

WO 2015/115016 A1



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))

明 細 書

発明の名称：

パターン形成方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、パターン形成方法及び該方法に使用するための感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。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工程、並びに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に好適なネガ型パターン形成方法及びそれに用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。また、本発明は、前記パターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法及び該方法により製造された電子デバイスにも関する。

背景技術

[0002] ＫｒＦエキシマレーザー（２４８ｎｍ）用レジストが開発されて以降、光吸収による感度低下を補うべく、化学増幅を利用したパターン形成方法が用いられている。例えば、ポジ型の化学増幅法では、まず、露光部に含まれる光酸発生剤が、光照射により分解して酸を発生する。そして、露光後のベーク（ＰＥＢ：Ｐｏｓｔ Ｅｘｐｏｓｕｒｅ Ｂａｋｅ）過程等において、発生した酸の触媒作用により、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に含まれるアルカリ不溶性の基をアルカリ可溶性の基に変化させる。その後、例えばアルカリ溶液を用いて、現像を行う。これにより、露光部を除去して、所望のパターンを得る。

上記方法において、アルカリ現像液としては、種々のものが提案されている。例えば、このアルカリ現像液として、２．３８質量％ＴＭＡＨ（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）の水系アルカリ現像液が汎用的に用いられている。

半導体素子の微細化のために、露光光源の短波長化及び投影レンズの高開

口数（高NA）化が進み、現在では、193nmの波長を有するArFエキシマレーザーを光源とする露光機が開発されている。解像力を更に高める技術として、投影レンズと試料との間に高屈折率の液体（以下、「液浸液」ともいう）を満たす方法（即ち、液浸法）が提唱されている。また、更に短い波長（13.5nm）の紫外光で露光を行なうEUVリソグラフィも提唱されている。

このような現状のもと、ポジ型のレジスト組成物として、種々の構成が提案されている。また、現在主流のポジ型だけではなく、ネガ型現像液、即ち、有機溶剤を含んだ現像液を用いたパターン形成方法も開発されている（例えば、特許文献1及び2を参照）。これは、半導体素子等の製造にあたってはライン、トレンチ、ホールなど種々の形状を有するパターン形成の要請がある一方、現状のポジ型レジストでは形成することが難しいパターンが存在するためである。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2013-105165号公報

特許文献2：特開2008-292975号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、レジストとしての総合性能の観点から、使用される樹脂、光酸発生剤、塩基性化合物、添加剤、溶剤等の適切な組み合わせを見い出すことが極めて困難であり、未だ十分とはいえないのが実情である。例えば、有機溶剤を含む現像液を用いたパターン形成方法において、露光後加熱（PEB）温度依存性（以下、PEBsとも称する）及び疎密依存性に優れるレジスト組成物の開発が望まれている。

[0005] 本発明は、上記問題を鑑みてなされたものであり、その目的は、優れたPEB温度依存性と優れた疎密依存性とを高次元で両立できるパターン形成方

法、上記パターン形成方法に用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、上記パターン形成方法を用いる電子デバイスの製造方法及び電子デバイスを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記課題が解決される。

[0007] [1]

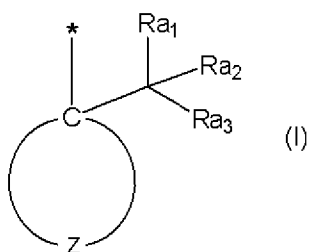
(A) 酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解度が減少する樹脂、(B) 下記一般式 (Z I-3) 又は (Z I-4) で表される、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び (C) 溶剤を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、膜を形成する工程、

該膜を露光する工程、並びに、

露光された膜を有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を含むパターン形成方法であって、

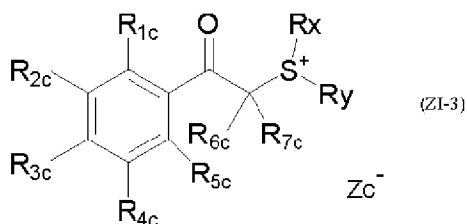
前記樹脂 (A) が、酸の作用により分解し脱離する脱離基で極性基が保護された構造を有し、前記脱離基が下記一般式 (I) で表される基である、パターン形成方法。

[化1]



一般式 (I) 中、Z は炭素原子とともに環構造を形成する基を表す。R a₁ ~ R a₃ は、それぞれ独立して、有機基を表す。R a₁ ~ R a₃ の少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成していても良い。* は結合手を表す。

[化2]



一般式 (Z I - 3) 中、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。

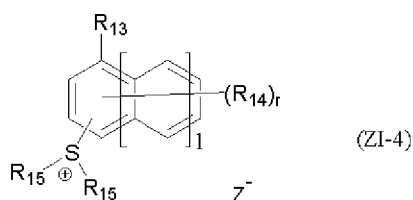
R_{6c} 及び R_{7c} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアリール基を表す。

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

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{5c} と R_{6c} 、 R_{6c} と R_{7c} 、 R_{5c} と R_x 、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、該環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合又はアミド結合を含んでいてもよい。

Zc^- は、非求核性アニオンを表す。

[化3]



一般式 (Z I - 4) 中、 R_{13} は水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、又はシクロアルキル基を有する基を表す。

R_{14} は、複数存在する場合は各々独立して、水酸基、アルキル基、シクロ

アルキル基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、又はシクロアルキル基を有する基を表す。

R_{15} は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基又はナフチル基を表す。2個の R_{15} が互いに結合して環を形成しても良く、該環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合又はアミド結合を含んでいてもよい。

l は0～2の整数を表す。

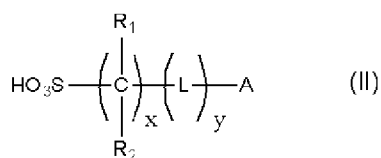
r は0～8の整数を表す。

Z^- は、非求核性アニオンを表す。

[2]

前記化合物(B)が、活性光線又は放射線の照射により下記一般式(II)で表される酸を発生する化合物である、上記[1]に記載のパターン形成方法。

[化4]



一般式(II)中、 R_1 及び R_2 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 R_1 及び R_2 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0～20の整数を表し、 y は0～10の整数を表す。

[3]

前記化合物(B)の含有量が、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として5質量%を超える、上記[1]又は[2]に記載

のパターン形成方法。

〔４〕

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の照射により前記化合物（Ｂ）から発生する酸に対して相対的に弱酸となるオニウム塩を含有する、上記〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

〔５〕

前記有機溶剤を含む現像液が、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選択される少なくとも１種類の溶剤を含有する現像液である、上記〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

〔６〕

上記〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法に供せられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔７〕

上記〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

〔８〕

上記〔７〕に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、優れたＰＥＢ温度依存性と優れた疎密依存性とを高次元で両立できるパターン形成方法、上記パターン形成方法に用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、上記パターン形成方法を用いる電子デバイスの製造方法及び電子デバイスを提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の好適態様について詳細に説明する。

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、置換基を有さない基及び原子団と置換基を有する基及び原子団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光）、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、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光）などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も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。

[0010] 本発明のパターン形成方法は、

（A）酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解度が減少する樹脂、（B）下記一般式（Z1-3）又は（Z1-4）で表される、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び（C）溶剤を含む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、

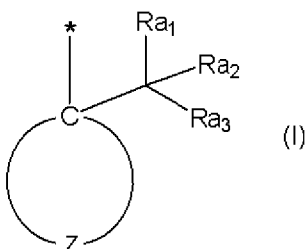
該膜を露光する工程、並びに、

露光された膜を有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を含むパターン形成方法であって、

前記樹脂（A）が、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し、前記脱離基が下記一般式（I）で表される基である、パターン形成方法である。

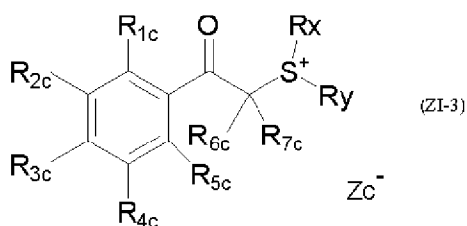
[0011]

[化5]



[0012] 一般式 (I) 中、Zは炭素原子とともに環構造を形成する基を表す。R_{a1}～R_{a3}は、それぞれ独立して、有機基を表す。R_{a1}～R_{a3}の少なくとも2つが互いに結合して環を形成していても良い。*は結合手を表す。

[0013] [化6]



[0014] 一般式 (Z I - 3) 中、R_{1c}～R_{5c}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。

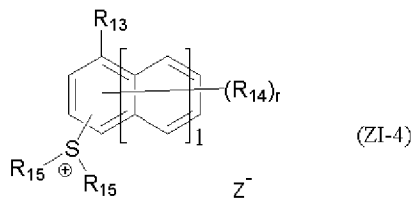
R_{6c}及びR_{7c}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアリール基を表す。

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

R_{1c}～R_{5c}中のいずれか2つ以上、R_{5c}とR_{6c}、R_{6c}とR_{7c}、R_{5c}とR_x、及びR_xとR_yは、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、該環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合又はアミド結合を含んでいてもよい。

Z^{c-}は、非求核性アニオンを表す。

[0015] [化7]



[0016] 一般式（Z I - 4）中、R₁₃は水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、又はシクロアルキル基を有する基を表す。

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

R₁₅は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基又はナフチル基を表す。2個のR₁₅が互いに結合して環を形成しても良く、該環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合又はアミド結合を含んでいてもよい。

l は0～2の整数を表す。

r は0～8の整数を表す。

Z⁻は、非求核性アニオンを表す。

[0017] 以下、先ず、本発明で使用し得る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物について説明する。

また、本発明は以下に説明する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関するものでもある。

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、単に「組成物」とも言う）は、ネガ型の現像（露光されると現像液に対して溶解性が減少し、露光部がパターンとして残り、未露光部が除去される現像）に用いられる。即ち、本発明に係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用いた現像に用いられ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（換言すれば、本発明のパターン形成方法に供せ

られる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物）とすることができる。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。

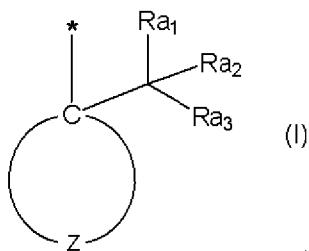
本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、典型的にはレジスト組成物であり、ネガ型のレジスト組成物（即ち、有機溶剤現像用のレジスト組成物）であることが、特に高い効果を得ることができることから好ましい。また本発明に係る組成物は、典型的には化学増幅型のレジスト組成物である。

[0018] [1] (A) 酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解度が減少する樹脂

本発明の組成物は、(A) 酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解度が減少する樹脂を含有する。

ここで、樹脂(A)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し、上記脱離基は、下記一般式(1)で表される基である。

[0019] [化8]



[0020] 一般式(1)中、Zは炭素原子とともに環構造を形成する基を表す。Ra₁～Ra₃は、それぞれ独立して、有機基を表す。Ra₁～Ra₃の少なくとも2つが互いに結合して環を形成していても良い。*は結合手を表す。

[0021] Ra₁～Ra₃としての有機基としては、例えば、少なくとも1つ以上の炭素原子を含む官能基（例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はこれらを組み合わせた基など）が挙げられ、ヘテロ原子（例えば、酸素原子、硫黄原子など）が含まれていてもよい。

有機基は、炭素数が1～5（より好ましくは1～3）の有機基であること

が好ましく、炭素数が1～5（より好ましくは1～3）のアルキル基であることがより好ましい。

$Ra_1 \sim Ra_3$ の少なくとも2つが互いに結合して形成していても良い環としては、芳香族若しくは非芳香族の炭化水素環、芳香族若しくは非芳香族の複素環、又は、これらの環が2つ以上組み合わされてなる多環縮合環を挙げることができる。環構造としては、3～10員環を挙げることができ、4～8員環であることが好ましく、5又は6員環であることがより好ましい。

なかでも、環構造としては、単環の脂環構造、又は、多環の脂環構造が好ましい。単環の脂環構造としては、炭素数3～8が好ましく、炭素数5～8がより好ましく、炭素数5若しくは6がさらに好ましく、炭素数5が特に好ましい（なお、該炭素数は、 $Ra_1 \sim Ra_3$ と連結する炭素原子を含む数である）。多環の脂環構造としては、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基が好ましい。

[0022] Zは炭素原子とともに環構造を形成する基を表す。環構造は、単環であっても、多環であってもよく、単環又は多環の脂肪族炭化水素構造が好ましい。

[0023] 環構造は、更に置換基を有していてもよく、このような置換基としては、水酸基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）、ニトロ基、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等）、シアノ基、アルコキシ基（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、ブトキシ基等）、アルコシカルボニル基（メトシカルボニル基、エトシカルボニル基等）、アシル基（ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、ブチリルオキシ基等）、シクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基）等、アリール基（フェニル基、ナフチル基等）、カルボキシ基が挙げられる。

[0024] 単環の脂肪族炭化水素構造の環員における炭素数は、炭素数3～10のも

のが好ましい。

置換基を有していてもよい、単環の脂肪族炭化水素構造の具体例としては、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、シクロオクチル基、シクロドデカニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクタジエニル基等が挙げられ、特にシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基が好ましい。

[0025] 多環の脂肪族炭化水素構造の環員における炭素数は、炭素数6～20のものが好ましい。

置換基を有していてもよい、多環の脂肪族炭化水素構造の具体例としては、上記のように置換基を有していてもよく、例えば、ビスクロ[4.3.0]ノナニル基、ナフタレニル基、デカヒドロナフタレニル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基、ボルニル基、イソボルニル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、1,7,7-トリメチルトリシクロ[2.2.1.0^{2,6}]ヘプタニル基、3,7,7-トリメチルビスクロ[4.1.0]ヘプタニル基等があげられ、特にノルボルニル基、アダマンチル基、ノルアダマンチル基が好ましい。

[0026] 前記単環あるいは多環の脂肪族炭化水素構造としては、例えば、下記の環状構造を好適に挙げることができる。

[0027] [化9]



[0028] Zとしての「炭素原子とともに環構造を形成する基」における環構造は、環員として、酸素原子及び硫黄原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

[0029] 「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」における極性基としては、有機溶剤を含む現像液中で難溶化又は不溶化する基であれば特に限定されないが、フェノール性水酸基、カルボキシル基、フッ素

化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基等の酸性基（従来レジストの現像液として用いられている、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中で解離する基）、又はアルコール性水酸基等が挙げられる。

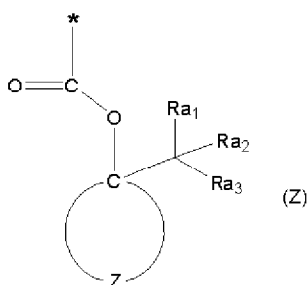
[0030] なお、アルコール性水酸基とは、炭化水素基に結合した水酸基であって、芳香環上に直接結合した水酸基（フェノール性水酸基）以外の水酸基をいい、水酸基として α 位がフッ素原子などの電子求引性基で置換された脂肪族アルコール基（例えば、フッ素化アルコール基（ヘキサフルオロイソプロパノール基など））は除くものとする。アルコール性水酸基としては、 pK_a が12以上且つ20以下の水酸基であることが好ましい。

[0031] 好ましい極性基としては、カルボキシ基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、スルホン酸基が挙げられる。

[0032] 樹脂（A）は、上記「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」を有する酸分解性基（以下、「特定酸分解性基」ともいう）を有する樹脂であることが好ましい。

[0033] 酸分解性基の好適態様としては、以下の一般式（Z）で表される基が挙げられる。

[0034] [化10]



[0035] 一般式 (Z) 中、Z 及び $Ra_1 \sim Ra_3$ は、上記一般式 (I) におけるものと同義である。 $Ra_1 \sim Ra_3$ の少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成していても良い。* は結合手を表す。

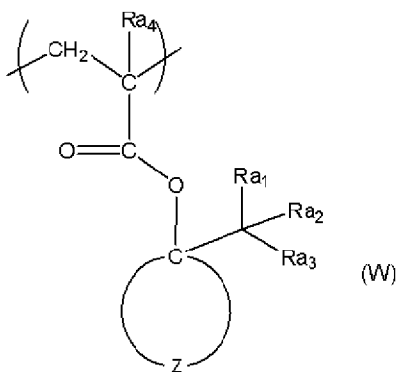
[0036] 一般式 (Z) における Z、 $Ra_1 \sim Ra_3$ 、及び、 $Ra_1 \sim Ra_3$ の少なくとも 2 つが互いに結合して形成しても良い環の具体例及び好ましい例は、上記一般式 (I) で記載したものと同様である。

[0037] 一般式 (Z) で表される部分構造を有する樹脂の主鎖の骨格構造は特に制限されないが、例えば、シクロオレフィン樹脂骨格、ポリイミド樹脂骨格、エポキシ樹脂骨格、ポリエチレン樹脂骨格、ポリエステル樹脂骨格、ウレタン樹脂骨格、ノボラック樹脂骨格、クレゾール樹脂骨格、(メタ) アクリル樹脂骨格、スチレン樹脂骨格などが挙げられる。なかでも、合成が容易である点で、(メタ) アクリル樹脂骨格 ((メタ) アクリル主鎖構造) が好ましい。

[0038] 上記酸分解性基は、樹脂 (A) の主鎖に結合する側鎖として含まれていても、末端に結合する形で含まれていてもよい。好ましくは、上記特定酸分解性基を有する繰り返し単位を有する樹脂 (A) が好ましい。

なかでも、以下一般式 (W) で表される繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましい。

[0039] [化11]



[0040] 一般式 (W) 中、Z 及び $Ra_1 \sim Ra_3$ は、上記一般式 (I) におけるものと同義である。 $Ra_1 \sim Ra_3$ の少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成していても良い。

一般式 (W) 中、 $R a_4$ は、水素原子又は置換基を有していても良いアルキル基を表す。

[0041] 一般式 (W) における Z、 $R a_1 \sim R a_3$ 、及び、 $R a_1 \sim R a_3$ の少なくとも 2 つが互いに結合して形成しても良い環の具体例及び好ましい例は、上記一般式 (I) で記載したものと同様である。

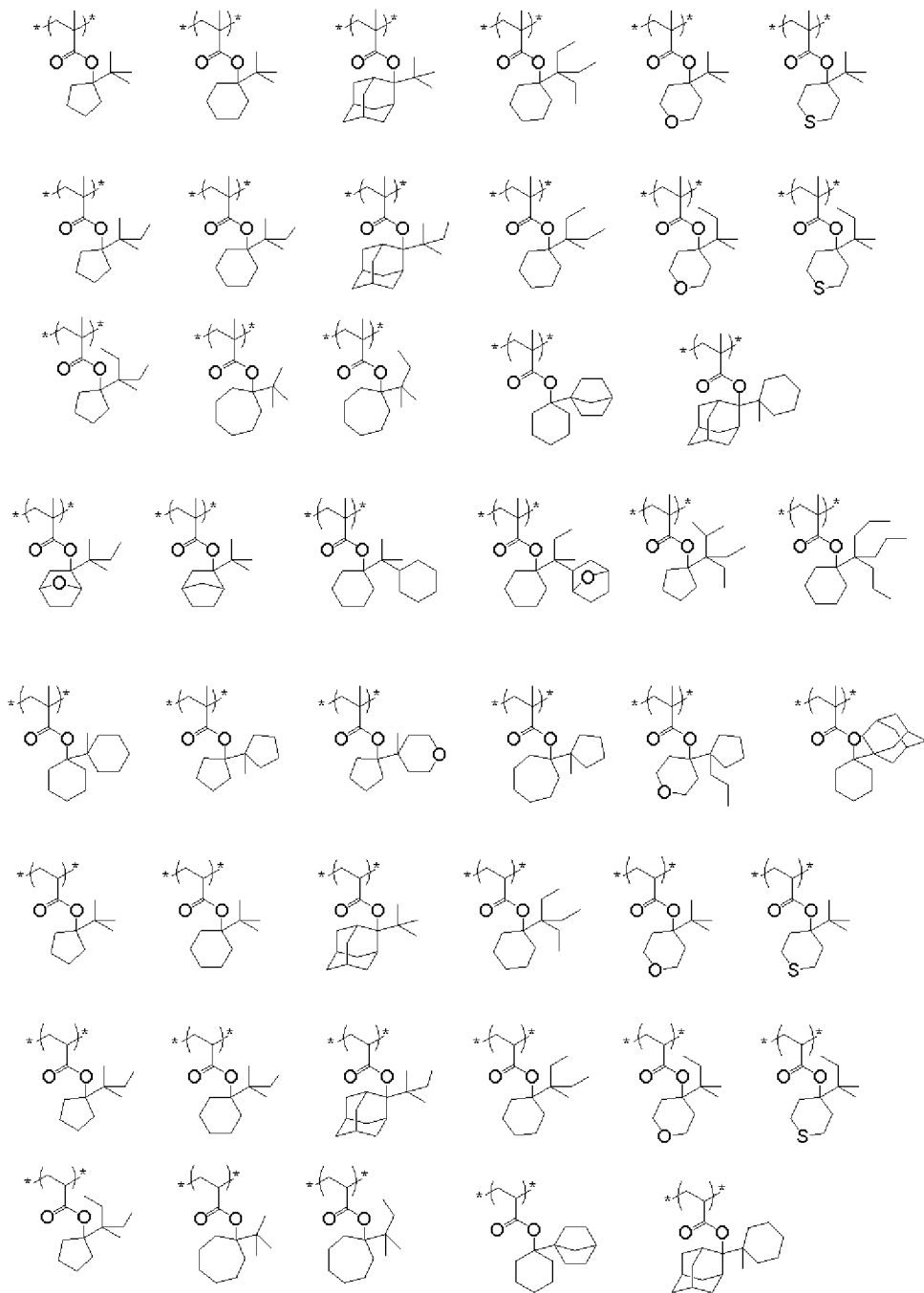
[0042] 一般式 (W) における $R a_4$ としての置換基を有していても良いアルキル基は、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

[0043] 上記樹脂 (A) の合成方法は特に制限されず、上記特定酸分解性基を含むモノマーを重合することにより合成できる。

特定酸分解性基を有する繰返し単位的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。

[0044]

[化12]



[0045] 樹脂（Ａ）は、特定酸分解性基を有する繰返し単位を１種有していても、２種以上有していてもよい。

樹脂（Ａ）中における特定酸分解性基を有する繰返し単位の含有量は特に制限されないが、樹脂（Ａ）中の全繰返し単位に対して、５～７０モル％が好ましく、１０～６０モル％がより好ましく、１０～５０モル％がさらに好ましい。

[0046] 樹脂（Ａ）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であって、前記脱離基が、上記一般式（１）で表される基とは異なる基である構造」を有する酸分解性基（以下、「他の酸分解性基」とも言う）を更に有する樹脂であってもよい。この場合、樹脂（Ａ）は、他の酸分解性基を有する繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましい。

[0047] 他の酸分解性基における極性基の具体例及び好ましい例は、特定酸分解性基において説明したものと同様である。

[0048] 他の酸分解性基における脱離基としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等を挙げることができる。

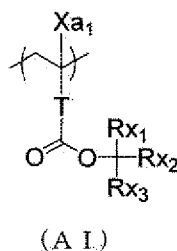
式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{36} と R_{37} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

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

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

樹脂（Ａ）が含有し得る、他の酸分解性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（Ａ１）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0049] [化13]



[0050] 一般式（Ａ１）に於いて、

Xa_1 は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 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。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の2つが結合して、シクロアルキル基（単環若しくは多環）を形成してもよい。この場合、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の内のシクロアルキル基の形成に寄与しない基は、上記一般式（I）における $-C(R_{a_1})(R_{a_2})(R_{a_3})$ で表される基には該当しない。

[0051] X_{a_1} により表される、置換基を有していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル基又は $-CH_2-R_{11}$ で表される基が挙げられる。 R_{11} は、ハロゲン原子（フッ素原子など）、ヒドロキシル基又は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。 X_{a_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、 $-COO-R_t-$ 基、 $-O-R_t-$ 基等が挙げられる。式中、 R_t は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

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

[0052] $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基などの炭素数1～4のものが好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シ

クロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数5～6の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。

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

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

[0053] 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)、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基(炭素数2～6)などが挙げられ、炭素数8以下が好ましい。

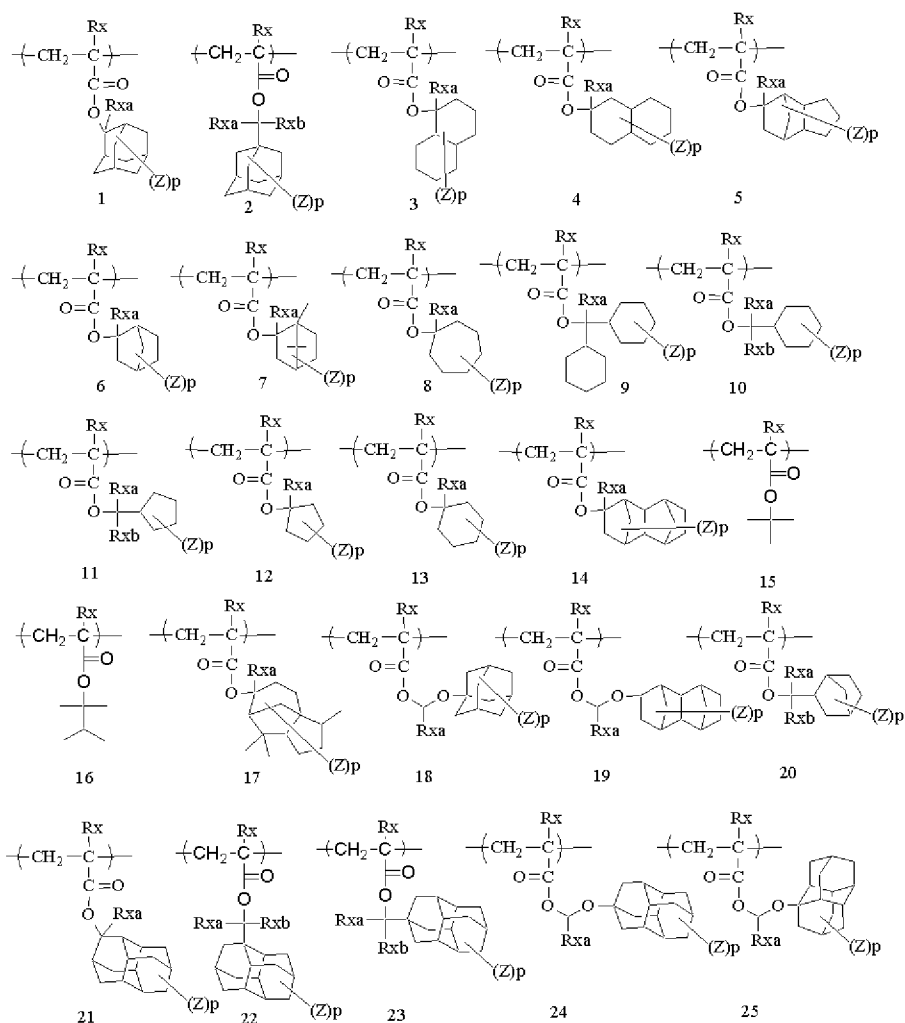
[0054] 樹脂(A)は、他の酸分解性基を有する繰り返し単位を含有してもしなくても良いが、含有する場合、他の酸分解性基を有する繰り返し単位の合計としての含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、10～50mol%であることが好ましく、10～40mol%であることがより好ましく、10～30mol%であることが更に好ましい。

[0055] 他の酸分解性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

具体例中、 R_x 、 X_{a_1} は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 R_{x_a} 、 R_{x_b} は各々炭素数1～4のアルキル基を表す。ただし、下記繰り返し単位1、3～8、12～14、17及び21において、 R_{x_a} は、上記一般式(1)における $-C(R_{a_1})(R_{a_2})(R_{a_3})$ で表される基には該当しない。 Z は、置換基を表し、複数存在する場合、複数の Z は互いに同じであっても異なってもよい。 p は0又は正の整数を表す。 Z の具体例及び好ましい例は、 $R_1 \sim R_3$ などの各基が有し得る置換基の具体例及び好

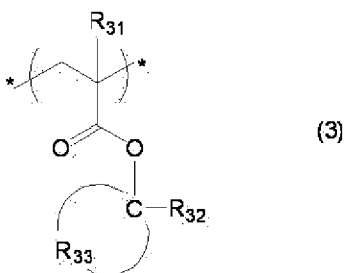
ましい例と同様である。

[0056] [化14]



[0057] 樹脂 (A) は、一般式 (A 1) で表される繰り返し単位として、例えば、一般式 (3) で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。

[0058] [化15]



[0059] 一般式 (3) 中、

R₃₁ は、水素原子又はアルキル基を表す。

R_{32} 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、イソブチル基又は sec -ブチル基を表す。

R_{33} は、 R_{32} が結合している炭素原子とともに単環の脂環炭化水素構造を形成するのに必要な原子団を表す。脂環炭化水素構造は、環を構成する炭素原子の一部が、ヘテロ原子、又は、ヘテロ原子を有する基で置換されていてもよい。

[0060] R_{31} のアルキル基は、置換基を有していてもよく、該置換基としてはフッ素原子、水酸基などが挙げられる。 R_{31} は、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

R_{32} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、又は、イソプロピル基であることが好ましく、メチル基、又は、エチル基であることがより好ましい。

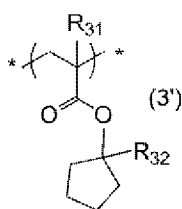
R_{33} が炭素原子とともに形成する単環の脂環炭化水素構造は、3～8員環であることが好ましく、5又は6員環であることがより好ましい。

R_{33} が炭素原子とともに形成する単環の脂環炭化水素構造において、環を構成し得るヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子等が挙げられ、ヘテロ原子を有する基としては、カルボニル基等が挙げられる。ただし、ヘテロ原子を有する基は、エステル基（エステル結合）ではないことが好ましい。

R_{33} が炭素原子とともに形成する単環の脂環炭化水素構造は、炭素原子と水素原子とのみから形成されることが好ましい。

[0061] 一般式（3）で表される繰り返し単位は、下記一般式（3'）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

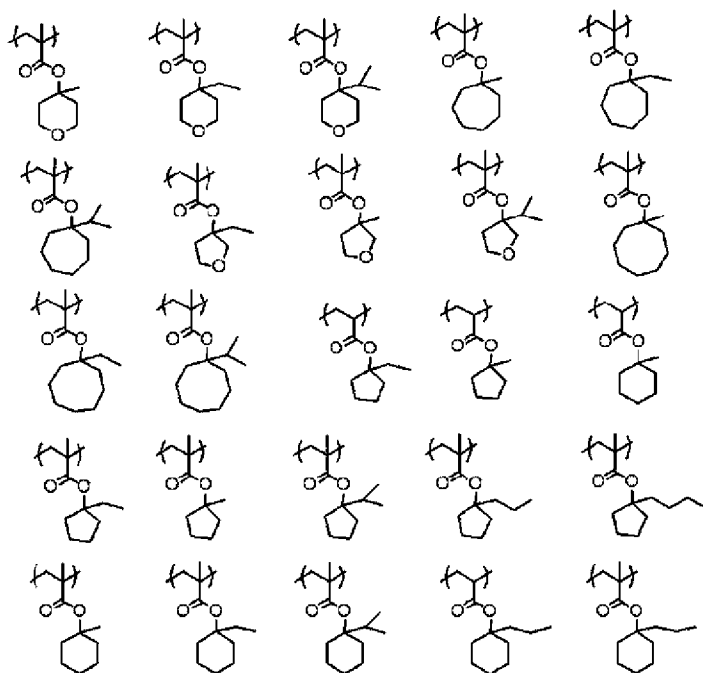
[0062] [化16]



[0063] 一般式（3'）中、 R_{31} 及び R_{32} は、上記一般式（3）における各々と同義である。

一般式（３）で表される構造を有する繰り返し単位を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

[0064] [化17]



[0065] 樹脂（Ａ）は、一態様において、環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。この環状炭酸エステル構造は、環を構成する原子群として $-O-C(=O)-O-$ で表される結合を含む環を有する構造である。環を構成する原子群として $-O-C(=O)-O-$ で表される結合を含む環は、５～７員環であることが好ましく、５員環であることが最も好ましい。このような環は、他の環と縮合し、縮合環を形成していてもよい。

[0066] 樹脂（Ａ）は、環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位を１種で有していても、２種以上で有していてもよい。

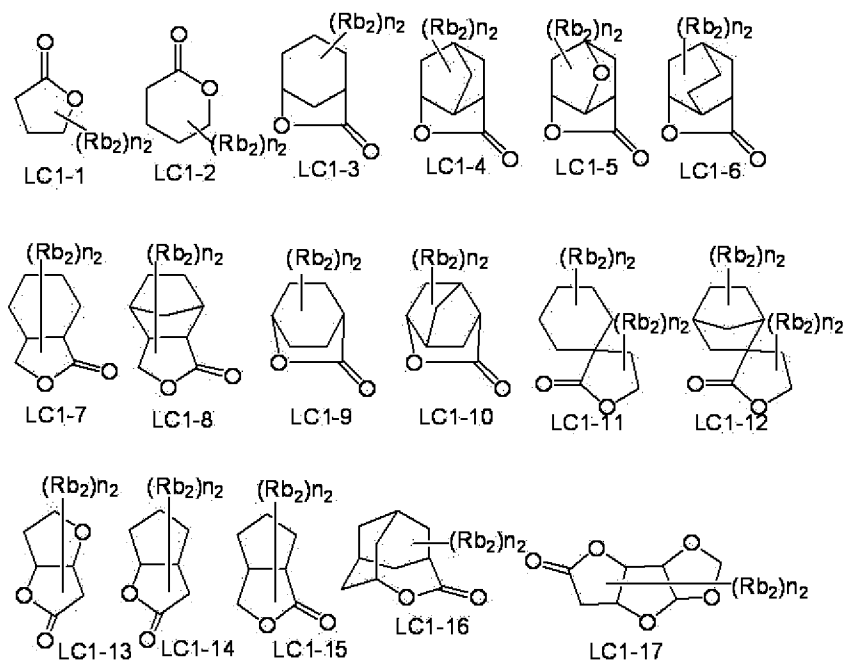
[0067] 環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対して、５～６０モル％であることが好ましく、１０～５０モル％であることが更に好ましく、２０～４０モル％であることが特に好ましい。

[0068] 樹脂（Ａ）は、ラクトン構造又はスルトン（環状スルホン酸エステル）構

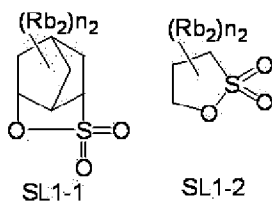
造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

ラクトン基又はスルトン基としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは5～7員環のラクトン構造又はスルトン構造であり、5～7員環のラクトン構造又はスルトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式（LC1-1）～（LC1-17）、（SL1-1）及び（SL1-2）のいずれかで表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造又はスルトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造又はスルトン構造としては（LC1-1）、（LC1-4）、（LC1-5）、（LC1-8）であり、（LC1-4）であることがより好ましい。特定のラクトン構造又はスルトン構造を用いることでLWR、現像欠陥が良好になる。

[0069] [化18]



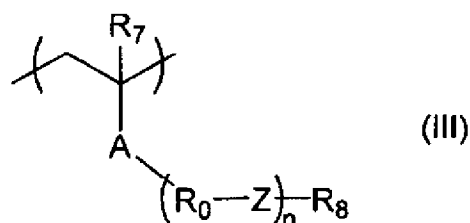
[0070] [化19]



[0071] ラクトン構造部分又はスルトン構造部分は、置換基 (R_{b2}) を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基 (R_{b2}) としては、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 4～7 のシクロアルキル基、炭素数 1～8 のアルコキシ基、炭素数 2～8 のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。より好ましくは炭素数 1～4 のアルキル基、シアノ基、酸分解性基である。 n_2 は、0～4 の整数を表す。 n_2 が 2 以上の時、複数存在する置換基 (R_{b2}) は、同一でも異なってもよく、また、複数存在する置換基 (R_{b2}) 同士が結合して環を形成してもよい。

樹脂 (A) は、下記一般式 (III) で表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

[0072] [化20]



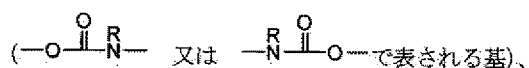
[0073] 式 (III) 中、

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

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

Z は、複数個ある場合には各々独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合

[0074] [化21]



[0075] 又はウレア結合

例として上述した一般式 (LC1-1) ~ (LC1-17)、(SL1-1) 及び (SL1-2) で表されるラクトン構造又はスルトン構造が挙げられ、これらのうち (LC1-4) で表される構造が特に好ましい。また、(LC1-1) ~ (LC1-17)、(SL1-1) 及び (SL1-2) における n_2 は 2 以下のものがより好ましい。

また、 R_8 は無置換のラクトン構造又はスルトン構造を有する 1 価の有機基、或いはメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を置換基として有するラクトン構造又はスルトン構造を有する 1 価の有機基が好ましく、シアノ基を置換基として有するラクトン構造 (シアノラクトン) 又はスルトン構造 (シアノスルトン) を有する 1 価の有機基がより好ましい。

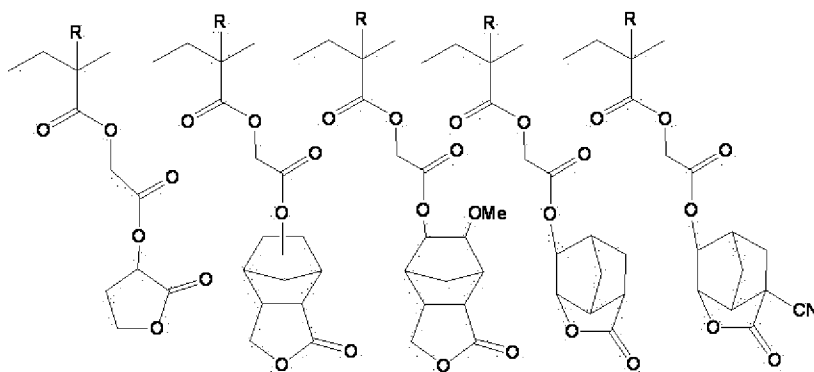
一般式 (III) において、 n が 1 又は 2 であることが好ましい。

[0080] 以下に一般式 (III) で表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する基を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

下記具体例中、 R は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子を表し、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、アセトキシメチル基を表す。

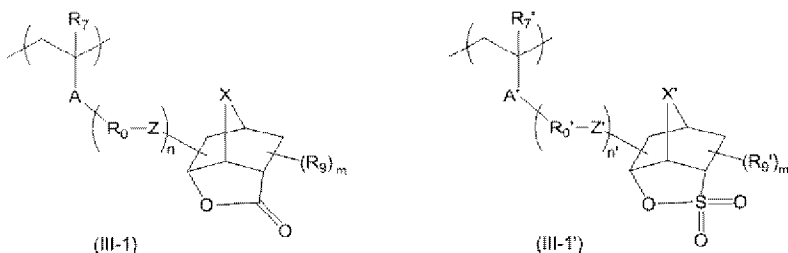
下記式中、 Me はメチル基を表す。

[0081] [化23]



[0082] ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (III-1) 又は (III-1') で表される繰り返し単位がより好ましい。

[0083] [化24]



[0084] 一般式 (III-1) 及び (III-1') に於いて、

R_7 、 A 、 R_0 、 Z 、及び n は、上記一般式 (III-1) と同義である。

R_7' 、 A' 、 R_0' 、 Z' 及び n' は、上記一般式 (III-1') における R_7 、 A 、 R_0 、 Z 及び n と各々同義である。

R_9 は、複数個ある場合には各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、水酸基又はアルコキシ基を表し、複数個ある場合には2つの R_9 が結合し、環を形成していてもよい。

R_9' は、複数個ある場合には各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、水酸基又はアルコキシ基を表し、複数個ある場合には2つの R_9' が結合し、環を形成していてもよい。

X 及び X' は、各々独立にアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

m 及び m' は、置換基数であって、各々独立に0～5の整数を表す。 m 及び m' は各々独立に0又は1であることが好ましい。

[0085] R_9 及び R_9' のアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、メチル基が最も好ましい。シクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル基を挙げることができる。アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。これらの基は置換基を有していてもよく、該置換基としてはヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、シアノ基、フッ素原子などのハロゲン原子を挙げることができる。 R_9 及び R_9'

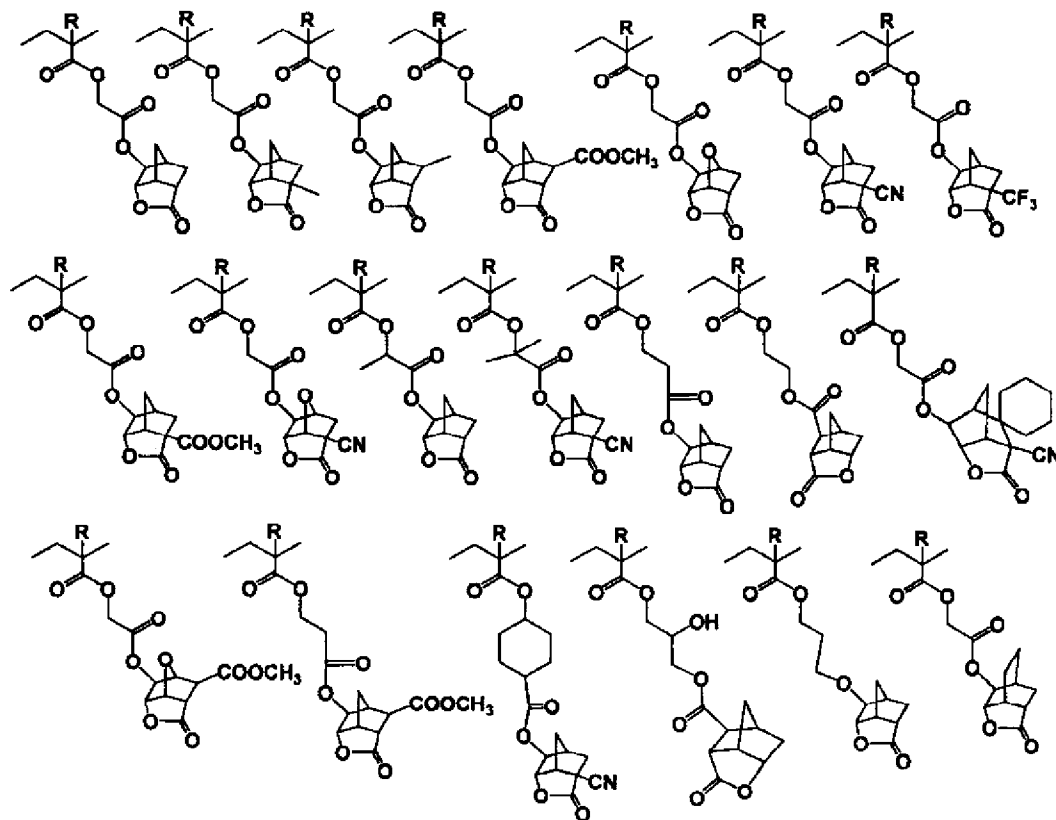
9' はメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基であることがより好ましく、シアノ基であることが更に好ましい。

X及びX' のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基等が挙げられる。X及びX' は酸素原子又はメチレン基であることが好ましく、メチレン基であることが更に好ましい。

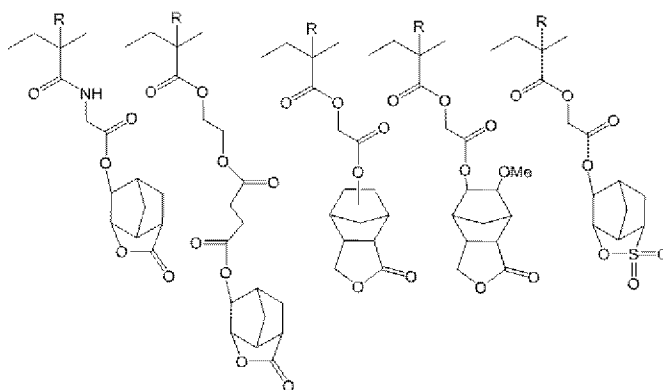
m及びm' が1以上である場合、少なくとも1つのR₉及びR₉' はラク톤のカルボニル基の α 位又は β 位に置換することが好ましく、特に α 位に置換することが好ましい。

[0086] 一般式(111-1)又は(111-1')で表されるラクトン構造、又はスルトン構造を有する基を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。下記具体例中、Rは、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子を表し、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、アセトキシメチル基を表す。

[0087] [化25]



[0088] [化26]

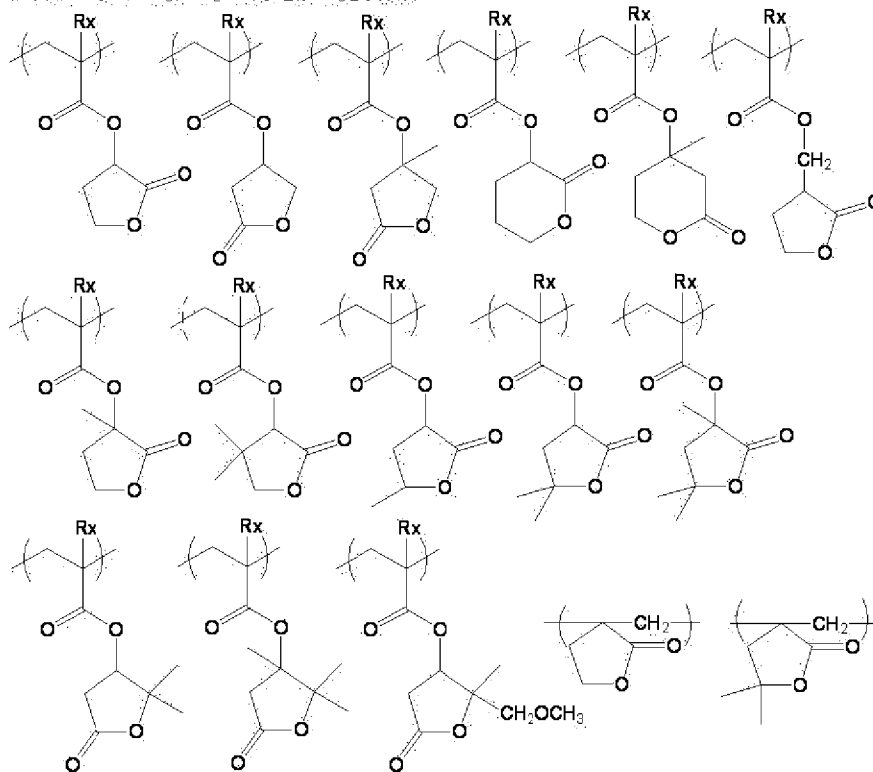


[0089] 樹脂（Ａ）は、また、一般式（ⅠⅠⅠ）で表される単位以外にも、上述したラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を含有していてもよい。

ラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位の具体例として、上記に挙げた具体例に加え、以下を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

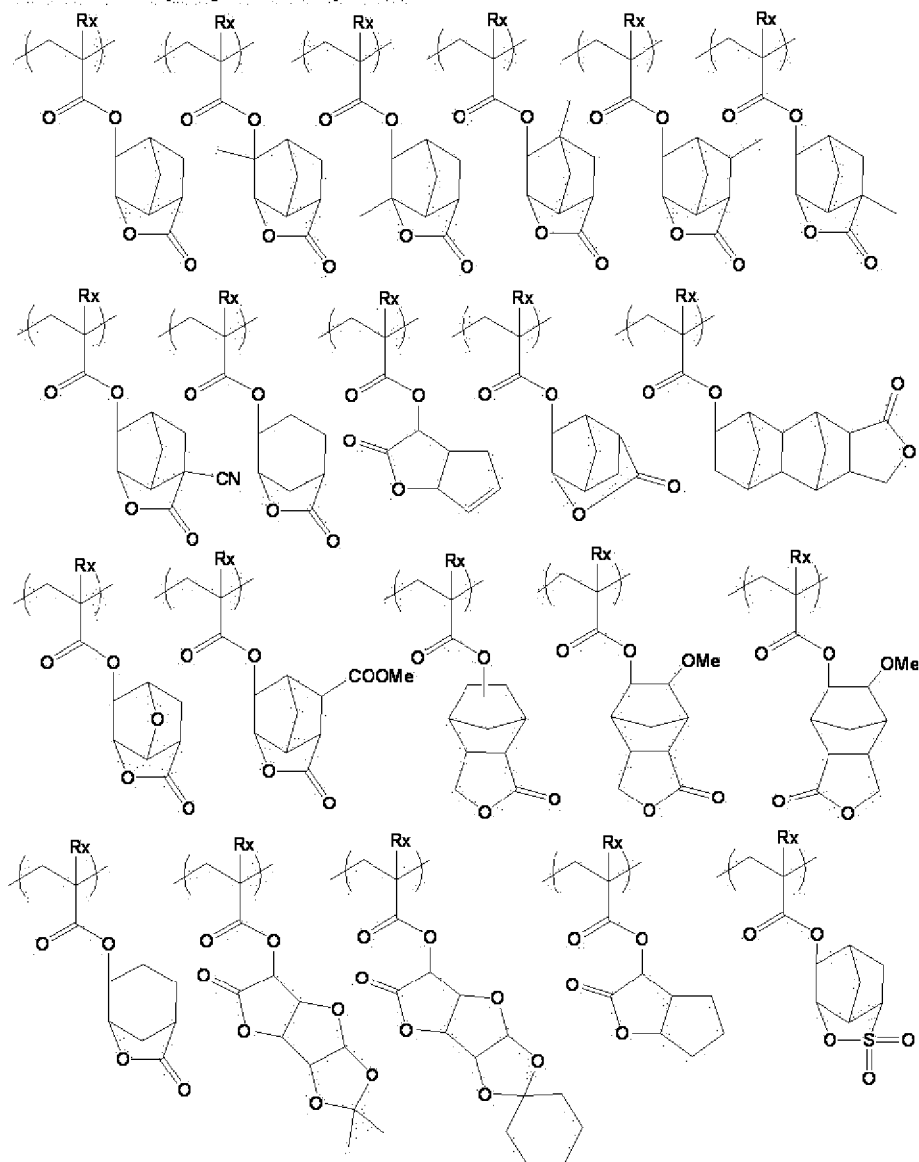
[0090] [化27]

（式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。）

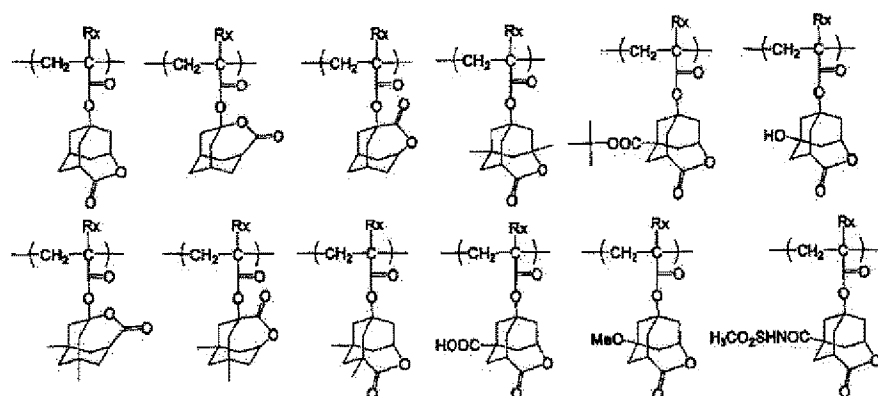


[0091]

[化28]

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)

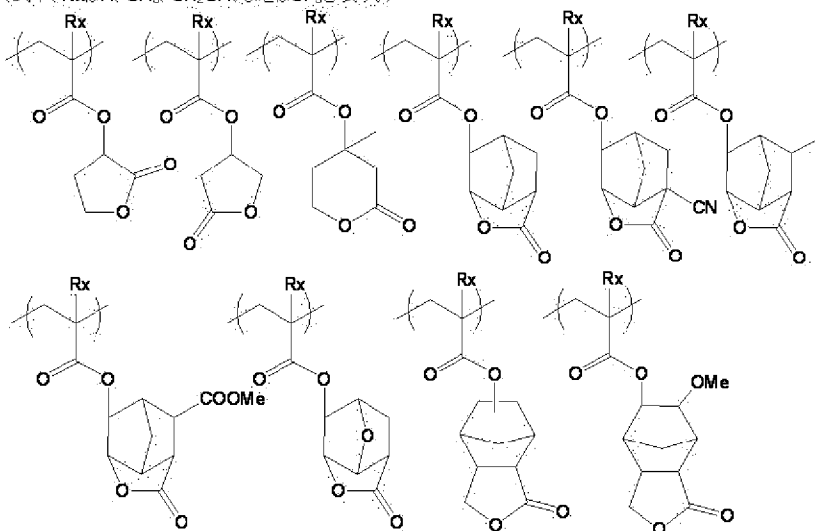
[0092] [化29]

(式中 RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)

[0093] 上記具体例の中で特に好ましい繰り返し単位としては、下記の繰り返し単位が挙げられる。最適なラクトン基又はスルトン基を選択することにより、パターンプロファイル、疎密依存性が良好となる。

[0094] [化30]

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)



[0095] 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。

[0096] 樹脂（A）は、ラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位を1種で有していても、2種以上で有していてもよい。

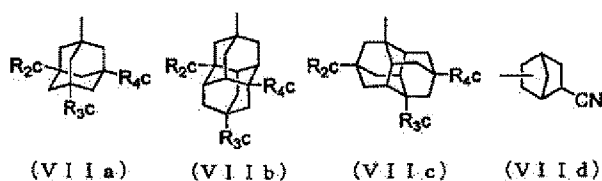
[0097] ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、複数種類含有する場合は合計して樹脂中の全繰り返し単位に対し、15～60mol%が好ましく、より好ましくは20～50mol%、更に好ましくは30～50mol%である。

樹脂（A）は、一般式（I I I）で表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を2種以上併用することも可能である。

[0098] 樹脂（A）は、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有していてもよい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ

基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましく、酸分解性基を有さないことが好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアダマンチル基、ノルボルナン基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式 (V I I a) ~ (V I I d) で表される部分構造が好ましい。

[0099] [化31]

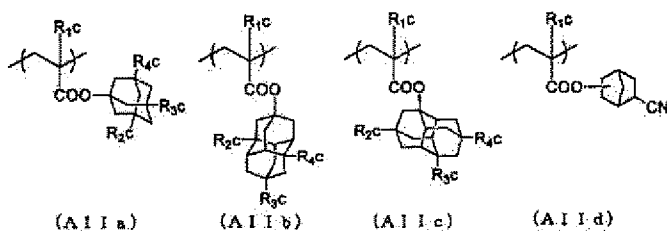


[0100] 一般式 (V I I a) ~ (V I I c) に於いて、

$R_2c \sim R_4c$ は、各々独立に、水素原子、水酸基又はシアノ基を表す。ただし、 $R_2c \sim R_4c$ の内の少なくとも1つは、水酸基又はシアノ基を表す。好ましくは、 $R_2c \sim R_4c$ の内の1つ又は2つが、水酸基で、残りが水素原子である。一般式 (V I I a) に於いて、更に好ましくは、 $R_2c \sim R_4c$ の内の2つが、水酸基で、残りが水素原子である。

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

[0101] [化32]



[0102] 一般式 (A I I a) ~ (A I I d) に於いて、

R_1c は、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基又はヒドロキシメチル

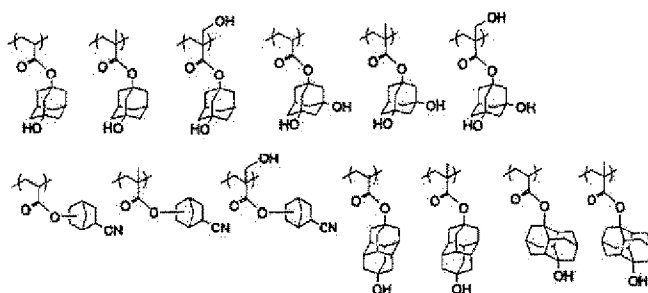
基を表す。

$R_2c \sim R_4c$ は、一般式 (V I I a) ~ (V I I c) に於ける、 $R_2c \sim R_4c$ と同義である。

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

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

[0103] [化33]



[0104] 本発明の組成物に用いられる樹脂 (A) は、酸基を有する繰返し単位を有してもよい。酸基としてはカルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビススルホニルイミド基、 α 位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール基（例えばヘキサフロロイソプロパノール基）が挙げられ、カルボキシル基を有する繰返し単位を有することがより好ましい。酸基を有する繰返し単位を含有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。酸基を有する繰返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰返し単位のような樹脂の主鎖に直接酸基が結合している繰返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖に酸基が結合している繰返し単位、更には酸基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましく、連結基は単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰返し単位である。

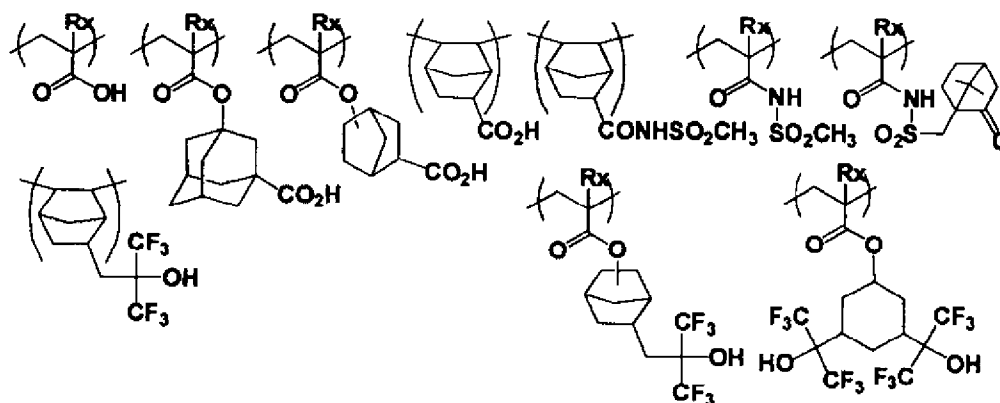
酸基を有する繰返し単位の含有量は、樹脂 (A) 中の全繰返し単位に

対し、0～20mol%が好ましく、より好ましくは3～15mol%、更に好ましくは5～10mol%である。

[0105] 酸基を有する繰り返し単位の実例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

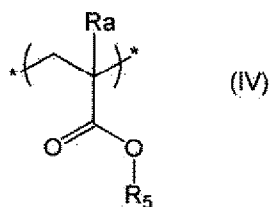
具体例中、 R_x はH、 CH_3 、 CH_2OH 、又は CF_3 を表す。

[0106] [化34]



[0107] 樹脂(A)は、更に極性基(例えば、酸基、水酸基、シアノ基等)を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有することができる。このような繰り返し単位としては、一般式(IV)で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0108] [化35]



[0109] 上記一般式(IV)中、 R_5 は少なくとも一つの環状構造を有し、極性基を有さない炭化水素基を表す。

R_a は水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R_{a2}$ 基を表す。式中、 R_{a2} は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 R_{a2} は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

[0110] R_5 が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数3～12のシクロアルキル基、シクロヘキセニル基など炭素数3～12のシクロアルケニル基が挙げられる。好ましい単環式炭化水素基としては、炭素数3～7の単環式炭化水素基であり、より好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

多環式炭化水素基には環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビスシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基などが含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビスシクロオクタン環（ビスシクロ[2.2.2]オクタン環、ビスシクロ[3.2.1]オクタン環等）などの2環式炭化水素環、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、トリシクロ[4.3.1.1^{2,5}]ウンデカン環などの3環式炭化水素環、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、パーヒドロ-1,4-メタノー-5,8-メタノナフタレン環などの4環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン（デカリン）、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、パーヒドロフェナレン環などの5～8員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

[0111] 好ましい架橋環式炭化水素環基として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビスシクロオクタニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基などが挙げられる。より好ましい架橋環式炭化水素環基としてノルボルニル基、アダマンチル基が挙げられる。

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

子としては臭素原子、塩素原子、フッ素原子、好ましいアルキル基としてはメチル、エチル、ブチル、*t*-ブチル基が挙げられる。上記のアルキル基は更に置換基を有していてもよく、更に有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、水素原子が置換されたヒドロキシル基、水素原子が置換されたアミノ基を挙げることができる。

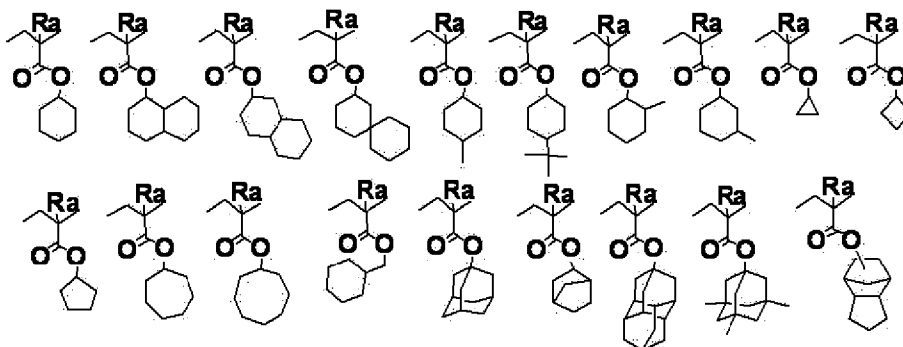
上記水素原子が置換された基としては、たとえばアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、置換メチル基、置換エチル基、アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基が挙げられる。好ましいアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基、好ましい置換メチル基としてはメトキシメチル、メトキシチオメチル、ベンジルオキシメチル、*t*-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル基、好ましい置換エチル基としては、1-エトキシエチル、1-メチルー1-メトキシエチル、好ましいアシル基としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル基などの炭素数1～6の脂肪族アシル基、アルコキシカルボニル基としては炭素数1～4のアルコキシカルボニル基などが挙げられる。

[0112] 樹脂(A)は、極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を含有していても含有していなくてもよいが、含有する場合、この繰り返し単位の含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、1～40モル%が好ましく、より好ましくは2～20モル%である。

極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、R_aは、H、CH₃、CH₂OH、又はCF₃を表す。

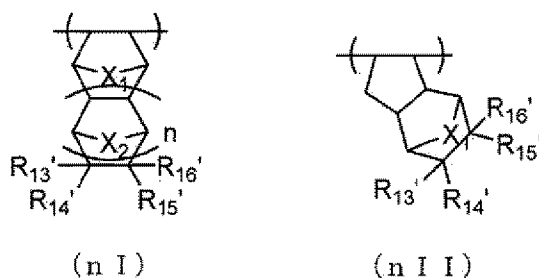
[0113]

[化36]



[0114] 樹脂 (A) は、下記一般式 (n I) 又は一般式 (n I I) で表される繰り返し単位を含有してもよい。

[0115] [化37]



[0116] 一般式 (n I) 及び一般式 (n I I) において、

$R_{13}' \sim R_{16}'$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、ラクトン構造を有する基、又は酸分解性基を有する基を表す。

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

n は、0～2の整数を表す。

[0117] $R_{13}' \sim R_{16}'$ としての酸分解性基を有する基における酸分解性基としては、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、第3級のアルキルエステル基等を挙げることができ、このましくは $-C(=O)-O-R_0$ で表される第3級のアルキルエステル基である。

式中、 R_0 としては、 t -ブチル基、 t -アミル基等の3級アルキル基、イ

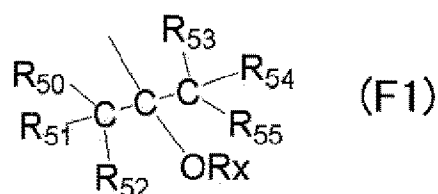
ソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げることができる。

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

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

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

[0118] [化38]



[0119] 一般式 (F1) 中、

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

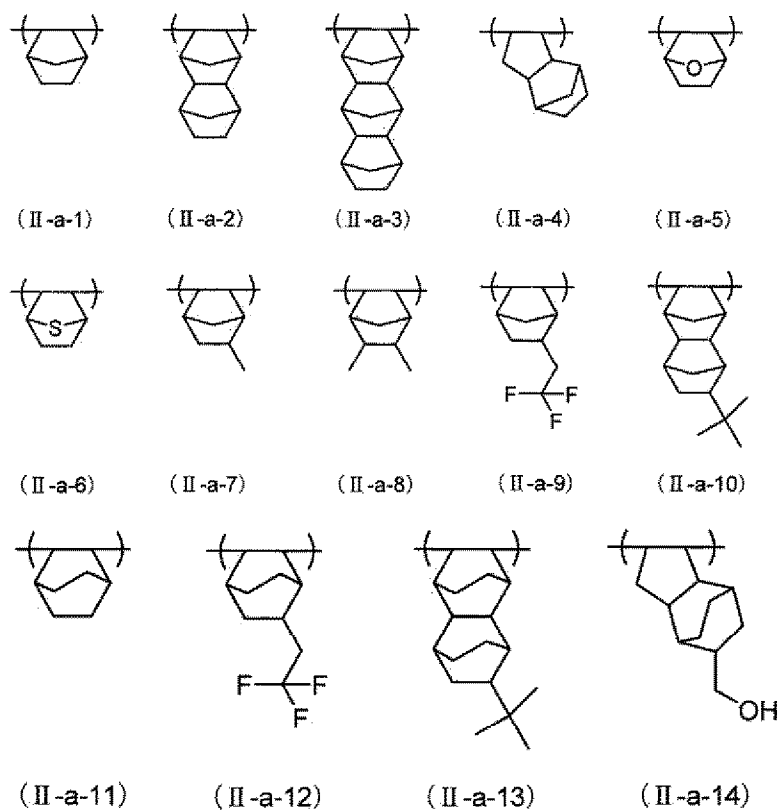
R_x は、水素原子又は有機基（好ましくは酸分解性保護基、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基）し、好ましくは水素原子である。

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

[0120] 上記一般式 (n1) 又は一般式 (n11) で表される繰り返し単位として、下記具体例が挙げられるが、本発明はこれらの化合物に限定されない。な

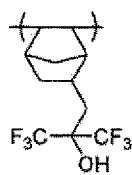
かでも、(I I - f - 1 6) ~ (I I - f - 1 9) で表される繰り返し単位が好ましい。

[0121] [化39]

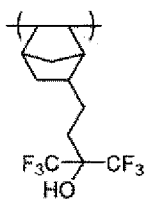


[0122]

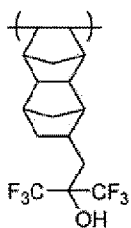
[化40]



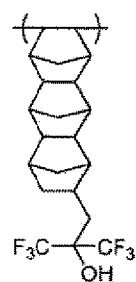
(II-b-1)



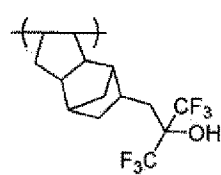
(II-b-2)



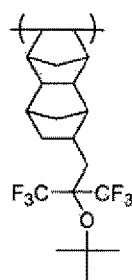
(II-b-3)



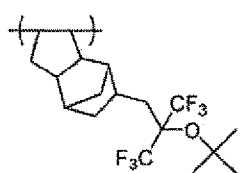
(II-b-4)



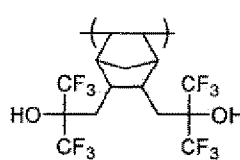
(II-b-5)



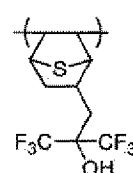
(II-b-6)



(II-b-7)



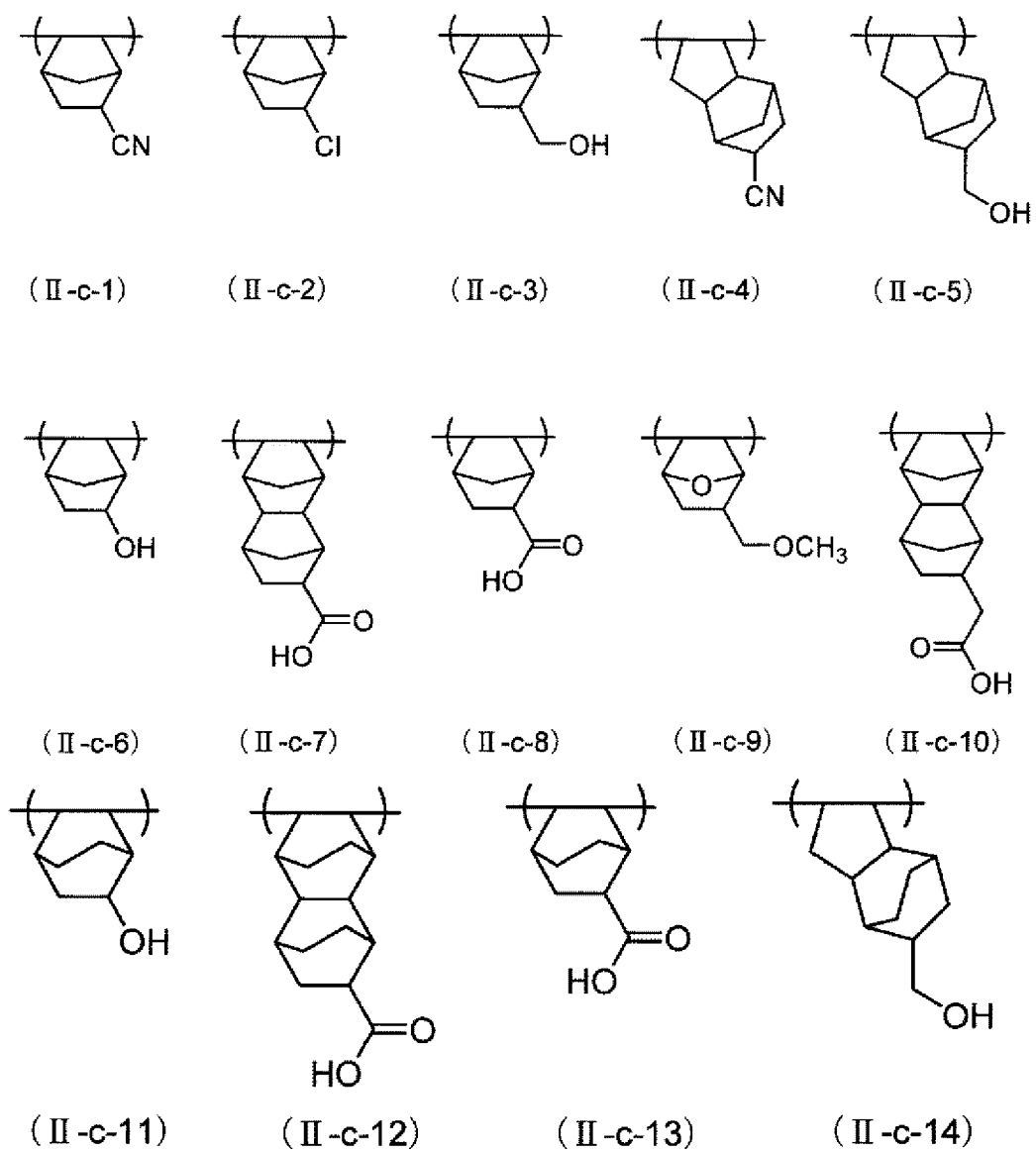
(II-b-8)



(II-b-9)

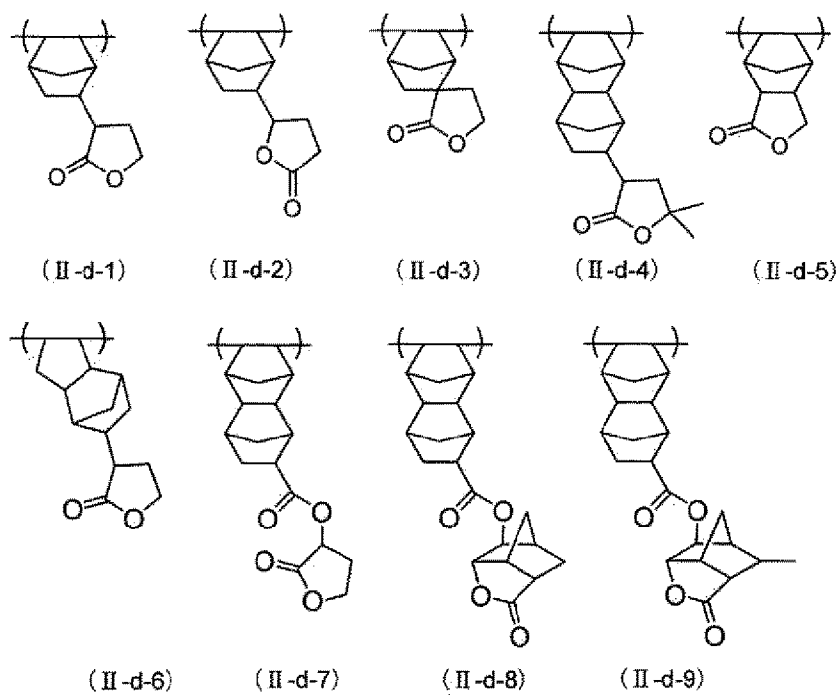
[0123]

[化41]

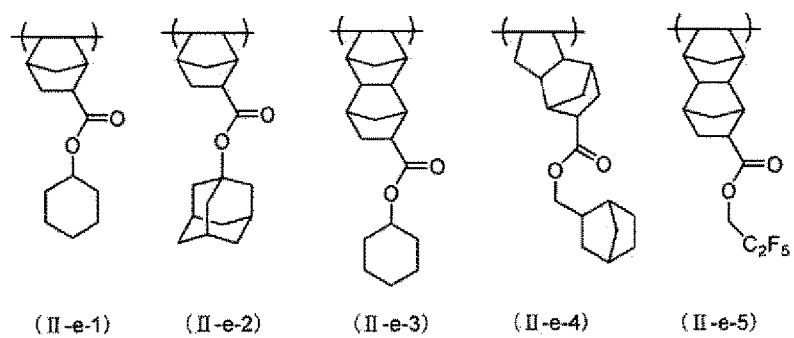


[0124]

[化42]

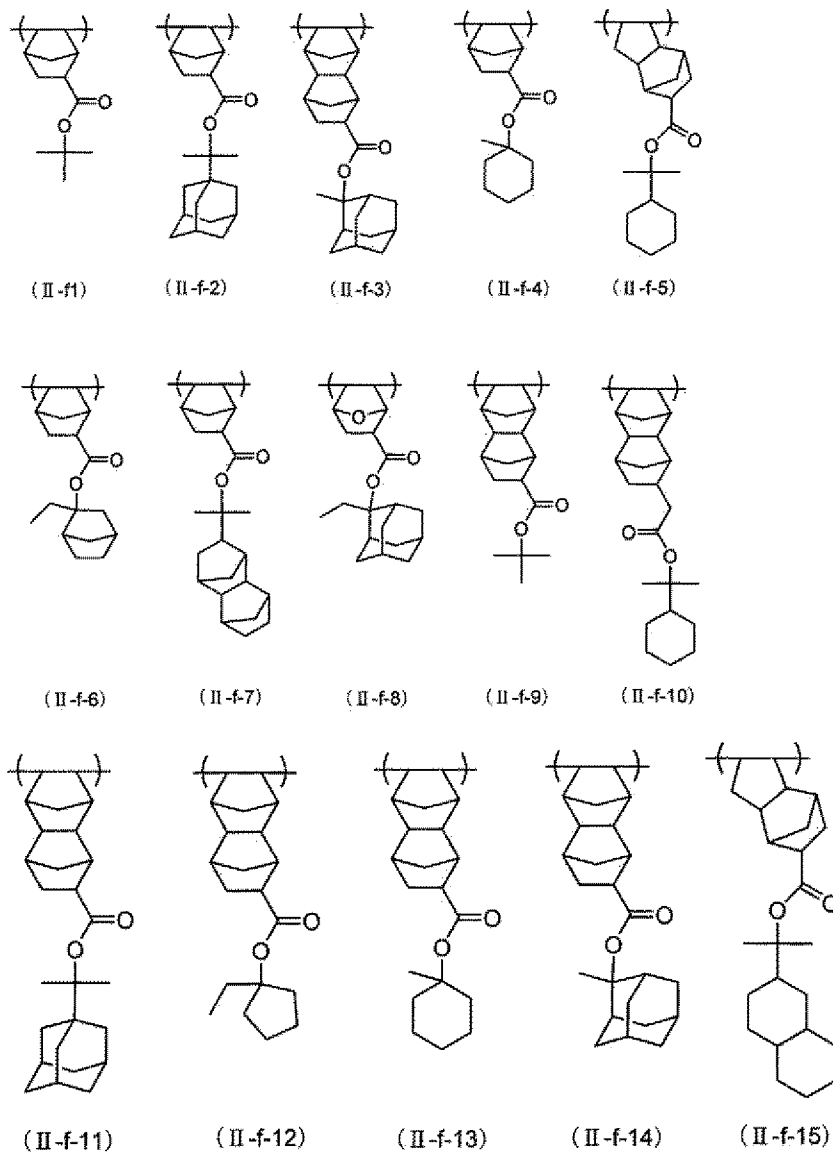


[0125] [化43]

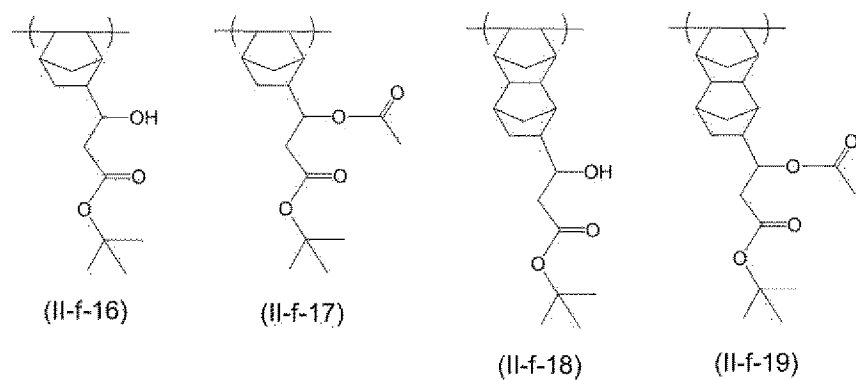


[0126]

[化44]



[0127] [化45]



[0128] 本発明の組成物に用いられる樹脂（A）は、上記の繰り返し構造単位以外

に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰返し構造単位を有することができる。このような繰返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

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

[0129] このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

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

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

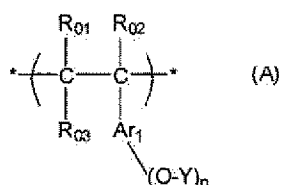
[0130] 本発明の組成物が、ArF露光用であるとき、ArF光への透明性の点から本発明の組成物に用いられる樹脂(A)は実質的には芳香族基を有さないことが好ましい。より具体的には、樹脂(A)の全繰返し単位に対して、芳香族基を有する繰返し単位の含有量5モル%以下であることが好ましく、3モル%以下であることがより好ましく、理想的には0モル%、すなわち芳香族基を有する繰返し単位を有さないことが更に好ましい。

[0131] 本発明の組成物に、KrFエキシマレーザー光、電子線、X線又は波長50nm以下の高エネルギー光線（例えば、EUV）を照射する場合には、こ

の樹脂（Ａ）は、ヒドロキシスチレン繰り返し単位を有することが好ましい。更に好ましくは、この樹脂（Ａ）は、ヒドロキシスチレンと酸の作用により脱離する基で保護されたヒドロキシスチレンとの共重合体、又は、ヒドロキシスチレンと（メタ）アクリル酸３級アルキルエステルとの共重合体である。

このような樹脂としては、具体的には、下記一般式（Ａ）で表される繰り返し単位を有する樹脂が挙げられる。

[0132] [化46]



[0133] 式中、 R_{01} 、 R_{02} 及び R_{03} は、各々独立に、例えば、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。 Ar_1 は、例えば、芳香環基を表す。なお、 R_{03} と Ar_1 とがアルキレン基であり、両者が互いに結合することにより、 ---C---C--- 鎖と共に、５員又は６員環を形成していてもよい。

n 個の Y 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 の少なくとも１つは、酸の作用により脱離する基を表す。

n は、１～４の整数を表し、１～２が好ましく、１がより好ましい。

[0134] $\text{R}_{01} \sim \text{R}_{03}$ としてのアルキル基は、例えば、炭素数２０以下のアルキル基であり、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、２-エチルヘキシル基、オクチル基又はドデシル基である。より好ましくは、これらアルキル基は、炭素数８以下のアルキル基である。なお、これらアルキル基は、置換基を有していてもよい。

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 $\text{R}_{01} \sim \text{R}_{03}$ におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

シクロアルキル基は、単環のシクロアルキル基であってもよく、多環のシクロアルキル基であってもよい。好ましくは、シクロプロピル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の炭素数3～8の単環のシクロアルキル基が挙げられる。なお、これらシクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。

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、フッ素原子がより好ましい。

[0135] R_{03} がアルキレン基を表す場合、このアルキレン基としては、好ましくは、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、又はオクチレン基等の炭素数1～8のものが挙げられる。

A_{r1} としての芳香環基は、炭素数6～14のものが好ましく、例えば、ベンゼン環基、トルエン環基又はナフタレン環基が挙げられる。なお、これら芳香環基は、置換基を有していてもよい。

酸の作用により脱離する基Yとしては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 又は $-CH(R_{36})(A_r)$ により表される基が挙げられる。

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

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

A_r は、アリール基を表す。

[0136] $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、又は R_{02} としてのアルキル基は、炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基及びオクチル基が挙げられる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、又は R_{02} としてのシクロアルキル基は、単環のシクロアルキル基であってもよく、多環のシクロアルキル基であってもよい。単環のシクロアルキル基としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基及びシクロオクチルが挙げられる。多環のシクロアルキル基としては、炭素数6～20のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピナニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基及びアンドロスタニル基が挙げられる。なお、シクロアルキル基中の炭素原子の一部は、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、 R_{02} 、又は A_r としてのアリール基は、炭素数6～10のアリール基であることが好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基及びアントリル基が挙げられる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、又は R_{02} としてのアラルキル基は、炭素数7～12のアラルキル基であることが好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基及びナフチルメチル基が好ましい。

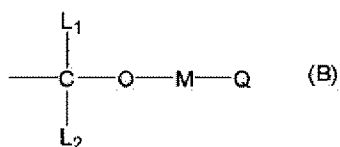
$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、又は R_{02} としてのアルケニル基は、炭素数2～8のアルケニル基であることが好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基及びシクロヘキセニル基が挙げられる。

[0137] R_{36} と R_{37} とが互いに結合して形成し得る環は、単環型であってもよく、多環型であってもよい。単環型としては、炭素数3～8のシクロアルカン構造が好ましく、例えば、シクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、シクロヘプタン構造及びシクロオクタン構造が挙げられる。多環型としては、炭素数6～20のシクロアルカン構造が好ましく、例えば、アダマンタン構造、ノルボルナン構造、ジシクロペンタン構造、トリシクロデカン構造及びテトラシクロドデカン構造が挙げられる。なお、環構造中の炭素原子の一部は、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

上記各基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基、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、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基及びニトロ基が挙げられる。これら置換基は、炭素数が8以下であることが好ましい。

酸の作用により脱離する基Yとしては、下記一般式(B)で表される構造がより好ましい。

[0138] [化47]



[0139] 式中、 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、アリール基又はアラルキル基を表す。

Mは、単結合又は2価の連結基を表す。

Qは、アルキル基、シクロアルキル基、環状脂肪族基、芳香環基、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。なお、これら環状脂肪族基及び芳香環基は、ヘテロ原子を含んでいてもよい。

なお、Q、M、 L_1 の少なくとも2つが互いに結合して、5員又は6員環を形成していてもよい。

[0140] L_1 及び L_2 としてのアルキル基は、例えば炭素数1～8のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基及びオクチル基が挙げられる。

L_1 及び L_2 としてのシクロアルキル基は、例えば炭素数3～15のシクロアルキル基であり、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基及びアダマンチル基が挙げられる。

L_1 及び L_2 としてのアリール基は、例えば炭素数6～15のアリール基であり、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基及びアントリル基が

挙げられる。

L_1 及び L_2 としてのアルキル基は、例えば炭素数 6 ~ 20 のアルキル基であり、具体的には、ベンジル基及びフェネチル基が挙げられる。

[0141] M としての 2 価の連結基は、例えば、アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基又はオクチレン基）、シクロアルキレン基（例えば、シクロペンチレン基又はシクロヘキシレン基）、アルケニレン基（例えば、エチレン基、プロペニレン基又はブテニレン基）、アリーレン基（例えば、フェニレン基、トリレン基又はナフチレン基）、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R_0)-$ 、又は、これらの 2 以上の組み合わせである。ここで、 R_0 は、水素原子又はアルキル基である。 R_0 としてのアルキル基は、例えば炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基及びオクチル基が挙げられる。

[0142] Q としてのアルキル基及びシクロアルキル基は、上述した L_1 及び L_2 としての各基と同様である。

Q としての環状脂肪族基又は芳香環基としては、例えば、上述した L_1 及び L_2 としてのシクロアルキル基及びアリール基が挙げられる。これらシクロアルキル基及びアリール基は、好ましくは、炭素数 3 ~ 15 の基である。

Q としてのヘテロ原子を含んだ環状脂肪族基又は芳香環基としては、例えば、チラン、シクロチオラン、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、チアゾール及びピロリドン等の複素環構造を有した基が挙げられる。但し、炭素とヘテロ原子とで形成される環、又は、ヘテロ原子のみによって形成される環であれば、これらに限定されない。

Q、M 及び L_1 の少なくとも 2 つが互いに結合して形成し得る環構造としては、例えば、これらがプロピレン基又はブチレン基を形成してなる 5 員又は 6 員環構造が挙げられる。なお、この 5 員又は 6 員環構造は、酸素原子を含

有している。

[0143] 一般式 (B) における L_1 、 L_2 、M 及び Q で表される各基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基、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、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基及びニトロ基が挙げられる。これら置換基は、炭素数が 8 以下であることが好ましい。

— (M—Q) で表される基としては、炭素数 1～20 の基が好ましく、炭素数 1～10 の基がより好ましく、炭素数 1～8 の基が更に好ましい。

[0144] 上記具体例において、tBu は t-ブチル基を表す。

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

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

[0145] 本発明における樹脂 (A) は、常法に従って (例えばラジカル重合) 合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤

にモノマー種と開始剤の溶液を1～10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、更には後述の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、シクロヘキサンのような本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明の組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は5～50質量%であり、好ましくは10～30質量%である。反応温度は、通常10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、更に好ましくは60～100℃である。

[0146] 本発明の樹脂（A）の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000～200,000であり、より好ましくは2,000～20,000、更により好ましくは3,000～15,000、特に好ましくは3,000～11,000である。重量平均分子量を、1,000～200,000とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、且つ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化することを防ぐことができる。

分散度（分子量分布、 M_w/M_n ）は、通常 1.0～3.0 であり、好ましくは 1.0～2.6、更に好ましくは 1.0～2.0、特に好ましくは 1.1～2.0 の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、且つレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。本発明において、樹脂（A）の重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）は、例えば、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、7.8mmID×30.0cm）を、溶離液として THF（テトラヒドロフラン）を用いることによって求めることができる。

[0147] 樹脂（A）の組成物全体中の含有率は、全固形分中 30～99 質量％が好ましく、より好ましくは 50～95 質量％である。

また、樹脂（A）は、1 種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0148] [2] (B) 一般式 (Z1-3) 又は (Z1-4) で表される、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明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、下記一般式 (Z1-3) 又は (Z1-4) で表される、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、「化合物（B）」ともいう）を含有する。化合物（B）としては、活性光線又は放射線の照射により有機酸を発生する化合物であることが好ましい。

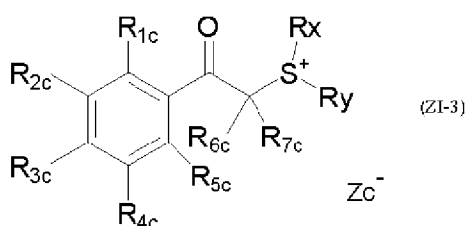
化合物（B）は、低分子化合物の形態であっても良く、重合体の一部に組み込まれた形態であっても良い。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態を併用しても良い。

化合物（B）が、低分子化合物の形態である場合、分子量が 3000 以下であることが好ましく、2000 以下であることがより好ましく、1000 以下であることが更に好ましい。

化合物（B）が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、前述した樹脂（A）の一部に組み込まれても良く、樹脂（A）とは異なる樹脂に組み込まれても良い。

本発明において、化合物（B）は、低分子化合物の形態であることが好ましい。

[0149] [化48]



[0150] 一般式（Z I - 3）中、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。

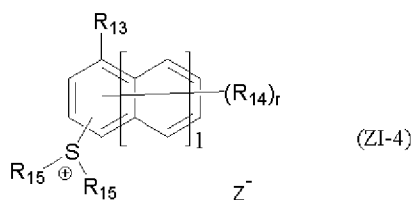
R_{6c} 及び R_{7c} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアリール基を表す。

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

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{5c} と R_{6c} 、 R_{6c} と R_{7c} 、 R_{5c} と R_x 、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、該環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合又はアミド結合を含んでいてもよい。

Zc^- は、非求核性アニオンを表す。

[0151] [化49]



[0152] 一般式（Z I - 4）中、 R_{13} は水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、又はシク

ロアルキル基を有する基を表す。

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

R_{15} は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基又はナフチル基を表す。2個の R_{15} が互いに結合して環を形成しても良く、該環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合又はアミド結合を含んでいてもよい。

l は0～2の整数を表す。

r は0～8の整数を表す。

Z^- は、非求核性アニオンを表す。

[0153] 先ず、上記一般式 (Z 1-3) で表される化合物について説明する。

[0154] $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、例えば炭素数1～20個のアルキル基、好ましくは炭素数1～12個の直鎖又は分岐アルキル基を挙げることができ、シクロアルキル基としては、例えば炭素数3～10個のシクロアルキル基を挙げることができる。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリール基は、好ましくは炭素数5～15のアリール基である。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～10のアルコキシ基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖又は分岐アルコキシ基、及び、炭素数3～10の環状アルコキシ基を挙げることができる。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシカルボニル基におけるアルコキシ基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基の具体例と同様である。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキルカルボニルオキシ基及びアルキルチオ基におけるアルキル基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基の具体例と同様である。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのシクロアルキルカルボニルオキシ基におけるシクロアルキル基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのシクロアルキル基の具体例と同様である。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリールオキシ基及びアリールチオ基におけるアリール基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリール基の具体例と同様である。

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

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

R_{5c} 及び R_{6c} が互いに結合して形成してもよい環構造としては、 R_{5c} 及び R_{6c} が互いに結合して単結合又はアルキレン基（メチレン基、エチレン基等）を構成することにより、一般式（Z1-3）中のカルボニル炭素原子及び炭素原子と共に形成する4員以上の環（特に好ましくは5～6員の環）が挙げられる。

[0155] R_{6c} 及び R_{7c} としてのアリール基としては、好ましくは炭素数6～15である。

R_{6c} と R_{7c} とが結合して環を形成する場合に、 R_{6c} と R_{7c} とが結合して形成する基としては、炭素数2～10のアルキレン基が好ましい。また、 R_{6c} と R_{7c} とが結合して形成する環は、環内に酸素原子等のヘテロ原子を有していてもよい。

[0156] R_x 及び R_y としてのアルキル基及びシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ におけると同様のアルキル基及びシクロアルキル基を挙げることができる。

2-オキソアルキル基及び2-オキソシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基及びシクロアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げ

ることができる。

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

[0157] アリル基としては、特に制限は無いが、無置換のアリル基、又は、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素数3～10のシクロアルキル基）で置換されたアリル基であることが好ましい。

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

[0158] R_5 及び R_x が互いに結合して形成してもよい環構造としては、 R_{5c} 及び R_x が互いに結合して単結合又はアルキレン基（メチレン基、エチレン基等）を構成することにより、一般式（Z1-3）中の硫黄原子とカルボニル炭素原子と共に形成する5員以上の環（特に好ましくは5員の環）が挙げられる。

R_x 及び R_y が互いに結合して形成してもよい環構造としては、2価の R_x 及び R_y （例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等）が一般式（Z1-3）中の硫黄原子と共に形成する5員又は6員の環、特に好ましくは5員の環（即ち、テトラヒドロチオフェン環）が挙げられる。

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

[0159] R_{1c} ～ R_{7c} 、 R_x 及び R_y は、更に置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子）、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アリールカルボニル基、アルコキシアルキル基、アリールオシキアルキル基、アルコキシカルボニル基

、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

[0160] 前記アルキル基としては、例えば、炭素数 1 ～ 12 個の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を挙げることができる。

前記シクロアルキル基としては、例えば、炭素数 3 ～ 10 個のシクロアルキル基を挙げることができる。

前記アリール基としては、例えば、炭素数 6 ～ 15 のアリール基を挙げることができる。

[0161] 前記アルコキシ基としては、例えば、炭素原子数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基等を挙げることができる。

[0162] 前記アリールオキシ基としては、例えば、炭素数 6 ～ 10 個のアリールオキシ基等を挙げることができる。

[0163] 前記アシル基としては、例えば、炭素原子数 2 ～ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアシル基等を挙げることができる。

[0164] 前記アリールカルボニル基としては、例えば、炭素数 6 ～ 10 個のアリールオキシ基等を挙げることができる。

[0165] 前記アルコキシアルキル基としては、例えば、炭素原子数 2 ～ 21 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシアルキル基等を挙げることができる。

[0166] 前記アリールオキシアルキル基としては、例えば、炭素数 7 ～ 12 個のアリールオキシ基等を挙げることができる。

[0167] 前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、炭素原子数 2 ～ 21 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

[0168] 前記アリールオキシカルボニル基としては、例えば、炭素数 7 ～ 11 個のアリールオキシカルボニル基等を挙げることができる。

[0169] 前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、炭素原子数 2 ～ 21 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

- [0170] 前記アリールオキシカルボニルオキシ基としては、例えば、炭素数7～11個のアリールオキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。
- [0171] 上記一般式（Z1-3）中、 R_{1c} 、 R_{2c} 、 R_{4c} 及び R_{5c} が、各々独立に、水素原子を表し、 R_{3c} が水素原子以外の基、すなわち、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表すことがより好ましい。
- [0172] 一般式（Z1-3）で表される化合物におけるカチオンとしては、米国特許出願公開第2012/0076996号明細書の段落<0036>以降に記載のカチオンを挙げることができる。
- [0173] 次に、上記一般式（Z1-4）で表される化合物について説明する。
- [0174] 一般式（Z1-4）において、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数1～10のものが好ましい。
- [0175] R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のシクロアルキル基としては、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素原子数3～20のシクロアルキル基）が挙げられる。
- [0176] R_{13} 及び R_{14} のアルコキシ基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数1～10のものが好ましい。
- [0177] R_{13} 及び R_{14} のアルコキシカルボニル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数2～11のものが好ましい。
- [0178] R_{13} 及び R_{14} のシクロアルキル基を有する基としては、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素原子数3～20のシクロアルキル基）を有する基が挙げられ、例えば、単環若しくは多環のシクロアルキルオキシ基、及び、単環若しくは多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基が挙げられる。これら基は、置換基を更に有していてもよい。
- [0179] R_{13} 及び R_{14} の単環若しくは多環のシクロアルキルオキシ基としては、総炭素数が7以上であることが好ましく、総炭素数が7以上15以下であるこ

とがより好ましく、また、単環のシクロアルキル基を有することが好ましい。総炭素数7以上の単環のシクロアルキルオキシ基とは、シクロアルキルオキシ基に、任意にアルキル基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシロキシ基、カルボキシ基等の置換基を有する単環のシクロアルキルオキシ基であって、該シクロアルキル基上の任意の置換基と合わせた総炭素数が7以上のものを表す。

[0180] また、総炭素数が7以上の多環のシクロアルキルオキシ基としては、ノルボルニルオキシ基、トリシクロデカニルオキシ基、テトラシクロデカニルオキシ基、アダマンチルオキシ基等が挙げられる。

[0181] R_{13} 及び R_{14} の単環若しくは多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基としては、総炭素数が7以上であることが好ましく、総炭素数が7以上15以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基であることが好ましい。総炭素数7以上の、単環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基とは、アルコキシ基に上述の置換基を有していてもよい単環シクロアルキル基が置換したものであり、置換基も含めた総炭素数が7以上のものを表す。

[0182] また、総炭素数が7以上の多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基としては、ノルボルニルメトキシ基、ノルボルニルエトキシ基、トリシクロデカニルメトキシ基、トリシクロデカニルエトキシ基、テトラシクロデカニルメトキシ基、テトラシクロデカニルエトキシ基、アダマンチルメトキシ基、アダマンチルエトキシ基等が挙げられ、ノルボルニルメトキシ基、ノルボルニルエトキシ基等が好ましい。

[0183] R_{14} のアルキルカルボニル基のアルキル基としては、上述した $R_{13} \sim R_{15}$ としてのアルキル基と同様の具体例が挙げられる。

[0184] R_{14} のアルキルスルホニル基及びシクロアルキルスルホニル基としては、直鎖状、分岐状、環状であり、炭素原子数1～10のものが好ましく、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、 n -プロパンスルホニル基

、*n*－ブタンスルホニル基、*tert*－ブタンスルホニル基、*n*－ペンタンスルホニル基、ネオペンタンスルホニル基、*n*－ヘキサンスルホニル基、*n*－ヘプタンスルホニル基、*n*－オクタンスルホニル基、2－エチルヘキサンスルホニル基、*n*－ノナンスルホニル基、*n*－デカンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等を挙げることができる。これらのアルキルスルホニル基及びシクロアルキルスルホニル基のうちメタンスルホニル基、エタンスルホニル基、*n*－プロパンスルホニル基、*n*－ブタンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等が好ましい。

[0185] 上記各基が有していてもよい置換基としては、一般式 (Z I-3) の R_{1c} 、 $\sim R_{7c}$ 、 R_x 及び R_y が更に有していてもよい置換基で説明したものと同様である。

[0186] 2個の R_{15} が互いに結合して形成してもよい環構造としては、好ましくは2個の2価の R_{15} が一般式 (Z I-4) 中の硫黄原子と共に形成する5員又は6員の環、特に好ましくは5員の環（即ち、テトラヒドロチオフェン環）が挙げられ、アリール基又はシクロアルキル基と縮環していてもよい。この2価の R_{15} は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。一般式 (Z I-4) における R_{15} としては、メチル基、エチル基、ナフチル基、2個の R_{15} が互いに結合して硫黄原子と共にテトラヒドロチオフェン環構造を形成する2価の基等が好ましい。

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

l としては、0又は1が好ましく、1がより好ましい。

r としては、0～2が好ましい。

[0187] 本発明における一般式 (Z I-4) で表される化合物のカチオンとしては、特開2010-256842号公報の段落<0121>、<0123>、

<0124>、及び、特開2011-76056号公報の段落<0127>、<0129>、<0130>等に記載のカチオンを挙げることができる。

[0188] 一般式(Z1-3)で表される化合物における Zc^{-} 、及び、一般式(Z1-4)で表される化合物における Z^{-} としての非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これにより組成物の経時安定性が向上する。

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

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

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

[0189] 脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数1~30のアルキル基及び炭素数3~30のシクロアルキル基が挙げられ、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。

脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。

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

[0190] 非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくとも α 位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する

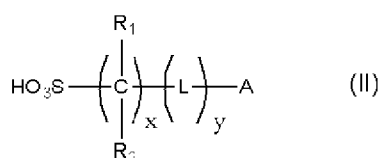
基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくは炭素数4～8のパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3，5ービス（トリフロロメチル）ベンゼンスルホン酸アニオンである。

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

[0191] 化合物（B）は、活性光線又は放射線の照射により下記一般式（ⅠⅠ）で表される酸を発生する化合物であるであることが好ましい。換言すれば、上記非求核性アニオンZ⁻及びZc⁻は、下記一般式（ⅠⅠ）で表されるスルホン酸に対応するスルホン酸アニオンであることが好ましい。

このような化合物（B）は、活性光線又は放射線の照射により一般式（ⅠⅠ）で表されるスルホン酸を発生するが、このスルホン酸は、後述するように、基Aとして環状の有機基を有している。環状の有機基は、鎖状の基と比較して嵩高く、露光部において発生したスルホン酸を露光部内に留めやすくするので、非露光部に酸が拡散して意図しない反応（非露光部における脱保護反応など）を起こす虞れをより低減でき、特にラインエッジラフネス（LER）等を優れたものにすることができる。

[0192] [化50]



[0193] 一般式（ⅠⅠ）中、

R₁及び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及びR₂は、それぞれ同一でも異なってい

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。（なお、yはLの繰り返し数を表す。）

Aは、環状の有機基を表す。

xは0～20の整数を表し、yは0～10の整数を表す。

[0194] R₁、R₂におけるアルキル基は、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。R₁、R₂の具体例としては、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉、CH₂CH₂C₄F₉が挙げられ、中でもCF₃が好ましい。

R₁、R₂としては、好ましくはフッ素原子又はCF₃である。

[0195] Lとしては特に限定されず、—COO—、—OCO—、—CO—、—O—、—S—、—SO—、—SO₂—、アルキレン基、シクロアルキレン基、又はアルケニレン基などが挙げられ、Lを構成する原子数は1～20が好ましく、1～3がより好ましい。これらのなかでも—COO—、—OCO—、—CO—、又は—O—、が好ましく、—COO—、又は—OCO—、がより好ましい。

[0196] Aの環状の有機基としては特に限定されず、例えば、脂環基、アリール基又は複素環基（芳香族複素環及び非芳香族複素環、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環構造も含む）等が挙げられる。

[0197] Aとしての脂環基としては、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、アダマンチル基の炭素数7以上のかさ高い

構造を有する脂環基が、PEB（露光後加熱）工程での膜中拡散性を抑制でき、MEEF（マスクエラーエンハンスメントファクター）向上の観点から好ましい。

[0198] Aとしてのアリール基としては、ベンゼン環基、ナフタレン環基、フェナントレン環基、アントラセン環基が挙げられる。中でも193nmにおける吸光度の観点から低吸光度のナフタレンが好ましい。

[0199] Aとしての複素環基としては、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、ピペ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、ピペリジン環由来のものが好ましい。

[0200] また、環状の有機基としては、ラクトン構造を挙げることでもでき、具体例としては、前述の樹脂（A）が有していてもよい一般式（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。

[0201] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基（直鎖、分岐のいずれであっても良く、炭素数1～12が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれであっても良く、炭素数3～20が好ましい）、アリール基（炭素数6～14が好ましい）、ヒドロキシ基、シアノ基、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、及び、これらの原子及び基から選択される2種以上が組み合わせられてなる基等が挙げられる。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。

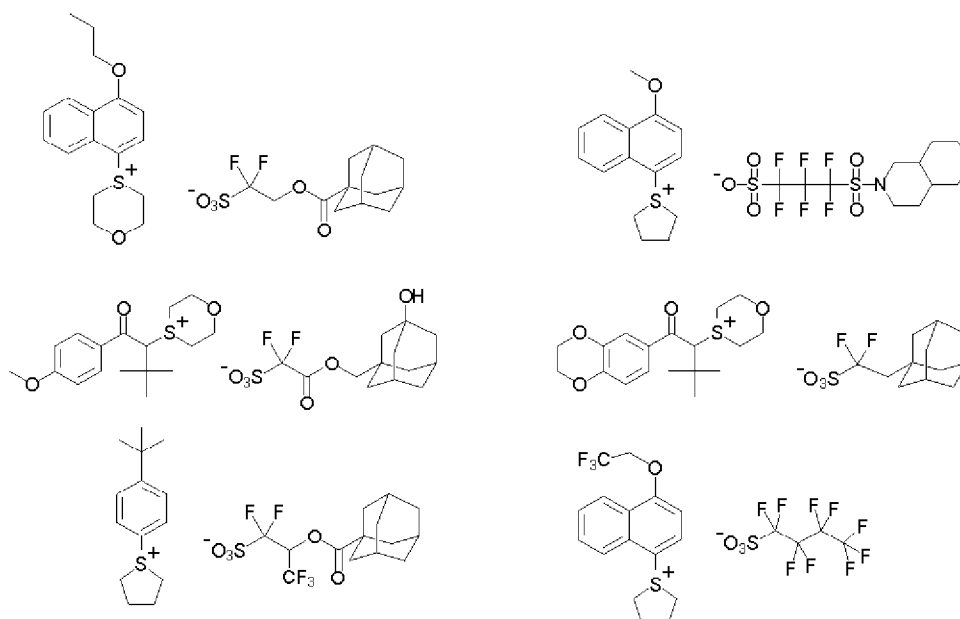
[0202] xは1～12が好ましく、1～4がより好ましく、1が特に好ましい。

yは0～8が好ましく、0～4がより好ましい。

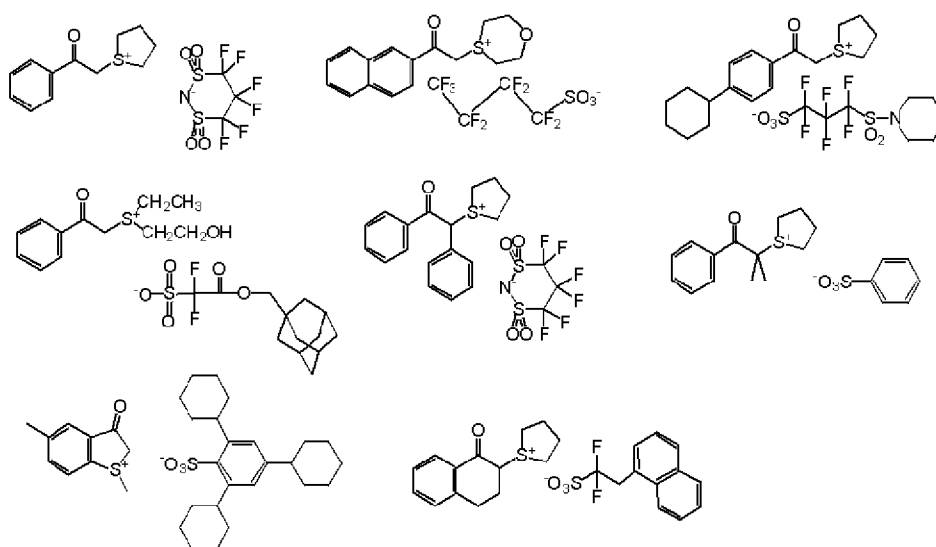
[0203] 化合物（B）（一般式（Z1-3）又は（Z1-4）で表される化合物）の具体例として、下記化合物を例示するがこれらに限定されるものではない。

[0204]

[化51]

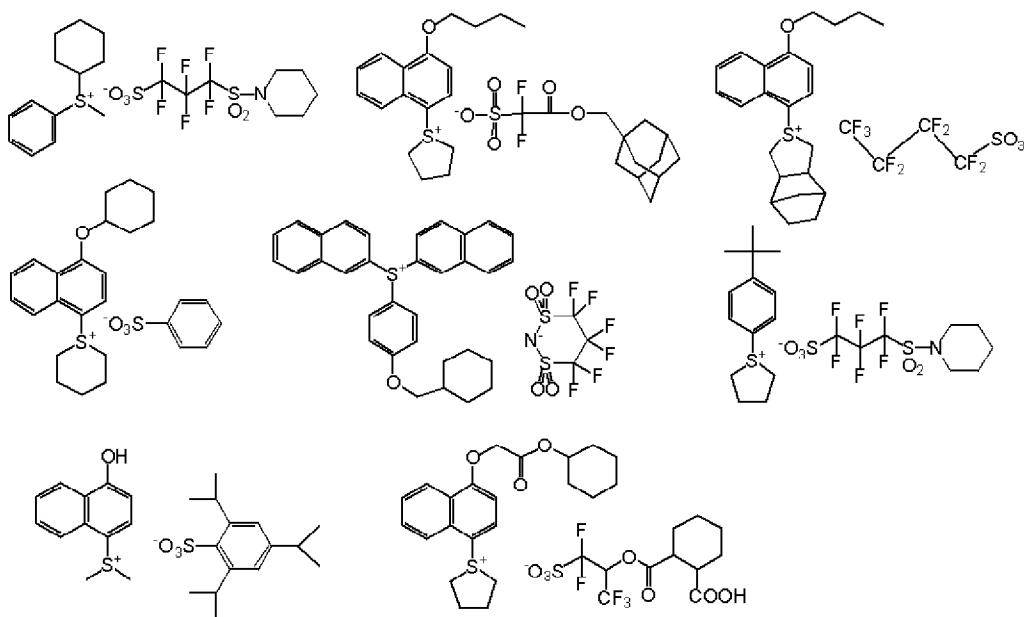


[0205] [化52]



[0206]

[化53]



[0207] 化合物（Ｂ）は、公知の方法で合成することができ、例えば、特開２００７－１６１７０７号公報などに記載の方法に準じて合成することができる。

化合物（Ｂ）は、１種類又は２種類以上を組み合わせで使用することができる。

化合物（Ｂ）の含有量は、組成物の全固形分を基準として、５質量％を超えることが好ましく、８質量％以上であることがより好ましく、１０質量％以上であることが更に好ましい。また、化合物（Ｂ）の含有量は、組成物の全固形分を基準として、５０質量％以下であることが好ましく、３５質量％以下であることがより好ましく、２０質量％以下であることが更に好ましい。

化合物（Ｂ）の分子量は、一般的には３００～１０００であり、４００～８００が好ましく、５００～７００が更に好ましい。

[0208] また、化合物（Ｂ）は、その他の酸発生剤と組み合わせられて使用されても良い。

[0209] 化合物（Ｂ）と組み合わせで使用することができる、化合物（Ｂ）以外の酸発生剤としては、米国特許出願公開第２００８／０２４８４２５号明細書の＜０１５０＞に記載の酸発生剤が挙げられる。

[0210] また、そのような併用可能な、化合物（Ｂ）以外の酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

[0211] 更に、そのほかのジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、*o*-ニトロベンジルスルホネートを併用することができ、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第 3, 849, 137 号明細書、独国特許第 3 914 407 号明細書、特開昭 63-26653 号公報、特開昭 55-164824 号公報、特開昭 62-69263 号公報、特開昭 63-146038 号公報、特開昭 63-163452 号公報、特開昭 62-153853 号公報、特開昭 63-146029 号公報等に記載の化合物を用いることができる。

[0212] 更に米国特許第 3, 779, 778 号明細書、欧州特許第 126, 712 号明細書等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

化合物（Ｂ）と併用することができる、化合物（Ｂ）以外の酸発生剤（Ｂ'）は、低分子化合物の形態であっても良く、重合体の一部に組み込まれた形態であっても良い。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態を併用しても良い。

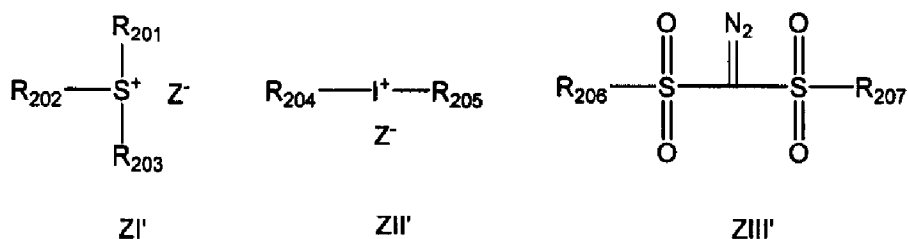
酸発生剤（Ｂ'）が、低分子化合物の形態である場合、分子量が 3000 以下であることが好ましく、2000 以下であることがより好ましく、1000 以下であることが更に好ましい。

酸発生剤（Ｂ'）が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、前述した樹脂（Ａ）の一部に組み込まれても良く、樹脂（Ａ）とは異なる樹脂に組み込まれても良い。

酸発生剤（Ｂ'）は、低分子化合物の形態であることが好ましい。

酸発生剤（B'）としては、下記一般式（Z I'）、（Z II'）、（Z III'）で表される化合物を挙げることができる。

[0213] [化54]



[0214] 上記一般式（Z I'）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、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ 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。 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

Z^- は、非求核性アニオンを表す。

Z^- としての非求核性アニオンの具体例及び好ましい例は、上記一般式（Z I-3）及び（Z I-4）で表される化合物における非求核性アニオンと同様である。

[0215] 一般式（Z I'）における R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基としては、例えば、後述する化合物（Z I-1'）及び（Z I-2'）における対応する基を挙げることができる。

[0216] なお、一般式（Z I'）で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式（Z I'）で表される化合物の $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の少なくとも1つが、一般式（Z I'）で表されるもうひとつの化合物の $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の少なくとも一つと結合した構造を有する化合物であってもよい。

[0217] 更に好ましい（Z I'）成分として、以下に説明する化合物（Z I-1'）～（Z I-2'）を挙げることができる。

[0218] 化合物（Z I-1'）は、上記一般式（Z I'）の $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の少なく

とも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

[0219] アリールスルホニウム化合物は、 $R_{201} \sim R_{203}$ の全てがアリール基でもよいし、 $R_{201} \sim R_{203}$ の一部がアリール基で、残りがアルキル基又はシクロアルキル基でもよい。

[0220] アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物、ジアリールシクロアルキルスルホニウム化合物、アリールジシクロアルキルスルホニウム化合物を挙げることができる。

[0221] アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン等を挙げることができる。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

[0222] アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基又はシクロアルキル基は、炭素数1～15の直鎖又は分岐アルキル基及び炭素数3～15のシクロアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

[0223] $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～14）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数1～12の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～12の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、より好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数1

～4のアルコキシ基である。置換基は、3つの $R_{201} \sim R_{203}$ のうちのいずれか1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また、 $R_{201} \sim R_{203}$ がアリール基の場合に、置換基はアリール基のp-位に置換していることが好ましい。

[0224] 次に、化合物 ($Z1' - 2$) について説明する。

化合物 ($Z1' - 2$) は、式 ($Z1'$) における $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を有さない有機基を表す化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。

[0225] $R_{201} \sim R_{203}$ としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数1～30、好ましくは炭素数1～20である。

[0226] $R_{201} \sim R_{203}$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖又は分岐の2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、特に好ましくは直鎖又は分岐2-オキソアルキル基である。

[0227] $R_{201} \sim R_{203}$ 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2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、2-オキソシクロアルキル基を挙げることができる。

[0228] 2-オキソアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

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

[0229] アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基を挙げることができる。

[0230] $R_{201} \sim R_{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数1～5）、

水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

[0231] 一般式 (Z I I')、(Z I I I') 中、

R₂₀₄～R₂₀₇は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

[0232] R₂₀₄～R₂₀₇のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。R₂₀₄～R₂₀₇のアリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基としては、例えば、ピロール残基（ピロールから水素原子が1個失われることによって形成される基）、フラン残基（フランから水素原子が1個失われることによって形成される基）、チオフェン残基（チオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基）、インドール残基（インドールから水素原子が1個失われることによって形成される基）、ベンゾフラン残基（ベンゾフランから水素原子が1個失われることによって形成される基）、ベンゾチオフェン残基（ベンゾチオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基）等を挙げることができる。

[0233] R₂₀₄～R₂₀₇におけるアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数3～10のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基）を挙げることができる。

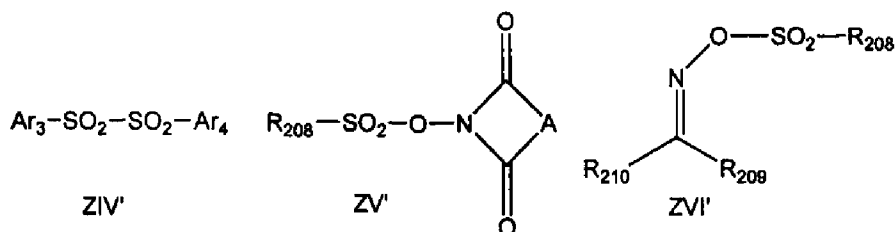
[0234] R₂₀₄～R₂₀₇のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。R₂₀₄～R₂₀₇のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～15）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

[0235] Z⁻は、非求核性アニオンを表し、一般式 (Z I') 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。

酸発生剤（B'）として、更に、下記一般式（Z I V'）、（Z V'）、（Z V I'）で表される化合物を挙げるができる。

[0236] [化55]



[0237] 一般式（Z I V'）～（Z V I'）中、

Ar_3 及び Ar_4 は、各々独立に、アリール基を表す。

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

A は、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

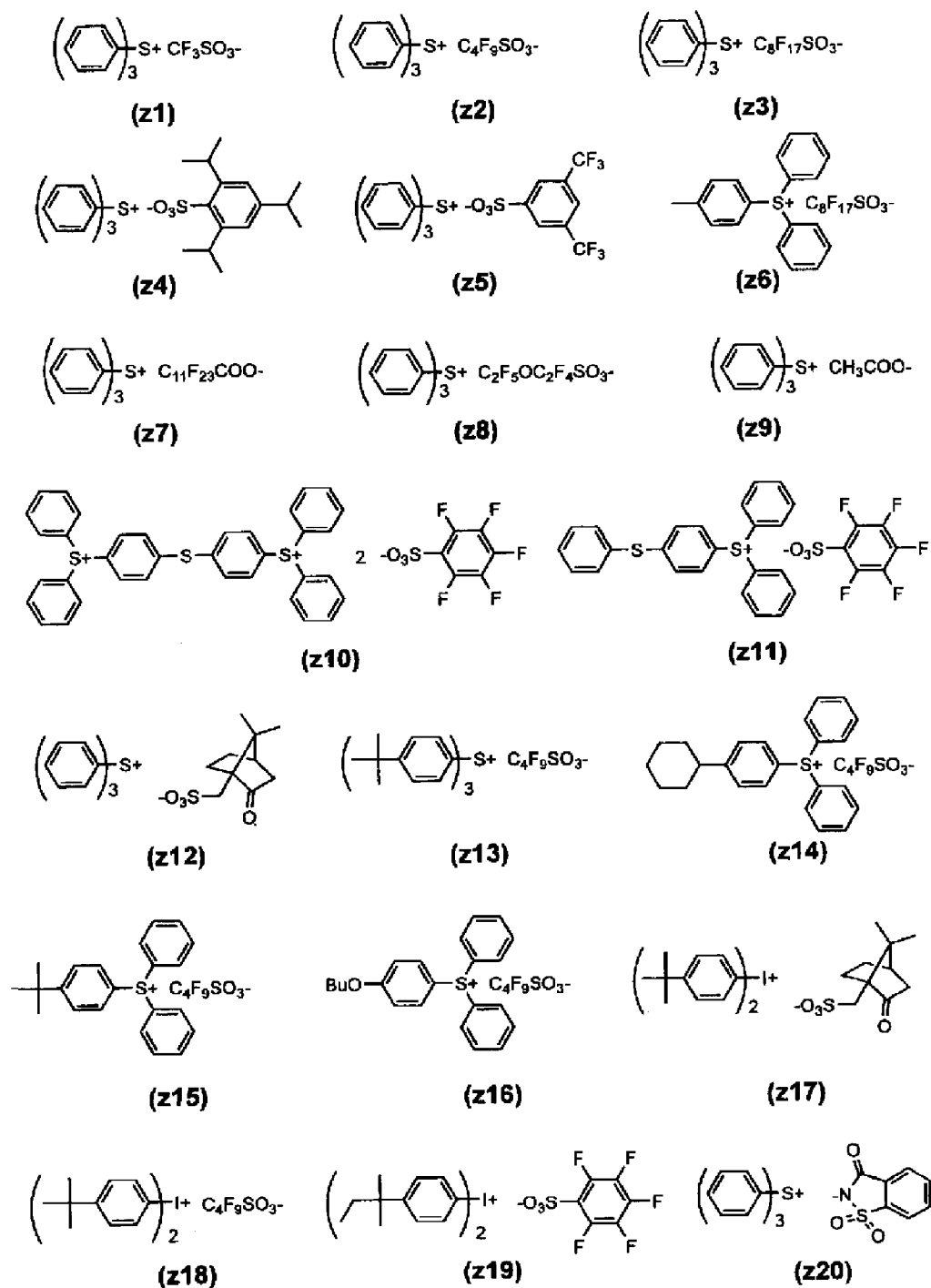
酸発生剤（B'）の内でより好ましくは、一般式（Z I'）～（Z I I I'）で表される化合物である。

[0238] また、酸発生剤（B'）として、スルホン酸基又はイミド基を1つ有する酸を発生する化合物が好ましく、更に好ましくは1価のパーフルオロアルカンスルホン酸を発生する化合物、又は1価のフッ素原子又はフッ素原子を含有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物、又は1価のフッ素原子又はフッ素原子を含有する基で置換されたイミド酸を発生する化合物であり、更により好ましくは、フッ素置換アルカンスルホン酸、フッ素置換ベンゼンスルホン酸、フッ素置換イミド酸又はフッ素置換メチド酸のスルホニウム塩である。使用可能な酸発生剤は、発生した酸の pK_a が -1 以下のフッ素置換アルカンスルホン酸、フッ素置換ベンゼンスルホン酸、フッ素置換イミド酸であることが特に好ましく、感度が向上する。

酸発生剤（B'）の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

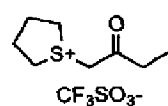
[0239]

[化56]

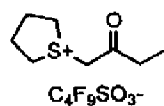


[0240]

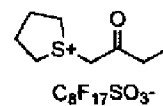
[化57]



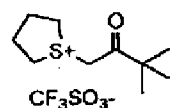
(z21)



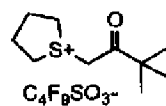
(z22)



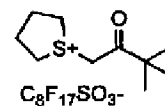
(z23)



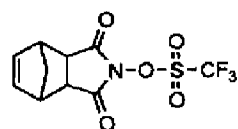
(z24)



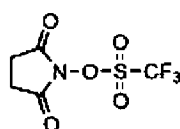
(z25)



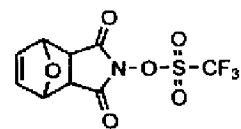
(z26)



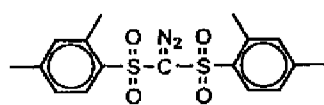
(z27)



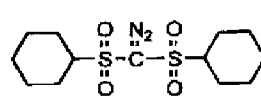
(z28)



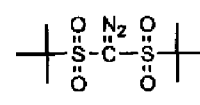
(z29)



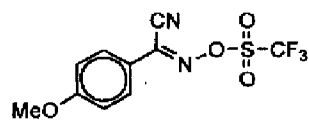
(z30)



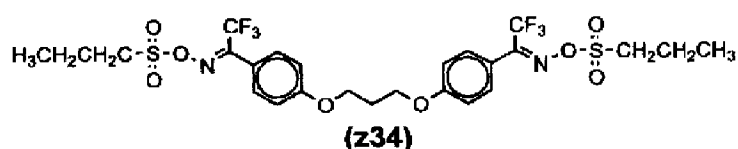
(z31)



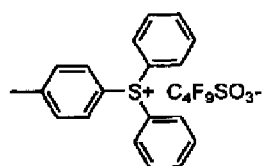
(z32)



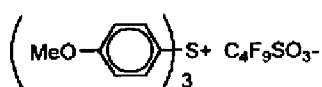
(z33)



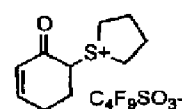
(z34)



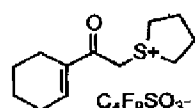
(z38)



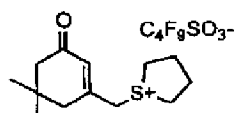
(z39)



(z41)



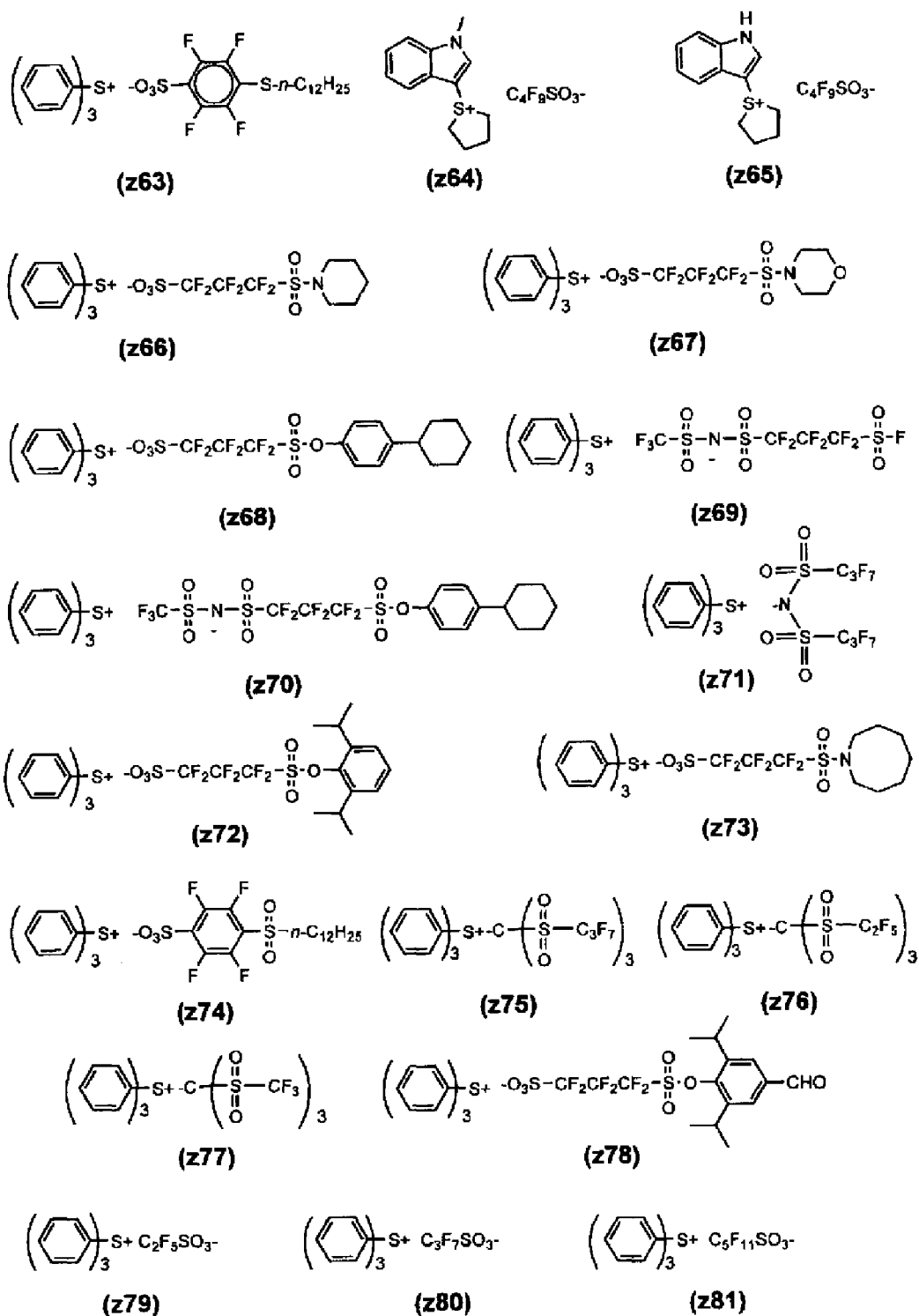
(z42)



(z43)

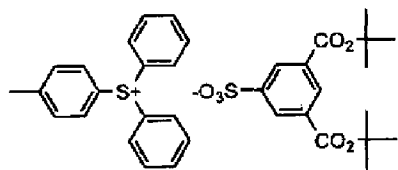
[0241]

[化59]

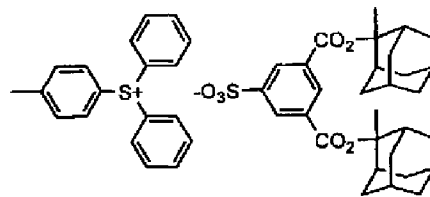


[0243]

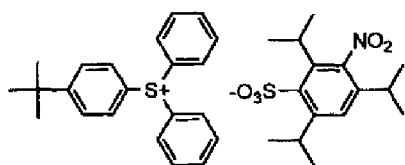
[化60]



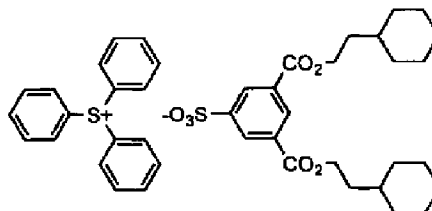
(z82)



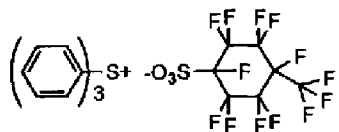
(z83)



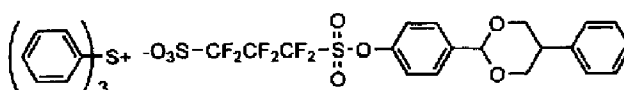
(z84)



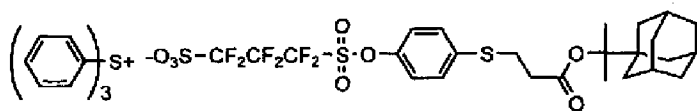
(z85)



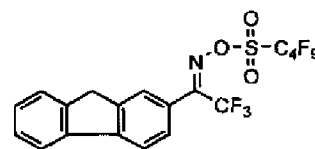
(z86)



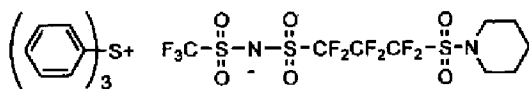
(z87)



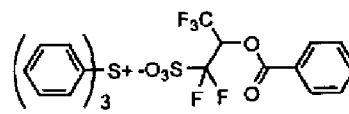
(z88)



(z89)



(z90)



(z91)

[0244] 酸発生剤（化合物（B）以外の酸発生剤が併用される場合、この酸発生剤の量も含む）の含量の全量は、組成物の全固形分を基準として、5～60質量％が好ましく、5～50質量％がより好ましく、5～30質量％が更に好ましい。

[0245] 化合物（B）と、化合物（B）以外の酸発生剤とを併用した場合の酸発生剤の使用量は、モル比（化合物（B）／その他の酸発生剤）で、通常99／1～20／80、好ましくは99／1～40／60、更に好ましくは99／1～50／50である。

[0246] [3] (D) 疎水性樹脂

本発明の組成物は、疎水性樹脂（以下、「疎水性樹脂（D）」又は単に「樹脂（D）」ともいう）を含有してもよい。なお、疎水性樹脂（D）は樹脂（A）とは異なることが好ましい。

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

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、液浸液追従性の向上、アウトガスの抑制などを挙げることができる。

[0247] 疎水性樹脂（D）は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“珪素原子”、及び、“樹脂の側鎖部分に含有されたC H₃部分構造”のいずれか1種以上を有することが好ましく、2種以上を有することがさらに好ましい。

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

[0248] 疎水性樹脂（D）がフッ素原子を含んでいる場合、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

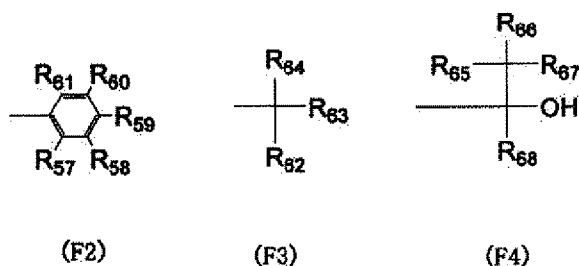
フッ素原子を有するアルキル基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～4）は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐アルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

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

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

[0249] フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、及びフッ素原子を有するアリール基として、好ましくは、下記一般式（F 2）～（F 4）で表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0250] [化61]



[0251] 一般式（F 2）～（F 4）中、

R₅₇～R₆₈は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基（直鎖若しくは分岐）を表す。但し、R₅₇～R₆₁の少なくとも1つ、R₆₂～R₆₄の少なくとも1つ、及びR₆₅～R₆₈の少なくとも1つは、各々独立に、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基（好ましくは炭素数1～4）を表す。

R₅₇～R₆₁及びR₆₅～R₆₇は、全てがフッ素原子であることが好ましい。R₆₂、R₆₃及びR₆₈は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基（好ましくは炭素数1～4）が好ましく、炭素数1～4のパーフルオロアルキル基であることが更に好ましい。R₆₂とR₆₃は、互いに連結して環を形成してもよい。

[0252] 一般式（F 2）で表される基の具体例としては、例えば、p-フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ジ（トリフルオロメチル）

フェニル基等が挙げられる。

一般式 (F 3) で表される基の具体例としては、US 2012/0251948 A1 <0500> に例示されたものを挙げる事が出来る。

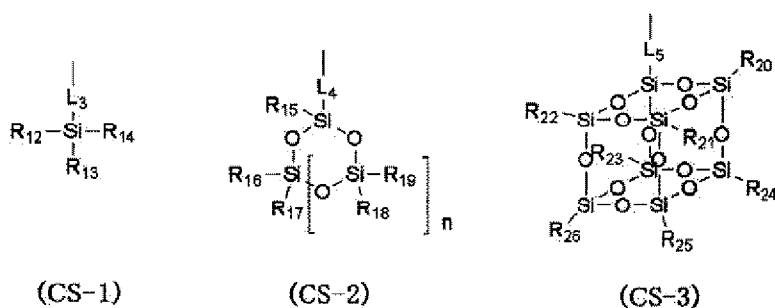
一般式 (F 4) で表される基の具体例としては、例えば、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{OH}$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{OH}$ 等が挙げられ、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ が好ましい。

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

[0253] 疎水性樹脂 (D) は、珪素原子を含有してもよい。珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造（好ましくはトリアルキルシリル基）、又は環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

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

[0254] [化62]



[0255] 一般式 (CS-1) ~ (CS-3) に於いて、

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

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

n は、1～5の整数を表す。 n は、好ましくは、2～4の整数である。

フッ素原子又は珪素原子を有する繰り返し単位の例としては、 $US2012/0251948A1<0519>$ に例示されたものを挙げることが出来る。

[0256] また、上記したように、疎水性樹脂(D)は、側鎖部分に CH_3 部分構造を含むことも好ましい。

ここで、疎水性樹脂(D)中の側鎖部分が有する CH_3 部分構造（以下、単に「側鎖 CH_3 部分構造」ともいう）には、エチル基、プロピル基等が有する CH_3 部分構造を包含するものである。

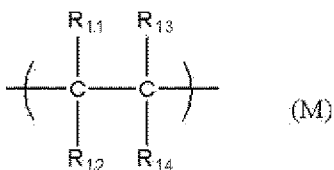
一方、疎水性樹脂(D)の主鎖に直接結合しているメチル基（例えば、メタクリル酸構造を有する繰り返し単位の α -メチル基）は、主鎖の影響により疎水性樹脂(D)の表面偏在化への寄与が小さいため、本発明における CH_3 部分構造に包含されないものとする。

[0257] より具体的には、疎水性樹脂(D)が、例えば、下記一般式(M)で表される繰り返し単位などの、炭素-炭素二重結合を有する重合性部位を有するモノマーに由来する繰り返し単位を含む場合であって、 $R_{11} \sim R_{14}$ が CH_3 「そのもの」である場合、その CH_3 は、本発明における側鎖部分が有する CH_3 部分構造には包含されない。

一方、 $C-C$ 主鎖から何らかの原子を介して存在する CH_3 部分構造は、本発明における CH_3 部分構造に該当するものとする。例えば、 R_{11} がエチル基(CH_2CH_3)である場合、本発明における CH_3 部分構造を「1つ」有するものとする。

[0258]

[化63]



[0259] 上記一般式 (M) 中、

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

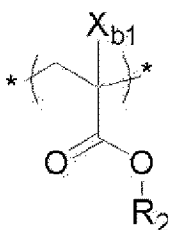
側鎖部分の $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ としては、水素原子、1 価の有機基などが挙げられる。

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

[0260] 疎水性樹脂 (D) は、側鎖部分に CH_3 部分構造を有する繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましく、このような繰り返し単位として、下記一般式 (I I) で表される繰り返し単位、及び、下記一般式 (I I I) で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位 (x) を有していることがより好ましい。

[0261] 以下、一般式 (I I) で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

[0262] [化64]



(II)

[0263] 上記一般式 (I I) 中、 X_{b1} は水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、 R_2 は 1 つ以上の CH_3 部分構造を有する、酸に対して安定な有機基を表す。ここで、酸に対して安定な有機基は、より具体的には、樹

脂（A）において説明した“酸分解性基”を有さない有機基であることが好ましい。

[0264] X_{b1} のアルキル基は、炭素数1～4のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基又はトリフルオロメチル基等が挙げられるが、メチル基であることが好ましい。

X_{b1} は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

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

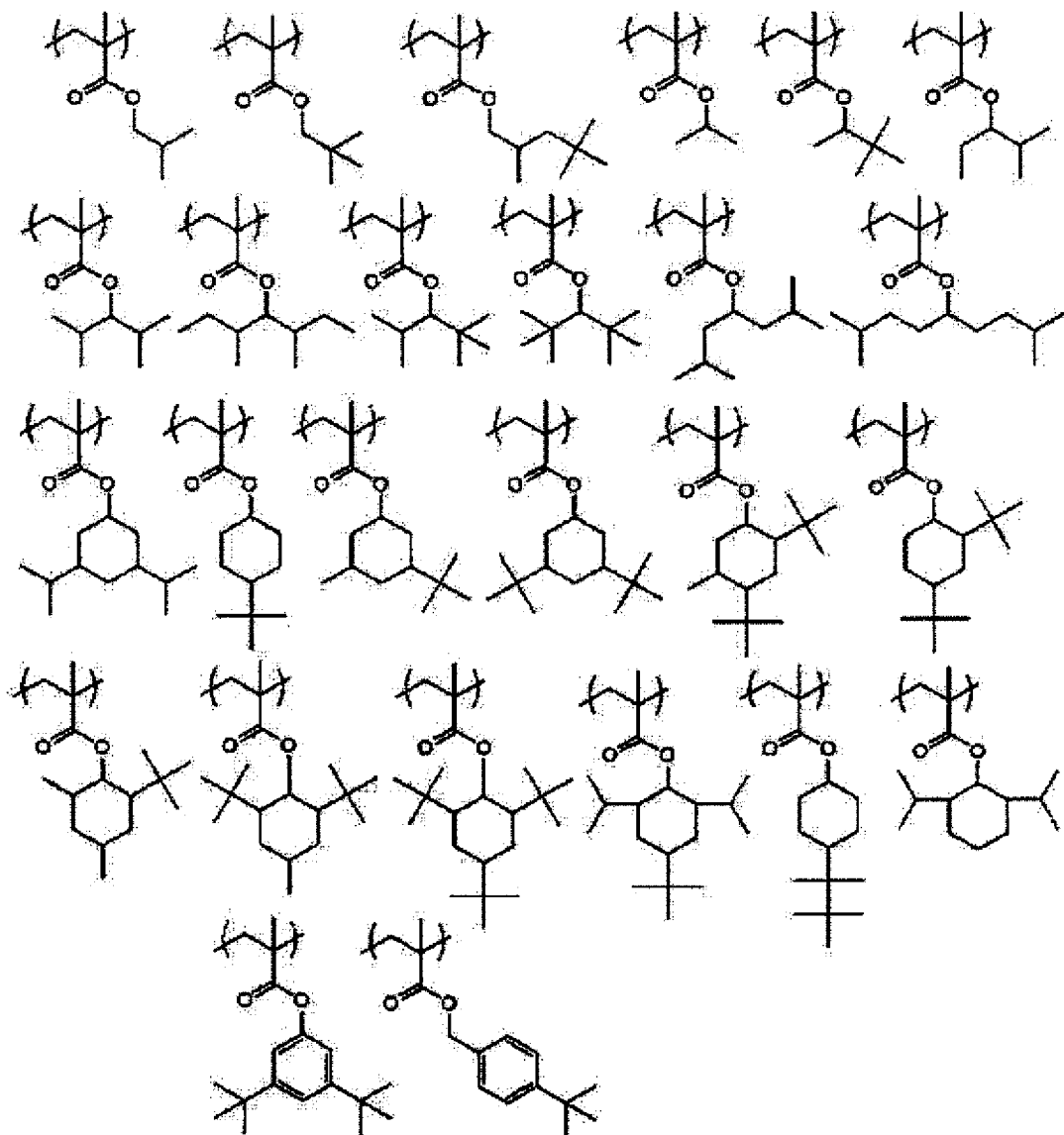
R_2 は、1つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基又はアルキル置換シクロアルキル基が好ましい。

R_2 としての1つ以上の CH_3 部分構造を有する酸に安定な有機基は、 CH_3 部分構造を2個以上10個以下有することが好ましく、2個以上8個以下有することがより好ましい。

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

[0265]

[化65]



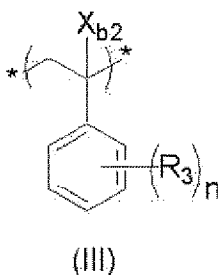
[0266] 一般式(ⅠⅠ)で表される繰返し単位は、酸に安定な(非酸分解性の)繰返し単位であることが好ましく、具体的には、酸の作用により分解して、極性基を生じる基を有さない繰返し単位であることが好ましい。

以下、一般式(ⅠⅠⅠ)で表される繰返し単位について詳細に説明する

。

[0267]

[化66]



[0268] 上記一般式 (I I I) 中、 X_{b2} は水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、 R_3 は1つ以上の CH_3 部分構造を有する、酸に対して安定な有機基を表し、 n は1から5の整数を表す。

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

X_{b2} は、水素原子であることが好ましい。

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

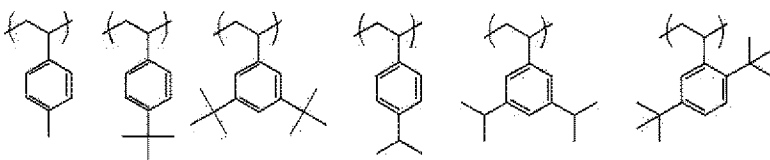
[0269] R_3 としては、1つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基が挙げられる。

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

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

[0270] 一般式 (I I I) で表される繰り返し単位の好ましい具体例を以下に挙げる。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

[0271] [化67]



[0272] 一般式 (I I I) で表される繰り返し単位は、酸に安定な（非酸分解性の）繰り返し単位であることが好ましく、具体的には、酸の作用により分解して、極性基を生じる基を有さない繰り返し単位であることが好ましい。

[0273] 疎水性樹脂 (D) が、側鎖部分に C H_3 部分構造を含む場合であり、更に、特にフッ素原子及び珪素原子を有さない場合、一般式 (I I) で表される繰り返し単位、及び、一般式 (I I I) で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位 (x) の含有量は、疎水性樹脂 (D) の全繰り返し単位に対して、90モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることがより好ましい。含有量は、疎水性樹脂 (D) の全繰り返し単位に対して、通常、100モル%以下である。

[0274] 疎水性樹脂 (D) が、一般式 (I I) で表される繰り返し単位、及び、一般式 (I I I) で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位 (x) を、疎水性樹脂 (D) の全繰り返し単位に対し、90モル%以上で含有することにより、疎水性樹脂 (D) の表面自由エネルギーが増加する。その結果として、疎水性樹脂 (D) がレジスト膜の表面に偏在しにくくなり、水に対するレジスト膜の静的／動的接触角を確実に向上させて、液浸液追随性を向上させることができる。

[0275] また、疎水性樹脂 (D) は、(i) フッ素原子及び／又は珪素原子を含む場合においても、(i i) 側鎖部分に C H_3 部分構造を含む場合においても、下記 (x) ～ (z) の群から選ばれる基を少なくとも1つを有していてもよい。

(x) 酸基、

(y) ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基、

(z) 酸の作用により分解する基

[0276] 酸基 (x) としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレ

ン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基等が挙げられる。

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

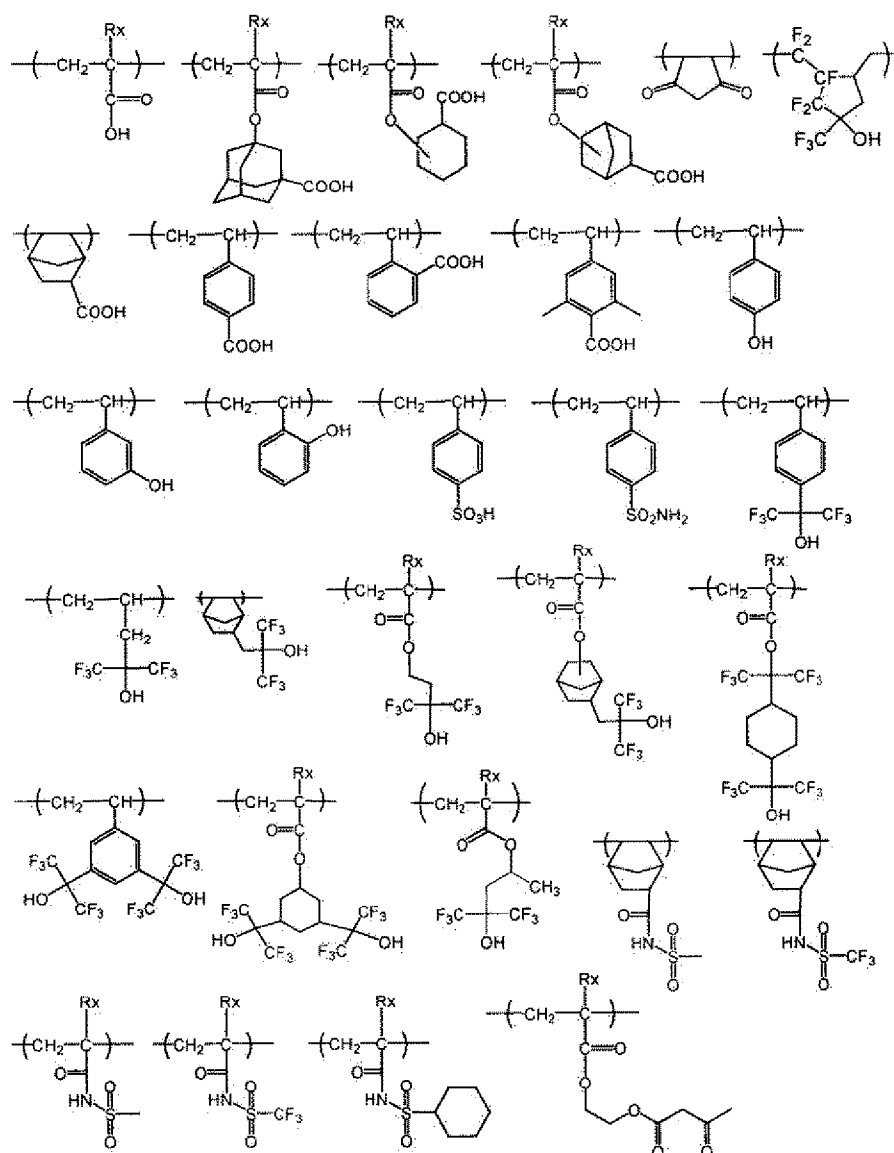
[0277] 酸基（ x ）を有する繰返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰返し単位のような樹脂の主鎖に、直接、酸基が結合している繰返し単位、或いは、連結基を介して樹脂の主鎖に酸基が結合している繰返し単位などが挙げられ、更には酸基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入することもでき、いずれの場合も好ましい。酸基（ x ）を有する繰返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していてもよい。

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

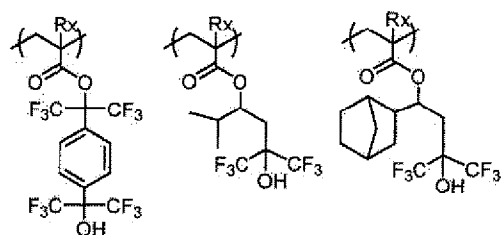
酸基（ x ）を有する繰返し単位的具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。式中、 R_x は水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は、 CH_2OH を表す。

[0278]

[化68]



[0279] [化69]



[0280] ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基（y）としては、ラクトン構造を有する基が特に好ましい。

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

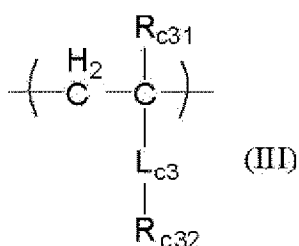
ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、例えば、先に樹脂（Ａ）の項で説明したラクトン構造を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。

[0281] ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基を有する繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂（Ｄ）中の全繰り返し単位を基準として、１～１００モル％であることが好ましく、３～９８モル％であることがより好ましく、５～９５モル％であることが更に好ましい。

[0282] 疎水性樹脂（Ｄ）に於ける、酸の作用により分解する基（ｚ）を有する繰り返し単位は、樹脂（Ａ）で挙げた酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。酸の作用により分解する基（ｚ）を有する繰り返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していてもよい。疎水性樹脂（Ｄ）に於ける、酸の作用により分解する基（ｚ）を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ｄ）中の全繰り返し単位に対し、１～８０モル％が好ましく、より好ましくは１０～８０モル％、更に好ましくは２０～６０モル％である。

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

[0283] [化70]



[0284] 一般式 (I I I) に於いて、

R_{c31} は、水素原子、アルキル基（フッ素原子等で置換されていてもよい）、シアノ基又は $-CH_2-O-R_{ac2}$ 基を表す。式中、 R_{ac2} は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 R_{c31} は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

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

L_{c3} は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

[0285] 一般式 (I I I) に於ける、 R_{c32} のアルキル基は、炭素数 3～20 の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

シクロアルキル基は、炭素数 3～20 のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数 3～20 のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数 3～20 のシクロアルケニル基が好ましい。

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

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

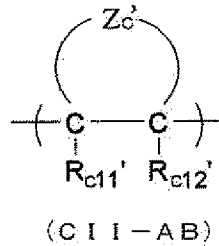
L_{c3} の 2 価の連結基は、アルキレン基（好ましくは炭素数 1～5）、エーテル結合、フェニレン基、エステル結合（ $-COO-$ で表される基）が好ましい。

[0286] 一般式 (I I I) により表される繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂 (D) 中の全繰り返し単位を基準として、1～100 モル%であることが好ましく、10～90 モル%であることがより好ましく、30～70 モル%であることが更に好ましい。

疎水性樹脂 (D) は、更に、下記一般式 (C I I - A B) で表される繰り返し

返し単位を有することも好ましい。

[0287] [化71]



[0288] 式 (C11-AB) 中、

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

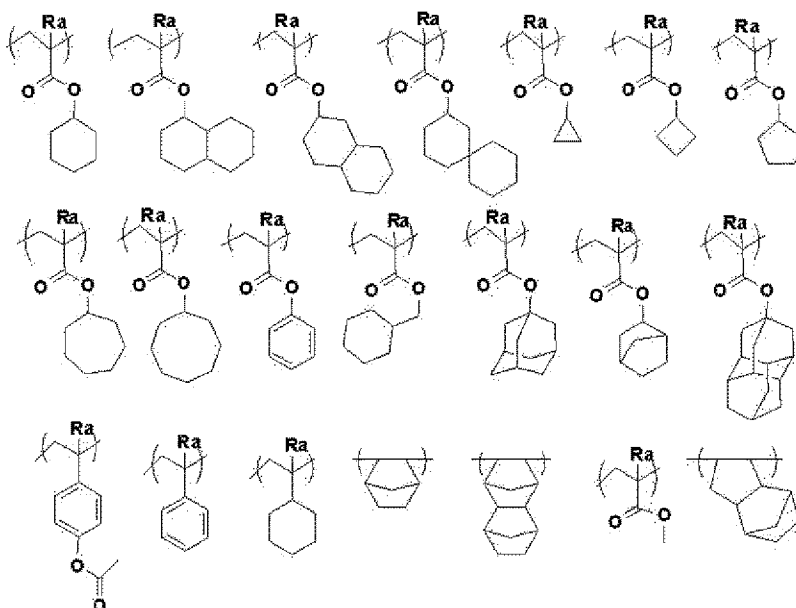
Zc' は、結合した2つの炭素原子 (C-C) を含み、脂環式構造を形成するための原子団を表す。

[0289] 一般式 (C11-AB) により表される繰返し単位の含有量は、疎水性樹脂 (D) 中の全繰返し単位を基準として、1～100モル%であることが好ましく、10～90モル%であることがより好ましく、30～70モル%であることが更に好ましい。

[0290] 以下に一般式 (111)、(C11-AB) で表される繰返し単位の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、 R_a は、H、 CH_3 、 CH_2OH 、 CF_3 又は CN を表す。

[0291]

[化72]



[0292] 疎水性樹脂（D）がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有量は、疎水性樹脂（D）の重量平均分子量に対し、5～80質量%であることが好ましく、10～80質量%であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位は、疎水性樹脂（D）に含まれる全繰り返し単位中10～100モル%であることが好ましく、30～100モル%であることがより好ましい。

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

[0293] 一方、特に疎水性樹脂（D）が側鎖部分に CH_3 部分構造を含む場合においては、疎水性樹脂（D）が、フッ素原子及び珪素原子を実質的に含有しない形態も好ましく、この場合、具体的には、フッ素原子又は珪素原子を有する繰り返し単位の含有量が、疎水性樹脂（D）中の全繰り返し単位に対して5モル%以下であることが好ましく、3モル%以下であることがより好ましく

、１モル％以下であることが更に好ましく、理想的には０モル％、すなわち、フッ素原子及び珪素原子を含有しない。また、疎水性樹脂（Ｄ）は、炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれる原子のみによって構成された繰り返し単位のみで実質的に構成されることが好ましい。より具体的には、炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれる原子のみによって構成された繰り返し単位が、疎水性樹脂（Ｄ）の全繰り返し単位中９５モル％以上であることが好ましく、９７モル％以上であることがより好ましく、９９モル％以上であることが更に好ましく、理想的には１００モル％である。

[0294] 疎水性樹脂（Ｄ）の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは１，０００～１００，０００で、より好ましくは１，０００～５０，０００、更により好ましくは２，０００～１５，０００である。

また、疎水性樹脂（Ｄ）は、１種で使用してもよいし、複数併用（２種以上使用）してもよい。

疎水性樹脂（Ｄ）の組成物中の含有量は、本発明の組成物中の全固形分に対し、０．０１～１０質量％が好ましく、０．０５～８質量％がより好ましく、０．１～７質量％が更に好ましい。

[0295] 疎水性樹脂（Ｄ）は、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が０．０１～５質量％であることが好ましく、より好ましくは０．０１～３質量％、０．０５～１質量％が更により好ましい。それにより、液中異物や感度等の経時変化のない組成物が得られる。また、解像度、レジスト形状、レジストパターンの側壁、ラフネスなどの点から、分子量分布（ M_w/M_n 、分散度ともいう）は、１～５の範囲が好ましく、より好ましくは１～３の範囲、更に好ましくは１～２の範囲である。

[0296] 疎水性樹脂（Ｄ）は、各種市販品を利用することもできるし、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を１～１０時間

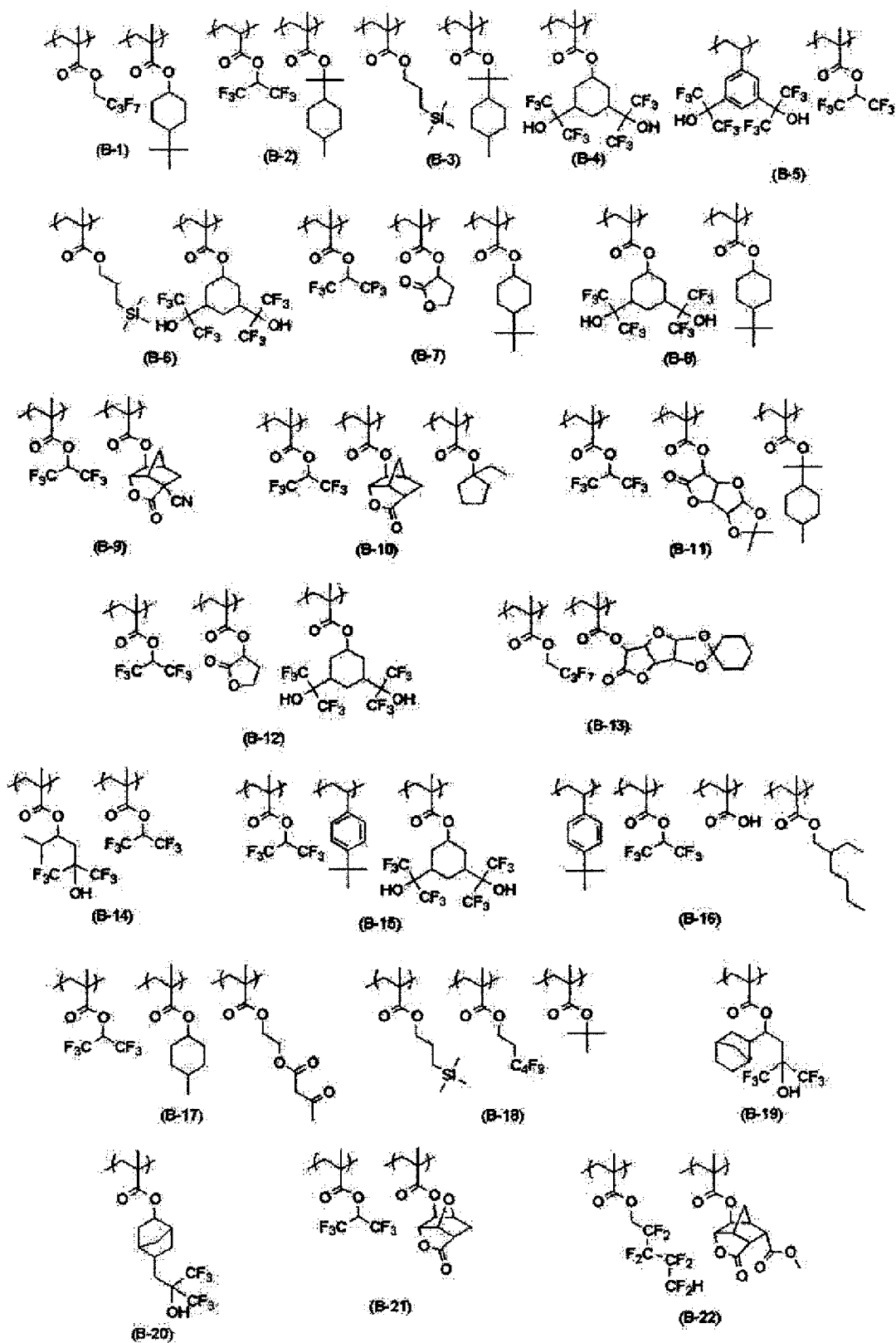
かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。

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

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

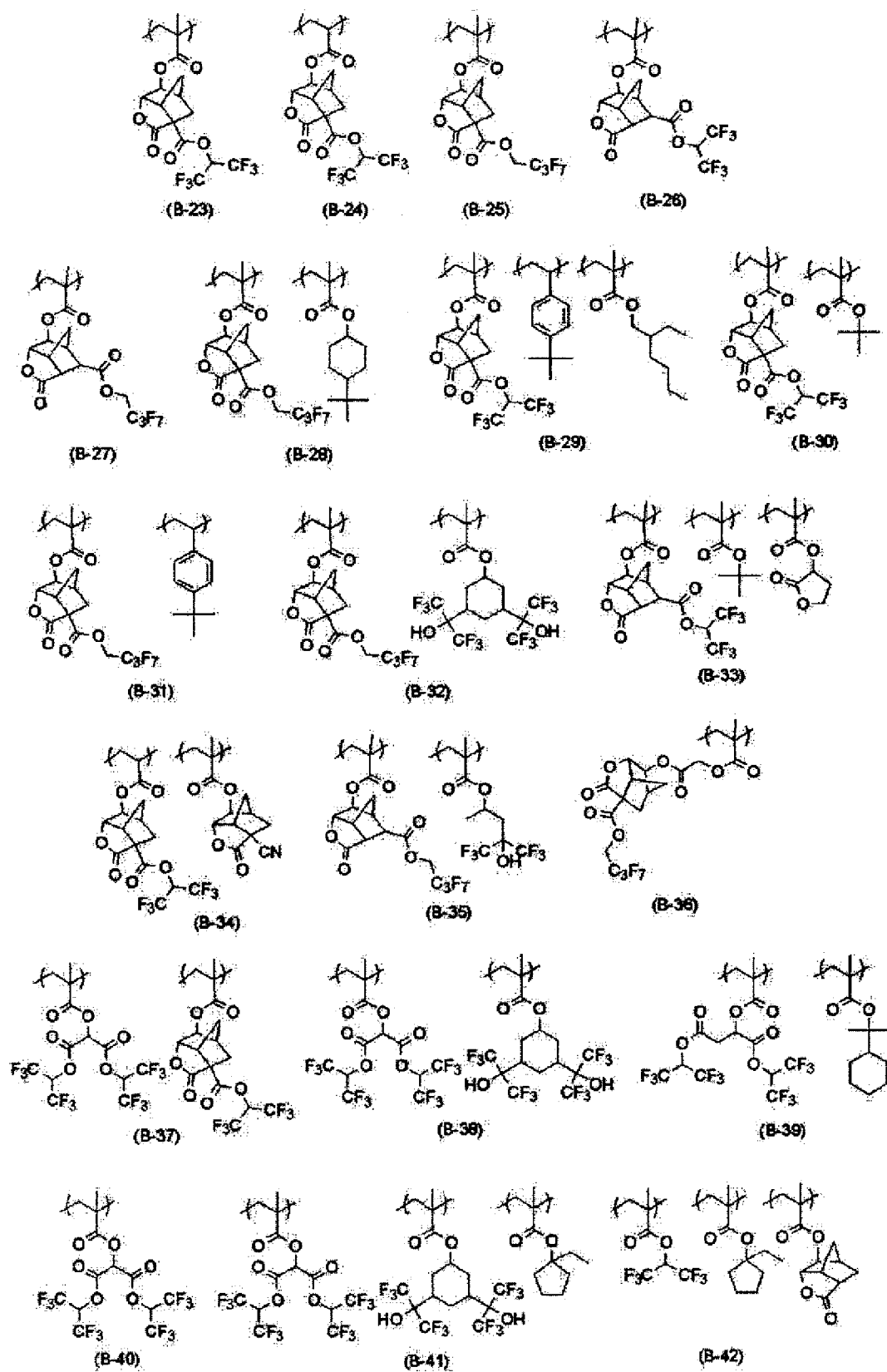
[0297]

[化73]



[0298]

[化74]



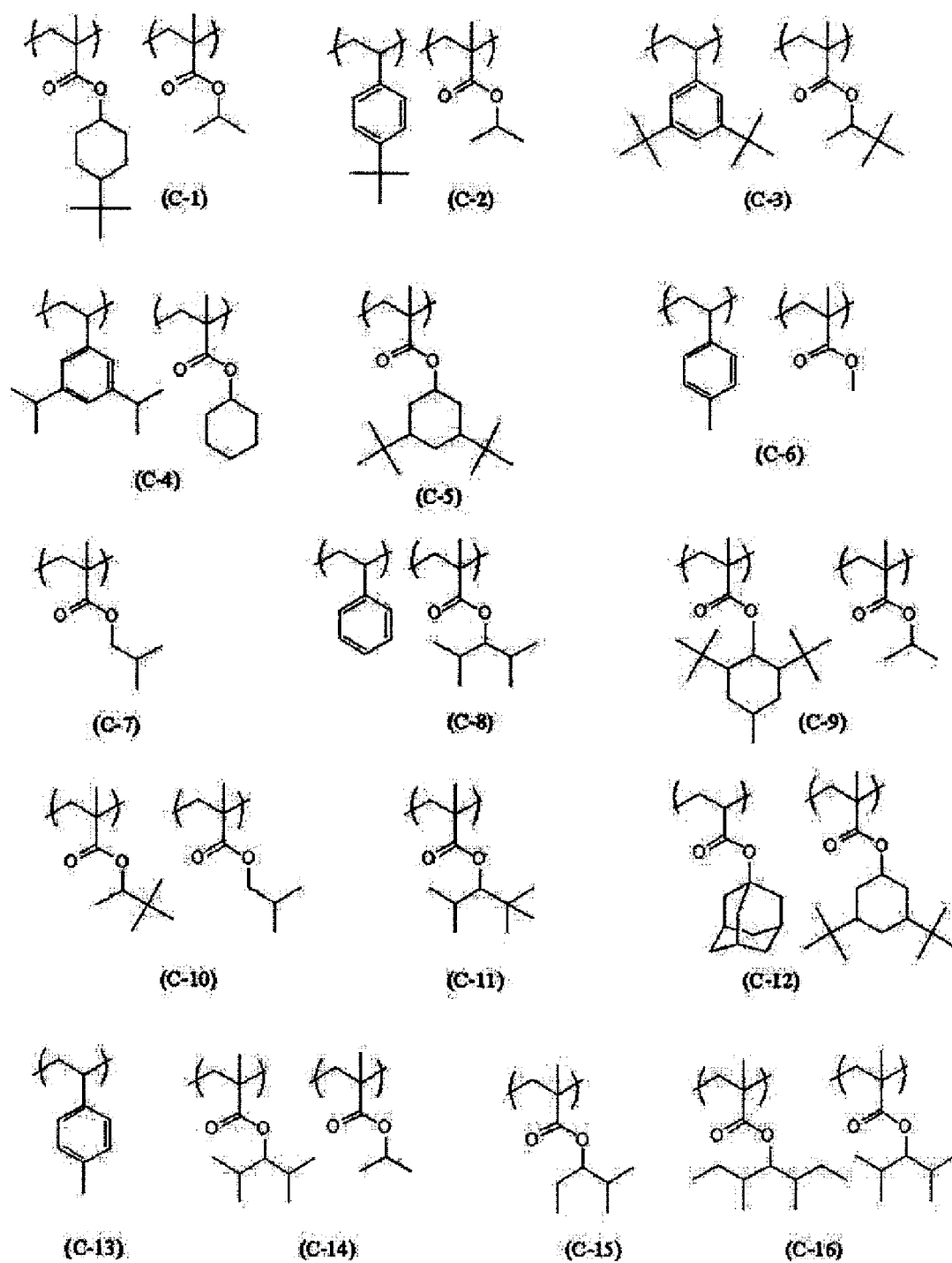
[0299]

[表1]

樹脂	組成比	分子量	分散度
B-1	50/50	4800	1.4
B-2	50/50	5100	2.1
B-3	40/60	6600	1.8
B-4	100	5500	1.7
B-5	45/55	4400	1.6
B-6	50/50	8000	1.5
B-7	40/10/50	6200	1.6
B-8	50/50	5800	1.5
B-9	80/20	4800	1.8
B-10	50/20/30	4900	1.9
B-11	50/10/40	5300	2.0
B-12	40/20/40	5500	1.4
B-13	60/40	5900	1.3
B-14	50/50	6200	1.5
B-15	40/15/45	8100	1.8
B-16	57/39/2/2	6000	1.6
B-17	45/20/35	6600	1.6
B-18	40/30/30	5500	1.7
B-19	100	4900	1.6
B-20	100	4400	1.8
B-21	60/40	4500	1.9
B-22	55/45	6200	1.3
B-23	100	5700	1.5
B-24	100	5800	2.0
B-25	100	8000	1.5
B-26	100	6000	1.6
B-27	100	6200	1.8
B-28	50/50	6500	1.7
B-29	90/8/2	6500	1.5
B-30	90/10	6900	1.7
B-31	95/5	4900	1.8
B-32	80/20	5200	1.9
B-33	75/15/10	5900	1.6
B-34	75/25	8000	1.5
B-35	80/20	5700	1.4
B-36	100	5300	1.7
B-37	20/80	5400	1.6
B-38	50/50	4800	1.6
B-39	70/30	4500	1.6
B-40	100	5500	1.5
B-41	40/40/20	5800	1.5
B-42	35/35/30	6200	1.4

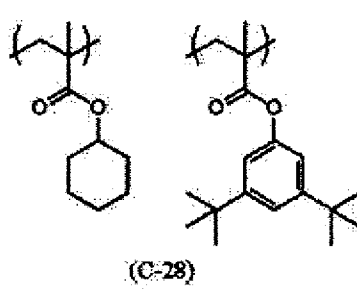
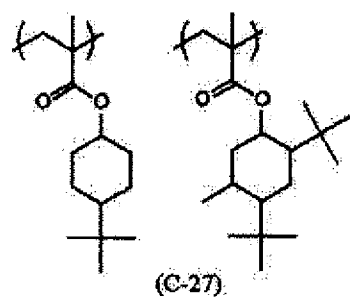
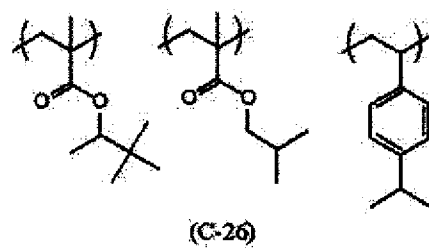
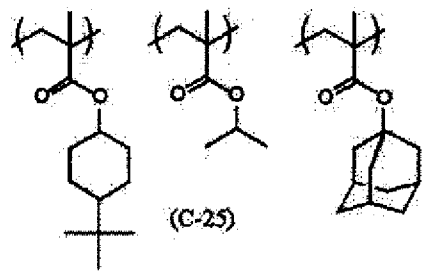
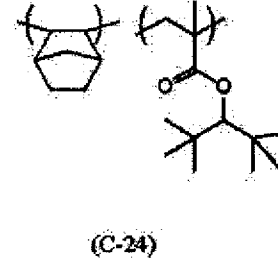
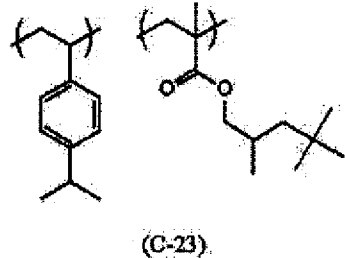
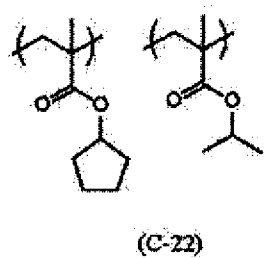
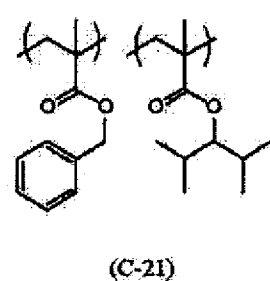
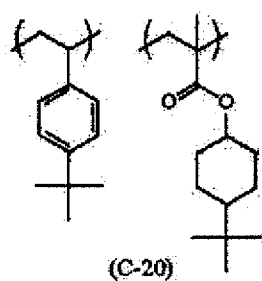
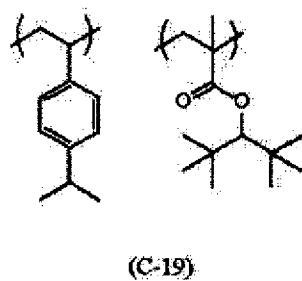
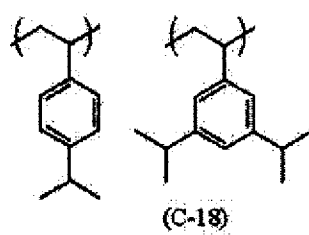
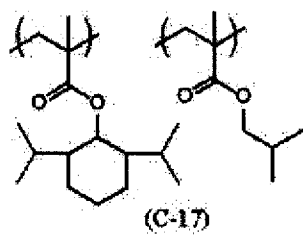
[0300]

[化75]



[0301]

[化76]



[0302]

[表2]

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

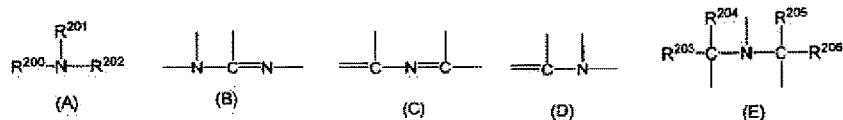
[0303] [4] 酸拡散制御剤

本発明の組成物は、酸拡散制御剤を含有することが好ましい。酸拡散制御剤は、露光時に酸発生剤等から発生する酸をトラップし、余分な発生酸による、未露光部における酸分解性樹脂の反応を抑制するクエンチャーとして作用するものである。酸拡散制御剤としては、塩基性化合物、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物、又は、活性光線又は放

射線の照射により上記化合物（B）から発生する酸に対して相対的に弱酸となるオニウム塩を使用することができる。

[0304] 塩基性化合物としては、好ましくは、下記式（A）～（E）で示される構造を有する化合物を挙げることができる。

[0305] [化77]



[0306] 一般式（A）及び（E）中、

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

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

[0307] 上記アルキル基について、置換基を有するアルキル基としては、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基、又は炭素数1～20のシアノアルキル基が好ましい。

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

[0308] 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、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジン等を挙げることができ、更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

好ましい化合物の具体例としては、US 2012/0219913 A1 <0379>に例示された化合物を挙げることができる。

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

[0309] アミン化合物は、1級、2級、3級のアミン化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアミン化合物が好ましい。アミン化合物は、3級アミン化合物であることがより好ましい。アミン化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、更に好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})-$ ）若しくはオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ）若しくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、更に好ましくはオキシエチレン基である。

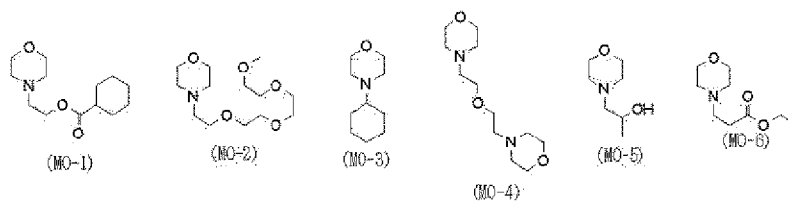
[0310] アンモニウム塩化合物は、1級、2級、3級又は4級のアンモニウム塩化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアンモニウム塩化合物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。アンモニウム塩化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、更に好ましくは4～6個で

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

[0311] アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、フォスフェート等が挙げられるが、中でもハロゲン原子、スルホネートが好ましい。

また、下記化合物も塩基性化合物として好ましい。

[0312] [化78]



[0313] 塩基性化合物としては、上述した化合物のほかに、特開2011-22560号公報<0180>~<0225>、特開2012-137735号公報<0218>~<0219>、国際公開パンフレットWO2011/158687A1<0416>~<0438>に記載されている化合物等を使用することもできる。

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

[0314] 本発明の組成物は、塩基性化合物を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、塩基性化合物の含有率は、組成物の固形分を基準として、通常、0.001~10質量%、好ましくは0.01~5質量%である。

酸発生剤（酸発生剤（A'）を含む）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は2.5以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時によるレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から300以下が好ましい。酸発生剤／塩基性化合物（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。

[0315] 窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（以下

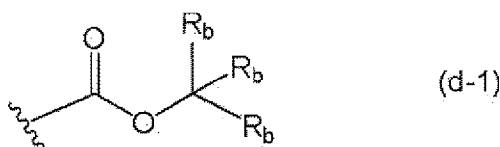
、「化合物（Ｃ）」ともいう。）は、酸の作用により脱離する基を窒素原子上に有するアミン誘導体であることが好ましい。

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

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

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

[0316] [化79]



[0317] 一般式（ｄ－１）において、

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

R bが示すアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。R bが示すアルコキシアルキル基についても同様である。

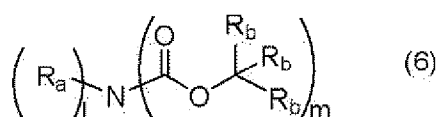
[0318] R bとして好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。より好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基である。

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

一般式(d-1)で表される基の具体的な構造としては、US 2012/0135348 A1 <0466>に開示された構造を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

[0319] 化合物(C)は、下記一般式(6)で表される構造を有するものであることが特に好ましい。

[0320] [化80]



[0321] 一般式(6)において、R_aは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。lが2のとき、2つのR_aは同じでも異なってもよく、2つのR_aは相互に連結して式中の窒素原子と共に複素環を形成していてもよい。該複素環には式中の窒素原子以外のヘテロ原子を含んでいてもよい。

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

lは0～2の整数を表し、mは1～3の整数を表し、l+m=3を満たす。

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

[0322] 上記R_aのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基(これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、上記基で置換されていてもよい)の具体例としては、R_bについて前述した具体例と同様な基が挙げられる。

本発明における特に好ましい化合物(C)の具体的な例としては、US 2

012/0135348 A1 <0475>に開示された化合物を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

[0323] 一般式(6)で表される化合物は、特開2007-298569号公報、特開2009-199021号公報などに基づき合成することができる。

本発明において、酸の作用により脱離する基を窒素原子上に有する低分子化合物(C)は、一種単独でも又は2種以上を混合しても使用することができる。

本発明の組成物における化合物(C)の含有量は、組成物の全固形分を基準として、0.001~20質量%であることが好ましく、より好ましくは0.001~10質量%、更に好ましくは0.01~5質量%である。

[0324] 活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物(以下、「化合物(PA)」ともいう。)は、プロトンアクセプター性官能基を有し、且つ、活性光線又は放射線の照射により分解して、プロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化する化合物である。

[0325] 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、下記式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0326] [化81]



[0327] 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。

[0328] 化合物(PA)は、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンア

クセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する。ここでプロトンアクセプター性の低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性への変化とは、プロトンアクセプター性官能基にプロトンが付加することに起因するプロトンアクセプター性の変化であり、具体的には、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物（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。

プロトンアクセプター性は、pH測定を行うことによって確認することができる。

[0329] 本発明においては、活性光線又は放射線の照射により化合物（PA）が分解して発生する化合物の酸解離定数 pK_a が、 $pK_a < -1$ を満たすことが好ましく、より好ましくは $-1.3 < pK_a < -1$ であり、更に好ましくは $-1.3 < pK_a < -3$ である。

[0330] 本発明に於いて、酸解離定数 pK_a とは、水溶液中での酸解離定数 pK_a のことを表し、例えば、化学便覧（I I）（改訂4版、1993年、日本化学会編、丸善株式会社）に記載のものであり、この値が低いほど酸強度が大きいことを示している。水溶液中での酸解離定数 pK_a は、具体的には、無限希釈水溶液を用い、25℃での酸解離定数を測定することにより実測することができ、また、下記ソフトウェアパッケージ1を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を、計算により求めることもできる。本明細書中に記載した pK_a の値は、全て、このソフトウェアパッケージを用いて計算により求めた値を示している。

[0331] ソフトウェアパッケージ1： Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris (1994-2007 ACD/Labs)。

[0332] 化合物（PA）は、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する上記プロトン付加体として、例えば、下記一般式（PA-1）で表される化

物を発生する。一般式 (PA-1) で表される化合物は、プロトンアクセプター性官能基とともに酸性基を有することにより、化合物 (PA) に比べてプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物である。

[0333] [化82]



[0334] 一般式 (PA-1) 中、

Qは、 $-SO_3H$ 、 $-CO_2H$ 、又は $-W_1NHW_2R_f$ を表す。ここで、 R_f は、アルキル基（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6～30）を表し、 W_1 及び W_2 は、各々独立に、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ を表す。

Aは、単結合又は2価の連結基を表す。

Xは、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ を表す。

nは、0又は1を表す。

Bは、単結合、酸素原子、又は $-N(R_x)R_y-$ を表す。ここで、 R_x は水素原子又は1価の有機基を表し、 R_y は単結合又は2価の有機基を表す。 R_x は、 R_y と結合して環を形成していてもよく、Rと結合して環を形成していてもよい。

Rは、プロトンアクセプター性官能基を有する1価の有機基を表す。

[0335] 一般式 (PA-1) について更に詳細に説明する。

Aにおける2価の連結基としては、好ましくは炭素数2～12の2価の連結基であり、例えば、アルキレン基、フェニレン基等が挙げられる。より好ましくは少なくとも1つのフッ素原子を有するアルキレン基であり、好ましい炭素数は2～6、より好ましくは炭素数2～4である。アルキレン鎖中に酸素原子、硫黄原子などの連結基を有していてもよい。アルキレン基は、特に水素原子数の30～100%がフッ素原子で置換されたアルキレン基が好ましく、Q部位と結合した炭素原子がフッ素原子を有することがより好ましい。更にはパーフルオロアルキレン基が好ましく、パーフロロエチレン基、

パーフロロプロピレン基、パーフロロブチレン基がより好ましい。

[0336] R_x における1価の有機基としては、好ましくは炭素数1～30の有機基であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げることができる。これら基は更に置換基を有していてもよい。

R_x におけるアルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1～20の直鎖及び分岐アルキル基であり、アルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有していてもよい。

R_x におけるシクロアルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数3～20の単環シクロアルキル基又は多環シクロアルキル基であり、環内に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有していてもよい。

R_x におけるアリール基としては、置換基を有してもよく、好ましくは炭素数6～14のものが挙げられ、例えば、フェニル基及びナフチル基等が挙げられる。

R_x におけるアラルキル基としては、置換基を有してもよく、好ましくは炭素数7～20のものが挙げられ、例えば、ベンジル基及びフェネチル基等が挙げられる。

R_x におけるアルケニル基は、置換基を有してもよく、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このアルケニル基の炭素数は、3～20であることが好ましい。このようなアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基及びスチリル基等が挙げられる。

[0337] R_x が更に置換基を有する場合の置換基としては、例えばハロゲン原子、直鎖、分岐又は環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ヒドラジノ基及び、ヘテロ環基などが挙げられる。

[0338] R_y における2価の有機基としては、好ましくはアルキレン基を挙げることができる。

R_x と R_y が互いに結合して形成してもよい環構造としては、窒素原子を含む5～10員の環、特に好ましくは6員の環が挙げられる。

[0339] R におけるプロトンアクセプター性官能基とは、上記の通りであり、アザクラウンエーテル、1～3級アミン、ピリジンやイミダゾールといった窒素を含む複素環式芳香族構造などを有する基が挙げられる。

このような構造を有する有機基として、好ましい炭素数は4～30の有機基であり、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げることができる。

[0340] R におけるプロトンアクセプター性官能基又はアンモニウム基を含むアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基に於けるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基は、上記 R_x として挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基と同様のものである。

[0341] B が $-N(R_x)R_y-$ の時、 R と R_x が互いに結合して環を形成していることが好ましい。環構造を形成することによって、安定性が向上し、これを用いた組成物の保存安定性が向上する。環を形成する炭素数は4～20が好ましく、単環式でも多環式でもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでいてもよい。

単環式構造としては、窒素原子を含む4員環、5員環、6員環、7員環、8員環等を挙げることができる。多環式構造としては、2又は3以上の単環式構造の組み合わせから成る構造を挙げることができる。

[0342] Q により表される $-W_1NHW_2R_f$ における R_f として、好ましくは炭素数1～6のフッ素原子を有してもよいアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である。また、 W_1 及び W_2 としては、少なくとも一方が $-SO_2-$ であることが好ましく、より好ましくは W_1 及び W_2 の両方が $-SO_2-$ である場合である。

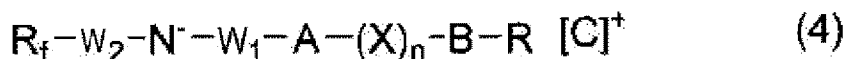
Qは、酸基の親水性の観点から、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 又は $-\text{CO}_2\text{H}$ であることが特に好ましい。

一般式(PA-1)で表される化合物の内、Q部位がスルホン酸である化合物は、一般的なスルホンアミド化反応を用いることで合成できる。例えば、ビススルホニルハライド化合物の一方のスルホニルハライド部を選択的にアミン化合物と反応させて、スルホンアミド結合を形成した後、もう一方のスルホニルハライド部分を加水分解する方法、あるいは環状スルホン酸無水物をアミン化合物と反応させ開環させる方法により得ることができる。

[0343] 化合物(PA)は、イオン性化合物であることが好ましい。プロトンアクセプター性官能基はアニオン部、カチオン部のいずれに含まれていてもよいが、アニオン部位に含まれていることが好ましい。

化合物(PA)として、好ましくは下記一般式(4)～(6)で表される化合物が挙げられる。

[0344] [化83]



[0345] 一般式(4)～(6)において、A、X、n、B、R、 R_f 、 W_1 及び W_2 は、一般式(PA-1)における各々と同義である。

C^+ はカウンターカチオンを示す。

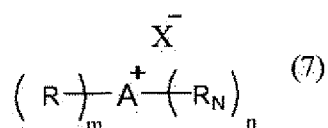
カウンターカチオンとしては、オニウムカチオンが好ましい。より詳しくは、前述の酸発生剤(B')における一般式(ZI')における S^+ (R_{201})(R_{202})(R_{203})として説明されているスルホニウムカチオン、一般式(ZII')における I^+ (R_{204})(R_{205})として説明されているヨードニウムカチオンが好ましい例として挙げられる。

化合物(PA)の具体例としては、US2011/0269072A1

<0280>に例示された化合物を挙げることが出来る。

[0346] また、本発明においては、一般式（PA-1）で表される化合物を発生する化合物以外の化合物（PA）も適宜選択可能である。例えば、イオン性化合物であって、カチオン部にプロトンアクセプター部位を有する化合物を用いてもよい。より具体的には、下記一般式（7）で表される化合物などが挙げられる。

[0347] [化84]



[0348] 式中、Aは硫黄原子又はヨウ素原子を表す。

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

Rは、アリール基を表す。

R_Nは、プロトンアクセプター性官能基で置換されたアリール基を表す。X⁻は、対アニオンを表す。

X⁻の具体例としては、前述した化合物（B）における非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

R及びR_Nのアリール基の具体例としては、フェニル基が好ましく挙げられる。

[0349] R_Nが有するプロトンアクセプター性官能基の具体例としては、前述の式（PA-1）で説明したプロトンアクセプター性官能基と同様である。

以下に、カチオン部にプロトンアクセプター部位を有するイオン性化合物の具体例としては、US2011/0269072A1 <0291>に例示された化合物を挙げることが出来る。

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

[0350] 化合物（PA）は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

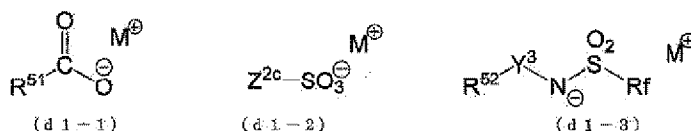
化合物（PA）の含有量は、組成物の全固形分を基準として、0.1～10質量%が好ましく、1～8質量%がより好ましい。

[0351] 本発明の組成物は、更に、“活性光線又は放射線の照射により上記化合物（B）から発生する酸”に対して相対的に弱酸となるオニウム塩を酸拡散制御剤として含有することができる。

化合物（B）と、上記オニウム塩を混合して用いた場合、活性光線性又は放射線の照射により化合物（B）から生じた酸が未反応の弱酸アニオンを有するオニウム塩と衝突すると、塩交換により弱酸を放出して強酸アニオンを有するオニウム塩を生じる。この過程で強酸がより触媒能の低い弱酸に交換されるため、見かけ上、酸が失活して酸拡散の制御を行うことができる。

[0352] 上記オニウム塩としては、下記一般式（d1-1）～（d1-3）で表される化合物であることが好ましい。

[0353] [化85]



[0354] 式中、 R^{51} は置換基を有してもよい炭化水素基であり、 Z^{2c} は置換基を有してもよい炭素数1～30の炭化水素基（ただし、Sに隣接する炭素にはフッ素原子は置換されていないものとする）であり、 R^{52} は有機基であり、 Y^3 は直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキレン基又はアリーレン基であり、 R^f はフッ素原子を含む炭化水素基であり、 M^+ は各々独立に、スルホニウム又はヨードニウムカチオンである。

[0355] M^+ として表されるスルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンの好ましい例としては、上記化合物（B）におけるカチオン、上記一般式（Z1'）で表される化合物におけるスルホニウムカチオン、及び、上記一般式（Z11'）で表される化合物におけるヨードニウムカチオンで説明した具体例

を挙げることができる。

[0356] 一般式 (d 1 - 1) で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開 2012-242799 号公報の段落<0198>に例示された構造を挙げることが出来る。

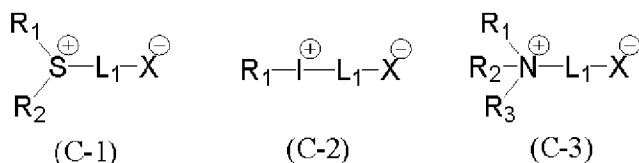
一般式 (d 1 - 2) で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開 2012-242799 号公報の段落<0201>に例示された構造を挙げることが出来る。

一般式 (d 1 - 3) で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開 2012-242799 号公報の段落<0209>及び<0210>に例示された構造を挙げることが出来る。

[0357] 上記オニウム塩は、(C) カチオン部位とアニオン部位を同一分子内に有し、かつ、該カチオン部位とアニオン部位が共有結合により連結している化合物（以下、「化合物 (CA)」ともいう。）であってもよい。

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

[0358] [化86]



[0359] 一般式 (C-1) ~ (C-3) 中、

R_1 、 R_2 、 R_3 は、炭素数 1 以上の置換基を表す。

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

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

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 L_1 は互いに結合して環構造を形成してもよい。また

、(C-3)において、 $R_1 \sim R_3$ のうち2つを合わせて、N原子と2重結合を形成してもよい。

[0360] $R_1 \sim R_3$ における炭素数1以上の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、シクロアルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基などが挙げられる。好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。

[0361] 2価の連結基としての L_1 は、直鎖状若しくは分岐鎖状アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、及びこれらの2種以上を組み合わせる基等が挙げられる。 L_1 は、より好ましくは、アルキレン基、アリーレン基、エーテル結合、エステル結合、及びこれらの2種以上を組み合わせる基である。

一般式(C-1)で表される化合物の好ましい例としては、特開2013-6827号公報の段落<0037>~<0039>及び特開2013-8020号公報の段落<0027>~<0029>に例示された化合物を挙げることが出来る。

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

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

[0362] 活性光線又は放射線の照射により上記化合物(B)から発生する酸に対して相対的に弱酸となるオニウム塩の含有量は、組成物の固形分基準で、0.5~10.0質量%であることが好ましく、0.5~8.0質量%であることがより好ましく、1.0~8.0質量%であることがさらに好ましい。

[0363]〔5〕溶剤

組成物は、通常、溶剤を含有する。

組成物を調製する際に使用することができる溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数4～10）、環を有してもよいモノケトン化合物（好ましくは炭素数4～10）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルビン酸アルキル等の有機溶剤を挙げることができる。これらの溶剤の具体例は、米国特許出願公開2008/0187860号明細書<0441>～<0455>に記載のものを挙げることができる。

[0364] 本発明においては、有機溶剤として構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。

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

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比（質量）は、1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、更に好ましくは

20/80～60/40である。水酸基を含有しない溶剤を50質量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

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

[0365]〔6〕界面活性剤

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

[0366] 組成物が界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

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

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

[0367] これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また、いくつかの組み合わせで使用してもよい。

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

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

向上させることができる。

[0368] 〔7〕 その他添加剤

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

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

[0369] 組成物がカルボン酸オニウム塩を含有する場合、その含有量は、組成物の全固形分に対し、一般的には0.1～20質量%、好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～7質量%である。

本発明の組成物には、必要に応じて更に、酸増殖剤、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、アルカリ可溶性樹脂、溶解阻止剤及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量1000以下のフェノール化合物、カルボキシ基を有する脂環族、又は脂肪族化合物）等を含有させることができる。

[0370] このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4,916,210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

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

[0371] 本発明における組成物は、解像力向上の観点から、膜厚80nm以下のレジスト膜とすることが好ましい。組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定

して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

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

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

[0372] 本発明における組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは上記混合溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、所定の支持体（基板）上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは 0.1 μm 以下、より好ましくは 0.05 μm 以下、更に好ましくは 0.03 μm 以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。フィルター濾過においては、例えば特開 2002-62667 号公報のように、循環的な濾過を行ったり、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して濾過を行ったりしてもよい。また、組成物を複数回濾過してもよい。更に、フィルター濾過の前後で、組成物に対して脱気処理などを行ってもよい。

[0373] 本発明の組成物は、活性光線又は放射線の照射により反応して性質が変化する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、インプリント用モールド構造体の作製、更にその他のフォトファブリケーション工程、平版印刷板、酸硬化性組成物に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。

[0374] 〔8〕パターン形成方法

次に、本発明に係るパターン形成方法について説明する。

本発明のパターン形成方法は、以下の工程を少なくとも有する。

(i) 本発明の組成物を用いて、膜（感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物膜、組成物膜、レジスト膜）を形成する工程、

(i i) 該膜に活性光線又は放射線を照射（露光）する工程（露光工程）、及び

(i i i) 活性光線又は放射線を照射した（露光された）膜を有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程（現像工程）、を含む。

本発明のパターン形成方法は、典型的には、ネガ型のパターンを形成するネガ型パターン形成方法である。

[0375] 上記工程（i i）における露光は、液浸露光であってもよい。

本発明のパターン形成方法は、（i i）露光工程の後に、（i v）加熱工程を含むことが好ましい。

[0376] 本発明のパターン形成方法は、（v）アルカリ現像液を用いて現像する工程を更に含んでもよい。この工程を含むことにより、US 8 227 183 B 2号公報のFIG. 1～FIG. 11などで説明されているように、マスクの光学像の1／2のパターンを得ることが可能となる。なお、工程（i i i）と工程（v）の順番は特に問わない。

本発明のパターン形成方法は、（i i）露光工程を、複数回含んでもよい。

本発明のパターン形成方法は、（i v）加熱工程を、複数回含んでもよい。

[0377] 本発明のレジスト膜は、上記した本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から形成されるものであり、より具体的には、基材に、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を塗布することにより形成される膜であることが好ましい。本発明のパターン形成方法に於いて、感活性光線性又は感放射

線性樹脂組成物による膜を基板上に形成する工程、膜を露光する工程、及び現像工程は、一般的に知られている方法により行うことができる。

[0378] 製膜後、露光工程の前に、前加熱工程（PB ; Prebake）を含むことも好ましい。

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

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

加熱時間は30～300秒が好ましく、30～180秒がより好ましく、30～90秒が更に好ましい。

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

ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターンプロファイルが改善する。

[0379] 本発明における露光装置に用いられる光源波長に制限は無いが、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X線、電子線等を挙げることができ、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下、特に好ましくは1～200nmの波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、EUV（13nm）、電子線等であり、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV又は電子線が好ましく、ArFエキシマレーザーであることがより好ましい。

[0380] また、本発明の露光を行う工程においては液浸露光方法を適用することができる。

液浸露光方法は、位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることが可能である。

液浸露光を行う場合には、（１）基板上に膜を形成した後、露光する工程の前に、及び／又は（２）液浸液を介して膜に露光する工程の後、膜を加熱

する工程の前に、膜の表面を水系の薬液で洗浄する工程を実施してもよい。

液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつ膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう、屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源がA r Fエキシマレーザー（波長：193nm）である場合には、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。

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

このような添加剤としては、例えば、水とほぼ等しい屈折率を有する脂肪族系のアルコールが好ましく、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。水とほぼ等しい屈折率を有するアルコールを添加することにより、水中のアルコール成分が蒸発して含有濃度に変化しても、液体全体としての屈折率変化を極めて小さくできるといった利点を得られる。

[0381] 一方で、193nm光に対して不透明な物質や屈折率が水と大きく異なる不純物が混入した場合、レジスト上に投影される光学像の歪みを招くため、使用する水としては、蒸留水が好ましい。更にイオン交換フィルター等を通して濾過を行った純水を用いてもよい。

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

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

[0382] 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を用いて形成したレジスト膜の後退接触角は温度23±3℃、湿度45±5%において70°

以上であり、液浸媒体を介して露光する場合に好適であり、 75° 以上であることが好ましく、 $75 \sim 85^{\circ}$ であることがより好ましい。

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

[0383] 液浸露光工程に於いては、露光ヘッドが高速でウェハ上をスキャンし露光パターンを形成していく動きに追隨して、液浸液がウェハ上を動く必要があるので、動的な状態に於けるレジスト膜に対する液浸液の接触角が重要になり、液滴が残存することなく、露光ヘッドの高速なスキャンに追隨する性能がレジストには求められる。

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

[0384] 本発明のパターン形成方法が、アルカリ現像液を用いて現像する工程を更に有する場合、アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、 n -プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、 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、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。

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。

[0385] アルカリ現像の後に行うリンス処理におけるリンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

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

[0386] 有機溶剤を含有する現像液を用いて現像する工程における当該現像液（以下、有機系現像液とも言う）としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができる。

ケトン系溶剤としては、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、2-ヘプタノン（メチルアミルケトン）、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケト

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

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

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

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

アミド系溶剤としては、例えば、*N*－メチルー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。

[0387] 炭化水素系溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

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

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

[0388] 特に、有機系現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有する現像液であるのが好ましい。

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

[0389] 有機系現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。

界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、イオン性や非イオン性のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。これらのフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭62－36663号公報、特開昭61－226746号公報、特開昭61－226745号公報、特開昭62－170950号公報、特開昭63－34540

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

[0390] 界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、通常 0.001~5 質量%、好ましくは 0.005~2 質量%、更に好ましくは 0.01~0.5 質量%である。

[0391] また、有機系現像液には、特開 2013-11833 号公報の特に<0032>~<0063>に記載されているように、含窒素化合物を含ませることもできる。また、含窒素化合物としては、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が含有してもよい上述の塩基性化合物を挙げることができる。

[0392] 現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

[0393] 上記各種の現像方法が、現像装置の現像ノズルから現像液をレジスト膜に向けて吐出する工程を含む場合、吐出される現像液の吐出圧（吐出される現像液の単位面積あたりの流速）は好ましくは $2 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、より好ましくは $1.5 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、更に好ましくは $1 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下である。流速の下限は特に無いが、スループットを考慮すると $0.2 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以上が好ましい。

吐出される現像液の吐出圧を上記の範囲とすることにより、現像後のレジ

スト残渣に由来するパターンの欠陥を著しく低減することができる。

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

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

[0394] 現像液の吐出圧を調整する方法としては、例えば、ポンプなどで吐出圧を調整する方法や、加圧タンクからの供給で圧力を調整することで変える方法などを挙げることができる。

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

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むことが好ましい。

[0395] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後のリンス工程に用いるリンス液としては、レジストパターンを溶解しなければ特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用することができる。前記リンス液としては、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。

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

[0396] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、より好ましくは、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、更に好ましくは、アルコール系溶剤又はエステル系溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、特に好ましくは、1価ア

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

[0397] ここで、リンス工程で用いられる1価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状の1価アルコールが挙げられ、具体的には、1-ブタノール、2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、シクロペンタノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノールなどを用いることができ、特に好ましい炭素数5以上の1価アルコールとしては、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノールなどを用いることができる。

[0398] 前記各成分は、複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合し使用してもよい。

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

[0399] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に用いるリンス液の蒸気圧は、20℃に於いて0.05kPa以上、5kPa以下が好ましく、0.1kPa以上、5kPa以下が更に好ましく、0.12kPa以上、3kPa以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を0.05kPa以上、5kPa以下にすることにより、ウェハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウェハ面内の寸法均一性が良化する。

[0400] リンス液には、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

[0401] リンス工程においては、有機溶剤を含む現像液を用いる現像を行ったウェハを前記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、たとえば、一定速度で回転している基板上にリンス

液を吐出しつつづける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2000rpm～4000rpmの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。また、リンス工程の後に加熱工程（Post Bake）を含むことも好ましい。ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。リンス工程の後の加熱工程は、通常40～160℃、好ましくは70～95℃で、通常10秒～3分、好ましくは30秒から90秒間行う。

[0402] 本発明のパターン形成方法は、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レジストパターンは、例えば特開平3-270227及び特開2013-164509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。

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、及び、この製造方法により製造された電子デバイスにも関する。

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

実施例

[0403] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

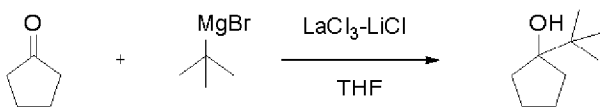
下記表1中で使用した各種成分を以下にまとめて示す。

[0404] （合成例）

[モノマーM-2の合成]

[0405]

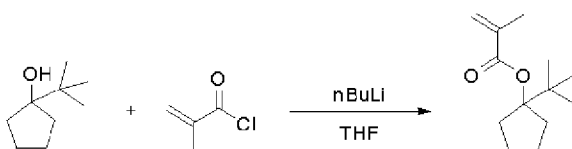
[化87]



A

[0406]三口フラスコにシクロペンタノン（8.4 g）、テトラヒドロフラン（200 mL）を加え0℃に冷却した後に、当該温度を維持しながら、ランタントリクロリドビスリチウムクロリド錯体（0.6 mol/Lテトラヒドロフラン溶液）166 mLを滴下し、30分間攪拌した。さらに、ここに、0℃下で、*t*-ブチルマグネシウムブロミド（1.0 mol/Lテトラヒドロフラン溶液）100 mLを滴下し2時間攪拌した。続いて、飽和塩化アンモニウム水溶液100 mLを添加し、水相から生成物を酢酸エチル200 mLで2回抽出した。得られた有機相を、飽和重曹水、飽和食塩水で洗浄した後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、化合物Aを12.6 g得た（収率88%）。

[0407] [化88]



A

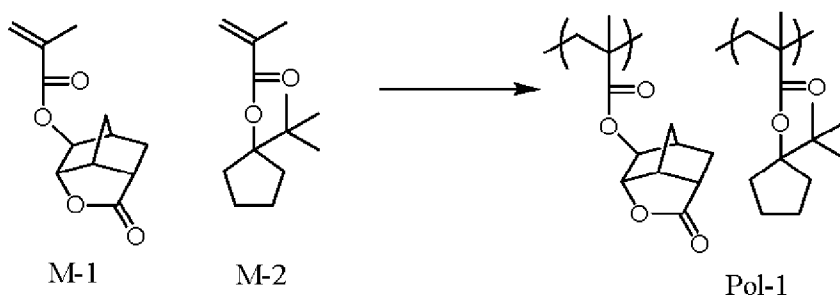
M-2

[0408] 化合物A（12.6 g）をテトラヒドロフラン200 mLに加え、-40℃に冷却した。当該温度を維持しながら、ノルマルブチルリチウム（1.6 mol/Lヘキサン溶液）55 mLを滴下し、0℃で1時間攪拌した。反応液を再び-40℃に冷却した後、メタクリロイルクロリド8.4 gを滴下し、室温まで昇温した。1時間攪拌後、0℃まで冷却し、水100 mLを添加した。水相から生成物を酢酸エチル200 mLで2回抽出した。得られた有機相を、水、飽和食塩水で洗浄した後、溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、モノマーM-2（13.2 g）を得た（収率86%）。

[0409] [樹脂（P-1）の合成]

シクロヘキサノン 28.96質量部を窒素気流下、85℃に加熱した。この液を攪拌しながら、22.2質量部の下記構造式M-1で表されるモノマー、21.03質量部のモノマーM-2、115.9質量部のシクロヘキサノン、1.65質量部の2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル〔V-601、和光純薬工業（株）製〕の混合溶液を6時間かけて滴下した。滴下終了後、85℃で更に2時間攪拌した。反応液を放冷後、多量のメタノール／水（質量比7：1）で再沈殿、ろ過し、得られた固体を送風乾燥することで、本発明の樹脂（P o l - 1）を39.3質量部得た。

[0410] [化89]

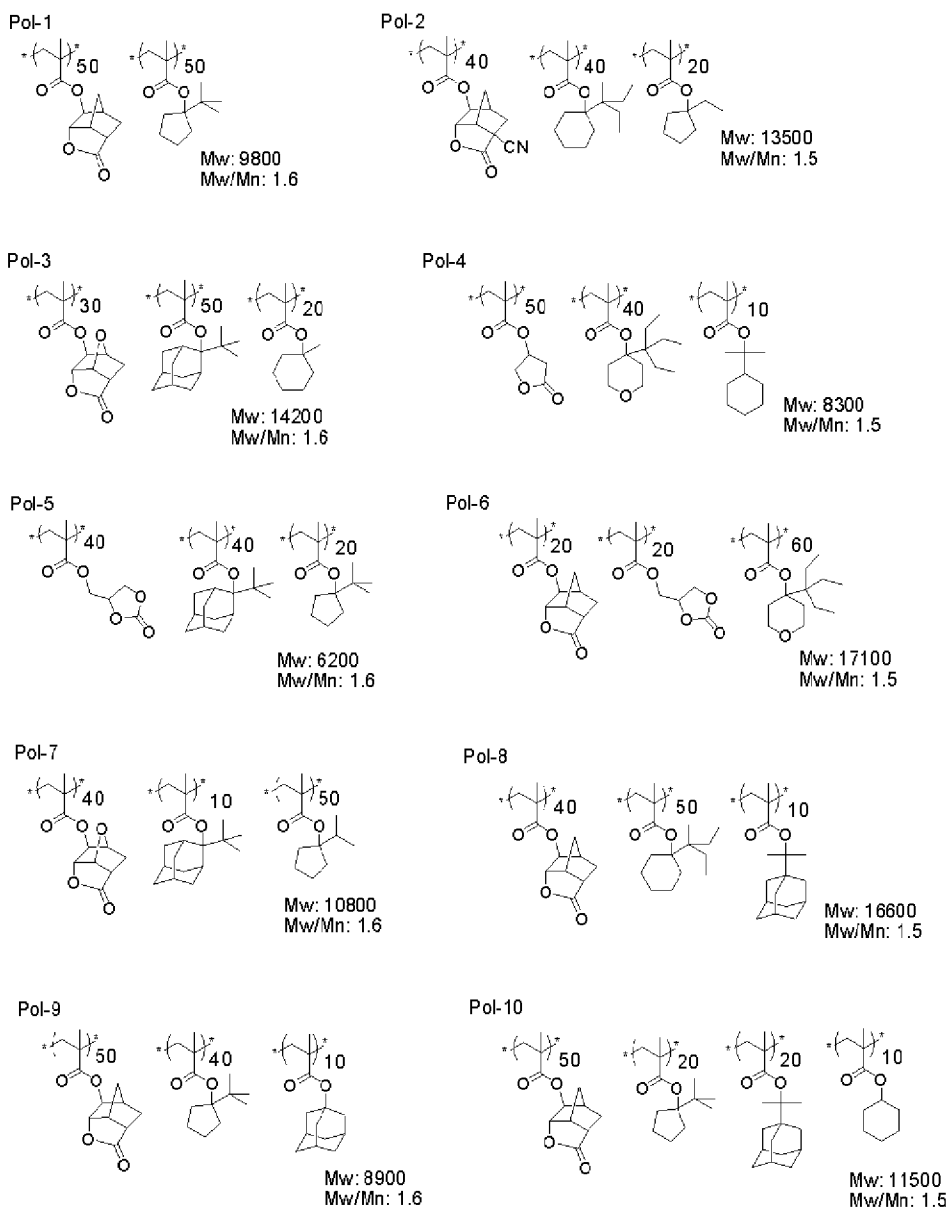


[0411] 各繰り返し単位に対応するモノマーを、所望の組成比（モル比）となるように使用した以外は、上記合成例と同様にして、樹脂（P o l - 2）～（P o l - 11）を合成した。

なお、以下の樹脂（P o l - 1）～（P o l - 11）中の各繰り返し単位の右側に記載される数値は、各繰り返し単位のモル％を表す。

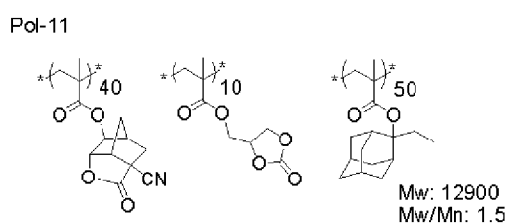
[0412]

[化90]



[0413] なお、比較例で使用した樹脂としては、以下の樹脂を使用した。

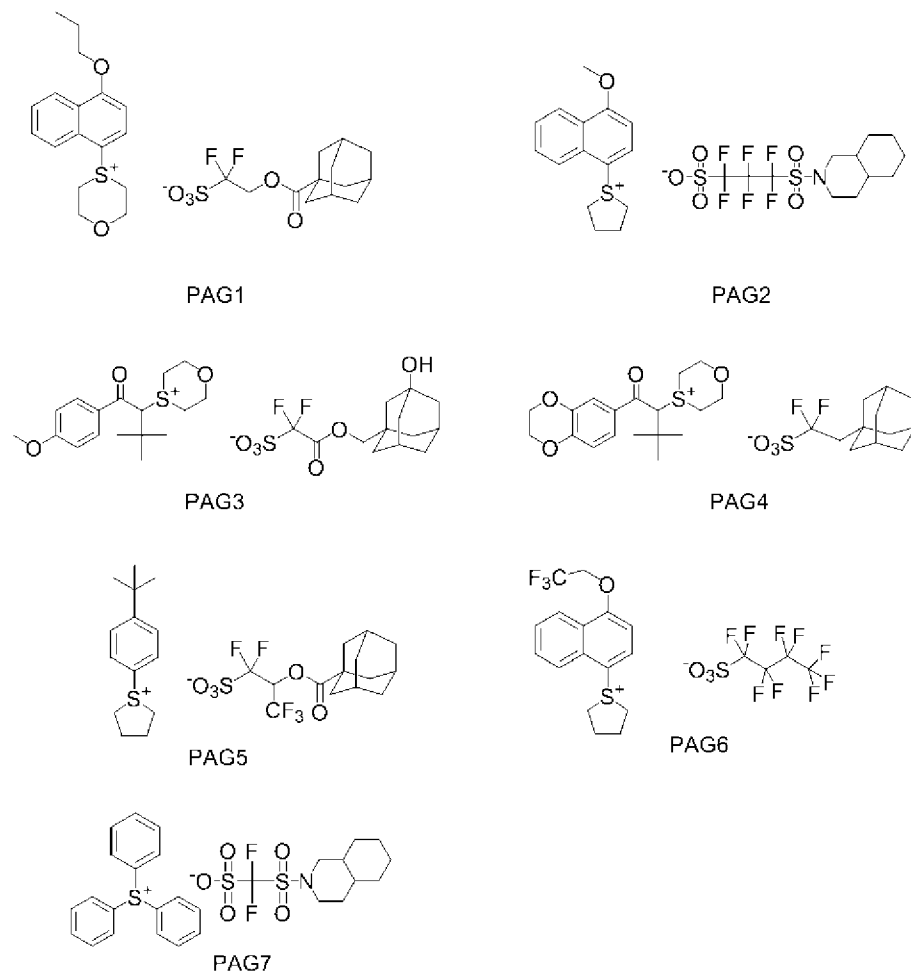
[0414] [化91]



[0415] 酸発生剤としては、以下の化合物を使用した。

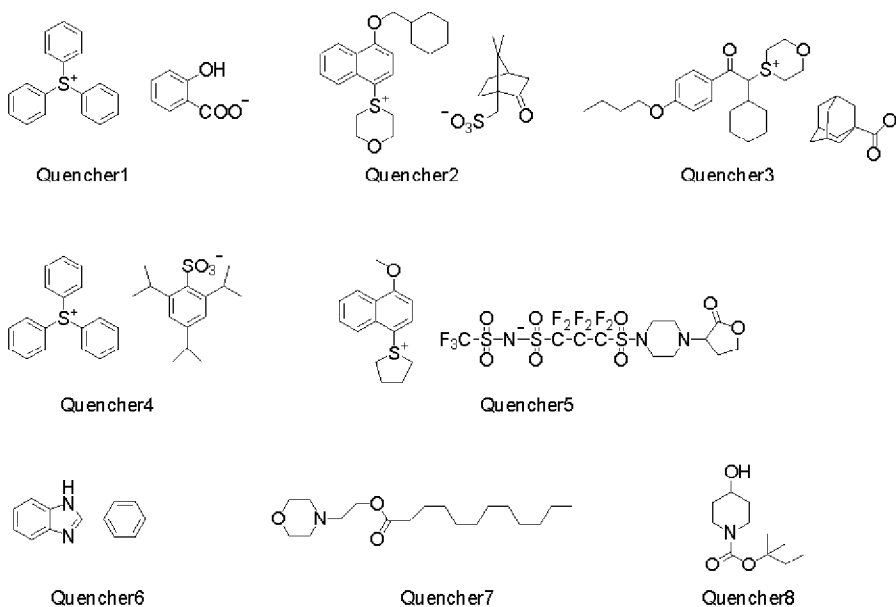
[0416]

[化92]



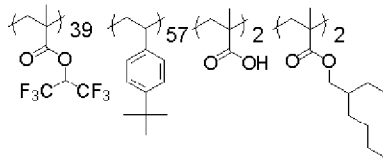
[0417] 酸拡散制御剤としては、以下の化合物を使用した。

[0418] [化93]

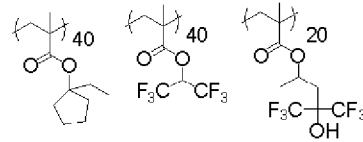


[0419] 疎水性樹脂としては、以下の樹脂を使用した。なお、以下の樹脂（１b）及び樹脂（２b）中の各繰り返し単位の右側に記載される数値は、各繰り返し単位のモル％を表す。

[0420] [化94]



(1b) Mw:5800, Mw/Mn: 1.5



(2b) Mw:4800, Mw/Mn: 1.4

[0421] 溶剤としては、以下を用いた。

SL-1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）

SL-2：乳酸ブチル

SL-3：プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）

SL-4：シクロヘキサノン

SL-5：γ-ブチロラクトン

[0422] <組成物（レジスト組成物）の調製>

下記表１に示す成分を同表に示す溶剤に固形分で３．５質量％溶解させ、それぞれを０．０３μmのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（レジスト組成物）を調製した。

[0423]

[表3]

レジスト 組成物	樹脂		酸発生剤1		酸発生剤2		酸拡散制御剤1		酸拡散制御剤2		疎水性樹脂1		疎水性樹脂2		溶剤	
	種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)	種類	添加量 (質量%)	種類	質量比
Res-01	Pol-1	81.4	PAG1	14.0			Quencher1	4.0			1b	0.6			SL-1/SL-4	80/20
Res-02	Pol-2	80.4	PAG2	15.0			Quencher2	4.0			1b	0.6			SL-1/SL-2/SL-3	90/5/5
Res-03	Pol-3	79.4	PAG2	12.0	PAG7	3.0	Quencher3	5.0			1b	0.6			SL-1/SL-4/SL-5	90/5/5
Res-04	Pol-4	82.9	PAG3	13.0			Quencher4	3.5			1b	0.6			SL-1/SL-4	80/20
Res-05	Pol-5	80.4	PAG4	16.0			Quencher1	2.0	Quencher6	1.0	1b	0.4	2b	0.2	SL-1/SL-3	90/10
Res-06	Pol-6	84.4	PAG5	11.0			Quencher4	4.0			1b	0.6			SL-1/SL-3	70/30
Res-07	Pol-8	83.4	PAG2	9.0	PAG7	3.0	Quencher3	3.0	Quencher1	1.0	1b	0.2	2b	0.4	SL-1/SL-4	65/35
Res-08	Pol-2	82.4	PAG2	7.0	PAG7	7.0	Quencher2	3.0			1b	0.6			SL-1/SL-4	70/30
Res-09	Pol-6	79.8	PAG2	15.0			Quencher5	3.0	Quencher6	1.0	1b	0.6	2b	0.6	SL-1/SL-3	65/35
Res-10	Pol-3	81.4	PAG1	14.0			Quencher6	4.0			1b	0.6			SL-1/SL-3	60/40
Res-11	Pol-1	82.4	PAG2	12.0	PAG7	3.0	Quencher7	2.0			1b	0.6			SL-1/SL-2/SL-3	90/5/5
Res-12	Pol-7	82.4	PAG6	13.0			Quencher2	4.0			1b	0.6			SL-1/SL-4/SL-5	90/5/5
Res-13	Pol-9	89.4	PAG6	6.0			Quencher2	4.0			1b	0.6			SL-1/SL-4	80/20
Res-14	Pol-10	89.4	PAG6	6.0			Quencher2	4.0			1b	0.6			SL-1/SL-4	80/20
Res-15	Pol-4	85.4	PAG7	10.0			Quencher4	4.0			1b	0.6			SL-1/SL-4	80/20
Res-16	Pol-11	79.4	PAG2	15.0			Quencher1	5.0			1b	0.6			SL-1/SL-4	80/20

添加量(質量%)は、レジスト組成物の全固形分を基準とした量である。

[0424] [PEB温度依存性 (PEBs)]

シリコンウエハ上に有機反射防止膜形成用のARC29SR（日産化学社製）を塗布し、205℃で60秒間ベークを行い、膜厚95nmの反射防止膜を形成した。その上に、上記のようにして調製したレジスト組成物を塗布し、90℃で60秒間に亘ってベーク（PB: Prebake）を行い、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。

得られたレジスト膜に対し、線幅45nmの1:1ラインアンドスペースパターンの6%ハーフトーンマスクを通して、ArFエキシマレーザー液浸スキャナー（ASML社製; XT1700i、NA1.20、C-Quad、アウターシグマ0.960、インナーシグマ0.709、XY偏向）により、パターン露光を行った。また、液浸液としては超純水を用いた。その後、85℃、90℃、及び、95℃の3つの温度条件にて、それぞれ60秒間加熱（PEB）した。

次いで、酢酸ブチルで30秒間パドル現像し、線幅45nmの1:1ラインアンドスペースのレジストパターンを形成した。90℃のPEBを行ったものについて線幅45nmの1:1ラインアンドスペースのレジストパターンを形成する露光量（最適露光量）を、上記パターンを線幅測長走査型電子顕微鏡SEM（（株）日立製作所S-9380）で観察することにより求めた。その最適露光量にてレジスト膜に対して上記と同様の露光を行い、次いで、85℃及び95℃の2つの温度条件にてPEBを行うことにより形成された各ラインアンドスペースのレジストパターンにおける線幅を、上記線幅測長走査型電子顕微鏡SEMで観察することにより求めた。

85℃でPEBを行うことにより得られたレジストパターンの線幅から95℃でPEBを行うことにより得られたレジストパターンの線幅を差し引き、その差をPEB温度差10℃で割ることにより、1℃毎の寸法変化率をPEB温度依存性として算出した。PEB温度依存性の値が小さいほうがPEB温度の変化の影響を受けにくく、性能が良い。

[0425] [疎密依存性]

上記PEBs評価において90℃でPEBを行うことにより得られた線幅45nmの1:1ラインアンドスペースのレジストパターンを密集パターンとした。また、レジスト膜に対して、線幅86nmのライン状の遮光部を、ピッチ136nmで有するラインアンドスペースパターン（ライン：スペース＝50nm：86nm）の6%ハーフトーンマスクを通して、上記と同様の露光を行うことにより得られたレジストパターンを孤立パターンとした。

上記密集パターンを形成する露光量（最適露光量）にて形成した上記孤立パターンの線幅を線幅測長走査型電子顕微鏡SEM（（株）日立製作所S-9380）で観察することにより求め、孤立パターンの線幅と密集パターンの線幅の差を求め、疎密依存性として表した。値が小さいほうが、マスクにおけるパターンの疎密に対して忠実性が高く、性能が良い。

[0426] 以下の表2に、各実施例および比較例の結果を示す。

[0427] [表4]

表2

実施例番号	レジスト組成物	PEB温度依存性 (nm/°C)	疎密依存性 (nm)
実施例1	Res-01	1.1	8.1
実施例2	Res-02	1.1	7.8
実施例3	Res-03	1.0	8.0
実施例4	Res-04	1.2	8.2
実施例5	Res-05	1.3	8.5
実施例6	Res-06	1.3	8.7
実施例7	Res-07	1.5	9.1
実施例8	Res-08	1.6	9.8
実施例9	Res-09	1.8	10.6
実施例10	Res-10	1.9	11.0
実施例11	Res-11	1.9	10.8
実施例12	Res-12	2.1	12.1
実施例13	Res-13	2.1	12.3
実施例14	Res-14	2.1	12.2
比較例1	Res-15	2.5	14.6
比較例2	Res-16	2.6	15.3

[0428] 上記表 2 に示すように、本発明における化合物 (B) を使用しない比較例 1 及び本発明における樹脂 (A) を使用しない比較例 2 と比較して、実施例 1 ～ 14 によれば、優れた PEB 温度依存性と優れた疎密依存性とを高次元で両立できることが分かった。

また、化合物 (B) として活性光線又は放射線の照射により上記一般式 (I) で表される酸を発生する化合物を使用した実施例 1 ～ 11 によれば、PEB 温度依存性と疎密依存性とがより優れることが分かった。

また、実施例 1 ～ 11 の中でも、活性光線又は放射線の照射により化合物 (B) から発生する酸に対して相対的に弱酸となるオニウム塩を更に含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を使用した実施例 1 ～ 8 によれば、PEB 温度依存性と疎密依存性とがより優れることが分かった。

更に、化合物 (B) の含有量が、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として 8 質量%以上の実施例 1 ～ 7 によれば、PEB 温度依存性と疎密依存性とがより優れ、同含有量が 10 質量%以上の実施例 1 ～ 6 によれば、PEB 温度依存性と疎密依存性とが更に優れることが分かった。

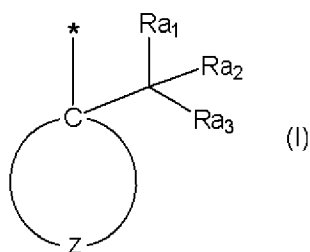
請求の範囲

[請求項1]

(A) 酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解度が減少する樹脂、(B) 下記一般式 (Z I - 3) 又は (Z I - 4) で表される、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び (C) 溶剤を含む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、
 該膜を露光する工程、並びに、
 露光された前記膜を有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を含むパターン形成方法であって、

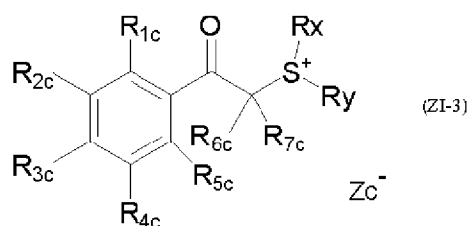
前記樹脂 (A) が、酸の作用により分解し脱離する脱離基で極性基が保護された構造を有し、前記脱離基が下記一般式 (I) で表される基である、パターン形成方法。

[化1]



一般式 (I) 中、Z は炭素原子とともに環構造を形成する基を表す。
 $Ra_1 \sim Ra_3$ は、それぞれ独立して、有機基を表す。 $Ra_1 \sim Ra_3$ の少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成していても良い。
 * は結合手を表す。

[化2]



一般式 (Z I - 3) 中、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリー

ルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。

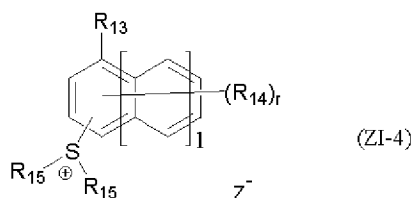
R_{6c} 及び R_{7c} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアリール基を表す。

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

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{5c} と R_{6c} 、 R_{6c} と R_{7c} 、 R_{5c} と R_x 、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、該環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合又はアミド結合を含んでいてもよい。

Z^{-} は、非求核性アニオンを表す。

[化3]



一般式 (Z1-4) 中、 R_{13} は水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、又はシクロアルキル基を有する基を表す。

R_{14} は、複数存在する場合は各々独立して、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、又はシクロアルキル基を有する基を表す。

R_{15} は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基又はナフチル基を表す。2個の R_{15} が互いに結合して環を形成しても良く、該環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合又はアミド結合を含んでいてもよい。

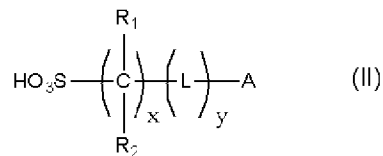
l は 0 ～ 2 の整数を表す。

r は 0 ～ 8 の整数を表す。

Z⁻は、非求核性アニオンを表す。

[請求項2] 前記化合物 (B) が、活性光線又は放射線の照射により下記一般式 (I I) で表される酸を発生する化合物である、請求項 1 に記載のパターン形成方法。

[化4]



一般式 (I I) 中、R₁及び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及び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 0 ～ 20 の整数を表し、y は 0 ～ 10 の整数を表す。

[請求項3] 前記化合物 (B) の含有量が、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として5質量%を超える、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の照射により前記化合物 (B) から発生する酸に対して相対的に弱酸となるオニウム塩を含有する、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

[請求項5] 前記有機溶剤を含む現像液が、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選択される少なくとも 1 種類の溶剤を含有する現像液である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

- [請求項6] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法に供せられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。
- [請求項8] 請求項 7 に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/084449

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

G03F7/039, G03F7/004, G03F7/038

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-113143 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 14 June 2012 (14.06.2012), paragraphs [0161] to [0175], PR-41 & US 2012/0135350 A1 & TW 201234113 A	6, 8
X A	JP 2011-186247 A (Fujifilm Corp.), 22 September 2011 (22.09.2011), claims (Family: none)	8 1-7
X A	JP 2014-006491 A (Fujifilm Corp.), 16 January 2014 (16.01.2014), claims; paragraphs [0463] to [0465] & US 2014/0248562 A & EP 2776889 A & WO 2013/069753 A1 & TW 201326105 A	8 1-7

☒ 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
03 February 2015 (03.02.15)

Date of mailing of the international search report
10 February 2015 (10.02.15)

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/JP2014/084449

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2014-145809 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 14 August 2014 (14.08.2014), claims; paragraphs [0126] to [0140], examples 6, 8, 16, 19 to 20 & US 2014/0212808 A1	1-8
P,X	JP 2014-133723 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 July 2014 (24.07.2014), claims; paragraphs [0134] to [0150]; paragraphs [0156] to [0158], examples 2-5 to 2-8, 2-10 to 2-11 & US 2014/0199629 A1 & KR 10-2014-0091443 A	1-3,5-8
P,X	JP 2014-225005 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 04 December 2014 (04.12.2014), claims; paragraphs [0193] to [0203], [0207]; paragraph [0212], example 3-19; paragraphs [0214] to [0216]; paragraph [0222], example 4-19 & US 2014/0322650 A1	1-3,5-8
P,X	JP 2014-170167 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 September 2014 (18.09.2014), claims; paragraphs [0125] to [0140], example 15 & US 2014/0255843 A1	1-2,5-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-113143 A（信越化学工業株式会社）2012. 06. 14, 【0 1 6 1】－【0 1 7 5】P R－4 1 & US 2012/0135350 A1 & TW 201234113 A	6, 8
X A	JP 2011-186247 A（富士フイルム株式会社）2011. 09. 22, 【特許請求の範囲】（ファミリーなし）	8 1-7

☒ 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

0 3 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

倉持 俊輔

2 H

3 2 0 9

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2014-006491 A (富士フイルム株式会社) 2014.01.16, 【特許請求の範囲】、【0 4 6 3】－【0 4 6 5】 & US 2014/0248562 A & EP 2776889 A & WO 2013/069753 A1 & TW 201326105 A	8 1-7
P, X	JP 2014-145809 A (信越化学工業株式会社) 2014.08.14, 【特許請求の範囲】、【0 1 2 6】－【0 1 4 0】 実施例6, 8, 16, 19－20 & US 2014/0212808 A1	1-8
P, X	JP 2014-133723 A (信越化学工業株式会社) 2014.07.24, 【特許請求の範囲】、【0 1 3 4】－【0 1 5 0】、 【0 1 5 6】－【0 1 5 8】実施例2－5－実施例2－8, 実施例2－10－実施例2－11 & US 2014/0199629 A1 & KR 10-2014-0091443 A	1-3, 5-8
P, X	JP 2014-225005 A (信越化学工業株式会社) 2014.12.04, 【特許請求の範囲】、【0 1 9 3】－【0 2 0 3】、【0 2 0 7】、【0 2 1 2】実施例3－19, 【0 2 1 4】－【0 2 1 6】、【0 2 2 2】 実施例4－19 & US 2014/0322650 A1	1-3, 5-8
P, X	JP 2014-170167 A (信越化学工業株式会社) 2014.09.18, 【特許請求の範囲】、【0 1 2 5】－【0 1 4 0】実施例15 & US 2014/0255843 A1	1-2, 5-8