

(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
2017年8月17日(17.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/138267 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/038 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
C08F 212/12 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
C08F 220/16 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/088303
- (22) 国際出願日: 2016年12月22日(22.12.2016)
- (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 2016-025352 2016年2月12日(12.02.2016) 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: 土村 智孝(TSUCHIMURA Tomotaka); 〒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). 金子 明弘(KANEKO Akihiro); 〒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). 二橋 亘(NIHASHI Wataru); 〒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: 中島 順子, 外(NAKASHIMA Junko et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 F F T P M O棟6F Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PATTERN FORMING METHOD AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: パターン形成方法及び電子デバイスの製造方法

(57) Abstract: To provide: a pattern forming method which enables the formation of a pattern having excellent resolution, excellent dry etching resistance and excellent outgas properties; and a method for manufacturing an electronic device, which includes this pattern forming method. This pattern forming method comprises (1) a step for forming a film with use of an active light sensitive or radiation sensitive resin composition, (2) a step for exposing the film to active light or radiation, and (3) a step for developing the light-exposed film with use of a developer liquid containing an organic solvent. The active light sensitive or radiation sensitive resin composition contains an acid-decomposable resin (1) that has (a) a repeating unit having an aromatic ring and (b) a repeating unit represented by a specific general formula, with the content of the repeating unit (a) being 55 mol% or more relative to all the repeating units of the acid-decomposable resin (1). A method for manufacturing an electronic device according to the present invention includes this pattern forming method.

(57) 要約: 解像性、ドライエッチング耐性、及びアウトガス性能の全てに優れたパターンを形成することが可能なパターン形成方法、及び上記パターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法を提供すること。パターン形成方法は、(1) 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成する工程、(2) 前記膜を活性光線又は放射線で露光する工程、及び、(3) 有機溶剤を含有する現像液を用いて前記露光された膜を現像する工程、を含み、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、(a) 芳香環を有する繰り返し単位と、(b) 特定の一般式で表される繰り返し単位とを有する酸分解性樹脂(1)を含有し、前記繰り返し単位(a)の含有量が、前記酸分解性樹脂(1)の全繰り返し単位に対して、55mol%以上である。電子デバイスの製造方法は上記パターン形成方法を含む。

WO 2017/138267 A1

明 細 書

発明の名称： パターン形成方法及び電子デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、パターン形成方法及び電子デバイスの製造方法に関する。

より詳細には、本発明は、ＩＣ等の半導体製造工程、液晶及び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ファブリケーションのリソグラフィー工程などに使用されるパターン形成方法、及びこのパターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、ＩＣ（Integrated Circuit、集積回路）やＬＳＩ（Large Scale Integrated circuit、大規模集積回路）などの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、レジスト組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、従来、露光は、ｇ線を用いて行われていたが、現在では、ｉ線、更には、ＫｒＦエキシマレーザー光を用いて行われるようになっており、露光波長が、短波長化する傾向が見られる。更には、エキシマレーザー光以外にも、電子線やＸ線、あるいはＥＵＶ（Extreme Ultra Violet、極紫外線）を用いたリソグラフィーも開発が進んでいる。

このようなリソグラフィーにおいては、レジスト組成物により膜を形成した後、得られた膜を現像液により現像することが行われている。

例えば、特許文献１には、芳香族系繰返し単位及び脂環式の保護基で保護された繰返し単位を有する樹脂を含むポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、露光後、ネガ型現像液を用いて現像を行う、パターン形成方法が記載されている。

特許文献２には、酸不安定基で置換されてもよいナフトール基を有する繰

り返し単位を含有する高分子化合物と、酸発生剤と、有機溶剤とを含むレジスト組成物を基板上に塗布し、露光後、加熱処理後に有機溶剤を含む現像液を用いて現像を行う、パターン形成方法が記載されている。

特許文献3には、酸解離性基を含む構造単位と芳香族系繰返し単位を有する重合体を含む感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、露光後に有機溶剤を含む現像液を用いて現像を行う、パターン形成方法が記載されている。

また、特許文献4には、脂環式の保護基で保護された繰返し単位を有する重合体を含むレジスト組成物を基板上に塗布し、露光後、有機溶剤を含む現像液を用いて現像を行う、パターン形成方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2008-292975号公報

特許文献2：特開2011-170316号公報

特許文献3：特開2015-081960号公報

特許文献4：特開2014-034667号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 昨今、各種電子機器についてさらなる高機能化が要求されるなか、より微細な配線の作製が求められている。

パターニングの微細度が向上するにつれて、形成されるパターン断面におけるアスペクト比は大きくなり、パターン膜が倒れやすくなるため、パターン膜の厚みを薄くする等の対策が必要になる。

しかしながら、パターン膜の厚みが薄くなると、十分なエッチング耐性が得られにくくなったり、また、パターンが特に孤立パターンである場合には、現像後に、パターンが意図せず除去されるなどして、期待する解像性が得られにくくなる。

更に、レジスト膜を、特に、EUVにより露光する場合には、露光が、通

常、真空下で行われるため、露光部中の反応物等に由来するガスがレジスト膜から発生しやすい傾向となるが、このようなガスは、露光機を損傷する恐れもある。

そのため、薄膜でかつ超微細の孤立パターンの形成において、解像性、ドライエッチング耐性、及びアウトガス性能の全てに関して優れた性能を発現するパターン形成方法が求められている。

本発明は、特に薄膜（例えば、厚さ40nm以下）かつ超微細（例えば、線幅20nm以下）の孤立パターンの形成において、解像性、ドライエッチング耐性、及びアウトガス性能の全てに優れたパターンを形成することが可能なパターン形成方法、及び上記パターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法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

[0005] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、芳香環構造を有する繰り返し単位を特定量以上有し、特定の脂環式構造にて保護された繰り返し単位を有する酸分解性樹脂を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いることで、上記課題を解決できることを見出した。

即ち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0006] <1>

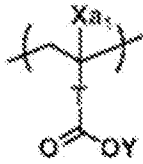
(1) 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成する工程、
(2) 上記膜を活性光線又は放射線で露光する工程、及び、
(3) 有機溶剤を含有する現像液を用いて上記露光された膜を現像する工程、
を含むパターン形成方法であって、

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、(a) 芳香環を有する繰り返し単位と、(b) 一般式(A1)で表される繰り返し単位とを有する酸分解性樹脂(1)を含有し、

上記繰り返し単位(a)の含有量が、上記酸分解性樹脂(1)の全繰り返し

し単位に対して、55mol%以上である、パターン形成方法。

[0007] [化1]



(A1)

[0008] 一般式 (A1) において、

Xa_1 は、水素原子、又はアルキル基を表す。

T は、単結合又は2価の連結基を表す。

Y は酸の作用により脱離する基であり、下記一般式 (Y1) で表される基を表す。

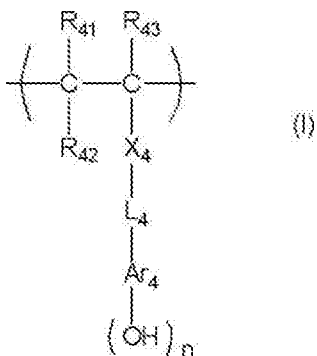
一般式 (Y1) : $-C(R_{x1})(R_{x2})(R_{x3})$

一般式 (Y1) 中、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ の炭素数の合計が10以下であり、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ の2つが結合し環を形成する。上記環は、環中に、エーテル結合又はエステル結合を含んでも良い。

<2>

上記酸分解性樹脂 (1) が、上記繰り返し単位 (a) として下記一般式 (1) で表される繰り返し単位を有する、<1>に記載のパターン形成方法。

[0009] [化2]



[0010] 一般式 (1) において、

R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} 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、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、 R_{42} は A_{r4} と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{42} は単結合又はアルキレン基を表す。

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

L_4 は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

A_{r4} は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{42} と結合して環を形成する場合には $(n+2)$ 価の芳香環基を表す。

n は、1～5 の整数を表す。

<3>

上記繰り返し単位 (b) における一般式 (Y1) の $R \times 1 \sim R \times 3$ の炭素数の合計が 8 以下である、<1> 又は <2> に記載のパターン形成方法。

<4>

上記繰り返し単位 (b) における一般式 (Y1) の $R \times 1 \sim R \times 3$ の 2 つが結合して形成する環が 5 員環又は 6 員環である、<1>～<3> の何れか一項に記載のパターン形成方法。

<5>

上記繰り返し単位 (b) における一般式 (Y1) の $R \times 1 \sim R \times 3$ の 2 つが結合して形成する環が、単環である、<1>～<4> のいずれか一項に記載のパターン形成方法。

<6>

上記酸分解性樹脂 (1) における繰り返し単位 (a) の含有量が、上記酸分解性樹脂 (1) の全繰り返し単位に対して、70 mol % 以上である、<1>～<5> の何れか一項に記載のパターン形成方法。

<7>

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、更に、活性光線又は放射

線により酸を発生する化合物を含む、＜１＞～＜６＞の何れか一項に記載のパターン形成方法。

＜８＞

上記活性光線又は放射線が電子線又は極紫外線である、＜１＞～＜７＞の何れか一項に記載のパターン形成方法。

＜９＞

上記有機溶剤がケトン系溶剤又はエステル系溶剤である、＜１＞～＜８＞の何れか１項に記載のパターン形成方法。

＜１０＞

更に、上記工程（３）の後に、（４）上記現像された膜をリンスする工程を含む、＜１＞～＜９＞の何れか一項に記載のパターン形成方法。

＜１１＞

＜１＞～＜１０＞の何れか一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。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、特に薄膜（例えば、厚さ４０ｎｍ以下）かつ超微細（例えば、線幅２０ｎｍ以下）の孤立パターンの形成において、解像性、ドライエッチング耐性、及びアウトガス性能の全てに優れたパターンを形成することが可能なパターン形成方法、及び上記パターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明を実施するための形態の一例を説明する。

本明細書における基及び原子団の表記において、置換又は無置換を明示していない場合は、置換基を有さないものと置換基を有するものの双方が含まれるものとする。例えば、置換又は無置換を明示していない「アルキル基」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）をも包含することとする。

本発明において「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線

スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV）、X線、電子線、イオンビーム等の粒子線等を意味する。また、本発明において「光」とは、活性光線又は放射線を意味する。

また、本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、極紫外線（EUV）などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も含まれるものとする。

本明細書では、「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート及びメタクリレートの少なくとも1種」を意味する。また、「（メタ）アクリル酸」とは、「アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも1種」を意味する。

本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において、樹脂の重量平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法により測定したポリスチレン換算値である。GPCは、HLC-8120（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSK gel Multipore HXL-M（東ソー（株）製、7.8 mm ID×30.0 cm）を、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用いた方法に準ずる事ができる。

[0013] ＜パターン形成方法＞

本発明のパターン形成方法は、

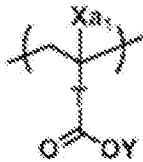
- （1）感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成する工程（膜形成工程）、
- （2）上記膜を活性光線又は放射線で露光する工程（露光工程）、及び、
- （3）有機溶剤を含有する現像液を用いて上記露光された膜を現像する工程（現像工程）、を含むパターン形成方法であって、

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、（a）芳香環を有する繰り返し単位（以下、「繰り返し単位（a）」ともいう。）と、（b）一般式（A1）で表される繰り返し単位（以下、「繰り返し単位（b）」ともいう

。)とを有する酸分解性樹脂(1)を含有し、

上記繰り返し単位(a)の含有量が、上記酸分解性樹脂(1)の全繰り返し単位に対して、55mol%以上である、パターン形成方法である。

[0014] [化3]



(A1)

[0015] 一般式(A1)において、

Xa_1 は、水素原子、又はアルキル基を表す。

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

Yは酸の作用により脱離する基であり、下記一般式(Y1)で表される基を表す。

一般式(Y1)： $-C(Rx1)(Rx2)(Rx3)$

一般式(Y1)中、 $Rx1 \sim Rx3$ は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、 $Rx1 \sim Rx3$ の炭素数の合計が10以下であり、 $Rx1 \sim Rx3$ の2つが結合し環を形成する。上記環は、環中に、エーテル結合又はエステル結合を含んでも良い。

これにより、解像性、ドライエッチング耐性、及びアウトガス性能の全てに優れたパターンを形成することが可能となる。

[0016] 本発明により上記課題が解決できる理由の詳細は定かではないが、本発明者らは以下のように推測している。

本発明のパターン形成方法によれば、まず、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物における酸分解性樹脂が一般式(A1)で表される繰り返し単位を有している。ここで、酸の作用により脱離する基であるYは一般式(Y1)で表され、 $Rx1 \sim Rx3$ の炭素数の合計が10以下であり、酸の作用に

より脱離する基の炭素数が抑制されている。酸の作用により脱離する基を構成する炭素数が多くなると、脱離成分の量が多くなり、露光前のレジスト膜は、露光及び現像後により、縮みやすくなる（シュリンク量が大きくなる）。その結果、特に、孤立パターンの解像性や、ドライエッチング耐性が低下しやすい。また、脱離成分の量の増加に伴って、脱離成分から発生するガス（アウトガス）の量が増えるという懸念も生じる。

一方、本発明では、上記したように、酸の作用により脱離する基の炭素数が抑制されていることに伴い、上記シュリンク量が抑制される。その結果、特に薄膜（例えば、厚さ40nm以下）かつ超微細（例えば、線幅20nm以下）の孤立パターンの形成において、解像性、及び、ドライエッチング耐性が良化したものと考えられる。また、アウトガス性能も良化したものと考えられる。

また、本発明では、一般式（Y1）における $R \times 1 \sim R \times 3$ の2つが結合し環を形成する。 $R \times 1 \sim R \times 3$ の2つが結合し環を形成しない場合、上記環を形成する場合と比較して、レジスト膜のガラス転移点（ T_g ）は低下する傾向となる。これにより、露光部において光酸発生剤（PAG）から発生した酸は、未露光部に拡散しやすくなり、特に、孤立パターンの解像性が低下しやすくなる。一方、本発明においては、一般式（Y1）において $R \times 1 \sim R \times 3$ の2つが結合し環を形成することにより、レジスト膜のガラス転移点の低下が抑制されたため、未露光部への酸の過拡散が抑制されて、特に、上記薄膜かつ超微細の孤立パターンの形成において、解像性が良化したものと考えられる。

更に、本発明では、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物における酸分解性樹脂（1）に含まれる芳香環を有する繰り返し単位の含有量が、上記酸分解性樹脂（1）の全繰り返し単位に対して、55mol以上である。芳香環を有する繰り返し単位は、ドライエッチング耐性に寄与するが、上記繰り返し単位の含有量が55mol未満であるとドライエッチング耐性が低下する傾向となる。本発明では、上記芳香環を有する繰り返し単位の含有量が、

上記酸分解性樹脂（１）の全繰返し単位に対して、 55 mol 以上であるので、特に、上記薄膜かつ超微細の孤立パターンの形成において、ドライエッチング耐性が良化したものと考えられる。

[0017] 〔膜形成工程〕

膜形成工程は、感活性光線性又は感放射線樹脂性組成物を用いて膜（レジスト膜）を形成する工程であり、例えば次の方法により行うことができる。なお、感活性光線性又は感放射線樹脂組成物については後述する。

感活性光線性又は感放射線樹脂組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成するためには、後述する各成分を溶剤に溶解して感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製し、必要に応じてフィルター濾過した後、基板上に塗布する。フィルターとしては、ポアサイズ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.03\text{ }\mu\text{m}$ 以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

[0018] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン、二酸化シリコン被覆）上に、スピナー等の適当な塗布方法により塗布される。その後、乾燥し、レジスト膜を形成する。必要により、レジスト膜の下層に、各種下地膜（無機膜、有機膜、反射防止膜）を形成してもよい。

[0019] 乾燥方法としては、加熱して乾燥する方法が一般的に用いられる。加熱は通常の露光・現像機に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いて行ってもよい。加熱温度は $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ で行うことが好ましく、 $80\sim 140^{\circ}\text{C}$ で行うことがより好ましく、 $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ で行うことが更に好ましい。加熱時間は $30\sim 1000$ 秒が好ましく、 $60\sim 800$ 秒がより好ましく、 $60\sim 600$ 秒が更に好ましい。

[0020] レジスト膜の膜厚は、一般的には 200 nm 以下であり、好ましくは 100 nm 以下である。

例えば線幅 20 nm 以下の $1:1$ ラインアンドスペースパターンを解像させるためには、形成されるレジスト膜の膜厚が 40 nm 以下であることが好

ましい。膜厚が40 nm以下であれば、後述する現像工程を適用した際に、パターン倒れがより起こりにくくなり、より優れた解像性能が得られる。

膜厚の範囲としてより好ましくは、15 nmから40 nmの範囲である。膜厚が15 nm以上であれば、十分なエッチング耐性が得られる。膜厚がこの範囲にあると、エッチング耐性とより優れた解像性能とを同時に満足させることができる。

[0021] なお、本発明のパターン形成方法においては、レジスト膜の上層に上層膜（トップコート）を形成してもよい。トップコートは、レジスト膜と混合せず、さらにレジスト膜上層に均一に塗布できることが好ましい。

[0022] [トップコート形成用組成物]

トップコート形成用組成物（上層膜形成用組成物）について説明する。

トップコート（上層膜）は、レジスト膜と混合せず、さらにレジスト膜上層に均一に塗布できることが好ましい。

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

例えば、特開2013-61648号公報に記載されたような塩基性化合物を含有するトップコートをレジスト膜上に形成することが好ましい。トップコートが含み得る塩基性化合物の具体的な例は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物における塩基性化合物と同様である。

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

[0023] また、トップコートは、樹脂を含有することが好ましい。トップコートが含有することができる樹脂としては、特に限定されないが、レジスト組成物に含まれ得る疎水性樹脂と同様のものを使用することができる。

疎水性樹脂に関しては、特開2013-61647号公報の<0017>

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

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

ＡｒＦ液浸露光に使用する場合は、ＡｒＦ光への透明性の点から上記樹脂は実質的に芳香族基を有さないことが好ましい。

[0024] 樹脂の重量平均分子量は好ましくは３０００～１０００００であり、更に好ましくは３０００～３００００であり、最も好ましくは５０００～２００００である。トップコート形成用組成物中の樹脂の配合量は、全固形分中、５０～９９．９質量％が好ましく、７０～９９．７質量％がより好ましく、８０～９９．５質量％が更に好ましい。

[0025] トップコートが複数の樹脂を含む場合、フッ素原子及び／又は珪素原子を有する樹脂（ＸＡ）を少なくとも１種含むことが好ましい。フッ素原子及び／又は珪素原子を有する樹脂（ＸＡ）を少なくとも１種、及び、フッ素原子及び／又は珪素原子の含有率が樹脂（ＸＡ）より小さい樹脂（ＸＢ）をトップコート形成用組成物が含むことがより好ましい。これにより、トップコート膜を形成した際に、樹脂（ＸＡ）がトップコート膜の表面に偏在するため、現像特性や液浸液追随性などの性能を改良させることができる。

[0026] 樹脂（ＸＡ）の含有量は、トップコート形成用組成物に含まれる全固形分を基準として、０．０１～３０質量％が好ましく、０．１～１０質量％がより好ましく、０．１～８質量％が更に好ましく、０．１～５質量％が特に好ましい。樹脂（ＸＢ）の含有量は、トップコート形成用組成物に含まれる全固形分を基準として、５０．０～９９．９質量％が好ましく、６０～９９．

9質量%がより好ましく、70～99.9質量%が更に好ましく、80～99.9質量%が特に好ましい。

[0027] 樹脂(XA)に含有されるフッ素原子の好ましい範囲は、樹脂(XA)の重量平均分子量に対して、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。

樹脂(XA)に含有される珪素原子の好ましい範囲は、樹脂(XA)の重量平均分子量に対して、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。

[0028] 樹脂(XB)としては、フッ素原子及び珪素原子を実質的に含有しない形態が好ましく、この場合、具体的には、フッ素原子を有する繰返し単位及び珪素原子を有する繰返し単位の合計の含有量が、樹脂(XB)中の全繰返し単位に対して0～20モル%が好ましく、0～10モル%がより好ましく、0～5モル%が更に好ましく、0～3モル%が特に好ましく、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。

[0029] トップコート形成用組成物全体中の樹脂の配合量は、全固形分中、50～99.9質量%が好ましく、60～99.0質量%がより好ましい。

[0030] また、トップコートは、酸発生剤、塩基性化合物、界面活性剤、架橋剤等を含有しても良い。酸発生剤、塩基性化合物、界面活性剤及び架橋剤等は、公知のものをいずれも採用できるが、特に、酸発生剤、塩基性化合物、界面活性剤の具体例及び好ましい例としては、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の説明において後述する光酸発生剤、塩基性化合物、界面活性剤の具体例及び好ましい例を挙げることができる。

[0031] トップコートは、典型的には、トップコート形成用組成物から形成される。

トップコート形成用組成物は、各成分を溶剤(トップコート溶剤)に溶解し、フィルター濾過することが好ましい。フィルターとしては、ポアサイズ0.1 μ m以下、より好ましくは0.05 μ m以下、更に好ましくは0.03 μ m以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製

のものが好ましい。なお、フィルターは、複数種類を直列又は並列に接続して用いてもよい。また、組成物を複数回濾過してもよく、複数回濾過する工程が循環濾過工程であっても良い。さらに、フィルター濾過の前後で、組成物に対して脱気処理などを行ってもよい。本発明のトップコート形成用組成物は、金属等の不純物を含まないことが好ましい。これら材料に含まれる金属成分の含有量としては、10 ppm以下が好ましく、5 ppm以下がより好ましく、1 ppm以下が更に好ましく、実質的に含まないこと（測定装置の検出限界以下であること）が特に好ましい。

上記不純物としての金属等としては、例えば、Na、K、Ca、Fe、Cu、Mn、Mg、Al、Cr、Ni、Zn、Ag、Sn、Pb、Li、またはこれらの塩を挙げることができる。

[0032] 後述する露光を液浸露光とする場合、トップコートは、レジスト膜と液浸液との間に配置され、レジスト膜を直接、液浸液に接触させない層としても機能する。この場合、トップコート（トップコート形成用組成物）が有することが好ましい特性としては、レジスト膜への塗布適性、放射線、特に193 nmに対する透明性、液浸液（好ましくは水）に対する難溶性である。また、トップコートは、レジスト膜と混合せず、さらにレジスト膜の表面に均一に塗布できることが好ましい。

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

[0033] トップコート形成用組成物の塗布方法は、特に限定されず、従来公知のスピンコート法、スプレー法、ローラーコート法、浸漬法などを用いることができる。

[0034] トップコートの膜厚は特に制限されないが、露光光源に対する透明性の観点から、通常5 nm～300 nm、好ましくは10 nm～300 nm、より

好ましくは20nm～200nm、更に好ましくは30nm～100nmの厚みで形成される。

トップコートを形成後、必要に応じて基板を加熱（PB）する。

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

トップコートは液浸液に不溶であることが好ましく、水に不溶であることがより好ましい。

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

液浸露光においては、露光ヘッドが高速でウエハ上をスキャンし露光パターンを形成していく動きに追従して、液浸液がウエハ上を動く必要があることから、動的な状態におけるトップコートに対する液浸液の接触角が重要になり、より良好なレジスト性能を得るためには、上記範囲の後退接触角を有することが好ましい。

[0035] トップコートを剥離する際は、有機系現像液を使用してもよいし、別途剥離剤を使用してもよい。剥離剤としては、レジスト膜への浸透が小さい溶剤が好ましい。トップコートの剥離がレジスト膜の現像と同時にできるという点では、トップコートは、有機系現像液により剥離できることが好ましい。剥離に用いる有機系現像液としては、レジスト膜の低露光部を溶解除去できるものであれば特に制限されない。

[0036] 有機系現像液で剥離するという観点からは、トップコートは有機系現像液に対する溶解速度が1～300nm/secが好ましく、10～100nm/secがより好ましい。

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

トップコートの有機系現像液に対する溶解速度を1nm/sec以上、好

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

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

[0037] 本発明のパターン形成方法では、レジスト膜上にプリウエット溶剤を塗布する工程を有してもよい。これにより、トップコート形成用組成物の塗布性が改善し、省液化を達成できる。

プリウエット溶剤は、レジスト膜に対する溶解性が小さいものであれば特に限定されないが、アルコール系溶剤、フッ素系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤、エステル系溶剤の中から選ばれる一種以上の化合物を含有する上層膜用のプリウエット溶剤を用いることができる。

[0038] これらの溶剤は一種単独で又は複数を混合して用いてもよい。上記以外の溶剤を混合することで、レジスト膜に対する溶解性、トップコート形成用組成物中の樹脂の溶解性、レジスト膜からの溶出特性、などを適宜調整することができる。

[0039] [露光工程]

露光工程は、レジスト膜を露光する工程であり、例えば次の方法により行うことができる。

上記のようにして形成したレジスト膜に、所定のマスクを通して活性光線又は放射線を照射する。なお、電子ビームの照射では、マスクを介さない描画（直描）が一般的である。

活性光線又は放射線としては特に限定されないが、例えば KrF エキシマレーザー、 ArF エキシマレーザー、極紫外線（ EUV 、 $\text{Extreme Ultra Violet}$ ）、電子線（ EB 、 Electron Beam ）。

）等であり、極紫外線又は電子線が特に好ましい。露光は液浸露光であってもよい。

[0040] 〔ベーク〕

本発明のパターン形成方法においては、露光後、現像を行う前にベーク（加熱）を行うことが好ましい。ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターン形状がより良好となる。

加熱温度は80～150℃が好ましく、80～140℃がより好ましく、80～130℃が更に好ましい。

加熱時間は30～1000秒が好ましく、60～800秒がより好ましく、60～600秒が更に好ましい。

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

[0041] 〔現像工程〕

現像工程は、有機溶剤を含有する現像液を用いて露光されたレジスト膜を現像液によって現像する工程（以下、「有機系現像液を用いた現像工程」ということがある。）である。

[0042] 以下、有機溶剤を含有する現像液（有機系現像液）に含まれる有機溶剤について説明する。

[0043] 有機溶剤の蒸気圧（混合溶剤である場合は全体としての蒸気圧）は、20℃に於いて、5 kPa以下が好ましく、3 kPa以下が更に好ましく、2 kPa以下が特に好ましい。有機溶剤の蒸気圧を5 kPa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、ウエハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウエハ面内の寸法均一性が良化する。

有機系現像液に用いられる有機溶剤としては、種々の有機溶剤が広く使用されるが、たとえば、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤等の溶剤を用いることができる。

有機溶剤としては、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、ア

ルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤、フッ素原子及びケイ素原子の少なくとも一方を含有する有機溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤であることが好ましく、炭化水素系溶剤、エステル系またはケトン系溶剤がより好ましく、エステル系溶剤またはケトン系溶剤が更に好ましい。レジスト膜への浸透抑制の観点から、炭素数5以上の炭化水素系溶剤又は炭素数5以上のケトン系溶剤系溶剤がより好ましく、炭素数7以上の炭化水素系溶剤又は炭素数7以上のケトン系溶剤系溶剤が特に好ましい。

[0044] エステル系溶剤とは分子内にエステル結合を有する溶剤のことであり、ケトン系溶剤とは分子内にケトン基を有する溶剤のことであり、アルコール系溶剤とは分子内にアルコール性水酸基を有する溶剤のことであり、アミド系溶剤とは分子内にアミド基を有する溶剤のことであり、エーテル系溶剤とは分子内にエーテル結合を有する溶剤のことである。これらの中には、1分子内に上記官能基を複数種有する溶剤も存在するが、その場合は、その溶剤の有する官能基を含むいずれの溶剤種にも相当するものとする。例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテルは、上記分類中の、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤いずれにも相当するものとする。また、炭化水素系溶剤とは置換基を有さない炭化水素溶剤のことである。

[0045] 炭化水素系溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、ウンデカン、ヘキサデカン等の脂肪族炭化水素系溶剤、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、1-メチルプロピルベンゼン、2-メチルプロピルベンゼン、ジメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、エチルメチルベンゼン、トリメチルベンゼン、エチルジメチルベンゼン、ジプロピルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤、2, 2, 4-トリメチルペンタン、2, 2, 3-トリメチルヘキサン、イソヘキサン、イソヘプタン、イソオクタン、イソデカン、イソドデカン、イソウンデカン、イソヘキサデカン、イソテトラデカン、イソペンタデカン、リモネン、イソプロピルシクロペンタン、tert-ブチルシクロヘキサン等の分岐鎖状脂肪族炭化

系溶剤、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、ヘキサデセンなどの不飽和炭化水素系溶剤が挙げられる。

不飽和炭化水素溶剤が有する二重結合、三重結合は複数でもよく、炭化水素鎖のどの位置に有しても良い。二重結合を有することによる *c i s*、*t r a n s* 体が混合しても良い。

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

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

炭化水素系溶剤は、好ましくは、炭素数が 5 以上であることが好ましく、7 以上であることがより好ましく、10 以上であることが更に好ましい。例えば、デカン、ウンデカン、イソデカン、イソドデカン、イソウンデカン、イソヘキサデカン、イソテトラデカン、イソペンタデカンが好ましく、特に好ましくは、デカン、ウンデカンである。本発明の処理液は、デカン、ウンデカンの少なくとも 1 種を含むことが特に好ましい。炭素数が 10 以上の分岐鎖状脂肪族炭化水素系溶剤を含有することで、良好なパターン倒れ特性と良好なブリッジ特性を両立することができる。

炭化水素系溶剤の炭素数の上限値は特に限定されないが、例えば、16 以下が挙げられ、14 以下が好ましく、12 以下がより好ましい。これにより、スピンドライ時の乾燥効率が向上し、ウエハ面内での欠陥発生を抑制できる。

[0046] エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル（酢酸ペンチル）、酢酸イソアミル（酢酸イソペンチル、酢酸 3-メチルブチル）、酢酸 2-メチルブチル、酢酸 1-メチルブチル、酢酸ヘキシ

ル、酢酸イソヘキシル、酢酸ヘプチル、酢酸オクチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA；別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピ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、ジエチレングリコールモノフェニ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、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-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、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、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、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ヘプチル、ブタン酸ブチル、ブタン酸イソブチル、ブタン酸ペンチル、ブタン酸ヘキシル、イソブタン酸イソブチル、ペンタン酸プロピル、ペンタン

酸イソプロピル、ペンタン酸ブチル、ペンタン酸ペンチル、ヘキサン酸エチル、ヘキサン酸プロピル、ヘキサン酸ブチル、ヘキサン酸イソブチル、ヘプタン酸メチル、ヘプタン酸エチル、ヘプタン酸プロピル、酢酸シクロヘキシル、酢酸シクロヘプチル、酢酸2-エチルヘキシル、プロピオン酸シクロペンチル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート等を挙げることができる。これらの中でも、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-メチルブチル、酢酸1-メチルブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ヘプチル、ブタン酸ブチルが好ましく用いられ、酢酸ブチル、酢酸イソアミルが特に好ましく用いられる。

[0047] 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、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、 γ -ブチロラクトン等を挙げることができ、中でもジイソブチルケトンが好ましい。

また、ケトン系溶剤としては、分岐アルキル基を有するケトン系溶剤でもよい。分岐アルキル基を有するケトン系溶剤とは、分子内に分岐アルキル基とケトン基を有する溶剤であり、分岐アルキル基を有する環式脂肪族ケトン系溶剤、又は分岐アルキル基を有する非環式脂肪族ケトン系溶剤であることが好ましい。

分岐アルキル基を有する環式脂肪族ケトン系溶剤としては、例えば、2-イソプロピルシクロヘキサノン、3-イソプロピルシクロヘキサノン、4-イソプロピルシクロヘキサノン、2-イソプロピルシクロヘプタノン、3-

イソプロピルシクロヘプタノン、4-イソプロピルシクロヘプタノン、2-イソプロピルシクロオクタノンが挙げられる。

分岐アルキル基を有する非環式脂肪族ケトン系溶剤としては、例えば、ジイソヘキシルケトン、メチルイソペンチルケトン、エチルイソペンチルケトン、プロピルイソペンチルケトン、ジイソペンチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソブチルケトン、プロピルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、エチルイソプロピルケトン、メチルイソプロピルケトンなどが挙げられ、特に好ましくは、ジイソブチルケトンである。

[0048] アルコール系溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-デカノール、2-ヘキサノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、3-メチル-3-ペンタノール、シクロペンタノール、2,3-ジメチル-2-ブタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-3-ペンタノール、シクロヘキサノール、5-メチル-2-ヘキサノール、4-メチル-2-ヘキサノール、4,5-ジメチル-2-ヘキサノール、6-メチル-2-ヘプタノール、7-メチル-2-オクタノール、8-メチル-2-ノナノール、9-メチル-2-デカノール、3-メトキシ-1-ブタノール等のアルコール（1価のアルコール）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（PGME；別名1-メトキシ-2-プロパノール）、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、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等の水酸基を含有するグリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。これらの中でもグリコールエーテル系溶剤を用いることが好ましい。

[0049] エーテル系溶剤としては、例えば、水酸基を含有するグリコールエーテル系溶剤の他、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等の水酸基を含有しないグリコールエーテル系溶剤、アニソール、フェネトール等の芳香族エーテル溶剤、ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、パーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンなどが挙げられる。また、シクロペンチルイソプロピルエーテル、シクロペンチルsec-ブチルエーテル、シクロペンチルtert-ブチルエーテル、シクロヘキシルイソプロピルエーテル、シクロヘキシルsec-ブチルエーテル、シクロヘキシルtert-ブチルエーテルなどの分岐アルキル基を有する環式脂肪族エーテル系溶剤や、ジ-n-プロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-n-ペンチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテルなどの直鎖アルキル基を有する非環式脂肪族エーテル系溶剤や、ジイソヘキシルエーテル、メチルイソペンチルエーテル、エチルイソペンチルエーテル、プロピルイソペンチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、メチルイソブチルエーテル、エチルイソブチルエーテル、プロピルイソブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテルなどの分岐アルキル基を有する非環式脂肪族エーテル系溶剤も挙げられる。中でも好ましくは、ウエハの面内

均一性の観点から、炭素数 8 ～ 12 の非環式脂肪族エーテル系溶剤であり、より好ましくは、炭素数 8 ～ 12 の分岐アルキル基を有する非環式脂肪族エーテル系溶剤である。特に好ましくは、ジイソブチルエーテル、ジイソペンチルエーテル又はジイソヘキシルエーテルである。

[0050] 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。

[0051] 有機系現像液に含まれる有機溶剤は、上記露光工程において E U V および E B を用いる場合において、レジスト膜の膨潤を抑制できるという点から、炭素原子数が 7 以上（7 ～ 14 が好ましく、7 ～ 12 がより好ましく、7 ～ 10 がさらに好ましい）、かつヘテロ原子数が 2 以下のエステル系溶剤を用いることが好ましい。

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

[0052] 炭素原子数が 7 以上かつヘテロ原子数が 2 以下のエステル系溶剤の好ましい例としては、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸 2-メチルブチル、酢酸 1-メチルブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、プロピオン酸ヘプチル、ブタン酸ブチルなどが挙げられ、酢酸イソアミルを用いることが特に好ましい。

[0053] 有機系現像液に含まれる有機溶剤は、上記露光工程において E U V および E B を用いる場合において、炭素原子数が 7 以上かつヘテロ原子数が 2 以下のエステル系溶剤に代えて、上記エステル系溶剤および上記炭化水素系溶剤の混合溶剤、又は、上記ケトン系溶剤および上記炭化水素溶剤の混合溶剤を用いてもよい。この場合においても、レジスト膜の膨潤の抑制に効果的である。

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

ケトン系溶剤と炭化水素系溶剤とを組み合わせる場合には、ケトン系溶剤として2-ヘプタノンを用いることが好ましい。また、炭化水素系溶剤としては、レジスト膜の溶解性を調製するという観点から、飽和炭化水素溶剤（例えば、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、ウンデカン、ヘキサデカンなど）を用いることが好ましい。

上記の混合溶剤を用いる場合において、炭化水素系溶剤の含有量は、レジスト膜の溶剤溶解性に依存するため、特に限定されず、適宜調製して必要量を決定すればよい。

[0054] 上記の有機溶剤は、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。現像液における有機溶剤（複数混合の場合は合計）の濃度（含有量）は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは50～100質量%、さらに好ましくは85～100質量%、さらにより好ましくは90～100質量%、特に好ましくは95～100質量%である。最も好ましくは、実質的に有機溶剤のみからなる場合である。なお、実質的に有機溶剤のみからなる場合とは、微量の界面活性剤、酸化防止剤、安定剤、消泡剤などを含有する場合を含むものとする。

[0055] 現像液は、酸化防止剤を含有することも好ましい。これにより、経時的な酸化剤の発生を抑制でき、酸化剤の含有量をより低下できる。酸化防止剤としては、公知のものが使用できるが、半導体用途に用いる場合、アミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤が好ましく用いられる。

[0056] 酸化防止剤の含有量は、特に限定されないが、現像液の全質量に対して、

0.0001～1質量%が好ましく、0.0001～0.1質量%がより好ましく、0.0001～0.01質量%が更に好ましい。0.0001質量%以上であるとより優れた酸化防止効果が得られ、1質量%以下であることで、現像残渣を抑制できる傾向にある。

[0057] 現像液は、塩基性化合物を含有していてもよく、具体的にはレジスト樹成物が含有してもよい塩基性化合物と同様のものが挙げられる。

[0058] 現像液は、界面活性剤を含有してもよい。現像液が界面活性剤を含有することにより、レジスト膜に対する濡れ性が向上して、現像がより効果的に進行する。

界面活性剤としては、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が含有し得る界面活性剤と同様のものを用いることができる。

現像液が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、現像液の全質量に対して、0.001～5質量%であることが好ましく、より好ましくは0.005～2質量%であり、更に好ましくは0.01～0.5質量%である。

[0059] 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。

また、現像を行う工程の後に、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。

現像時間は特に制限はなく、通常は10～300秒であり、好ましくは20～120秒である。

現像液の温度は0～50℃が好ましく、15～35℃がより好ましい。

[0060] 現像工程で用いられる現像液としては、有機溶剤を含有する現像液を用いた現像と、アルカリ現像液による現像を両方行ってもよい（いわゆる二重現

像を行ってもよい)。これにより、より微細なパターンを形成することができる。

二重現像におけるアルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリアミルアンモニウムヒドロキシド、ジブチルジペンチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルビス(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

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

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。

アルカリ現像液としては、特に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38質量%の水溶液が望ましい。

アルカリ現像液としては、特に限定されないが、例えば、特開2014-048500号公報の段落<0460>に記載されたアルカリ現像液が挙げ

られる。

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

本発明において、有機系現像液を用いた現像工程によって露光強度の弱い部分が除去されるが、更にアルカリ現像工程を行うことによって露光強度の強い部分も除去される。このように現像を複数回行う多重現像プロセスにより、中間的な露光強度の領域のみを溶解させずにパターン形成が行えるので、通常より微細なパターンを形成できる（特開 2008-292975 号公報<0077>と同様のメカニズム）。

本発明のパターン形成方法においては、アルカリ現像工程及び有機系現像液を用いた現像工程の順序は特に限定されないが、アルカリ現像を、有機系現像液を用いた現像工程の前に行うことがより好ましい。

[0061] 〔リンス工程〕

有機系現像液を用いた現像工程の後には、現像された膜をリンスする工程（以下、「リンス工程」ともいう。）を含むことが好ましい。リンス工程は、現像工程の後にリンス液によってウエハおよびウエハ上の膜を洗浄（リンス）する工程である。

[0062] リンス工程における、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（回転吐出法）、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、この中でも回転吐出方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を 2000 rpm～4000 rpm の回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。

リンス時間には特に制限はないが、好ましくは 10 秒～300 秒であり、より好ましくは 10 秒～180 秒であり、最も好ましくは 20 秒～120 秒である。

リンス液の温度は 0～50℃が好ましく、15～35℃が更に好ましい。

[0063] また、現像処理又はリンス処理の後に、パターン上に付着している現像液又はリンス液を超臨界流体により除去する処理を行うことができる。

さらに、現像処理又はリンス処理又は超臨界流体による処理の後、パターン中に残存する溶剤を除去するために加熱処理を行うことができる。加熱温度は、良好なレジストパターンが得られる限り特に限定されるものではなく、通常40～160℃である。加熱温度は50～150℃が好ましく、50～110℃が最も好ましい。加熱時間に関しては良好なレジストパターンが得られる限り特に限定されないが、通常15～300秒であり、好ましくは、15～180秒である。

[0064] (リンス液)

リンス液としては、有機溶剤を含むリンス液を用いることが好ましく、有機溶剤としては、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤が好ましい。

リンス液に含まれる有機溶剤が炭化水素系溶剤、エーテル系溶剤、及びケトン系溶剤から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、炭化水素系溶剤、及びエーテル系溶剤から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

リンス液が含む有機溶剤としては、エーテル系溶剤も好適に用いることができる。

これらの有機溶剤の具体例は前述の現像液に含有される有機溶剤で説明したものと同様である。

[0065] リンス液の蒸気圧は、20℃において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。リンス液が複数の溶剤の混合溶剤である場合は全体としての蒸気圧が上記範囲であることが好ましい。リンス液の蒸気圧を0.05kPa以上、5kPa以下にすることにより、ウエ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、ウエハ面内の寸法均一性が良化する。

リンス液が含む有機溶剤は1種のみでも2種以上でもよい。2種以上含む場合としては、たとえば、ウンデカンとジイソブチルケトンの混合溶剤などが挙げられる。

[0066] リンス液は、界面活性剤を含有しても良い。リンス液が界面活性剤を含有することにより、レジスト膜に対する濡れ性が向上して、リンス性が向上し、異物の発生が抑制される傾向にある。

界面活性剤としては、後述する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に用いられる界面活性剤と同様のものを用いることができる。

リンス液が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、リンス液の全質量に対して、0.001～5質量%が好ましく、より好ましくは0.005～2質量%であり、更に好ましくは0.01～0.5質量%である。

[0067] リンス液は酸化防止剤を含有しても良い。リンス液が含有してもよい酸化防止剤としては、前述の現像液が含有してもよい酸化防止剤と同様である。

[0068] リンス液が酸化防止剤を含有する場合、酸化防止剤の含有量は、特に限定されないが、リンス液の全質量に対して、0.0001～1質量%が好ましく、0.0001～0.1質量%がより好ましく、0.0001～0.01質量%が更に好ましい。

[0069] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後には、リンス液を用いて洗浄する工程を含んでいてもよいが、スループット（生産性）の観点から、リンス液を用いて洗浄する工程を含まなくてもよい。

リンス液を用いて洗浄する工程を有さない処理方法として、例えば、特開2015-216403号公報の<0014>～<0086>に記載が援用でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0070] なお、リンス液としてはMIBC（メチルイソブチルカルビノール）、現像液と同じ液体を使用すること（特に酢酸ブチル）も好ましい。

[0071] 〔感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物〕

本発明のパターン形成方法で使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂

組成物は、典型的にはレジスト組成物であり、好ましくは化学増幅型レジスト組成物である。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、有機溶剤を含む現像液を使用する有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であることが好ましい。ここで、有機溶剤現像用とは、少なくとも、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程に供される用途を意味する。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、ネガ型レジスト組成物であることが好ましい。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、電子線又は極紫外線露光用であることが好ましい。

以下、本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に含有される各成分について説明する。

[0072] <酸分解性樹脂(1)>

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、酸分解性樹脂(1)(以下、単に「樹脂(1)」とも言う)を含有する。

酸分解性樹脂(1)は、(a)芳香環を有する繰返し単位と、(b)一般式(A1)で表される繰返し単位とを有する。以下、各繰返し単位について詳述する。

[0073] (a) 芳香環を有する繰返し単位

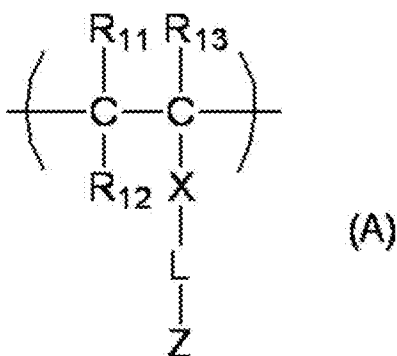
芳香環を有する繰返し単位における芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環などの芳香族炭化水素環(好ましくは炭素数6~18)、及び、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環等のヘテロ環を含む芳香族ヘテロ環等を挙げることができる。中でも、ベンゼン環、ナフタレン環が解像性の観点で好ましく、ベンゼン環が最も好ましい。

上記芳香環は、更に、置換基を有していてもよく、置換基の具体例として

は、水酸基、及び、後述の一般式（X）の R_7 として挙げた各基などが挙げられる。

芳香環を有する繰り返し単位としては、下記一般式（A）により表される繰り返し単位が好ましい。

[0074] [化4]



[0075] 上記一般式（A）中、

R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} 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、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。 R_{12} はLまたはZと結合して環を形成していてもよい。 R_{12} がLまたはZと結合する場合、 R_{12} は単結合又はアルキレン基を表し、 R_{12} がLまたはZと結合しない場合、 R_{12} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

Xは、単結合、 $-\text{COO}-$ 、又は $-\text{CONR}_{30}-$ を表し、 R_{30} は、水素原子又はアルキル基を表す。

Lは、 R_{12} と結合しない場合、単結合又は2価の連結基を表す。Lは、 R_{12} と結合する場合、3価の連結基を表す。3価の連結基は、2価の連結基から任意の水素原子を除してなる基を表す。

Zは、芳香環を表し、 R_{12} と結合して環を形成しても良い。

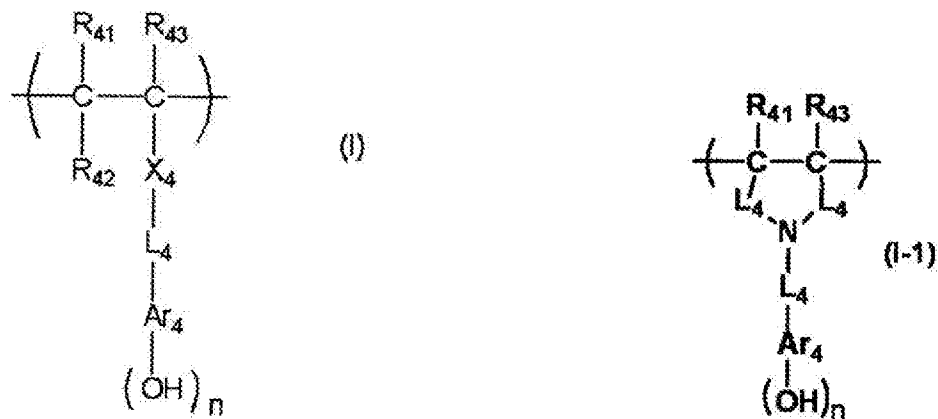
[0076] 上記一般式（A）中の R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、X、Lの具体例及び好ましい例等は、それぞれ後述する一般式（I）中の R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} 、 X_4 、 L_4 と同様である。また、Zの具体例及び好ましい例等は、上記した芳香環におけるものと同様である。

[0077] (a) 芳香環を有する繰り返し単位としては、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を好適に挙げることができる。

本明細書において、フェノール性水酸基とは、芳香環の水素原子をヒドロキシ基で置換してなる基である。

[0078] フェノール性水酸基を有する繰り返し単位としては、例えば、下記一般式 (I) 又は (I-1) で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0079] [化5]



[0080] 式中、

R₄₁、R₄₂及びR₄₃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、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。R₄₂はAr₄と結合して環を形成していてもよい。R₄₂がAr₄と結合する場合、R₄₂は単結合又はアルキレン基を表し、R₄₂がAr₄と結合しない場合、R₄₂は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

X₄は、単結合、-COO-、又は-CONR₆₄-を表し、R₆₄は、水素原子又はアルキル基を表す。

L₄は、それぞれ独立して単結合又は2価の連結基を表す。

Ar₄は、R₄₂と結合しない場合、(n+1)価の芳香環基を表し、R₄₂と結合する場合には(n+2)価の芳香環基を表す。

nは、1～5の整数を表す。

一般式 (1) 又は (1-1) の繰り返し単位を高極性化する目的では、 n が 2 以上の整数、または X_4 が $-COO-$ 、又は $-CONR_{64}-$ であることも好ましい。

[0081] 一般式 (1) 及び (1-1) における R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数 20 以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数 8 以下のアルキル基、特に好ましくは炭素数 3 以下のアルキル基が挙げられる。

[0082] 一般式 (1) 及び (1-1) における R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} のシクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよい。好ましくは置換基を有していてもよいシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素数 3～8 個で単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

一般式 (1) 及び (1-1) における R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が特に好ましい。

一般式 (1) 及び (1-1) における R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} のアルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

[0083] 上記各基における好ましい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができ、置換基の炭素数は 8 以下が好ましい。

[0084] Ar_4 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表す。 n が 1 である場合における 2 価の芳香環基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基などの炭素数 6～18 のアリーレン基、あるいは、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェ

ン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む芳香環基を好ましい例として挙げるができる。

[0085] n が 2 以上の整数である場合における $(n + 1)$ 価の芳香環基の具体例としては、2 価の芳香環基の上記した具体例から、 $(n - 1)$ 個の任意の水素原子を除してなる基を好適に挙げるができる。

$(n + 1)$ 価の芳香環基は、更に置換基を有していてもよい。

[0086] 上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基及び $(n + 1)$ 価の芳香環基が有し得る置換基としては、例えば、一般式 (1) における R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} で挙げたアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基；フェニル基などのアリール基；等が挙げられる。

X_4 により表わされる $-CONR_{64}-$ (R_{64} は、水素原子、アルキル基を表す) における R_{64} のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数 20 以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数 8 以下のアルキル基が挙げられる。

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

[0087] L_4 としての 2 価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基であることが好ましく、アルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数 1 ~ 8 個のもの、フェニレン基、ナフチレン基等の炭素数 6 ~ 12 のアリーレン基が挙げられる。

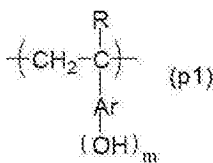
Ar_4 としては、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 18 の芳香環基がより好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基、ビフェニレン環基が特に好ましい。

一般式（１）で表される繰り返し単位は、ヒドロキシスチレン構造を備えていることが好ましい。即ち、 $A r_4$ は、ベンゼン環基であることが好ましい。

[0088] 一般式（１）において、 X_4 は、単結合又は $-C O O-$ が好ましく、 $A r_4$ はアリーレン基が好ましく、 L_4 は単結合が好ましく、 n は１が好ましい。

[0089] フェノール性水酸基を有する繰り返し単位としては、好ましくは、下記一般式（p 1）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0090] [化6]



[0091] 一般式（p 1）における R は、水素原子、ハロゲン原子又は１～４個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数の R は、各々同じでも異なってもよい。一般式（p 1）中の R としては水素原子が特に好ましい。

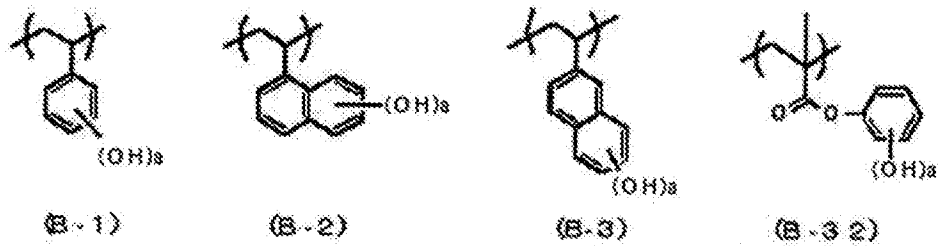
[0092] 一般式（p 1）における $A r$ は芳香環を表し、例えば、上記で挙げられたものと同様である。

[0093] 一般式（p 1）における m は、１～５の整数を表し、好ましくは１である。

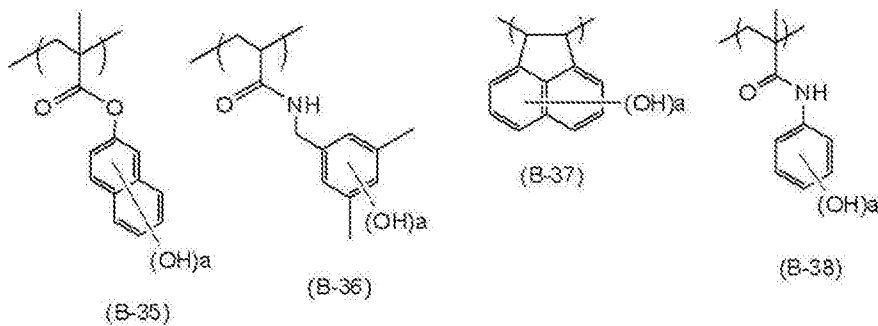
[0094] 以下、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位の実例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。式中、 a は１又は２を表す。また、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位の実例として、特開２０１４－２３２３０９号公報の＜０１７７＞～＜０１７８＞に記載の実例が援用でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0095]

[化7]



[0096] [化8]



[0097] 樹脂（１）がフェノール性水酸基を有する繰り返し単位を有する場合、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を１種有していても、２種以上有していてもよい。

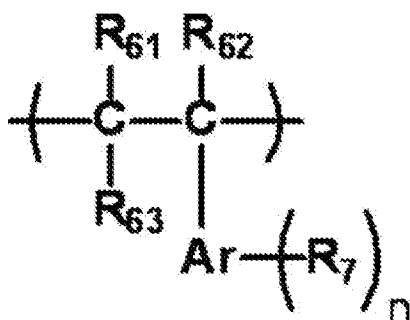
[0098] 樹脂（１）がフェノール性水酸基を有する繰り返し単位を有する場合、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（１）の全繰り返し単位に対して、１０～９５モル％であることが好ましく、２０～９０モル％であることがより好ましく、３０～８５モル％であることが更に好ましい。

。

[0099] （a）芳香環を有する繰り返し単位は、下記一般式（X）で表される繰り返し単位であってもよい。

[0100]

[化9]



(X)

[0101] 一般式 (X) 中、

R_{61} 、 R_{62} 及び R_{63} 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、又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、 R_{63} は Ar と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{63} は単結合又はアルキレン基を表す。

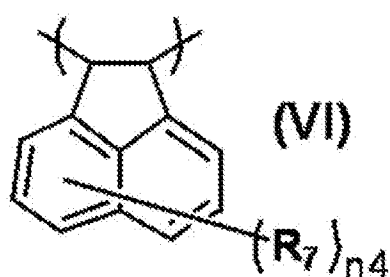
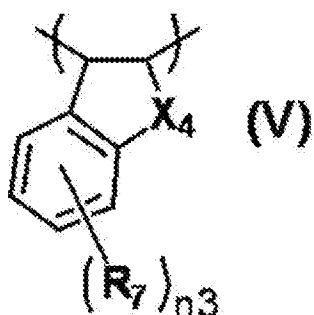
Ar は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{63} と結合して環を形成する場合には $(n+2)$ 価の芳香環基を表す。

R_7 は、それぞれ独立に、炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルコキシ基又はアシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基 ($-\text{OCOR}$ 又は $-\text{COOR}$: R は炭素数 1～6 のアルキル基又はフッ素化アルキル基)、又はカルボキシル基を表す。

n は、0 以上の整数を表す。

[0102] 下記一般式 (X) は、下記一般式 (V) 又は下記一般式 (VI) で表される繰り返し単位であることも好ましい。

[0103] [化10]



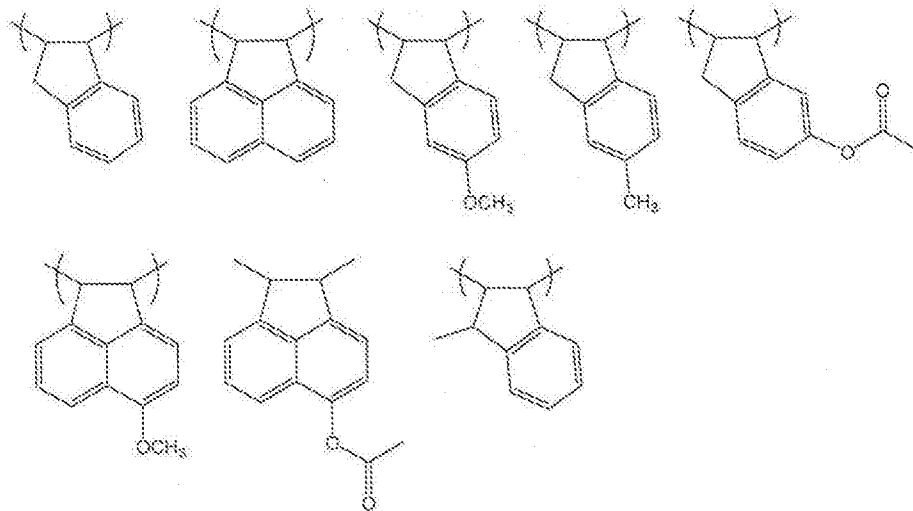
[0104] 式中、 n_3 は0～4の整数を表す。 n_4 は0～6の整数を表す。

X_4 は、メチレン基、酸素原子又は硫黄原子である。

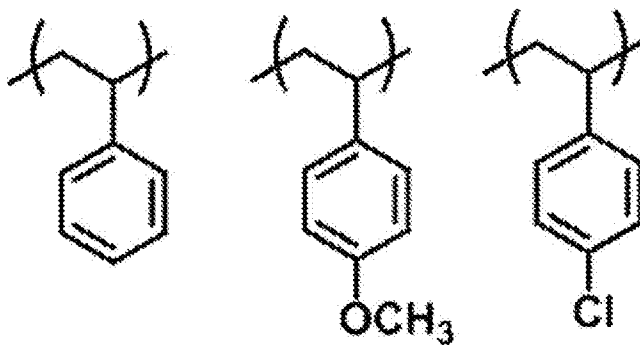
R_7 は、上記一般式(X)の R_7 と同義である。

[0105] 一般式(X)で表される繰り返し単位の実例を下記に示すが、これらに限定されない。

[0106] [化11]



[0107] [化12]



[0108] 樹脂(1)が一般式(X)で表される繰り返し単位を有する場合、一般式(X)で表される繰り返し単位を1種有していても、2種以上有していてもよい。

[0109] 樹脂(1)が一般式(X)で表される繰り返し単位を有する場合、一般式(X)で表される繰り返し単位の含有量は、樹脂(1)の全繰り返し単位に対して、5～50モル%であることが好ましく、5～40モル%であること

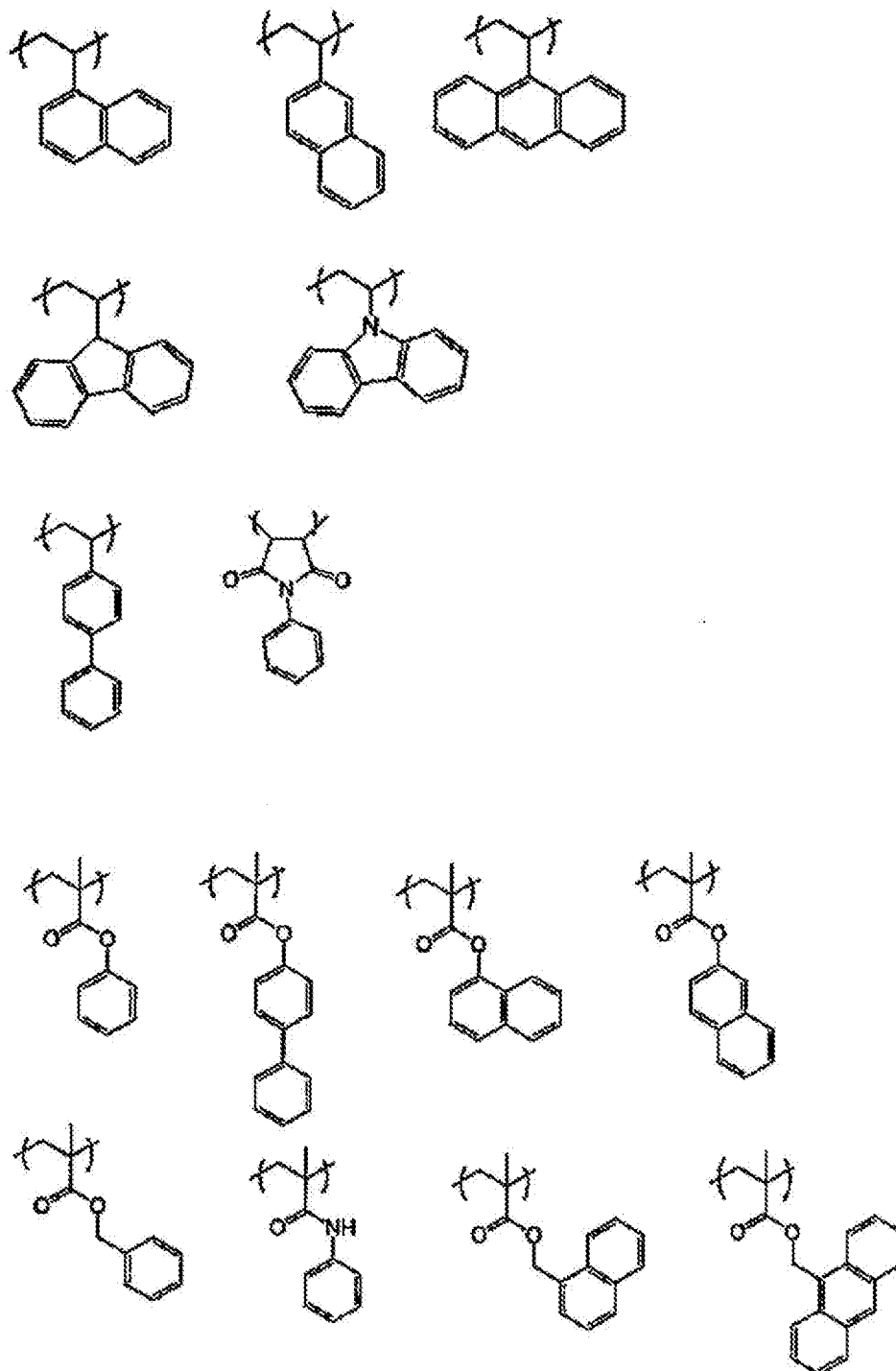
がより好ましく、5～30モル%であることが更に好ましい。

[0110] また、(a)芳香環を有する繰返し単位は、後述する、(b)一般式(A1)で表される繰返し単位、および、その他の、酸分解性基を有する繰返し単位(c)において、芳香環を有するものであっても良い。

[0111] (a)芳香環を有する繰返し単位としては、例えば、下記で挙げられる繰返し単位も挙げられる。

[0112]

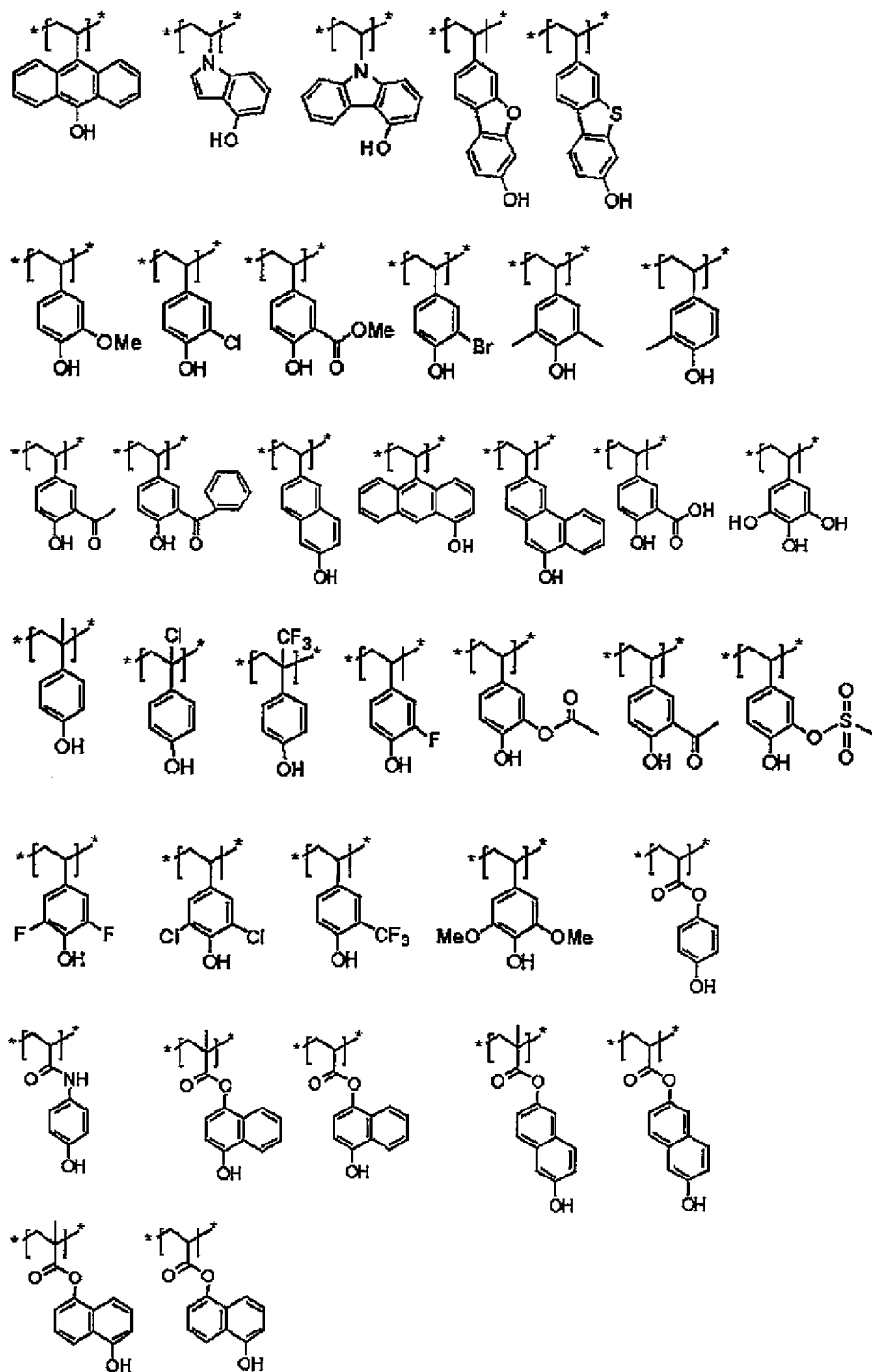
[化13]



[0113] 芳香環を有する繰り返し単位において、芳香環が更に置換基を有するものの例としては、例えば、下記に示す繰り返し単位等も挙げられる。

[0114]

[化14]



[0115] 樹脂（１）は（ａ）芳香環を有する繰り返し単位を有するが、（ａ）芳香環を有する繰り返し単位を１種有していても、２種以上有していてもよい。

[0116] 樹脂（１）に含まれる（ａ）芳香環を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（１）の全繰り返し単位に対して、５５モル％以上であり、６０～１００

モル％であることが好ましく、65～95モル％であることがより好ましく、70～90モル％であることが更に好ましい。

[0117] (b) 一般式 (A 1) で表される繰り返し単位

樹脂 (1) は、下記一般式 (A 1) で表される繰り返し単位を有する。

[0118] [化15]



(A1)

[0119] 一般式 (A 1) において、

Xa_1 は、水素原子、又はアルキル基を表す。

T は、単結合又は2価の連結基を表す。

Y は酸の作用により脱離する基であり、下記一般式 (Y 1) で表される基を表す。

一般式 (Y 1) : $-C(Rx1)(Rx2)(Rx3)$

一般式 (Y 1) 中、 $Rx1 \sim Rx3$ は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、 $Rx1 \sim Rx3$ の炭素数の合計が10以下であり、 $Rx1 \sim Rx3$ の2つが結合し環を形成する。上記環は、環中に、エーテル結合又はエステル結合を含んでも良い。

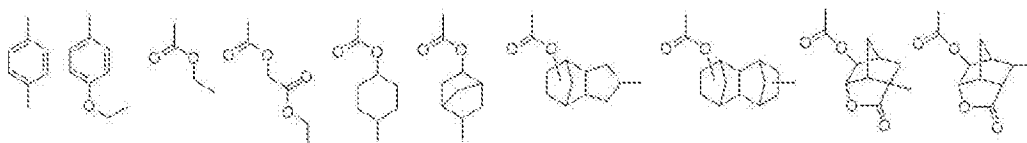
[0120] Xa_1 により表される、アルキル基としては、置換基を有するアルキル基でもよく、例えば、メチル基又は $-CH_2-R_{11}$ で表される基が挙げられる。 R_{11} は、ハロゲン原子（フッ素原子など）、ヒドロキシ基又は1価の有機基を表し、例えば、炭素数5以下のアルキル基、炭素数5以下のアシル基が挙げられ、好ましくは炭素数3以下のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基である。 Xa_1 は、一態様において、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基等である。

Tの2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、 $-\text{COO}-\text{R}_t$ 基、 $-\text{O}-\text{R}_t$ 基、又はこれらを組み合わせた基等が挙げられる。式中、 R_t は、アルキレン基、シクロアルキレン基、又はアリーレン基を表す。

Tは、単結合、アリーレン基、又は $-\text{COO}-\text{R}_t$ 基が好ましい。 R_t は、炭素数6～12のアリーレン基、炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、フェニレン基、ナフチレン基、 $-\text{CH}_2$ -基、 $-(\text{CH}_2)_2$ -基、 $-(\text{CH}_2)_3$ -基がより好ましい。

Tの具体例としては、例えば下記が挙げられる。

[0121] [化16]



[0122] なお、一般式(A1)のTがアリーレンを含む場合は、一般式(A1)は、上記(a)芳香環を有する繰り返し単位にも相当する。

$\text{R}_{x1} \sim \text{R}_{x3}$ は、各々独立に、アルキル基（直鎖若しくは分岐）又はシクロアルキル基（単環若しくは多環）を表す。

[0123] $\text{R}_{x1} \sim \text{R}_{x3}$ の2つが結合し環を形成する。上記環は、環中に、エーテル結合又はエステル結合を含んでも良い。

$\text{R}_{x1} \sim \text{R}_{x3}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基などの炭素数1～4のものが好ましい。

$\text{R}_{x1} \sim \text{R}_{x3}$ 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。

$\text{R}_{x1} \sim \text{R}_{x3}$ の炭素数の合計が10以下であり、好ましくは、8以下であり、更に好ましくは、7以下である。 $\text{R}_{x1} \sim \text{R}_{x3}$ の炭素数の合計は、

通常、5以上である。

$R \times_1 \sim R \times_3$ の2つが結合して形成される環としては、シクロペンタン環、シクロヘキサン環などの単環の脂環、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脂環が好ましい。上記環としては、5員環又は6員環であることが好ましい。また上記環としては、単環が好ましい。

上記環は、環中に、エーテル結合又はエステル結合を含んでも良い。

[0124] 上記各基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（炭素数2～6）などが挙げられ、炭素数8以下が好ましい。

[0125] (b) 一般式(A1)で表される繰り返し単位は、酸分解性基として、極性基（カルボキシ基）が酸の作用により分解し脱離する脱離基で保護された構造を有する繰り返し単位である。

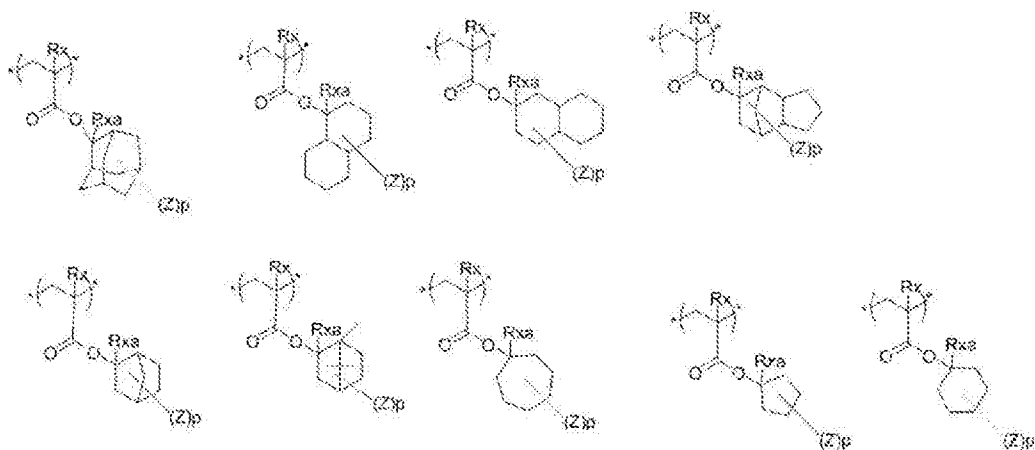
ここで、酸分解性基を有する繰り返し単位が樹脂に含まれると、樹脂は、酸の作用により有機溶剤に対する溶解度が減少し、アルカリ現像液に対する溶解度が増大する。

[0126] (b) 一般式(A1)で表される繰り返し単位としては、例えば、以下に示す繰り返し単位が挙げられる。具体例中、 $R \times$ は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 $R \times a$ 、 $R \times b$ は各々炭素数1～4のアルキル基を表す。 Z は、極性基を含む置換基を表し、複数存在する場合は各々独立である。 p は0又は正の整数を表す。 Z により表される極性基を含む置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基又はスルホンアミド基を有する、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基が挙げられ、好ましくは、水酸基を有するアルキル基である。分岐状アルキル基としてはイソプロピル基が特に好ましい。

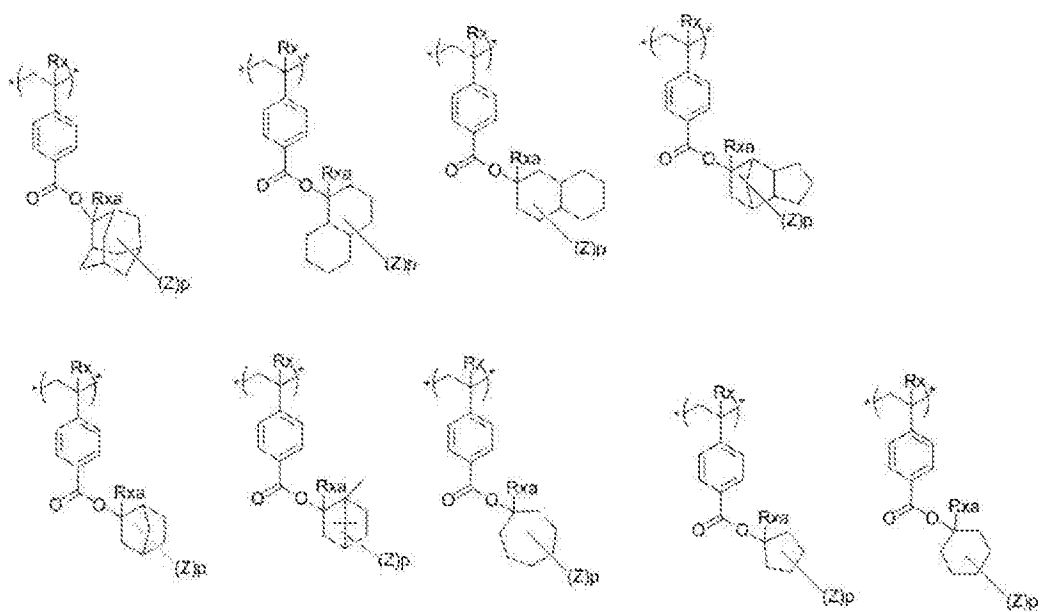
ただし、上記一般式(Y1)の $R \times_1 \sim R \times_3$ に相当する各基に関し、各基の炭素数の合計が10以下となるように、 $R \times a$ 、 Z 、及び p は適宜調節

される。

[0127] [化17]

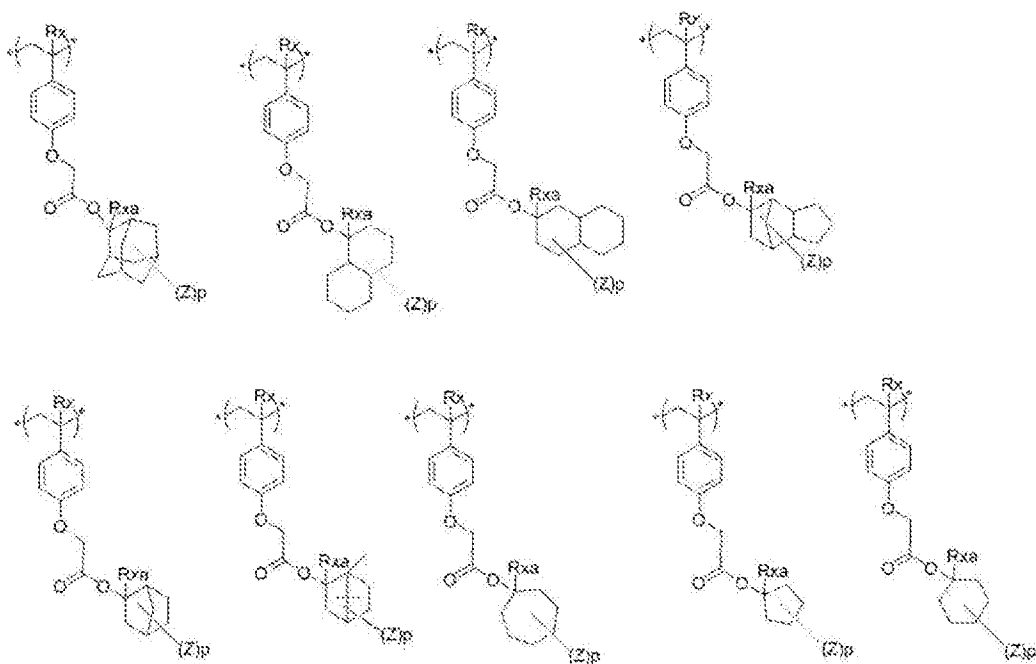


[0128] [化18]

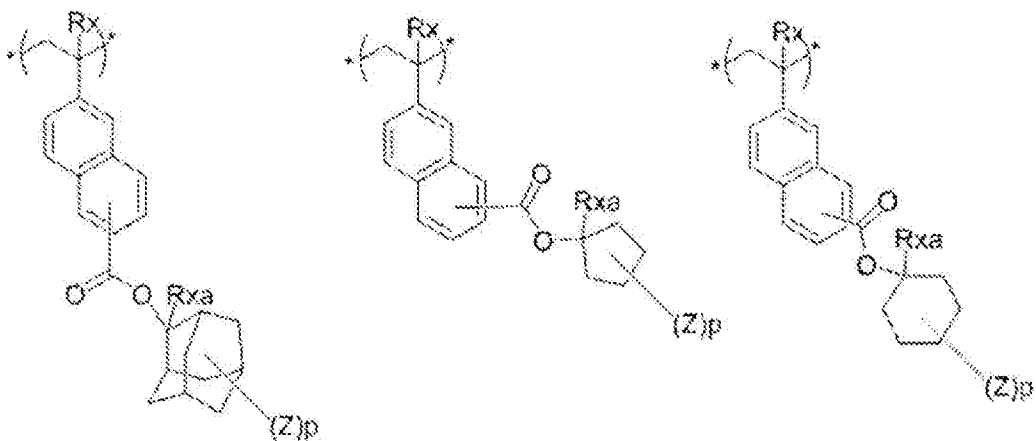


[0129]

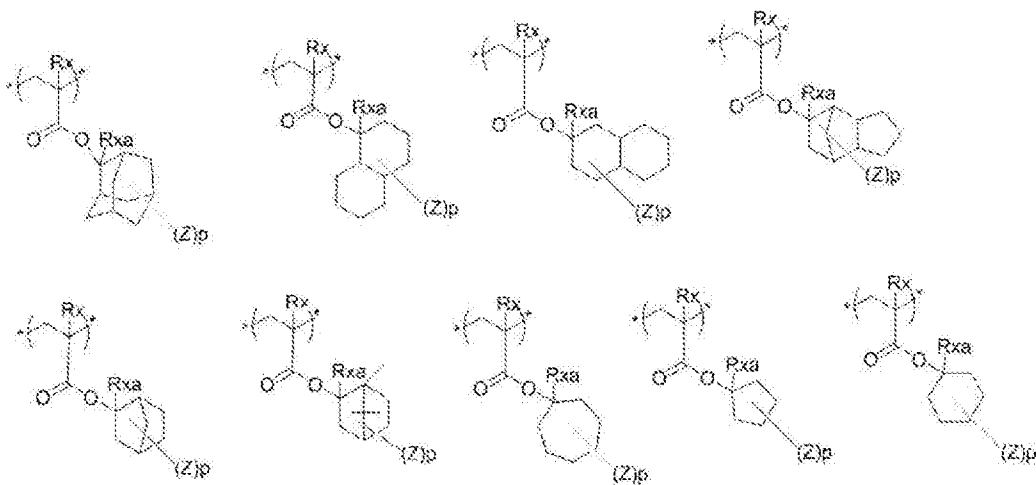
[化19]



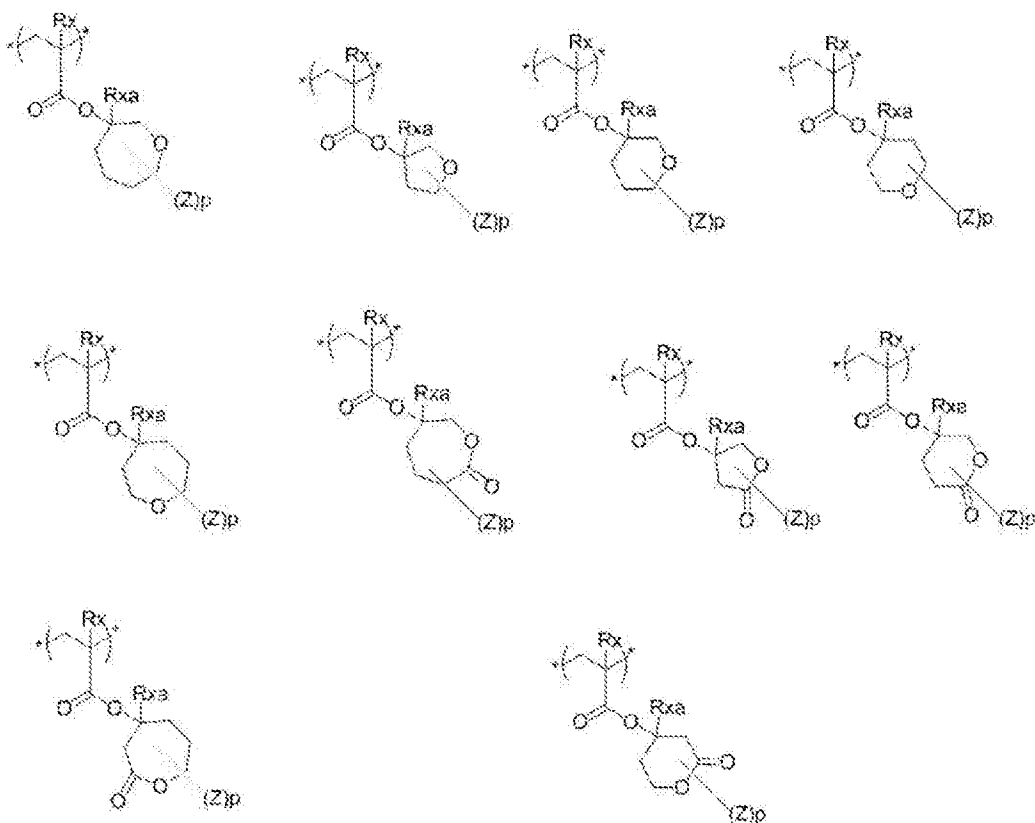
[0130] [化20]



[0131] [化21]



[0132] [化22]



[0133] 樹脂（１）は（ｂ）一般式（Ａ１）で表される繰り返し単位を有するが、（ｂ）一般式（Ａ１）で表される繰り返し単位を１種有していても、２種以上有していてもよい。

[0134] 樹脂（１）に含まれる（ｂ）一般式（Ａ１）で表される繰り返し単位の含有量は、樹脂（１）の全繰り返し単位に対して、２０～１００モル％であることが好ましく、４０～９５モル％であることがより好ましく、６０～９０モル％であることが更に好ましい。

[0135] （ｃ）その他の、酸分解性基を有する繰り返し単位

樹脂（１）は、（ｂ）一般式（Ａ１）で表される繰り返し単位に加えて、（ｃ）一般式（Ａ１）で表される繰り返し単位とは異なる、酸分解性基を有する繰り返し単位（以下、単に、「繰り返し単位（ｃ）」ともいう）を有しても良い。

[0136] 繰り返し単位（ｃ）は、酸分解性基として、典型的には、極性基が酸の作用により分解し脱離する脱離基で保護された構造を有する。

極性基としては、カルボキシル基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、及び、スルホン酸基等が挙げられる。この中でも、極性基は、カルボキシル基、アルコール性水酸基、又は、フェノール性水酸基であることが好ましく、カルボキシル基、又は、フェノール性水酸基であることが更に好ましい。

[0137] 酸の作用により分解し脱離する脱離基としては、例えば下記一般式 (Y 1 1) ~ (Y 1 4) のいずれかで表される基を挙げることができる。

一般式 (Y 1 1) : $-C(R_{x11})(R_{x12})(R_{x13})$

一般式 (Y 1 2) : $-C(=O)OC(R_{x11})(R_{x12})(R_{x12})$

一般式 (Y 1 3) : $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

一般式 (Y 1 4) : $-C(R_n)(H)(Ar)$

[0138] 一般式 (Y 1 1)、(Y 1 2) 中、 $R_{x11} \sim R_{x13}$ は、各々独立に、アルキル基 (直鎖若しくは分岐) 又はシクロアルキル基 (単環若しくは多環) を表す。ただし、 $R_{x11} \sim R_{x13}$ の全てがアルキル基 (直鎖若しくは分岐) である場合、 $R_{x11} \sim R_{x13}$ のうち少なくとも2つはメチル基であることが好ましい。

より好ましくは、 $R_{x11} \sim R_{x13}$ が各々独立に、直鎖又は分岐のアルキル基を表す繰り返し単位であり、さらに好ましくは、 $R_{x11} \sim R_{x13}$ が各々独立に、直鎖のアルキル基を表す繰り返し単位である。

$R_{x11} \sim R_{x13}$ の2つが結合して、単環若しくは多環を形成してもよい。

$R_{x11} \sim R_{x13}$ のアルキル基としては、上記の $R_{x1} \sim R_{x3}$ のアルキル基として挙げた基が挙げられる。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ のシクロアルキル基としては、上記の $R_{x1} \sim R_{x3}$ のアルキル基として挙げた基が挙げられる。

$R_{x11} \sim R_{x13}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数5~6の単環の

シクロアルキル基が特に好ましい。

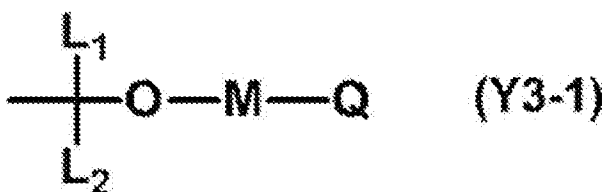
$R_{x_{11}} \sim R_{x_{13}}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

一般式 (Y 1 1)、(Y 1 2) で表される基は、例えば、 $R_{x_{11}}$ がメチル基又はエチル基であり、 $R_{x_{12}}$ と $R_{x_{13}}$ とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

[0139] 一般式 (Y 1 3) 中、 $R_{36} \sim R_{38}$ は、各々独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。 R_{37} と R_{38} とは、互いに結合して環を形成してもよい。1価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基等が挙げられる。 R_{36} は水素原子であることも好ましい。

[0140] 一般式 (Y 1 3) としては下記一般式 (Y 3 - 1) で表される構造がより好ましい。

[0141] [化23]



[0142] ここで、 L_1 及び L_2 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアルキレン基とアリール基とを組み合わせた基を表す。

Mは、単結合又は2価の連結基を表す。

Qは、アルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいアリール基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基又はアルデヒド基を表す。

L_1 及び L_2 のうち少なくとも1つは水素原子であり、少なくとも1つはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアルキレン基とアリール基とを組み合わせた基であることが好ましい。

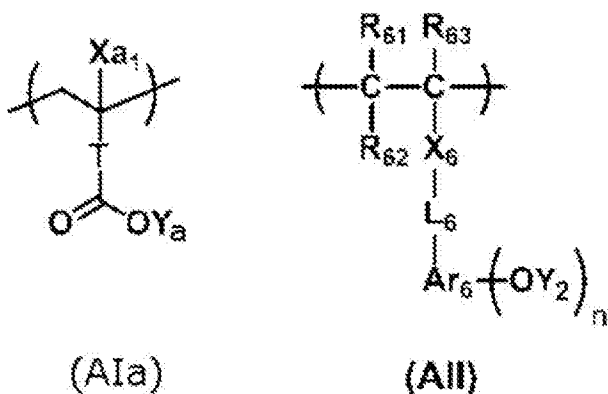
Q、M、L₁の少なくとも2つが結合して環（好ましくは、5員若しくは6員環）を形成してもよい。

パターン倒れ性能の向上にはL₂が2級又は3級アルキル基であることが好ましく、3級アルキル基がより好ましい。2級アルキル基は、イソプロピル基、シクロヘキシル基やノルボルニル基、3級アルキル基は、tert-ブチル基やアダマンタンを挙げることができる。これらの態様では、T_gや活性化エネルギーが高くなるため、膜強度の担保に加え、かぶりの抑制ができる。

[0143] 一般式（Y14）中、Arは、芳香環基を表す。R_nは、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。R_nとArとは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。Arはより好ましくはアリール基である。

[0144] 酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（A1a）又は（A11）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0145] [化24]



[0146] 一般式（A1a）において、

X_{a1}は、水素原子、又はアルキル基を表す。

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

Y_aは酸の作用により脱離する基を表す。Y_aは前述の一般式（Y11）～（Y14）のいずれかで表される基であることが好ましい。ただし、Y_aが一般式（Y11）で表される基であって、R_{x11}、R_{x12}及びR_{x13}の2

つが結合して環を形成する場合、 $R_{x_{11}}$ 、 $R_{x_{12}}$ 及び $R_{x_{13}}$ の炭素数の合計は1以上である。

[0147] X_{a_1} により表される、アルキル基としては、上記一般式 (A I) の X_{a_1} と同様のものが挙げられ、好ましい範囲も同様である。

Tの2価の連結基としては、上記一般式 (A I) のTと同様のものが挙げられ、好ましい範囲も同様である。

なお、一般式 (A I a) のTがアリーレンを含む場合は、一般式 (A I a) は、上記 (a) 芳香環を有する繰り返し単位にも相当する。

[0148] 一般式 (A I I) 中、

R_{61} 、 R_{62} 及び R_{63} 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、又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、 R_{62} は A_{r_6} と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{62} は単結合又はアルキレン基を表す。

X_6 は、単結合、 $-COO-$ 、又は $-CONR_{64}-$ を表す。 R_{64} は、水素原子又はアルキル基を表す。

L_6 は、単結合又はアルキレン基を表す。

A_{r_6} は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{62} と結合して環を形成する場合には $(n+2)$ 価の芳香環基を表す。

Y_2 は、 $n \geq 2$ の場合には各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、 Y_2 の少なくとも1つは、酸の作用により脱離する基を表す。 Y_2 としての酸の作用により脱離する基は、前述の一般式 (Y 1 1) ~ (Y 1 4) のいずれかであることが好ましい。ただし、 Y_2 が一般式 (Y 1 2) で表される基であって、 $R_{x_{11}}$ 、 $R_{x_{12}}$ 及び $R_{x_{13}}$ の2つが結合して結合して環を形成する場合、 $R_{x_{11}}$ 、 $R_{x_{12}}$ 及び $R_{x_{13}}$ の炭素数の合計は1以上である。

n は1~4の整数を表す。

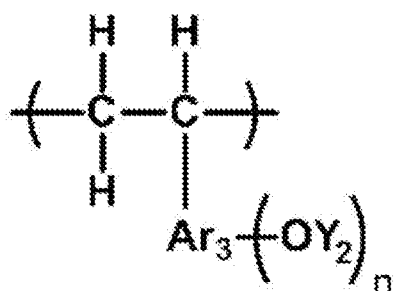
[0149] 上記各基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基 (炭素数1~4)、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基 (炭素数1~

4)、カルボキシ基、アルコシカルボニル基(炭素数2~6)などが挙げられ、炭素数8以下が好ましい。

[0150] 一般式(A I a)で表される繰り返し単位としては、好ましくは、酸分解性(メタ)アクリル酸3級アルキルエステル系繰り返し単位($X a_1$ が水素原子又はメチル基を表し、かつ、Tが単結合を表す繰り返し単位)である。

[0151] 上記一般式(A I I)で表される繰り返し単位は、下記一般式(A I I I)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0152] [化25]



(AIII)

[0153] 一般式(A I I I)において、

$A r_3$ は、芳香環基を表す。

Y_2 は、 $n \geq 2$ の場合には各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、 Y_2 の少なくとも1つは、酸の作用により脱離する基を表す。 Y_2 としての酸の作用により脱離する基は、前述の一般式(Y 1 1)~(Y 1 4)のいずれかで表される基であることが好ましい。ただし、 Y_2 が一般式(Y 1 2)で表される基であって、 $R x_{11}$ 、 $R x_{12}$ 及び $R x_{13}$ の2つが結合して結合して環を形成する場合、 $R x_{11}$ 、 $R x_{12}$ 及び $R x_{13}$ の炭素数の合計は11以上である。

n は、1~4の整数を表す。

[0154] $A r_6$ 及び $A r_3$ が表す芳香環基は、ベンゼン環基又はナフタレン環基であることが好ましく、ベンゼン環基であることがより好ましい。

[0155] 繰り返し単位 (c) 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。

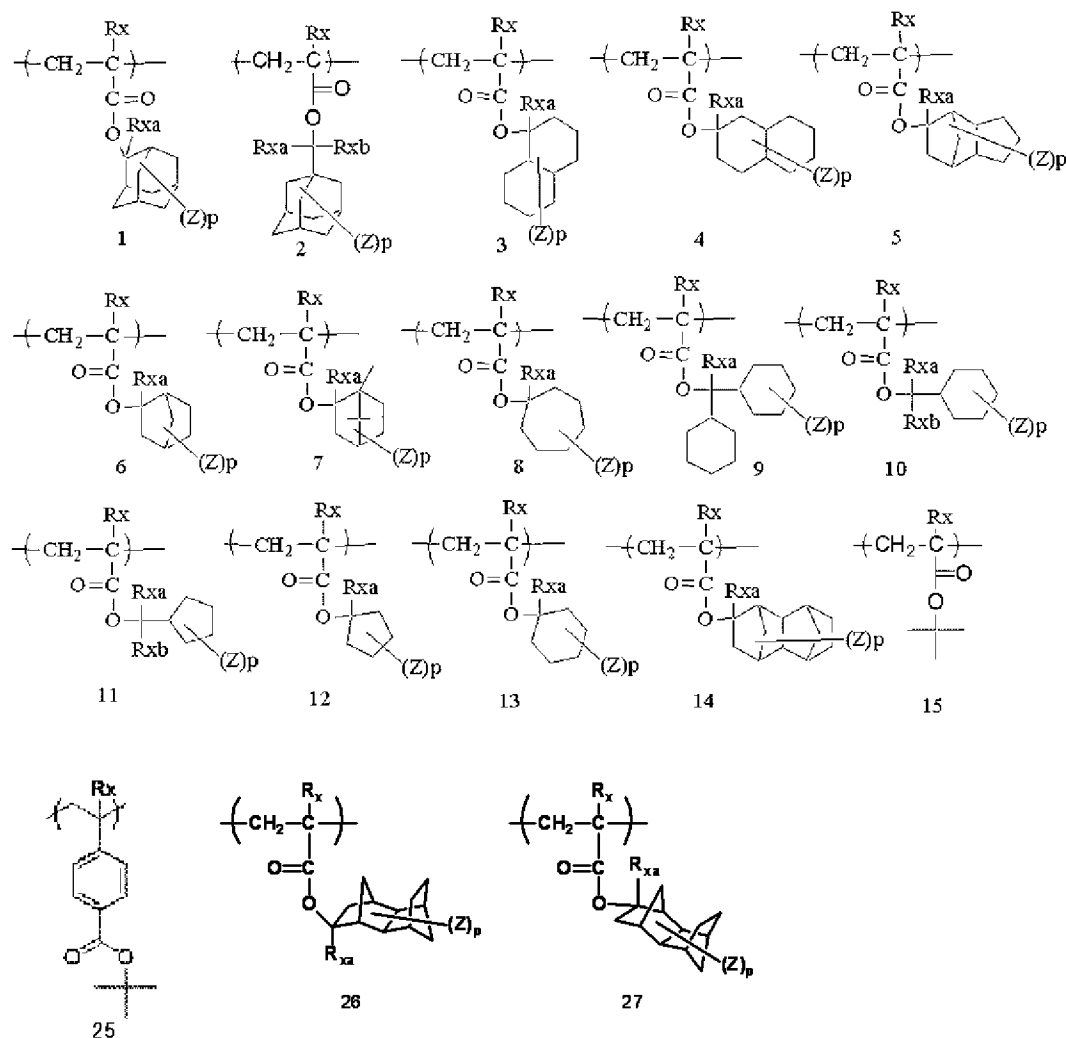
具体例中、 R_x は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 R_{xa} 、 R_{xb} は各々炭素数 1～4 のアルキル基を表す。 Z は、極性基を含む置換基を表し、複数存在する場合は各々独立である。 p は 0 又は正の整数を表す。 Z により表される極性基を含む置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基又はスルホンアミド基を有する、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基が挙げられ、好ましくは、水酸基を有するアルキル基である。分岐状アルキル基としてはイソプロピル基が特に好ましい。

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

また、繰り返し単位 (c) の具体例として、特開 2014-232309 号公報の<0227>～<0233>、<0270>～<0272> 特開 2012-208447 号公報の<0123>～<0131>に記載の具体例の内、(b) 一般式 (A1) で表される繰り返し単位に該当しないものが援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0156]

[化26]



[0157] 樹脂（１）が酸分解性基を有する繰返し単位（c）を有する場合、酸分解性基を有する繰返し単位（c）は、１種であってもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0158] 樹脂（１）が酸分解性基を有する繰返し単位（c）を有する場合、樹脂（１）における酸分解性基を有する繰返し単位（c）の含有量（複数種類含有する場合はその合計）は、樹脂（１）中の全繰返し単位に対して５モル％以上８０モル％以下であることが好ましく、５モル％以上７５モル％以下であることがより好ましく、１０モル％以上６５モル％以下であることが更に好ましい。

[0159] なお、繰返し単位（c）が、芳香環を有する場合は、その繰返し単位

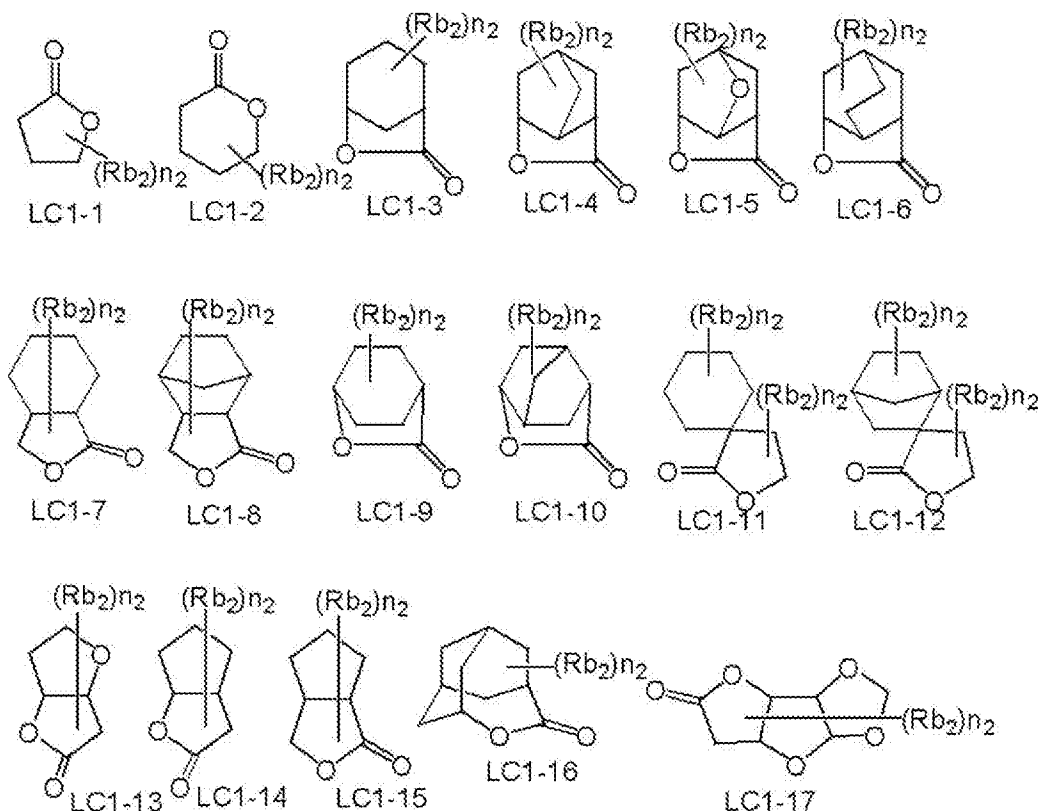
は、(a) 芳香環を有する繰り返し単位に相当するものとする。

[0160] (ラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位)

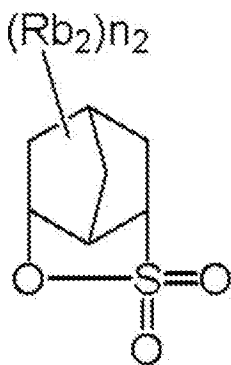
樹脂(1)は、ラクトン基又はスルトン(環状スルホン酸エステル)基を有する繰り返し単位を含有していてもよい。ラクトン基又はスルトン基としては、ラクトン構造又はスルトン構造を含有していればいずれの基でも用いることができるが、好ましくは5～7員環ラクトン構造又はスルトン構造を含有する基であり、5～7員環ラクトン構造又はスルトン構造にビスクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。

下記一般式(LC1-1)～(LC1-17)のいずれかで表されるラクトン構造又は下記一般式(SL1-1)～(SL1-3)のいずれかで表されるスルトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造又はスルトン構造を有する基が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造又はスルトン構造としては一般式(LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)、(LC1-14)で表される基である。

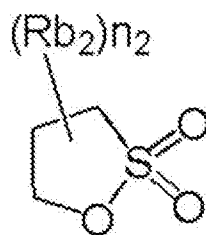
[0161] [化27]



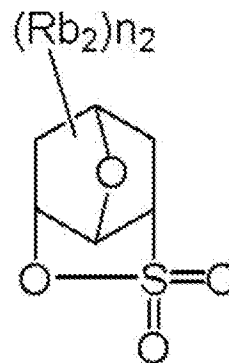
[0162] [化28]



SL1-1



SL1-2

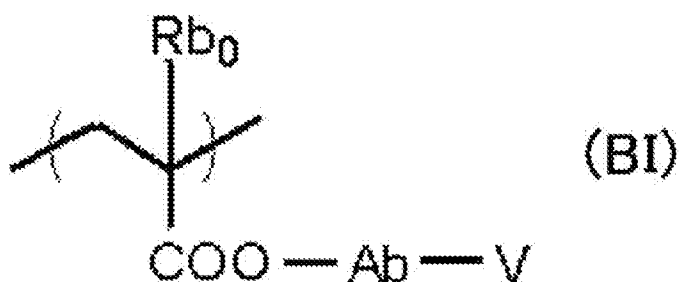


SL1-3

[0163] 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 1～8 のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。 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 Rb_2 は、同一でも異なってもよく、また、複数存在する Rb_2 同士が結合して環を形成してもよい。

[0164] 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一般式 (SL1-1) ～ (SL1-3) のいずれかで表されるスルトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、例えば、下記一般式 (BI) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

[0165] [化29]



(BI)

[0166] 一般式 (BI) 中、 Rb_0 は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1～4 のアルキル基を表す。

R b₀のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。

R b₀のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。R b₀は、水素原子又はメチル基が好ましい。

A bは、単結合、アルキレン基、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する2価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシ基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。好ましくは、単結合、 $-A b_1-$ 、 $-CO_2-$ で表される連結基である。A b₁は、直鎖、分岐アルキレン基、単環又は多環のシクロアルキレン基であり、好ましくは、メチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、ノルボルニレン基である。

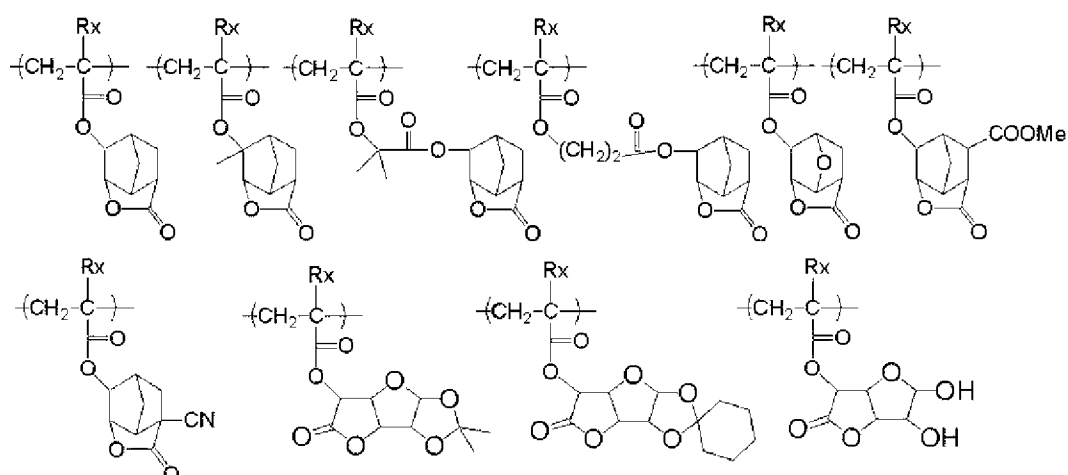
Vは、一般式(L C 1-1)～(L C 1-17)及び(S L 1-1)～(S L 1-3)のうちのいずれかで示される基を表す。

[0167] ラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位は、通常、光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度(e e)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。

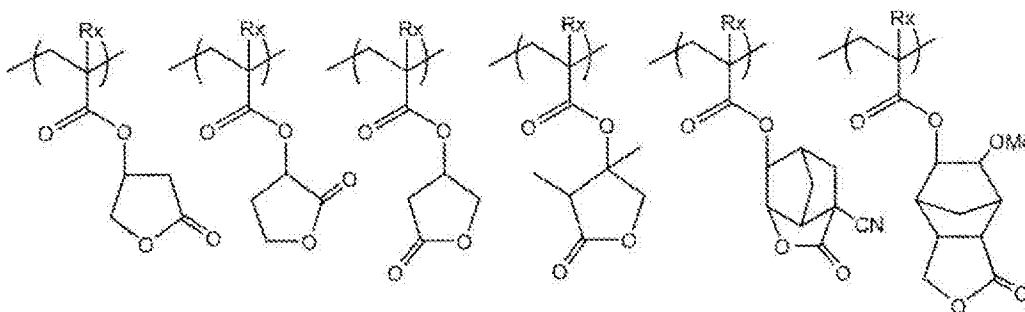
[0168] ラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0169] [化30]

(式中R_xはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)



[0170] [化31]



[0171] 樹脂（１）がラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位を有する場合、ラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（１）中の全繰り返し単位に対し、１～３０モル％が好ましく、より好ましくは５～２５モル％、更に好ましくは５～２０モル％である。

[0172] （側鎖に珪素原子を有する繰り返し単位）

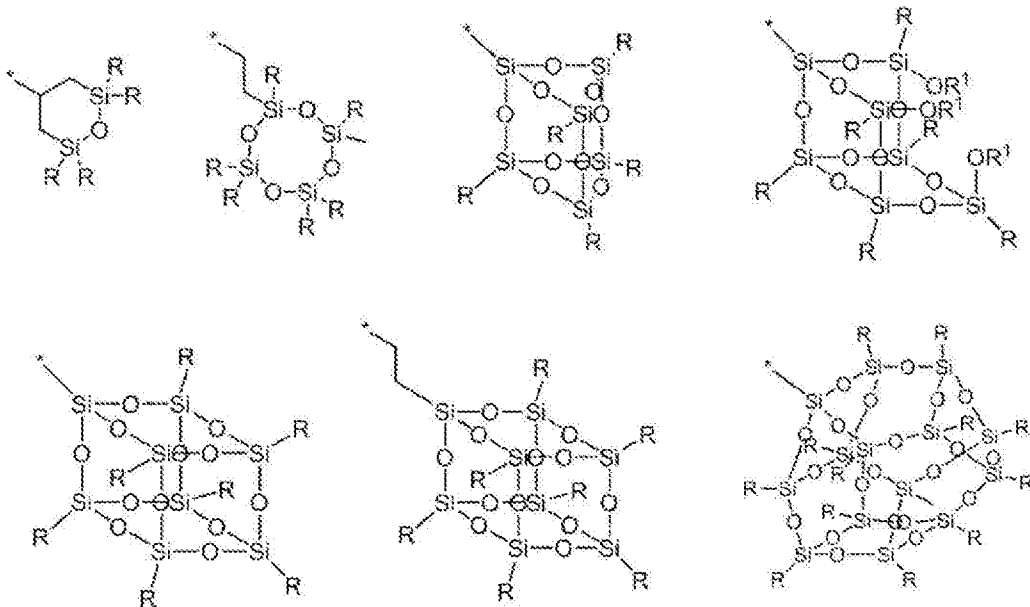
樹脂（１）は側鎖に珪素原子を有する繰り返し単位を有していてもよい。

側鎖に珪素原子を有する繰り返し単位は、側鎖に珪素原子を有すれば特に制限されないが、例えば、珪素原子を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位、珪素原子を有するビニル系繰り返し単位などが挙げられる。

珪素原子を有する繰り返し単位は、極性基が酸の作用により分解し脱離する脱離基で保護された構造（酸分解性基）を有さない繰り返し単位であることが好ましい。

[0173] 側鎖に珪素原子を有する繰り返し単位は、典型的には、側鎖に珪素原子を有する基を有する繰り返し単位であり、珪素原子を有する基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリストリメチルシロキシシリル基、トリストリメチルシリルシリル基、メチルビストリメチルシリルシリル基、メチルビストリメチルシロキシシリル基、ジメチルトリメチルシリルシリル基、ジメチルトリメチルシロキシシリル基、または下記のような環状もしくは直鎖状ポリシロキサン、またはカゴ型あるいははしご型もしくはランダム型シルセスキオキサン構造などが挙げられる。式中、 R 、及び、 R' は各々独立に、１価の置換基を表す。 $*$ は、結合手を表す。

[0174] [化32]



[0175] 上記の基を有する繰り返し単位は、例えば、上記の基を有するアクリレート又はメタクリレート化合物に由来する繰り返し単位や、上記の基とビニル基とを有する化合物に由来する繰り返し単位を好適に挙げることができる。

[0176] 珪素原子を有する繰り返し単位は、シルセスキオキサン構造を有する繰り返し単位であることが好ましく、これにより、超微細（例えば、線幅50 nm以下）であり、かつ、断面形状が高アスペクト比（例えば、膜厚／線幅が2以上）のパターンの形成において、非常に優れた倒れ性能を発現することができる。

シルセスキオキサン構造としては、例えば、カゴ型シルセスキオキサン構造、はしご型シルセスキオキサン構造（ラダー型シルセスキオキサン構造）、ランダム型シルセスキオキサン構造などが挙げられる。なかでも、カゴ型シルセスキオキサン構造が好ましい。

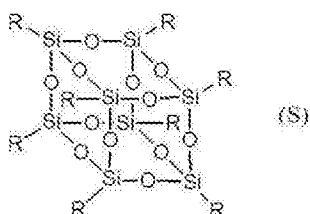
ここで、カゴ型シルセスキオキサン構造とは、カゴ状骨格を有するシルセスキオキサン構造である。カゴ型シルセスキオキサン構造は、完全カゴ型シルセスキオキサン構造であっても、不完全カゴ型シルセスキオキサン構造であってもよいが、完全カゴ型シルセスキオキサン構造であることが好ましい。

また、はしご型シルセスキオキサン構造とは、はしご状骨格を有するシルセスキオキサン構造である。

また、ランダム型シルセスキオキサン構造とは、骨格がランダムなシルセスキオキサン構造である。

[0177] 上記カゴ型シルセスキオキサン構造は、下記式（S）で表されるシロキサン構造であることが好ましい。

[0178] [化33]



[0179] 上記式（S）中、Rは、1価の置換基を表す。複数あるRは、同一であっても、異なってもよい。

上記1価の置換基は特に制限されないが、具体例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アミノ基、メルカプト基、ブロック化メルカプト基（例えば、アシル基でブロック（保護）されたメルカプト基）、アシル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、シリル基、ビニル基、ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基、（メタ）アクリル基含有基およびエポキシ基含有基などが挙げられる。

上記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

上記ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基のヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子などが挙げられる。

上記ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基の炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、またはこれらを組み合わせた基などが挙げられる。

上記脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。上記脂肪族炭化水素基の具体例としては、直鎖状または分岐状のアルキ

ル基（特に、炭素数 1 ～ 30）、直鎖状または分岐状のアルケニル基（特に、炭素数 2 ～ 30）、直鎖状または分岐状のアルキニル基（特に、炭素数 2 ～ 30）などが挙げられる。

上記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などの炭素数 6 ～ 18 の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

[0180] 珪素原子を有する繰り返し単位は、下記式（1）で表されるのが好ましい。

[0181] [化34]



[0182] 上記式（1）中、L は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

2 価の連結基としては、アルキレン基、 $-\text{COO}-\text{Rt}-$ 基、 $-\text{O}-\text{Rt}-$ 基等が挙げられる。式中、Rt は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

L は、単結合又は $-\text{COO}-\text{Rt}-$ 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、 $-\text{CH}_2-$ 基、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 基、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 基がより好ましい。

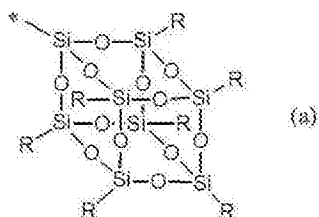
上記式（1）中、X は、水素原子又は有機基を表す。

有機基としては、例えば、フッ素原子、水酸基などの置換基を有していてもよいアルキル基が挙げられ、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。

上記式（1）中、A は、珪素原子含有基を表す。なかでも、下記式（a）または（b）で表される基が好ましい。

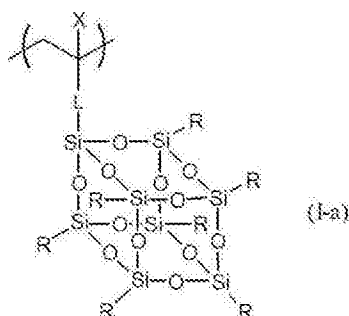
[0183]

[化35]

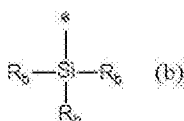


[0184] 上記式 (a) 中、R は、1 価の置換基を表す。複数ある R は、同一であっても、異なってもよい。R の具体例および好適な態様は上述した式 (S) と同じである。なお、上記式 (I) 中の A が上記式 (a) で表される基である場合、上記式 (I) は下記式 (I-a) で表される。

[0185] [化36]



[0186] [化37]



[0187] 上記式 (b) 中、R_b は、ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基を表す。ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基の具体例および好適な態様は、上述した式 (S) 中の R と同じである。

[0188] 樹脂 (1) が珪素原子を有する繰り返し単位を有する場合、珪素原子を有する繰り返し単位を 1 種有していても、2 種以上有していてもよい。

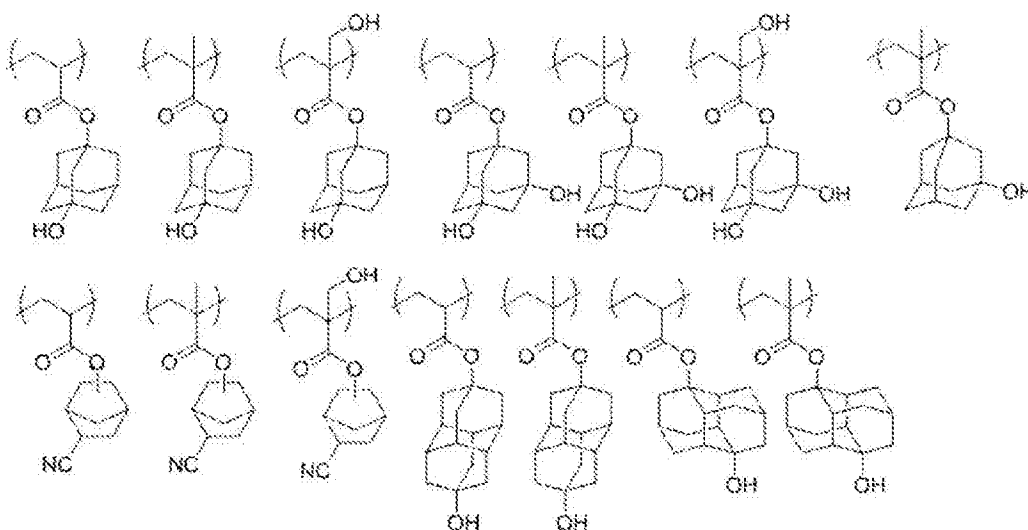
樹脂 (1) が珪素原子を有する繰り返し単位を有する場合、珪素原子を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂 (1) の全繰り返し単位に対して、1 ～ 30 モル%であることが好ましく、1 ～ 20 モル%であることがより好ましく、1 ～ 10 モル%であることが更に好ましい。

[0189] (その他の繰り返し単位)

樹脂（１）は、上記した繰り返し単位以外のその他の繰り返し単位を有していてもよい。その他の繰り返し単位として、極性基を有する有機基を含有する繰り返し単位、特に、極性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をさらに有することができる。

これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。極性基で置換された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。極性基としては水酸基、シアノ基が好ましい。極性基を有する繰り返し単位的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。

[0190] [化38]

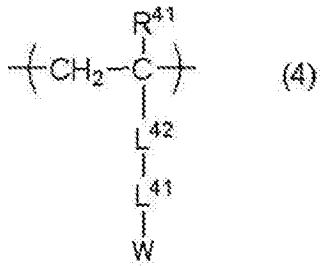


[0191] 樹脂（１）が、極性基を有する有機基を含有する繰り返し単位を有する場合、その含有量は、樹脂（１）中の全繰り返し単位に対し、１～３０モル％が好ましく、より好ましくは５～２５モル％、更に好ましくは５～２０モル％である。

[0192] また、樹脂（１）は、その他の繰り返し単位として、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基（光酸発生基）を有する繰り返し単位を含むこともできる。この場合、この光酸発生基を有する繰り返し単位が、後述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）にあたると考えることができる。

このような繰り返し単位としては、例えば、下記一般式（４）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0193] [化39]



[0194] R^{41} は、水素原子又はメチル基を表す。 L^{41} は、単結合又は2価の連結基を表す。 L^{42} は、2価の連結基を表す。 W は、活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生させる構造部位を表す。

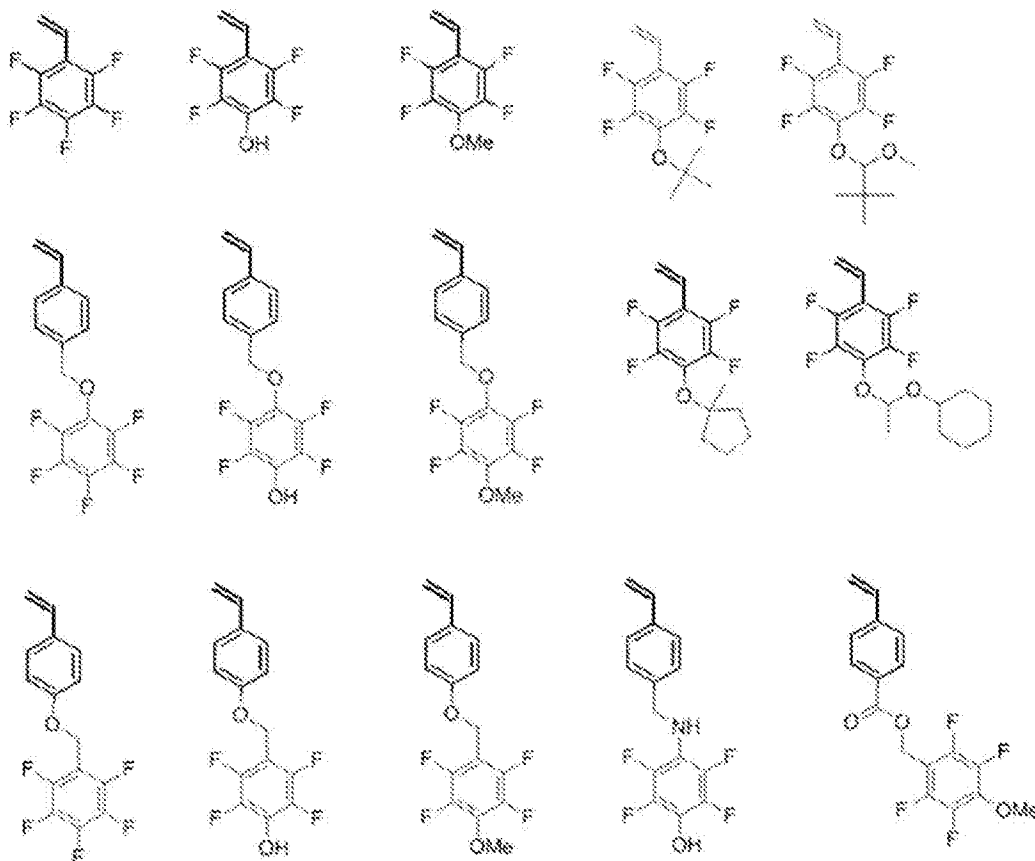
[0195] そのほか、一般式(4)で表される繰り返し単位としては、例えば、特開2014-041327号公報の段落<0094>~<0105>に記載された繰り返し単位が挙げられる。

[0196] 樹脂(1)が光酸発生基を有する繰り返し単位を含有する場合、光酸発生基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂(1)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5~35モル%、更に好ましくは5~30モル%である。

[0197] また、特にEUV露光を行う際には、感度を向上させる目的にEUVの吸収を高める原子を導入した繰り返し単位を樹脂(1)に導入しても良い。このような原子としては、フッ素原子、ヨウ素原子、金属原子などが挙げられ、好ましくは下記のモノマーに対応する繰り返し単位等が挙げられる。

[0198]

[化40]



[0199] また、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物において、樹脂（１）は、１種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

樹脂（１）の含有量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分中５０～９９．９質量％が好ましく、より好ましくは６０～９９．０質量％である。

[0200] 〔（Ｂ）活性光線又は放射線により酸を発生する化合物〕

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、活性光線又は放射線により酸を発生する化合物（「光酸発生剤《ＰＡＧ：Ｐｈｏｔｏ Ａｃｉｄ Ｇｅｎｅｒａｔｏｒ》」、又は「化合物（Ｂ）」ともいう）を含有することが好ましい。

光酸発生剤は、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。

光酸発生剤が、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。

光酸発生剤が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、樹脂(1)の一部に組み込まれても良く、樹脂(1)とは異なる樹脂に組み込まれても良い。

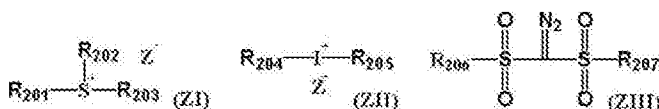
パターン断面形状調整を目的に、酸発生剤が有するフッ素原子の数は適宜調整される。フッ素原子を調整することで、レジスト膜中における酸発生剤の表面偏在性の制御が可能になる。酸発生剤が有するフッ素原子が多いほど表面に偏在する。

本発明において、光酸発生剤が、低分子化合物の形態であることが好ましい。

光酸発生剤としては、公知のものであれば特に限定されないが、活性光線又は放射線、好ましくは電子線又は極紫外線の照射により、有機酸、例えば、スルホン酸、ビス(アルキルスルホニル)イミド、又はトリス(アルキルスルホニル)メチドの少なくともいずれかを発生する化合物が好ましい。

より好ましくは下記一般式(ZI)、(ZII)、(ZIII)で表される化合物を挙げることができる。

[0201] [化41]



[0202] 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（求核反応を起こす能力が著しく低いアニオン）を表す。

[0203] 非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン（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）、カルボン酸アニオン（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）、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）メチドアニオン等を挙げられる。

[0204] 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の直鎖又は分岐のアルキル基及び炭素数3～30のシクロアルキル基が挙げられる。

[0205] 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。

[0206] 上記で挙げたアルキル基、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。この具体例としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシ基、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）を挙げることができる。

[0207] 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。

[0208] 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。

[0209] 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い。これらのアルキル基の置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基等を挙げることができ、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

また、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンにおけるアルキル基は、互いに結合して環構造を形成してもよい。これにより、酸強度が増加する。

[0210] その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐（例えば、 PF_6^- ）、弗素化硼素（例えば、 BF_4^- ）、弗素化アンチモン（例えば、 SbF_6^- ）等を挙げることができる。

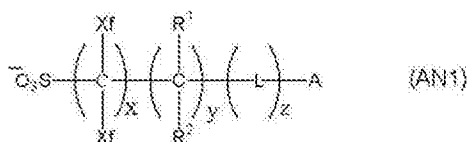
[0211] 非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくとも α 位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。

非求核性アニオンとして、より好ましくはパーフルオロ脂肪族スルホン酸アニオン（更に好ましくは炭素数4～8）、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ルオロブタンスルホン酸アニオン、パーフルオロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、3, 5-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンスルホン酸アニオンである。

[0212] 酸強度の観点からは、発生酸のpKaが-1以下であることが、感度向上のために好ましい。

[0213] また、非求核性アニオンとしては、以下の一般式（AN1）で表されるアニオンも好ましい態様として挙げられる。

[0214] [化42]



[0215] 式中、

Xfは、それぞれ独立に、フッ素原子、又は少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R¹、R²は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表し、複数存在する場合のR¹、R²は、それぞれ同一でも異なってもよい。

Lは、二価の連結基を表し、複数存在する場合のLは同一でも異なってもよい。

Aは、環状の有機基を表す。

xは1～20の整数を表し、yは0～10の整数を表し、zは0～10の整数を表す。

[0216] 一般式（AN1）について、更に詳細に説明する。

Xfのフッ素原子で置換されたアルキル基におけるアルキル基としては、好ましくは炭素数1～10であり、より好ましくは炭素数1～4である。また、Xf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。

X f として好ましくは、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。X f の具体例としては、フッ素原子、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 CH_2CF_3 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ が挙げられ、中でもフッ素原子、 CF_3 が好ましい。特に、双方の X f がフッ素原子であることが好ましい。

[0217] R^1 、 R^2 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^1 、 R^2 の置換基を有するアルキル基の具体例としては、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 、 C_8F_{17} 、 CH_2CF_3 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ が挙げられ、中でも CF_3 が好ましい。

R^1 、 R^2 としては、好ましくはフッ素原子又は CF_3 である。

[0218] x は 1～10 が好ましく、1～5 がより好ましい。

y は 0～4 が好ましく、0 がより好ましい。

z は 0～5 が好ましく、0～3 がより好ましい。

L の 2 価の連結基としては特に限定されず、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基又はこれらの複数が連結した連結基などを挙げることができ、総炭素数 12 以下の連結基が好ましい。このなかでも $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ が好ましく、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ がより好ましい。

[0219] A の環状の有機基としては、環状構造を有するものであれば特に限定されず、脂環基、アリール基、複素環基（芳香族性を有するものだけでなく、芳香族性を有さないものも含む）等が挙げられる。

脂環基としては、単環でも多環でもよく、シクロペンチル基、シクロヘキ

シル基、シクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基、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、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。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、アダマンチル基等の炭素数7以上のかさ高い構造を有する脂環基が、露光後加熱工程での膜中拡散性を抑制でき、MEEF (mask error enhancement factor) 向上の観点から好ましい。

アリール基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナンスレン環、アントラセン環が挙げられる。

複素環基としては、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、ピリジン環由来のものが挙げられる。中でもフラン環、チオフェン環、ピリジン環由来のものが好ましい。

[0220] また、環状の有機基としては、ラクトン構造も挙げることができ、具体例としては、上記一般式 (LC1-1) ~ (LC1-17) で表されるラクトン構造を挙げることができる。

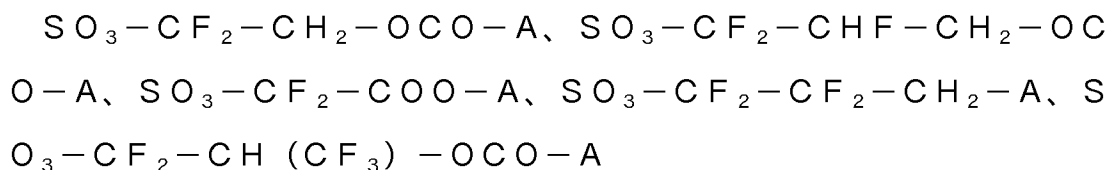
[0221] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよく、上記置換基としては、アルキル基（直鎖、分岐、環状のいずれであっても良く、炭素数1~12が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれであっても良く、炭素数3~20が好ましい）、アリール基（炭素数6~14が好ましい）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、スルホン酸エステル基等が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であっても良い。

[0222] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} の有機基としては、アリール基、アルキル基、シクロアルキル基などが挙げられる。

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} のうち、少なくとも1つがアリール基であることが好ましく、三つ全てがアリール基であることがより好ましい。アリール基

としては、フェニル基、ナフチル基などの他に、インドール残基、ピロール残基などのヘテロアリール基も可能である。 $R_{201} \sim R_{203}$ のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基等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、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等を挙げることができる。これらの基は更に置換基を有していてもよい。その置換基としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシ基、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）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0223] 一般式 (AN1) で表されるアニオンの好ましい例としては、以下が挙げられる。下記例においてAは環状の有機基を表す。



[0224] 一般式 (Z11)、(Z111) 中、

$R_{204} \sim R_{207}$ 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。

[0225] $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基としては、前述の化合物 (Z1) における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基として説明したアリール基と同様である。

$R_{204} \sim R_{207}$ 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。この置換基としても、前述の化合物 (Z1) における R_2

$R_{01} \sim R_{203}$ 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ものが挙げられる。

[0226] Z^- は、非求核性アニオンを表し、一般式 (Z 1) に於ける Z^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げるができる。

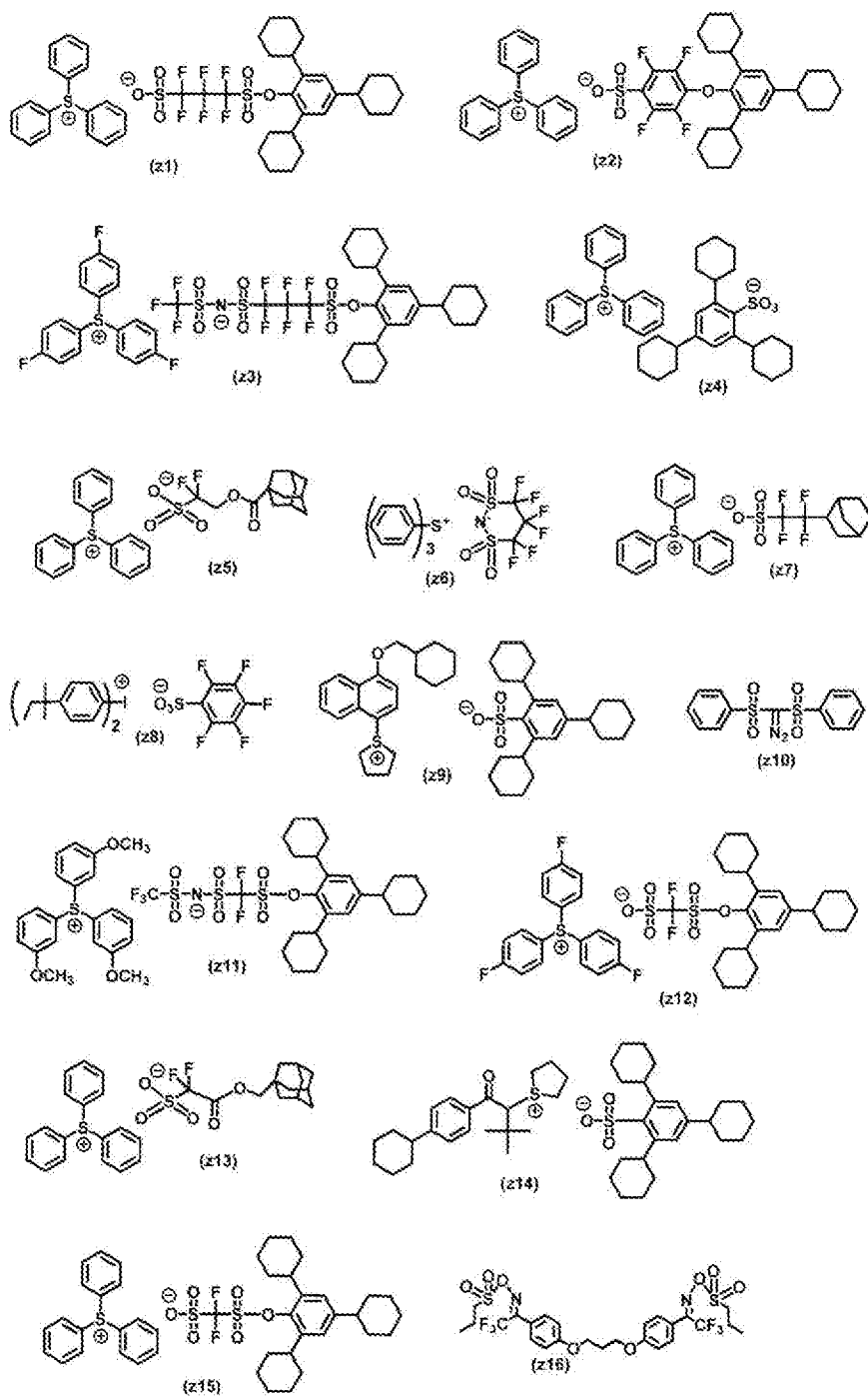
[0227] 本発明においては、上記光酸発生剤は、露光で発生した酸の非露光部への拡散を抑制し解像性を良好にする観点から、電子線又は極紫外線の照射により、体積 $130 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることが好ましく、体積 $190 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることがより好ましく、体積 $270 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることが更に好ましく、体積 $400 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることが特に好ましい。ただし、感度や塗布溶剤溶解性の観点から、上記体積は、 $2000 \text{ \AA}^3$ 以下であることが好ましく、 $1500 \text{ \AA}^3$ 以下であることが更に好ましい。上記体積の値は、富士通株式会社製の「WinMOPAC」を用いて求めた。すなわち、まず、各例に係る酸の化学構造を入力し、次に、この構造を初期構造としてMM3法を用いた分子力場計算により、各酸の最安定立体配座を決定し、その後、これら最安定立体配座についてPM3法を用いた分子軌道計算を行うことにより、各酸の「accessible volume」を計算することができる。

$1 \text{ \AA}$ は $1 \times 10^{-10} \text{ m}$ である。

[0228] 光酸発生剤としては、特開2014-41328号公報段落<0368>～<0377>、特開2013-228681号公報段落<0240>～<0262>（対応する米国特許出願公開第2015/004533号明細書の<0339>）が援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、好ましい具体例として以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

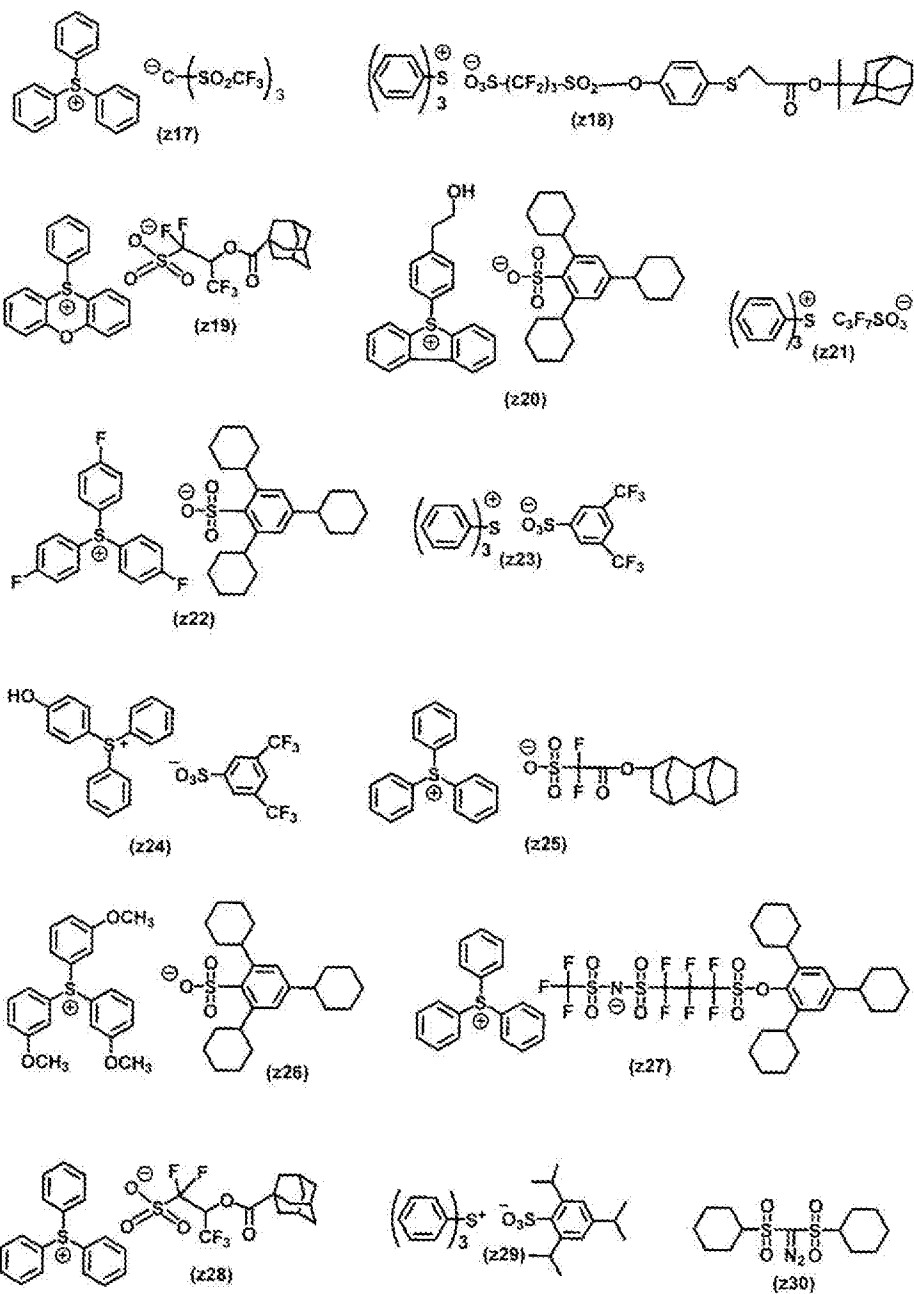
[0229]

[化43]



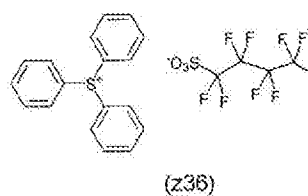
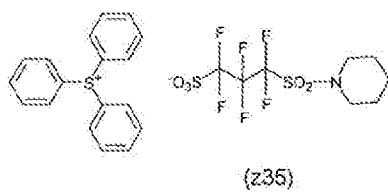
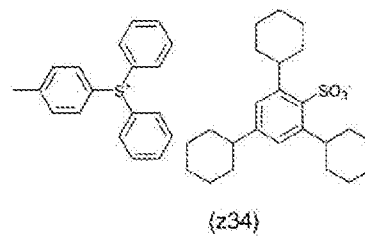
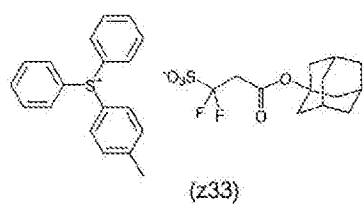
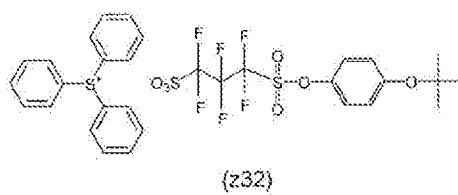
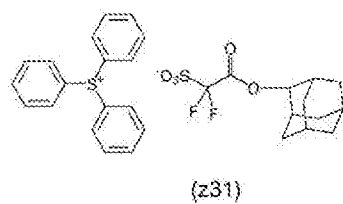
[0230]

[化44]

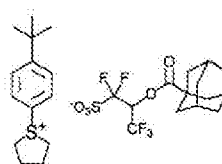
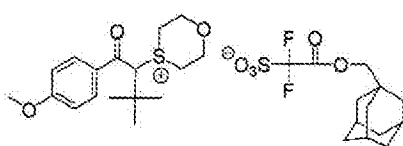
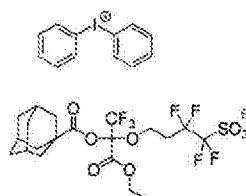
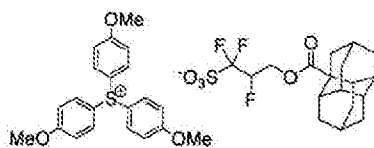
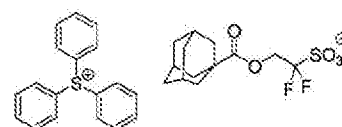
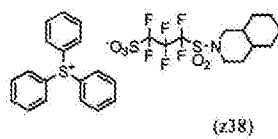
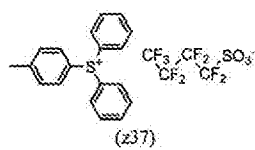


[0231]

[化45]

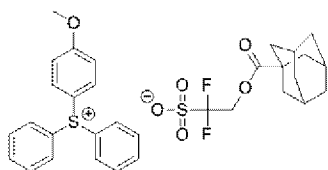


[0232] [化46]



[0233]

[化47]



[0234] 光酸発生剤は、1種類単独で又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。

光酸発生剤の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の含有量は、組成物の全固形分を基準として、0.1～50質量%が好ましく、より好ましくは5～50質量%、更に好ましくは8～40質量%である。特に、電子線や極紫外線露光の際に高感度化、高解像性を両立するには光酸発生剤の含有率は高いほうが好ましく、更に好ましくは10～40質量%、最も好ましくは10～35質量%である。

[0235] (C) 溶剤

本発明において用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、溶剤（「レジスト溶剤」ともいう）を含んでいることが好ましい。溶剤には異性体（同じ原子数で異なる構造の化合物）が含まれていてもよい。また、異性体は、1種のみが含まれていてもよいし、複数種含まれていてもよい。溶剤は、(M1) プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートと、(M2) プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸エステル、酢酸エステル、アルコキシプロピオン酸エステル、鎖状ケトン、環状ケトン、ラクトン、及びアルキレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも1つとの少なくとも一方を含んでいることが好ましい。なお、この溶剤は、成分(M1)及び(M2)以外の成分を更に含んでもよい。

[0236] 成分(M1)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、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、及び、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートからなる群より選択される少なくとも1つが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが特に好ましい。

[0237] 成分（M2）としては、以下のものが好ましい。

プロピレングリコールモノアルキルエーテルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテル又はプロピレングリコールモノエチルエーテルが好ましい。

乳酸エステルとしては、乳酸エチル、乳酸ブチル、又は乳酸プロピルが好ましい。

酢酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、酢酸イソアミル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、又は酢酸3-メトキシブチルが好ましい。

酪酸ブチルも好ましい。

アルコキシプロピオン酸エステルとしては、3-メトキシプロピオン酸メチル（MMP）、又は、3-エトキシプロピオン酸エチル（EEP）が好ましい。

鎖状ケトンとしては、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、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、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、又はメチルアミルケトンが好ましい。

環状ケトンとしては、メチルシクロヘキサノン、イソホロン、又はシクロヘキサノンが好ましい。

ラクトンとしては、 γ -ブチロラクトンが好ましい。

アルキレンカーボネートとしては、プロピレンカーボネートが好ましい。

[0238] 成分（M2）としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、 γ -ブチロラクトン又はプロピレンカーボネートがより好ましい。

[0239] 上記成分の他、炭素数が7以上（7～14が好ましく、7～12がより好

ましく、7～10がさらに好ましい）、かつヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤を用いることが好ましい。

[0240] 炭素数が7以上かつヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤の好ましい例としては、酢酸アミル、酢酸2-メチルブチル、酢酸1-メチルブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、プロピオン酸ヘブチル、ブタン酸ブチルなどが挙げられ、酢酸イソアミルを用いることが特に好ましい。

[0241] 成分(M2)としては、引火点(以下、 f_p ともいう)が37℃以上であるものを用いることが好ましい。このような成分(M2)としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル(f_p : 47℃)、乳酸エチル(f_p : 53℃)、3-エトキシプロピオン酸エチル(f_p : 49℃)、メチルアミルケトン(f_p : 42℃)、シクロヘキサノン(f_p : 44℃)、酢酸ペンチル(f_p : 45℃)、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル(f_p : 45℃)、 γ -ブチロラクトン(f_p : 101℃)又はプロピレンカーボネート(f_p : 132℃)が好ましい。これらのうち、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル、酢酸ペンチル、又はシクロヘキサノンが更に好ましく、プロピレングリコールモノエチルエーテル又は乳酸エチルが特に好ましい。なお、ここで「引火点」とは、東京化成工業株式会社又はシグマアルドリッチ社の試薬カタログに記載されている値を意味している。

[0242] 溶剤は、成分(M1)を含んでいることが好ましい。溶剤は、実質的に成分(M1)のみからなるか、又は、成分(M1)と他の成分との混合溶剤であることがより好ましい。後者の場合、溶剤は、成分(M1)と成分(M2)との双方を含んでいることが更に好ましい。

[0243] 成分(M1)と成分(M2)との質量比は、100:0～15:85の範囲内にあることが好ましく、100:0～40:60の範囲内にあることがより好ましく、100:0～60:40の範囲内にあることが更に好ましい。即ち、溶剤は、成分(M1)のみからなるか、又は、成分(M1)と成分(M2)との双方を含んでおり且つそれらの質量比が以下の通りであること

が好ましい。即ち、後者の場合、成分（M2）に対する成分（M1）の質量比は、15／85以上であることが好ましく、40／60以上であることがより好ましく、60／40以上であることが更に好ましい。このような構成を採用すると、現像欠陥数を更に減少させることが可能となる。

[0244] なお、溶剤が成分（M1）と成分（M2）との双方を含んでいる場合、成分（M2）に対する成分（M1）の質量比は、例えば、99／1以下とする。

[0245] 上述した通り、溶剤は、成分（M1）及び（M2）以外の成分を更に含んでもよい。この場合、成分（M1）及び（M2）以外の成分の含有量は、溶剤の全量に対して、5質量％～30質量％の範囲内にあることが好ましい。

[0246] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に占める溶剤の含有量は、全成分の固形分濃度が0.5～30質量％となるように定めることが好ましく、1～20質量％となるように定めることがより好ましい。こうすると、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の塗布性を更に向上させることができる。

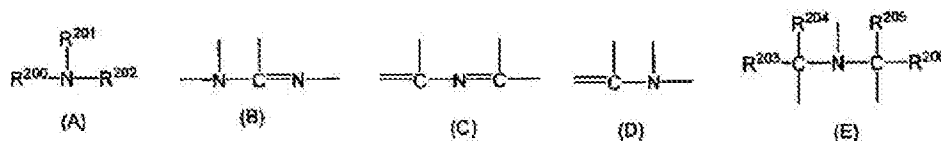
感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分濃度は作成するレジスト膜の厚みを調整する目的で適宜調整できる。

[0247] （E）塩基性化合物

感活性光線性又は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、（E）塩基性化合物を含有することが好ましい。

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

[0248] [化48]



[0249] 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（好ましくは炭素数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。

[0250] 上記アルキル基について、置換基を有するアルキル基としては、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基、または炭素数1～20のシアノアルキル基が好ましい。

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。

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。

[0251] 好ましい化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラズリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジン等を挙げることができ、更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

[0252] イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2、4、5-トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等が挙げられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては1、4-ジアザビシクロ[2，2，2]オクタン、1、5-ジアザビシクロ[4，3，0]ノナ-5-エン、1、8-ジアザビシクロ[5，4，0]ウンデカ-7-エン等が挙げられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはトリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2-オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス（*t*-ブチルフェニル）スルホニウムヒドロキシド、ビ

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

[0253] 好ましい塩基性化合物として、更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物を挙げることができる。

[0254] アミン化合物は、1級、2級、3級のアミン化合物を使用することができる、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアミン化合物が好ましい。アミン化合物は、3級アミン化合物であることがより好ましい。アミン化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。

また、アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくは

オキシプロピレン基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

[0255] アンモニウム塩化合物は、1級、2級、3級、4級のアンモニウム塩化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアンモニウム塩化合物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。

アンモニウム塩化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) もしくはオキシプロピレン基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、フォスフェート等が挙げられるが、中でもハロゲン原子、スルホネートが好ましい。ハロゲン原子としてはクロライド、ブロマイド、アイオダイドが特に好ましく、スルホネートとしては、炭素数1～20の有機スルホネートが特に好ましい。有機スルホネートとしては、炭素数1～20のアルキルスルホネート、アリールスルホネートが挙げられる。アルキルスルホネート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フッ素、塩素、臭素、アルコキシ基、アシル基、アリール基等が挙げられる。アルキルスルホネートとして、具体的にはメタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、ベンジルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等が挙げられる。アリールスルホネートのアリール基としてはベンゼン環、ナフタレン

環、アントラセン環が挙げられる。ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環は置換基を有していてもよく、置換基としては炭素数1～6の直鎖若しくは分岐アルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基が好ましい。直鎖若しくは分岐アルキル基、シクロアルキル基として、具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル等が挙げられる。他の置換基としては炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、アシル基、アシルオキシ基等が挙げられる。

[0256] 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とは、アミン化合物又はアンモニウム塩化合物のアルキル基の窒素原子と反対側の末端にフェノキシ基を有するものである。フェノキシ基は、置換基を有していてもよい。フェノキシ基の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、アリール基、アラルキル基、アシルオキシ基、アリールオキシ基等が挙げられる。置換基の置換位は、2～6位のいずれであってもよい。置換基の数は、1～5の範囲で何れであってもよい。

[0257] フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも1つのオキシアルキレン基を有することが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)もしくはオキシプロピレン基($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

[0258] フェノキシ基を有するアミン化合物は、フェノキシ基を有する1または2級アミンとハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。または、1または2級アミンと末端にフェノキシ基を有す

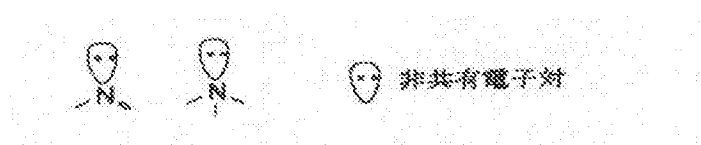
るハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。

[0259] (プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物 (P A))

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、塩基性化合物として、プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物〔以下、化合物 (P A) ともいう〕を更に含んでいてもよい。

[0260] プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基或いは電子を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基や、 π 共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基を意味する。 π 共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記一般式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0261] [化49]



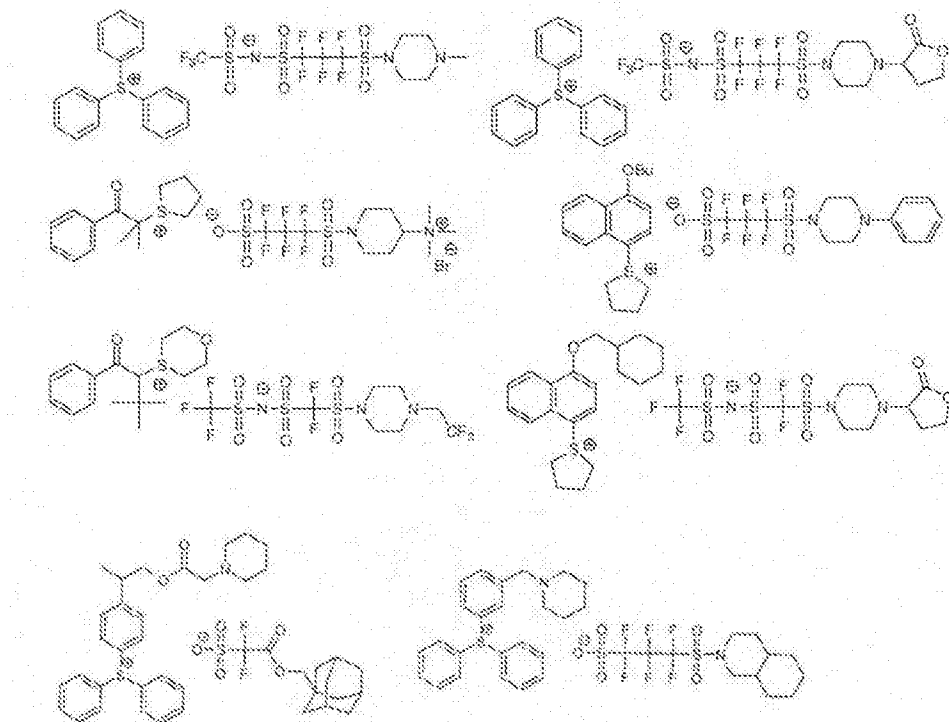
[0262] プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル、アザクラウンエーテル、1～3級アミン、ピリジン、イミダゾール、ピラジン構造などを挙げることができる。

[0263] 化合物 (P A) は、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する。ここで、プロトンアクセプター性の低下、消失、又は

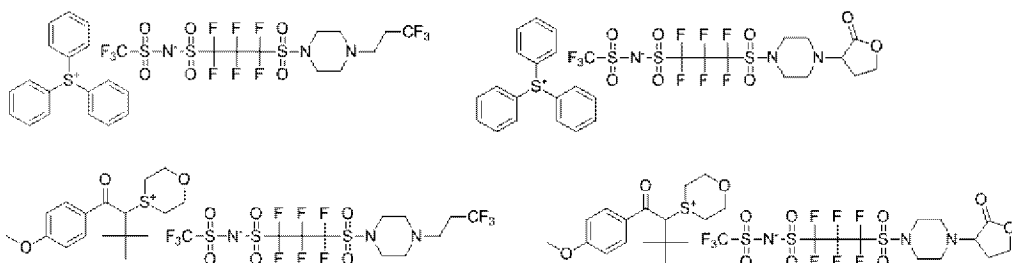
プロトンアクセプター性から酸性への変化とは、プロトンアクセプター性官能基にプロトンが付加すること起因するプロトンアクセプター性の変化であり、具体的には、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物（PA）とプロトンからプロトン付加体が生成する時、その化学平衡に於ける平衡定数が減少することを意味する。

[0264] 化合物（PA）の具体例としては、例えば、下記化合物を挙げることができる。更に、化合物（PA）の具体例としては、例えば、特開2014-41328号公報の段落0421～0428、特開2014-134686号公報の段落0108～0116に記載されたものを援用することができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0265] [化50]



[0266] [化51]



[0267] これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

[0268] 塩基性化合物の使用量は、感活性光線性又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。

[0269] 酸発生剤と塩基性化合物の組成物中の使用割合は、酸発生剤／塩基性化合物（モル比）＝2.5～300であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が2.5以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から300以下が好ましい。酸発生剤／塩基性化合物（モル比）は、より好ましくは5.0～200、更に好ましくは7.0～150である。

[0270] 塩基性化合物としては、例えば、特開2013-11833号公報の段落0140～0144に記載の化合物（アミン化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等）を用いることができる。

[0271] <疎水性樹脂>

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記樹脂（1）とは別に樹脂（1）とは異なる疎水性樹脂を有していてもよい。

疎水性樹脂はレジスト膜の表面に偏在するように設計されることが好ましいが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性／非極性物質を均一に混合することに寄与しなくてもよい。

疎水性樹脂を添加することの効果として、水に対するレジスト膜表面の静的／動的な接触角の制御、アウトガスの抑制などを挙げることができる。

[0272] 疎水性樹脂は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“ケイ素原子”、及び、“樹脂の側鎖部分に含有された 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。また、上記疎水性樹脂は、炭素数5以上の炭化水素基を含有することが好ましい。これらの基は樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

[0273] 疎水性樹脂が、フッ素原子及び／又はケイ素原子を含む場合、疎水性樹脂

に於ける上記フッ素原子及び／又はケイ素原子は、樹脂の主鎖中に含まれていてもよく、側鎖中に含まれていてもよい。

[0274] 疎水性樹脂がフッ素原子を含んでいる場合、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

フッ素原子を有するアルキル基（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。

フッ素原子又はケイ素原子を有する繰り返し単位の例としては、US 2012/0251948 A1の段落0519に例示されたものを挙げることが出来る。

[0275] また、上記したように、疎水性樹脂は、側鎖部分に CH_3 部分構造を含むことも好ましい。

ここで、疎水性樹脂中の側鎖部分が有する CH_3 部分構造には、エチル基、プロピル基等有する CH_3 部分構造を包含するものである。

一方、疎水性樹脂の主鎖に直接結合しているメチル基（例えば、メタクリル酸構造を有する繰り返し単位の α -メチル基）は、主鎖の影響により疎水性樹脂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。

[0276] 疎水性樹脂に関しては、特開2014-010245号公報の<0348

>～<0415>の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0277] なお、疎水性樹脂としてはこの他にも特開2011-248019号公報、特開2010-175859号公報、特開2012-032544号公報記載のものも好ましく用いることができる。

[0278] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が疎水性樹脂を含有する場合、疎水性樹脂の含有量は感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して0.01～20質量%であることが好ましく、0.01～10質量%であることがより好ましく、0.05～8質量%であることが更に好ましく、0.5～5質量%であることが特に好ましい。

[0279] 本発明のパターン形成方法では、基板上に上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いてレジスト膜を形成し、上記レジスト膜上にトップコート形成用組成物を用いてトップコート層を形成し得る。このレジスト膜の膜厚は、好ましくは10～100nmであり、トップコート層の膜厚は、好ましくは10～200nm、更に好ましくは20～100nm、特に好ましくは40～80nmである。

基板上に感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を塗布する方法としては、スピン塗布が好ましく、その回転数は1000～3000rpmが好ましい。

例えば、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布、乾燥し、レジスト膜を形成する。なお、予め公知の反射防止膜を塗設することもできる。また、トップコート層の形成前にレジスト膜を乾燥することが好ましい。

次いで、得られたレジスト膜上に、上記レジスト膜の形成方法と同様の手段によりトップコート形成用組成物を塗布、乾燥し、トップコート層を形成することができる。

トップコート層を上層に有するレジスト膜に、通常はマスクを通して、電

子線（E B）、X線又はE U Vを照射し、好ましくはベーク（加熱）を行い、現像する。これにより良好なパターンを得ることができる。

[0280] 界面活性剤（F）

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

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

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

[0281] また、界面活性剤は、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）又はオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物を用いて合成してもよい。具体的には、このフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を備えた重合体を、界面活性剤として用いてもよい。このフルオロ脂肪族化合物は、例えば、特開 2002-90991 号公報に記載された方法によって合成することができる。

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

[0282] これら界面活性剤は、1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0283] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が界面活性剤を含んでいる場合、その含有量は、組成物の全固形分を基準として、好ましくは 0～2 質量%、より好ましくは 0.0001～2 質量%、更に好ましくは 0.0005～1 質量%である。

[0284] その他の添加剤（G）

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び／又は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、又はカルボキシ基を含んだ脂環族若しくは脂肪族化合物）を更に含んでもよい。

[0285] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、溶解阻止化合物を更に含んでもよい。ここで「溶解阻止化合物」とは、酸の作用により分解して有機系現像液中での溶解度が減少する、分子量 3000 以下の化合物である。

[0286] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、本発明のパターン形成方法において使用される各種材料（例えば、レジスト溶剤、現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、トップコート形成用組成物など）は、金属、ハロゲンを含む金属塩、酸、アルカリ等の不純物を含まないことが好

ましい。これら材料に含まれる不純物の含有量としては、1 p p m以下が好ましく、1 p p b以下がより好ましく、1 0 0 p p t以下が更に好ましく、1 0 p p t以下が特に好ましく、実質的に含まないこと（測定装置の検出限界以下であること）が最も好ましい。

各種材料から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、フィルターを用いた濾過や、蒸留による精製工程（特に薄膜蒸留、分子蒸留等）を挙げることができる。蒸留による精製工程は例えば、「＜工場操作シリーズ＞増補・蒸留、1992年7月31日発行、化学工業社」や「化学工学ハンドブック、2004年9月30日発行、朝倉書店、95頁～102頁」が挙げられる。フィルター孔径としては、ポアサイズ10nm以下が好ましく、5nm以下がより好ましく、3nm以下が更に好ましい。フィルターの材質としては、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のフィルターが好ましい。フィルターは、これらの材質とイオン交換メディアを組み合わせた複合材料であってもよい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものを用いてもよい。フィルター濾過工程では、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種類のフィルターを使用する場合は、孔径及び/又は材質が異なるフィルターを組み合わせ使用しても良い。また、各種材料を複数回濾過してもよく、複数回濾過する工程が循環濾過工程であっても良い。

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

フィルター濾過の他、吸着材による不純物の除去を行っても良く、フィルター濾過と吸着材を組み合わせ使用しても良い。吸着材としては、公知の

吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル、ゼオライトなどの無機系吸着材、活性炭などの有機系吸着材を使用することができる。

[0287] <収容容器>

現像液及びリンス液に使用し得る有機溶剤（「有機系処理液」ともいう）としては、収容部を有する、化学増幅型又は非化学増幅型レジスト膜のパターニング用有機系処理液の収容容器に保存されたものを使用することが好ましい。この収容容器としては、例えば、収容部の、有機系処理液に接触する内壁が、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、及び、ポリエチレンーポリプロピレン樹脂のいずれとも異なる樹脂、又は、防錆・金属溶出防止処理が施された金属から形成された、レジスト膜のパターニング用有機系処理液の収容容器であることが好ましい。この収容容器の上記収容部に、レジスト膜のパターニング用有機系処理液として使用される予定の有機溶剤を収容し、レジスト膜のパターニング時において、上記収容部から排出したものを使用することができる。

[0288] 上記の収容容器が、更に、上記の収容部を密閉するためのシール部を有している場合、このシール部も、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、及び、ポリエチレンーポリプロピレン樹脂からなる群より選択される１種以上の樹脂とは異なる樹脂、又は、防錆・金属溶出防止処理が施された金属から形成されることが好ましい。

[0289] ここで、シール部とは、収容部と外気とを遮断可能な部材を意味し、パッキンやＯリングなどを好適に挙げることができる。

[0290] ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、及び、ポリエチレンーポリプロピレン樹脂からなる群より選択される１種以上の樹脂とは異なる樹脂は、パーフルオロ樹脂であることが好ましい。

[0291] パーフルオロ樹脂としては、四フッ化エチレン樹脂（ＰＴＦＥ）、四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）、四フッ化エチレンー六フッ化プロピレン共重合樹脂（ＦＥＰ）、四フッ化エチレンーエチレン共重合体樹脂（ＥＴＦＥ）、三フッ化塩化エチレンーエチレ

ン共重合樹脂（E C T F E）、フッ化ビニリデン樹脂（P V D F）、三フッ化塩化エチレン共重合樹脂（P C T F E）、フッ化ビニル樹脂（P V F）等を挙げることができる。

[0292] 特に好ましいパーフルオロ樹脂としては、四フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合樹脂を挙げることができる。

[0293] 防錆・金属溶出防止処理が施された金属における金属としては、炭素鋼、合金鋼、ニッケルクロム鋼、ニッケルクロムモリブデン鋼、クロム鋼、クロムモリブデン鋼、マンガン鋼等を挙げることができる。

[0294] 防錆・金属溶出防止処理としては、皮膜技術を適用することが好ましい。

[0295] 皮膜技術には、金属被覆（各種メッキ）、無機被覆（各種化成処理、ガラス、コンクリート、セラミックスなど）および有機被覆（さび止め油、塗料、ゴム、プラスチック）の3種に大別されている。

[0296] 好ましい皮膜技術としては、錆止め油、錆止め剤、腐食抑制剤、キレート化合物、可剥性プラスチック、ライニング剤による表面処理が挙げられる。

[0297] 中でも、各種のクロム酸塩、亜硝酸塩、ケイ酸塩、燐酸塩、オレイン酸、ダイマー酸、ナフテン酸等のカルボン酸、カルボン酸金属石鹸、スルホン酸塩、アミン塩、エステル（高級脂肪酸のグリセリンエステルや燐酸エステル）などの腐食抑制剤、エチレンジアンテトラ酢酸、グルコン酸、ニトリロトリ酢酸、ヒドロキシエチルエチオレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸などのキレート化合物及びフッ素樹脂ライニングが好ましい。特に好ましいのは、燐酸塩処理とフッ素樹脂ライニングである。

[0298] また、直接的な被覆処理と比較して、直接、錆を防ぐわけではないが、被覆処理による防錆期間の延長につながる処理方法として、防錆処理にかかる前の段階である「前処理」を採用することも好ましい。

[0299] このような前処理の具体例としては、金属表面に存在する塩化物や硫酸塩などの種々の腐食因子を、洗浄や研磨によって除去する処理を好適に挙げることができる。

[0300] 収容容器としては具体的に以下を挙げることができる。

[0301] ・Entegris社製 FluoroPure PFA 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；磷酸亜鉛皮膜）

[0302] また、本発明において用いることができる収容容器としては、特開平11-021393号公報<0013>~<0030>、及び特開平10-45961号公報<0012>~<0024>に記載の容器も挙げることができる。

[0303] 有機系処理液は、静電気の帯電、引き続き生じる静電気放電に伴う薬液配管や各種パーツ（フィルター、オーリング、チューブなど）の故障を防止する為、導電性の化合物を添加しても良い。導電性の化合物としては特に制限されないが、例えば、メタノールが挙げられる。添加量は特に制限されないが、好ましい現像特性を維持する観点で、10質量%以下が好ましく、更に好ましくは、5質量%以下である。薬液配管の部材に関しては、SUS（ステンレス鋼）、或いは帯電防止処理の施されたポリエチレン、ポリプロピレン、又はフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシ樹脂など）で被膜された各種配管を用いることができる。フィルターやオーリングに関しても同様に、帯電防止処理の施されたポリエチレン、ポリプロピレン、又はフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシ樹脂など）を用いることができる。

[0304] なお、一般的に、現像液およびリンス液は、使用後に配管を通して廃液タンクに収容される。その際、リンス液として炭化水素系溶剤を使用する場合、現像液中に溶解したレジストが析出し、ウエハ背面や、配管側面などに付着することを防ぐために、再度、レジストが溶解する溶剤を配管に通す方法がある。配管に通す方法としては、リンス液での洗浄後に基板の背面や側面などをレジストが溶解する溶剤で洗浄して流す方法や、レジストに接触せずにレジストが溶解する溶剤を配管を通るように流す方法が挙げられる。

配管に通す溶剤としては、レジストを溶解し得るものであれば特に限定さ

れず、例えば上述した有機溶剤が挙げられ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-ヘプタノン、乳酸エチル、1-プロパノール、アセトン、等を用いることができる。中でも好ましくは、PGMEA、PGME、シクロヘキサノンを用いることができる。

[0305] 本発明のパターン形成方法により得られるパターンをマスクとして用い、適宜エッチング処理及びイオン注入などを行い、半導体微細回路、インプリント用モールド構造体、フォトマスク等を製造することができる。

[0306] 上記の方法によって形成されたパターンは、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 Page 4815-4823参照）にも用いることができる。また、上記の方法によって形成されたパターンは、例えば特開平3-270227及び特開2013-164509号公報に開示されたスペーサープロセスの芯材（コア）として使用できる。

[0307] なお、本発明のパターン形成方法を用いてインプリント用モールドを作成する場合のプロセスについては、例えば、特許第4109085号公報、特開2008-162101号公報、及び「ナノインプリントの基礎と技術開発・応用展開—ナノインプリントの基板技術と最新の技術展開—編集：平井義彦（フロンティア出版）」に記載されている。

[0308] 本発明のパターン形成方法を用いて製造されるフォトマスクは、ArFエ

キシマレーザー等で用いられる光透過型マスクであっても、EUVを光源とする反射系リソグラフィーで用いられる光反射型マスクであってもよい。

[0309] また、本発明は、上記した本発明のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法にも関する。

[0310] 本発明の電子デバイスの製造方法により製造される電子デバイスは、電気電子機器（家電、OA（Office Appliance）・メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等）に、好適に、搭載されるものである。

実施例

[0311] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0312] [レジスト組成物の調製]

レジスト組成物中の樹脂（1）としては、以下のものを用いた。

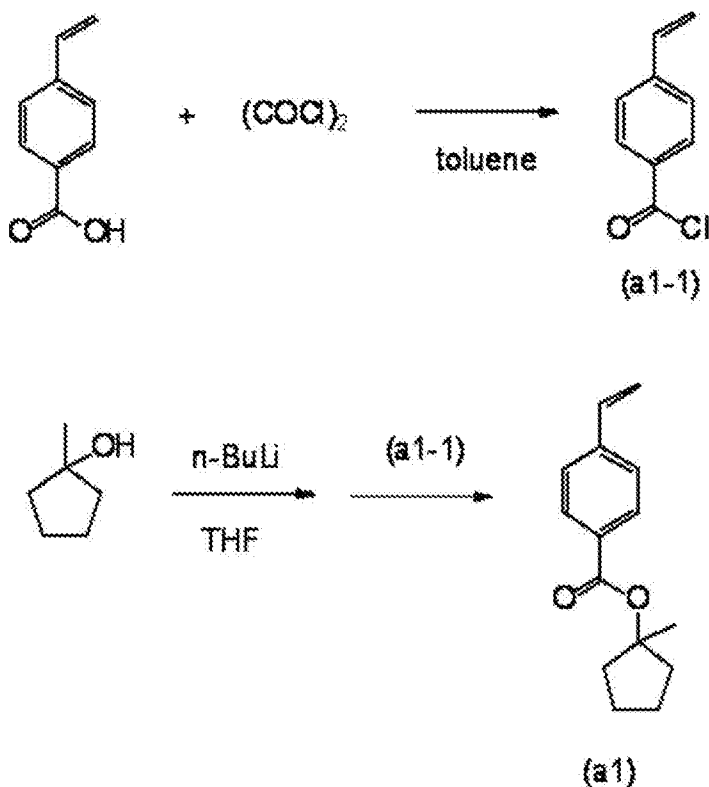
[樹脂（A-3）の合成]

まず、モノマー（a1）を合成し、合成したモノマー（a1）を用いて樹脂（A-3）を合成した。以下に詳細に説明する。

[0313] <モノマー（a1）の合成>

[0314]

[化52]



[0315] (中間体 (a1-1) の合成)

4-ビニル安息香酸 30 g をトルエン 220 mL に懸濁し、N, N-ジメチルホルムアミド 1 mL を加えた後、窒素気流下、二塩化オキサリル 38.7 g を滴下した。室温で 2 時間攪拌した後、50℃で 2 時間攪拌した。室温まで放冷後、反応液に 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 15 mg を加え、溶媒と過剰の二塩化オキサリルを、減圧下 50℃で加熱することにより留去し、淡黄色液体 37 g を得た。¹H-NMR より、中間体 (a1-1) が 90.7% で、残りの 9.3% はトルエンであった。この中間体 (a1-1) は、これ以上精製することなく、次の反応に用いた。

¹H-NMR (Acetone-d₆: ppm) δ: 8.11 (d, 2H)、7.73 (d, 2H)、6.90 (dd, 1H)、6.10 (d, 1H)、5.53 (d, 1H)

[0316] (モノマー (a1) の合成)

1-メチルシクロペンタノール 7.6 g とテトラヒドロフラン 130 mL

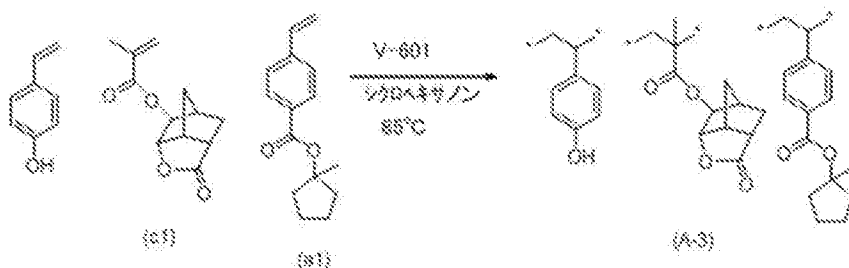
を混合し、窒素雰囲気下、 -78°C に冷却した。 n -ブチルリチウム（1.6 Mヘキサン溶液）46 mLを滴下し、 -78°C で1時間攪拌した後、 -10°C でさらに1時間攪拌した。 -10°C に冷却した反応液に、中間体 a 1-1（純度90.7%）13.8 gとテトラヒドロフラン30 mLを混合した溶液を、過度に発熱しないよう注意深く滴下した。室温で2時間攪拌した後、 n -ヘキサン300 mLと蒸留水300 mLを加え、分液操作を行った。有機層を炭酸水素ナトリウム飽和水溶液と蒸留水で洗浄し、硫酸マグネシウムで脱水した後にこれをろ別して、有機層の溶媒を減圧留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶離液：酢酸エチル/ n -ヘキサン＝3/97）で精製し、モノマー（a 1）13 gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ （Acetone- d_6 ：ppm） δ ：7.94（d、2H）、7.57（d、2H）、6.84（dd、1H）、5.95（d、1H）、5.38（d、1H）、2.28（m、2H）、1.85–1.68（m、6H）、1.67（s、3H）

[0317] モノマー（a 1）の合成において、1-メチルシクロペンタノールを変更した以外は上記とほぼ同様の方法で、各モノマー（酸分解性モノマー）を合成した。

[0318] <樹脂（A-3）の合成>

[0319] [化53]



[0320] 12.7 gのモノマー（a 1）と、6.7 gのモノマー（c 1）と、 p -ヒドロキシスチレン1.8 gと、0.46 gの重合開始剤V-601（和光純薬工業（株）製）とを、77.9 gのシクロヘキサノンに溶解させた。反応容器中に42.0 gのシクロヘキサノンを入れ、窒素ガス雰囲気下、85

℃の系中に4時間かけて滴下した。反応溶液を2時間に亘って加熱撹拌した後、これを室温まで放冷した。上記反応溶液を、978gの、*n*-ヘプタン及び酢酸エチルの混合溶液（*n*-ヘプタン／酢酸エチル＝9／1（質量比））中に滴下し、ポリマーを沈殿させ、ろ過した。293gの、*n*-ヘプタン及び酢酸エチルの混合溶液（*n*-ヘプタン／酢酸エチル＝9／1（質量比））を用いて、ろ過した固体のかけ洗いを行なった。その後、洗浄後の固体を減圧乾燥に供して、20.2gの樹脂（A-3）を得た。GPCによる重量平均分子量は7800、分子量分散度（ M_w/M_n ）は1.51であった。

$^1\text{H-NMR}$ （ $\text{DMSO}-d_6$ ：ppm） δ ：9.38-8.84、8.16-7.35、7.33-6.04、2.58-1.02（ピークはいずれもブロード）

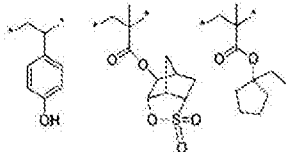
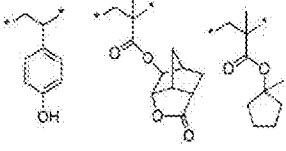
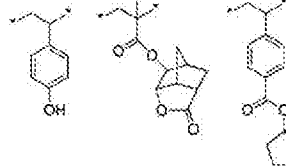
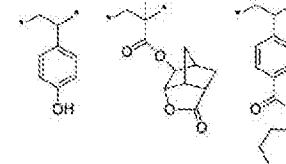
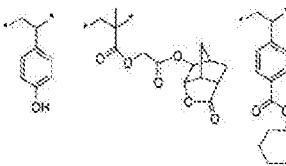
[0321] 〔樹脂（A-1）、（A-2）、（A-4）～（A-19）、（R-1）～（R-5）の合成〕

用いるモノマーを変更した以外は、上記とほぼ同様の方法で、下記表1～表5に示す構造を有する樹脂（A-1）、（A-2）、（A-4）～（A-19）、（R-1）～（R-5）を合成した。

下記表1～表5において、樹脂の組成比（モル比）は、 $^1\text{H-NMR}$ （核磁気共鳴）または $^{13}\text{C-NMR}$ 測定により算出した。樹脂の重量平均分子量（ M_w ：ポリスチレン換算）及び分散度（ M_w/M_n ）はGPC（溶媒：THF）測定により算出した。

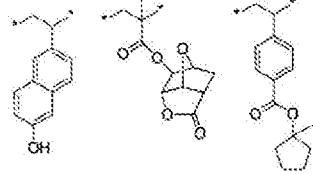
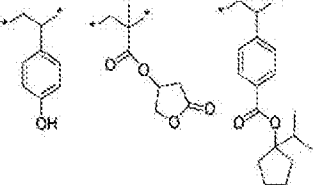
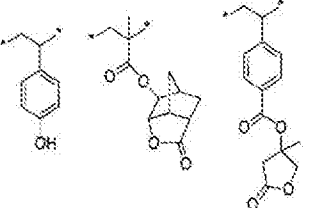
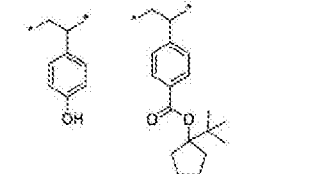
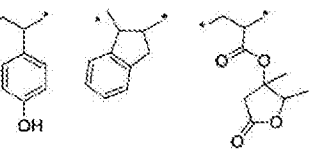
[0322]

[表1]

No	構造	組成比(モル比) 左から	重量平均 分子量	分散度
A-1		60/5/35	12400	1.47
A-2		60/5/35	13000	1.49
A-3		20/30/50	7800	1.51
A-4		30/15/55	12100	1.47
A-5		30/20/50	8800	1.49

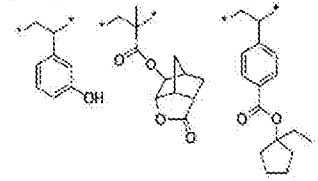
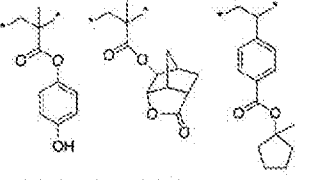
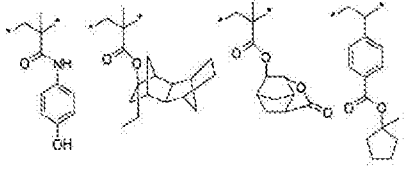
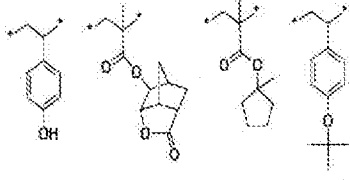
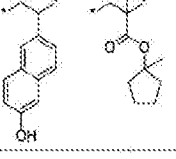
[0323]

[表2]

No	構造	組成比(モル比) 左から	重量平均 分子量	分散度
A-6		30/10/60	7800	1.51
A-7		25/25/50	5500	1.48
A-8		30/10/60	12000	1.48
A-9		50/50	11700	1.48
A-10		30/25/45	13200	1.49

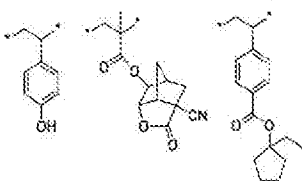
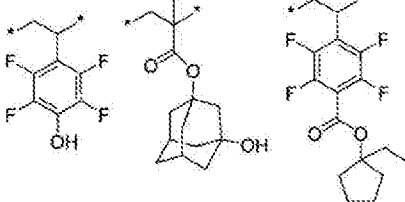
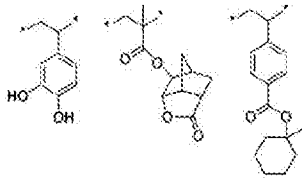
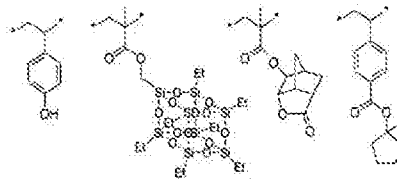
[0324]

[表3]

No	構造	組成比(モル比) 左から	重量平均 分子量	分散度
A-11		30/15/55	9700	1.47
A-12		30/20/50	12900	1.53
A-13		30/30/10/30	15500	1.55
A-14		30/20/25/25	13000	1.52
A-15		65/35	9500	1.20

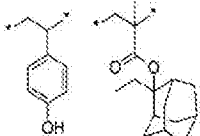
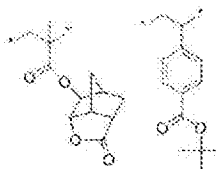
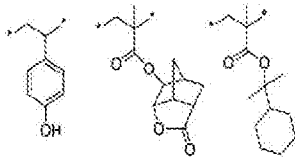
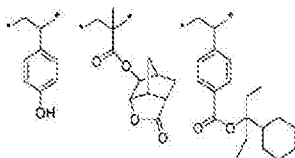
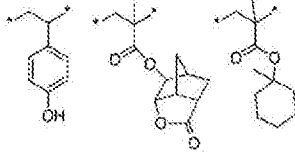
[0325]

[表4]

No	構造	組成比(モル比) 左から	重量平均 分子量	分散度
A-16		35/15/50	13300	1.51
A-17		30/20/50	12700	1.48
A-18		30/20/50	7800	1.51
A-19		30/10/10/50	13800	1.54

[0326]

[表5]

No	構造	組成比(モル比) 左から	重量平均 分子量	分散度
R-1		65/35	12300	1.54
R-2		30/70	13200	1.49
R-3		30/5/65	15000	1.51
R-4		30/10/60	8000	1.46
R-5		50/10/40	9000	1.52

[0327] [疎水性樹脂]

疎水性樹脂としては、以下のものを用いた。

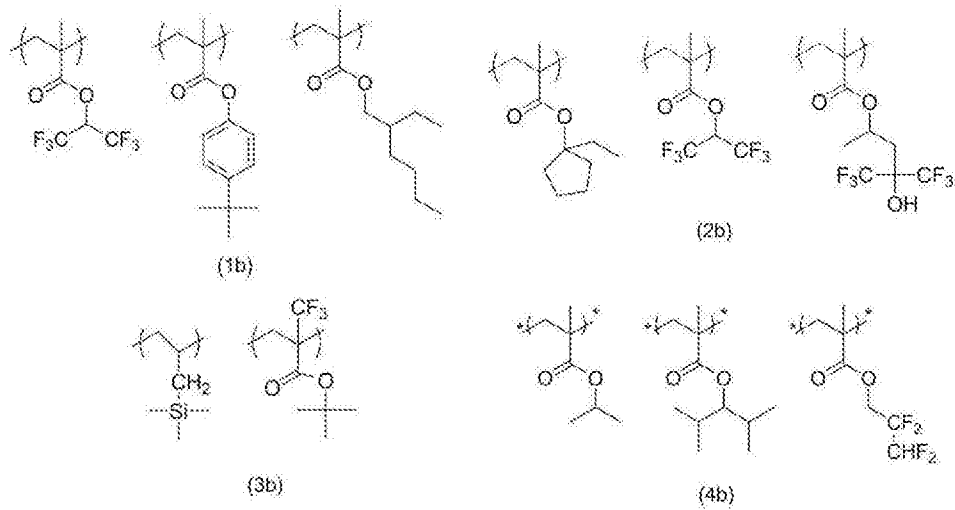
[0328] [表6]

	組成比(モル比)				Mw	Mw/Mn
樹脂(1b)	50	45	5	—	7000	1.30
樹脂(2b)	40	40	20	—	18600	1.57
樹脂(3b)	50	50	—	—	25400	1.63
樹脂(4b)	30	65	5	—	28000	1.70
樹脂(5b)	10	10	30	50	12500	1.65

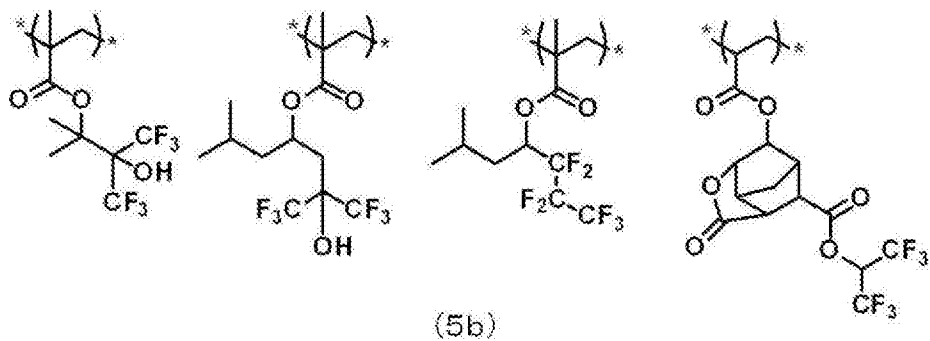
[0329] 以下、表6中に記載される樹脂(1b)～(5b)の具体的な構造式を下

記に示す。

[0330] [化54]



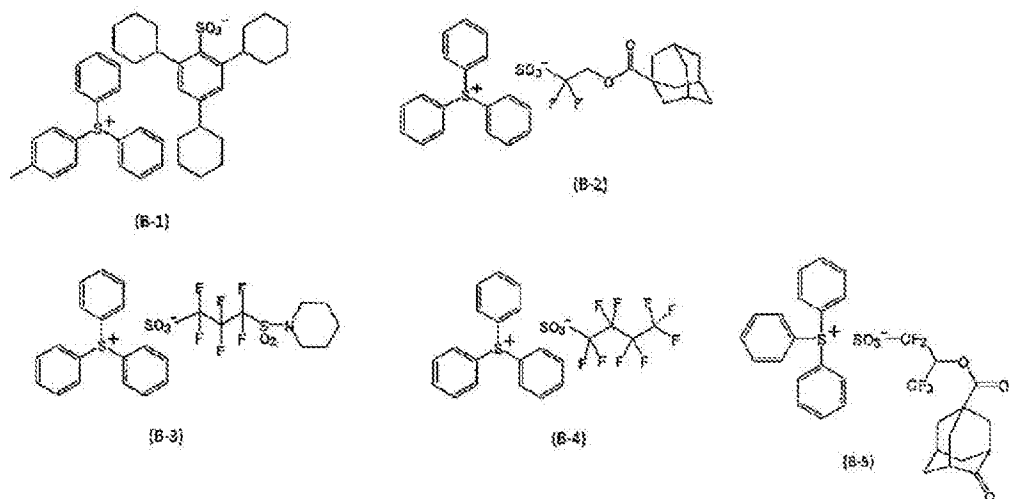
[0331] [化55]



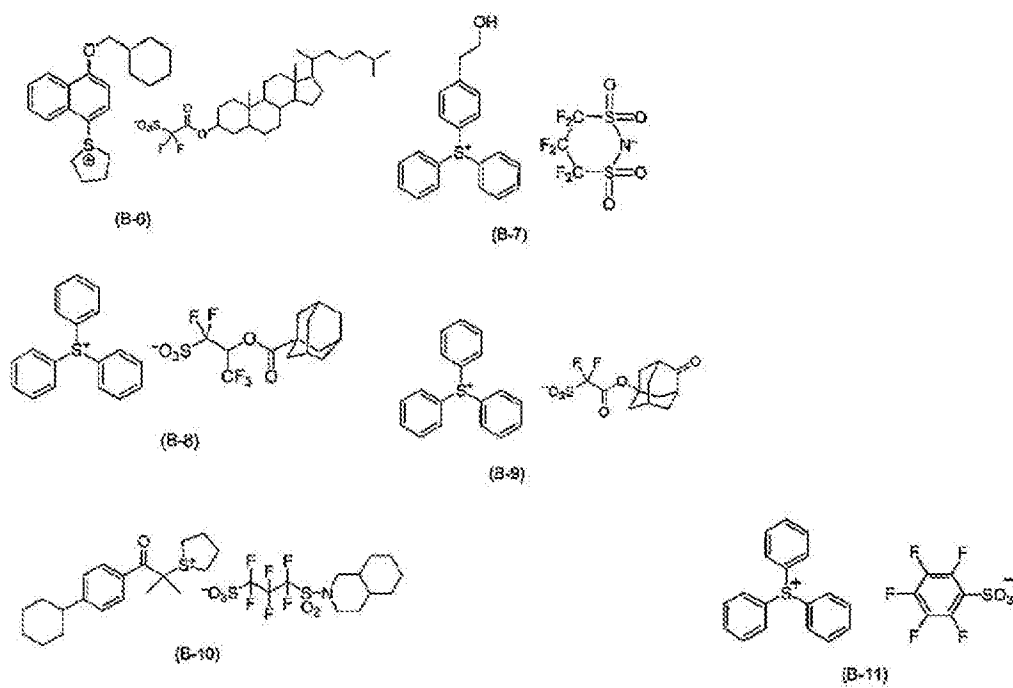
[0332] [光酸発生剤 (B)]

光酸発生剤としては、以下のものを用いた。

[0333] [化56]



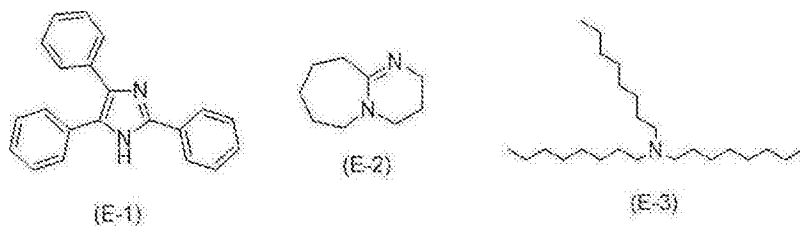
[0334] [化57]



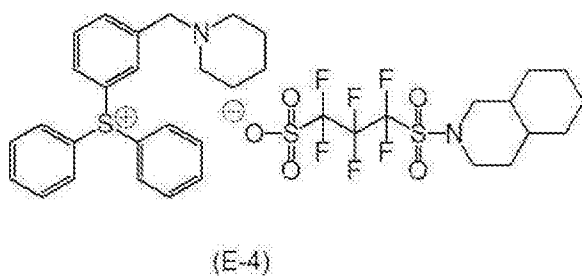
[0335] [塩基性化合物 (E)]

塩基性化合物としては、以下のものを用いた。

[0336] [化58]

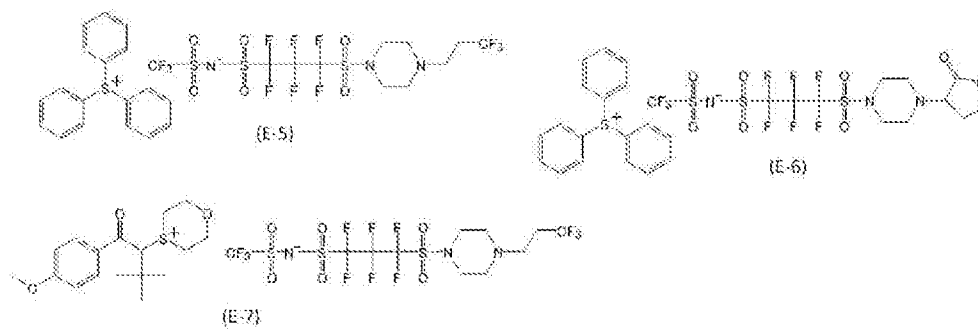


[0337] [化59]

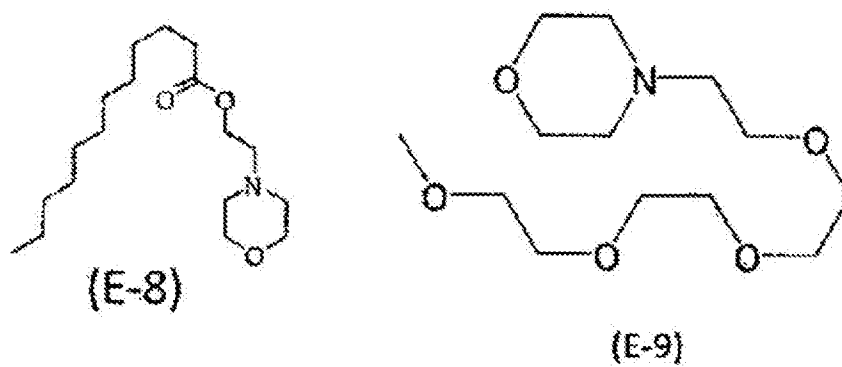


[0338]

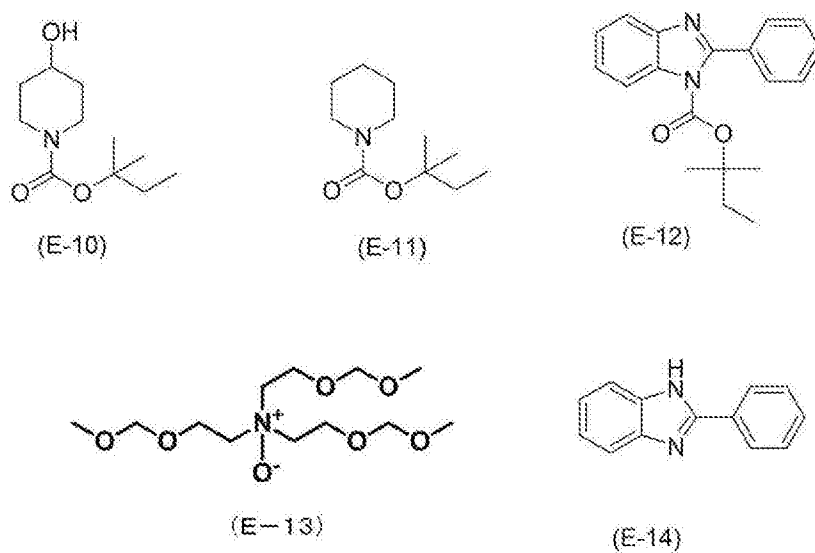
[化60]



[0339] [化61]

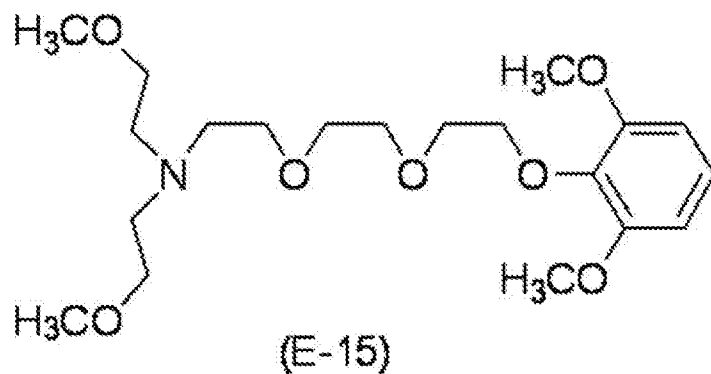


[0340] [化62]



[0341]

[化63]



[0342] [溶剤 (C)]

レジスト溶剤としては、以下のものを用いた。

C 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

C 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル

C 3 : 乳酸エチル

C 4 : シクロヘキサノン

C 5 : アニソール

[0343] [レジスト組成物]

下記表 7 に示す各成分を、同表に示す溶剤に溶解させた。これを 0.03 μ m のポアサイズを有するポリエチレンフィルターを用いてろ過して、レジスト組成物を得た。

[0344]

[表7]

組成物	高分子化合物	光重合剤	塩基性化合物	疎水性樹脂	溶剤
N1	A-1 0.77g	B-2 0.3g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
N2	A-2 0.77g	B-2 0.2g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
N3	A-3 0.77g	B-2 0.2g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
N4	A-4 0.77g	B-2 0.2g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
N5	A-5 0.77g	B-2 0.2g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
N6	A-6 0.77g	B-2 0.2g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
N7	A-7 0.77g	B-2 0.2g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
N8	A-8 0.77g	B-2 0.2g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
N9	A-9 0.77g	B-2 0.2g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
N10	A-10 0.77g	B-2 0.2g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
N11	A-11 0.77g	B-2 0.2g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
N12	A-12 0.77g	B-2 0.2g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
N13	A-13 0.77g	B-2 0.2g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
N14	A-14 0.77g	B-2 0.2g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
N15	A-15 0.77g	B-2 0.2g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
N16	A-16 0.77g	B-2 0.2g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
N17	A-17 0.77g	B-2 0.2g	E-1/E-3 0.02g/0.01g	なし	C1/C3 60g/15g
N18	A-18 0.77g	B-2 0.2g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
N19	A-19 0.77g	B-2 0.2g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
N20	A-15 0.78g	B-1 0.2g	E-15 0.03g	2b 0.01g	C1/C3 60g/15g
N21	A-16 0.77g	B-3 0.2g	E-14 0.03g	なし	C1/C2 45g/30g
N22	A-1 0.78g	B-4 0.2g	E-13 0.03g	3b 0.01g	C1/C3 60g/15g
N23	A-16 0.78g	B-5/B-8 0.1g/0.1g	E-6 0.03g	4b 0.01g	C1/C4 67.5g/7.5g
N24	A-1 0.78g	B-7 0.2g	E-11/E-12 0.02g/0.01g	5b 0.01g	C1/C3 60g/15g
N25	A-1 0.77g	B-11 0.2g	E-10 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
N26	A-16 0.77g	B-9/B-10 0.1g/0.1g	E-4 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
N27	A-16 0.77g	B-9/B-8 0.1g/0.1g	E-8 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
N28	A-2/A-18 0.4g/0.37g	B-2 0.2g	E-7 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
N29	A-16 0.78g	B-2 0.2g	E-5 0.03g	1b 0.01g	C1/C2 45g/30g
N30	A-18 0.77g	B-2 0.2g	E-2/E-9 0.02g/0.01g	なし	C1/C5 67.5g/7.5g
NR1	R-1 0.77g	B-2 0.2g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
NR2	R-2 0.77g	B-2 0.2g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
NR3	R-3 0.77g	B-2 0.2g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
NR4	R-4 0.77g	B-2 0.2g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g
NR5	R-5 0.77g	B-2 0.2g	E-1 0.03g	なし	C1/C3 60g/15g

[0345] [トップコート形成用組成物]

下記表 8 に示す各成分を、同表に示す溶剤に溶解させた。これを 0.03 μm のポアサイズを有するポリエチレンフィルターを用いてろ過して、トップコート形成用組成物を得た。なお、下記表において「MIBC」はメチル

イソブチルカルビノールを表す。

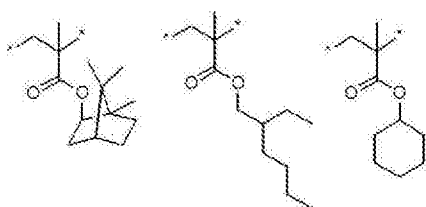
[0346] [表8]

上層膜形成用 組成物	樹脂	光酸発生剤	添加剤	溶剤 (混合比(質量比))
T-1	V-1	-	-	MIBC/デカン
	1.0g	-	-	30/70
T-2	V-1	B-2	-	MIBC/デカン
	1.0g	0.02g	-	50/50
T-3	V-1	-	E-11	MIBC/デカン
	1.0g	-	0.02g	30/70
T-4	V-1	-	X1	MIBC/デカン
	1.0g	-	0.02g	30/70
T-5	V-1	B-2	X1	MIBC/デカン
	1.0g	0.02g	0.02g	30/70
T-6	V-2	-	-	MIBC/デカン
	1.0g	-	-	30/70
T-7	V-3	-	-	MIBC/デカン
	1.0g	-	-	30/70
T-8	V-4	-	-	MIBC/デカン
	1.0g	-	-	30/70
T-9	V-1:b	-	-	MIBC/ウンデカン
	0.9g:0.1g	-	-	20/80

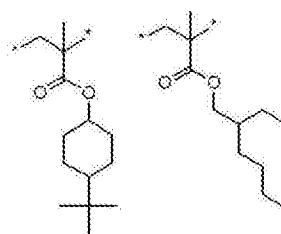
[0347] 以下に、トップコート形成用組成物を得る際に使用した樹脂V-1～V-4及び1b、並びに、添加剤X1を示す。これら以外の添加剤は、上述したものと同一である。

樹脂V-1～V-4及び1bの組成比、重量平均分子量及び分散度は、下記表9に示す。

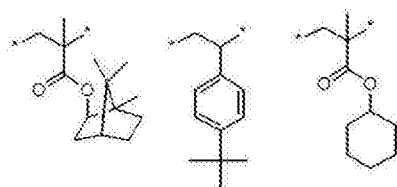
[0348] [化64]



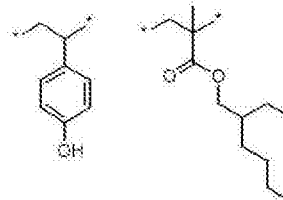
V-1



V-2

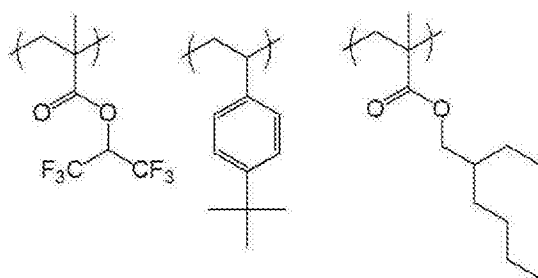


V-3



V-4

[0349] [化65]

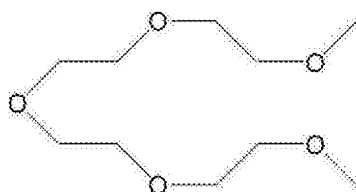


1b

[0350] [表9]

上層膜形成用組成物	組成比 (モル比)	重量平均分子量	分散度
V-1	40/40/20	11000	1.45
V-2	60/40	9500	1.59
V-3	40/40/20	9300	1.67
V-4	30/70	12000	1.33
1b	40/50/10	11000	1.45

[0351] [化66]



X1

[0352] [EUV露光評価]

表7に記載のレジスト組成物を用いて、以下の操作によりレジストパターンを形成した。

[0353] [レジスト組成物の塗布及び塗布後ベーク (PB)]

12インチシリコンウエハ上に、有機膜形成用組成物であるDUV44 (Brewer Science社製) を塗布し、200℃で60秒間ベークして、膜厚60nmの有機膜を形成した。形成した有機膜の上に、各レジスト組成物を塗布し、120℃の条件で60秒間ベークし、膜厚40nmのレジスト膜を形成した。ここで、1インチは、0.0254mである。

[0354] [トップコート形成用組成物の塗布及び塗布後ベーク (PB)]

試料 21E、25E～30Eについては、上記表 8 に示すトップコート形成用組成物を、上記ベーク後のレジスト膜上に塗布し、その後、下記表 12 に記載の PB 温度 (単位: °C) で 60 秒間に亘ってベークを行い、膜厚 40 nm の上層膜 (トップコート) を形成した。

[0355] [露光]

＜孤立パターン評価＞

上記で作製したウエハに、NA (レンズ開口数、Numerical Aperture) 0.25、ダイポール照明 (Dipole 60x、アウターシグマ 0.81、インナーシグマ 0.43) で EUV 露光を行った。具体的には、露光マスク (ライン幅/スペース幅 = 1/5) を使用して、線幅 20 nm の孤立ラインパターンを形成する為、露光量を変えて EUV 露光を行った。

[0356] [露光後ベーク (PEB (Post Exposure Bake))]

照射後、EUV 露光装置から取り出したら、ただちに、下記表 12 に記載の温度で 60 秒間ベーク (PEB) した。

[0357] [現像]

その後、シャワー型現像装置 (ACTES (株) 製 ADE3000S) を用いて、50 回転 (rpm) でウエハを回転しながら、現像液 (23°C) を、200 mL/分の流量で 30 秒間スプレー吐出することで、現像を行った。なお、現像液としては、下記表 10 に記載の現像液を用いた。下記表 12 に、各例で用いた現像液を併せて示す。

[0358] [表10]

現像液	溶剤名	組成比 (質量%)
SG1	酢酸ブチル	100
SG2	酢酸イソアミル	100
SG3	イソブタン酸イソブチル	100
SG4	ジイソブチルケトン	100
SG5	ジイソブチルケトン/ウンデカン	90/10
SG6	ジイソブチルケトン/デカン	90/10

[0359] [リンス]

その後、50回転（rpm）でウエハを回転しながら、リンス液（23℃）を、200mL／分の流量で15秒間スプレー吐出することで、リンス処理を行った。

最後に、2500回転（rpm）で60秒間高速回転してウエハを乾燥させた。なお、リンス液としては、下記表11に記載のリンス液を用いた。下記表12に、各例で用いたリンス液を併せて示す。

[0360] [表11]

リンス液	溶剤名	組成比 (質量%)
SR1	ウンデカン	100
SR2	デカン	100
SR3	ジイソブチルケトン	100
SR4	ジイソブチルケトン／ウンデカン	90／10
SR5	ジイソブチルケトン／ウンデカン	80／20
SR6	ジイソブチルケトン／ウンデカン	70／30
SR7	ジイソブチルケトン／デカン	90／10
SR8	ジイソブチルケトン／デカン	80／20
SR9	ジイソブチルケトン／デカン	70／30

[0361] [評価試験]

以下の項目について評価を行った。結果の詳細は、下記表12に示す。

[0362] <解像力（パターン倒れ性能）>

異なる露光量にて露光したラインパターンの解像状況を、走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-9380II）を用いて倍率200kで観察し、観察した一視野内にてパターン倒れが起こっていない最小のライン幅（単位：nm）を求め、パターン倒れの指標とした。この数値が小さいほど、パターン倒れ性能が良好であること（すなわち、パターン倒れの発生が抑制されていること）を示す。

[0363] <エッチング耐性>

上記とほぼ同様の方法で作製したレジスト膜の初期膜厚（FT1（単位：Å））を測定した。次いで、ドライエッチャー（日立ハイテクノロジー社製

、U-621)を用いて、 CF_4 ガスを供給しながら、20秒間エッチングを行った。その後、エッチング後に得られたレジスト膜の膜厚(F T 2 (単位: Å))を測定した。そして、次式で定義されるドライエッチング速度(D E (単位: Å/sec))を算出した。

$$[D E (\text{Å/sec})] = (F T 1 - F T 2) / 20$$

以下の基準に従いD Eの優劣を評価した。D Eの値が小さいほど、エッチングによる膜厚変化が小さいこと(すなわち、エッチング耐性に優れること)を表す。実用上、「A」または「B」であることが好ましい。

「A」・・・ドライエッチング速度 20 Å/sec未満

「B」・・・ドライエッチング速度 20 Å/sec以上25 Å/sec未満

「C」・・・ドライエッチング速度 25 Å/sec以上

[0364] <アウトガス性能>

真空露光下での揮発アウトガス量を膜厚減少率として定量した。

より詳細には、上記のパターン作製時の2.0倍の照射量で露光し、露光後且つP E B前の膜厚を、光干渉式膜厚測定計(大日本スクリーン社製、V M-8200)を用いて測定し、以下の式を用いて、未露光時の膜厚からの変動率を求めた。変動率の値が小さいほど、アウトガス量が少ないことを表し、性能良好であると言える。実用上、「A」または「B」であることが好ましい。

$$\text{膜厚変動率}(\%) = [(\text{未露光時の膜厚} - \text{露光後の膜厚}) / \text{未露光時の膜厚}] \times 100$$

「A」・・・膜厚変動率 5%未満

「B」・・・膜厚変動率 5%以上10%未満

「C」・・・膜厚変動率 10%以上

[0365]

[表12]

<EUV評価結果表>									
試料	組成物	現像液	リンス液	上層膜	上層膜PB (°C)	PEB (°C)	孤立パターン解像力 (nm)	DE	アウトガス
1E	N1	SG2	SR1	—	—	90	14.0	B	A
2E	N2	SG2	SR1	—	—	90	14.2	B	A
3E	N3	SG2	SR1	—	—	90	14.3	A	A
4E	N4	SG2	SR1	—	—	90	14.1	A	A
5E	N5	SG2	SR1	—	—	90	14.2	A	A
6E	N6	SG2	SR1	—	—	90	14.4	A	A
7E	N7	SG2	SR1	—	—	90	14.2	A	A
8E	N8	SG2	SR1	—	—	90	14.1	B	A
9E	N9	SG2	SR1	—	—	90	14.0	A	A
10E	N10	SG2	SR1	—	—	90	14.0	B	A
11E	N11	SG2	SR1	—	—	90	14.2	A	A
12E	N12	SG2	SR1	—	—	90	14.4	A	A
13E	N13	SG2	SR1	—	—	90	14.1	A	A
14E	N14	SG2	SR1	—	—	90	14.1	A	A
15E	N15	SG2	SR1	—	—	90	14.2	B	A
16E	N16	SG2	SR1	—	—	90	14.0	A	A
17E	N17	SG2	SR1	—	—	90	14.3	A	A
18E	N18	SG2	SR1	—	—	90	14.3	A	A
19E	N19	SG2	SR1	—	—	90	14.2	A	A
20E	N20	SG3	SR2	—	—	90	14.0	A	A
21E	N21	SG5	SR5	T-2	90	110	14.1	A	A
22E	N22	SG5	SR5	—	—	120	15.1	A	A
23E	N23	SG4	SR2	—	—	90	13.6	A	A
24E	N24	SG4	SR8	—	—	90	15.3	A	A
25E	N25	SG6	SR6	T-5	120	90	15.4	A	A
26E	N26	SG4	SR6	T-6	90	90	13.5	A	A
27E	N27	SG5	SR3	T-7	120	130	14.2	A	A
28E	N28	SG4	SR9	T-3	90	90	13.6	A	A
29E	N29	SG4	SR6	T-4	90	90	13.8	A	A
30E	N30	SG1	SR6	T-1	90	90	14.2	A	A
1ER	NR1	SG1	SR1	—	—	90	17.3	B	C
2ER	NR2	SG1	SR1	—	—	110	20.2	B	A
3ER	NR3	SG1	SR1	—	—	110	17.5	C	A
4ER	NR4	SG1	SR1	—	—	110	17.3	A	A
5ER	NR5	SG1	SR1	—	—	110	15.5	C	A

[0366] 上記表12に示すように、試料1E～30Eは、パターン倒れ性能及びエッチング耐性が良好であった。

これに対して、(b)一般式(A1)で表される繰り返し単位を欠く樹脂(R-1)を含有する組成物NR1を使用した試料1ER、(b)一般式(A1)で表される繰り返し単位を欠く樹脂(R-2)を含有する組成物NR2を使用した試料2ER、及び(a)繰り返し単位の含有量が、樹脂(1)の全繰り返し単位に対して55mol%未満で、(b)一般式(A1)で表される繰り返し単位を欠く樹脂(R-3)を含有する組成物NR3を使用した試料3ERは、パターン倒れ性能及びエッチング耐性が不十分であった。また、(b)一般式(A1)で表される繰り返し単位を欠く樹脂(R-4)を使用した試料4ERは、パターン倒れ性能が不十分であった。

更に、(a)繰り返し単位の含有量が、樹脂(1)の全繰り返し単位に対して55mol%未満で、(b)一般式(A1)で表される繰り返し単位を

含む樹脂（R-5）を使用した試料5ERは、エッチング耐性が不十分であった。

[0367] [EB露光評価]

表7に記載のレジスト組成物を用いて、以下の操作によりレジストパターンを形成した。

[0368] [レジスト組成物の塗布及び塗布後ベーク（PB）]

6インチシリコンウエハ上に、有機膜形成用組成物であるDUV44（Brewer Science社製）を塗布し、200℃で60秒間ベークして、膜厚60nmの有機膜を形成した。その上に各レジスト組成物を塗布し、120℃の条件で60秒間ベークし、膜厚40nmのレジスト膜を形成した。

[0369] [露光]

<孤立ラインパターン評価>

上記で作製したウエハに、電子線照射装置（（株）JEOL製JBX6000FS/E；加速電圧50keV）を用いて、ライン幅／スペース幅＝1：100で線幅20nmの孤立ラインが形成されるように描画を行った。

[0370] [露光後ベーク（PEB）]

照射後、電子線照射装置から取り出したら、ただちに、下記表13に記載の温度で60秒の条件でホットプレート上にて加熱した。

[0371] [現像]

シャワー型現像装置（ACTES（株）製ADE3000S）を用いて、50回転（rpm）でウエハを回転しながら、現像液（23℃）を、200mL／分の流量で、30秒間スプレー吐出することで、現像を行った。

[0372] [リンス]

その後、50回転（rpm）でウエハを回転しながら、リンス液（23℃）を、200mL／分の流量で、15秒間スプレー吐出することで、リンス処理を行った。

最後に、2500回転（rpm）で60秒間高速回転してウエハを乾燥さ

せた。

[0373] [評価試験]

上述した「EUV露光評価」と同様の項目について、走査型電子顕微鏡として「S-9220」（（株）日立製作所製）を用いた以外は、これと同様の方法でレジストパターンの評価を行った。また、エッチング耐性及びアウトガス性能についても、上述した「EUV露光評価」とほぼ同様の方法で評価を行った。結果の詳細は、下記表13に示す。

[0374] [表13]

<EB評価結果表>

試料	組成物	現像液	リンス液	PEB (°C)	孤立パターン解像力 (nm)	DE	アウトガス
1B	N3	SG4	SR1	90	14.2	B	A
2B	N3	SG4	SR2	90	14.3	B	A
3B	N3	SG4	SR5	90	14.2	A	A
4B	N3	SG4	SR6	90	14.1	A	A
5B	N3	SG5	SR2	90	14.3	A	A
6B	N3	SG4	SR8	90	14.0	A	A
7B	N3	SG2	SR1	90	14.2	A	A
8B	N4	SG4	SR1	90	14.0	B	A
9B	N5	SG4	SR1	90	14.3	A	A
10B	N6	SG4	SR1	90	14.2	B	A
11B	N6	SG3	SR1	90	14.3	A	A
12B	N7	SG4	SR1	90	14.0	A	A
13B	N8	SG4	SR1	90	14.0	A	A
14B	N10	SG4	SR1	90	14.2	A	A
15B	N11	SG4	SR1	90	14.3	B	A
16B	N12	SG4	SR1	90	14.1	A	A
17B	N13	SG2	SR1	90	14.2	A	A
18B	N13	SG2	SR4	90	14.3	A	A
19B	N13	SR4	SR4	90	14.1	A	A
20B	N15	SG2	SR1	110	14.1	A	A
21B	N15	SG4	SR1	110	14.3	A	A
22B	N15	SG4	SR2	110	15.1	A	A
23B	N17	SG4	SR4	110	13.5	A	A
24B	N18	SG4	SR7	110	15.3	A	A
25B	N23	SG4	SR1	85	15.2	A	A
26B	N25	SG4	SR1	85	13.6	A	A
27B	N28	SG4	SR1	85	14.1	A	A
28B	N26	SG4	SR1	90	13.4	A	A
29B	N29	SG4	SR1	90	13.5	A	A
30B	N30	SG4	SR1	90	14.4	A	A
1BR	NR1	SG1	SR1	90	17.5	B	C
2BR	NR2	SG1	SR1	90	20.4	B	A
3BR	NR3	SG1	SR1	110	17.5	C	A
4BR	NR4	SG1	SR1	110	17.6	A	A
5BR	NR5	SG1	SR1	110	15.5	C	A

[0375] 上記表13に示すように、試料1B～30Bは、パターン倒れ性能及びエッチング耐性が良好であった。

これに対して、(b)一般式(A1)で表される繰返し単位を欠く樹脂(R-1)を含有する組成物NR1を使用した試料1BR、及び、(b)一般式(A1)で表される繰返し単位を欠く樹脂(R-2)を含有する組成物NR2を使用した試料2BR、及び(a)繰返し単位の含有量が、樹脂(1)の全繰返し単位に対して55mol%未満で、(b)一般式(A1)で表される繰返し単位を欠く樹脂(R-3)を含有する組成物NR3を使用した試料3BRは、パターン倒れ性能及びエッチング耐性が不十分であった。また、(b)一般式(A1)で表される繰返し単位を欠く樹脂(R-4)を使用した試料4BRは、パターン倒れ性能が不十分であった。

更に、(a)繰返し単位の含有量が、樹脂(1)の全繰返し単位に対して55mol%未満で、(b)一般式(A1)で表される繰返し単位を含む樹脂(R-5)を使用した試料5BRは、エッチング耐性が不十分であった。

なお、表13に示すEB露光評価においても、EUV露光評価(表12)と同様の傾向が見られた。

レジスト組成物はKrF露光によっても同様の効果が得られた。

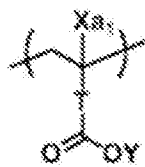
請求の範囲

[請求項1] (1) 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成する工程、
 (2) 前記膜を活性光線又は放射線で露光する工程、及び、
 (3) 有機溶剤を含有する現像液を用いて前記露光された膜を現像する工程、
 を含むパターン形成方法であって、

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、(a) 芳香環を有する繰返し単位と、(b) 一般式(A1)で表される繰返し単位とを有する酸分解性樹脂(1)を含有し、

前記繰返し単位(a)の含有量が、前記酸分解性樹脂(1)の全繰返し単位に対して、55mol%以上である、パターン形成方法。

[化1]



(A1)

一般式(A1)において、

Xa₁は、水素原子、又はアルキル基を表す。

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

Yは酸の作用により脱離する基であり、下記一般式(Y1)で表される基を表す。

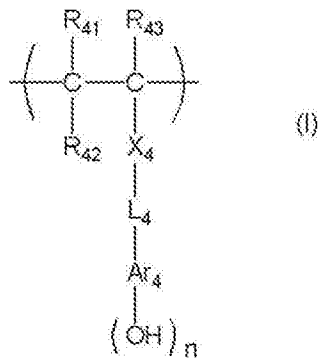
一般式(Y1) : -C(R_{x1})(R_{x2})(R_{x3})

一般式(Y1)中、R_{x1}～R_{x3}は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、R_{x1}～R_{x3}の炭素数の合計が10以

下であり、 $R \times 1 \sim R \times 3$ の2つが結合し環を形成する。前記環は、環中に、エーテル結合又はエステル結合を含んでも良い。

[請求項2] 前記酸分解性樹脂(1)が、前記繰り返し単位(a)として下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する、請求項1に記載のパターン形成方法。

[化2]



一般式(1)において、

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

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

L_4 は、単結合又は2価の連結基を表す。

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

n は、1～5の整数を表す。

[請求項3] 前記繰り返し単位(b)における一般式(Y1)の $R \times 1 \sim R \times 3$ の炭素数の合計が8以下である、請求項1又は2に記載のパターン形成方法。

[請求項4] 前記繰り返し単位(b)における一般式(Y1)の $R \times 1 \sim R \times 3$

の2つが結合して形成する環が5員環又は6員環である、請求項1～3の何れか一項に記載のパターン形成方法。

[請求項5] 前記繰り返し単位（b）における一般式（Y1）の $R \times 1 \sim R \times 3$ の2つが結合して形成する環が、単環である、請求項1～4のいずれか一項に記載のパターン形成方法。

[請求項6] 前記酸分解性樹脂（1）における繰り返し単位（a）の含有量が、前記酸分解性樹脂（1）の全繰り返し単位に対して、70mol%以上である、請求項1～5の何れか一項に記載のパターン形成方法。

[請求項7] 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、更に、活性光線又は放射線により酸を発生する化合物を含む、請求項1～6の何れか一項に記載のパターン形成方法。

[請求項8] 前記活性光線又は放射線が電子線又は極紫外線である、請求項1～7の何れか一項に記載のパターン形成方法。

[請求項9] 前記有機溶剤がケトン系溶剤又はエステル系溶剤である、請求項1～8の何れか1項に記載のパターン形成方法。

[請求項10] 更に、前記工程（3）の後に、（4）前記現像された膜をリンスする工程を含む、請求項1～9の何れか一項に記載のパターン形成方法。

[請求項11] 請求項1～10の何れか一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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088303

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/038(2006.01)i, C08F212/12(2006.01)i, C08F220/16(2006.01)i,
G03F7/039(2006.01)i, G03F7/20(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)

G03F7/038, C08F212/12, C08F220/16, G03F7/039, G03F7/20, 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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 A	JP 2013-137524 A (Fujifilm Corp.), 11 July 2013 (11.07.2013), paragraphs [0197] to [0221]; particularly, example 2 & US 2014/0248556 A1 paragraphs [0412] to [0475]; example 2 & WO 2013/081168 A1 & TW 201321895 A & CN 104067174 A & KR 10-2014-0090615 A	1-5, 7, 9-11 6, 8
X	WO 2014/148241 A1 (JSR Corp.), 25 September 2014 (25.09.2014), paragraphs [0248] to [0290]; particularly, example 61 & US 2015/0323866 A1 paragraphs [0329] to [0378]; example 61 & KR 10-2015-0135239 A	1-11

☒ 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
10 March 2017 (10.03.17)

Date of mailing of the international search report
21 March 2017 (21.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088303

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-31851 A (Fujifilm Corp.), 16 February 2015 (16.02.2015), paragraphs [0320], [0442] to [0485]; particularly, example 30A & US 2016/0147147 A1 paragraphs [0517], [0683] to [0752]; example 30A & WO 2015/015984 A1 & TW 201512782 A & KR 10-2016-0027151 A	1-11
X A	JP 2013-80006 A (Fujifilm Corp.), 02 May 2013 (02.05.2013), paragraphs [0352], [0397] to [0419]; particularly, example 10 & US 2014/0212811 A1 paragraphs [0628], [0703] to [0732]; example 10 & WO 2013/047092 A1 & EP 2761373 A1 & TW 201324034 A & KR 10-2014-0071395 A	1, 3-11 2
X A	JP 2013-80004 A (Fujifilm Corp.), 02 May 2013 (02.05.2013), paragraphs [0411] to [0432]; particularly, example 11 & US 2013/0084438 A1 paragraphs [0714] to [0752]; example 11	1, 3-11 2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/038(2006.01)i, C08F212/12(2006.01)i, C08F220/16(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/20(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. G03F7/038, C08F212/12, C08F220/16, G03F7/039, G03F7/20, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 A	JP 2013-137524 A (富士フイルム株式会社) 2013.07.11, [0197] ~ [0221]、特に実施例2 & US 2014/0248556 A1[0412] ~ [0475] Example2 & WO 2013/081168 A1 & TW 201321895 A & CN 104067174 A & KR 10-2014-0090615 A	1-5, 7, 9-11 6, 8
X	WO 2014/148241 A1 (JSR株式会社) 2014.09.25, [0248] ~ [0290]、特に実施例61 & US 2015/0323866 A1[0329] ~ [0378], Example 61 & KR 10-2015-0135239 A	1-11

☑ 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

10.03.2017

国際調査報告の発送日

21.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

川口 真隆

2H

3809

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2015-31851 A (富士フイルム株式会社) 2015.02.16, [0320] [0442]～[0485]、特に実施例30A & US 2016/0147147 A1[0517][0683]～[0752]Example30A & WO 2015/015984 A1 & TW 201512782 A & KR 10-2016-0027151 A	1-11
X A	JP 2013-80006 A (富士フイルム株式会社) 2013.05.02, [0352] [0397]～[0419]、特に実施例10 & US 2014/0212811 A1[0628][0703]～[0732]Example10 & WO 2013/047092 A1 & EP 2761373 A1 & TW 201324034 A & KR 10-2014-0071395 A	1,3-11 2
X A	JP 2013-80004 A (富士フイルム株式会社) 2013.05.02, [0411] ～[0432]、特に実施例11 & US 2013/0084438 A1[0714]～ [0752]Example11	1,3-11 2