずれかが直鎖又は分岐アルキル基、シクロアルキル基又は直鎖、分岐若しくは環状アルコキシ基であり、更に好ましくは、R_{1c}～R_{5c}の炭素数の和が２～１５である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

[0228] R_{1c}～R_{5c}のいずれか２つ以上が互いに結合して形成してもよい環構造としては、好ましくは５員又は６員の環、特に好ましくは６員の環（例えばフェニル環）が挙げられる。

[0229] R_{5c}及びR_{6c}が互いに結合して形成してもよい環構造としては、R_{5c}及びR_{6c}が互いに結合して単結合又はアルキレン基（メチレン基、エチレン基等）を構成することにより、一般式（ＺＩ－３）中のカルボニル炭素原子及び炭素原子と共に形成する４員以上の環（特に好ましくは５～６員の環）が挙げられる。

[0230] R_{6c}及びR_{7c}としてのアリール基としては、好ましくは炭素数５～１５であり、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

R_{6c}及びR_{7c}の態様としては、その両方がアルキル基である場合が好ましい。特に、R_{6c}及びR_{7c}が各々炭素数１～４の直鎖又は分岐状アルキル基である場合が好ましく、とりわけ、両方がメチル基である場合が好ましい。

[0231] また、R_{6c}とR_{7c}とが結合して環を形成する場合に、R_{6c}とR_{7c}とが結合して形成する基としては、炭素数２～１０のアルキレン基が好ましく、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基などを挙げることができる。また、R_{6c}とR_{7c}とが結合して形成する環は、環内に酸素原子等のヘテロ原子を有していてもよい。

[0232] R_x及びR_yとしてのアルキル基及びシクロアルキル基は、R_{1c}～R_{7c}におけると同様のアルキル基及びシクロアルキル基を挙げることができる。

[0233] R_x及びR_yとしての２－オキソアルキル基及び２－オキソシクロアルキル基は、R_{1c}～R_{7c}としてのアルキル基及びシクロアルキル基の２位に＞Ｃ＝Ｏを有する基を挙げることができる。

[0234] R_x及びR_yとしてのアルコキシカルボニルアルキル基におけるアルコキシ基については、R_{1c}～R_{5c}おけると同様のアルコキシ基を挙げることができ、アルキル基については、例えば、炭素数１～１２のアルキル基、好ましくは、炭素数１～５の直鎖のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基）を挙げることができる。

[0235] R_x及びR_yとしてのアリル基としては、特に制限は無いが、無置換のアリル基、又は、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素数３～１０のシクロアルキル基）で置換されたアリル基であることが好ましい。

[0236] R_x及びR_yとしてのビニル基としては特に制限は無いが、無置換のビニル基、又は、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素数３～１０のシクロアルキル基）で置換されたビニル基であることが好ましい。

[0237] R_{5c}及びR_xが互いに結合して形成してもよい環構造としては、R_{5c}及びR_xが互いに結合して単結合又はアルキレン基（メチレン基、エチレン基等）を構成することにより、一般式（ＺＩ－３）中の硫黄原子とカルボニル炭素原子と共に形成する５員以上の環（特に好ましくは５員の環）が挙げられる。

[0238] R_x及びR_yが互いに結合して形成してもよい環構造としては、２価のR_x及びR_y（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等）が一般式（ＺＩ－３）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。

[0239] R_x及びR_yは、好ましくは炭素数４個以上のアルキル基又はシクロアルキル基であり、より好ましくは６個以上、更に好ましくは８個以上のアルキル基又はシクロアルキル基である。

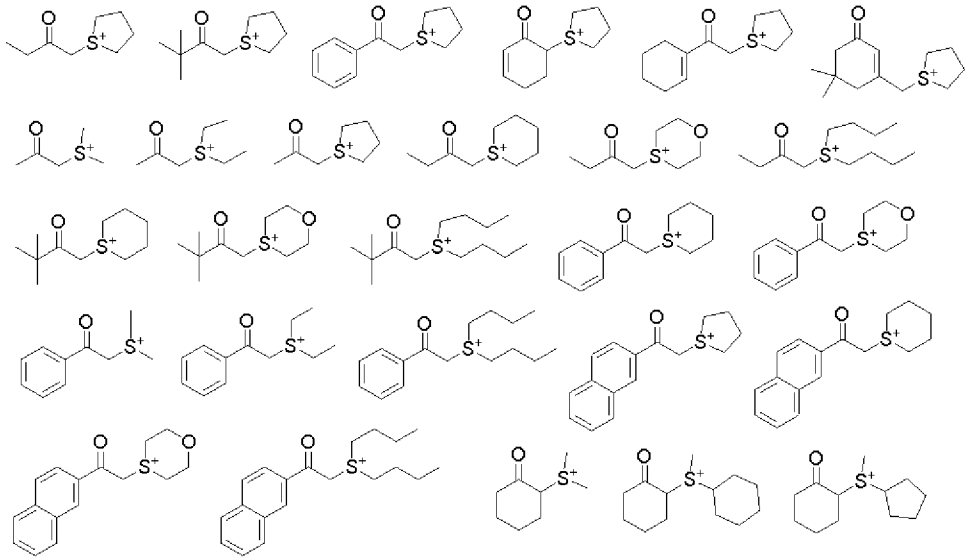
[0240] R_{1c}～R_{7c}、R_x及びR_yは、更に置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子）、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アリールカルボニル基、アルコキシアルキル基、アリールオシキアルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

[0241] 上記一般式（ＺＩ－３）中、R_{1c}、R_{2c}、R_{4c}及びR_{5c}が、各々独立に、水素原子を表し、R_{3c}が水素原子以外の基、すなわち、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より好ましい。

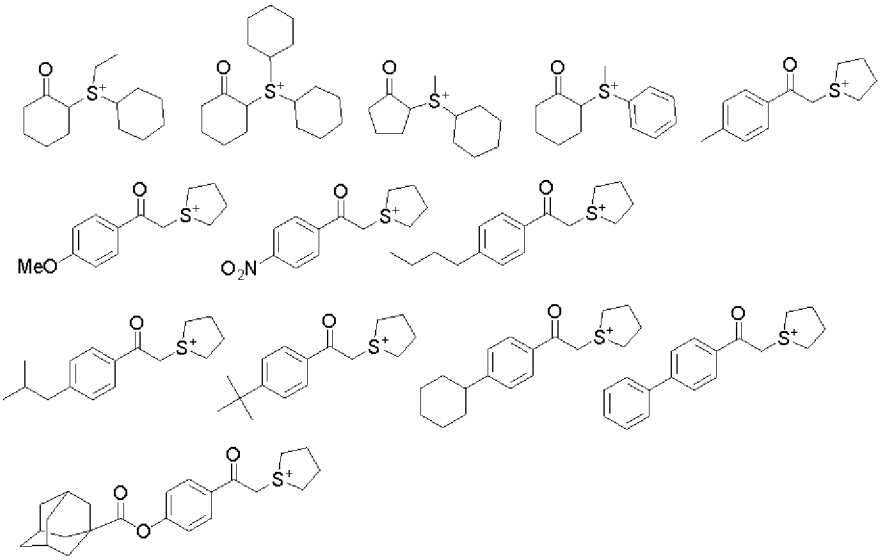
[0242] 本発明における一般式（ＺＩ－２）又は（ＺＩ－３）で表される化合物の

カチオンとしては、以下の具体例が挙げられる。

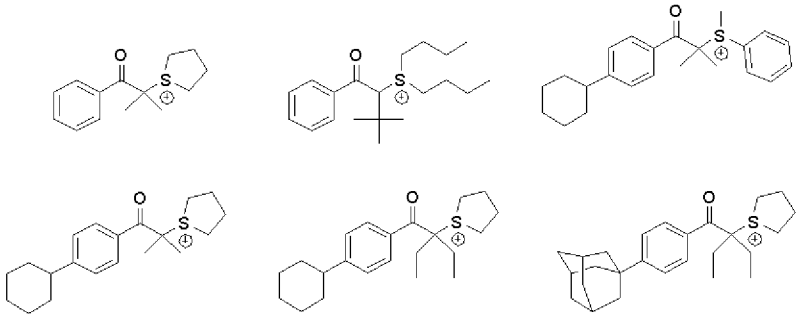
[0243] [化42]



[0244] [化43]

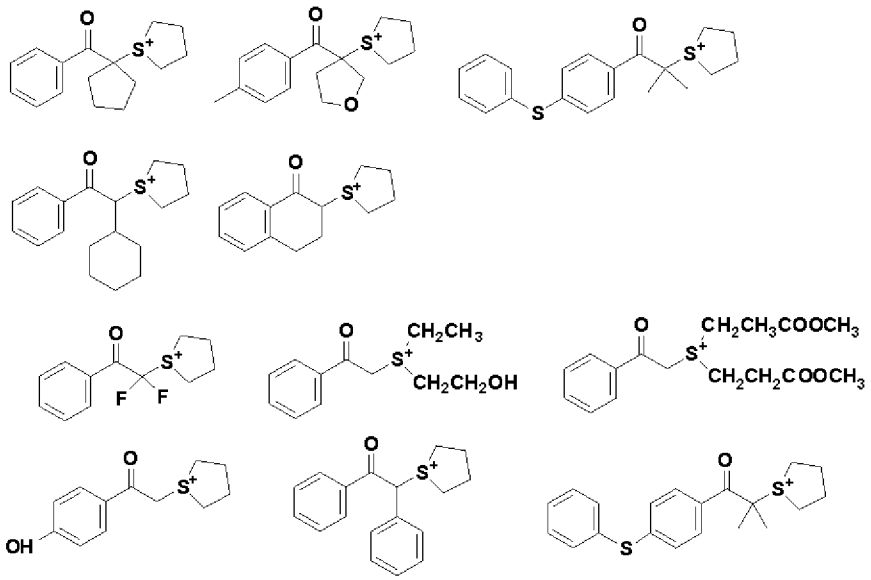


[0245] [化44]

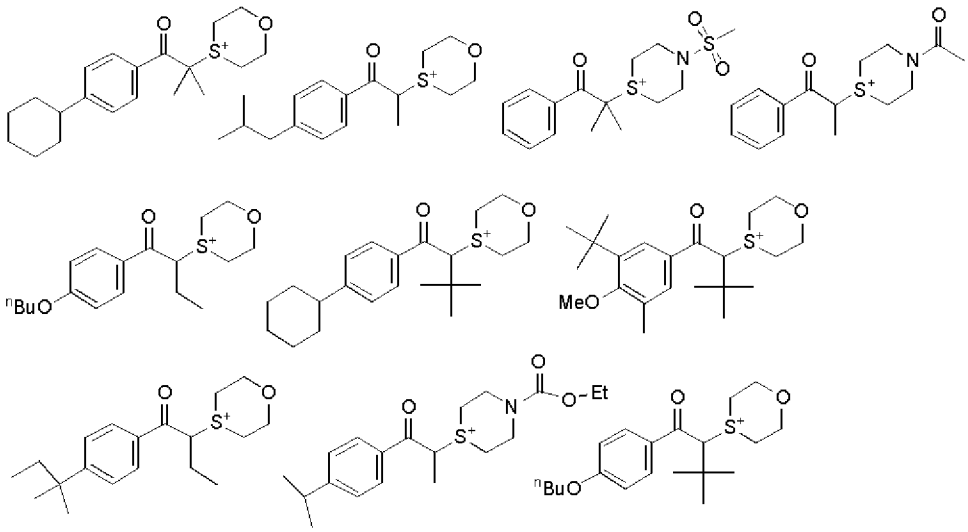


[0246]

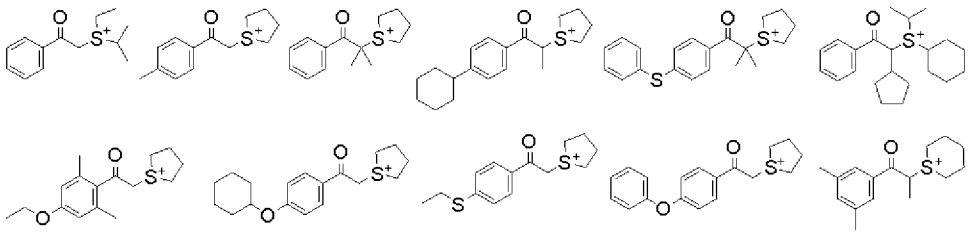
[化45]



[0247] [化46]



[0248] [化47]

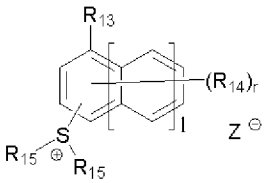


[0249] 次に、化合物（ＺＩ－４）について説明する。

化合物（ＺＩ－４）は、下記一般式（ＺＩ－４）で表される。

[0250]

[化48]



(ZI-4)

[0251] 一般式（ＺＩ－４）中、

R_{13}は水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、又はシクロアルキル基を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

R_{14}は複数存在する場合は各々独立して、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、又はシクロアルキル基を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

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

ｌは０～２の整数を表す。

ｒは０～８の整数を表す。

Z^-は、非求核性アニオンを表し、一般式（ＺＩ）に於けるZ^-と同様の非求核性アニオンを挙げることができる。

[0252] 一般式（ＺＩ－４）において、R_{13}、R_{14}及びR_{15}のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数１～１０のものが好ましく、メチル基、エチル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基等が好ましい。

[0253] R_{13}、R_{14}及び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（好ましくは炭素原子数３～２０のシクロアルキル基）が挙げられ、特にシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルが好ましい。

[0254] R_{13}及びR_{14}のアルコキシ基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数１～１０のものが好ましく、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキ

シ基、ｎ－ブトキシ基等が好ましい。

[0255] R_{13}及びR_{14}のアルコキシカルボニル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数２～１１のものが好ましく、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ｎ－ブトキシカルボニル基等が好ましい。

[0256] R_{13}及びR_{14}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（好ましくは炭素原子数３～２０のシクロアルキル基）が挙げられ、例えば、単環若しくは多環のシクロアルキルオキシ基、及び、単環若しくは多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基が挙げられる。これら基は、置換基を更に有していてもよい。

[0257] R_{13}及びR_{14}の単環若しくは多環のシクロアルキルオキシ基としては、総炭素数が７以上であることが好ましく、総炭素数が７以上１５以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル基を有することが好ましい。総炭素数７以上の単環のシクロアルキルオキシ基とは、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、シクロドデカニルオキシ基等のシクロアルキルオキシ基に、任意にアルキル基、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシルオキシ基、カルボキシ基等の置換基を有する単環のシクロアルキルオキシ基であって、該シクロアルキル基上の任意の置換基と合わせた総炭素数が７以上のものを表す。

また、総炭素数が７以上の多環のシクロアルキルオキシ基としては、ノルボルニルオキシ基、トリシクロデカニルオキシ基、テトラシクロデカニルオキシ基、アダマンチルオキシ基等が挙げられる。

[0258] R_{13}及びR_{14}の単環若しくは多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基としては、総炭素数が７以上であることが好ましく、総炭素数が７以上１５以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基であることが好ましい。総炭素数７以上の、単環のシクロアルキ

ル基を有するアルコキシ基とは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプトキシ、オクチルオキシ、ドデシルオキシ、２－エチルヘキシルオキシ、イソプロポキシ、ｓｅｃ－ブトキシ、ｔ－ブトキシ、ｉｓｏ－アミルオキシ等のアルコキシ基に上述の置換基を有していてもよい単環シクロアルキル基が置換したものであり、置換基も含めた総炭素数が７以上のものを表す。たとえば、シクロヘキシルメトキシ基、シクロペンチルエトキシ基、シクロヘキシルエトキシ基等が挙げられ、シクロヘキシルメトキシ基が好ましい。

[0259] また、総炭素数が７以上の多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基としては、ノルボルニルメトキシ基、ノルボルニルエトキシ基、トリシクロデカニルメトキシ基、トリシクロデカニルエトキシ基、テトラシクロデカニルメトキシ基、テトラシクロデカニルエトキシ基、アダマンチルメトキシ基、アダマンチルエトキシ基等が挙げられ、ノルボルニルメトキシ基、ノルボルニルエトキシ基等が好ましい。

[0260] R_{14}のアルキルカルボニル基のアルキル基としては、上述したR_{13}～R_{15}としてのアルキル基と同様の具体例が挙げられる。

[0261] R_{14}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、炭素原子数１～１０のものが好ましく、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、ｎ－プロパンスルホニル基、ｎ－ブタンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等が好ましい。

[0262] 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。

[0263] ２個のR_{15}が互いに結合して形成してもよい環構造としては、２個のR_{15}が一般式（ＺＩ－４）中の硫黄原子と共に形成する５員又は６員の環、特に好ましくは５員の環（即ち、テトラヒドロチオフェン環）が挙げられ、アリー

ル基又はシクロアルキル基と縮環していてもよい。この２価のR_{15}は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、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、アルコキアルキル基、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。上記環構造に対する置換基は、複数個存在しても良く、また、それらが互いに結合して環（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など）を形成しても良い。

一般式（ＺＩ－４）におけるR_{15}としては、メチル基、エチル基、ナフチル基、２個のR_{15}が互いに結合して硫黄原子と共にテトラヒドロチオフェン環構造を形成する２価の基等が好ましい。

[0264] R_{13}及びR_{14}が有し得る置換基としては、水酸基、アルコキシ基、又はアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子（特に、フッ素原子）が好ましい。

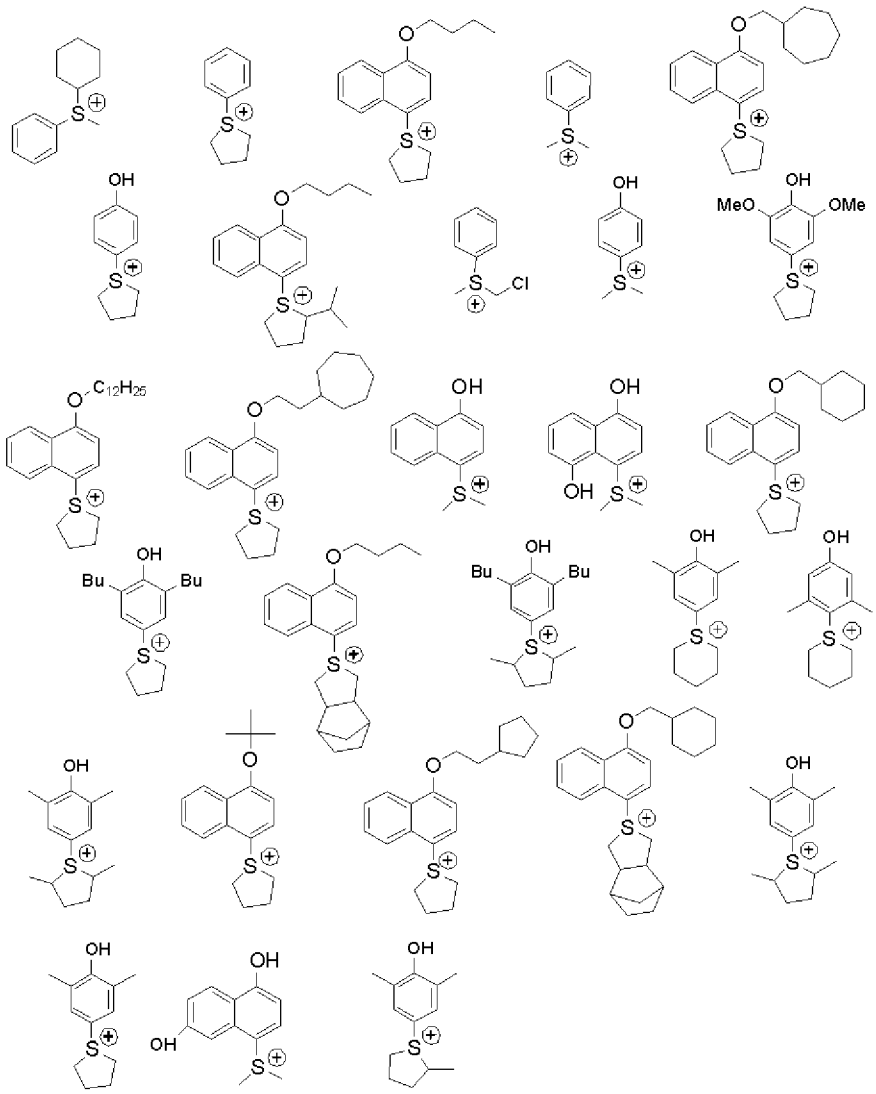
[0265] ｌとしては、０又は１が好ましく、１がより好ましい。

ｒとしては、０～２が好ましい。

[0266] 本発明における一般式（ＺＩ－４）で表される化合物のカチオンとしては以下の具体例が挙げられる。

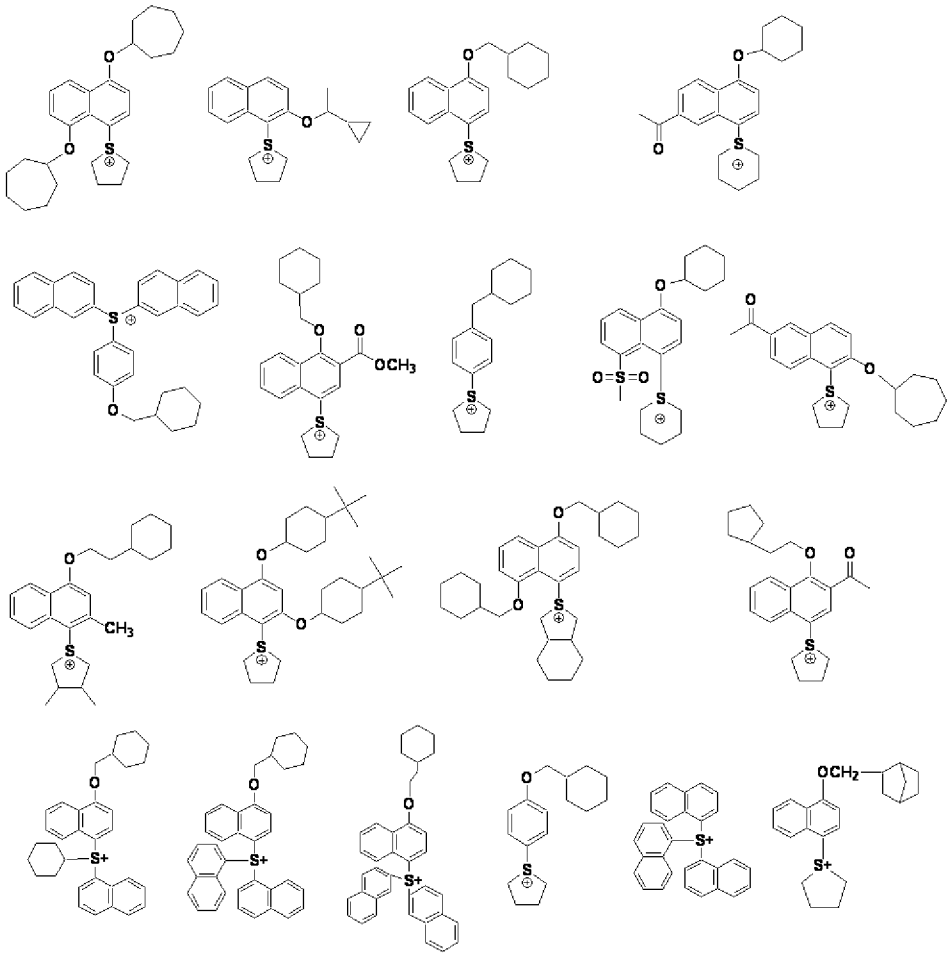
[0267]

[化49]



[0268]

[化50]



[0269] 次に、一般式（ＺＩＩ）、（ＺＩＩＩ）について説明する。

一般式（ＺＩＩ）、（ＺＩＩＩ）中、

R_{204}～R_{207}は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_{204}～R_{207}のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。R_{204}～R_{207}のアリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基の骨格としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン等を挙げることができる。

R_{204}～R_{207}におけるアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは

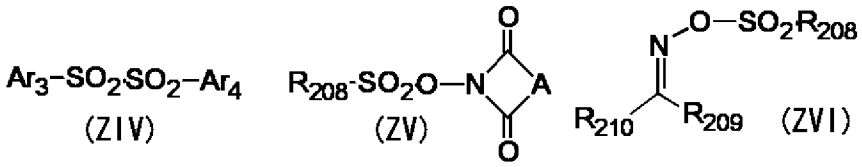
、炭素数１～１０の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数３～１０のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。

R_{204}～R_{207}のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。R_{204}～R_{207}のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数１～１５）、シクロアルキル基（例えば炭素数３～１５）、アリール基（例えば炭素数６～１５）、アルコキシ基（例えば炭素数１～１５）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

Z^-は、非求核性アニオンを表し、一般式（ＺＩ）に於けるZ^-の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

[0270] 酸発生剤として、更に、下記一般式（ＺＩＶ）、（ＺＶ）、（ＺＶＩ）で表される化合物も挙げられる。

[0271] [化51]



[0272] 一般式（ＺＩＶ）～（ＺＶＩ）中、

Ar_3及びAr_4は、各々独立に、アリール基を表す。

R_{208}、R_{209}及びR_{210}は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

Ａは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

Ar_3、Ar_4、R_{208}、R_{209}及びR_{210}のアリール基の具体例としては、上記一般式（ＺＩ－１）におけるR_{201}、R_{202}及びR_{203}としてのアリール基の具体例と同様のものを挙げることができる。

R_{208}、R_{209}及びR_{210}のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例としては、それぞれ、上記一般式（ＺＩ－２）におけるR_{201}、R_{202}及びR_{203}としてのアル

キル基及びシクロアルキル基の具体例と同様のものを挙げることができる。

Ａのアルキレン基としては、炭素数１～１２のアルキレン（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基など）を、Ａのアルケニレン基としては、炭素数２～１２のアルケニレン基（例えば、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基など）を、Ａのアリーレン基としては、炭素数６～１０のアリーレン基（例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基など）を、それぞれ挙げることができる。

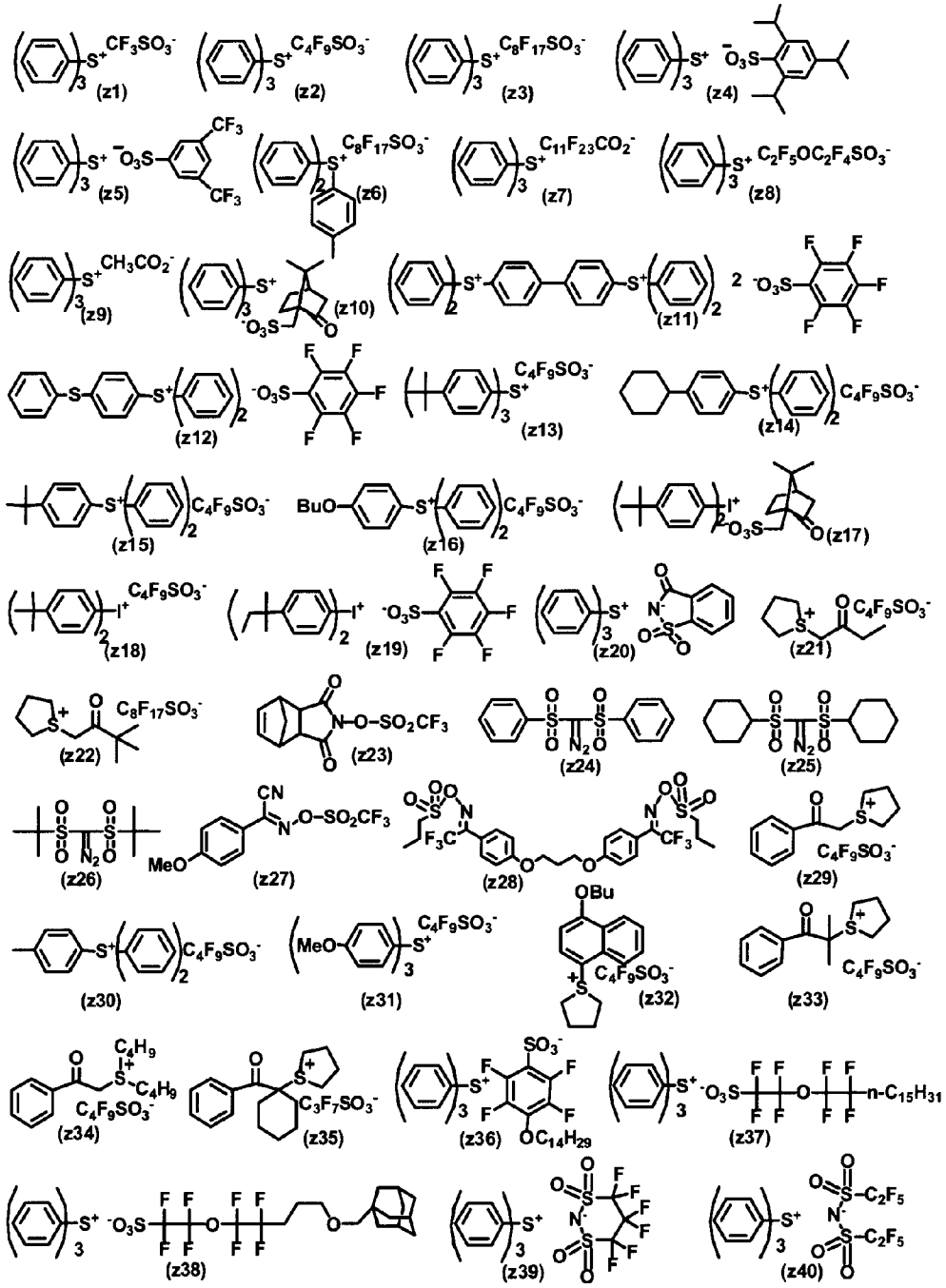
[0273] 酸発生剤の内でより好ましくは、一般式（ＺＩ）～（ＺＩＩＩ）で表される化合物である。

また、酸発生剤として、スルホン酸基又はイミド基を１つ有する酸を発生する化合物が好ましく、更に好ましくは１価のパーフルオロアルカンスルホン酸を発生する化合物、又は１価のフッ素原子若しくはフッ素原子を含有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物、又は１価のフッ素原子若しくはフッ素原子を含有する基で置換されたイミド酸を発生する化合物であり、更により好ましくは、フッ化置換アルカンスルホン酸、フッ素置換ベンゼンスルホン酸、フッ素置換イミド酸又はフッ素置換メチド酸のスルホニウム塩である。使用可能な酸発生剤は、発生した酸のｐＫａが－１以下のフッ化置換アルカンスルホン酸、フッ化置換ベンゼンスルホン酸、フッ化置換イミド酸であることが特に好ましく、感度が向上する。

[0274] 酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

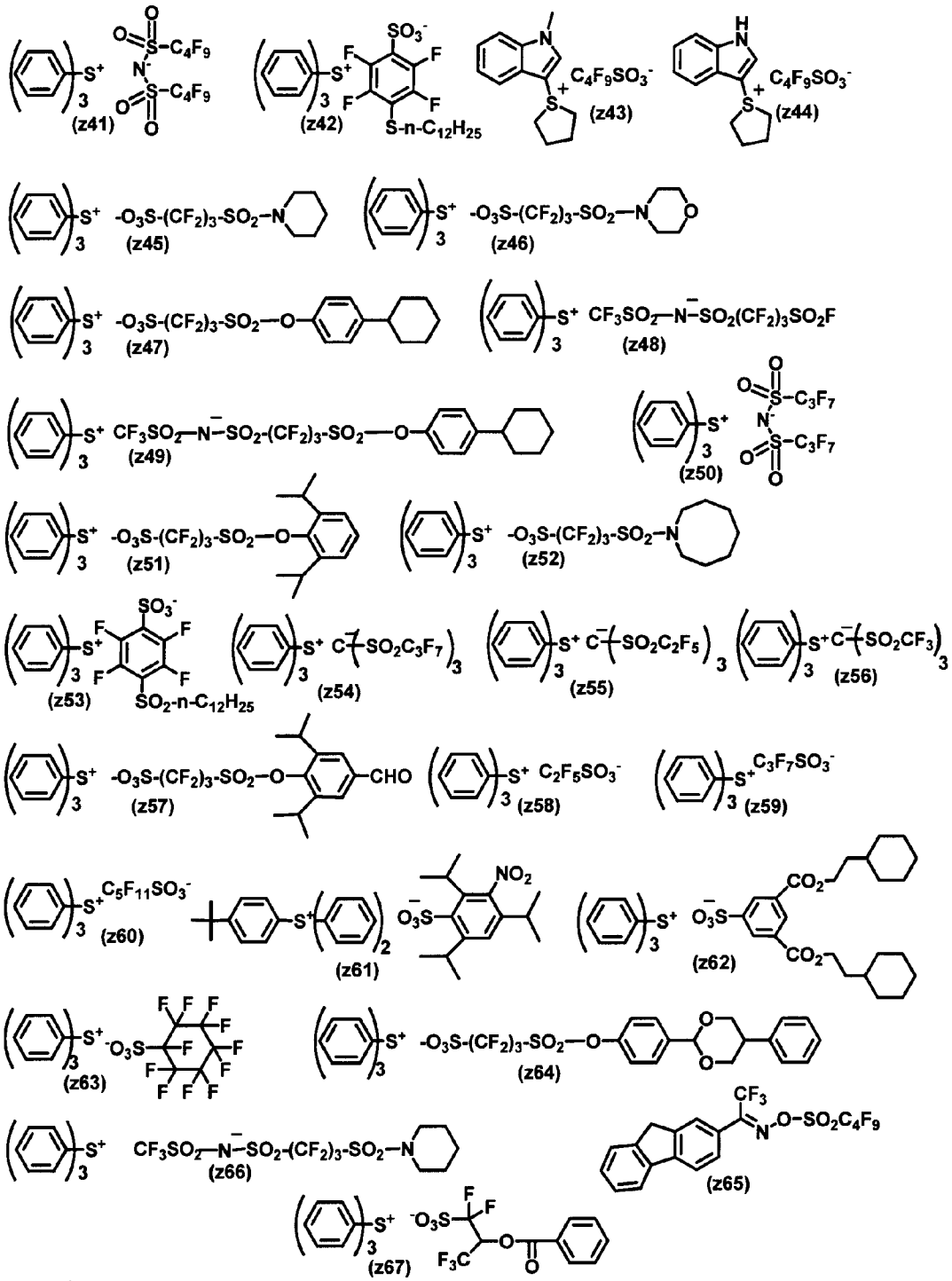
[0275]

[化52]


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

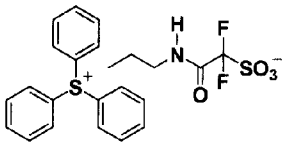
[0276]

[化53]

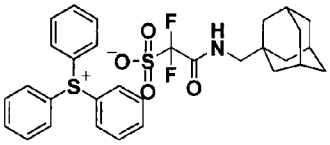

(z41)
(z42)
(z43)
(z44)
(z45)
(z46)
(z47)
(z48)
(z49)
(z50)
(z51)
(z52)
(z53)
(z54)
(z55)
(z56)
(z57)
(z58)
(z59)
(z60)
(z61)
(z62)
(z63)
(z64)
(z65)
(z66)
(z67)

[0277]

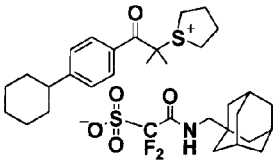
[化54]



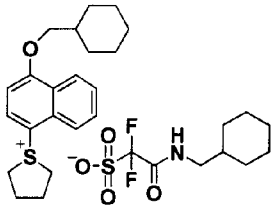
(z68)



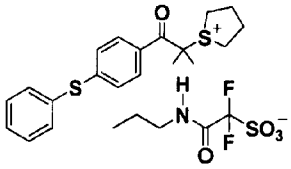
(z69)



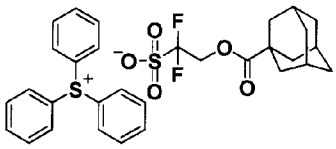
(z70)



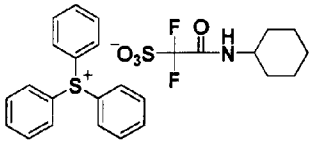
(z71)



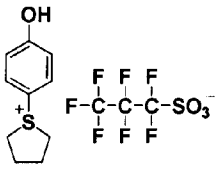
(z72)



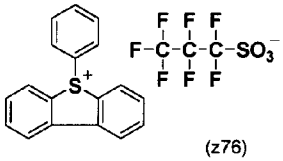
(z73)



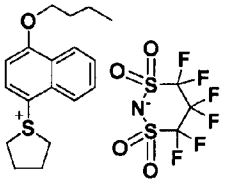
(z74)



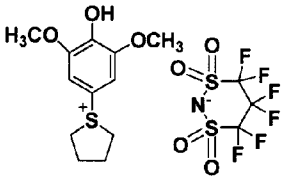
(z75)



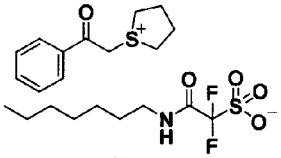
(z76)



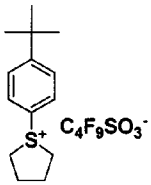
(z77)



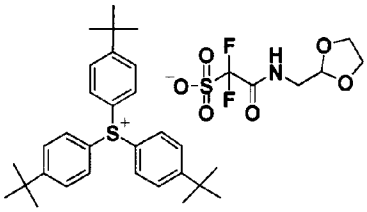
(z78)



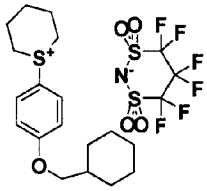
(z79)



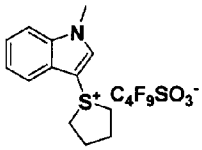
(z80)



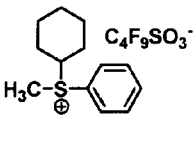
(z81)



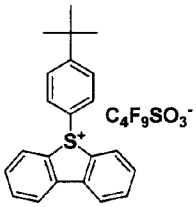
(z82)



(z83)

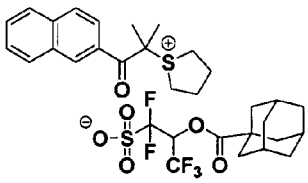


(z84)

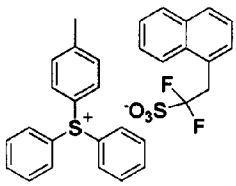


(z85)

(z86)



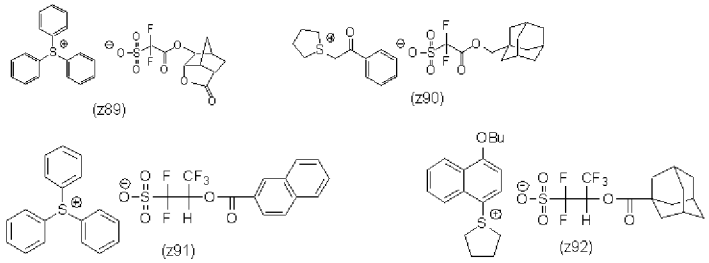
(z87)



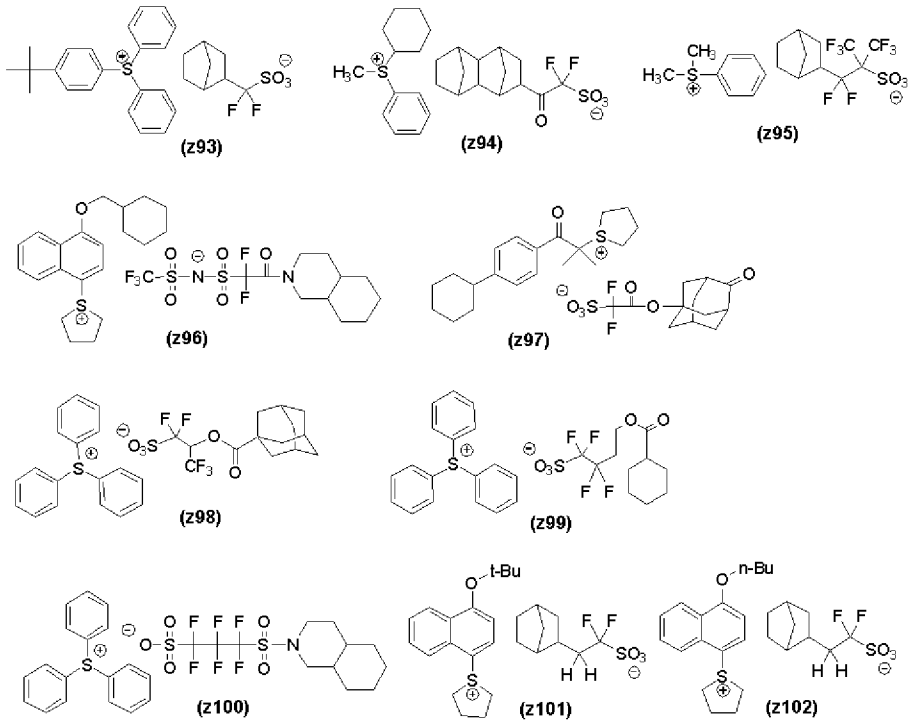
(z88)

[0278]

[化55]

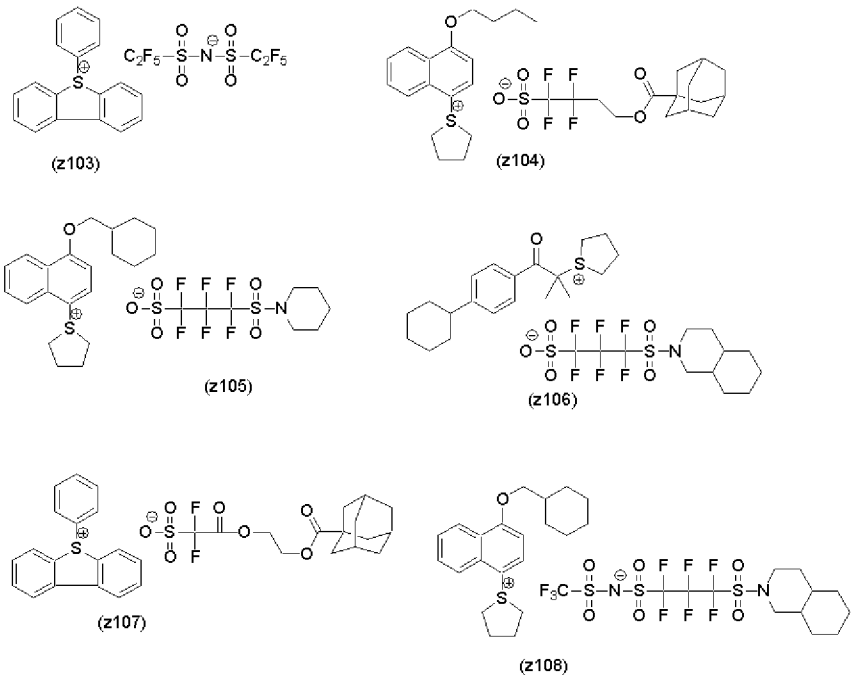


[0279] [化56]



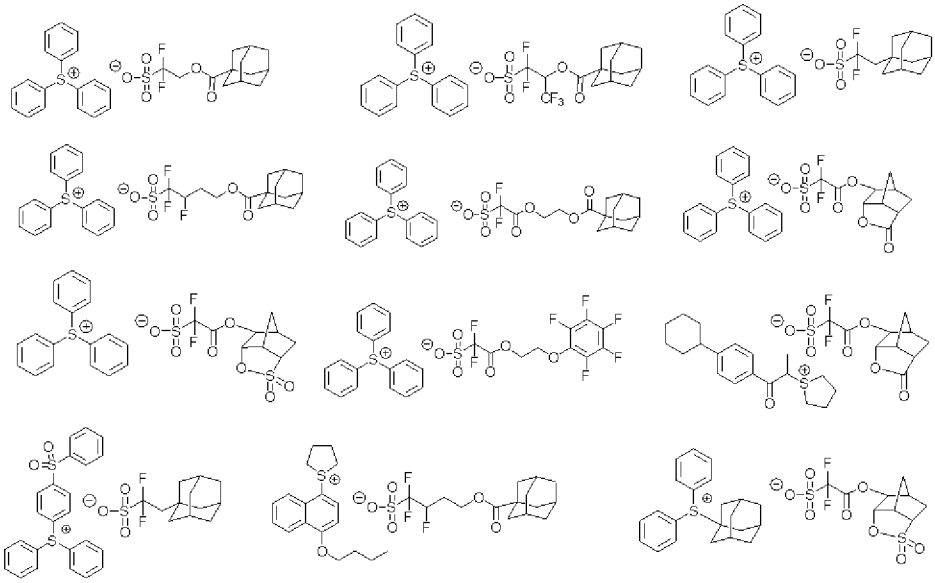
[0280]

[化57]



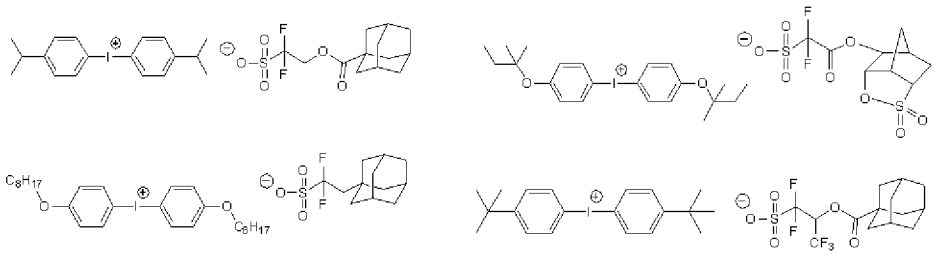
[0281] また、化合物（Ｂ）の内、上記一般式（Ｂ－１）～（Ｂ－３）のいずれかで表されるアニオンを有するものとして、特に好ましい例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0282] [化58]



[0283]

[化59]



[0284] 酸発生剤は、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、特開２０１０－１００５９５号公報の［０２００］～［０２１０］、国際公開第２０１１／０９３２８０号の［００５１］～［００５８］、国際公開第２００８／１５３１１０号の［０３８２］～［０３８５］、特開２００７－１６１７０７号公報等に記載の方法に準じて合成することができる。

酸発生剤は、１種類単独又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（上記一般式（ＺＩ－３）又は（ＺＩ－４）で表される場合は除く。）の組成物中の含有量は、感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、０．１～３０質量％が好ましく、より好ましくは０．５～２５質量％、更に好ましくは３～２０質量％、特に好ましくは３～１５質量％である。

また、酸発生剤が上記一般式（ＺＩ－３）又は（ＺＩ－４）により表される場合には、その含有量は、組成物の全固形分を基準として、５～３５質量％が好ましく、６～３０質量％がより好ましく、６～３０質量％が更に好ましく、６～２５質量％が特に好ましい。

[0285] ［３］（Ｃ）溶剤

本発明で使用される感放射線性樹脂組成物は、溶剤（Ｃ）を含有する

感放射線性樹脂組成物を調製する際に使用することができる溶剤（Ｃ）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）、環を有しても良いモノケトン化合物（好ましくは炭素数４～１０）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルビン酸アルキル等の有機溶剤を挙げることができる。

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［０４４１］～［０４５５］に記載のものを挙げることができる。

[0286] 本発明においては、溶剤（Ｃ）として、混合溶剤を使用してもよい。

例えば、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、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、酢酸アルキルなどから選ばれる２種以上の混合溶剤が好ましく、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）（以下、溶剤Ａともいう）と、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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、及び酢酸ブチルから選ばれる１種または２種の溶剤（以下、溶剤Ｂともいう）との混合溶剤が好ましい。

混合溶剤の混合比（溶剤Ａ／溶剤Ｂ）（質量比）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。

溶剤（Ｃ）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。

[0287] ［４］疎水性樹脂（Ｄ）

本発明で使用される感放射線性樹脂組成物は、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）上記樹脂（Ａ）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、液浸液追随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。

[0288] 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ＣＨ$_3$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さらに好ましい。

[0289] 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。

[0290] 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。

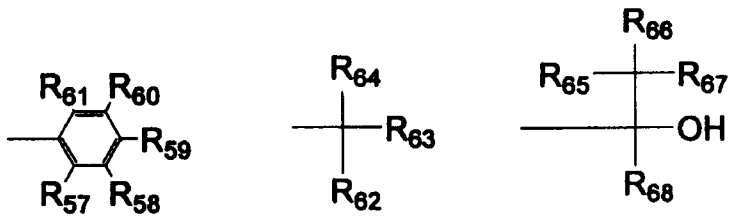
フッ素原子を有するアルキル基（好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは炭素数１～４）は、少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐アルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

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。

[0291] 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。

[0292] [化60]



(F2) (F3) (F4)

[0293] 一般式（Ｆ２）～（Ｆ４）中、

R_{57}～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}～R_{61}少なくとも１つ、R_{62}～R_{64}の少なくとも１つ、及びR_{65}～R_{68}の少なくとも１つは、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}～R_{61}及びR_{65}～R_{67}は、全てがフッ素原子であることが好ましい。R_{62}、R_{63}及びR_{68}は、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。

[0294] 一般式（Ｆ２）で表される基の具体例としては、例えば、ｐ－フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、３，５－ジ（トリフルオロメチル）フェニル基等が挙げられる。

一般式（Ｆ３）で表される基の具体例としては、トリフルオロメチル基、

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

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

[0295] フッ素原子を含む部分構造は、主鎖に直接結合しても良く、更に、アルキレン基、フェニレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合及びウレイレン結合よりなる群から選択される基、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良い。

[0296] 以下、フッ素原子を有する繰り返し単位の具体例としては、特開２０１２-０７３４０２号公報の段落０２７４～０２７６（対応する米国特許出願公開第２０１２／０７７１２２号明細書の段落０３９８～０３９９）に記載の繰り返し単位を参照でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0297] 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、特開２０１２-０７３４０２号公報の段落０２７７～０２８１（対応する米国特許出願公開第２０１２／０７７１２２号明細書の段落０４００～０４０５）に記載の部分構造を参照でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0298] また、上記したように、疎水性樹脂（Ｄ）は、側鎖部分にＣＨ$_3$部分構造を含むことも好ましい。

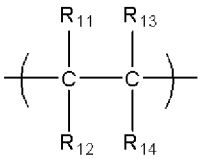
ここで、上記樹脂（Ｄ）中の側鎖部分が有するＣＨ$_3$部分構造（以下、単に「側鎖ＣＨ$_3$部分構造」ともいう）には、エチル基、プロピル基等が有するＣＨ$_3$部分構造を包含するものである。

一方、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ＣＨ$_3$部分構造に包含されないものとする。

[0299] より具体的には、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、Ｒ$_{11}$～Ｒ$_{14}$がＣＨ$_3$「そのもの」である場合、そのＣＨ$_3$は、本発明における側鎖部分が有するＣＨ$_3$部分構造には包含されない。

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

[0300] [化61]



(M)

[0301] 上記一般式（Ｍ）中、

Ｒ$_{11}$～Ｒ$_{14}$は、各々独立に、側鎖部分を表す。

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

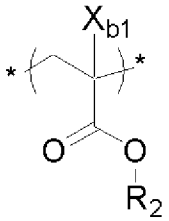
Ｒ$_{11}$～Ｒ$_{14}$についての１価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカル

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。

[0302] 疎水性樹脂（Ｄ）は、側鎖部分にＣＨ$_3$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。

[0303] 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。

[0304] [化62]



(II)

[0305] 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、上記樹脂（Ａ）において説明した“酸の作用により分解して極性基を生じる基”を有さない有機基であることが好ましい。

[0306] 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。

[0307] 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

基を有していても良い。

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ＣH_3部分構造を有する酸に安定な有機基は、ＣH_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。

[0308] R_2に於ける、１つ以上のＣH_3部分構造を有するアルキル基としては、炭素数３～２０の分岐のアルキル基が好ましい。

[0309] R_2に於ける、１つ以上のＣH_3部分構造を有するシクロアルキル基は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数５以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は６～３０個が好ましく、特に炭素数７～２５個が好ましい。

R_2に於ける、１つ以上のＣH_3部分構造を有するアルケニル基としては、炭素数１～２０の直鎖又は分岐のアルケニル基が好ましく、分岐のアルケニル基がより好ましい。

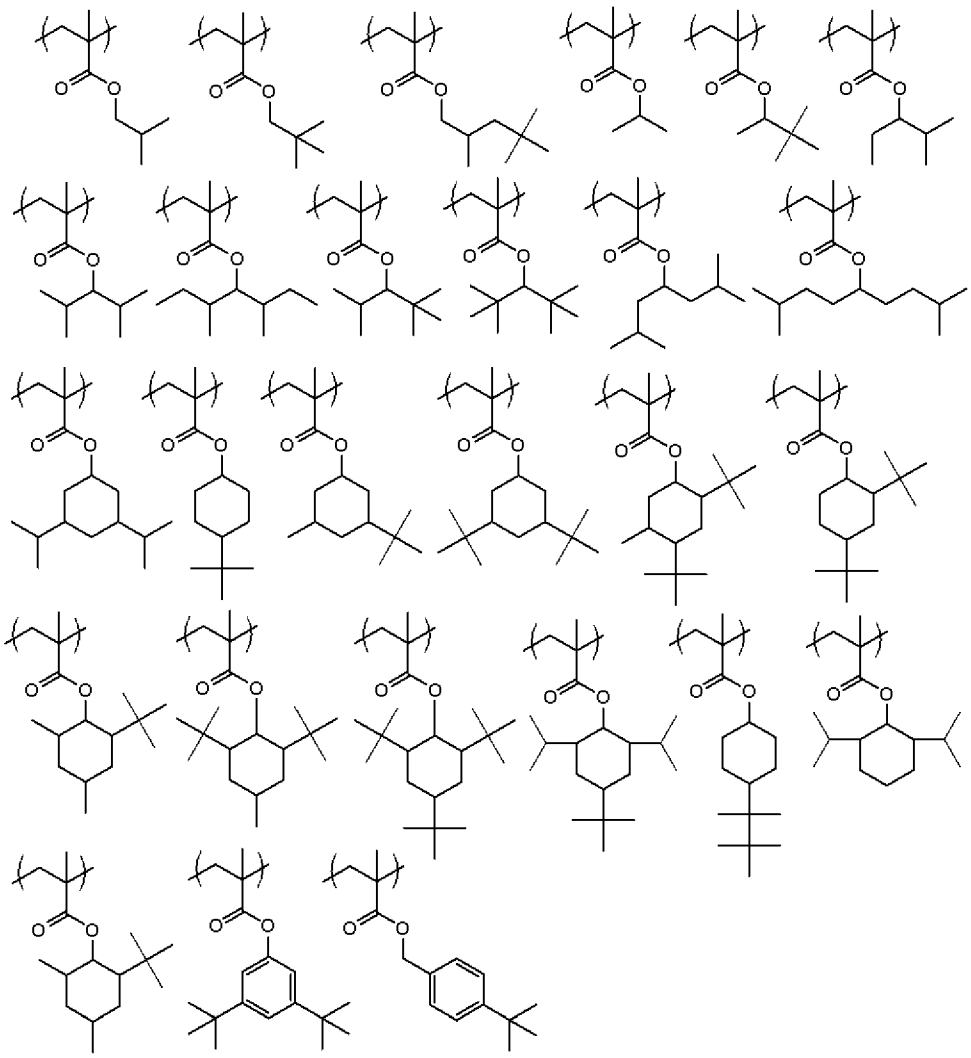
R_2に於ける、１つ以上のＣH_3部分構造を有するアリール基としては、炭素数６～２０のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができ、好ましくはフェニル基である。

R_2に於ける、１つ以上のＣH_3部分構造を有するアラルキル基としては、炭素数７～１２のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

[0310] 一般式（ＩＩ）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。

[0311]

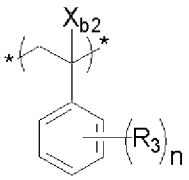
[化63]



[0312] 一般式（ＩＩ）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。

[0313] 以下、一般式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

[0314] [化64]



(III)

[0315] 上記一般式（ＩＩＩ）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CH_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。

[0316] 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、水素原子である事が好ましい。

X_{b2}は、水素原子であることが好ましい。

[0317] 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、樹脂（Ａ）において説明した“酸の作用により分解して極性基を生じる基”を有さない有機基であることが好ましい。

[0318] R_3としては、１つ以上のCH_3部分構造を有する、アルキル基が挙げられる。

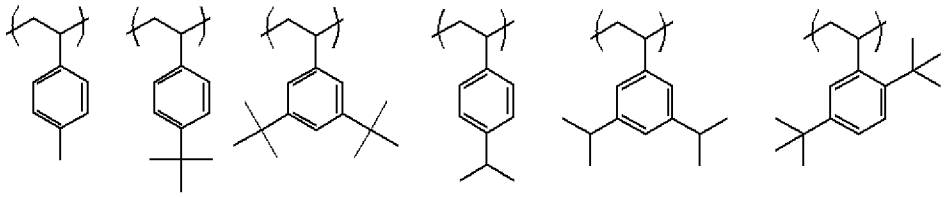
R_3としての１つ以上のCH_3部分構造を有する酸に安定な有機基は、CH_3部分構造を１個以上１０個以下有することが好ましく、１個以上８個以下有することがより好ましく、１個以上４個以下有することが更に好ましい。

[0319] R_3に於ける、１つ以上のCH_3部分構造を有するアルキル基としては、炭素数３～２０の分岐のアルキル基が好ましい。

[0320] 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。

[0321] 一般式（ＩＩＩ）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。

[0322] [化65]



[0323] 一般式（ＩＩＩ）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。

[0324] 樹脂（Ｄ）が、側鎖部分にＣＨ$_3$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（ＩＩ）で表される繰り返し単位、及び、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）の含有量は、樹脂（Ｃ）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、樹脂（Ｃ）の全繰り返し単位に対して、通常、１００モル％以下である。

[0325] 樹脂（Ｄ）が、一般式（ＩＩ）で表される繰り返し単位、及び、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、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、樹脂（Ｃ）の表面自由エネルギーが増加する。その結果として、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。

[0326] 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、（ｉｉ）側鎖部分にＣＨ$_3$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

[0327] 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。

[0328] 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良い。

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。

[0329] 酸基（ｘ）を有する繰り返し単位の具体例としては、特開２０１２-０７３４０２号公報の段落０２８５～０２８７（対応する米国特許出願公開第２０１２／０７７１２２号明細書の段落０４１４）に記載の繰り返し単位を参照でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0330] 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。

[0331] 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（Ａ）の項で説明したラクトン構造を有する繰り返し単位と同様

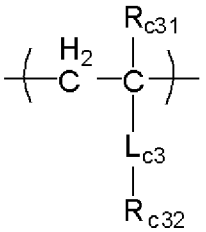
のものが挙げられる。

[0332] 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を基準として、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。

[0333] 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は、樹脂（Ａ）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良い。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、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。

[0334] 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。

[0335] [化66]



(III)

[0336] 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良い）、シアノ基又は－CH_2－Ｏ－Rac_2基を表す。式中、Rac_2は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。R_{c31}は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

R_{c32}は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基又はアリール基を有する基を表す。これら基はフッ素原子、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。

[0337] 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。

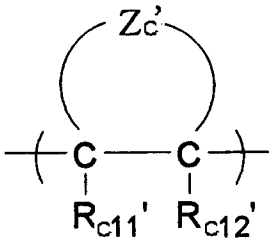
R_{c32}は無置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

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）により表される繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂中の全繰り返し単位を基準として、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。

[0338] 疎水性樹脂（Ｄ）は、更に、下記一般式（ＣＩＩ－ＡＢ）で表される繰り返し単位を有することも好ましい。

[0339] [化67]



（ＣＩＩ－ＡＢ）

[0340] 式（ＣＩＩ－ＡＢ）中、

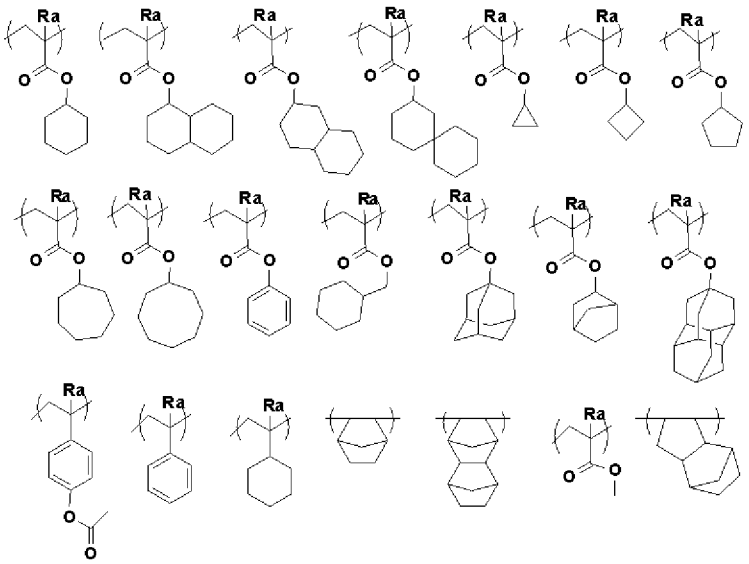
R_{c11}’及びR_{c12}’は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

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）により表される繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂中の全繰り返し単位を基準として、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。

[0341] 以下に一般式（ＩＩＩ）、（ＣＩＩ－ＡＢ）で表される繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、Ｒａは、Ｈ、CH_3、CH_2OH、CF_3又はＣＮを表す。

[0342] [化68]



[0343] 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。

[0344] 一方、特に樹脂（Ｄ）が側鎖部分にCH_3部分構造を含む場合においては、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り返し単位の含有量が、樹脂（Ｄ）中の全繰り返し単位に対して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、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り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り返し単位が、樹脂（Ｄ）の全繰り返し単位中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。

[0345] 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、感放射線性樹脂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。

[0346] 疎水性樹脂（Ｄ）は、樹脂（Ａ）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感放射線性樹脂組成物が得られる。また、解像度、レジスト形状、レジストパターンの側壁、ラフネスなどの点から、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ、分散度ともいう）は、１～５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。

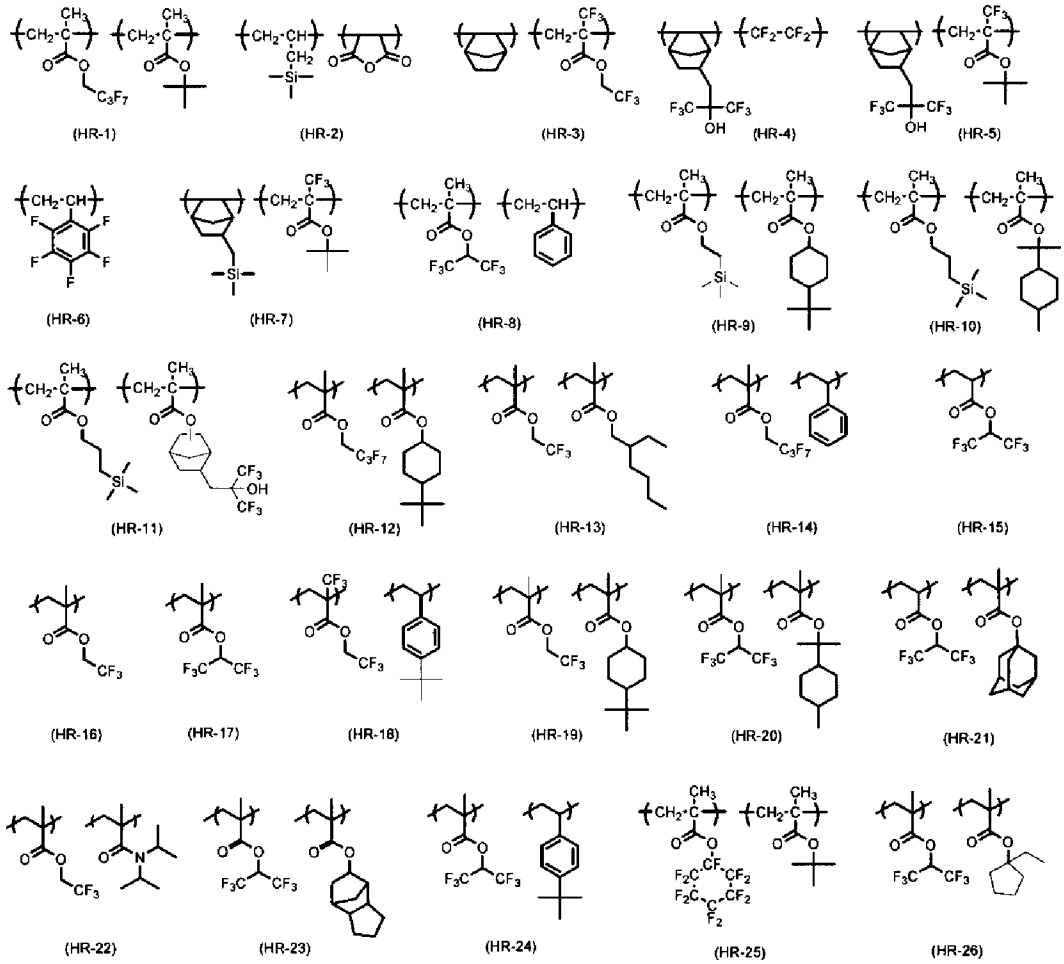
[0347] 疎水性樹脂（Ｄ）は、各種市販品を利用することもできるし、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を１～１０時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。

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（Ａ）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。

[0348] 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モル比（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。

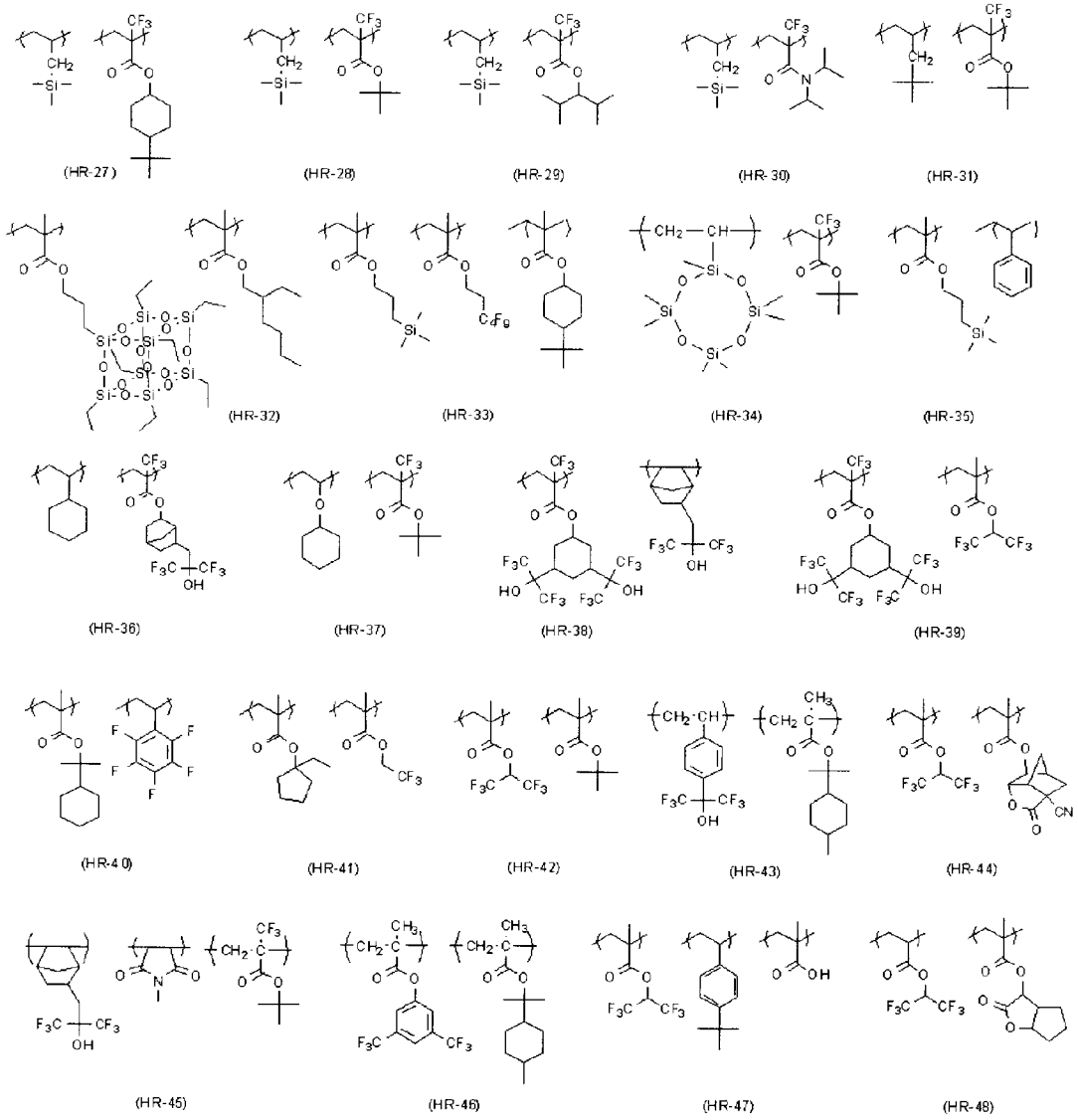
[0349]

[化69]


(HR-1)
(HR-2)
(HR-3)
(HR-4)
(HR-5)
(HR-6)
(HR-7)
(HR-8)
(HR-9)
(HR-10)
(HR-11)
(HR-12)
(HR-13)
(HR-14)
(HR-15)
(HR-16)
(HR-17)
(HR-18)
(HR-19)
(HR-20)
(HR-21)
(HR-22)
(HR-23)
(HR-24)
(HR-25)
(HR-26)

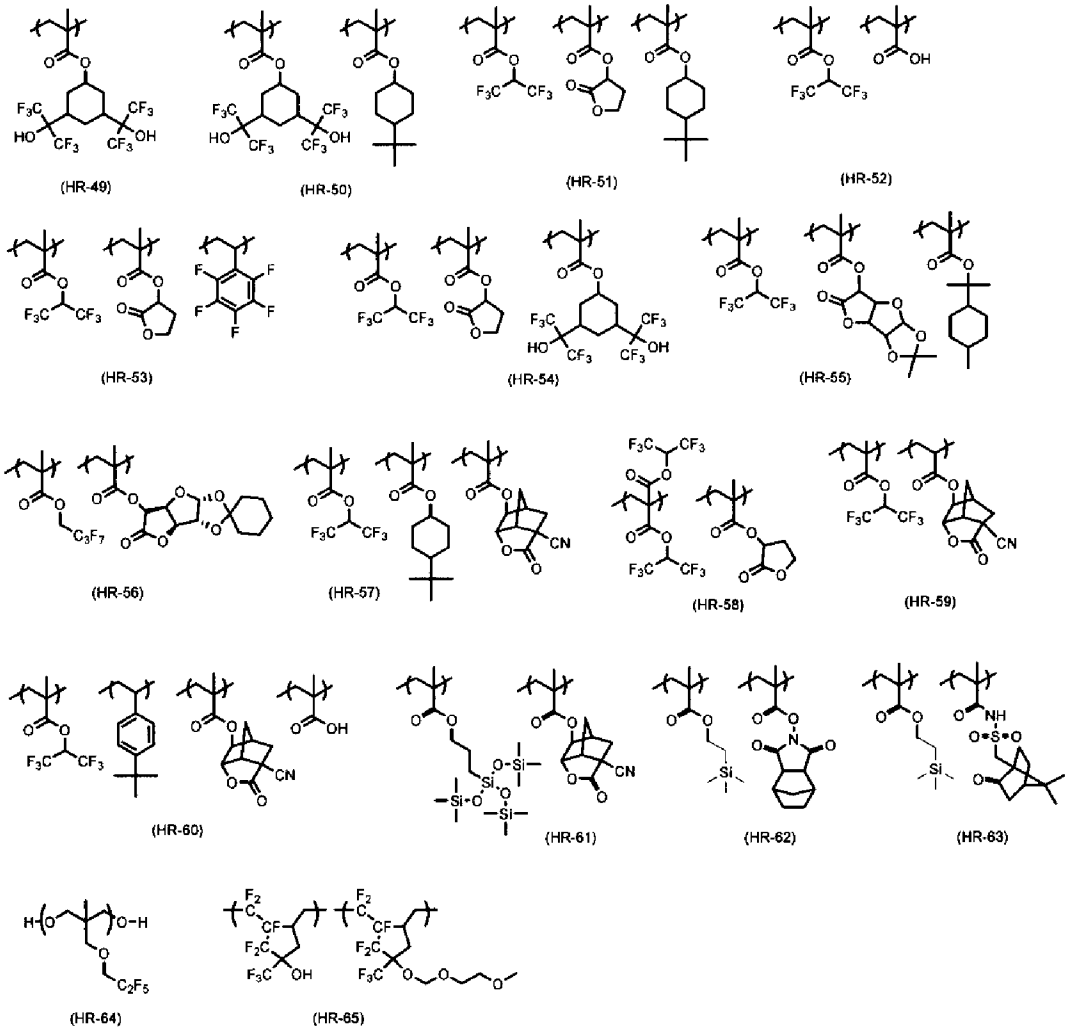
[0350]

[化70]


(HR-27)
(HR-28)
(HR-29)
(HR-30)
(HR-31)
(HR-32)
(HR-33)
(HR-34)
(HR-35)
(HR-36)
(HR-37)
(HR-38)
(HR-39)
(HR-40)
(HR-41)
(HR-42)
(HR-43)
(HR-44)
(HR-45)
(HR-46)
(HR-47)
(HR-48)

[0351]

[化71]


(HR-49)
(HR-50)
(HR-51)
(HR-52)
(HR-53)
(HR-54)
(HR-55)
(HR-56)
(HR-57)
(HR-58)
(HR-59)
(HR-60)
(HR-61)
(HR-62)
(HR-63)
(HR-64)
(HR-65)

[0352]

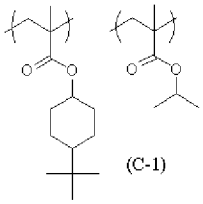
[表1]

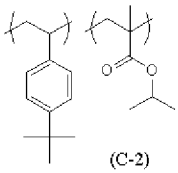
樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-1	50/50	4900	1.4
HR-2	50/50	5100	1.6
HR-3	50/50	4800	1.5
HR-4	50/50	5300	1.6
HR-5	50/50	4500	1.4
HR-6	100	5500	1.6
HR-7	50/50	5800	1.9
HR-8	50/50	4200	1.3
HR-9	50/50	5500	1.8
HR-10	40/60	7500	1.6
HR-11	70/30	6600	1.8
HR-12	40/60	3900	1.3
HR-13	50/50	9500	1.8
HR-14	50/50	5300	1.6
HR-15	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

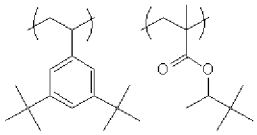
樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-36	50/50	6000	1.5
HR-37	50/50	5000	1.6
HR-38	50/50	4000	1.4
HR-39	20/80	6000	1.4
HR-40	50/50	7000	1.4
HR-41	50/50	6500	1.6
HR-42	50/50	5200	1.6
HR-43	50/50	6000	1.4
HR-44	70/30	5500	1.6
HR-45	50/20/30	4200	1.4
HR-46	30/70	7500	1.6
HR-47	40/58/2	4300	1.4
HR-48	50/50	6800	1.6
HR-49	100	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

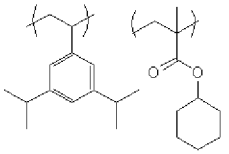
[0353]

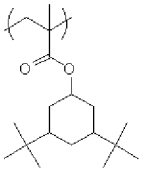
[化72]

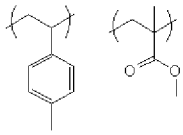

(C-1)

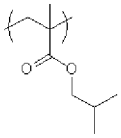

(C-2)

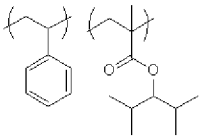

(C-3)

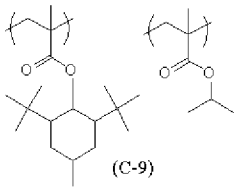

(C-4)

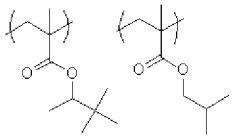

(C-5)

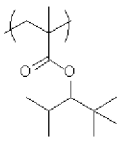

(C-6)

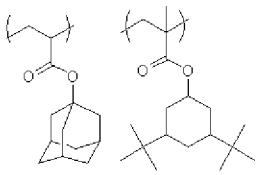

(C-7)

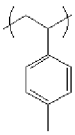

(C-8)

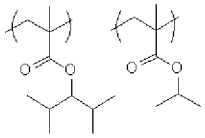

(C-9)

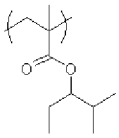

(C-10)

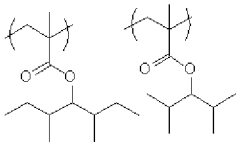

(C-11)


(C-12)


(C-13)

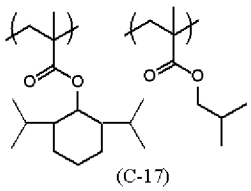

(C-14)


(C-15)

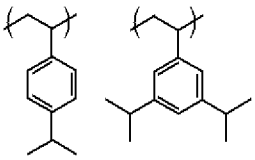

(C-16)

[0354]

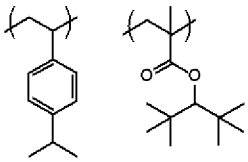
[化73]



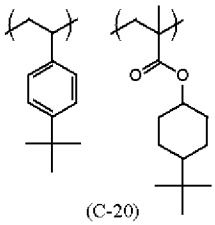
(C-17)



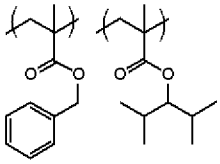
(C-18)



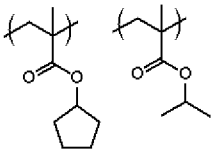
(C-19)



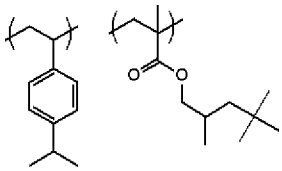
(C-20)



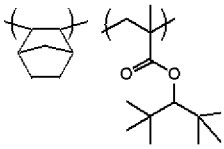
(C-21)



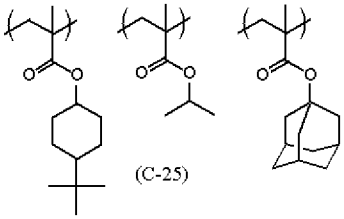
(C-22)



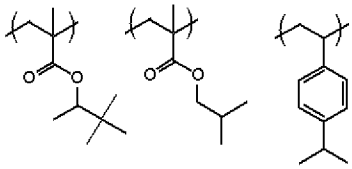
(C-23)



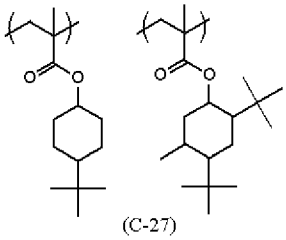
(C-24)



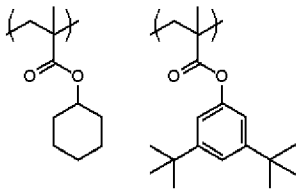
(C-25)



(C-26)



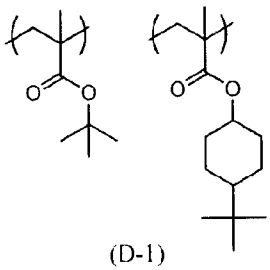
(C-27)



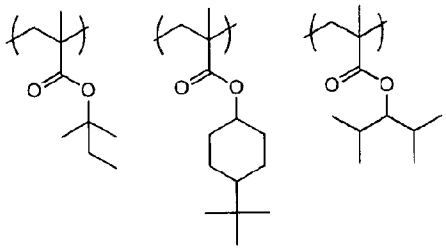
(C-28)

[0355]

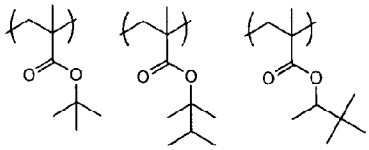
[化74]



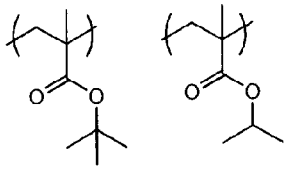
(D-1)



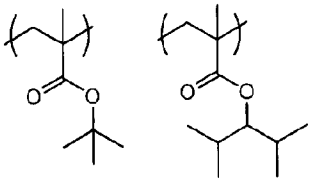
(D-2)



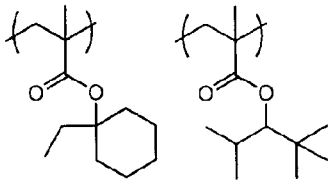
(D-3)



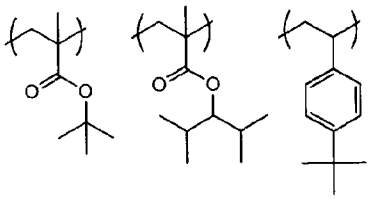
(D-4)



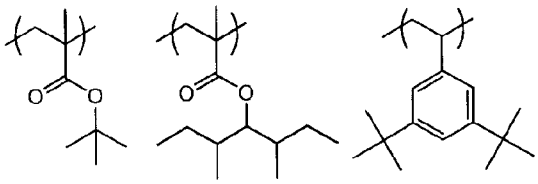
(D-5)



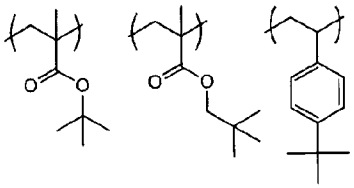
(D-6)



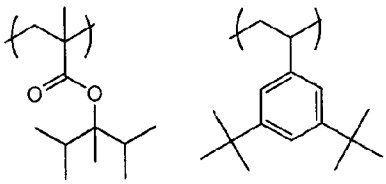
(D-7)



(D-8)



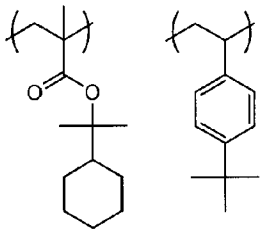
(D-9)



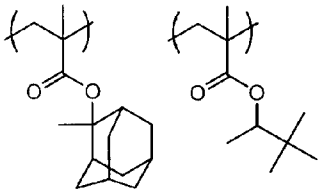
(D-10)

[0356]

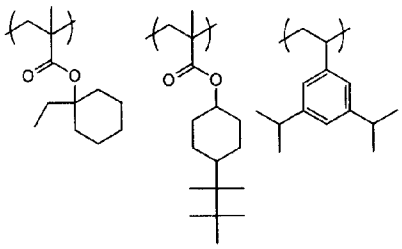
[化75]



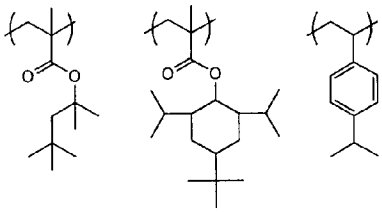
(D-11)



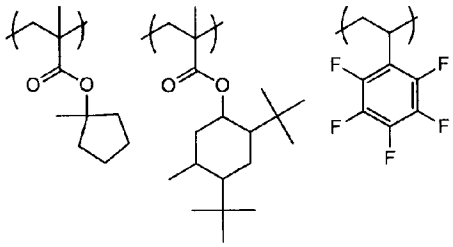
(D-12)



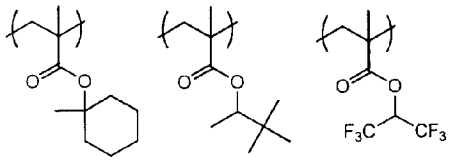
(D-13)



(D-14)



(D-15)



(D-16)

[0357]

[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

[0358]

[表3]

樹脂	組成	Mw	Mw／Mn
D−1	50／50	16500	1．72
D−2	10／50／40	18000	1．77
D−3	5／50／45	27100	1．69
D−4	20／80	26500	1．79
D−5	10／90	24700	1．83
D−6	10／90	15700	1．99
D−7	5／90／5	21500	1．92
D−8	5／60／35	17700	2．10
D−9	35／35／30	25100	2．02
D−10	70／30	19700	1．85
D−11	75／25	23700	1．80
D−12	10／90	20100	2．02
D−13	5／35／60	30100	2．17
D−14	5／45／50	22900	2．02
D−15	15／75／10	28600	1．81
D−16	25／55／20	27400	1．87

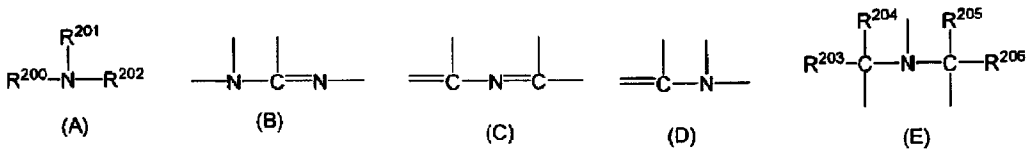
[0359] ［５］塩基性化合物

本発明で使用される感放射線性樹脂組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、塩基性化合物を含有することが好ましい。使用可能な塩基性化合物は特に限定されないが、例えば、以下の（１）～（５）に分類される化合物を用いることができる。

[0360] （１）塩基性化合物（Ｎ）

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（Ｎ）を挙げることができる。

[0361] [化76]



[0362] 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。

[0363] 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（Ｎ）として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジン等を挙げることができ、更に好ましい化合物（Ｎ）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（Ｎ）、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。

[0364] イミダゾール構造を有する化合物（Ｎ）としてはイミダゾール、２、４、５－トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、２－フェニルベンゾイミダゾール等が挙げられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物（Ｎ）としては１、４－ジアザビシクロ［２，２，２］オクタン、１、５－ジアザビシクロ［４，３，０］ノナ－５－エン、１、８－ジアザビシクロ［５，４，０］ウンデカ－７－エン等が挙げられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物（Ｎ）としてはテトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、２

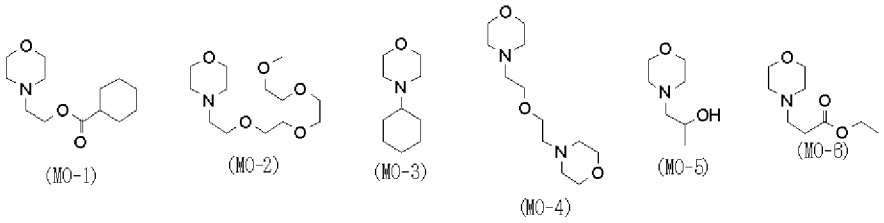
－オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス（ｔ－ブチルフェニル）スルホニウムヒドロキシド、ビス（ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、２－オキソプロピルチオフェニウムヒドロキシド等が挙げられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物（Ｎ）としてはオニウムヒドロキシド構造を有する化合物（Ｎ）のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン－１－カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等が挙げられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物（Ｎ）としては、トリ（ｎ－ブチル）アミン、トリ（ｎ－オクチル）アミン等を挙げることができる。アニリン化合物（Ｎ）としては、２，６－ジイソプロピルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジブチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジヘキシルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、Ｎ－フェニルジエタノールアミン、トリス（メトキシエトキシエチル）アミン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、Ｎ，Ｎ－ビス（ヒドロキシエチル）アニリン等を挙げることができる。

[0365] 好ましい塩基性化合物（Ｎ）として、更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物を挙げることができる。これら化合物の例としては、米国特許出願公開第２００７／０２２４５３９Ａ１号明細書の段落［００６６］に例示されている化合物（Ｃ１－１）～（Ｃ３－３）などが挙げられる。

[0366] また、下記化合物も塩基性化合物（Ｎ）として好ましい。

[0367]

[化77]



[0368] 塩基性化合物（Ｎ）としては、上述した化合物のほかに、特開２０１１－２２５６０号公報［０１８０］～［０２２５］、特開２０１２-１３７７３５号公報［０２１８］～［０２１９］、国際公開第２０１１／１５８６８７号［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。塩基性化合物（Ｎ）は、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する、塩基性化合物又はアンモニウム塩化合物であってもよい。

これらの塩基性化合物（Ｎ）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。

[0369] 感放射線性樹脂組成物は、塩基性化合物（Ｎ）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（Ｎ）の含有率は、感放射線性樹脂組成物の固形分を基準として、通常、０．００１～１０質量%、好ましくは０．０１～５質量%である。

酸発生剤と塩基性化合物（Ｎ）の組成物中の使用割合は、酸発生剤／塩基性化合物（モル比）＝２．５～３００であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が２．５以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時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。酸発生剤／塩基性化合物（Ｎ）（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。

[0370] （２）活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する、塩基性化合物又はアンモニウム塩化合物（Ｅ）

感放射線性樹脂組成物は、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する、塩基性化合物又はアンモニウム塩化合物（以下、「化合物（Ｅ）」ともいう）を含有することが好ましい。

化合物（Ｅ）は、塩基性官能基又はアンモニウム基と、活性光線又は放射線の照射により酸性官能基を発生する基とを有する化合物（Ｅ－１）であることが好ましい。すなわち、化合物（Ｅ）は、塩基性官能基と活性光線若しくは放射線の照射により酸性官能基を発生する基とを有する塩基性化合物、又は、アンモニウム基と活性光線若しくは放射線の照射により酸性官能基を発生する基とを有するアンモニウム塩化合物であることが好ましい。

化合物（Ｅ）又は（Ｅ－１）が、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する、塩基性が低下した化合物として、下記一般式（ＰＡ－Ｉ）、（ＰＡ－ＩＩ）又は（ＰＡＩＩＩ）で表される化合物を挙げることができ、ＬＷＲ、局所的なパターン寸法の均一性及びＤＯＦに関して優れた効果を高次元で両立できるという観点から、特に、一般式（ＰＡ－ＩＩ）又は（ＰＡ－ＩＩＩ）で表される化合物が好ましい。

まず、一般式（ＰＡ－Ｉ）で表される化合物について説明する。

$Q-A_1-(X)_n-B-R$（ＰＡ－Ｉ）

一般式（ＰＡ－Ｉ）中、

A_1は、単結合又は２価の連結基を表す。

Ｑは、$-SO_3H$、又は$-CO_2H$を表す。Ｑは、活性光線又は放射線の照射により発生する酸性官能基に相当する。

Ｘは、$-SO_2-$又は－ＣＯ－を表す。

ｎは、０又は１を表す。

Ｂは、単結合、酸素原子又は－Ｎ（Ｒｘ）－を表す。

Ｒｘは、水素原子又は１価の有機基を表す。

Ｒは、塩基性官能基を有する１価の有機基又はアンモニウム基を有する１価の有機基を表す。

次に、一般式（ＰＡ－ＩＩ）で表される化合物について説明する。

$Q_1-X_1-NH-X_2-Q_2$（ＰＡ－ＩＩ）

一般式（ＰＡ－ＩＩ）中、

Q_1及びQ_2は、各々独立に、１価の有機基を表す。但し、Q_1及びQ_2のいず

れか一方は、塩基性官能基を有する。Q_1とQ_2は、結合して環を形成し、形成された環が塩基性官能基を有してもよい。

X_1及びX_2は、各々独立に、－ＣＯ－又は－SO_2－を表す。

なお、－ＮＨ－は、活性光線又は放射線の照射により発生する酸性官能基に相当する。

次に、一般式（ＰＡ－ＩＩＩ）で表される化合物を説明する。

$Q_1-X_1-NH-X_2-A_2-(X_3)_m-B-Q_3$（ＰＡ－ＩＩＩ）

一般式（ＰＡ－ＩＩＩ）中、

Q_1及びQ_3は、各々独立に、１価の有機基を表す。但し、Q_1及びQ_3のいずれか一方は、塩基性官能基を有する。Q_1とQ_3は、結合して環を形成し、形成された環が塩基性官能基を有していてもよい。

X_1、X_2及びX_3は、各々独立に、－ＣＯ－又は－SO_2－を表す。

A_2は、２価の連結基を表す。

Ｂは、単結合、酸素原子又は－Ｎ（Ｑｘ）－を表す。

Ｑｘは、水素原子又は１価の有機基を表す。

Ｂが、－Ｎ（Ｑｘ）－の時、Q_3とＱｘが結合して環を形成してもよい。

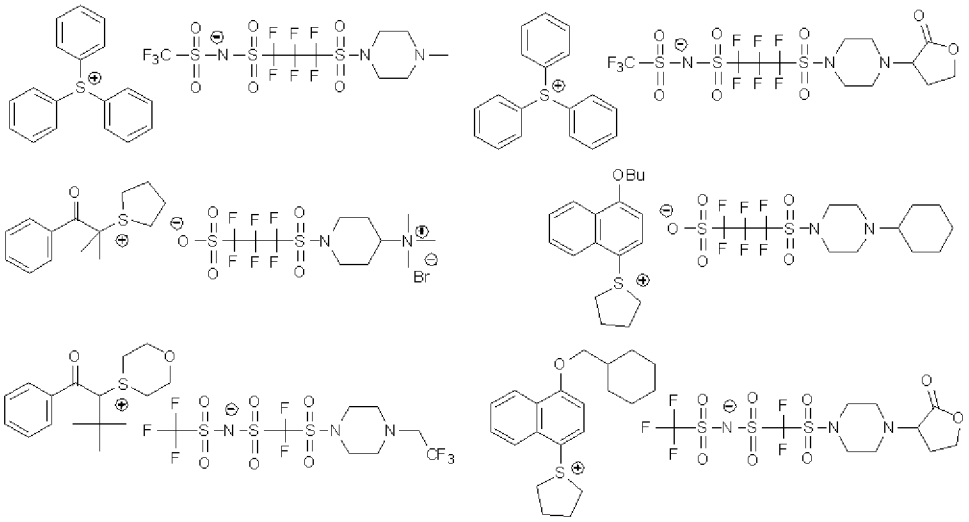
ｍは、０又は１を表す。

なお、－ＮＨ－は、活性光線又は放射線の照射により発生する酸性官能基に相当する。

[0371] 以下、化合物（Ｅ）の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。また、例示化合物以外で、化合物（Ｅ）の好ましい具体例としては、米国特許出願公開第２０１０／０２３３６２９号明細書の（Ａ－１）～（Ａ－４４）の化合物や、米国特許出願公開第２０１２／０１５６６１７号明細書の（Ａ－１）～（Ａ－２３）などが挙げられる。

[0372]

[化78]



[0373] 化合物（Ｅ）の分子量は、５００～１０００であることが好ましい。

感放射線性樹脂組成物は化合物（Ｅ）を含有してもしていなくてもよいが、含有する場合、化合物（Ｅ）の含有量は、感放射線性樹脂組成物の固形分を基準として、０．１～２０質量％が好ましく、より好ましくは０．１～１０質量％である。

また、化合物（Ｅ）の一態様として、活性光線又は放射線の照射により分解し、樹脂（Ａ）の酸分解基を酸分解させない程度の強度の酸（弱酸）を発生する化合物（Ｅ－２）も挙げることができる。

この化合物としては、例えば、フッ素原子を有さないカルボン酸のオニウム塩（好ましくはスルホニウム塩）、フッ素原子を有さないスルホン酸のオニウム塩（好ましくはスルホニウム塩）をなど挙げることができる。より具体的には、例えば、後述する一般式（６Ａ）で表されるオニウム塩のうちカルボン酸アニオンがフッ素原子を有さないもの、後述する一般式（６Ｂ）で表されるオニウム塩のうちスルホン酸アニオンがフッ素原子を有さないもの、などが挙げられる。スルホニウム塩のカチオン構造としては、酸発生剤（Ｂ）で挙げているスルホニウムカチオン構造を好ましく挙げることができる。

化合物（Ｅ－２）として、より具体的には、国際公開第２０１２／０５３５２７号の［０１７０］で挙げられている化合物、特開２０１２－１７３４

１９号公報の［０２６８］～［０２６９］の化合物などが挙げられる。

[0374] （３）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（Ｆ）

感放射線性樹脂組成物は、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する化合物（以下「化合物（Ｆ）」ともいう）を含有してもよい。

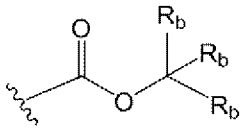
酸の作用により脱離する基としては特に限定されないが、アセタール基、カルボネート基、カルバメート基、３級エステル基、３級水酸基、ヘミアミナールエーテル基が好ましく、カルバメート基、ヘミアミナールエーテル基であることが特に好ましい。

酸の作用により脱離する基を有する化合物（Ｎ’’）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（Ｆ）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。

[0375] 化合物（Ｆ）は、窒素原子上に保護基を有するカルバメート基を有しても良い。カルバメート基を構成する保護基としては、下記一般式（ｄ－１）で表すことができる。

[0376] [化79]



(d-1)

[0377] 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。

[0378] 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、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モル

ホリノ基、オキソ基等の官能基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。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。

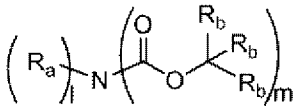
R_bとして好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。より好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基である。

[0379] 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、米国特許出願公開第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。

[0380] 化合物（Ｆ）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。

[0381] [化80]



(6)

[0382] 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いてもよく、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、上記一般式（ｄ－１）におけるR_bと同義であり、好ましい例も同様である。

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。

[0383] 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）の好ましい例としては、R_bについて前述した好ましい例と同様な基が挙げられる。

また、R_aが相互に連結して形成する複素環としては、好ましくは炭素数２０以下であり、例えば、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、１，４，５，６－テトラヒドロピリミジン、１，２，３，４－テトラヒドロキノリン、１，２，３，６－テトラヒドロピリジン、ホモピペラジン、４－アザベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、５－アザベンゾトリアゾール、１Ｈ－１，２，３－トリアゾール、１，４，７－トリアザシクロノナン、テトラゾール、７－アザインドール、インダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾ［１，２－ａ］ピリジン、（１Ｓ，４Ｓ）－（＋）－２，５－ジアザビシクロ［２．２．１］ヘプタン、１，５，７－トリアザビシクロ［４．４．０］デック－５－エン、インドール、インドリン、１，２，３，４－テトラヒドロキノキサリン、パーヒドロキノリン、１，５，９－トリアザシクロドデカン等の複素環式化合物に由来する基、これらの複素環式化合物に由来する基を直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基、シクロアルカンに由来する基、芳香族化合物に由来する基、複素環化合物に由来する基、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基の１種以上或いは１個以上で置換した基等が挙げられる。

[0384] 好ましい化合物（Ｆ）の具体的としては、米国特許出願公開第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。

[0385] 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、低分子化合物（Ｆ）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。

感放射線性樹脂組成物における化合物（Ｆ）の含有量は、組成物の全固形

分を基準として、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。

[0386] （４）オニウム塩

また、塩基性化合物として、下記一般式（６Ａ）又は（６Ｂ）で表されるオニウム塩を含んでもよい。このオニウム塩は、レジスト組成物で通常用いられる光酸発生剤の酸強度との関係で、レジスト系中で、発生酸の拡散を制御することが期待される。

[0387] [化81]

(6A) (6B)

[0388] 一般式（６Ａ）中、

Ｒａは、有機基を表す。但し、式中のカルボン酸基に直接結合する炭素原子にフッ素原子が置換しているものを除く。X^+は、オニウムカチオンを表す。

一般式（６Ｂ）中、Ｒｂは、有機基を表す。但し、式中のスルホン酸基に直接結合する炭素原子にフッ素原子が置換しているものを除く。X^+はオニウムカチオンを表す。

[0389] Ｒａ及びＲｂにより表される有機基は、式中のカルボン酸基又はスルホン酸基に直接結合する原子が炭素原子であることが好ましい。但し、この場合、上述した光酸発生剤から発生する酸よりも相対的に弱い酸とするために、スルホン酸基又はカルボン酸基に直接結合する炭素原子にフッ素原子が置換することはない。

Ｒａ及びＲｂにより表される有機基としては、例えば、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数７～３０のアラルキル基又は炭素数３～３０の複素環基等が挙げられる。これらの基は水素原子の一部又は全部が置換されていてもよい。

上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及び複素環基が有し得る置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、ラクトン基、アルキルカルボニル基等が挙げられる。

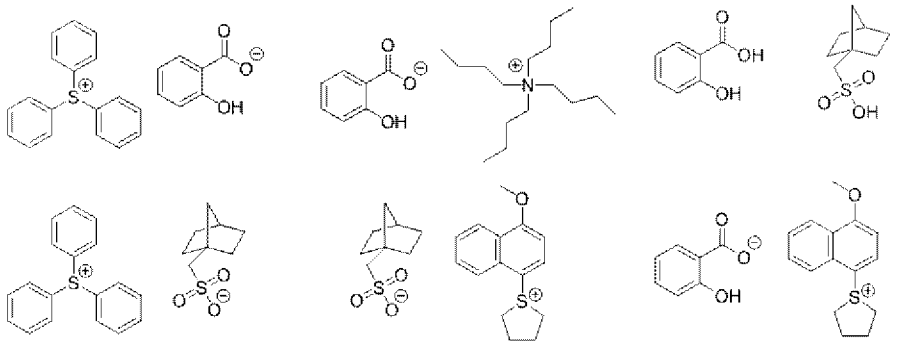
[0390] 一般式（６Ａ）及び（６Ｂ）中のX^+により表されるオニウムカチオンとしては、スルホニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、ジアゾニウムカチオンなどが挙げられ、中でもスルホニウムカチオンがより好ましい。

スルホニウムカチオンとしては、例えば、少なくとも１つのアリール基を有するアリールスルホニウムカチオンが好ましく、トリアリールスルホニウムカチオンがより好ましい。アリール基は置換基を有していてもよく、アリール基としては、フェニル基が好ましい。

スルホニウムカチオン及びヨードニウムカチオンの例としては、前述の、化合物（Ｂ）における一般式（ＺＩ）のスルホニウムカチオン構造や一般式（ＺＩＩ）におけるヨードニウム構造も好ましく挙げることができる。

[0391] 一般式（６Ａ）又は（６Ｂ）で表されるオニウム塩の具体的構造を以下に示す。

[0392] [化82]

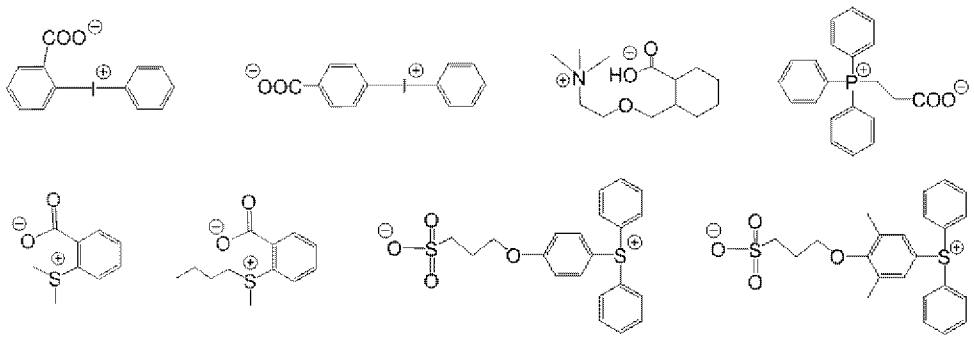


[0393] （５）ベタイン化合物

更に、組成物は、特開２０１２－１８９９７７号公報の式（Ｉ）に含まれる化合物、特開２０１３－６８２７号公報の式（Ｉ）で表される化合物、特開２０１３－８０２０号公報の式（Ｉ）で表される化合物、特開２０１２－２５２１２４号公報の式（Ｉ）で表される化合物などのような、１分子内に

オニウム塩構造と酸アニオン構造の両方を有する化合物（以下、ベタイン化合物ともいう）も好ましく用いることができる。このオニウム塩構造としては、スルホニウム、ヨードニウム、アンモニウム構造が挙げられ、スルホニウム又はヨードニウム塩構造であることが好ましい。また、酸アニオン構造としては、スルホン酸アニオン又はカルボン酸アニオンが好ましい。この化合物の例としては、例えば以下が挙げられる。

[0394] [化83]



[0395] ［６］界面活性剤（Ｆ）

感放射線性樹脂組成物は、更に界面活性剤を含有してもしなくてもよく、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。

[0396] 感放射線性樹脂組成物が界面活性剤を含有することにより、２５０ｎｍ以下、特に２２０ｎｍ以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、米国特許出願公開第２００８／０２４８４２５号明細書の［０２７６］に記載の界面活性剤が挙げられ、例えばエフトップＥＦ３０１、ＥＦ３０３、（新秋田化成（株）製）、フロラードＦＣ４３０、４３１、４４３０（住友スリーエム（株）製）、メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｆ１７６、Ｆ１８９、Ｆ１１３、Ｆ１１０、Ｆ１７７、Ｆ１２０、Ｒ０８（ＤＩＣ（株）製）、サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、１０２、１０３、１０４、１０５、１０６、ＫＨ－２０（

旭硝子（株）製）、トロイゾルＳ－３６６（トロイケミカル（株）製）、ＧＦ－３００、ＧＦ－１５０（東亜合成化学（株）製）、サーフロンＳ－３９３（セイミケミカル（株）製）、エフトップＥＦ１２１、ＥＦ１２２Ａ、ＥＦ１２２Ｂ、ＲＦ１２２Ｃ、ＥＦ１２５Ｍ、ＥＦ１３５Ｍ、ＥＦ３５１、ＥＦ３５２、ＥＦ８０１、ＥＦ８０２、ＥＦ６０１（（株）ジェムコ製）、ＰＦ６３６、ＰＦ６５６、ＰＦ６３２０、ＰＦ６５２０（ＯＭＮＯＶＡ社製）、ＦＴＸ－２０４Ｇ、２０８Ｇ、２１８Ｇ、２３０Ｇ、２０４Ｄ、２０８Ｄ、２１２Ｄ、２１８Ｄ、２２２Ｄ（（株）ネオス製）等である。またポリシロキサンポリマーＫＰ－３４１（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

[0397] また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のものの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）若しくはオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開２００２－９０９９１号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

上記に該当する界面活性剤として、メガファックＦ１７８、Ｆ－４７０、Ｆ－４７３、Ｆ－４７５、Ｆ－４７６、Ｆ－４７２（ＤＩＣ（株）製）、C_6F_{13}基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、C_3F_7基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体等を挙げることができる。

[0398] 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。

[0399] 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。

[0400] 感放射線性樹脂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、感放射線性樹脂組成物の全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは０．０００１～２質量%、より好ましくは０．０００５～１質量%である。

一方、界面活性剤の添加量を、感放射線性樹脂組成物の全量（溶剤を除く）に対して、１０ｐｐｍ以下とすることで、疎水性樹脂の表面偏在性があがり、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出来る。

[0401] ［７］その他添加剤（Ｇ）

上記感放射線性樹脂組成物は、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。

[0402] 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号公報、特開平２－２８５３１号公報、米国特許第４，９１６，２１０号明細書、欧州特許第２１９２９４号明細書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。

[0403] 感放射線性樹脂組成物は、解像力向上の観点から、膜厚３０～２５０ｎｍで使用されることが好ましく、より好ましくは、膜厚３０～２００ｎｍで使用されることが好ましい。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。

感放射線性樹脂組成物の固形分濃度は、通常１．０～１０質量%であり、好ましくは、２．０～５．７質量%、更に好ましくは２．０～５．３質量%

である。固形分濃度を上記範囲とすることで、レジスト溶液を基板上に均一に塗布することができ、更にはラインウィズスラフネスに優れたレジストパターンを形成することが可能になる。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、特には光酸発生剤の凝集が抑制され、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、感放射線性樹脂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。

[0404] 感放射線性樹脂組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは上記混合溶剤に溶解して調製する。

なお、調製の際、イオン交換膜を用いて組成物中のメタル不純物をｐｐｂレベルに低減させる工程、適当なフィルターを用いて各種パーティクルなどの不純物をろ過する工程、脱気工程などを行ってもよい。これらの工程の具体的なことについては、特開２０１２－８８５７４号公報、特開２０１０－１８９５６３号公報、特開２００１－１２５２９号公報、特開２００１－３５０２６６号公報、特開２００２－９９０７６号公報、特開平５－３０７２６３号公報、特開２０１０－１６４９８０号公報、国際公開第２００６／１２１１６２号、特開２０１０－２４３８６６号公報、特開２０１０－０２０２９７号公報などに記載されている。

特に、ろ過する工程で用いる適当なフィルターについては、ポアサイズは０．１μｍ以下、より好ましくは０．０５μｍ以下、更に好ましくは０．０３μｍ以下のポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

また、感放射線性樹脂組成物は、含水率が低いことが好ましい。具体的には、含水率は組成物の全重量中２．５質量％以下が好ましく、１．０質量％以下がより好ましく、０．３質量％以下であることが更に好ましい。

[0405] （工程（２）の手順）

感放射線性樹脂組成物を密着補助層上に塗布方法は特に制限されず、上述

した工程（１）で述べた塗布の方法などが挙げられる。

また、感放射線性樹脂組成物を塗布後、必要に応じて、溶媒を除去するための乾燥処理を実施してもよい。乾燥処理の方法は特に制限されず、加熱処理や風乾処理などが挙げられる。

[0406] ＜レジスト膜＞

本発明における感放射線性樹脂組成物を用いて形成した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°以上であり、液浸媒体を介して露光する場合に好適であり、７５°以上であることが好ましく、７５～８５°であることがより好ましい。

上記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、上記の疎水性樹脂（ＨＲ）を上記感活性光線性又は放射線性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。

[0407] レジスト膜の厚みは特に制限されないが、より高精度な微細パターンを形成することができる理由から、１～５００ｎｍであることが好ましく、１～１００ｎｍであることがより好ましい。

[0408] 〔工程（３）：露光工程〕

工程（３）は、工程（２）で形成されたレジスト膜を露光する工程である。より具体的には、所望のパターンが形成されるように、レジスト膜を選択的に露光する工程である。これにより、レジスト膜がパターン状に露光され、露光された部分のみレジスト膜の溶解性が変化する。

[0409] 露光に使用される光は特に制限されないが、例えば、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、Ｘ線、電子線等を挙げることができる。好ましくは２５０ｎｍ以下、より好ましくは２２０ｎｍ以下、さらに好ましくは１～２００ｎｍの波長の遠紫外光が挙げられる。

より具体的には、ＫｒＦエキシマレーザー（２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー（１９３ｎｍ）、F_2エキシマレーザー（１５７ｎｍ）、Ｘ線、ＥＵＶ（１３ｎｍ）、電子線等が挙げられ、なかでも、ＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、ＥＵＶ又は電子線であることが好ましく、ＡｒＦエキシマレーザーであることがより好ましい。

[0410] レジスト膜を選択的に露光する方法は特に限定されず、公知の方法を使用できる。例えば、遮光部の透過率が０％のバイナリーマスク（Ｂｉｎａｒｙ－Ｍａｓｋ）や、遮光部の透過率が６％のハーフトーン型位相シフトマスク（ＨＴ－Ｍａｓｋ）を用いることができる。

バイナリーマスクは、一般的には石英ガラス基板上に、遮光部としてクロム膜、酸化クロム膜等が形成されたものが用いられる。

ハーフトーン型位相シフトマスクは、一般的には石英ガラス基板上に、遮光部としてＭｏＳｉ（モリブデン・シリサイド）膜、クロム膜、酸化クロム膜、酸窒化シリコン膜等が形成されたものが用いられる。

なお、本発明では、フォトマスクを介して行う露光に限定されず、フォトマスクを介さない露光、たとえば電子線等による描画により選択的露光（パターン露光）を行ってもよい。

[0411] 本工程は複数回の露光を含んでいてもよい。

[0412] （加熱処理）

本工程の前にレジスト膜に対して加熱処理（ＰＢ：Ｐｒｅｂａｋｅ）を行ってもよい。加熱処理（ＰＢ）は複数回行ってもよい。

また、本工程の後にレジスト膜に対して加熱処理（ＰＥＢ：Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ）を行ってもよい。加熱処理（ＰＥＢ）は複数回行ってもよい。

加熱処理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さらに改善する。

ＰＢ及びＰＥＢともに、加熱処理の温度は、７０～１３０℃であることが好ましく、８０～１２０℃であることがより好ましい。

ＰＢ及びＰＥＢともに、加熱処理の時間は、３０～３００秒が好ましく、３０～１８０秒がより好ましく、３０～９０秒であることがさらに好ましい。

ＰＢ及びＰＥＢともに、加熱処理は通常の露光・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。

[0413] （好適な態様：液浸露光）

露光の好適な態様として、例えば、液浸露光が挙げられる。液浸露光を用いることで、より微細なパターンを形成することができる。なお、液浸露光は、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。

[0414] 液浸露光に使用される液浸液としては、露光波長に対して透明であり、かつ、レジスト膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるように屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましい。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。

液浸液として水を用いる場合、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良い。この添加剤は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が得られる。

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。

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（D_2O）を用いたりしてもよい。

[0415] 液浸露光において、露光前、及び／又は、露光後（加熱処理前）に、レジスト膜の表面を水系の薬液で洗浄してもよい。

[0416] なお、本願において、液浸露光以外の通常の露光（液浸液を使用しない露光）をｄｒｙ露光ともいう。

[0417] 〔工程（４）：現像工程〕

工程（４）は、工程（３）で露光されたレジスト膜を現像する工程である。これにより、所望のパターンが形成される。

[0418] 本工程は、（ｉ）有機溶剤を含有する現像液（有機系現像液）を用いて現像する工程（有機溶剤現像）であってもよいし、（ｉｉ）アルカリ現像液を用いて現像する工程（アルカリ現像）であってもよいし、（ｉｉｉ）（ｉ）有機溶剤現像及び（ｉｉ）アルカリ現像の両方を含むものであってもよい。なお、（ｉｉｉ）の場合、（ｉ）と（ｉｉ）の順序は問わない。

[0419] 本発明において、一般に、（ｉ）有機系現像液を用いて現像した場合は、ネガ型のパターンが形成され、（ｉｉ）アルカリ現像液を用いて現像した場合は、ポジ型のパターンが形成される。また、（ｉ）と（ｉｉ）の両方を行った場合は、米国特許８２２７１８３号明細書のＦＩＧ．１～ＦＩＧ．１１などに説明されているように、光学空間像の周波数の２倍の解像度のパターンを得ることが可能である。

以下、有機溶剤現像及びアルカリ現像について、詳述する。

[0420] ＜有機溶剤現像＞

上述のとおり、有機溶剤現像は有機系現像液を用いる現像である。

[0421] （有機系現像液）

上記有機系現像液に含有される有機溶剤としては特に制限されないが、例えば、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などが挙げられる。

[0422] 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。

[0423] エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル－３－エトキシプロピオネート、３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等を挙げることができる。

[0424] 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。

[0425] 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。

[0426] 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。

[0427] 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。

[0428] 特に、有機系現像液は、ケトン系溶剤、エス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く、とりわけ、エステル系溶剤としての酢酸ブチルまたケトン系溶剤としてのメチルアミルケトン（２－ヘプタノン）を含む現像液が好ましい。

[0429] 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。

[0430] 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。

[0431] 有機系現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。

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

界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、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。

また、有機系現像液には、特開２０１３－１１８３３号公報に記載のように、含窒素化合物を含んでもよい。このような態様により、現像時のコントラスト向上、膜減り抑制などが期待できる。

[0432] （現像方法）

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

ナミックディスペンス法）などを適用することができる。

上記各種の現像方法が、現像装置の現像ノズルから現像液をレジスト膜に向けて吐出する工程を含む場合、吐出される現像液の吐出圧（吐出される現像液の単位面積あたりの流速）は、一例として、好ましくは２ｍＬ／ｓｅｃ／ｍｍ^{2}以下、より好ましくは１．５ｍＬ／ｓｅｃ／ｍｍ^{2}以下、更に好ましくは１ｍＬ／ｓｅｃ／ｍｍ^{2}以下である。流速の下限は特に無いが、スループットを考慮すると０．２ｍＬ／ｓｅｃ／ｍｍ^{2}以上が好ましい。この詳細については、特開２０１０－２３２５５０号公報の特に００２２段落～００２９段落等に記載されている。

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。

[0433] （リンス処理）

有機溶剤現像の後には、リンス液を用いて洗浄するのが好ましい。

上記リンス液としては、レジスト膜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。

[0434] 上記リンス液は、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であることが好ましく、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であることがより好ましく、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であることがさらに好ましく、１価アルコールを含有するリンス液であることが特に好ましく、炭素数５以上の１価アルコールを含有するリンス液であることが最も好ましい。

[0435] 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は、上述した有機系現像液と同様である。

上記１価アルコールとしては、例えば、直鎖状、分岐状、環状の１価アル

コールなどが挙げられ、より具体的には、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－ブタノールなどが挙げられる。

上記リンス液は、複数の溶剤を含有するものでもよい。また、上記リンス液は、上記以外の有機溶剤を含有してもよい。

[0436] 上記リンス液の含水率は、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、より良好な現像特性を得ることができる。

[0437] 上記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。

[0438] 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。界面活性剤の具体例及び使用量は、上述した有機系現像液と同様である。

[0439] リンス処理においては、有機溶剤現像を行ったウェハを上記リンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、たとえば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつづける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を２０００ｒｐｍ～４０００ｒｐｍの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去する方法が好ましい。また、リンス処理の後に加熱処理（Ｐｏｓｔ　Ｂａｋｅ）を行うのが好ましい。加熱処理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。リンス処理の後の加熱処理は、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。

[0440] ＜アルカリ現像＞

上述のとおり、アルカリ現像はアルカリ現像液を用いる現像である。

[0441] 上記アルカリ現像液としては特に制限されないが、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドに代表される４級アンモニウム塩、無機アルカリ、１級アミン、２級アミン、３級アミン、アルコールアミン、環状アミン等のアルカリ水溶液などが挙げられる。なかでも、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドに代表される４級アンモニウム塩の水溶液であることが好ましい。

[0442] 上記アルカリ現像液には、アルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。界面活性剤の具体例及び使用量は、上述した有機系現像液と同様である。

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。

[0443] 現像方法は、上述した有機溶剤現像と同様である。

[0444] アルカリ現像の後には、リンス液として純粋を用いて洗浄（リンス処理）するのが好ましい。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。界面活性剤の具体例及び使用量は、上述した有機系現像液と同様である。

[0445] 本発明に使用される有機系現像液、アルカリ現像液及びリンス液は、各種微粒子や金属元素などの不純物が少ないことが好ましい。このような不純物が少ない薬液を得るためには、これら薬液をクリーンルーム内で製造し、また、テフロン（登録商標）フィルター、ポリオレフィン系フィルター、イオン交換フィルター等の各種フィルターによるろ過を行うなどして、不純物低減を行うことが好ましい。金属元素は、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｌｉ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｎｉ、及び、Ｚｎの金属元素濃度がいずれも１０ｐｐｍ以下であることが好ましく、５ｐｐｍ以下であることがより好ましい。

また、現像液やリンス液の保管容器については、特に限定されず、電子材

料用途で用いられている、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン－ポリプロピレン樹脂などの容器を適宜使用することができるが、容器から溶出する不純物を低減する為、容器の内壁から薬液へ溶出する成分が少ない容器を選択することも好ましい。このような容器として、容器の内壁がパーフルオロ樹脂である容器（例えば、Ｅｎｔｅｇｒｉｓ社製　ＦｌｕｏｒｏＰｕｒｅＰＦＡ複合ドラム（接液内面；ＰＦＡ樹脂ライニング）、ＪＦＥ社製　鋼製ドラム缶（接液内面；燐酸亜鉛皮膜））などが挙げられる。

[0446] ＜第２の実施態様＞

本発明のパターン形成方法の第２の実施態様は、以下の５つの工程を備える。

（５）基板上に、反射防止膜を形成する反射防止膜形成工程

（１）上記反射防止膜上に、密着補助層形成用組成物を塗布して、重合性基を有し、波長１９３ｎｍの光の透過率が８０％以上である密着補助層を形成する密着補助層形成工程

（２）上記密着補助層上に、感放射線性樹脂組成物を塗布して、レジスト膜を形成するレジスト膜形成工程

（３）上記レジスト膜を露光する露光工程

（４）上記露光されたレジスト膜を現像して、パターンを形成する現像工程

上述した第２の実施態様は、工程（５）をさらに備える以外は、上述した第１の実施態様と同様の構成を有する。そこで、以下では、主に工程（５）について詳述する。

[0447] 〔工程（５）：反射防止膜形成工程〕

工程（５）は、基板上に、反射防止膜を形成する工程である。

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、ＣＶＤ装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平７－６９６１１号公報記載のジフェニルアミン誘

導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許５２９４６８０号明細書記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平６－１１８６３１号公報記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平６－１１８６５６号公報記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平８－８７１１５号公報記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平８－１７９５０９号公報記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。

また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のＤＵＶ３０シリーズや、ＤＵＶ－４０シリーズ、シプレー社製のＡＲ－２、ＡＲ－３、ＡＲ－５等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

反射防止膜としては、たとえば、ＡＺエレクトロニックマテリアルズ（株）製ＡＱＵＡＴＡＲ－ＩＩ、ＡＱＵＡＴＡＲ－ＩＩＩ、ＡＱＵＡＴＡＲ－ＶＩＩ、ＡＱＵＡＴＡＲ－ＶＩＩＩなどが挙げられる。

[0448] 反射防止膜の厚みは特に制限されないが、反射防止機能の点から、１～５００μｍが好ましく、１～２００μｍがより好ましい。

[0449] 第２の実施態様の工程（１）では、上述した反射防止膜上に密着補助層形成用組成物を塗布して、重合性基を有し、波長１９３ｎｍの光の透過率が８０％以上である密着補助層を形成する。密着補助層を形成する方法は上述した第１の実施態様と同様である。

また、第２の実施態様の工程（２）～（４）は、上述した第１の実施態様の工程（２）～（４）と同様である。

[0450] 本発明は、上記した本発明のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法、及び、この製造方法により製造された電子デバイスにも関する。

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

[0451] 本発明のパターン形成方法で得られたパターンは、一般には、半導体デバ

イスのエッチングマスク等として好適に用いられるが、その他の用途にも用いることが可能である。その他の用途としては、例えば、ＤＳＡ（Ｄｉｒｅｃｔｅｄ　Ｓｅｌｆ－Ａｓｓｅｍｂｌｙ）におけるガイドパターン形成（例えば、ＡＣＳ　Ｎａｎｏ　Ｖｏｌ．４　Ｎｏ．８　Ｐａｇｅ４８１５－４８２３参照）、いわゆるスペーサープロセスの芯材（コア）としての使用（例えば特開平３－２７０２２７号公報、特開２０１３－１６４５０９号公報など参照）などがある。

実施例

[0452]　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。

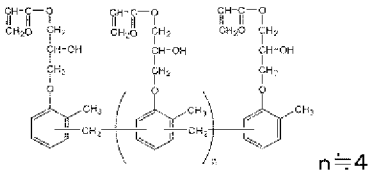
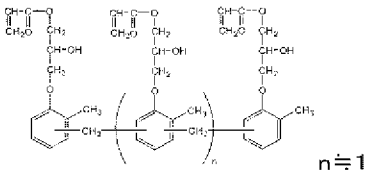
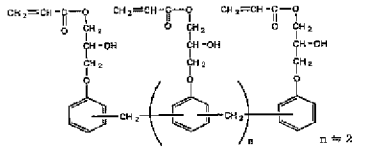
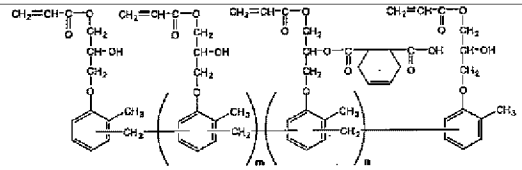
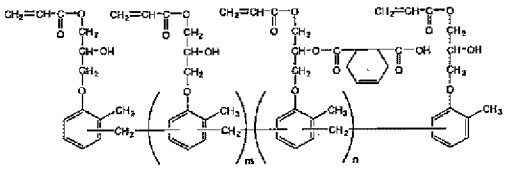
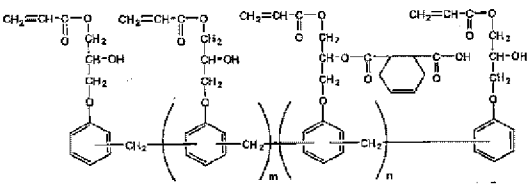
[0453] ＜密着補助層形成用材料＞

[0454] （密着補助層形成用材料Ａ１～Ａ６）

下記表１に示す化合物Ａ（Ａ１～Ａ６）をそれぞれ密着補助層形成用材料Ａ１～Ａ６とする。

[0455]

[表4]

表1	化合物A	分子量	入手方法
A1	 n≒4	約1，500	新中村化学工業社製 NKオリゴ EA－7120／PGMAc（クレゾールノボラック型エポキシアクリレート）
A2	 n≒11	約3，500	新中村化学工業社製 NKオリゴ EA－7420／PGMAc（クレゾールノボラック型エポキシアクリレート）
A3	 n≒2	約1，000	新中村化学工業社製 NKオリゴ EA－6320／PGMAc（フェノールノボラック型エポキシアクリレート）
A4	 平均m＋n≒4 平均n／（m＋n）≒0．5	約2，000	新中村化学工業社製 NKオリゴ EA－7140／PGMAc（カルボン酸無水物変性エポキシアクリレート）
A5	 平均m＋n≒11 平均n／（m＋n）≒0．5	約4，500	新中村化学工業社製 NKオリゴ EA－7440／PGMAc（カルボン酸無水物変性エポキシアクリレート）
A6	 平均m＋n≒2 平均n／（m＋n）≒0．5	約1，400	新中村化学工業社製 NKオリゴ EA－6340／PGMAc（カルボン酸無水物変性エポキシアクリレート）

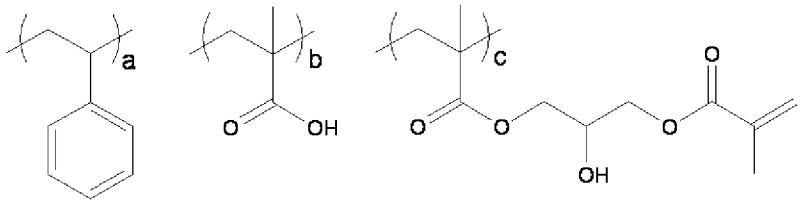
[0456]（密着補助層形成用材料Ａ７）

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ、分子量：５７９、日本化薬社製）を密着補助層形成用材料Ａ７とする。

[0457]（密着補助層形成用材料Ａ８）

スチレンとメタクリル酸とを、重合開始剤Ｖ６０１（和光純薬工業社製）を用いて重合し、スチレン／メタクリル酸共重合体（繰り返し単位モル比：４０／６０、繰り返し単位質量比：３１／６９）を得た。得られたスチレン／メタクリル酸共重合体にグリシジルメタクリレートを反応させることで以下の繰り返し単位を有する化合物（Ｍｗ：１３１００、分散度：２．１）を得た。ここで、ａ／ｂ／ｃはモル比で４０／３０／３０、質量比で３１／１９／５０である。得られた化合物を密着補助層形成用材料Ａ８とする。

[0458] [化84]

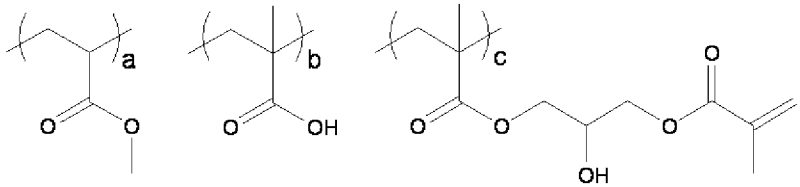


[0459]（密着補助層形成用材料Ａ９）

メタクリル酸とメタクリル酸メチルとを、重合開始剤Ｖ６０１（和光純薬工業社製）を用いて重合し、メタクリル酸／メタクリル酸メチル共重合体（繰り返し単位モル比：７０／３０、繰り返し単位質量比：６７／３３、Ｍｗ：１２３００、分散度：２．１）を得た。

上記メタクリル酸／メタクリル酸メチル共重合体にグリシジルメタクリレートを反応させることで以下の化合物（Ｍｗ：１３４００、分散度：２．１）を得た。ここで、ａ／ｂ／ｃはモル比で４０／３０／３０、質量比で２３／２６／５１である。得られた化合物を密着補助層形成用材料Ａ９とする。

[0460] [化85]

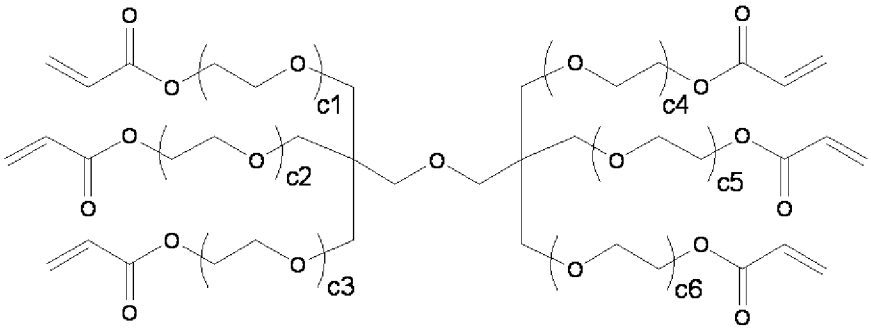


[0461]（密着補助層形成用材料Ａ１０）

ＮＫエステルＡ－ＤＰＨ－１２Ｅ（分子量：１１０７、新中村化学工業社

製）（下記構造）を密着補助層形成用材料Ａ１０とする。

[0462] [化86]

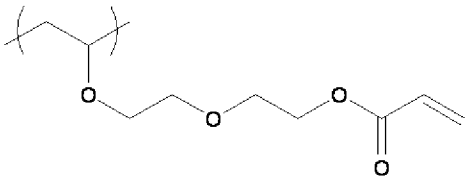


c1+c2+c3+c4+c5+c6=12

[0463] （密着補助層形成用材料Ａ１１）

ＰＶＥＥＡ（Ｍｗ：２１３００、分散度：２．２、日本触媒社製）（下記構造）を密着補助層形成用材料Ａ１１とする。

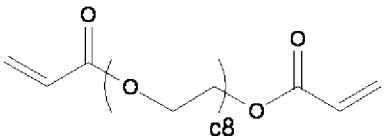
[0464] [化87]



[0465] （密着補助層形成用材料Ａ１２）

ＮＫエステル６００（分子量：７０８、新中村化学工業社製）（下記構造）を密着補助層形成用材料Ａ１２とする。下記構造式においてｃ８は約１４である。

[0466] [化88]

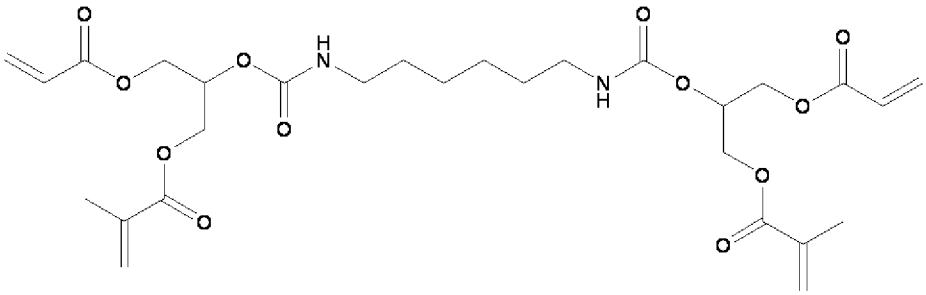


[0467] （密着補助層形成用材料Ａ１３）

Ｕ－４ＨＡ（分子量：５９６、新中村化学工業社製）（下記構造）を密着補助層形成用材料Ａ１３とする。

[0468]

[化89]



[0469] （密着補助層の透過率）

各密着補助層形成用材料をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、０．１質量％の溶液を調製し、これを０．１μｍのテトラフロロエチレンフィルターでろ過して密着補助層形成用組成物を得た。

得られた密着補助層形成用組成物を、透明基板上にスピンコートし、ホットプレート上で加熱硬化して、密着補助層のモデル膜（膜厚：３ｎｍ）を作製した。

得られたモデル膜について、分光光度計により、波長１９３ｎｍの光の透過率を測定したところ、いずれも８０％以上であった。

[0470] ＜樹脂（Ａ）の合成例＞

（樹脂Ａ－１）

窒素気流下、シクロヘキサノン４０ｇを３つ口フラスコに入れ、これを８０℃に加熱した（溶剤１）。下記ＬＭ－１、ＩＭ－１及びＰＭ－１で表される繰り返し単位に対応するモノマーをそれぞれモル比４０／１０／５０の割合でシクロヘキサノンに溶解し、２２質量％のモノマー溶液（４００ｇ）を調製した。

さらに、重合開始剤Ｖ－６０１（和光純薬工業社製）をモノマーに対し７．２ｍｏｌ％を加え、溶解させた溶液を、上記溶剤１に対して６時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに８０℃で２時間反応させた。反応液を放冷後ヘプタン３６００ｍｌ／酢酸エチル４００ｍｌに注ぎ、析出した粉体をろ取、乾燥して、樹脂７４ｇを得た。得られた樹脂を樹脂Ａ－１とする。樹脂Ａ－１の組成比は、ＮＭＲから、４０／１０／５０であった（モル比）。また

、得られた樹脂Ａ－１の重量平均分子量は、１０２００、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は、１．５であった。

[0471] （樹脂Ａ－２～Ａ－２８）

樹脂Ａ－１の合成と同様の手順に従って、下記表２に示される繰り返し単位（ＬＭ、ＩＭ、ＰＭ）を有する樹脂Ａ－２～Ａ－２８を合成した。ここで、繰り返し単位（ＬＭ、ＩＭ、ＰＭ）の具体的な構造は下記のとおりである。なお、いずれも（メタ）アクリレートに由来する繰り返し単位である。

各樹脂の組成比、重量平均分子量及び分散度は下記表２に示されるとおりである。ここで、組成比は、各樹脂の有する繰り返し単位の組成比（モル比）を左から順に表したものである。

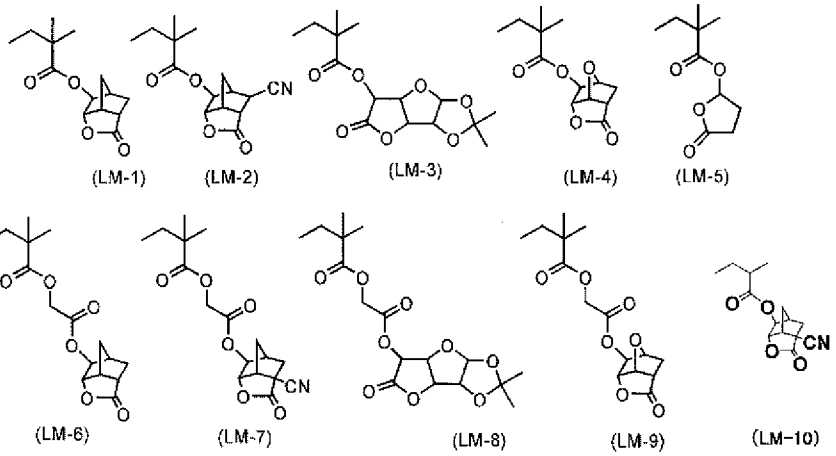
[0472] [表5]

表2

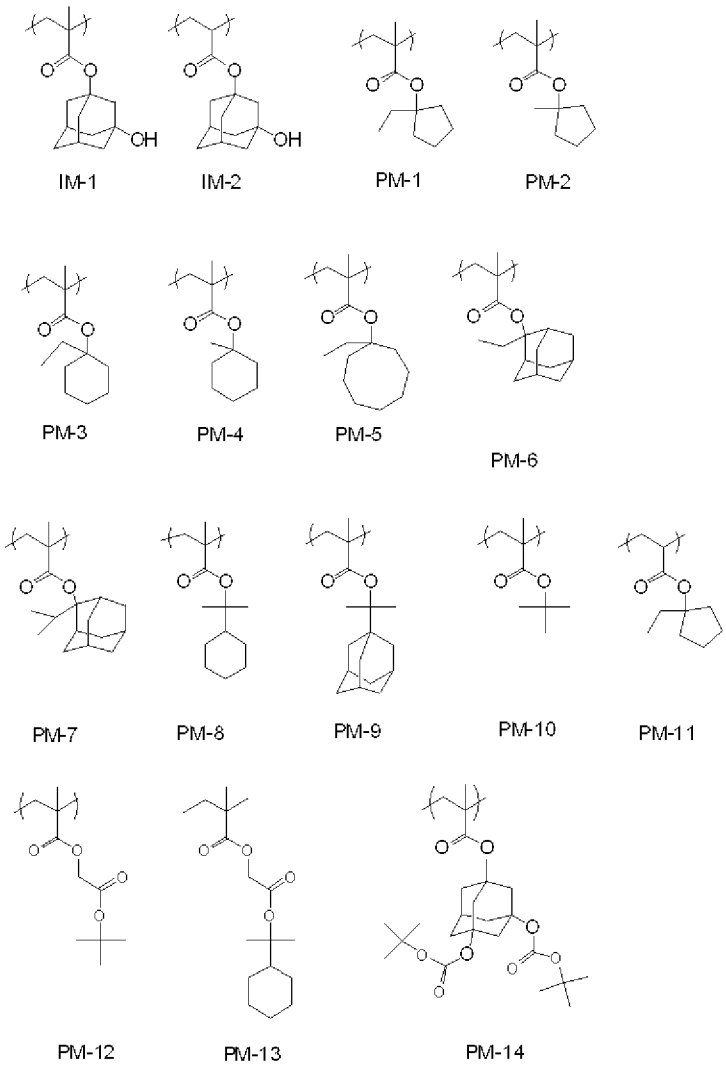
樹脂(A)	LM	IM	PM		組成比	分子量	分散度
A-1	LM-1	IM-1	PM-1	-	40/10/50	10200	1.5
A-2	LM-7	IM-1	PM-1	PM-3	40/10/35/15	9500	1.8
A-3	LM-1	IM-1	PM-2	PM-6	45/10/20/25	8400	1.5
A-4	LM-7	IM-1	PM-3	PM-9	45/10/25/20	10000	2.0
A-5	LM-1	IM-1	PM-4	-	40/10/50	9200	1.6
A-6	LM-1	IM-1	PM-5	PM-3	40/10/25/25	10500	1.5
A-7	LM-6	IM-1	PM-1	-	50/10/40	9300	1.5
A-8	LM-5	IM-1	PM-1	-	30/10/60	8700	1.6
A-9	LM-1	IM-1	PM-11	-	55/5/40	10300	1.5
A-10	LM-1	IM-1	PM-5	-	50/10/40	9200	1.6
A-11	LM-2	IM-1	PM-1	PM-3	40/10/25/25	9000	1.5
A-12	LM-10	-	PM-7	-	40/60	9700	1.8
A-13	LM-9	-	PM-10	-	40/60	10100	1.6
A-14	LM-5	-	PM-1	PM-3	50/25/25	9400	1.5
A-15	LM-8	-	PM-1	PM-5	40/40/20	9600	1.7
A-16	LM-3	-	PM-3	PM-8	40/45/15	11400	1.5
A-17	LM-4	IM-2	PM-10	-	40/10/50	9900	1.5
A-18	LM-1	-	PM-1	-	30/70	8000	1.6
A-19	LM-1	-	PM-3	PM-9	40/40/20	10000	1.5
A-20	LM-5	-	PM-12	-	50/50	12000	2.0
A-21	LM-2	IM-1	PM-13	PM-14	45/5/40/10	12000	2.1
A-22	LM-4	IM-1	PM-10	-	35/10/55	8000	1.9
A-23	LM-1	-	PM-10	-	50/50	20000	1.6
A-24	LM-1	IM-1	PM-12	-	45/10/45	11000	1.6
A-25	LM-5	IM-1	PM-4	PM-9	35/15/40/10	12000	1.7
A-26	LM-2	-	PM-8	PM-14	40/50/10	10000	1.7
A-27	LM-7	-	PM-1	-	45/55	8000	1.8
A-28	LM-7	IM-1	PM-4	-	30/10/60	10000	2.0

[0473]

[化90]


(LM-1)
(LM-2)
(LM-3)
(LM-4)
(LM-5)
(LM-6)
(LM-7)
(LM-8)
(LM-9)
(LM-10)

[0474] [化91]


IM-1
IM-2
PM-1
PM-2
PM-3
PM-4
PM-5
PM-6
PM-7
PM-8
PM-9
PM-10
PM-11
PM-12
PM-13
PM-14

[0475] ＜レジスト膜形成用組成物の調製例＞

下記表３に示される成分を下記表３に示される溶剤に溶解させ、得られた溶液（ＡＲ－１～ＡＲ－１３については固形分濃度３．５質量％、ＡＲ－１４～Ａｒ－２３については固形分濃度４．０質量％、ＡＲ－２４～Ａｒ－３３については固形分濃度２．５質量％）を０．０３μｍのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、レジスト膜形成用組成物ＡＲ－１～ＡＲ－３３を得た。ここで、表３中、カッコ内の数値は各成分の質量部を表す。

[0476]

[表6]

表3

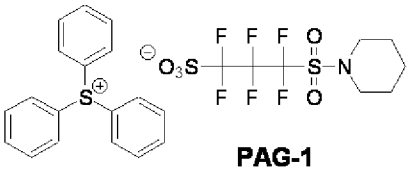
レジスト膜形成用組成物	組成							
	樹脂(A)（質量部）	酸発生剤（質量部）	塩基性化合物（質量部）	界面活性剤（質量部）	疎水性樹脂（質量部）	添加形態（添加/TC）	溶媒（TC）	溶剤（質量部）
AR-1	A-4 (77.900)	PAG-3/PAG-5 (8.0/12.0)	N-11 (1.0)		B-4 (0.5)	添加		SL-1/SL-2 (1140/760)
AR-2	A-2 (80.100)	PAG-3 (13.5)	N-2 (3.0)		B-6 (2.5)	TC	SL-6	SL-1/SL-3 (1140/760)
AR-3	A-3 (80.200)	PAG-1/PAG-5 (6.5/11.0)	N-5 (0.7)	W-2 (0.50)	B-4 (0.6)	添加		SL-1 (1900)
AR-4	A-11 (73.700)	PAG-5 (24.0)	N-7 (1.2)		B-1 (0.7)	添加		SL-1/SL-2/SL-3 (1641/244/15)
AR-5	A-15 (74.600)	PAG-8/PAG-10 (8.0/11.0)	N-9 (0.7)	W-1 (0.50)	B-6 (4.0)	添加		SL-1/SL-3/SL-4 (1438/442/20)
AR-6	A-16 (85.400)	PAG-2/PAG-3 (4.0/6.0)	N-4 (1.5)	W-3 (0.50)	B-8 (2.0)	添加		SL-1 (1900)
AR-7	A-7 (86.200)	PAG-2 (9.0)	N-12 (0.8)		B-7 (3.0)	添加		SL1-/SL-2/SL-5 (1354/531/15)
AR-8	A-6 (77.400)	PAG-9/PAG-10 (10.0/10.0)	N-9 (0.8)	W-1 (0.50)	B-5 (0.7)	添加		SL-1/SL-2 (1140/760)
AR-9	A-10 (73.700)	PAG-3/PAG-4 (1.0/19.0)	N-6/N-8 (2.0/0.2)	W-2 (0.50)	B-6 (3.0)	TC	SL-7	SL-1/SL-3 (1140/760)
AR-10	A-8 (68.700)	PAG-7 (23.5)	N-2 (4.0)		B-7 (3.0)	添加		SL-1/SL-3 (1140/760)
AR-11	A-14 (84.600)	PAG-3 (10.0)	N-10 (1.0)		B-6 (4.0)	添加		SL-1/SL-3 (1140/760)
AR-12	A-2/A-17 (40.900/30.000)	PAG-7 (24.0)	N-2 (4.0)		B-4 (0.8)	添加		SL-1/SL-3 (1140/760)
AR-13	A-9 (70.5)	PAG-10 (22.5)	N-3 (2.6)		B-4/B-6 (0.5/3.5)	添加		SL-1/SL-3 (1140/760)
AR-14	A-18 (78.500)	PAG-3/PAG-5 (8.0/12.0)	N-11 (1.0)		B-4 (0.5)	添加		SL-1/SL-2 (1140/760)
AR-15	A-19 (83.500)	PAG-3 (10.5)	N-1 (2.5)	W-1 (0.50)	B-9 (3.0)	添加		SL-1/SL-3 (1140/760)
AR-16	A-16 (87.800)	PAG-9 (10.5)	N-9 (0.6)		B-4 (0.5)	添加		SL-1/SL-2 (1140/760)
AR-17	A-15 (76.850)	PAG-9/PAG-8 (10.0/10.0)	N-2 (2.0)		B-4 (0.55)	添加		SL-1/SL-2/SL-3 (1641/244/15)
AR-18	A-12 (87.950)	PAG-3 (9.5)	N-11 (0.9)	W-2 (0.50)	B-4 (0.45)	添加		SL-1 (1900)
AR-19	A-5 (75.400)	PAG-2/PAG-6 (3.0/17.0)	N-11 (1.1)		B-9 (3.5)	添加		SL-1/SL-2/SL-3 (1641/244/15)
AR-20	A-1 (80.650)	PAG-10 (16.5)	N-9 (1.0)	W-1 (0.50)	B-4 (0.55)	添加		SL-1 (1900)
AR-21	A-13/A-14 (37.450/37.450)	PAG-7 (22.0)	N-9 (1.9)		B-9 (0.9)	添加		SL-1/SL-2 (1140/760)
AR-22	A-12 (82.600)	PAG-1 (11.0)	N-6 (5.0)		B-3 (0.8)	添加		SL-1/SL-2 (1140/760)
AR-23	A-16 (88.400)	PAG-9 (10.5)	N-9 (0.6)		B-4 (0.5)	添加		SL-1/SL-2 (1140/760)
AR-24	A-18 (85.500)	PAG-2 (8.5)	N-1 (2.0)		B-9 (4.0)	添加		SL-1 (1900)
AR-25	A-19 (75.400)	PAG-3/PAG-4 (5.5/11.5)	N-2 (3.5)	W-1 (0.50)	B-9 (3.6)	添加		SL-1/SL-2/SL-3 (1641/244/15)
AR-26	A-20 (78.800)	PAG-8/PAG-9 (15.0/5.0)	N-7 (0.6)		B-4 (0.6)	添加		SL-1/SL-3/SL-4 (1438/442/20)
AR-27	A-21 (83.700)	PAG-6 (12.0)	N-8 (1.2)		B-9 (3.1)	添加		SL-1/SL-2 (1140/760)
AR-28	A-22 (83.100)	PAG-3 (11.0)	N-9 (1.4)		B-9 (4.5)	添加		SL-1/SL-2 (1140/760)
AR-29	A-23 (70.800)	PAG-1/PAG-10 (8.0/18.0)	N-10 (2.0)	W-2 (0.50)	B-4 (0.7)	添加		SL-1 (1900)
AR-30	A-24 (65.600)	PAG-8 (26.0)	N-11 (5.0)		B-9 (3.4)	添加		SL-1/SL-2 (1140/760)
AR-31	A-25 (69.800)	PAG-5 (24.0)	N-9 (2.5)		B-9 (3.7)	添加		SL-1/SL-3 (1140/760)
AR-32	A-26 (75.700)	PAG-9 (19.0)	N-2 (4.5)		B-4 (0.8)	添加		SL-1/SL-2 (1140/760)
AR-33	A-27 (83.900)	PAG-2 (14.0)	N-11 (1.6)		B-4 (0.5)	添加		SL-1/SL-2 (1140/760)

[0477] 表３中、樹脂（Ａ）は、上述した樹脂Ａ－１～Ａ－２８のうちそれぞれ該当するものを表す。

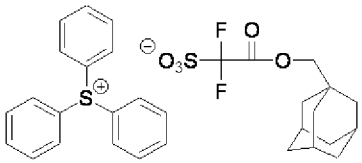
表３中、酸発生剤、塩基性化合物及び疎水性樹脂の具体的な構造は下記のとおりである。疎水性樹脂の組成比、重量平均分子量及び分散度は下記表Ａに示されるとおりである。ここで、組成比は、各樹脂の有する繰り返し単位

の組成比（モル比）を左から順に表したものである。

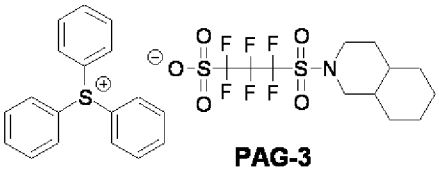
[0478] [化92]



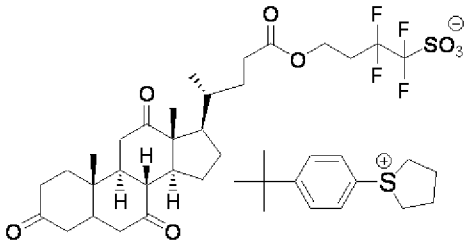
PAG-1



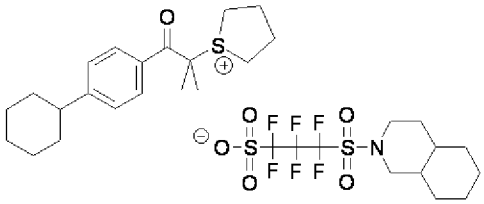
PAG-2



PAG-3

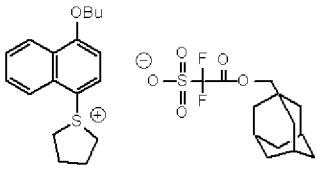


PAG-4

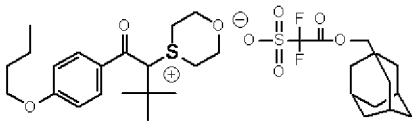


PAG-5

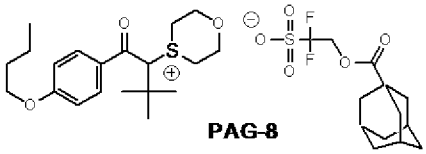
[0479] [化93]



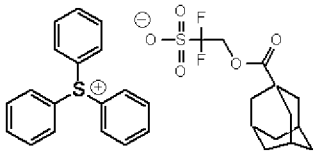
PAG-6



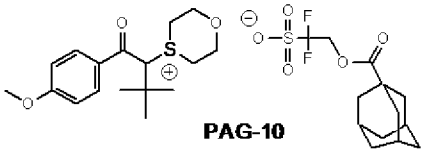
PAG-7



PAG-8



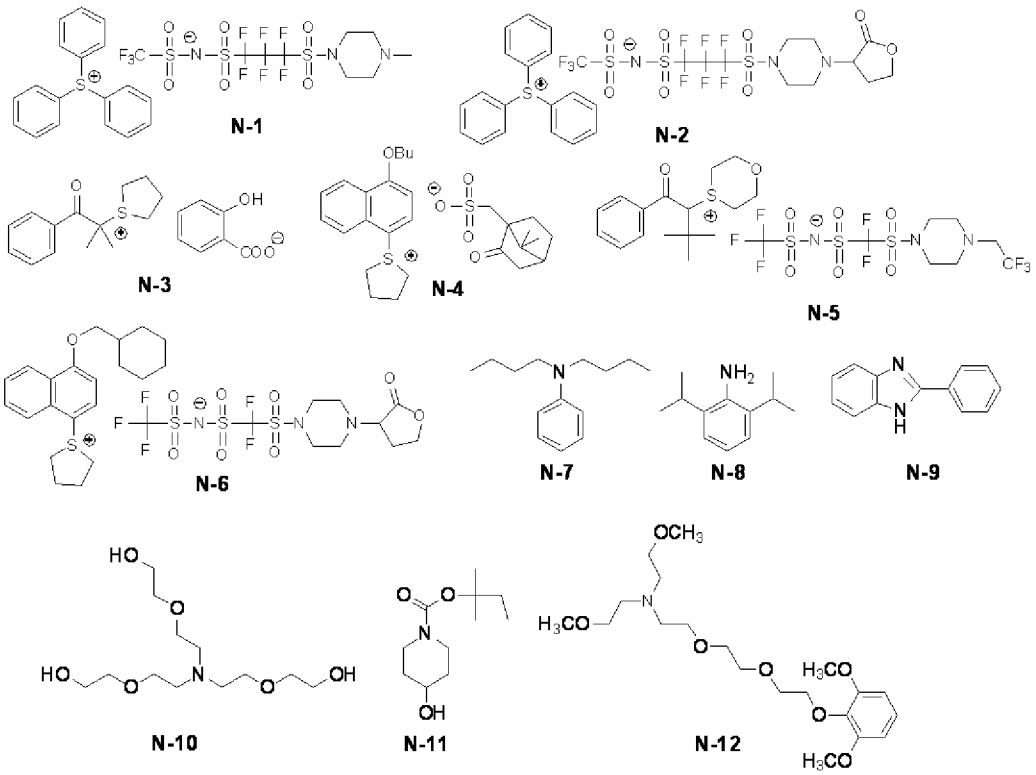
PAG-9



PAG-10

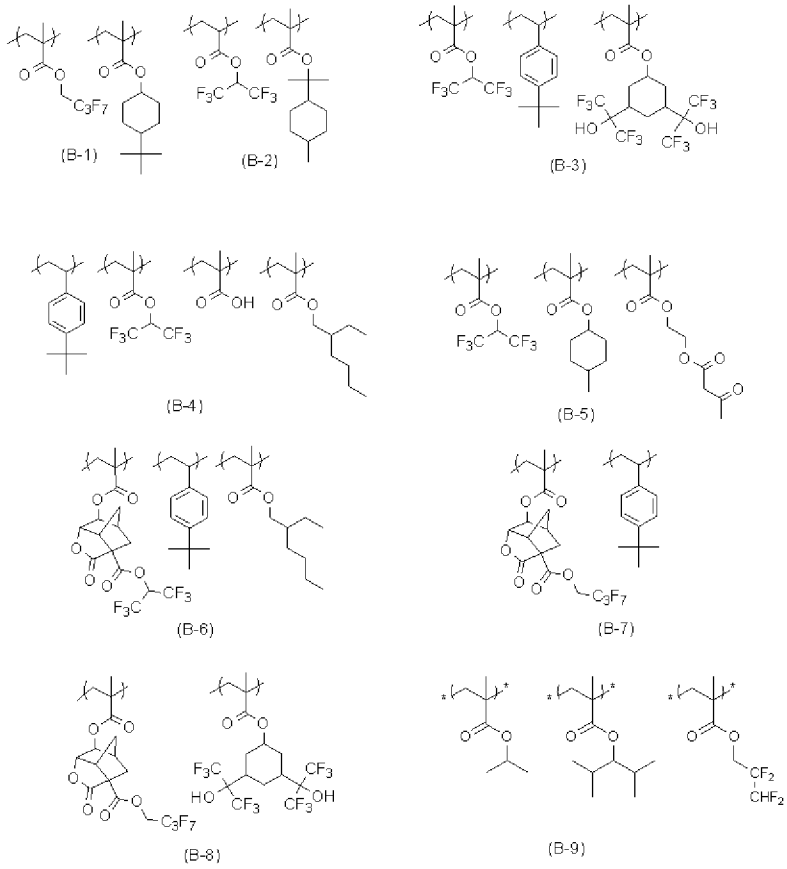
[0480]

[化94]



[0481]

[化95]



[0482] [表7]

表A			
樹脂	組成比	分子量	分散度
B-1	50/50	4800	1.4
B-2	50/50	5100	2.1
B-3	40/15/45	6100	1.8
B-4	57/39/2/2	6000	1.6
B-5	45/20/35	6600	1.6
B-6	90/8/2	6500	1.5
B-7	95/5	4900	1.8
B-8	80/20	5200	1.9
B-9	30/65/5	28000	1.6

[0483] 表３中、界面活性剤はそれぞれ以下のとおりである。

・Ｗ－１：ＰＦ６３２０（フッ素系、ＯＭＮＯＶＡ社製）

・Ｗ－２：トロイゾルＳ－３６６（トロイケミカル社製）

・Ｗ－３：ポリシロキサンポリマーＫＰ－３４１（シリコン系、信越化学工業社製）

[0484] 表３中、溶剤はそれぞれ以下のとおりである。

・ＳＬ－１：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）

・ＳＬ－２：シクロヘキサノン

・ＳＬ－３：プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）

・ＳＬ－４：γ－ブチロラクトン

・ＳＬ－５：プロピレンカーボネート

[0485] なお、表３中、「添加形態」の列に「ＴＣ」と記載されている例を液浸露光で使用する場合は、疎水性樹脂を含まないレジスト膜形成用組成物を用いてレジスト膜を形成した後、その上に、疎水性樹脂を含むトップコート（ＴＣ）を形成した。トップコートを形成する方法は後述するとおりである。

[0486] 表３中、溶媒はそれぞれ以下のとおりである。

・ＳＬ－６：２－エチルブタノール

・ＳＬ－７：パーフルオロブチルテトラヒドロフラン

[0487] ＜実施例１（アルカリ現像、液浸露光）＞

シリコンウェハ（１２インチ口径）上に反射防止膜形成用組成物ＡＲＣ２９ＳＲ（日産化学社製）を塗布し、２０５℃で、６０秒間ベークを行い、膜厚８６ｎｍの反射防止膜を形成した。

上記密着補助層形成用材料Ａ７をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、０．１質量％の溶液を調製し、これを０．１μｍのテトラフロロエチレンフィルターでろ過して密着補助層形成用組成物を得た。

得られた密着補助層形成用組成物を、上記のとおり形成した反射防止膜上にスピンコートし、ホットプレート上で溶剤を乾燥し（１００℃、１分間）、密着補助層（層厚：３ｎｍ）を形成した。

さらに、形成した密着補助層上に上記レジスト膜形成用組成物ＡＲ－１を塗布し、１００℃で、６０秒間ベークを行い、膜厚７５ｎｍの感光性膜（レジスト膜）を形成した。得られたウェハをＡｒＦエキシマレーザー液浸スキ

ャナー（ＡＳＭＬ社製　ＸＴ１７００ｉ、ＮＡ１．２０、Ｃ－Ｑｕａｄ、アウターシグマ０．７５０、インナーシグマ０．６５０、ＸＹ偏向）を用い、線幅５０ｎｍ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１２０℃で、６０秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド（ＴＭＡＨ）水溶液（２．３８質量％）で３０秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥して線幅５０ｎｍの１：１ラインアンドスペースのパターンを得た。

[0488] ＜実施例２～７、比較例１～２（アルカリ現像、液浸露光）＞

密着補助層形成用材料Ａ７及びレジスト膜形成用組成物ＡＲ－１の代わりに、下記表４に示す密着補助層形成用材料及びレジスト膜形成用組成物を使用した以外は、実施例１と同様の手順に従って、パターンを得た。

なお、表４中、反射防止膜が「なし」と記載されているものについては、反射防止膜を形成せずに、シリコンウェハ上に、直接、密着補助層を形成した。

また、表４中、密着補助層形成用材料が「なし」と記載されているものについては、密着補助層を形成せずに、シリコンウェハ又は反射防止膜上に、直接、レジスト膜を形成した。

また、表３中、添加形態が「ＴＣ」であるレジスト膜形成用組成物を使用する場合は、疎水性樹脂を含まないレジスト膜形成用組成物を用いてレジスト膜を形成した後、その上に、以下の手順で疎水性樹脂を含むトップコート（ＴＣ）を形成した。

[0489] （トップコートの形成方法）

表３に示される疎水性樹脂を溶剤（上述したＳＬ－６又はＳＬ－７）に溶解させ、得られた溶液を、スピンコータを用いて、上記レジスト膜上に塗布した。その後、これを１１５℃で６０秒間に亘って加熱乾燥して、膜厚が０．０５μｍのトップコートを形成させた。形成後、トップコートの塗布ムラを観察し、トップコートが均一に塗布されていることを確認した。

[0490] ＜倒れ性能＞

実施例１～７及び比較例１～２について、線幅５０ｎｍのラインアンドスペースパターンを解像する露光量を最適露光量とし、最適露光量からさらに露光量を増大させて、形成されるラインパターンの線幅を細らせた際に、パターンが倒れずに解像する線幅（ｎｍ）を「倒れ性能」として評価した。結果を下記表４に示す。値が小さいほど、微細なパターンが倒れずに解像することを表し、微細パターンを安定して形成することができることを示す。

[0491] [表8]

表4	反射防止膜	密着補助層形成用材料	レジスト膜形成用組成物	露光	現像		リンス	試験結果 倒れ性能 (nm)
実施例1	あり	A7	AR-1	液浸	ポジ	2.38%TMAH水溶液	純水	30.2
実施例2	あり	A7	AR-2	液浸	ポジ	2.38%TMAH水溶液	純水	29.1
実施例3	なし	A8	AR-3	液浸	ポジ	2.38%TMAH水溶液	純水	31.9
実施例4	あり	A9	AR-4	液浸	ポジ	2.38%TMAH水溶液	純水	33.3
実施例5	あり	A10	AR-5	液浸	ポジ	2.38%TMAH水溶液	純水	30.5
実施例6	あり	A11	AR-6	液浸	ポジ	2.38%TMAH水溶液	純水	32.4
実施例7	あり	A1	AR-7	液浸	ポジ	2.38%TMAH水溶液	純水	28.9
比較例1	なし	なし	AR-3	液浸	ポジ	2.38%TMAH水溶液	純水	39.5
比較例2	あり	なし	AR-4	液浸	ポジ	2.38%TMAH水溶液	純水	37.9

[0492] ＜実施例８（アルカリ現像、ｄｒｙ露光）＞

シリコンウェハ（８インチ口径）上に反射防止膜形成用組成物ＡＲＣ２９Ａ（日産化学社製）を塗布し、２０５℃で、６０秒間ベークを行い、膜厚８６ｎｍの反射防止膜を形成した。

上記密着補助層形成用材料Ａ８をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、０．１質量％の溶液を調製し、これを０．１μｍのテトラフロロエチレンフィルターでろ過して密着補助層形成用組成物を得た。

得られた密着補助層形成用組成物を、上記のとおり形成した反射防止膜上にスピンコートし、ホットプレート上で溶剤を乾燥し（１００℃、１分間）、密着補助層（層厚：３ｎｍ）を形成した。

さらに、形成した密着補助層上に上記レジスト膜形成用組成物ＡＲ－８を塗布し、１００℃で、６０秒間ベークを行い、膜厚７５ｎｍの感光性膜（レジスト膜）を形成した。

得られたウェハをＡｒＦエキシマレーザースキャナー（ＡＳＭＬ社製　Ｐ

ＡＳ５５００、ＮＡ０．７５、Ｄｉｐｏｌｅ、アウターシグマ０．８９、インナーシグマ０．６５）を用い、線幅７５ｎｍ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。その後１００℃で、６０秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液（２．３８質量％）で３０秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥して線幅７５ｎｍの１：１ラインアンドスペースのパターンを得た。

[0493] ＜実施例９～１３、比較例３（アルカリ現像、ｄｒｙ露光）＞

密着補助層形成用材料Ａ８及びレジスト膜形成用組成物ＡＲ－８の代わりに、下記表５に示す密着補助層形成用材料及びレジスト膜形成用組成物を使用した以外は、実施例８と同様の手順に従って、パターンを得た。

なお、表５中、密着補助層形成用材料が「なし」と記載されているものについては、密着補助層を形成せずに、反射防止膜上に、直接、レジスト膜を形成した。

[0494] ＜倒れ性能＞

実施例８～１３及び比較例３について、線幅７５ｎｍのラインパターンを解像する露光量を最適露光量とし、最適露光量からさらに露光量を増大させて、形成されるラインパターンの線幅を細らせた際に、パターンが倒れずに解像する線幅（ｎｍ）を「倒れ性能」として評価した。結果を下記表５に示す。値が小さいほど、微細なパターンが倒れずに解像することを表し、微細パターンを安定して形成することができることを示す。

[0495] [表9]

表5	反射防止膜	密着補助層形成用材料	レジスト膜形成用組成物	露光	現像		リンス	試験結果 倒れ性能 (nm)
実施例8	あり	A8	AR-8	Dry	ポジ	2.38%TMAH水溶液	純水	35.4
実施例9	あり	A12	AR-9	Dry	ポジ	2.38%TMAH水溶液	純水	36.5
実施例10	あり	A13	AR-10	Dry	ポジ	2.38%TMAH水溶液	純水	38.1
実施例11	あり	A2	AR-11	Dry	ポジ	2.38%TMAH水溶液	純水	37.4
実施例12	あり	A3	AR-12	Dry	ポジ	2.38%TMAH水溶液	純水	37.0
実施例13	あり	A4	AR-13	Dry	ポジ	2.38%TMAH水溶液	純水	35.9
比較例3	あり	なし	AR-8	Dry	ポジ	2.38%TMAH水溶液	純水	43.4

[0496] ＜実施例１４（有機溶剤現像、液浸露光）＞

シリコンウェハ（１２インチ口径）上に反射防止膜形成用組成物ＡＲＣ２

９ＳＲ（日産化学社製）を塗布し、２０５℃で、６０秒間ベークを行い、膜厚８６ｎｍの反射防止膜を形成した。

上記密着補助層形成用材料Ａ９をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、０．１質量％の溶液を調製し、これを０．１μｍのテトラフロロエチレンフィルターでろ過して密着補助層形成用組成物を得た。

得られた密着補助層形成用組成物を、上記のとおり形成した反射防止膜上にスピンコートし、ホットプレート上で溶剤を乾燥し（１００℃、１分間）、密着補助層（層厚：３ｎｍ）を形成した。

さらに、形成した密着補助層上に上記レジスト膜形成用組成物ＡＲ－１４を塗布し、１００℃で、６０秒間ベークを行い、膜厚８５ｎｍのレジスト膜を形成した。

得られたウェハをＡｒＦエキシマレーザー液浸スキャナー（ＡＳＭＬ社製ＸＴ１７００ｉ、ＮＡ１．２０、Ｃ－Ｑｕａｄ、アウターシグマ０．７５０、インナーシグマ０．６５０、ＸＹ偏向）を用い、線幅５０ｎｍ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１２０℃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、４０００ｒｐｍの回転数で３０秒間ウェハを回転させることにより、スピン乾燥して線幅５０ｎｍの１：１ラインアンドスペースのパターンを得た。

[0497] ＜実施例１５～１８、比較例４（有機溶剤現像、液浸露光）＞

密着補助層形成用材料Ａ９及びレジスト膜形成用組成物ＡＲ－１４の代わりに、下記表６に示す密着補助層形成用材料及びレジスト膜形成用組成物を使用した以外は、実施例１４と同様の手順に従って、パターンを得た。

なお、表６中、密着補助層形成用材料が「なし」と記載されているものについては、密着補助層を形成せずに、反射防止膜上に、直接、レジスト膜を形成した。

また、実施例１６及び１８については、現像後にＭＩＢＣ（４－メチル－

２－ペンタノール）でリンスしてから、スピン乾燥した。

[0498] ＜倒れ性能＞

実施例１４～１８及び比較例４について、線幅５０ｎｍのラインパターンを解像する露光量を最適露光量とし、最適露光量からさらに露光量を増大させて、形成されるラインパターンの線幅を細らせた際に、パターンが倒れずに解像する線幅（ｎｍ）を「倒れ性能」として評価した。結果を下記表６に示す。値が小さいほど、微細なパターンが倒れずに解像することを表し、微細パターンを安定して形成することができることを示す。

[0499] [表10]

表6	反射防止膜	密着補助層形成用材料	レジスト膜形成用組成物	露光	現像		リンス	試験結果 倒れ性能 (nm)
実施例14	あり	A9	AR-14	液浸	ネガ	酢酸ブチル		34.8
実施例15	あり	A10	AR-15	液浸	ネガ	酢酸ブチル		36.8
実施例16	あり	A11	AR-16	液浸	ネガ	酢酸ブチル	MIBC	35.9
実施例17	あり	A12	AR-17	液浸	ネガ	酢酸ブチル		37.0
実施例18	あり	A5	AR-18	液浸	ネガ	酢酸ブチル	MIBC	35.5
比較例4	あり	なし	AR-14	液浸	ネガ	酢酸ブチル		43.2

[0500] 上記実施例１４～１８において、現像液の酢酸ブチルに、２質量％のトリ－ｎ－オクチルアミンを添加した以外は同様にして評価を行い、これにおいても良好な性能を奏することを確認した。

[0501] ＜実施例１９（有機溶剤現像、ｄｒｙ露光）＞

シリコンウェハ（８インチ口径）上に反射防止膜形成用組成物ＡＲＣ２９Ａ（日産化学社製）を塗布し、２０５℃で、６０秒間ベークを行い、膜厚８６ｎｍの反射防止膜を形成した。

上記密着補助層形成用材料Ａ７をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、０．１質量％の溶液を調製し、これを０．１μｍのテトラフロロエチレンフィルターでろ過して密着補助層形成用組成物を得た。

得られた密着補助層形成用組成物を、上記のとおり形成した反射防止膜上にスピンコートし、ホットプレート上で溶剤を乾燥し（１００℃、１分間）、密着補助層（層厚：３ｎｍ）を形成した。

さらに、形成した密着補助層上に上記レジスト膜形成用組成物ＡＲ－１９

を塗布し、１００℃で、６０秒間ベークを行い、膜厚７５ｎｍのレジスト膜を形成した。

得られたウェハをＡｒＦエキシマレーザースキャナー（ＡＳＭＬ社製　ＰＡＳ５５００、ＮＡ０．７５、Ｄｉｐｏｌｅ、アウターシグマ０．８９、インナーシグマ０．６５）を用い、線幅７５ｎｍ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。その後１００℃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、ＭＩＢＣでリンスした後、４０００ｒｐｍの回転数で３０秒間ウェハを回転させることにより、スピン乾燥して線幅７５ｎｍの１：１ラインアンドスペースのパターンを得た。

[0502] ＜実施例２０～２３、比較例５（有機溶剤現像、ｄｒｙ露光）＞

密着補助層形成用材料Ａ７及びレジスト膜形成用組成物ＡＲ－１９の代わりに、下記表７に示す密着補助層形成用材料及びレジスト膜形成用組成物を使用した以外は、実施例１９と同様の手順に従って、パターンを得た。

なお、表７中、密着補助層形成用材料が「なし」と記載されているものについては、密着補助層を形成せずに、反射防止膜上に、直接、レジスト膜を形成した。

また、実施例２０、２１及び２３については、現像後にリンスを行わなかった。

[0503] ＜倒れ性能＞

実施例１９～２３及び比較例５について、線幅７５ｎｍのラインパターンを解像する露光量を最適露光量とし、最適露光量からさらに露光量を増大させて、形成されるラインパターンの線幅を細らせた際に、パターンが倒れずに解像する線幅（ｎｍ）を「倒れ性能」として評価した。結果を下記表７に示す。値が小さいほど、微細なパターンが倒れずに解像することを表し、微細パターンを安定して形成することができることを示す。

[0504]

[表11]

表7	反射防止膜	密着補助層形成用材料	レジスト膜形成用組成物	露光	現像		リンス	試験結果 倒れ性能 (nm)
実施例19	あり	A7	AR-19	Dry	ネガ	酢酸ブチル	MIBC	40.0
実施例20	あり	A8	AR-20	Dry	ネガ	酢酸ブチル		39.9
実施例21	あり	A10	AR-21	Dry	ネガ	酢酸ブチル		40.5
実施例22	あり	A12	AR-22	Dry	ネガ	酢酸ブチル	MIBC	41.0
実施例23	あり	A6	AR-23	Dry	ネガ	酢酸ブチル		39.2
比較例5	あり	なし	AR-19	Dry	ネガ	酢酸ブチル	MIBC	48.8

[0505] ＜実施例２４（二重現像（ポジ→ネガ）、液浸露光）＞

シリコンウェハ（１２インチ口径）上に、反射防止膜形成用組成物ＡＲＣ２９ＳＲ（日産化学社製）を塗布し、２０５℃で６０秒間にわたってベークした。これにより、シリコンウェハ上に、膜厚９８ｎｍの反射防止膜を形成した。

上記密着補助層形成用材料Ａ７をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、０．１質量％の溶液を調製し、これを０．１μｍのテトラフロロエチレンフィルターでろ過して密着補助層形成用組成物を得た。

得られた密着補助層形成用組成物を、上記のとおり形成した反射防止膜上にスピンコートし、ホットプレート上で溶剤を乾燥し（１００℃、１分間）、密着補助層（層厚：３ｎｍ）を形成した。

さらに、形成した密着補助層上に上記レジスト膜形成用組成物ＡＲ－２４を塗布し、９０℃で６０秒間に亘ってベークした。これにより、膜厚が５０ｎｍのレジスト膜を形成した。

その後、形成したレジスト膜に対し、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０．９６０、インナーシグマ０．７０９、ＸＹ偏向）を用いて、パターン露光を行った。なお、レクチルとしては、ラインサイズ＝６０ｎｍであり且つライン：スペース＝１：１である６％ハーフトーンマスクを用いた。また、液浸液としては、超純水を用いた。

次いで、９０℃、６０秒の条件でベーク（１ｓｔＰＥＢ）（ＰＥＢ：Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ）した後、室温まで冷却させた。その後

、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液（２．３８質量％）を用いて１０秒間現像し、純水で３０秒間リンスした。

次いで、１３０℃、６０秒の条件でベーク（２ｎｄＰＥＢ）を行い、室温まで冷却させた。その後、酢酸ブチルで２０秒間現像し、４０００ｒｐｍの回転数で３０秒間ウェハを回転させることにより、３０ｎｍ（１：１）のラインアンドスペースのパターンを得た。

[0506] ＜実施例２５、２７、２８、比較例６（二重現像（ポジ→ネガ）、液浸露光）＞

密着補助層形成用材料Ａ７及びレジスト膜形成用組成物ＡＲ－２４の代わりに、下記表８に示す密着補助層形成用材料及びレジスト膜形成用組成物を使用し、１ｓｔＰＥＢ及び２ｎｄＰＥＢの条件を下記表８に示す条件に変更した以外は、実施例２４と同様の手順に従って、パターンを得た。

なお、表８中、密着補助層形成用材料が「なし」と記載されているものについては、密着補助層を形成せずに、反射防止膜上に、直接、レジスト膜を形成した。

また、実施例２５及び２７については、酢酸ブチルによる現像後にＭＩＢＣでリンスしてから、ウェハの回転を行った。

[0507] ＜実施例２６（二重現像（ネガ→ポジ）、液浸露光）＞

密着補助層形成用材料Ａ７の代わりに、上記密着補助層形成用材料Ａ１０を使用し、レジスト膜形成用組成物ＡＲ－２４の代わりに、上記レジスト膜形成用組成物ＡＲ－２６を使用した以外は、実施例２４と同様の手順に従って、シリコンウェハ上に反射防止膜を形成し、形成した反射防止膜上に密着補助層を形成し、形成した密着補助層上にレジスト膜を形成し、形成したレジスト膜に対し、パターン露光を行った。

次いで、１００℃、６０秒の条件でベーク（１ｓｔＰＥＢ）した後、室温まで冷却させた。その後、酢酸ブチルで２０秒間現像し、４０００ｒｐｍの回転数で３０秒間ウェハを回転させた。

次いで、１３０℃、６０秒の条件でベーク（２ｎｄＰＥＢ）を行い、室温

まで冷却させた。その後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液（２．３８質量%）を用いて１０秒間現像し、純水で３０秒間リンスすることにより、４０ｎｍ（１：１）のラインアンドスペースのパターンを得た。

[0508] ＜パターン観察＞

実施例２４～２８及び比較例６について、パターンを測長走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ（株）日立製作所Ｓ－９３８０ＩＩ）により観察し、下記の２段階評価（Ａ、Ｂ）を行った。結果を下記表８に示す。実用上、Ａであることが好ましい。

Ａ：断線や倒れなくラインアンドスペースのパターンが形成されている場合。

Ｂ：ラインアンドスペースのパターンが形成されているが、断線や倒れが確認される場合。又は、レジスト膜がすべて溶解もしくは倒壊し、パターンが形成されていない場合。

[0509] 下記表８中、「１ｓｔＰＥＢ」及び「２ｎｄＰＥＢ」の列の「Ｃ」は「℃（度）」を表す。

下記表８中、リンスの列は有機溶剤現像後のリンスを表す。具体的には、リンスの列に「ＭＩＢＣ」と示されているものは、有機溶剤現像後に「ＭＩＢＣ（４－メチル－２－ペンタノール）」でリンスしたことを表す。

[0510] [表12]

表8	反射防止膜	密着補助層	レジスト膜形成用組成物	露光	1stPEB	1st現像		2ndPEB	2nd現像		リンス	試験結果 パターン観察
実施例24	あり	A7	AR-24	液浸	90C/60s	ポジ	2.38%TMAH水溶液	130C/60s	ネガ	酢酸ブチル		A
実施例25	あり	A9	AR-25	液浸	90C/60s	ポジ	2.38%TMAH水溶液	140C/60s	ネガ	酢酸ブチル	MIBC	A
実施例26	あり	A10	AR-26	液浸	100C/60s	ネガ	酢酸ブチル	130C/60s	ポジ	2.38%TMAH水溶液		A
実施例27	あり	A2	AR-27	液浸	95C/60s	ポジ	2.38%TMAH水溶液	150C/60s	ネガ	酢酸ブチル	MIBC	A
実施例28	あり	A3	AR-28	液浸	95C/60s	ポジ	2.38%TMAH水溶液	140C/60s	ネガ	酢酸ブチル		A
比較例6	あり	なし	AR-24	液浸	90C/60s	ポジ	2.38%TMAH水溶液	130C/60s	ネガ	酢酸ブチル		B

[0511] ＜実施例２９（二重現像（ポジ→ネガ）、ｄｒｙ露光）＞

シリコンウェハ（８インチ口径）上に反射防止膜形成用組成物ＡＲＣ２９Ａ（日産化学社製）を塗布し、２０５℃で、６０秒間ベークを行い、膜厚８６ｎｍの反射防止膜を形成した。

上記密着補助層形成用材料Ａ８をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、０．１質量％の溶液を調製し、これを０．１μｍのテトラフロロエチレンフィルターでろ過して密着補助層形成用組成物を得た。

得られた密着補助層形成用組成物を、上記のとおり形成した反射防止膜上にスピンコートし、ホットプレート上で溶剤を乾燥し（１００℃、１分間）、密着補助層（層厚：３ｎｍ）を形成した。

さらに、形成した密着補助層上に上記レジスト膜形成用組成物ＡＲ－２９を塗布し、１００℃で、６０秒間ベークを行い、膜厚５０ｎｍのレジスト膜を形成した。

その後、形成したレジスト膜に対し、８０ｎｍの１：１ラインアンドスペースのマスクを通して、ＡｒＦエキシマレーザースキャナー（ＡＳＭＬ社製；ＰＡＳ５５００、ＮＡ０．７５、Ａｎｎｕｌａｒ、アウターシグマ０．８９、インナーシグマ０．６５）を用いた露光を行った。

次いで、９５℃、６０秒の条件でベーク（１ｓｔＰＥＢ）した後、室温まで冷却させた。その後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液（２．３８質量％）を用いて１０秒間現像し、純水で３０秒間リンスした。

次いで、１５０℃、６０秒の条件でベーク（２ｎｄＰＥＢ）を行い、室温まで冷却させた。その後、酢酸ブチルで２０秒間現像し、ＭＩＢＣでリンスしてから、４０００ｒｐｍの回転数で３０秒間ウェハを回転させることにより、４０ｎｍ（１：１）のラインアンドスペースのパターンを得た。

[0512] ＜実施例３０、３２、３３、比較例７（二重現像（ポジ→ネガ）、ｄｒｙ露光）＞

密着補助層形成用材料Ａ８及びレジスト膜形成用組成物ＡＲ－２９の代わりに、下記表９に示す密着補助層形成用材料及びレジスト膜形成用組成物を使用し、１ｓｔＰＥＢ及び２ｎｄＰＥＢの条件を下記表９に示す条件に変更した以外は、実施例２９と同様の手順に従って、パターンを得た。

なお、表９中、密着補助層形成用材料が「なし」と記載されているものについては、密着補助層を形成せずに、反射防止膜上に、直接、レジスト膜を形成した。

また、実施例３０及び３３については、現像後にリンスを行わなかった。

[0513] ＜実施例３１（二重現像（ネガ→ポジ）、ｄｒｙ露光）＞

密着補助層形成用材料Ａ８の代わりに、上記密着補助層形成用材料Ａ１１を使用し、レジスト膜形成用組成物ＡＲ－２９の代わりに、上記レジスト膜形成用組成物ＡＲ－３１を使用した以外は、実施例２９と同様の手順に従って、シリコンウェハ上に反射防止膜を形成し、形成した反射防止膜上に密着補助層を形成し、形成した密着補助層上にレジスト膜を形成し、形成したレジスト膜に対し、パターン露光を行った。

次いで、１００℃、６０秒の条件でベーク（１ｓｔＰＥＢ）した後、室温まで冷却させた。その後、酢酸ブチルで２０秒間現像し、４０００ｒｐｍの回転数で３０秒間ウェハを回転させた。

次いで、１３０℃、６０秒の条件でベーク（２ｎｄＰＥＢ）を行い、室温まで冷却させた。その後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液（２．３８質量％）を用いて１０秒間現像し、純水で３０秒間リンスすることにより、４０ｎｍ（１：１）のラインアンドスペースのパターンを得た。

[0514] ＜パターン観察＞

実施例２９～３３及び比較例７について、上述したパターン観察と同様の手順に従って、パターンを観察し、２段階評価（Ａ、Ｂ）を行った。結果を下記表９に示す。実用上、Ａであることが好ましい。

[0515] 下記表９中、「１ｓｔＰＥＢ」及び「２ｎｄＰＥＢ」の列の「Ｃ」は「℃（度）」を表す。

また、下記表９中、リンスの列は有機溶剤現像後のリンスを表す。具体的には、リンスの列に「ＭＩＢＣ」と示されているものは、有機溶剤現像後に「ＭＩＢＣ（４－メチル－２－ペンタノール）」でリンスしたことを表す。

[0516] [表13]

表9	反射防止膜	密着補助層	レジスト膜形成用組成物	露光	1stPEB	1st現像		2ndPEB	2nd現像		リンス	試験結果 パターン観察
実施例29	あり	A8	AR-29	Dry	95C/60s	ポジ	2.38%TMAH水溶液	150C/60s	ネガ	酢酸ブチル	MIBC	A
実施例30	あり	A9	AR-30	Dry	105C/60s	ポジ	2.38%TMAH水溶液	140C/60s	ネガ	酢酸ブチル		A
実施例31	あり	A11	AR-31	Dry	100C/60s	ネガ	酢酸ブチル	130C/60s	ポジ	2.38%TMAH水溶液		A
実施例32	あり	A12	AR-32	Dry	90C/60s	ポジ	2.38%TMAH水溶液	130C/60s	ネガ	酢酸ブチル	MIBC	A
実施例33	あり	A13	AR-33	Dry	90C/60s	ポジ	2.38%TMAH水溶液	130C/60s	ネガ	酢酸ブチル		A
比較例7	あり	なし	AR-29	Dry	95C/60s	ポジ	2.38%TMAH水溶液	150C/60s	ネガ	酢酸ブチル	MIBC	B

[0517] 表４～９から分かるように、密着補助層を形成しない比較例１～７の方法で形成したパターンは、微細かつ高アスペクト比のパターンを形成した際にパターンの倒れや剥がれが生じた。

一方、密着補助層を形成した本願実施例の方法で形成したパターンは、微細かつ高アスペクト比のパターンを形成した際にもパターンの倒れや剥がれが抑制されていた。

特に、二重現像については、アルカリ現像と有機溶剤現像の組み合わせにより、ラインパターンの左と右でパターンの化学的性状が異なり、パターンにゆがみが生じえて、パターンの倒れが生じやすい懸念があるが、本発明のパターン形成方法によりそのような倒れが抑制されることが分かった。

[0518] ＜実施例３４＞

レジスト膜形成用組成物ＡＲ－１９の代わりに下記表１０に示されるレジスト膜形成用組成物Ｉ－８を使用し、ＡｒＦエキシマレーザーにより露光する代わりにＥＵＶ光（波長：１３．５ｎｍ）により露光した以外は、実施例１９と同様の手順に従って、パターンを形成し、評価した。結果、実施例１９と同様に良好な性能を示し、線幅２０ｎｍ台以下のラインアンドスペースパターンの解像を目標とするＥＵＶリソグラフィーにおいても本手法の有効性を確認できた。

[0519] ＜実施例３５＞

レジスト膜形成用組成物ＡＲ－１９の代わりに下記表１０に示されるレジスト膜形成用組成物Ｉ－９を使用し、ＡｒＦエキシマレーザーにより露光する代わりにＥＵＶ光（波長：１３．５ｎｍ）により露光した以外は、実施例１９と同様の手順に従って、パターンを形成し、評価した。結果、実施例１

９と同様に良好な、線幅２０ｎｍ台以下のラインアンドスペースパターンの解像を目標とするＥＵＶリソグラフィーにおいても本手法の有効性を確認できた。

[0520] [表14]

表10					
レジスト膜形成用組成物	組成				
	樹脂(A)(配合量)	酸発生剤(配合量)	塩基性化合物(配合量)	界面活性剤(配合量)	溶剤
I-8	R-1 (10g)	z2-1 (3g)	N-6 (0.90g)	W-1 (0.003g)	SL-1/SL-3
I-9	R-2 (10g)	z2-2 (3g)	N-10 (0.90g)	W-1 (0.003g)	SL-1/SL-3

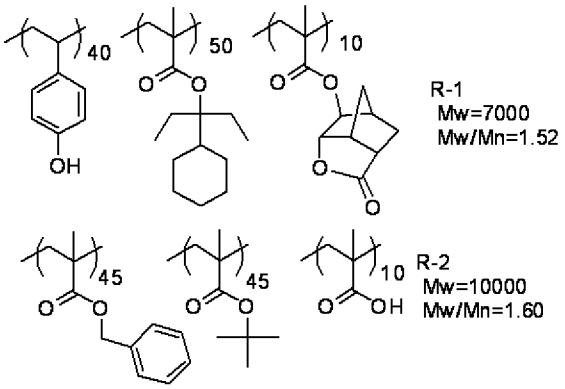
[0521] 表１０に示されるレジスト膜形成用組成物Ｉ－８およびＩ－９は、それぞれ、表１０に示される成分を溶剤（ＳＬ－１／ＳＬ３＝６０／４０（質量比））に溶解させ、得られた溶液を０．０３μｍのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過することで得た。

表１０中、樹脂（Ａ）および酸発生剤の具体的な構造は下記のとおりである。

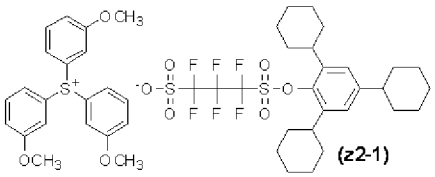
表１０中、塩基性化合物（Ｎ－６、Ｎ－１０）、界面活性剤（Ｗ－１）および溶剤（ＳＬ－１、ＳＬ－３）については上述のとおりである。

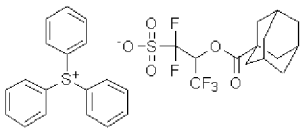
表１０中、カッコ内は各成分の配合量（ｇ）を表す。

[0522] [化96]



[0523] [化97]





請求の範囲

[請求項1] 基板上に、重合性基を有し、波長１９３ｎｍの光の透過率が８０％以上である密着補助層を形成する密着補助層形成工程と、

前記密着補助層上に、感放射線性樹脂組成物を塗布して、レジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

前記レジスト膜を露光する露光工程と、

前記露光されたレジスト膜を現像して、パターンを形成する現像工程とを備える、パターン形成方法。

[請求項2] 前記密着補助層形成工程の前に、基板上に、反射防止膜を形成する反射防止膜形成工程をさらに備え、

前記密着補助層形成工程が、前記反射防止膜上に前記密着補助層を形成する工程である、請求項１に記載のパターン形成方法。

[請求項3] 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１又は２に記載のパターン形成方法。

[請求項4] 前記現像工程が、さらにアルカリ水溶液により現像を行う工程を含む、請求項３に記載のパターン形成方法。

[請求項5] 前記密着補助層の厚みが、１～１０ｎｍである、請求項１～４のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

[請求項6] 前記露光工程が、液浸液を介してレジスト膜を露光する工程である、請求項１～５のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか１項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

[請求項8] 請求項７に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/058949

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/11(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)
G03F7/11, 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 Y	JP 2003-122018 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 April 2003 (25.04.2003), claims; paragraphs [0018], [0022]; paragraphs [0025] to [0029], example 2 (Family: none)	1,2,5,7,8 3,4,6
X Y	WO 2006/093057 A1 (JSR Corp.), 08 September 2006 (08.09.2006), claims; paragraphs [0046] to [0047], [0050] to [0051], [0055] to [0056]; paragraphs [0073] to [0075], examples 2, 4, 7, 23; paragraphs [0084] to [0085] & US 2009/0050020 A1 & US 2010/0151384 A1 & EP 1855159 A1 & WO 2006/093057 A1 & CN 101133364 A & KR 10-2007-0103085 A	1,2,7,8 3,4,6

☒ 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 14 April, 2014 (14.04.14)	Date of mailing of the international search report 22 April, 2014 (22.04.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/058949

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-025707 A (Fujifilm Corp.), 05 February 2009 (05.02.2009), claims; paragraphs [0012], [0309] (Family: none)	3,4,6
A	JP 2012-078797 A (JSR Corp.), 19 April 2012 (19.04.2012), entire text & JP 2012-190050 A & US 2012/0183908 A1 & EP 2615497 A1 & WO 2012/033004 A1 & TW 201222156 A & KR 10-2012-0095851 A	1-8
A	US 2013/0071560 A1 (Rohm and Haas Electronic Materials LLC), 21 March 2013 (21.03.2013), entire text & JP 2013-67798 A & US 2013/0164545 A1 & EP 2597518 A2 & KR 10-2013-0072162 A & CN 103031059 A & KR 10-2013-0031798 A & TW 201317716 A	1-8
A	JP 2011-511476 A (Applied Materials Inc.), 07 April 2011 (07.04.2011), entire text & US 2009/0197086 A1 & WO 2009/099713 A2 & CN 101939818 A & KR 10-2010-0124265 A & TW 200939346 A	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５８９４９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/11(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/11, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2003-122018 A（信越化学工業株式会社）2003.04.25, 【特許請求の範囲】,【００１８】,【００２２】, 【００２５】－【００２９】実施例２（ファミリーなし）	1,2,5,7,8 3,4,6
X Y	WO 2006/093057 A1（ＪＳＲ株式会社）2006.09.08, 請求の範囲，［００４６］－［００４７］，［００５０］－［００５１］， ［００５５］－［００５６］，［００７３］－［００７５］ 実施例２，４，７，２３，［００８４］－［００８５］ & US 2009/0050020 A1 & US 2010/0151384 A1 & EP 1855159 A1	1,2,7,8 3,4,6

☑　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 １４．０４．２０１４	国際調査報告の発送日 ２２．０４．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　３２０９ 倉持　俊輔 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
	& WO 2006/093057 A1 & CN 101133364 A & KR 10-2007-0103085 A	
Ｙ	JP 2009-025707 A（富士フイルム株式会社）2009.02.05, 【特許請求の範囲】,【００１２】,【０３０９】（ファミリーなし）	3,4,6
Ａ	JP 2012-078797 A（ＪＳＲ株式会社）2012.04.19, 全文 & JP 2012-190050 A & US 2012/0183908 A1 & EP 2615497 A1 & WO 2012/033004 A1 & TW 201222156 A & KR 10-2012-0095851 A	1-8
Ａ	US 2013/0071560 A1 (Rohm and Haas Electronic Materials LLC) 2013.03.21, 全文 & JP 2013-67798 A & US 2013/0164545 A1 & EP 2597518 A2 & KR 10-2013-0072162 A & CN 103031059 A & KR 10-2013-0031798 A & TW 201317716 A	1-8
Ａ	JP 2011-511476 A（アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド）2011.04.07, 全文 & US 2009/0197086 A1 & WO 2009/099713 A2 & CN 101939818 A & KR 10-2010-0124265 A & TW 200939346 A	1-8