

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/156524 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
C07C 381/12 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
C08F 12/30 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
C08F 20/38 (2006.01) G03F 7/32 (2006.01)
C08K 5/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/055678
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 5 日(05.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-075196 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 横川 夏海(YOKOKAWA Natsumi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 滝沢 裕雄(TAKIZAWA Hiroo); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 平野 修史(HIRANO Shuji); 〒

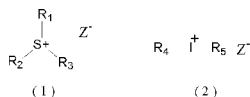
4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 二橋 亘(NIHASHI Wataru); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 椿 英明(TSUBAKI Hideaki); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

- (74) 代理人: 高松 猛, 外(TAKAMATSU Takeshi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 9 階 航栄特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

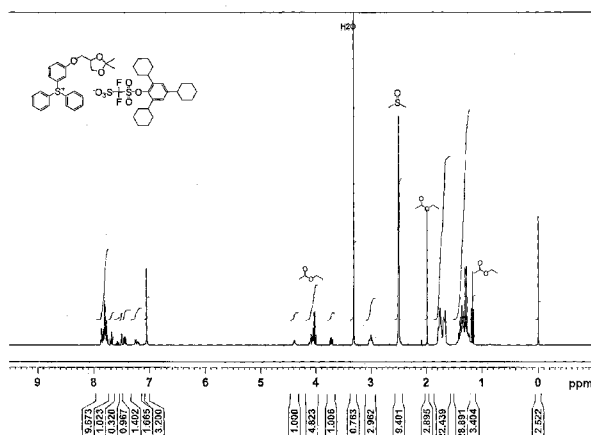
[続葉有]

(54) Title: COMPOUND, ACTINIC-RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM, AND PATTERN FORMATION METHOD, AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE USING SAME, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 化合物、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイス



[図 1]



(57) Abstract: Provided are a compound, actinic-ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition, resist film, and pattern formation method, a method for manufacturing an electronic device using the same, and an electronic device, whereby high resolution and exposure latitude, and good pattern shape are realized in a minute (e.g., a line width or space width of 50 nm or less) region of pattern formation by an actinic-ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition containing a compound represented by general formula (1) or (2). In the general formulas, R₁-R₅ each independently represent an organic group. At least two of R₁-R₃ may bond with each other and form a ring. At least one of R₁-R₃ and at least one of R₄ and R₅ each has at least one type of group selected from the group consisting of groups represented by general formulas (I)-(IV) described in the specification. Z⁻ represents a non-nucleophilic anion.

(57) 要約: 一般式(1)又は(2)で表される化合物を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により、微細(例えば、線幅又はスペース幅50nm以下)のパターン形成の領域において、高い解像性及び露光ラチチュード、並びに良好なパターン形状を実現する化合物、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デ

バイスを提供する。上記一般式中、R₁~R₅はそれぞれ独立に有機基を表す。R₁~R₃のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。R₁~R₃のうちの少なくとも1つ、並びに、R₄及びR₅のうちの少なくとも1つはそれぞれ明細書に記載の一般式(I)~(IV)で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基を有する。Z⁻は、非求核性アニオンを表す。



MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

化合物、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、並びに、これらを用いた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、超ＬＳＩや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられる化合物、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスに関するものである。更に詳しくは、電子線又はＥＵＶ光（波長：１３ｎｍ付近）を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いることができる化合物、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスに関するものである。

背景技術

[0002] 従来、ＩＣやＬＳＩなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もｇ線からｉ線に、更にＫｒＦエキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。更には、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線やＸ線、あるいはＥＵＶ光を用いたリソグラフィーも開発が進んでいる。

[0003] 上記フォトレジスト組成物には、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下「酸発生剤」とも言う。）が使用されるが、酸発生剤としては、これまで多種多様のものが提案されており、例えばヨードニウム塩

やスルホニウム塩等のオニウム塩系酸発生剤、オキシムスルホネート系酸発生剤、ジアゾメタン系酸発生剤、ニトロベンジルスルホネート系酸発生剤、イミノスルホネート系酸発生剤、ジスルホン系酸発生剤等が知られている（特許文献1～3）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開平9－15848号公報

特許文献2：日本国特開2009－19028号公報

特許文献3：日本国特開2012－027436号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、近年、レジストパターンの細分化がますます進み、高解像性への要望が更に高まるにつれ、種々のリソグラフィ特性の向上が求められている。

特に、微細（例えば、線幅又はスペース幅50nm以下の）パターン形成の領域において、高い解像性及び露光ラチチュード、並びに良好なパターン形状を実現するフォトレジスト組成物については上記特許文献に記載されておらず、フォトレジスト組成物には更なる改良が求められていた。

[0006] 本発明の目的は、上記課題に鑑み、微細（例えば、線幅又はスペース幅50nm以下の）パターン形成の領域において、高い解像性及び露光ラチチュード、並びに良好なパターン形状を実現する感活性光線性又は化合物、感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、並びに、これらを用いた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

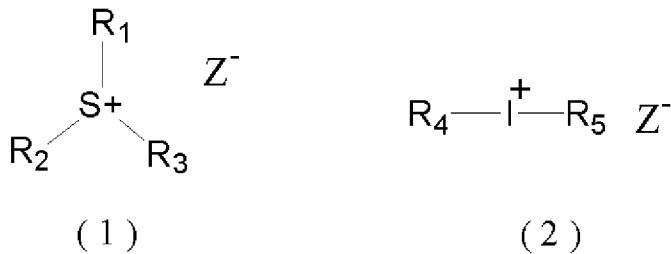
[0007] 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定構造の酸発生剤を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって上記目的が達成されることを見出した。

即ち、本発明は以下の通りである。

[0008] [1]

下記一般式（１）又は（２）で表される化合物を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化1]



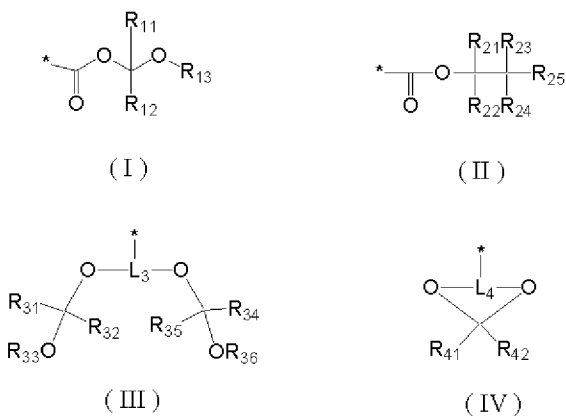
上記一般式中、

R₁～R₅はそれぞれ独立に炭素数30以下の有機基を表す。R₁～R₃のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。

R₁～R₃のうちの少なくとも1つ、及び、R₄及びR₅のうちの少なくとも1つはそれぞれ下記一般式（Ⅰ）～（Ⅳ）で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基を有する。

Z⁻は、非求核性アニオンを表す。

[化2]



上記一般式（Ⅰ）～（Ⅳ）中、

R₁₁は水素原子又はアルキル基を表す。

R₁₂は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R₁₃はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{12} 及び R_{13} は互いに結合して環を形成していてもよい。

$R_{21} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立にアルキル基を表す。

R_{25} は水素原子又はアルキル基を表す。 $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成しても良い。 R_{21} 及び R_{22} は互いに結合して環を形成することはなく、また、 R_{21} 及び R_{22} のうちの少なくとも1つが $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも一つと結合して環を形成することはない。

L_3 は、3価の連結基を表す。

R_{31} 及び R_{34} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R_{32} 及び R_{35} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{33} 及び R_{36} は、それぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{32} 及び R_{33} は、互いに結合して環を形成しても良い。

R_{35} 及び R_{36} は、互いに結合して環を形成しても良い。

L_4 は、3価の連結基を表す。

R_{41} 及び R_{42} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R_{41} 及び R_{42} は、互いに結合して環を形成しても良い。

*は結合手を表す。

[2]

前記一般式(1)及び(2)において、 Z^- がスルホン酸アニオンを表す〔1〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

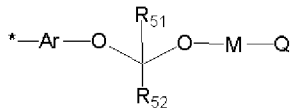
[3]

前記一般式(1)及び(2)において、 Z^- がベンゼンスルホン酸アニオンを表す〔2〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[4]

更に、前記一般式(1)～(IV)及び下記一般式(V)のいずれかで表される基を有する樹脂を含有する〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化3]



(V)

上記一般式 (V) 中、

Ar は、2 価の芳香環基を表す。

R₅₁ 及び R₅₂ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、1 価の芳香環基、又は、アルキレン基と 1 価の芳香環基とを組み合わせた基を表す。

M は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

Q は、アルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよい 1 価の芳香環基、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。

Q、M 及び R₅₁ のうち 2 つが結合して環を形成してもよい。

* は結合手を表す。

[5]

前記樹脂が、前記一般式 (I) 又は (II) で表される基を有する樹脂である [4] に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[6]

前記一般式 (1) で表される化合物を含有する [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[7]

X 線、電子線又は極紫外線露光用である [1] ~ [6] のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[8]

[1] ~ [7] のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物からなるレジスト膜。

[9]

〔８〕に記載のレジスト膜を露光する工程、及び露光した膜を現像する工程を含むパターン形成方法。

〔１０〕

前記露光が、電子線又は極紫外線を用いて行われる〔９〕に記載のパターン形成方法。

〔１１〕

前記現像が、有機溶剤を含む現像液を用いて行われる〔９〕又は〔１０〕に記載のパターン形成方法。

〔１２〕

〔９〕～〔１１〕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。

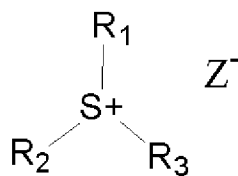
〔１３〕

〔１２〕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。

〔１４〕

一般式（１）で表される化合物。

[化4]



(1)

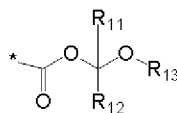
上記一般式中、

$\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ はそれぞれ独立に炭素数３０以下のアリール基を表す。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ のうちの少なくとも２つが互いに結合して環を形成してもよい。

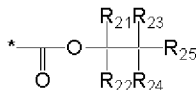
$\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ のうちの少なくとも１つはそれぞれ下記一般式（Ⅰ）～（Ⅳ）で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基を有する。

Z^- は、スルホン酸アニオンを表す。

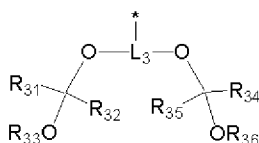
[化5]



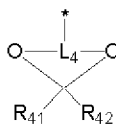
(I)



(II)



(III)



(IV)

上記一般式 (I) ~ (IV) 中、

R_{11} は水素原子又はアルキル基を表す。

R_{12} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{13} はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{12} 及び R_{13} は互いに結合して環を形成していてもよい。

$R_{21} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立にアルキル基を表す。

R_{25} は水素原子又はアルキル基を表す。 $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成しても良い。 R_{21} 及び R_{22} は互いに結合して環を形成することはない、また、 R_{21} 及び R_{22} のうちの少なくとも1つが $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも一つと結合して環を形成することはない。

L_3 は、3価の連結基を表す。

R_{31} 及び R_{34} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R_{32} 及び R_{35} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{33} 及び R_{36} は、それぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{32} 及び R_{33} は、互いに結合して環を形成しても良い。

R_{35} 及び R_{36} は、互いに結合して環を形成しても良い。

L_4 は、3価の連結基を表す。

R_{41} 及び R_{42} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R_{41} 及び R_{42} は、互いに結合して環を形成しても良い。

*は結合手を表す。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、微細（例えば、線幅又はスペース幅 50 nm 以下の）パターン形成の領域において、高い解像性及び露光ラチチュード、並びに良好なパターン形状を実現する化合物、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、並びに、これらを用いた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ができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]化合物（b-47）の ^1H -NMRチャートを示す図である。

[図2]化合物（b-47）の ^{19}F -NMRチャートを示す図である。

[図3]化合物（b-66）の ^1H -NMRチャートを示す図である。

[図4]化合物（b-66）の ^{19}F -NMRチャートを示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

なお、本明細書に於ける基（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表記は、置換基を有していないものと置換基を有しているものの双方が含まれることとする。例えば、置換又は無置換を明示していない「アルキル基」は、置換基を有していないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有しているアルキル基（置換アルキル基）をも包含することとする。

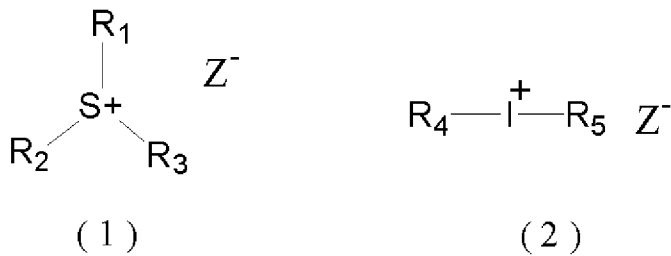
本明細書における「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外（EUV）線、X線又は電子線（EB）を意味している。また、本発明において「光」とは、活性光線又は放射線を意味している。

[0012] また、本発明における「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線及びEUV光等による露光のみならず、電子線及びイオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

[0013] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、X線、電子線、極紫外線又はArF露光用であることが好ましく、X線、電子線又は極紫外線露光用であることがより好ましい。

[0014] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、下記一般式(1)又は(2)で表される化合物を含有する。

[0015] [化6]



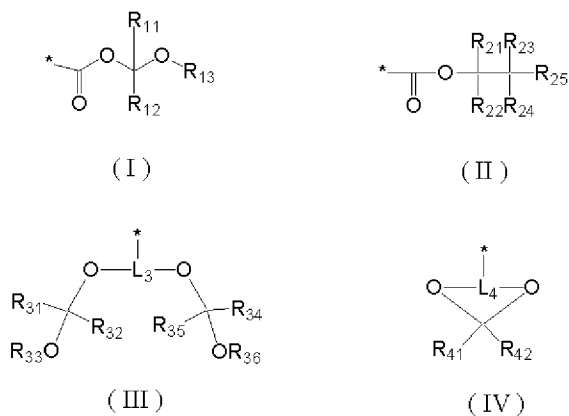
[0016] 上記一般式中、

$R_1 \sim R_5$ はそれぞれ独立に炭素数30以下の有機基を表す。 $R_1 \sim R_3$ のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。

$R_1 \sim R_3$ のうちの少なくとも1つ、並びに、 R_4 及び R_5 のうちの少なくとも1つはそれぞれ下記一般式(I)～(IV)で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基を有する。

Z^- は、非求核性アニオンを表す。

[0017] [化7]



[0018] 上記一般式(I)～(IV)中、

R_{11} は水素原子又はアルキル基を表す。

R_{12} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{13} はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{12} 及び R_{13} は互いに結合して環を形成していてもよい。

$R_{21} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立にアルキル基を表す。

R_{25} は水素原子又はアルキル基を表す。 $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成しても良い。

R_{21} 及び R_{22} は互いに結合して環を形成することはない、また、 R_{21} 及び R_{22} のうちの少なくとも1つが $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも一つと結合して環を形成することはない。

L_3 は、3価の連結基を表す。

R_{31} 及び R_{34} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R_{32} 及び R_{35} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{33} 及び R_{36} は、それぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{32} 及び R_{33} は、互いに結合して環を形成しても良い。

R_{35} 及び R_{36} は、互いに結合して環を形成しても良い。

L_4 は、3価の連結基を表す。

R_{41} 及び R_{42} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R_{41} 及び R_{42} は、互いに結合して環を形成しても良い。

*は結合手を表す。

[0019] 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、ネガ型の現像（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）に用いてもよく、ポジ型の現像（露光部が除去され、未露光部がパターンとして残る現像）に用いてもよい。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であってもよく、アルカリ現像液を用いた現像に用いられるアルカリ現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であってもよい。ここで、有機溶剤現像用とは、少なくとも、有機溶剤

を含む現像液を用いて現像する工程に供される用途を意味し、アルカリ現像用とは、少なくとも、アルカリ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。

[0020] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により、微細（例えば、線幅又はスペース幅 50 nm 以下の）パターン形成の領域において、高い解像性及び露光ラチチュード、並びに良好なパターン形状を実現することができる。この理由は定かではないが、例えば、以下のように推定される。

[0021] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記一般式（1）又は（2）で表される化合物を含有する。

ここで、上記一般式（1）又は（2）で表される化合物は、酸の作用により分解し、酸基を発生する一般式（I）～（IV）で表される基を有しているため、酸の作用により分解し、現像液に対する溶解性が変化する化合物となっている。

ここで、上記一般式（I）～（IV）で表される基は、活性化エネルギーが低く、露光時に発生する酸に対する反応性が高いため、上記一般式（1）又は（2）で表される化合物の酸に対する反応性も高いものとなる。

従って、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を使用してレジスト膜を形成し、パターン形成を行った場合、レジスト膜の露光部と未露光部における溶解速度の差が大きくなり、結果として解像性及び得られたパターンの形状が良化するものと考えられる。

また、上記一般式（1）又は（2）で表される化合物は、上述の通り酸に対する反応性が高いため、所望形状のパターンを形成する際に、反応量の露光量に対する依存性を弱めることが可能となり、結果として露光ラチチュー

ドが向上するものと考えられる。

[0022] 以下、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の成分について詳細に説明する。

[0023] 〔１〕一般式（１）又は（２）で表される化合物

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記一般式（１）又は（２）で表される化合物（以下、「酸発生剤」とも言う。）を含有する。
好ましくは、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記一般式（１）で表される化合物を含有する。

上記一般式（１）及び（２）について、以下詳細に説明する。

[0024] 一般式（１）又は（２）中、 $R_1 \sim R_3$ のうちの少なくとも１つ、並びに、 R_4 及び R_5 のうちの少なくとも１つはそれぞれ上記一般式（Ⅰ）～（Ⅳ）で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基（以下、「置換基（P）」とも言う。）を有する。

[0025] 以下、一般式（Ⅰ）について詳細に説明する。

[0026] R_{11} のアルキル基は、炭素数１～５のものが好ましく、メチル基である事が好ましい。

R_{11} は、水素原子であることが好ましい。

[0027] R_{12} のアルキル基は、炭素数１～２０のものが好ましく、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、*t*-ブチル、ヘキシル基及びオクチル基が挙げられる。 R_{12} のアルキル基は、 $-O-$ 、 $-CO-$ を含んでもよい。

[0028] R_{12} のシクロアルキル基は、炭素数３～２０のものが好ましく、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、アダマンチル基等を好ましい例として挙げる事ができる。 R_{12} のシクロアルキル基は、 $-O-$ 、 $-CO-$ を含んでもよい。

[0029] R_{12} のアリール基は、炭素数６～１５のものが好ましく、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げる事ができる。

[0030] R_{12} は、水素原子、炭素数１～１５のアルキル基又は炭素数３～２０のシ

クロアルキル基であることが好ましく、水素原子、炭素数 1 ～ 11 のアルキル基又は炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基であることがより好ましく、熱安定性の観点から、水素原子、炭素数 1 ～ 11 の 3 級アルキル基、又は炭素数 3 ～ 20 の 3 級シクロアルキル基であることが更に好ましい。

[0031] R_{13} のアルキル基としては酸素原子を含んでもよく、フッ素原子により置換されていてもよい。 R_{13} のアルキル基としては炭素数 1 ～ 15 のものが好ましく、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、*tert*-ブチル基、ヘキシル基及びオクチル基等が挙げられる。

[0032] R_{13} のシクロアルキル基としては酸素原子又はフッ素原子を含んでいてもよく、炭素数 3 ～ 15 のものが好ましい。 R_{13} のシクロアルキル基は、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、アダマンチル基等が挙げられる。

[0033] R_{13} のアリール基の具体例及び好ましい範囲は、前述の R_{12} のアリール基におけるものと同様である。

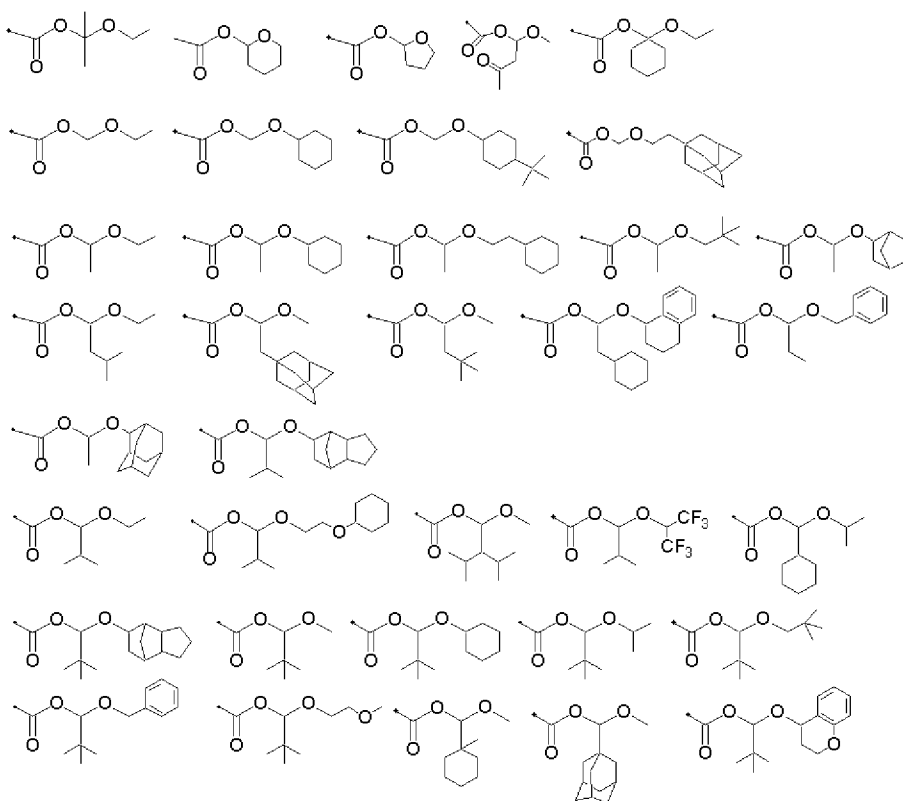
[0034] R_{13} は、炭素数 1 ～ 15 のアルキル基又は炭素数 3 ～ 15 のシクロアルキル基であることが好ましい。

[0035] R_{12} 及び R_{13} が互いに結合して形成してもよい環は、例えば、プロピレン基、ブチレン基を形成して、酸素原子を含有する 5 員又は 6 員環（好ましくは 6 員環）を形成する場合が挙げられる。

[0036] 一般式 (I) における R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は、置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができ、置換基の炭素数は 10 以下が好ましい。上記置換基としては、シクロヘキシル基又はアダマンチル基が好ましい。

[0037] 以下に、一般式 (I) で表される基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。

[0038] [化8]



[0039] 以下、一般式 (I I) について詳細に説明する。

[0040] $R_{21} \sim R_{25}$ のアルキル基としては、炭素数 1 ～ 10 のものが好ましく、具体的には、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、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基及びドデシル基等が挙げられる。

[0041] R_{21} 及び R_{22} は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基であることがより好ましく、メチル基又はエチル基であることが特に好ましく、エチル基であることが特に好ましい。

[0042] 酸発生剤の反応性の観点から、 R_{21} 及び R_{22} は互いに結合して環を形成することはなく、また、 R_{21} 及び R_{22} のうちの少なくとも 1 つが $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも一つと結合して環を形成することはない。

R_{21} 及び R_{22} が環を形成する場合、 R_{21} 及び R_{22} が形成しない場合に比べて、酸の配位により発生するオキソニウムイオンの嵩が小さくなり、より脱離反応が進行しにくくなるため、酸分解反応性が低下し、本発明の効果を

得ることができないものと考えられる。

[0043] R_{23} 及び R_{24} は、炭素数 1～4 のアルキル基であることがより好ましく、メチル基又はエチル基であることが特に好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

[0044] R_{25} は、水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基であることがより好ましく、水素原子又はメチル基であることが特に好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

[0045] $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成しない場合には、 R_{23} 及び R_{24} がメチル基を表し、 R_{25} が水素原子を表すことが特に好ましい。

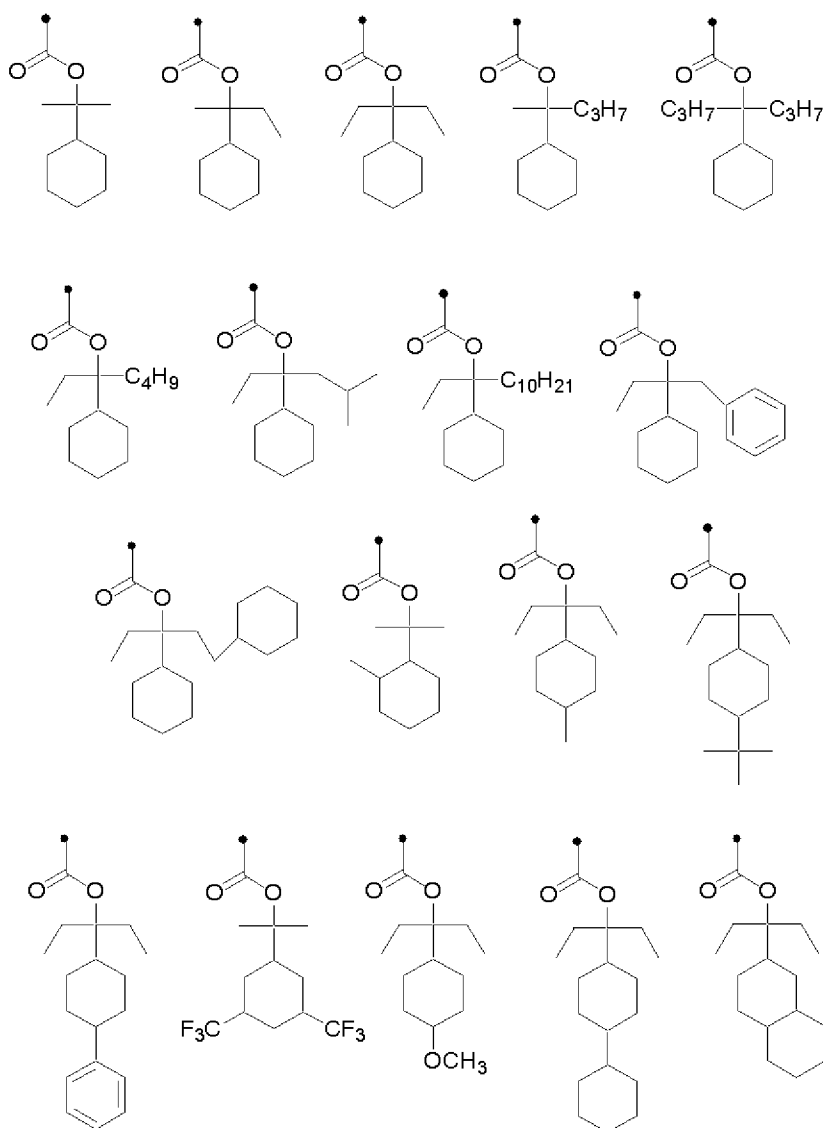
$R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成する場合、形成してもよい環としては、炭素数 3～12 のものが好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環性のものであってもよいし、ノルボニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基等の多環性のものであってもよい。 $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも 2 つが結合して形成する環としては、炭素数 6～12 のものがより好ましく、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、ノルボルナン環又はアダマンタン環が好ましく、シクロヘキサン環又はアダマンタン環がより好ましい。

[0046] 上記 $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも 2 つが結合して形成してもよい環は置換基を更に有していてもよく、上記置換基の具体例及び好ましい範囲は、上述の一般式 (I) における R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} が有してもよい置換基のものと同様である。

[0047] 以下に、一般式 (II) で表される基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。

[0048]

[化9]



[0049]

、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル、ヘキシル基及びオクチル基が挙げられる。

[0054] 上記シクロアルキル基としては、炭素数3～15のものが好ましく、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、アダマンチル基及びジアダマンチル等を好ましい例として挙げる事ができる。

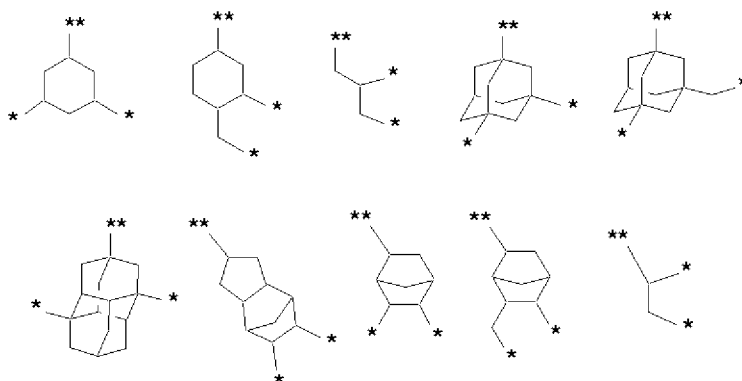
[0055] 上記アリール基としては、炭素数6～15のものが好ましく、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げる事ができる。

[0056] L_3 としては、炭素数1～15のアルキル基から任意の2個の水素原子を除いたもの、又は、炭素数3～15のシクロアルキル基から任意の2個の水素原子を除いたものが好ましく、炭素数1～10のアルキル基から任意の2個の水素原子を除いたもの、又は炭素数3～10のシクロアルキル基から任意の2個の水素原子を除いたものがより好ましい。

[0057] 上述の $R_{31} \sim R_{36}$ 及び L_3 は置換基を更に有していてもよく、上記置換基の具体例及び好ましい範囲は、上述の一般式(1)における R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} が有してもよい置換基のものと同様である。

[0058] L_3 が表す3価の連結基の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されない。 $*$ は一般式(111)で表される基における酸素原子に連結する結合手を表す。 $**$ は一般式(111)における結合手 $*$ と同様の結合手を表す。

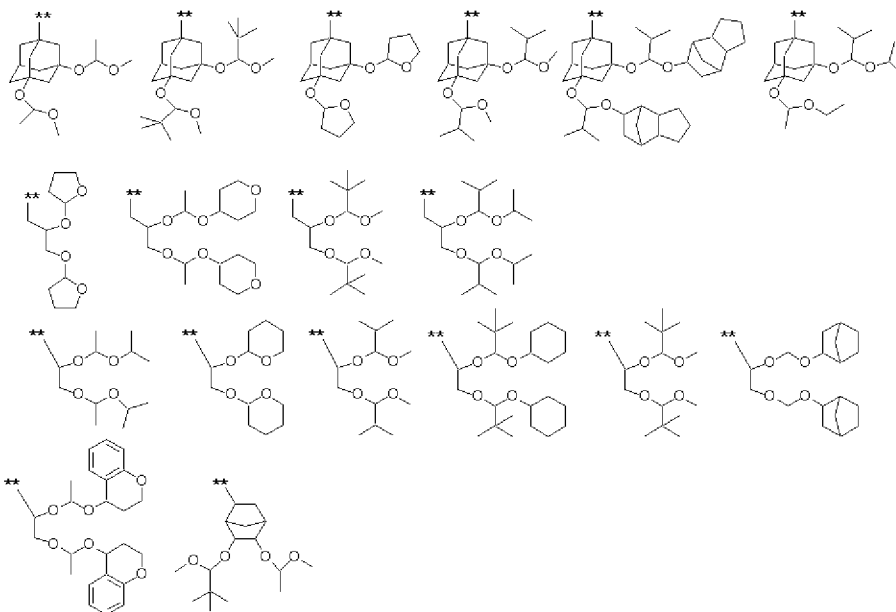
[0059] [化11]



[0060] 以下に、一般式(111)で表される基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。

[0061] [化12]



[0062] 以下、一般式 (I V) について詳細に説明する。

[0063] R_{41} 及び R_{42} のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 20 のものが好ましく、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、*tert*-ブチル基、ヘキシル基及びオクチル基が挙げられる。

[0064] R_{41} 及び R_{42} は互いに結合して環を形成してもよく、形成される環としては脂環基又は複素環基が挙げられる。

[0065] 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。中でもシクロペンチル基又はシクロヘキシル基が好ましい。

[0066] 複素環基としては、フラン環、ピラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、ピリジン環由来のものが挙げられる。中でもピラン環由来のものが好ましい。

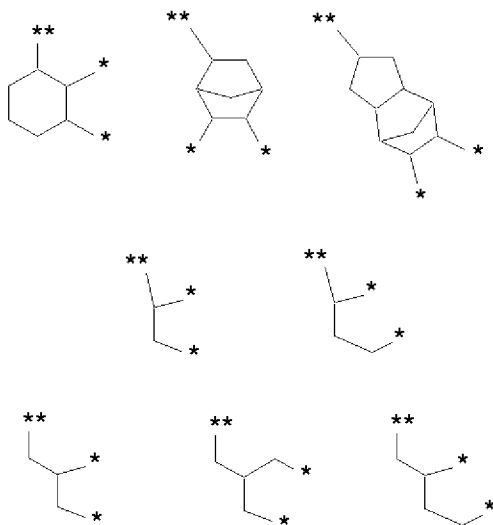
[0067] R_{41} 及び R_{42} は、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。

[0068] L_4 が表す 3 価の連結基の具体例及び好ましい範囲は、前述した一般式 (I) 中の L_3 におけるものと同様である。

[0069] 上述の R_{41} 、 R_{42} 及び L_4 は置換基を更に有していてもよく、上記置換基の具体例及び好ましい範囲は、上述の一般式 (I) における R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} が有してもよい置換基のものと同様である。

[0070] L_4 が表す 3 価の連結基の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されない。 $*$ は一般式 (IV) で表される基における酸素原子に連結する結合手を表す。 $**$ は一般式 (IV) で表される基における結合手 $*$ と同様の結合手を表す。

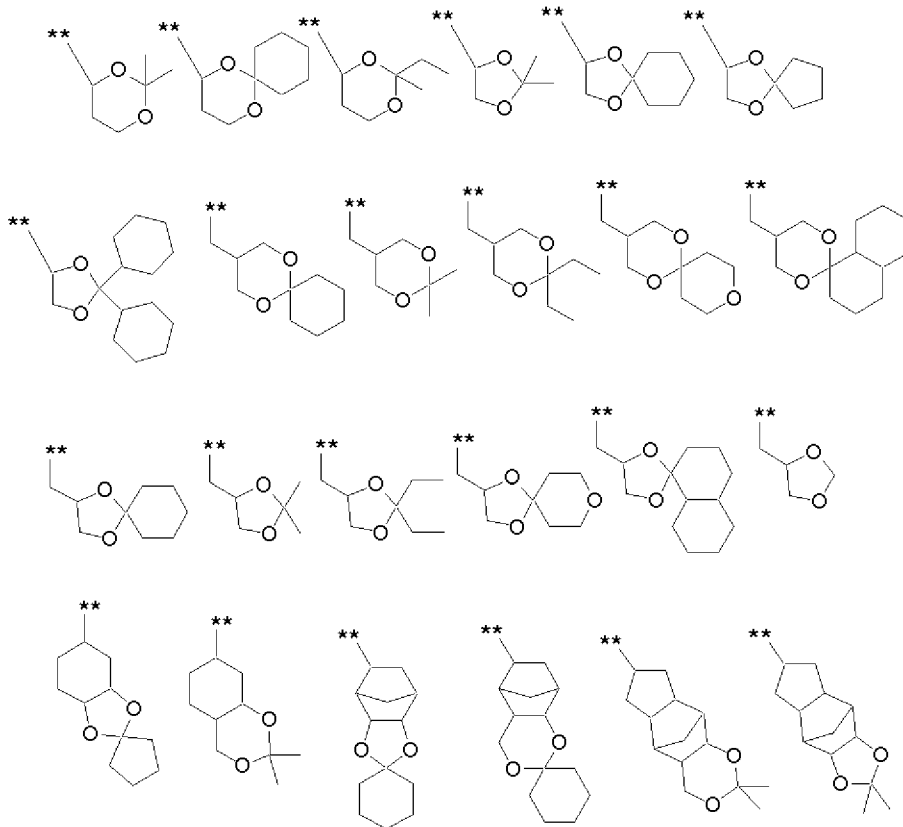
[0071] [化13]



[0072] 以下に、一般式 (IV) で表される基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。

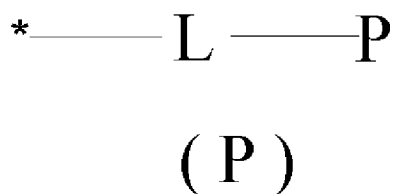
[0073]

[化14]



[0074] 一般式（１）及び（２）中、 $R_1 \sim R_3$ のうちの少なくとも１つ、並びに、 R_4 及び R_5 のうちの少なくとも１つは、それぞれ置換基（ P ）を有する限り特に限定されないが、好ましくは、下記一般式（ P ）で表される基を有することが好ましい。

[0075] [化15]

[0076] 上記一般式（ P ）中、

L は単結合２個の連結基を表す。

P は、上記置換基（ P ）を表す。

*は、上述の一般式（１）又は（２）で表される化合物中の $R_1 \sim R_3$ のうちの少なくとも１つ、又は、 R_4 及び R_5 のうちの少なくとも１つに連結する

結合手である。

[0077] Lの2価の連結基は、好ましくは、 $-O-$ 、炭素数1～8の2価の有機基、又は、これらの複数を組み合わせた2価の連結基であり、例えば、 $-O-$ 、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）、アリーレン基（フェニレン基）、及び、これらの複数を組み合わせた2価の連結基等が挙げられる。

[0078] Lは、 $-O-$ 、又は、 $-O-$ 及びアルキレン基（好ましくはメチル基）を組み合わせた2価の連結基であることが好ましい。

[0079] パターン形成において、露光部と未露光部の溶解速度の差をより大きくする観点から、本発明の置換基（P）は、上述の一般式（I）又は（II）で表される基であることが好ましく、一般式（I）で表される基であることがより好ましい。

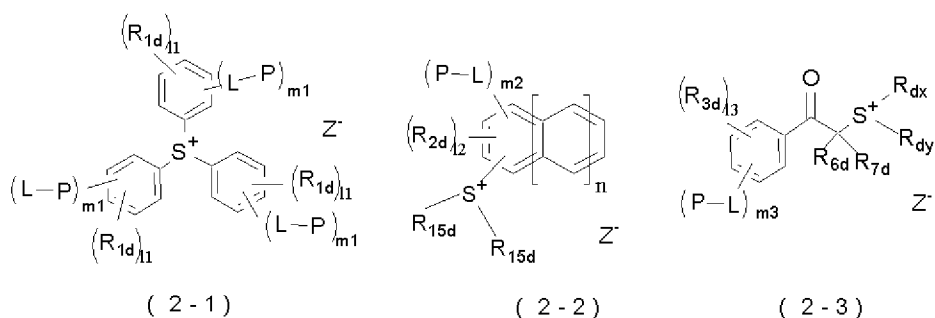
[0080] $R_1 \sim R_5$ の炭素数30以下の有機基としては、アリール基、アルキル基、シクロアルキル基などが挙げられる。

$R_1 \sim R_5$ のうち、少なくとも1つがアリール基であることが好ましく、三つ全てがアリール基であることがより好ましい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの他に、インドール残基、ピロール残基などのヘテロアリール基も可能である。 $R_1 \sim R_5$ のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基等を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等を挙げることができる。これらの基は更に置換基を有していてもよい。その置換基としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基

(好ましくは炭素数 2～7)、アシル基(好ましくは炭素数 2～12)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数 2～7)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0081] 置換基(P)が上記一般式(1)における R_1 、 R_2 若しくは R_3 に含まれる場合、化合物(B)は下記一般式(2-1)～(2-3)のいずれかにより表される化合物であることが好ましい。

[0082] [化16]



[0083] 一般式(2-1)中、

R_{1d} は、各々独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。2つの R_{1d} は、互いに結合して、環を形成していてもよい。換言すれば、2つの R_{1d} が互いに結合して単結合又は2価の連結基を形成していてもよい。2価の連結基としては炭素数4以下の連結基であることが好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、エーテル結合、カルボニル基、エステル基等が挙げられる。

Lは、単結合又は2価の連結基を表す。

Pは上記一般式(1)～(1V)で表される基を表す。

Z^- は非求核性の対アニオンを表す。

l_1 は、各々独立に、0～5の整数を表す。

m_1 は、各々独立に、0～5の整数を表す。

ただし、複数の m_1 のいずれかは1以上の整数を表す。

一般式(2-2)中、

R_{2d} は、各々独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。2つの R_{2d} は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

R_{15d} は、各々独立に、置換基を有していても良いアルキル基を表す。2つ

の R_{15d} は、互いに結合して、環を形成していても良い。2つの R_{15d} は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

$-S^+(R_{15d})(R_{15d})$ で表される基、 m 個の $(P-L)$ 及び 1 個の R_4 は、それぞれ、一般式 (2-2) 中の、いずれの芳香環の任意の位置で置換してよい。

L は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

P は上記一般式 (I) ~ (IV) で表される基を表す。

Z^- は非求核性の対アニオンを表す。

n は 0 又は 1 を表す。

l_2 は、各々独立に、0 ~ 5 の整数を表す。

m_2 は、1 ~ 5 の整数を表す。

一般式 (2-3) 中、

R_{3d} は、各々独立に、水素原子又は 1 価の有機基を表す。2つの R_{3d} は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

R_{6d} 、 R_{7d} は、各々独立に、水素原子又は 1 価の有機基を表す。 R_{6d} 、 R_{7d} は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

R_{dx} 、 R_{dy} は、各々独立に、置換基を有していても良いアルキル基を表す。 R_{dx} 、 R_{dy} は、互いに結合して、環を形成していても良い。

L は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

P は上記一般式 (I) ~ (IV) で表される基を表す。

Z^- は非求核性の対アニオンを表す。

l_3 は、各々独立に、0 ~ 5 の整数を表す。

m_3 は、1 ~ 5 の整数を表す。

[0084] R_{1d} 、 R_{2d} 、 R_{3d} としての有機基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子が好ましい。2つ以上の R_4 が結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。2つ以上の R_4 が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

R_{1d} 、 R_{2d} 、 R_{3d} としてのアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基としては、一般式（1-3）に於ける $R_{1c} \sim R_{5c}$ と同様のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基を挙げることができる。

[0085] R_{15d} 、 R_{dx} 、 R_{dy} についてのアルキル基としては直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数1～10のものが好ましく、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基等が好ましい。更に好ましくは、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、2個の R_{15d} が互いに結合して（又は R_{dx} 、 R_{dy} 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。

[0086] R_{6d} 、 R_{7d} についての有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基が好ましい。 R_{6d} 、 R_{7d} が結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。 R_{6d} 、 R_{7d} が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

R_{6d} 、 R_{7d} におけるアルキル基、シクロアルキル基としては、一般式（1-3）に於ける $R_{6c} \sim R_{7c}$ と同様のアルキル基、シクロアルキル基を挙げることができ、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がより好ましい。

[0087] 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。

[0088] アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ おけると同様のアルコキシ基を挙げることができる。

[0089] R_{6d} 、 R_{7d} は好ましくは水素原子、炭素数4個以上のアルキル基又はシク

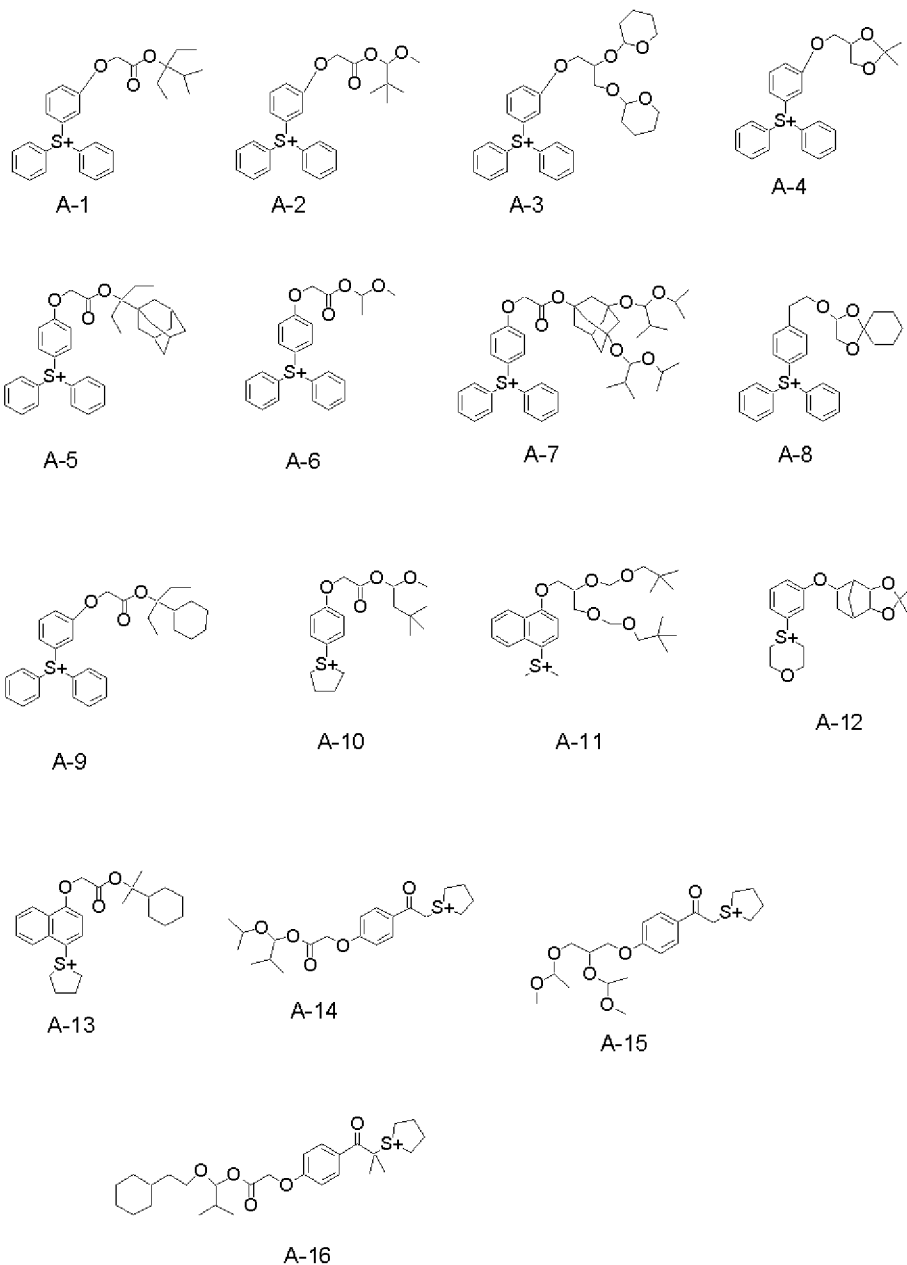
ロアルキル基であり、より好ましくは6個以上、更に好ましくは8個以上のアルキル基又はシクロアルキル基である。

[0090] Lについての2価の連結基としては、上述の一般式(P)におけるものと同義であり、また具体例及び好ましい範囲も同様である。

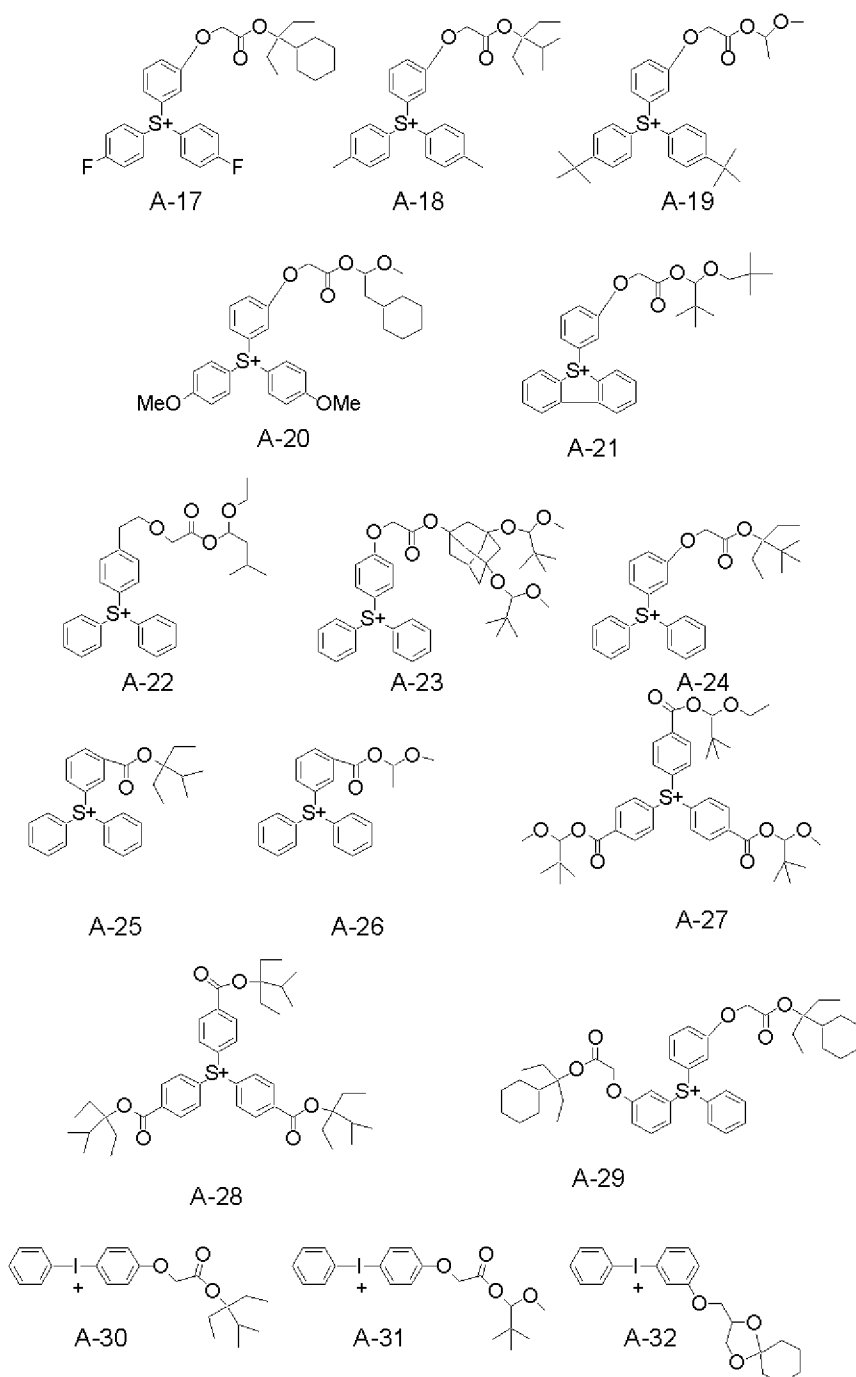
Z-の具体例及び好ましい範囲は、後述の一般式(1)及び(2)中のZ-におけるものと同様である。

[0091] 以下、酸発生剤におけるカチオンの具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0092] [化17]



[0093] [化18]



[0094] Z⁻の非求核性アニオン（求核反応を起こす能力が著しく低いアニオン）としては、例えば、スルホン酸アニオン（脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなど）、カルボン酸アニオン（脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなど）、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキル

スルホニル) イミドアニオン、トリス (アルキルスルホニル) メチドアニオン等を挙げられる。

[0095] 脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数 1 ~ 30 の直鎖又は分岐のアルキル基及び炭素数 3 ~ 30 のシクロアルキル基が挙げられる。

[0096] 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。

[0097] 上記で挙げたアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。この具体例としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 15)、シクロアルキル基 (好ましくは炭素数 3 ~ 15)、アリール基 (好ましくは炭素数 6 ~ 14)、アルコキシカルボニル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 7)、アシル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 12)、アルコキシカルボニルオキシ基 (好ましくは炭素数 2 ~ 7)、アルキルチオ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 15)、アルキルスルホニル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 15)、アルキルイミノスルホニル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 15)、アリールオキシスルホニル基 (好ましくは炭素数 6 ~ 20)、アルキルアリールオキシスルホニル基 (好ましくは炭素数 7 ~ 20)、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基 (好ましくは炭素数 10 ~ 20)、アルキルオキシアルキルオキシ基 (好ましくは炭素数 5 ~ 20)、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキシ基 (好ましくは炭素数 8 ~ 20) 等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基として更にアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 15) を挙げることができる。

[0098] アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルブチル基等を挙げることがで

きる。

[0099] スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンを挙げることができる。

[0100] ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンにおけるアルキル基は、炭素数 1～5 のアルキル基が好ましい。これらのアルキル基の置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基等を挙げることができ、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

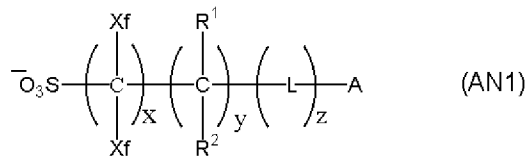
また、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンにおけるアルキル基は、互いに結合して環構造を形成してもよい。これにより、酸強度が増加する。

[0101] その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐（例えば、 PF_6^- ）、弗素化硼素（例えば、 BF_4^- ）、弗素化アンチモン（例えば、 SbF_6^- ）等を挙げることができる。

[0102] 非求核性アニオンとしては、スルホン酸アニオンが好ましく、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）メチドアニオンがより好ましい。非求核性アニオンとして、更に好ましくはベンゼンスルホン酸アニオンであり、特に好ましくはフッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオンであり、最も好ましくはペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3, 5-ビス（トリフロロメチル）ベンゼンスルホン酸アニオンである。

[0103] また、非求核性アニオンとしては、以下の一般式（AN1）で表されるアニオンも好ましい態様として挙げられる。

[0104] [化19]



[0105] 式中、

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

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

Lは、二価の連結基を表し、複数存在する場合のLは同一でも異なってもよい。

Aは、環状の有機基を表す。

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

[0106] 一般式 (AN1) について、更に詳細に説明する。

X f のフッ素原子で置換されたアルキル基におけるアルキル基としては、好ましくは炭素数1～10であり、より好ましくは炭素数1～4である。また、X f のフッ素原子で置換されたアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

X f として好ましくは、フッ素原子又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基である。X f の具体的としては、フッ素原子、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉、CH₂CH₂C₄F₉が挙げられ、中でもフッ素原子、CF₃が好ましい。特に、双方のX f がフッ素原子であることが好ましい。

[0107] R¹、R²のアルキル基は、置換基（好ましくはフッ素原子）を有していてもよく、炭素数1～4のものが好ましい。更に好ましくは炭素数1～4のパ

フルオロアルキル基である。R¹、R²の置換基を有するアルキル基の具体例としては、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。

[0108] xは1～10が好ましく、1～5がより好ましい。

yは0～4が好ましく、0がより好ましい。

zは0～5が好ましく、0～3がより好ましい。

Lの2価の連結基としては特に限定されず、—COO—、—OCO—、—CO—、—O—、—S—、—SO—、—SO₂—、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基又はこれらの複数が連結した連結基などを挙げることができ、総炭素数12以下の連結基が好ましい。このなかでも—COO—、—OCO—、—CO—、—O—が好ましく、—COO—、—OCO—がより好ましい。

[0109] Aの環状の有機基としては、環状構造を有するものであれば特に限定されず、脂環基、アリール基、複素環基（芳香族性を有するものだけでなく、芳香族性を有さないものも含む）等が挙げられる。

脂環基としては、単環でも多環でもよく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基等の炭素数7以上のかさ高い構造を有する脂環基が、露光後加熱工程での膜中拡散性を抑制でき、MEEF向上の観点から好ましい。

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

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

[0110] また、環状の有機基としては、ラクトン構造も挙げることができ、具体例としては、後述の樹脂（P）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。

[0111] 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、アルキル基（直鎖、分岐、環状のいずれであっても良く、炭素数1～12が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれであっても良く、炭素数3～20が好ましい）、アリール基（炭素数6～14が好ましい）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、スルホン酸エステル基等が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であっても良い。

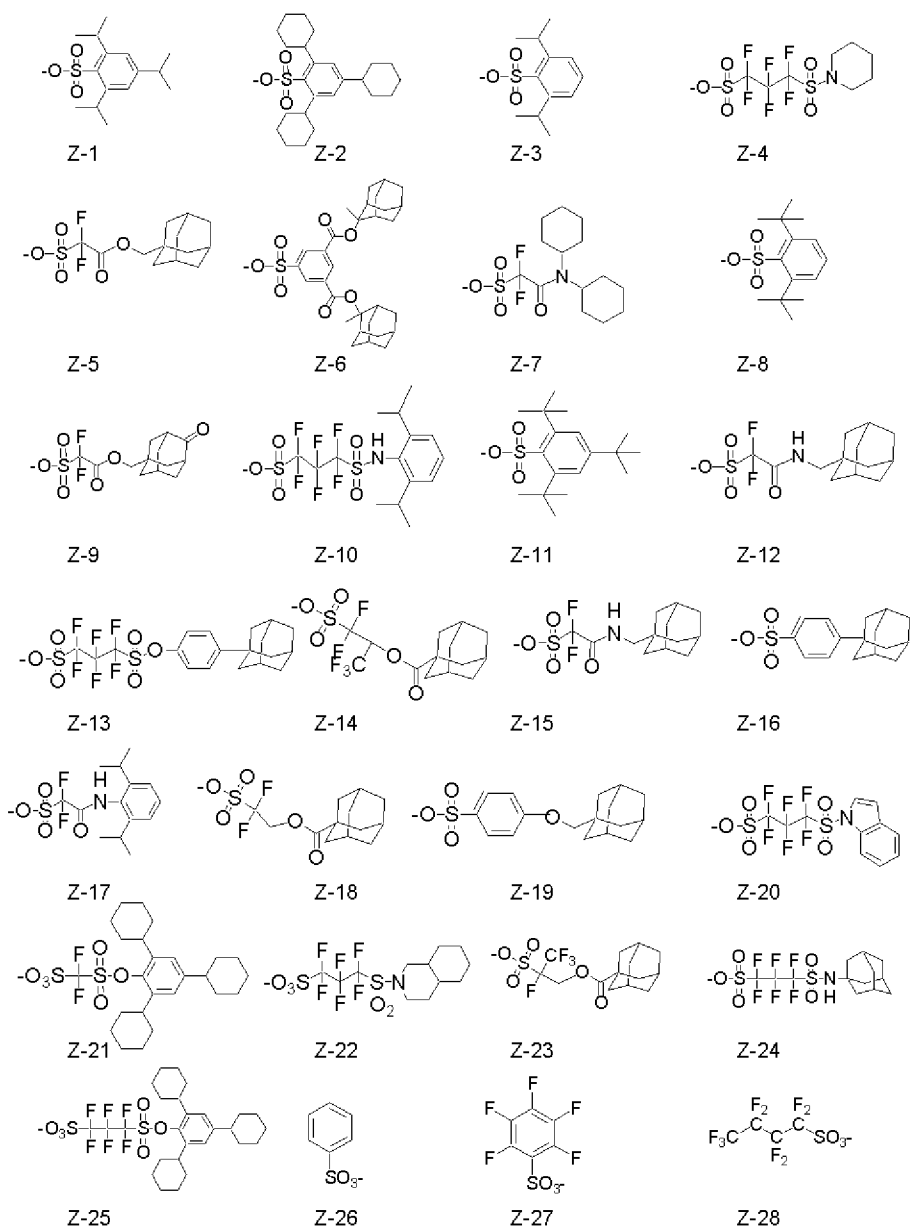
[0112] 微細領域におけるパターン形成においてより良好なパターン形状を実現する観点から、Z⁻は芳香族スルホン酸アニオンであることが好ましく、ベンゼン環がフッ素原子又はフッ素化された置換基で置換された構造を有する芳香族スルホン酸アニオンであることがより好ましい。

[0113] より微細なパターン形成における露光マージンを拡大する観点からには、発生酸の拡散を防止するため、上記アニオン中の合計炭素数は15以上であることが好ましい。

[0114] 以下、Z⁻の非求核性アニオンの具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。

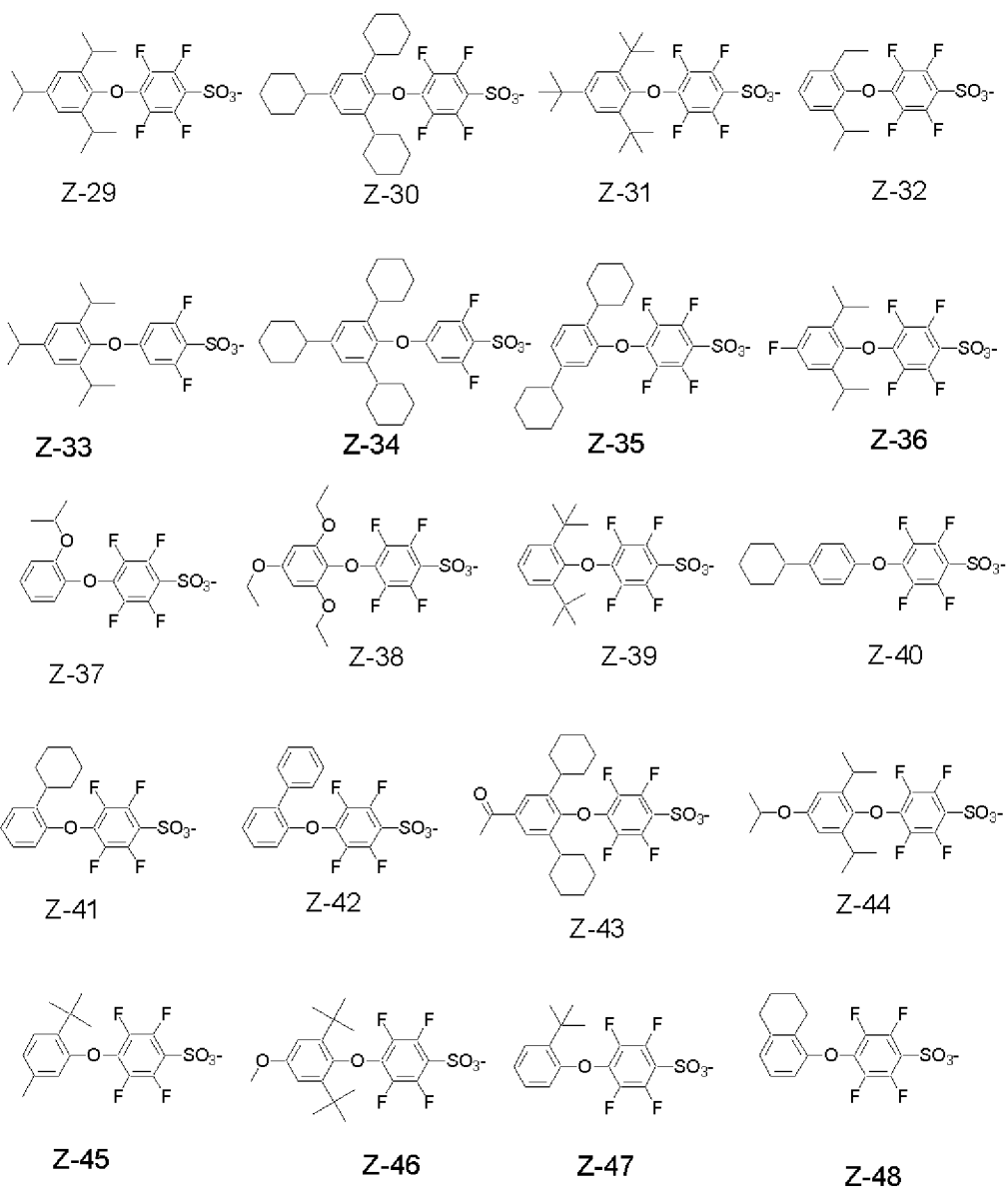
[0115]

[化20]



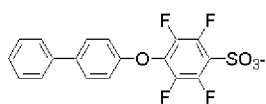
[0116]

[化21]

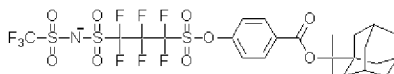


[0117]

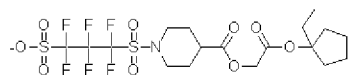
[化22]



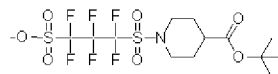
Z-49



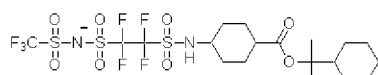
Z-50



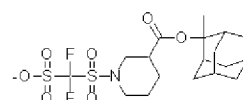
Z-51



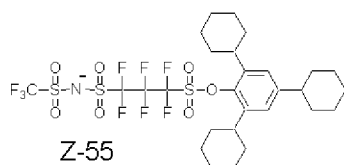
Z-52



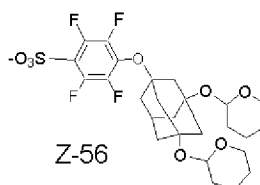
Z-53



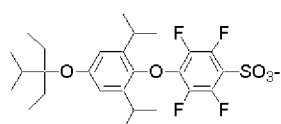
Z-54



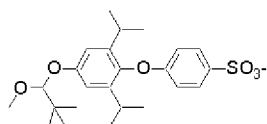
Z-55



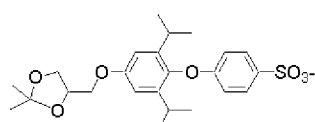
Z-56



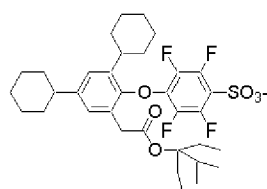
Z-57



Z-58



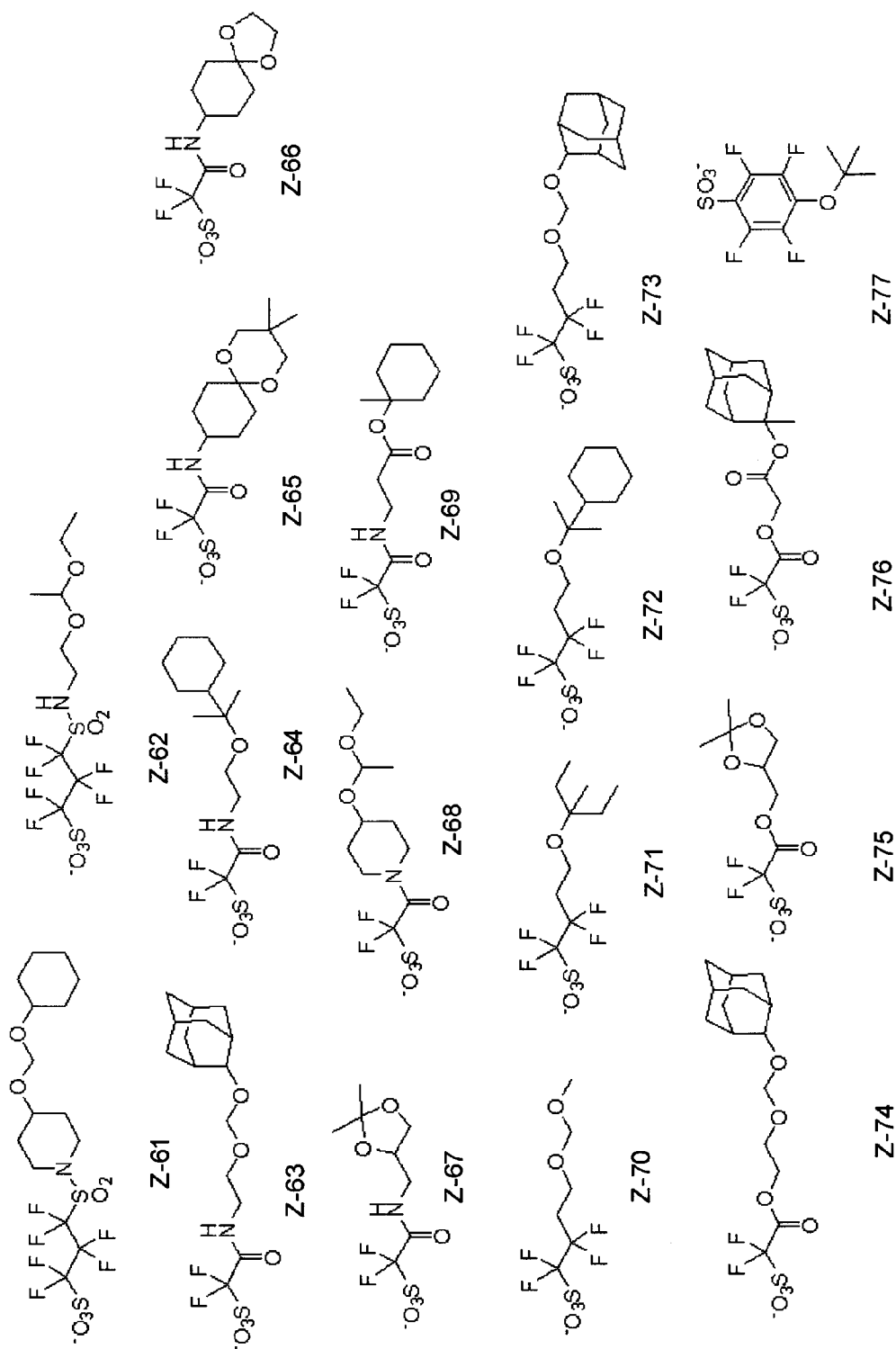
Z-59



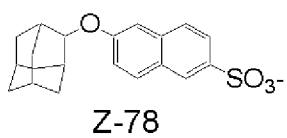
Z-60

[0118]

[化23]



[0119] [化24]



[0120] 酸発生剤の構造を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない

。

[0121] [表1]

カチオン	アニオン	PAG
A-1	Z-1	b-1
A-2	Z-1	b-2
A-3	Z-1	b-3
A-4	Z-1	b-4
A-1	Z-2	b-5
A-2	Z-2	b-6
A-3	Z-2	b-7
A-4	Z-2	b-8
A-25	Z-2	b-9
A-26	Z-2	b-10
A-27	Z-2	b-11
A-28	Z-2	b-12
A-1	Z-3	b-13
A-2	Z-3	b-14
A-1	Z-4	b-15
A-2	Z-4	b-16
A-1	Z-5	b-17
A-2	Z-5	b-18
A-11	Z-5	b-19
A-13	Z-5	b-20
A-14	Z-5	b-21
A-15	Z-5	b-22
A-16	Z-5	b-23
A-1	Z-6	b-24
A-1	Z-7	b-25
A-1	Z-8	b-26
A-1	Z-9	b-27
A-1	Z-10	b-28
A-1	Z-11	b-29
A-1	Z-12	b-30
A-1	Z-13	b-31
A-1	Z-14	b-32
A-1	Z-15	b-33
A-1	Z-16	b-34
A-1	Z-17	b-35
A-1	Z-18	b-36
A-2	Z-18	b-37
A-11	Z-18	b-38
A-13	Z-18	b-39
A-14	Z-18	b-40
A-15	Z-18	b-41
A-16	Z-18	b-42
A-2	Z-19	b-43
A-2	Z-20	b-44

カチオン	アニオン	PAG
A-1	Z-21	b-45
A-2	Z-21	b-46
A-4	Z-21	b-47
A-25	Z-21	b-48
A-26	Z-21	b-49
A-25	Z-22	b-50
A-25	Z-23	b-51
A-25	Z-24	b-52
A-1	Z-25	b-53
A-2	Z-25	b-54
A-1	Z-26	b-55
A-1	Z-27	b-56
A-1	Z-28	b-57
A-1	Z-30	b-58
A-2	Z-30	b-59
A-3	Z-30	b-60
A-4	Z-30	b-61
A-5	Z-30	b-62
A-6	Z-30	b-63
A-7	Z-30	b-64
A-8	Z-30	b-65
A-9	Z-25	b-66
A-10	Z-30	b-67
A-11	Z-30	b-68
A-12	Z-30	b-69
A-13	Z-30	b-70
A-14	Z-30	b-71
A-15	Z-30	b-72
A-16	Z-30	b-73
A-17	Z-30	b-74
A-18	Z-30	b-75
A-19	Z-30	b-76
A-20	Z-30	b-77
A-21	Z-30	b-78
A-22	Z-30	b-79
A-23	Z-30	b-80
A-24	Z-30	b-81
A-25	Z-30	b-82
A-26	Z-30	b-83
A-27	Z-30	b-84
A-28	Z-30	b-85
A-29	Z-30	b-86
A-30	Z-30	b-87
A-31	Z-30	b-88
A-32	Z-30	b-89

カチオン	アニオン	PAG
A-2	Z-31	b-90
A-2	Z-32	b-91
A-2	Z-33	b-92
A-2	Z-34	b-93
A-2	Z-35	b-94
A-2	Z-36	b-95
A-2	Z-37	b-96
A-2	Z-38	b-97
A-2	Z-39	b-98
A-2	Z-40	b-99
A-2	Z-41	b-100
A-2	Z-42	b-101
A-2	Z-43	b-102
A-2	Z-44	b-103
A-2	Z-45	b-104
A-2	Z-46	b-105
A-2	Z-47	b-106
A-2	Z-48	b-107
A-2	Z-49	b-108
A-2	Z-50	b-109
A-2	Z-51	b-110
A-2	Z-52	b-111
A-2	Z-53	b-112
A-2	Z-54	b-113
A-2	Z-55	b-114
A-2	Z-56	b-115
A-2	Z-57	b-116
A-2	Z-58	b-117
A-2	Z-59	b-118
A-2	Z-60	b-119
A-2	Z-61	b-120
A-2	Z-62	b-121
A-2	Z-63	b-122
A-2	Z-64	b-123
A-2	Z-65	b-124
A-2	Z-66	b-125
A-2	Z-67	b-126
A-2	Z-68	b-127
A-2	Z-69	b-128
A-2	Z-70	b-129
A-2	Z-71	b-130
A-2	Z-72	b-131
A-2	Z-73	b-132
A-2	Z-74	b-133
A-2	Z-75	b-134
A-2	Z-76	b-135
A-2	Z-77	b-136
A-2	Z-78	b-137

[0122] 本発明の酸発生剤は、水酸基を有するスルホニウムカチオンを一般的な保護剤で保護する方法、若しくはアシル基を有するスルホニウムカチオンで3級アルコールを保護する方法、若しくはカルボン酸を有するスルホニウムカチオンをクロロ酢酸エステルを用いて保護する方法など、一般に酸分解性樹脂に酸分解性基を導入する方法と同様の方法によって合成することができる。

[0123] 化合物(1)又は(2)は、樹脂であってもよい。

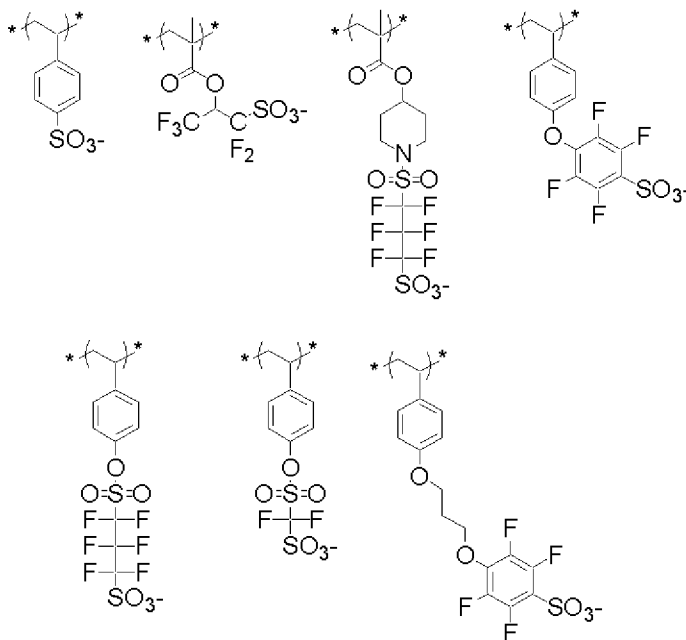
化合物（１）又は（２）は、後述する酸の作用により分解し、極性基を生じる基を有する樹脂（Ａ）（以下、「樹脂（Ａ）」ともいう。）と同一の樹脂であってもよく、異なる樹脂であってもよい。

[0124] 化合物（１）又は（２）が樹脂である場合、 Z^- としての非求核性アニオンは、ポリマー鎖を有する非求核性アニオンであることが好ましい。

[0125] 化合物（１）又は（２）が樹脂（Ａ）と同一である場合、 Z^- としての非求核性アニオンは、酸の作用により分解し、極性基を生じる基を有するポリマー鎖を有するアニオンであることが好ましく、非求核性アニオン構造を樹脂の繰り返し単位に有する樹脂であることがより好ましい。

[0126] 以下に Z^- としての非求核性アニオンが有する、アニオン構造を含む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。

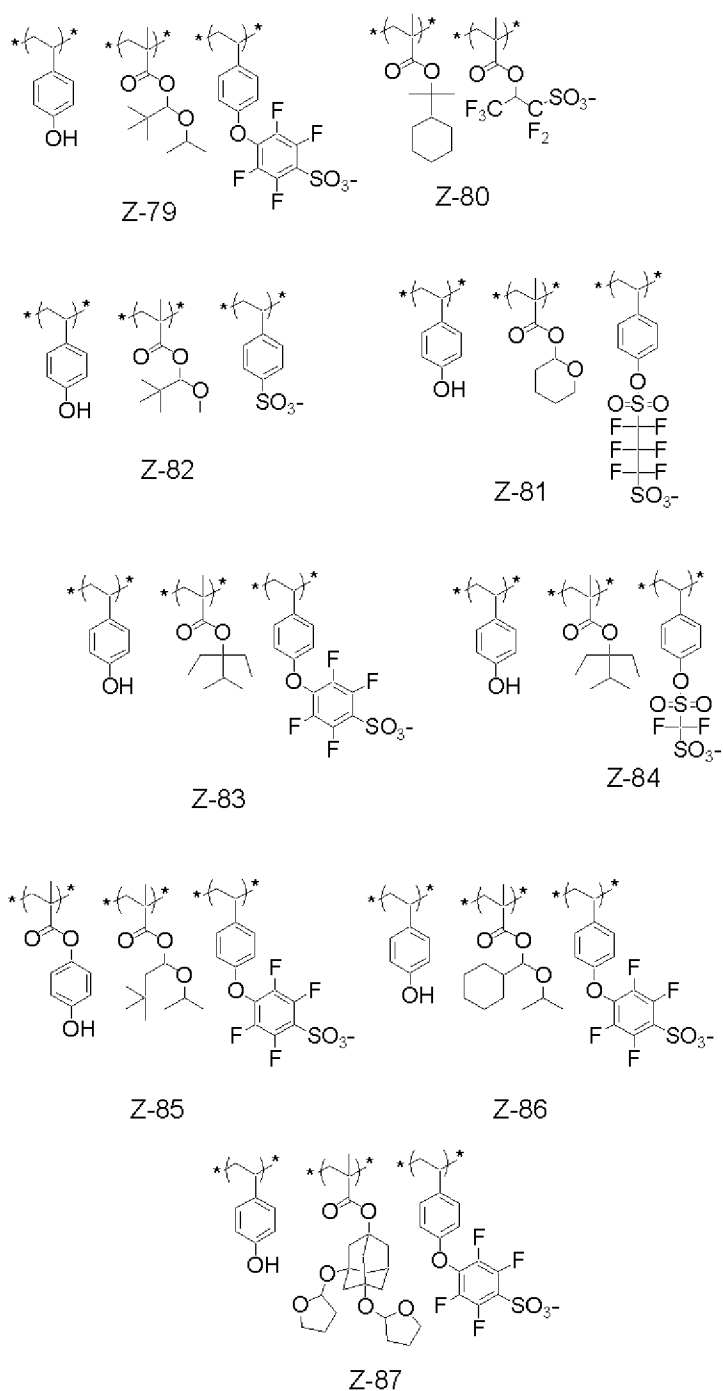
[0127] [化25]



[0128] 化合物（１）又は（２）が樹脂（Ａ）と同一である場合の、化合物（１）又は（２）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。

[0129]

[化26]

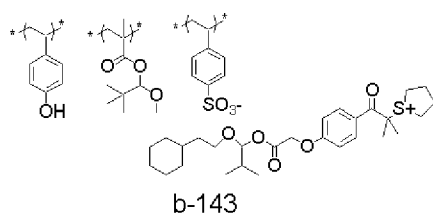
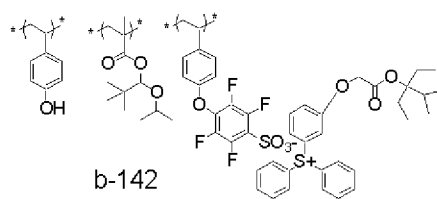
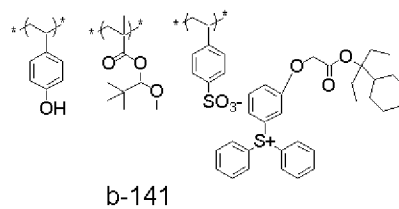
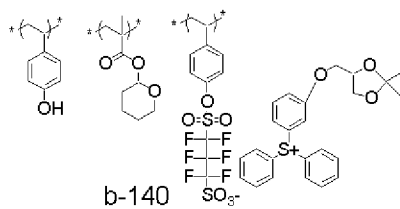
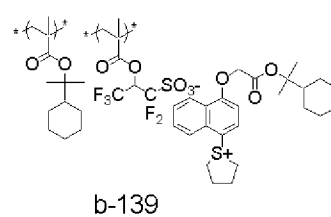
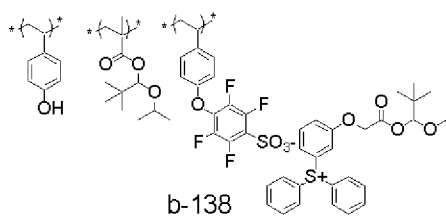


[0130] 化合物（１）又は（２）が樹脂である場合の、化合物（１）又は（２）の重量平均分子量、分散度の好ましい範囲は後述の樹脂（Ａ）におけるものと同様である。

[0131] 化合物（１）又は（２）が樹脂（Ａ）と同一である場合の、化合物（１）又は（２）の具体的な構造を以下に示すが、本発明はこれに限定されるもの

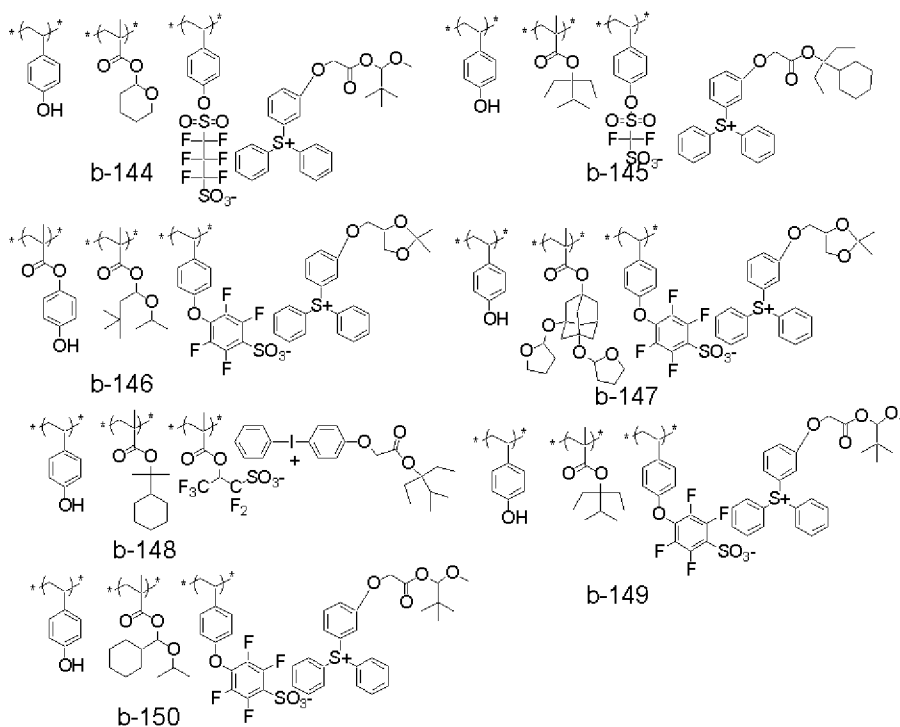
ではない。

[0132] [化27]



[0133]

[化28]



[0134] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物においては、上記一般式（１）又は（２）で表される化合物を、１種単独で、又は２種以上を組み合わせ使用することができ、その含有量は、好ましくは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０．０５～６０質量％が好ましく、より好ましくは１～５５質量％、更に好ましくは２～５０質量％である。

[0135] 〔２〕（Ｂ'）併用酸発生剤

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記一般式（１）又は（２）で表される化合物の他に、更に、活性光線は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ'）（以下、「併用酸発生剤（Ｂ'）」ともいう）を含有してもよい。

以下に、併用酸発生剤（Ｂ'）について説明する。

併用酸発生剤（Ｂ'）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、電子線又は極紫外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。

併用酸発生剤（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。

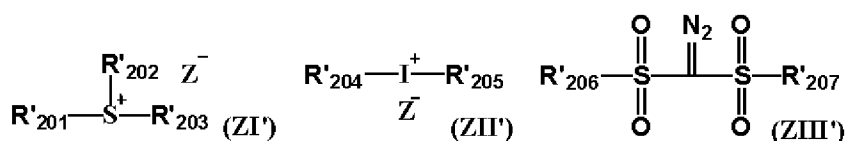
併用酸発生剤（B'）が、低分子化合物の形態である場合、分子量が3000以下であることが好ましく、2000以下であることがより好ましく、1000以下であることが更に好ましい。

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

[0136] たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、o-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

併用酸発生剤の中で好ましい化合物として、公知のものであれば特に限定されないが、好ましくは下記一般式（Z I'）、（Z I I'）、（Z I I I'）で表される化合物を挙げることができる。

[0137] [化29]



[0138] 上記一般式（Z I'）、（Z I I'）、（Z I I I'）において、R' ₂₀₁ ~ R' ₂₀₇ は、それぞれ、上記一般式（1）、（2）、（3）のR₁ ~ R₅と同義であり、具体例及び好ましい例も同様である。ただし、一般式（Z I'）、（Z I I'）のR' ₂₀₁ ~ R' ₂₀₅ は、上述の、一般式（I） ~ （IV）で表される基を有さない。

また、上記一般式（Z I'）、（Z I I'）において、Z⁻は、非求核性アニオン（求核反応を起こす能力が著しく低いアニオン）を表し、それぞれ、上記一般式（1）、（2）のZ⁻において説明したものと同様である。

[0139] 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）、（Z I' - 3）及び（Z I' - 4）を挙げることができる。

[0140] 化合物（Z I' - 1）は、上記一般式（Z I）の $R'_{201} \sim R'_{203}$ 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。

[0141] 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。

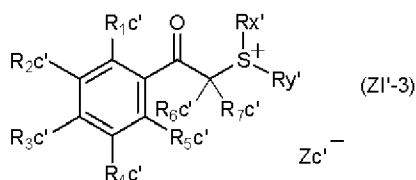
[0142] アリールスルホニウム化合物の具体例及び好ましい例としては、上記酸分解性基を有さないこと以外は化合物（Z I - 1）について前述したものと同様である。

[0143] 化合物（Z I' - 2）は、式（Z I'）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。

[0144] $R'_{201} \sim R'_{203}$ としての芳香環を含有しない有機基としては、上記酸分解性基を有さないこと以外は化合物（Z I - 2）について前述したものと同様のものが挙げられる。

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

[0145] [化30]



[0146] 一般式（Z I' - 3）に於いて、

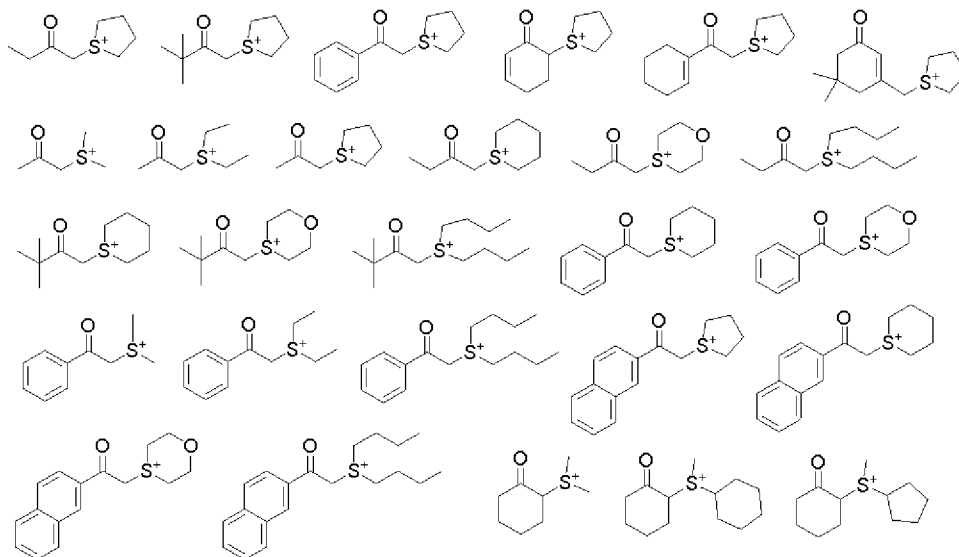
$R_{1c}' \sim R_{7c}'$ 、 R_x' 及び R_y' は、各々独立に、一般式（Z I - 3）について前述した $R_{1c} \sim R_{7c}$ 、 R_x 及び R_y と同義である。ただし、 $R_{1c}' \sim R_{7c}'$ 、 R_x' 及び R_y' はいずれも上記一般式（I）～（IV）で表される基を有さない。

[0147] Zc'^- は、非求核性アニオンを表し、一般式（Z I）に於ける Z^- と同様

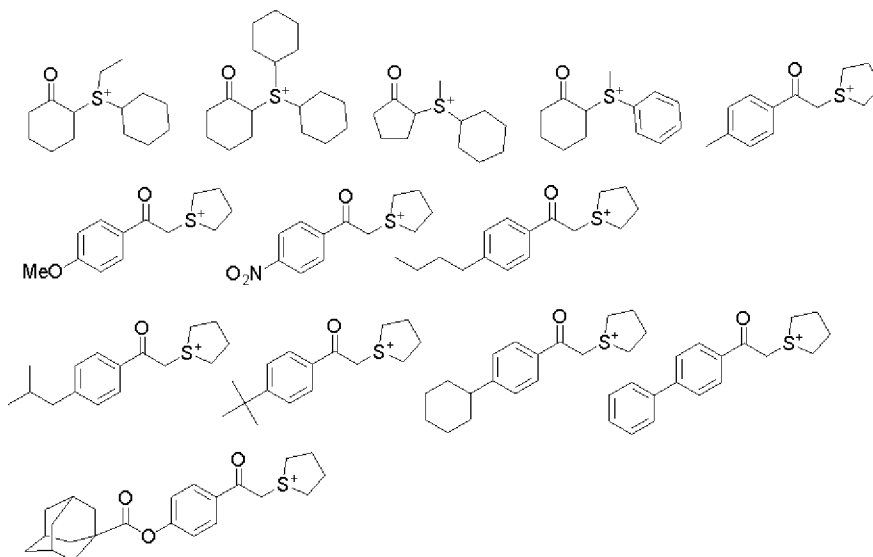
の非求核性アニオンを挙げることができる。

[0148] 一般式 (Z I' - 2) 又は (Z I' - 3) で表される化合物のカチオンとしては、以下の具体例が挙げられる。

[0149] [化31]

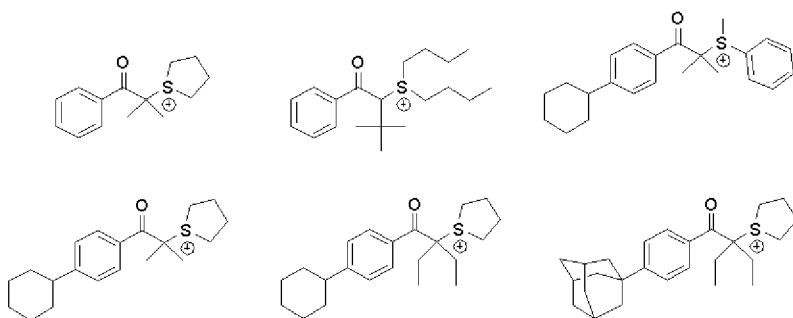


[0150] [化32]

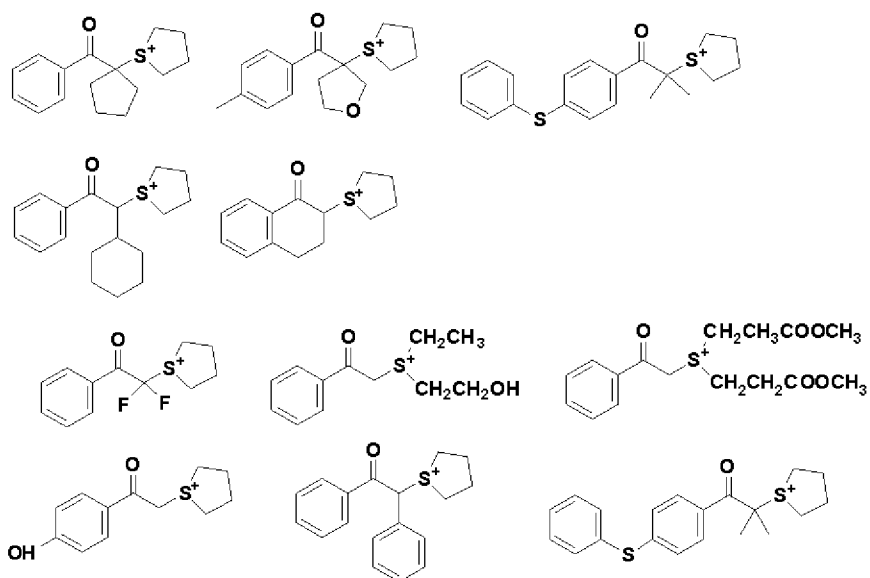


[0151]

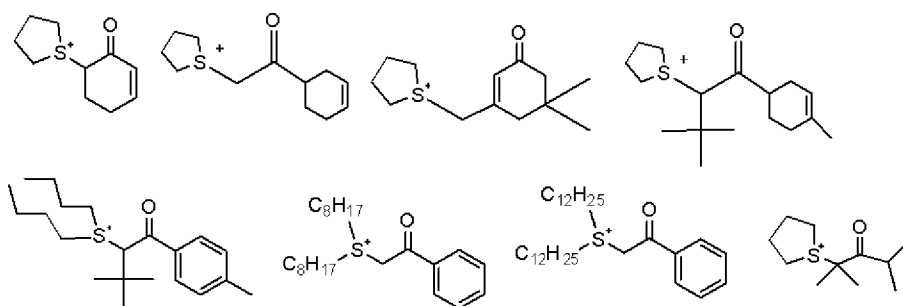
[化33]



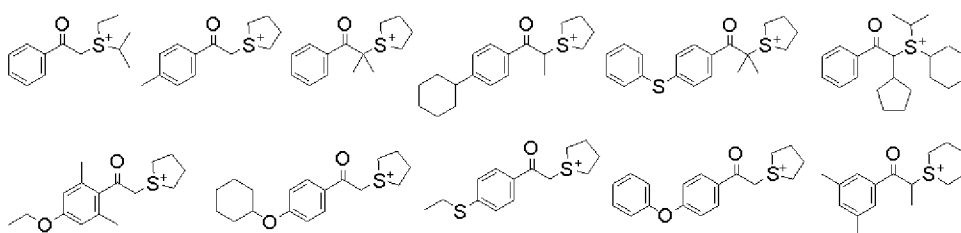
[0152] [化34]



[0153] [化35]

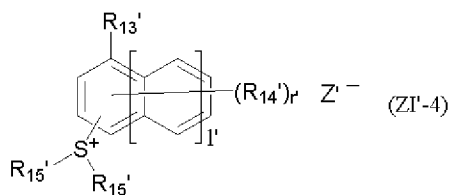


[0154] [化36]



[0155] 化合物 (Z I' - 4) は、下記一般式 (Z I' - 4) で表される。

[0156] [化37]



[0157] 一般式 (Z I' - 4) 中、

$R_{13}' \sim R_{15}'$ は、各々独立に、一般式 (Z I - 4) について前述した $R_1 \sim R_{15}$ と同義である。ただし、 $R_{13}' \sim R_{15}'$ はいずれも上記酸分解性基を有さない。

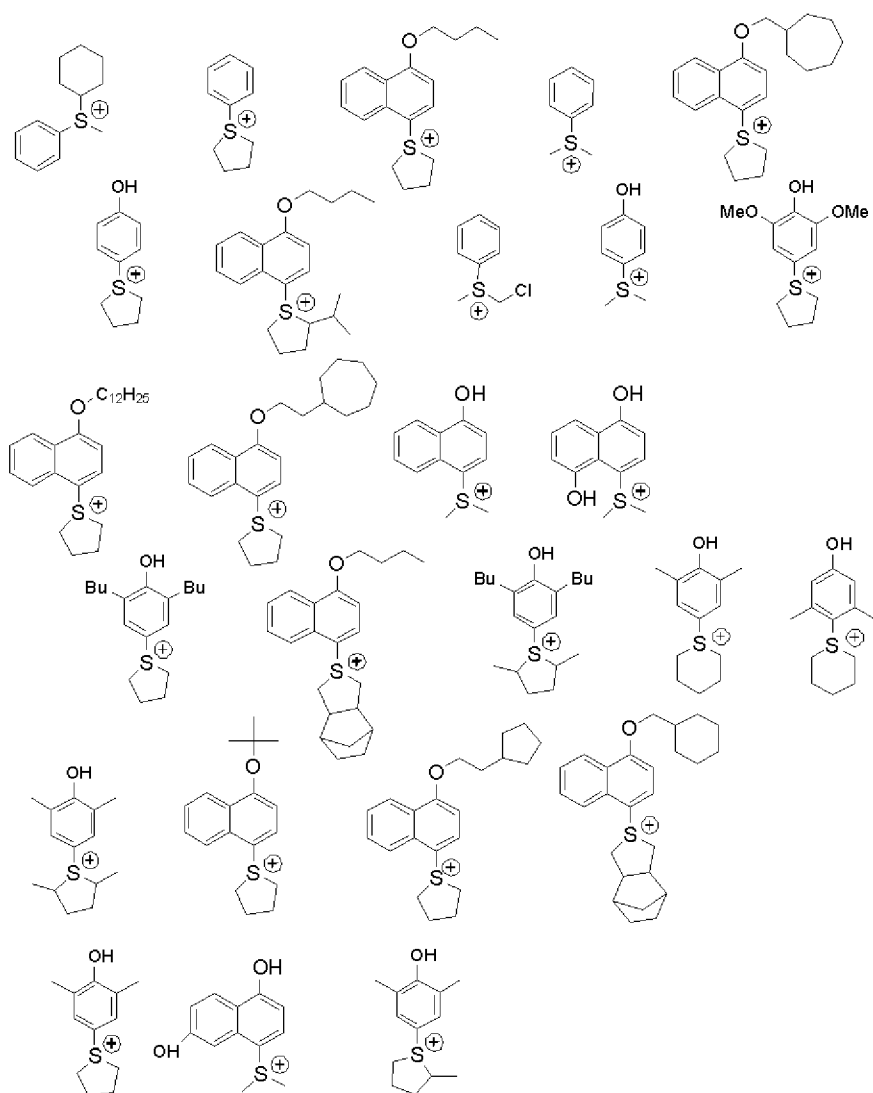
I' 及び r' は、それぞれ、一般式 (Z I - 4) について前述した I 及び r と同義である。

Z'^- は、非求核性アニオンを表し、一般式 (Z I) に於ける Z^- と同様の非求核性アニオンを挙げることができる。ただし、上記酸分解性基を有さない。

[0158] 一般式 (Z I' - 4) で表される化合物のカチオンとしては以下の具体例が挙げられる。

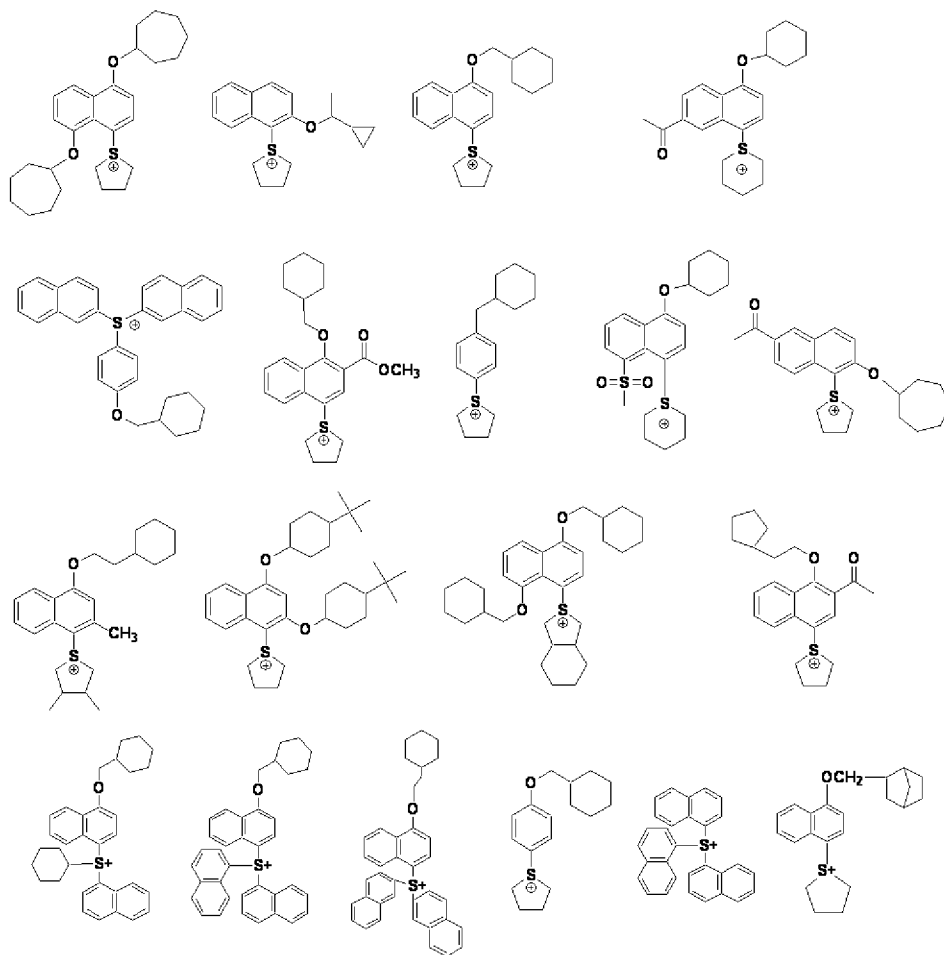
[0159]

[化38]



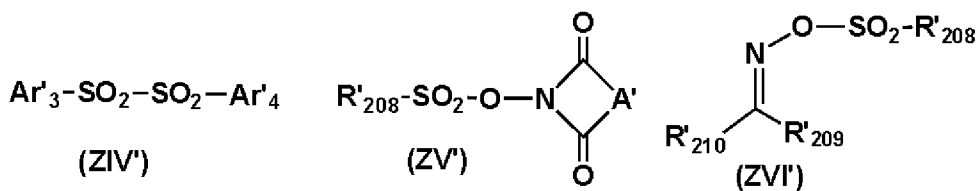
[0160]

[化39]



[0161] また、併用酸発生剤（B'）としては、更に、下記一般式（ZⅠV'）、（ZⅤ'）、（ZⅤⅠ'）で表される化合物も挙げられる。

[0162] [化40]



[0163] 一般式（ZⅤ'）、（ZⅤⅠ'）中、

Ar'_3 及び Ar'_4 は、それぞれ、上記一般式（ZⅠⅤ）の Ar_3 及び Ar_4 と同義であり、具体例も同様である。ただし、一般式（ZⅠⅤ'）の Ar'_3 及び Ar'_4 は、上記酸分解性基を有さない。

一般式（ZⅤ'）、（ZⅤⅠ'）中、 A' 、 R'_{208} 、 R'_{209} 及び R'_{210}

は、それぞれ、上記一般式 (ZV)、(ZVI) の A、 R_{208} 、 R_{209} 及び R_{210} と同義であり、具体例も同様である。ただし、一般式 (ZV')、(ZVI') の A'、 R'_{208} 、 R'_{209} 及び R'_{210} は、上記一般式 (I) ~ (IV) で表される基を有さない。

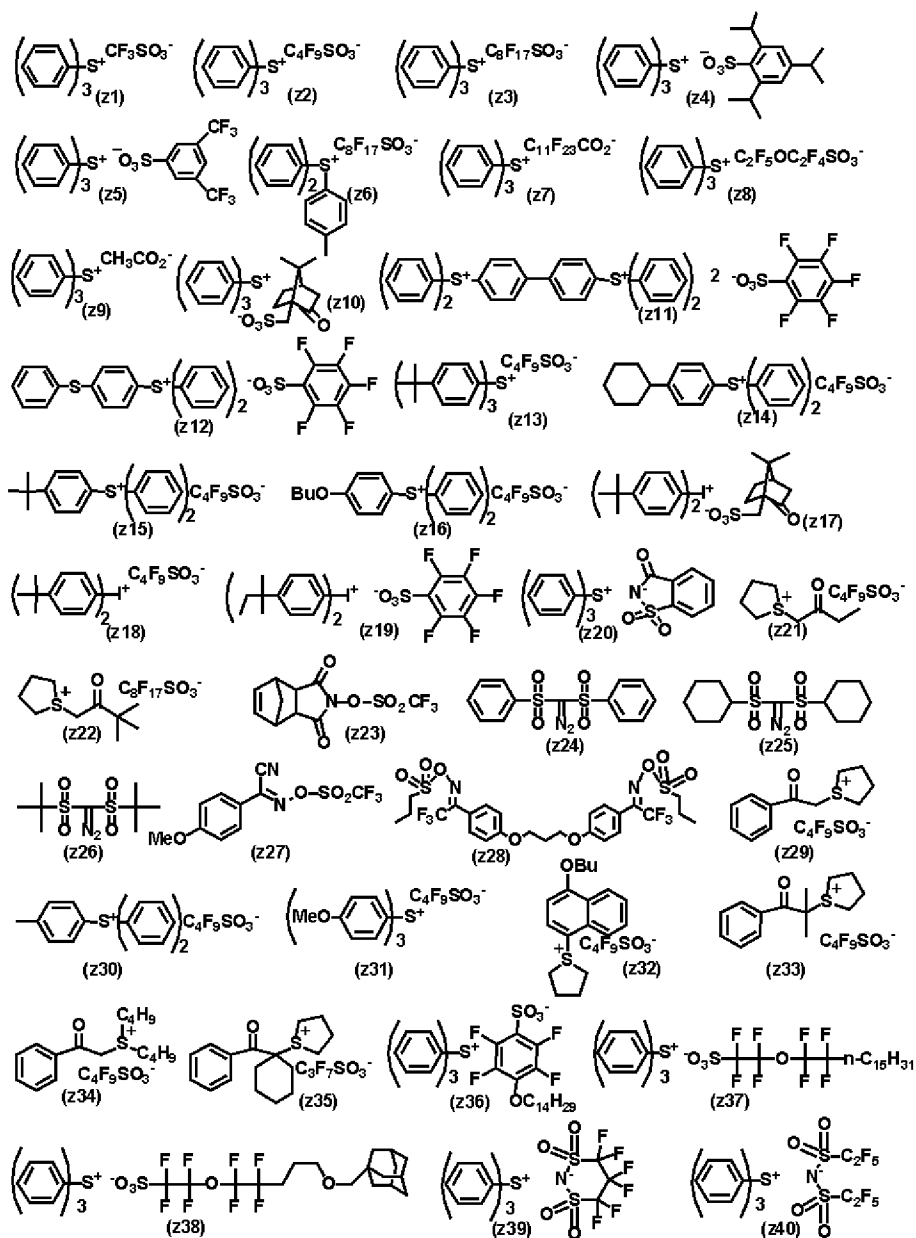
[0164] 併用酸発生剤 (B') の内でより好ましくは、一般式 (ZI') ~ (ZII') で表される化合物である。

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

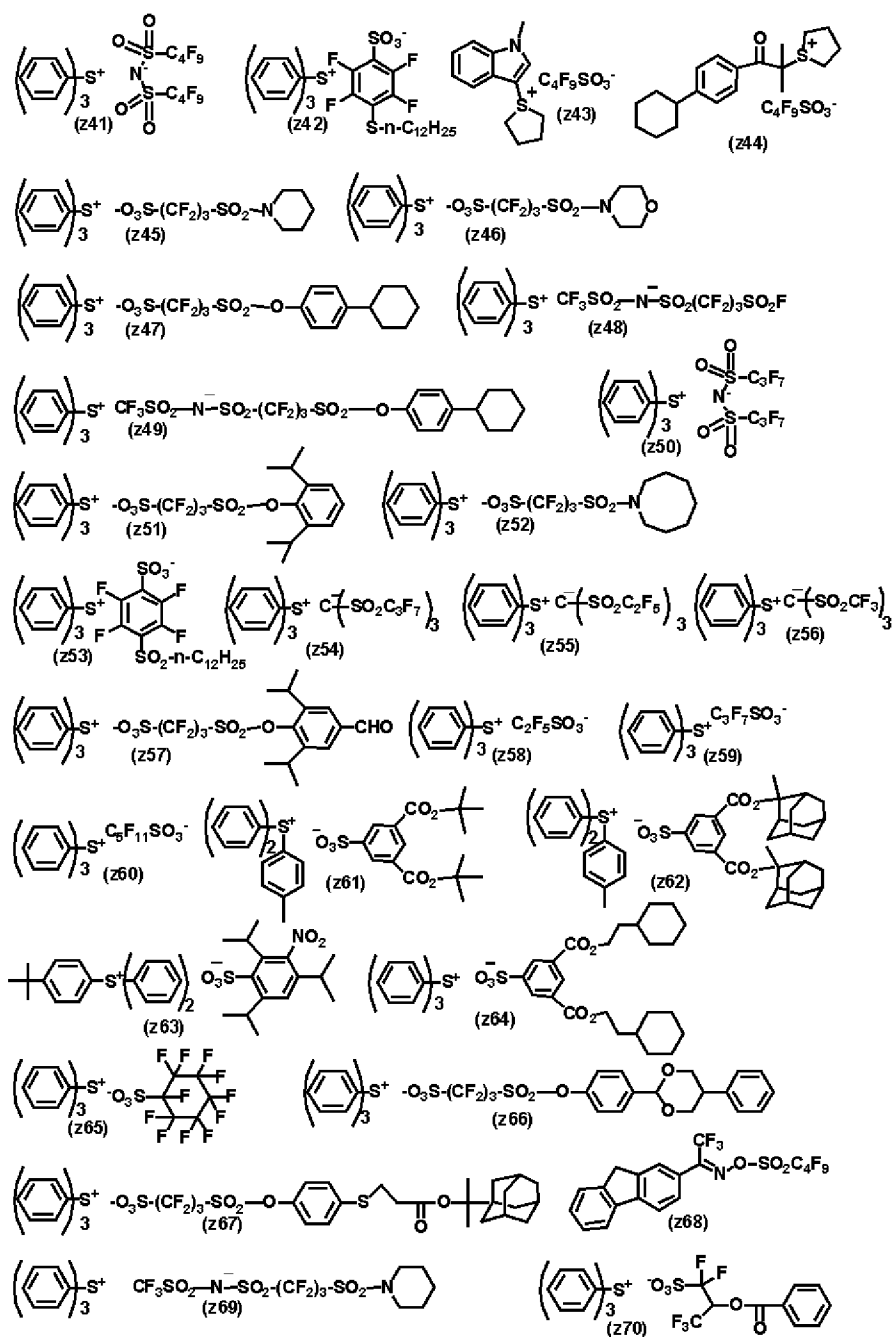
併用酸発生剤 (B') の具体例を以下に挙げる。

[0165]

[化41]

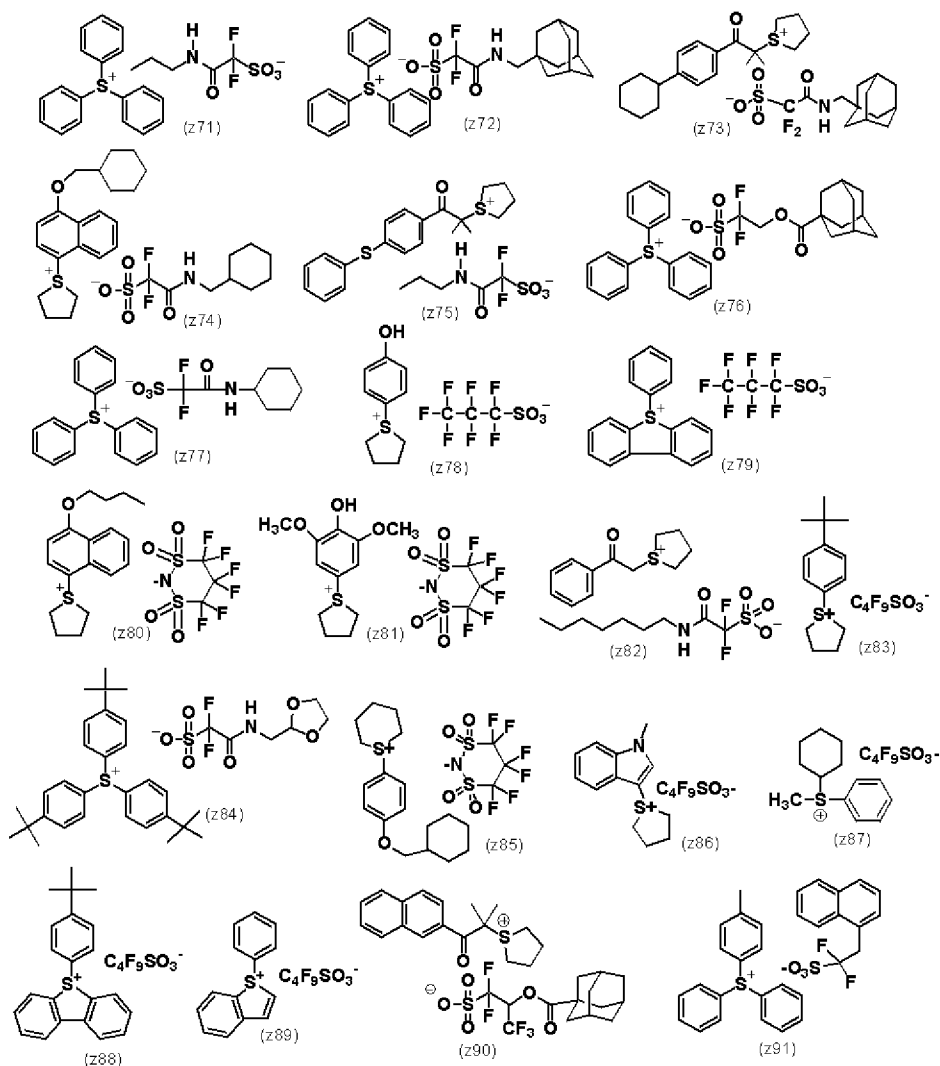


[化42]



[0167]

[化43]



[0168] 併用酸発生剤（B'）は、公知の方法で合成することができ、例えば、特開2007-161707号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

併用酸発生剤（B'）は、1種類又は2種類以上を組み合わせることができる。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、併用酸発生剤（B'）を含有しても、含有しなくてもよいが、含有する場合、併用酸発生剤（B'）の組成物中の含有量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、0.05～15質量%が好ましく、より好ましくは0.1～10質量%、更に好ましくは1～6質量%である。

[0169] [3] 酸の作用により分解し、極性基を生じる基を有する樹脂 (A)

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に含有される樹脂 (A) は、例えば、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、極性基を生じる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する樹脂（以下、「酸分解性樹脂」又は「樹脂 (A)」ともいう）である。酸分解性樹脂は、酸分解性基を有する繰返し単位 (a) を有する樹脂であることが好ましい。

[0170] ここで、樹脂 (A) は、酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂である。また、樹脂 (A) は、酸の作用により極性が増大して、アルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂でもある。

[0171] 酸分解性基が分解して生じる極性基は、酸性基であることが好ましい。

酸性基としては、有機溶剤を含む現像液中で不溶化する基であれば特に限定されないが、好ましくは、フェノール性ヒドロキシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、フッ素化アルコール基、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) メチレン基であり、より好ましくは、カルボン酸基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール）、フェノール性ヒドロキシル基、スルホン酸基等の酸性基（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）が挙げられる。

[0172] 酸分解性基として好ましい基は、これらの基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

酸で脱離する基としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C$

(R₃₆) (R₃₇) (OR₃₉)、—C(R₀₁)(R₀₂)(OR₃₉)等を挙げることができる。

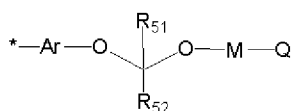
式中、R₃₆～R₃₉は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、1価の芳香環基、アルキレン基と1価の芳香環基とを組み合わせた基、又はアルケニル基を表す。R₃₆とR₃₇とは、互いに結合して環を形成してもよい。

R₀₁及びR₀₂は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、1価の芳香環基、アルキレン基と1価の芳香環基とを組み合わせた基、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。

[0173] 本願の効果をより顕著に発現する観点から、酸分解性基として特に好ましくは、上述の、一般式(1)又は(2)で表される化合物が有する一般式(1)～(1V)で表される基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基、又は下記一般式(V)で表される基が挙げられる。

[0174] [化44]



(V)

[0175] 上記一般式(V)中、

Arは、2価の芳香環基を表す。

R₅₁及びR₅₂は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、1価の芳香環基、又は、アルキレン基と1価の芳香環基とを組み合わせた基を表す。

Mは、単結合又は2価の連結基を表す。

Qは、アルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよい1価の芳香環基、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。

Q、M及びR₅₁のうち2つが結合して環を形成してもよい。

*は結合手を表す。

[0176] Qは、アルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよい1価の芳香環基、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。

Q、M、R₅₁の少なくとも2つが結合して環（好ましくは、5員若しくは6員環）を形成してもよい。

R₅₁及びR₅₂としてのアルキル基は、例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、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、オクチル基を好ましく挙げることができる。

R₅₁及びR₅₂としてのシクロアルキル基は、例えば炭素数3～15個のシクロアルキル基であって、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、アダマンチル基等を好ましい例として挙げることができる。

[0177] R₅₁及びR₅₂としての1価の芳香環基は、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましい例として挙げることができる。

R₅₁及びR₅₂としてのアルキレン基と1価の芳香環基を組み合わせた基は、例えば、炭素数6～20であって、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基が挙げられる。

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、オクチレン基など）、シクロアルキレン基（例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基など）、アルケニレン基（例えば、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基など）、2価の芳香環基（例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基など）、-S-、-O-、-CO-、-SO₂-、-N(R₀)-、及びこれらの複数を組み合わせた2価の連結基であ

る。R₀は、水素原子又はアルキル基（例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、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、オクチル基など）である。

[0178] Qとしてのアルキル基は、上述のR₅₁及びR₅₂としての各基と同様である。

Qとしてのヘテロ原子を含んでいてもよいシクロアルキル基及びヘテロ原子を含んでいてもよい1価の芳香環基に於ける、ヘテロ原子を含まない脂肪族炭化水素環基及びヘテロ原子を含まない1価の芳香環基としては、上述のR₅₁及びR₅₂としてのシクロアルキル基、及び1価の芳香環基などが挙げられ、好ましくは、炭素数3～15である。

ヘテロ原子を含むシクロアルキル基及びヘテロ原子を含む1価の芳香環基としては、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、ピロリドン等のヘテロ環構造を有する基が挙げられるが、一般にヘテロ環と呼ばれる構造（炭素とヘテロ原子で形成される環、あるいはヘテロ原子にて形成される環）であれば、これらに限定されない。

[0179] Q、M、R₅₁の少なくとも2つが結合して形成してもよい環としては、Q、M、R₅₁の少なくとも2つが結合して、例えば、プロピレン基、ブチレン基を形成して、酸素原子を含有する5員又は6員環を形成する場合が挙げられる。

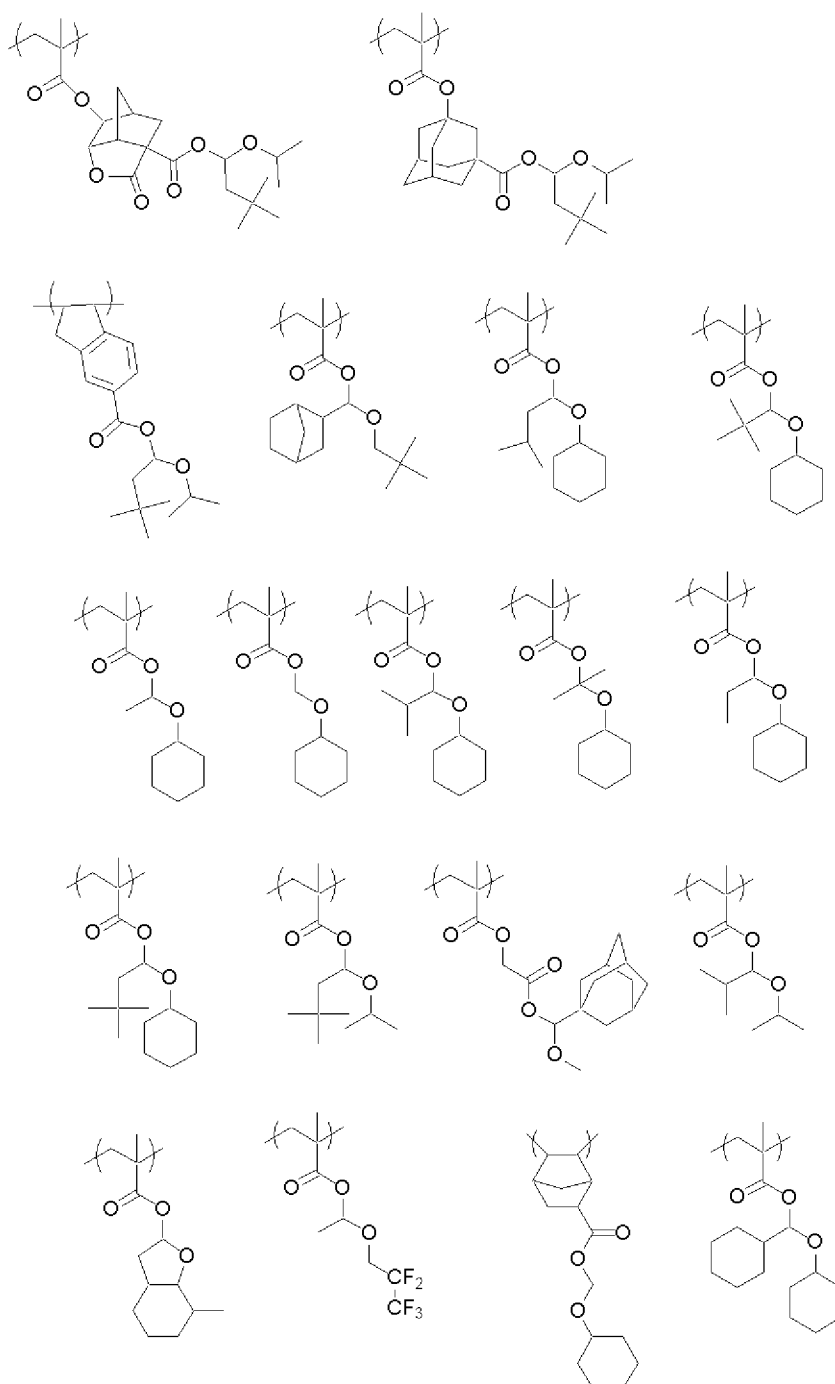
一般式(V)におけるR₅₁、R₅₂、M、Qで表される各基は、置換基を有していてもよく、例えば、前述の一般式(I)におけるR₁₁、R₁₂及びR₁₃が有してもよい置換基として説明したものが挙げられ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

—M—Qで表される基として、炭素数1～30個で構成される基が好ましく、炭素数5～20個で構成される基がより好ましい。

[0180] 以下に、繰り返し単位(a)の具体例を記載するが、本発明はこれに限定

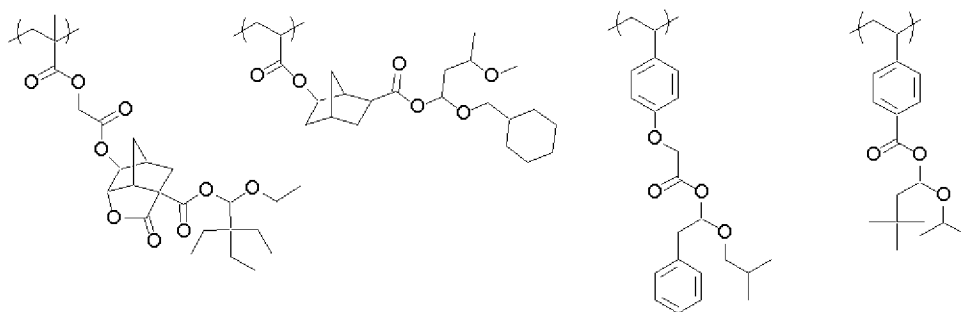
されるものではない。

[0181] [化45]



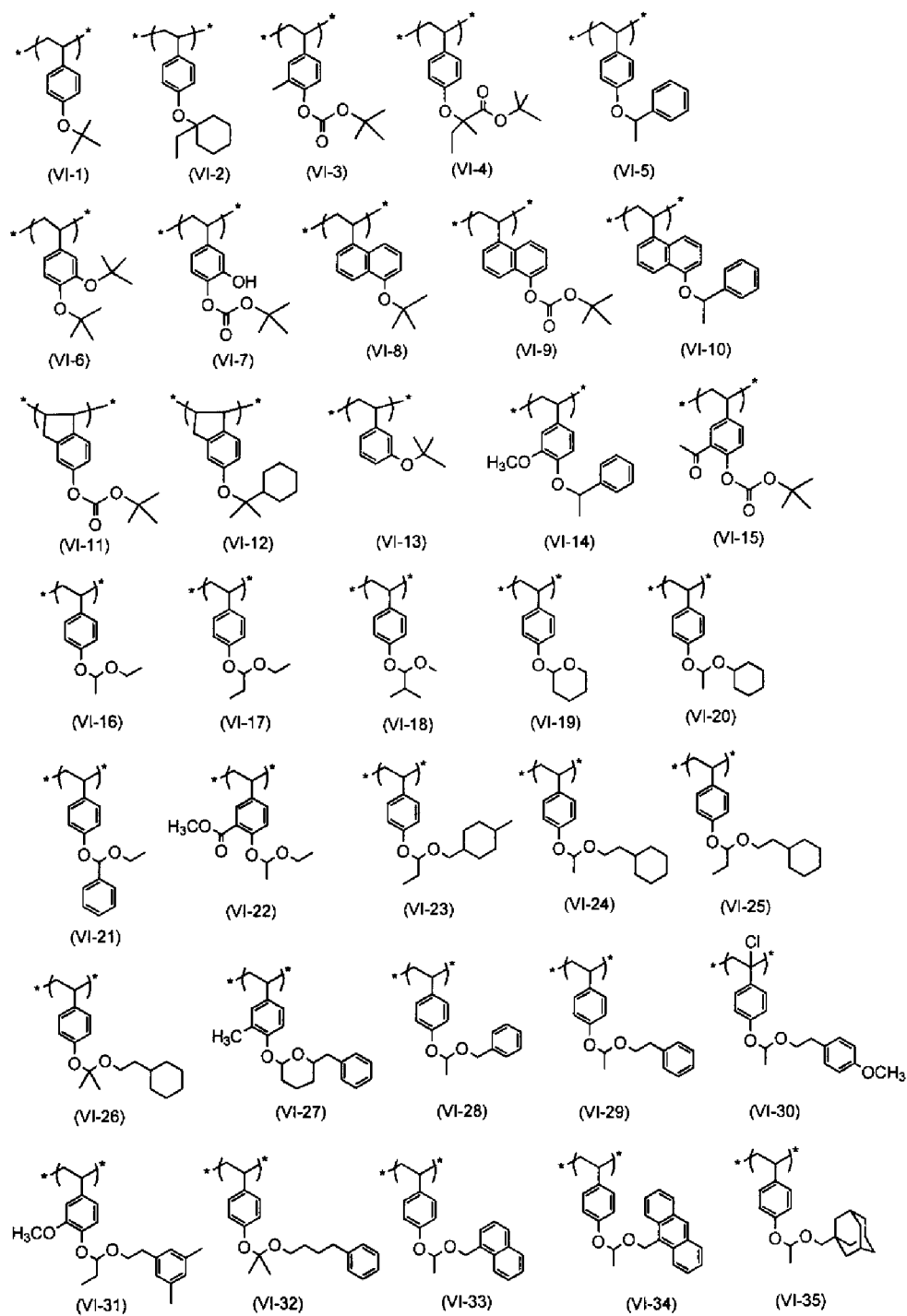
[0182]

[化46]



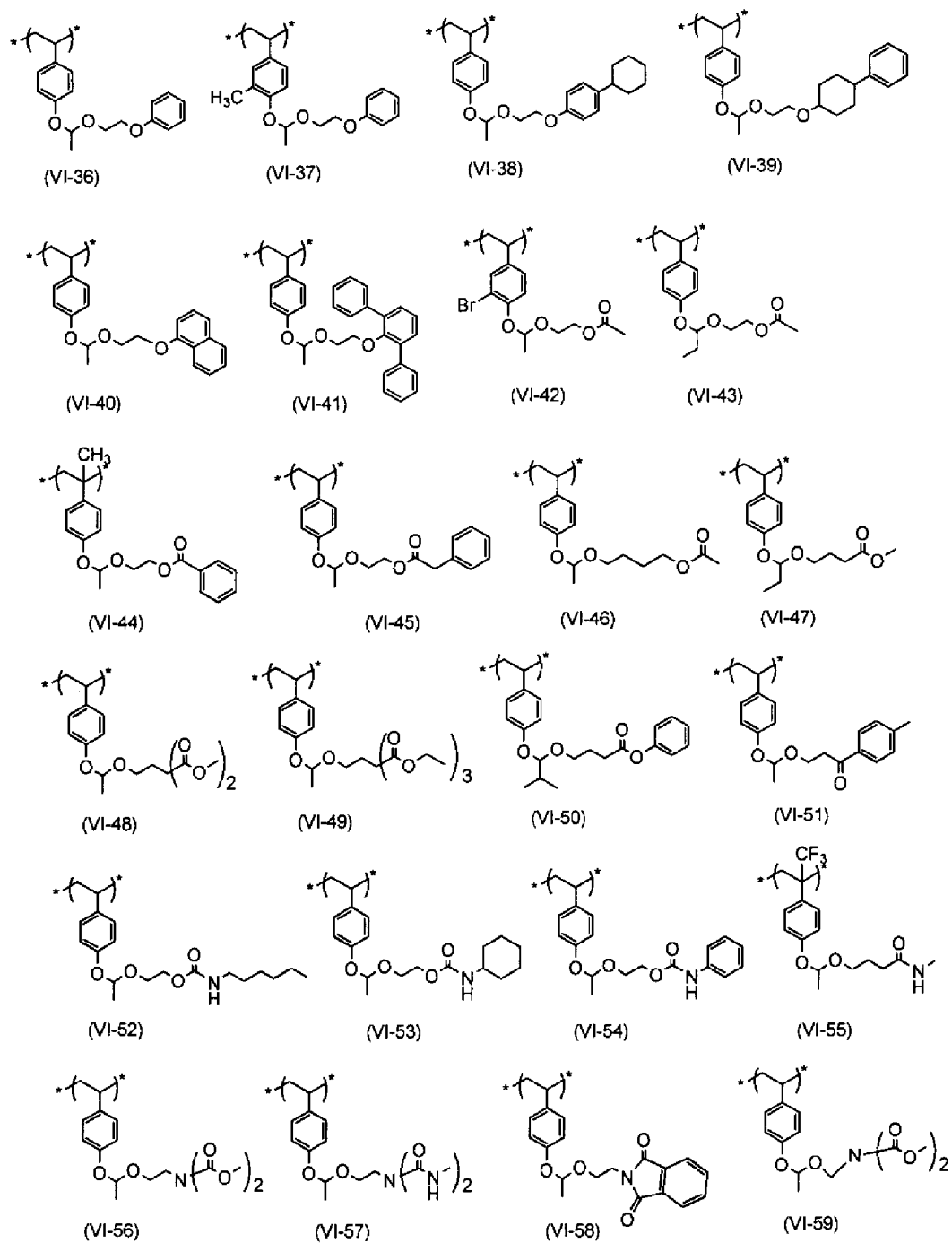
[0183]

[化47]



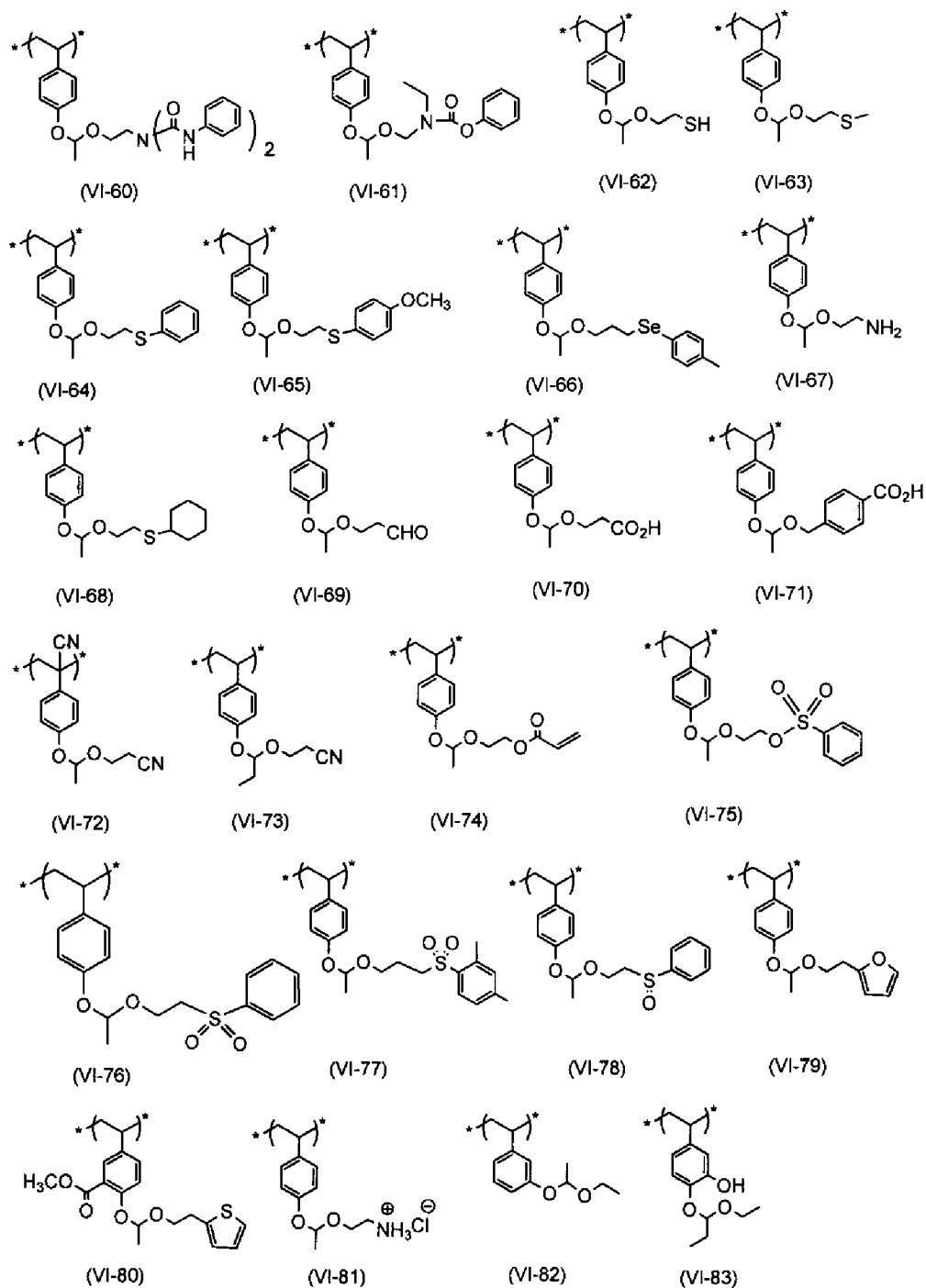
[0184]

[化48]



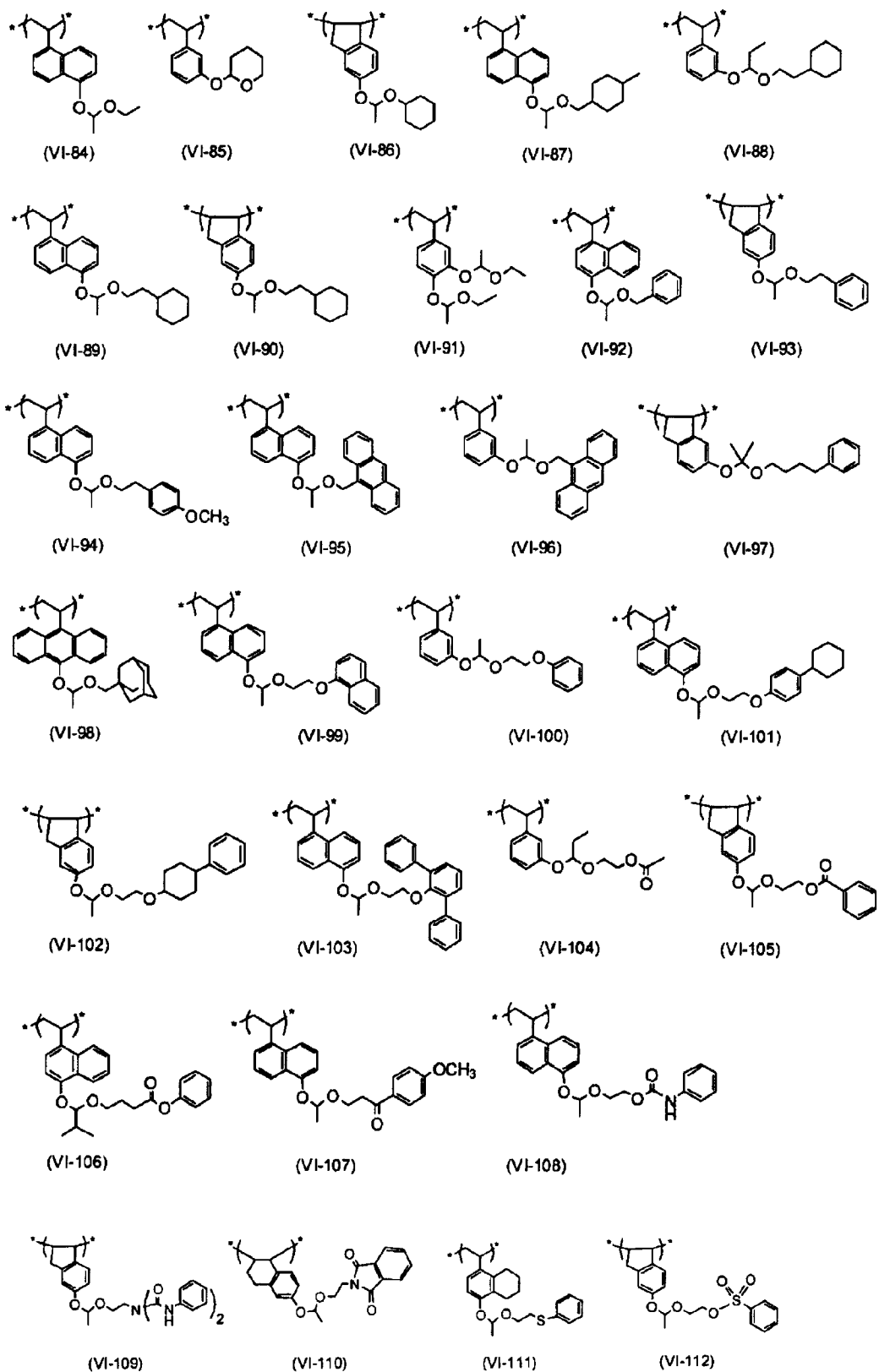
[0185]

[化49]

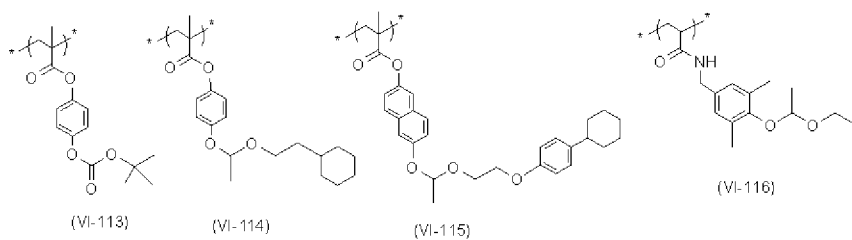


[0186]

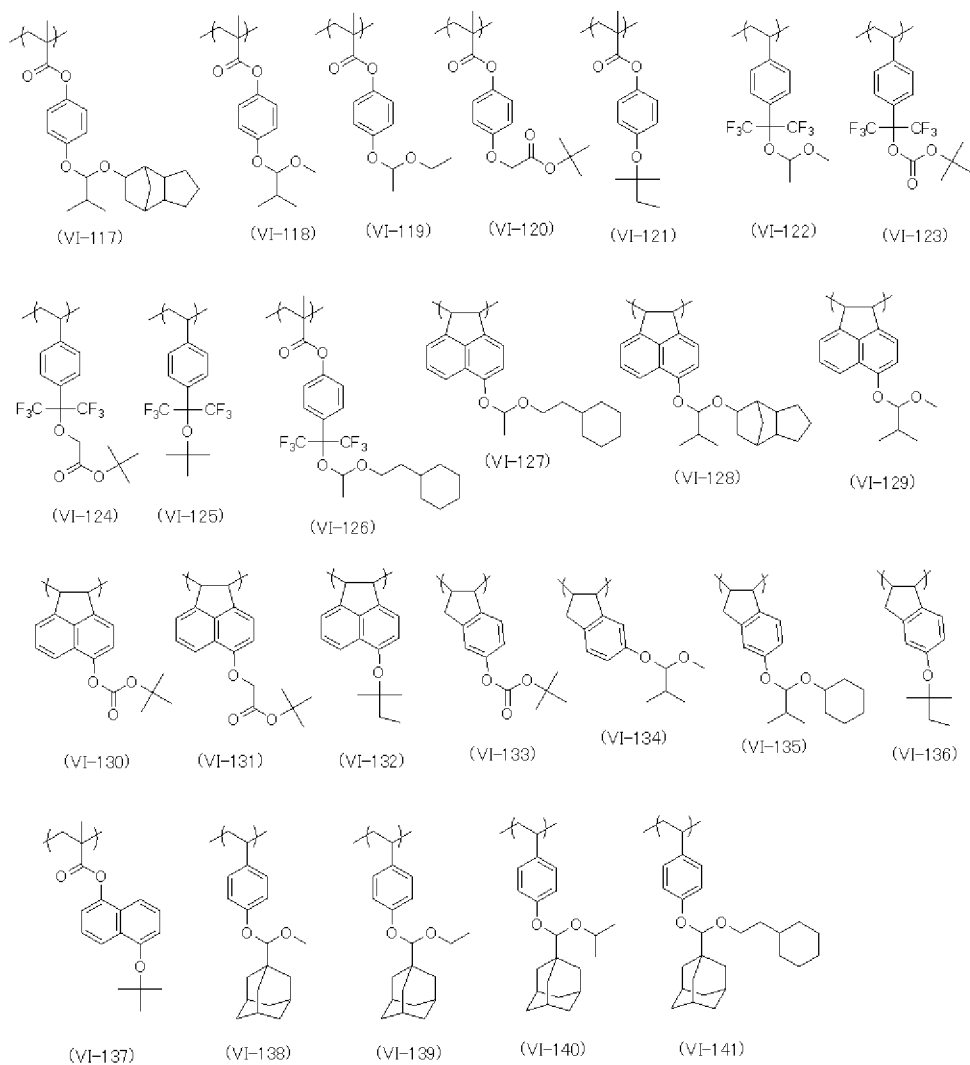
[化50]



[0187] [化51]



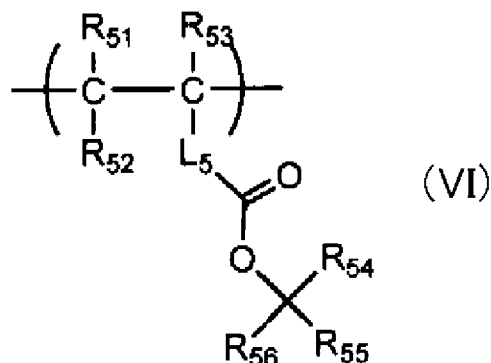
[0188] [化52]



[0189] 繰り返し単位 (a) は、下記一般式 (V I) で表される繰り返し単位であることも好ましい。

[0190]

[化53]



[0191] 一般式 (V I) 中、

R_{51} 、 R_{52} 、及び R_{53} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はアルコキシカルボニル基を表す。

R_{52} は L_5 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{52} はアルキレン基を表す。

L_5 は、単結合又は2価の連結基を表し、 R_{52} と環を形成する場合には3価の連結基を表す。

R_{54} はアルキル基を表し、 R_{55} 及び R_{56} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、1価の芳香環基、又はアラルキル基を表す。 R_{55} 及び R_{56} は互いに結合して環を形成してもよい。但し、 R_{55} と R_{56} とが同時に水素原子であることはない。

[0192] 一般式 (V I) について、更に詳細に説明する。

一般式 (V I) における $R_{51} \sim R_{53}$ のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数20以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数8以下のアルキル基、特に好ましくは炭素数3以下のアルキル基が挙げられる。

アルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 $R_{51} \sim R_{53}$ におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

シクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよい。好ましくは置換基を有していても良いシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個で単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が特に好ましい。

[0193] 上記各基における好ましい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

[0194] また R_{52} がアルキレン基であり L_5 と環を形成する場合、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、オクチレン基等の炭素数1～8のアルキレン基が挙げられる。炭素数1～4のアルキレン基がより好ましく、炭素数1～2のアルキレン基が特に好ましい。 R_{52} と L_5 とが結合して形成する環は、5又は6員環であることが特に好ましい。

[0195] 式(VI)における R_{51} 及び R_{53} としては、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子がより好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基($-CF_3$)、ヒドロキシメチル基($-CH_2-OH$)、クロロメチル基($-CH_2-Cl$)、フッ素原子($-F$)が特に好ましい。 R_{52} としては、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルキレン基(L_5 と環を形成)がより好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基($-CF_3$)、ヒドロキシメチル基($-CH_2-OH$)、クロロメチル基($-CH_2-Cl$)、フッ素原子($-F$)、メチレン基(L_5 と環を形成)、エチレン基(L_5 と環を形成)が特に好ましい。

[0196] L_5 で表される2価の連結基としては、アルキレン基、2価の芳香環基、 $-COO-L_1-$ 、 $-O-L_1-$ 、これらの2つ以上を組み合わせ形成される基等が挙げられる。ここで、 L_1 はアルキレン基、シクロアルキレン基、2価

の芳香環基、アルキレン基と2価の芳香環基を組み合わせた基を表す。

L_5 は、単結合、 $-COO-L_1-$ で表される基又は2価の芳香環基が好ましい。 L_1 は炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、メチレン、プロピレン基がより好ましい。2価の芳香環基としては、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,2-フェニレン基、1,4-ナフチレン基が好ましく、1,4-フェニレン基がより好ましい。

L_5 が R_{52} と結合して環を形成する場合における、 L_5 で表される3価の連結基としては、 L_5 で表される2価の連結基の上記した具体例から1個の任意の水素原子を除してなる基を好適に挙げることができる。

$R_{54} \sim R_{56}$ のアルキル基としては炭素数1～20のものが好ましく、より好ましくは炭素数1～10のものであり、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のものが特に好ましい。

R_{55} 及び R_{56} で表されるシクロアルキル基としては、炭素数3～20のものが好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環性のものであってもよいし、ノルボニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、等の多環性のものであってもよい。

[0197] また、 R_{55} 及び R_{56} が互いに結合して形成される環としては、炭素数3～20のものが好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環性のものであってもよいし、ノルボニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、等の多環性のものであってもよい。 R_{55} 及び R_{56} が互いに結合して環を形成する場合、 R_{54} は炭素数1～3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い。

R_{55} 及び R_{56} で表される1価の芳香環基としては、炭素数6～20のものが好ましく、単環でも多環でもよく、置換基を有しても良い。例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基等が挙げられる。 R_{55} 及び R_{56} のどちらか一方が水素原子の場合、他方は1価の芳香環基であることが好ましい。

R_{55} 及び R_{56} で表されるアラルキル基としては、単環でも多環でもよく、置換基を有しても良い。好ましくは炭素数 7 ～ 21 であり、ベンジル基、1-ナフチルメチル基等が挙げられる。

[0198] 一般式 (V I) で表される繰り返し単位に相当するモノマーの合成方法としては、一般的な重合性基含有エステルの合成法を適用することが可能であり、特に限定されることはない。

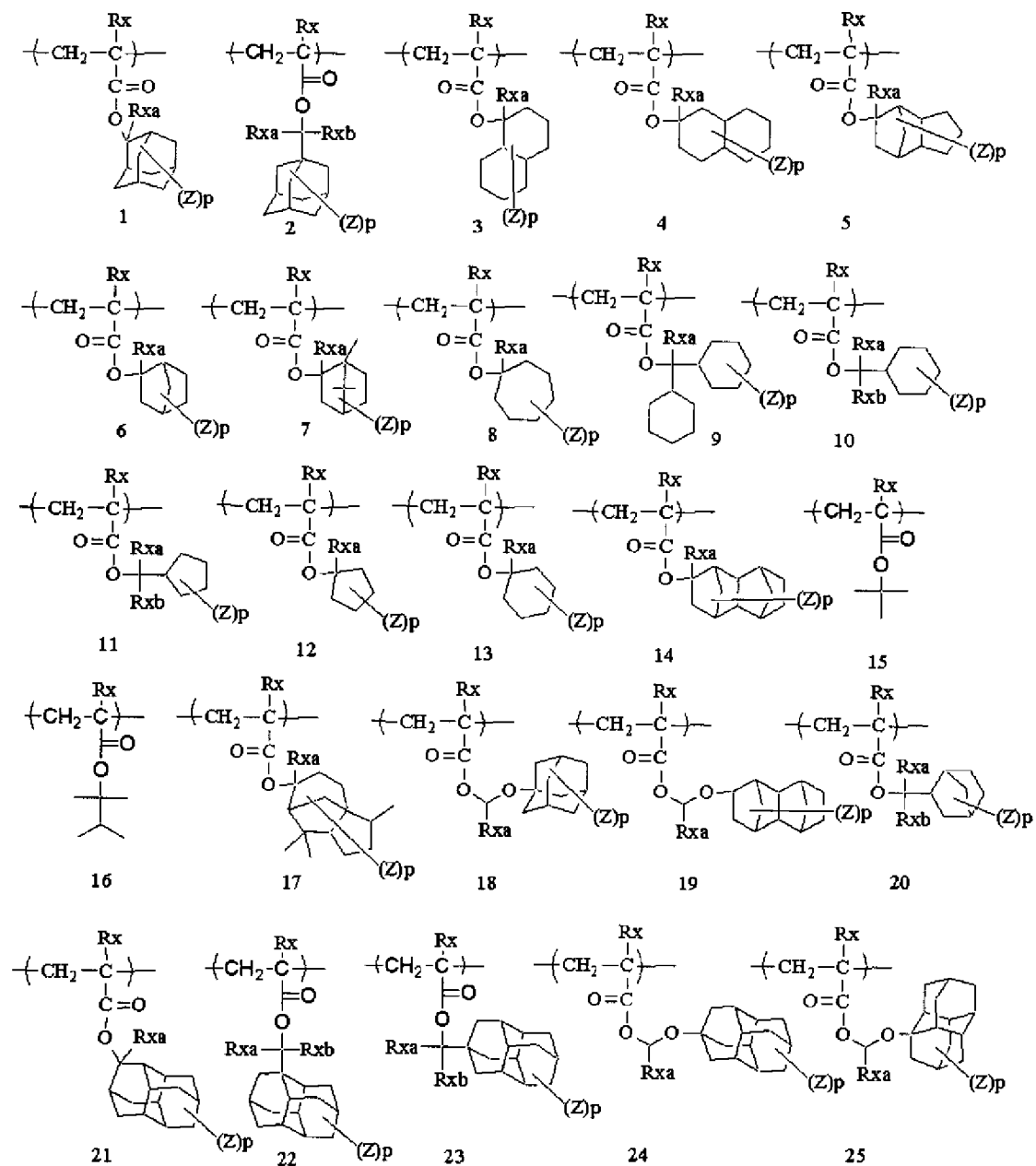
以下に、一般式 (V I) で表される繰り返し単位 (a) の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

具体例中、 R_x 、 X_{a1} は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 R_{xa} 、 R_{xb} は、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 6 ～ 18 のアリール基、又は、炭素数 7 ～ 19 のアラルキル基を表す。

Z は、置換基を表す。 p は 0 又は正の整数を表し、好ましくは 0 ～ 2 であり、より好ましくは 0 又は 1 である。 Z が複数存在する場合、互いに同じでも異なってもよい。 Z としては、酸分解前後での有機溶剤を含有する現像液に対する溶解コントラストを増大させる観点から、水素原子及び炭素原子のみからなる基が好適に挙げられ、例えば、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基であることが好ましい。

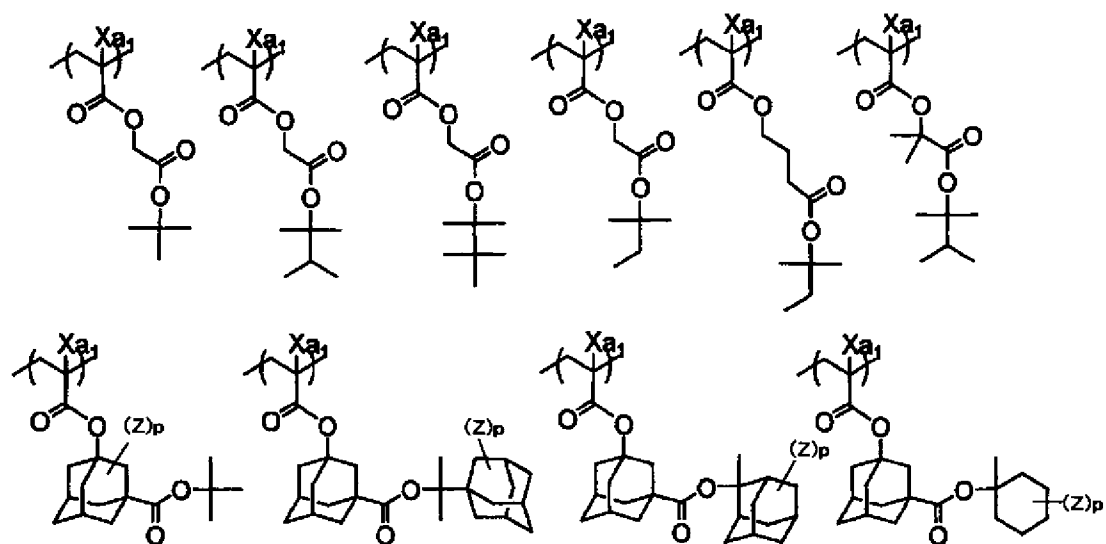
[0199]

[化54]



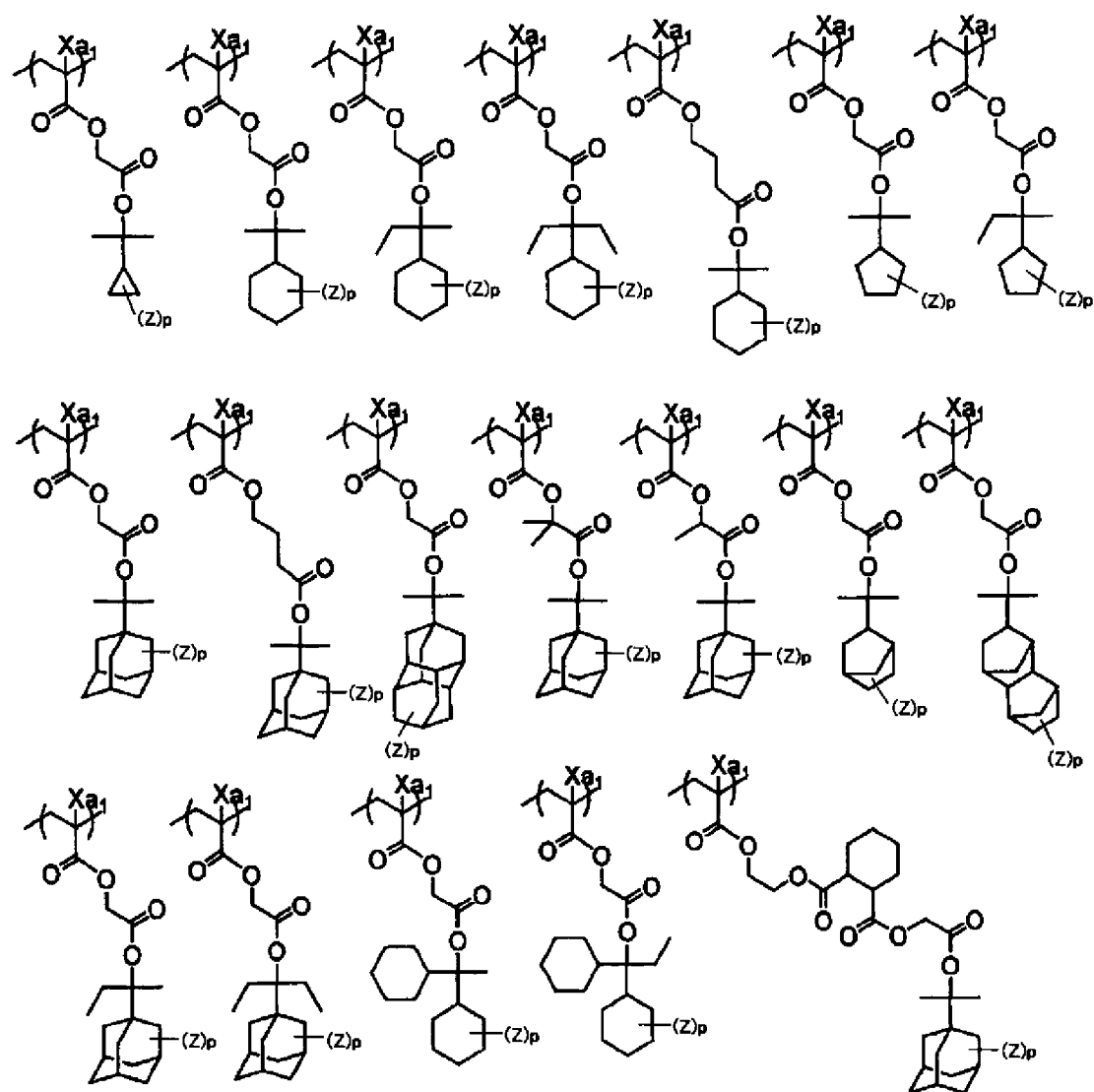
[0200]

[化55]



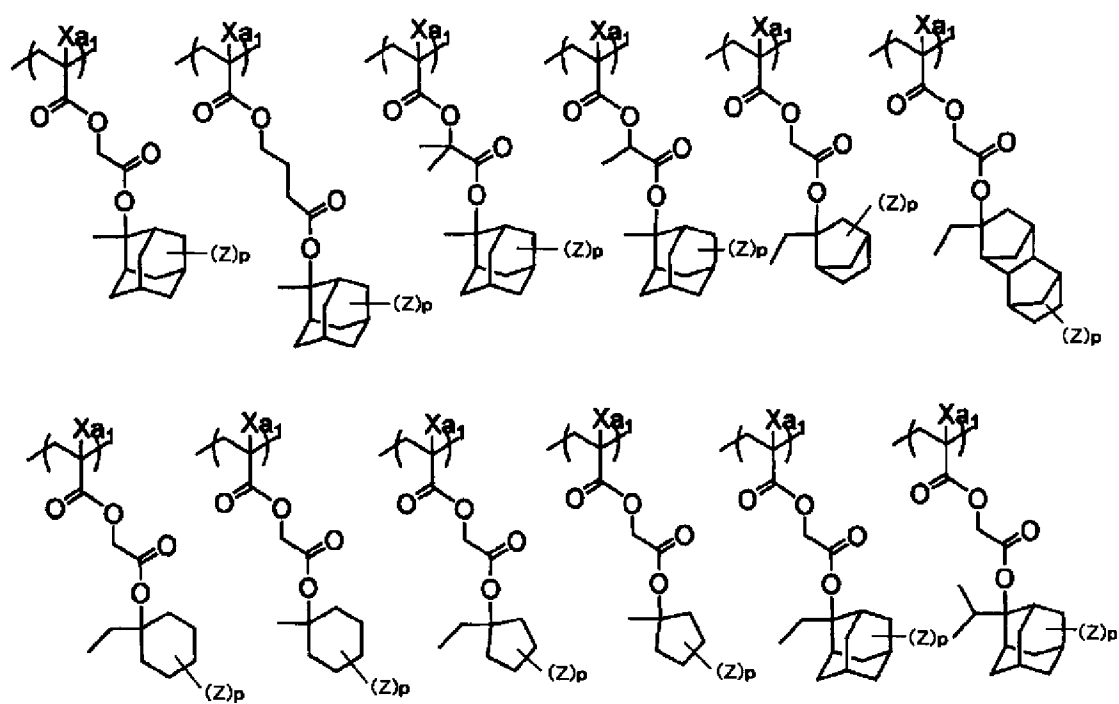
[0201]

[化56]



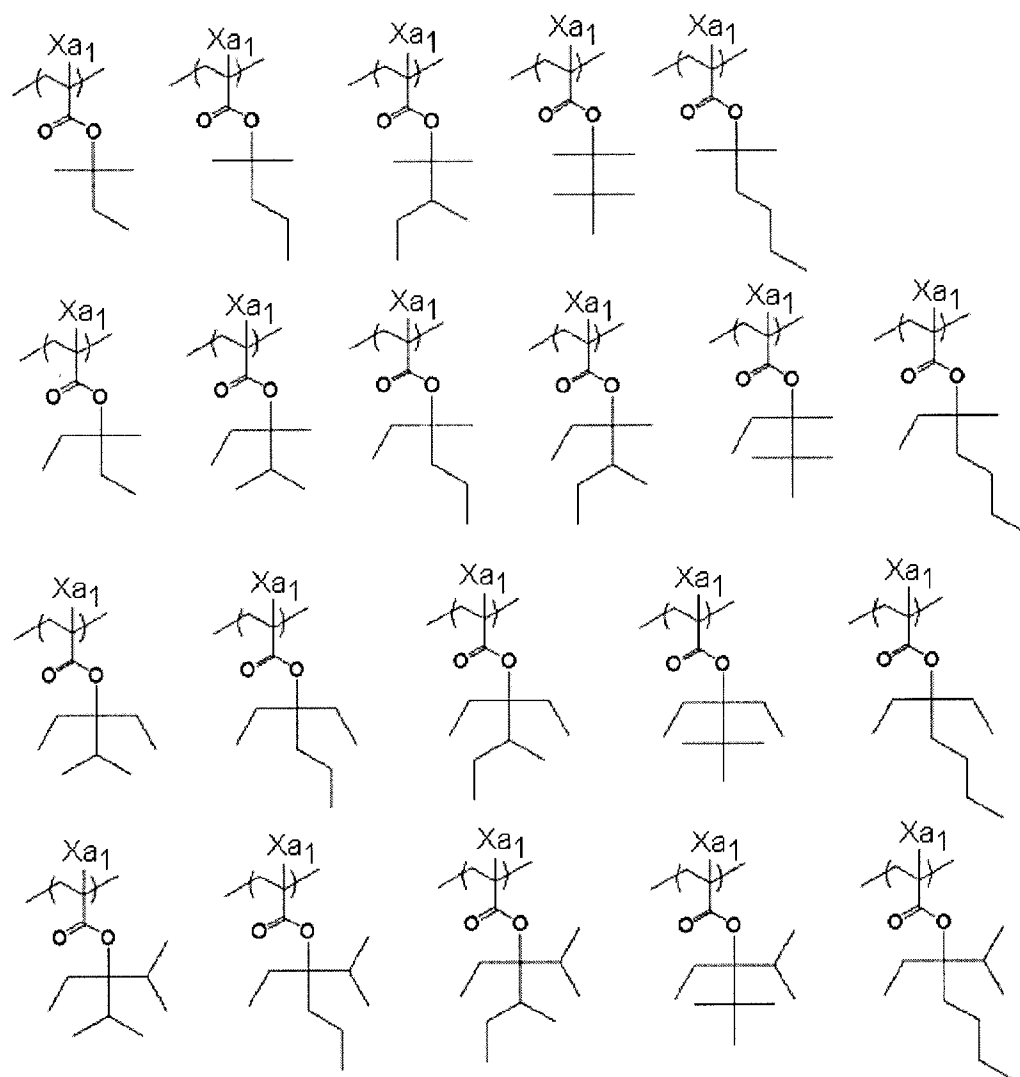
[0202]

[化57]



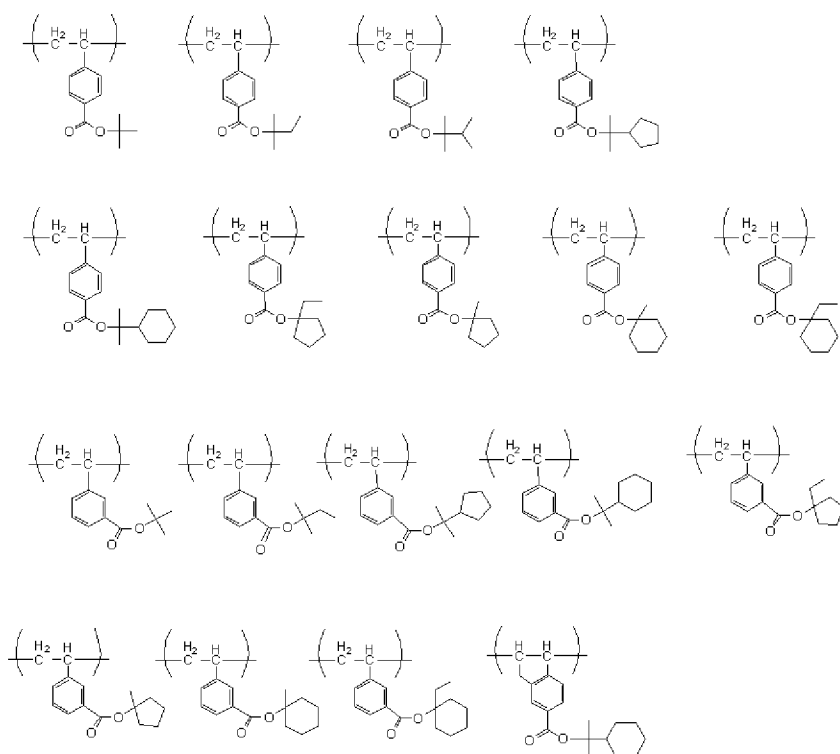
[0203]

[化58]

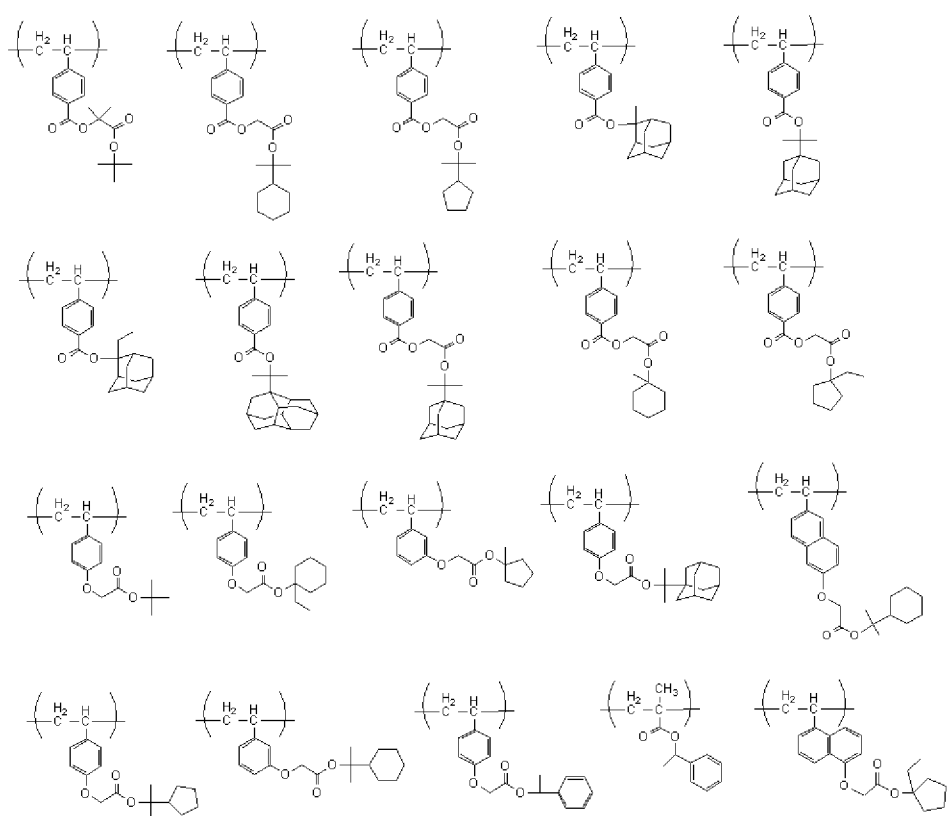


[0204]

[化59]

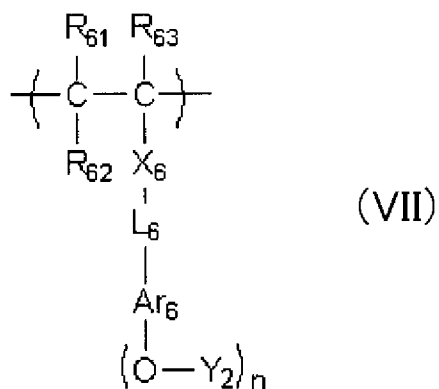


[0205] [化60]



[0206] また、樹脂（A）は、繰り返し単位（a）として、下記一般式（V I I）で表される繰り返し単位を含んでいてもよい。

[0207] [化61]



[0208] 一般式（V I I）中、

R_{61} 、 R_{62} 及び R_{63} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、 R_{62} は Ar_6 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{62} は単結合又はアルキレン基を表す。

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

L_6 は、単結合又はアルキレン基を表す。

Ar_6 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{62} と結合して環を形成する場合には $(n+2)$ 価の芳香環基を表す。

Y_2 は、 $n \geq 2$ の場合には各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、 Y_2 の少なくとも1つは、酸の作用により脱離する基を表す。

n は、1～4の整数を表す。

[0209] 一般式（V I I）について更に詳細に説明する。

一般式（V I I）における $\text{R}_{61} \sim \text{R}_{63}$ のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基

、オクチル基、ドデシル基など炭素数20以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数8以下のアルキル基が挙げられる。

アルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 $R_{61} \sim R_{63}$ におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

シクロアルキル基としては、単環型でも多環型でもよく、好ましくは置換基を有していても良いシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個の単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子がより好ましい。

[0210] R_{62} がアルキレン基を表す場合、アルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。

X_6 により表わされる $-CONR_{64}-$ (R_{64} は、水素原子、アルキル基を表す)における R_{64} のアルキル基としては、 $R_{61} \sim R_{63}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

X_6 としては、単結合、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ が好ましく、単結合、 $-COO-$ がより好ましい。

L_6 におけるアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。 R_{62} と L_6 とが結合して形成する環は、5又は6員環であることが特に好ましい。

Ar_6 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表す。 n が1である場合における2価の芳香環基は、置換基を有していても良く、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基などの炭素数6～18のアリーレン基、あるいは、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む2価の芳香環基を好ましい例として挙げるができる。

[0211] n が 2 以上の整数である場合における $(n + 1)$ 価の芳香環基の具体例としては、2 価の芳香環基の上記した具体例から、 $(n - 1)$ 個の任意の水素原子を除してなる基を好適に挙げるができる。

$(n + 1)$ 価の芳香環基は、更に置換基を有していても良い。

[0212] 上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基及び $(n + 1)$ 価の芳香環基が有し得る置換基としては、上述した一般式 (V I) における $R_{51} \sim R_{53}$ により表わされる各基が有し得る置換基と同様の具体例が挙げられる。

n は 1 又は 2 であることが好ましく、1 であることがより好ましい。

n 個の Y_2 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、 n 個中の少なくとも 1 つは、酸の作用により脱離する基を表す。

酸の作用により脱離する基 Y_2 としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-CH(R_{36})(Ar)$ 等を挙げるができる。

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、1 価の芳香環基、アルキレン基と 1 価の芳香環基を組み合わせた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、1 価の芳香環基、アルキレン基と 1 価の芳香環基とを組み合わせた基、又はアルケニル基を表す。

[0213] Ar は、1 価の芳香環基を表す。

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

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のシクロアルキル基は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数 3 ～ 8 のシクロアルキル基が好ましく、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、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6～20のシクロアルキル基が好ましく、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 -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。なお、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

[0214] $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、 R_{02} 及び A_r の1価の芳香環基は、炭素数6～10の1価の芳香環基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む2価の芳香環基を挙げることができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルキレン基と1価の芳香環基とを組み合わせた基としては、炭素数7～12のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルケニル基は、炭素数2～8のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を挙げることができる。

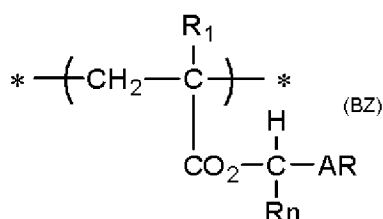
[0215] R_{36} と R_{37} とが、互いに結合して形成する環は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数3～8のシクロアルキル構造が好ましく、例えば、シクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、シクロヘプタン構造、シクロオクタン構造等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6～20のシクロアルキル構造が好ましく、例えば、アダマンタン構造、ノルボルナン構造、ジシクロペンタン構造、トリシクロデカン構造、テトラシクロドデカン構造等を挙げることができる。なお、シクロアルキル構造中の炭素原子の一部が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、 R_{02} 、及び A_r としての上記各基は、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、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。置換基の炭素数は8以下が好ましい。

[0216] また、樹脂(A)は、繰り返し単位(a)として、下記一般式(BZ)で表される繰り返し単位を含んでいてもよい。

[0217] [化62]



[0218] 一般式(BZ)中、ARは、アリール基を表す。R_nは、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。R_nとARとは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。

R₁は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキルオキシカルボニル基を表す。

[0219] ARのアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、又は、フルオレン基等の炭素数6～20のものが好ましく、炭素数6～15のものがより好ましい。

ARがナフチル基、アントリル基又はフルオレン基である場合、R_nが結合している炭素原子とARとの結合位置には、特に制限はない。例えば、ARがナフチル基である場合、この炭素原子は、ナフチル基のα位に結合していてもよく、β位に結合していてもよい。或いは、ARがアントリル基である場合、この炭素原子は、アントリル基の1位に結合していてもよく、2位に結合していてもよく、9位に結合していてもよい。

ARとしてのアリール基は、それぞれ、1以上の置換基を有していてもよい。このような置換基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プ

ロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及びドデシル基等の炭素数が1～20の直鎖又は分岐鎖アルキル基、これらアルキル基部分を含んだアルコキシ基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等のシクロアルキル基、これらシクロアルキル基部分を含んだシクロアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、アリール基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェンメチルカルボニルオキシ基、及びピロリドン残基等のヘテロ環残基が挙げられる。この置換基としては、炭素数1～5の直鎖若しくは分岐鎖アルキル基、これらアルキル基部分を含んだアルコキシ基が好ましく、パラメチル基又はパラメトキシ基がより好ましい。

[0220] ARとしてのアリール基が、複数の置換基を有する場合、複数の置換基のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成しても良い。環は、5～8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。また、この環は、環員に酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含むヘテロ環であってもよい。

更に、この環は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、 R_n が有していてもよい更なる置換基について後述するものと同様のものが挙げられる。

また、一般式(BZ)により表される繰り返し単位(a)は、ラフネス性能の観点から、2個以上の芳香環を含有することが好ましい。この繰り返し単位が有する芳香環の個数は、通常、5個以下であることが好ましく、3個以下であることがより好ましい。

また、一般式(BZ)により表される繰り返し単位(a)において、ラフネス性能の観点から、ARは2個以上の芳香環を含有することがより好ましく、ARがナフチル基又はビフェニル基であることが更に好ましい。ARが有する芳香環の個数は、通常、5個以下であることが好ましく、3個以下で

あることがより好ましい。

[0221] R_n は、上述したように、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_n のアルキル基は、直鎖アルキル基であってもよく、分岐鎖アルキル基であってもよい。このアルキル基としては、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、イソブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基及びドデシル基等の炭素数が1～20のものが挙げられる。 R_n のアルキル基は、炭素数1～5のものが好ましく、炭素数1～3のものがより好ましい。

R_n のシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の炭素数が3～15のものが挙げられる。

R_n のアリール基としては、例えば、フェニル基、キシリル基、トリイル基、クメニル基、ナフチル基及びアントリル基等の炭素数が6～14のものが好ましい。

[0222] R_n としてのアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の各々は、置換基を更に有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェンメチルカルボニルオキシ基、及びピロリドン残基等のヘテロ環残基が挙げられる。中でも、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基及びスルホニルアミノ基が特に好ましい。

R_1 は、上述したように、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキルオキシカルボニル基を表す。

R_1 のアルキル基及びシクロアルキル基としては、例えば、先に R_n について説明したのと同様のものが挙げられる。これらアルキル基及びシクロアルキル基の各々は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば

、先に R_n について説明したのと同様のものが挙げられる。

[0223] R_1 が置換基を有するアルキル基又はシクロアルキル基である場合、特に好ましい R_1 としては、例えば、トリフルオロメチル基、アルキルオキシカルボニルメチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、ヒドロキシメチル基、及びアルコキシメチル基が挙げられる。

R_1 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。中でも、フッ素原子が特に好ましい。

R_1 のアルキルオキシカルボニル基に含まれるアルキル基部分としては、例えば、先に R_1 のアルキル基として挙げた構成を採用することができる。

R_n と AR とが互いに結合して非芳香族環を形成することが好ましく、これにより、特に、ラフネス性能をより向上させることができる。

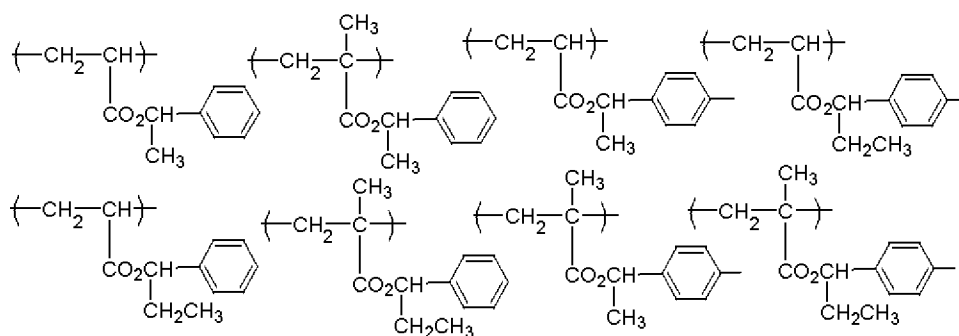
[0224] R_n と AR とは互いに結合して形成しても良い非芳香族環としては、5～8員環であることが好ましく、5又は6員環であることがより好ましい。

非芳香族環は、脂肪族環であっても、環員として酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含むヘテロ環であってもよい。

非芳香族環は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、 R_n が有していてもよい更なる置換基について先に説明したのと同様のものが挙げられる。

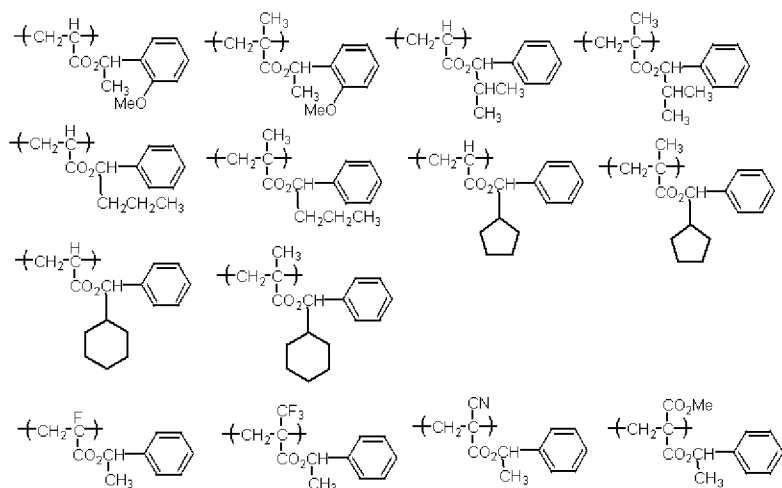
[0225] 以下に、一般式 (BZ) により表される繰り返し単位 (a) の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0226] [化63]

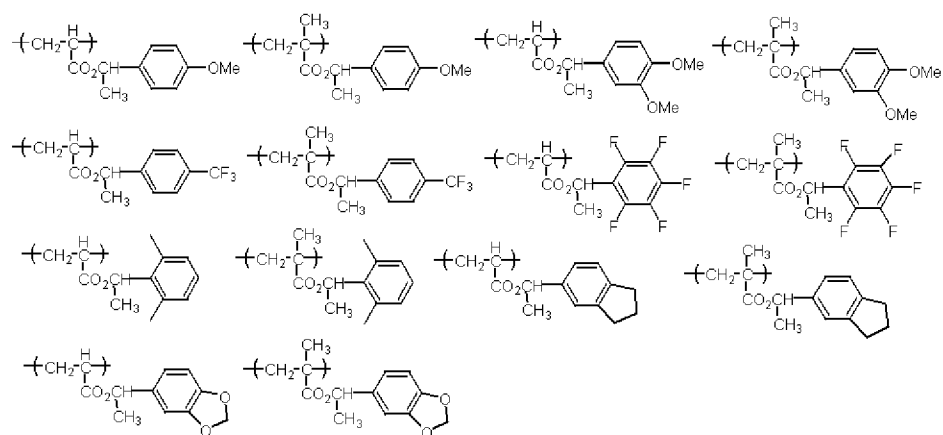


[0227]

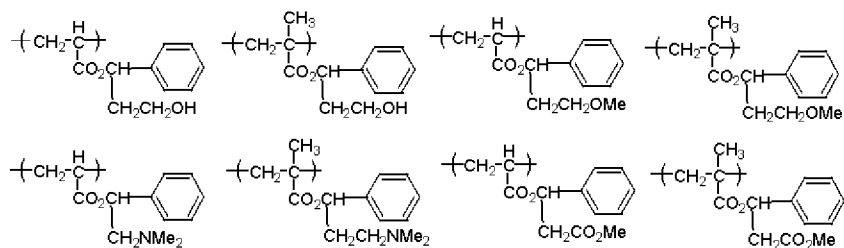
[化64]



[0228] [化65]

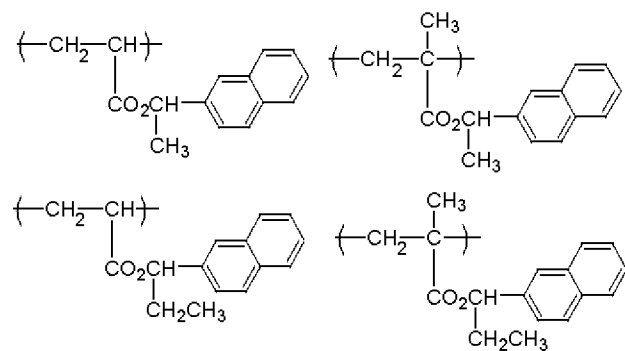


[0229] [化66]

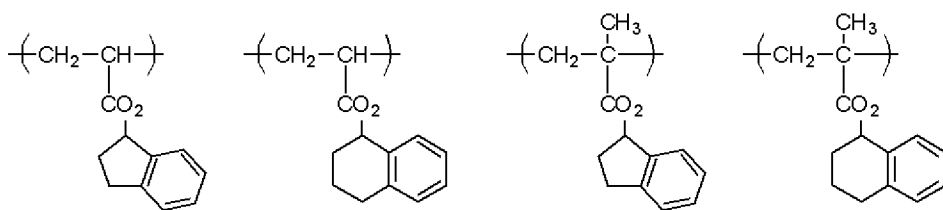


[0230]

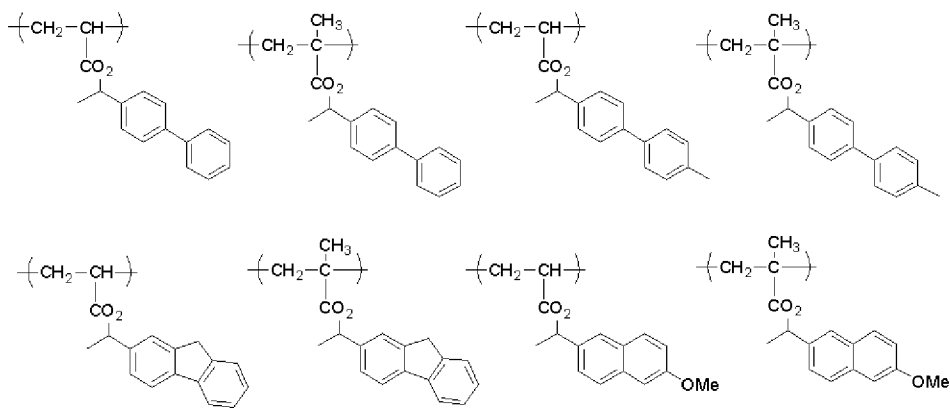
[化67]



[0231] [化68]

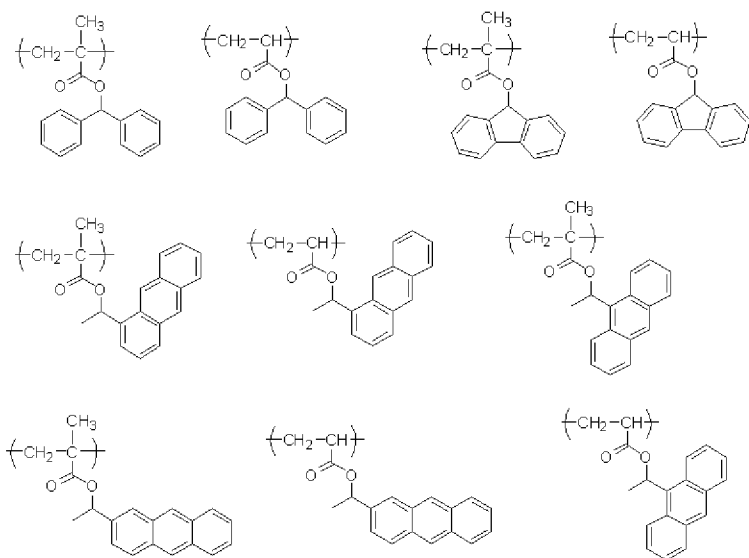


[0232] [化69]

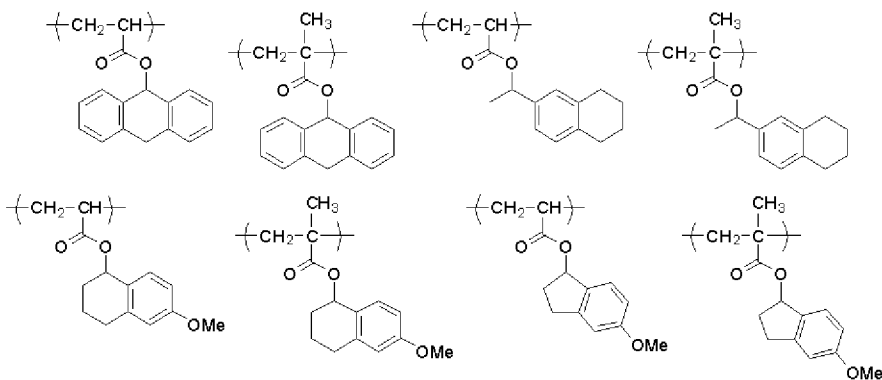


[0233]

[化70]



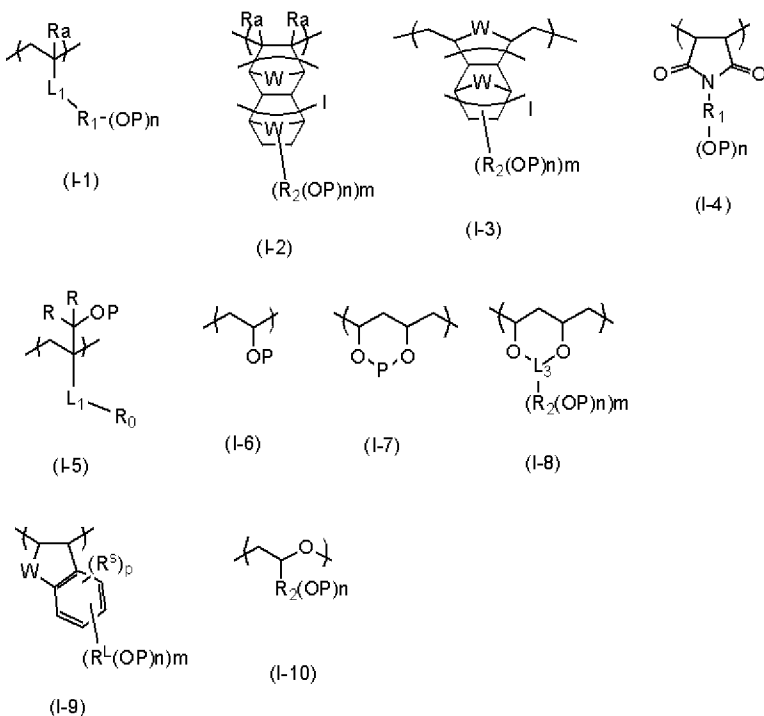
[0234] [化71]



[0235] また、上記で例示された繰り返し単位とは異なる酸分解性基を有する繰り返し単位の態様として、酸の作用により分解し、アルコール性水酸基を生じる繰り返し単位の態様であってもよい。この場合、下記一般式（I-1）～（I-10）のいずれかにより表されることが好ましい。この繰り返し単位は、下記一般式（I-1）～（I-3）のいずれかにより表されることがより好ましく、下記一般式（I-1）により表されることが更に好ましい。

[0236]

[化72]



[0237] 式中、

Ra は、各々独立に、水素原子、アルキル基又は $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ra}_2$ により表される基を表す。ここで、 Ra_2 は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

R_1 は、 $(n+1)$ 価の有機基を表す。

R_2 は、 $m \geq 2$ の場合は各々独立に、単結合又は $(n+1)$ 価の有機基を表す。

OP は、各々独立に、酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる前記基を表す。 $n \geq 2$ 及び／又は $m \geq 2$ の場合、2以上の OP が互いに結合して、環を形成していてもよい。

W は、メチレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

n 及び m は、1以上の整数を表す。なお、一般式 (I-2)、(I-3) 又は (I-8) において R_2 が単結合を表す場合、 n は1である。

I は、0以上の整数を表す。

L_1 は、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{Ar}-$ 、 $-\text{SO}_3-$ 又は $-\text{SO}_2\text{NH}-$ により表される連結基を表す。ここで、 Ar は、2

価の芳香環基を表す。

R は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

R_0 は、水素原子又は有機基を表す。

L_3 は、 $(m+2)$ 価の連結基を表す。

R^L は、 $m \geq 2$ の場合は各々独立に、 $(n+1)$ 価の連結基を表す。

R^S は、 $p \geq 2$ の場合は各々独立に、置換基を表す。 $p \geq 2$ の場合、複数の R^S は、互いに結合して環を形成していてもよい。

p は、 $0 \sim 3$ の整数を表す。

[0238] R_a は、水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R_{a2}$ により表される基を表す。 R_a は、水素原子又は炭素数が $1 \sim 10$ のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましい。

W は、メチレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。 W は、メチレン基又は酸素原子であることが好ましい。

R_1 は、 $(n+1)$ 価の有機基を表す。 R_1 は、好ましくは、非芳香族性の炭化水素基である。この場合、 R_1 は、鎖状炭化水素基であってもよく、脂環状炭化水素基であってもよい。 R_1 は、より好ましくは、脂環状炭化水素基である。

R_2 は、単結合又は $(n+1)$ 価の有機基を表す。 R_2 は、好ましくは、単結合又は非芳香族性の炭化水素基である。この場合、 R_2 は、鎖状炭化水素基であってもよく、脂環状炭化水素基であってもよい。

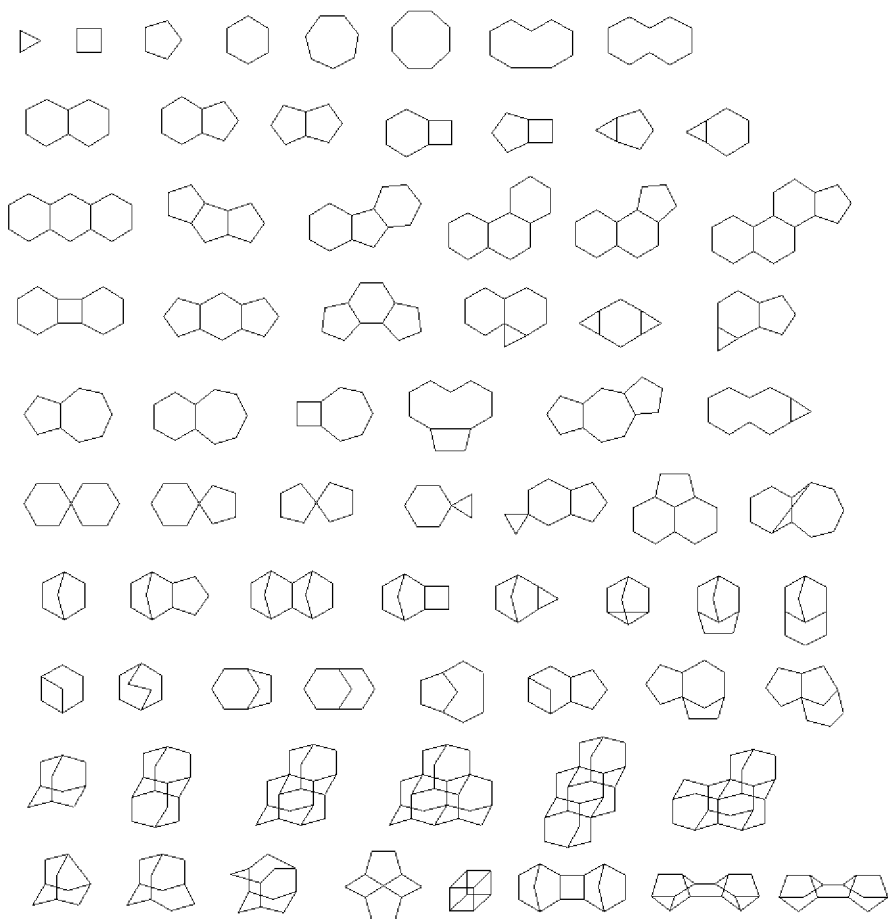
R_1 及び／又は R_2 が鎖状炭化水素基である場合、この鎖状炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。また、この鎖状炭化水素基の炭素数は、 $1 \sim 8$ であることが好ましい。例えば、 R_1 及び／又は R_2 がアルキレン基である場合、 R_1 及び／又は R_2 は、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基、 n -ブチレン基、イソブチレン基又は *sec*-ブチレン基であることが好ましい。

R_1 及び／又は R_2 が脂環状炭化水素基である場合、この脂環状炭化水素基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。この脂環状炭化水素基

は、例えば、モノシクロ、ビシクロ、トリシクロ又はテトラシクロ構造を備えている。この脂環状炭化水素基の炭素数は、通常は5以上であり、6～30であることが好ましく、7～25であることがより好ましい。

[0239] この脂環状炭化水素基としては、例えば、以下に列挙する部分構造を備えたものが挙げられる。これら部分構造の各々は、置換基を有していてもよい。また、これら部分構造の各々において、メチレン基 ($-\text{CH}_2-$) は、酸素原子 ($-\text{O}-$)、硫黄原子 ($-\text{S}-$)、カルボニル基 [$-\text{C}(=\text{O})-$]、スルホニル基 [$-\text{S}(=\text{O})_2-$]、スルフィニル基 [$-\text{S}(=\text{O})-$]、又はイミノ基 [$-\text{N}(\text{R})-$] (R は水素原子若しくはアルキル基) によって置換されていてもよい。

[0240] [化73]



[0241] 例えば、 R_1 及び／又は R_2 がシクロアルキレン基である場合、 R_1 及び／又は R_2 は、アダマンチレン基、ノルアダマンチレン基、デカヒドロナフチレン

基、トリシクロデカニレン基、テトラシクロドデカニレン基、ノルボルニレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロデカニレン基、又はシクロドデカニレン基であることが好ましく、アダマンチレン基、ノルボルニレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、テトラシクロドデカニレン基又はトリシクロデカニレン基であることがより好ましい。

R_1 及び／又は R_2 の非芳香族性の炭化水素基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、炭素数 1～4 のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、カルボキシ基、及び炭素数 2～6 のアルコキシカルボニル基が挙げられる。上記のアルキル基、アルコキシ基及びアルコキシカルボニル基は、置換基を更に有していてもよい。この置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、及びアルコキシ基が挙げられる。

L_1 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ 、 $-Ar-$ 、 $-SO_3-$ 又は $-SO_2NH-$ により表される連結基を表す。ここで、 Ar は、2 価の芳香環基を表す。 L_1 は、好ましくは $-COO-$ 、 $-CONH-$ 又は $-Ar-$ により表される連結基であり、より好ましくは $-COO-$ 又は $-CONH-$ により表される連結基である。

R は、水素原子又はアルキル基を表す。アルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このアルキル基の炭素数は、好ましくは 1～6 であり、より好ましくは 1～3 である。 R は、好ましくは水素原子又はメチル基であり、より好ましくは水素原子である。

[0242] R_0 は、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキニル基、及びアルケニル基が挙げられる。 R_0 は、好ましくは、水素原子又はアルキル基であり、より好ましくは、水素原子又はメチル基である。

L_3 は、 $(m+2)$ 価の連結基を表す。即ち、 L_3 は、3 価以上の連結基を表す。このような連結基としては、例えば、後掲の具体例における対応した

基が挙げられる。

R^L は、 $(n+1)$ 価の連結基を表す。即ち、 R^L は、2 価以上の連結基を表す。このような連結基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基及び後掲の具体例における対応した基が挙げられる。 R^L は、互いに結合して又は下記 R^S と結合して、環構造を形成していてもよい。

R^S は、置換基を表す。この置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコシカルボニル基、及びハロゲン原子が挙げられる。

n は、1 以上の整数である。 n は、1～3 の整数であることが好ましく、1 又は 2 であることがより好ましい。また、 n を 2 以上とすると、有機溶剤を含んだ現像液に対する溶解コントラストを更に向上させることが可能となる。従って、こうすると、限界解像力及びラフネス特性を更に向上させることができる。

m は、1 以上の整数である。 m は、1～3 の整数であることが好ましく、1 又は 2 であることがより好ましい。

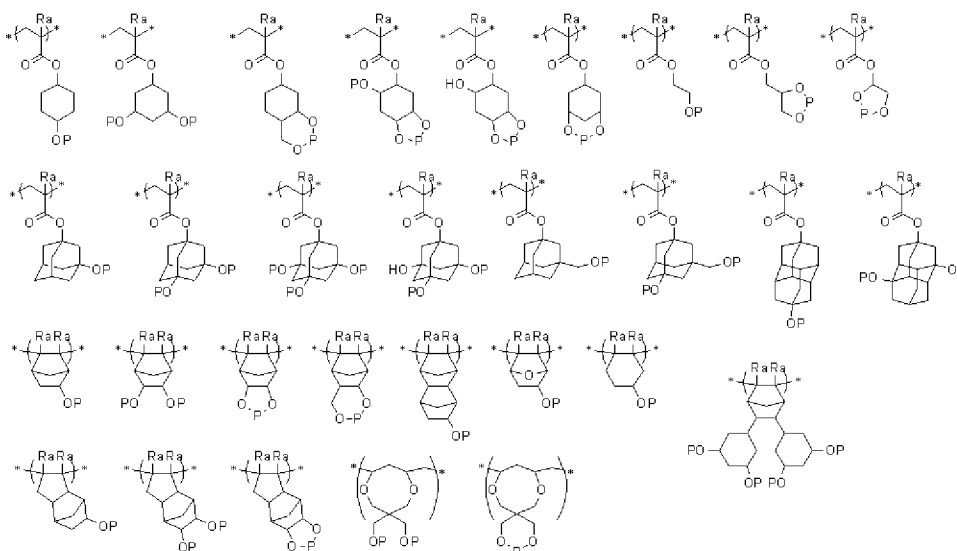
l は、0 以上の整数である。 l は、0 又は 1 であることが好ましい。

p は、0～3 の整数である。

以下に、酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基を備えた繰り返し単位 of 具体例を示す。なお、具体例中、 R^a 及び OP は、一般式 (I-1) ～ (I-3) における各々と同義である。また、複数の OP が互いに結合して環を形成している場合、対応する環構造は、便宜上「 $O-OP-O$ 」と表記している。

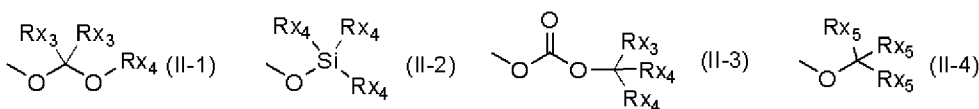
[0243]

[化74]



[0244] 酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基は、下記一般式 (I-1) ~ (I-4) のいずれかにより表されることが好ましい。

[0245] [化75]



[0246] 式中、

Rx_3 は、各々独立に、水素原子又は 1 価の有機基を表す。 Rx_3 は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

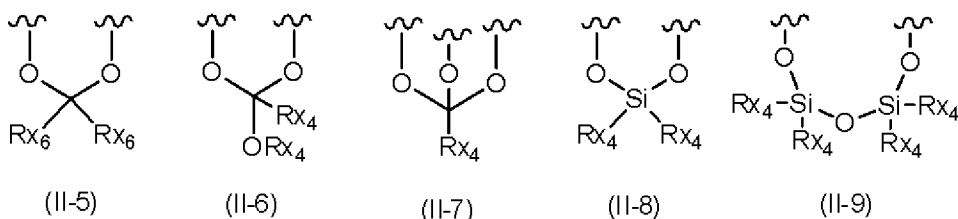
Rx_4 は、各々独立に、1 価の有機基を表す。 Rx_4 は、互いに結合して、環を形成していてもよい。 Rx_3 と Rx_4 とは、互いに結合して、環を形成していてもよい。

Rx_5 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、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。少なくとも 2 つの Rx_5 は、互いに結合して、環を形成していてもよい。但し、3 つの前記 Rx_5 のうち 1 つ又は 2 つが水素原子である場合は、残りの前記 Rx_5 のうち少なくとも 1 つは、アリール基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。

酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基は、下記一

般式 (I-5) ~ (I-9) のいずれかにより表されることも好ましい。
。

[0247] [化76]



[0248] 式中、

R_{x4} は、一般式 (I-1) ~ (I-3) におけるものと同義である。

R_{x6} は、各々独立に、水素原子又は 1 価の有機基を表す。 R_{x6} は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基は、一般式 (I-1) ~ (I-3) のいずれかにより表されることがより好ましく、一般式 (I-1) 又は (I-3) により表されることが更に好ましく、一般式 (I-1) により表されることが特に好ましい。

[0249] R_{x3} は、上述した通り、水素原子又は 1 価の有機基を表す。 R_{x3} は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましく、水素原子又はアルキル基であることがより好ましい。

R_{x3} のアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。 R_{x3} のアルキル基の炭素数は、1 ~ 10 であることが好ましく、1 ~ 3 であることがより好ましい。 R_{x3} のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、及び *n*-ブチル基が挙げられる。
。

R_{x3} のシクロアルキル基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。 R_{x3} のシクロアルキル基の炭素数は、3 ~ 10 であることが好ましく、4 ~ 8 であることがより好ましい。 R_{x3} のシクロアルキル基としては、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、ノルボルニル基、及びアダマンチル基が挙げられる。

[0250] また、一般式 (I-1) において、 $R \times_3$ の少なくとも一方は、1価の有機基であることが好ましい。このような構成を採用すると、特に高い感度を達成することができる。

$R \times_4$ は、1価の有機基を表す。 $R \times_4$ は、アルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましい。これらアルキル基及びシクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。

$R \times_4$ のアルキル基は、置換基を有していないか、又は、1つ以上のアリール基及び／又は1つ以上のシリル基を置換基として有していることが好ましい。無置換アルキル基の炭素数は、1～20であることが好ましい。1つ以上のアリール基により置換されたアルキル基におけるアルキル基部分の炭素数は、1～25であることが好ましい。1つ以上のシリル基により置換されたアルキル基におけるアルキル基部分の炭素数は、1～30であることが好ましい。また、 $R \times_4$ のシクロアルキル基が置換基を有していない場合、その炭素数は、3～20であることが好ましい。

$R \times_5$ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。但し、3つの $R \times_5$ のうち1つ又は2つが水素原子である場合は、残りの $R \times_5$ のうち少なくとも1つは、アリール基、アルケニル基、又はアルキニル基を表す。 $R \times_5$ は、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基を有していなくてもよい。アルキル基が置換基を有していない場合、その炭素数は、1～6であることが好ましく、1～3であることが好ましい。

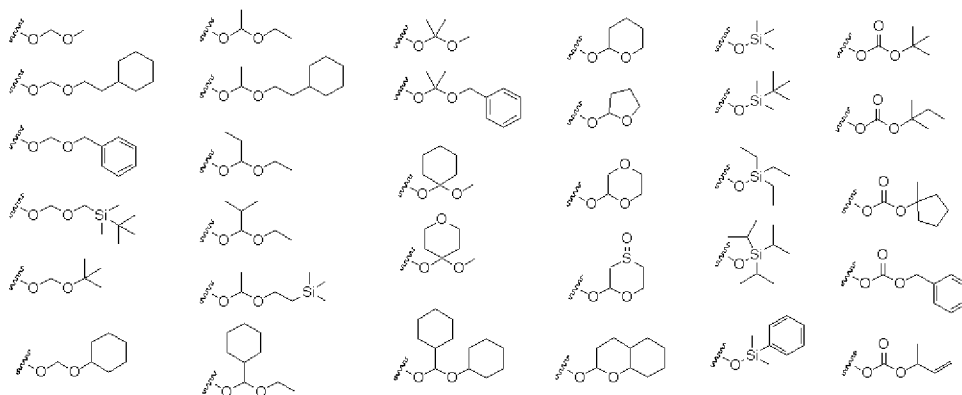
$R \times_6$ は、上述した通り、水素原子又は1価の有機基を表す。 $R \times_6$ は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましく、水素原子又はアルキル基であることがより好ましく、水素原子又は置換基を有していないアルキル基であることが更に好ましい。 $R \times_6$ は、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素数1～10でありかつ置換基を有していないアルキル基であることが更に好ましい。

なお、 $R \times_4$ 、 $R \times_5$ 及び $R \times_6$ のアルキル基及びシクロアルキル基としては

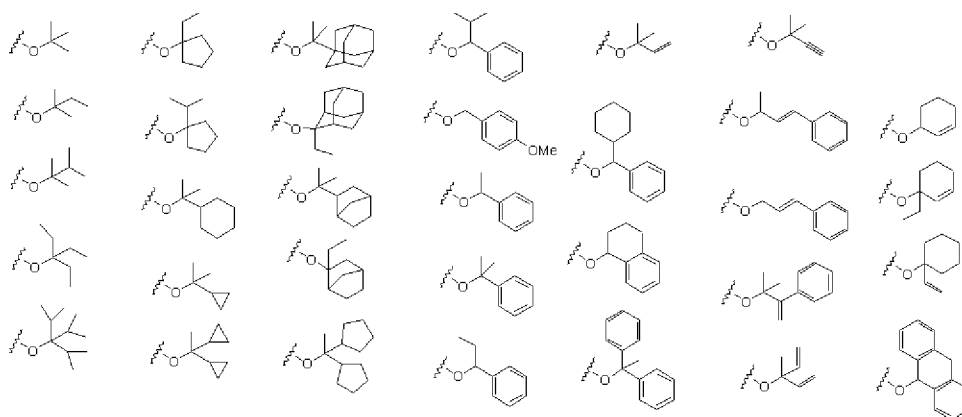
、例えば、先に $R \times_3$ について説明したのと同様のものが挙げられる。

以下に、酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基の具体例を示す。

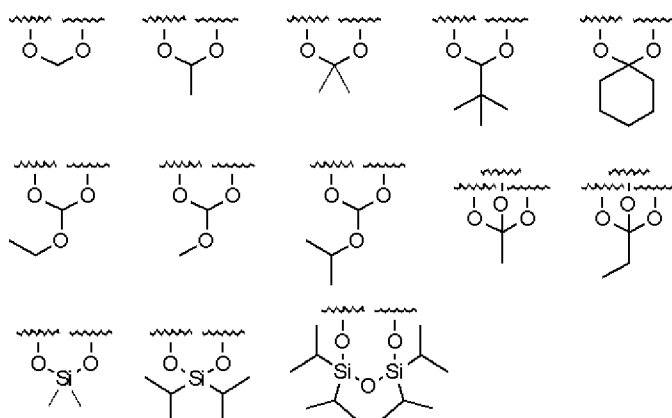
[0251] [化77]



[0252] [化78]



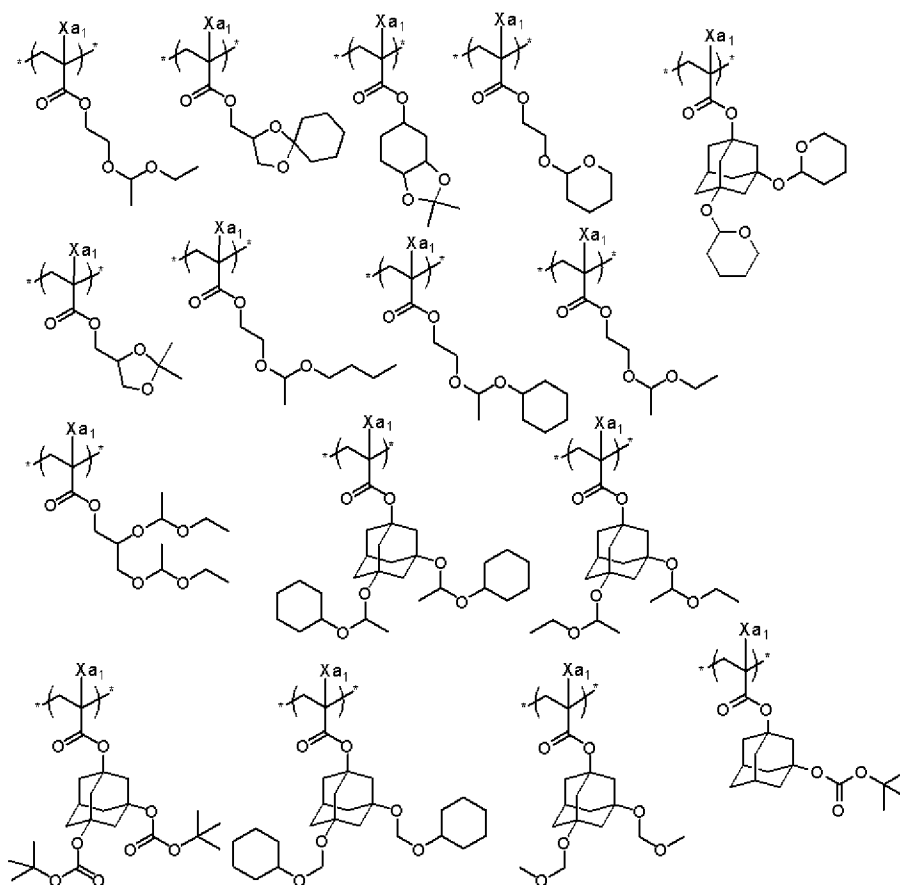
[0253] [化79]



[0254] 以下に酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基を備えた繰り返し単位的具体例を示す。下記具体例中、 $X a_1$ は、水素原子、 CH

3、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。

[0255] [化80]



[0256] 上記酸分解性基を有する繰返し単位 (a) は、1種類であってもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0257] 樹脂 (A) における酸分解性基を有する繰返し単位 (a) の含有量 (複数種類含有する場合はその合計) は、前記樹脂 (A) 中の全繰返し単位に対して5モル%以上90モル%以下であることが好ましく、5モル%以上80モル%以下であることがより好ましく、10モル%以上70モル%以下であることが更に好ましい。

[0258] 樹脂 (A) は極性基を有する繰返し単位 (b) を含むことが好ましい。繰返し単位 (b) を含むことにより、例えば、樹脂を含んだ組成物の感度を向上させることができる。繰返し単位 (b) は、非酸分解性の繰返し単位であること (すなわち、酸分解性基を有さないこと) が好ましい。

繰返し単位 (b) が含み得る「極性基」としては、例えば、以下の (1

）～（４）が挙げられる。なお、以下において、「電気陰性度」とは、P a u l i n g による値を意味している。

[0259] （１）酸素原子と、酸素原子との電気陰性度の差が 1. 1 以上である原子とが、単結合により結合した構造を含む官能基

このような極性基としては、例えば、ヒドロキシ基などの O-H により表される構造を含んだ基が挙げられる。

（２）窒素原子と、窒素原子との電気陰性度の差が 0. 6 以上である原子とが、単結合により結合した構造を含む官能基

このような極性基としては、例えば、アミノ基などの N-H により表される構造を含んだ基が挙げられる。

（３）電気陰性度が 0. 5 以上異なる 2 つの原子が二重結合又は三重結合により結合した構造を含む官能基

このような極性基としては、例えば、 $C \equiv N$ 、 $C=O$ 、 $N=O$ 、 $S=O$ 又は $C=N$ により表される構造を含んだ基が挙げられる。

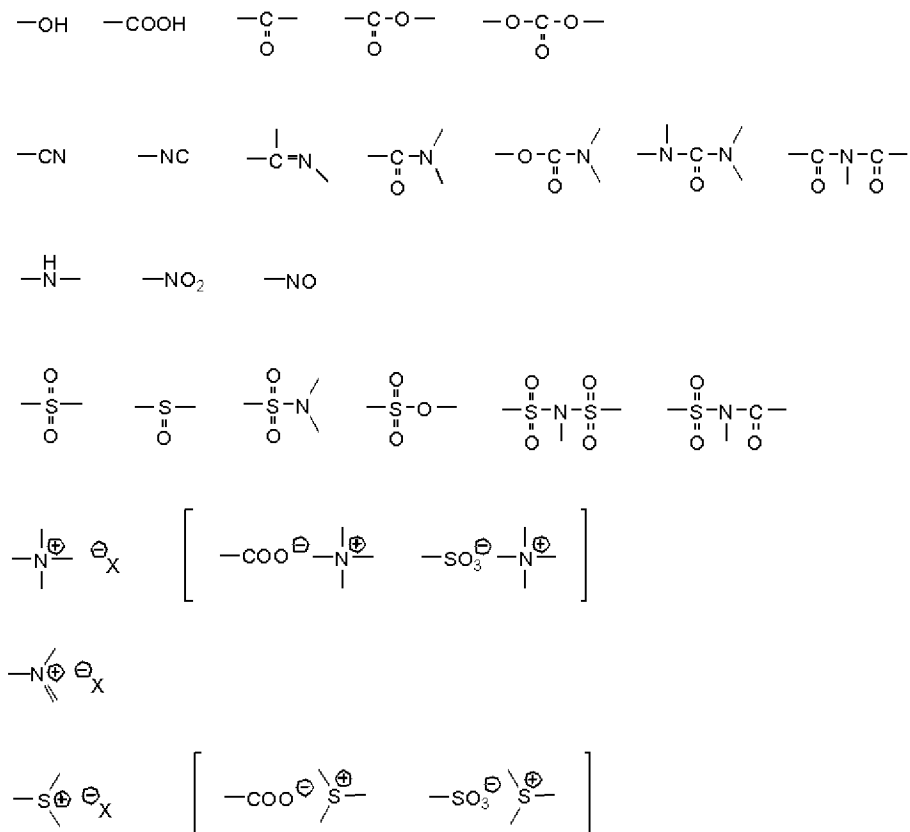
（４）イオン性部位を有する官能基

このような極性基としては、例えば、 N^+ 又は S^+ により表される部位を有する基が挙げられる。

以下に、「極性基」が含み得る部分構造の具体例を挙げる。以下の具体例において、 X^- は対アニオンを表す。

[0260]

[化81]



[0261] 繰り返し単位 (b) が含み得る「極性基」は、例えば、(I) ヒドロキシ基、(II) シアノ基、(III) ラクトン基、(IV) カルボン酸基又はスルホン酸基、(V) アミド基、スルホンアミド基又はこれらの誘導体に対応した基、(VI) アンモニウム基又はスルホニウム基、及び、これらの2以上を組み合わせてなる基からなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましい。

[0262] この極性基は、ヒドロキシル基、シアノ基、ラクトン基、カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、スルホンアミド基、アンモニウム基、スルホニウム基及びこれらの2つ以上を組み合わせてなる基より選択されることが好ましく、アルコール性ヒドロキシ基、シアノ基、ラクトン基、又は、シアノラクトン構造を含んだ基であることが特に好ましい。

樹脂にアルコール性ヒドロキシ基を備えた繰り返し単位を更に含有させると、樹脂を含んだ組成物の露光ラチチュード (EL) を更に向上させることができる。

樹脂にシアノ基を備えた繰返し単位を更に含有させると、樹脂を含んだ組成物の感度を更に向上させることができる。

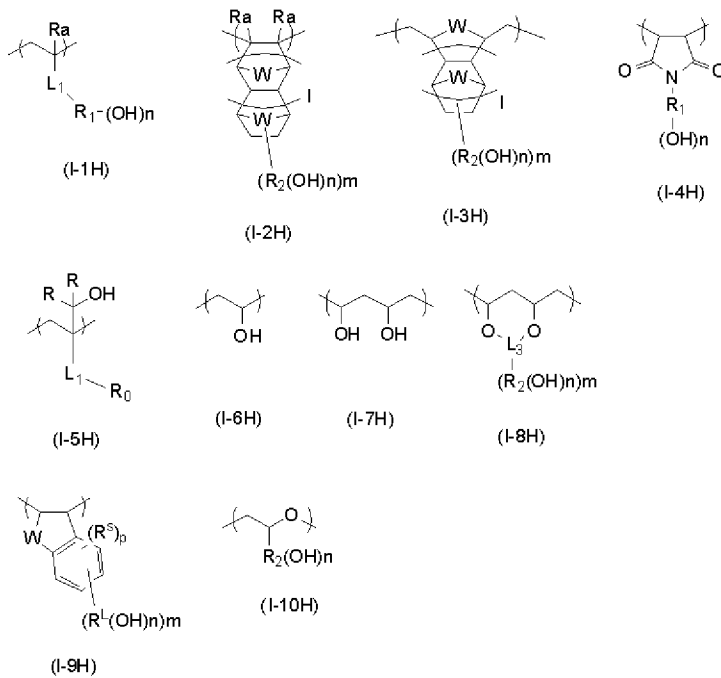
樹脂にラクトン基を備えた繰返し単位を更に含有させると、有機溶剤を含んだ現像液に対する溶解コントラストを更に向上させることができる。また、こうすると、樹脂を含んだ組成物のドライエッチング耐性、塗布性、及び基板との密着性を更に向上させることも可能となる。

樹脂にシアノ基を有するラクトン構造を含んだ基を備えた繰返し単位を更に含有させると、有機溶剤を含んだ現像液に対する溶解コントラストを更に向上させることができる。また、こうすると、樹脂を含んだ組成物の感度、ドライエッチング耐性、塗布性、及び基板との密着性を更に向上させることも可能となる。加えて、こうすると、シアノ基及びラクトン基のそれぞれに起因した機能を単一の繰返し単位に担わせることが可能となり、樹脂の設計の自由度を更に増大させることも可能となる。

[0263] 繰返し単位 (b) が有する極性基がアルコール性ヒドロキシ基である場合、下記一般式 (I-1H) ~ (I-1OH) のいずれかにより表されることが好ましい。特には、下記一般式 (I-1H) ~ (I-3H) のいずれかにより表されることがより好ましく、下記一般式 (I-1H) により表されることが更に好ましい。

[0264]

[化82]



[0265] 式中、 R_a 、 R_1 、 R_2 、 W 、 n 、 m 、 l 、 L_1 、 R 、 R_0 、 L_3 、 R^L 、 R^S 及び p は、一般式 (I-1) ~ (I-10) における各々と同義である。

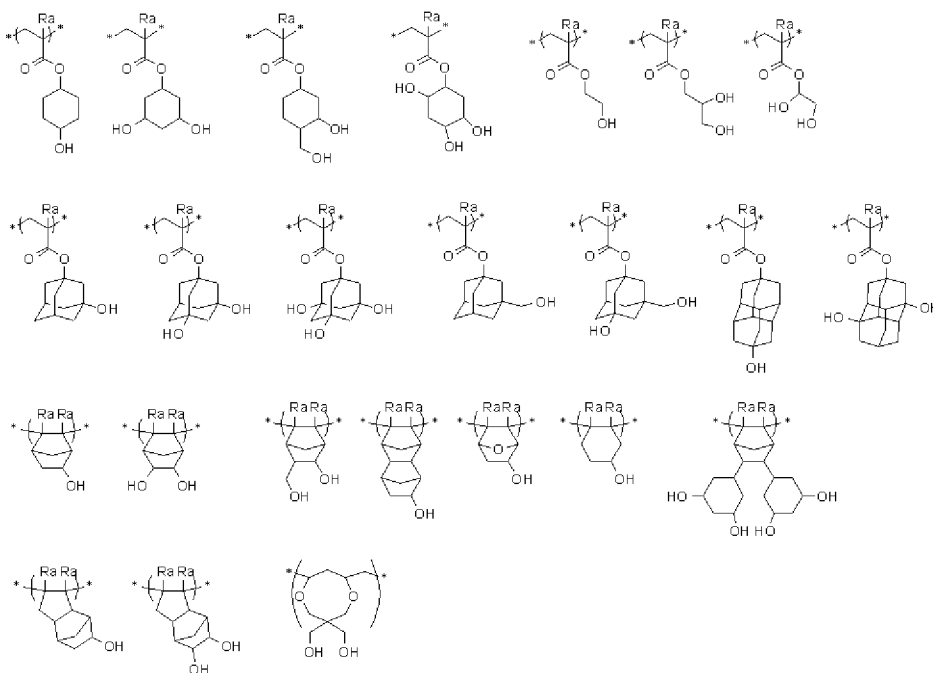
酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基を備えた繰り返し単位と、上記一般式 (I-1H) ~ (I-10H) のいずれかにより表される繰り返し単位とを併用すると、例えば、アルコール性ヒドロキシ基による酸拡散の抑制と、酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基による感度の増大とにより、他の性能を劣化させることなしに、露光ラチチュード (EL) を改良することが可能となる。

アルコール性ヒドロキシ基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、1 ~ 60 mol % が好ましく、より好ましくは 3 ~ 50 mol %、更に好ましくは 5 ~ 40 mol % である。

以下に、一般式 (I-1H) ~ (I-10H) の何れかにより表される繰り返し単位的具体例を示す。なお、具体例中、 R_a は、一般式 (I-1H) ~ (I-10H) におけるものと同義である。

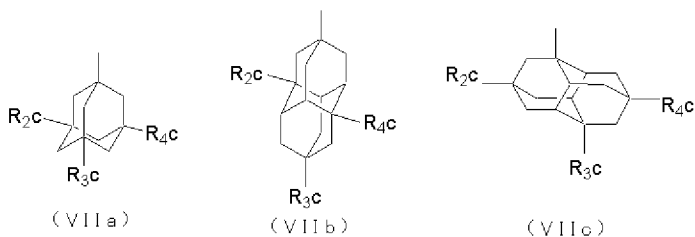
[0266]

[化83]



[0267] 繰り返し単位（b）が有する極性基がアルコール性ヒドロキシ基又はシアノ基である場合、好ましい繰り返し単位の一つの態様として、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挙げられる。このとき、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、ジアママンチル基、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（VⅠⅠa）～（VⅠⅠc）で表される部分構造が好ましい。これにより基板密着性、及び現像液親和性が向上する。

[0268] [化84]



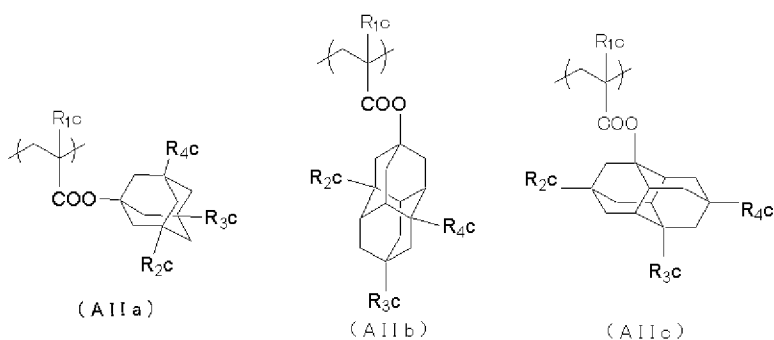
[0269] 一般式（VⅠⅠa）～（VⅠⅠc）に於いて、

R_{2c}～R_{4c}は、各々独立に、水素原子又は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。

[0270] 一般式 (V I I a) $\sim$ (V I I c) 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) $\sim$ (A I I c) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

[0271] [化85]



[0272] 一般式 (A I I a) $\sim$ (A I I c) 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。

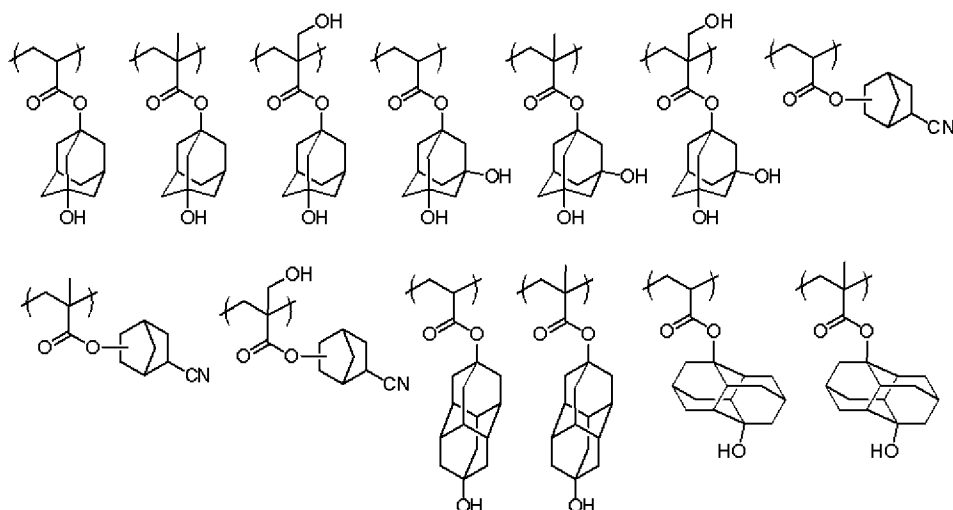
[0273] $R_2c \sim R_4c$ は、一般式 (V I I a) $\sim$ (V I I c) に於ける、 $R_2c \sim R_4c$ と同義である。

[0274] 樹脂 (A) は水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を含有していても含有していなくてもよいが、含有する場合、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、1 $\sim$ 60 モル%が好ましく、より好ましくは 3 $\sim$ 50 モル%、更に好ましくは 5 $\sim$ 40 モル%である。

[0275] 水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位的具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0276]

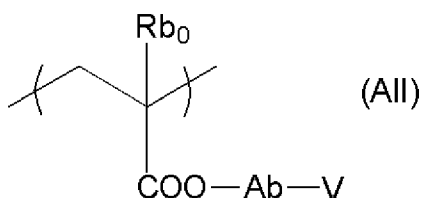
[化86]



[0277] 繰り返し単位（b）は、極性基としてラクトン構造を有する繰り返し単位であってもよい。

ラクトン構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式（A 1 1）で表される繰り返し単位がより好ましい。

[0278] [化87]



[0279] 一般式（A 1 1）中、

Rb_0 は、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアルキル基（好ましくは炭素数1～4）を表す。

Rb_0 のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。 Rb_0 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 Rb_0 として、好ましくは、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であり、水素原子、メチル基が特に好ましい。

[0280] Ab は、単結合、アルキレン基、単環又は多環のシクロアルキル構造を有する2価の連結基、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、又はこれ

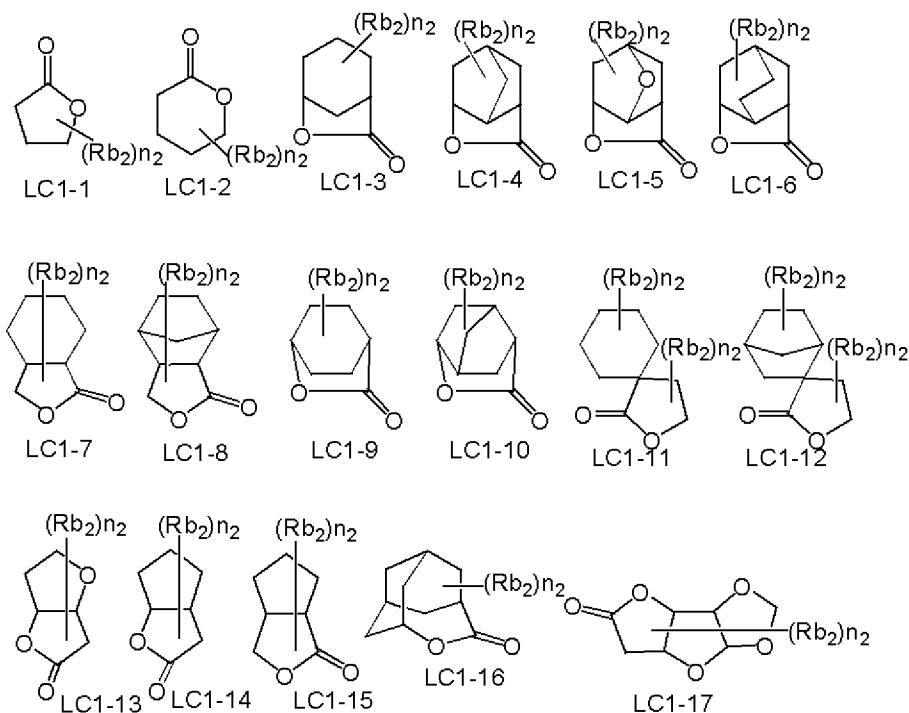
らを組み合わせた2価の連結基を表す。A bは、好ましくは、単結合、 $-A b_1-CO_2-$ で表される2価の連結基である。

A b₁は、直鎖又は分岐アルキレン基、単環又は多環のシクロアルキレン基であり、好ましくはメチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、ノルボルニレン基である。

Vは、ラクトン構造を有する基を表す。

[0281] ラクトン構造を有する基としては、ラクトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは5～7員環ラクトン構造であり、5～7員環ラクトン構造にビスシクロ構造、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)のいずれかで表されるラク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、ラクトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては(LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-8)、(LC1-13)、(LC1-14)である。

[0282] [化88]



[0283] ラクトン構造部分は、置換基(Rb_2)を有していても有していなくてもよ

い。好ましい置換基 (R_{b2}) としては、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 4～7 の 1 価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。

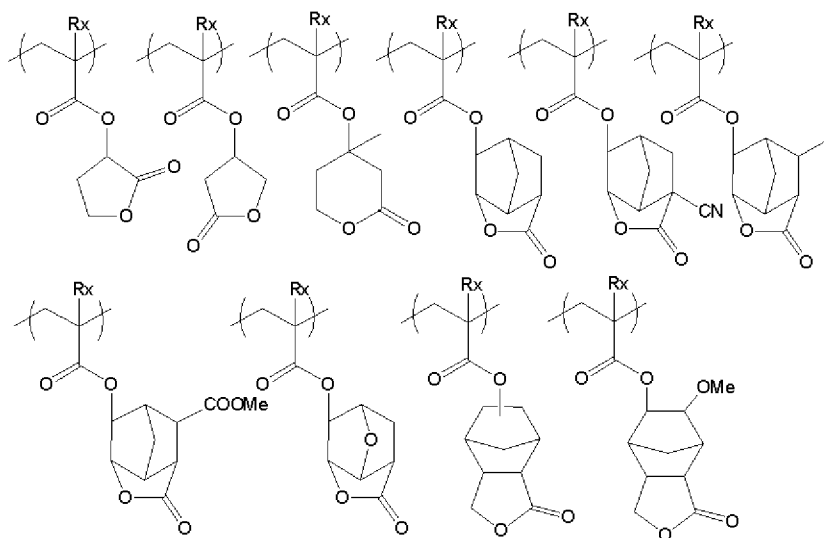
[0284] ラクトン基を有する繰返し単位は、通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1 種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1 種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度 (ee) が 90% 以上のものが好ましく、より好ましくは 95% 以上である。

[0285] 樹脂 (A) はラクトン構造を有する繰返し単位を含有しても含有しなくてもよいが、ラクトン構造を有する繰返し単位を含有する場合、樹脂 (A) 中の前記繰返し単位の含有量は、全繰返し単位に対して、1～70 モル% の範囲が好ましく、より好ましくは 3～65 モル% の範囲であり、更に好ましくは 5～60 モル% の範囲である。

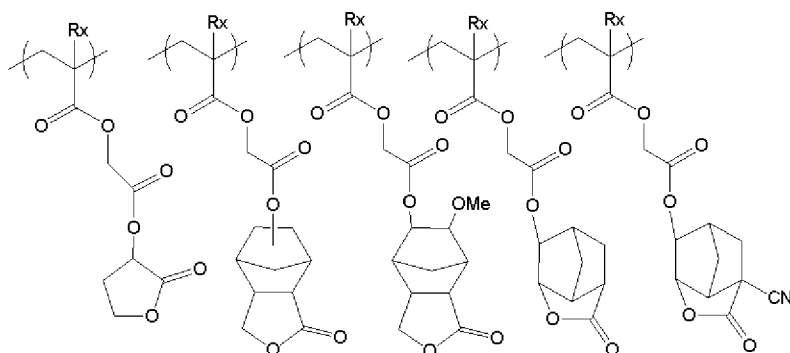
以下に、樹脂 (A) 中のラクトン構造を有する繰返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。式中、 R_x は、H, CH_3 , CH_2OH , 又は CF_3 を表す。

[0286]

[化89]



[0287] [化90]



[0288] また、繰り返し単位（b）が有しう極性基が酸性基であることも特に好ましい態様の一つである。好ましい酸性基としてはフェノール性ヒドロキシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、フッ素化アルコール基（例えばヘキサフルオロイソプロパノール基）、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）メチレン基が挙げられる。なかでも繰り返し単位（b）はカルボキシル基を有する繰り返し単位であることがより好ましい。酸性基を有する繰り返し単位を含有すること

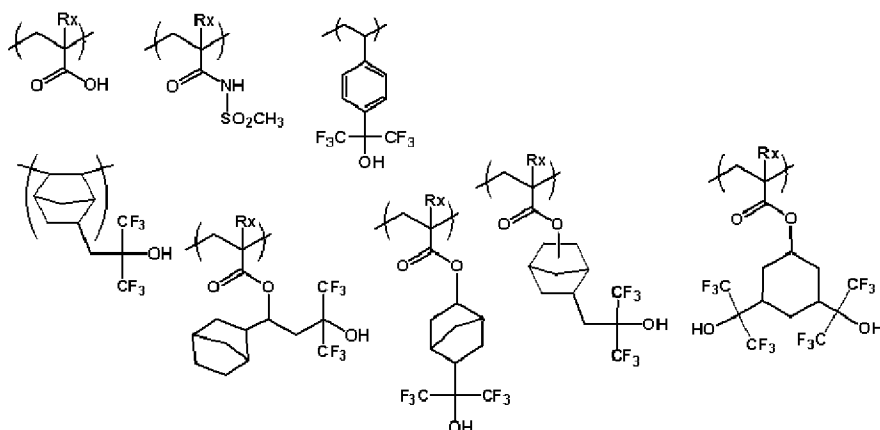
によりコンタクトホール用途での解像性が増す。酸性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接酸性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖に酸性基が結合している繰り返し単位、更には酸性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入のいずれも好ましい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

[0289] 繰り返し単位（b）が有しうる酸性基は、芳香環を含んでいてもいなくてもよいが、芳香環を有する場合はフェノール性水酸基以外の酸性基から選ばれることが好ましい。繰り返し単位（b）が酸性基を有する場合、酸性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対し、30モル％以下であることが好ましく、20モル％以下であることがより好ましい。樹脂（A）が酸性基を有する繰り返し単位を含有する場合、樹脂（A）における酸性基を有する繰り返し単位の含有量は、通常、1モル％以上である。

酸性基を有する繰り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。

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

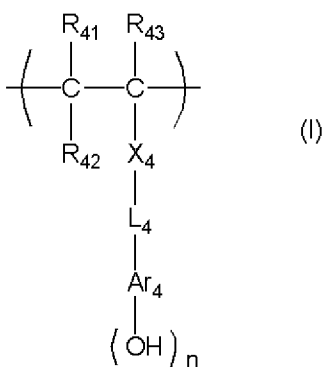
[0290] [化91]



[0291] 本発明の樹脂（A）は、特に電子線又は極紫外線露光によりパターンを形成する場合、フェノール性水酸基を有する、非酸分解の繰り返し単位（b）

を有すること好ましい。この場合の繰り返し単位（b）としては、下記一般式（I）で表される構造がより好ましい。

[0292] [化92]



[0293] 式中、

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

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

L_4 は、単結合又はアルキレン基を表す。

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

n は、1～4の整数を表す。

[0294] 式（I）における R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} のアルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、及びこれらの基が有し得る置換基の具体例としては、上記一般式（VI）における R_{51} 、 R_{52} 、及び R_{53} により表される各基について説明した具体例と同様である。

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

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

[0295] n が 2 以上の整数である場合における $(n+1)$ 価の芳香環基の具体例としては、2 価の芳香環基の上記した具体例から、 $(n-1)$ 個の任意の水素原子を除してなる基を好適に挙げるができる。

$(n+1)$ 価の芳香環基は、更に置換基を有していても良い。

[0296] 上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基及び $(n+1)$ 価の芳香環基が有し得る置換基としては、一般式 (V I) における $R_{51} \sim R_{53}$ で挙げたアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェニル基等のアリール基が挙げられる。

X_4 により表わされる $-CONR_{64}-$ (R_{64} は、水素原子、アルキル基を表す) における R_{64} のアルキル基としては、 $R_{61} \sim R_{63}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

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

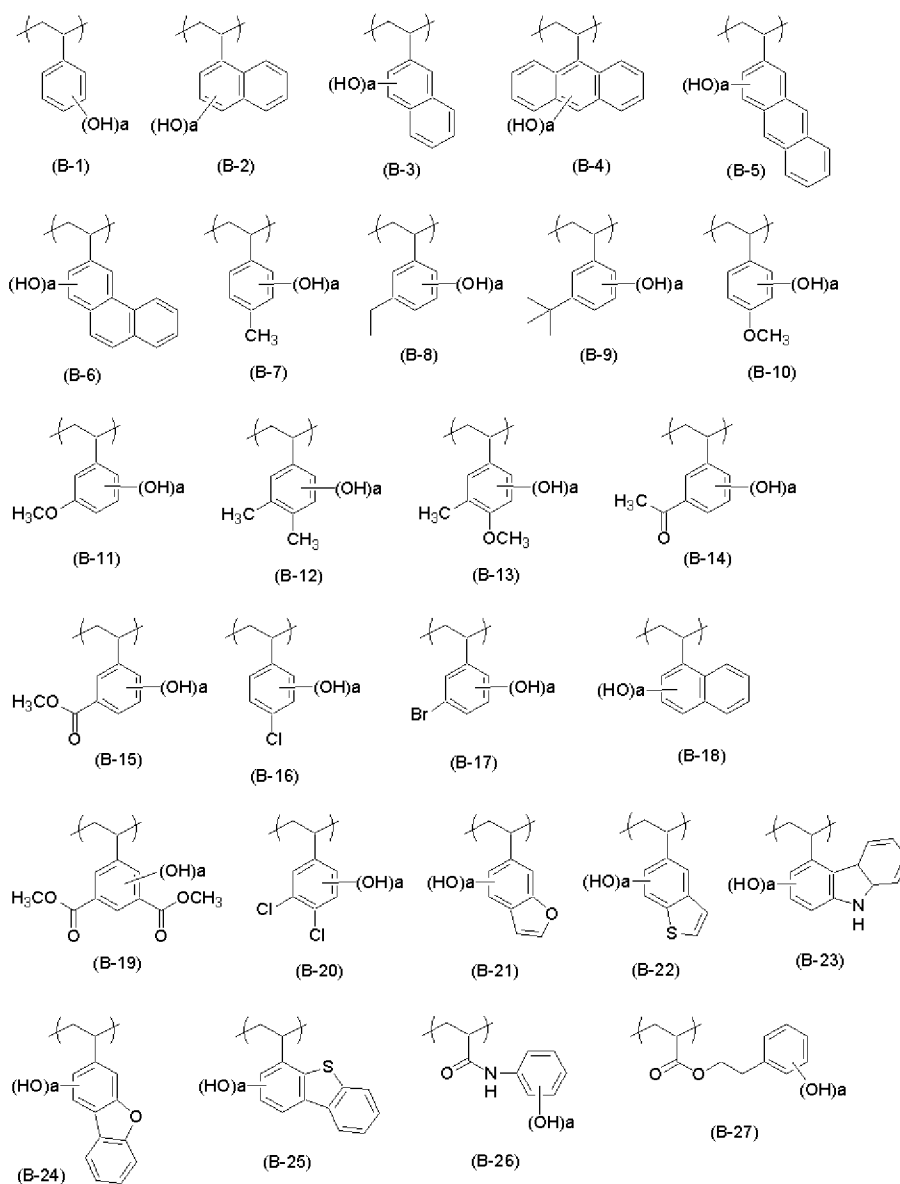
[0297] L_4 におけるアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数 1 ~ 8 個のものが挙げられる。

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

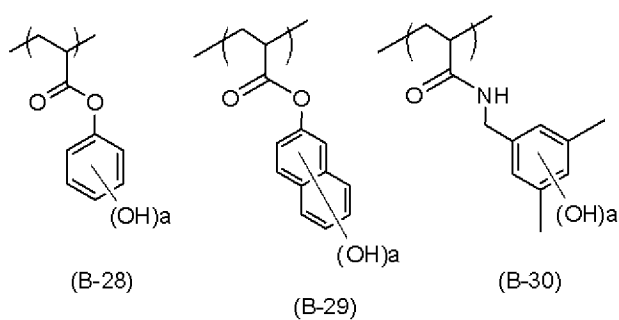
繰り返し単位 (b) は、ヒドロキシスチレン構造を備えていることが好ましい。即ち、 Ar_4 は、ベンゼン環基であることが好ましい。

[0298] 以下に、一般式 (I) で表される繰り返し単位 (b) 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。式中、 a は 1 又は 2 の整数を表す。

[0299] [化93]



[0300] [化94]

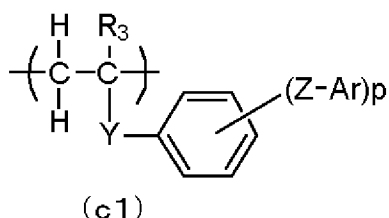


[0301] 樹脂 (A) は、一般式 (I) で表される繰り返し単位を 2 種類以上含んでいてもよい。

[0302] 樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対する、上記繰り返し単位（ｂ）の含有量は、５モル％～９０モル％であることが好ましく、１０モル％～８０モル％であることがより好ましく、１０モル％～７０モル％であることが更に好ましい。

[0303] 樹脂（Ａ）は下記一般式（ｃ１）で表される複数の芳香環を有する繰り返し単位（ｃ）を有していても良い。

[0304] [化95]



[0305] 一般式（ｃ１）中、

R_3 は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表し；

Yは、単結合又は２価の連結基を表し；

Zは、単結合又は２価の連結基を表し；

Arは、芳香環基を表し；

pは１以上の整数を表す。

R_3 としてのアルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デカニル基、*i*-ブチル基があげられ、更に置換基を有していても良く、好ましい置換基としては、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基等があげられ、中でも置換基を有するアルキル基としては、 CF_3 基、アルキルオキシカルボニルメチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基等が好ましい。

[0306] R_3 としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及び

ヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が特に好ましい。

Yは、単結合又は2価の連結基を表し、2価の連結基としては、例えば、エーテル基（酸素原子）、チオエーテル基（硫黄原子）、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルフィド基、スルホン基、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{SS}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{COCH}_2-$ 、 $-\text{COCF}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{COCO}-$ 、 $-\text{OCCOO}-$ 、 $-\text{OSO}_2\text{O}-$ 、アミノ基（窒素原子）、アシル基、アルキルスルホニル基、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、アミノカルボニルアミノ基、アミノスルホニルアミノ基、若しくはこれらの組み合わせからなる基があげられる。Yは、炭素数15以下が好ましく、炭素数10以下がより好ましい。

[0307] Yは、好ましくは単結合、 $-\text{COO}-$ 基、 $-\text{COS}-$ 基、 $-\text{CONH}-$ 基、より好ましくは $-\text{COO}-$ 基、 $-\text{CONH}-$ 基であり、特に好ましくは $-\text{COO}-$ 基である。

Zは、単結合又は2価の連結基を表し、2価の連結基としては、例えば、エーテル基（酸素原子）、チオエーテル基（硫黄原子）、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルフィド基、スルホン基、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、アミノ基（窒素原子）、アシル基、アルキルスルホニル基、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、アミノカルボニルアミノ基、アミノスルホニルアミノ基、若しくはこれらの組み合わせからなる基があげられる。

Zは、好ましくは単結合、エーテル基、カルボニル基、 $-\text{COO}-$ であり、更に好ましくは単結合、エーテル基であり、特に好ましくは単結合である。

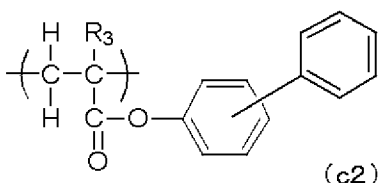
[0308] Arは、芳香環基を表し、具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、キノリニル基、フラニル基、チオフェニル基、フルオレニル-9-オン-イル基、アントラキノニル基、フェナントラキノニル基、ピロール基等が挙げられ、フェニル基であることが好ましい。これらの芳香環基は更に置換基を有していてもよく、好ましい置換基とし

ては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、フェニル基等のアリール基、アリールオキシ基、アリールカルボニル基、ヘテロ環残基などが挙げられ、これらの中でも、フェニル基が、アウトバンド光に起因した露光ラチチュードやパターン形状の悪化を抑制する観点から好ましい。

p は、1 以上の整数であり、1～3 の整数であることが好ましい。

[0309] 繰り返し単位 (c) として更に好ましいのは以下の式 (c 2) で表される繰り返し単位である。

[0310] [化96]



[0311] 一般式 (c 2) 中、 R_3 は、水素原子又はアルキル基を表す。 R_3 としてのアルキル基として好ましいものは、一般式 (c 1) と同様である。

[0312] ここで、極紫外線 (EUV 光) 露光に関しては、波長 100～400 nm の紫外線領域に発生する漏れ光 (アウトオブバンド光) が表面ラフネスを悪化させ、結果、パターン間におけるブリッジや、パターンの断線によって、解像性及び LWR 性能が低下する傾向となる。

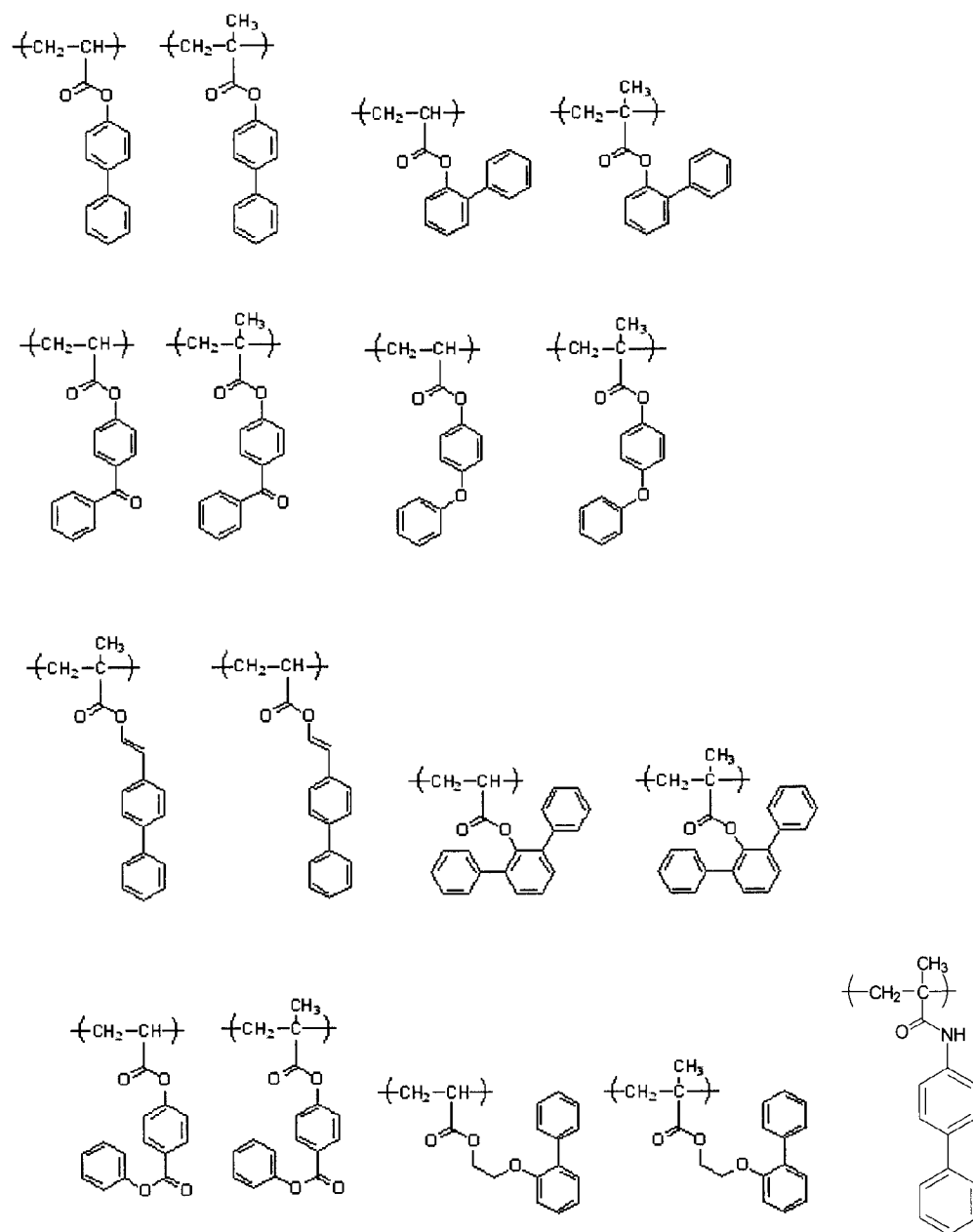
しかしながら、繰り返し単位 (c) における芳香環は、上記アウトオブバンド光を吸収可能な内部フィルターとして機能する。よって、高解像及び低 LWR の観点から、樹脂 (A) は、繰り返し単位 (c) を含有することが好ましい。

ここで、繰り返し単位 (c) は、高解像性を得る観点から、フェノール性水酸基 (芳香環上に直接結合した水酸基) を有さないことが好ましい。

[0313] 繰り返し単位 (c) の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

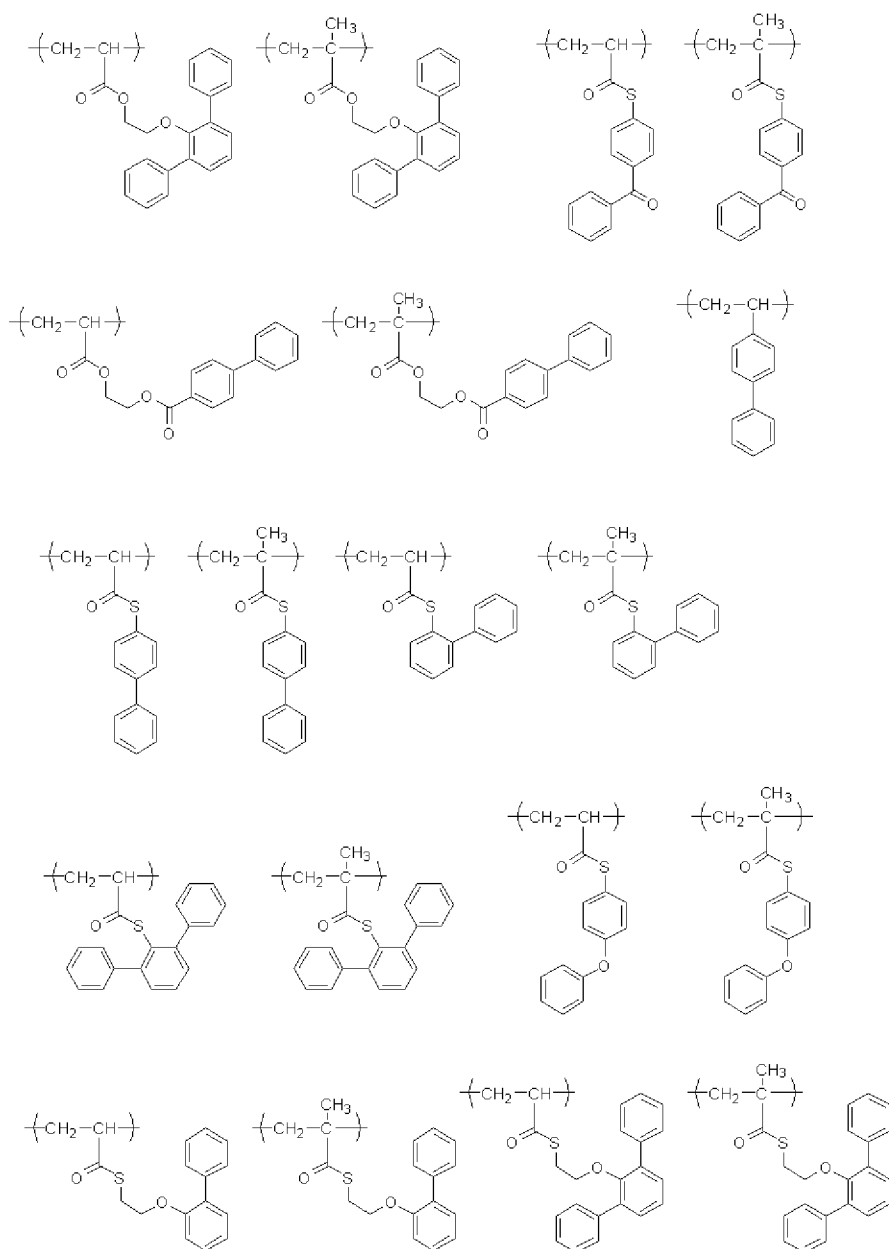
[0314]

[化97]



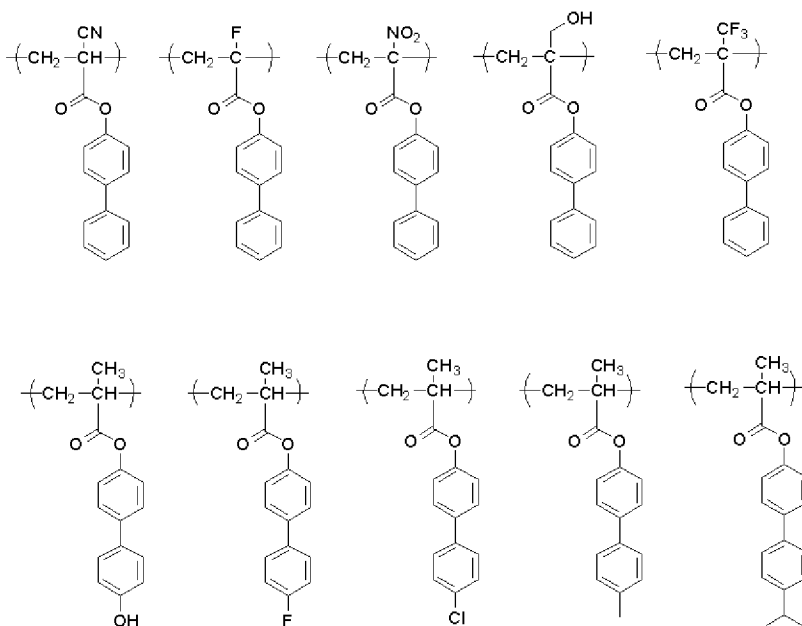
[0315]

[化98]



[0316]

[化99]

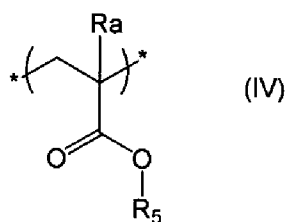


[0317] 樹脂（Ａ）は、繰返し単位（ｃ）を含有してもしなくても良いが、含有する場合、繰返し単位（ｃ）の含有率は、樹脂（Ａ）全繰返し単位に対して、１～３０モル％の範囲であることが好ましく、より好ましくは１～２０モル％の範囲であり、更に好ましくは１～１５モル％の範囲である。樹脂（Ａ）に含まれる繰返し単位（ｃ）は２種類以上を組み合わせてもよい。

[0318] 本発明における樹脂（Ａ）は、前記繰返し単位（ａ）～（ｃ）以外の繰返し単位を適宜有していてもよい。そのような繰返し単位の一例として、更に極性基（例えば、前記酸基、水酸基、シアノ基）を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰返し単位を有することができる。これにより、有機溶剤を含む現像液を用いた現像の際に樹脂の溶解性を適切に調整することができる。このような繰返し単位としては、一般式（ⅠⅤ）で表される繰返し単位が挙げられる。

[0319]

[化100]



[0320] 一般式 (IV) 中、 R_5 は少なくとも 1 つの環状構造を有し、極性基を有さない炭化水素基を表す。

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_a 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。

[0321] 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、たとえば、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。

[0322] 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 環式炭化水素環及び、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ [5, 2, 1, 0^{2,6}] デカン、トリシクロ [4, 3, 1, 1^{2,5}] ウンデカン環などの 3 環式炭化水素環、テトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] ドデカン、パーヒドロ-1, 4-メタノ-5, 8-メタノナフタレン環などの 4 環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環

、例えば、パーヒドロナフタレン（デカリン）、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、パーヒドロフェナレン環などの5～8員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

[0323] 好ましい架橋環式炭化水素環として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビスクロオクタニル基、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカニル基、などが挙げられる。より好ましい架橋環式炭化水素環としてノルボニル基、アダマンチル基が挙げられる。

[0324] これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していても良く、好ましい置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、水素原子が置換されたヒドロキシル基、水素原子が置換されたアミノ基などが挙げられる。好ましいハロゲン原子としては臭素、塩素、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良く、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。

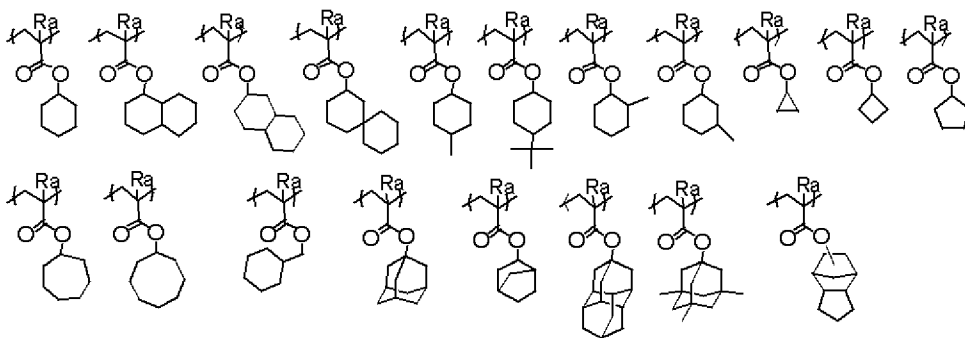
[0325] 上記水素原子の置換基としては、たとえばアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、置換メチル基、置換エチル基、アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基が挙げられる。好ましいアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基、好ましい置換メチル基としてはメトキシメチル、メトキシチオメチル、ベンジルオキシメチル、*t*-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル基、好ましい置換エチル基としては、1-エトキシエチル、1-メチルー1-メトキシエチル、好ましいアシル基としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル基などの炭素数1～6の脂肪族アシル基、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。

[0326] 樹脂（A）は、極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、この繰

り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１～２０モル％が好ましく、より好ましくは５～１５モル％である。

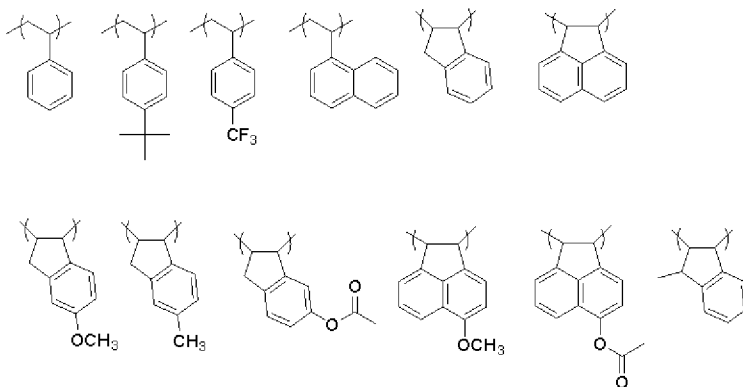
極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、R_aは、H、CH₃、CH₂OH、又はCF₃を表す。

[0327] [化101]



[0328] また、樹脂（Ａ）は、Ｔｇの向上やドライエッジング耐性の向上、先述のアウトオブバンド光の内部フィルター等の効果を鑑み、下記のモノマー成分を含んでも良い。

[0329] [化102]



[0330] 本発明の組成物に用いられる樹脂（Ａ）において、各繰り返し構造単位の含有モル比は、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。

[0331] 本発明の樹脂（Ａ）の形態としては、ランダム型、ブロック型、クシ型、スター型のいずれの形態でもよい。

樹脂（A）は、例えば、各構造に対応する不飽和モノマーのラジカル、カチオン、又はアニオン重合により合成することができる。また各構造の前駆体に相当する不飽和モノマーを用いて重合した後に、高分子反応を行うことにより目的とする樹脂を得ることも可能である。

例えば、一般的合成方法としては、不飽和モノマー及び重合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、加熱溶剤に不飽和モノマーと重合開始剤の溶液を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。

[0332] 重合に使用される溶媒としては、例えば、後述の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する際に使用することができる溶剤等を挙げることができ、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。必要に応じて連鎖移動剤（例えば、アルキルメルカプタンなど）の存在下で重合を行ってもよい。

[0333] 反応の濃度は5～70質量%であり、好ましくは10～50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40～100℃である。

反応時間は、通常1～48時間であり、好ましくは1～24時間、更に好ましくは1～12時間である。

反応終了後、室温まで放冷し、精製する。精製は、水洗や適切な溶媒を組み合わせるにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、

特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法や別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。例えば、上記樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒（貧溶媒）を、該反応溶液の10倍以下の体積量、好ましくは10～5倍の体積量で、接触させることにより樹脂を固体として析出させる。

[0334] ポリマー溶液からの沈殿又は再沈殿操作の際に用いる溶媒（沈殿又は再沈殿溶媒）としては、該ポリマーの貧溶媒であればよく、ポリマーの種類に応じて、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトロ化合物、エーテル、ケトン、エステル、カーボネート、アルコール、カルボン酸、水、これらの溶媒を含む混合溶媒等の中から適宜選択して使用できる。これらの中でも、沈殿又は再沈殿溶媒として、少なくともアルコール（特に、メタノールなど）又は水を含む溶媒が好ましい。

沈殿又は再沈殿溶媒の使用量は、効率や収率等を考慮して適宜選択できるが、一般には、ポリマー溶液100質量部に対して、100～10000質量部、好ましくは200～2000質量部、更に好ましくは300～1000質量部である。

沈殿又は再沈殿する際の温度としては、効率や操作性を考慮して適宜選択できるが、通常0～50℃程度、好ましくは室温付近（例えば20～35℃程度）である。沈殿又は再沈殿操作は、攪拌槽などの慣用の混合容器を用い、バッチ式、連続式等の公知の方法により行うことができる。

沈殿又は再沈殿したポリマーは、通常、濾過、遠心分離等の慣用の固液分離に付し、乾燥して使用に供される。濾過は、耐溶剤性の濾材を用い、好ましくは加圧下で行われる。乾燥は、常圧又は減圧下（好ましくは減圧下）、30～100℃程度、好ましくは30～50℃程度の温度で行われる。

[0335] なお、一度、樹脂を析出させて、分離した後に、再び溶媒に溶解させ、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒と接触させてもよい。即ち、上記ラジカル重

合反応終了後、該ポリマーが難溶あるいは不溶の溶媒を接触させ、樹脂を析出させ（工程 a）、樹脂を溶液から分離し（工程 b）、改めて溶媒に溶解させ樹脂溶液 A を調製（工程 c）、その後、該樹脂溶液 A に、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒を、樹脂溶液 A の 10 倍未満の体積量（好ましくは 5 倍以下の体積量）で、接触させることにより樹脂固体を析出させ（工程 d）、析出した樹脂を分離する（工程 e）ことを含む方法でもよい。

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。

[0336] 本発明に係わる樹脂（A）の分子量は、特に制限されないが、重量平均分子量が 1000～100000 の範囲であることが好ましく、1500～60000 の範囲であることがより好ましく、2000～30000 の範囲であることが特に好ましい。重量平均分子量を 1000～100000 の範囲とすることにより、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、か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。ここで、樹脂の重量平均分子量は、GPC（キャリア：THF あるいは N-メチル-2-ピロリドン（NMP））によって測定したポリスチレン換算分子量を示す。

[0337] また分散度（ M_w/M_n ）は、好ましくは 1.00～5.00、より好ましくは 1.03～3.50 であり、更に好ましくは、1.05～2.50 で

ある。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、かつレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

[0338] 本発明の樹脂（A）は、1種類単独で、又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、前述した一般式（I）～（IV）及び一般式（V）のいずれかで表される基を有する樹脂（A）を含有することが好ましく、前述した一般式（I）又は（II）で表される基を有する樹脂を含有することが更に好ましい。樹脂（A）の含有率は、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分を基準にして、20～99質量％が好ましく、30～89質量％がより好ましく、40～79質量％が特に好ましい。

[0339] [4] 塩基性化合物

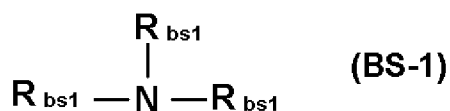
本願発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、塩基性化合物を含有することが好ましい。

塩基性化合物は、含窒素有機塩基性化合物であることが好ましい。

使用可能な化合物は特に限定されないが、例えば以下の（1）～（4）に分類される化合物が好ましく用いられる。

[0340] （1）下記一般式（BS-1）で表される化合物

[0341] [化103]



[0342] 一般式（BS-1）中、

R_{bs1} は、各々独立に、水素原子、アルキル基（直鎖又は分岐）、シクロアルキル基（単環又は多環）、アリール基、アラルキル基の何れかを表す。但し、三つの R_{bs1} の全てが水素原子とはならない。

R_{bs1} としてのアルキル基の炭素数は特に限定されないが、通常1～20、好ましくは1～12である。

R_{bs1} としてのシクロアルキル基の炭素数は特に限定されないが、通常3～20、好ましくは5～15である。

R_{bs1} としてのアリール基の炭素数は特に限定されないが、通常6～20、好ましくは6～10である。具体的にはフェニル基やナフチル基などが挙げられる。

R_{bs1} としてのアラルキル基の炭素数は特に限定されないが、通常7～20、好ましくは7～11である。具体的にはベンジル基等が挙げられる。

R_{bs1} としてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基は、水素原子が置換基により置換されていてもよい。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、アラルキル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。

一般式(BS-1)で表される化合物は、3つの R_{bs1} の1つのみが水素原子であることが好ましく、全ての R_{bs1} が水素原子でないことが更に好ましい。

[0343] 一般式(BS-1)の化合物の具体例としては、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-デシルアミン、トリ-*n*-ドデシルアミン、トリイソデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、ジデシルアミン、メチルオクタデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、N, N-ジメチルドデシルアミン、メチルジオクタデシルアミン、N, N-ジブチルアニリン、N, N-ジヘキシルアニリンなどが挙げられる。

また、一般式(BS-1)において、少なくとも1つの R_{bs1} が、ヒドロキシル基で置換されたアルキル基である化合物が、好ましい態様の1つとして挙げられる。具体的化合物としては、トリエタノールアミン、N, N-ジヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。

[0344] また、 R_{bs1} としてのアルキル基は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシャルキレン鎖が形成されていてもよい。オキシャルキレン鎖としては—CH₂CH₂O—が好ましい。具体的例としては、トリス(メトキシエトキシ

エチル) アミンや、米国特許第 6 0 4 0 1 1 2 号明細書のカラム 3、6 0 行目以降に例示の化合物などが挙げられる。

[0345] (2) 含窒素複素環構造を有する化合物

複素環構造としては、芳香族性を有していてもいなくてもよい。また、窒素原子を複数有していてもよく、更に、窒素以外のヘテロ原子を含有していてもよい。具体的には、イミダゾール構造を有する化合物(2-フェニルベンゾイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾールなど)、ピペリジン構造を有する化合物(N-ヒドロキシエチルピペリジン、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケートなど)、ピリジン構造を有する化合物(4-ジメチルアミノピリジンなど)、アンチピリン構造を有する化合物(アンチピリン、ヒドロキシアンチピリンなど)が挙げられる。

また、環構造を2つ以上有する化合物も好適に用いられる。具体的には1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-ウンデカ-7-エンなどが挙げられる。

[0346] (3) 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ミン化合物とは、アミン化合物のアルキル基の窒素原子と反対側の末端にフェノキシ基を有するものである。フェノキシ基は、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、アリール基、アラルキル基、アシルオキシ基、アリールオキシ基等の置換基を有していてもよい。

より好ましくは、フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも1つのアルキレンオキシ鎖を有する化合物である。1分子中のアルキレンオキシ鎖の数は、好ましくは3~9個、更に好ましくは4~6個である。アルキレンオキシ鎖の中でも-CH₂CH₂O-が好ましい。

具体例としては、2-[2-{2-(2, 2-ジメトキシ-フェノキシエトキシ)エチル}-ビス-(2-メトキシエチル)]-アミンや、米国特許

出願公開第2007/0224539A1号明細書の段落[0066]に例示されている化合物(C1-1)～(C3-3)などが挙げられる。

[0347] (4) アンモニウム塩

アンモニウム塩も適宜用いられる。好ましくはヒドロキシド又はカルボキシレートである。より具体的にはテトラブチルアンモニウムヒドロキシドに代表されるテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドが好ましい。これ以外にも上記(1)～(3)のアミンから誘導されるアンモニウム塩を使用可能である。

[0348] その他使用可能な塩基性化合物としては、特開2011-85926号公報に記載の化合物、特開2002-363146号公報の実施例で合成されている化合物、特開2007-298569号公報の段落0108に記載の化合物なども使用可能である。

[0349] 本発明に係る組成物は、塩基性化合物として、窒素原子を有しかつ酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（以下において、「低分子化合物(D)」又は「化合物(D)」ともいう）を含んでいてもよい。

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

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

化合物(D)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いてもよい。カルバメート基を構成する保護基は、例えば、下記一般式(d-1)で表すことができる。

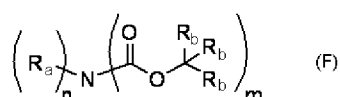
[0350]

れる構造とを任意に組み合わせることで構成することも出来る。

化合物（D）は、下記一般式（F）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。

なお、化合物（D）は、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物であるかぎり、上述した各種の塩基性化合物に相当するものであってもよい。

[0354] [化106]



[0355] 一般式（F）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示す。また、n＝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は相互に結合して、2価の複素環式炭化水素基（好ましくは炭素数20以下）若しくはその誘導体を形成していてもよい。

R_bは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシアルキル基を示す。但し、－C（R_b）（R_b）（R_b）において、1つ以上のR_bが水素原子のとき、残りのR_bの少なくとも1つはシクロプロピル基、1－アルコキシアルキル基又はアリール基である。

少なくとも2つのR_bが結合して、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を形成していてもよい。

nは0～2の整数を表し、mは1～3の整数を表し、n＋m＝3である。

[0356] 一般式（F）において、R_a及び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。

[0357] 前記R_a及び／又はR_b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）としては、

例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン等の直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基、これらのアルカンに由来する基を、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基、

シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、ノルボルナン、アダマンタン、ノラダマンタン等のシクロアルカンに由来する基、これらのシクロアルカンに由来する基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の直鎖状、分岐状のアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基、

ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族化合物に由来する基、これらの芳香族化合物に由来する基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の直鎖状、分岐状のアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基、

ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、インドール、インドリン、キノリン、パーヒドロキノリン、インダゾール、ベンズイミダゾール等の複素環化合物に由来する基、これらの複素環化合物に由来する基を直鎖状、分岐状のアルキル基或いは芳香族化合物に由来する基の1種以上或いは1個以上で置換した基、直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基・シクロアルカンに由来する基をフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等の芳香族化合物に由来する基の1種以上或いは1個以上で置換した基等或いは前記の置換基がヒドロキシル基、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で

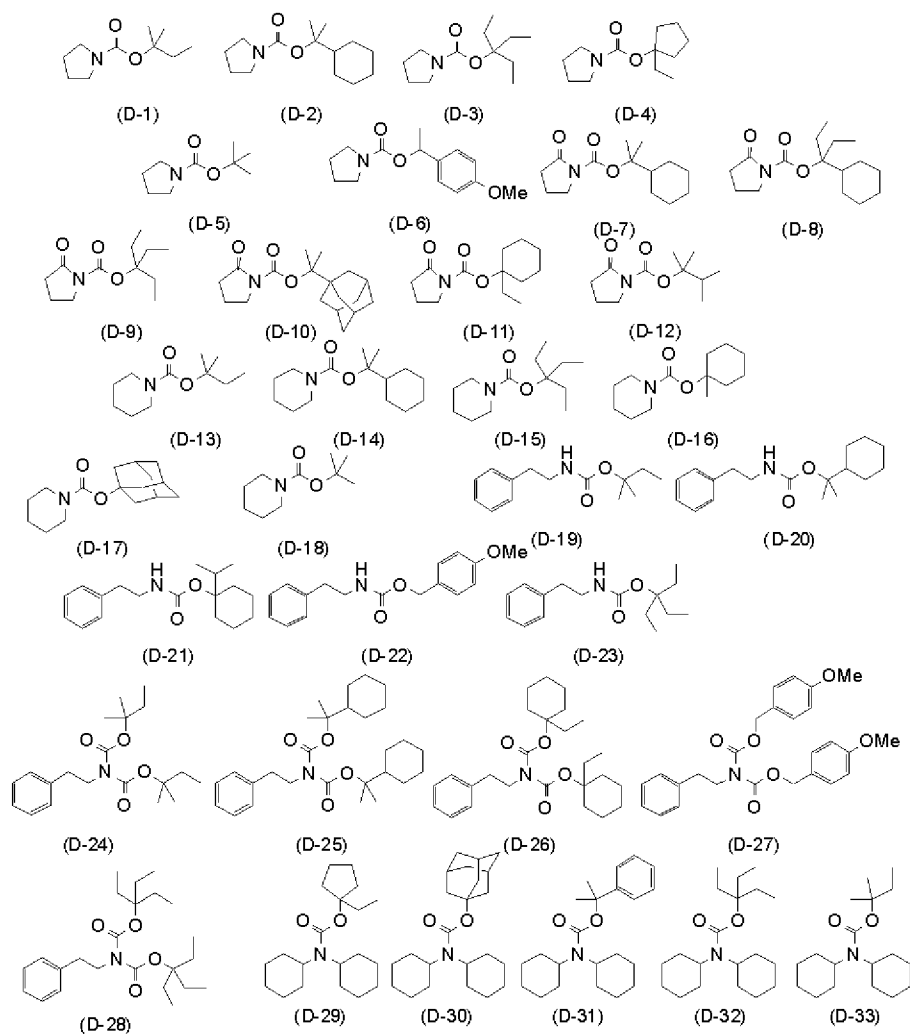
置換された基等が挙げられる。

[0358] また、前記 R^a が相互に結合して、形成する 2 価の複素環式炭化水素基（好ましくは炭素数 1 ～ 20）若しくはその誘導体としては、例えば、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジン、ホモピペラジン、4-アザベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、5-アザベンゾトリアゾール、1H-1, 2, 3-トリアゾール、1, 4, 7-トリアザシクロノナン、テトラゾール、7-アザインドール、インダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾ[1, 2-a]ピリジン、(1S, 4S) - (+) - 2, 5-ジアザビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デック-5-エン、インドール、インドリン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン、パーヒドロキノリン、1, 5, 9-トリアザシクロドデカン等の複素環式化合物に由来する基、これらの複素環式化合物に由来する基を直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基、シクロアルカンに由来する基、芳香族化合物に由来する基、複素環化合物に由来する基、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基の 1 種以上或いは 1 個以上で置換した基等が挙げられる。

[0359] 本発明における特に好ましい化合物（D）を具体的に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

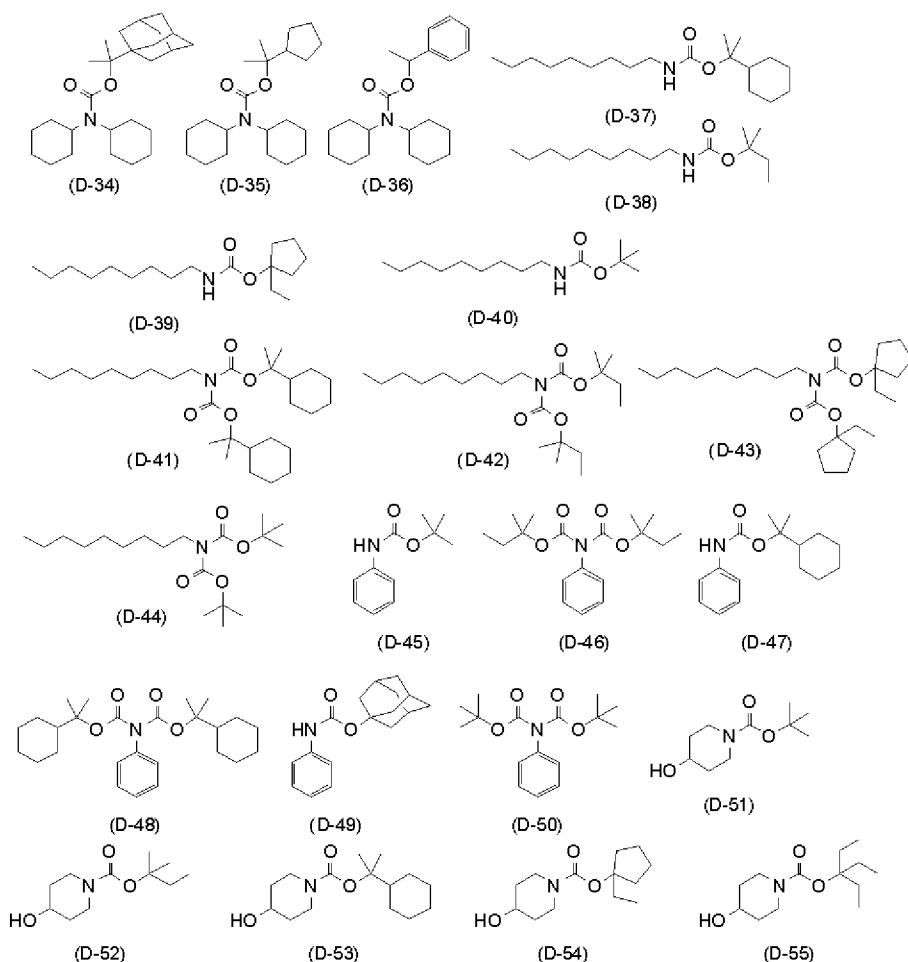
[0360]

[化107]



[0361]

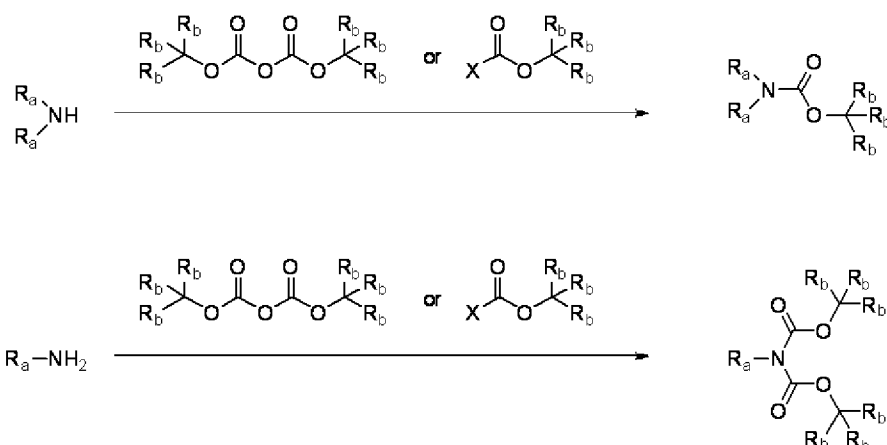
[化108]



[0362] 一般式 (F) で表される化合物は市販のアミンから、Protective Groups in Organic Synthesis 第四版等に記載の方法で簡便に合成できる。もっとも一般的な方法としては市販のアミンに対して二炭酸エステル又はハロギ酸エステルを作用させることによって得る方法がある。式中Xはハロゲン原子を表す。また、R a、R bの定義及び具体例は、上記一般式 (F) で記載したものと同様である。

[0363]

[化109]



[0364] また、光分解性塩基性化合物（当初は塩基性窒素原子が塩基として作用して塩基性を示すが、活性光線あるいは放射線の照射により分解されて、塩基性窒素原子と有機酸部位とを有する両性イオン化合物を発生し、これらが分子内で中和することによって、塩基性が減少又は消失する化合物。例えば、特登3577743、特開2001-215689号、特開2001-166476、特開2008-102383に記載のオニウム塩）、光塩基発生剤（例えば、特開2010-243773に記載の化合物）も適宜用いられる。

[0365] 塩基性化合物（化合物（D）を含む）は、単独であるいは2種以上併用して用いられる。

塩基性化合物の使用量は、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。

[0366] 酸発生剤／塩基性化合物のモル比は、2.5～300であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が2.5以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時での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。このモル比としてより好ましくは5.0～200、更に好ましくは7.0～150である。

[0367]〔5〕 界面活性剤

本発明に係る組成物は、界面活性剤を更に含んでもよい。界面活性剤を含有することにより、波長が250nm以下、特に220nm以下の露

光光源を使用した場合に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥のより少ないパターンを形成することが可能となる。

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

[0368] フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、例えば、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0276]に記載の界面活性剤が挙げられる。また、エフトップEF301若しくはEF303（新秋田化成（株）製）；フロラードFC430、431若しくは4430（住友スリーエム（株）製）；メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120若しくはR08（DIC（株）製）；サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105若しくは106（旭硝子（株）製）；トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）；GF-300若しくはGF-150（東亜合成化学（株）製）、サーフロンS-393（セイミケミカル（株）製）；エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802若しくはEF601（（株）ジェムコ製）；PF636、PF656、PF6320若しくはPF6520（OMNOVA社製）；又は、FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D若しくは222D（（株）ネオス製）を用いてもよい。なお、ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）も、シリコン系界面活性剤として用いることができる。

[0369] また、界面活性剤は、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）又はオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物を用いて合成してもよい。具体的には、このフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を備えた重合体を、界面活性剤として用いてもよい。このフルオロ脂肪族化合物は、例えば、特開2002-90991号公報に記載された方

法によって合成することができる。

[0370] フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート若しくはメタクリレート及び／又は（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布していても、ブロック共重合していてもよい。

ポリ（オキシアルキレン）基としては、例えば、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基及びポリ（オキシブチレン）基が挙げられる。また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）及びポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）等の、同じ鎖内に異なる鎖長のアルキレンを有するユニットであってもよい。

[0371] 更に、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体は、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマー及び異なる2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート若しくはメタクリレート等を同時に共重合してなる3元系以上の共重合体であってもよい。

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476及びF-472（DIC（株）製）が挙げられる。更に、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート若しくはメタクリレートと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート若しくはメタクリレートと（ポリ（オキシエチレン））アクリレート若しくはメタクリレートと（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート若しくはメタクリレートと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体、及び、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート若しくはメタクリレートと（ポリ（オキシエチレン））アクリレート若しくはメタクリレートと（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体等が挙げられる。

[0372] また、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0280]に記載されているフッ素系及び／又はシリコン系以外の界面活性剤を使用してもよい。

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

本発明に係る組成物が界面活性剤を含んでいる場合、その含有量は、組成物の全固形分を基準として、好ましくは0～2質量%、より好ましくは0.0001～2質量%、更に好ましくは0.0005～1質量%である。

[0373] [6] その他の添加剤

本発明の組成物は、上記に説明した成分以外にも、カルボン酸、カルボン酸オニウム塩、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)等に記載の分子量3000以下の溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、酸化防止剤などを適宜含有することができる。

特にカルボン酸は、性能向上のために好適に用いられる。カルボン酸としては、安息香酸、ナフトエ酸などの、芳香族カルボン酸が好ましい。

カルボン酸の含有量は、組成物の全固形分濃度中、0.01～10質量%が好ましく、より好ましくは0.01～5質量%、更に好ましくは0.01～3質量%である。

[0374] 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は、解像力向上の観点から、膜厚10～250nmで使用されることが好ましく、より好ましくは、膜厚20～200nmで使用されることが好ましく、更に好ましくは30～100nmで使用されることが好ましい。組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

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の固形分濃度は、通常1.0～10.0質量%であり、好ましくは、1.0～5.7質量%、更に好ましくは1.0～3.0質量%である。固形分濃度を前記範囲とする

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、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の総重量に対する、溶剤を除く他のレジスト成分の重量の重量百分率である。

[0375] 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は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前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。

[0376] [7] パターン形成方法

本発明は、上記した本発明の組成物を用いて形成された感活性光線性又は感放射線性膜（以下、レジスト膜ともいう）に関する。

また、本発明のパターン形成方法は、

（ア）感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により膜（レジスト膜）を形成する工程、

（イ）該膜を露光する工程、及び

（ウ）該露光された膜を、現像液を用いて現像してパターンを形成する工程

を少なくとも有する。

上記工程（ウ）における現像液は、有機溶剤を含む現像液であっても良く、アルカリ現像液であっても良いが、本発明の効果がより顕著に奏されることから有機溶剤を含む現像液であることが好ましい。

具体的には、本発明のパターン形成方法は、

（ア）感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により膜（レジスト膜）を形成する工程、

（イ）該膜を露光する工程、及び

（ウ'）該露光された膜を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型のパターンを形成する工程

を少なくとも有することが好ましい。

また上記工程（イ）における露光が、液浸露光であってもよい。

本発明のパターン形成方法は、（イ）露光工程の後に、（エ）加熱工程を有することが好ましい。

本発明のパターン形成方法は、上記工程（ウ）における現像液が、有機溶剤を含む現像液である場合には、（オ）アルカリ現像液を用いて現像する工程を更に有していてもよく、一方、上記工程（ウ）における現像液が、アルカリ現像液である場合には、（オ）有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を更に有していてもよい。

本発明のパターン形成方法は、（イ）露光工程を、複数回有することができる。

本発明のパターン形成方法は、（オ）加熱工程を、複数回有することができる。

[0377] 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、基板上に形成されることが好ましい。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] この組成物は、例えば、精密集積回路素子やインプリント用モールドなどの製造等に使用される基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆、窒化シリコン及びクロム蒸着された石英基板など）上に、スピナー及びコーター等を用いて塗布される。その後、これを乾燥させて、感活性光線性又は感放射線性の膜を形成することができる。

[0379] レジスト膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。また、有機反射防止膜として、ブリュワーサイエンス社製のD U V 3 0シリーズや、D U V - 4 0シリーズ、シプレー社製のA R - 2、A R - 3、A R - 5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

[0380] 製膜後、露光工程の前に、前加熱工程（P B ; P r e b a k e）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（P E B ; P o s t E x p o s u r e B a k e）を含むことも好ましい。

加熱温度はP B、P E B共に70～120℃で行うことが好ましく、80～110℃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良い。

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。

またリンス工程の後に加熱工程（P o s t B a k e）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。

[0381] 活性光線又は放射線としては、例えば、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外

光、X線、及び電子線が挙げられる。これら活性光線又は放射線としては、例えば250nm以下、特には220nm以下の波長を有したものがより好ましい。このような活性光線又は放射線としては、例えば、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、及び電子線が挙げられる。好ましい活性光線又は放射線としては、例えば、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、電子線、X線及びEUV光が挙げられる。より好ましくは、電子線、X線及びEUV光であり、更に好ましくは、電子線及びEUV光である。

[0382] アウトガスや現像欠陥の抑制及びパターン形状の更なる良化の観点から、本発明のパターン形成方法において使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、疎水性樹脂を含有してもよい。あるいは、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって形成されたレジスト膜の上に、上記疎水性樹脂によるコーティング層（いわゆる「トップコート」）を形成してもよい。

上記疎水性樹脂としてはフッ素原子を有する樹脂等が挙げられ、具体的な例及び好ましい例としては、特開2012-137698号公報の段落〔0308〕～〔0361〕に記載されたものが挙げられる。

疎水性樹脂の含有量は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分に対し、0.01～10質量%の範囲内であることが好ましく、0.1～5質量%の範囲内であることが更に好ましい。

[0383] 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、SiO₂やSiN等の無機基板、SOG等の塗布系無機基板等、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造工程、更にはその他のフォトファブ리케이션のリソグラフィー工程で一般的に用いられる基板を用いることができる。更に、必要に応じて有機反射防止膜を膜と基板の間に形成させても良い。

[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、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド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] 本発明のパターン形成方法が、有機溶剤を含有する現像液を用いて現像する工程を有する場合、該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-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等を挙げることができる。

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、アニソール、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-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。

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。

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。

[0387] 有機系現像液の蒸気圧は、20℃に於いて、5 kPa以下が好ましく、3 kPa以下が更に好ましく、2 kPa以下が特に好ましい。有機系現像液の蒸気圧を5 kPa以下にすることにより、現像液の基板上あるいは現像カップ内での蒸発が抑制され、ウ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。

5 kPa以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン（メチルアミルケトン）、4-ヘプタノン、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、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルア

セテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、*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系溶剤、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、アニソール、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド、*N*，*N*-ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、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。

特に好ましい範囲である2 kPa以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、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、フェニルアセトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、*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系溶剤、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、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、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。

特に、2-ヘプタノン、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、及びアニソールの群から選ばれる1種以上を含有することがより好ましい。

[0388] 有機系現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。

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

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

[0389] 本発明で用いられる現像液は、塩基性化合物を含んでいてもよい。本発明で用いられる現像液が含む塩基性化合物の具体例及び好ましい例としては、前述の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が含む塩基性化合物におけるものと同様である。

[0390] 現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

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。

[0391] 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。

[0392] 本発明のパターン形成方法は、有機溶剤を含有する現像液を用いて現像する工程を有することが好ましい。

[0393] 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。

[0394] 本発明のパターン形成方法においては、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程（有機溶剤現像工程）に加えて、アルカリ水溶液を用いて現像を行う工程（アルカリ現像工程）を組み合わせて使用してもよい。これにより、より微細なパターンを形成することができる。

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

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

[0395] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後には、リンス液を用いて洗浄する工程を含んでいてもよいが、スループット（生産性）、リンス液使用量等の観点から、リンス液を用いて洗浄する工程を含まないことが好ましい。

[0396] 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。

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。

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。

[0397] 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。

[0398] 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°C に於いて 0.05 kPa 以上、 5 kPa 以下が好ましく、 0.1 kPa 以上、 5 kPa 以下が更に好ましく、 0.12 kPa 以上、 3 kPa 以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を 0.05 kPa 以上、 5 kPa 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 $2000\text{ rpm}\sim 4000\text{ rpm}$ の回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。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 $40\sim 160^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $70\sim 95^{\circ}\text{C}$ で、通常 $10\text{ 秒}\sim 3\text{ 分}$ 、好ましくは 30 秒 から 90 秒 間行う。

[0402] なお、本発明に係る組成物を用いてインプリント用モールドを作製してもよく、その詳細については、例えば、特許第 4109085 号公報、特開 $2008-162101$ 号公報、及び「ナノインプリントの基礎と技術開発・応用展開—ナノインプリントの基板技術と最新の技術展開—編集：平井義彦（フロンティア出版）」を参照されたい。

[0403] 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

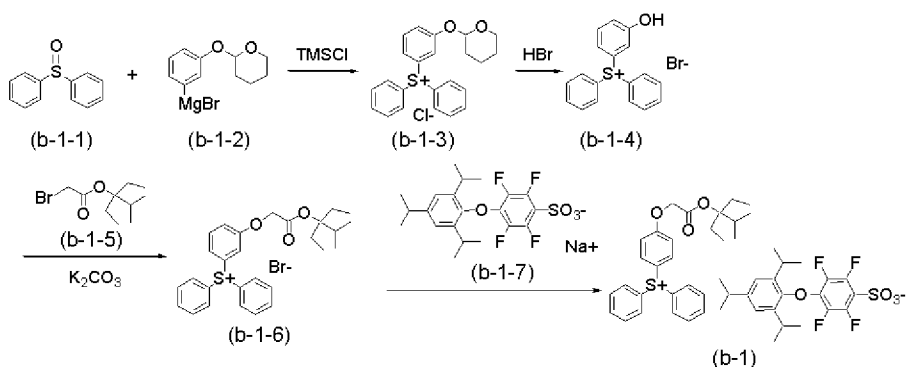
[0404] 以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0405] 〔酸発生剤の合成例〕

(合成例 1 : 化合物 b-1 の合成)

以下の合成スキームに従って、化合物 b-1 の合成を行った。

[0406] [化110]



[0407] ジフェニルスルホキシド (b-1-1) 101 g (500 mmol) をテトラヒドロフラン (略称: THF) 600 mL に溶解し、化合物 (b-1-2) 350 g (50 Wt % THF 溶液) を 30 分かけて滴下した。0℃ に氷冷した後、トリメチルシリルクロリド 92 g を 2 時間かけて滴下した。水 1 L を加え、THF をエバポレータで留去した。トルエン 500 mL で 2 回、ヘキサン 500 mL で 1 回、水層を洗浄した。洗浄した水層をクロロホルム 500 mL で 4 回抽出し、まとめた有機層をエバポレータを用いて溶媒留去すると化合物 (b-1-3) が 100 g (収率 50%) 得られた。

[0408] 得られた化合物 (b-1-3) 100 g に MeOH (メタノール) 500 mL と臭化水素酸 (26 Wt %) 78 g を加え 1 時間攪拌した。MeOH をエバポレータで留去した。得られたオイル状化合物をターシャリーブチルメチルエーテルでリソリしたのちろ過することで、化合物 (b-1-4) 90 g (収率 100% 白色固体) を得た。

[0409] 化合物 (b-1-4) 90 g、炭酸カリウム 52 g、ヨウ化カリウム 4.1 g、アセトン 630 mL を加え攪拌した後、化合物 (1-b-5) 75 g

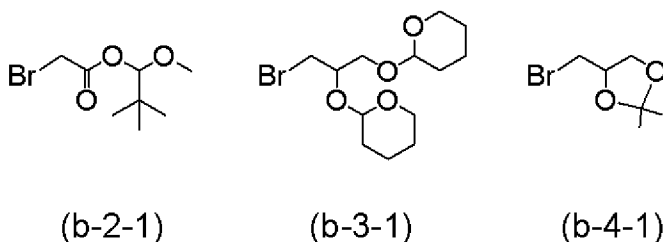
を30分かけて滴下した。塩化アンモニウム水溶液500 mLを加え、エバポレータでアセトンを留去し、化合物(b-1-6)を含む混合物を得た後、水層をヘキサン300 mLで3回洗浄した後、得られた水層にクロロホルム300 mLと化合物(b-1-7) 94 gを加え、1時間攪拌した。クロロホルム層を分液操作し、得られた水層をクロロホルム300 mLで4回抽出した。有機層を合わせエバポレータで溶媒留去したところ、化合物(b-1) 179 g (収率80% 白色固体) が得られた。

[0410] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz in CDCl_3) : (ppm) = 7.76–7.50 (m, 12 H), 7.38–7.20 (m, 2 H), 6.88 (s, 2 H), 4.62 (s, 2 H), 3.10 (m, 3 H), 2.31 (hep, 1 H), 2.92–1.72 (m, 4 H), 1.33 (d, 6 H), 1.28 (d, 12 H), 0.91–0.79 (m, 12 H)

[0411] (合成例2) 化合物(b-2) ~ (b-4) の合成

化合物(b-1-5)を下記化合物(b-2-1) ~ (b-4-1)に変更した以外は合成例1と同様に合成した。

[0412] [化111]

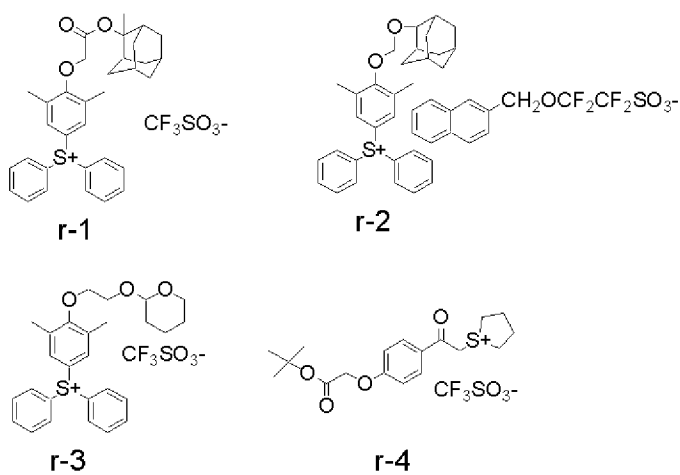


[0413] 酸発生剤としては、上述の化合物(b-1) ~ (b-137)の中から適宜選択して使用した。化合物(b-1) ~ (b-4)は上記化合物に基づき合成した。また、その他の酸発生剤の合成方法についても上述の合成方法と同様である。

化合物(b-47)の、 $^1\text{H-NMR}$ チャート及び $^{19}\text{F-NMR}$ チャートを、それぞれ図1及び2に、化合物(b-66)の $^1\text{H-NMR}$ チャート及び $^{19}\text{F-NMR}$ チャートを、それぞれ図3及び4に示す。

[0414] 比較例として以下の化合物(r-1) ~ (r-4)を用いた。

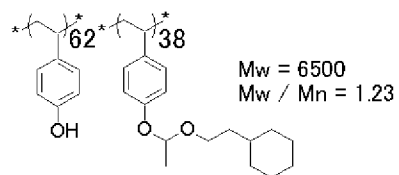
[0415] [化112]



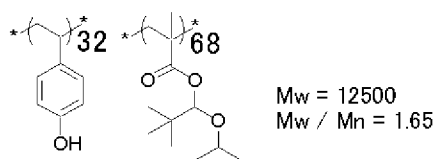
[0416] 以下に、実施例で使用した樹脂（A）の構造式、繰り返し単位の比（モル比）、重量平均分子量及び分散度を示す。

[0417]

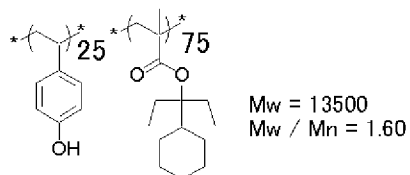
[化113]



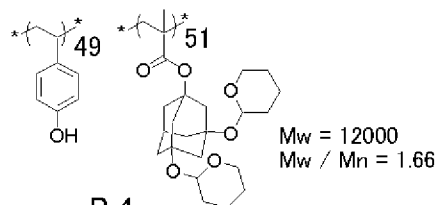
P-1



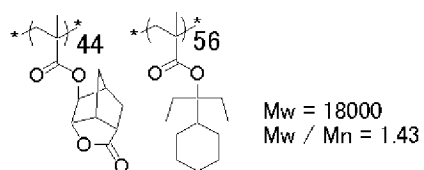
P-2



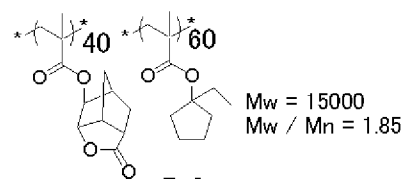
P-3



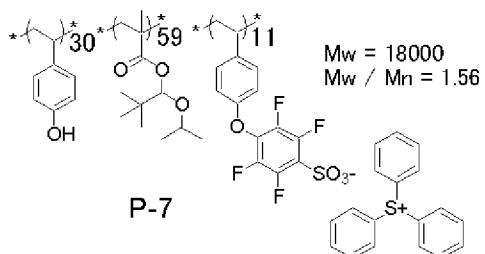
P-4



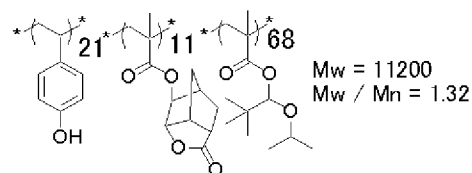
P-5



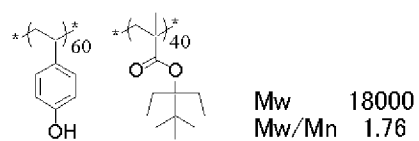
P-6



P-7



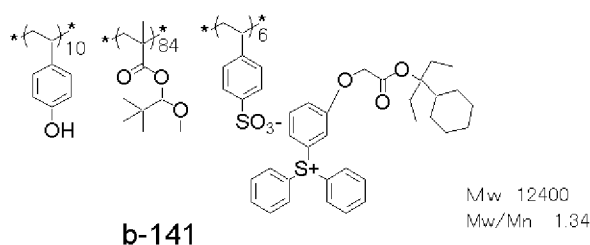
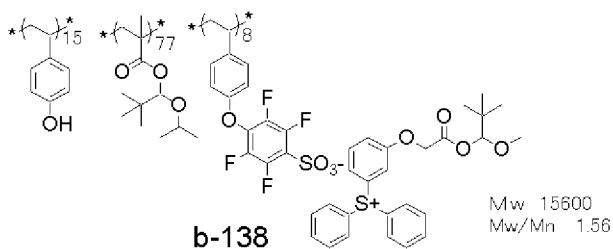
P-8



P-9

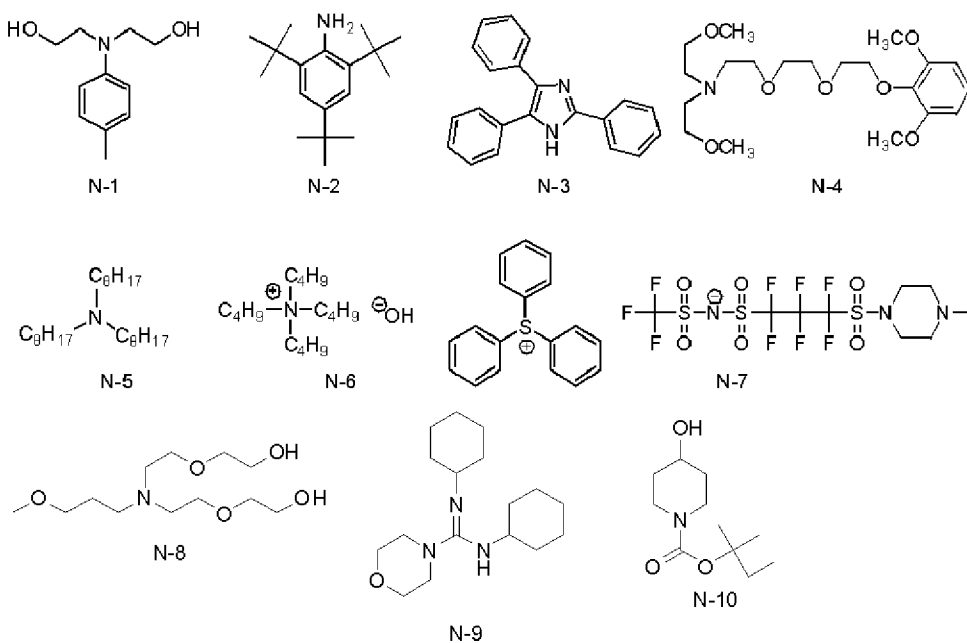
[0418]

[化114]



[0419] 塩基性化合物としては、下記化合物（N-1）～（N-10）の何れかを
用いた。

[0420] [化115]

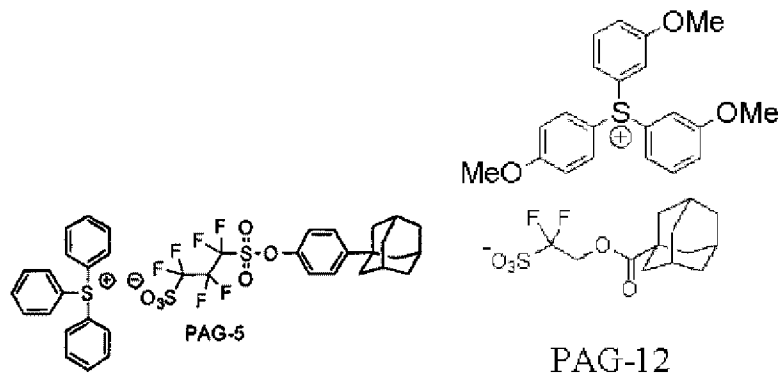


[0421] なお、上記化合物（N-7）は、上述した化合物（PA）に該当するものであり、特開2006-330098号公報の[0354]の記載に基づいて合成した。

[0422] 併用酸発生剤としては、下記化合物を用いた。

[0423]

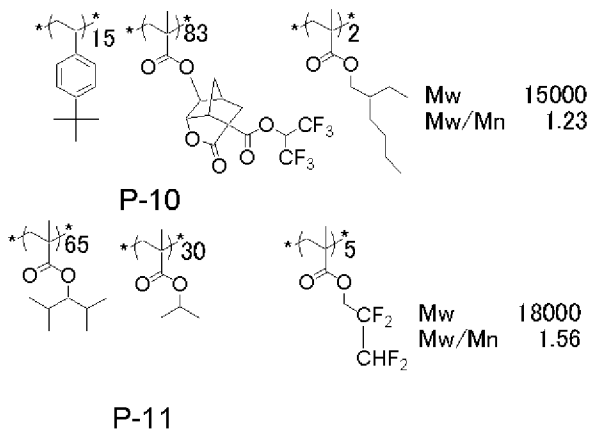
[化116]



[0424] 疎水性樹脂としては、以下のものを用いた。実施例で使用した疎水性樹脂の構造式、繰り返し単位の比（モル比）、重量平均分子量及び分散度を示す。

。

[0425] [化117]



[0426] 界面活性剤としては、下記W-1～W-3を用いた。

W-1：メガファックR08（DIC（株）製；フッ素及びシリコン系）

W-2：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製；シリコン系）

W-3：トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製；フッ素系）

[0427] 溶剤としては、下記S1～S4を適宜混合して用いた。

S1：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；b. p. = 146℃）

S2：プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME；b. p. =

120℃)

S3：乳酸メチル（b. p. = 145℃）

S4：シクロヘキサノン（b. p. = 157℃）

[0428] 現像液としては、以下のものを用いた。

SG-1：2-ノナノン

SG-2：メチルアミルケトン

SG-3：酢酸ブチル

[0429] リンス液として、以下のものを用いた。

SR-1：4-メチル-2-ペンタノール

SR-2：1-ヘキサノール

SR-3：メチルイソブチルカルビノール

[0430] [実施例1-1～1-24、比較例1-1～1-3（電子線（EB）露光）]
]

（1）感活性光線性又は感放射性樹脂組成物の塗液調製及び塗設

下表に示した組成を有する固形分濃度2.5質量%の塗液組成物を0.1μm孔径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、感活性光線性又は感放射性樹脂組成物（レジスト組成物）溶液を得た。

この感活性光線性又は感放射性樹脂組成物溶液を、予めヘキサメチルジシラザン（HMDS）処理を施した6インチSiウェハ上に東京エレクトロン製スピンコーターMark8を用いて塗布し、100℃、60秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚50nmのレジスト膜を得た。

[0431] （2）EB露光及び現像

上記（1）で得られたレジスト膜が塗布されたウェハを、電子線描画装置（（株）日立製作所製HL750、加速電圧50KeV）を用いて、パターン照射を行った。この際、線幅50nmの1：1のラインアンドスペースが形成されるように描画を行った。電子線描画後、ホットプレート上で、110℃で60秒間加熱した後、下表に記載の有機系現像液をパドルして30秒間現像し、下表に記載のリンス液を用いてリンスをした後、4000rpm

の回転数で30秒間ウェハを回転させた後、90℃で60秒間加熱を行うことにより、線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンのレジストパターンを得た。

[0432] (3) レジストパターンの評価

得られたレジストパターンを下記の方法で、孤立スペース解像力、露光ラチチュード(EL)及びパターン形状について評価した。

[0433] (3-1) 孤立スペース解像力

線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンを再現する照射量において、上記孤立スペースパターン(ライン:スペース=5:1)を形成し、限界解像力(ラインとスペースが分離解像する最小のスペース幅)を求めた。そして、この値を「孤立スペース解像力(nm)」とした。

[0434] (3-2) 露光ラチチュード(EL)

線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンを再現する露光量を最適露光量とし、露光量を変化させた際にパターンサイズが $50\text{nm} \pm 10\%$ を許容する露光量幅を求め、この値を最適露光量で割って百分率表示した。値が大きいほど露光量変化による性能変化が小さく、露光ラチチュードが良好である。

[0435] (3-3) パターン形状

得られたレジストパターンを走査型電子顕微鏡(日立社製S4800)を使用して観察し、レジストパターン中腹部の長さ L_1 と最上部の長さ L_2 の比(L_2/L_1)で表した。 L_2/L_1 が1に近いほど良好な形状であるといえる。

[0436] 評価結果を下表に示す。

[0437]

[表2]

	樹脂化合物	光酸発生剤	塩基性化合物	溶剤	界面活性剤	現像液	リンス液	孤立スペース解像性	EL	形状 (L2/L1)
	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量比)	(質量%)			(nm)	(%)	
実施例-1	P-2 82.95	b-1 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-1 0.05	SG-3	SR-3	44	21.8	0.90
実施例-2	P-3 80.95	b-2 35	N-1 4	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	SR-1	40	22.1	0.91
実施例-3	P-4 82.95	b-3 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	46	20.2	0.89
実施例-4	P-2/P-4 42/20.95	b-4 35	N-2 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-2	-	50	19.8	0.90
実施例-5	P-8 82.95	b-5 35	N-1 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	SG-3	-	44	21.6	0.92
実施例-6	P-3 82.95	b-6 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	40	22.3	0.93
実施例-7	P-4 82.95	b-18 35	N-9 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	42	22.1	1.26
実施例-8	P-8 82.95	b-28 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	44	18.0	0.90
実施例-9	P-2 82.95	b-48 35	N-8 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	44	21.0	1.23
実施例-10	P-3 77.95	b-54 20	N-3 2	S1/S2 80/20	W-2 0.05	SG-3	-	42	21.9	1.28
実施例-11	P-4 82.95	b-59 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	40	21.5	1.10
実施例-12	P-8 63	b-61 35	N-5 2	S1/S2/S3 70/20/10	-	SG-1	-	48	20.5	1.11
実施例-13	P-2 82.95	b-62 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	44	21.1	1.07
実施例-14	P-3 82.95	b-64 35	N-3 2	S1/S2 80/20	W-2 0.05	SG-3	-	46	20.8	1.09
実施例-15	P-4 82.95	b-74 35	N-8 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	44	19.4	1.11
実施例-16	P-8 83.95	b-75 35	N-3 1	S1/S2 80/20	W-2 0.05	SG-3	-	44	18.9	1.05
実施例-17	P-2 82.95	b-85 35	N-3 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	44	20.6	1.16
実施例-18	P-3 82.95	b-88 35	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	SG-3	-	44	20.0	1.14
実施例-19	P-4 82.95	b-114 35	N-3 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	SR-2	42	21.8	1.12
実施例-20	P-7 85.95	b-118 10	N-10 4	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	44	21.0	1.09
実施例-21	P-2 82.95	b-1/PAG12 20/15	N-4 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	SG-3	-	44	21.1	0.91
実施例-22	-	b-138 97.95	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-2 0.05	SG-3	-	42	22.6	1.06
実施例-23	-	b-141 97.95	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-2 0.05	SG-3	-	44	22.7	0.92
実施例-24	P-3 87.95	b-6 10	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	42	21.6	0.92
比較例-1	P-4 82.95	r-1 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	88	8.9	1.42
比較例-2	P-6 82.95	r-2 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	90	6.3	1.48
比較例-3	P-4 82.5	r-3 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	90	8.0	1.47

[0438] 上掲の表に記載の結果から、実施例で使用された感活性光線性又は感放射性樹脂組成物は、上記一般式(1)又は(2)で表される化合物を含有していない比較例で使用する感活性光線性又は感放射性樹脂組成物と比較して、EB露光によるネガ型パターン形成において、孤立スペース解像性及び露光ラチチュードに優れ、良好なパターン形状を実現することが明らかである。

[0439] [実施例2-1～2-25、比較例2-1～2-3(極紫外線(EUV)露光)]

(1) 感活性光線性又は感放射性樹脂組成物の塗液調製及び塗設

下表に示した組成を有する固形分濃度1.5質量%の塗液組成物を0.05μm孔径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、感活性光線性又は感放射性樹脂組成物(レジスト組成物)溶液を得た。

この感活性光線性又は感放射性樹脂組成物溶液を、予めヘキサメチルジシラザン（HMDS）処理を施した6インチSiウェハ上に東京エレクトロン製スピンコーターMark 8を用いて塗布し、100℃、60秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚50nmのレジスト膜を得た。

[0440] (2) EUV露光及び現像

上記(1)で得られたレジスト膜の塗布されたウェハを、EUV露光装置（Exitech社製 Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupole、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36）を用い、露光マスク（ライン／スペース＝1／1）を使用して、パターン露光を行った。照射後、ホットプレート上で、110℃で60秒間加熱した後、下表に記載の有機系現像液をパドルして30秒間現像し、下表に記載のリンス液を用いてリンスした後、4000rpmの回転数で30秒間ウェハを回転させた後、90℃で60秒間ベークを行なうことにより、線幅50nmの1：1ラインアンドスペースパターンのレジストパターンを得た。

[0441] (3) レジストパターンの評価

得られたレジストパターンを下記の方法で、孤立スペース解像力、露光ラチチュード（EL）及びパターン形状について評価した。

[0442] (3-1) 孤立スペース解像力

線幅50nmの1：1ラインアンドスペースパターンを再現する露光量において、上記孤立スペースパターン（ライン：スペース＝100：1）を形成し、限界解像力（ラインとスペースが分離解像する最小のスペース幅）を求めた。そして、この値を「孤立スペース解像力（nm）」とした。

[0443] (3-2) 露光ラチチュード（EL）

線幅50nmの1：1ラインアンドスペースパターンのレジストパターンを再現する露光量を最適露光量とし、露光量を変化させた際にパターンサイズが50nm±10%を許容する露光量幅を求め、この値を最適露光量で割って百分率表示した。値が大きいほど露光量変化による性能変化が小さく、

露光ラチチュードが良好である。

[0444] (3-3) パターン形状

得られたレジストパターンを走査型電子顕微鏡（日立社製S4800）を使用して観察し、レジストパターン中腹部の長さL1と最上部の長さL2の比（L2/L1）で表した。L2/L1が1に近いほど良好な形状であるといえる。

[0445] 評価結果を下表に示す。

[0446] [表3]

	樹脂化合物	光酸発生剤	塩基性化合物	溶剤	界面活性剤	現像液	リソス液	孤立スペース 解像性	EL	形状 (L2/L1)
	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量%)			(nm)	(%)	
実施例2-1	P-2 62.95	b-1 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-1 0.05	SG-3	SR-3	26	20.8	0.93
実施例2-2	P-3 60.95	b-2 35	N-1 4	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	SR-1	24	21.0	0.92
実施例2-3	P-4 62.95	b-3 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	28	19.2	0.90
実施例2-4	P-2/P-4 42/20.95	b-4 35	N-5 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-2	-	30	18.9	0.95
実施例2-5	P-8 62.95	b-5 35	N-1 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	SG-3	-	26	20.6	0.90
実施例2-6	P-3/P-11 58.95/3	b-6 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	24	21.2	0.89
実施例2-7	P-4 62.95	b-18 35	N-9 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	24	21.0	1.15
実施例2-8	P-8 62.95	b-28 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	26	15.2	0.90
実施例2-9	P-2 62.95	b-47 35	N-8 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	26	20.0	1.21
実施例2-10	P-3 77.95	b-54 20	N-3 2	S1/S2 80/20	W-2 0.05	SG-3	-	24	20.9	1.22
実施例2-11	P-4 62.95	b-59 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	24	20.5	1.05
実施例2-12	P-8 63	b-66 35	N-2 2	S1/S2/S3 70/20/10	-	SG-1	-	30	19.5	1.08
実施例2-13	P-2 62.95	b-82 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	26	20.1	1.02
実施例2-14	P-3 62.95	b-84 35	N-3 2	S1/S2 80/20	W-2 0.05	SG-3	-	28	19.8	1.04
実施例2-15	P-4 62.95	b-74 35	N-8 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	26	18.5	1.08
実施例2-16	P-8 63.95	b-75 35	N-3 1	S1/S2 80/20	W-2 0.05	SG-3	-	26	18.0	1.00
実施例2-17	P-2 62.95	b-85 35	N-3 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	26	19.8	1.10
実施例2-18	P-3 62.95	b-86 35	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	SG-3	-	26	19.0	1.09
実施例2-19	P-3 62.95	b-114 35	N-3 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	28	19.2	1.15
実施例2-20	P-4 62.95	b-117 35	N-3 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	SR-2	24	20.8	0.87
実施例2-21	P-7 85.95	b-119 10	N-10 4	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	26	20.0	1.04
実施例2-22	P-2 62.95	b-1/PAG12 20/15	N-4 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	SG-3	-	26	20.1	0.92
実施例2-23	-	b-138 97.85	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-2 0.05	SG-3	-	24	21.5	1.01
実施例2-24	-	b-141 97.95	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-2 0.05	SG-3	-	26	21.8	0.93
実施例2-25	P-3 87.95	b-6 10	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	24	20.6	0.90
比較例2-1	P-4 62.95	r-1 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	90	8.5	1.35
比較例2-2	P-8 62.95	r-2 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	70	6.0	1.50
比較例2-3	P-4 62.5	r-3 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	86	7.6	1.52

[0447] 上掲の表に記載の結果から、実施例で使用された感活性光線性又は感放射性樹脂組成物は、上記一般式（1）又は（2）で表される化合物を含有していない比較例で使用する感活性光線性又は感放射性樹脂組成物と比較して、EUV露光におけるネガ型パターン形成において、孤立スペース解像性及び露

光ラチチュードに優れ、良好なパターン形状を実現することが明らかである。

[0448] [実施例 3-1 ~ 3-7、比較例 3-1 及び 3-2 (ArF 露光)]

(1) 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の塗液調製

下記表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 $0.03\ \mu\text{m}$ 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を調製した。

[0449] (2) 露光条件: ArF 液浸露光

シリコンウエハ上に有機反射防止膜 ARC 29SR (日産化学社製) を塗布し、 205°C で 60 秒間ベークを行い、膜厚 $95\ \text{nm}$ の反射防止膜を形成した。その上に感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を塗布し、 100°C で 60 秒間に亘ってベーク (PB) を行い、膜厚 $100\ \text{nm}$ のレジスト膜を形成した。

得られたウエハを ArF エキシマレーザー液浸スキャナー (ASML 社製; XT1700i、NA1.20、C-Quad、アウターシグマ 0.981、インナーシグマ 0.895、XY 偏向) を用い、露光マスク (ライン/スペース=バイナリマスク $60\ \text{nm}/60\ \text{nm}$) を介して、パターン露光を行った。液浸液としては超純水を用いた。その後、 100°C で 60 秒間加熱 (PEB) した。次いで、下表に記載の現像液を 30 秒間パドルして現像し、現像液を振り切りながら下表に記載のリンス液で 30 秒間パドルしてリンスした。続いて、 $4000\ \text{rpm}$ の回転数で 30 秒間ウエハを回転させた後に、 90°C で 60 秒間ベークを行った。このように、線幅 $50\ \text{nm}$ の 1:1 のラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

[0450] (3) レジストパターンの評価

得られたレジストパターンを下記の方法で、孤立スペース解像力、露光ラチチュード (EL) 及びパターン形状について評価した。

[0451] (3-1) 孤立スペース解像力

線幅 $50\ \text{nm}$ の 1:1 ラインアンドスペースパターン孤立スペースパター

ン（ライン：スペース＝１００：１）を再現する露光量において、上記孤立スペースパターン（ライン：スペース＝１００：１）を形成し、限界解像力（ラインとスペースが分離解像する最小のスペース幅）を求めた。そして、この値を「孤立スペース解像力（nm）」とした。

[0452] （３－２）露光ラチチュード（EL）

線幅５０nmの１：１ラインアンドスペースパターンのレジストパターンを再現する露光量を最適露光量とし、露光量を変化させた際にパターンサイズが５０nm±１０％を許容する露光量幅を求め、この値を最適露光量で割って百分率表示した。値が大きいほど露光量変化による性能変化が小さく、露光ラチチュードが良好である。

[0453] （３－３）パターン形状

得られたレジストパターンを、走査型電子顕微鏡（日立社製Ｓ４８００）を使用して観察し、レジストパターン中腹部の長さＬ１と最上部の長さＬ２の比（Ｌ２／Ｌ１）で表した。Ｌ２／Ｌ１が１に近いほど良好な形状であるといえる。

[0454] 評価結果を下表に示す。

[0455] [表４]

	樹脂化合物	光酸発生剤	塩基性化合物	溶剤	界面活性剤	現像液	リンス液	孤立スペース解像性	EL	形状 (L2/L1)
	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量比)	(質量%)			(nm)	(%)	
実施例3-1	P-5/P-11 76.95/3	b-19 15	N-1 5	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	SR-3	42	19.1	1.10
実施例3-2	P-6/P-11 76.95/3	b-21 15	N-1 5	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	SR-3	38	19.4	1.08
実施例3-3	P-5/P-11 76.95/3	b-39 15	N-3 5	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	SR-2	40	20.2	1.10
実施例3-4	P-6/P-11 76.95/3	b-50 15	N-3 5	S1/S2 50/50	W-3 0.05	SG-3	SR-3	40	19.8	1.11
実施例3-5	P-5/P-11 76.95/3	b-110 15	N-4 5	S3/S4 80/20	W-3 0.05	SG-3	SR-3	40	22.1	1.08
実施例3-6	P-6/P-11 84.45/3	b-137 7.5	N-6 5	S3/S4 80/20	W-3 0.05	SG-3	SR-2	38	19.2	0.99
実施例3-7	P-5/P-11 76.95/3	b-21/PA3-5 10/5	N-6 5	S1/S2 50/50	W-3 0.05	SG-3	SR-3	38	19.4	1.08
比較例3-1	P-5/P-11 76.95/3	r-3 15	N-6 5	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	92	5.8	1.16
比較例3-2	P-5/P-11 76.95/3	r-4 15	N-6 5	S1/S2 80/20	W-3 0.05	SG-3	-	92	7.2	1.15

[0456] 上掲の表に記載の結果から、実施例で使用された感活性光線性又は感放射性樹脂組成物は、上記一般式（１）又は（２）で表される化合物を含有していない比較例で使用する感活性光線性又は感放射性樹脂組成物と比較して、ＡｒＦ露光によるネガ型パターン形成において、孤立スペース解像性及び露光ラチチュードに優れ、良好なパターン形状を実現することが明らかである。

[0457] [実施例 4-1 ~ 4-22、比較例 4-1 ~ 4-3 (電子線 (EB) 露光)]

(1) 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の塗液調製及び塗設

下記表に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度 4 質量 % の溶液を調製し、これを 0.10 μm のポアサイズを有するポリテトラフルオロエチレンフィルターで濾過して感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物 (レジスト組成物) を調製した。感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を下記の方法で評価し、結果を下記表に示した。

下表における各成分について、複数使用した場合の比は質量比である。

[0458] (2) EB 露光及び現像

調製した感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120°C で 90 秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、膜厚 100 nm の感活性光線性又は感放射線性膜 (レジスト膜) を形成させた。この感活性光線性又は感放射線性膜を、電子線照射装置 ((株) 日立製作所製 HL 750、加速電圧 50 keV) を用いて電子線照射を行った。照射後直ぐに 110°C で 90 秒間ホットプレート上で加熱した。更に濃度 2.38 質量 % のテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液を用いて 23°C で 60 秒間現像し、30 秒間純水にてリンスした後、スピン乾燥して線幅 50 nm の 1:1 のラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

[0459] (3) レジストパターンの評価

得られたレジストパターンを、実施例 1-1 と同様の方法で、孤立スペース解像力、露光ラチチュード (EL) 及びパターン形状について評価した。

[0460] 評価結果を下表に示す。

[0461]

[表5]

	樹脂化合物	光酸発生剤	塩基性化合物	溶剤	界面活性剤	孤立スペース 解像性	EL	形状 (L2/L1)
	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量比)	(質量%)	(nm)	(%)	
実施例4-1	P-2 77.95	b-1 20	N-1 2	S1/S2 80/20	W-1 0.05	48	17.8	1.15
実施例4-2	P-3 75.95	b-2 20	N-1 4	S1/S2 80/20	W-3 0.05	46	17.2	1.10
実施例4-3	P-1 77.95	b-3 20	N-2 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	50	16.0	1.09
実施例4-4	P-8 77.95	b-5 20	N-7 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	48	17.6	1.09
実施例4-5	P-3 77.95	b-6 20	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	46	17.8	1.13
実施例4-6	P-1 77.95	b-18 20	N-9 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	46	17.7	0.79
実施例4-7	P-8 77.95	b-26 20	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	48	12.4	1.18
実施例4-8	P-2 77.95	b-48 20	N-8 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	48	16.4	0.76
実施例4-9	P-3 87.95	b-54 10	N-3 2	S1/S2 80/20	W-2 0.05	46	17.5	0.75
実施例4-10	P-1 77.95	b-59 20	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	46	17.0	0.90
実施例4-11	P-2 77.95	b-62 20	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	48	16.7	1.01
実施例4-12	P-3 77.95	b-64 20	N-5 2	S1/S2 80/20	W-2 0.05	50	16.6	1.08
実施例4-13	P-1 77.95	b-74 20	N-8 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	48	15.4	1.03
実施例4-14	P-8 78.95	b-75 20	N-3 1	S1/S2 80/20	W-2 0.05	48	14.9	1.04
実施例4-15	P-2 77.95	b-85 20	N-3 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	48	16.9	0.90
実施例4-16	P-3 77.95	b-86 20	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	48	15.9	0.84
実施例4-17	P-1 77.95	b-117 20	N-3 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	46	17.9	1.20
実施例4-18	P-7 90.95	b-119 5	N-10 4	S1/S2 80/20	W-3 0.05	48	16.8	0.85
実施例4-19	P-2 82.95	b-1/PAG12 10/5	N-4 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	48	16.9	1.19
実施例4-20	—	b-138 97.95	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-2 0.05	46	18.2	0.91
実施例4-21	—	b-141 97.95	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-2 0.05	48	18.3	1.15
実施例4-22	P-3 87.95	b-6 10	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	46	17.4	1.15
比較例4-1	P-9 77.95	r-1 20	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	88	9.5	0.50
比較例4-2	P-1 77.95	r-2 20	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	96	8.2	0.55
比較例4-3	P-1 77.95	r-3 20	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	98	7.3	0.51

[0462] 上掲の表に記載の結果から、実施例で使用された感活性光線性又は感放射性樹脂組成物は、上記一般式（１）又は（２）で表される化合物を含有していない比較例で使用する感活性光線性又は感放射性樹脂組成物と比較して、ＥＢ露光によるポジ型パターン形成において、孤立スペース解像性及び露光ラチチュードに優れ、良好なパターン形状を実現することが明らかである。

[0463] 〔実施例５－１～５－２２、比較例５－１～５－３（ＥＵＶ（極紫外線）露光）〕

（１）感活性光線性又は感放射性樹脂組成物の塗液調製及び塗設

下記表に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度４質量％の溶液を調製し、これを０．１０μｍのポアサイズを有するポリテトラフルオロエチレンフィルターで濾過して感活性光線性又は感放射性樹脂組成物

(レジスト組成物)を調製した。感活性光線性又は感放射性樹脂組成物を下記の方法で評価し、結果を下記表に示した。

下表における各成分について、複数使用した場合の比は質量比である。

[0464] (2) EUV露光及び現像

調製した感活性光線性又は感放射性樹脂組成物を、スピンコーターを用いて、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、膜厚100nmの感活性光線性又は感放射性膜(レジスト膜)を形成させた。このレジスト膜の塗布されたウェハをEUV露光装置(Exitech社製 Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupole、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36)を用い、露光マスク(ライン/スペース=1/1)を使用して、パターン露光を行った。露光後直ぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に濃度2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液を用いて23℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、スピン乾燥して線幅50nmの1:1のラインアンドスペースのレジストパターンレジストパターンを得た。

[0465] (3) レジストパターンの評価

得られたレジストパターンを、実施例2-1と同様の方法で、孤立スペース解像力、露光ラチチュード(EL)及びパターン形状について評価した。

[0466] 評価結果を下表に示す。

[0467]

[表6]

	樹脂化合物	光酸発生剤	塩基性化合物	溶剤	界面活性剤	孤立スペース 解像性	EL	形状 (L2/L1)
	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量比)	(質量%)	(nm)	(%)	
実施例5-1	P-2 62.95	b-1 35	N-2 2	S1/S2 80/20	W-1 0.05	30	19.8	1.10
実施例5-2	P-3 60.95	b-2 35	N-1 4	S1/S2 80/20	W-3 0.05	28	20.0	1.12
実施例5-3	P-1 62.95	b-3 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	32	18.2	1.10
実施例5-4	P-8 62.95	b-5 35	N-1 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	30	19.6	1.14
実施例5-5	P-3 62.95	b-6 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	28	20.1	1.13
実施例5-6	P-1 62.95	b-18 35	N-9 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	28	20.0	0.73
実施例5-7	P-8/P-10 59.95/3	b-26 35	N-5 2	S1/S2 80/20	—	30	14.4	1.15
実施例5-8	P-2 62.95	b-48 35	N-8 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	30	19.0	0.76
実施例5-9	P-3 77.95	b-54 20	N-3 2	S1/S2 80/20	W-2 0.05	28	19.9	0.75
実施例5-10	P-1 62.95	b-59 35	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	28	19.5	0.88
実施例5-11	P-2 62.95	b-62 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	30	19.1	0.90
実施例5-12	P-3 62.95	b-64 35	N-7 2	S1/S2 80/20	W-2 0.05	32	18.8	1.02
実施例5-13	P-1 62.95	b-74 35	N-8 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	30	17.6	1.05
実施例5-14	P-8 63.95	b-75 35	N-3 1	S1/S2 80/20	W-2 0.05	30	17.1	0.92
実施例5-15	P-2 62.95	b-85 35	N-3 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	30	18.6	0.84
実施例5-16	P-3 62.95	b-86 35	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	30	18.1	0.84
実施例5-17	P-1 62.95	b-117 35	N-3 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	28	19.8	1.09
実施例5-18	P-7 85.95	b-119 10	N-10 4	S1/S2 80/20	W-3 0.05	30	19.0	0.90
実施例5-19	P-2 62.95	b-1/PAG12 20/15	N-4 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-3 0.05	30	19.1	1.10
実施例5-20	—	b-138 97.95	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-2 0.05	28	20.4	0.91
実施例5-21	—	b-141 97.95	N-3 2	S1/S2/S3 70/20/10	W-2 0.05	30	20.5	1.19
実施例5-22	P-3 87.95	b-6 10	N-1 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	28	19.6	1.17
比較例5-1	P-9 62.95	r-1 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	86	8.1	0.50
比較例5-2	P-1 62.95	r-2 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	92	5.9	0.55
比較例5-3	P-1 62.5	r-3 35	N-6 2	S1/S2 80/20	W-3 0.05	92	6.1	0.51

[0468] 上掲の表に記載の結果から、実施例で使用された感活性光線性又は感放射性樹脂組成物は、上記一般式（１）又は（２）で表される化合物を含有していない比較例で使用する感活性光線性又は感放射性樹脂組成物と比較して、ＥＵＶ露光によるポジ型パターン形成において、孤立スペース解像性及び露光ラチチュードに優れ、良好なパターン形状を実現することが明らかである。

[0469] [実施例６－１～６－７、比較例６－１及び６－２（ＡｒＦ露光）]

（１）感活性光線性又は感放射性樹脂組成物の塗液調製

下表に示した組成を有する固形分濃度３．８質量％の塗液組成物を０．０３μｍ孔径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、感活性光線性又は感放射性樹脂組成物（レジスト組成物）溶液を調製した。

[0470] (2) 露光条件：A r F 液浸露光

12インチのシリコンウエハ上に有機反射防止膜ARC29A（日産化学社製）を塗布し、205℃で、60秒間ベークを行い、膜厚75nmの反射防止膜を形成した。その上に調製した感活性光線性又は感放射性樹脂組成物を塗布し、130℃で、60秒間ベークを行い、膜厚120nmのレジスト膜を形成した。これにA r F エキシマレーザー液浸スキャナー（ASML社製；XT1700i、NA1.20、C-Quad、アウターシグマ0.981、インナーシグマ0.895、XY偏向）を用い、マスクを通して露光した。その後100℃で、60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液（2.38質量%）で30秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥して線幅50nmの1:1のラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

[0471] (3) レジストパターンの評価

得られたレジストパターンを、実施例3-1と同様の方法で、孤立スペース解像力、露光ラチチュード（EL）及びパターン形状について評価した。

[0472] 評価結果を下表に示す。

[0473] [表7]

	樹脂化合物 (質量%)	光酸発生剤 (質量%)	塩基性化合物 (質量%)	溶剤 (質量比)	界面活性剤 (質量%)	孤立スペース 解像性 (nm)	EL (%)	形状 (L2/L1)
実施例6-1	P-5/P-10 76.95/3	b-19 15	N-1 5	S1/S2 80/20	W-3 0.05	48	182	0.91
実施例6-2	P-6/P-10 76.95/3	b-21 15	N-1 5	S1/S2 80/20	W-3 0.05	44	185	0.92
実施例6-3	P-5/P-10 76.95/3	b-39 15	N-3 5	S1/S2 80/20	W-3 0.05	40	192	0.91
実施例6-4	P-6/P-10 76.95/3	b-50 15	N-6 5	S1/S2 50/50	W-3 0.05	42	189	0.90
実施例6-5	P-5/P-10 76.95/3	b-110 15	N-4 5	S3/S4 80/20	W-3 0.05	44	21.0	0.93
実施例6-6	P-6/P-10 84.45/3	b-137 7.5	N-6 5	S3/S4 80/20	W-3 0.05	44	183	1.01
実施例6-7	P-5/P-10 76.95/3	b-21/PAG-5 10/5	N-6 5	S1/S2 50/50	W-3 0.05	44	185	0.92
比較例6-1	P-5/P-10 76.95/3	r-3 15	N-6 5	S1/S2 80/20	W-3 0.05	96	5.5	0.70
比較例6-2	P-5/P-10 76.95/3	r-4 15	N-6 5	S1/S2 80/20	W-3 0.05	96	7.6	0.75

[0474] 上掲の表に記載の結果から、実施例で使用された感活性光線性又は感放射性樹脂組成物は、上記一般式（1）又は（2）で表される化合物を含有していない比較例で使用する感活性光線性又は感放射性樹脂組成物と比較して、A r F 露光によるポジ型パターン形成において、孤立スペース解像性及び露光

ラチチュードに優れ、良好なパターン形状を実現することが明らかである。

産業上の利用可能性

[0475] 本発明によれば、微細（例えば、線幅又はスペース幅50nm以下の）パターン形成の領域において、高い解像性及び露光ラチチュード、並びに良好なパターン形状を実現する化合物、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、並びに、これらを用いた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ができる。

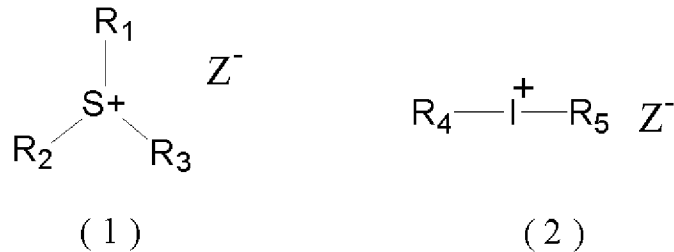
[0476] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2013年3月29日出願の日本特許出願（特願2013-075196）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）又は（２）で表される化合物を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化1]



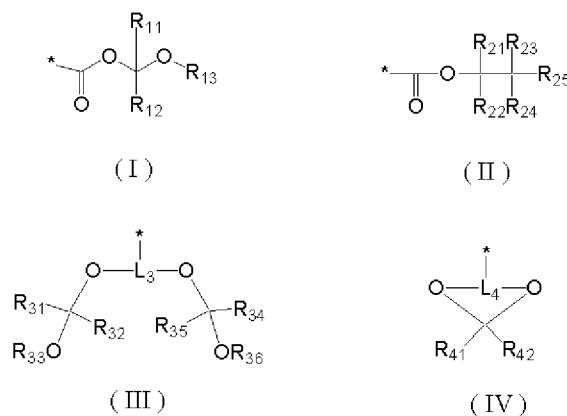
上記一般式中、

$\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ はそれぞれ独立に炭素数30以下の有機基を表す。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。

$\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ のうちの少なくとも1つ、及び、 R_4 及び R_5 のうちの少なくとも1つはそれぞれ下記一般式（Ⅰ）～（Ⅴ）で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基を有する。

Z^- は、非求核性アニオンを表す。

[化2]



上記一般式（Ⅰ）～（Ⅴ）中、

R_{11} は水素原子又はアルキル基を表す。

R_{12} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{13} はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{12} 及び R_{13} は互いに結合して環を形成していてもよい。

$R_{21} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立にアルキル基を表す。

R_{25} は水素原子又はアルキル基を表す。 $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成しても良い。 R_{21} 及び R_{22} は互いに結合して環を形成することはなく、また、 R_{21} 及び R_{22} のうちの少なくとも1つが $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも一つと結合して環を形成することはない。

L_3 は、3価の連結基を表す。

R_{31} 及び R_{34} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R_{32} 及び R_{35} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{33} 及び R_{36} は、それぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{32} 及び R_{33} は、互いに結合して環を形成しても良い。

R_{35} 及び R_{36} は、互いに結合して環を形成しても良い。

L_4 は、3価の連結基を表す。

R_{41} 及び R_{42} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R_{41} 及び R_{42} は、互いに結合して環を形成しても良い。

*は結合手を表す。

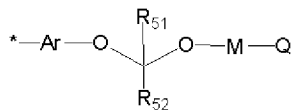
[請求項2] 前記一般式(1)及び(2)において、 Z^- がスルホン酸アニオンを表す請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項3] 前記一般式(1)及び(2)において、 Z^- がベンゼンスルホン酸アニオンを表す請求項2に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項4] 更に、前記一般式(I)～(IV)及び下記一般式(V)のいずれかで表される基を有する樹脂を含有する請求項1～3のいずれか1項

に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化3]



(V)

上記一般式 (V) 中、

Ar は、2 価の芳香環基を表す。

R₅₁ 及び R₅₂ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、1 価の芳香環基、又は、アルキレン基と 1 価の芳香環基とを組み合わせた基を表す。

M は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

Q は、アルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよい 1 価の芳香環基、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。

Q、M 及び R₅₁ のうち 2 つが結合して環を形成してもよい。

* は結合手を表す。

[請求項5] 前記樹脂が、前記一般式 (I) 又は (II) で表される基を有する樹脂である請求項 4 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項6] 前記一般式 (1) で表される化合物を含有する請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項7] X 線、電子線又は極紫外線露光用である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物からなるレジスト膜。

[請求項9] 請求項 8 に記載のレジスト膜を露光する工程、及び露光した膜を現像する工程を含むパターン形成方法。

[請求項10] 前記露光が、電子線又は極紫外線を用いて行われる請求項 9 に記載

のパターン形成方法。

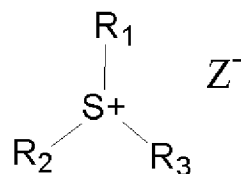
[請求項11] 前記現像が、有機溶剤を含む現像液を用いて行われる請求項9又は10に記載のパターン形成方法。

[請求項12] 請求項9～11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13] 請求項12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。

[請求項14] 一般式(1)で表される化合物。

[化4]



(1)

上記一般式中、

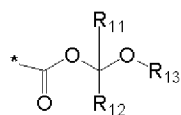
$\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ はそれぞれ独立に炭素数30以下のアリール基を表す。

$\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。

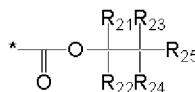
$\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ のうちの少なくとも1つはそれぞれ下記一般式(Ⅰ)～(Ⅴ)で表される基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基を有する。

Z^- は、スルホン酸アニオンを表す。

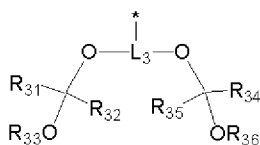
[化5]



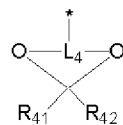
(I)



(II)



(III)



(IV)

上記一般式 (I) ~ (IV) 中、

R_{11} は水素原子又はアルキル基を表す。

R_{12} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{13} はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{12} 及び R_{13} は互いに結合して環を形成していてもよい。

$R_{21} \sim R_{24}$ は、それぞれ独立にアルキル基を表す。

R_{25} は水素原子又はアルキル基を表す。 $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成しても良い。 R_{21} 及び R_{22} は互いに結合して環を形成することはなく、また、 R_{21} 及び R_{22} のうちの少なくとも1つが $R_{23} \sim R_{25}$ のうちの少なくとも一つと結合して環を形成することはない。

L_3 は、3価の連結基を表す。

R_{31} 及び R_{34} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

R_{32} 及び R_{35} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{33} 及び R_{36} は、それぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_{32} 及び R_{33} は、互いに結合して環を形成しても良い。

R_{35} 及び R_{36} は、互いに結合して環を形成しても良い。

L_4 は、3 価の連結基を表す。

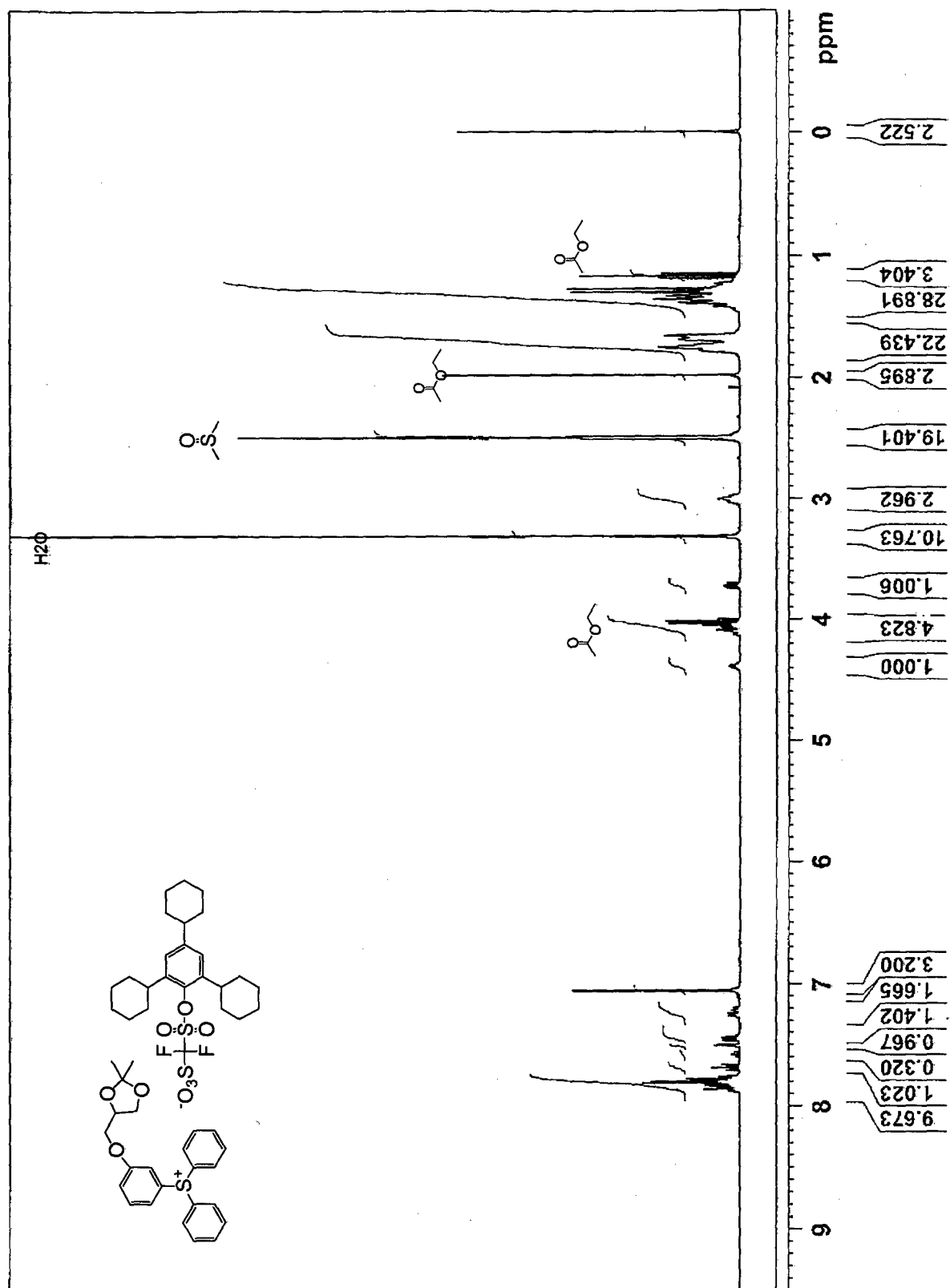
R_{41} 及び R_{42} は、それぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す

。

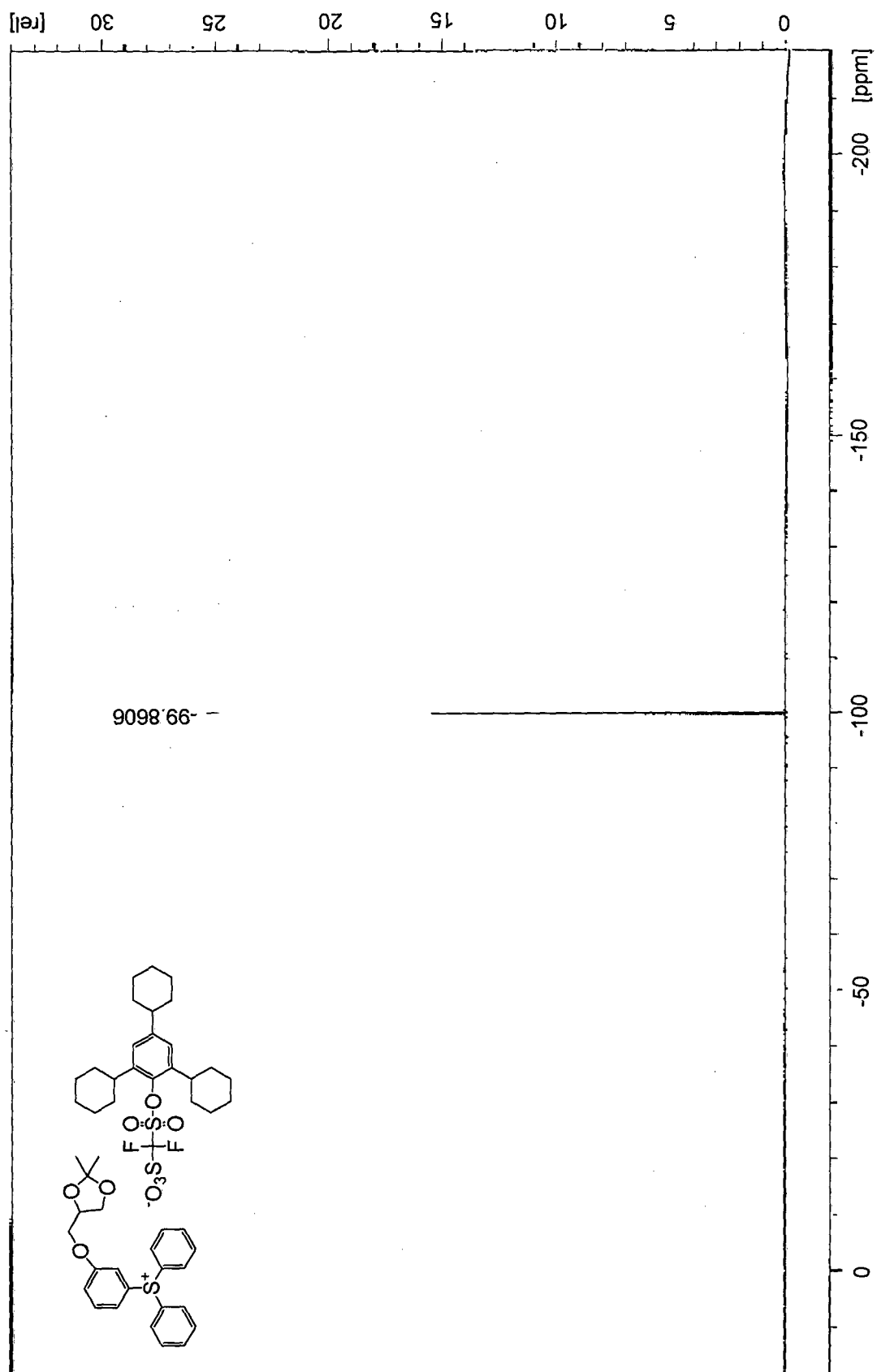
R_{41} 及び R_{42} は、互いに結合して環を形成しても良い。

* は結合手を表す。

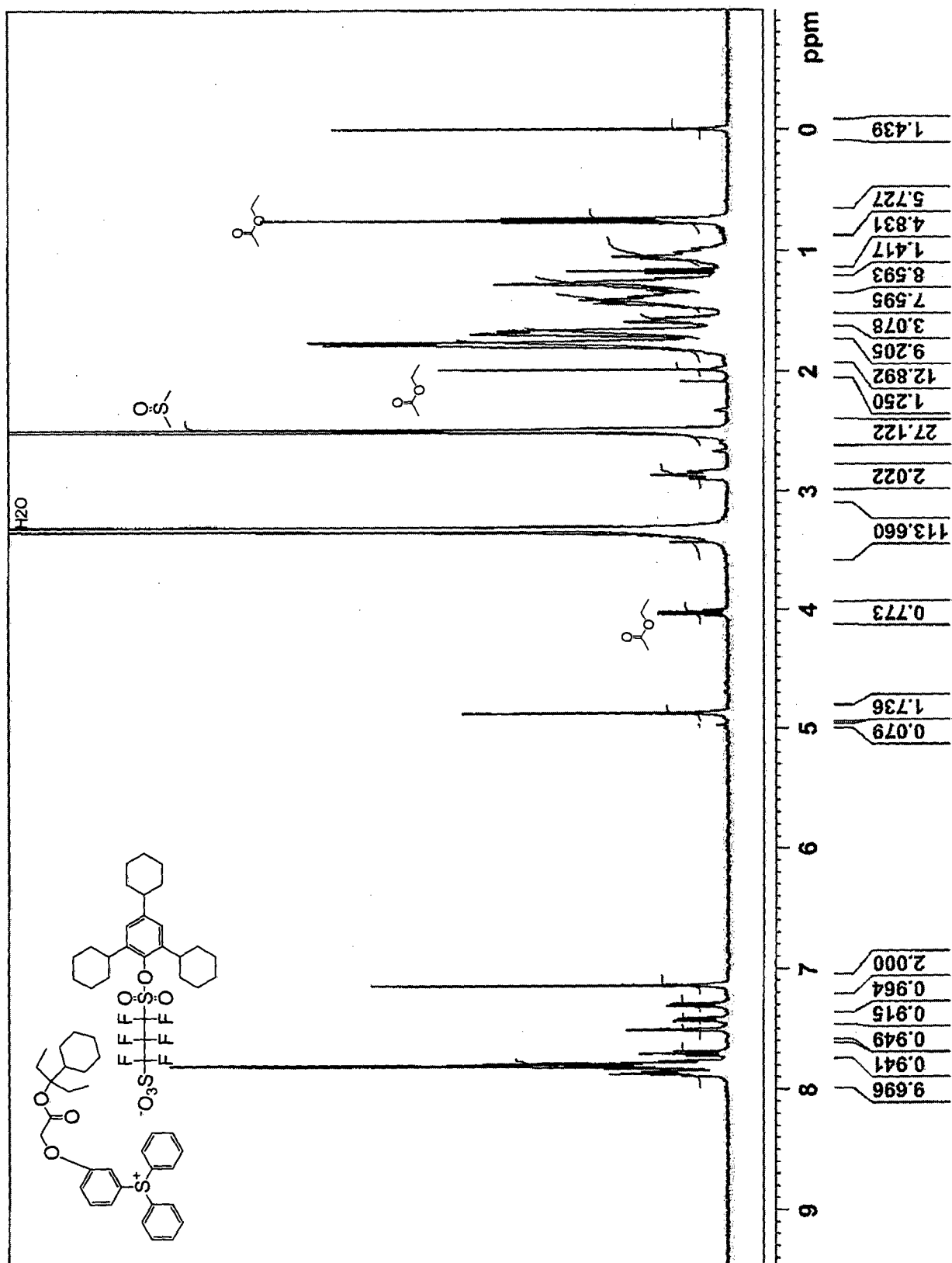
[図 1]



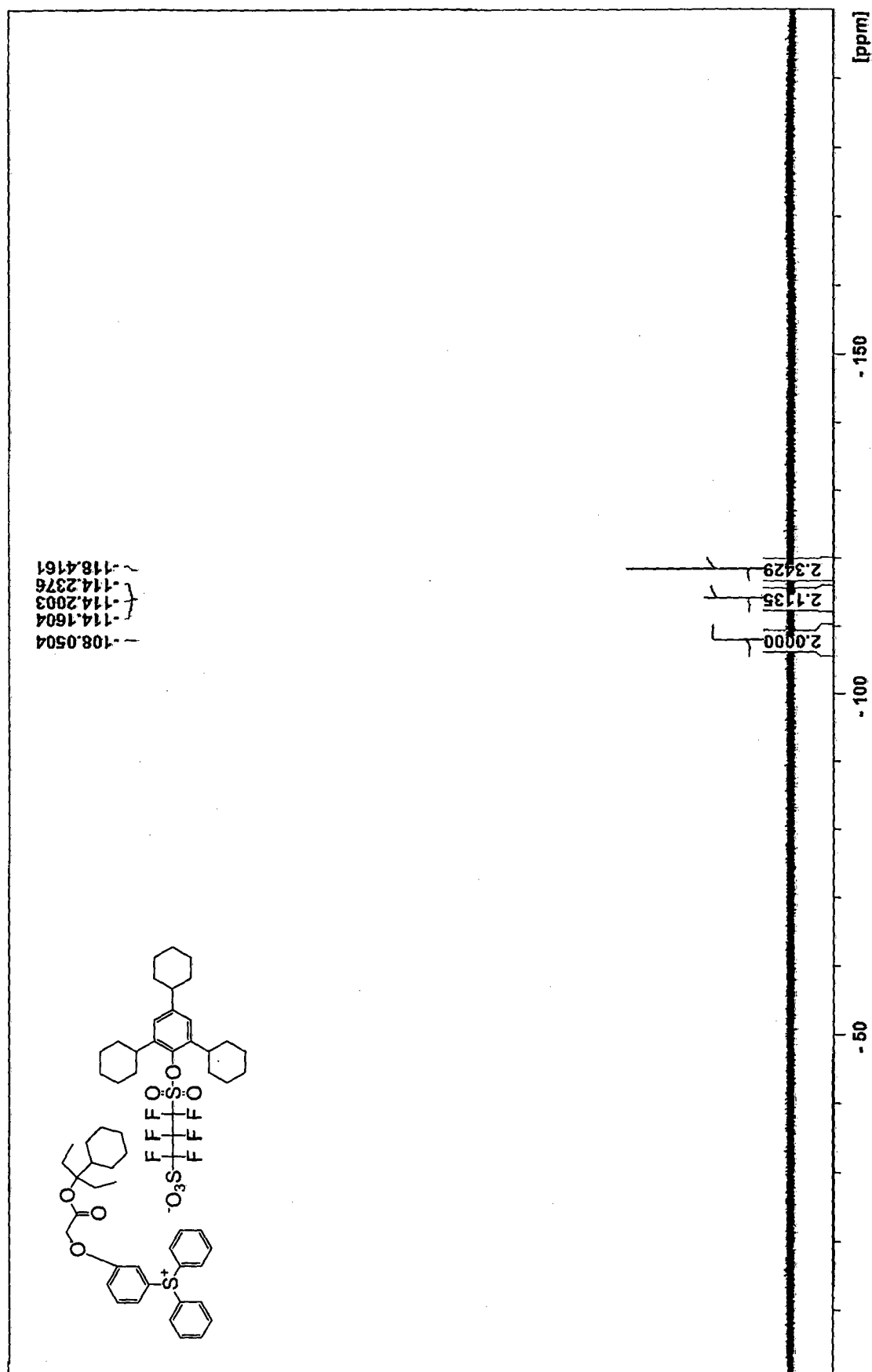
[図 2]



[図 3]



[図 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i, C07C381/12(2006.01)i, C08F12/30(2006.01)i, C08F20/38(2006.01)i, C08K5/36(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004, C07C381/12, C08F12/30, C08F20/38, C08K5/36, C08L101/00, G03F7/038, G03F7/039, G03F7/32

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
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.
A	JP 2012-237983 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 06 December 2012 (06.12.2012), (Family: none)	1-14
A	JP 2011-006400 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 13 January 2011 (13.01.2011), & US 2010/0304296 A1 & CN 101898987 A & KR 10-2010-0129189 A & TW 201105621 A	1-14
A	JP 2013-033229 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 February 2013 (14.02.2013), (Family: none)	1-14
A	JP 2012-242657 A (Fujifilm Corp.), 10 December 2012 (10.12.2012), (Family: none)	1-14

☒ 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
27 March, 2014 (27.03.14)

Date of mailing of the international search report
08 April, 2014 (08.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055678

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-247502 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 13 December 2012 (13.12.2012), & US 2012/0301829 A1 & TW 201311697 A	1-14
A	JP 2006-241384 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 September 2006 (14.09.2006), (Family: none)	1-14
A	JP 2004-250427 A (JSR Corp.), 09 September 2004 (09.09.2004), & US 2005/0053861 A1	1-14
P, A	JP 2013-182023 A (Fujifilm Corp.), 12 September 2013 (12.09.2013), (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, C07C381/12(2006.01)i, C08F12/30(2006.01)i, C08F20/38(2006.01)i, C08K5/36(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/004, C07C381/12, C08F12/30, C08F20/38, C08K5/36, C08L101/00, G03F7/038, G03F7/039, G03F7/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

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
A	JP 2012-237983 A（住友化学株式会社）2012. 12. 06, （ファミリーなし）	1 - 1 4
A	JP 2011-006400 A（住友化学株式会社）2011. 01. 13, & US 2010/0304296 A1 & CN 101898987 A & KR 10-2010-0129189 A & TW 201105621 A	1 - 1 4
A	JP 2013-033229 A（住友化学株式会社）2013. 02. 14, （ファミリーなし）	1 - 1 4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

外川 敬之

2 H

3 7 1 8

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
A	JP 2012-242657 A (富士フイルム株式会社) 2012. 12. 10, (ファミリーなし)	1 - 1 4
A	JP 2012-247502 A (東京応化工業株式会社) 2012. 12. 13, & US 2012/0301829 A1 & TW 201311697 A	1 - 1 4
A	JP 2006-241384 A (富士写真フイルム株式会社) 2006. 09. 14, (ファミリーなし)	1 - 1 4
A	JP 2004-250427 A (J S R 株式会社) 2004. 09. 09, & US 2005/0053861 A1	1 - 1 4
P, A	JP 2013-182023 A (富士フイルム株式会社) 2013. 09. 12, (ファミリーなし)	1 - 1 4