

(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
2015 年 2 月 5 日(05.02.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/015984 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/038 (2006.01) **G03F 7/039** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/067442
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 30 日(30.06.2014)
- (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 2013-161903 2013 年 8 月 2 日(02.08.2013) 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: 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). 滝沢 裕雄(TAK-IZAWA 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).
- (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).

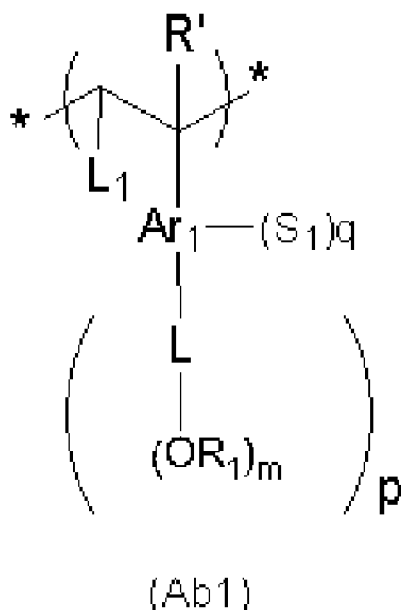
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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

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



(57) Abstract: A pattern forming method includes, in this order, a process (1) for forming a film using an actinic ray sensitive or radiation sensitive resin composition containing a resin (Ab) which has a repeating unit represented by a general formula (Ab1) shown below, a process (2) for exposing the film, and a process (4) for forming a negative pattern by developing with a developer containing an organic solvent after exposure. Thereby, a pattern forming method which simultaneously satisfies high sensitivity, high resolution on forming an isolated line pattern, a favorable pattern shape, and high dry etching resistance, an actinic ray sensitive or radiation sensitive resin composition and a resist film used for the pattern forming method, and a method for manufacturing an electronic device using the same and the electronic device are provided. [Chemical formula 1] In the general formula (Ab1), R' represents a hydrogen atom, alkyl group, or halogen atom; L₁ represents a hydrogen atom or an alkyl group, and L₁ and Ar₁ may be coupled with each other to form a ring wherein L₁ represents an alkylene group or a carbonyl group; Ar₁ represents an aromatic ring group with a valence of (p + q + 1); L represents a linking group with a valence of (m + 1); S₁ represents an organic group; (OR₁) represents a group which is dissolved by acid to generate an alcoholic hydroxy group; when multiple S₁s, Ls, and R₁s exist, the multiple S₁s, Ls, and R₁s may be respectively the same or different, and the multiple R₁s may bond together to form a ring; m represents an integer of 1 or more; p represents an integer of 1 or more; and q represents an integer of 0 or more.

(57) 要約:

[続葉有]



下記一般式 (A b 1) で表される繰り返し単位を有する樹脂 (A b) を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成する工程 (1)、前記膜を露光する工程 (2)、及び、露光後に有機溶剤を含む現像液を用いて現像を行い、ネガ型パターンを形成する工程 (4) をこの順序で含むパターン形成方法により、高感度、孤立ラインパターン形成時における高い解像力、良好なパターン形状、並びに、高いドライエッチング耐性を同時に満足するパターン形成方法、これに供せられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物及びレジスト膜、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。一般式 (A b 1) 中、 R' は水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を表す。 L_1 は水素原子又はアルキル基を表し、 L_1 と Ar_1 とが連結して環を形成しても良く、その場合、 L_1 はアルキレン基又はカルボニル基を表す。 Ar_1 は $(p+q+1)$ 価の芳香環基を表す。 L は $(m+1)$ 価の連結基を表す。 S_1 は有機基を表す。 (OR_1) は、酸の作用により分解してアルコール性水酸基を生じる基を表す。 S_1 、 L 及び R_1 が複数存在する場合、複数の S_1 、 L 及び R_1 は、それぞれ同一であっても異なっても良く、複数の R_1 は互いに結合して環を形成してもよい。 m は 1 以上の整数を表す。 p は 1 以上の整数を表し、 q は 0 以上の整数を表す。

明 細 書

発明の名称：

パターン形成方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、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리케이션プロセスに好適に用いられる、有機溶剤を含む現像液を用いたパターン形成方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、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、有機溶剤を含む現像液を用いたパターン形成方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、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] これら電子線やＸ線、あるいはＥＵＶ光リソグラフィーは、次世代若しくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像性のレジスト組成物が望まれている。

特にウェハー処理時間の短縮化のため、高感度化は非常に重要な課題であ

るが、高感度化を追求しようとする、パターン形状や、限界解像線幅で表される解像力が低下してしまい、これらの特性を同時に満足するレジスト組成物の開発が強く望まれている。

[0004] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物には、一般に、アルカリ現像液に難溶性若しくは不溶性の樹脂を用い、放射線の露光によって露光部をアルカリ現像液に対し可溶化することでパターンを形成する「ポジ型」と、アルカリ現像液に可溶性の樹脂を用い、放射線の露光によって露光部をアルカリ現像液に対して難溶化若しくは不溶化することでパターンを形成する「ネガ型」とがある。

かかる電子線、X線、あるいはEUV光を用いたリソグラフィプロセスに適した感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物としては、高感度化の観点から主に酸触媒反応を利用した化学増幅型ポジ型レジスト組成物が検討され、主成分としてアルカリ現像液には不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる性質を有する樹脂、及び酸発生剤からなる化学増幅型ポジ型レジスト組成物が有効に使用されている（たとえば、特許文献1～3参照）。

[0005] 一方、半導体素子等の製造にあたってはライン、トレンチ、ホール、など種々の形状を有するパターン形成の要請がある。種々の形状を有するパターン形成の要請に応えるためにはポジ型だけではなく、ネガ型の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の開発も行われている。

超微細パターンの形成においては、解像力の低下、パターン形状の更なる改良が求められている。

この課題を解決するために、酸分解性樹脂をアルカリ現像液以外の現像液を用いて現像する方法も提案されている（たとえば、特許文献4及び5参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開2013-100471号公報

特許文献2：日本国特開 2 0 1 3 － 1 0 0 4 7 2 号公報

特許文献3：日本国特開 2 0 1 3 － 1 0 0 4 7 3 号公報

特許文献4：日本国特開 2 0 1 3 － 6 8 6 7 5 号公報

特許文献5：日本国特開 2 0 1 1 － 2 2 1 5 1 3 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記のパターン形成方法においては、感度、孤立ラインパターン形成時における解像力、パターン形状、並びに、ドライエッチング耐性について、更なる改善が求められており、これらの特性を高いレベルで同時に満足するパターン形成方法が求められている。

[0008] 本発明の目的は、上記課題に鑑み、半導体素子の微細加工における性能向上技術の課題を解決することであり、高感度、孤立ラインパターン形成時における高い解像力、良好なパターン形状、並びに、高いドライエッチング耐性を同時に満足するパターン形成方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、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。

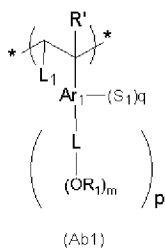
課題を解決するための手段

[0009] すなわち本発明は以下の通りである。

[1]

下記一般式（A b 1）で表される繰り返し単位を有する樹脂（A b）を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成する工程（1）、前記膜を露光する工程（2）、及び、露光後に有機溶剤を含む現像液を用いて現像を行い、ネガ型パターンを形成する工程（4）をこの順序で含むパターン形成方法。

[化1]



一般式 (A b 1) 中、

R' は水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を表す。

L₁ は水素原子又はアルキル基を表し、L₁ と A r₁ とが連結して環を形成しても良く、その場合、L₁ はアルキレン基を表す。

A r₁ は (p + q + 1) 価の芳香環基を表す。

L は (m + 1) 価の連結基を表す。

S₁ は有機基を表す。

O R₁ は、酸の作用により分解してアルコール性水酸基を生じる基を表す。

S₁、L 及び R₁ が複数存在する場合、複数の S₁、複数の L 及び複数の R₁ は、それぞれ同一であっても異なっても良く、複数の R₁ は互いに結合して環を形成してもよい。

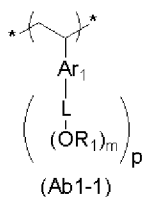
m は 1 以上の整数を表す。

p は 1 以上の整数を表し、q は 0 以上の整数を表す。

[2]

前記一般式 (A b 1) で表される繰り返し単位が、下記一般式 (A b 1 - 1) で表される繰り返し単位である [1] に記載のパターン形成方法。

[化2]



一般式 (A b 1 - 1) 中、

A r₁ は (p + 1) 価の芳香環基を表す。

L は (m + 1) 価の連結基を表す。

OR_1 は、酸の作用により分解してアルコール性水酸基を生じる基を表す。

L 及び R_1 が複数存在する場合、複数の L 及び複数の R_1 は、それぞれ同一であっても異なっても良く、複数の R_1 は互いに結合して環を形成してもよい。

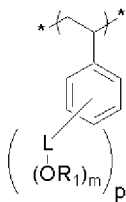
m は 1 以上の整数を表す。

p は 1 以上の整数を表す。

[3]

前記一般式 (Ab1-1) で表される繰り返し単位が、下記一般式 (Ab1-1-1) で表される繰り返し単位である [2] に記載のパターン形成方法。

[化3]



(Ab1-1-1)

一般式 (Ab1-1-1) 中、

L は $(m+1)$ 価の連結基を表す。

OR_1 は、酸の作用により分解してアルコール性水酸基を生じる基を表す。

L 及び R_1 が複数存在する場合、複数の L 及び複数の R_1 は、それぞれ同一であっても異なっても良く、複数の R_1 は互いに結合して環を形成してもよい。

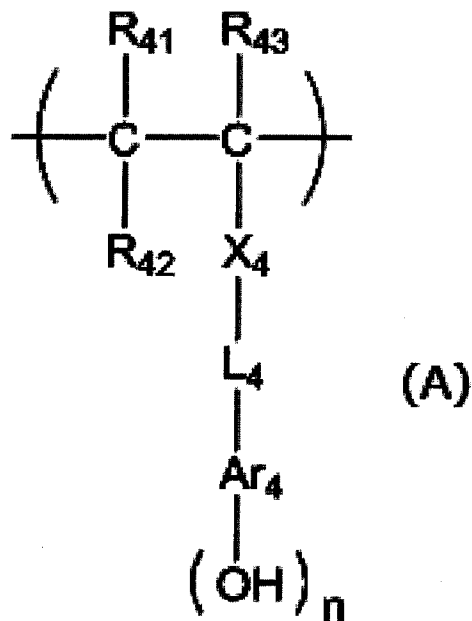
m は 1 以上の整数を表す。

p は 1 以上の整数を表す。

[4]

前記樹脂 (Ab) が更に、下記一般式 (A) で表される繰り返し単位を有する [1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

[化4]



一般式 (A) 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 又は X_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、アルキレン基、 $-COO-$ 、又は $-CONR_{64}-$ を表す。ここで、 R_{64} は水素原子又はアルキル基を表す。

L_4 は、単結合、 $-COO-$ 、又はアルキレン基を表す。

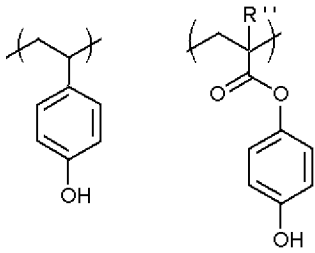
Ar_4 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{42} と結合して環を形成している場合には $(n+2)$ 価の芳香環基を表す。

n は、1～4の整数を表す。

[5]

前記一般式 (A) で表される繰り返し単位が、下記式 (A1) 又は (A2) で表される繰り返し単位である [4] に記載のパターン形成方法。

[化5]



(A1)

(A2)

一般式 (A2) 中、

R' ' は、水素原子又はメチル基を表す。

[6]

前記工程 (2) における露光が、電子線又は極紫外線による露光である [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

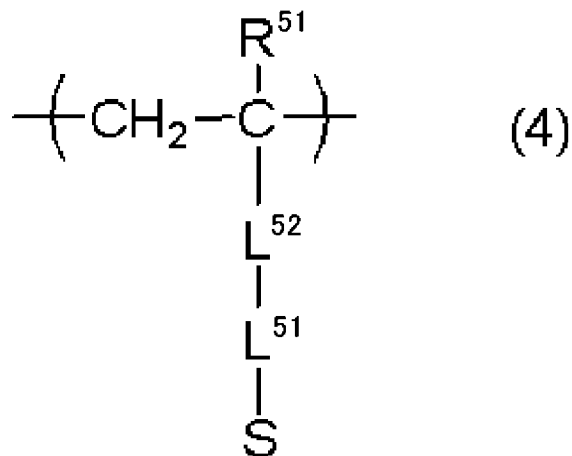
[7]

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、更に、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含む、[1] ~ [6] のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

[8]

前記樹脂 (A b) が下記一般式 (4) により表される繰り返し単位を有する樹脂である [1] ~ [7] のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

[化6]



一般式 (4) 中、

R^{51} は、水素原子又はメチル基を表す。 L^{51} は、単結合又は2価の連結基を表す。 L^{52} は、2価の連結基を表す。 S は、活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生させる構造部位を表す。

〔9〕

〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載のパターン形成方法に供せられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔10〕

〔9〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成されるレジスト膜。

〔11〕

〔1〕～〔8〕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。

〔12〕

〔11〕に記載の電子デバイスの製造方法により製造される電子デバイス。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、高感度、孤立ラインパターン形成時における高い解像力、良好なパターン形状、並びに、高いドライエッチング耐性を同時に満足するパターン形成方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、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できる。

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。

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

本明細書における「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。

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。

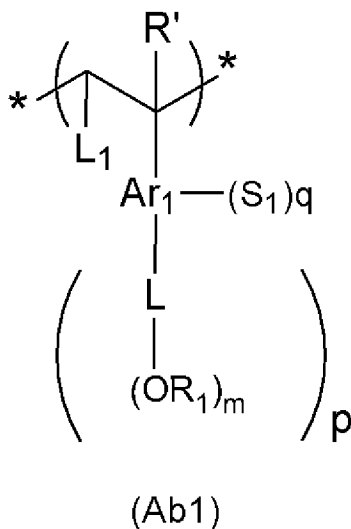
[0012] [パターン形成方法]

まず、本発明のパターン形成方法を説明する。

本発明のパターン形成方法は、

下記一般式（Ab1）で表される繰り返し単位を有する樹脂（Ab）を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成する工程（1）（以下、「製膜工程」とも言う。）、前記膜を露光する工程（2）（以下、「露光工程」とも言う。）、及び、露光後に有機溶剤を含む現像液を用いて現像を行い、ネガ型パターンを形成する工程（4）（以下、「現像工程」とも言う。）をこの順序で含む。

[0013] [化7]



[0014] 一般式（Ab1）中、

R' は水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を表す。

L_1 は水素原子又はアルキル基を表し、 L_1 と $A r_1$ とが連結して環を形成しても良く、その場合、 L_1 はアルキレン基を表す。

$A r_1$ は $(p + q + 1)$ 価の芳香環基を表す。

L は $(m + 1)$ 価の連結基を表す。

S_1 は有機基を表す。

$O R_1$ は、酸の作用により分解してアルコール性水酸基を生じる基を表す。

S_1 、 L 及び R_1 が複数存在する場合、複数の S_1 、 L 及び R_1 は、それぞれ同一であっても異なっても良く、複数の R_1 は互いに結合して環を形成してもよい。

m は1以上の整数を表す。

p は1以上の整数を表し、 q は0以上の整数を表す。

[0015] 上記の本発明のパターン形成方法によれば、高感度、孤立ラインパターン形成時における高い解像力、良好なパターン形状を同時に満足するパターン形成方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、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できる。その理由は定かではないが、以下のように推定される。

[0016] 本発明のパターン形成方法に用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が含有する樹脂 ($A b$) は、上記一般式 ($A b 1$) で表される繰り返し単位中に、 $A r_1$ としての芳香環基を有している。これにより、露光部において、芳香環が二次電子を十分に放出し、樹脂が極性基を生じる反応が効率良く進行するため、高感度となると考えられる。

また、芳香環は、他の芳香環と $\pi - \pi$ 相互作用を呈するため、本発明において用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成されるレジスト膜の強度は、樹脂が芳香環を有していないレジスト膜の強度と比較して高い。これにより、ドライエッチング耐性が向上するものと考えられる。

更に、上記一般式 ($A b 1$) で表される繰り返し単位が、酸の作用により分解して生成するアルコール性水酸基を生じる繰り返し単位は、例えば、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位と比較して、有機溶剤を含有する現

像液に対する親和性が低い。よって、露光部の当該現像液に対する溶解速度を十分に低くできるため、パターン形状が良化するものと考えられる。また、一般に、孤立ラインパターンはパターン倒れが起こりやすく、高い解像性が得られにくい。が、本発明によれば、上記のように、露光部の当該現像液に対する溶解速度が十分に低い上、芳香環を有する一般式（A b 1）で表される繰り返し単位を有する樹脂を含有する露光部は、基板に対する密着性が高い。これにより、パターン倒れが起こりにくく、特に孤立ラインパターンの解像性の向上に寄与するものと考えられる。

[0017] （１）製膜工程

本発明は、上記した感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成されるレジスト膜にも関する。

より具体的には、レジスト膜の形成は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の後述する各成分を溶剤に溶解し、必要に応じてフィルター濾過した後、支持体（基板）に塗布して行うことができる。フィルターとしては、ポアサイズ $0.5\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

組成物は、集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン、二酸化シリコン被覆）上にスピナー等の適当な塗布方法により塗布される。その後乾燥し、感光性の膜を形成する。乾燥の段階では加熱（プリベーク）を行うことが好ましい。

膜厚には特に制限はないが、好ましくは $10\sim500\ \text{nm}$ の範囲に、より好ましくは $10\sim200\ \text{nm}$ の範囲に、更により好ましくは $10\sim100\ \text{nm}$ の範囲に調整する。スピナーにより感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を塗布する場合、その回転速度は、通常 $500\sim3000\ \text{rpm}$ 、好ましくは $800\sim2000\ \text{rpm}$ 、より好ましくは $1000\sim1500\ \text{rpm}$ である。

加熱（プリベーク）の温度は $60\sim200\ ^\circ\text{C}$ で行うことが好ましく、 80

～150℃で行うことがより好ましく、90～140℃で行うことが更に好ましい。

加熱（プリベーク）の時間は、特に制限はないが、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。

必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。更に感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の下層に反射防止膜を塗布して用いることもできる。反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。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DUV30シリーズや、DUV40シリーズ、シプレー社製のAR2、AR3、AR5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

[0018] (2) 露光工程

[0019] 露光は、活性光線又は放射線により行う。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、極紫外線（以下、「EUV光」とも言う）及び電子線（以下、「EB」とも言う）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、極紫外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、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。

[0020] (3) ベーク工程

露光後、現像を行う前にベーク（加熱）を行うことが好ましい。

加熱温度は60～150℃で行うことが好ましく、80～150℃で行うことがより好ましく、90～140℃で行うことが更に好ましい。

加熱時間は特に限定されないが、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（Post Bake）を含むことも好ましい。加熱温度及び加熱時間は上述の通りである。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。

[0021] (4) 現像工程

本発明においては、有機溶剤を含む現像液を用いて現像を行う。

[0022] ・現像液

現像液の蒸気圧（混合溶媒である場合は全体としての蒸気圧）は、20℃に於いて、5 kPa以下が好ましく、3 kPa以下が更に好ましく、2 kPa以下が特に好ましい。有機溶剤の蒸気圧を5 kPa以下にすることにより、現像液の基板上あるいは現像カップ内での蒸発が抑制され、ウ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ものと考えられる。

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

[0023] 本発明において、エステル系溶剤とは分子内にエステル基を有する溶剤のことであり、ケトン系溶剤とは分子内にケトン基を有する溶剤のことであり、アルコール系溶剤とは分子内にアルコール性水酸基を有する溶剤のことであり、アミド系溶剤とは分子内にアミド基を有する溶剤のことであり、エーテル系溶剤とは分子内にエーテル結合を有する溶剤のことである。これらの中には、1分子内に上記官能基を複数種類有する溶剤も存在するが、その場

合は、その溶剤の有する官能基を含むいずれの溶剤種にも該当するものとする。例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテルは、上記分類中の、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤いずれにも該当するものとする。また、炭化水素系溶剤とは置換基を有さない炭化水素溶剤のことである。

特に、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも1種類の溶剤を含有する現像液であることが好ましい。

[0024] エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA；別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、プロピレング

リコールジアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート等を挙げることができる。

[0025] ケトン系溶剤としては、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等を挙げることができる。

[0026] 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、3-メトキシ-1-ブタ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（PGME；別名1-メトキシ-2-プロパノール）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテ

ル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等の水酸基を含有するグリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。これらの中でもグリコールエーテル系溶剤を用いることが好ましい。

[0027] エーテル系溶剤としては、例えば、上記水酸基を含有するグリコールエーテル系溶剤の他、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等の水酸基を含有しないグリコールエーテル系溶剤、アニソール、フェネトール等の芳香族エーテル溶剤、ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、パーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等が挙げられる。好ましくは、グリコールエーテル系溶剤、又はアニソールなどの芳香族エーテル溶剤を用いる。

[0028] 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。

[0029] 炭化水素系溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、2,2,4-トリメチルペンタン、2,2,3-トリメチルヘキサン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶剤、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、1-メチルプロピルベンゼン、2-メチルプロピルベンゼン、ジメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、エチルメチルベンゼン、トリメチルベンゼン、エチルジメチルベンゼン、ジプロピルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶剤が挙げられる。これらの中でも、芳香族炭化水素系溶剤が好ましい。

[0030] 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。

現像液における有機溶剤（複数混合の場合は合計）の濃度は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは90質量%以上である。特に好ましくは、実質的に有機溶剤のみからなる場合である。なお、実質的に有機溶剤のみからなる場合とは、微量の界面活性剤、酸化防止剤、安定剤、消泡剤などを含有する場合を含むものとする。

[0031] 上記溶剤のうち、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、2-ヘプタノン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。

現像液として用いる有機溶剤としては、エステル系溶剤を好適に挙げることができる。

エステル系溶剤としては、後述する一般式（S1）で表される溶剤又は後述する一般式（S2）で表される溶剤を用いることがより好ましく、一般式（S1）で表される溶剤を用いることが更により好ましく、酢酸アルキルを用いることが特に好ましく、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチルを用いることが最も好ましい。

[0032] $R-C(=O)-O-R'$ 一般式（S1）

[0033] 一般式（S1）に於いて、

R及びR'は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。R及びR'は、互いに結合して環を形成してもよい。

R及びR'についてのアルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基の炭素数は、1～15の範囲であることが好ましく、シクロアルキル基の炭素数は、3～15であることが好ましい。

R及びR'としては水素原子又はアルキル基が好ましく、R及びR'についてのアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボ

ニル基、及びRとR' とが互いに結合して形成する環は、水酸基、カルボニル基を含む基（例えば、アシル基、アルデヒド基、アルコキシカルボニル等）、シアノ基などで置換されていても良い。

[0034] 一般式（S 1）で表される溶剤としては、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、酢酸アミル、酢酸イソアミル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等を挙げることができる。

[0035] これらの中でも、R及びR' が無置換のアルキル基であることが好ましい。

一般式（S 1）で表される溶剤としては、酢酸アルキルであることが好ましく、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチルであることがより好ましい。

[0036] 一般式（S 1）で表される溶剤は他の有機溶剤1種以上と併用して用いても良い。この場合の併用溶剤としては、一般式（S 1）で表される溶剤に分離することなく混合できれば特に制限は無く、一般式（S 1）で表される溶剤同士を併用して用いても良いし、一般式（S 1）で表される溶剤を他のエステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤及び炭化水素系溶剤から選択される溶剤に混合して用いても良い。併用溶剤は1種以上用いることができるが、安定した性能を得る上では、1種であることが好ましい。併用溶剤1種を混合して用いる場合の、一般式（S 1）で表される溶剤と併用溶剤の混合比は、質量比で通常20：80～99：1、好ましくは50：50～97：3、より好ましくは60：40～95：5、最も好ましくは60：40～90：10である。

[0037] $R'' - C(=O) - O - R''' - O - R''''$ 一般式（S 2）

[0038] 一般式 (S 2) に於いて、

R' ' 及び R' ' ' ' は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。R' ' 及び R' ' ' ' は、互いに結合して環を形成してもよい。

R' ' 及び R' ' ' ' は、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。R' ' 及び R' ' ' ' についてのアルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基の炭素数は、1～15の範囲であることが好ましく、シクロアルキル基の炭素数は、3～15であることが好ましい。

R' ' ' は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。R' ' ' は、アルキレン基であることが好ましい。R' ' ' についてのアルキレン基の炭素数は、1～10の範囲であることが好ましい。R' ' ' についてのシクロアルキレン基の炭素数は、3～10の範囲であることが好ましい。

R' ' 及び R' ' ' ' についてのアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基、R' ' ' についてのアルキレン基、シクロアルキレン基、及び R' ' と R' ' ' ' とが互いに結合して形成する環は、水酸基、カルボニル基を含む基（例えば、アシル基、アルデヒド基、アルコキシカルボニル等）、シアノ基などで置換されていても良い。

[0039] 一般式 (S 2) に於ける、R' ' ' についてのアルキレン基は、アルキレン鎖中にエーテル結合を有していてもよい。

[0040] 一般式 (S 2) で表される溶剤としては、例えば、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、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート

ト、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート等が挙げられ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであることが好ましい。

これらの中でも、R' ' 及びR' ' ' ' が無置換のアルキル基であり、R' ' ' ' が無置換のアルキレン基であることが好ましく、R' ' 及びR' ' ' ' ' がメチル基及びエチル基のいずれかであることがより好ましく、R' ' 及びR' ' ' ' ' がメチル基であることが更により好ましい。

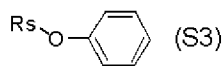
[0041] 一般式 (S 2) で表される溶剤は他の有機溶剤 1 種以上と併用して用いても良い。この場合の併用溶剤としては、一般式 (S 2) で表される溶剤に分離することなく混合できれば特に制限は無く、一般式 (S 2) で表される溶剤同士を併用して用いても良いし、一般式 (S 2) で表される溶剤を他のエステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤及び炭化水素系溶剤から選択される溶剤に混合して用いても良い。併用溶剤は 1 種以上用いることができるが、安定した性能を得る上では、1 種であることが好ましい。併用溶剤 1 種を混合して用いる場合の、一般式 (S 2) で表される溶剤と併用溶剤の混合比は、質量比で通常 20 : 80 ~ 99 : 1、好ましくは 50 : 50 ~ 97 : 3、より好ましくは 60 : 40 ~ 95

: 5、最も好ましくは60:40~90:10である。

また、現像液として用いる有機溶剤としては、エーテル系溶剤も好適に挙げることができる。

用いることができるエーテル系溶剤としては、前述のエーテル系溶剤が挙げられ、このなかでも芳香環を一つ以上含むエーテル系溶剤が好ましく、下記一般式(S3)で表される溶剤がより好ましく、最も好ましくはアニソールである。

[0042] [化8]



[0043] 一般式(S3)に於いて、

R_sは、アルキル基を表す。アルキル基としては炭素数1~4が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましく、メチル基であることが最も好ましい。

本発明において、現像液の含水率は、通常10質量%以下であり、5質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましく、実質的に水分を含有しないことが最も好ましい。

[0044] ・界面活性剤

有機溶剤を含む現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量含有させることができる。

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

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。

[0045] ・塩基性化合物

有機溶剤を含む現像液は、塩基性化合物を含んでいてもよい。本発明で用いられる現像液が含む塩基性化合物の具体例及び好ましい例としては、後述する、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。

[0046] ・現像方法

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

また、現像を行う工程の後に、他の溶媒に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

現像時間は未露光部の樹脂が十分に溶解する時間であれば特に制限はなく、通常は10秒～300秒であり。好ましくは、20秒～120秒である。

現像液の温度は0℃～50℃が好ましく、15℃～35℃が更に好ましい。

[0047] （５）リンス工程

本発明のパターン形成方法では、現像工程（４）の後に、有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄する工程（５）を含んでいてもよいが、スループット、リンス液使用量等の観点から、リンス工程を含まない方が好ましい。

[0048] ・リンス液

現像後に用いるリンス液の蒸気圧（混合溶媒である場合は全体としての蒸気圧）は、20℃に於いて0.05kPa以上、5kPa以下が好ましく、0.1kPa以上、5kPa以下が更に好ましく、0.12kPa以上、3kPa以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を0.05kPa以上、5kPa以下にすることにより、ウェハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウェハ面内の寸法均一性が良化する。

[0049] 前記リンス液としては、種々の有機溶剤が用いられるが、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

エステル系溶剤から選択される少なくとも1種類の有機溶剤又は水を含むリンス液を用いることが好ましい。

[0050] より好ましくは、現像の後に、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤又は炭化水素系溶剤から選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄する工程を行う。更により好ましくは、現像の後に、アルコール系溶剤又は炭化水素系溶剤を含むリンス液を用いて洗浄する工程を行う。

特に好ましくは、一価のアルコール及び炭化水素系溶剤の群から選ばれる少なくとも1種以上を含むリンス液を用いる。

[0051] ここで、現像後の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、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、3-メチル-3-ペンタノール、シクロペンタノール、2,3-ジメチル-2-ブタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-3-ペンタノール、シクロヘキサノール、5-メチル-2-ヘキサノール、4-メチル-2-ヘキサノール、4,5-ジメチル-2-ヘキサノール、6-メチル-2-ヘプタノール、7-メチル-2-オクタノール、8-メチル-2-ノナール、9-メチル-2-デカノールなどを用いることができ、好ましくは、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-3-ペンタノールであり、最も好ましくは、1-ヘキサノール又は4-メチル-2-ペンタノールである。

炭化水素系溶剤としては、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。

[0052] 前記リンス液は、1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、デカンの群から選ばれる1種以上を含有することがより好ましい。

[0053] 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。上記溶剤は水と混合しても良いが、リンス液中の含水率は通常60質量%以下であり、好ましくは30質量%以下、更に好ましくは10質量%以下、最も好ましくは5質量%以下である。含水率を60質量%以下にすることで、良好なリンス特性を得ることができる。

[0054] リンス液には、界面活性剤を適当量含有させて使用することもできる。

界面活性剤としては、後述する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に用いられる界面活性剤と同様のものを用いることができ、その使用量はリンス液の全量に対して、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。

[0055] ・リンス方法

リンス工程においては、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（回転吐出法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転吐出方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2000rpm～4000rpmの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。

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

リンス液の温度は0℃～50℃が好ましく、15℃～35℃が更に好ましい。

[0056] 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。

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

[0057] ・アルカリ現像

本発明のパターン形成方法は、更に、アルカリ水溶液を用いて現像を行い、レジストパターンを形成する工程（アルカリ現像工程）を含むことができる。これにより、より微細なパターンを形成することができる。

本発明において、有機溶剤現像工程（4）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[0077]と同様のメカニズム）。

アルカリ現像は、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程（4）の前後どちらでも行うことができるが、有機溶剤現像工程（4）の前に行うことがより好ましい。

[0058] アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウ

ムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリアミルアンモニウムヒドロキシド、ジブチルジペンチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。アルカリ現像液のアルカリ濃度及びpHは、適宜調製して用いることができる。アルカリ現像液は、界面活性剤や有機溶剤を添加して用いてもよい。

[0059] アルカリ水溶液による現像の後、リンス処理を行うことができる。リンス処理におけるリンス液としては、純水が好ましく、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

更に、現像処理又はリンス処理の後、パターン中に残存する水分を除去するために加熱処理を行うこともできる。

また、加熱により、残存している現像液又はリンス液を除去する処理を行うことができる。加熱温度は、良好なレジストパターンが得られる限り特に限定されるものではなく、通常40℃～160℃である。加熱温度は50℃以上150℃以下が好ましく、50℃以上110℃以下が最も好ましい。加熱時間に関しては良好なレジストパターンが得られる限り特に限定されないが、通常15秒～300秒であり、好ましくは、15～180秒である。

[0060] 本発明に係るレジスト組成物から形成された膜について、活性光線又は放

射線の照射時に、膜とレンズの間に空気よりも屈折率の高い液体（液浸媒体）を満たして露光（液浸露光）を行ってもよい。これにより解像性を高めることができる。用いる液浸媒体としては空気よりも屈折率の高い液体であればいずれのものでも用いることができるが好ましくは純水である。

[0061] 本発明に係るレジスト組成物から形成された膜について、活性光線又は放射線の照射時に、膜とレンズの間に空気よりも屈折率の高い液体（液浸媒体）を満たして露光（液浸露光）を行ってもよい。これにより解像性を高めることができる。用いる液浸媒体としては空気よりも屈折率の高い液体であればいずれのものでも用いることができるが好ましくは純水である。

液浸露光する際に使用する液浸液については、特開 2013-76991 号公報の段落〔0059〕及び〔0060〕の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0062] 本発明の組成物による膜と液浸液との間には、膜を直接、液浸液に接触させないために、液浸液難溶性膜（以下、「トップコート」ともいう）を設けてもよい。トップコートに必要な機能としては、組成物膜上層部への塗布適正、液浸液難溶性である。トップコートは、組成物膜と混合せず、更に組成物膜上層に均一に塗布できることが好ましい。

[0063] トップコートは、特開 2013-76991 号公報の段落〔0061〕及び〔0062〕の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0064] 一方で EUV 露光や EB 露光の際、アウトガス抑止の目的、ブロッブ欠陥抑止の目的、逆テーパー形状改良による倒れ悪化、表面荒れによる LWR 悪化等を防止する目的で、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レジスト膜の上層にトップコート層を形成しても良い。以下、トップコート層の形成に用いられるトップコート組成物について説明する。

[0065] 本発明におけるトップコート組成物は溶媒が水又は有機溶剤であることが好ましい。より好ましくは水又はアルコール系溶剤である。

溶媒が有機溶剤である場合、レジスト膜を溶解しない溶剤であることが好

ましい。使用しうる溶剤としては、アルコール系溶剤、フッ素系溶剤、炭化水素系溶剤を用いることが好ましく、非フッ素系のアルコール系溶剤を用いることが更に好ましい。アルコール系溶剤としては、塗布性の観点からは１級アルコールが好ましく、更に好ましくは炭素数４～８の１級アルコールである。炭素数４～８の１級アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状のアルコールを用いることができるが、直鎖状、分岐状のアルコールが好ましい。具体的には、例えば１－ブタノール、１－ヘキサノール、１－ペンタノール及び３－メチル－１－ブタノールなどが挙げられる。

[0066] 本発明におけるトップコート組成物の溶媒が水、アルコール系溶剤等である場合、水溶性樹脂を含有することが好ましい。水溶性樹脂を含有することにより、現像液への溶解性の均一性をより高めることができると考えられる。好ましい水溶性樹脂としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリビニルアセタール、ポリアクリルイミド、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、ポリエステルポリオール及びポリエーテルポリオール、多糖類、等が挙げられる。特に好ましくは、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールである。なお、水溶性樹脂としてはホモポリマーのみに限定されず、共重合体であっても構わない。例えば、上記で挙げたホモポリマーの繰り返し単位に相当するモノマーと、それ以外のモノマー単位を有する共重合体であってもよい。具体的には、アクリル酸－メタクリル酸共重合体、アクリル酸－ヒドロキシスチレン共重合体なども本発明に用いることができる。

また、トップコート組成物用の樹脂としては、特開２００９－１３４１７７、特開２００９－９１７９８記載の酸性基を有する樹脂も、好ましく用いることができる。

水溶性樹脂の重量平均分子量は、特に制限はないが、２０００から１００万が好ましく、更に好ましくは５０００から５０万、特に好ましくは１万が

ら10万である。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。

[0067] トップコート組成物のpHは、特に制限はないが、好ましくは0～10、更に好ましくは0～8、特に好ましくは1～7である。

[0068] トップコート組成物の溶剤が有機溶媒である場合、トップコート組成物は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の項において後述する疎水性樹脂（HR）のような疎水性の樹脂を含有していてもよい。疎水性樹脂としては、特開2008-209889号公報に記載の疎水性樹脂を用いることも好ましい。

[0069] トップコート組成物中の樹脂の濃度は、好ましくは0.1から10質量%、更に好ましくは0.2から5質量%、特に好ましくは0.3から3質量%である。

トップコート材料には樹脂以外の成分を含んでもよいが、トップコート組成物の固形分に占める樹脂の割合は、好ましくは80から100質量%であり、更に好ましくは90から100質量%、特に好ましくは95から100質量%である。

本発明におけるトップコート組成物の固形分濃度は、0.1～10質量%であることが好ましく、0.2～6質量%であることがより好ましく、0.3～5質量%であることが更に好ましい。固形分濃度を前記範囲とすることで、トップコート組成物をレジスト膜上に均一に塗布することができる。

[0070] トップコート材料に添加し得る樹脂以外の成分としては、界面活性剤、光酸発生剤、塩基性化合物などが挙げられる。光酸発生剤及び塩基性化合物の具体例としては、上述した活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物及び塩基性化合物と同様の化合物が挙げられる。

[0071] 界面活性剤を使用する場合、界面活性剤の使用量は、トップコート組成物の全量に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.001～1質量%である。

トップコート組成物に界面活性剤を添加することによって、トップコート組成物を塗布する場合の塗布性が向上し得る。界面活性剤としては、ノニオン性、アニオン性、カチオン性及び両性界面活性剤が挙げられる。

ノニオン性界面活性剤としては、BASF社製のPlufaracシリーズ、青木油脂工業社製のELEBASEシリーズ、ファインサーフシリーズ、ブラウノンシリーズ、旭電化工業社製のアデカプルロニック P-103、花王ケミカル社製のエマルゲンシリーズ、アミートシリーズ、アミノン PK-02S、エマノン CH-25、レオドールシリーズ、AGCセイミケミカル社製のサーフロン S-141、第一工業製薬社製のノイゲンシリーズ、竹本油脂社製のニューカルゲンシリーズ、日信化学工業社製のDYNOL 604、エンバイロジェム AD01、オルフィンEXPシリーズ、サーフィノールシリーズ、菱江化学社製のフタージェント 300、等を用いることができる。

アニオン性界面活性剤として、花王ケミカル社製のエマール20T、ポイズ 532A、TOHO社製のフォスファノール ML-200、クラリアントジャパン社製のEMULSOGENシリーズ、AGCセイミケミカル社製のサーフロンS-111N、サーフロンS-211、第一工業製薬社製のプライサーフシリーズ、竹本油脂社製のパイオニンシリーズ、日信化学工業社製のオルフィンPD-201、オルフィンPD-202、日本サーファクタント工業社製のAKYPO RLM45、ECT-3、ライオン社製のライポン、等を用いる事ができる。

カチオン性界面活性剤として、花王ケミカル社製のアセタミン24、アセタミン86等を用いる事ができる。

両性界面活性剤として、サーフロンS-131（AGCセイミケミカル社製）、エナジコールC-40H、リポミン LA（以上 花王ケミカル社製）等を用いる事ができる。

またこれらの界面活性剤を混合して用いることもできる。

[0072] 本発明のパターン形成方法では、基板上に上記感活性光線性又は感放射線

性樹脂組成物を用いてレジスト膜を形成し得、該レジスト膜上に上記トップコート組成物を用いてトップコート層を形成し得る。このレジスト膜の膜厚は、好ましくは10～100nmであり、トップコート層の膜厚は、好ましくは10～200nm、更に好ましくは20～100nm、特に好ましくは40～80nmである。

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

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

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

トップコート層を上層に有するレジスト膜に、通常はマスクを通して、電子線（EB）、X線又はEUV光を照射し、好ましくはベーク（加熱）を行い、現像する。これにより良好なパターンを得ることができる。

[0073] 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。

[0074] [感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物]

以下、本発明のパターン形成方法に用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物について説明する。

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、ネガ型の現像（

露光されると現像液に対して溶解性が減少し、露光部がパターンとして残り、未露光部が除去される現像）に用いられる。即ち、本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、有機溶剤を含む現像液を用いた現像に用いられる有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物とすることができる。ここで、有機溶剤現像用とは、少なくとも、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程に供される用途を意味する。

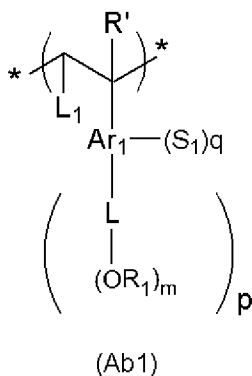
このように、本発明は、上記した本発明のパターン形成方法に供される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物にも関する。

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。

[0075] [1] (A b) 一般式 (A b 1) で表される繰り返し単位を有する樹脂

本発明で使用する組成物は、下記一般式 (A b 1) で表される繰り返し単位を有する樹脂 (A b) を含有する。

[0076] [化9]



[0077] 一般式 (A b 1) 中、

R' は水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を表す。

L₁ は水素原子又はアルキル基を表し、L₁ と Ar₁ とが連結して環を形成しても良く、その場合、L₁ はアルキレン基を表す。

Ar₁ は (p + q + 1) 価の芳香環基を表す。

L は $(m + 1)$ 価の連結基を表す。

S_1 は有機基を表す。

OR_1 は、酸の作用により分解してアルコール性水酸基を生じる基を表す。

S_1 、 L 及び R_1 が複数存在する場合、複数の S_1 、 L 及び R_1 は、それぞれ同一であっても異なっても良く、複数の R_1 は互いに結合して環を形成してもよい。

m は 1 以上の整数を表す。

p は 1 以上の整数を表し、 q は 0 以上の整数を表す。

[0078] 上記一般式 (A b 1) において、 R' のアルキル基は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であることがより好ましく、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であることが更に好ましく、炭素数 1 又は 2 のアルキル基（すなわち、メチル基又はエチル基）であることが好ましい。 R' のアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、及び、 $tert$ -ブチル基などを挙げることができる。

[0079] R' のハロゲン原子は、フッ素、臭素、ヨウ素等が好ましく、フッ素原子であることがより好ましい。

[0080] R' は、水素原子又はアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

[0081] L_1 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 ~ 5 のものが好ましく、炭素数 1 ~ 3 のものがより好ましく、メチル基であることが更に好ましい。

L_1 は、水素原子又はメチル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

L_1 と L が互いに結合して環を形成した場合の L_1 としてのアルキレン基は、炭素数 1 ~ 3 のものがより好ましく、炭素数 1 又は 2 のものが好ましい。

[0082] Ar_1 の $(p + q + 1)$ 価の芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環基などの炭素数 6 ~ 18（より好ましくは炭素数 6 ~ 12）の芳香環基、ある

いは、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環等のヘテロ環を含む芳香環を好ましい例として挙げることができ、芳香環はベンゼン環、ビフェニル環又はナフタレン環であることがより好ましく、ベンゼン環であることが更に好ましい。

[0083] Lで表される(m+1)価の連結基としては、mが1を表す場合は、アルキレン基、2価の芳香環基、シクロアルキレン基、 $-COO-L'-$ 、 $-L'-O-$ 、 $-O-L'-$ 、 $-CONH-$ 、これらの2つ以上を組み合わせる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（好ましくは炭素数1～20）又はシクロアルキレン基（好ましくは炭素数3～20）、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2価の連結基を表す。

[0084] Lで表される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又は2のアルキレン基が特に好ましい。

[0085] Lで表されるシクロアルキレン基は、炭素数3～20のシクロアルキレン基であることが好ましく、例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、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、ノルボルニレン基又はアダマンチレン基が挙げられ、より好ましくはアダマンチレン基が挙げられる。

[0086] Lで表される芳香環基は、ベンゼン環、ナフタレン環基などの炭素数6～18（より好ましくは炭素数6～10）の芳香環基、あるいは、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環等のヘテロ環を含む芳香環基を好ましい例として挙げることができ、ベンゼン環基であることが

特に好ましい。

[0087] Lが2価の芳香環基を表す場合、Lは、アルキレン基又はシクロアルキレン基を介して $(OR_1)_m$ と連結する。上記アルキレン基及びシクロアルキレン基の具体例及び好ましい範囲は、上述のLで表されるアルキレン基及びシクロアルキレン基におけるものと同様である。

[0088] L' が表すアルキレン基及びシクロアルキレン基及び2価の芳香環基の定義及び好ましい範囲は、Lで表されるアルキレン基、シクロアルキレン基及び2価の芳香環基におけるものと同様である。

[0089] L' が表すアルキレン基と2価の芳香環基を組み合わせた基におけるアルキレン基及び2価の芳香族基の定義及び好ましい範囲は、上述したLで表されるアルキレン基及び2価の芳香環基におけるものと同様である。

[0090] Lは、 $-COO-L'-$ 、 $-L'-O-$ 又は $-O-L'-$ で表される基であることが好ましい。

[0091] Lで表される $(m+1)$ 価の連結基は、mが2以上の場合、上述した2価の連結基から任意の水素原子を $(m-1)$ 個除してなる基を挙げることができる。

[0092] 一般式 $(Ab1)$ で表される繰り返し単位における、 $-L-(OR_1)_m$ は、 $-La-Lb-(OR_1)_m$ で表される基であることが好ましい。Laは単結合又は2価の連結基、Lbは、 $(m+1)$ 価の炭化水素基を表す。mが1を表す場合は、アルキレン基、シクロアルキレン基又はこれらの2つ以上を組み合わせ形成される基を表すことが好ましく、mが2以上の場合、上述した連結基から任意の水素原子を $(m-1)$ 個除してなる基を表すことが好ましい。

[0093] Laが表す2価の連結基の具体例及び好ましい例としては、上述したLが表す2価の連結基におけるものと同様である。

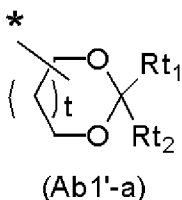
[0094] Lbのアルキレン基としては、上述したLのアルキレン基におけるものと同様である。

[0095] Lbのシクロアルキレン基としては、上述したLのシクロアルキレン基に

おけるものと同様である。

[0096] 一般式 (A b 1) で表される繰り返し単位中の、 $-L b-(OR_1)_m$ における複数の (OR_1) が互いに結合して下記一般式 (A b 1' - a) で表される基を形成することが好ましい。

[0097] [化10]



[0098] 一般式 (A b 1' - a) 中、*は上述した $-L a-$ に連結する結合手を表す。

Rt_1 及び Rt_2 はそれぞれ独立して水素原子又は置換基を表し、 Rt_1 及び Rt_2 が互いに結合して環を形成してもよい。

t は、0～3の整数を表す。

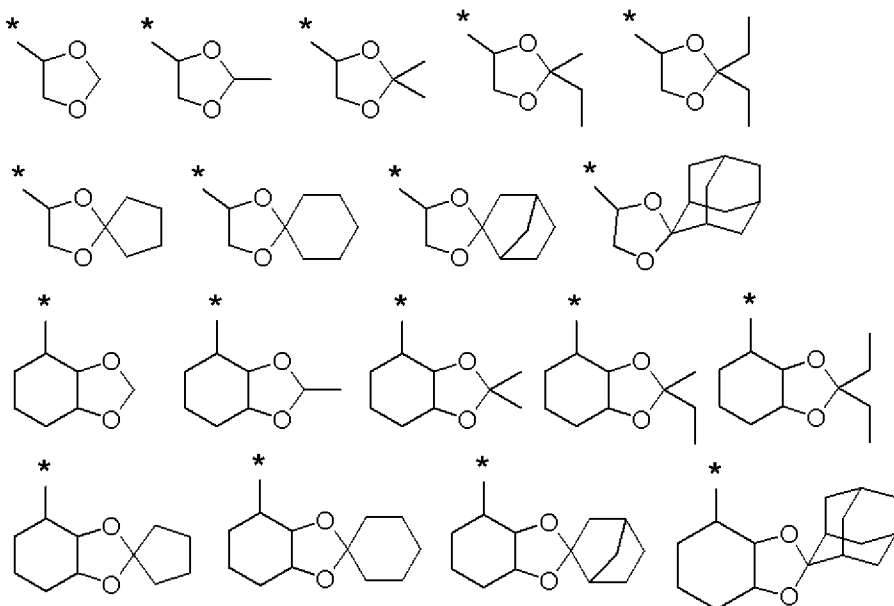
[0099] Rt_1 及び Rt_2 は水素原子又はアルキル基を表すことが好ましく、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を表すことがより好ましい。 Rt_1 及び Rt_2 が互いに結合して環を形成する場合、形成される環は多環、単環、スピロ環のいずれであってもよく、 Rt_1 及び Rt_2 はアルキレン基を表すことが好ましく、炭素数2～5のアルキレン基を表すことがより好ましい。

t は、0～3の整数を表し、1又は0を表すことが好ましい。

[0100] $-L a-L b-(OR_1)_m$ で表されるとともに、 $-L b-(OR_1)_m$ における複数の (OR_1) が互いに結合して形成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ない。*は上述した $-L a-$ に連結する結合手を表す。

[0101]

[化11]



[0102] S_1 の有機基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基、アルキニル基、カルボニル基、カルボニルオキシ基及びアルケニル基が挙げられる。

[0103] 有機基としてのアルキル基、及び、アルコキシ基に含まれるアルキル基の具体例及び好ましい例としては、上述の L_1 のアルキル基におけるものと同様である。

[0104] 有機基としてのシクロアルキル基は、単環型であっても、多環型であってもよく、炭素数3～15のシクロアルキル基であることが好ましく、炭素数3～10のシクロアルキル基であることがより好ましく、炭素数3～6のシクロアルキル基であることが更に好ましい。シクロアルキル基の具体例としては、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、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、デカヒドロナフチル基、シクロデシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、及び、2-ノルボルニル基などを挙げることができる。シクロアルキル基は、シクロプロピル基、シクロペンチル基、又は、シクロヘキシル基であることが好ましい。

[0105] 有機基としてのアリール基は、炭素数6～15のアリール基であることが

好ましく、炭素数6～12のアリール基であることがより好ましく、複数の芳香環が単結合を介して互いに連結された構造（例えば、ビフェニル基、ターフェニル基）も含む。アリール基の具体例としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ビフェニル基、ターフェニル基等が挙げられる。アリール基は、フェニル基、ナフチル基、又は、ビフェニル基であることが好ましい。

[0106] 有機基としてのアルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、アリル基等の炭素数2～5のアルケニル基を挙げることができる。

[0107] 有機基としてのアルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等の炭素数2～5のアルキニル基を挙げることができる。

[0108] S_1 は、アルキル基、アルコキシ基、カルボニル基又はカルボニルオキシ基であることが好ましく、アルキル基又はアルコキシ基であることが更に好ましい。

[0109] OR_1 は、酸の作用により分解してアルコール性水酸基を生じる基を表す。ここで、アルコール性水酸基とは、炭化水素基に結合した水酸基であって、芳香環上に直接結合した水酸基（フェノール性水酸基）以外のものであれば限定されない。

アルコール性水酸基は、 α 位炭素（水酸基が結合する炭素原子）が電子求引性基（ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基など）で置換された脂肪族アルコールにおける水酸基以外のものが好ましい。該水酸基は1級アルコール性水酸基（水酸基が置換している炭素原子が、水酸基とは別に2つの水素原子を有する基）、又は水酸基が置換している炭素原子に他の電子求引性基が結合していない2級アルコール性水酸基であることが好ましい。

[0110] R_1 は、酸の作用により脱離する基を表す。

R_1 としての、酸の作用により脱離する基としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等もまた、好適に挙げることができる。

式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリ

ール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{36} と R_{37} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

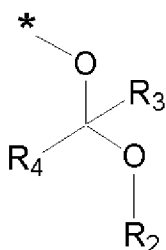
R_{01} 及び R_{02} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。

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

R_1 が複数存在する場合、複数の R_1 が互いに結合して、単環、多環又はスピロ環を形成していてもよい。

[0111] 上記一般式(A b 1)で表される基における、 OR_1 で表される基は、下記一般式(A b 1')で表される基であることが好ましい。

[0112] [化12]



(Ab1')

[0113] R_4 は水素原子又は1価の置換基を表す。

R_2 は1価の置換基を表す。 R_4 と R_2 とが互いに結合し、環を形成してもよい。

R_3 は置換基を表す。

*は、上述の一般式(A b 1)で表される繰り返し単位におけるLに連結する結合手を表す。

[0114] R_4 の1価の置換基としては、 $*-C(R_{111})(R_{112})(R_{113})$ で表される基であることが好ましい。*は一般式(A b 1')で表される繰り返し単位内の炭素原子に連結する結合手を表す。 $R_{111} \sim R_{113}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ環基を表す。 $R_{111} \sim R_{113}$ の少なくとも2つは、互いに環を形成し

ていても良い。

[0115] $R_{111} \sim R_{113}$ のアルキル基は、炭素数 1 ～ 15 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基であることがより好ましく、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基であることが更に好ましい。 $R_{111} \sim R_{113}$ のアルキル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、*sec*-ブチル基、*t*-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などを挙げることができる。 $R_{111} \sim R_{113}$ のアルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基又は *t*-ブチル基であることが好ましい。

[0116] $R_{111} \sim R_{113}$ の少なくとも 2 つは、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ環基を表し、 $R_{111} \sim R_{113}$ の全てが、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ環基を表すことが好ましい。

[0117] $R_{111} \sim R_{113}$ のシクロアルキル基は、単環型であっても、多環型であってもよく、炭素数 3 ～ 15 のシクロアルキル基であることが好ましく、炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基であることがより好ましく、炭素数 3 ～ 6 のシクロアルキル基であることが更に好ましい。 $R_{111} \sim R_{113}$ のシクロアルキル基の具体例としては、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、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、デカヒドロナフチル基、シクロデシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、及び、2-ノルボルニル基などを挙げることができる。 $R_{111} \sim R_{113}$ のシクロアルキル基は、シクロプロピル基、シクロペンチル基、又は、シクロヘキシル基であることが好ましい。

[0118] $R_{111} \sim R_{113}$ のアリール基は、炭素数 6 ～ 15 のアリール基であることが好ましく、炭素数 6 ～ 12 のアリール基であることがより好ましく、複数の芳香環が単結合を介して互いに連結された構造（例えば、ビフェニル基、ターフェニル基）も含む。 $R_{111} \sim R_{113}$ のアリール基の具体例としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ビフェニル基、ターフェニ

ル基等が挙げられる。R₁₁₁～R₁₁₃のアリール基は、フェニル基、ナフチル基、又は、ビフェニル基であることが好ましい。

[0119] R₁₁₁～R₁₁₃のアラルキル基は、炭素数6～20のアラルキル基であることが好ましく、炭素数7～12のアラルキル基であることより好ましい。R₁₁₁～R₁₁₃のアラルキル基の具体例としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。

[0120] R₁₁₁～R₁₁₃のヘテロ環基は、炭素数6～20のヘテロ環基であることが好ましく、炭素数6～12のヘテロ環基であることがより好ましい。R₁₁₁～R₁₁₃のヘテロ環基の具体例としては、例えば、ピリジル基、ピラジル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロチオフェン基、ピペリジル基、ピペラジル基、フラニル基、ピラニル基、クロマニル基等が挙げられる。

[0121] R₁₁₁～R₁₁₃としてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及びヘテロ環基は、置換基を更に有していてもよい。

[0122] R₁₁₁～R₁₁₃としてのアルキル基が更に有し得る置換基としては、例えば、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基及びニトロ基などが挙げられる。上記置換基同士が互いに結合して環を形成してもよく、上記置換基同士が互いに結合して環を形成するときの環は、炭素数3～10のシクロアルキル基又はフェニル基が挙げられる。

[0123] R₁₁₁～R₁₁₃としてのシクロアルキル基が更に有し得る置換基としては、アルキル基、及び、アルキル基が更に有し得る置換基の具体例として前述した各基が挙げられる。

[0124] なお、アルキル基の炭素数、及び、シクロアルキル基が更に有し得る置換基の炭素数は、それぞれ、好ましくは、1～8である。

[0125] R₁₁₁～R₁₁₃としてのアリール基、アラルキル基及びヘテロ環基が更に有

し得る置換基としては、例えば、ニトロ基、フッ素原子等のハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルキル基（好ましくは炭素数1～15）、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）、及びアルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）などが挙げられる。

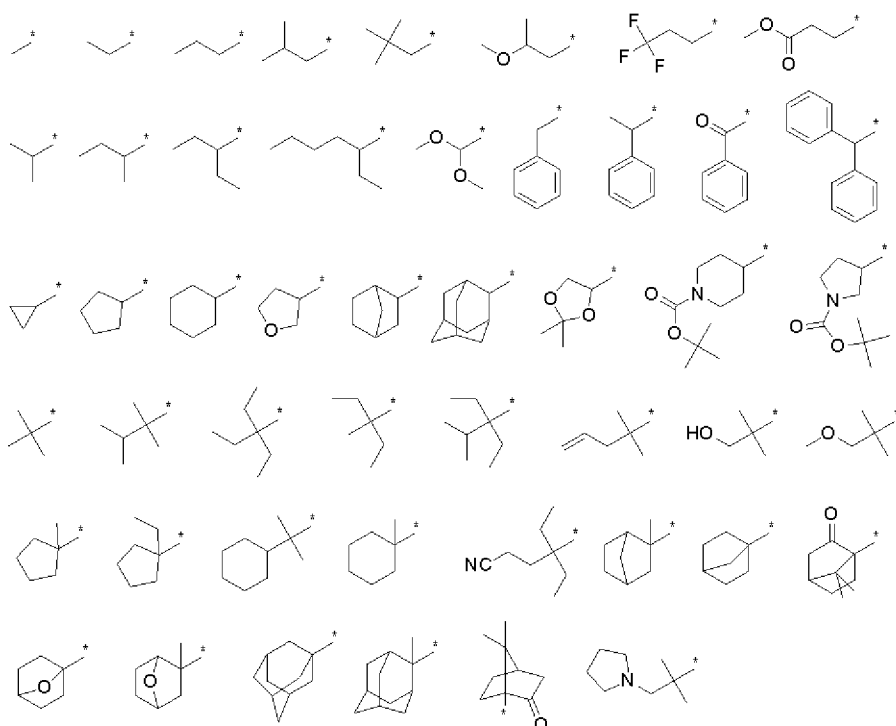
[0126] $R_{111} \sim R_{113}$ の少なくとも2つが互いに結合して環を形成する場合、形成される環としては、例えばテトラヒドロピラン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、アダマンタン環、ノルボルネン環、ノルボルナン環などが挙げられる。これらの環は置換基を有しても良く、有し得る置換基としては、アルキル基、及び、アルキル基が更に有し得る置換基の具体例として前述した各基が挙げられる。

[0127] $R_{111} \sim R_{113}$ の全てが互いに結合して環を形成する場合、形成される環としては、例えばアダマンタン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環、ビスシクロ[2, 2, 2]オクタン環、ビスシクロ[3, 1, 1]ヘプタン環が挙げられる。中でもアダマンタン環が特に好ましい。これらは置換基を有しても良く、有し得る置換基としては、アルキル基、及び、アルキル基が更に有し得る置換基の具体例として前述した各基が挙げられる。

[0128] R_4 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。下記具体例において、*は炭素原子に連結する結合手を表す。

[0129]

[化13]



[0130] R_2 の1価の置換基は、 $*-M-Q$ で表される基であることが好ましい。 $*$ は一般式(A b 1')の酸素原子に連結する結合手を表す。 M は、単結合又は2価の連結基を表す。 Q は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。

[0131] M としての2価の連結基は、例えば、アルキレン基（好ましくは炭素数1～8のアルキレン基、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基又はオクチレン基）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数3～15のシクロアルキレン基、例えば、シクロペンチレン基又はシクロヘキシレン基）、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R_0)-$ 、又はこれらの2種以上の組み合わせであり、総炭素数が20以下のものが好ましい。ここで、 R_0 は、水素原子又はアルキル基（例えば炭素数1～8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、ヘキシル基及びオクチル基等）である。

[0132] M は、単結合、アルキレン基、又は、アルキレン基と $-O-$ 、 $-CO-$ 、

—CS—及び—N(R₀)—の少なくとも一つとの組み合わせからなる2価の連結基が好ましく、単結合、アルキレン基、又はアルキレン基と—O—との組み合わせからなる2価の連結基がより好ましい。ここで、R₀は上述のR₀と同義である。

Mは置換基を更に有していてもよく、Mが更に有し得る置換基は、上述したR₁₁₁～R₁₁₃のアルキル基が有し得る置換基と同様である。

[0133] Qとしてのアルキル基の具体例及び好ましい例は、例えば、上述したR₁₁₁～R₁₁₃としてのアルキル基について記載したものと同様である。

[0134] Qとしてのシクロアルキル基は、単環型であってもよく、多環型であってもよい。このシクロアルキル基の炭素数は、好ましくは3～10とする。こ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、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基、ボルニル基、イソボルニル基、4-テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデシル基、8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、2-ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル基が挙げられる。中でも、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-アダマンチル基、8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、2-ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル基が好ましい。

Qとしてのアリール基の具体例及び好ましい例は、例えば、上述したR₁₁₁～R₁₁₃としてのアリール基について説明したものと同様である。

Qとしてのヘテロ環基の具体例及び好ましい例は、例えば、上述したR₁₁₁～R₁₁₃としてのヘテロ環基について説明したものと同様である。

Qとしてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びヘテロ環基は、置換基を有していてもよく、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。

[0135] R₂は、アルキル基、シクロアルキル基で置換されたアルキル基、シクロア

ルキル基、アラルキル基、アリールオキシアルキル基又はヘテロ環基であることが好ましく、アルキル基又はシクロアルキル基であることがより好ましい。R₂としてのアルキル基、R₂としての「シクロアルキル基」及び「シクロアルキル基で置換されたアルキル基」におけるシクロアルキル基、並びに、R₂で表される基としての「アラルキル基（アリールアルキル基）」及び「アリールオキシアルキル基」におけるアリール基の具体例及び好ましい例は、それぞれ、Qとしてのアルキル基、シクロアルキル基、及び、アリール基で説明したものと同様である。

R₂としての「シクロアルキル基で置換されたアルキル基」、「アラルキル基（アリールアルキル基）」及び「アリールオキシアルキル基」におけるアルキル部位の具体例及び好ましい例は、それぞれ、Mとしてのアルキレン基で説明したものと同様である。

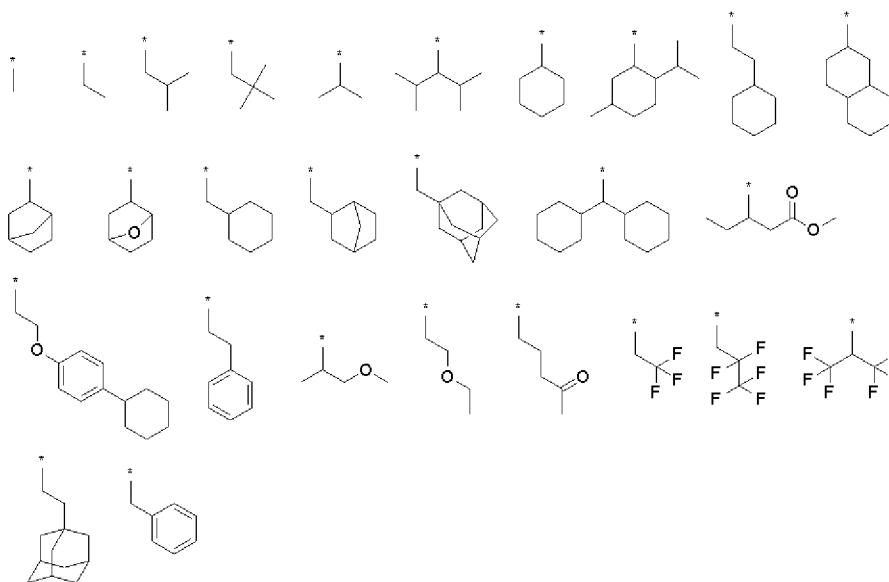
R₂としてのヘテロ環基の具体例及び好ましい例は、Qとしてのヘテロ環基で説明したものと同様である。

R₂が表す置換基には、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルエチル基、2-アダマンチル基、8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、2-ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル基、ベンジル基、2-フェネチル基、2-フェノキシエチレン基等が挙げられる。

[0136] R₂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。

[0137]

[化14]



[0138] R_4 と R_2 とは互いに結合し、環を形成しても良く、 R_4 と R_2 とが互いに結合して形成される環としては、含酸素複素環が好ましい。含酸素複素環構造としては、単環、多環又はスピロ環のものであっても良く、好ましくは、単環の含酸素複素環構造であり、その炭素数は好ましくは3～10、より好ましくは4又は5である。

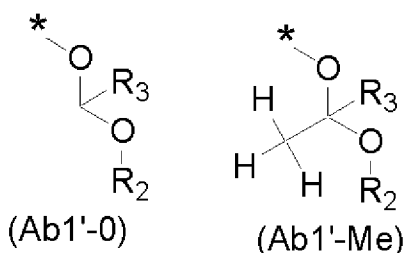
[0139] また、上記したように、Mが2個の連結基である場合、Qは単結合又は別の連結基を介してMに結合し、環を形成しても良い。上記別の連結基としては、アルキレン基（好ましくは炭素数1～3のアルキレン基）が挙げられ、形成される環は、5又は6員環であることが好ましい。

[0140] R_3 は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表すことが好ましく、 R_3 としてのアルキル基及びシクロアルキル基の具体例及び好ましい例は、例えば、上述したQとしてのアルキル基及びシクロアルキル基について説明したものと同様である。

[0141] R_3 は、水素原子又はアルキル基であることがより好ましく、水素原子又はメチル基であることが更に好ましく、水素原子であることが特に好ましい。

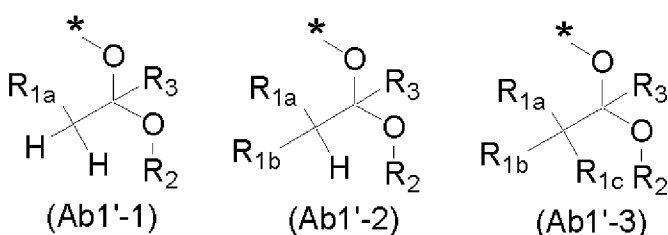
[0142] 一般式(A b 1')で表される基は、下記(A b 1' - O)、(A b 1' - Me)、(A b 1' - 1)、(A b 1' - 2)、(A b 1' - 3)及び(A b 1' - c)のいずれか1つで表される基であることが好ましい。

[0143] [化15]



[0144] 一般式 (Ab1' - 0) 及び (Ab1' - Me) 中、*、 R_2 及び R_3 は、上述の一般式 (Ab1') におけるものと同義であり、具体例及び好ましい例も同様である。

[0145] [化16]



[0146] 一般式 (Ab1' - 1)、(Ab1' - 2) 及び (Ab1' - 3) 中、*、 R_2 及び R_3 は、上述の一般式 (Ab1') におけるものと同義であり、具体例及び好ましい例も同様である。

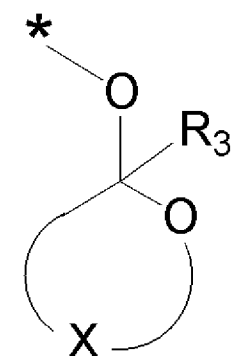
R_{1a} は置換基を表し、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ～ 15 のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1 ～ 10 のアルキル基であり、更に好ましくは炭素数 1 ～ 6 のアルキル基である。）を表すことがより好ましい。

一般式 (Ab1' - 2) 及び (Ab1' - 3) 中、 R_{1b} は置換基を表し、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ～ 15 のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1 ～ 10 のアルキル基であり、更に好ましくは炭素数 1 ～ 6 のアルキル基である。）を表すことがより好ましい。

一般式 (Ab1' - 3) 中、 R_{1c} は置換基を表し、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ～ 15 のアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1 ～ 10 のアルキル基であり、更に好ましくは炭素数 1 ～ 6 のアルキル基である。）を表すことがより好ましい。

[0147]

[化17]



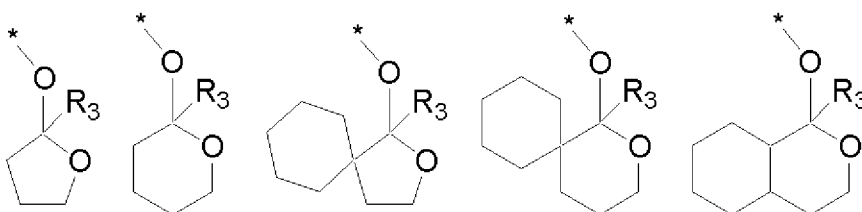
(Ab1'-c)

[0148] 一般式 (A b 1' - c) 中、R₃及び*は、上述の一般式 (A b 1') におけるものと同義であり、具体例及び好ましい例も同様である。

Xはアルキレン基、エーテル基又はカルボニル基を表し、アルキレン基を表すことが好ましく、炭素数2～7のものが好ましく、炭素数3～5のものがより好ましい。アルキレン基は置換されていてもよく、置換基としてはアルキル基が挙げられ、炭素数3～5のものがより好ましく、アルキレン基が複数の置換基で置換されている場合、置換基同士が結合して環を形成してもよい。

[0149] 一般式 (A b 1' - c) 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ない。R₃及び*は、上述の一般式 (A b 1' - c) におけるものと同義である。

[0150] [化18]

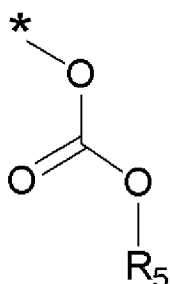


[0151] 一般式 $(A b 1')$ で表される基は、一般式 $(A b 1' - 0)$ 、 $(A b 1'$
 $- Me)$ 、 $(A b 1' - 1)$ 、 $(A b 1' - 2)$ 、 $(A b 1' - 3)$ 及び
 $(A b 1' - c)$ のいずれか1つで表される基であることが好ましく、一般
式 $(A b 1' - 0)$ 、 $(A b 1' - Me)$ 、 $(A b 1' - 1)$ 、 $(A b 1'$

－3) 及び (A b 1' - c) のいずれか 1 つで表される基であることがより好ましく、一般式 (A b 1' - 1)、(A b 1' - 3) 及び (A b 1' - c) のいずれか 1 つで表される基であることが最も好ましい。

[0152] 一般式 (A b 1) で表される繰り返し単位内の O R₁ は、下記一般式 (A b 1' - b) で表される基であることも好ましい。

[0153] [化19]



(Ab1'-b)

[0154] 一般式 (A b 1' - b) 中、* は、上述の一般式 (A b 1') におけるものと同義である。

R₅ は置換基を表し、アルキル基を表すことが好ましい。

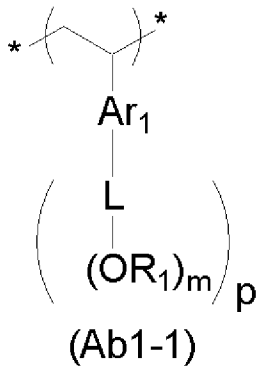
アルキル基としては、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基であることが好ましく、具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基及びドデシル基などを挙げることができ、t-ブチル又は t-アミル基であることが好ましい。

[0155] m は 1 以上の整数を表し、1 ～ 4 の整数を表すことが好ましく、1 又は 2 を表すことがより好ましい。p は 1 以上の整数を表し、1 又は 2 を表すことが好ましく、1 を表すことがより好ましい。q は 0 以上の整数を表し、0 又は 1 を表すことが好ましく、0 を表すことがより好ましい。

[0156] 上記一般式 (A b 1) で表される繰り返し単位は、下記一般式 (A b 1 - 1) で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0157]

[化20]



[0158] 一般式 (A b 1 - 1) 中、

A r₁ は (p + 1) 価の芳香環基を表す。

L は (m + 1) 価の連結基を表す。

O R₁ は、酸の作用により分解してアルコール性水酸基を生じる基を表す。

L 及び R₁ が複数存在する場合、複数の L 及び複数の R₁ は、それぞれ同一であっても異なっても良く、複数の R₁ は互いに結合して環を形成してもよい。

m は 1 以上の整数を表す。

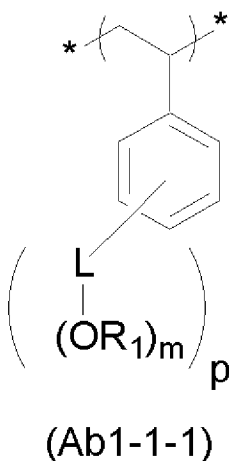
p は 1 以上の整数を表す。

[0159] A r₁、L、R₁、複数の R₁ が互いに結合して形成する環、m 及び p は、上記一般式 (A b 1) におけるものと同義であり、具体例及び好ましい例も同様である。

[0160] 上記一般式 (A b 1 - 1) で表される繰り返し単位は、下記一般式 (A b 1 - 1 - 1) で表される繰り返し単位であることがより好ましい。

[0161]

[化21]



[0162] 一般式 (A b 1 - 1 - 1) 中、

L は (m + 1) 価の連結基を表す。

O R₁ は、酸の作用により分解してアルコール性水酸基を生じる基を表す。

L 及び R₁ が複数存在する場合、複数の L 及び複数の R₁ は、それぞれ同一であっても異なっても良く、複数の R₁ は互いに結合して環を形成してもよい。

m は 1 以上の整数を表す。

p は 1 以上の整数を表す。

[0163] L、R₁、複数の R₁ が互いに結合して形成する環、m 及び p は、上記一般式 (A b 1) におけるものと同義であり、具体例及び好ましい例も同様である。

[0164] L は、上記一般式 (A b 1 - 1 - 1) における主鎖に対して、ベンゼン環のメタ位又はパラ位に連結することが好ましく、パラ位に連結することがより好ましい。

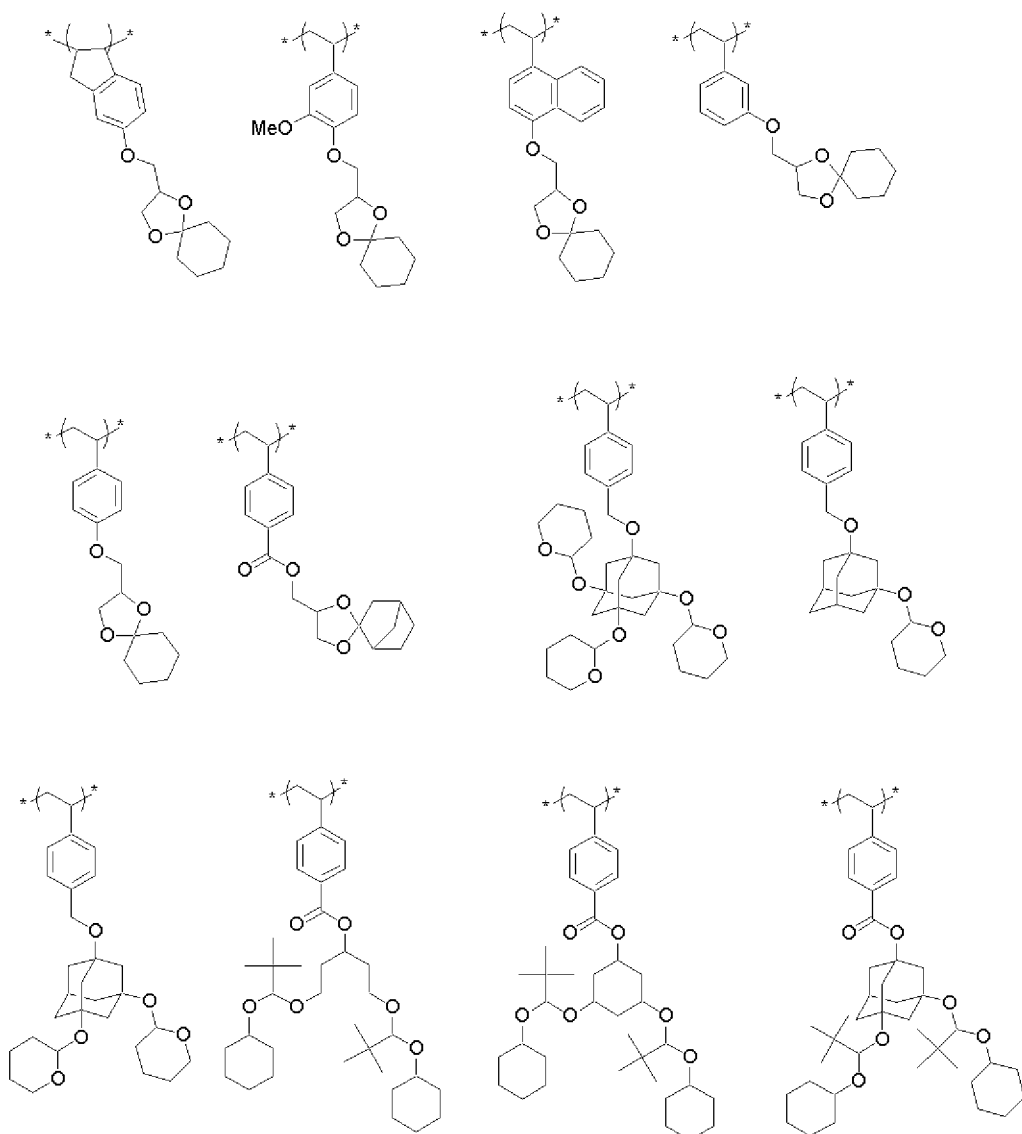
[0165] 上記各基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数 1～4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数 1～4）、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（炭素数 2～6）などが挙げられ、炭素数 8 以下が好ましい。

[0166] 一般式 (A b 1) で表される繰り返し単位は、1 種類であってもよいし、2 種類以上を併用してもよく、一般式 (A b 1) で表される繰り返し単位の

含有率は、樹脂（A b）を構成する全繰返し単位に対して１０～９０モル％であることが好ましく、３０～８０モル％であることがより好ましく、５０～７０モル％であることが更に好ましい。

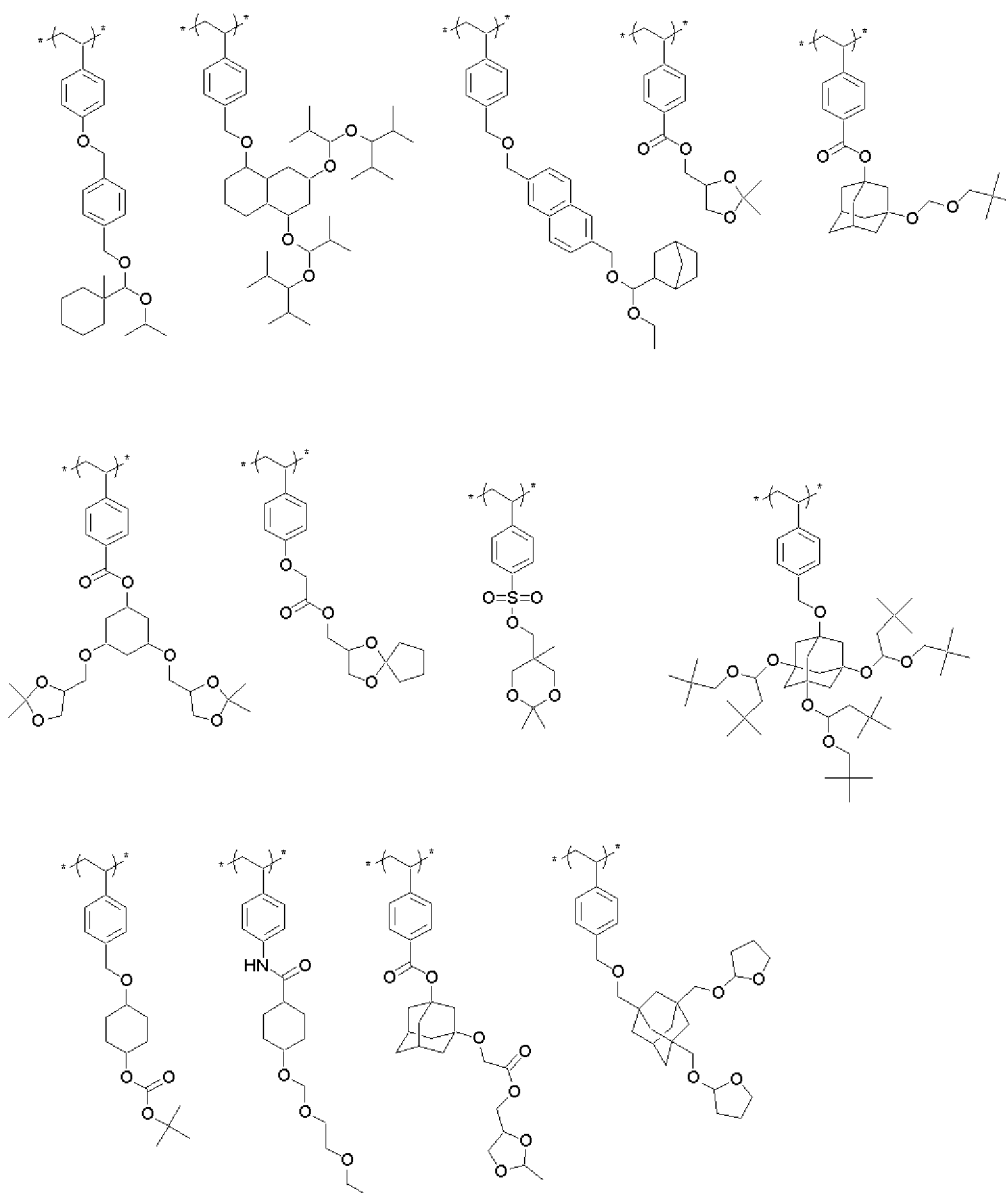
[0167] 一般式（A b １）で表される繰返し単位の実例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0168] [化22]



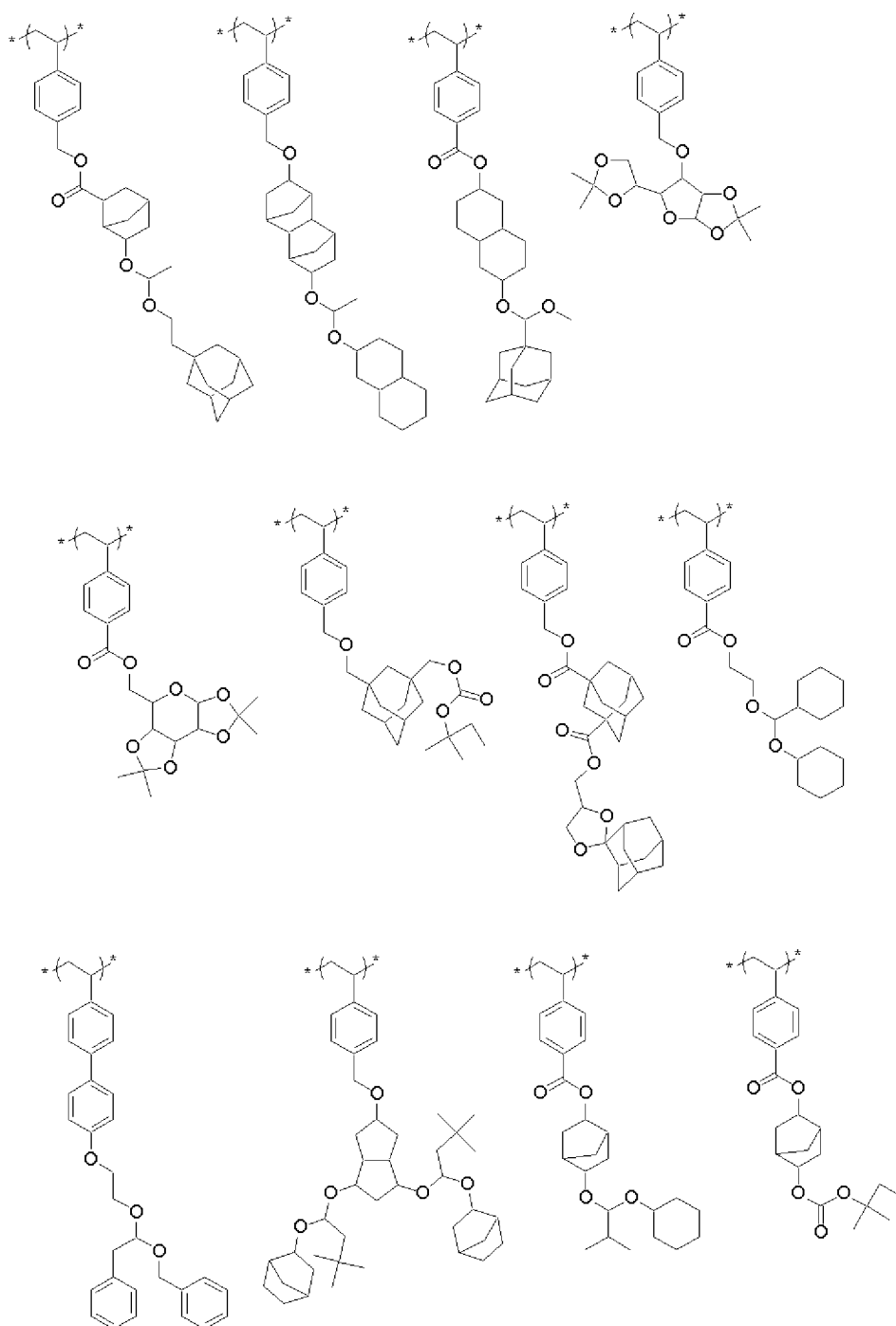
[0169]

[化23]



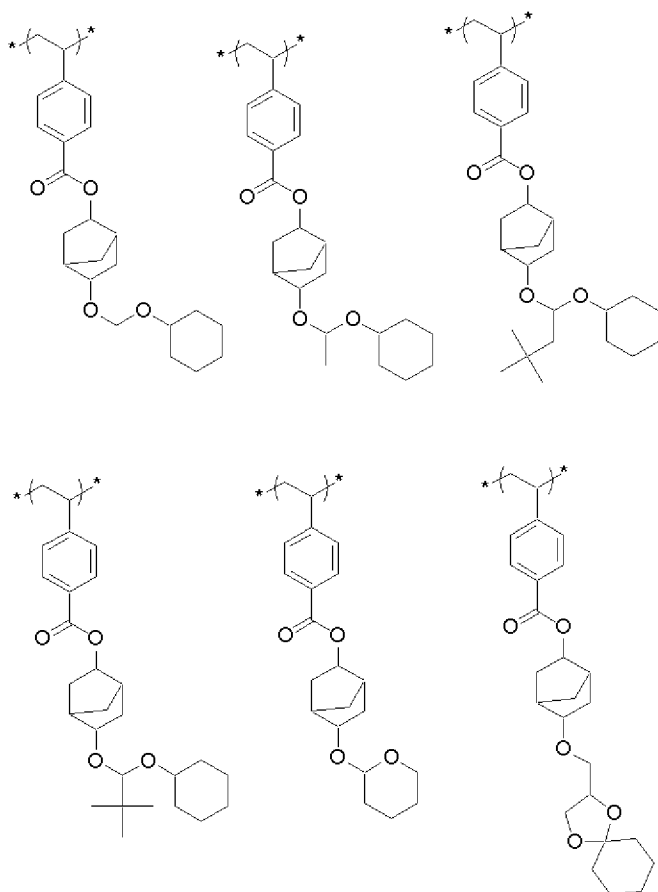
[0170]

[化24]



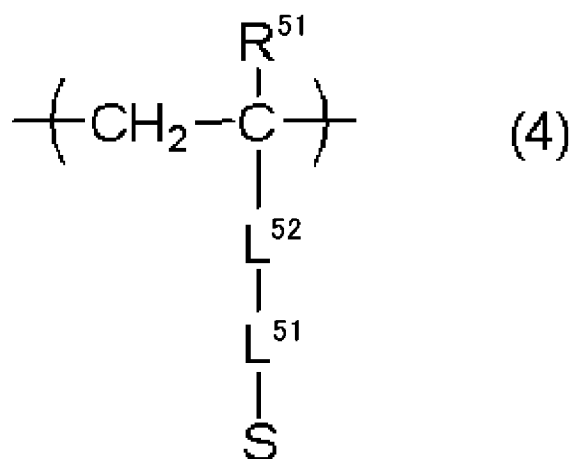
[0171]

[化25]



[0172] 本発明の樹脂（A b）は、下記一般式（4）により表される繰り返し単位を更に含んでも良い。

[0173] [化26]



[0174] R^{51} は、水素原子又はメチル基を表す。 L^{51} は、単結合又は2価の連結基を表す。 L^{52} は、2価の連結基を表す。 S は、活性光線又は放射線の照射に

より分解して側鎖に酸を発生させる構造部位を表す。

[0175] R^{51} は上述したように水素原子又はメチル基であり、水素原子がより好ましい。

[0176] L^{51} 及び L^{52} の2価の連結基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-N(R)-$ 、 $-S-$ 、 $-CS-$ 及びこれらの2種以上の組み合わせが挙げられ、総炭素数が20以下のものが好ましい。ここで、Rは、アリール基、アルキル基又はシクロアルキルを表す。

L^{52} の2価の連結基は、アリーレン基で表されることが好ましく、アリーレン基は、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（より好ましくは炭素数6～10）のアリーレン基を好ましい例として挙げるができる。

[0177] 樹脂(Ab)が一般式(4)で表される繰り返し単位を含んでいる場合、例えば、解像度、ラフネス特性及びEL（露光ラチチュード）の少なくとも1つが更に向上する。

[0178] L^{51} 及び L^{52} のアルキレン基としては、好ましくは、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、及びドデカニレン基等の炭素数1～12のものが挙げられる。

L^{51} 及び L^{52} のシクロアルキレン基としては、好ましくは、シクロペンチレン基及びシクロヘキシレン基等の炭素数5～8のものが挙げられる。

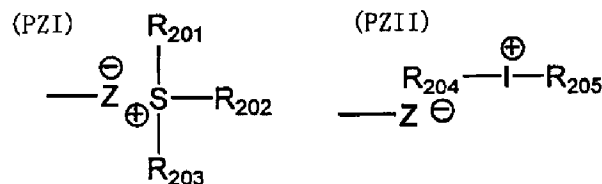
[0179] L^{51} 及び L^{52} のアリーレン基としては、好ましくは、フェニレン基及びナフチレン基等の炭素数6～14のものが挙げられる。

[0180] これらアルキレン基、シクロアルキレン基及びアリーレン基は、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、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基及びニトロ基が挙げられる。

[0181] Sは活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生させる構造部位を表す。Sは、活性光線又は放射線の照射により分解して樹脂の側鎖に酸アニオンを生じる構造部位であることが好ましく、より好ましく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、又はマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物が有する構造部位が挙げられ、該構造部位はイオン性構造部位であることが更に好ましい。

[0182] Sとしては、スルホニウム塩又はヨードニウム塩を含むイオン性構造部位がより好ましい。より具体的には、Sとして、下記一般式（P Z I）又は（P Z I I）で表される基が好ましい。

[0183] [化27]



[0184] 上記一般式（P Z I）において、

$\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ は、各々独立に、有機基を表す。

$\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ としての有機基の炭素数は、一般的に1～30、好ましくは1～20である。

[0185] また、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでもよい。 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ のうち2つが結合して環構造を形成したものをを用いると、露光時の分解物で露光機を汚染することを抑えることが期待でき、好ましい。

[0186] Z⁻は、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する酸アニオンを示し、非求核性アニオンが好ましい。非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス

(アルキルスルホニル) イミドアニオン、トリス (アルキルスルホニル) メチルアニオン等を挙げることができる。

[0187] 非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これにより樹脂の経時安定性が向上し、組成物の経時安定性も向上する。

[0188] $R_{201} \sim R_{203}$ の有機基としては、アリール基、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、インドリル基などが挙げられる。ここで、シクロアルキル基及びシクロアルケニル基は、環を形成する炭素原子の少なくとも1つがカルボニル炭素であってもよい。

[0189] $R_{201} \sim R_{203}$ のうち、少なくとも1つがアリール基であることが好ましく、三つ全てがアリール基であることがより好ましい。

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} におけるアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。

[0190] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} におけるアルキル基、シクロアルキル基、及び、シクロアルケニル基としては、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数3～10のシクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）、炭素数3～10のシクロアルケニル基（例えば、ペンタジエニル基、シクロヘキセニル基）を挙げることができる。

[0191] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての、これらアリール基、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、インドリル基などの有機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、アルキル基（好ましくは炭素数1～15）、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）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～14）、ヒドロキシアルキル基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルカルボニル基（好ましくは炭素数2～15）、シクロアルキルカルボニル基（好ましくは炭素数4～15）、アリールカルボニル基（好ましくは炭素数7～14）、シクロアルケニルオキシ基（好ましくは炭素数3～15）、シクロアルケニルアルキル基（好ましくは炭素数4～20）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0192] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} の各基が有していても良い置換基としてのシクロアルキル基及びシクロアルケニル基は、環を形成する炭素原子の少なくとも1つがカルボニル炭素であってもよい。

[0193] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} の各基が有していても良い置換基は、更に置換基を有していてもよく、このような更なる置換基の例としては、 R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} の各基が有していても良い置換基の上記例と同じものを挙げることができるが、アルキル基、シクロアルキル基が好ましい。

[0194] $R_{201} \sim R_{203}$ のうち、少なくとも1つがアリール基でない場合の好ましい構造としては、特開2004-233661号公報の段落0046、0047、特開2003-35948号公報の段落0040～0046、米国特許出願公開第2003/0224288号明細書に式(1-1)～(1-70)として例示されている化合物、米国特許出願公開第2003/0077540号明細書に式(1A-1)～(1A-54)、式(1B-1)～(1B-24)として例示されている化合物等のカチオン構造を挙げることができる。

[0195] 前記一般式(PZ11)中、 R_{204} 、 R_{205} は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。これらアリール基、アルキル基、シクロアルキル基としては、前述の化合物(PZ1)における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基として説明したアリール基と同様である。

[0196] R_{204} 、 R_{205} のアリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する

複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基としては、例えば、ピロール残基（ピロールから水素原子が1個失われることによって形成される基）、フラン残基（フランから水素原子が1個失われることによって形成される基）、チオフェン残基（チオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基）、インドール残基（インドールから水素原子が1個失われることによって形成される基）、ベンゾフラン残基（ベンゾフランから水素原子が1個失われることによって形成される基）、ベンゾチオフェン残基（ベンゾチオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基）等を挙げることができる。

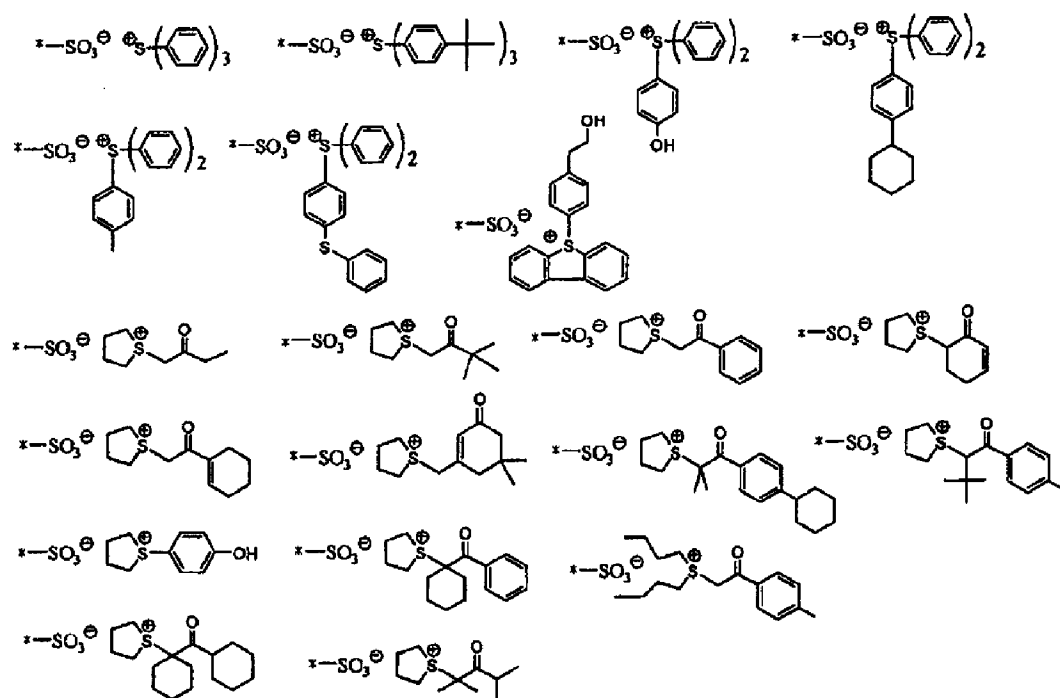
[0197] R_{204} 、 R_{205} のアリール基、アルキル基及びシクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としても、前述の化合物（P Z I）における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよいものが挙げられる。

[0198] Z^- は、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する酸アニオンを示し、非求核性アニオンが好ましく、一般式（P Z I）に於ける Z^- と同様のものを挙げることができる。

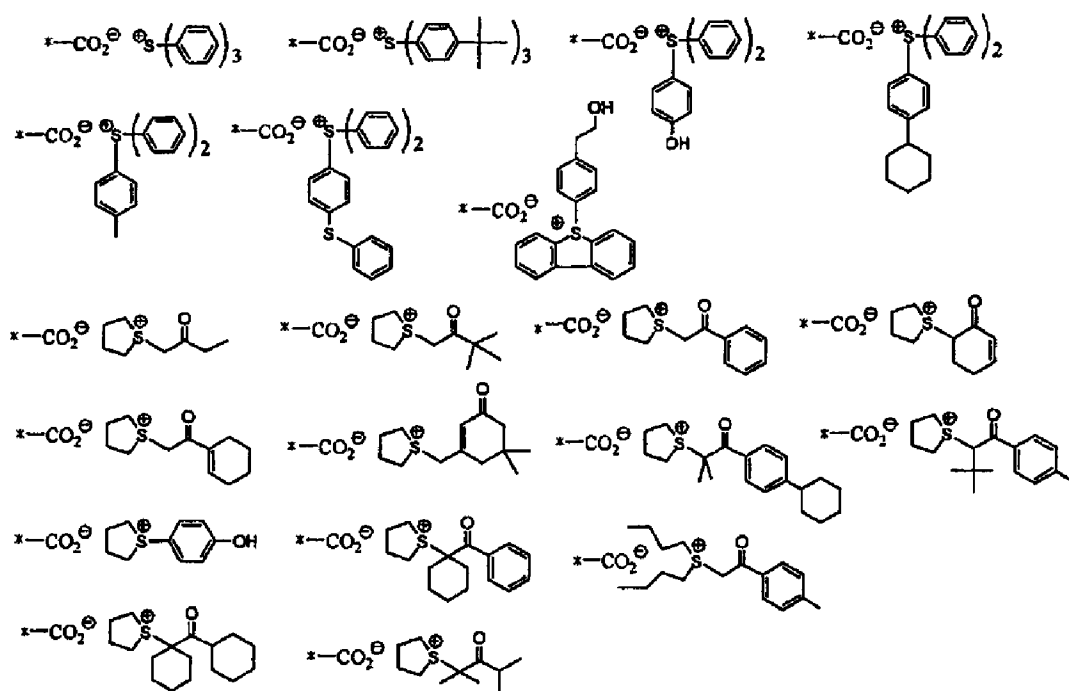
[0199] Sの好ましい具体例を以下に挙げるが、特にこれらに限定されない。なお、*印は L^{41} への結合手を表す。

[0200]

[化28]

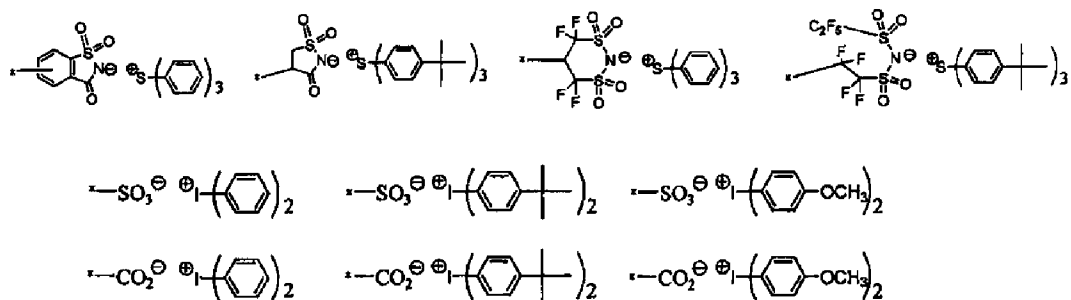


[0201] [化29]

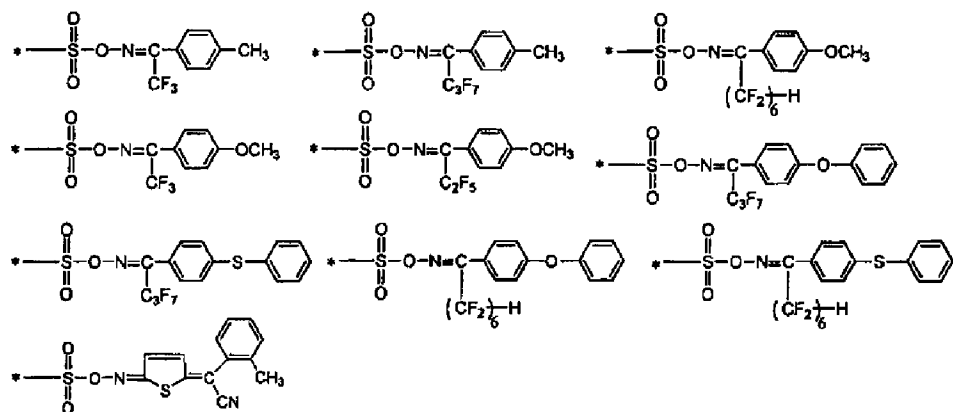


[0202]

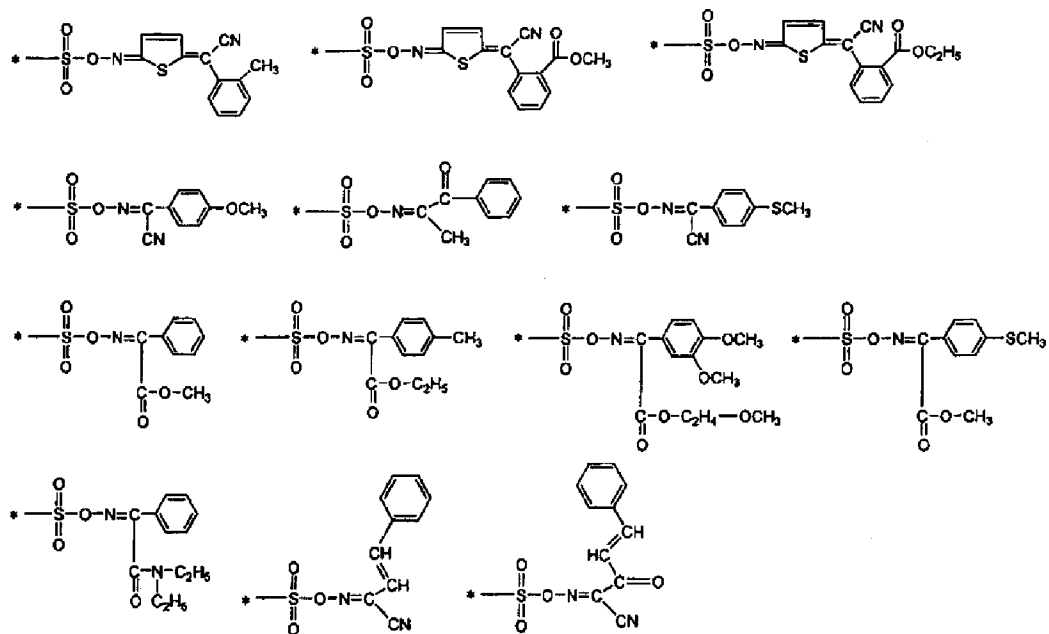
[化30]



[0203] [化31]

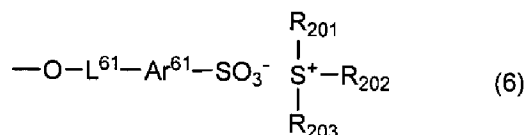


[0204] [化32]



[0205] 一般式(4)で表される繰り返し単位の $(-L^{41}-S)$ に相当する部位は、より好ましくは下記一般式(6)で表される。

[0206] [化33]



[0207] 式中、 L^{61} は2価の連結基、 Ar^{61} はアリーレン基を表す。 R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} は、それぞれ、上記一般式（PZ1）における R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} と同義である。

L^{61} の2価の連結基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、 —O— 、 $\text{—SO}_2\text{—}$ 、 —CO— 、 —N(R)— 、 —S— 、 —CS— 及びこれらの組み合わせが挙げられる。ここで、 R は上記一般式（4）の L^{41} における R と同義である。 L^{61} の2価の連結基の総炭素数は1～15が好ましく、より好ましくは1～10である。

[0208] L^{61} のアルキレン基及びシクロアルキレン基は、上記一般式（4）の L^{41} におけるアルキレン基及びシクロアルキレン基と同様であり、好ましい例も同様である。

[0209] L^{61} として好ましい基は、カルボニル基、メチレン基、 $\text{*—CO—(CH}_2\text{)}_n\text{—O—}$ 、 $\text{*—CO—(CH}_2\text{)}_n\text{—O—CO—}$ 、 $\text{*—(CH}_2\text{)}_n\text{—COO—}$ 、 $\text{*—(CH}_2\text{)}_n\text{—CONR—}$ 、又は $\text{*—CO—(CH}_2\text{)}_n\text{—NR—}$ であり、特に好ましくは、カルボニル基、 $\text{*—CH}_2\text{—COO—}$ 、 $\text{*—CO—CH}_2\text{—O—}$ 、 $\text{*—CO—CH}_2\text{—O—CO—}$ 、 $\text{*—CH}_2\text{—CONR—}$ 、又は $\text{*—CO—CH}_2\text{—NR—}$ である。ここで、前記 n は、1～10の整数を表す。 n は、1～6の整数が好ましく、1～3の整数がより好ましく、1が最も好ましい。また、 $*$ は主鎖側の連結部位、すなわち、式中の O 原子との連結部位を表す。

[0210] Ar^{61} は、アリーレン基を表し、置換基を有していてもよい。 Ar^{61} が有していてもよい置換基としては、アルキル基（好ましくは炭素数1～8、より好ましくは炭素数1～4）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～8、より好ましくは炭素数1～4）、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、より好ましくはフッ素原子）が挙げられる。

A_r⁶¹の芳香族環は、芳香族炭化水素環（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環）であっても、芳香族複素環（例えば、キノリン環）であってもよく、好ましくは炭素数6～18、より好ましくは炭素数6～12である。

[0211] A_r⁶¹は、無置換又はアルキル基若しくはフッ素原子が置換したアリーレン基であることが好ましく、フェニレン基又はナフチレン基であることが更に好ましい。

[0212] R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃の具体例及び好ましい例は、上記一般式（PZ I）におけるR₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃について説明したものと同様である。

[0213] 一般式（4）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、特に限定されないが、例えばオニウム構造の場合、前記繰り返し単位に対応する重合性不飽和結合を有する酸アニオンと既知のオニウム塩のハライドを交換して合成する方法が挙げられる。

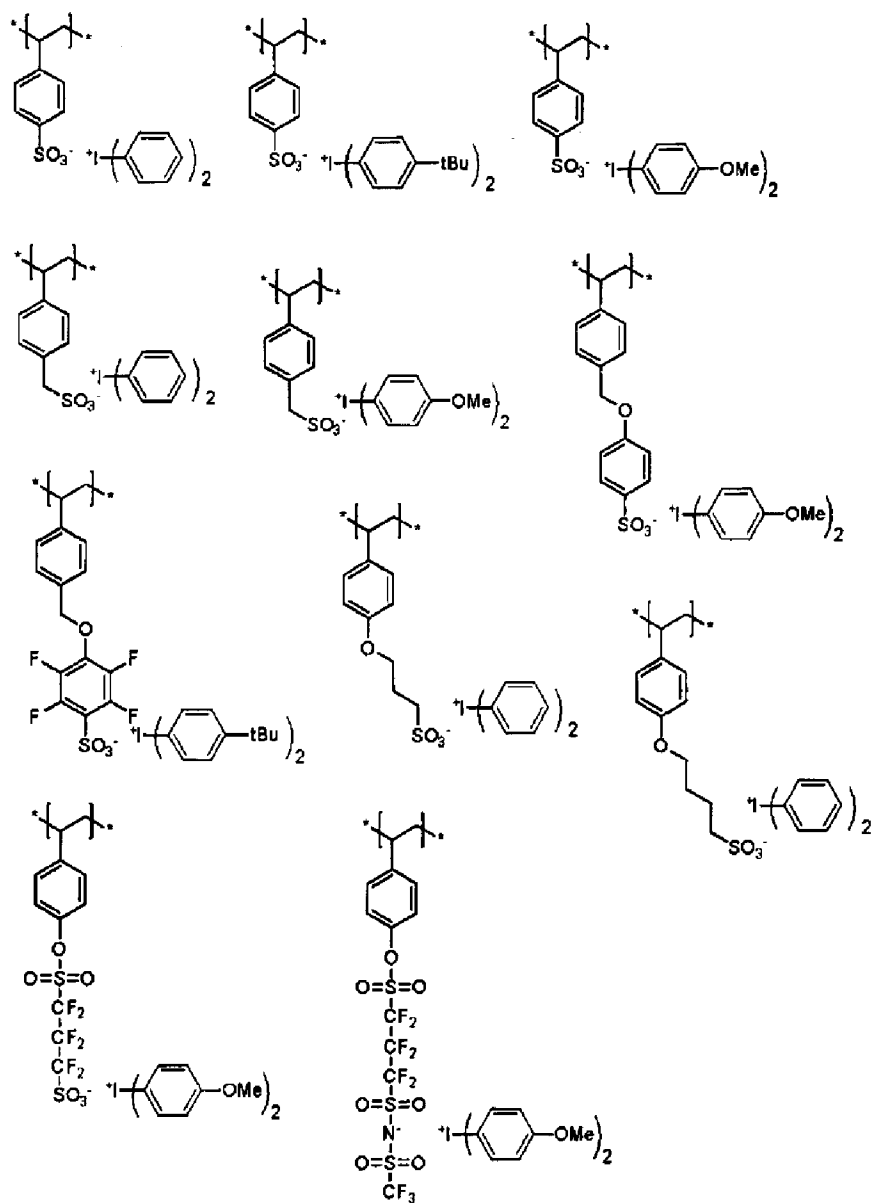
[0214] より具体的には、前記繰り返し単位に対応する重合性不飽和結合を有する酸の金属イオン塩（例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン等）又はアンモニウム塩（アンモニウム、トリエチルアンモニウム塩等）と、ハロゲンイオン（塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等）を有するオニウム塩を、水又はメタノールの存在下で攪拌し、アニオン交換反応を行い、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロキシフラン等の有機溶剤と水で分液及び洗浄操作をすることにより、目的とする一般式（4）で表される繰り返し単位に相当するモノマーを合成することができる。

[0215] また、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロキシフラン等の水との分離が可能な有機溶剤と水の存在下で攪拌してアニオン交換反応を行った後に、水で分液・洗浄操作をすることによって合成することもできる。

[0216] 一般式（4）で表される繰り返し単位はまた、高分子反応によって側鎖に酸アニオン部位を導入し、塩交換によりオニウム塩を導入することによっても合成することが出来る。

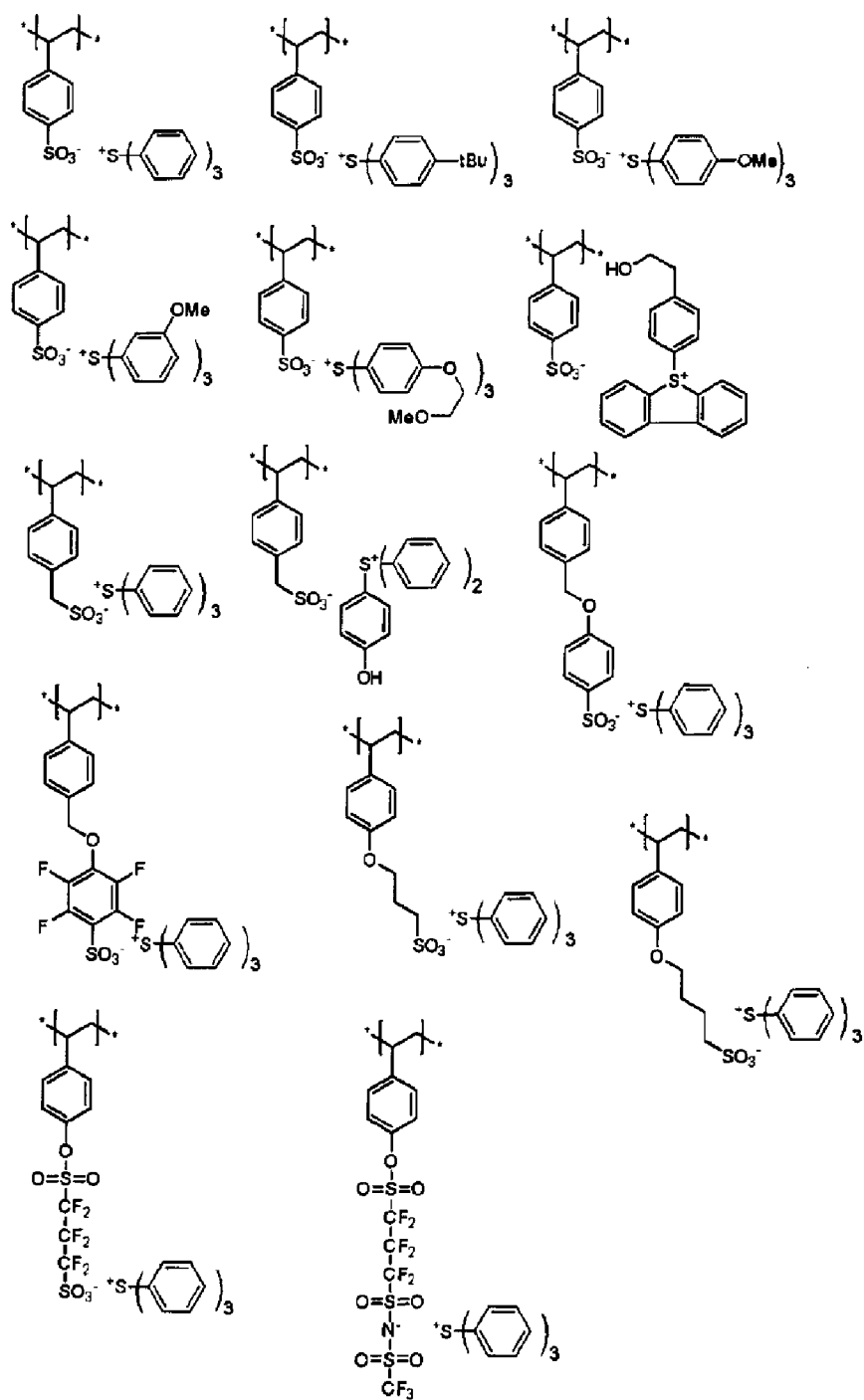
[0217] 以下に、一般式（４）で表される繰り返し単位の実例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

[0218] [化34]



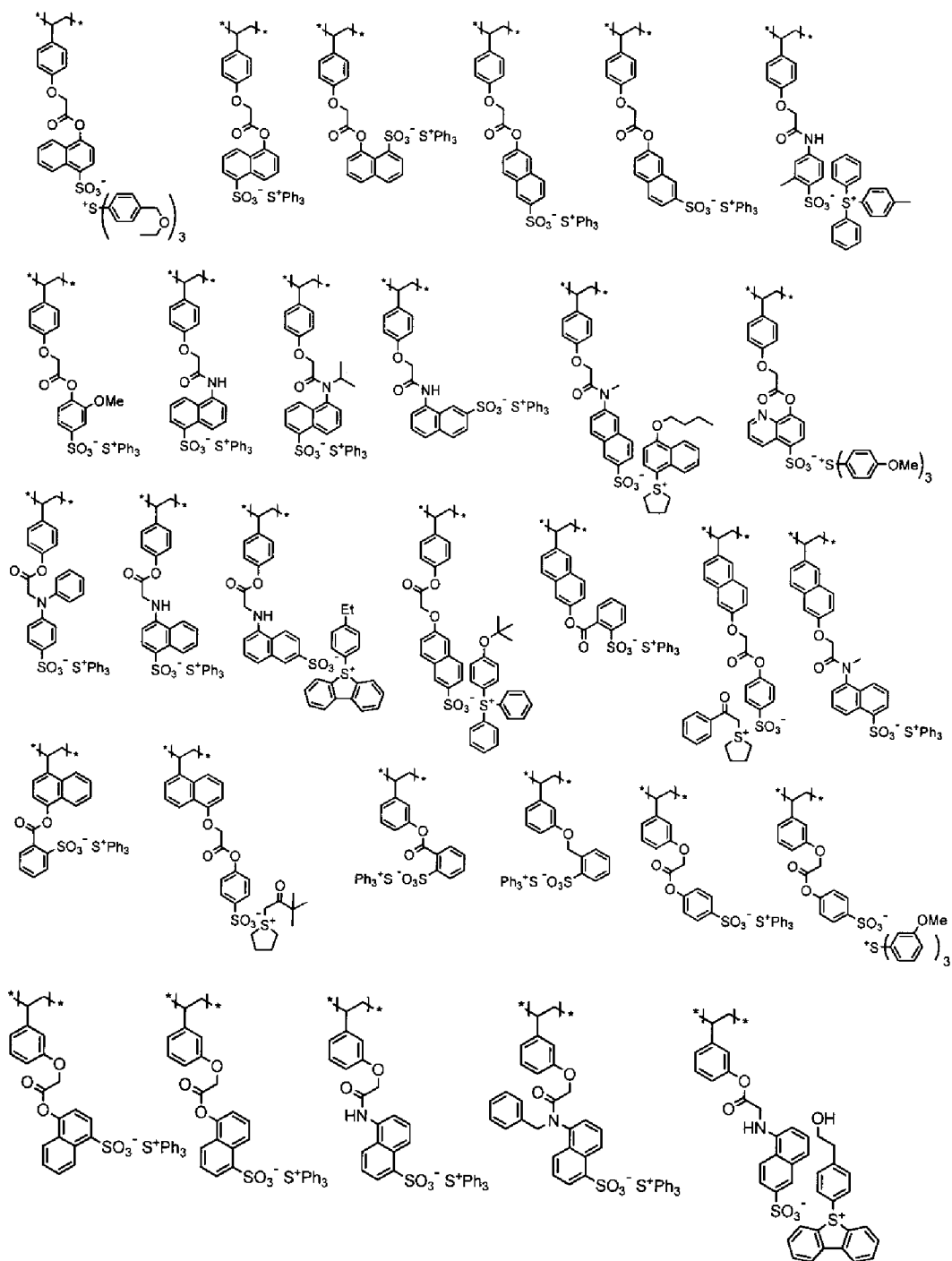
[0219]

[化35]



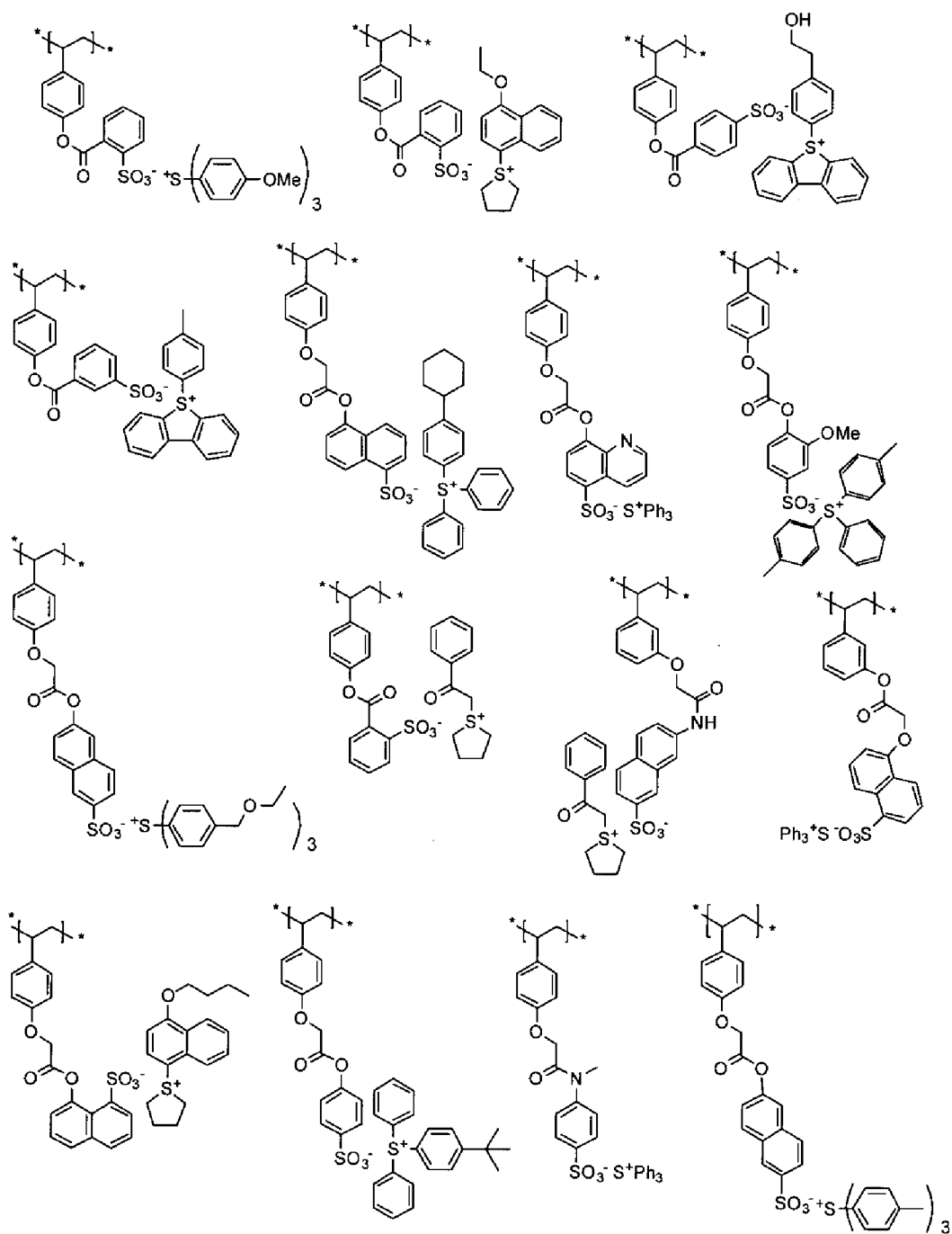
[0220]

[0222] [化38]



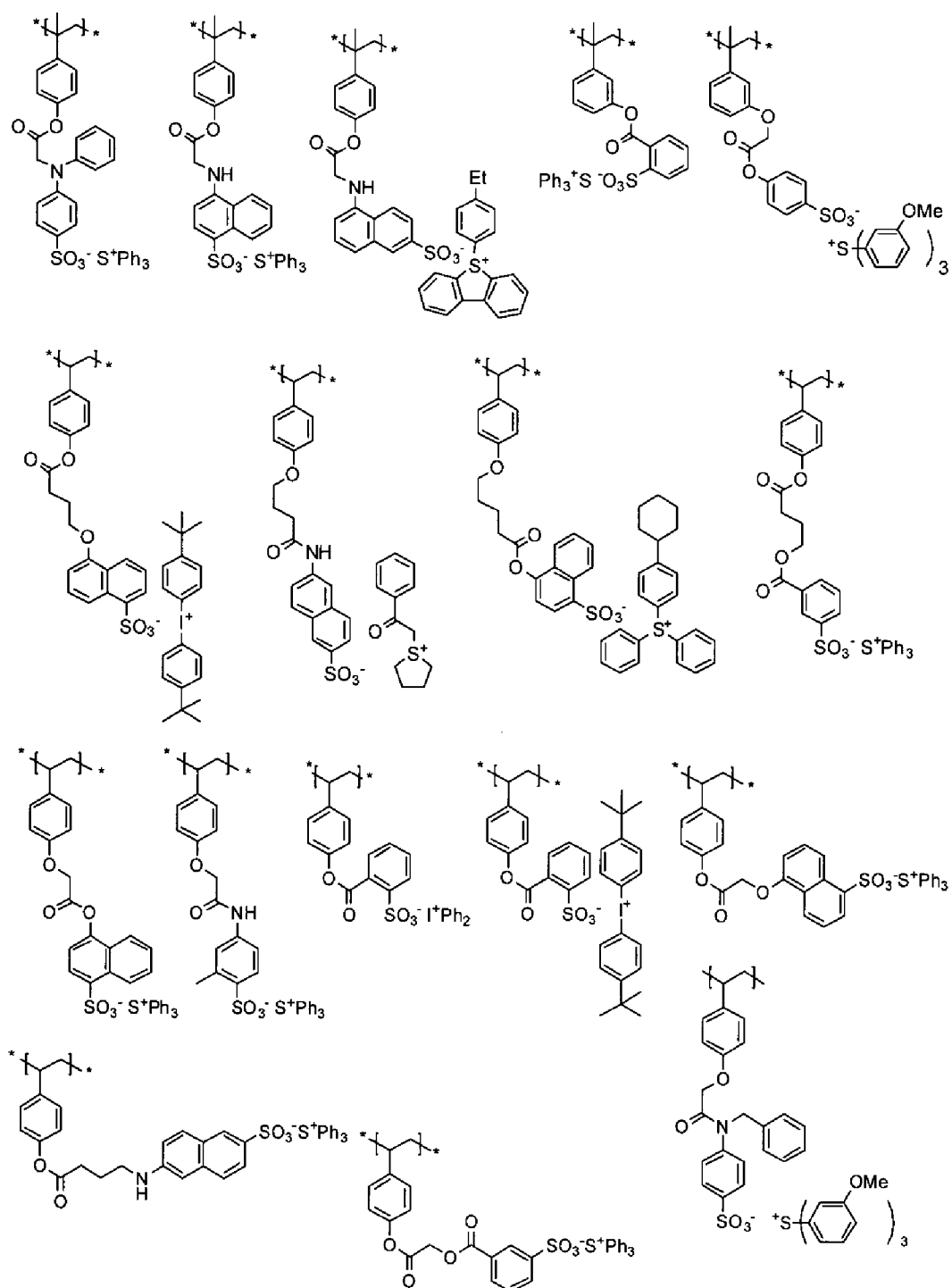
[0223]

[化39]



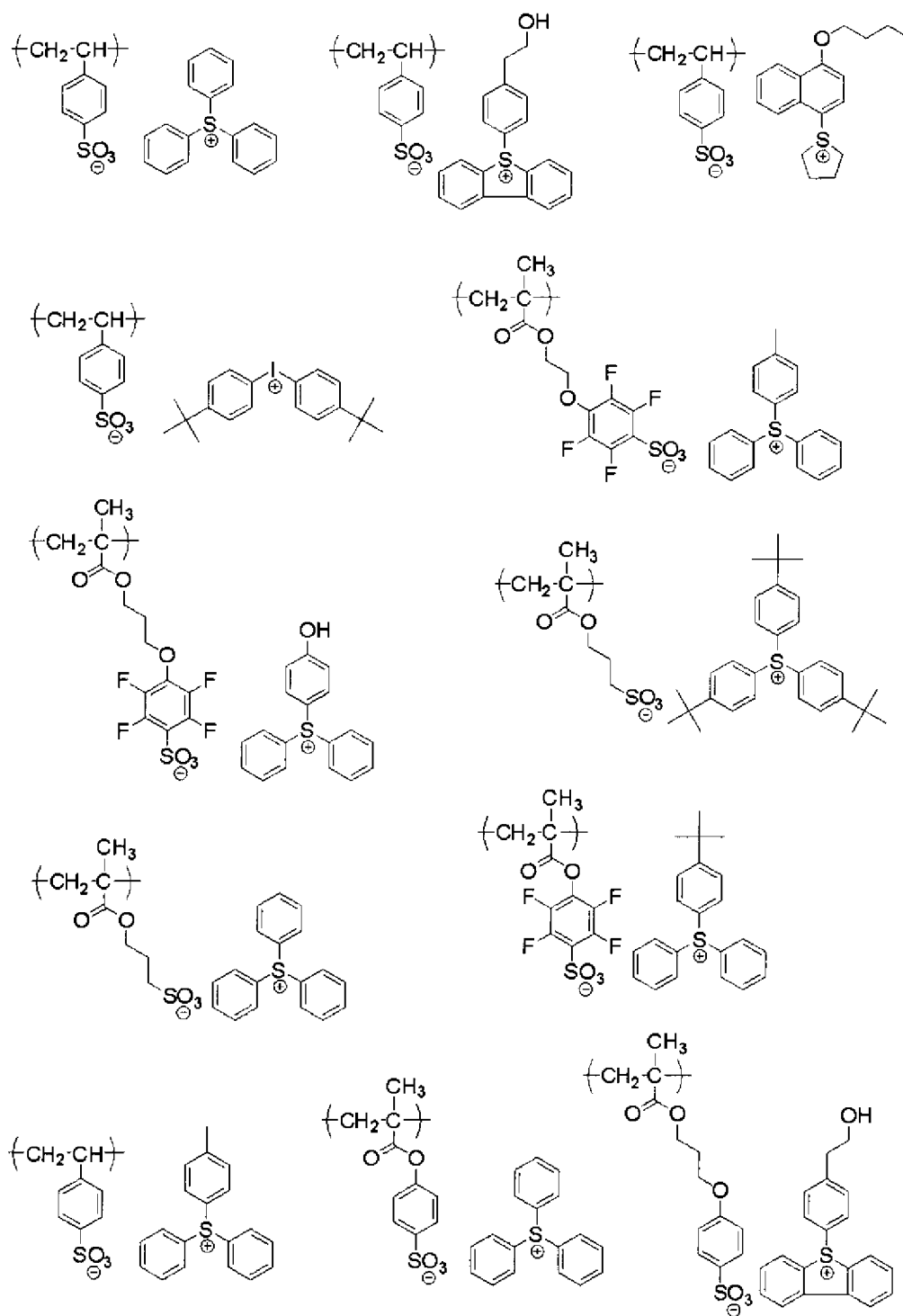
[0224]

[化40]



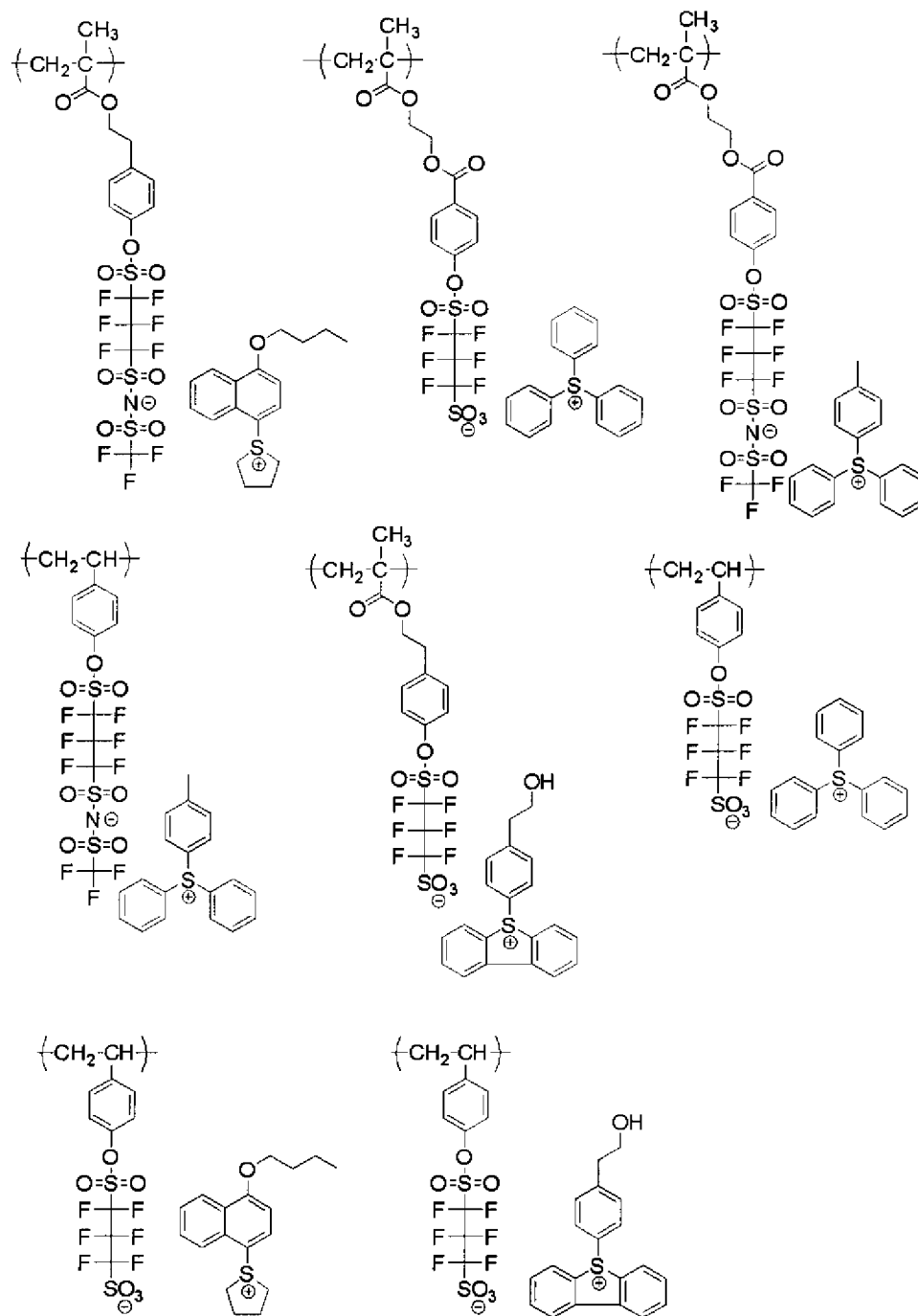
[0225]

[化41]



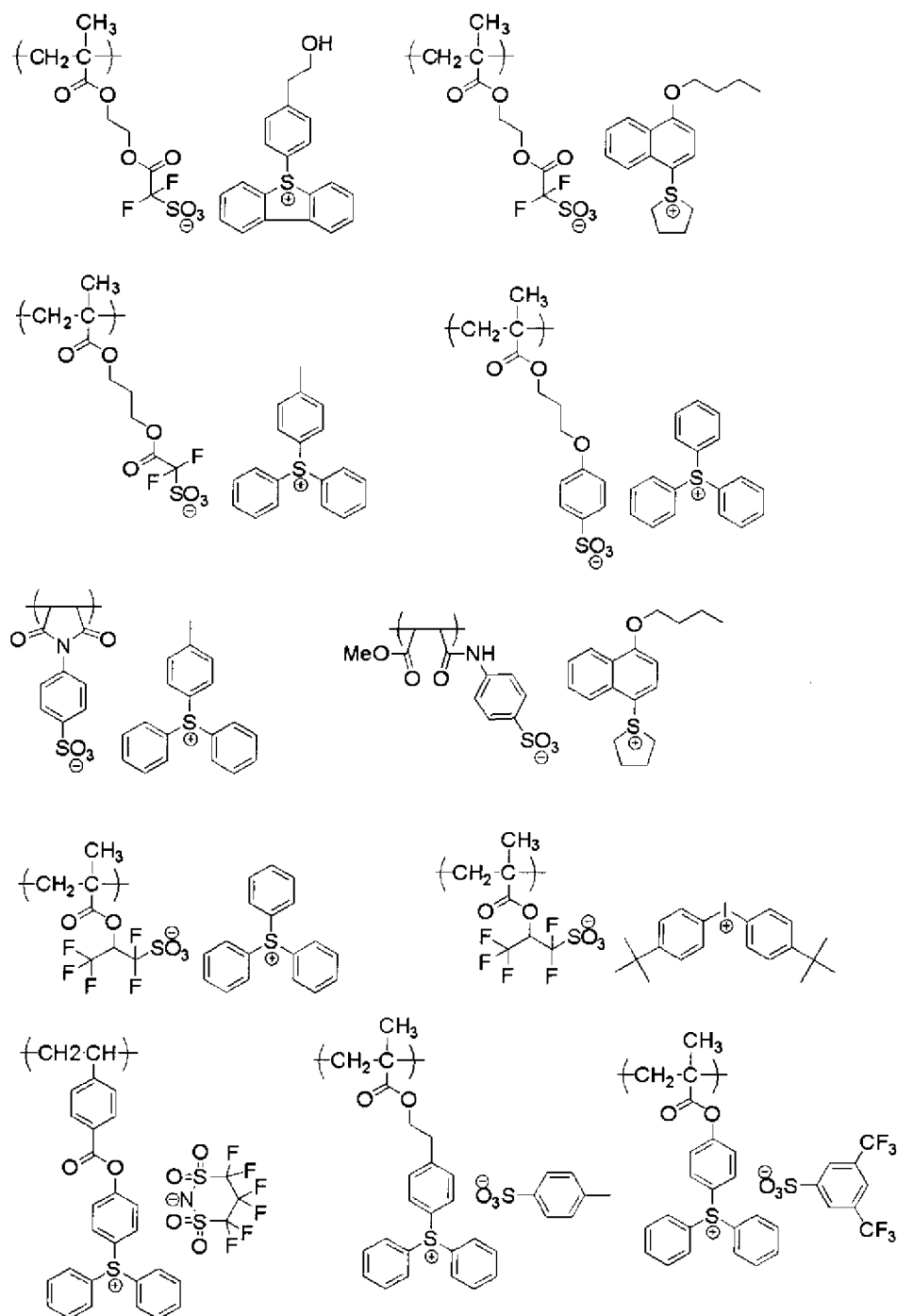
[0226]

[化42]



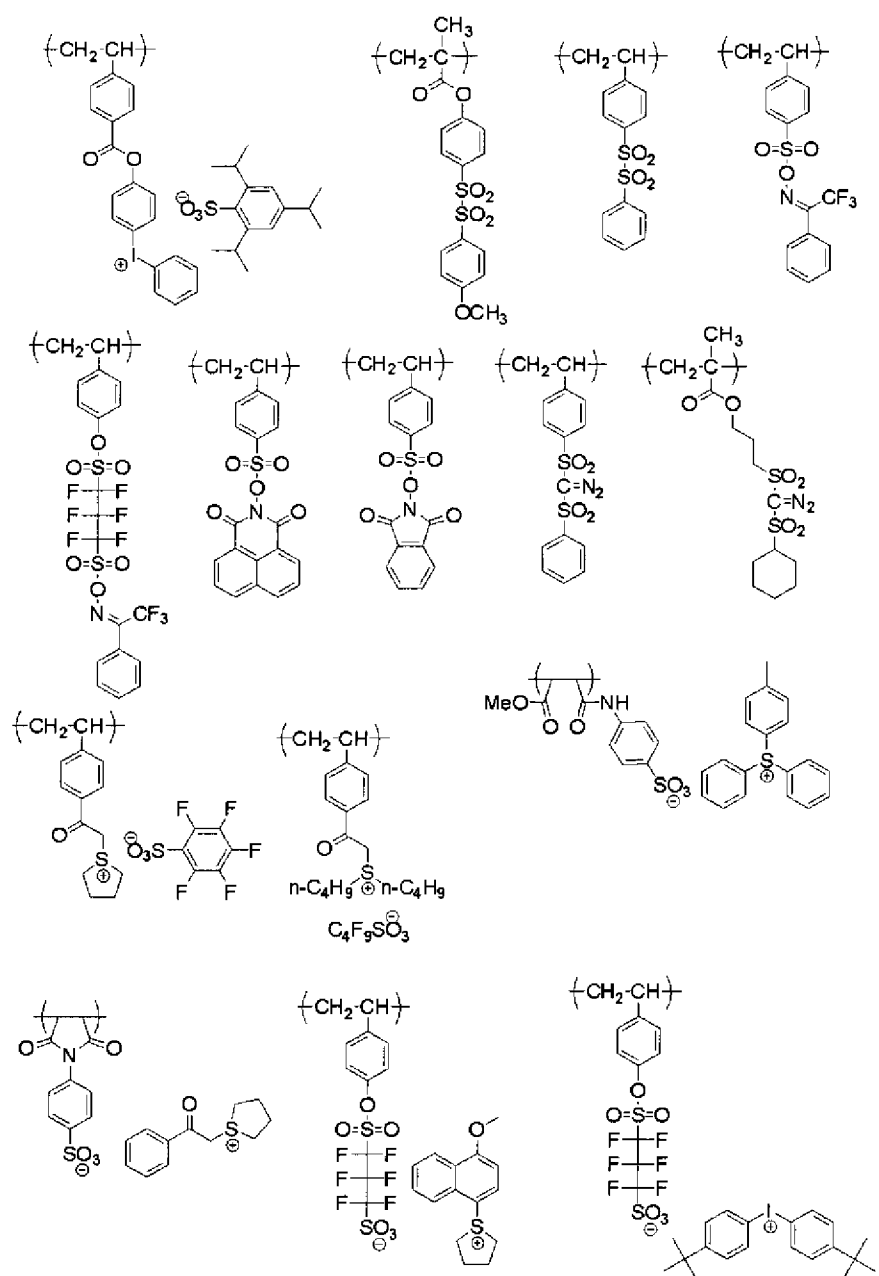
[0227]

[化43]



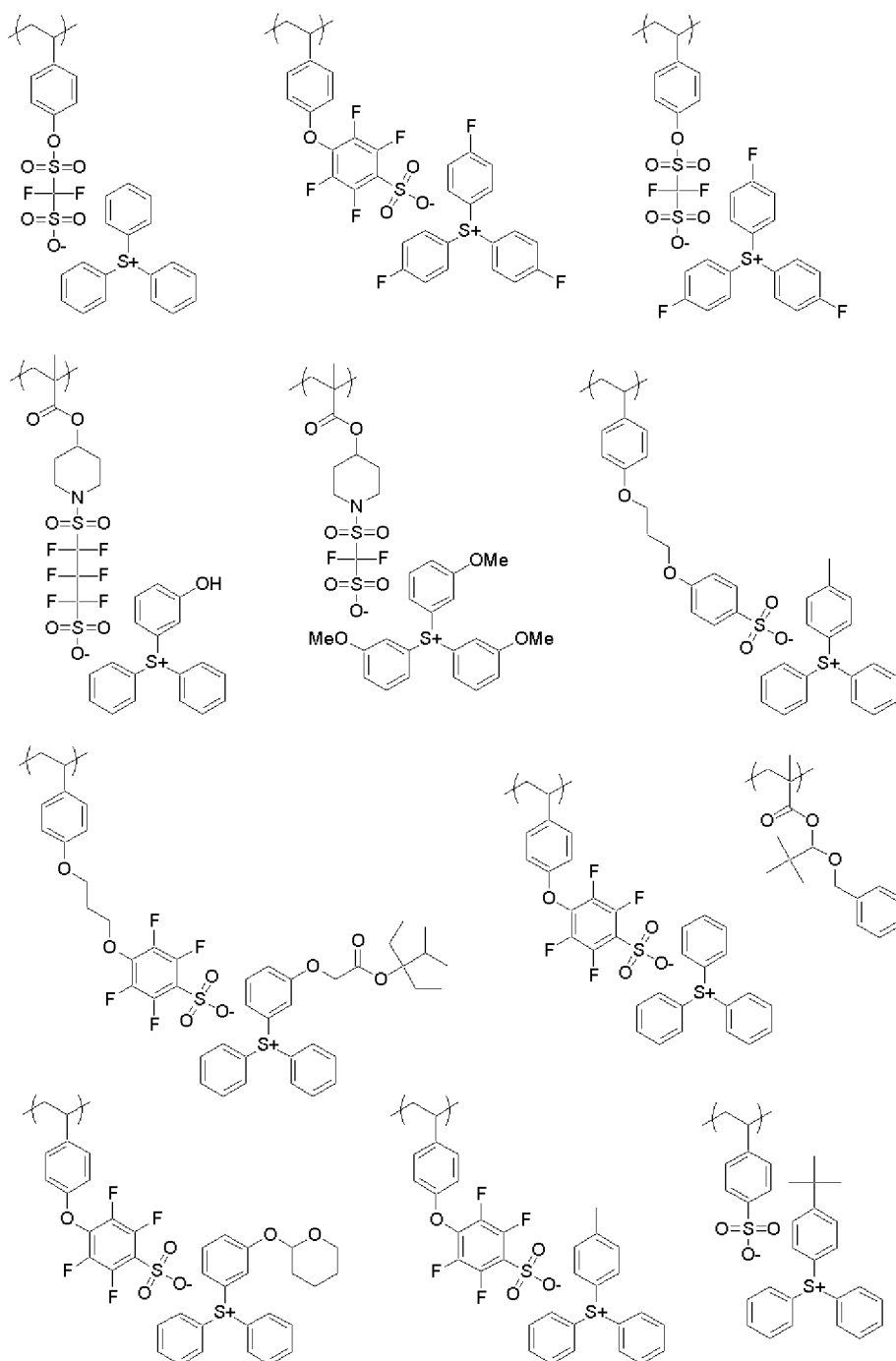
[0228]

[化44]



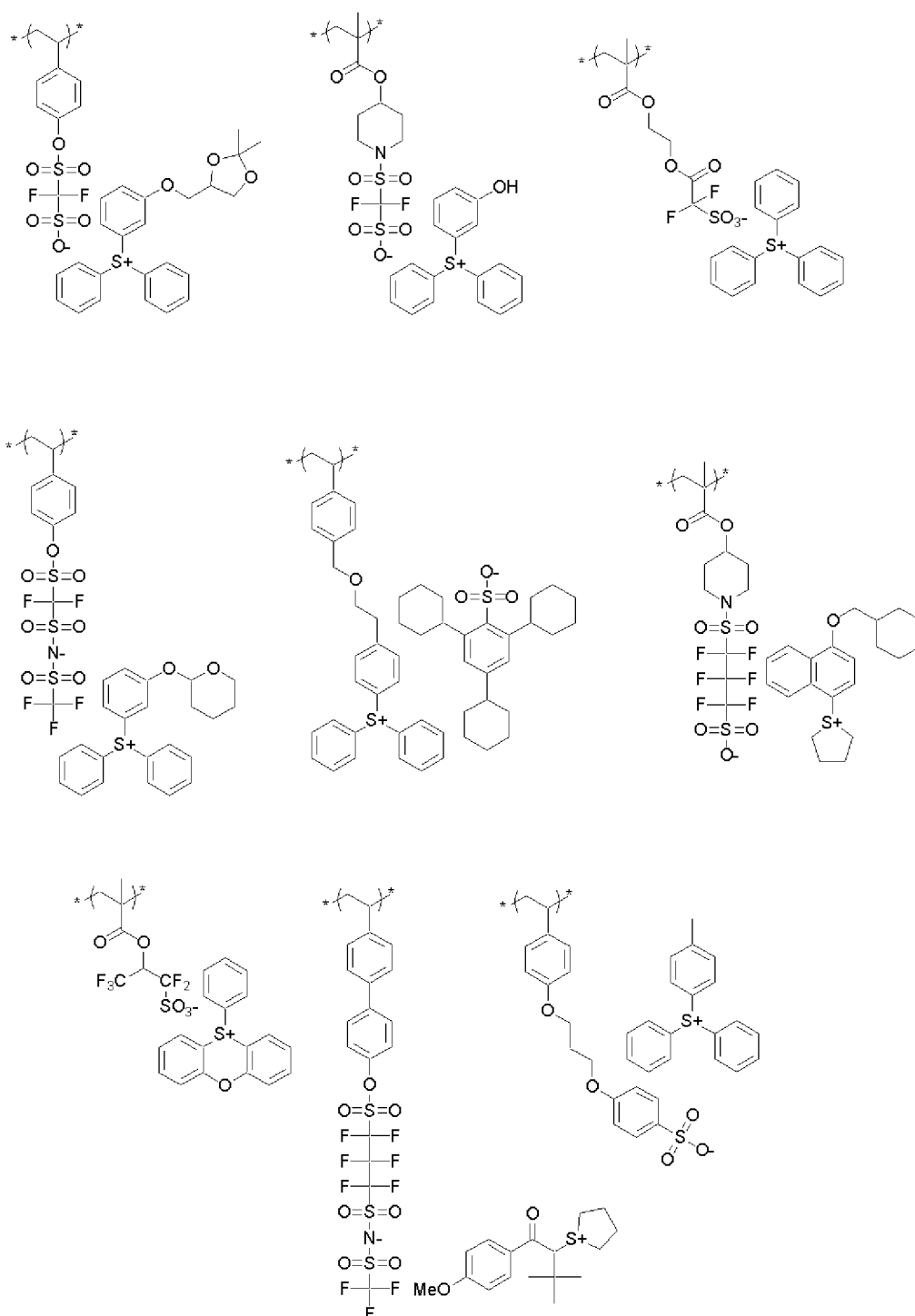
[0229]

[化45]



[0230]

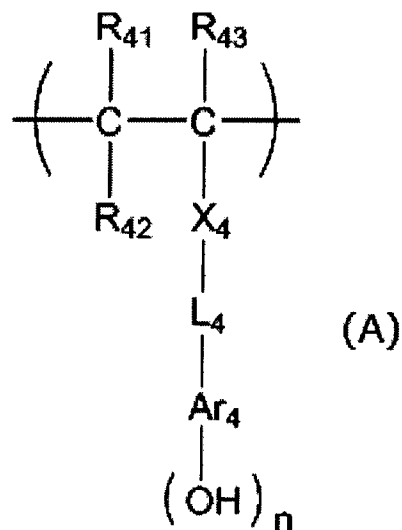
[化46]



[0231] 樹脂（Ａ）における一般式（４）で表される繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対して、１～４０モル％の範囲が好ましく、２～３０モル％の範囲がより好ましく、５～２５モル％の範囲が特に好ましい。

[0232] 本発明の樹脂（A b）は、更に下記一般式（A）で表される繰り返し単位（b）を有することが好ましい。

[0233] [化47]



[0234] 一般式（A）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 又は X_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、アルキレン基、 $-COO-$ 、又は $-CONR_{64}-$ を表す。（ここで、 R_{64} は、水素原子又はアルキル基を表す。）。

L_4 は、単結合、 $-COO-$ 、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。

[0235] R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、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。

[0236] R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} のアルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基の具体例及び好ましい例としては、上記 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} のアルキル基におけるものと同様である。

[0237] R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が特に好ましい。

[0238] A_{r4} 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。

[0239] 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。

[0240] 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。

[0241] X_4 により表されるアルキレン基としては、一般式(A b)におけるLが表す2価の連結基としてのアルキレン基におけるものと同様であり、また好ましい範囲も同様である。

R_{42} と A_{r4} 又は X_4 とが結合して環を形成した場合の R_{42} としてのアルキレン基は、直鎖状であっても分岐状であってもよく、炭素数1～5のものが好ましい。

R_{42} と X_4 とが結合して環を形成した場合の X_4 としてのアルキレン基は、直鎖状であっても分岐状であってもよく、炭素数1～5のものが好ましい。

X_4 により表わされる $-\text{CONR}_{64}-$ (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、 $R_{41} \sim R_{43}$ 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、アルキレン基、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ が好ましく、単結合、 $-\text{COO}-$ がより好ましい。

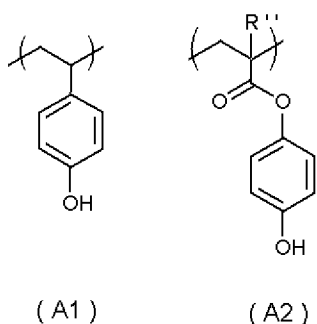
[0242] A_{r4} としては、置換基を有していても良い炭素数6～18の芳香環基がより好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基、ビフェニレン環基が特に好ましい。

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、 A_{r4} は、ベンゼン環基であることが好ましい。

[0243] 上記各基における好ましい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

[0244] 一般式(A)で表される繰り返し単位は、下記式(A1)又は(A2)で表される繰り返し単位であることが好ましく、一般式(A1)で表される繰り返し単位であることがより好ましい。 R'' は、水素原子又はメチル基を表す。

[0245] [化48]

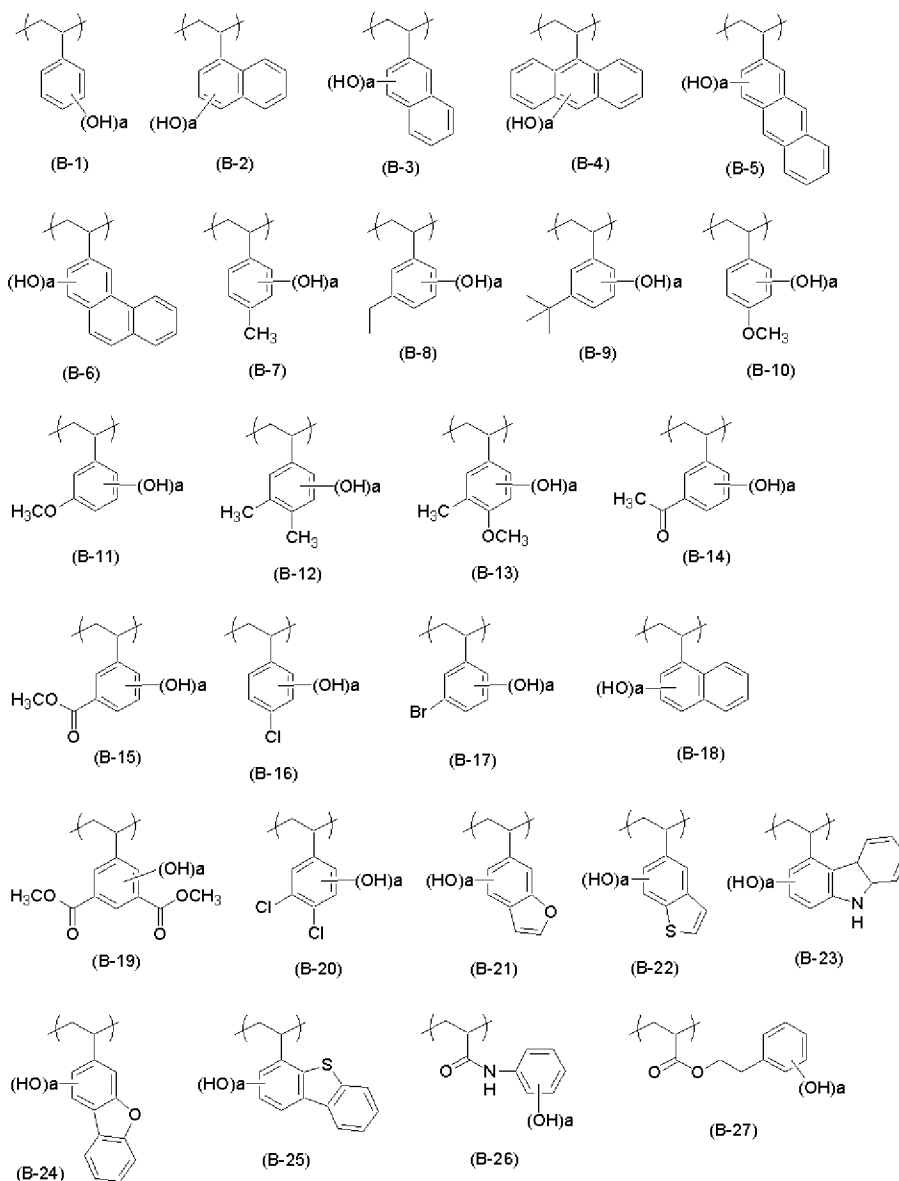


[0246] 一般式(A)で表される繰り返し単位の含有率は、樹脂(Ab)における全繰り返し単位に対して、好ましくは10～80モル%であり、より好ましくは15～65モル%であり、最も好ましくは20～50モル%である。

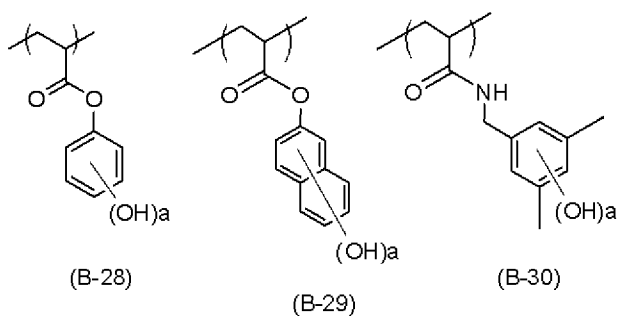
以下に、一般式（A）で表される繰り返し単位（b）の具体例を示すが、
本発明はこれに限定されるものではない。式中、aは1又は2の整数を表す

。

[0247] [化49]



[0248] [化50]



[0249] 樹脂（A b）は、一般式（A）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。

[0250] 樹脂（A b）における上記一般式（A）で表される繰り返し単位の含有量（複数種類含有する場合はその合計）は、レジスト膜の、有機溶剤を含む現像液に対する溶解コントラストを向上させる観点から、前記樹脂（A b）中の全繰り返し単位に対して好ましくは10～70モル%であり、より好ましくは15～55モル%であり、最も好ましくは20～40モル%である。

[0251] 樹脂（A b）は、一般式（A）で表される繰り返し単位とは異なる、極性基を有する繰り返し単位（b'）を含むことが好ましい。繰り返し単位（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。繰り返し単位（b'）は、非酸分解性の繰り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。

[0252] 繰り返し単位（b'）が含み得る極性基は、アルコール性水酸基、シアノ基、ラクトン基、スルトン基、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水酸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り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。

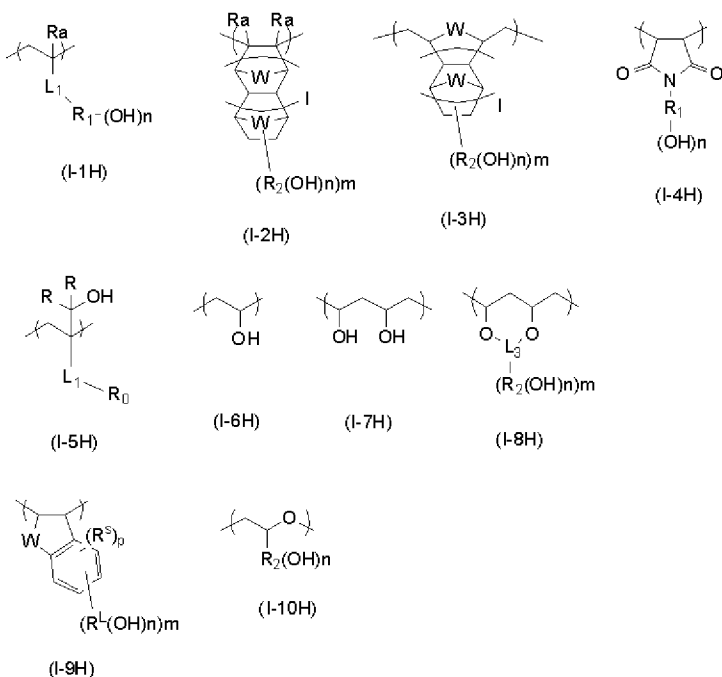
樹脂にラクトン基を備えた繰り返し単位を更に含有させると、有機溶剤を含んだ現像液に対する溶解コントラストを更に向上させることができる。また、こうすると、樹脂を含んだ組成物のドライエッチング耐性、塗布性、及び基板との密着性を更に向上させることも可能となる。

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り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り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。

[0253] 繰り返し単位 (b') が有する極性基がアルコール性水酸基である場合、下記一般式 (I-1H) 乃至 (I-10H) からなる群より選択される少なくとも1つにより表されることが好ましい。特に、下記一般式 (I-1H) 乃至 (I-3H) からなる群より選択される少なくとも1つ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。

[0254] [化51]



[0255] 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水酸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(1-2)、(1-3)又は(1-8)において R_2 が単結合を表す場合、 n は1である。

l 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、0～3の整数を表す。

[0256] R_a は、水素原子、アルキル基又は $-\text{CH}_2-\text{O}-R_{a2}$ により表される基を表す。 R_a は、水素原子又は炭素数が1～10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。

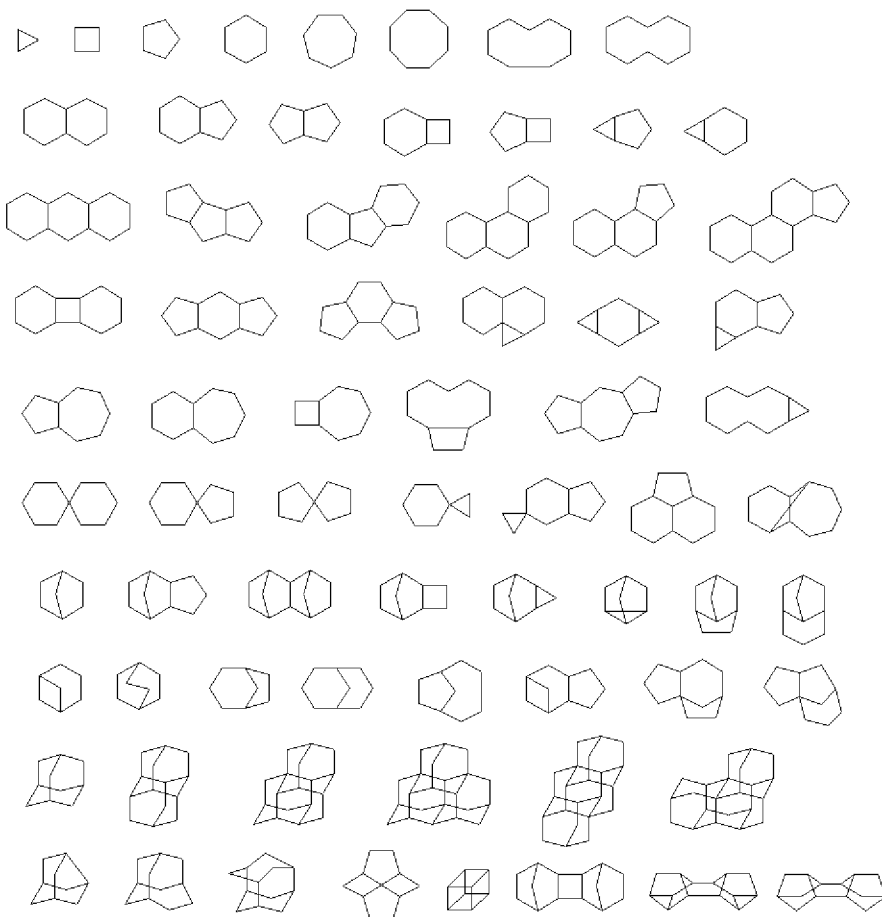
R_1 及び／又は R_2 が鎖状炭化水素基である場合、この鎖状炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。また、この鎖状炭化水素基の炭素数は、1～8であることが好ましい。例えば、 R_1 及び／又は R_2 がアルキレン基である場合、 R_1 及び／又は R_2 は、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基、 n -ブチレン基、イソブチレン基又は *sec*-ブチレン基であることが好ましい。

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。

[0257] 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 ($-CH_2-$) は、酸素原子 ($-O-$)、硫黄原子 ($-S-$)、カルボニル基 [$-C(=O)-$]、スルホニル基 [$-S(=O)_2-$]、スルフィニル基 [$-S(=O)-$]、又はイミノ基 [$-N(R)-$] (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。

[0258]

[化52]



[0259] 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。

R₁及び／又はR₂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。

[0260] 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。

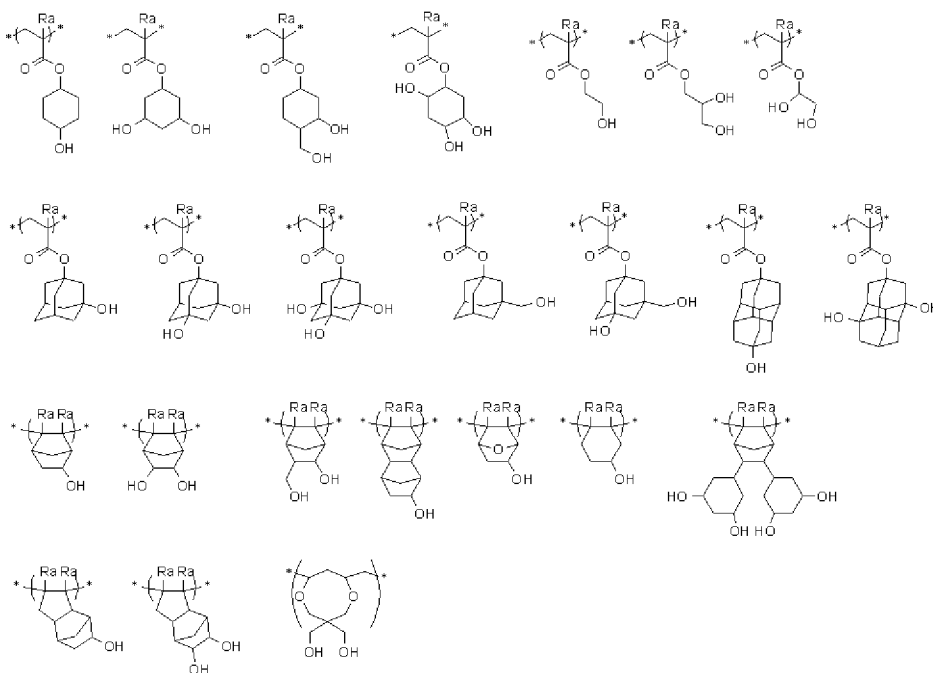
[0261] 酸の作用により分解してアルコール性水酸基を生じる基を備えた繰り返し単位と、上記一般式 ($l-1H$) 乃至 ($l-1OH$) からなる群より選択される少なくとも1つにより表される繰り返し単位とを併用すると、例えば、アルコール性水酸基による酸拡散の抑制と、酸の作用により分解してアルコール性水酸基を生じる基による感度の増大とにより、他の性能を劣化させることなしに、露光ラチチュード (EL) を改良することが可能となる。

[0262] アルコール性水酸基を有する場合、その繰り返し単位の含有率は、樹脂 (Ab) 中の全繰り返し単位に対し、1～60mol%が好ましく、より好ましくは3～50mol%、更に好ましくは5～40mol%である。

以下に、一般式 ($l-1H$) 乃至 ($l-1OH$) の何れかにより表される繰り返し単位の実例を示す。なお、具体例中、Raは、一般式 ($l-1H$) 乃至 ($l-1OH$) におけるものと同義である。

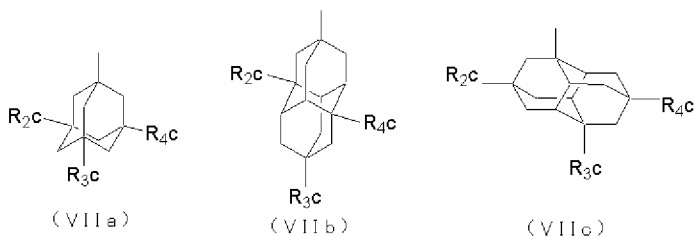
[0263]

[化53]



[0264] 繰り返し単位（b'）が有する極性基がアルコール性水酸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、ジアダマンチル基、ノルボルナン基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式（V I I a）～（V I I c）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。

[0265] [化54]



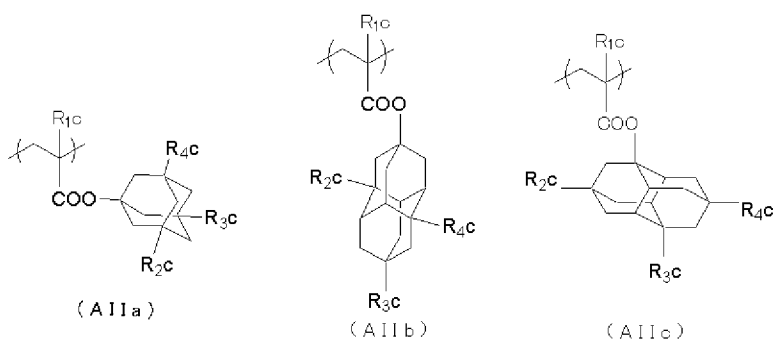
[0266] 一般式（V I I a）～（V I I c）に於いて、

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。

[0267] 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。

[0268] [化55]



[0269] 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。

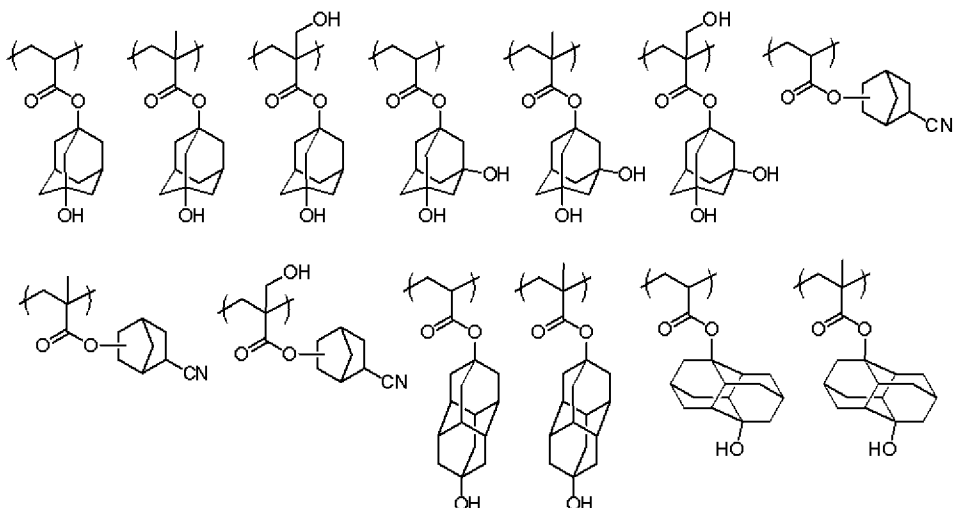
[0270] $R_2c \sim R_4c$ は、一般式 (V I I a) $\sim$ (V I I c) に於ける、 $R_2c \sim R_4c$ と同義である。

[0271] 樹脂 (A b) 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 b) 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。

[0272] 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。

[0273]

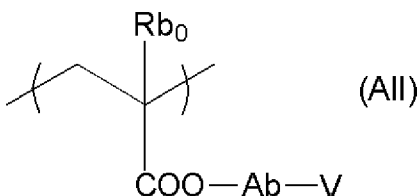
[化56]



[0274] 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 I I) で表される繰り返し単位がより好ましい。

[0275] [化57]



[0276] 一般式 (A I I) 中、

Rb_0 は、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有し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。

[0277] 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

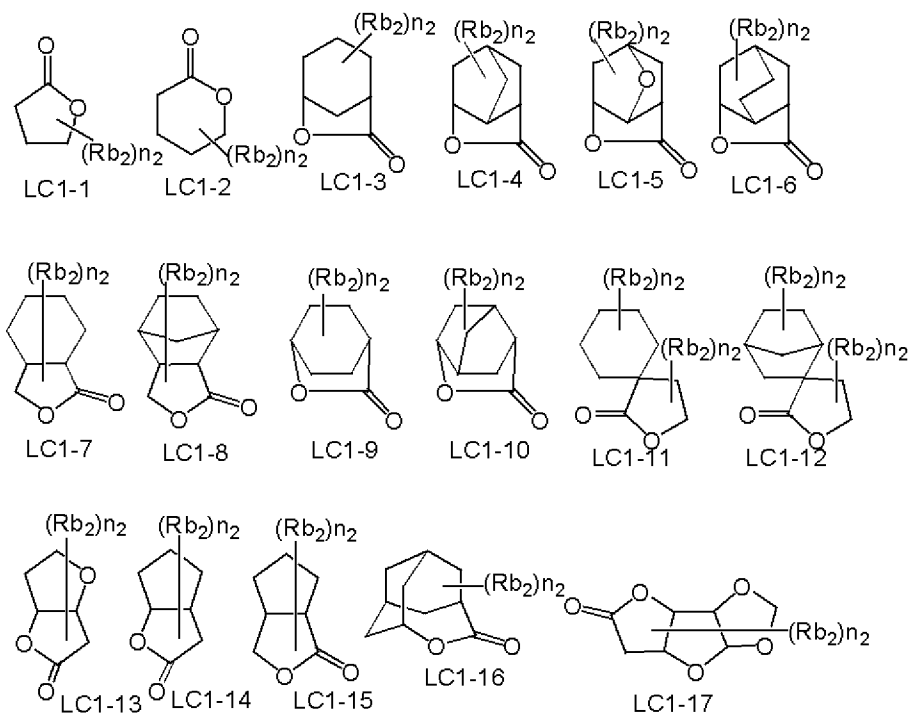
らを組み合わせた2価の連結基を表す。A bは、好ましくは、単結合、 $-A b_1-CO_2-$ で表される2価の連結基である。

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。

[0278] 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。

[0279] [化58]



[0280] 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。

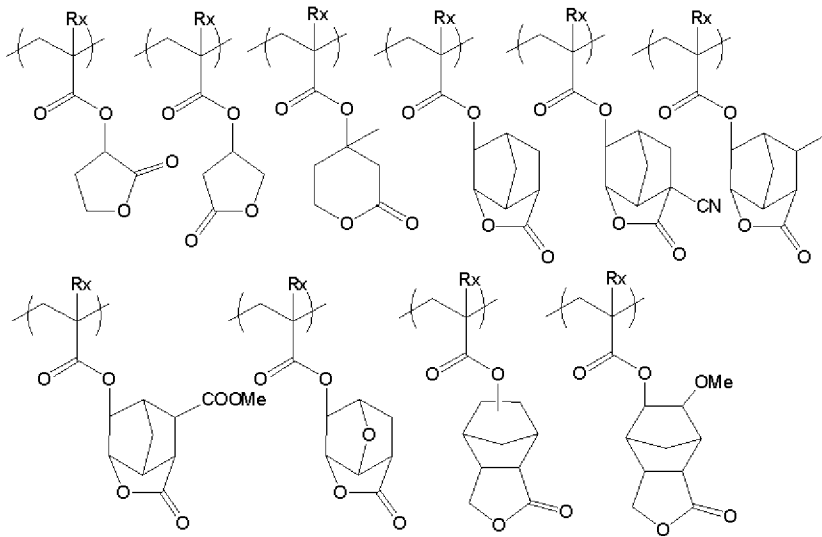
[0281] ラクトン基を有する繰り返し単位は、通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1 種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1 種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度 (ee) が 90% 以上のものが好ましく、より好ましくは 95% 以上である。

[0282] 樹脂 (Ab) はラクトン構造を有する繰り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り返し単位を含有する場合、樹脂 (Ab) 中の前記繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、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。

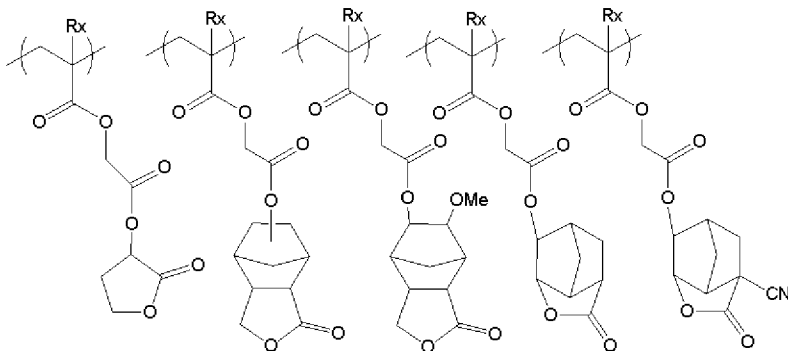
以下に、樹脂 (Ab) 中のラクトン構造を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。式中、 R_x は、H, CH_3 , CH_2OH , 又は CF_3 を表す。

[0283]

[化59]

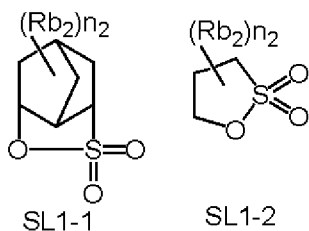


[0284] [化60]



[0285] また、樹脂（A b）が有するスルトン基としては、下記一般式（S L－1）、（S L－2）が好ましい。式中の Rb_2 、 n_2 は、上述した一般式（L C 1－1）～（L C 1－17）と同義である。

[0286] [化61]



[0287] 樹脂（A b）が有するスルトン基を含む繰り返し単位としては、前述したラクトン基を有する繰り返し単位におけるラクトン基を、スルトン基に置換したものが好ましい。

[0288] また、繰り返し単位（b'）が有する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（例えばヘキサフロ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。

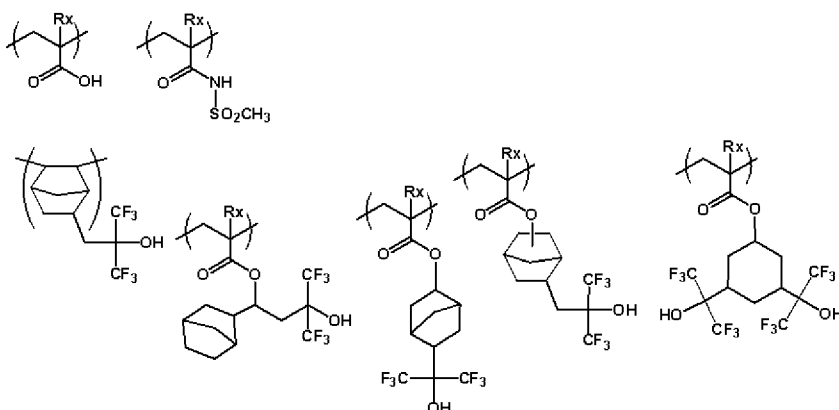
[0289] 繰り返し単位（b'）が有しうる酸性基は、芳香環を含んでいてもいなくてもよい。繰り返し単位（b'）が酸性基を有する場合、酸性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（A b）中の全繰り返し単位に対し、30モル%以下であることが好ましく、20モル%以下であることがより好ましい。樹脂（A b）が酸性基を有する繰り返し単位を含有する場合、樹脂（A b）における酸性基を有する繰り返し単位の含有量は、通常、1モル%以上である。

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、CH₃、CH₂OH又はCF₃を表す。

[0290]

[化62]



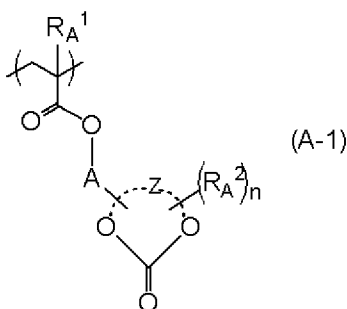
[0291] 樹脂（A b）は複数の芳香環を有する繰返し単位を有していても良く、上記複数の芳香環を有する繰返し単位としては、特開2013-76991号公報の段落〔0200〕～〔0208〕に記載された繰返し単位が挙げられる。

[0292] 本発明における樹脂（A b）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、特開2013-76991号公報の段落〔0217〕及び〔0218〕に記載の、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返し単位や、特開2013-76991号公報の段落〔0219〕及び〔0220〕に記載の繰返し単位が挙げられる。

[0293] また、樹脂（A b）は、環状炭酸エステル構造を有する繰返し単位を有していてもよい。

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

[0294] [化63]



[0295] 一般式 (A-1) 中、 R_A^1 は、水素原子又はアルキル基を表す。

R_A^2 は、 n が 2 以上の場合は各々独立して、置換基を表す。

A は、単結合、又は 2 価の連結基を表す。

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

n は 0 以上の整数を表す。

[0296] 一般式 (A-1) について詳細に説明する。

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

R_A^2 で表される置換基は、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基である。好ましくは炭素数 1～5 のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数 1～5 の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数 3～5 の分岐状アルキル基等を挙げることができる。アルキル基はヒドロキシ基等の置換基を有していてもよい。

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

[0297] A により表される 2 価の連結基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、ウレタン結合、ウレア結合、又はその組み合わせ等が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数 1～10 のアルキレン基が好ましく、炭素数 1～5 のアルキレン基がより好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

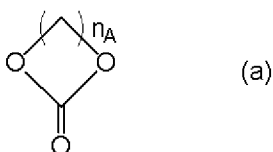
本発明の一形態において、A は、単結合、アルキレン基であることが好ましい。

[0298] Z により表される、 $-O-C(=O)-O-$ を含む単環としては、例えば

、下記一般式（a）で表される環状炭酸エステルにおいて、 $n_A = 2 \sim 4$ である5～7員環が挙げられ、5員環又は6員環（ $n_A = 2$ 又は3）であることが好ましく、5員環（ $n_A = 2$ ）であることがより好ましい。

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

[0299] [化64]



[0300] 前記一般式（A-1）で表される繰り返し単位に対応する単量体は、例えば、*Tetrahedron Letters*, Vol. 27, No. 32 p. 3741 (1986)、*Organic Letters*, Vol. 4, No. 15 p. 2561 (2002)等に記載された、従来公知の方法により、合成することができる。

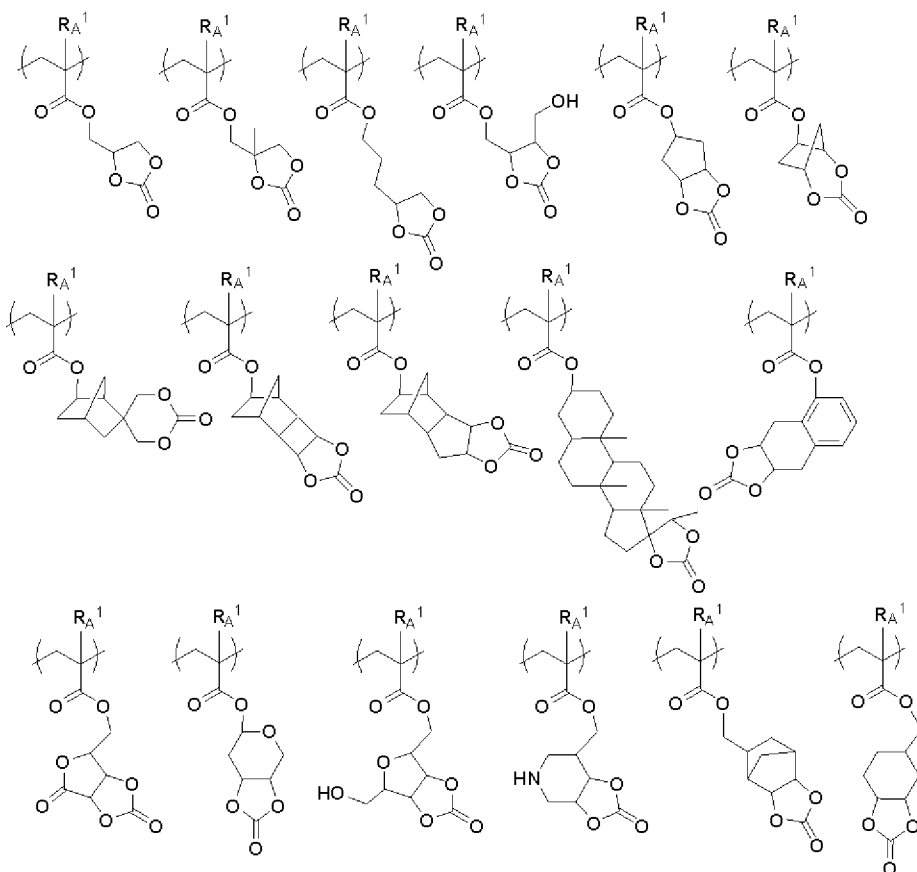
[0301] 樹脂（Ab）には、一般式（A-1）で表される繰り返し単位のうちの1種が単独に含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。

[0302] 以下に、環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

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

[0303]

[化65]



[0304] 樹脂（A b）は、環状炭酸エステル構造を有する繰返し単位を1種で含有しても、2種以上を含有しても良い。

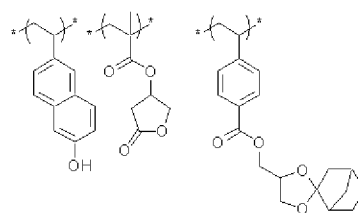
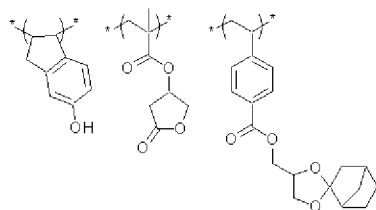
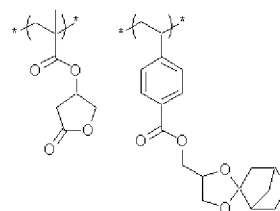
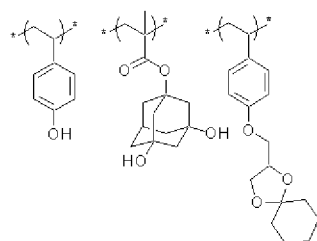
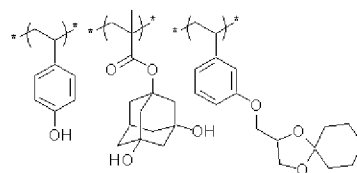
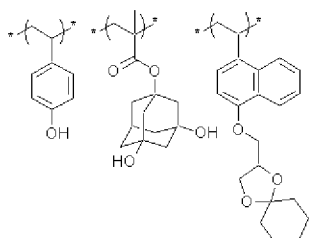
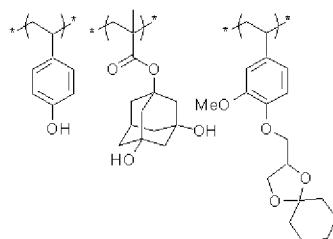
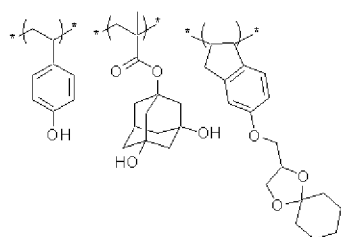
樹脂（A b）が環状炭酸エステル構造を有する繰返し単位を含有する場合、環状炭酸エステル構造を有する繰返し単位の含有量は、樹脂（A b）中の全繰返し単位に対し、5～60モル％が好ましく、より好ましくは5～55モル％、更に好ましくは10～50モル％である。

[0305] 本発明の組成物に用いられる樹脂（A b）において、各繰返し構造単位の含有モル比は、レジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

[0306] 以下に樹脂（A b）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。

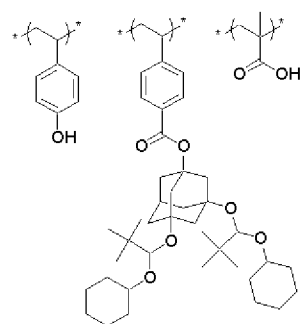
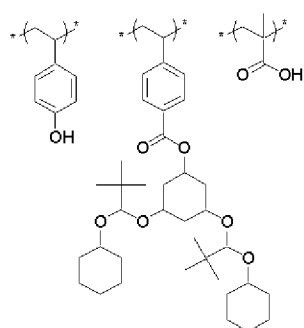
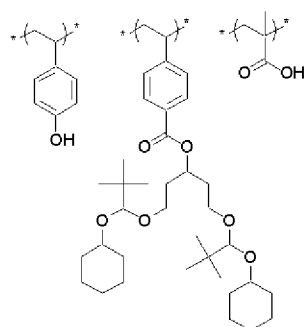
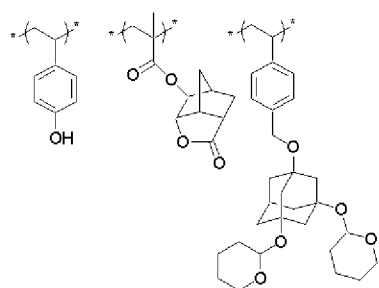
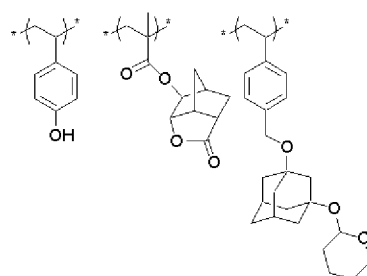
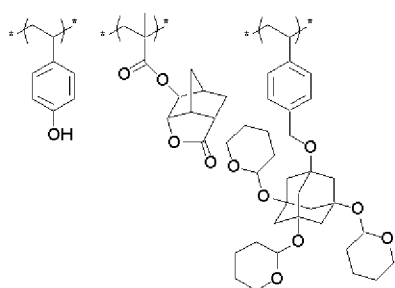
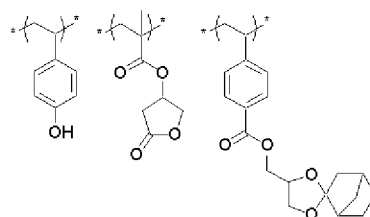
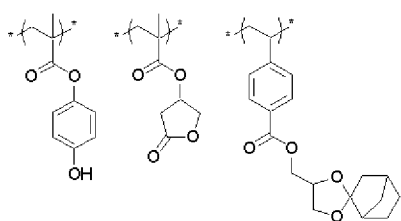
[0307]

[化66]



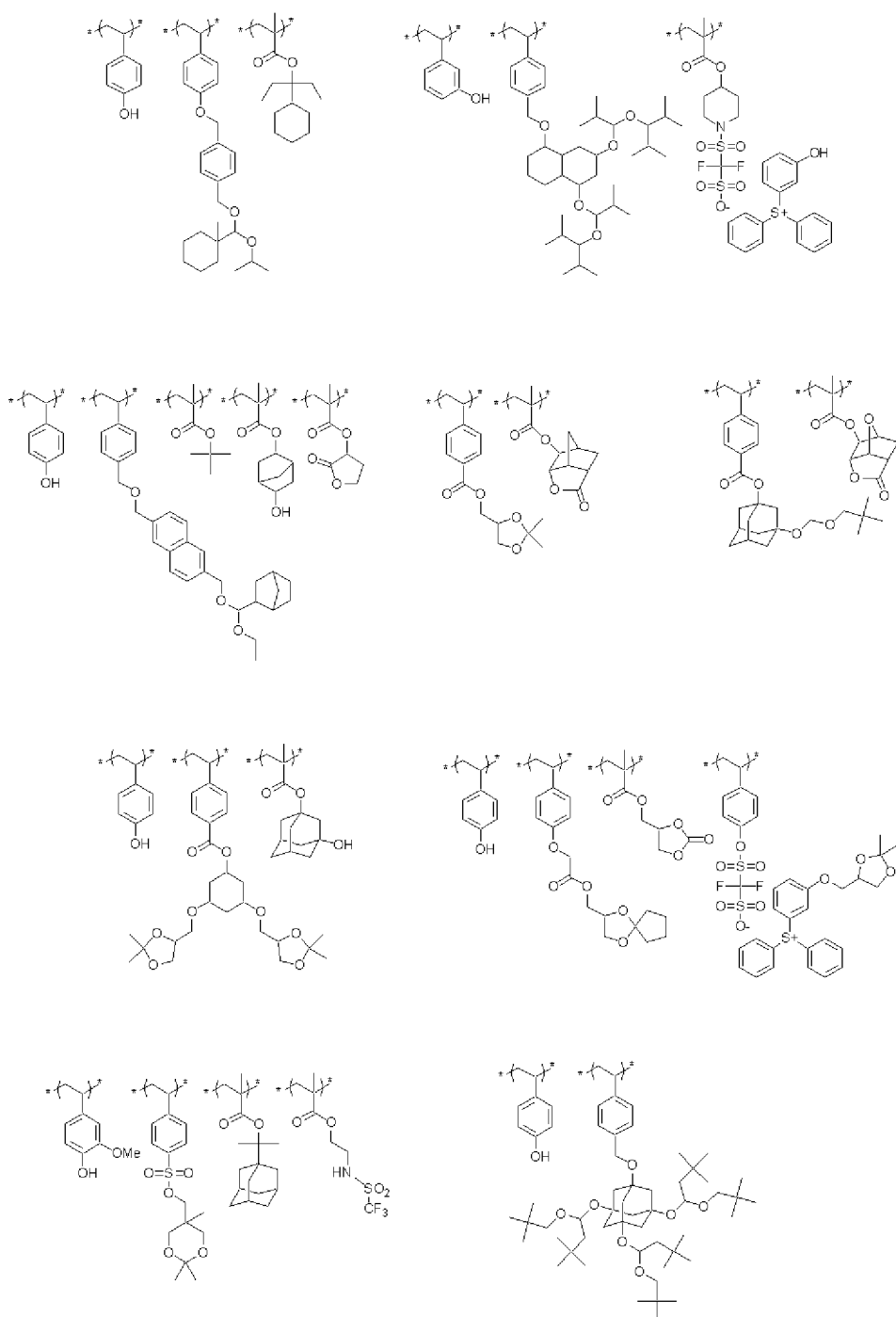
[0308]

[化67]



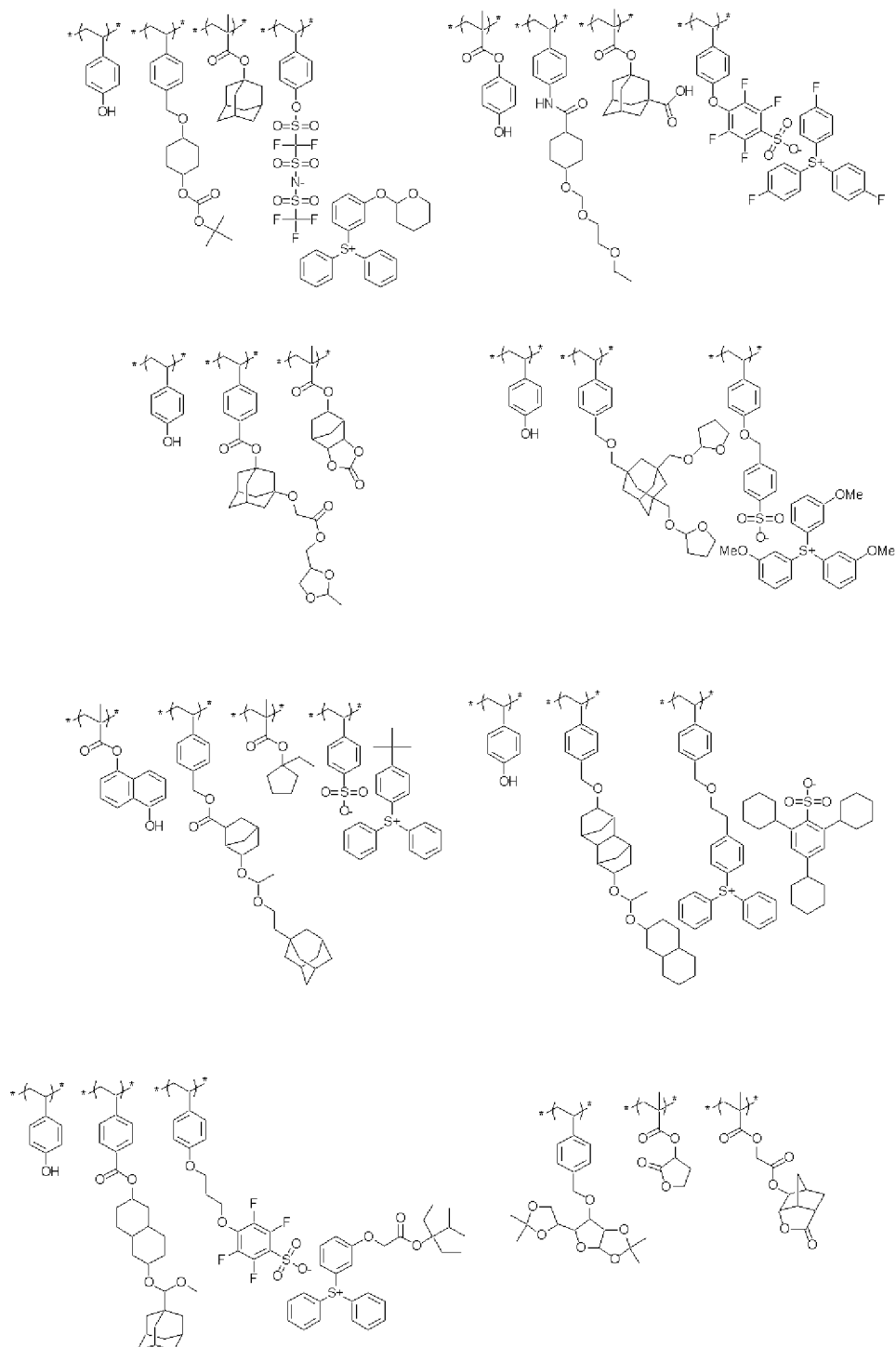
[0309]

[化68]



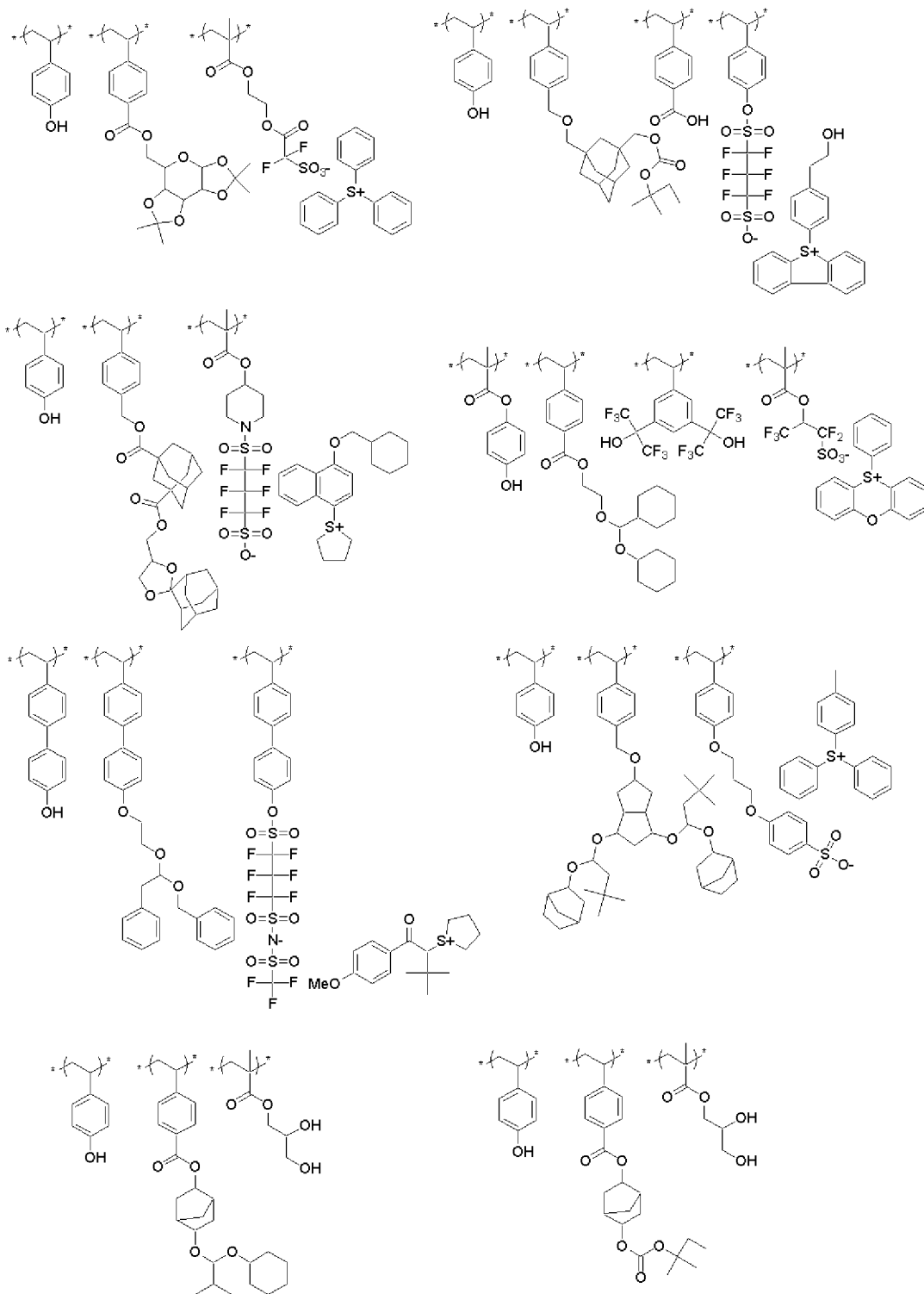
[0310]

[化69]



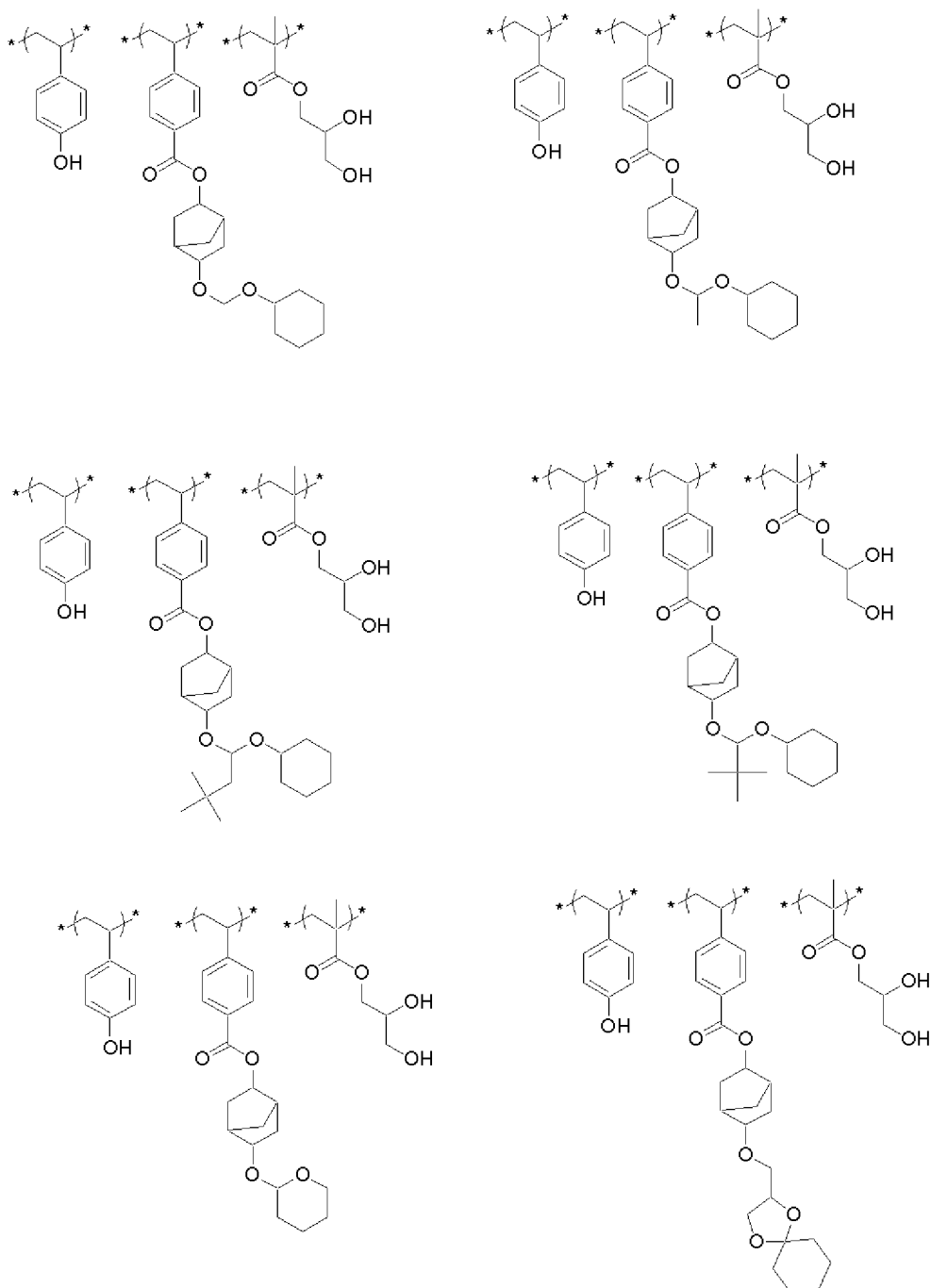
[0311]

[化70]



[0312]

[化71]



[0313] 本発明の樹脂（A b）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 b）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。

[0314] 樹脂(A b)は、特開2012-208477号公報に記載の方法により合成することができる。

[0315] 本発明に係わる樹脂(A b)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。

[0316] 上記樹脂(A b)の重量平均分子量及び分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、GPC測定によるポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量及び分散度は、例えば、HLC-8120（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSK gel Multipore HXL-M（東ソー（株）製、7.8mmID×30.0cm）を、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用いることによって求めることができる。

[0317] 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。

[0318] 本発明の樹脂(A b)は、1種類単独で、又は2種類以上を組み合わせ

使用することができる。樹脂（A b）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。

[0319] [2] (B) 樹脂（A b）とは異なる、酸の作用により分解し、現像液に対する溶解度が変化する樹脂

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、樹脂（A b）とは異なる、酸の作用により分解し、現像液に対する溶解度が変化する樹脂（以下、「樹脂（B）」とも言う。）を含有していても良い。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、上記樹脂（B）を含有する場合、樹脂（B）の含有率は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して、通常0～50質量%であり、好ましくは0～30質量%であり、特に好ましくは0～15質量%である。

樹脂（B）としては、特開2010-217884号公報の段落[0059]～[0169]に記載されているもの、特願2011-217048号の段落[0214]～[0594]に記載されているものが挙げられる。

[0320] [3] (B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明の組成物は、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」又は「光酸発生剤」ともいう）を含有することが好ましい。

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

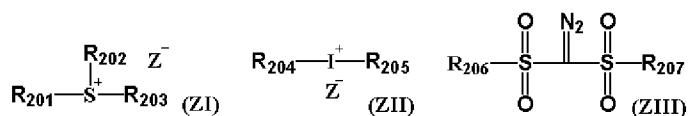
活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）は、低分子化合物の形態であっても良く、重合体の一部に組み込まれた形態であっても良い。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態を併用しても良い。

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

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、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。

より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。

[0321] [化72]



[0322] 上記一般式（Z I）において、

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

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

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

Z^- は、非求核性アニオン（求核反応を起こす能力が著しく低いアニオン）を表す。

[0323] 非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン（脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなど）、カルボン酸アニオン（脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなど）、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオン等を挙げられる。

- [0324] 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。
- [0325] 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。
- [0326] 上記で挙げたアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。この具体例としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ～ 15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ～ 15）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ～ 14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ～ 7）、アシル基（好ましくは炭素数 2 ～ 12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数 2 ～ 7）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数 1 ～ 15）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数 1 ～ 15）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数 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。
- [0327] 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 6 ～ 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。
- [0328] 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。

[0329] 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。

[0330] 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。

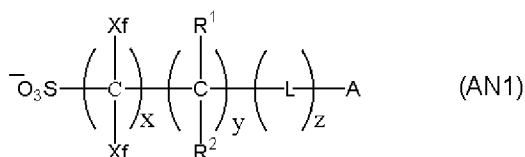
[0331] 非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくとも α 位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくはパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン（更に好ましくは炭素数4～8）、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3, 5-ビス（トリフロロメチル）ベンゼンスルホン酸アニオンである。

[0332] 酸強度の観点からは、発生酸の pK_a が-1以下であることが、感度向上のために好ましい。

[0333] 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。

[0334] [化73]



[0335] 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。

[0336] 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。

[0337] 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 のパー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。

[0338] 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。

[0339] 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。

[0340] 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、前述の樹脂 (A b) が有していてもよい一般式 (LC 1-1) ~ (LC 1-17) で表されるラクトン構造を挙げることができる。

[0341] 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。

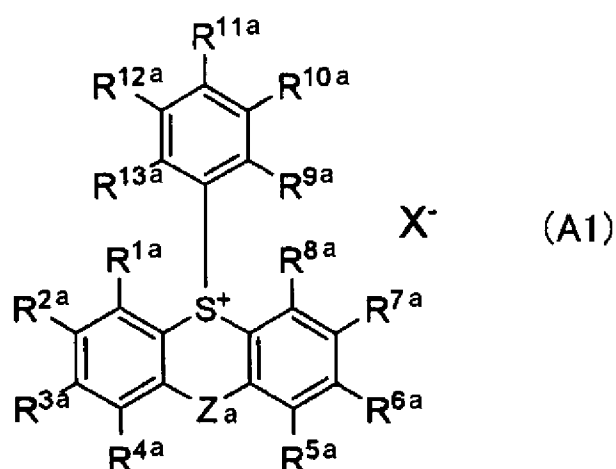
[0342] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} の有機基としては、アリール基、アルキル基、シクロアルキル基などが挙げられる。

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} のうち、少なくとも 1 つがアリール基であることが好ましく、三つ全てがアリール基であることがより好ましい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの他に、インドール残基、ピロール残基などのヘテロアリール基も可能である。 R_{201} ~ R_{203} のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数 1 ~ 10 の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基等を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等を挙げることができる。これら

の基は更に置換基を有していてもよい。その置換基としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシル基、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）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0343] また、 $R_{201} \sim R_{203}$ のうち2つが結合して環構造を形成する場合、以下の一般式（A1）で表される構造であることが好ましい。

[0344] [化74]



[0345] 一般式（A1）中、

$R^{1a} \sim R^{13a}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

$R^{1a} \sim R^{13a}$ のうち、1～3つが水素原子でないことが好ましく、 $R^{9a} \sim R^{13a}$ のいずれか1つが水素原子でないことがより好ましい。

Z_a は、単結合又は2価の連結基である。

X^- は、一般式（Z1）における Z^- と同義である。

[0346] $R^{1a} \sim R^{13a}$ が水素原子でない場合の具体例としては、ハロゲン原子、直鎖、分岐、環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイ

ルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基（ $-B(OH)_2$ ）、ホスファト基（ $-OP(O)(OH)_2$ ）、スルファト基（ $-OSO_3H$ ）、その他の公知の置換基が例として挙げられる。

$R^{1a} \sim R^{13a}$ が水素原子でない場合としては、水酸基で置換された直鎖、分岐、環状のアルキル基であることが好ましい。

[0347] Z^a の2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基、スルホニルアミド基、エーテル結合、チオエーテル結合、アミノ基、ジスルフィド基、 $-(CH_2)_n-CO-$ 、 $-(CH_2)_n-SO_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、アミノカルボニルアミノ基、アミノスルホニルアミノ基等が挙げられる（ n は1～3の整数）。

[0348] なお、 R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} のうち、少なくとも1つがアリール基でない場合の好ましい構造としては、特開2004-233661号公報の段落0047、0048、特開2003-35948号公報の段落0040～0046、米国特許出願公開第2003/0224288A1号明細書に式（1-1）～（1-70）として例示されている化合物、米国特許出願公開第2003/0077540A1号明細書に式（1A-1）～（1A-54）、式（1B-1）～（1B-24）として例示されている化合物等のカチオ

ン構造を挙げることができる。

[0349] 一般式 (Z I I)、(Z I I I) 中、

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

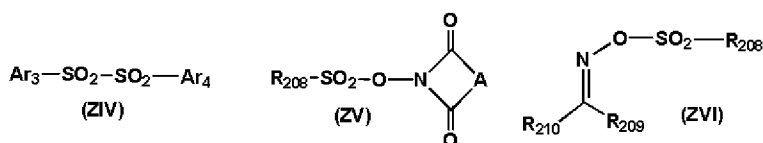
[0350] $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基としては、前述の化合物 (Z I) における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基として説明したアリール基と同様である。

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としても、前述の化合物 (Z I) における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよいものが挙げられる。

[0351] Z^- は、非求核性アニオンを表し、一般式 (Z I) に於ける Z^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

[0352] 酸発生剤として、更に、下記一般式 (Z I V)、(Z V)、(Z V I) で表される化合物も挙げられる。

[0353] [化75]



[0354] 一般式 (Z I V) ~ (Z V I) 中、

Ar_3 及び Ar_4 は、各々独立に、アリール基を表す。

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

A は、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

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

R_{208} 、 R_{209} 及び R_{210} のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例とし

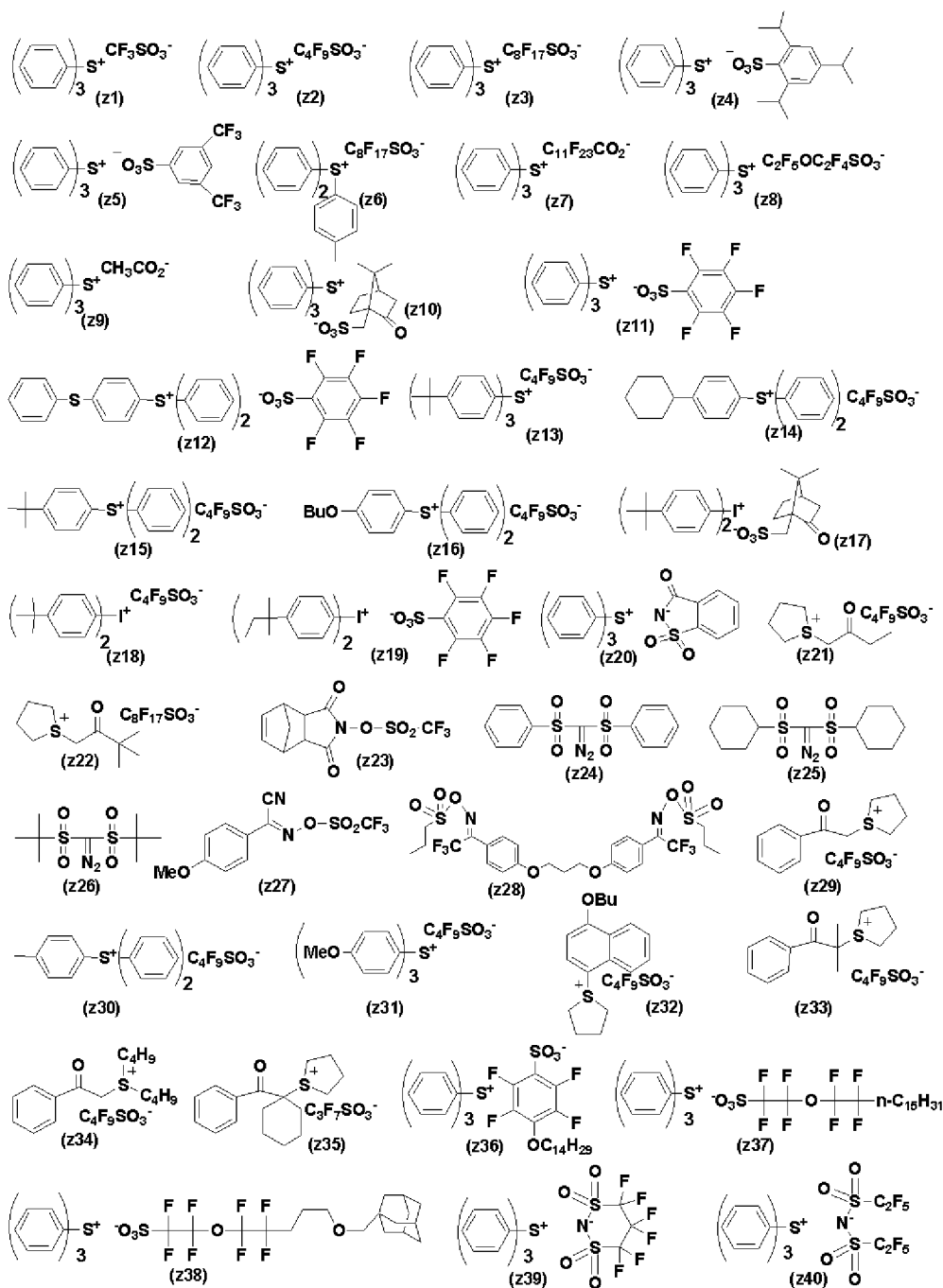
ては、それぞれ、上記一般式（Z I）における R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としてのアルキル基及びシクロアルキル基の具体例と同様のものを挙げることができる。

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

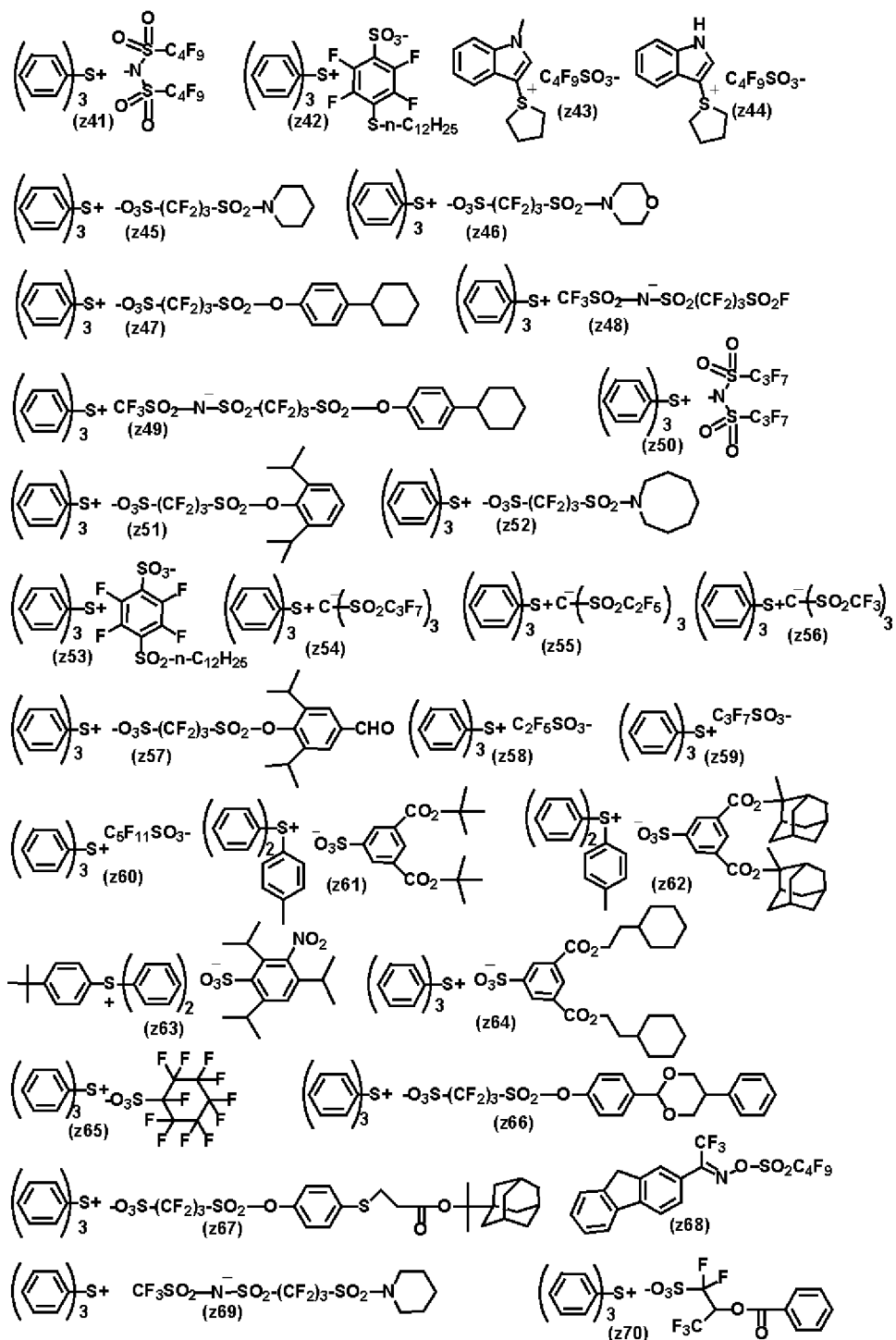
[0355] 酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

[0356]

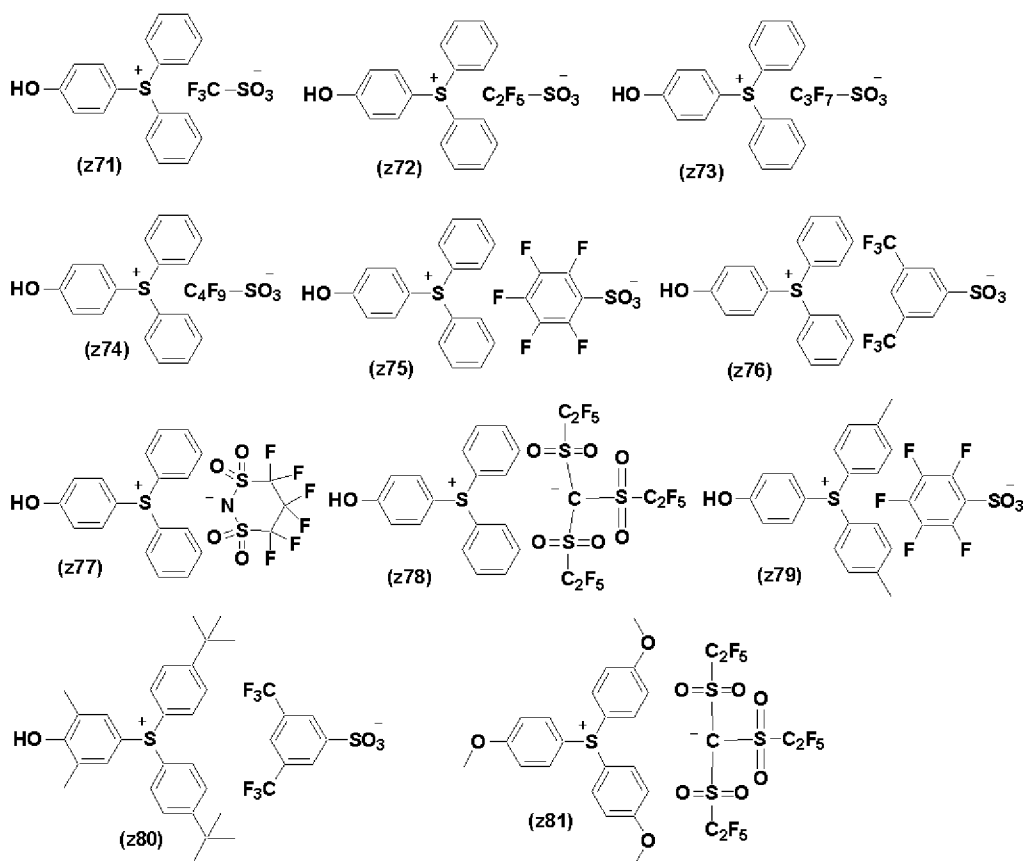
[化76]



[化77]

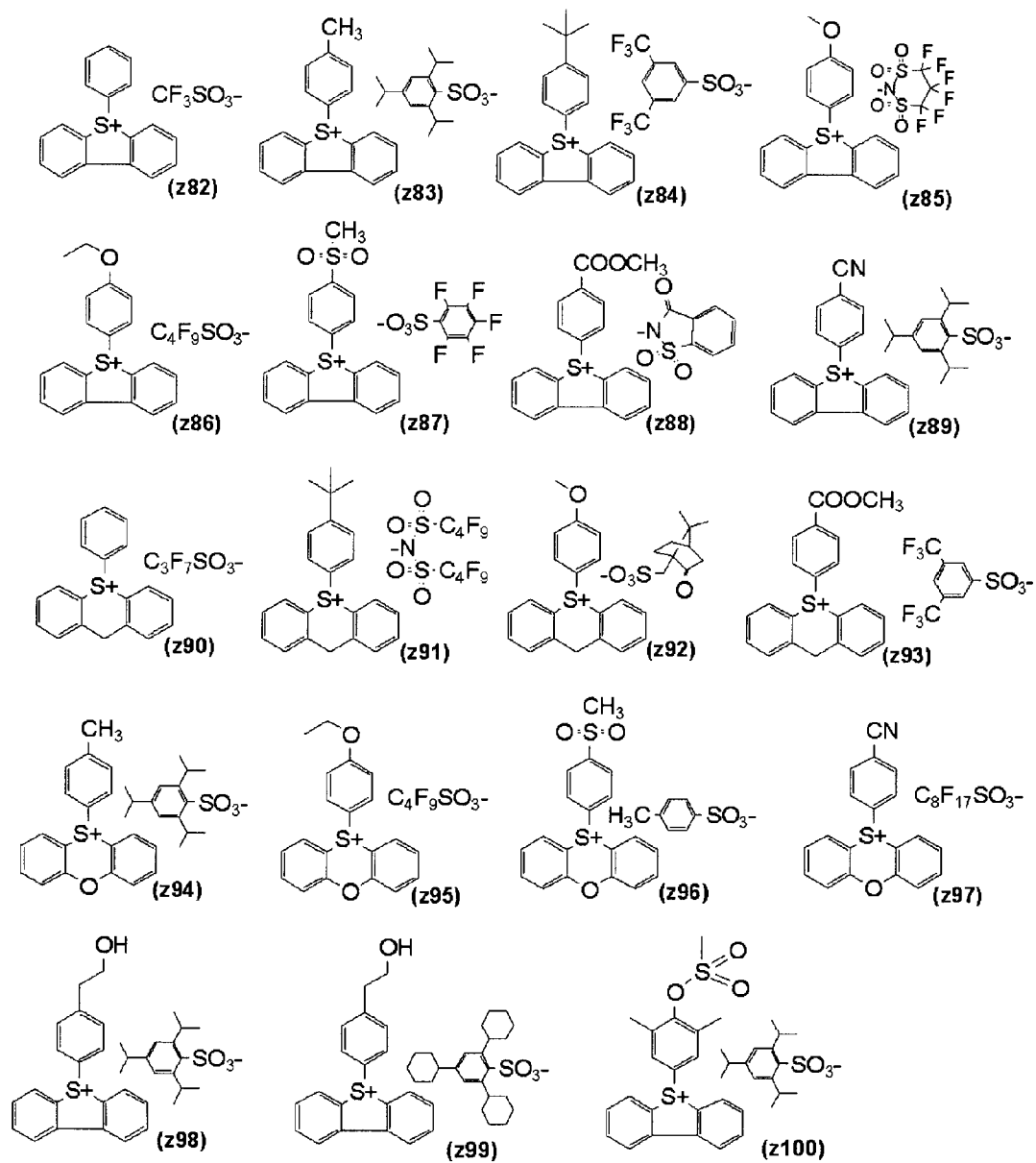


[化78]



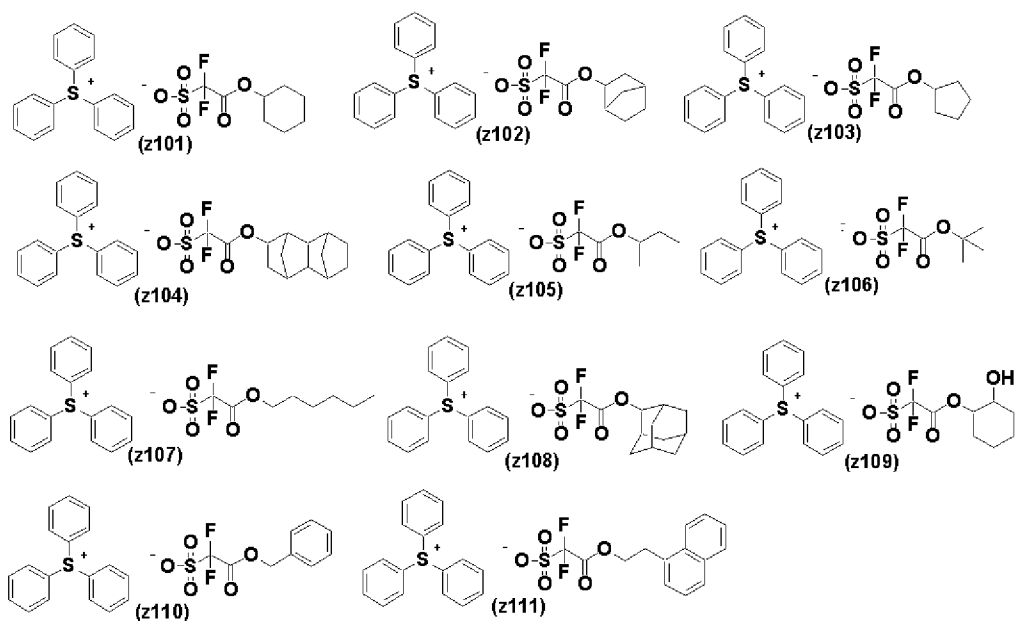
[0359]

[化79]

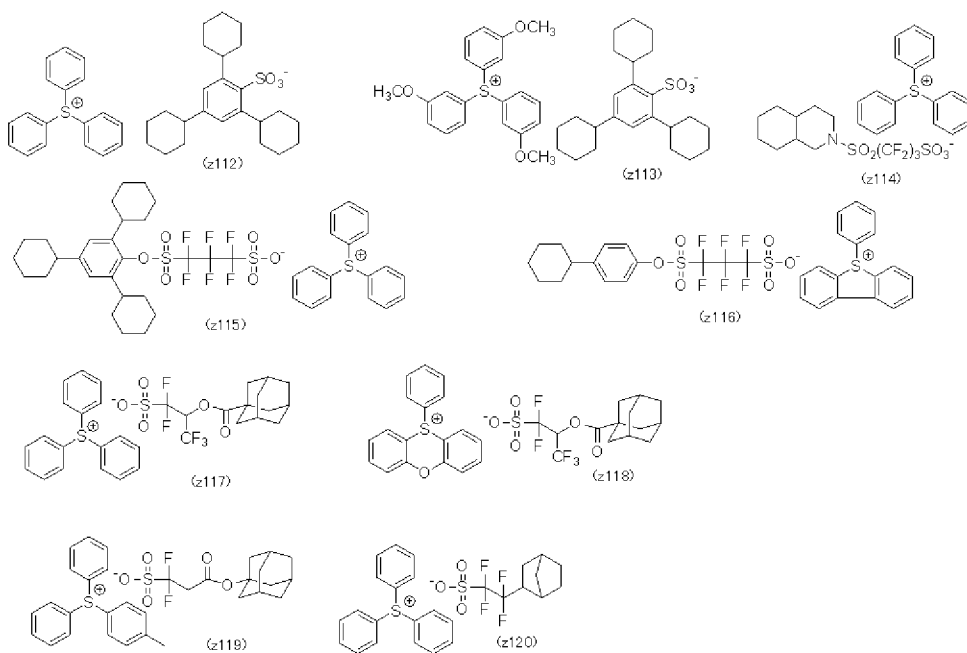


[0360]

[化80]

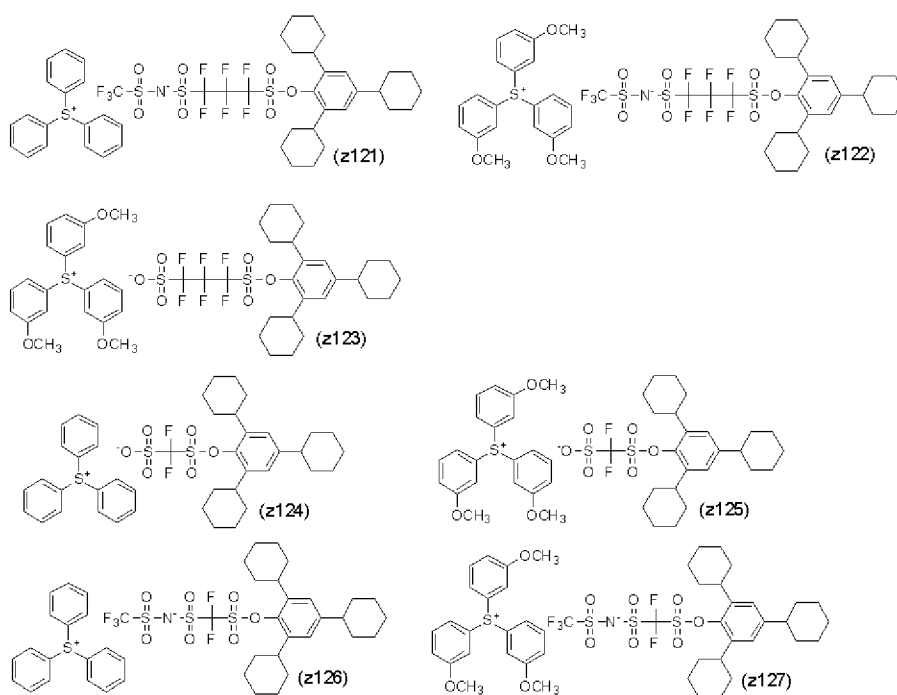


[0361] [化81]



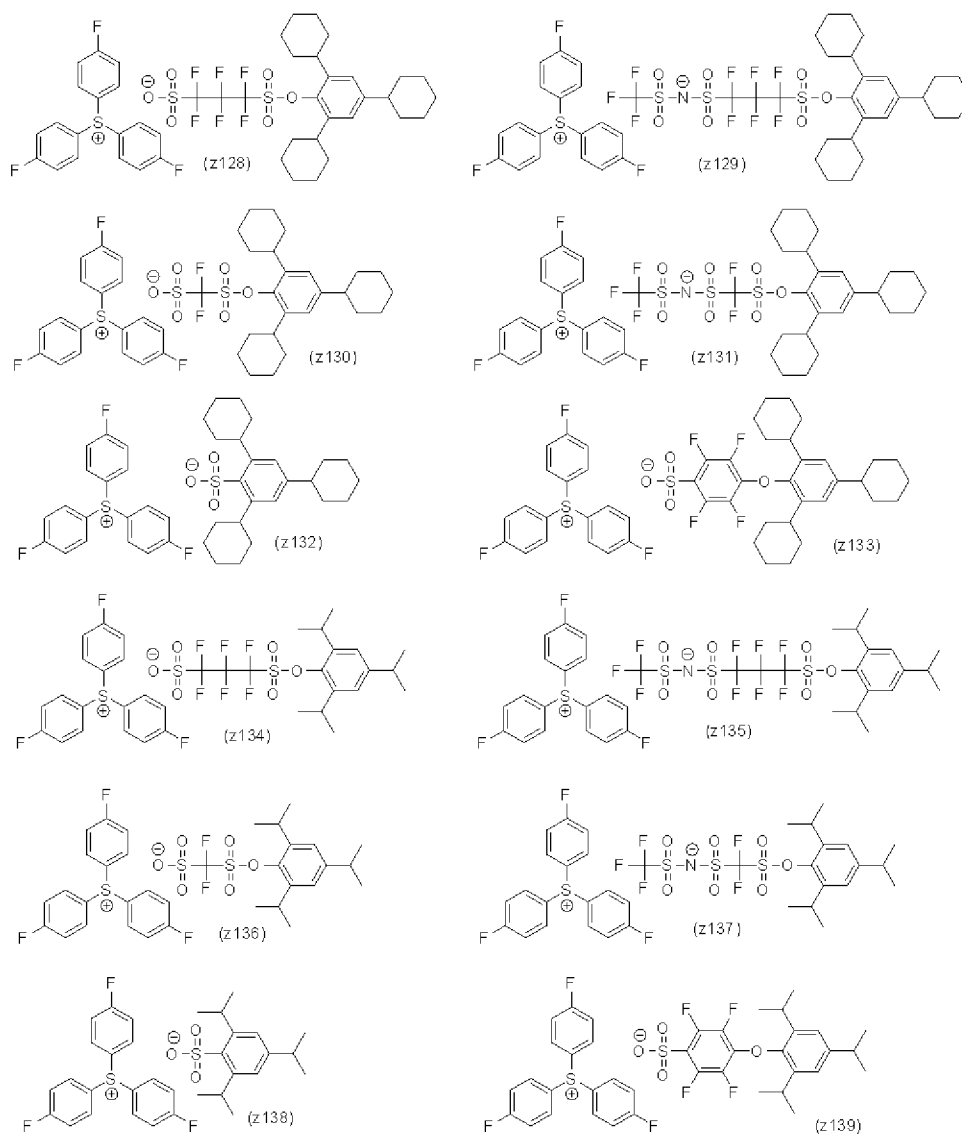
[0362]

[化82]

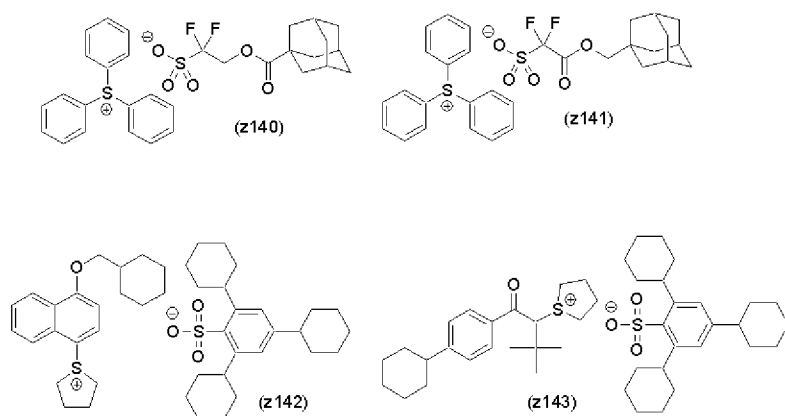


[0363]

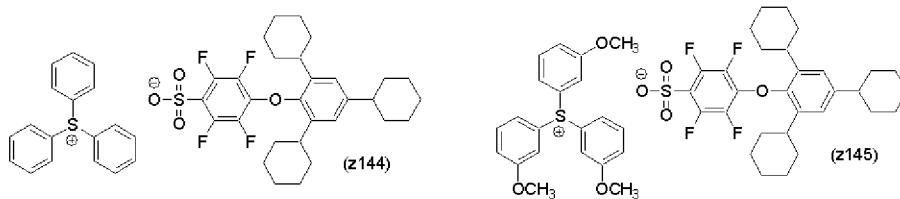
[化83]



[0364] [化84]



[0365] [化85]



[0366] 酸発生剤は、1種類単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

また、酸発生剤の含有量は、組成物の全固形分を基準として、好ましくは0.1～50質量%であり、より好ましくは0.5～45質量%であり、更に好ましくは1～40質量%である。

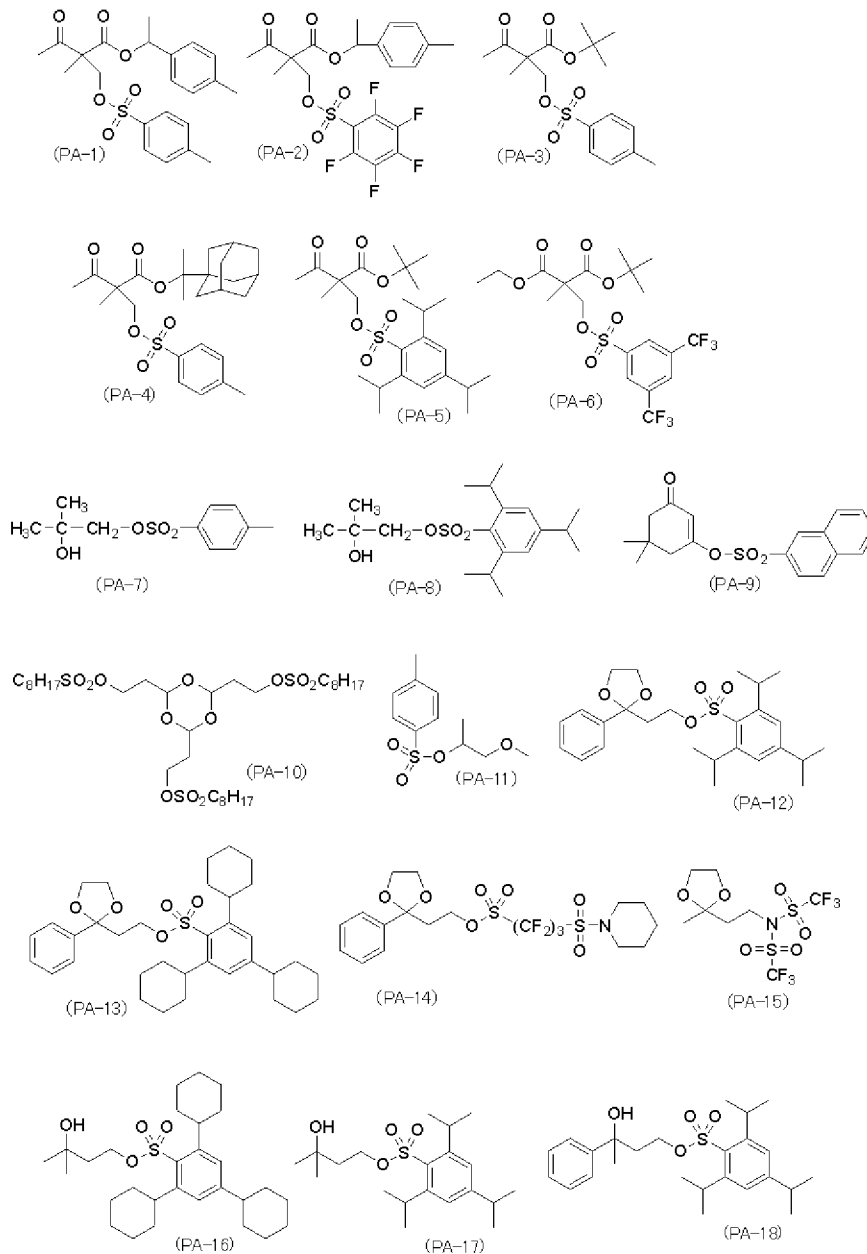
[0367] [4] 酸の作用により分解して酸を発生する化合物

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、更に、酸の作用により分解して酸を発生する化合物を1種又は2種以上含んでもよい。上記酸の作用により分解して酸を発生する化合物が発生する酸は、スルホン酸、メチド酸又はイミド酸であることが好ましい。

[0368] 以下に本発明に用いることができる酸の作用により分解して酸を発生する化合物の例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0369]

[化86]



[0370] 前記酸の作用により分解して酸を発生する化合物は、1種単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

なお、酸の作用により分解して酸を発生する化合物の含有量は、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、0.1～40質量%であることが好ましく、0.5～30質量%であることがより好ましく、1.0～20質量%であることが更に好ましい。

[0371] [5] (C) レジスト溶剤（塗布溶媒）

組成物を調製する際に使用できる溶剤としては、各成分を溶解するものである限り特に限定されないが、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA；別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）など）、アルキレングリコールモノアルキルエーテル（プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME；別名1-メトキシ-2-プロパノール）など）、乳酸アルキルエステル（乳酸エチル、乳酸メチルなど）、環状ラクトン（ γ -ブチロラクトンなど、好ましくは炭素数4～10）、鎖状又は環状のケトン（2-ヘプタノン、シクロヘキサノンなど、好ましくは炭素数4～10）、アルキレンカーボネート（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど）、カルボン酸アルキル（酢酸ブチルなどの酢酸アルキルが好ましい）、アルコキシ酢酸アルキル（エトキシプロピオン酸エチル）などが挙げられる。その他使用可能な溶媒として、例えば、米国特許出願公開第2008/0248425A1号明細書の[0244]以降に記載されている溶剤などが挙げられる。

[0372] 上記のうち、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート及びアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。

[0373] これら溶媒は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。2種以上を混合する場合、水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤とを混合することが好ましい。水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤との質量比は、1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、更に好ましくは20/80～60/40である。

水酸基を有する溶剤としてはアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好ましく、水酸基を有しない溶剤としてはアルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートが好ましい。

[0374] [6] 塩基性化合物

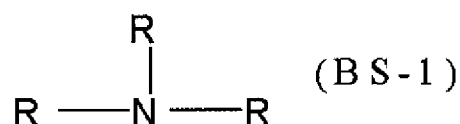
本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、塩基性化合物を更に含んでもよい。塩基性化合物は、好ましくは、フェノールと比較し

て塩基性がより強い化合物である。また、この塩基性化合物は、有機塩基性化合物であることが好ましく、含窒素塩基性化合物であることが更に好ましい。

[0375] 使用可能な含窒素塩基性化合物は特に限定されないが、例えば、以下の（１）～（７）に分類される化合物を用いることができる。

[0376] （１）一般式（ＢＳ－１）により表される化合物

[0377] [化87]



[0378] 一般式（ＢＳ－１）中、

Rは、各々独立に、水素原子又は有機基を表す。但し、３つのRのうち少なくとも１つは有機基である。この有機基は、直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、単環若しくは多環のシクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基である。

[0379] R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であり、好ましくは１～１２である。

R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であり、好ましくは５～１５である。

[0380] R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であり、好ましくは６～１０である。具体的には、フェニル基及びナフチル基等が挙げられる。

R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であり、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。

[0381] Rとしてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、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

ロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルカルボニルオキシ基及びアルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。

[0382] なお、一般式 (BS-1) により表される化合物では、R のうち少なくとも 2 つが有機基であることが好ましい。

[0383] 一般式 (BS-1) により表される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、2, 6-ジイソプロピルアニリン、及び 2, 4, 6-トリ (*t*-ブチル) アニリンが挙げられる。

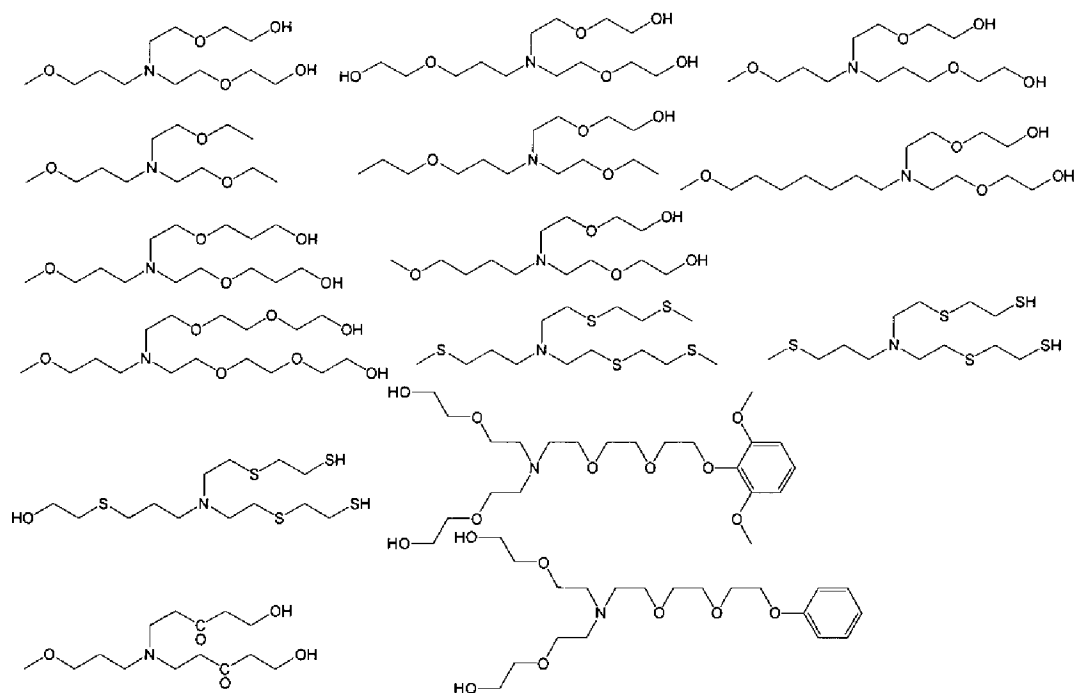
[0384] また、一般式 (BS-1) により表される好ましい塩基性化合物として、少なくとも 1 つの R がヒドロキシ基で置換されたアルキル基であるものが挙げられる。具体的には、例えば、トリエタノールアミン及び N, N-ジヒドロキシエチルアニリンが挙げられる。

[0385] なお、R としてのアルキル基は、アルキル鎖中に酸素原子を有していてもよい。即ち、オキシアルキレン鎖が形成されていてもよい。オキシアルキレン鎖としては、 $-CH_2CH_2O-$ が好ましい。具体的には、例えば、トリス (メトキシエトキシエチル) アミン、及び、US 6 0 4 0 1 1 2 号明細書の図 3 の 60 行目以降に例示されている化合物が挙げられる。

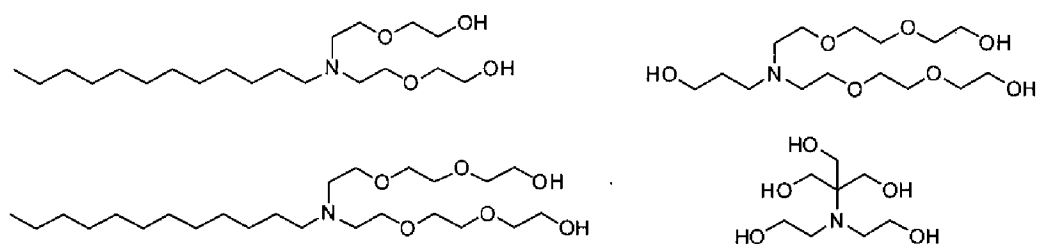
[0386] 特に、一般式 (BS-1) で表される塩基性化合物のうち、上述したようなヒドロキシ基や酸素原子等を有するものの例としては、例えば、以下のものが挙げられる。

[0387]

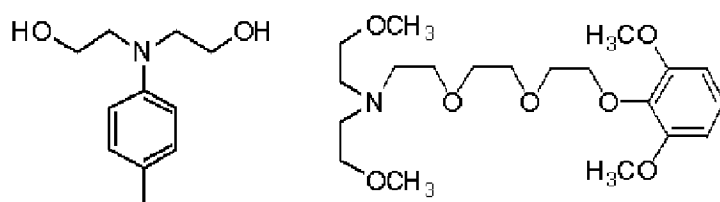
[化88]



[0388] [化89]



[0389] [化90]



[0390] (2) 含窒素複素環構造を有する化合物

この含窒素複素環は、芳香族性を有していてもよく、芳香族性を有していなくてもよい。また、窒素原子を複数有していてもよい。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、例えば、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及びビス（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）、並びにアンチピリン構造を有する化合物（アンチピリン及びヒドロキシアンチピリンなど）が挙げられる。

[0391] 好ましい含窒素複素環構造を有する化合物の例としては、例えば、グアニジン、アミノピリジン、アミノアルキルピリジン、アミノピロリジン、インダゾール、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、プリン、イミダゾリン、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルフォリン及びアミノアルキルモルフォリンが挙げられる。これらは、置換基を更に有していてもよい。

[0392] 好ましい置換基としては、例えば、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基及びシアノ基が挙げられる。

[0393] 特に好ましい塩基性化合物としては、例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-（アミノメチル）ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-（2-アミノエチル）ピペラジン、N-（2-アミノエチル）ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノ

ピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン及びN-(2-アミノエチル)モルフォリンが挙げられる。

[0394] 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、例えば、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン及び1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ウンデカ-7-エンが挙げられる。

[0395] (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、アミン化合物が含んでいるアルキル基のN原子と反対側の末端にフェノキシ基を備えた化合物である。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、アシロキシ基及びアリールオキシ基等の置換基を有していてもよい。

[0396] この化合物は、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つのオキシアルキレン鎖を有している。1分子中のオキシアルキレン鎖の数は、好ましくは3~9個、更に好ましくは4~6個である。オキシアルキレン鎖の中でも-CH₂CH₂O-が特に好ましい。

[0397] 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、及び、US 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)が挙げられる。

[0398] フェノキシ基を有するアミン化合物は、例えば、フェノキシ基を有する1級又は2級アミンとハロアルキルエーテルとを加熱して反応させ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及びテトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル及びクロロホルム等の有機溶剤で抽出するこ

とにより得られる。また、フェノキシ基を有するアミン化合物は、1級又は2級アミンと、末端にフェノキシ基を有するハロアルキルエーテルとを加熱して反応させ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及びテトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル及びクロロホルム等の有機溶剤で抽出することによって得ることもできる。

[0399] (4) アンモニウム塩

塩基性化合物として、アンモニウム塩も適宜用いることができる。

アンモニウム塩のカチオンとしては、炭素数1～18のアルキル基が置換したテトラアルキルアンモニウムカチオンが好ましく、テトラメチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン、テトラ(n-プロピル)アンモニウムカチオン、テトラ(n-ブチル)アンモニウムカチオン、テトラ(n-ヘプチル)アンモニウムカチオン、テトラ(n-オクチル)アンモニウムカチオン、ジメチルヘキサデシルアンモニウムカチオン、ベンジルトリメチルカチオン等がより好ましく、テトラ(n-ブチル)アンモニウムカチオンがもっとも好ましい。

アンモニウム塩のアニオンとしては、例えば、ハライド、スルホネート、ボレート、フォスフェート、ヒドロキシド及びカルボキシレートが挙げられる。これらのうち、ヒドロキシド又はカルボキシレートが特に好ましい。

[0400] ハライドとしては、クロライド、ブロマイド及びアイオダイドが特に好ましい。

スルホネートとしては、炭素数1～20の有機スルホネートが特に好ましい。有機スルホネートとしては、例えば、炭素数1～20のアルキルスルホネート及びアリールスルホネートが挙げられる。

[0401] アルキルスルホネートに含まれるアルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アルコキシ基、アシル基及びアリール基が挙げられる。アルキルスルホネートとして、具体的には、メタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、ベンジルスルホ

ネート、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート及びノナフルオロブタンスルホネートが挙げられる。

[0402] アリールスルホネートに含まれるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基及びアントリル基が挙げられる。これらアリール基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖アルキル基及び炭素数3～6のシクロアルキル基が好ましい。具体的には、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ヘキシル及びシクロヘキシル基が好ましい。他の置換基としては、炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、アシル基及びアシロキシ基が挙げられる。

[0403] カルボキシレートとしては、脂肪族カルボキシレートでも芳香族カルボキシレートでも良く、アセテート、ラクテート、ビルベート、トリフルオロアセテート、アダマンタンカルボキシレート、ヒドロキシアダマンタンカルボキシレート、ベンゾエート、ナフトエート、サリチレート、フタレート、フェノレート等が挙げられ、特にベンゾエート、ナフトエート、フェノレート等が好ましく、ベンゾエートが最も好ましい。

この場合、アンモニウム塩としては、テトラ(*n*-ブチル)アンモニウムベンゾエート、テトラ(*n*-ブチル)アンモニウムフェノレート等が好ましい。

このアンモニウム塩がヒドロキシドである場合、このアンモニウム塩は、炭素数1～8のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド及びテトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-*n*-ブチル)アンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドであることが特に好ましい。

[0404] (5) プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物(PA)

本発明に係る組成物は、塩基性化合物として、プロトンアクセプター性官

能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物〔以下、化合物（P A）ともいう〕を更に含んでもよい。

[0405] プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基或いは電子を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基や、 π 共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基を意味する。 π 共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記一般式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0406] [化91]

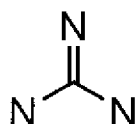


[0407] 化合物（P A）としては、特開2013-029751号公報の段落〔0294〕～〔0326〕に記載の化合物が挙げられる。

[0408] （6）グアニジン化合物

本発明の組成物は、下式で表される構造を有するグアニジン化合物を更に含有していてもよい。

[0409] [化92]



[0410] グアニジン化合物は3つの窒素によって共役酸のプラスの電荷が分散安定化されるため、強い塩基性を示す。

本発明のグアニジン化合物（A）の塩基性としては、共役酸の pK_a が6.0以上であることが好ましく、7.0～20.0であることが酸との中和反応性が高く、ラフネス特性に優れるため好ましく、8.0～16.0であ

ることがより好ましい。

[0411] グアニジン化合物としては、特開2013-137537号公報の段落〔0535〕～〔0549〕に記載の化合物が挙げられる。

[0412] (7) 窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物
本発明の組成物は、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（以下において、「低分子化合物（D）」又は「化合物（D）」ともいう）を含有することができる。低分子化合物（D）は、酸の作用により脱離する基が脱離した後は、塩基性を有することが好ましい。

[0413] 酸の作用により脱離する基としては特に限定されないが、アセタール基、カルボネート基、カルバメート基、3級エステル基、3級水酸基、ヘミアミナルエーテル基が好ましく、カルバメート基、ヘミアミナルエーテル基であることが特に好ましい。

[0414] 酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（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。

[0415] 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。

[0416] 化合物（D）としては、特開2013-137537号公報の段落〔0550〕～〔0573〕に記載の化合物が挙げられる。

[0417] 一般式（A）で表される化合物は、特開2007-298569号公報、特開2009-199021号公報などに基づき合成することができる。

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

[0418] 本発明の組成物は、低分子化合物（D）を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、化合物（D）の含有量は、上述した塩基性化合物と合わせた組成物の全固形分を基準として、通常、0.001～20質量%、好ましくは0.001～10質量%、より好ましくは0.01～5質量%である。

[0419] また、本発明の組成物が酸発生剤を含有する場合、酸発生剤と化合物（D）

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

[0420] その他、本発明に係る組成物に使用可能なものとして、特開2002-363146号公報の実施例で合成されている化合物、及び特開2007-298569号公報の段落0108に記載の化合物等が挙げられる。

[0421] 塩基性化合物として、感光性の塩基性化合物を用いてもよい。感光性の塩基性化合物としては、例えば、特表2003-524799号公報、及び、J. Photopolym. Sci & Tech. Vol. 8, P. 543-553（1995）等に記載の化合物を用いることができる。

[0422] 塩基性化合物の分子量は、通常は100～1500であり、好ましくは150～1300であり、より好ましくは200～1000である。

[0423] これらの塩基性化合物は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0424] 本発明に係る組成物が塩基性化合物を含んでいる場合、その含有量は、組成物の全固形分を基準として、0.01～8.0質量％であることが好ましく、0.1～5.0質量％であることがより好ましく、0.2～4.0質量％であることが特に好ましい。

[0425] 塩基性化合物の光酸発生剤に対するモル比は、好ましくは0.01～10とし、より好ましくは0.05～5とし、更に好ましくは0.1～3とする。このモル比を過度に大きくすると、感度及び／又は解像度が低下する場合がある。このモル比を過度に小さくすると、露光と加熱（ポストバーク）との間において、パターンの細りを生ずる可能性がある。より好ましくは0.05～5、更に好ましくは0.1～3である。なお、上記モル比における光酸発生剤とは、上記樹脂の繰り返し単位（B）と上記樹脂が更に含んでいて

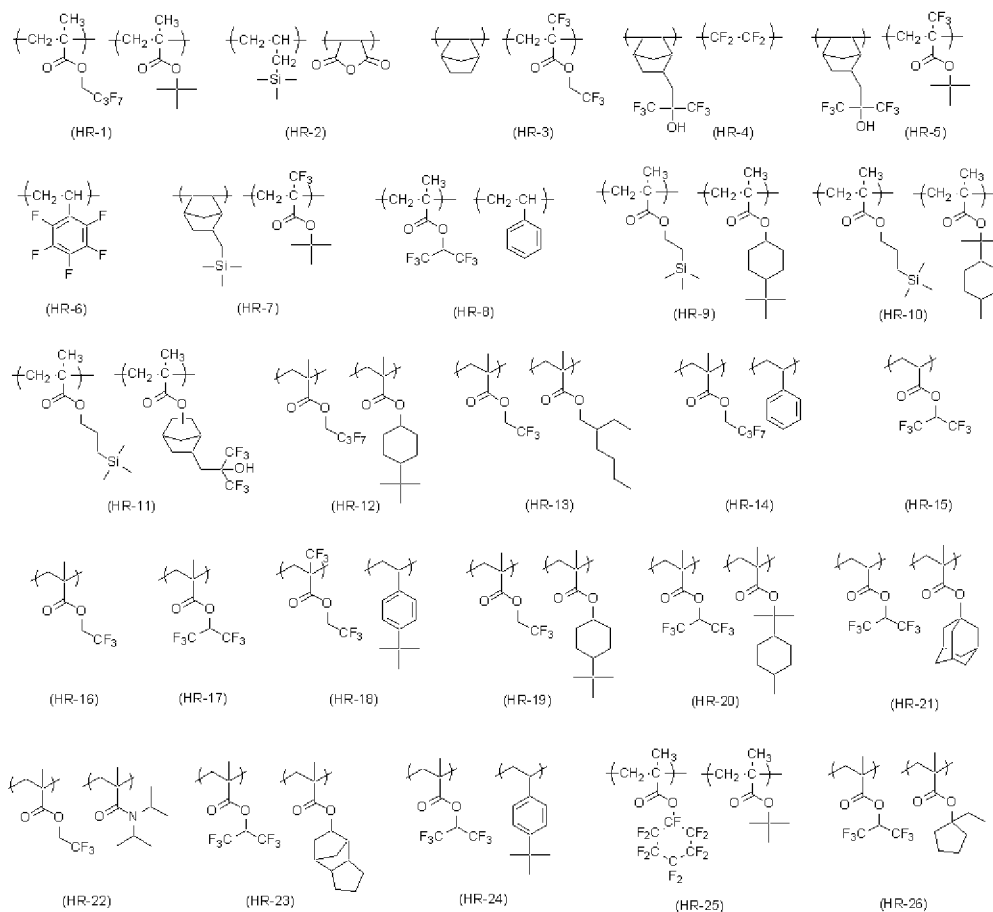
もよい光酸発生剤との合計の量を基準とするものである。

[0426] [7] 疎水性樹脂 (HR)

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記樹脂 (Ab) とは別に疎水性樹脂 (HR) を有していてもよい。

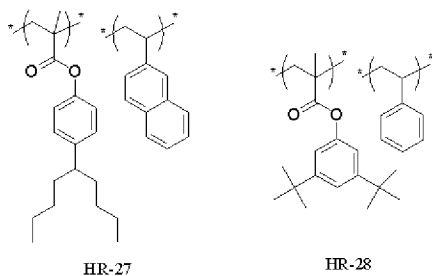
上記疎水性樹脂 (HR) は、膜表面に偏在するために、フッ素原子を有する基、珪素原子を有する基、又は炭素数5以上の炭化水素基を含有することが好ましい。これらの基は樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。以下に疎水性樹脂 (HR) の具体例を示す。

[0427] [化93]

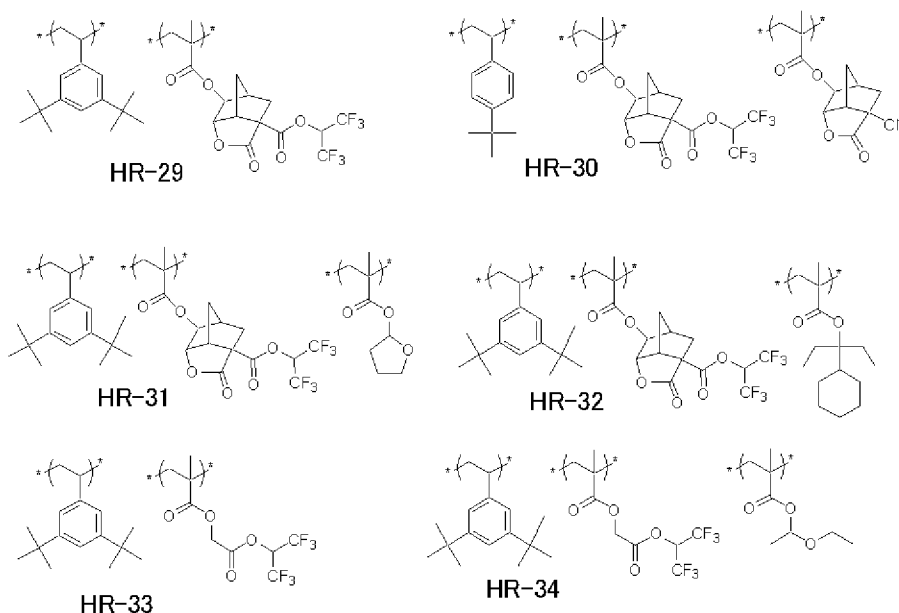


[0428]

[化94]



[0429] [化95]



[0430] 疎水性樹脂（D）の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは1,000～100,000で、より好ましくは1,000～50,000、更により好ましくは2,000～15,000である。

また、疎水性樹脂（D）は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

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

[0431] なお、疎水性樹脂としてはこの他にも特開2011-248019号公報、特開2010-175859号公報、特開2012-032544号公報記載のものも好ましく用いることができる。

[0432] [8] 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いてもよい。界面活性剤を含有することにより、波長が250nm以下、特に220nm以下の露光光源を使用した場合に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥のより少ないパターンを形成することが可能となる。

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

[0433] 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。

[0434] 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。

[0435] 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。

[0436] 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。

[0437] 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。

[0438] [9] 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。

[0439] 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 質量%であり、好ましくは、2. 0～5. 7 質量%、更に好ましくは 2. 0～5. 3 質量%である。固形分濃度を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。

[0440] 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。

[0441] [用途]

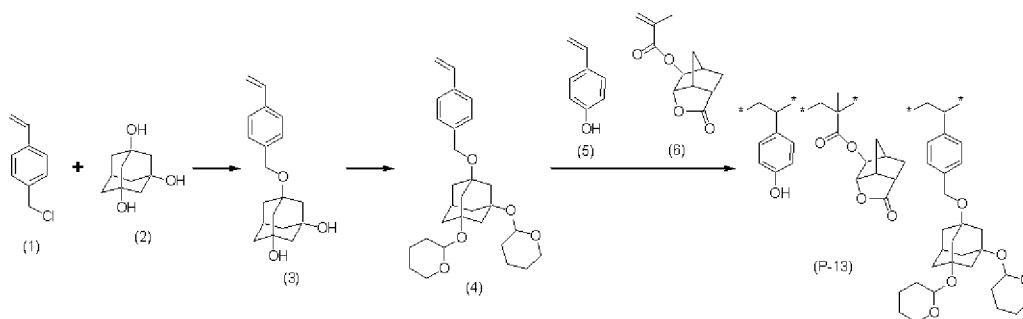
本発明のパターン形成方法は、超 LSI や高容量マイクロチップの製造などの半導体微細回路作成に好適に用いられる。なお、半導体微細回路作成時には、パターンを形成されたレジスト膜は回路形成やエッチングに供された後、残ったレジスト膜部は、最終的には溶剤等で除去されるため、プリント基板等に用いられるいわゆる永久レジストとは異なり、マイクロチップ等の最終製品には、本発明に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に由来するレジスト膜は残存しない。

実施例

[0442] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

[0443] [合成例 1 : 樹脂 (P-13) の合成]

[0444] [化96]



[0445] 8. 60 g の水素化ナトリウム (約 60 質量%オイルディスパージョン) を、窒素ガス雰囲気下 0℃ で 360.00 g の脱水 N、N-ジメチルホルムアミドに溶解させ、40.00 g の化合物 (1) を加えて、30 分撹拌した後、0℃ で 33.20 g の化合物 (2) を滴下して、50℃ で 4 時間撹拌した。その後、20℃ で 400 g のイオン交換水を滴下して、600 g の酢酸エチルを加えた。有機層を 400 g のイオン交換水で 3 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィーで単離精製し、19.60 g の化合物 (3) を得た。10.00 g の化合物 (3) を 60.00 g の脱水テトラヒドロフランに溶解させ、14.00 g の 3、4-ジヒドロ-2H-ピランを加えて、室温 (20℃) で撹拌した後、0.15 g のカンファースルホン酸を加えて、5 時間撹拌した。0.34 g のトリエチルアミンを加えて、10 分間撹拌した後、溶媒を留去し、200 g の酢酸エチルを加えて、有機層を 100 g の飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、100 g の飽和塩化ナトリウムで洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィーで単離精製し、14.80 g の化合物 (4) を得た。

1. 42 g の化合物 (5) (40.54 質量%シクロヘキサノン溶液) と、0.36 g の化合物 (6) と、4.50 g の化合物 (4) と、0.15 g

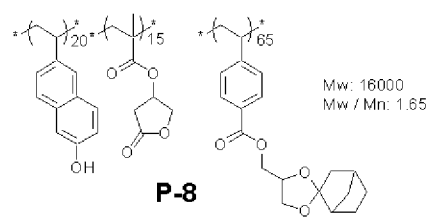
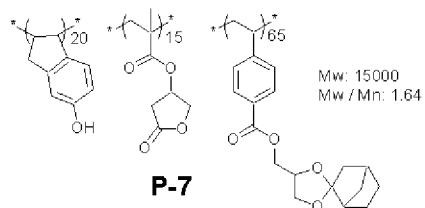
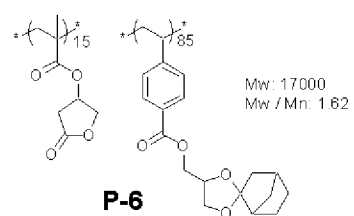
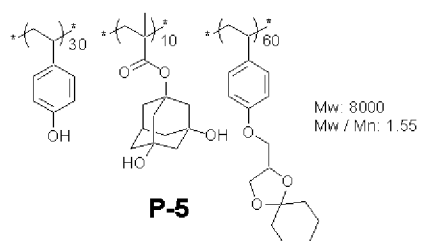
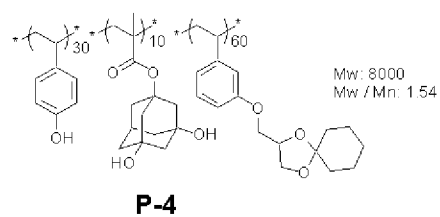
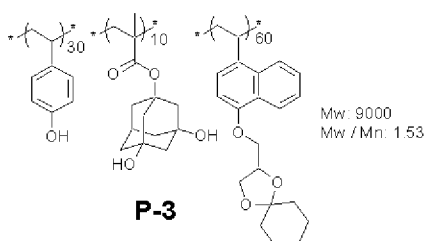
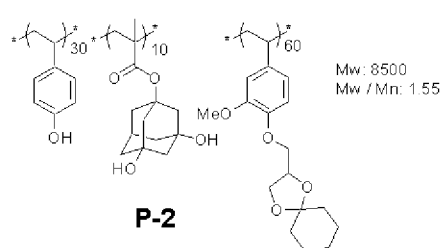
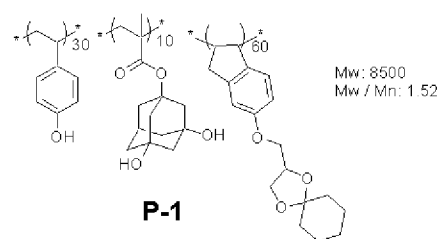
の重合開始剤V-601（和光純薬工業（株）製）とを、17.46 gのシクロヘキサノンに溶解させた。反応容器中に9.86 gのシクロヘキサノンを入れ、窒素ガス雰囲気下、85℃の系中に4時間かけて滴下した。反応溶液を2時間に亘って加熱攪拌した後、これを室温まで放冷した。

上記反応溶液を、330 gの、ヘプタン及び酢酸エチルの混合溶液（ヘプタン／酢酸エチル＝9／1（質量比））中に滴下し、ポリマーを沈殿させ、ろ過した。100 gの、ヘキサン及び酢酸エチルの混合溶液（ヘキサン／酢酸エチル＝9／1（質量比））を用いて、ろ過した固体のかけ洗いを行なった。その後、洗浄後の固体を減圧乾燥に供して、4.02 gの樹脂（P-13）を得た。

[0446] 同様にして、樹脂（P-1）～（P-12）及び（P-14）～（P-47）を合成した。合成した樹脂の構造、繰返し単位の組成比（モル比）、質量平均分子量（Mw）、及び、分散度（Mw／Mn）を以下に示す。

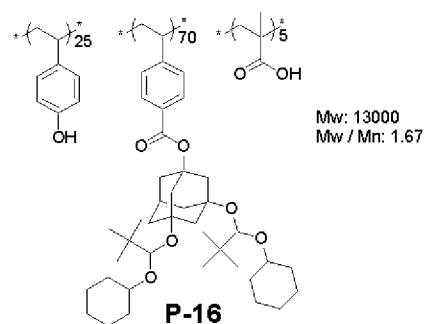
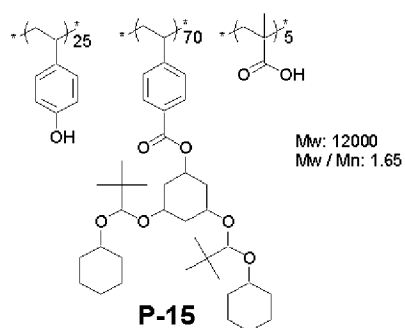
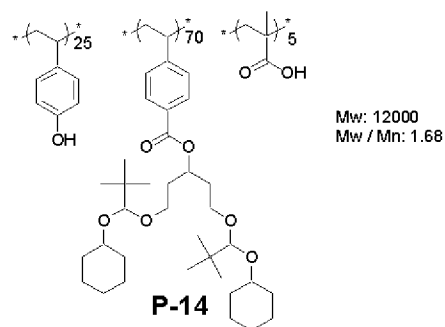
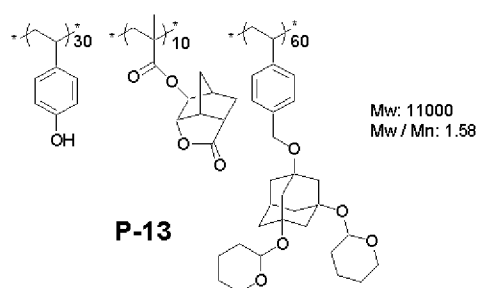
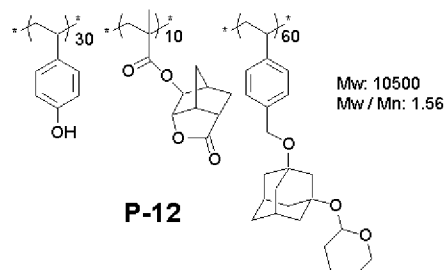
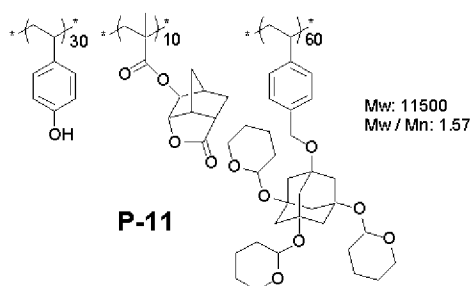
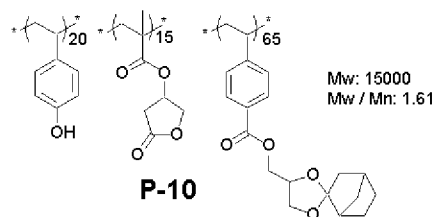
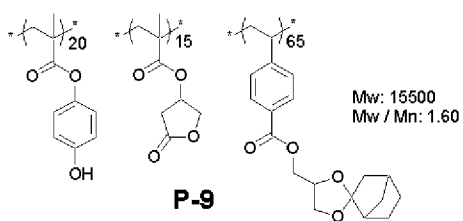
[0447]

[化97]



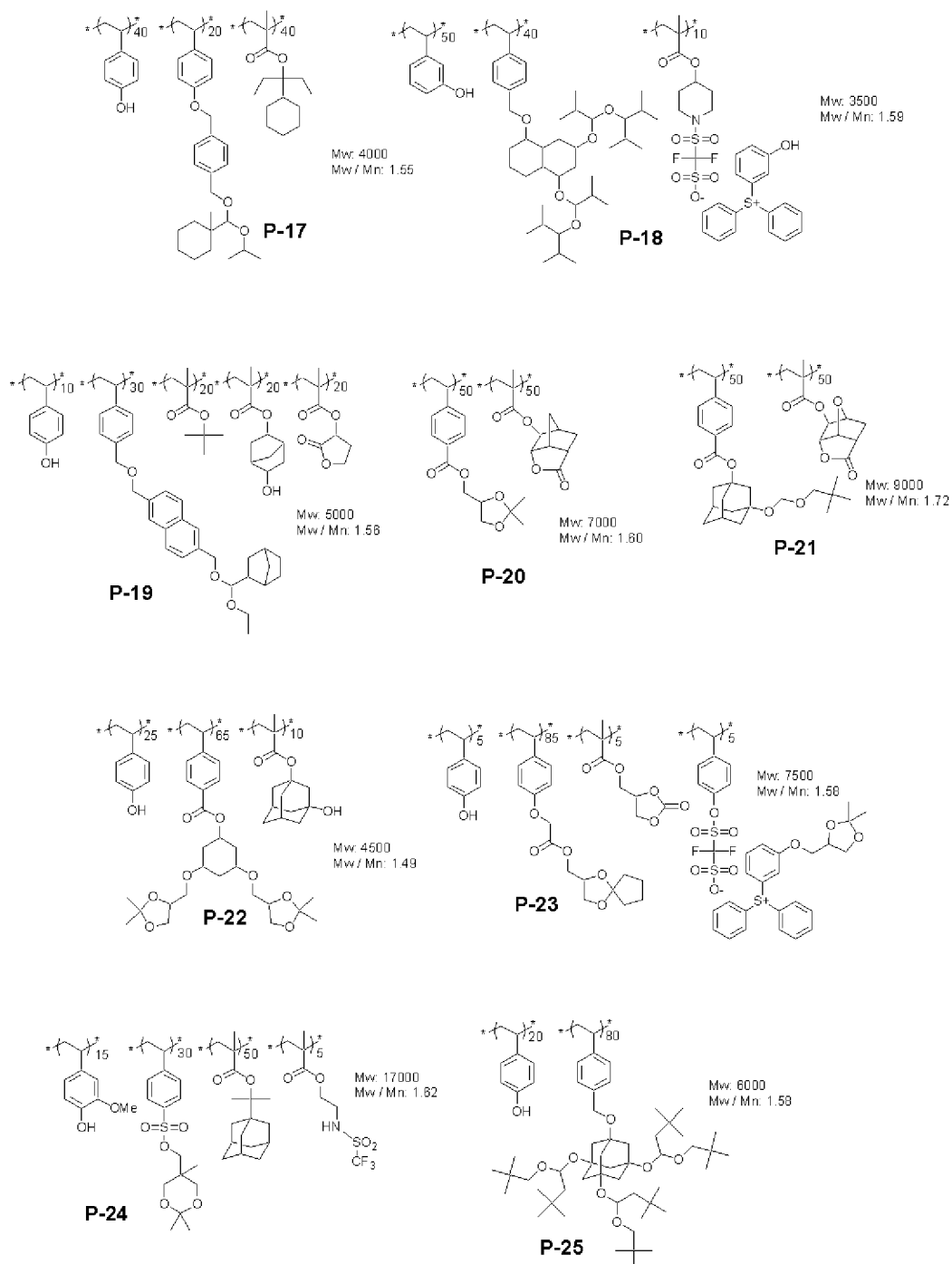
[0448]

[化98]



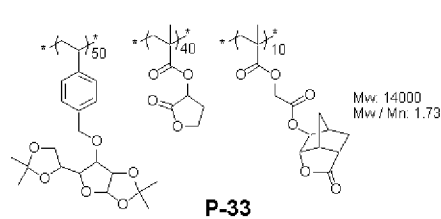
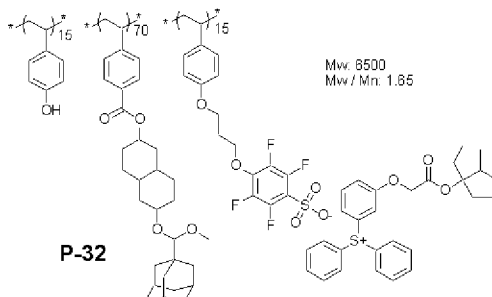
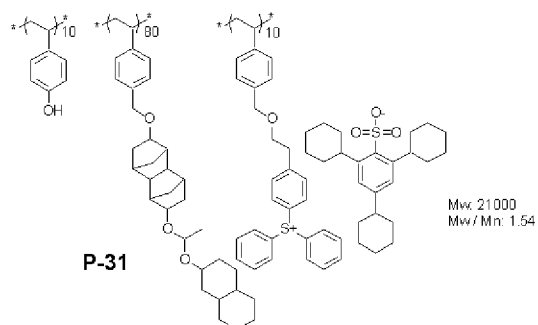
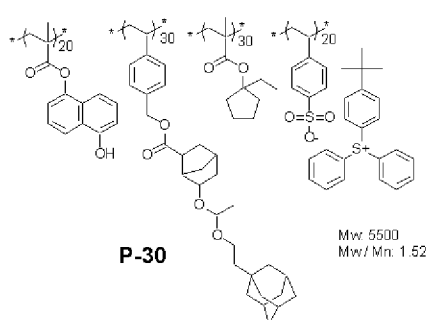
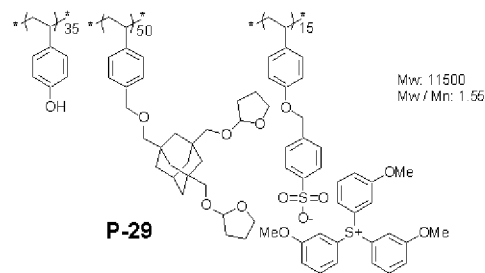
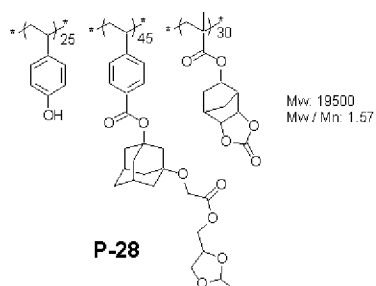
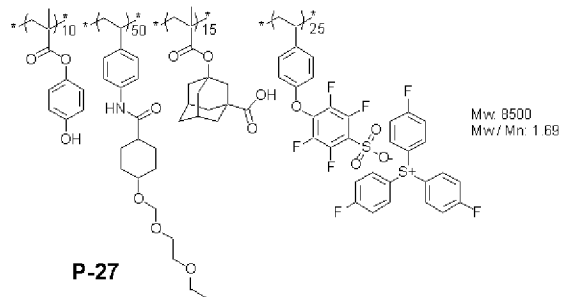
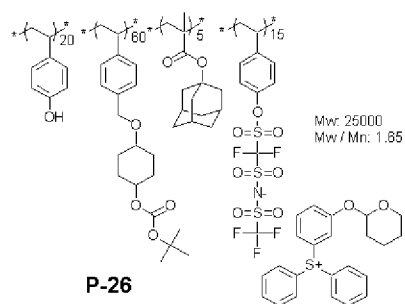
[0449]

[化99]



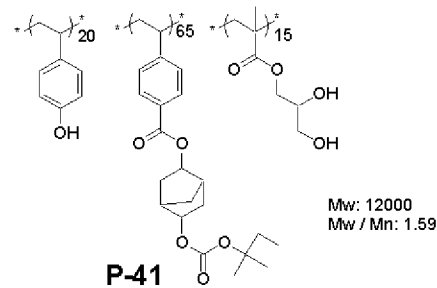
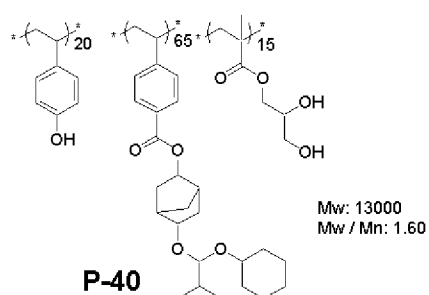
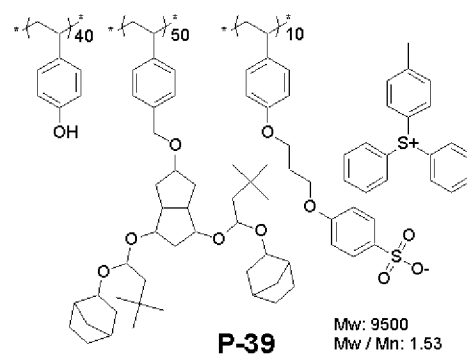
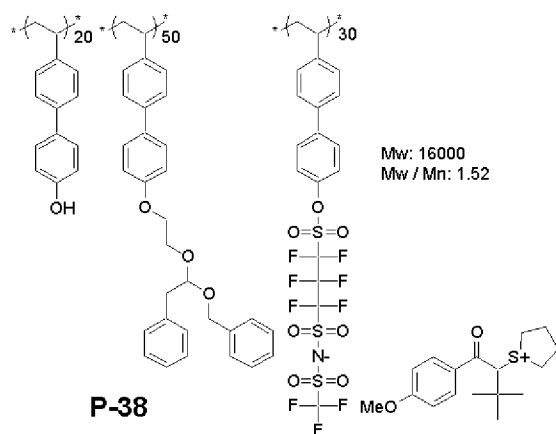
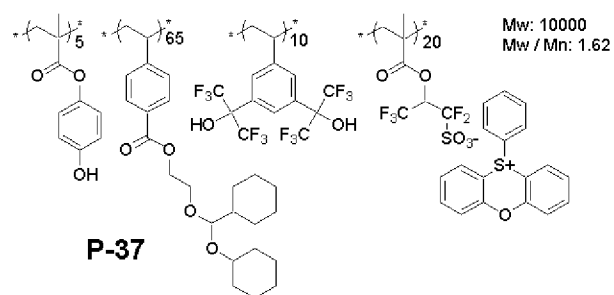
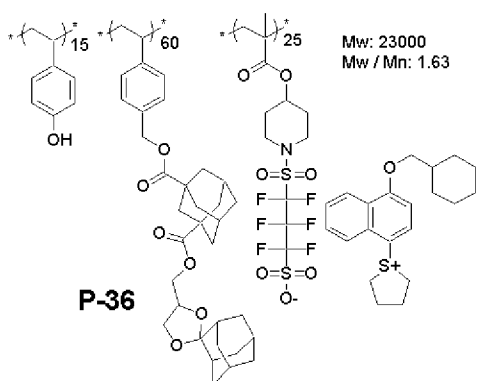
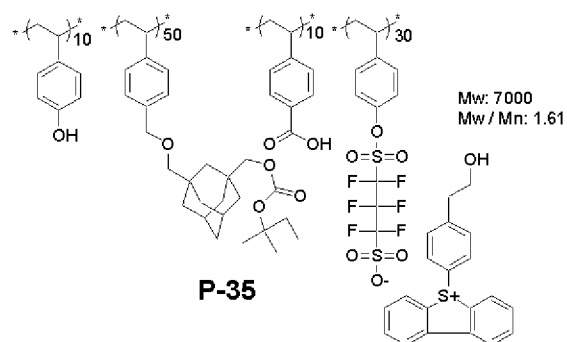
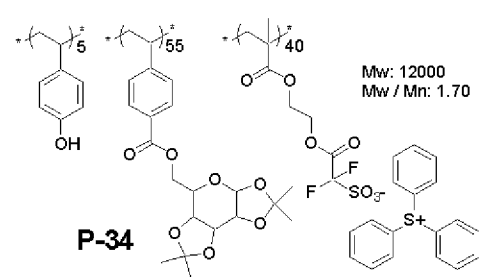
[0450]

[化100]



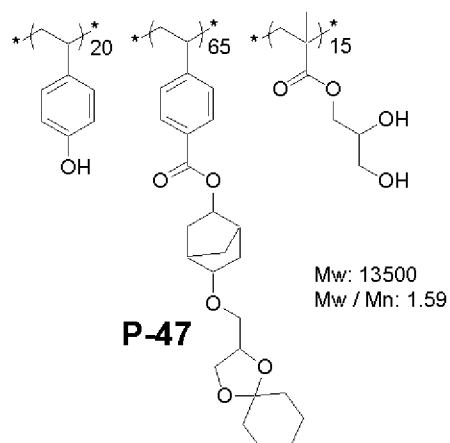
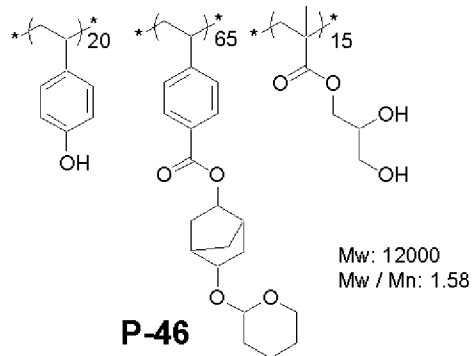
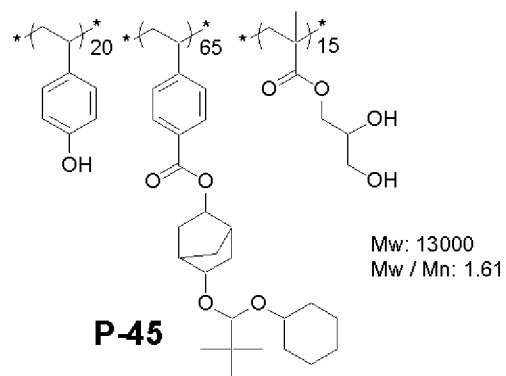
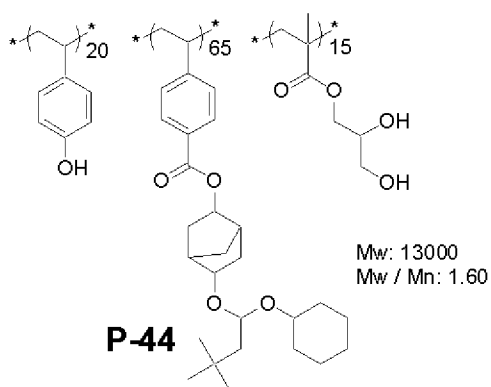
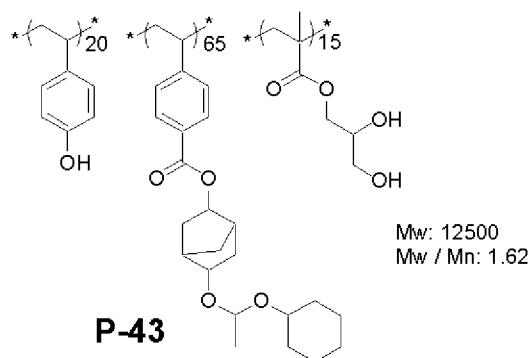
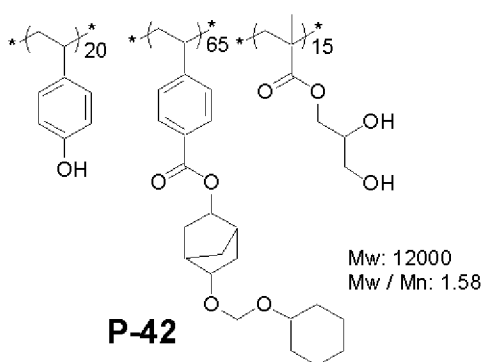
[0451]

[化101]



[0452]

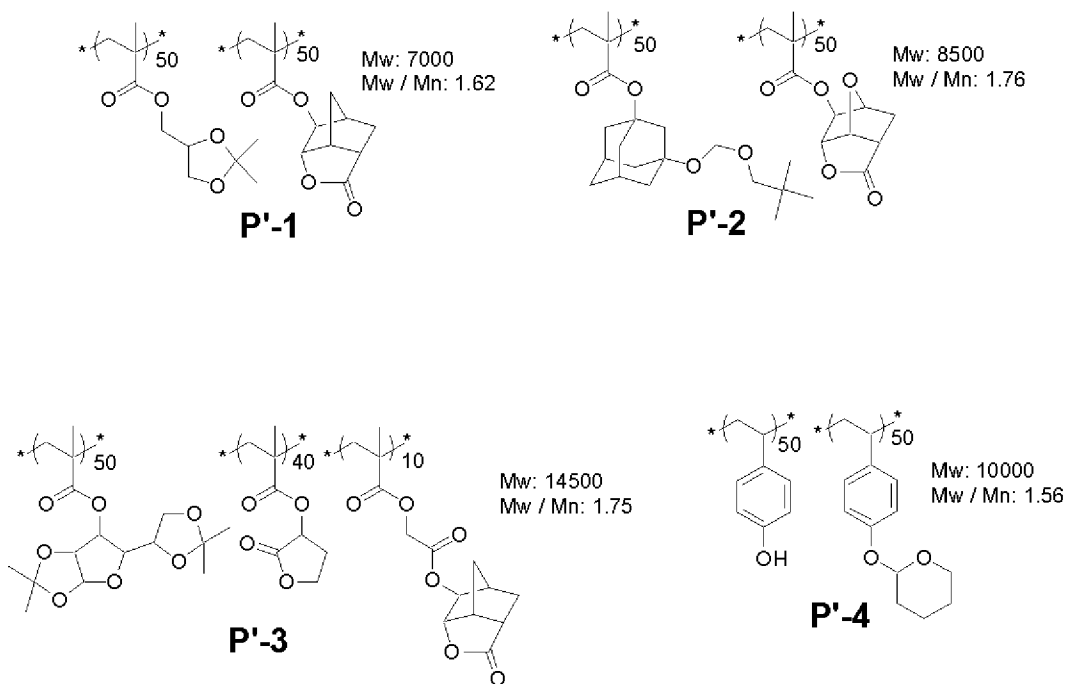
[化102]



[0453] 比較例で使用した樹脂の構造、繰り返し単位の組成比（モル比）、質量平均分子量（Mw）、及び、分散度（Mw／Mn）を以下に示す。

[0454]

[化103]



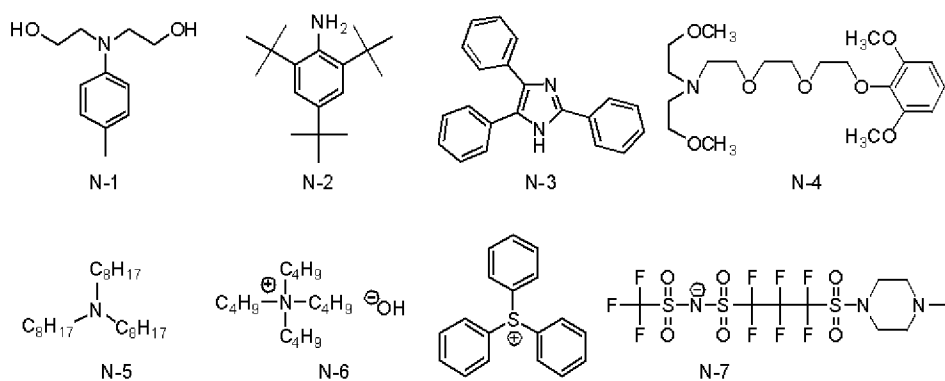
[0455] 以下、実施例及び比較例に用いた、酸発生剤、塩基性化合物、界面活性剤、溶剤、疎水性樹脂、現像液及びリンス液を示す。

[0456] [酸発生剤]

酸発生剤としては先に挙げた酸発生剤 z 1 ~ z 1 4 5 から適宜選択して用いた。

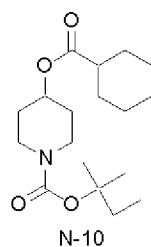
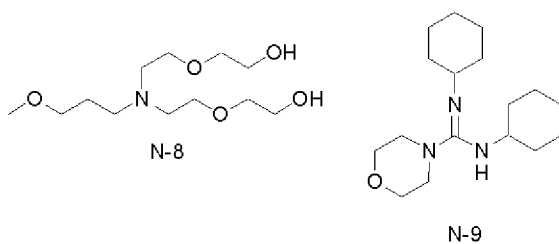
[0457] [塩基性化合物]

[0458] [化104]

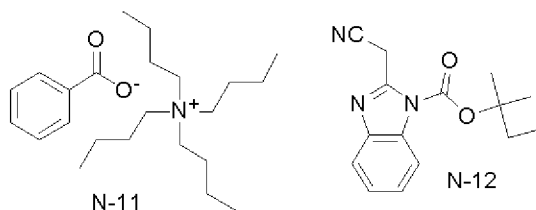


[0459]

[化105]



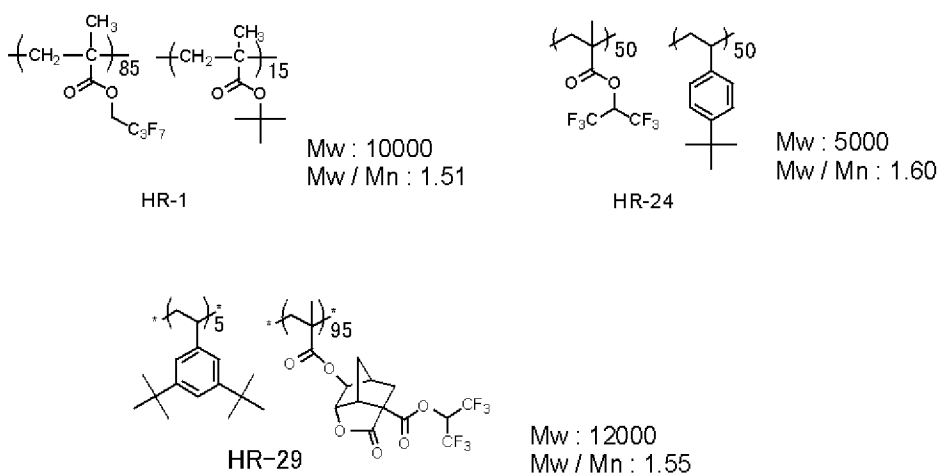
[0460] [化106]



[0461] [疎水性樹脂]

疎水性樹脂の構造、繰り返し単位の組成比（モル比）、質量平均分子量（ M_w ）、及び、分散度（ M_w/M_n ）を以下に示す。

[0462] [化107]



[0463] [溶剤]

S-1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）
A）（ $b.p. = 146^\circ\text{C}$ ）

S-2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) (b. p. = 120°C)

S-3 : 乳酸メチル (b. p. = 145°C)

S-4 : シクロヘキサノン (b. p. = 157°C)

[0464] [界面活性剤]

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)

W-4 : PF6320 (OMNOVA社製 ; フッ素系)

[0465] [現像液及びリンス液]

G-1 : 酢酸ブチル

G-2 : 2-ヘプタノン

G-3 : アニソール

G-4 : 4-メチル-2-ペンタノール

G-5 : 1-ヘキサノール

G-6 : デカン

[0466] (実施例1A~47A、及び比較例1A~4A)

(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1に示す成分を同表に示す溶剤に固形分で3.0質量%溶解させ、それぞれを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線性樹脂組成物(レジスト組成物)溶液を得た。(界面活性剤の含有率は、レジスト組成物における固形分全量に対しての比率である。)

この感活性光線性又は感放射線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°C、60秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚100nmのレジスト膜を得た。

[0467] (2) E B 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、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、100℃で90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、95℃で60秒間加熱を行うことにより、線幅100nm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。

(3) レジストパターンの評価

走査型電子顕微鏡((株)日立製作所製S-9220)を用いて、得られたレジストパターンを下記の方法で、感度、パターン形状、並びに、孤立ラインパターン及び孤立スペースパターンの解像性について評価した。

[0468] [感度]

線幅100nmの1:1ラインアンドスペースパターンを解像する時の照射エネルギーを感度とした。

[0469] [パターン形状評価]

上記の感度を示す照射量における線幅100nmの1:1ラインアンドスペースパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡((株)日立製作所製S-4300)を用いて観察し、矩形、逆テーパー及びテーパーの3段階評価を行った。

[0470] [孤立ラインパターンの解像性；解像力]

上記の感度を示す照射量における孤立ラインパターン(ライン：スペース=1:>100)の限界解像力(ラインとスペースが分離解像する最小の線幅)を求めた。そして、この値を「解像力(nm)」とした。

[0471] [ドライエッチング耐性]

上記(1)感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の塗液調整及び塗設に

において、膜厚200nmのレジスト膜を形成した後、 C_4F_6 (20mL/min) と O_2 (40mL/min) との混合ガスを用いて、温度23℃の条件で30秒間に亘ってプラズマエッチングを行った。その後、残膜量を求め、エッチング速度を算出した。そして、以下の判定基準に基づいて、エッチング耐性を評価した。

(判定基準)

A : エッチング速度が15Å/秒未満の場合

B : エッチング速度が15Å/秒以上の場合

[0472] [表1]

表1 [EB]

	レジスト組成						現像液 (質量比)	リンス液 (質量比)	評価結果			
	疎水性 樹脂 (質量%)	樹脂(Ab) (質量%)	溶剤 (質量比)	光酸発生剤 (質量%)	塩基性 化合物 (質量%)	界面 活性剤 (0.01質量%)			感度 ($\mu C/cm^2$)	パターン 形状	孤立ライン パターン 解像性 (nm)	ドライ エッチング 耐性
実施例1A	0	P-1 68	S-1/S-2 80/20	z125 30	N-3 2	W-3	G-1	-	32	矩形	100.0	A
実施例2A	0	P-2 68	S-1/S-2 80/20	z125 30	N-3 2	W-3	G-1	-	29	矩形	87.5	A
実施例3A	0	P-3 68	S-1/S-2 80/20	z125 30	N-3 2	W-3	G-1	-	27	矩形	75.0	A
実施例4A	0	P-4 68	S-1/S-2 80/20	z125 30	N-3 2	W-3	G-1	-	25	矩形	62.5	A
実施例5A	0	P-5 68	S-1/S-2 80/20	z125 30	N-3 2	W-3	G-1	-	22	矩形	50.0	A
実施例6A	0	P-6 79	S-1/S-2 60/40	z130 20	N-6 1	W-4	G-1	-	30	矩形	100.0	A
実施例7A	0	P-7 79	S-1/S-2 60/40	z130 20	N-6 1	W-4	G-1	-	28	矩形	87.5	A
実施例8A	0	P-8 79	S-1/S-2 60/40	z130 20	N-6 1	W-4	G-1	-	24	矩形	75.0	A
実施例9A	0	P-9 79	S-1/S-2 60/40	z130 20	N-6 1	W-4	G-1	-	21	矩形	62.5	A
実施例10A	0	P-10 79	S-1/S-2 60/40	z130 20	N-6 1	W-4	G-1	-	18	矩形	50.0	A
実施例11A	0	P-11 73	S-1/S-2 70/30	z115 25	N-11 2	W-4	G-1	-	25	矩形	87.5	A
実施例12A	0	P-12 73	S-1/S-2 70/30	z115 25	N-11 2	W-4	G-1	-	23	矩形	62.5	A
実施例13A	0	P-13 73	S-1/S-2 70/30	z115 25	N-11 2	W-4	G-1	-	22	矩形	50.0	A
実施例14A	0	P-14 83	S-1/S-2 50/50	z127 15	N-11 2	W-3	G-1	-	28	矩形	75.0	A
実施例15A	0	P-15 83	S-1/S-2 50/50	z127 15	N-11 2	W-3	G-1	-	26	矩形	62.5	A
実施例16A	0	P-16 83	S-1/S-2 50/50	z127 15	N-11 2	W-3	G-1	-	24	矩形	50.0	A
実施例17A	0	P-17 62	S-1/S-3 70/30	z76 35	N-7 3	W-4	G-1	-	23	矩形	50.0	A
実施例18A	0	P-18 99	S-2 100	- 0	N-5 1	W-4	G-3	G-4	26	矩形	87.5	A
実施例19A	0	P-19 55	S-4/S-2 90/10	z121 40	N-10 5	W-3	G-1	-	27	矩形	50.0	A
実施例20A	0	P-20 88	S-1/S-2 90/10	z140 10	N-3 2	W-1	G-1	-	28	矩形	87.5	A
実施例21A	0	P-21 94	S-4/S-2 80/20	z118 5	N-8 1	W-2	G-2	-	27	矩形	100.0	A
実施例22A	HR-24 10	P-22 79	S-1/S-3 60/40	z145 10	N-3 1	W-4	G-1	-	25	矩形	87.5	A
実施例23A	0	P-23 99	S-2/S-1 80/20	- 0	N-1 1	W-1	G-2	G-4	26	矩形	100.0	A
実施例24A	0	P-24 83	S-1/S-4 90/10	z67 15	N-9 2	W-4	G-1	G-4	24	矩形	75.0	A
実施例25A	0	P-13/P-25 39/39	S-1 100	z113 20	N-5 2	W-3	G-1	-	21	矩形	62.5	A
実施例26A	0	P-26 97	S-2/S-1 90/10	- 0	N-2 3	W-2	G-1	-	30	矩形	87.5	A
実施例27A	0	P-27 97	S-3/S-4 50/50	- 0	N-4 3	W-1	G-1	G-5	25	矩形	62.5	A
実施例28A	HR-29 5	P-28 84	S-2/S-1 60/40	z114 10	N-12 1	W-4	G-1	-	23	矩形	87.5	A
実施例29A	HR-1 3	P-29 95	S-2/S-1 70/30	- 0	N-5 2	W-2	G-3	-	26	矩形	87.5	A
実施例30A	0	P-30 99	S-2/S-3 70/30	- 0	N-11 1	W-1	G-3	G-5	20	矩形	75.0	A

[0473] [表2]

表 1 の続き

	レジスト組成						現像液 (質量比)	リンス液 (質量比)	評価結果			
	疎水性 樹脂 (質量%)	樹脂(Ab) (質量%)	溶剤 (質量比)	光酸発生剤 (質量%)	塩基性 化合物 (質量%)	界面 活性剤 (0.01質量%)			感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	パターン 形状	孤立ライン パターン 解像性 (nm)	ドライ エッチング 耐性
実施例31A	- 0	P-31 98	S-3 100	- 0	N-6 2	W-3	G-1/G-3 80/20	-	31	矩形	87.5	A
実施例32A	- 0	P-32 98	S-2/S-3 80/20	- 0	N-6 2	W-2	G-1	-	22	矩形	87.5	A
実施例33A	- 0	P-33 83	S-1/S-3 80/20	z141 15	N-2 2	W-3	G-1	G-6	23	矩形	75.0	A
実施例34A	- 0	P-34 97	S-3/S-1 50/50	- 0	N-3 3	W-2	G-1	G-4/G-5 50/50	21	矩形	50.0	A
実施例35A	- 0	P-35 97	S-2/S-3 50/50	- 0	N-12 3	W-2	G-2	G-5	28	矩形	62.5	A
実施例36A	- 0	P-36 93	S-3/S-1 60/40	z143 5	N-11 2	W-2	G-2	G-6	24	矩形	50.0	A
実施例37A	- 0	P-37 98	S-3/S-4 80/20	- 0	N-6 2	W-1	G-1	-	24	矩形	75.0	A
実施例38A	- 0	P-38 97	S-3/S-4 70/30	- 0	N-10 3	W-1	G-1	-	26	矩形	62.5	A
実施例39A	- 0	P-39 88	S-2/S-4 90/10	z142 10	N-9 2	W-3	G-3	G-6	28	矩形	50.0	A
実施例40A	- 0	P-40 68	S-1/S-4 80/20	z138/z130 15/15	N-5 2	W-1	G-1	-	29	矩形	75.0	A
実施例41A	- 0	P-41 68	S-1/S-4 80/20	z138/z130 15/15	N-5 2	W-1	G-1	-	30	矩形	75.0	A
実施例42A	- 0	P-42 68	S-1/S-4 80/20	z138/z130 15/15	N-5 2	W-1	G-1	-	25	矩形	62.5	A
実施例43A	- 0	P-43 68	S-1/S-4 80/20	z138/z130 15/15	N-5 2	W-1	G-1	-	24	矩形	62.5	A
実施例44A	- 0	P-44 68	S-1/S-4 80/20	z138/z130 15/15	N-5 2	W-1	G-1	-	20	矩形	50.0	A
実施例45A	- 0	P-45 68	S-1/S-4 80/20	z138/z130 15/15	N-5 2	W-1	G-1	-	22	矩形	50.0	A
実施例46A	- 0	P-46 68	S-1/S-4 80/20	z138/z130 15/15	N-5 2	W-1	G-1	-	21	矩形	50.0	A
実施例47A	- 0	P-47 68	S-1/S-4 80/20	z138/z130 15/15	N-5 2	W-1	G-1	-	21	矩形	50.0	A
比較例1A	- 0	P-1 88	S-1/S-2 90/10	z140 10	N-3 2	W-1	G-1	-	38	逆ターバー	125.0	B
比較例2A	- 0	P-2 94	S-4/S-2 80/20	z118 5	N-8 1	W-2	G-2	-	39	逆ターバー	150.0	B
比較例3A	- 0	P-3 83	S-1/S-3 80/20	z141 15	N-2 2	W-3	G-1	G-6	38	逆ターバー	125.0	B
比較例4A	- 0	P-4 88	S-1/S-3 90/10	z5 10	N-1 2	W-4	G-1	-	パターン形成できず			A

[0474] 上掲の表に示した結果から明らかなように、本発明に係るパターン形成方法を使用した実施例1A～47Aは、比較例1A～4Aと比べて、高感度、孤立ラインパターン形成時における高い解像力、良好なパターン形状、並びに、高いドライエッチング耐性を同時に満足することが分かる。

[0475] (実施例1B～47B、及び比較例1B～4B)

[0476] (露光条件2：EUV露光)

(4) 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2に示す成分を同表に示す溶剤に固形分で1.5質量%溶解させ、それぞれを0.05 μm 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線性樹脂組成物(レジスト組成物)溶液を得た(界面活性剤の含有率は、レジスト組成物における固形分全量に対しての比率である

。) 。

この感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物溶液を、予めヘキサメチルジシラザン (HMD S) 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Ma r k 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。

[0477] (5) EUV露光及び現像

上記(4)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。露光後、ホットプレート上で、100℃で90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、95℃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。

[0478] (6) レジストパターンの評価

走査型電子顕微鏡 ((株)日立製作所製S-9380II)を用いて、得られたレジストパターンを下記の方法で、感度、パターン形状、並びに、孤立ラインパターン及び孤立スペースパターンの解像性について評価した。結果を下表に示す。

[0479] [感度]

線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンを解像する時の露光量を感度とした。

[0480] [パターン形状評価]

上記の感度を示す露光量における線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡 ((株)日立製作所製S-4300)を用いて観察し、矩形、逆テーパー及びテーパーの3段階評価を行っ

た。

[0481] 〔孤立ラインパターンの解像性；解像力〕

上記の感度を示す露光量において、ライン：スペース＝５：１のマスクを通して孤立ラインパターン（ライン：スペース＝１：５）の限界解像力（ラインとスペースが分離解像する最小の線幅）を求めた。そして、この値を「解像力（nm）」とした。

[0482] 〔ドライエッチング耐性〕

上記（４）感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の塗液調整及び塗設において、膜厚２００nmのレジスト膜を形成した後、 C_4F_6 （２０mL/min）と O_2 （４０mL/min）との混合ガスを用いて、温度２３℃の条件で３０秒間に亘ってプラズマエッチングを行った。その後、残膜量を求め、エッチング速度を算出した。そして、以下の判定基準に基づいて、エッチング耐性を評価した。

（判定基準）

A：エッチング速度が１５Å／秒未満の場合

B：エッチング速度が１５Å／秒以上の場合

[0483]

[表3]

表2(EUV)

	レジスト組成						現像液 (質量比)	リンス液 (質量比)	評価結果			
	疎水性 樹脂 (質量%)	樹脂(Ab) (質量%)	溶剤 (質量比)	光酸発生剤 (質量%)	塩基性 化合物 (質量%)	界面 活性剤 (0.01質量%)			感度 (mJ/cm ²)	パターン 形状	孤立ライン パターン 解像性 (nm)	ドライ エッチング 耐性
実施例1B	0	P-1 68	S-1/S-2 80/20	z125 30	N-3 2	W-3	G-1	-	28	矩形	38.0	A
実施例2B	0	P-2 68	S-1/S-2 80/20	z125 30	N-3 2	W-3	G-1	-	25	矩形	36.0	A
実施例3B	0	P-3 68	S-1/S-2 80/20	z125 30	N-3 2	W-3	G-1	-	22	矩形	34.0	A
実施例4B	0	P-4 68	S-1/S-2 80/20	z125 30	N-3 2	W-3	G-1	-	20	矩形	32.0	A
実施例5B	0	P-5 68	S-1/S-2 80/20	z125 30	N-3 2	W-3	G-1	-	16	矩形	30.0	A
実施例6B	0	P-6 79	S-1/S-2 80/40	z130 20	N-6 1	W-4	G-1	-	29	矩形	38.0	A
実施例7B	0	P-7 79	S-1/S-2 60/40	z130 20	N-6 1	W-4	G-1	-	26	矩形	36.0	A
実施例8B	0	P-8 79	S-1/S-2 60/40	z130 20	N-6 1	W-4	G-1	-	22	矩形	34.0	A
実施例9B	0	P-9 79	S-1/S-2 60/40	z130 20	N-6 1	W-4	G-1	-	20	矩形	32.0	A
実施例10B	0	P-10 79	S-1/S-2 60/40	z130 20	N-6 1	W-4	G-1	-	17	矩形	30.0	A
実施例11B	0	P-11 73	S-1/S-2 70/30	z115 25	N-11 2	W-4	G-1	-	26	矩形	36.0	A
実施例12B	0	P-12 73	S-1/S-2 70/30	z115 25	N-11 2	W-4	G-1	-	21	矩形	32.0	A
実施例13B	0	P-13 73	S-1/S-2 70/30	z115 25	N-11 2	W-4	G-1	-	20	矩形	30.0	A
実施例14B	0	P-14 83	S-1/S-2 50/50	z127 15	N-11 2	W-3	G-1	-	28	矩形	38.0	A
実施例15B	0	P-15 83	S-1/S-2 50/50	z127 15	N-11 2	W-3	G-1	-	25	矩形	36.0	A
実施例16B	0	P-16 83	S-1/S-2 50/50	z127 15	N-11 2	W-3	G-1	-	21	矩形	32.0	A
実施例17B	0	P-17 62	S-1/S-3 70/30	z78 35	N-7 3	W-4	G-1	-	24	矩形	32.0	A
実施例18B	0	P-18 99	S-2 100	- 0	N-5 1	W-4	G-3	G-4	25	矩形	36.0	A
実施例19B	0	P-19 55	S-4/S-2 90/10	z121 40	N-10 5	W-3	G-1	-	26	矩形	30.0	A
実施例20B	0	P-20 88	S-1/S-2 90/10	z140 10	N-3 2	W-1	G-1	-	29	矩形	36.0	A
実施例21B	0	P-21 94	S-4/S-2 90/20	z118 5	N-8 1	W-2	G-2	-	28	矩形	38.0	A
実施例22B	HR-24 10	P-22 79	S-1/S-3 80/40	z145 10	N-3 1	W-4	G-1	-	24	矩形	36.0	A
実施例23B	0	P-23 99	S-2/S-1 80/20	- 0	N-1 1	W-1	G-2	G-4	26	矩形	38.0	A
実施例24B	0	P-24 83	S-1/S-4 90/10	z67 15	N-9 2	W-4	G-1	G-4	22	矩形	34.0	A
実施例25B	0	P-13/P-25 39/39	S-1 100	z113 20	N-5 2	W-3	G-1	-	20	矩形	32.0	A
実施例26B	0	P-26 97	S-2/S-1 90/10	- 0	N-2 3	W-2	G-1	-	29	矩形	34.0	A
実施例27B	0	P-27 97	S-3/S-4 50/50	- 0	N-4 3	W-1	G-1	G-5	25	矩形	32.0	A
実施例28B	HR-29 5	P-28 84	S-2/S-1 80/40	z114 10	N-12 1	W-4	G-1	-	23	矩形	36.0	A
実施例29B	HR-1 3	P-29 95	S-2/S-1 70/30	- 0	N-5 2	W-2	G-3	-	26	矩形	36.0	A
実施例30B	0	P-30 99	S-2/S-3 70/30	- 0	N-11 1	W-1	G-3	G-5	21	矩形	32.0	A

[0484]

[表4]

表 2 の 続 き

	レジスト組成						現像液 (質量比)	リンス液 (質量比)	評価結果			
	疎水性 樹脂 (質量%)	樹脂(Ab) (質量%)	溶剤 (質量比)	光酸発生剤 (質量%)	塩基性 化合物 (質量%)	界面 活性剤 (0.01質量%)			感度 (mJ/cm ²)	パターン 形状	孤立ライン パターン 解像性 (nm)	ドライ エッチング 耐性
実施例31B	- 0	P-31 98	S-3 100	- 0	N-6 2	W-3	G-1/G-3 80/20	-	30	矩形	34.0	A
実施例32B	- 0	P-32 98	S-2/S-3 80/20	- 0	N-6 2	W-2	G-1	-	21	矩形	34.0	A
実施例33B	- 0	P-33 83	S-1/S-3 80/20	z141 15	N-2 2	W-3	G-1	G-6	22	矩形	34.0	A
実施例34B	- 0	P-34 97	S-3/S-1 50/50	- 0	N-3 3	W-2	G-1	G-4/G-5 50/50	20	矩形	30.0	A
実施例35B	- 0	P-35 97	S-2/S-3 50/50	- 0	N-12 3	W-2	G-2	G-5	27	矩形	30.0	A
実施例36B	- 0	P-36 93	S-3/S-1 80/40	z143 5	N-11 2	W-2	G-2	G-6	24	矩形	32.0	A
実施例37B	- 0	P-37 98	S-3/S-4 80/20	- 0	N-6 2	W-1	G-1	-	25	矩形	36.0	A
実施例38B	- 0	P-38 97	S-3/S-4 70/30	- 0	N-10 3	W-1	G-1	-	25	矩形	32.0	A
実施例39B	- 0	P-39 88	S-2/S-4 90/10	z142 10	N-9 2	W-3	G-3	G-6	27	矩形	30.0	A
実施例40B	- 0	P-40 68	S-1/S-4 80/20	z136/z130 15/15	N-5 2	W-1	G-1	-	29	矩形	36.0	A
実施例41B	- 0	P-41 68	S-1/S-4 80/20	z136/z130 15/15	N-5 2	W-1	G-1	-	30	矩形	36.0	A
実施例42B	- 0	P-42 68	S-1/S-4 80/20	z136/z130 15/15	N-5 2	W-1	G-1	-	27	矩形	34.0	A
実施例43B	- 0	P-43 68	S-1/S-4 80/20	z136/z130 15/15	N-5 2	W-1	G-1	-	26	矩形	34.0	A
実施例44B	- 0	P-44 68	S-1/S-4 80/20	z136/z130 15/15	N-5 2	W-1	G-1	-	22	矩形	32.0	A
実施例45B	- 0	P-45 68	S-1/S-4 80/20	z136/z130 15/15	N-5 2	W-1	G-1	-	24	矩形	30.0	A
実施例46B	- 0	P-46 68	S-1/S-4 80/20	z136/z130 15/15	N-5 2	W-1	G-1	-	23	矩形	30.0	A
実施例47B	- 0	P-47 68	S-1/S-4 80/20	z136/z130 15/15	N-5 2	W-1	G-1	-	23	矩形	30.0	A
比較例1B	- 0	P-1 88	S-1/S-2 90/10	z140 10	N-3 2	W-1	G-1	-	35	逆テーパー	46.0	B
比較例2B	- 0	P-2 94	S-4/S-2 80/20	z118 5	N-8 1	W-2	G-2	-	36	逆テーパー	42.0	B
比較例3B	- 0	P-3 83	S-1/S-3 80/20	z141 15	N-2 2	W-3	G-1	G-6	37	逆テーパー	44.0	B
比較例4B	- 0	P-4 88	S-1/S-3 90/10	z5 10	N-1 2	W-4	G-1	-	パターン形成できず		A	

[0485] 上掲の表に示した結果から明らかなように、本発明に係るパターン形成方法を使用した実施例1B～47Bは、比較例1B～4Bと比べて、高感度、孤立ラインパターン形成時における高い解像力、良好なパターン形状、並びに、高いドライエッチング耐性を同時に満足することが分かる。

産業上の利用可能性

[0486] 本発明によれば、高感度、孤立ラインパターン形成時における高い解像力、良好なパターン形状、並びに、高いドライエッチング耐性を同時に満足するパターン形成方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、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できる。

[0487] 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

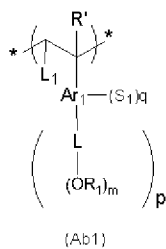
業者にとって明らかである。

本出願は、2013年8月2日出願の日本特許出願（特願2013-161903）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（A b 1）で表される繰り返し単位を有する樹脂（A b）を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて膜を形成する工程（1）、前記膜を露光する工程（2）、及び、露光後に有機溶剤を含む現像液を用いて現像を行い、ネガ型パターンを形成する工程（4）をこの順序で含むパターン形成方法。

[化1]



一般式（A b 1）中、

R' は水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を表す。

L₁は水素原子又はアルキル基を表し、L₁とA r₁とが連結して環を形成しても良く、その場合、L₁はアルキレン基を表す。

A r₁は（p + q + 1）価の芳香環基を表す。

Lは（m + 1）価の連結基を表す。

S₁は有機基を表す。

O R₁は、酸の作用により分解してアルコール性水酸基を生じる基を表す。

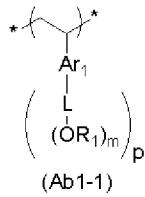
S₁、L及びR₁が複数存在する場合、複数のS₁、複数のL及び複数のR₁は、それぞれ同一であっても異なっても良く、複数のR₁は互いに結合して環を形成してもよい。

mは1以上の整数を表す。

pは1以上の整数を表し、qは0以上の整数を表す。

[請求項2] 前記一般式（A b 1）で表される繰り返し単位が、下記一般式（A b 1 - 1）で表される繰り返し単位である請求項1に記載のパターン形成方法。

[化2]



一般式 (A b 1 - 1) 中、

A r ₁ は (p + 1) 価の芳香環基を表す。

L は (m + 1) 価の連結基を表す。

O R ₁ は、酸の作用により分解してアルコール性水酸基を生じる基を表す。

L 及び R ₁ が複数存在する場合、複数の L 及び複数の R ₁ は、それぞれ同一であっても異なっても良く、複数の R ₁ は互いに結合して環を形成してもよい。

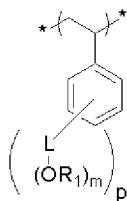
m は 1 以上の整数を表す。

p は 1 以上の整数を表す。

[請求項3]

前記一般式 (A b 1 - 1) で表される繰り返し単位が、下記一般式 (A b 1 - 1 - 1) で表される繰り返し単位である請求項 2 に記載のパターン形成方法。

[化3]



(Ab1-1-1)

一般式 (A b 1 - 1 - 1) 中、

L は (m + 1) 価の連結基を表す。

O R ₁ は、酸の作用により分解してアルコール性水酸基を生じる基を表す。

L 及び R ₁ が複数存在する場合、複数の L 及び複数の R ₁ は、それぞれ

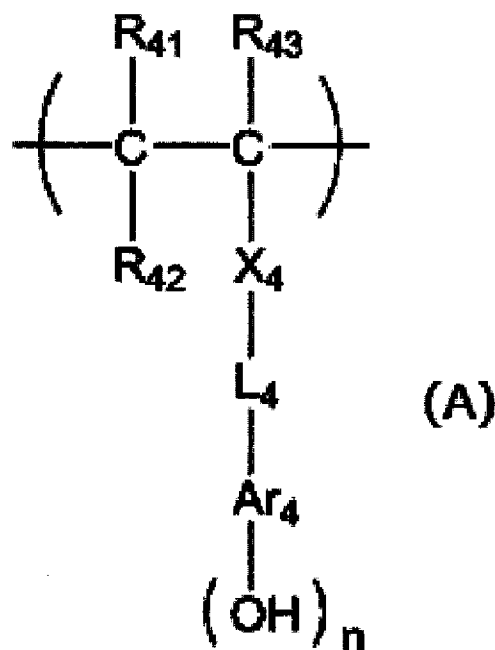
れ同一であっても異なっても良く、複数の R_1 は互いに結合して環を形成してもよい。

m は 1 以上の整数を表す。

p は 1 以上の整数を表す。

[請求項4] 前記樹脂 (A b) が更に、下記一般式 (A) で表される繰り返し単位を有する請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

[化4]



一般式 (A) 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 又は X_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、アルキレン基、 $-COO-$ 、又は $-CONR_{64}-$ を表す。ここで、 R_{64} は水素原子又はアルキル基を表す。

L_4 は、単結合、 $-COO-$ 、又はアルキレン基を表す。

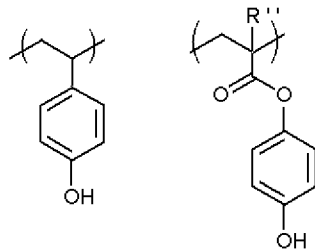
Ar_4 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{42} と結合して環を形

成している場合には $(n + 2)$ 価の芳香環基を表す。

n は、1 ～ 4 の整数を表す。

[請求項5] 前記一般式 (A) で表される繰り返し単位が、下記式 (A 1) 又は (A 2) で表される繰り返し単位である請求項 4 に記載のパターン形成方法。

[化5]



(A1)

(A2)

一般式 (A 2) 中、

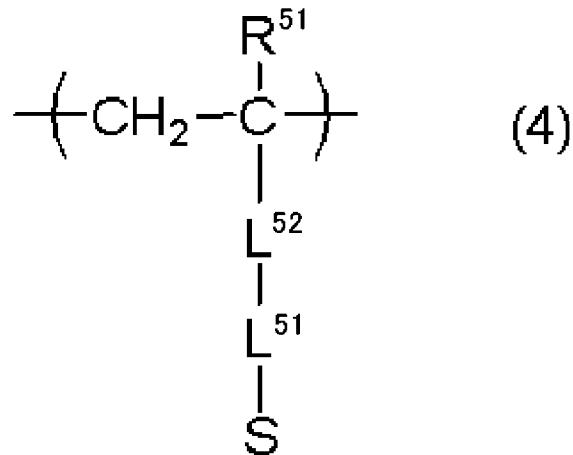
R'' は、水素原子又はメチル基を表す。

[請求項6] 前記工程 (2) における露光が、電子線又は極紫外線による露光である請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

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

[請求項8] 前記樹脂 (A b) が下記一般式 (4) により表される繰り返し単位を有する樹脂である請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

[化6]



一般式（４）中、

R^{51} は、水素原子又はメチル基を表す。 L^{51} は、単結合又は２価の連結基を表す。 L^{52} は、２価の連結基を表す。 S は、活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生させる構造部位を表す。

- [請求項9] 請求項１～８のいずれか１項に記載のパターン形成方法に供せられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項９に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成されるレジスト膜。
- [請求項11] 請求項１～８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12] 請求項１１に記載の電子デバイスの製造方法により製造される電子デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/067442

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/038, G03F7/039

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.
X	JP 2013-076060 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 April 2013 (25.04.2013), claims; paragraph [0228], resin A4; paragraphs [0242] to [0249], example 17 (Family: none)	9-10, 12
X	JP 2005-250212 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 September 2005 (15.09.2005), claims; paragraphs [0230] to [0231], (F-3), (F-5); paragraphs [0234] to [0235], examples 3, 5 (Family: none)	9-10, 12

☒ 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
17 July, 2014 (17.07.14)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2014 (29.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/067442

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/075092 A1 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY), 12 September 2003 (12.09.2003), table 1; example 5 & US 2004/0009424 A1 & AU 2003239123 A	9-10, 12
X	JP 2003-316007 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 November 2003 (06.11.2003), claims; paragraph [0176], (A-3); paragraph [0178], (A-10); paragraph [0185]; paragraph [0187], examples 3, 10 & US 2003/0232277 A1 & KR 10-2004-0002506 A	9-10, 12
P, X	JP 2014-115569 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 June 2014 (26.06.2014), claims; paragraphs [0162] to [0163], polymers 7, 8; paragraphs [0168] to [0171], examples 1-7, 1-8, 2-1 (Family: none)	9-10, 12
X A	JP 2013-092723 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 16 May 2013 (16.05.2013), claims; paragraphs [0137] to [0157] & US 2013/0108960 A1	12 1-11
X A	JP 2011-221513 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 04 November 2011 (04.11.2011), claims; paragraphs [0141] to [0170] & US 2011/0236826 A1 & KR 10-2011-0107299 A & TW 201206881 A	12 1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

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
X	JP 2013-076060 A（住友化学株式会社）2013. 04. 25, 【特許請求の範囲】、【0 2 2 8】樹脂 A 4, 【0 2 4 2】－【0 2 4 9】実施例 1 7 (ファミリーなし)	9-10, 12
X	JP 2005-250212 A（富士写真フイルム株式会社）2005. 09. 15, 【特許請求の範囲】、【0 2 3 0】－【0 2 3 1】(F-3), (F-5), 【0 2 3 4】－【0 2 3 5】実施例 3, 5 (ファミリーなし)	9-10, 12

☒ 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

1 7 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 7 . 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）

倉持 俊輔

2 H

3 2 0 9

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 03/075092 A1 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 2003.09.12, T a b l e 1, E x a m p l e 5 & US 2004/0009424 A1 & AU 2003239123 A	9-10, 12
X	JP 2003-316007 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.11.06, 【特許請求の範囲】、【0 1 7 6】(A-3)、【0 1 7 8】(A-10)、 【0 1 8 5】、【0 1 8 7】実施例3, 10 & US 2003/0232277 A1 & KR 10-2004-0002506 A	9-10, 12
P, X	JP 2014-115569 A (信越化学工業株式会社) 2014.06.26, 【特許請求の範囲】、【0 1 6 2】－【0 1 6 3】ポリマー7及び8, 【0 1 6 8】－【0 1 7 1】実施例1－7, 1－8及び2－1 (ファミリーなし)	9-10, 12
X A	JP 2013-092723 A (信越化学工業株式会社) 2013.05.16, 【特許請求の範囲】、【0 1 3 7】－【0 1 5 7】 & US 2013/0108960 A1	12 1-11
X A	JP 2011-221513 A (信越化学工業株式会社) 2011.11.04, 【特許請求の範囲】、【0 1 4 1】－【0 1 7 0】 & US 2011/0236826 A1 & KR 10-2011-0107299 A & TW 201206881 A	12 1-11