

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014年9月18日(18.09.2014)



(10) 国際公開番号  
**WO 2014/141807 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*G03F 7/11* (2006.01) *C08F 30/02* (2006.01)  
*C08F 12/22* (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)  
*C08F 20/26* (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)  
*C08F 28/02* (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053376
- (22) 国際出願日: 2014年2月13日(13.02.2014)
- (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 2013-053055 2013年3月15日(15.03.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 滝沢 裕雄(TAKIZAWA Hiroo); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 岩戸 薫(IWATO Kaoru); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 高松 猛, 外(TAKAMATSU Takeshi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13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), ユーロシア (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).

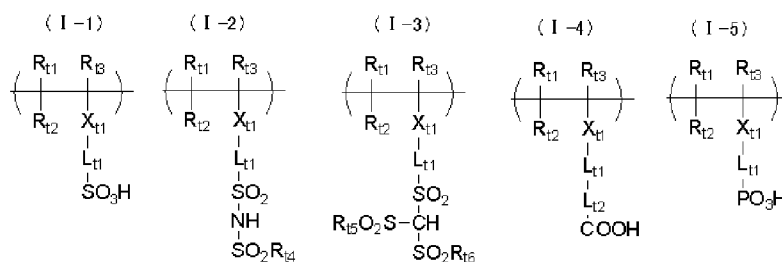
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

[続葉有]

(54) Title: PATTERN FORMING METHOD, COMPOSITION KIT, RESIST FILM, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE USING PATTERN FORMING METHOD, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: パターン形成方法、組成物キット、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



(57) Abstract: Provided are: a pattern forming method which achieves excellent sensitivity, resolution, LWR and pattern shape in the formation of a fine pattern having a line width of 60 nm or less; a composition kit; a resist film which uses the composition kit; a method for manufacturing an electronic device; and an electronic device. A pattern forming method which comprises: (i) a step for forming a film on a substrate using an electron beam-sensitive or extreme ultraviolet-sensitive resin composition; (ii) a step for forming a top coat layer on the film using a top coat composition that contains a resin (T) which has at least one repeating unit selected from among repeating units represented by general formulae (I-1)-(I-5); (iii) a step for subjecting the film having the top coat layer to exposure using an electron beam or extreme ultraviolet light; and (iv) a step for forming a pattern by developing the film having the top coat layer after the exposure.

(57) 要約: 線幅60nm以下の微細なパターン形成において、感度、解像力、LWR、及びパターン形状に優れるパターン形成方法、組成物キット、それを用いたレジスト膜、電子デバイスの製造方法、及び電子デバイスを提供する。(ア)感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物を用いて基板上に膜を形成する工程、(イ)前記膜上に、下記一般式(I-1)~(I-5)で表される繰り返し単位の少なくとも一つを有する樹脂(T)を含有するトップコート組成物を用いてトップコート層を形成する工程、(ウ)前記トップコート層を有する前記膜を電子線又は極紫外線を用いて露光する工程、及び(エ)前記露光後、前記トップコート層を有する前記膜を現像してパターンを形成する工程を有する、パターン形成方法。

WO 2014/141807 A1



---

— 補正された請求の範囲（条約第 19 条(1)）

## 明 細 書

発明の名称：

パターン形成方法、組成物キット、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

### 技術分野

[0001] 本発明は、超ＬＳＩや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるパターン形成方法、感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物、組成物キット、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パターン形成方法、組成物キット、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、高解像力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、ラインウィズスラフネス（LWR）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。

高感度と、高解像力、ラインウィズスラフネス（LWR）、良好なパターン形状はトレードオフの関係にあり、これを如何にして同時に満足させるかが重要である。

[0004] 一方、例えば、特許文献1には、露光装置汚染防止のためのアウトガス発生防止の観点から、レジスト膜上にトップコート層を設けることが記載されている。

また、特許文献2には、トップコート層に、酸性基を有する樹脂を含有させて現像欠陥を抑止することが記載されている。

[0005] 更に近年では、微細パターンの形成のニーズが急激に高まっており、これを受けて、線幅60nm以下の微細なパターン形成において、高感度と、高解像力、ラインウィズスラフネス（LWR）、良好なパターン形状について更なる性能改善が求められている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開2010-160283号公報

特許文献2：日本国特開2009-134177号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、線幅60nm以下の微細なパターン形成においては、感度、解像力、LWR、及びパターン形状に優れるパターン形成方法、組成物キット、それを用いたレジスト膜、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

[0008] すなわち本発明は以下の通りである。

〔1〕

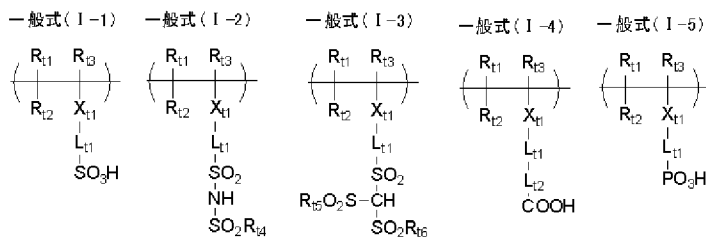
(ア) 感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物を用いて基板上に膜を形成する工程、

(イ) 前記膜上に、下記一般式(Ⅰ-1)～(Ⅰ-5)で表される繰り返し単位の少なくともいずれか1つを有する樹脂(T)を含有するトップコート組成物を用いてトップコート層を形成する工程、

(ウ) 前記トップコート層を有する前記膜を電子線又は極紫外線を用いて露光する工程、及び

(エ) 前記露光後、前記トップコート層を有する前記膜を現像してパターンを形成する工程を有するパターン形成方法。

[0009] [化1]



[0010] 上記一般式(Ⅰ-1)～(Ⅰ-5)中、

$\text{R}_{t1}$ 、 $\text{R}_{t2}$ 及び $\text{R}_{t3}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、 $\text{R}_{t2}$ は $\text{L}_{t1}$ と結合して環を形成していてもよい。

$\text{X}_{t1}$ は、各々独立に、単結合、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{CONR}_{t7}-$ を表す。 $\text{R}_{t7}$ は、水素原子又はアルキル基を表す。

$\text{L}_{t1}$ は、各々独立に、単結合、アルキレン基、アリーレン基又はその組み合わせを表し、間に $-\text{O}-$ 又は $-\text{COO}-$ が挿入されても良く、 $\text{L}_{t2}$ と連結するときは、 $\text{L}_{t2}$ との間に $-\text{O}-$ を介して連結していてもよい。

$\text{R}_{t4}$ 、 $\text{R}_{t5}$ 、及び $\text{R}_{t6}$ は各々独立にアルキル基又はアリール基を表す。

$\text{L}_{t2}$ は、少なくとも1個の電子求引性基を有するアルキレン基又はアリーレン基を表す。

〔2〕

樹脂（Ｔ）が芳香環を有する繰り返し単位を有する、〔１〕に記載のパターン形成方法。

〔３〕

感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物が、（Ａ）酸の作用により分解して現像液に対する溶解速度が変化する樹脂を含有する、〔１〕又は〔２〕に記載のパターン形成方法。

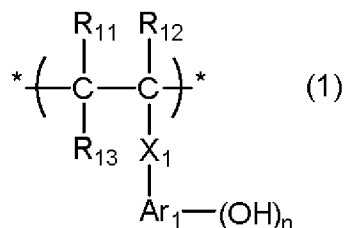
〔４〕

感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物が、（Ｂ）電子線又は極紫外線により酸を発生する化合物を更に含有し、前記化合物（Ｂ）が  $240\text{ \AA}^3$  以上の大きさの酸を発生する化合物である、〔３〕に記載のパターン形成方法。

〔５〕

上記樹脂（Ａ）が下記一般式（１）で表される繰り返し単位と、下記一般式（３）又は（４）で表される繰り返し単位とを有する樹脂である、〔３〕に記載のパターン形成方法。

[0011] [化2]



[0012] 上記一般式（１）において、

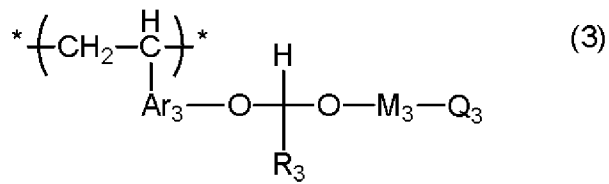
$\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$ 及び $\text{R}_{13}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。 $\text{R}_{13}$ は $\text{Ar}_1$ と結合して環を形成していてもよく、その場合の $\text{R}_{13}$ はアルキレン基を表す。

$\text{X}_1$ は、単結合又は２価の連結基を表す。

$\text{Ar}_1$ は、 $(n+1)$  価の芳香環基を表し、 $\text{R}_{13}$ 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。

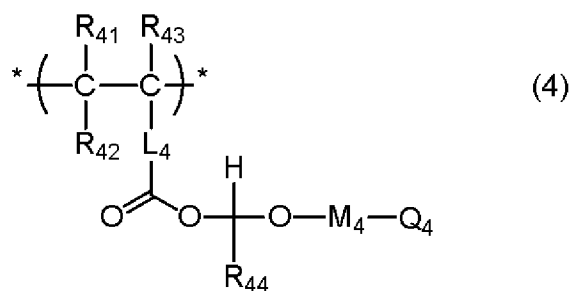
[0013] [化3]



[0014] 一般式(3)において、

Ar<sub>3</sub>は、芳香環基を表す。R<sub>3</sub>は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基を表す。M<sub>3</sub>は、単結合又は2価の連結基を表す。Q<sub>3</sub>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。Q<sub>3</sub>、M<sub>3</sub>及びR<sub>3</sub>の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

[0015] [化4]



[0016] 一般式(4)中、

R<sub>41</sub>、R<sub>42</sub>及びR<sub>43</sub>は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。R<sub>42</sub>はL<sub>4</sub>と結合して環を形成していてもよく、その場合のR<sub>42</sub>はアルキレン基を表す。L<sub>4</sub>は、単結合又は2価の連結基を表し、R<sub>42</sub>と環を形成する場合には3価の連結基を表す。R<sub>44</sub>は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基を表す。M<sub>4</sub>は、単結合又は2価の連結基を表す。

Q<sub>4</sub>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。

Q<sub>4</sub>、M<sub>4</sub>及びR<sub>44</sub>の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

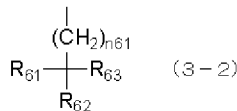
〔6〕

上記樹脂（A）が前記一般式（1）で表される繰返し単位と、前記一般式（3）で表される繰返し単位とを有する樹脂であり、前記一般式（3）におけるR<sub>3</sub>が炭素数2以上の基である、〔5〕に記載のパターン形成方法。

〔7〕

上記樹脂（A）が前記一般式（1）で表される繰返し単位と、前記一般式（3）で表される繰返し単位とを有する樹脂であり、前記一般式（3）におけるR<sub>3</sub>が下記一般式（3-2）で表される基である、〔6〕に記載のパターン形成方法。

[0017] [化5]



[0018] 上記一般式（3-2）中、R<sub>61</sub>、R<sub>62</sub>及びR<sub>63</sub>は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。n<sub>61</sub>は0又は1を表す。

R<sub>61</sub>～R<sub>63</sub>の少なくとも2つは互いに連結して環を形成してもよい。

〔8〕

前記露光による光学像が、線幅60nm以下のライン部若しくはホール径60nm以下のホール部を露光部又は未露光部として有する光学像である、〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

〔9〕

〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載のパターン形成方法に用いられるトップコート組成物と感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物とを含む組成物キット。

〔10〕

〔 9 〕 に記載の組成物キットを用いて形成されるレジスト膜。

〔 1 1 〕

〔 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。

〔 1 2 〕

〔 1 1 〕 に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

[0019] 本発明は、更に、下記構成であることが好ましい。

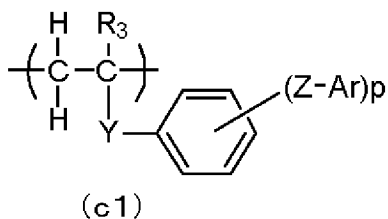
〔 1 3 〕

上記樹脂（ T ） が有する繰り返し単位が一般式（ 1-1 ） 、（ 1-2 ） 、（ 1-3 ） 又は（ 1-5 ） で表される繰り返し単位である、上記〔 1 〕 ～ 〔 8 〕 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

〔 1 4 〕

上記樹脂（ T ） が下記一般式（ c 1 ） で表される複数の芳香環を有する繰り返し単位（ d ） を更に有する、上記〔 1 〕 ～ 〔 8 〕 及び〔 1 3 〕 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

[0020] [化6]



[0021] 一般式（ c 1 ） 中、

R<sub>3</sub>は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表し、

Yは、単結合又は2価の連結基を表し、

Zは、単結合又は2価の連結基を表し、

Arは、芳香環基を表し、

pは1以上の整数を表す。

## 発明の効果

[0022] 本発明によれば、線幅60nm以下の微細なパターン形成においては、感度、解像力、LWR、及びパターン形状に優れるパターン形成方法、組成物キット、それを用いたレジスト膜、電子デバイスの製造方法、及び電子デバイスを提供することができる。

## 発明を実施するための形態

[0023] 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。

本明細書において光とは、極紫外線（EUV光）のみならず、電子線も含む。

また、本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、極紫外線（EUV光）による露光のみならず、電子線による描画も露光に含める。

[0024] <パターン形成方法>

本発明のパターン形成方法は、

（ア）感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物を用いて基板上に膜（レジスト膜）を形成する工程、

（イ）前記膜上に、前記一般式（I-1）～（I-5）で表される繰り返し単位の少なくともいずれか1つを有する樹脂（T）を含有するトップコート組成物を用いてトップコート層を形成する工程、

（ウ）前記トップコート層を有する前記膜を電子線又は極紫外線を用いて露光する工程、及び

（エ）前記露光後、前記トップコート層を有する前記膜を現像してパターンを形成する工程を有する。

[0025] 本発明のパターン形成方法によれば、線幅60nm以下の微細なパターン形成においては、感度、解像力、LWR、及びパターン形状に優れる理由は

、定かではないが以下のように推定される。

トップコート層が一般式(1-1)～(1-5)を満たす繰り返し単位を有する樹脂を含有することにより現像液溶解性が向上するため感度が向上するものと推定される。

また、トップコート層が一般式(1-1)～(1-5)を満たす繰り返し単位を有する樹脂を含有することによりT-トップ形状になるのを抑制し、パターンの倒れ、ブリッジが抑制されるため、解像力及びLWRが優れ、パターン形状が矩形になるものと推定される。また、樹脂(A)を表面活性エネルギーの小さい樹脂を使用することにより、パターン間のキャピラリーフォースが小さく、倒れが抑制されるものと推定される。

[0026] レジスト膜は、後述する感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物から形成されるものであり、より具体的には、基板上に形成されることが好ましい。

[0027] 基板上に感電子線性又は感極紫外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、感電子線性又は感極紫外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、必要に応じて乾燥し、トップコート層を形成することができる。

[0028] このレジスト膜の膜厚は、解像力向上の観点から、10～200nmであることが好ましく、10～100nmであることがより好ましい。

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。

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30～80nmである。

[0029] トップコート層を上層に有するレジスト膜に、必要に応じてマスクを通して、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。

[0030] 本発明において膜を形成する基板は特に限定されるものではなく、シリコン、SiN、SiO<sub>2</sub>やSiN等の無機基板、SOG等の塗布系無機基板等、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造工程、更にはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィー工程で一般的に用いられる基板を用いることができる。更に、必要に応じて有機反射防止膜を膜と基板の間に形成させても良い。

[0031] レジスト膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR-5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

[0032] 本発明のパターン形成方法は、（ウ）露光工程の後に、（オ）加熱工程を有することが好ましい。

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

加熱温度はPB、PEB共に70～120℃で行うことが好ましく、80～110℃で行うことがより好ましい。

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

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

ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターンプロファイルが改善する。

またリンス工程の後に加熱工程（Post Bake）を含むことも好ましい。ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。

[0033] 本発明のパターン形成方法は、工程（ウ）における露光による光学像が、線幅60nm以下のライン部若しくはホール径60nm以下のホール部を露光部又は未露光部として有する光学像となるような微細パターンの形成に好適である。特に、極紫外線（EUV光）又は電子線（EB）を用いることで、線幅40nm以下の微細パターンの形成も可能であり、線幅30nm以下の微細パターンの形成であることが好ましく、線幅20nm以下の微細パターンの形成であることがより好ましい。

工程（ウ）における露光は、極紫外線（EUV光）又は電子線（EB）により行う。極紫外線（EUV光）を露光源とする場合、形成した該膜に、所定のマスクを通してEUV光（13nm付近）を照射することが好ましい。電子ビーム（EB）の照射では、マスクを介さない描画（直描）であることが好ましい。露光は、極紫外線を使用することが好ましい。

また上記工程（ウ）における露光が、液浸露光であってもよい。

上記工程（エ）における現像液は、アルカリ現像液であっても良く、有機溶剤を含む現像液であっても良いが、アルカリ現像液であることが好ましい。

[0034] 本発明のパターン形成方法においては、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程（有機溶剤現像工程）と、アルカリ水溶液を用いて現像を行う工程（アルカリ現像工程）を組み合わせ使用してもよい。これにより、より微細なパターンを形成することができる。

本発明において、有機溶剤現像工程によって露光強度の弱い部分が除去されるが、更にアルカリ現像工程を行うことによって露光強度の強い部分も除去される。このように現像を複数回行う多重現像プロセスにより、中間的な

露光強度の領域のみを溶解させずにパターン形成が行えるので、通常より微細なパターンを形成できる（特開２００８－２９２９７５号公報〔００７７〕と同様のメカニズム）。

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

本発明のパターン形成方法が、アルカリ現像液を用いて現像する工程を有する場合、アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

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

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常０．１～２０質量％である。

アルカリ現像液のｐＨは、通常１０．０～１５．０である。

特に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの２．３８質量％の水溶液が望ましい。

[0035] アルカリ現像の後に行うリンス処理におけるリンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

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

[0036] 本発明のパターン形成方法が、有機溶剤を含有する現像液を用いて現像する工程を有する場合、該工程における当該現像液（以下、有機系現像液とも

言う)としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができる。

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

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

アルコール系溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、*n*-ヘプチルアルコール、*n*-オクチルアルコール、*n*-デカノール等のアルコールや、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコー

ルモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。

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

アミド系溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が使用できる。

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

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

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

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

また、有機系現像液は、必要に応じて塩基性化合物を適当量含有していてもよい。塩基性化合物の例としては、[5] 塩基性化合物の項で前述するものを挙げることができる。

[0037] 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

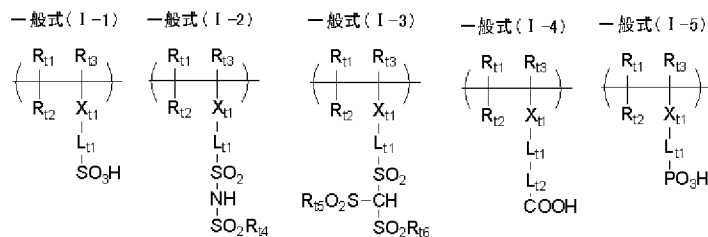
を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

[0038] <トップコート組成物>

本発明のパターン形成方法において、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。

本発明におけるトップコート組成物は、下記一般式（I-1）～（I-5）で表される繰り返し単位の少なくともいずれか1つを有する樹脂（T）を含有する。

[0039] [化7]



[0040] 上記一般式（I-1）～（I-5）中、

$\text{R}_{t1}$ 、 $\text{R}_{t2}$ 及び $\text{R}_{t3}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、 $\text{R}_{t2}$ は $\text{L}_{t1}$ と結合して環を形成していてもよい。

$\text{X}_{t1}$ は、各々独立に、単結合、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{CONR}_{t7}-$ を表す。 $\text{R}_{t7}$ は、水素原子又はアルキル基を表す。

$\text{L}_{t1}$ は、各々独立に、単結合、アルキレン基、アリーレン基又はその組み合わせを表し、間に $-\text{O}-$ 又は $-\text{COO}-$ が挿入されても良く、 $\text{L}_{t2}$ と連結するときは、 $\text{L}_{t2}$ との間に $-\text{O}-$ を介して連結していてもよい。

$\text{R}_{t4}$ 、 $\text{R}_{t5}$ 、及び $\text{R}_{t6}$ は各々独立にアルキル基又はアリール基を表す。

$\text{L}_{t2}$ は、少なくとも1個の電子求引性基を有するアルキレン基又はアリーレン基を表す。

[0041]  $\text{R}_{t1} \sim \text{R}_{t3}$ のアルキル基としては、置換基を有していてもよく、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、ドデシル基などの炭素数20以下のアルキル基が挙げられ、炭素数8以下のアルキル基であることが好ましい。

アルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 $R_{t1} \sim R_{t3}$ におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

シクロアルキル基としては、単環型でも多環型でもよく、好ましくは置換基を有していても良いシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～10個の単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

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

$R_{t1}$ 及び $R_{t2}$ は水素原子であることが好ましく、 $R_{t3}$ は水素原子又はメチル基であることが好ましい。

$R_{t7}$ のアルキル基としては、 $R_{t1} \sim R_{t3}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

$X_{t1}$ は単結合又は $-COO-$ であることが好ましい。

$L_{t1}$ は、各々独立に、単結合、アルキレン基、アリーレン基又はその組み合わせを表し、間に $-O-$ 又は $-COO-$ が挿入されても良く、 $L_{t2}$ と連結するときは、 $L_{t2}$ との間に $-O-$ を介して連結していてもよい。

$L_{t1}$ についてのアルキレン基としては、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、置換基を有していてもよく、炭素数1～8のアルキレン基であることが好ましく、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、オクチレン基等が挙げられる。

$L_{t1}$ についてのアリーレン基としては、置換基を有していてもよく、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,2-フェニレン基、1,4-ナフチレン基が好ましく、1,4-フェニレン基がより好ましい。

$X_{t1}$ が単結合のとき、EUV光のアウトオブバンド光を取り除く観点（いわゆる、EUVアウトオブバンド光フィルター）から、 $L_{t1}$ はアリーレン基を含む基であることが好ましく、アリーレン基であることが更に好ましい。

$X_{t1}$ が $-COO-$ のときは、 $L_{t1}$ はアルキレン基を含む基であることが好ましい。

[0042]  $R_{t4}$ 、 $R_{t5}$ 及び $R_{t6}$ についてのアルキル基としては、置換基を有していてもよく、上記 $R_{t1} \sim R_{t3}$ におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

$R_{t4}$ 、 $R_{t5}$ 、及び $R_{t6}$ についてのアリール基としては、炭素数6～20のものが好ましく、単環でも多環でもよく、置換基を有しても良い。例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基等が挙げられる。

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

$L_{t2}$ についての少なくとも1個以上の電子求引性基を有するアルキレン基としては、少なくとも1個以上の電子求引性基を有する炭素数1～8のアルキレン基であることが好ましく、少なくとも1個以上の電子求引性基を有する、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、オクチレン基等が挙げられる。

$L_{t2}$ についての少なくとも1個以上の電子求引性基を有するアリーレン基としては、少なくとも1個以上の電子求引性基を有する、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,2-フェニレン基、1,4-ナフチレン基が好ましく、1,4-フェニレン基がより好ましい。

電子求引性基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヘテロ環基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、スルホン酸基が好ましく、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基が好ましく

、フッ素原子が最も好ましい。

前記一般式 (I-1) ~ (I-5) で表される繰り返し単位の中でも、前記一般式 (I-1)、(I-2)、(I-3) 又は (I-5) で表される繰り返し単位が好ましく、前記一般式 (I-1)、(I-2) 又は (I-3) で表される繰り返し単位がより好ましく、前記一般式 (I-1) 又は (I-2) で表される繰り返し単位が更に好ましい。

[0043] 本発明におけるトップコート組成物に含有される樹脂 (T) は、上記の繰り返し単位以外に、(1) 塗布溶剤に対する溶解性、(2) 製膜性 (ガラス転移点)、(3) 現像性 (特に、アルカリ現像性) 等を調節する目的で様々な繰り返し単位を有することができる。

このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に由来する繰り返し単位を挙げることができる。

[0044] このような単量体として、例えば、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸エステル類、ビニルエステル類 (例えば、ビニルアセテート)、スチレン類 (例えば、スチレン、p-ヒドロキシスチレン)、ビニルピロリドン、(メタ) アクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、クロトン酸エステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を 1 個有する化合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

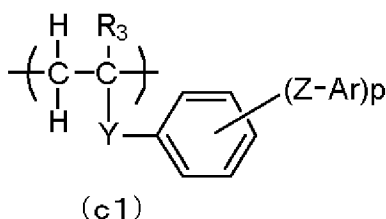
その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

[0045] 本発明において、特に E U V 露光を行う際には、アウトオブバンド光のフィルターとして機能する観点から、樹脂 (T) は芳香環を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

この観点から、上述のように、前記一般式 (I-1) ~ (I-5) における  $L_{51}$  がアリーレン基を含む基であることが好ましく、アリーレン基であることが更に好ましい。また、樹脂 (T) は、前記一般式 (I-1) ~ (I-5) で表される繰り返し単位以外に、芳香環を有する繰り返し単位を含有することも好ましい。このような芳香環を有する繰り返し単位としては、例え

ば、スチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート等の単量体に由来する繰返し単位を挙げることができるが、なかでも、下記一般式（c1）で表される複数の芳香環を有する繰返し単位（d）を更に有することが好ましい。

[0046] [化8]



[0047] 一般式（c1）中、

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

$Y$ は、単結合又は2価の連結基を表し、

$Z$ は、単結合又は2価の連結基を表し、

$Ar$ は、芳香環基を表し、

$p$ は1以上の整数を表す。

[0048]  $R_3$ としてのアルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デカニル基、*i*-ブチル基があげられ、更に置換基を有していても良く、好ましい置換基としては、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基等があげられ、中でも置換基を有するアルキル基としては、 $CF_3$ 基、アルキルオキシカルボニルメチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基等が好ましい。

[0049]  $R_3$ としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子があげられ、フッ素原子が特に好ましい。

$Y$ は、単結合又は2価の連結基を表し、2価の連結基としては、例えば、

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

[0050] Yは、好ましくは単結合、 $-\text{COO}-$ 基、 $-\text{COS}-$ 基、 $-\text{CONH}-$ 基、より好ましくは $-\text{COO}-$ 基、 $-\text{CONH}-$ 基であり、特に好ましくは $-\text{COO}-$ 基である。

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

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

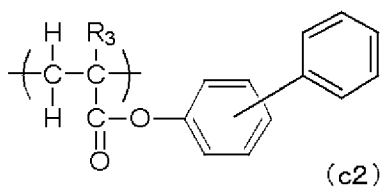
[0051] Arは、芳香環基を表し、具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、キノリニル基、フラニル基、チオフェニル基、フルオレニル-9-オン-イル基、アントラキノニル基、フェナントラキノニル基、ピロール基等が挙げられ、フェニル基であることが好ましい。これらの芳香環基は更に置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、フ

エニル基等のアリール基、アリールオキシ基、アリールカルボニル基、ヘテロ環残基などが挙げられ、これらの中でも、フェニル基が、アウトバンド光に起因した露光ラチチュードやパターン形状の悪化を抑制する観点から好ましい。

p は、1 以上の整数であり、1 ～ 3 の整数であることが好ましい。

[0052] 繰り返し単位 (d) として更に好ましいのは以下の式 (c 2) で表される繰り返し単位である。

[0053] [化9]



[0054] 一般式 (c 2) 中、R<sub>3</sub> は、水素原子又はアルキル基を表す。R<sub>3</sub> としてのアルキル基として好ましいものは、一般式 (c 1) と同様である。

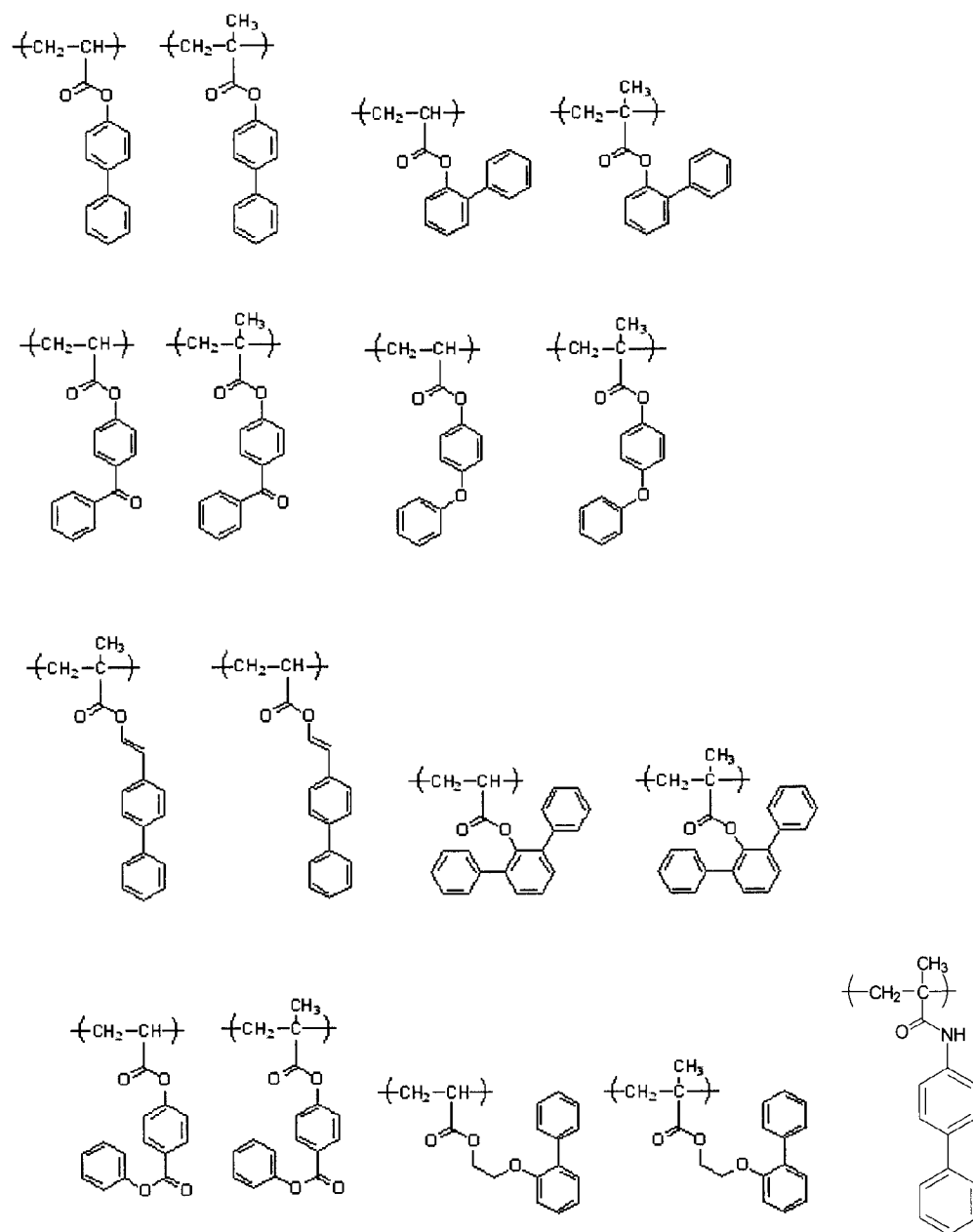
[0055] ここで、極紫外線 (EUV 光) 露光に関しては、波長 100 ～ 400 nm の紫外線領域に発生する漏れ光 (アウトオブバンド光) が表面ラフネスを悪化させ、結果、パターン間におけるブリッジや、パターンの断線によって、解像性及び LWR 性能が低下する傾向となる。

しかしながら、繰り返し単位 (d) における芳香環は、上記アウトオブバンド光を吸収可能な内部フィルターとして機能する。

[0056] 繰り返し単位 (d) の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

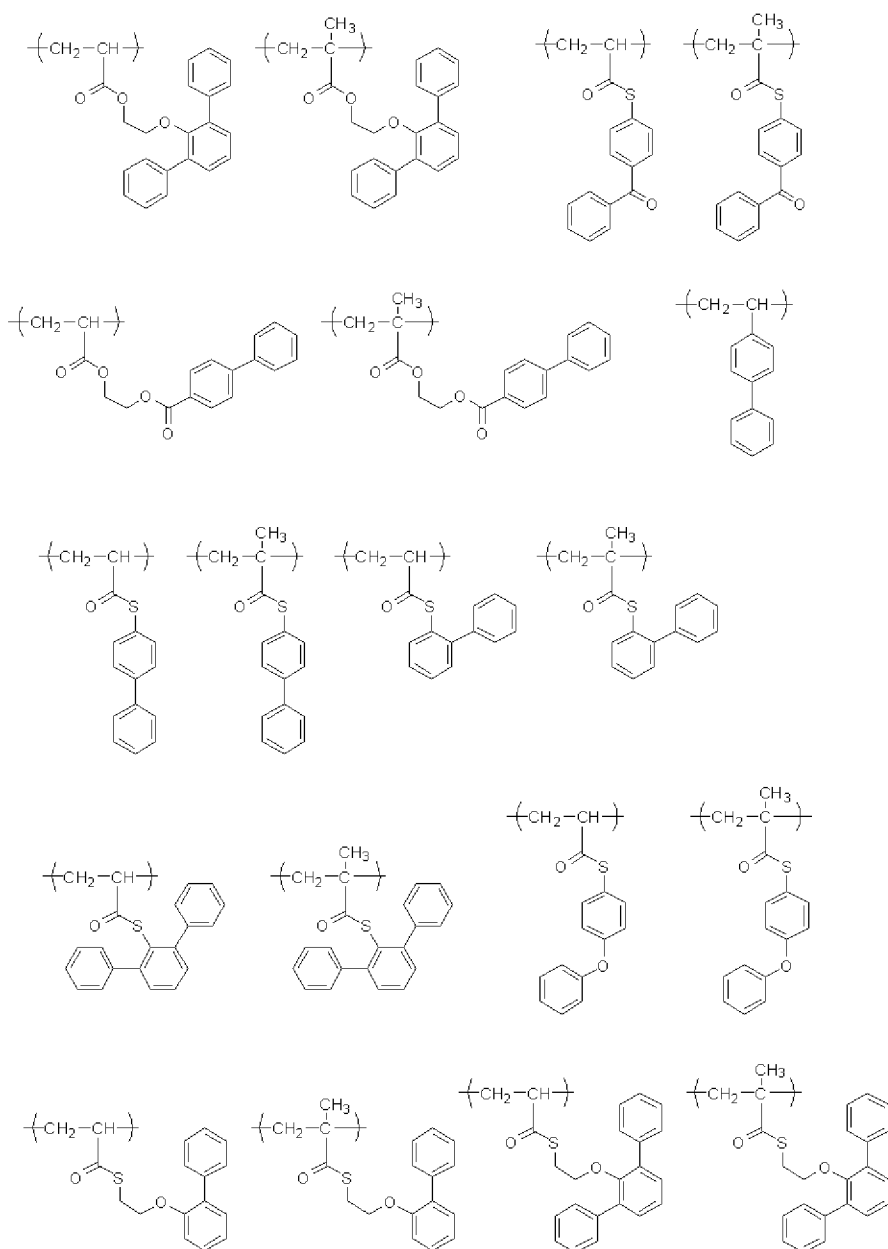
[0057]

[化10]



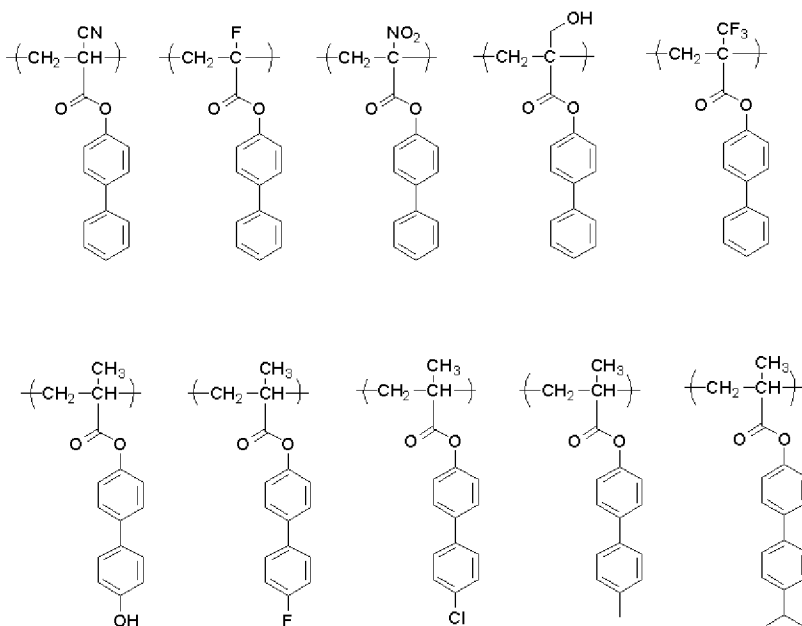
[0058]

[化11]



[0059]

## [化12]



[0060] 樹脂（Ｔ）は、繰返し単位（ｄ）を含有してもしなくても良いが、含有する場合、繰返し単位（ｄ）の含有率は、樹脂（Ｔ）全繰返し単位に対して、１～３０モル％の範囲であることが好ましく、より好ましくは１～２０モル％の範囲である。樹脂（Ｔ）に含まれる繰返し単位（ｄ）は２種類以上を組み合わせ含んでもよい。

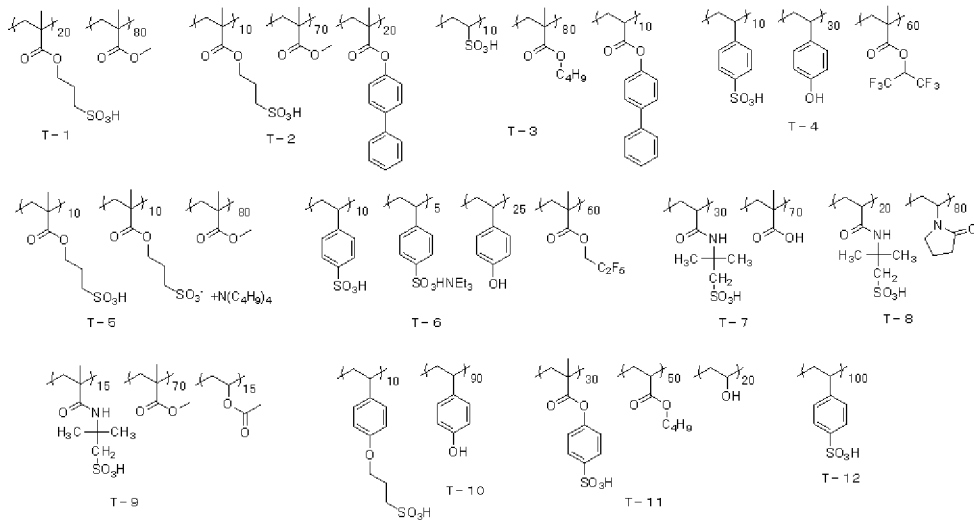
[0061] 樹脂（Ｔ）の重量平均分子量は、特に制限はないが、２０００～１００万が好ましく、更に好ましくは５０００～１０万、特に好ましくは６０００～５万である。ここで、樹脂の重量平均分子量は、ＧＰＣ（キャリア：ＴＨＦあるいはＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ））によって測定したポリスチレン換算分子量を示す。

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１．００～３．５０であり、更に好ましくは、１．００～２．５０である。

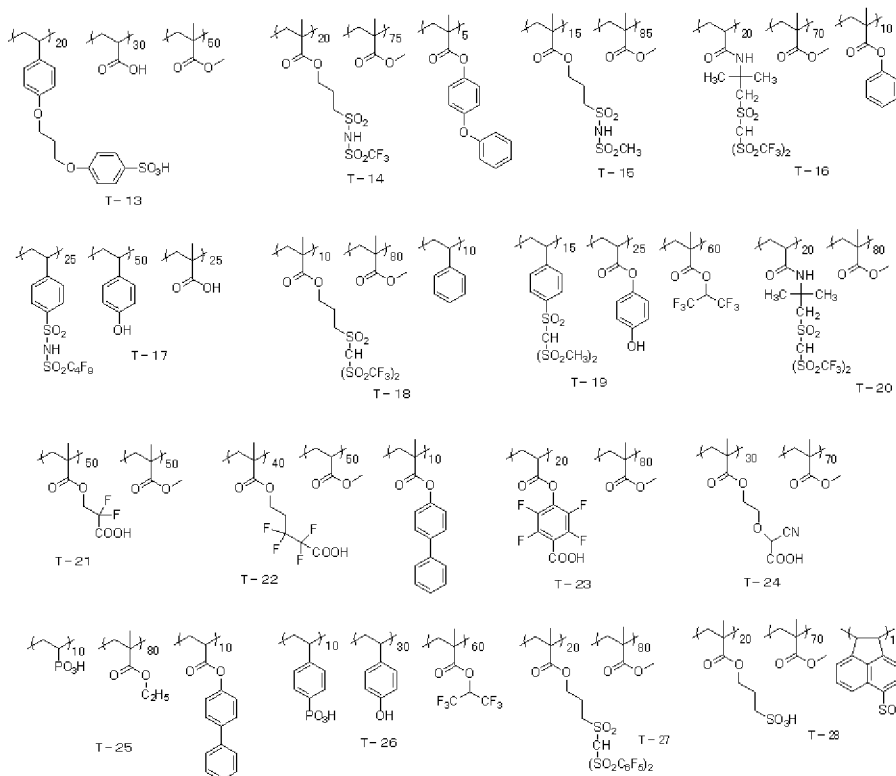
[0062] トップコート組成物には樹脂（Ｔ）以外の成分を含んでもよいが、トップコート組成物の固形分に占める樹脂（Ｔ）の割合は、好ましくは８０～１００質量％であり、更に好ましくは９０～１００質量％、特に好ましくは９５～１００質量％である。

以下にトップコート組成物に含有される樹脂（Ｔ）の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。各具体例中の各繰り返し単位の組成比はモル比で表す。

[0063] [化13]



[0064] [化14]



[0065] トップコート組成物に含有し得る樹脂（Ｔ）以外の成分としては、水溶性樹脂、疎水性樹脂、界面活性剤、電子線又は極紫外線の照射により酸を発生

する化合物、塩基性化合物などが挙げられる。電子線又は極紫外線の照射により酸を発生する化合物及び塩基性化合物を含む場合、その具体例及びそれらの含有量としては、感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物の項において後述する電子線又は極紫外線の照射により酸を発生する化合物（B）及び塩基性化合物と同様の化合物及びそれらの含有量が挙げられる。

[0066] トップコート組成物の溶媒が水やアルコール系溶剤である場合、樹脂（T）以外の水溶性樹脂を含有していてもよい。樹脂（T）以外の水溶性樹脂を含有させることにより、現像液による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。

樹脂（T）以外の水溶性樹脂の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲内で適宜調整して含有させることができる。

[0067] 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固形分質量に対して、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。

[0068] ノニオン性界面活性剤としては、BASF社製のPluface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。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] トップコート組成物は、レジスト膜上層部への塗布適性を有することが好ましく、レジスト膜と混合せず、更にレジスト膜上層に均一に塗布できることがより好ましい。

本発明のトップコート組成物は水又は有機溶剤を含有することが好ましく

、水を含有することが好ましい。

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。

[0072] トップコート組成物の樹脂（Ｔ）における酸性基の $pK_a$ は好ましくは－１０～５、更に好ましくは－４～４、特に好ましくは－４～３である。

またトップコート組成物の $pH$ は、好ましくは０～５、更に好ましくは０～４、特に好ましくは０～３である。

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疎水性樹脂を含有していてもよい。疎水性樹脂としては、感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物の項において後述する疎水性樹脂（ＨＲ）を用いることができる。

また、疎水性樹脂は、１種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

疎水性樹脂のトップコート組成物中の含有量は、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、０．１～５質量％が更に好ましい。

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。

[0073] 〔感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物〕

本発明のパターン形成方法において、感電子線性又は感極紫外線性樹脂組

成物が、（Ａ）酸の作用により分解して現像液に対する溶解速度が変化する樹脂を含有することが好ましく、後述する（Ｂ）感電子線又は感極紫外線により酸を発生する化合物を更に含有することがより好ましい。

感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物は、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）に用いることもできるが、ポジ型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。

本発明に係る感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物は、有機溶剤を含む現像液を用いた現像に用いられる感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物とすることもできるが、アルカリ現像液を用いた現像に用いられる感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物とすることが好ましい。

[0074] [１] 酸の作用により分解して現像液に対する溶解速度が変化する樹脂（Ａ）

感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物は、酸の作用により分解して現像液に対する溶解速度が変化する樹脂（Ａ）（以下、「樹脂（Ａ）」ともいう。）を含有することが好ましい。

前記樹脂（Ａ）は、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解して極性基を生じる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する樹脂（Ａ）であることがより好ましい。前記樹脂（Ａ）は、酸分解性基を有する繰り返し単位を有していることが更に好ましい。

また、極性基の定義は後述する繰り返し単位（ｃ）の項で説明する定義と同義であるが、酸分解性基が分解して生じる極性基の例としては、アルカリ可溶性基、アミノ基、酸性基などが挙げられるが、アルカリ可溶性基であることが好ましい。

[0075] アルカリ可溶性基としては、アルカリ現像液中で可溶化する基であれば特に限定されないが、好ましくは、フェノール性ヒドロキシル基、カルボン酸

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

[0076] 酸分解性基として好ましい基は、これらの基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

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

式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキレン基とアリール基とを組み合わせた基、又はアルケニル基を表す。 $R_{36}$ と $R_{37}$ とは、互いに結合して環を形成してもよい。

$R_{01}$ 及び $R_{02}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキレン基とアリール基とを組み合わせた基、又はアルケニル基を表す。

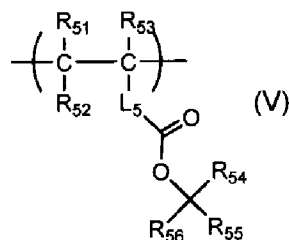
酸分解性基としては好ましくは、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、第3級のアルキルエステル基等である。

[0077] (a) 酸分解性基を有する繰り返し単位

繰り返し単位(a)としては、下記一般式(V)で表される繰り返し単位がより好ましい。

[0078]

[化15]



[0079] 一般式 (V) 中、

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

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

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

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

[0080] 一般式 (V) について、更に詳細に説明する。

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

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

シクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよい。好ましくは置換基を有していても良いシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～10個で単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

。

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

[0081] 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、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

[0082] また  $R_{52}$  がアルキレン基であり  $L_5$  と環を形成する場合、アルキレン基としては、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8のアルキレン基が挙げられる。炭素数1～4のアルキレン基がより好ましく、炭素数1～2のアルキレン基が特に好ましい。 $R_{52}$  と  $L_5$  とが結合して形成する環は、5又は6員環であることが特に好ましい。

[0083] 式(V)における  $R_{51}$  及び  $R_{53}$  としては、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子がより好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基 ( $-CF_3$ )、ヒドロキシメチル基 ( $-CH_2-OH$ )、クロロメチル基 ( $-CH_2-Cl$ )、フッ素原子 ( $-F$ ) が特に好ましい。 $R_{52}$  としては、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルキレン基 ( $L_5$  と環を形成) がより好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基 ( $-CF_3$ )、ヒドロキシメチル基 ( $-CH_2-OH$ )、クロロメチル基 ( $-CH_2-Cl$ )、フッ素原子 ( $-F$ )、メチレン基 ( $L_5$  と環を形成)、エチレン基 ( $L_5$  と環を形成) が特に好ましい。

[0084]  $L_5$  で表される2価の連結基としては、アルキレン基、2価の芳香環基、 $-COO-L_1-$ 、 $-O-L_1-$ 、これらの2つ以上を組み合わせ形成される基等が挙げられる。ここで、 $L_1$  はアルキレン基、シクロアルキレン基、2価の芳香環基、アルキレン基と2価の芳香環基を組み合わせた基を表す。

$L_5$  は、単結合、 $-COO-L_1-$  で表される基又は2価の芳香環基が好ま

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

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

$R_{54} \sim R_{56}$ のアルキル基としては炭素数1～20のものが好ましく、より好ましくは炭素数1～10のものであり、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基などの炭素数1～4のものが特に好ましい。

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

[0085] また、 $R_{55}$ 及び $R_{56}$ が互いに結合して形成される環としては、炭素数3～20のものが好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環性のものであってもよいし、ノルボニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、等の多環性のものであってもよい。 $R_{55}$ 及び $R_{56}$ が互いに結合して環を形成する場合、 $R_{54}$ は炭素数1～3のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。

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

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

ーナフチルメチル基等が挙げられる。

[0086] 一般式 (V) で表される繰り返し単位に相当するモノマーの合成方法としては、一般的な重合性基含有エステルの合成法を適用することが可能であり、特に限定されることはない。

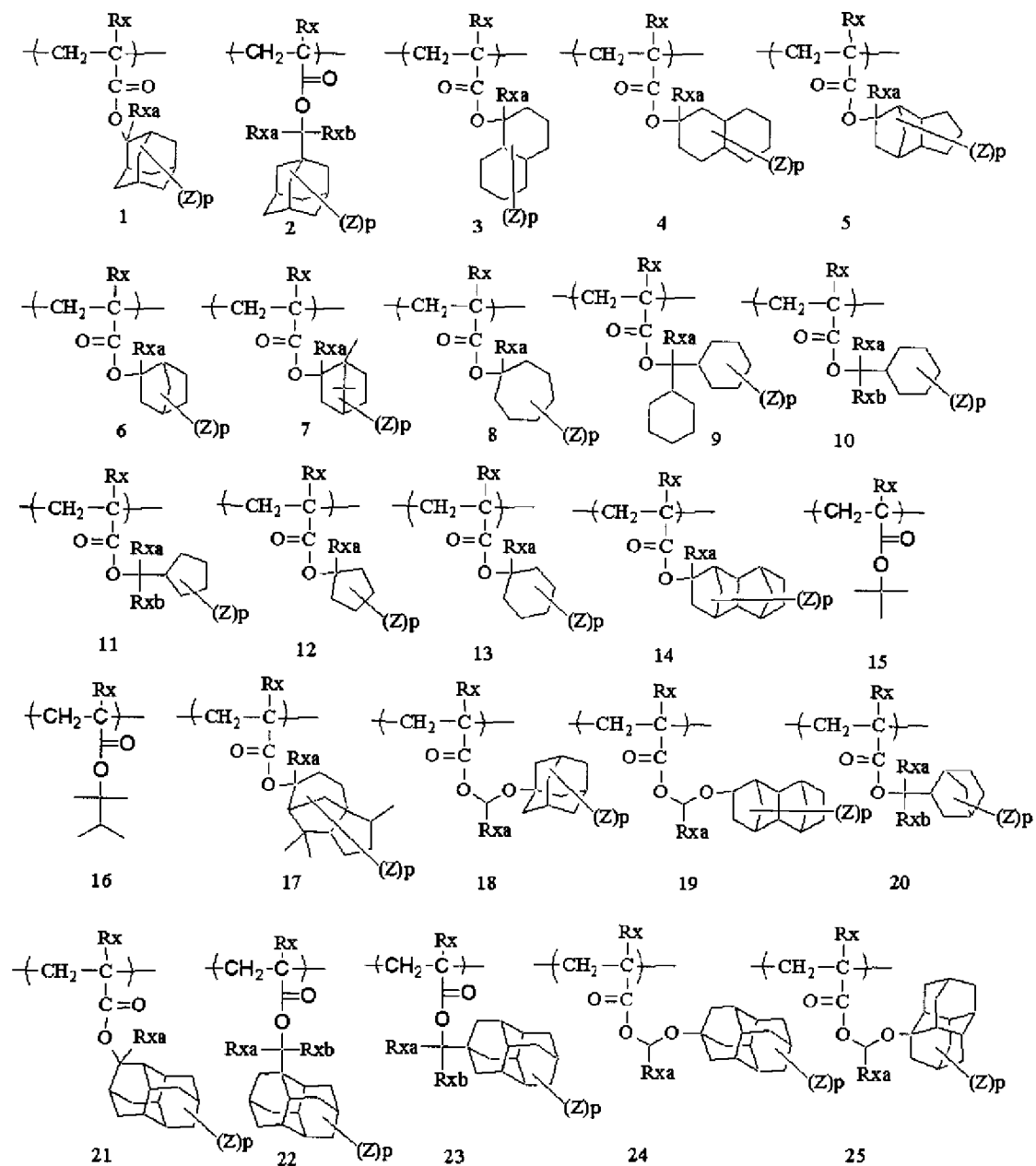
以下に、一般式 (V) で表される繰り返し単位 (a) の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

具体例中、 $R_x$ 、 $X_{a_1}$ は、水素原子、 $CH_3$ 、 $CF_3$ 、又は $CH_2OH$ を表す。 $R_{x_a}$ 、 $R_{x_b}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～18のアリール基、又は、炭素数7～19のアラルキル基を表す。

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

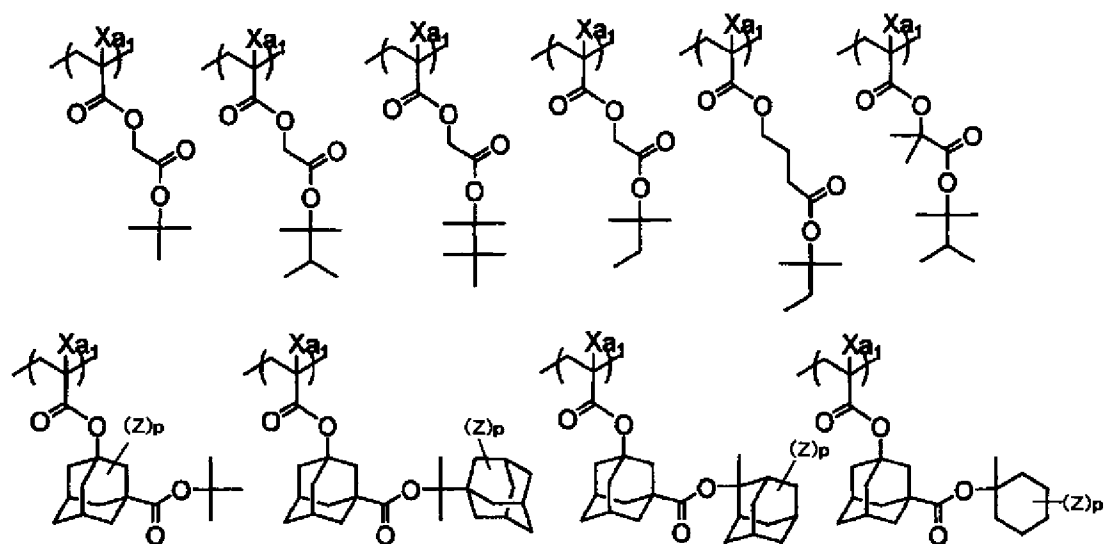
[0087]

[化16]



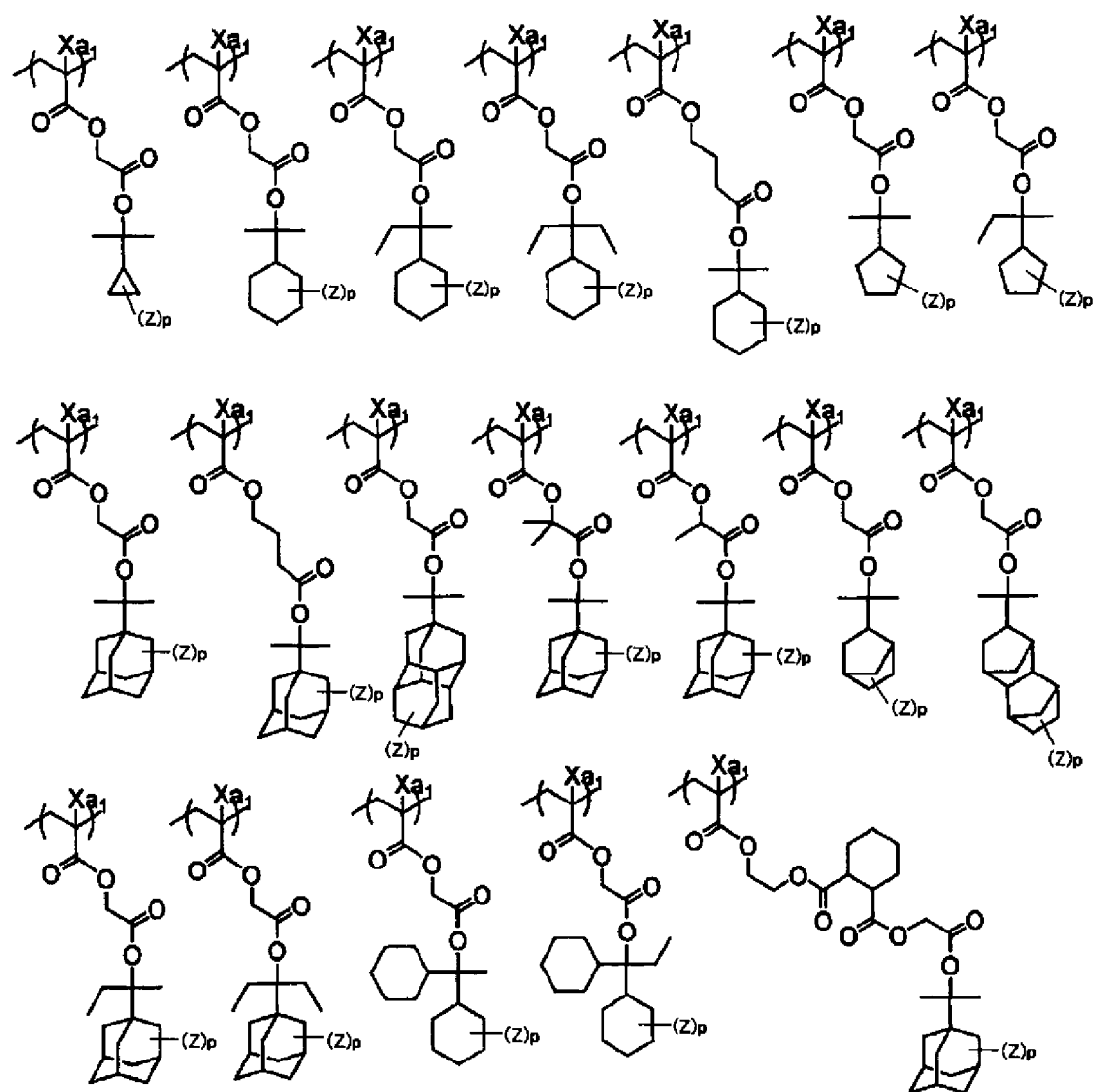
[0088]

[化17]



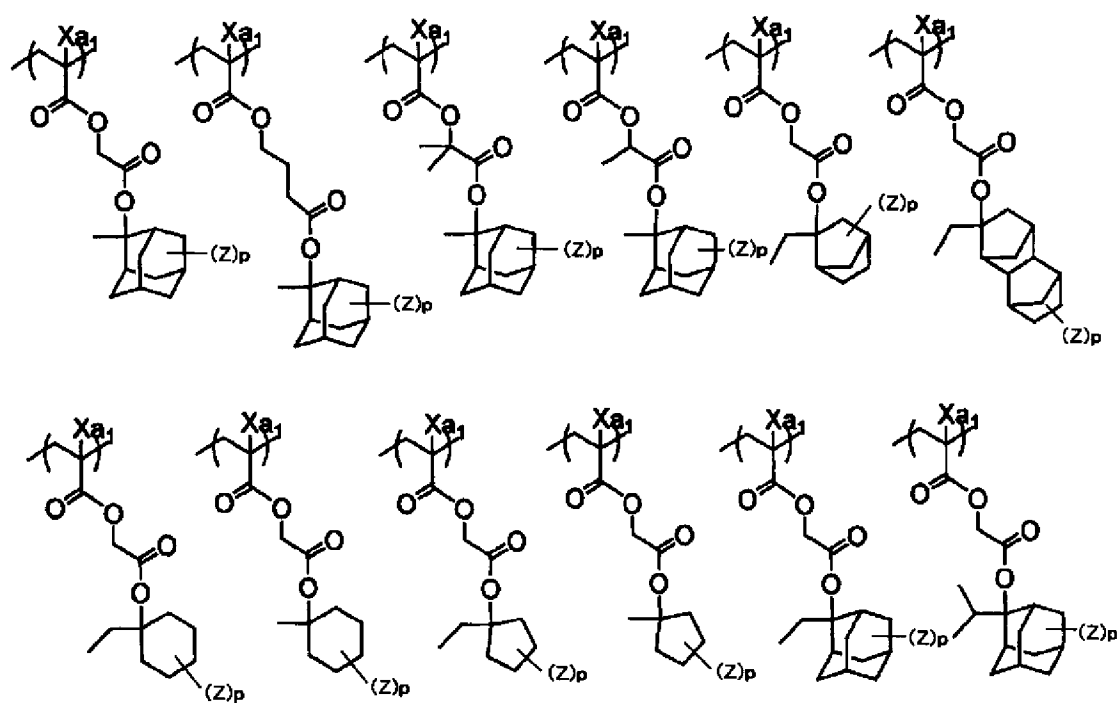
[0089]

[化18]



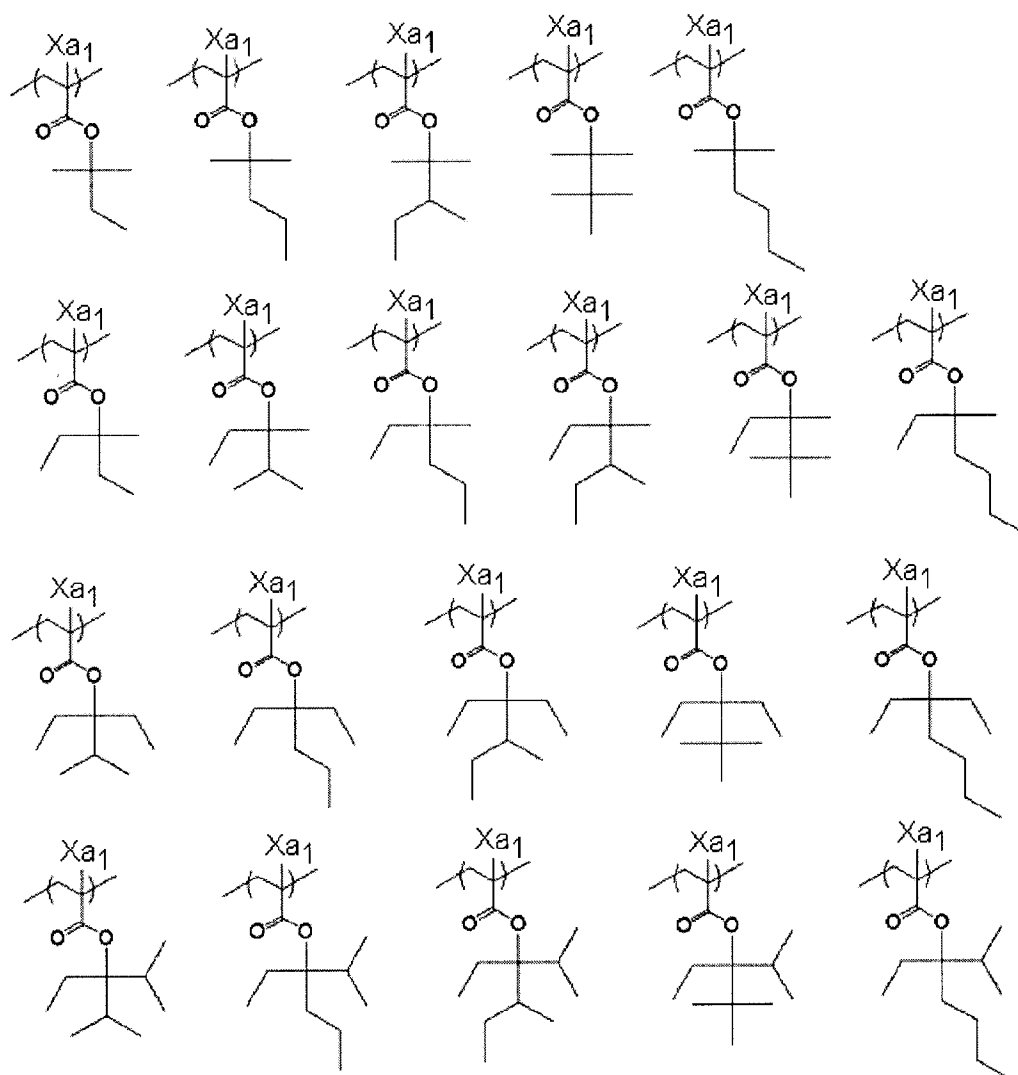
[0090]

[化19]

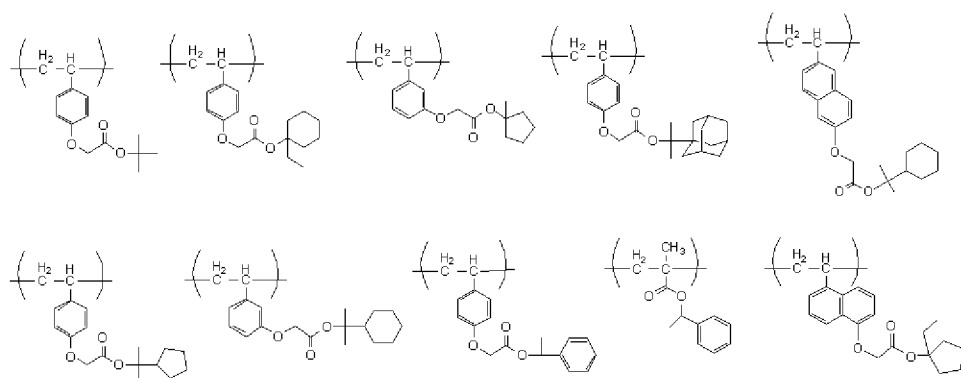


[0091]

[化20]



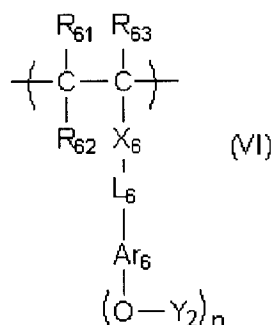
[0092] [化21]



[0093] また、樹脂（A）は、繰り返し単位（a）として、下記一般式（V I）で

表される繰り返し単位を含んでもよい。

[0094] [化22]



[0095] 一般式 (V I) 中、

$\text{R}_{61}$ 、 $\text{R}_{62}$  及び  $\text{R}_{63}$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、 $\text{R}_{62}$  は  $\text{Ar}_6$  と結合して環を形成していてもよく、その場合の  $\text{R}_{62}$  は単結合又はアルキレン基を表す。

$\text{X}_6$  は、単結合、 $\text{---COO---}$ 、又は  $\text{---CONR}_{64}\text{---}$  を表す。 $\text{R}_{64}$  は、水素原子又はアルキル基を表す。

$\text{L}_6$  は、単結合又はアルキレン基を表す。

$\text{Ar}_6$  は、 $(n+1)$  価の芳香環基を表し、 $\text{R}_{62}$  と結合して環を形成する場合には  $(n+2)$  価の芳香環基を表す。

$\text{Y}_2$  は、 $n \geq 2$  の場合には各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、 $\text{Y}_2$  の少なくとも 1 つは、酸の作用により脱離する基を表す。

$n$  は、1～4 の整数を表す。

[0096] 一般式 (V I) について更に詳細に説明する。

一般式 (V I) における  $\text{R}_{61} \sim \text{R}_{63}$  は、前述の一般式 (V) 中の  $\text{R}_{51}$ 、 $\text{R}_{52}$ 、 $\text{R}_{53}$  と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

[0097]  $\text{R}_{62}$  がアルキレン基を表す場合、アルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数 1～8 個のものが挙げられる。

$X_6$ により表わされる $-\text{CONR}_{64}-$  ( $R_{64}$ 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、 $R_{61} \sim R_{63}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

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

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

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

[0098]  $n$ 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。

[0099] 上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基及び $(n+1)$ 価の芳香環基が有し得る置換基としては、上述した一般式(V)における $R_{51} \sim R_{53}$ により表わされる各基が有し得る置換基と同様の具体例が挙げられる。

$n$ は1又は2であることが好ましく、1であることがより好ましい。

$n$ 個の $Y_2$ は、各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、 $n$ 個中の少なくとも1つは、酸の作用により脱離する基を表す。

酸の作用により脱離する基 $Y_2$ としては、例えば、 $-\text{C}(R_{36})(R_{37})$  (

$R_{38}$ )、 $-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-CH(R_{36})(Ar)$ 等を挙げることができる。

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、アルキレン基とアリール基を組み合わせた基又はアルケニル基を表す。 $R_{36}$ と $R_{37}$ とは、互いに結合して環を形成してもよい。

$R_{01}$ 及び $R_{02}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキレン基とアリール基とを組み合わせた基、又はアルケニル基を表す。

[0100]  $Ar$ は、アリール基を表す。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 及び $R_{02}$ のアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよく、炭素数1～8のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 及び $R_{02}$ のシクロアルキル基は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数3～10のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6～20のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 $\alpha$ -ピネニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。なお、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

[0101]  $R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 、 $R_{02}$ 及び $Ar$ のアリール基は、炭素数6～10のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む2価の芳香環

基を挙げることができる。

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

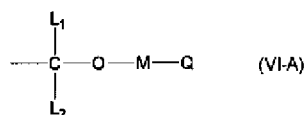
$R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 及び $R_{02}$ のアルケニル基は、炭素数2～8のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を挙げることができる。

[0102]  $R_{36}$ と $R_{37}$ とが、互いに結合して形成する環は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数3～10のシクロアルキル構造が好ましく、例えば、シクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、シクロヘプタン構造、シクロオクタン構造等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6～20のシクロアルキル構造が好ましく、例えば、アダマンタン構造、ノルボルナン構造、ジシクロペンタン構造、トリシクロデカン構造、テトラシクロドデカン構造等を挙げることができる。なお、シクロアルキル構造中の炭素原子の一部が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

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

酸の作用により脱離する基 $Y_2$ としては、下記一般式(VI-A)で表される構造がより好ましい。

[0103] [化23]



[0104] ここで、 $L_1$ 及び $L_2$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアル

キル基、アリール基、又はアルキレン基とアリール基とを組み合わせた基を表す。

Mは、単結合又は2価の連結基を表す。

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

Q、M、 $L_1$ の少なくとも2つが結合して環（好ましくは、5員若しくは6員環）を形成してもよい。

$L_1$ 及び $L_2$ としてのアルキル基は、例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

$L_1$ 及び $L_2$ としてのシクロアルキル基は、例えば炭素数3～15個のシクロアルキル基であって、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等を好ましい例として挙げることができる。

[0105]  $L_1$ 及び $L_2$ としてのアリール基は、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましい例として挙げることができる。

$L_1$ 及び $L_2$ としてのアルキレン基とアリール基を組み合わせた基は、例えば、炭素数6～20であって、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基が挙げられる。

Mとしての2価の連結基は、例えば、アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基など）、シクロアルキレン基（例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基など）、アルケニレン基（例えば、エチレン基、プロペニレン基、ブテニレン基など）、2価の芳香環基（例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基など）、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R_0)-$ 、及びこれらの複数を組み合わせた2価の連結基である。

R<sub>0</sub>は、水素原子又はアルキル基（例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基など）である。

[0106] Qとしてのアルキル基は、上述のL<sub>1</sub>及びL<sub>2</sub>としての各基と同様である。

Qとしてのヘテロ原子を含んでいてもよいシクロアルキル基及びヘテロ原子を含んでいてもよいアリール基に於ける、ヘテロ原子を含まない脂肪族炭化水素環基及びヘテロ原子を含まないアリール基としては、上述のL<sub>1</sub>及びL<sub>2</sub>としてのシクロアルキル基、及びアリール基などが挙げられ、好ましくは、炭素数3～15である。

ヘテロ原子を含むシクロアルキル基及びヘテロ原子を含むアリール基としては、例えば、チラン、シクロチオラン、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール、ピロリドン等のヘテロ環構造を有する基が挙げられるが、一般にヘテロ環と呼ばれる構造（炭素とヘテロ原子で形成される環、あるいはヘテロ原子にて形成される環）であれば、これらに限定されない。

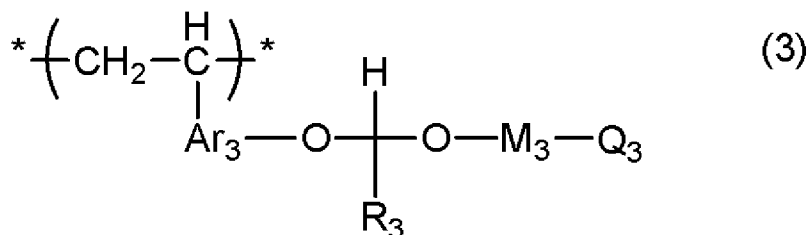
[0107] Q、M、L<sub>1</sub>の少なくとも2つが結合して形成してもよい環としては、Q、M、L<sub>1</sub>の少なくとも2つが結合して、例えば、プロピレン基、ブチレン基を形成して、酸素原子を含有する5員又は6員環を形成する場合が挙げられる。

一般式(VI-A)におけるL<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、M、Qで表される各基は、置換基を有していてもよく、例えば、前述のR<sub>36</sub>～R<sub>39</sub>、R<sub>01</sub>、R<sub>02</sub>、及びArが有してもよい置換基として説明したものが挙げられ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

—M—Qで表される基として、炭素数1～30個で構成される基が好ましい。

[0108] 上記一般式(VI)で表される繰り返し単位は、下記一般式(3)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0109] [化24]



[0110] 一般式(3)において、

Ar<sub>3</sub>は、芳香環基を表す。

R<sub>3</sub>は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基を表す。

M<sub>3</sub>は、単結合又は2価の連結基を表す。

Q<sub>3</sub>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。

Q<sub>3</sub>、M<sub>3</sub>及びR<sub>3</sub>の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

[0111] Ar<sub>3</sub>が表す芳香環基は、上記一般式(VI)におけるnが1である場合の、上記一般式(VI)におけるAr<sub>6</sub>と同様であり、より好ましくはフェニレン基、ナフチレン基。更に好ましくはフェニレン基である。

Ar<sub>3</sub>は置換基を有していてもよく、有し得る置換基としては、上述の一般式(IV)におけるAr<sub>6</sub>が有し得る置換基と同様のものが挙げられる。

[0112] R<sub>3</sub>が表すアルキル基又はシクロアルキル基は、前述のR<sub>36</sub>～R<sub>39</sub>、R<sub>01</sub>及びR<sub>02</sub>が表すアルキル基又はシクロアルキル基と同義である。

R<sub>3</sub>が表すアリール基は、前述のR<sub>36</sub>～R<sub>39</sub>、R<sub>01</sub>及びR<sub>02</sub>が表すアリール基と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

R<sub>3</sub>が表すアラルキル基は、炭素数7～12のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

R<sub>3</sub>が表すアルコキシ基のアルキル基部分としては、前述のR<sub>36</sub>～R<sub>39</sub>、R<sub>01</sub>及びR<sub>02</sub>が表すアルキル基と同様であり、また好ましい範囲も同様である。

$R_3$ が表すアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基などの炭素数1～10の脂肪族アシル基が挙げられ、アセチル基又はベンゾイル基であることが好ましい。

$R_3$ が表すヘテロ環基としては、前述のヘテロ原子を含むシクロアルキル基及びヘテロ原子を含むアリール基が挙げられ、ピリジン環基又はピラン環基であることが好ましい。

[0113]  $R_3$ は、炭素数1～8個の直鎖又は分岐のアルキル基（具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、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）、炭素数3～15個のシクロアルキル基（具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等）であることが好ましく、炭素数2個以上の基であることが好ましい。 $R_3$ は、エチル基、*i*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、シクロヘキシルメチル基又はアダマンタンメチル基であることがより好ましく、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシルメチル基又はアダマンタンメチル基であることが更に好ましい。

[0114] 上述したアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基は、置換基を更に有していてもよく、有し得る置換基としては、前述の $R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 、 $R_{02}$ 、及び $A_r$ が有してもよい置換基として説明したものが挙げられる。

[0115]  $M_3$ が表す2価の連結基は、前述の一般式(VI-A)で表される構造におけるMと同義であり、また好ましい範囲も同様である。 $M_3$ は置換基を有していてもよく、 $M_3$ が有し得る置換基としては、上述の一般式(VI-A)で表される基におけるMが有し得る置換基と同様の基が挙げられる。

[0116]  $Q_3$ が表すアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、前述の一般式(VI-A)で表される構造におけるQにおけるものと同義であり、また好

ましい範囲も同様である。

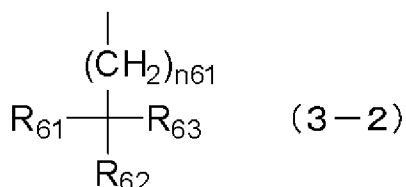
$Q_3$ が表すヘテロ環基としては、前述の一般式（V I - A）で表される構造におけるQとしてのヘテロ原子を含むシクロアルキル基及びヘテロ原子を含むアリール基が挙げられ、また好ましい範囲も同様である。

$Q_3$ は置換基を有していてもよく、 $Q_3$ が有し得る置換基としては、上述の一般式（V I - A）で表される基におけるQが有し得る置換基と同様の基が挙げられる。

[0117]  $Q_3$ 、 $M_3$ 及び $R_3$ の少なくとも二つが結合して形成する環は、前述の一般式（V I - A）におけるQ、M、 $L_1$ の少なくとも2つが結合して形成してもよい環と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

[0118] 前記一般式（3）における $R_3$ は下記一般式（3-2）で表される基であることが好ましい。

[0119] [化25]



[0120] 上記一般式（3-2）中、 $R_{61}$ 、 $R_{62}$ 及び $R_{63}$ は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。 $n_{61}$ は0又は1を表す。

$R_{61} \sim R_{63}$ の少なくとも2つは互いに連結して環を形成してもよい。

$R_{61} \sim R_{63}$ で表されるアルキル基としては、直鎖であっても分岐であってもよく、炭素数1～8個のアルキル基であることが好ましい。

$R_{61} \sim R_{63}$ で表されるアルケニル基としては、直鎖であっても分岐であってもよく、炭素数1～8個のアルケニル基であることが好ましい。

$R_{61} \sim R_{63}$ で表されるシクロアルキル基は、前述の $R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 及び $R_{02}$ が表すシクロアルキル基と同義である。

$R_{61} \sim R_{63}$ で表されるアリール基は、前述の $R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 及び $R_{02}$ が表すアリール基と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

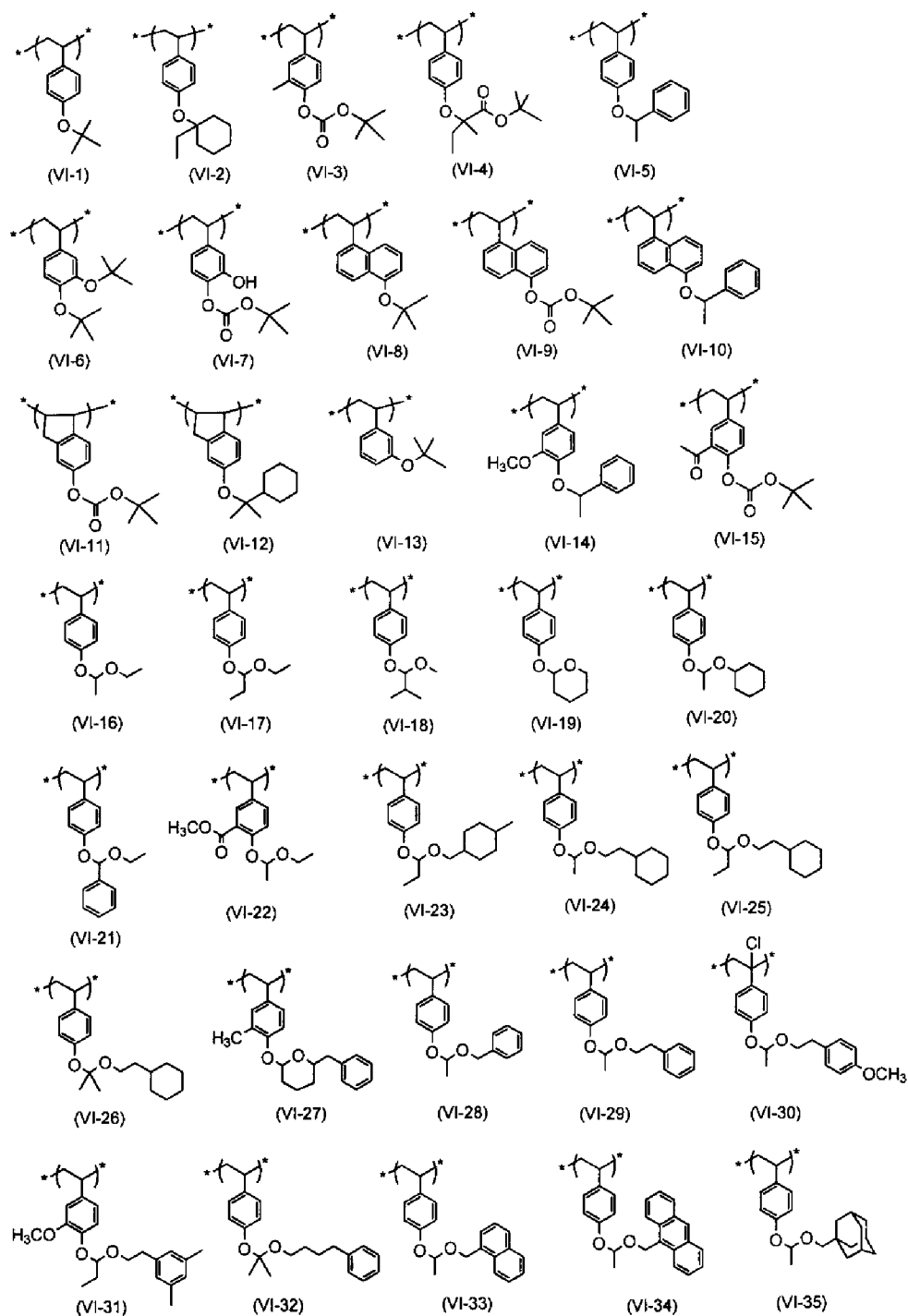
$R_{61} \sim R_{63}$ としては、アルキル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

$R_{61} \sim R_{63}$ の少なくとも2つが形成し得る環としてシクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基又はアダマンチル基であることが好ましい。

[0121] 以下に繰り返し単位 (a) の好ましい具体例として、一般式 (V I) で表され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。

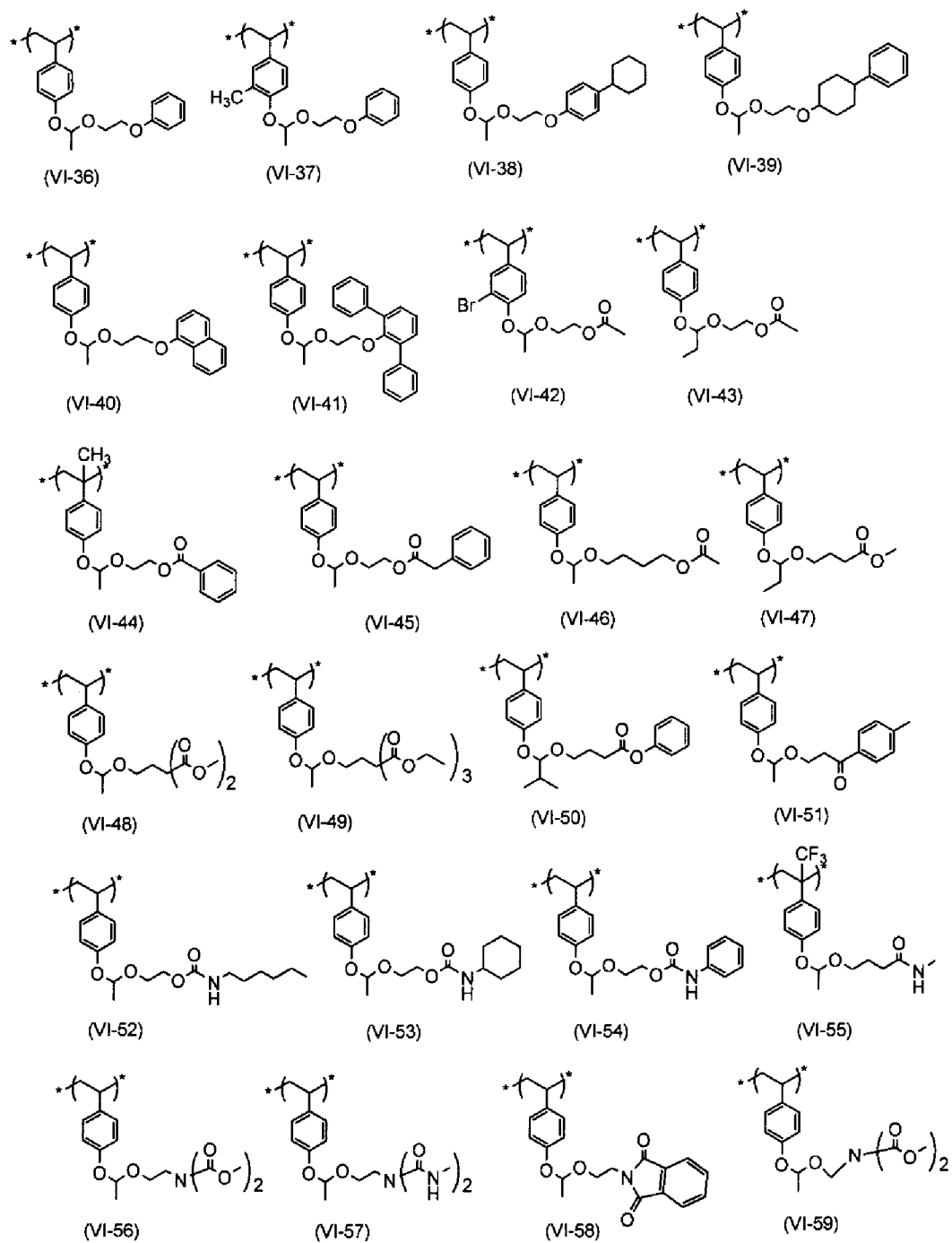
[0122]

[化26]



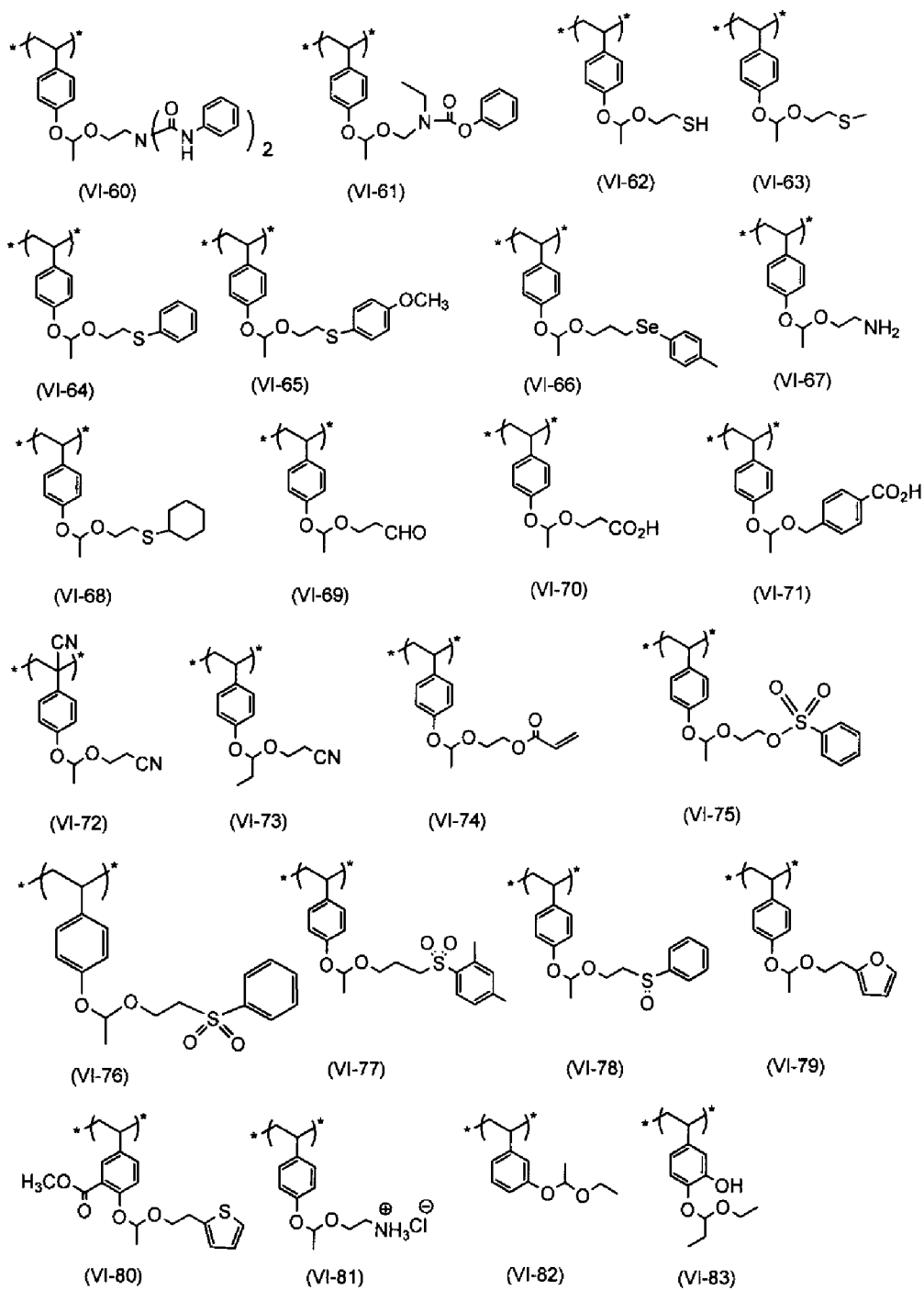
[0123]

[化27]



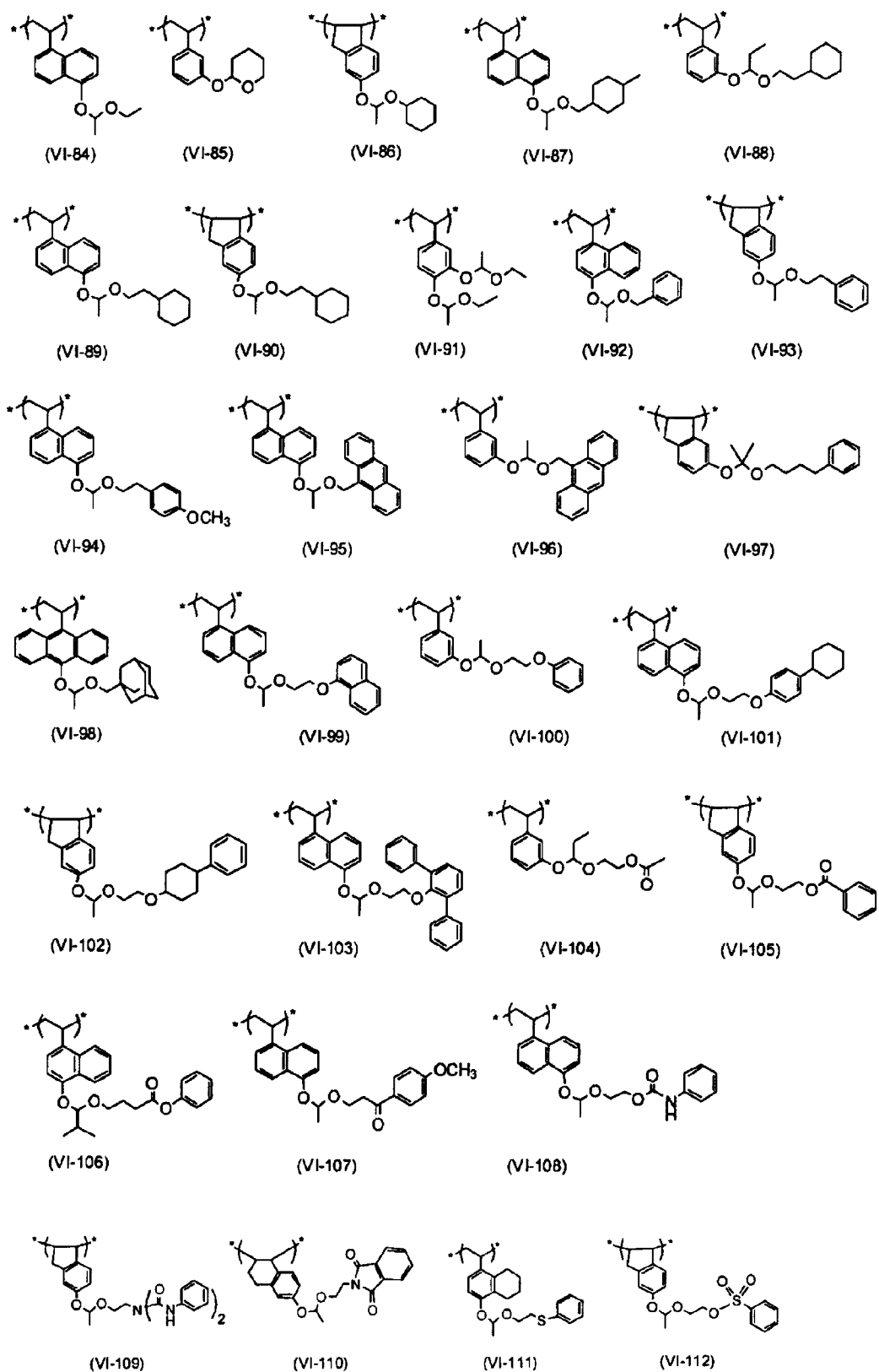
[0124]

[化28]

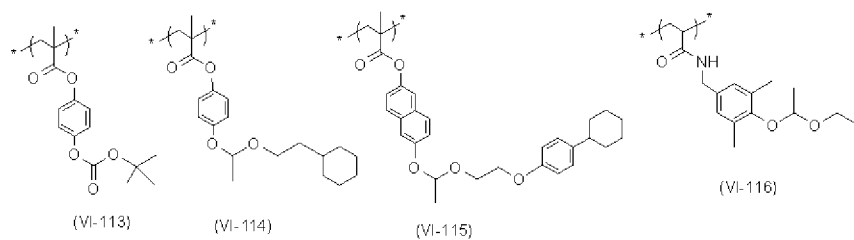


[0125]

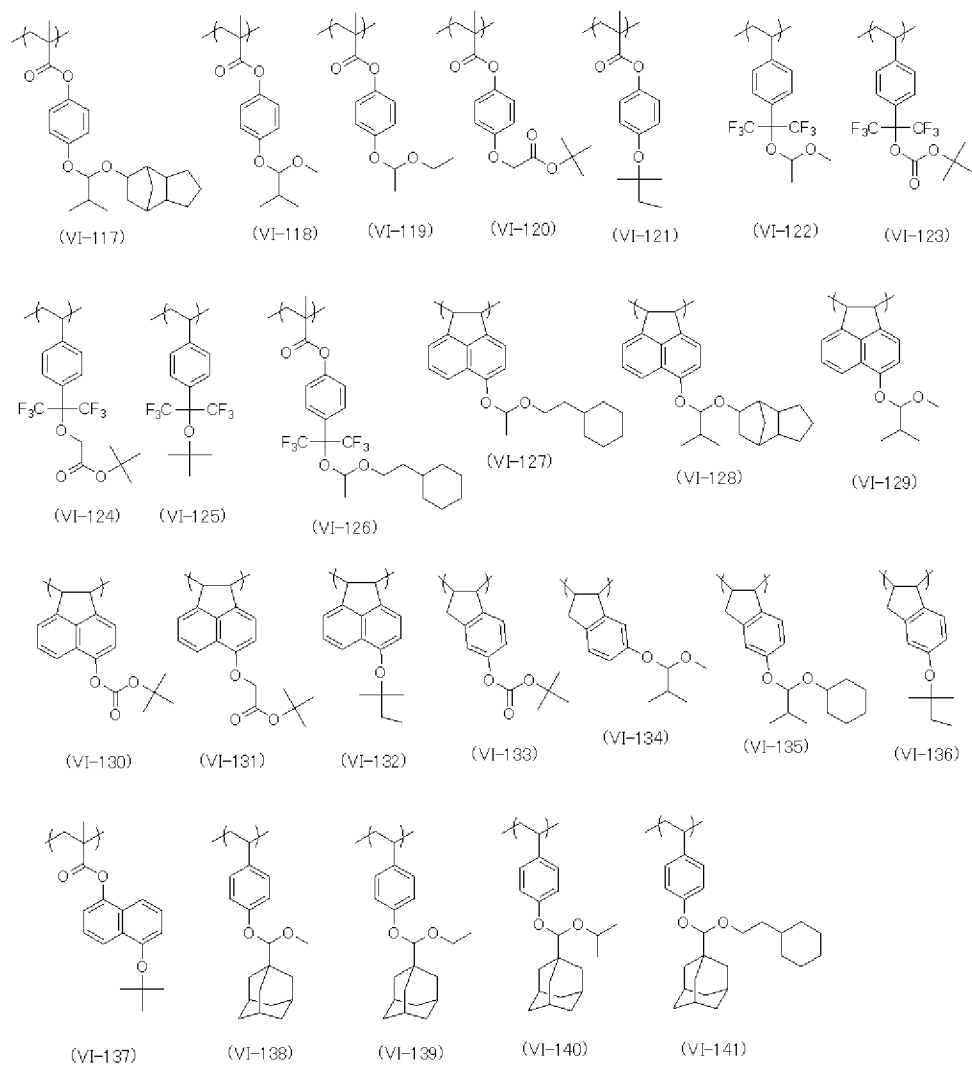
[化29]



## [0126] [化30]

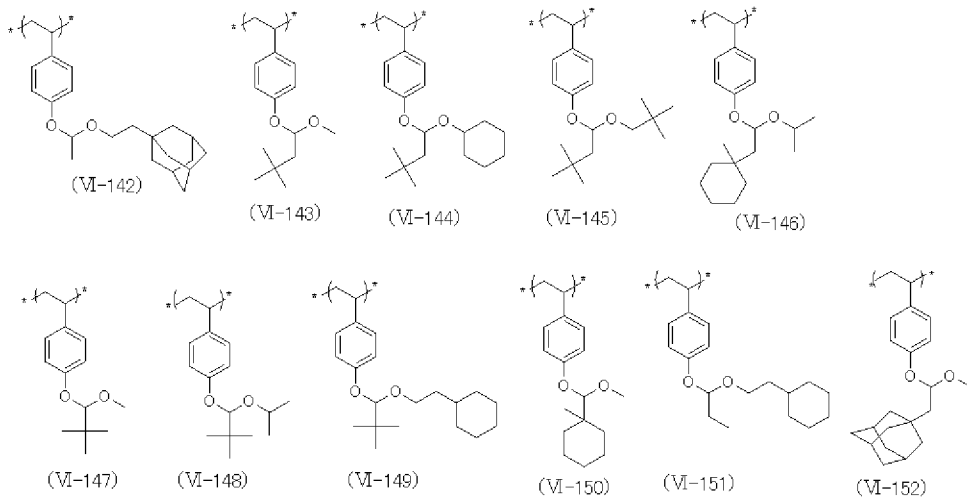


## [0127] [化31]



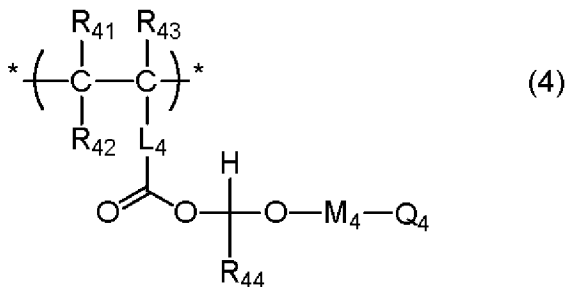
## [0128]

## [化32]



[0129] 樹脂（A）は、下記一般式（4）で表される繰り返し単位を含むことも好ましい。

## [0130] [化33]



[0131] 一般式（4）中、

R<sub>41</sub>、R<sub>42</sub>及びR<sub>43</sub>は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。R<sub>42</sub>はL<sub>4</sub>と結合して環を形成していてもよく、その場合のR<sub>42</sub>はアルキレン基を表す。

L<sub>4</sub>は、単結合又は2価の連結基を表し、R<sub>42</sub>と環を形成する場合には3価の連結基を表す。

R<sub>44</sub>は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基を表す。

M<sub>4</sub>は、単結合又は2価の連結基を表す。

Q<sub>4</sub>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。

。

$Q_4$ 、 $M_4$ 及び $R_{44}$ の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

[0132]  $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 及び $R_{43}$ は、前述の一般式（V）中の $R_{51}$ 、 $R_{52}$ 、 $R_{53}$ と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

[0133]  $L_4$ は、前述の一般式（V）中の $L_5$ と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

[0134]  $R_{44}$ は、前述の一般式（3）中の $R_3$ と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

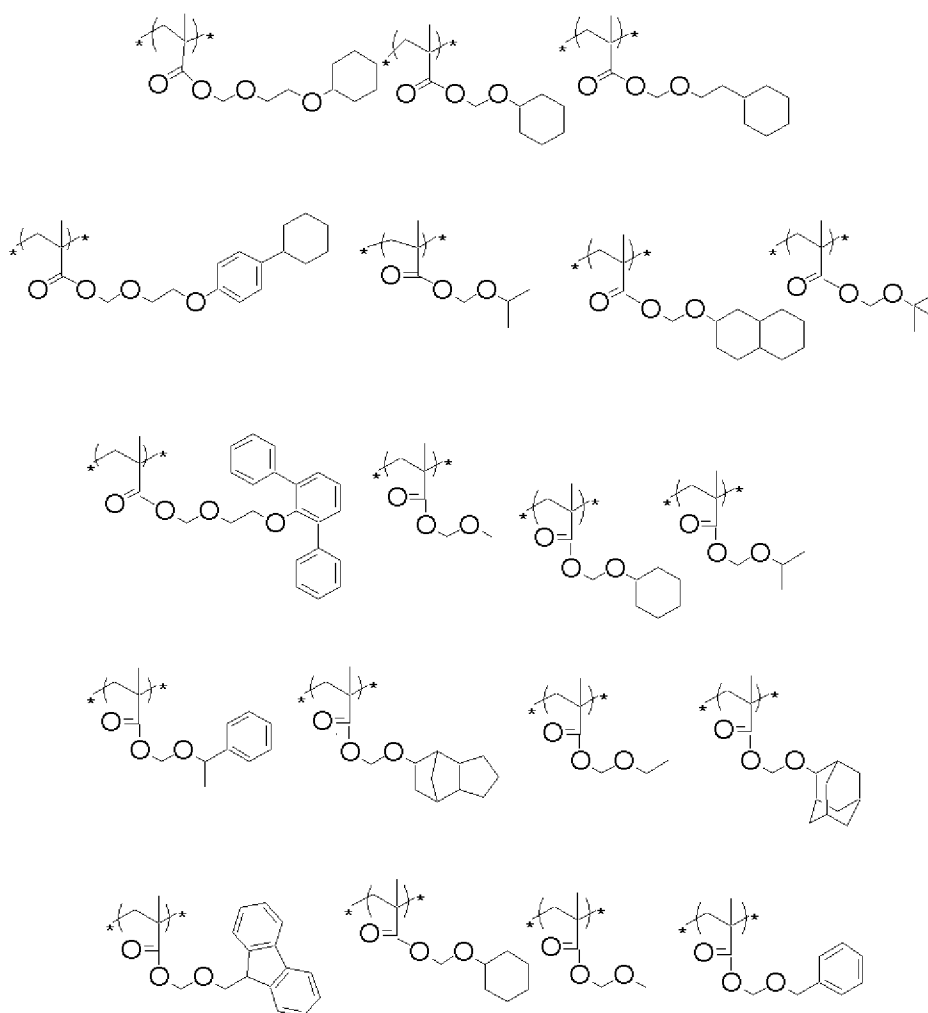
[0135]  $M_4$ は、前述の一般式（3）中の $M_3$ と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

[0136]  $Q_4$ は、前述の一般式（3）中の $Q_3$ と同義であり、また好ましい範囲も同様である。 $Q_4$ 、 $M_4$ 及び $R_{44}$ の少なくとも二つが結合して形成される環としては、 $Q_3$ 、 $M_3$ 及び $R_3$ の少なくとも二つが結合して形成される環があげられ、また好ましい範囲も同様である。

[0137] 以下に一般式（4）で表される繰り返し単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0138]

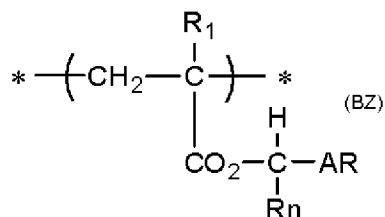
[化34]



[0139]



[0142] [化37]



[0143] 一般式 (BZ) 中、ARは、アリール基を表す。R<sub>n</sub>は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。R<sub>n</sub>とARとは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。

R<sub>1</sub>は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキルオキシカルボニル基を表す。

[0144] ARのアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、又は、フルオレン基等の炭素数6～20のものが好ましく、炭素数6～15のものがより好ましい。

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

ARとしてのアリール基は、それぞれ、1以上の置換基を有していてもよい。このような置換基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及びドデシル基等の炭素数が1～20の直鎖又は分岐鎖アルキル基、これらアルキル基部分を含んだアルコキシ基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等のシクロアルキル基、これらシクロアルキル基部分を含んだシクロアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、アリール基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキル

チオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェンメチルカルボニルオキシ基、及びピロリドン残基等のヘテロ環残基が挙げられる。この置換基としては、炭素数1～5の直鎖若しくは分岐鎖アルキル基、これらアルキル基部分を含んだアルコキシ基が好ましく、パラメチル基又はパラメトキシ基がより好ましい。

[0145] ARとしてのアリール基が、複数の置換基を有する場合、複数の置換基のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成しても良い。環は、5～8員環であることが好ましく、5又は6員環であることがより好ましい。また、この環は、環員に酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含むヘテロ環であってもよい。

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

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

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

[0146]  $R_n$ は、上述したように、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

$R_n$ のアルキル基は、直鎖アルキル基であってもよく、分岐鎖アルキル基であってもよい。このアルキル基としては、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基及びドデシ

ル基等の炭素数が1～20のものが挙げられる。 $R_n$ のアルキル基は、炭素数1～5のものが好ましく、炭素数1～3のものがより好ましい。

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

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

[0147]  $R_n$ としてのアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の各々は、置換基を更に有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェンメチルカルボニルオキシ基、及びピロリドン残基等のヘテロ環残基が挙げられる。中でも、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基及びスルホニルアミノ基が特に好ましい。

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

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

[0148]  $R_1$ が置換基を有するアルキル基又はシクロアルキル基である場合、特に好ましい $R_1$ としては、例えば、トリフルオロメチル基、アルキルオキシカルボニルメチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、ヒドロキシメチル基、及びアルコキシメチル基が挙げられる。

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

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

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

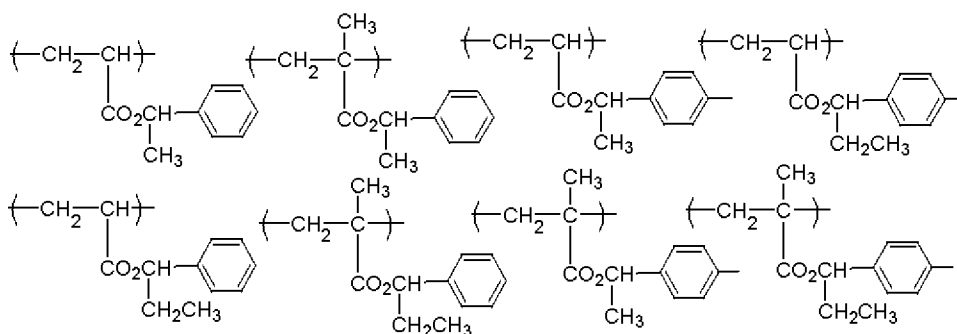
[0149]  $R_n$ と $AR$ とは互いに結合して形成しても良い非芳香族環としては、5～8員環であることが好ましく、5又は6員環であることがより好ましい。

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

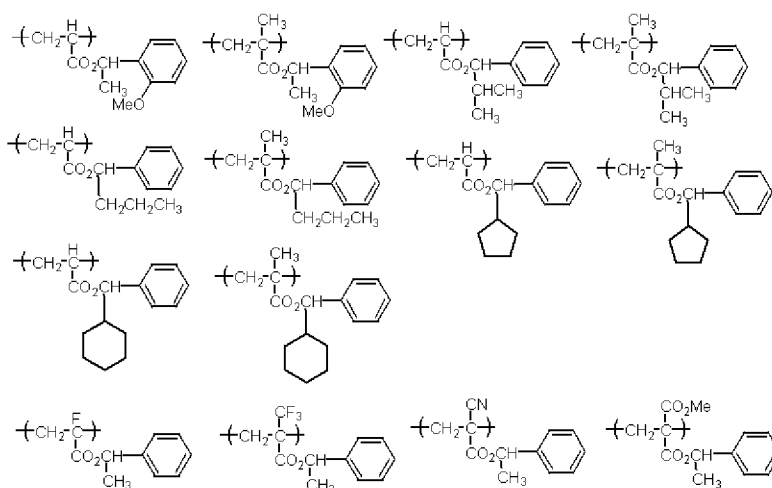
非芳香族環は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、 $R_n$ が有していてもよい更なる置換基について先に説明したのと同様のものが挙げられる。

[0150] 以下に、一般式(BZ)により表される繰り返し単位(a)の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

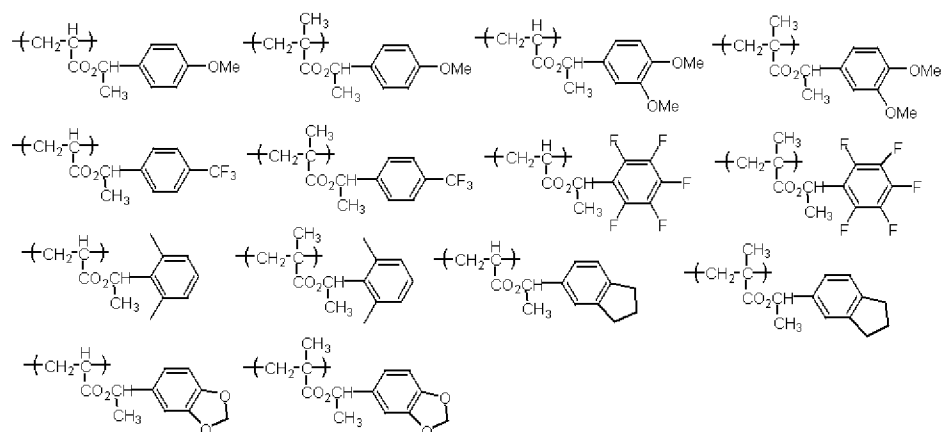
[0151] [化38]



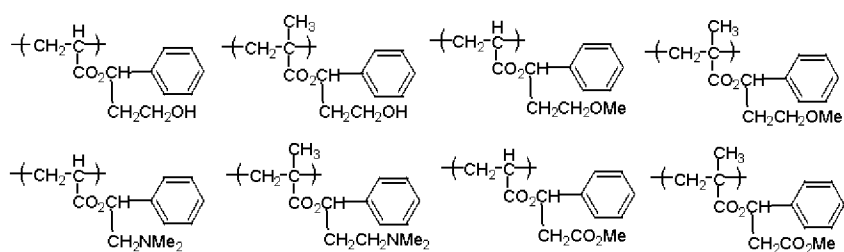
[0152] [化39]



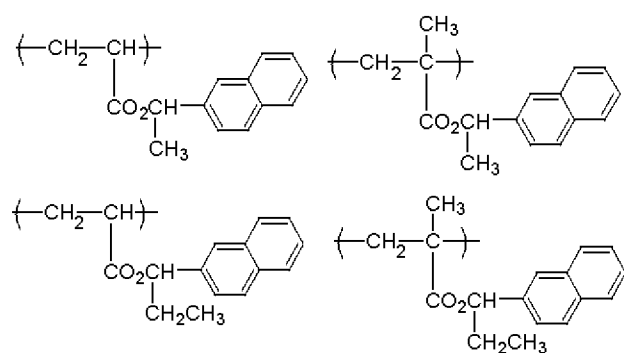
## [0153] [化40]



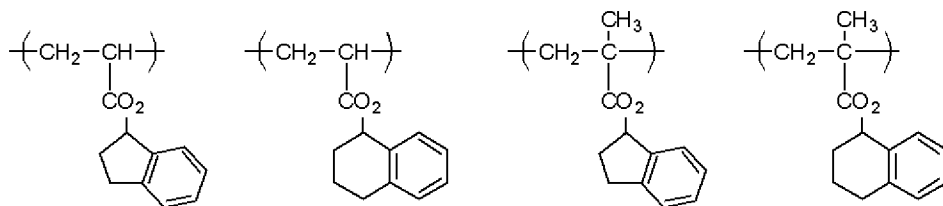
## [0154] [化41]



## [0155] [化42]

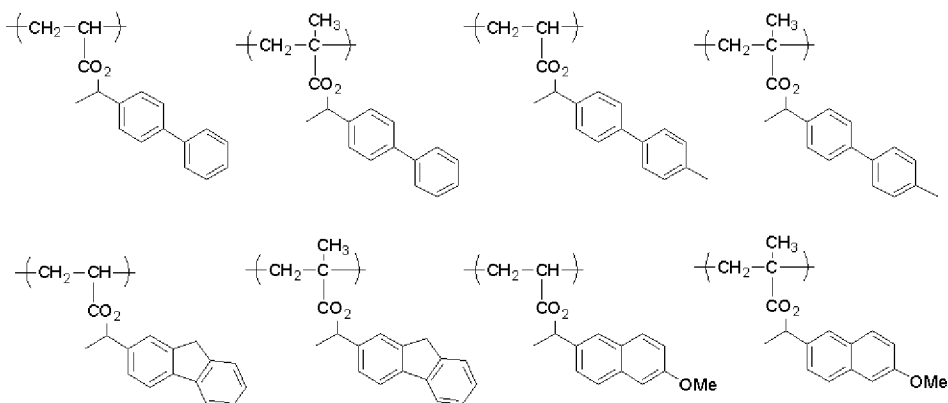


## [0156] [化43]

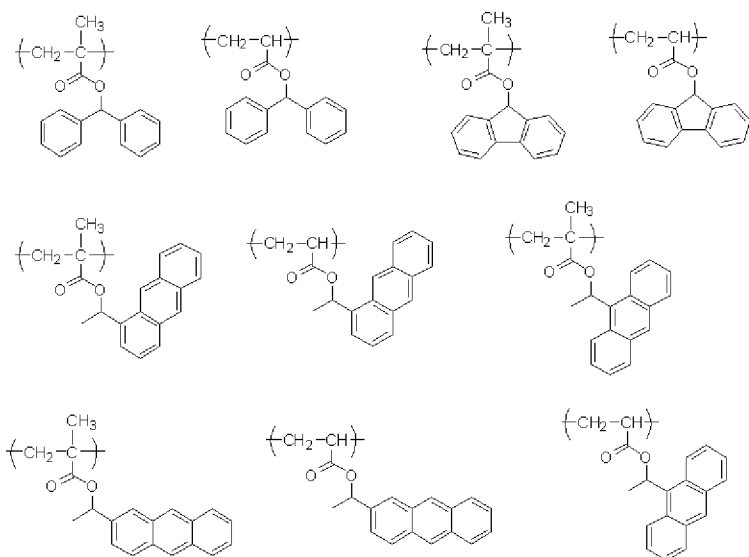


## [0157]

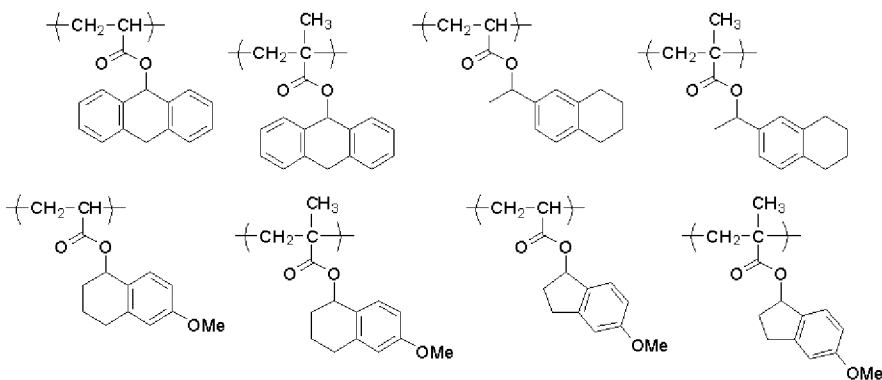
## [化44]



## [0158] [化45]



## [0159] [化46]



[0160] 上記酸分解性基を有する繰り返し単位は、1種類であってもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0161] 樹脂（A）における酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量（複数種類

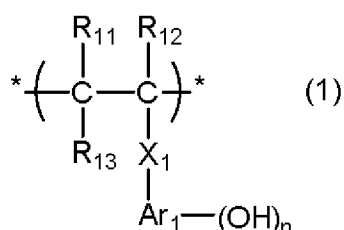
含有する場合はその合計)は、前記樹脂(A)中の全繰り返し単位に対して5モル%以上80モル%以下であることが好ましく、5モル%以上75モル%以下であることがより好ましく、10モル%以上65モル%以下であることが更に好ましい。

樹脂(A)は下記一般式(1)で表される繰り返し単位と、前述した一般式(3)又は(4)で表される繰り返し単位とを有する樹脂であることが特に好ましい。

[0162] (b) 一般式(1)で表される繰り返し単位

本発明の樹脂(A)は、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

[0163] [化47]



[0164] 一般式(1)において、

$R_{11}$ 、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。 $R_{13}$ は $Ar_1$ と結合して環を形成していてもよく、その場合の $R_{13}$ はアルキレン基を表す。

$X_1$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$Ar_1$ は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表し、 $R_{13}$ 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。

[0165] 式(1)における $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ のアルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、及びこれらの基が有し得る置換基の具体例としては、上記一般式(V)における $R_{51}$ 、 $R_{52}$ 、及び $R_{53}$ により表される各基について説明した具体例と同様である。

[0166]  $A r_1$ 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ことができる。

[0167]  $n$ 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することができる。

$(n+1)$ 価の芳香環基は、更に置換基を有していても良い。

[0168] 上述したアルキレン基及び $(n+1)$ 価の芳香環基が有し得る置換基としては、一般式(V)における $R_{51} \sim R_{53}$ で挙げたアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェニル基等のアリール基が挙げられる。

[0169]  $X_1$ の2価の連結基としては、 $-COO-$ 又は $-CONR_{64}-$ が挙げられる。

$X_1$ により表わされる $-CONR_{64}-$  ( $R_{64}$ は、水素原子、アルキル基を表す)における $R_{64}$ のアルキル基としては、 $R_{61} \sim R_{63}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

$X_1$ としては、単結合、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ が好ましく、単結合、 $-COO-$ がより好ましい。

[0170]  $A r_1$ 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。

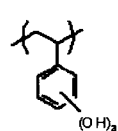
繰り返し単位(b)は、ヒドロキシスチレン構造を備えていることが好ましい。即ち、 $A r_1$ は、ベンゼン環基であることが好ましい。

[0171]  $n$  は 1 ～ 4 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。

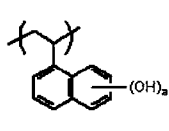
[0172] 以下に、一般式 (1) で表される繰り返し単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。式中、 $a$  は 1 又は 2 を表す。

[0173]

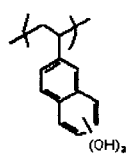
[化48]



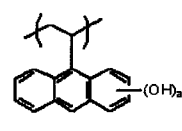
(B-1)



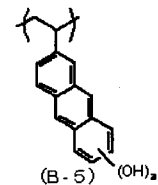
(B-2)



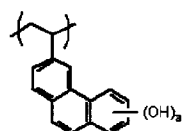
(B-3)



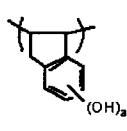
(B-4)



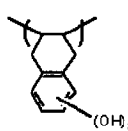
(B-5)



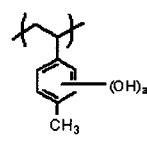
(B-6)



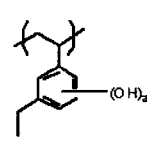
(B-7)



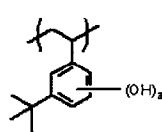
(B-8)



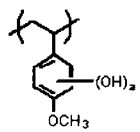
(B-9)



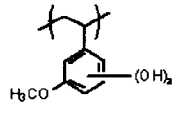
(B-10)



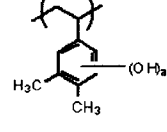
(B-11)



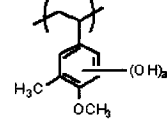
(B-12)



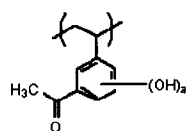
(B-13)



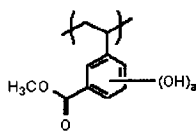
(B-14)



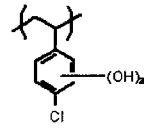
(B-15)



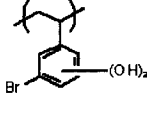
(B-16)



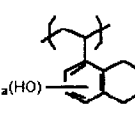
(B-17)



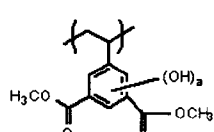
(B-18)



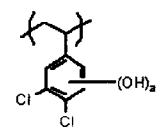
(B-19)



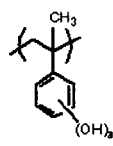
(B-20)



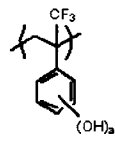
(B-21)



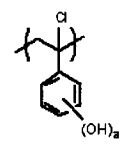
(B-22)



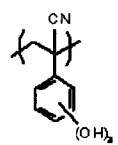
(B-23)



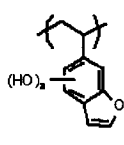
(B-24)



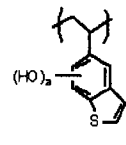
(B-25)



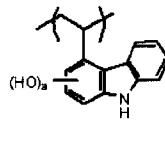
(B-26)



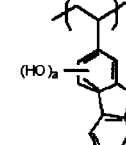
(B-27)



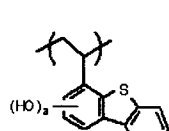
(B-28)



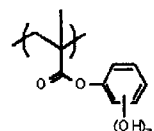
(B-29)



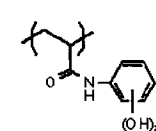
(B-30)



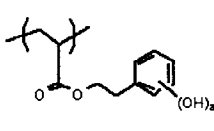
(B-31)



(B-32)

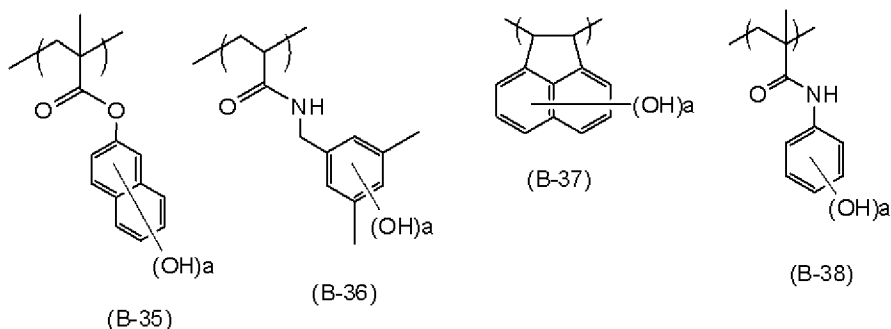


(B-33)



(B-34)

[0174] [化49]



[0175] 樹脂（Ａ）は、一般式（１）で表される繰り返し単位を２種類以上含んでもよい。

[0176] 一般式（１）で表される繰り返し単位、の含有量（複数種含有する際はその合計）は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、３～９８モル％の範囲内であることが好ましく、１０～８０モル％の範囲内であることがより好ましく、２５～７０モル％の範囲内であることが更に好ましい。

[0177] （ｃ）一般式（１）で表される繰り返し単位以外の極性基を有する繰り返し単位

樹脂（Ａ）は極性基を有する繰り返し単位（ｃ）を含むことが好ましい。繰り返し単位（ｃ）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（ｃ）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。

繰り返し単位（ｃ）が含み得る「極性基」としては、例えば、以下の（１）～（４）が挙げられる。なお、以下において、「電気陰性度」とは、Paulingによる値を意味している。

[0178] （１）酸素原子と、酸素原子との電気陰性度の差が１．１以上である原子とが、単結合により結合した構造を含む官能基

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

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

このような極性基としては、例えば、アミノ基などのＮ－Ｈにより表され

る構造を含んだ基が挙げられる。

(3) 電気陰性度が0.5以上異なる2つの原子が二重結合又は三重結合により結合した構造を含む官能基

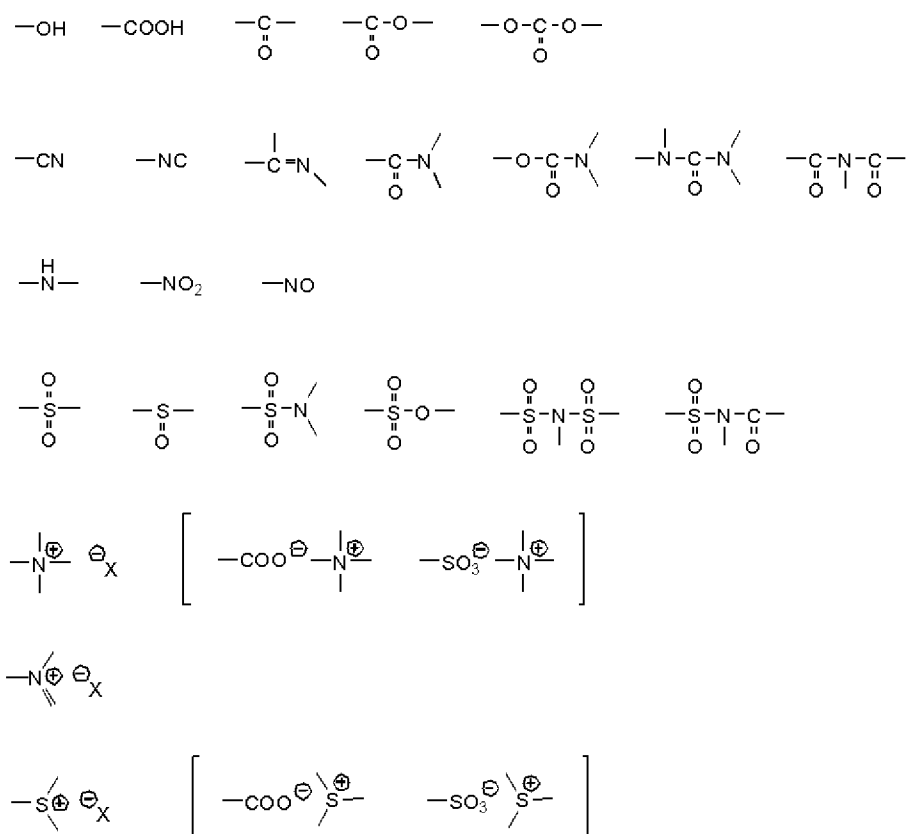
このような極性基としては、例えば、 $C \equiv N$ 、 $C=O$ 、 $N=O$ 、 $S=O$ 又は $C=N$ により表される構造を含んだ基が挙げられる。

(4) イオン性部位を有する官能基

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

以下に、「極性基」が含み得る部分構造の具体例を挙げる。

[0179] [化50]



[0180] 繰り返し単位(c)が含み得る極性基は、ヒドロキシル基、シアノ基、ラクトン基、スルトン基、カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、スルホンアミド基、アンモニウム基、スルホニウム基、カーボネート基( $-O-CO-O-$ ) (例えば、環状炭酸エステル構造等)、及びこれらの2つ以上を組み合わせてなる基より選択されることが好ましく、アルコール性ヒドロキシ

基、シアノ基、ラクトン基、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ヒドロキシ基を備えた繰り返し単位を更に含有させると、樹脂を含んだ組成物の露光ラチチュード（EL）を更に向上させることができる。

樹脂にシアノ基を備えた繰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。

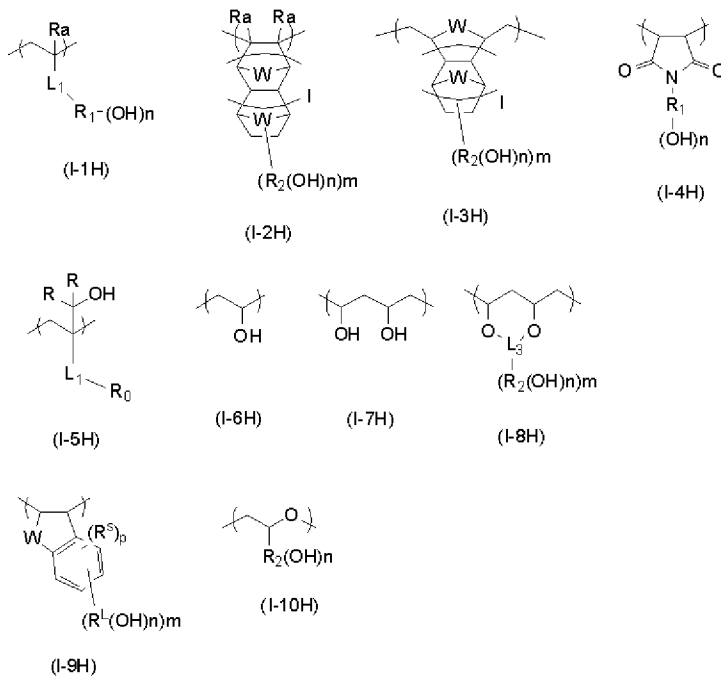
樹脂にラクトン基を備えた繰り返し単位を更に含有させると、有機溶剤を含んだ現像液に対する溶解コントラストを更に向上させることができる。また、こうすると、樹脂を含んだ組成物のドライエッチング耐性、塗布性、及び基板との密着性を更に向上させることも可能となる。

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。

[0181] 繰り返し単位（c）が有する極性基がアルコール性ヒドロキシ基である場合、下記一般式（I-1H）～（I-1OH）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）～（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。

[0182]

## [化51]



## [0183] 式中、

$\text{Ra}$  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、 $\text{Ra}_2$  は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

$\text{R}_1$  は、 $(n+1)$  価の有機基を表す。

$\text{R}_2$  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。

$\text{W}$  は、メチレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

$n$  及び  $m$  は、1以上の整数を表す。なお、一般式 (I-2H)、(I-3H) 又は (I-8H) において  $\text{R}_2$  が単結合を表す場合、 $n$  は1である。

$\text{I}$  は、0以上の整数を表す。

$\text{L}_1$  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、 $\text{Ar}$  は、2価の芳香環基を表す。

$\text{R}$  は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

$\text{R}_0$  は、水素原子又は有機基を表す。

$L_3$ は、 $(m+2)$  価の連結基を表す。

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

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

$p$ は、 $0 \sim 3$  の整数を表す。

[0184]  $R_a$ は、水素原子、アルキル基又は  $-CH_2-O-R_{a2}$  により表される基を表す。 $R_a$ は、水素原子又は炭素数が  $1 \sim 10$  のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましい。

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

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

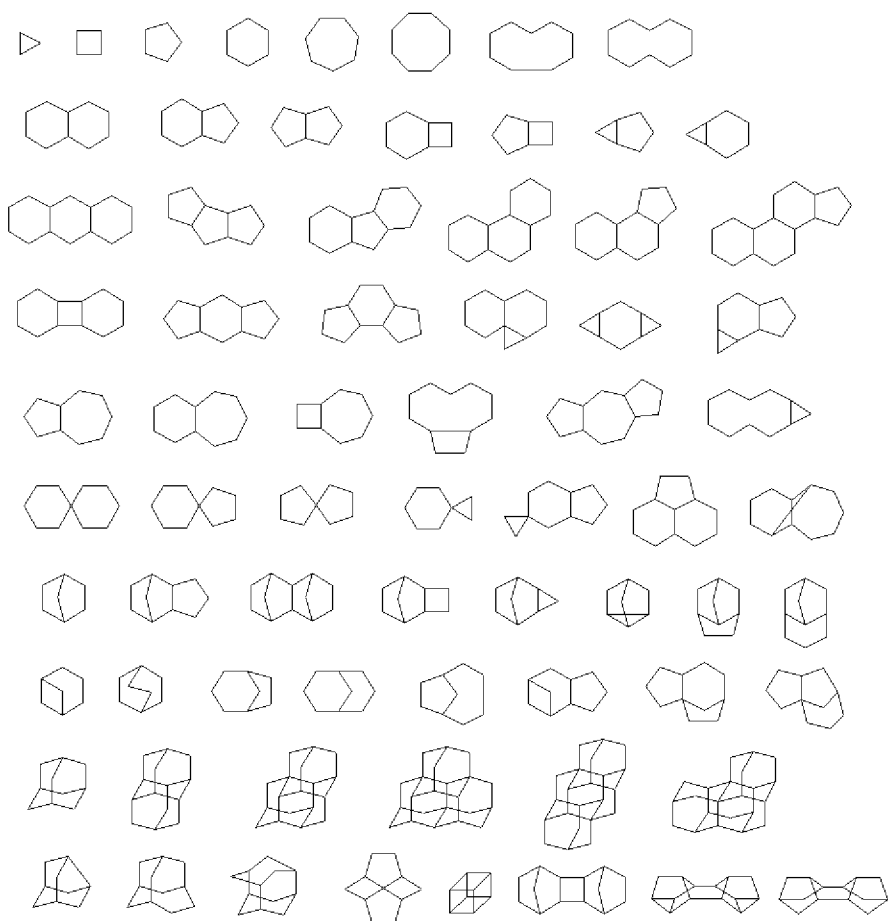
$R_2$ は、単結合又は  $(n+1)$  価の有機基を表す。 $R_2$ は、好ましくは、単結合又は非芳香族性の炭化水素基である。この場合、 $R_2$ は、鎖状炭化水素基であってもよく、脂環状炭化水素基であってもよい。

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

$R_1$  及び  $/$  又は  $R_2$  が脂環状炭化水素基である場合、この脂環状炭化水素基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。この脂環状炭化水素基は、例えば、モノシクロ、ビシクロ、トリシクロ又はテトラシクロ構造を備えている。この脂環状炭化水素基の炭素数は、通常は  $5$  以上であり、 $6 \sim 30$  であることが好ましく、 $7 \sim 25$  であることがより好ましい。

[0185] この脂環状炭化水素基としては、例えば、以下に列挙する部分構造を備えたものが挙げられる。これら部分構造の各々は、置換基を有していてもよい。また、これら部分構造の各々において、メチレン基 ( $-\text{CH}_2-$ ) は、酸素原子 ( $-\text{O}-$ )、硫黄原子 ( $-\text{S}-$ )、カルボニル基 [ $-\text{C}(=\text{O})-$ ]、スルホニル基 [ $-\text{S}(=\text{O})_2-$ ]、スルフィニル基 [ $-\text{S}(=\text{O})-$ ]、又はイミノ基 [ $-\text{N}(\text{R})-$ ] ( $\text{R}$ 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。

[0186] [化52]



[0187] 例えば、 $\text{R}_1$ 及び／又は $\text{R}_2$ がシクロアルキレン基である場合、 $\text{R}_1$ 及び／又は $\text{R}_2$ 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、又はシクロドデカニレン基である。

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

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

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

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

[0188]  $R_0$ 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<sup>L</sup>は、互いに結合して又は下記R<sup>S</sup>と結合して、環構造を形成していてもよい。

R<sup>S</sup>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。

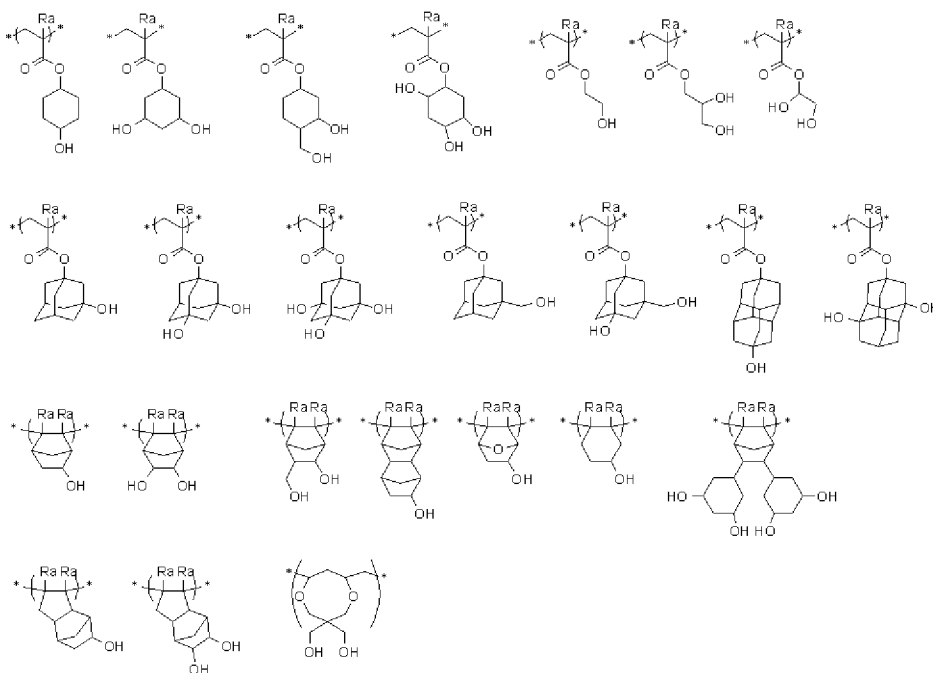
[0189] 酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基を備えた繰返し単位と、上記一般式(Ⅰ-1H)～(Ⅰ-1OH)からなる群より選択される少なくとも1つにより表される繰返し単位とを併用すると、例えば、アルコール性ヒドロキシ基による酸拡散の抑制と、酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基による感度の増大とにより、他の性能を劣化させることなしに、露光ラチチュード(EL)を改良することが可能となる。

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

以下に、一般式(Ⅰ-1H)～(Ⅰ-1OH)の何れかにより表される繰返し単位具体例を示す。なお、具体例中、R<sub>a</sub>は、一般式(Ⅰ-1H)～(Ⅰ-1OH)におけるものと同義である。

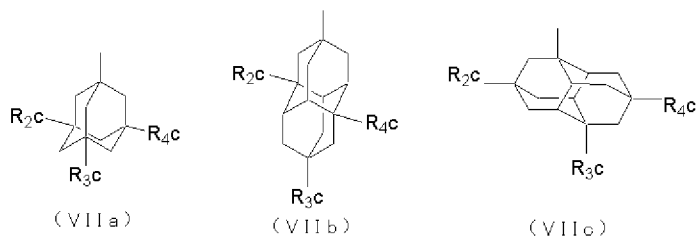
[0190]

## [化53]



[0191] 繰り返し単位 (c) が有する極性基がアルコール性ヒドロキシ基又はシアノ基である場合、好ましい繰り返し単位の一つの態様として、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが挙げられる。このとき、酸分解性基を有さないことが好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアママンチル基、ノルボルナン基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式 (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。

## [0192] [化54]



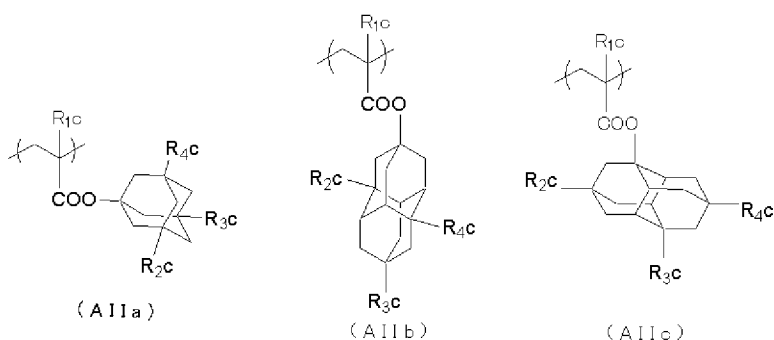
[0193] 一般式 (V I I a) ~ (V I I c) に於いて、

$R_2c \sim R_4c$  は、各々独立に、水素原子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。

[0194] 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。

[0195] [化55]



[0196] 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。

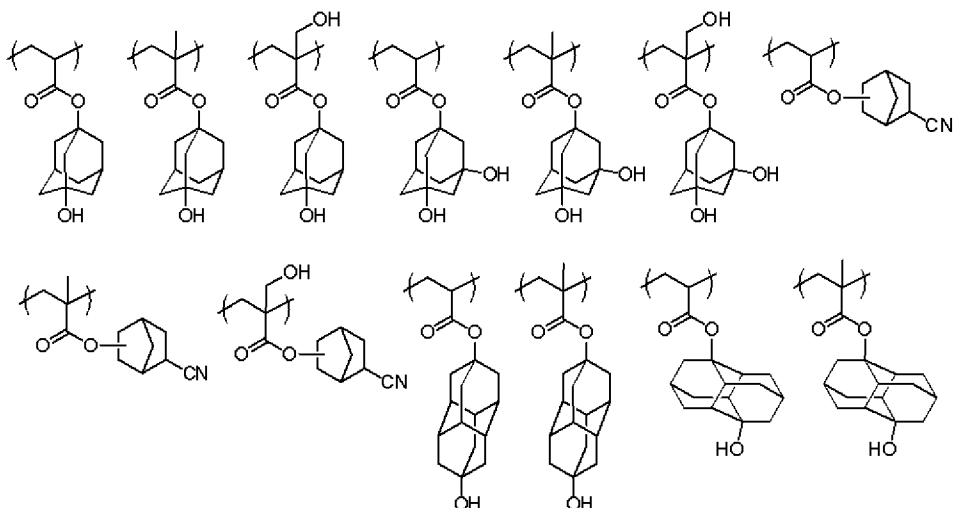
[0197]  $R_2c \sim R_4c$  は、一般式 (V I I a)  $\sim$  (V I I c) に於ける、 $R_2c \sim R_4c$  と同義である。

[0198] 樹脂 (A) は水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を含有していても含有していなくてもよいが、含有する場合、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、1  $\sim$  60 モル%が好ましく、より好ましくは3  $\sim$  50 モル%、更に好ましくは5  $\sim$  40 モル%である。

[0199] 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。

[0200]

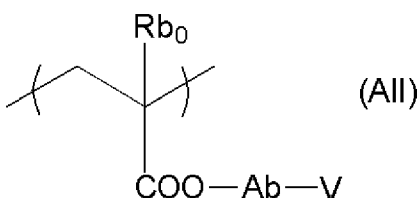
[化56]



[0201] 繰り返し単位 (c) 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。

[0202] [化57]



[0203] 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いてもよいアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 4）を表す。

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

[0204]  $Ab$  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

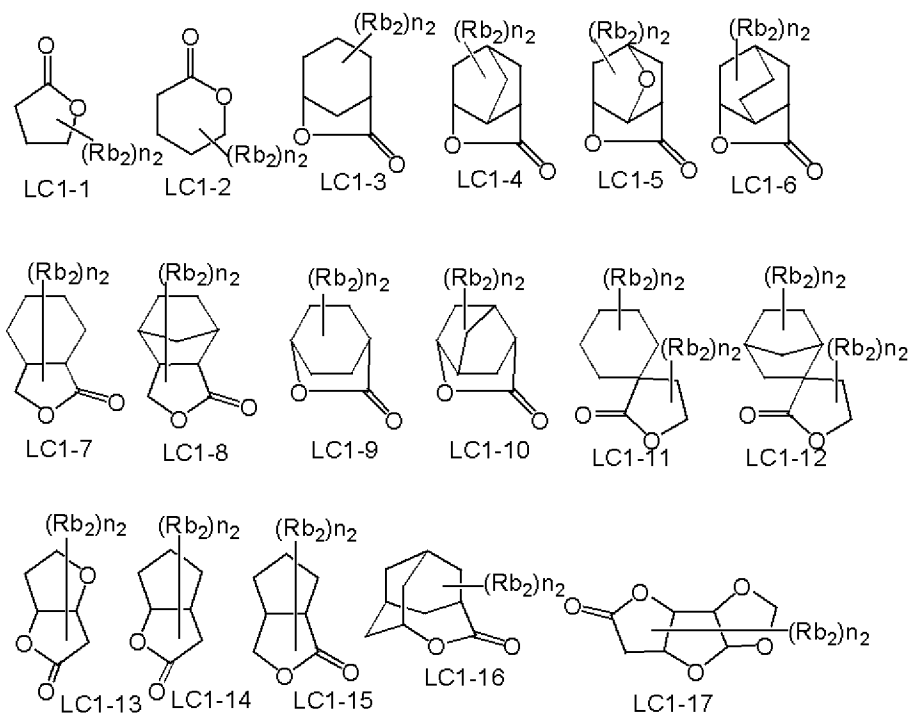
らを組み合わせた2価の連結基を表す。A bは、好ましくは、単結合、 $-A b_1-CO_2-$ で表される2価の連結基である。

A b<sub>1</sub>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。

[0205] 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。

[0206] [化58]



[0207] 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。

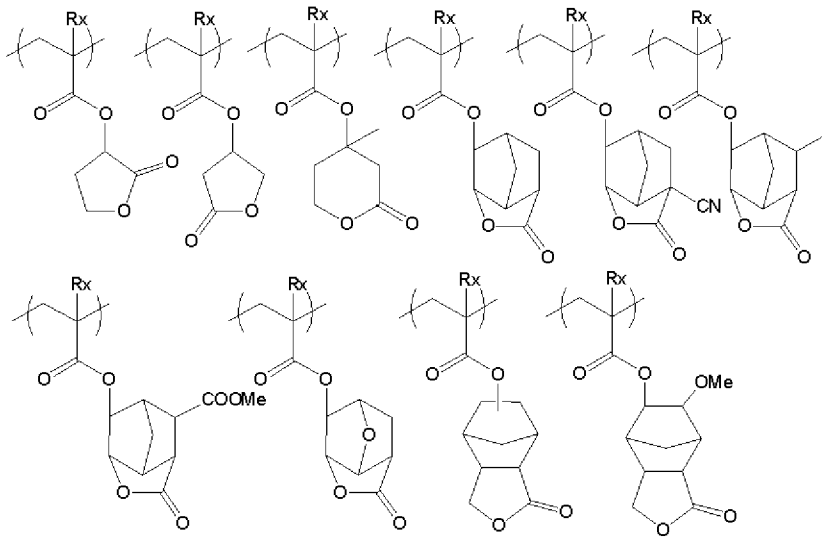
[0208] ラクトン基を有する繰り返し単位は、通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1 種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1 種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度 (ee) が 90% 以上のものが好ましく、より好ましくは 95% 以上である。

[0209] 樹脂 (A) 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 (A) 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。

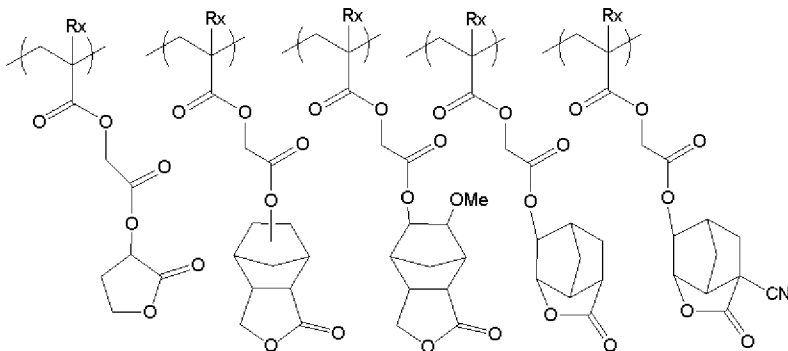
以下に、樹脂 (A) 中のラクトン構造を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。式中、 $R_x$  は、H,  $CH_3$ ,  $CH_2OH$ , 又は  $CF_3$  を表す。

[0210]

## [化59]

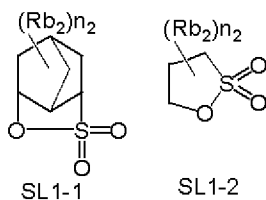


## [0211] [化60]



[0212] また、樹脂（A）が有するスルトン基としては、下記一般式（SL-1）、（SL-2）が好ましい。式中の $R_{b2}$ 、 $n_2$ は、上述した一般式（LC1-1）～（LC1-17）と同義である。

## [0213] [化61]



[0214] 樹脂（A）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。

[0215] また、繰り返し単位（c）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（c）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。

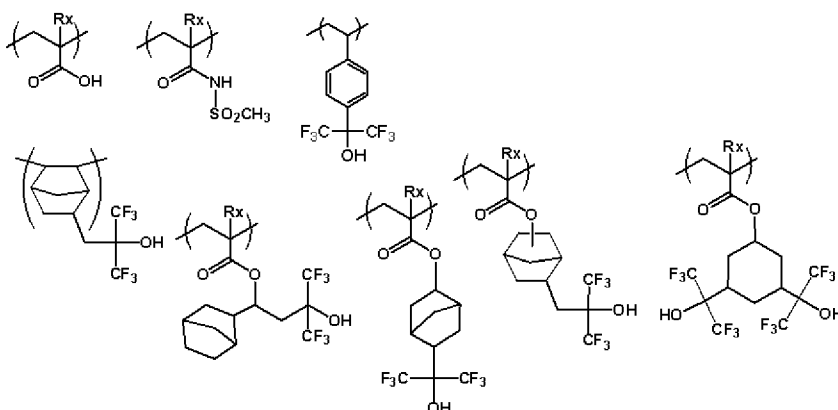
[0216] 繰り返し単位（c）が有しうる酸性基は、芳香環を含んでいてもいなくてもよいが、芳香環を有する場合はフェノール性水酸基以外の酸性基から選ばれることが好ましい。繰り返し単位（c）が酸性基を有する場合、酸性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対し、30モル%以下であることが好ましく、20モル%以下であることがより好ましい。樹脂（A）が酸性基を有する繰り返し単位を含有する場合、樹脂（A）における酸性基を有する繰り返し単位の含有量は、通常、1モル%以上である。

酸性基を有する繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

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

[0217]

## [化62]



## [0218] (d) 複数の芳香環を有する繰り返し単位

樹脂(A)は複数の芳香環を有する繰り返し単位(d)を有していても良い。複数の芳香環を有する繰り返し単位(d)としては、樹脂(T)が有し得る前記一般式(c1)で表される複数の芳香環を有する繰り返し単位(d)と同様の繰り返し単位が挙げられる。

なかでも、前記一般式(c2)で表される繰り返し単位が好ましいことについても同様である。

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

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

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

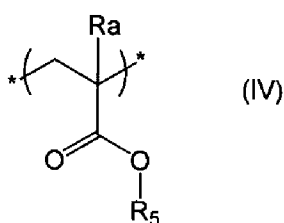
繰り返し単位(d)の具体例としても樹脂(T)が有し得る繰り返し単位(d)の具体例として前述したものと同様である。

## [0219] 樹脂(A)は、繰り返し単位(d)を含有してもしなくても良いが、含有

する場合、繰り返し単位（d）の含有率は、樹脂（A）全繰り返し単位に対して、1～30モル%の範囲であることが好ましく、より好ましくは1～20モル%の範囲であり、更に好ましくは1～15モル%の範囲である。樹脂（A）に含まれる繰り返し単位（d）は2種類以上を組み合わせ含んでもよい。

[0220] 本発明における樹脂（Ａ）は、前記繰り返し単位（a）～（d）以外の繰り返し単位を適宜有していてもよい。そのような繰り返し単位の一例として、更に極性基（例えば、前記酸基、水酸基、シアノ基）を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有することができる。これにより、有機溶剤を含む現像液を用いた現像の際に樹脂の溶解性を適切に調整することができる。このような繰り返し単位としては、一般式（ⅠⅤ）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0221] [化63]



[0222] 一般式 (I V) 中、R<sub>5</sub>は少なくとも1つの環状構造を有し、極性基を有さない炭化水素基を表す。

R<sub>a</sub>は水素原子、アルキル基又は—CH<sub>2</sub>—O—R<sub>a2</sub>基を表す。式中、R<sub>a2</sub>は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。R<sub>a</sub>は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

[0223] R<sub>5</sub>が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、たとえば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数3～12のシクロアルキル基、シクロヘキセニル基など炭素数3～12のシクロアルケニル基が挙げられる。好ましい単環式炭化水素基としては、炭素数3～7の単

環式炭化水素基であり、より好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

[0224] 多環式炭化水素基には環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビスシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基などが含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビスシクロオクタン環（ビスシクロ〔2, 2, 2〕オクタン環、ビスシクロ〔3, 2, 1〕オクタン環等）などの2環式炭化水素環及び、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ〔5, 2, 1, 0<sup>2, 6</sup>〕デカン、トリシクロ〔4, 3, 1, 1<sup>2, 5</sup>〕ウンデカン環などの3環式炭化水素環、テトラシクロ〔4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>〕ドデカン、パーヒドロ-1, 4-メタノー-5, 8-メタノナフタレン環などの4環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン（デカリン）、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、パーヒドロフェナレン環などの5～8員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

[0225] 好ましい架橋環式炭化水素環として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビスシクロオクタニル基、トリシクロ〔5, 2, 1, 0<sup>2, 6</sup>〕デカニル基、などが挙げられる。より好ましい架橋環式炭化水素環としてノルボニル基、アダマンチル基が挙げられる。

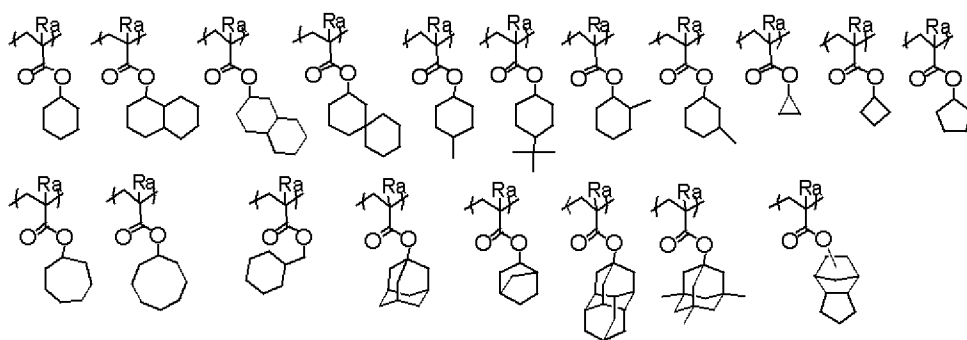
[0226] これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していても良く、好ましい置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、水素原子が置換されたヒドロキシル基、水素原子が置換されたアミノ基などが挙げられる。好ましいハロゲン原子としては臭素、塩素、フッ素原子、好ましいアルキル基としてはメチル、エチル、ブチル、*t*-ブチル基が挙げられる。上記のアルキル基は更に置換基を有していても良く、更に有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、水素原子が置換されたヒドロキシル基、水素原子が置換されたアミノ基を挙げることができる。

[0227] 上記水素原子の置換基としては、たとえばアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、置換メチル基、置換エチル基、アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基が挙げられる。好ましいアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基、好ましい置換メチル基としてはメトキシメチル、メトキシチオメチル、ベンジルオキシメチル、*t*-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル基、好ましい置換エチル基としては、1-エトキシエチル、1-メチル-1-メトキシエチル、好ましいアシル基としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル基などの炭素数1～6の脂肪族アシル基、アルコキシカルボニル基としては炭素数1～4のアルコキシカルボニル基などが挙げられる。

[0228] 樹脂(A)は、極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、この繰り返し単位の含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、1～20モル%が好ましく、より好ましくは5～15モル%である。

極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位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。式中、 $R_a$ は、H、 $CH_3$ 、 $CH_2OH$ 、又は $CF_3$ を表す。

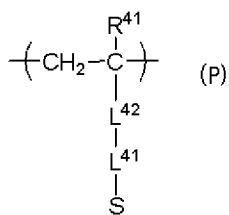
[0229] [化64]



[0230] また、樹脂(A)は、下記一般式(P)により表される繰り返し単位を更に含んでも良い。

[0231]

[化65]

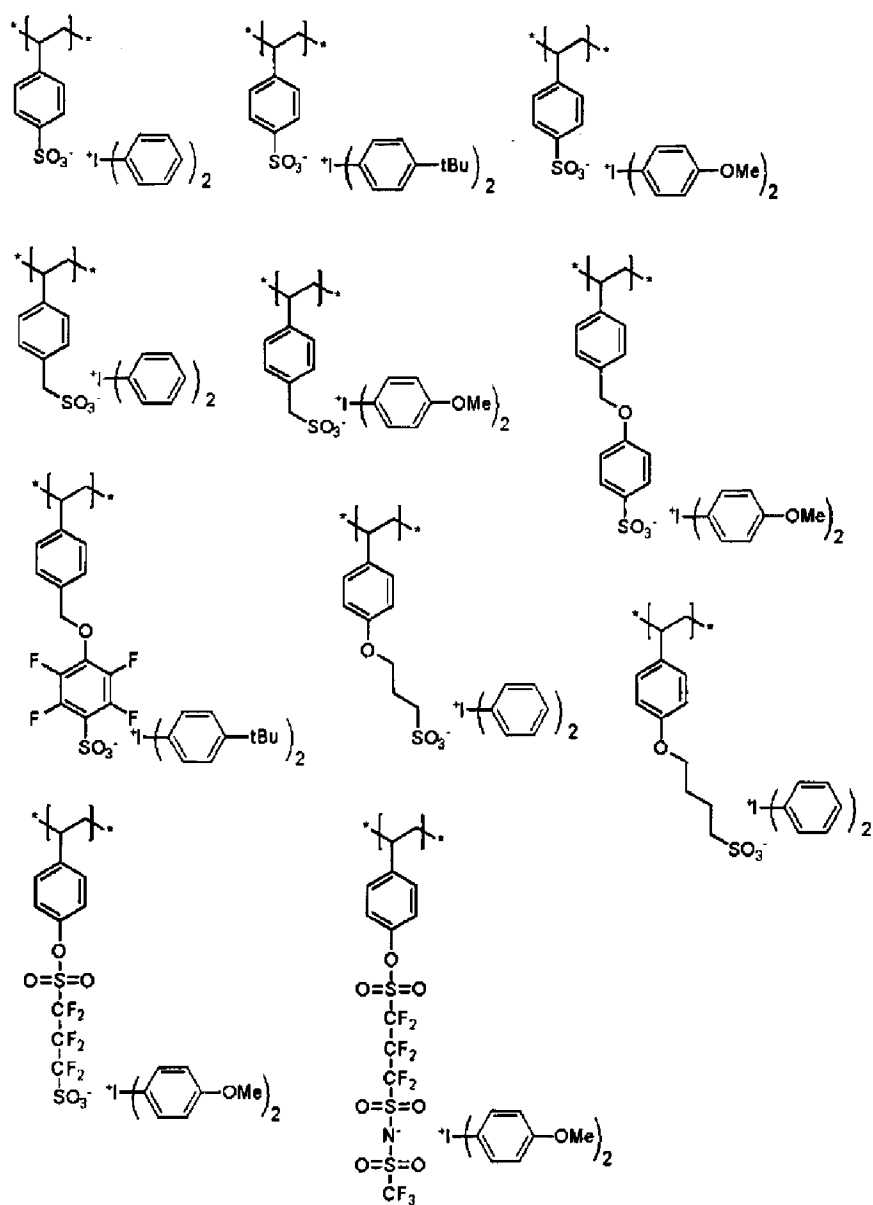


[0232]  $\text{R}^{41}$ は、水素原子又はメチル基を表す。 $\text{L}^{41}$ は、単結合又は2価の連結基を表す。 $\text{L}^{42}$ は、2価の連結基を表す。 $\text{S}$ は、電子線又は極紫外線の照射により分解して側鎖に酸を発生させる構造部位を表す。

[0233] 以下に、一般式（P）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。

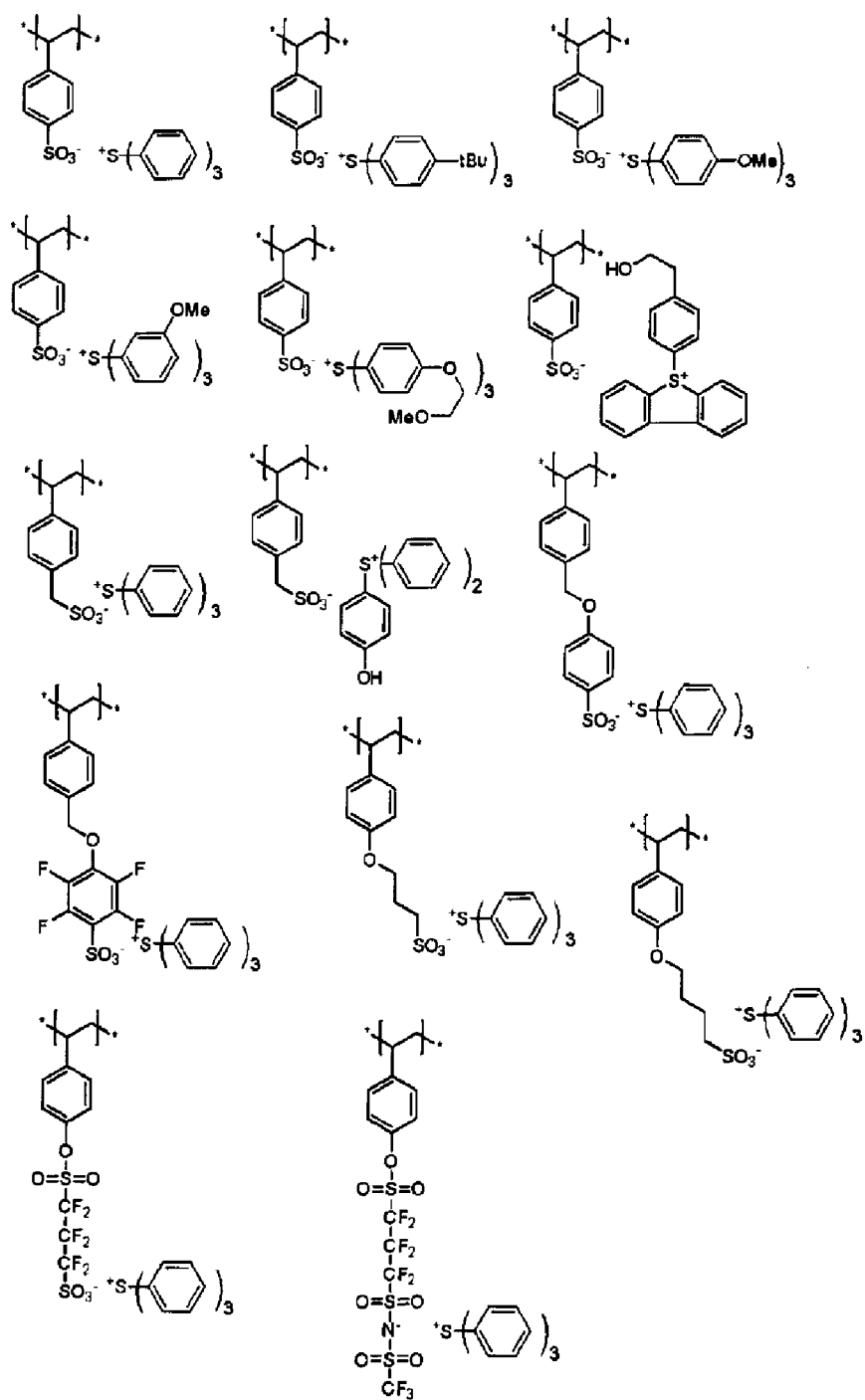
[0234]

[化66]



[0235]

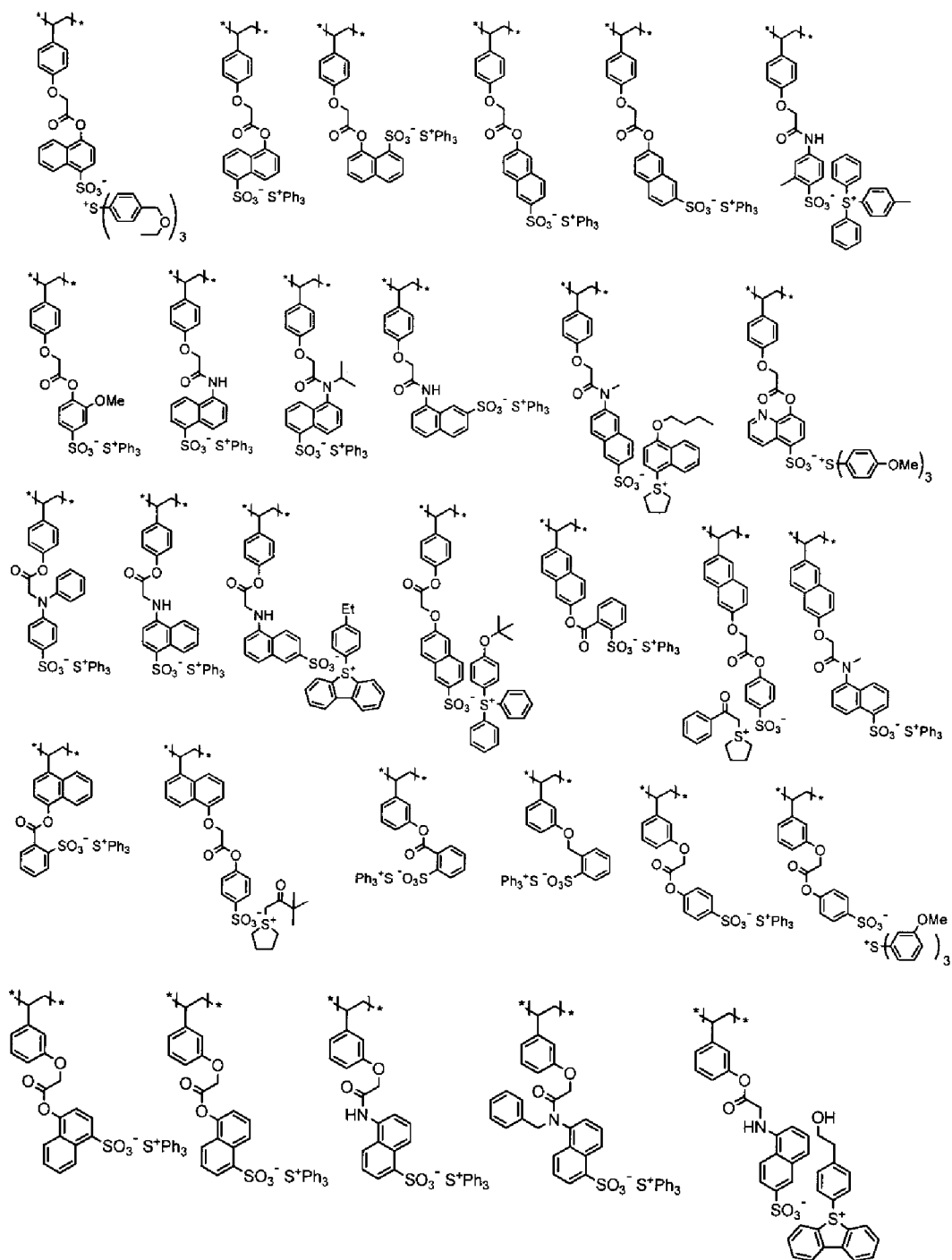
[化67]



[0236]

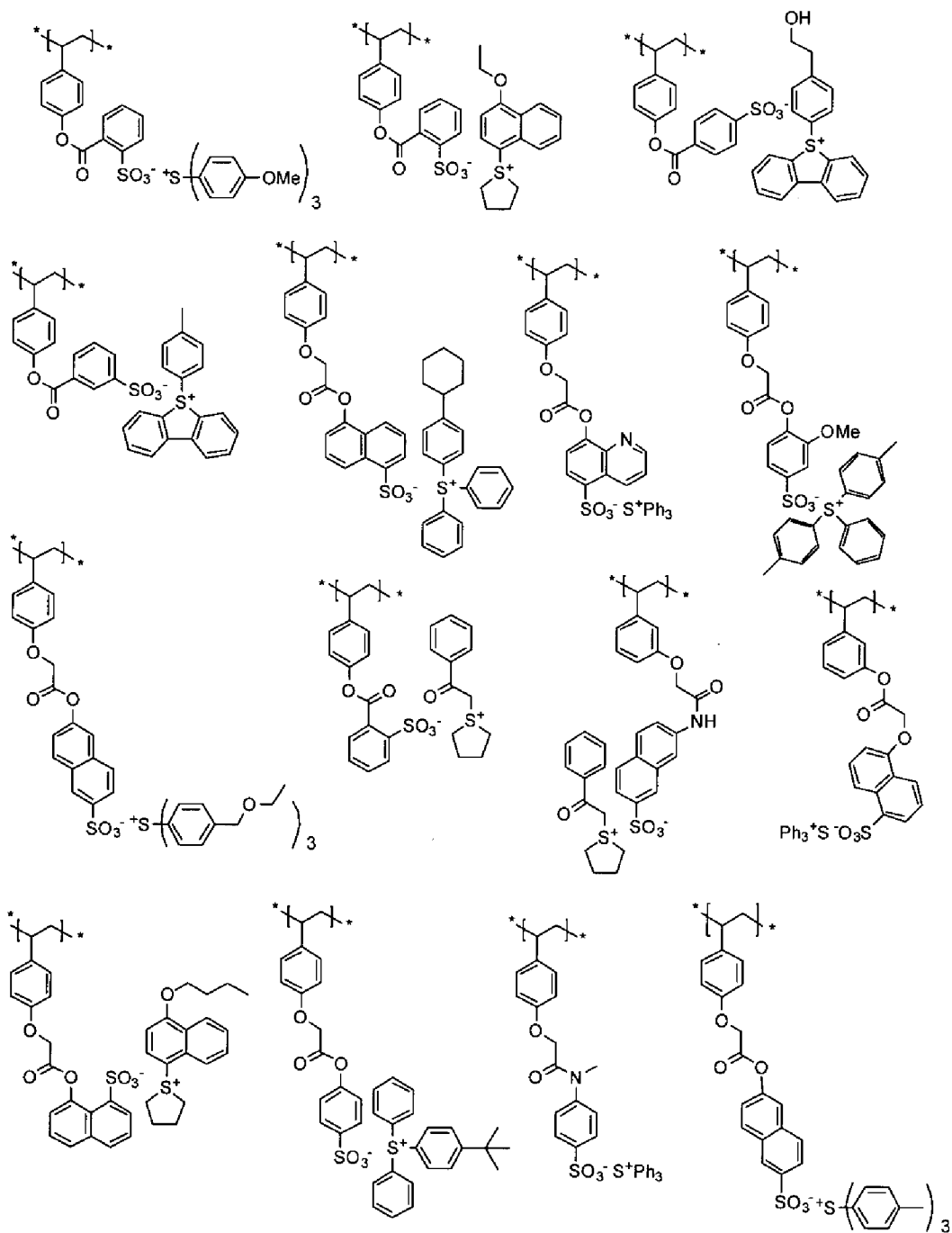


[0238] [化70]



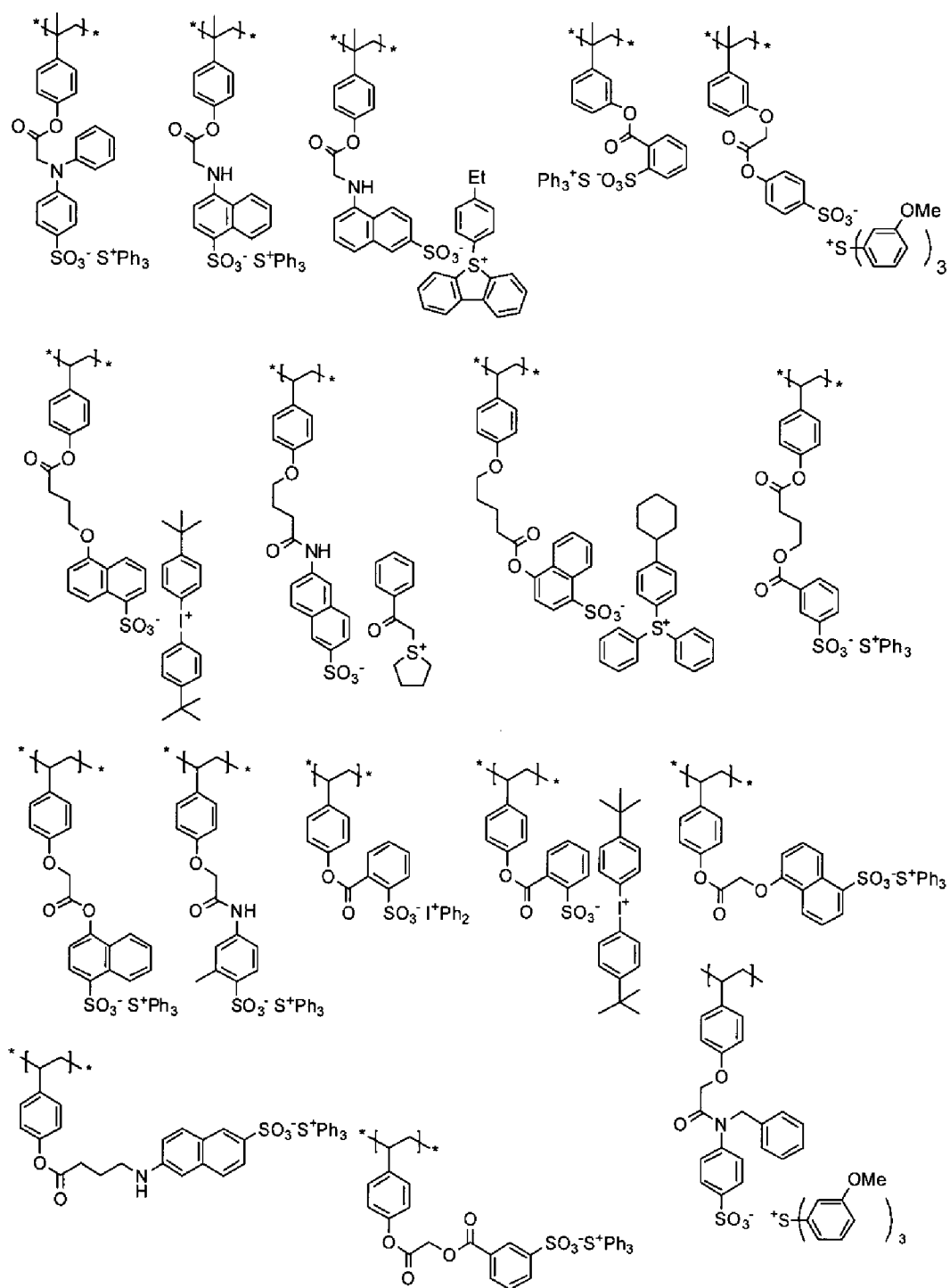
[0239]

[化71]



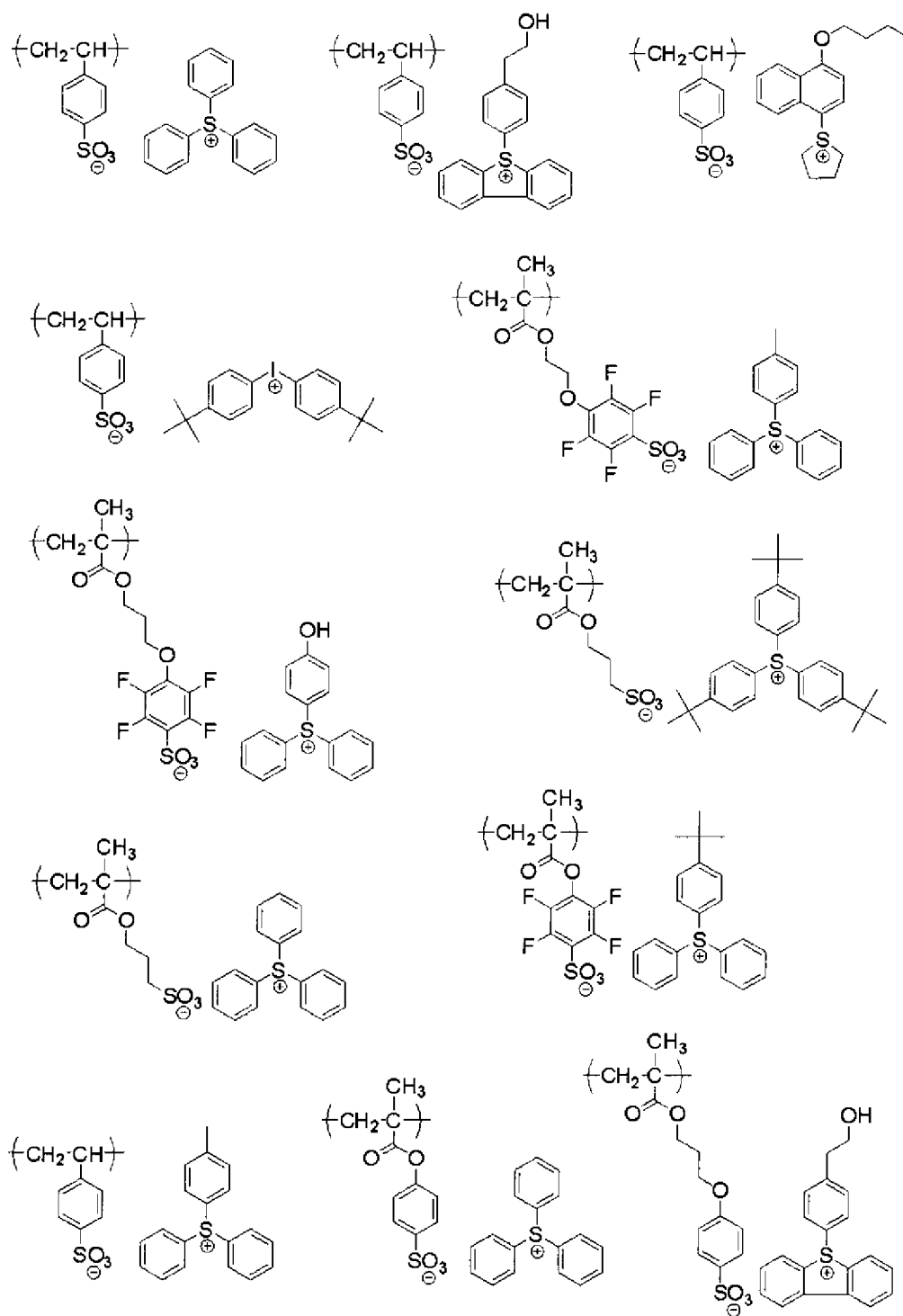
[0240]

[化72]



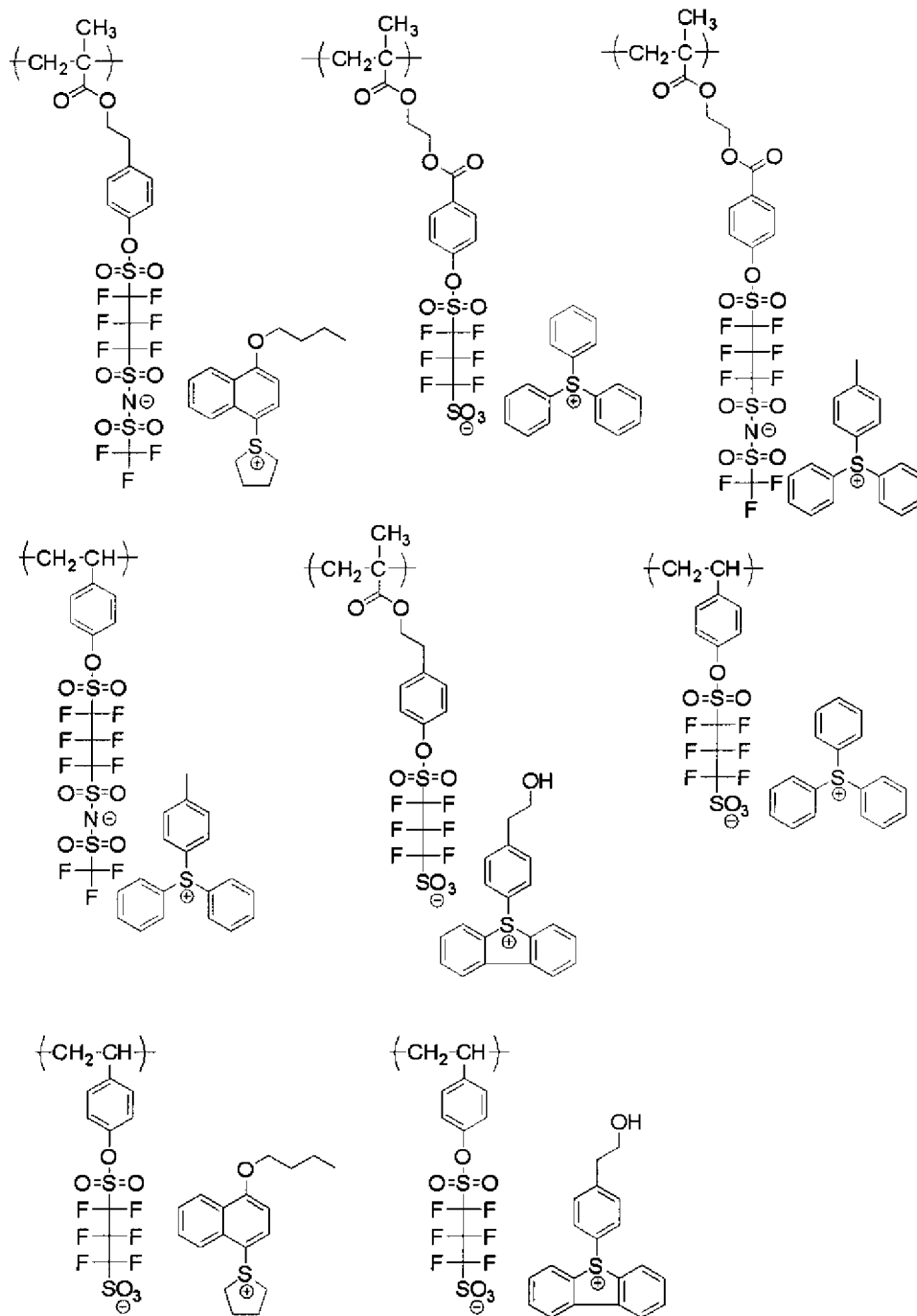
[0241]

[化73]

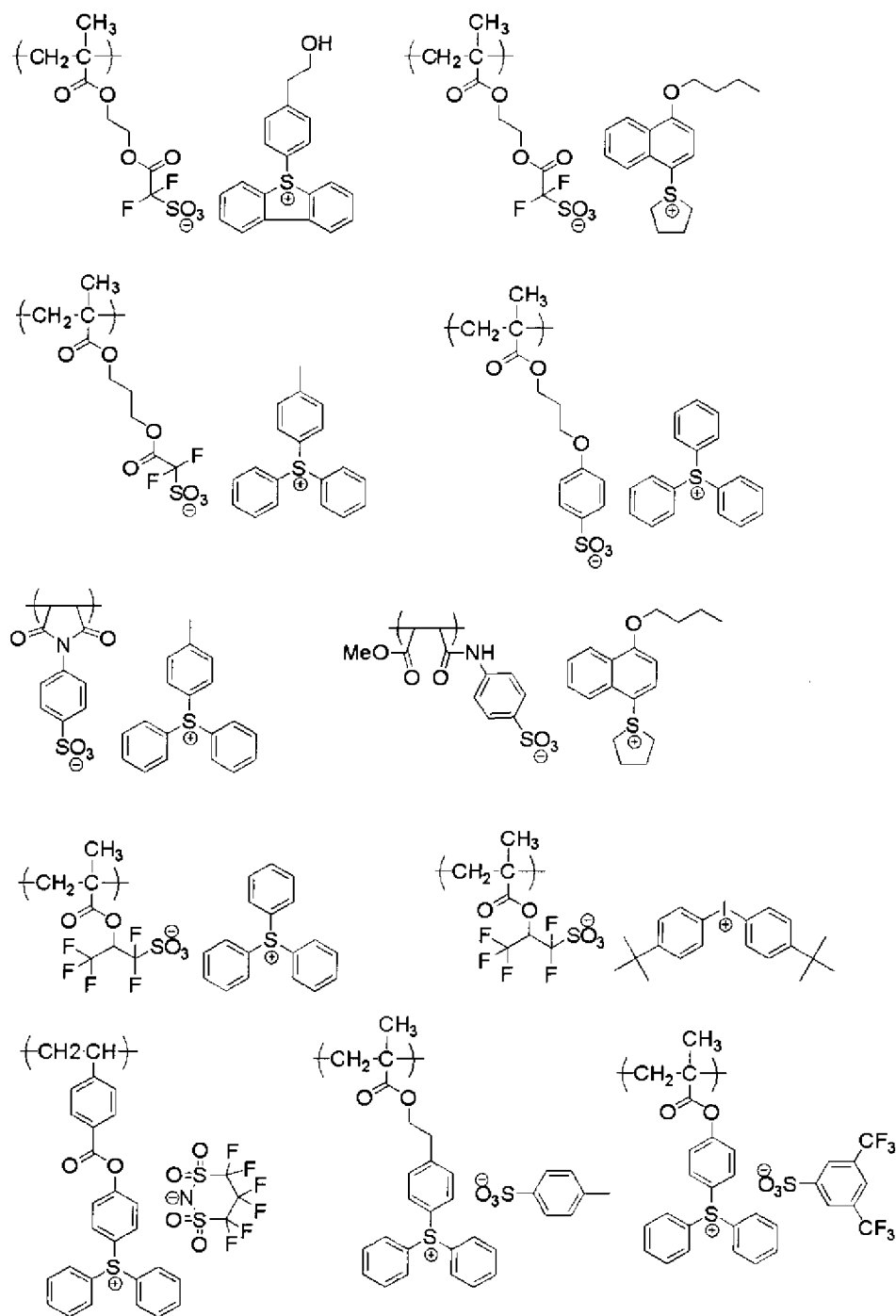


[0242]

[化74]

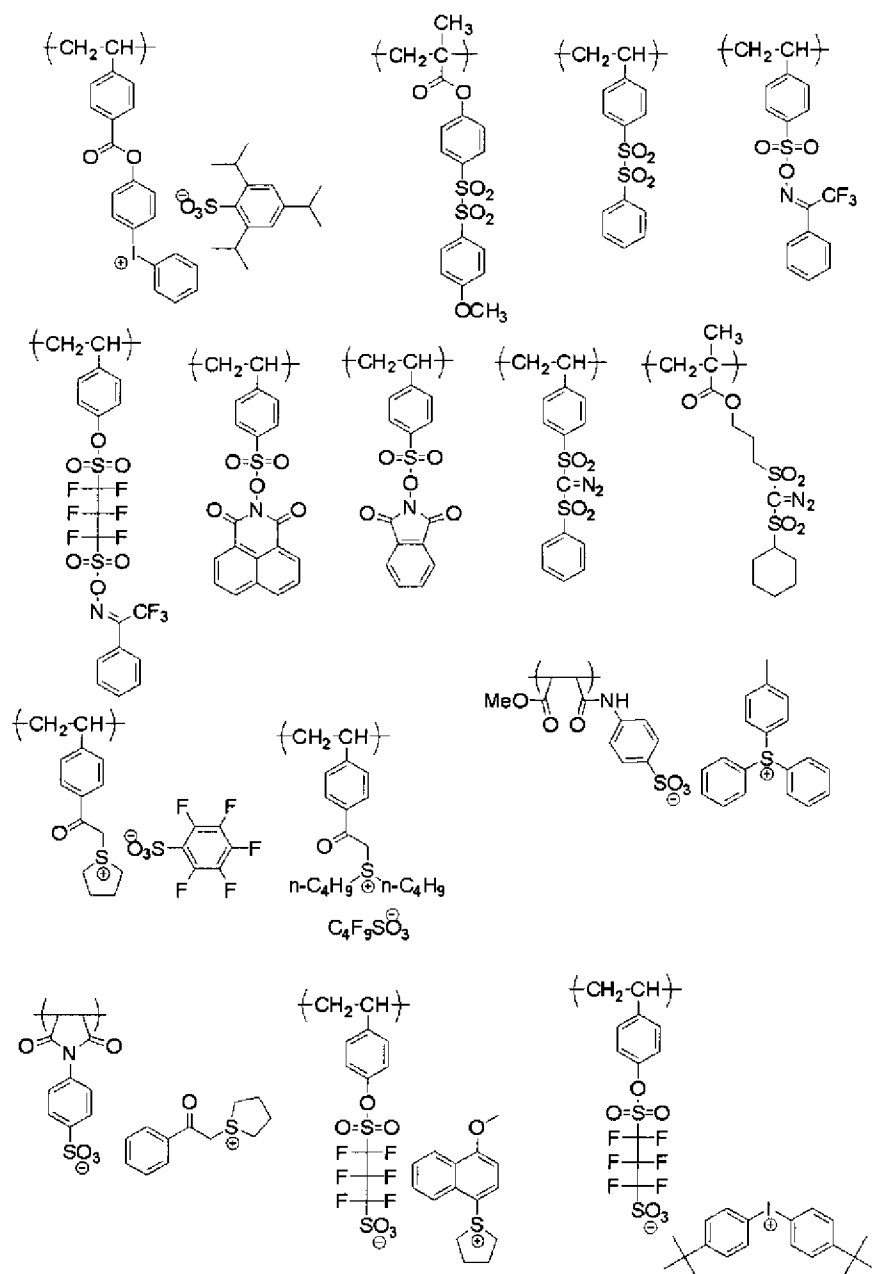


[化75]



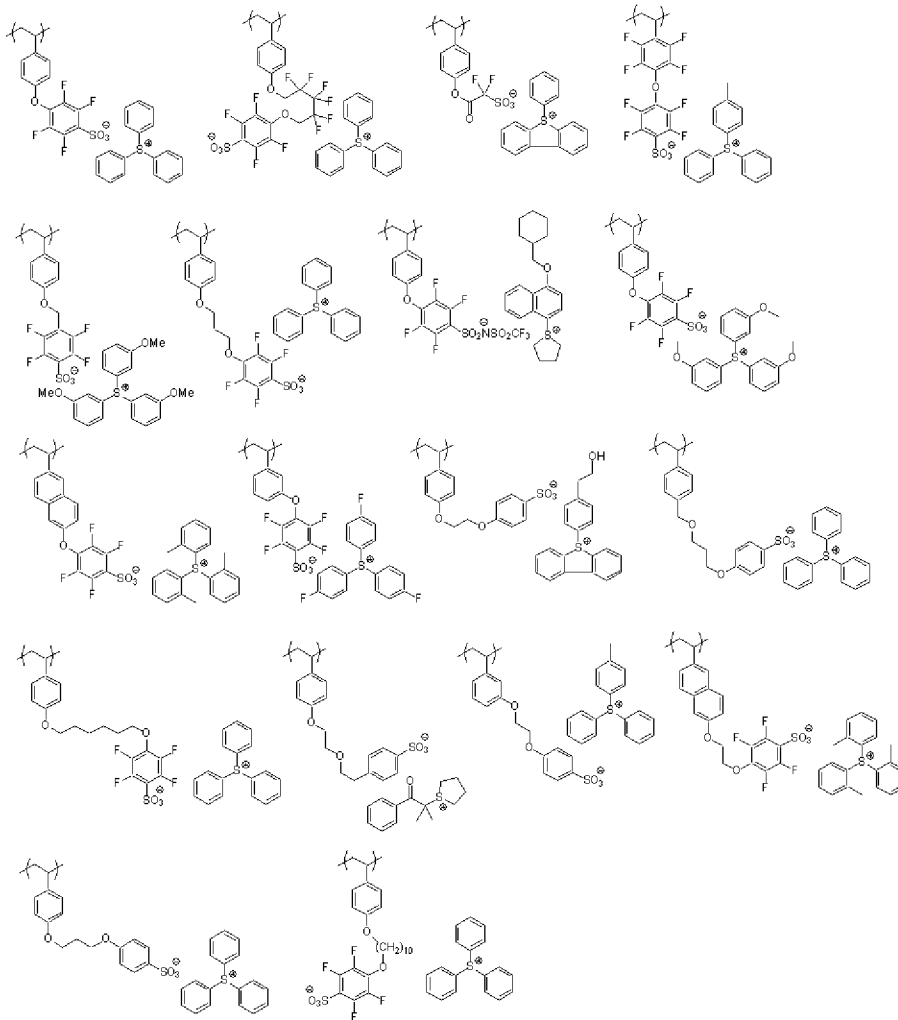
[0244]

[化76]



[0245]

## [化77]

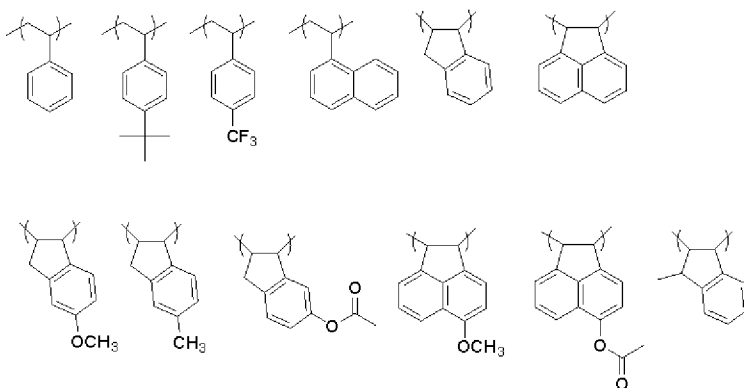


[0246] 樹脂（Ａ）における一般式（Ｐ）で表される繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対して、１～４０モル％の範囲が好ましく、２～３０モル％の範囲がより好ましく、５～２５モル％の範囲が特に好ましい。

[0247] また、樹脂（Ａ）は、Ｔｇの向上やドライエッジング耐性の向上、先述のアウトオブバンド光の内部フィルター等の効果を鑑み、下記のモノマー成分を含んでも良い。

[0248]

## [化78]



[0249] 本発明の組成物に用いられる樹脂（Ａ）において、各繰り返し構造単位の含有モル比は、レジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

[0250] 本発明の樹脂（Ａ）の形態としては、ランダム型、ブロック型、クシ型、スター型のいずれの形態でもよい。

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

例えば、一般的合成方法としては、不飽和モノマー及び重合開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤に不飽和モノマーと重合開始剤の溶液を１～１０時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。

[0251] 重合に使用される溶媒としては、例えば、後述の感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物を調製する際に使用することができる溶剤等を挙げることができ、より好ましくは本発明の組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキ

サイドなど)を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。必要に応じて連鎖移動剤(例えば、アルキルメルカプタンなど)の存在下で重合を行ってもよい。

[0252] 反応の濃度は5～70質量%であり、好ましくは10～50質量%である。反応温度は、通常10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、更に好ましくは40～100℃である。

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

反応終了後、室温まで放冷し、精製する。精製は、水洗や適切な溶媒を組み合わせるにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法やろ別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。例えば、上記樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒(貧溶媒)を、該反応溶液の10倍以下の体積量、好ましくは10～5倍の体積量で、接触させることにより樹脂を固体として析出させる。

[0253] ポリマー溶液からの沈澱又は再沈澱操作の際に用いる溶媒(沈澱又は再沈澱溶媒)としては、該ポリマーの貧溶媒であればよく、ポリマーの種類に応じて、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトロ化合物、エーテル、ケトン、エステル、カーボネート、アルコール、カルボン酸、水、これらの溶媒を含む混合溶媒等の中から適宜選択して使用できる。これらの中でも、沈澱又は再沈澱溶媒として、少なくともアルコール(特に、メタノールなど)又は水を含む溶媒が好ましい。

沈澱又は再沈澱溶媒の使用量は、効率や収率等を考慮して適宜選択できる

が、一般には、ポリマー溶液 100 質量部に対して、100～10000 質量部、好ましくは 200～2000 質量部、更に好ましくは 300～1000 質量部である。

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

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

[0254] なお、一度、樹脂を析出させて、分離した後に、再び溶媒に溶解させ、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒と接触させてもよい。即ち、上記ラジカル重合反応終了後、該ポリマーが難溶あるいは不溶の溶媒を接触させ、樹脂を析出させ（工程 a）、樹脂を溶液から分離し（工程 b）、改めて溶媒に溶解させ樹脂溶液 A を調製（工程 c）、その後、該樹脂溶液 A に、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒を、樹脂溶液 A の 10 倍未満の体積量（好ましくは 5 倍以下の体積量）で、接触させることにより樹脂固体を析出させ（工程 d）、析出した樹脂を分離する（工程 e）ことを含む方法でもよい。

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

くは10～30質量%である。反応温度は、通常10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、更に好ましくは60～100℃である。

[0255] 本発明に係わる樹脂(A)の分子量は、特に制限されないが、重量平均分子量が1000～100000の範囲であることが好ましく、1500～60000の範囲であることがより好ましく、2000～30000の範囲であることが特に好ましい。重量平均分子量を1000～100000の範囲とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、かつ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化することを防ぐことができる。ここで、樹脂の重量平均分子量は、GPC(キャリア:THFあるいはN-メチル-2-ピロリドン(NMP))によって測定したポリスチレン換算分子量を示す。

[0256] 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1.00～3.50であり、更に好ましくは、1.00～2.50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。

[0257] 樹脂(A)は、1種類単独で、又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。樹脂(A)の含有率は、感電子線性又は感極紫外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、30～99質量%がより好ましく、40～99質量%が更に好ましい。

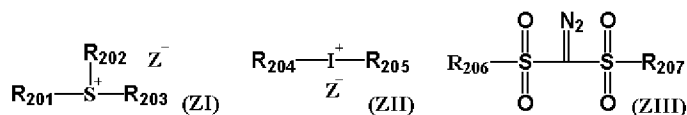
[0258] [2] 電子線又は極紫外線の照射により酸を発生する化合物(B)

本発明の組成物は、電子線又は極紫外線の照射により酸を発生する化合物(以下、「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、電子線又は極紫外線の照射により、有機酸、例えば、スルホン酸、ビス(アルキルスルホニル)イミド、又はトリス(アルキルスルホニル)メチドの少なくともいずれかを発生する化合物が好ましい。

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

[0259] [化79]



[0260] 上記一般式 (Z I) において、

$\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$  及び  $\text{R}_{203}$  は、各々独立に、有機基を表す。

$\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$  及び  $\text{R}_{203}$  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。

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

$\text{Z}^-$  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。

[0261] 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。

[0262] 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。

[0263] 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。

[0264] 上記で挙げたアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。この具体例としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロ

ゲン原子、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1～15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3～15）、アリール基（好ましくは炭素数 6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2～7）、アシル基（好ましくは炭素数 2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数 2～7）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数 1～15）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数 1～15）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数 1～15）、アリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数 6～20）、アルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数 7～20）、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数 10～20）、アルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数 5～20）、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数 8～20）等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基として更にアルキル基（好ましくは炭素数 1～15）を挙げることができる。

[0265] アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数 7～12 のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルブチル基等を挙げることができる。

[0266] 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。

[0267] 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。

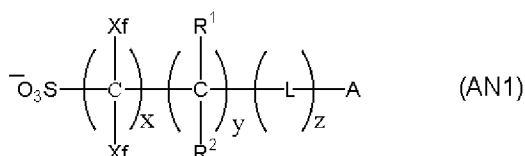
[0268] その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化磷（例えば、 $\text{PF}_6^-$ ）、弗素化硼素（例えば、 $\text{BF}_4^-$ ）、弗素化アンチモン（例えば、 $\text{SbF}_6^-$ ）等を挙げることができる。

[0269] 非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくとも  $\alpha$  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。

[0270] 酸強度の観点からは、発生酸の  $\text{pK}_a$  が -1 以下であることが、感度向上のために好ましい。

[0271] 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。

[0272] [化80]



[0273] 式中、

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

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基

を表し、複数存在する場合の  $R^1$ 、 $R^2$  は、それぞれ同一でも異なってもよい。

$L$  は、二価の連結基を表し、複数存在する場合の  $L$  は同一でも異なってもよい。

$A$  は、環状の有機基を表す。

$x$  は 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。

[0274] 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、 $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、 $C_3F_7$ 、 $C_4F_9$ 、 $CH_2CF_3$ 、 $CH_2CH_2CF_3$ 、 $CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2C_4F_9$ 、 $CH_2CH_2C_4F_9$  が挙げられ、中でもフッ素原子、 $CF_3$  が好ましい。特に、双方の  $X_f$  がフッ素原子であることが好ましい。

[0275]  $R^1$ 、 $R^2$  のアルキル基は、置換基（好ましくはフッ素原子）を有していてもよく、炭素数 1 ～ 4 のものが好ましい。更に好ましくは炭素数 1 ～ 4 のパーフルオロアルキル基である。 $R^1$ 、 $R^2$  の置換基を有するアルキル基の具体例としては、 $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、 $C_3F_7$ 、 $C_4F_9$ 、 $C_5F_{11}$ 、 $C_6F_{13}$ 、 $C_7F_{15}$ 、 $C_8F_{17}$ 、 $CH_2CF_3$ 、 $CH_2CH_2CF_3$ 、 $CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2C_4F_9$ 、 $CH_2CH_2C_4F_9$  が挙げられ、中でも  $CF_3$  が好ましい。

$R^1$ 、 $R^2$  としては、好ましくはフッ素原子又は  $CF_3$  である。

[0276]  $x$  は 1 ～ 10 が好ましく、1 ～ 5 がより好ましい。

$y$  は 0 ～ 4 が好ましく、0 がより好ましい。

zは0～5が好ましく、0～3がより好ましい。

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

[0277] 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。

[0278] 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)が有していてもよい一般式(LC1-1)～(LC1-17)で表されるラクトン構造を挙げることができる。

[0279] 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

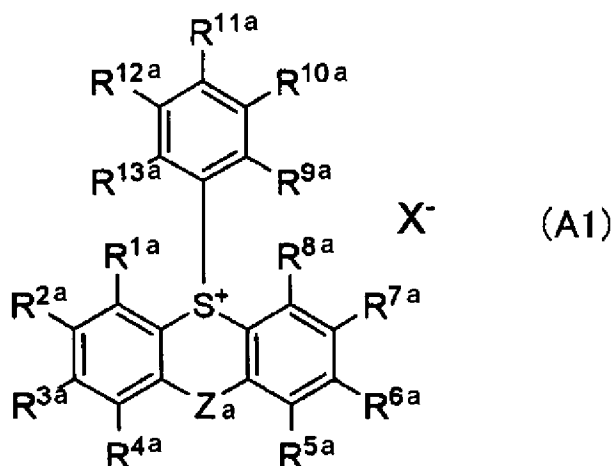
ルキル基（直鎖、分岐、環状のいずれであっても良く、炭素数1～12が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれであっても良く、炭素数3～20が好ましい）、アリール基（炭素数6～14が好ましい）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、スルホン酸エステル基等が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であっても良い。

[0280]  $R_{201}$ 、 $R_{202}$ 及び $R_{203}$ の有機基としては、アリール基、アルキル基、シクロアルキル基などが挙げられる。

$R_{201}$ 、 $R_{202}$ 及び $R_{203}$ のうち、少なくとも1つがアリール基であることが好ましく、三つ全てがアリール基であることがより好ましい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの他に、インドール残基、ピロール残基などのヘテロアリール基も可能である。 $R_{201} \sim R_{203}$ のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基等を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等を挙げることができる。これらの基は更に置換基を有していてもよい。その置換基としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0281] 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。

[0282] [化81]



[0283] 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。

[0284]  $R^{1a} \sim R^{13a}$  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。

[0285]  $Z^a$  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)。

[0286] 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0046～0048、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。

[0287] 一般式 (Z11)、(Z111) 中、

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

[0288]  $R_{204} \sim R_{207}$  のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基としては、前述の化合物 (Z1) における  $R_{201} \sim R_{203}$  のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基として説明したアリール基と同様である。

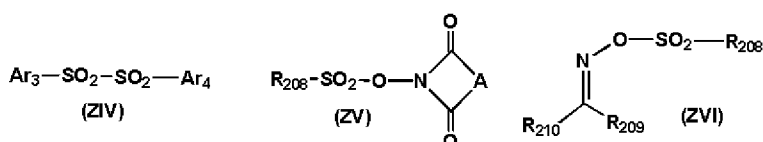
$R_{204} \sim R_{207}$  のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としても、前述の化合物 (Z1) における  $R_2$

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

[0289]  $Z^-$ は、非求核性アニオンを表し、一般式 (Z I) に於ける  $Z^-$  の非求核性アニオンと同様のものを挙げるができる。

[0290] 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。

[0291] [化82]



[0292] 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。

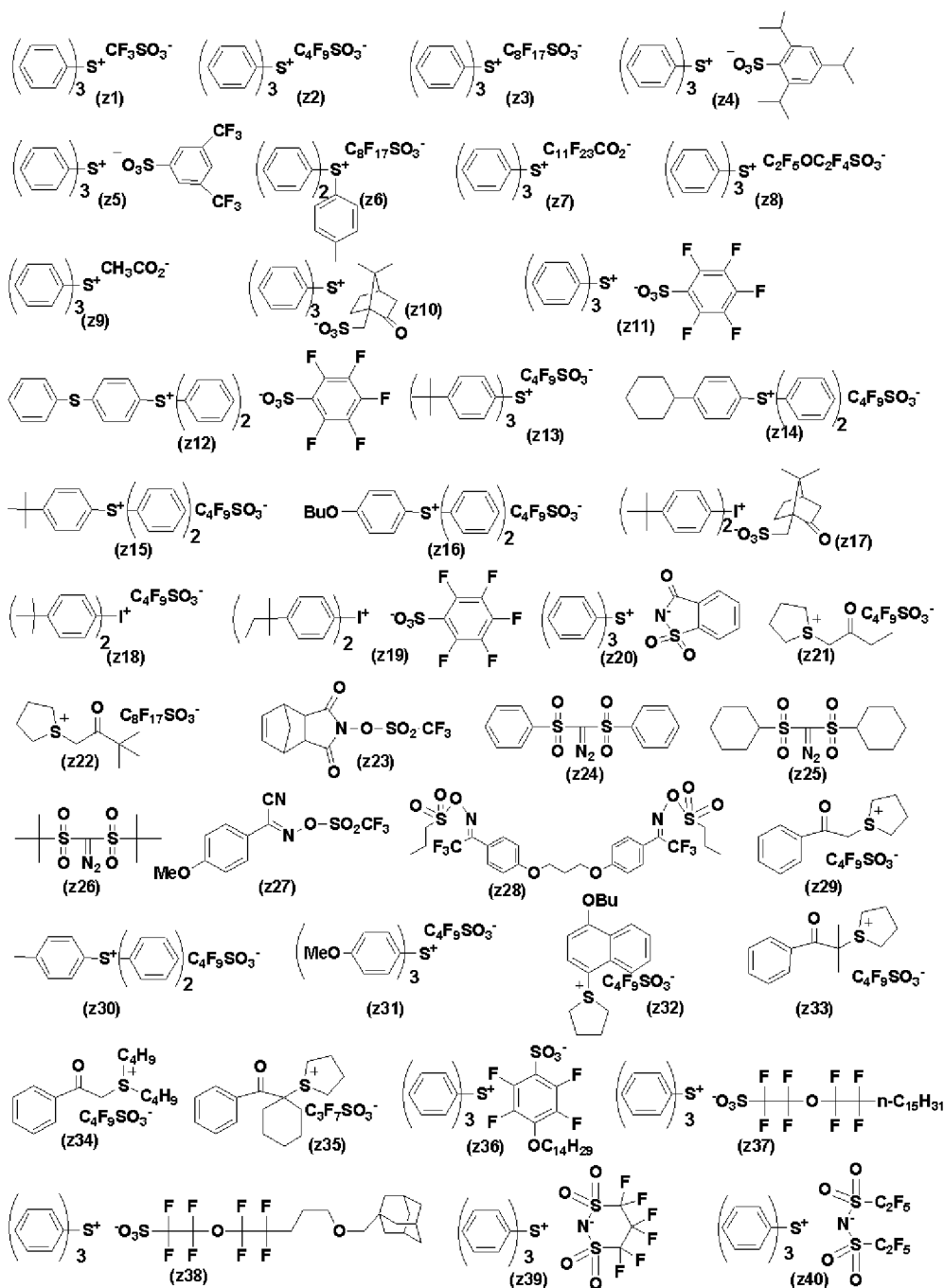
$R_{208}$ 、 $R_{209}$  及び  $R_{210}$  のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例としては、それぞれ、上記一般式 (Z I) における  $R_{201}$ 、 $R_{202}$  及び  $R_{203}$  としてのアルキル基及びシクロアルキル基の具体例と同様のものを挙げることができる。

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

ができる。

[0293] 酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

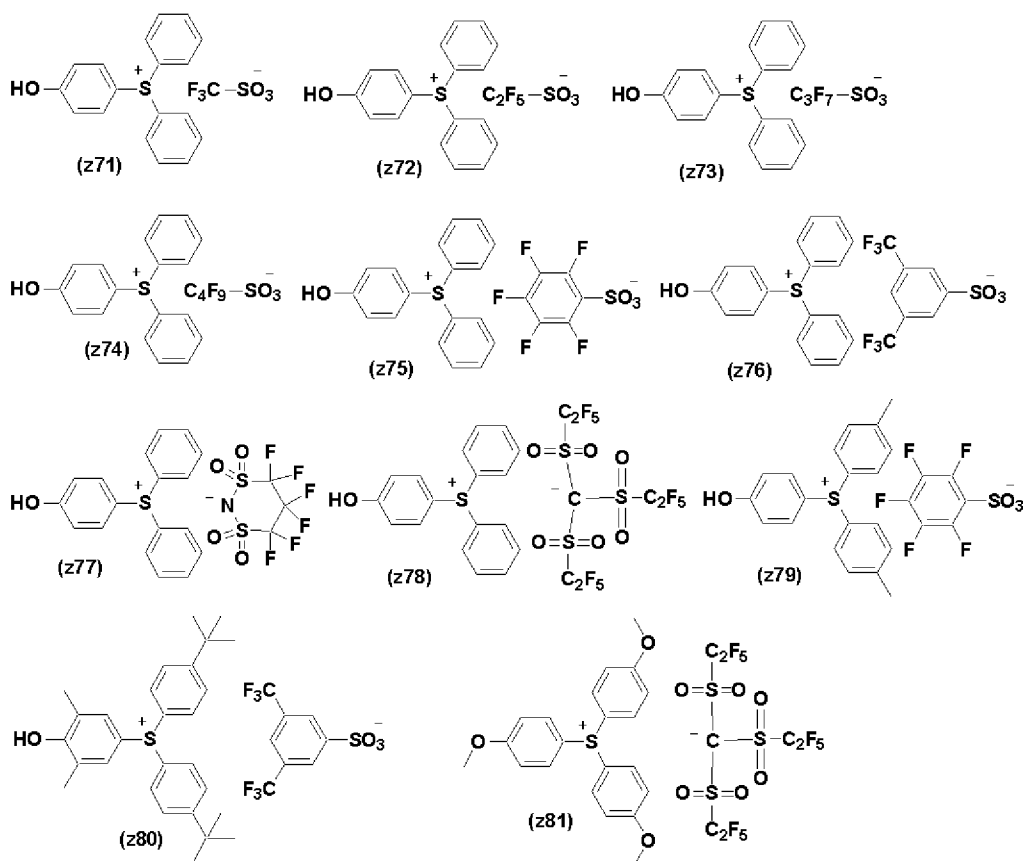
[0294] [化83]



[0295]

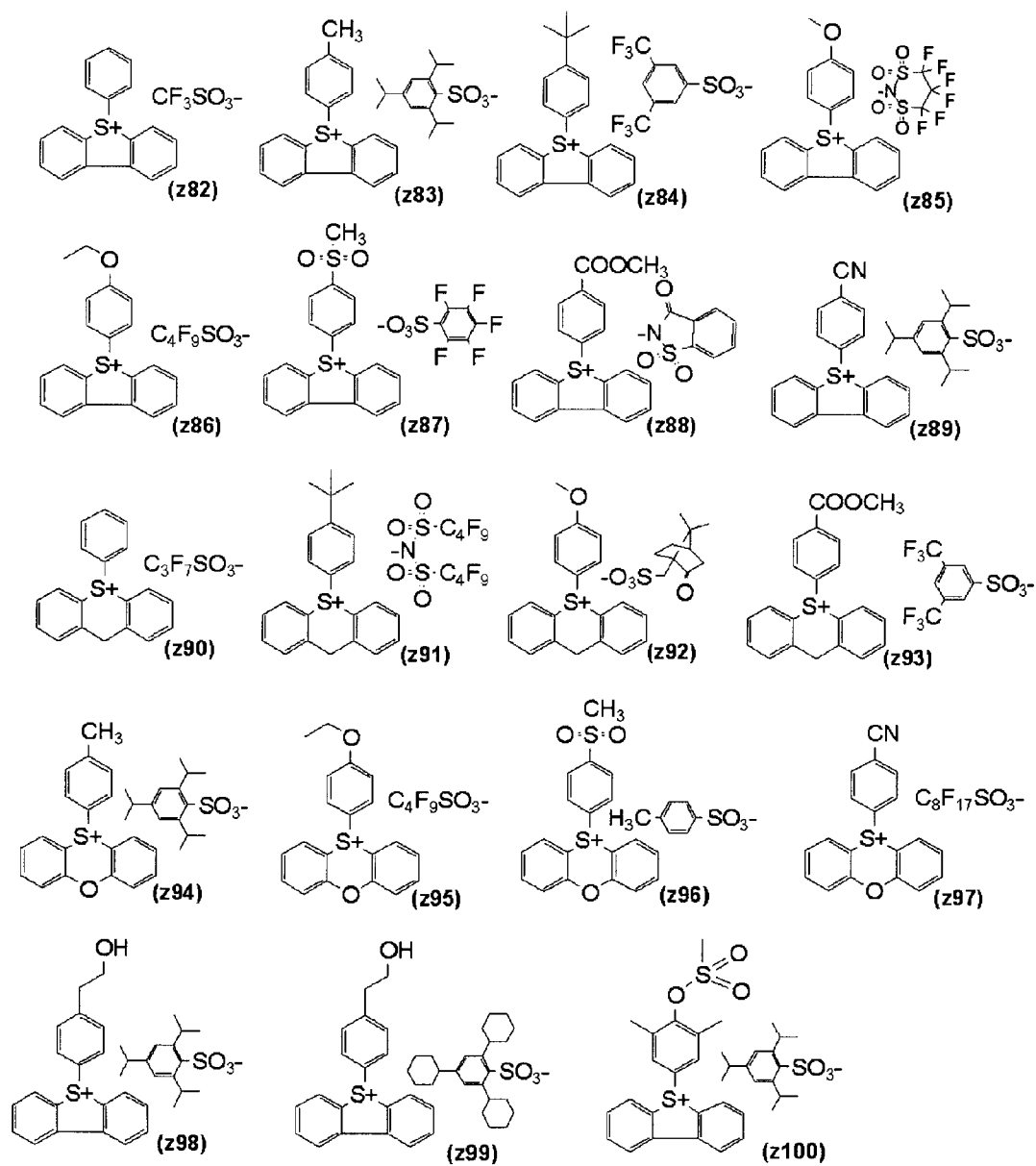


[化85]



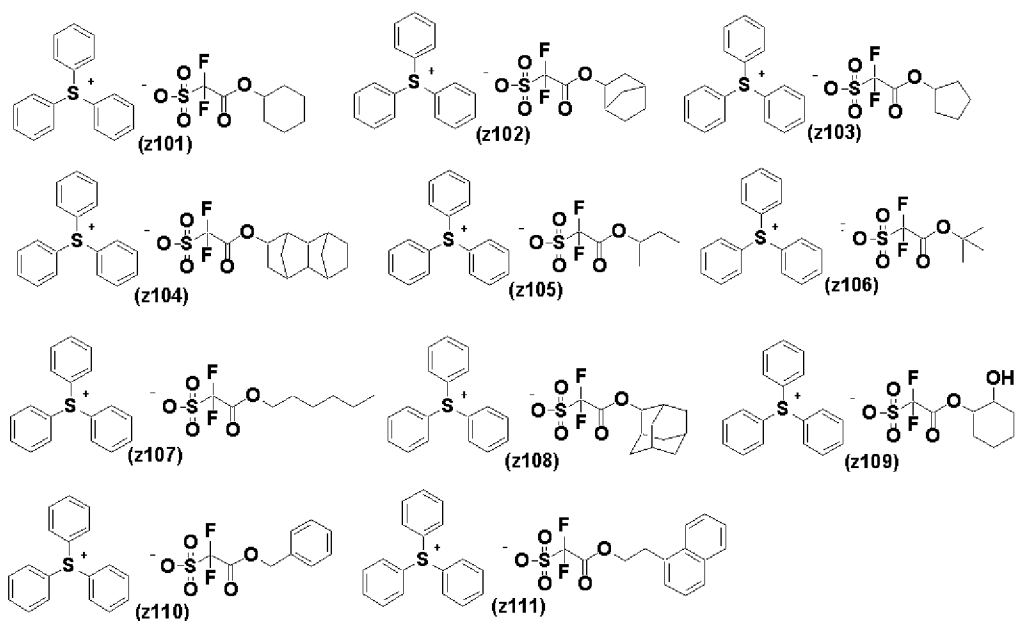
[0297]

[化86]

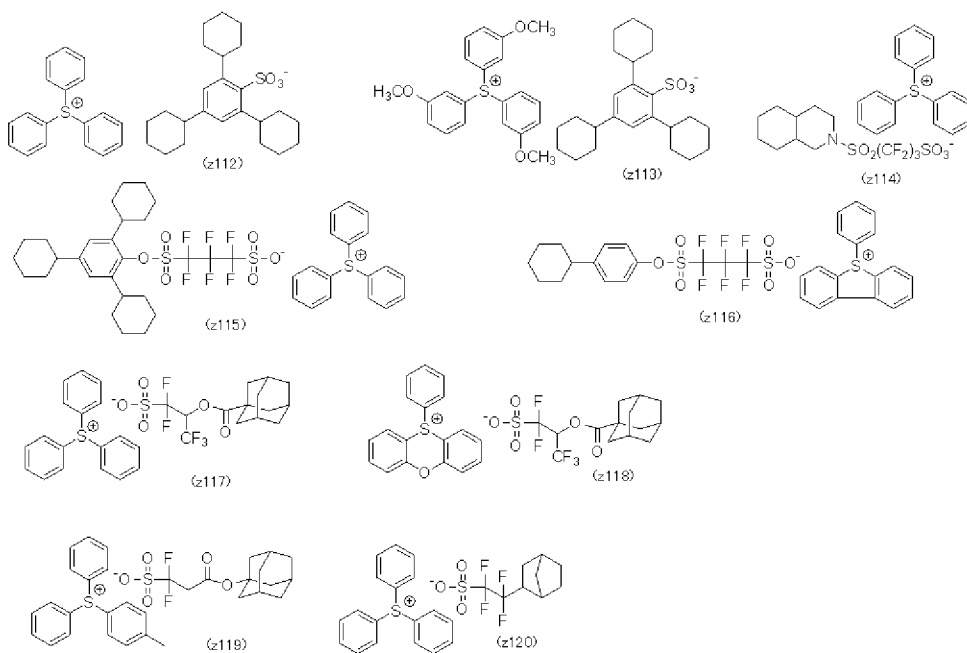


[0298]

[化87]

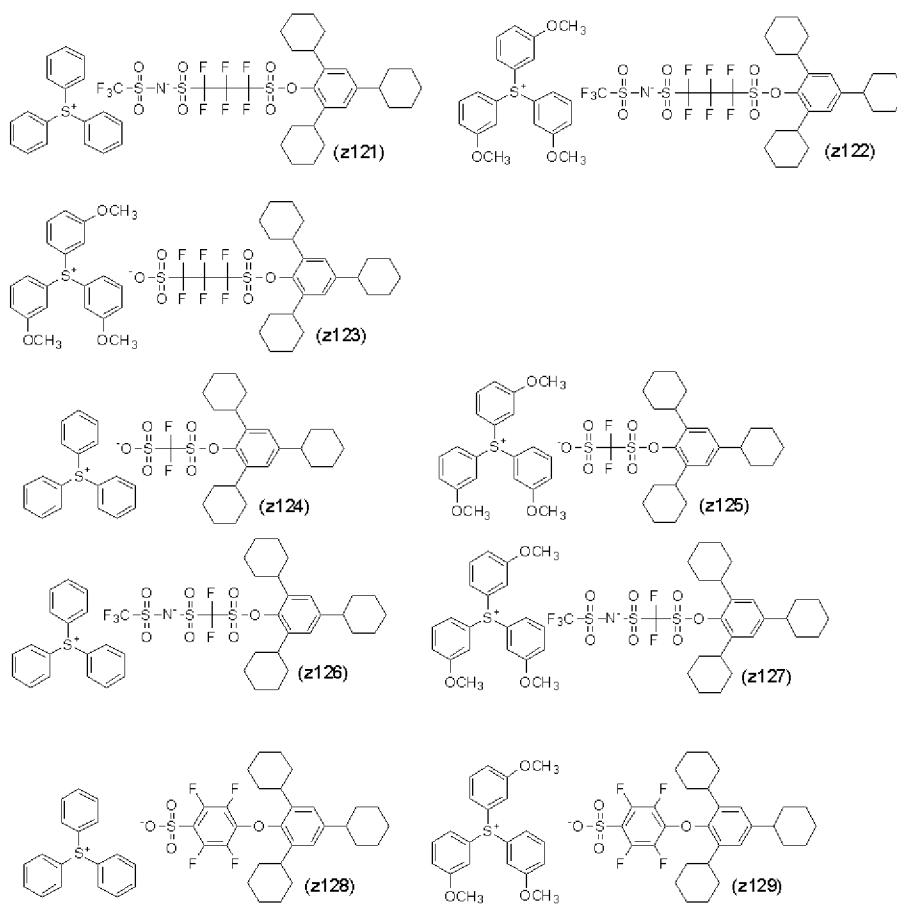


[0299] [化88]



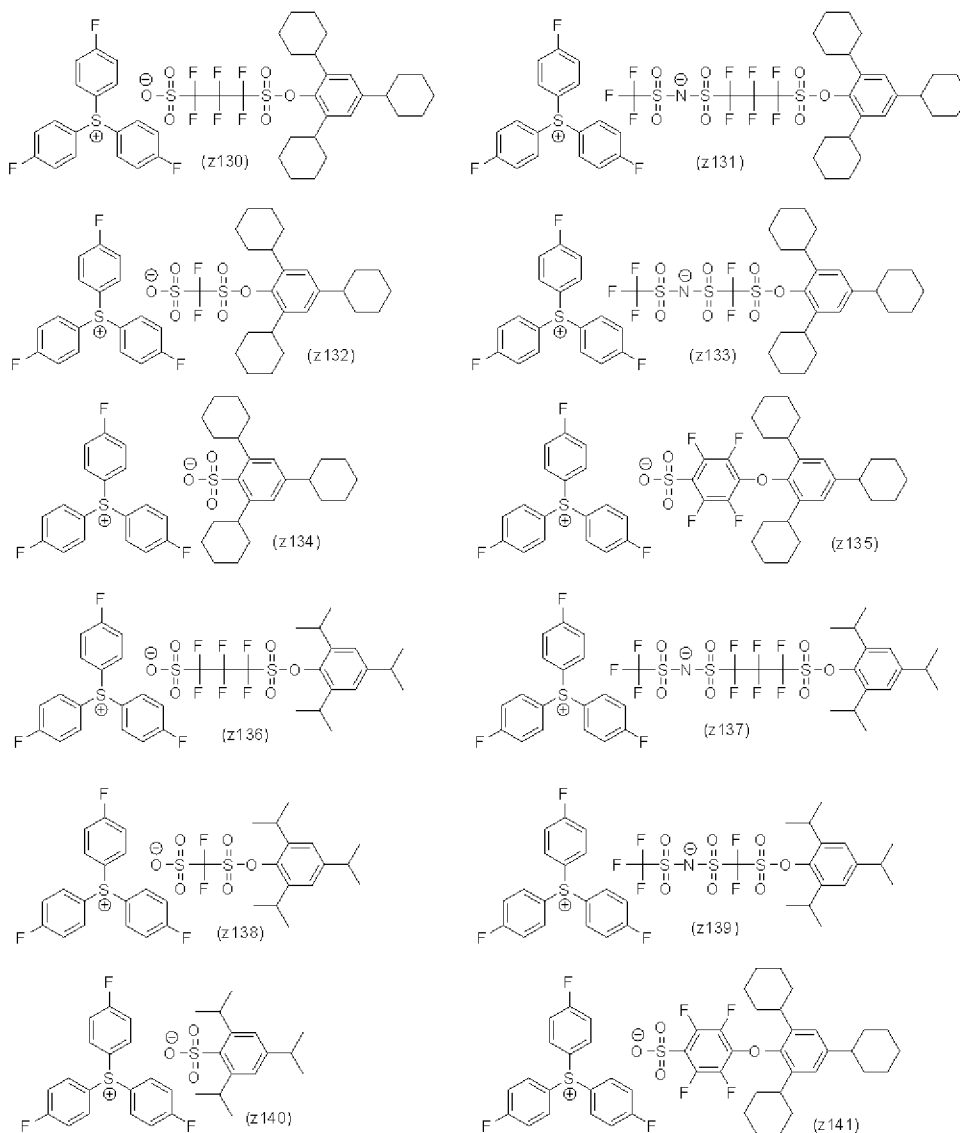
[0300]

[化89]



[0301]

## [化90]

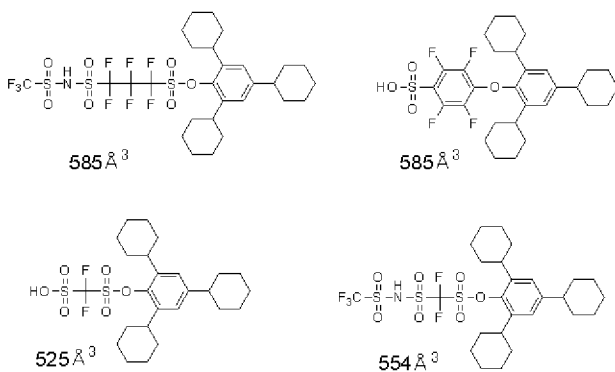


[0302] 本発明においては、前記酸を発生する化合物（B）は、露光で発生した酸の非露光部への拡散を抑制し解像性を良好にする観点から、電子線又は極紫外線の照射により、体積 $240\text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸を発生する化合物であることが好ましく、体積 $300\text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸を発生する化合物であることがより好ましく、体積 $350\text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸を発生する化合物であることが更に好ましく、体積 $400\text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸を発生する化合物であることが特に好ましい。ただし、感度や塗布溶剤溶解性の観点から、上記体積は、 $2000\text{ \AA}^3$ 以下であることが好ましく、 $1500\text{ \AA}^3$ 以下であることが更に好ましい。上記体積の値は、富士通株式会社製の「WinMOPAC

」を用いて求めた。すなわち、まず、各例に係る酸の化学構造を入力し、次に、この構造を初期構造としてMM3法を用いた分子力場計算により、各酸の最安定立体配座を決定し、その後、これら最安定立体配座についてPM3法を用いた分子軌道計算を行うことにより、各酸の「*accessible volume*」を計算することができる。

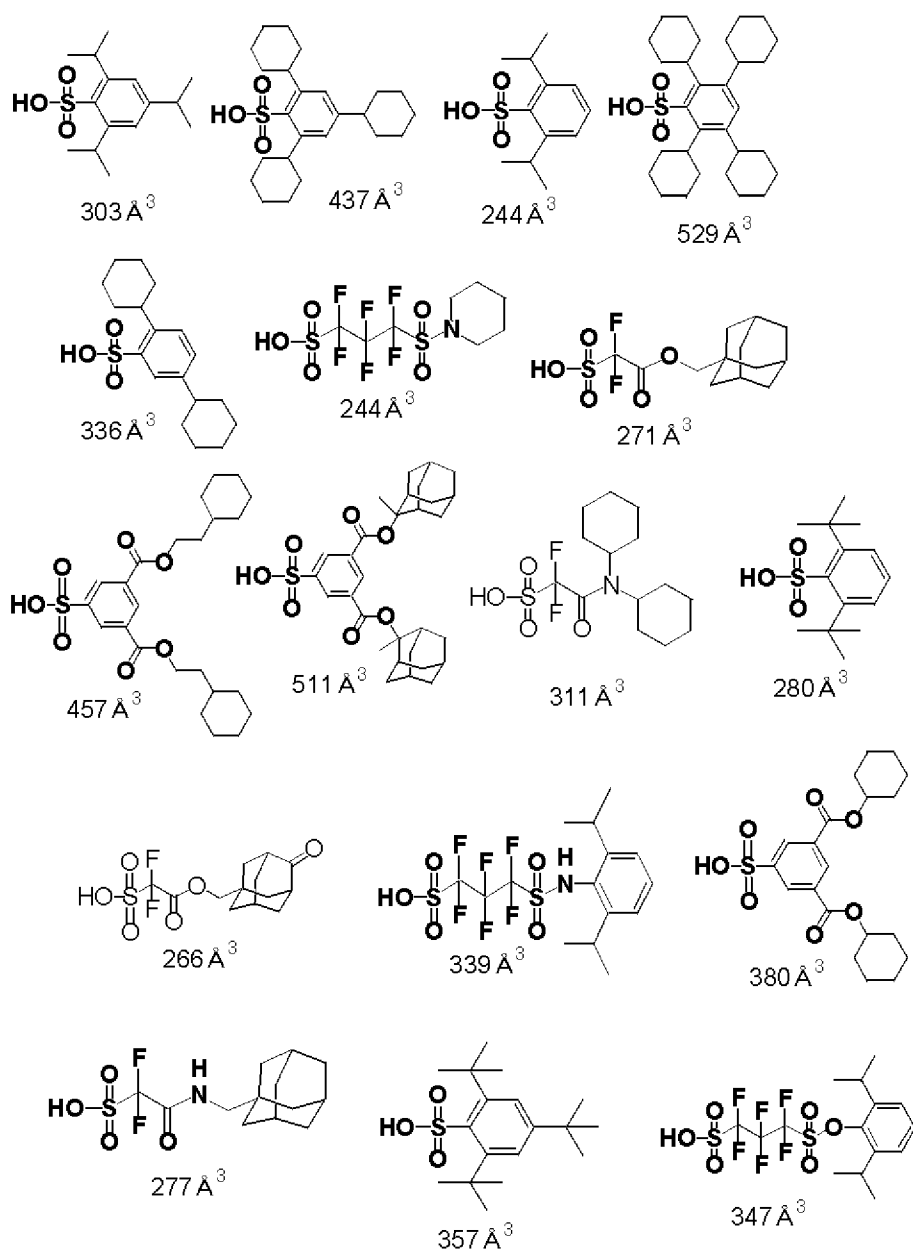
以下に本発明において、特に好ましい酸発生剤を以下に例示する。なお、例の一部には、体積の計算値を付記している（単位  $\text{\AA}^3$ ）。なお、ここで求めた計算値は、アニオン部にプロトンが結合した酸の体積値である。

[0303] [化91]



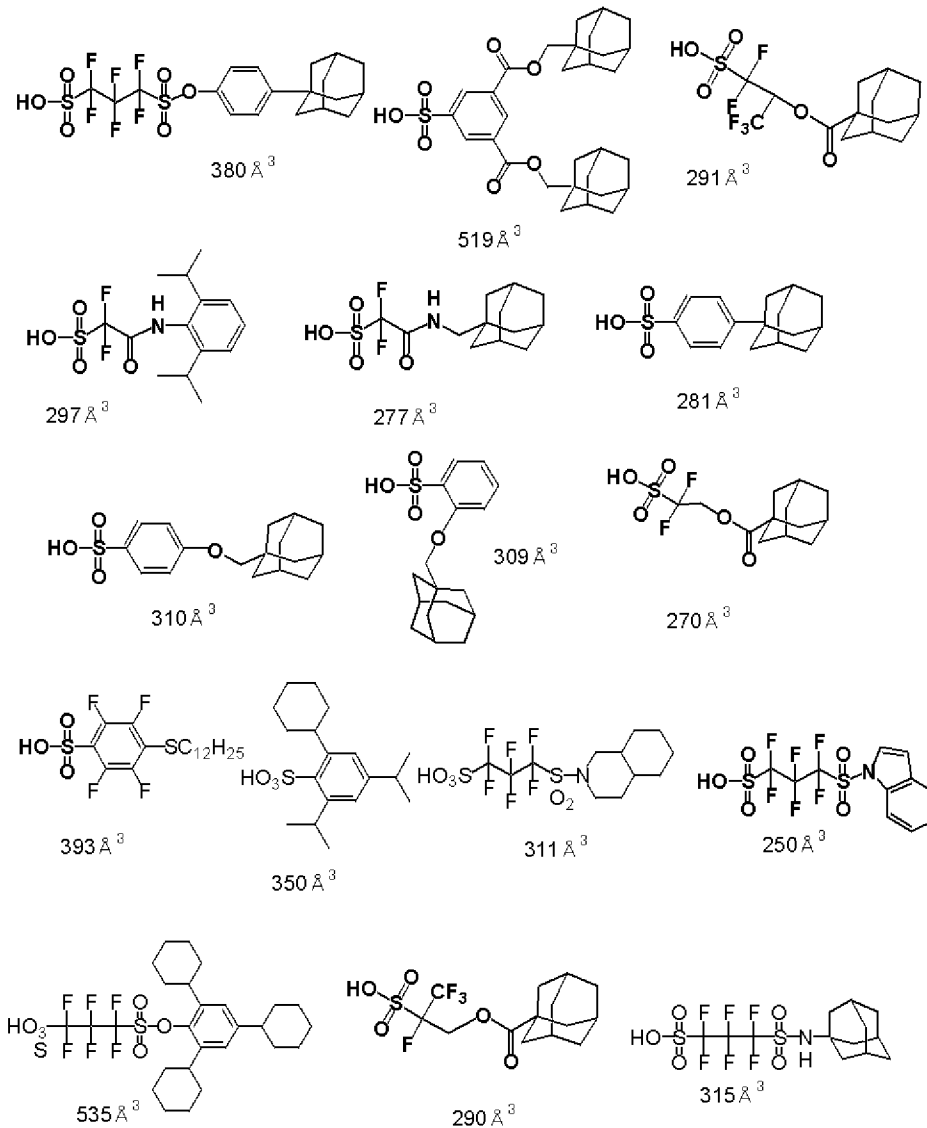
[0304]

[化92]



[0305]

[化93]



[0306] 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。

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

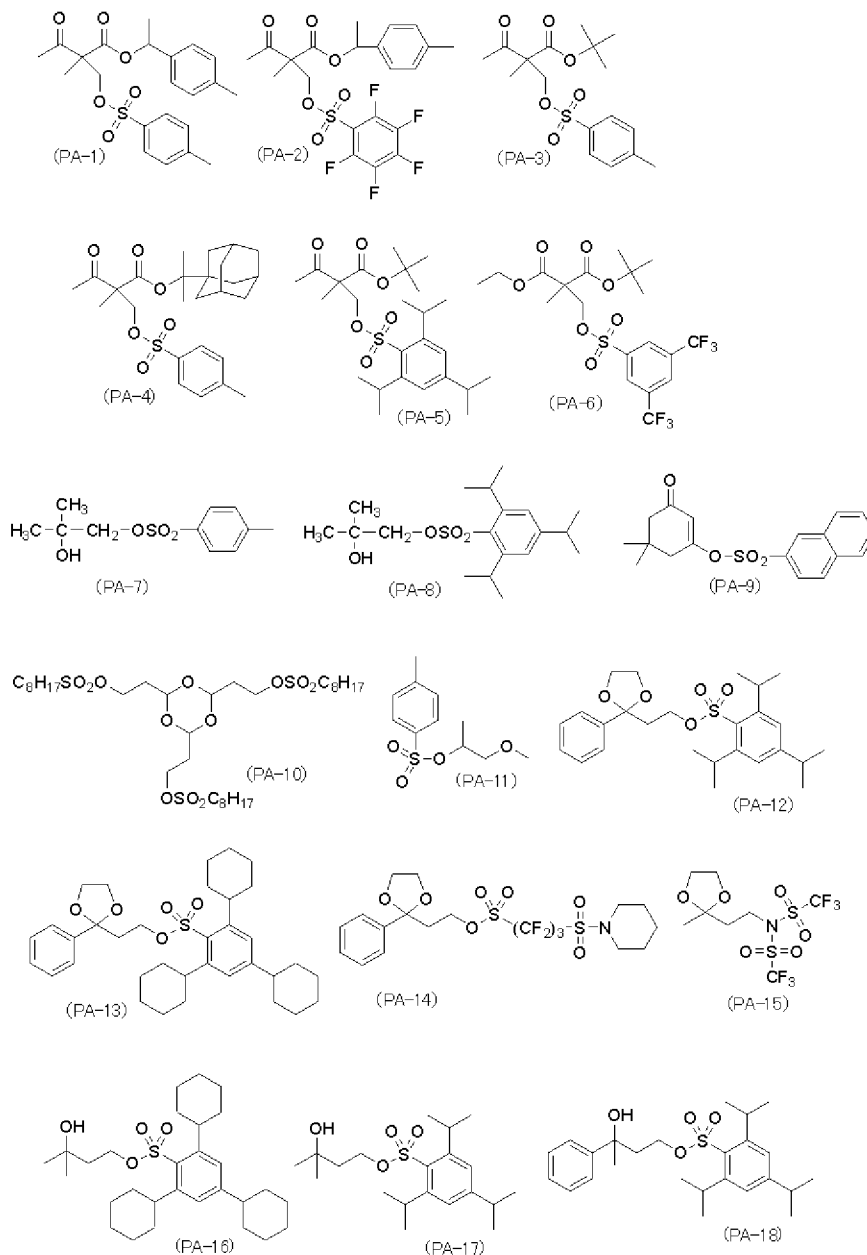
[0307] [3] 酸の作用により分解して酸を発生する化合物

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。

[0308] 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。

[0309] [化94]



[0310] 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、前記感電子線性又は感極紫外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。

[0311] [4] (C) 溶剤（塗布溶媒）

本発明における組成物は溶剤（C）を含有することが好ましい。

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（ $\gamma$ -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。

[0312] 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。

[0313] 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。

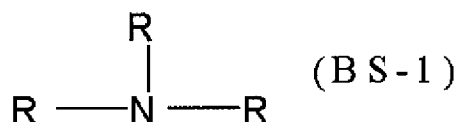
[0314] [5] 塩基性化合物

本発明に係る感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物は、塩基性化合物を更に含んでいてもよい。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。

[0315] 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。

[0316] （１）一般式（BS-1）により表される化合物

[0317] [化95]



[0318] 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。

[0319] 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。

[0320] 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。

[0321] 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、アリールオキシ基、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。

[0322] 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。

[0323] 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。

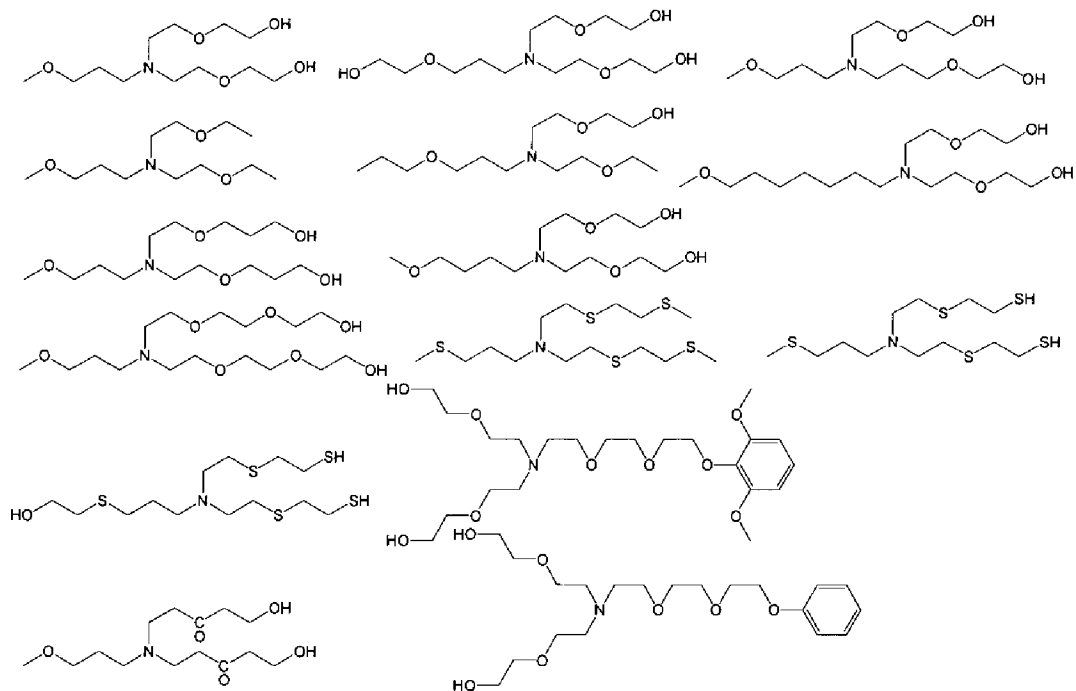
[0324] また、一般式（BS-1）により表される好ましい塩基性化合物として、少なくとも1つのRがヒドロキシ基で置換されたアルキル基であるものが挙げられる。具体的には、例えば、トリエタノールアミン及びN, N-ジヒドロキシエチルアニリンが挙げられる。

[0325] 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。

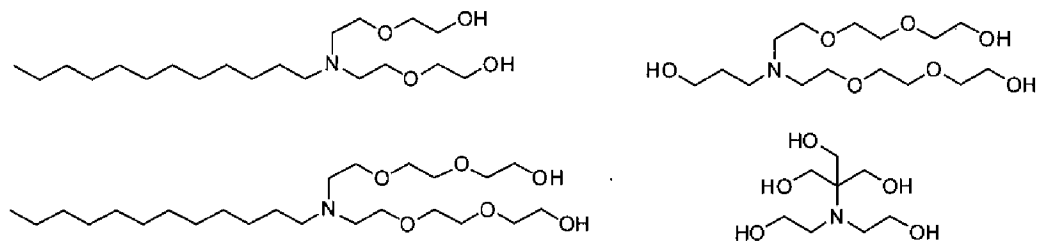
[0326] 一般式（BS-1）で表される塩基性化合物のうち、そのようなヒドロキシ基や酸素原子等を有するものの例としては、例えば、以下のものが挙げ

られる。

[0327] [化96]



[0328] [化97]



[0329] (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。

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。

[0330] 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。

[0331] 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

ン及びN-(2-アミノエチル)モルフォリンが挙げられる。

[0332] 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。

[0333] (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。

[0334] 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-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-が特に好ましい。

[0335] 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 2007/0224539 A1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。

[0336] 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。

[0337] (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-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、ヒドロキシド、カルボキシレート、ハライド、スルホネート、ボレート及びフォスフェートが挙げられる。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。

[0338] 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。

[0339] 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。

[0340] 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。

[0341] 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。

ヒドロキシドの場合、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。

[0342] (5) プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、電子線又は極紫外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、電子線又は極紫外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(PA)ともいう〕を更に含んでもよい。

[0343] 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、 $\pi$ 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。 $\pi$ 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。

[0344] [化98]



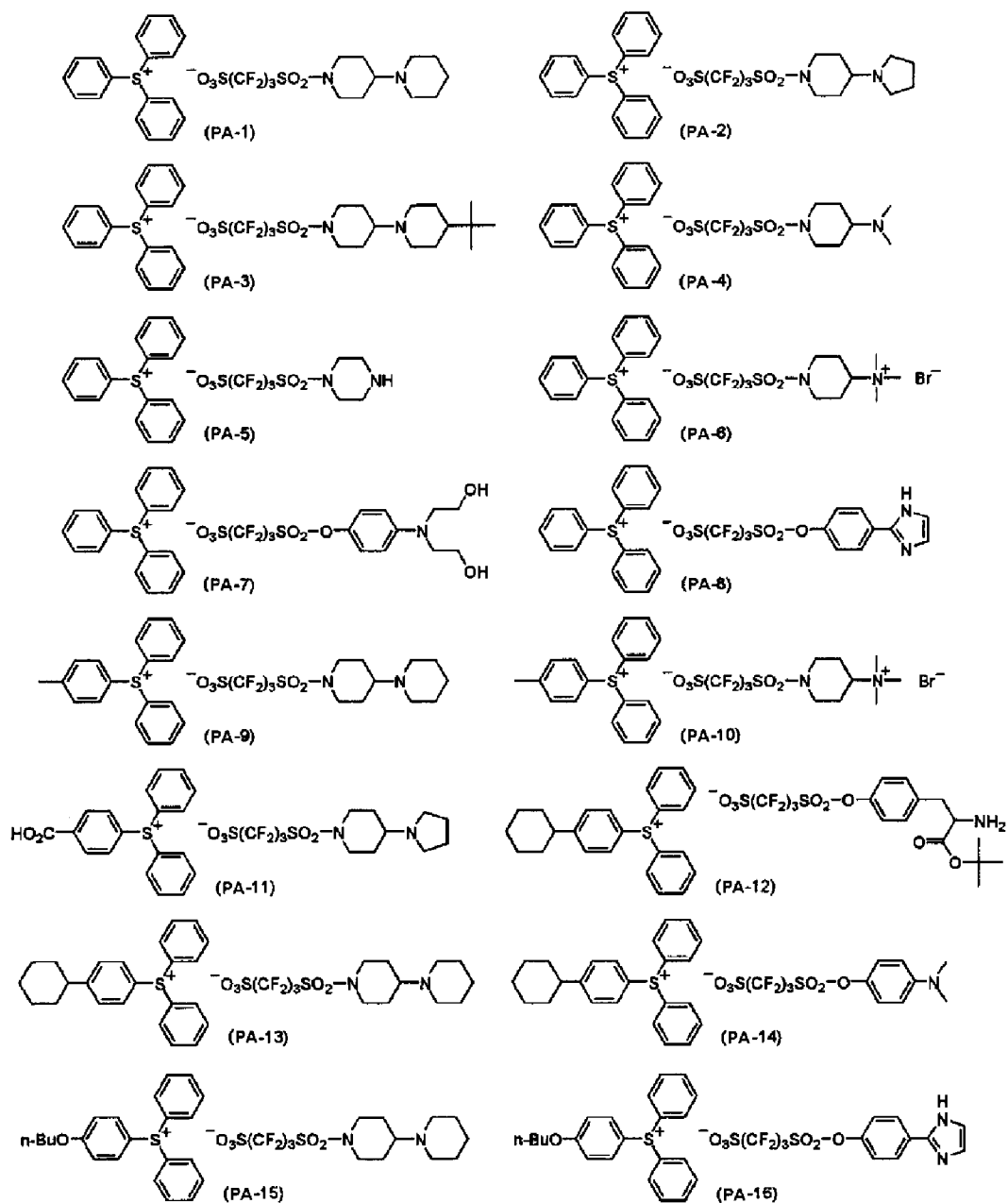
[0345] プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル、アザクラウンエーテル、1～3級アミン、ピリジン、イミダゾール、ピラジン構造などを挙げることができる。

[0346] 化合物（P A）は、電子線又は極紫外線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する。ここで、プロトンアクセプター性の低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性への変化とは、プロトンアクセプター性官能基にプロトンが付加することに起因するプロトンアクセプター性の変化であり、具体的には、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物（P A）とプロトンからプロトン付加体が生成する時、その化学平衡に於ける平衡定数が減少することを意味する。

[0347] 以下、化合物（P A）の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

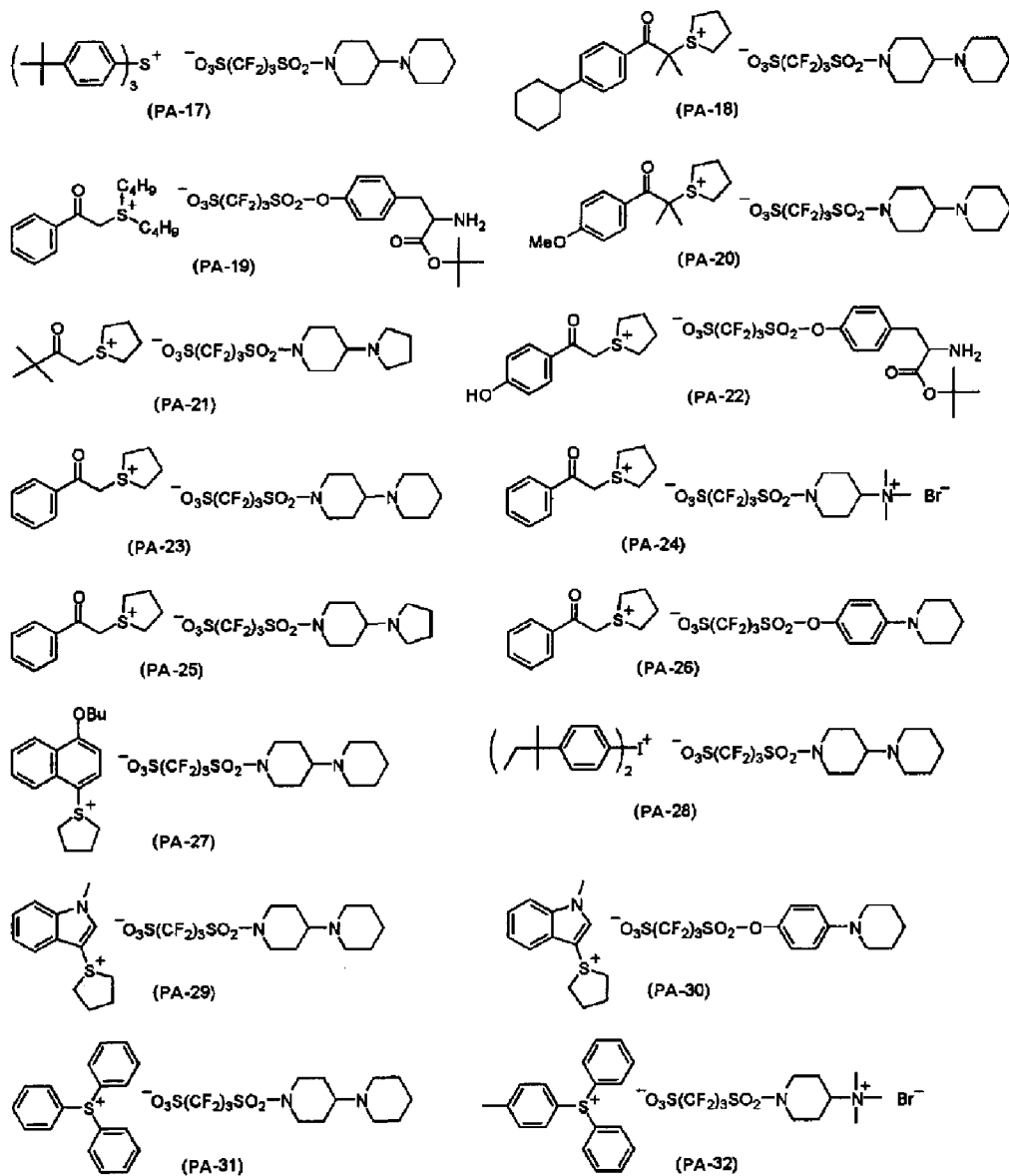
[0348]

[化99]



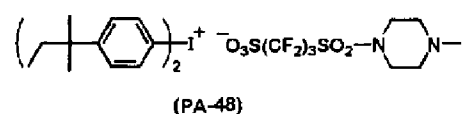
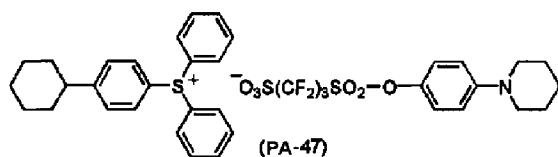
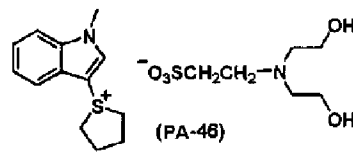
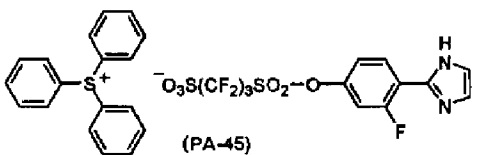
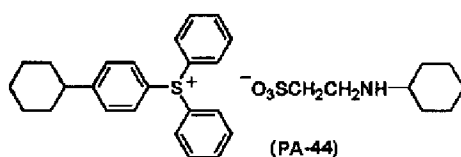
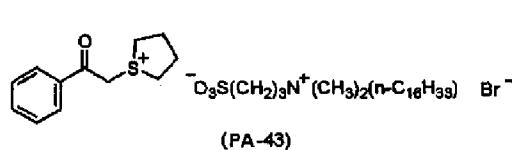
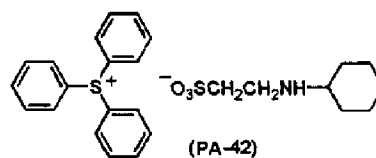
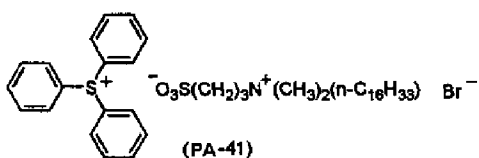
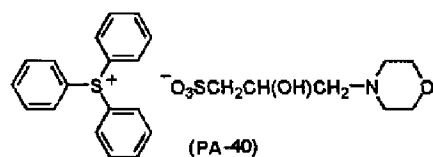
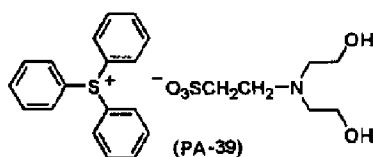
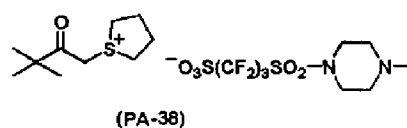
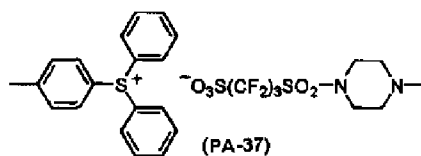
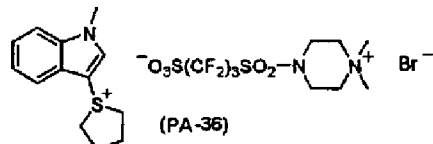
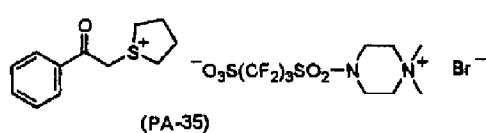
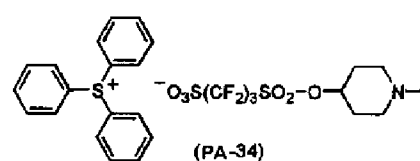
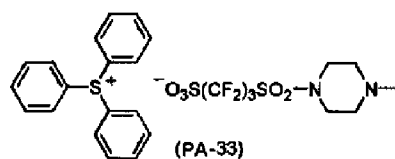
[0349]

[化100]



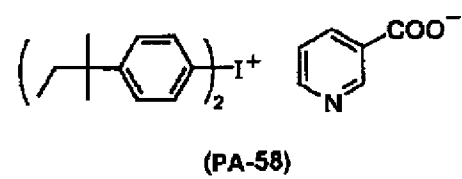
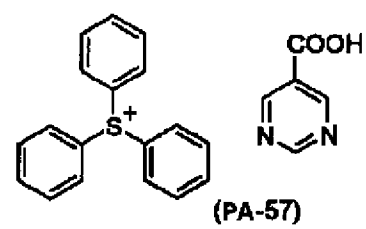
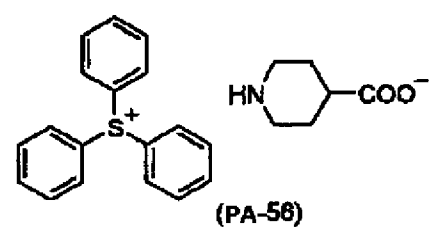
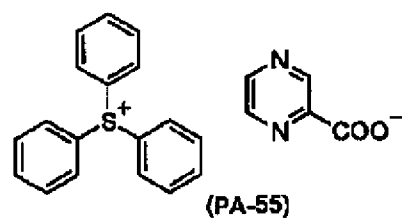
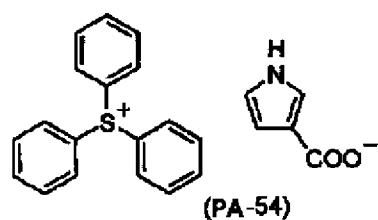
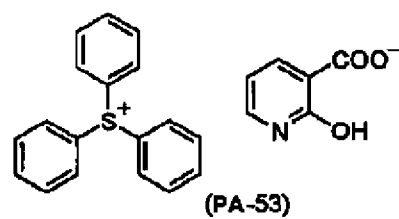
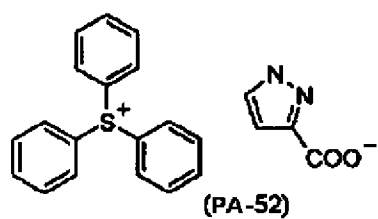
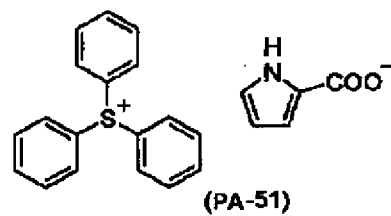
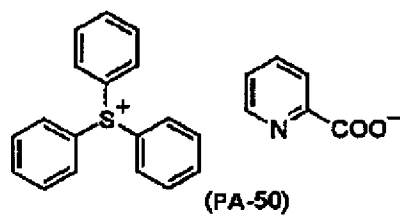
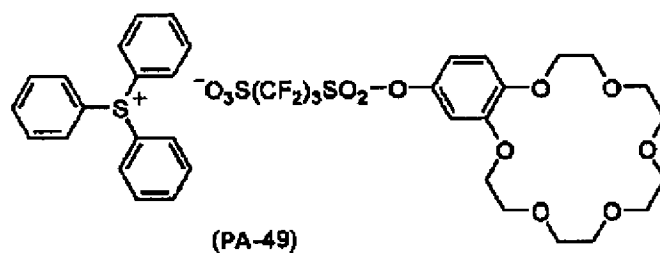
[0350]

[化101]



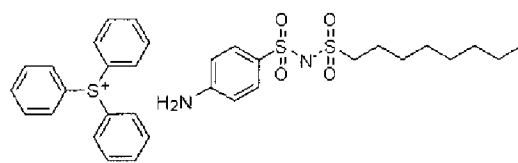
[0351]

[化102]

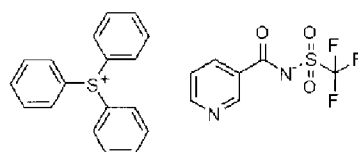


[0352]

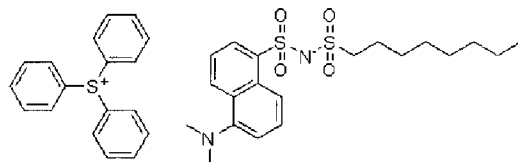
[化103]



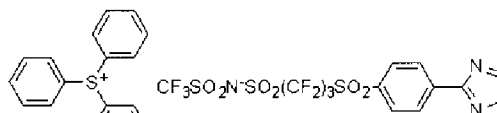
(PA-59)



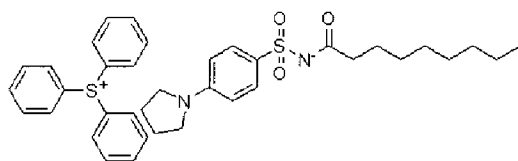
(PA-60)



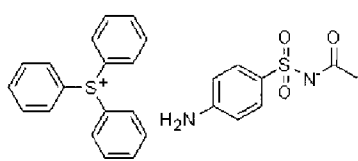
(PA-61)



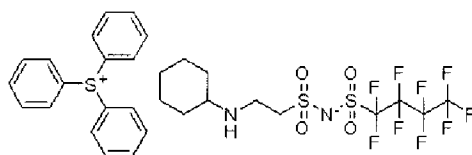
(PA-62)



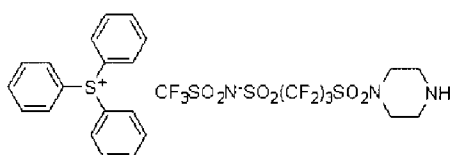
(PA-63)



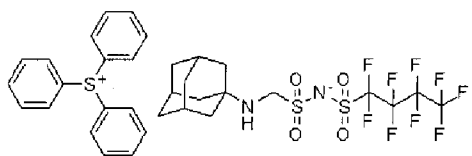
(PA-64)



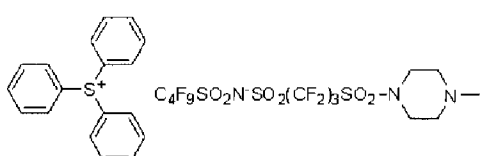
(PA-65)



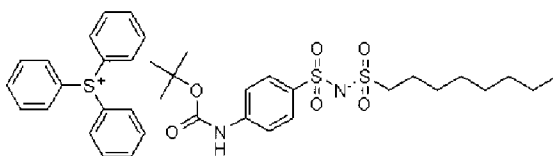
(PA-66)



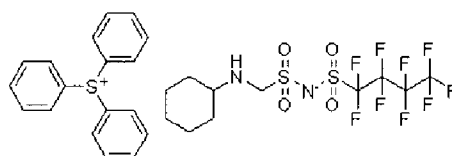
(PA-67)



(PA-68)



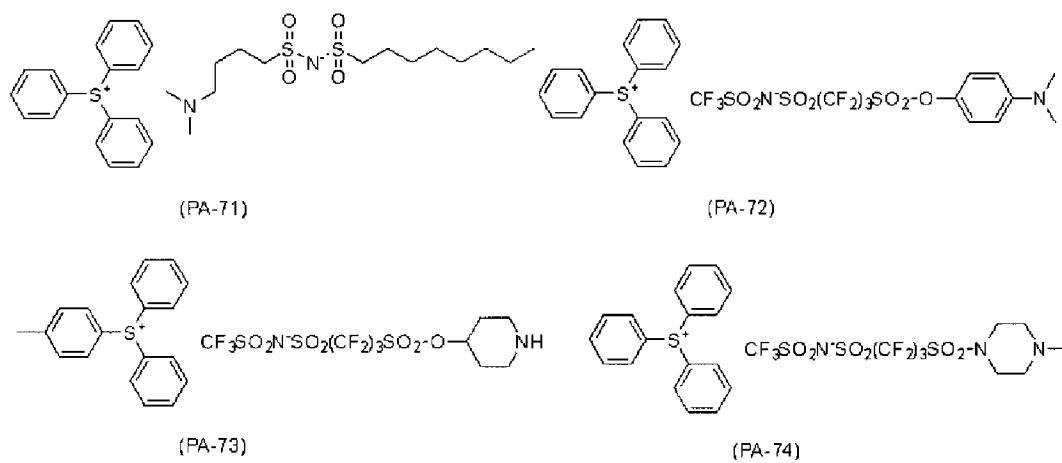
(PA-69)



{PA-70}

[0353]

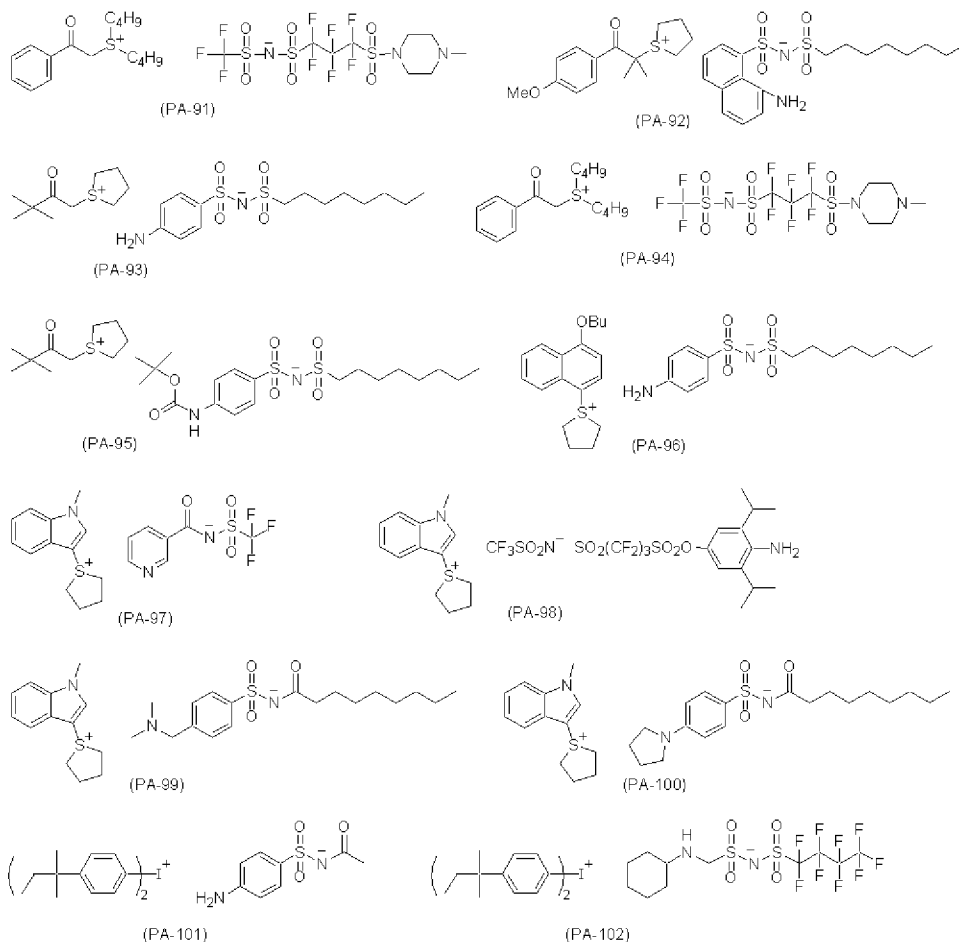
[化104]



[0354]

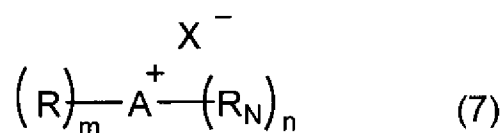


## [化106]



[0356] また、本発明においては、一般式（PA-1）で表される化合物を発生する化合物以外の化合物（PA）も適宜選択可能である。例えば、イオン性化合物であって、カチオン部にプロトンアクセプター部位を有する化合物を用いてもよい。より具体的には、下記一般式（7）で表される化合物などが挙げられる。

[0357] [化107]



[0358] 式中、Aは硫黄原子又はヨウ素原子を表す。

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

Rは、アリール基を表す。

R<sub>N</sub>は、プロトンアクセプター性官能基で置換されたアリール基を表す。

X<sup>-</sup>は、対アニオンを表す。

[0359] X<sup>-</sup>の具体例としては、上述した一般式（Z 1）におけるZ<sup>-</sup>と同様のものが挙げられる。

R及びR<sub>N</sub>のアリール基の具体例としては、フェニル基が好ましく挙げられる。

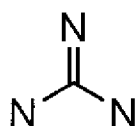
[0360] R<sub>N</sub>が有するプロトンアクセプター性官能基の具体例としては、前述の式（P A - 1）で説明したプロトンアクセプター性官能基と同様である。

[0361] 本発明の組成物において、化合物（P A）の組成物全体中の配合率は、全固形分中0.1～10質量%が好ましく、より好ましくは1～8質量%である。

[0362] （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。

[0363] [化108]



[0364] 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<sub>a</sub>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。

[0365] このような強い塩基性のため、酸の拡散性を抑制し、優れたパターン形状の形成に寄与することができる。

[0366] なお、ここで「pK<sub>a</sub>」とは、水溶液中でのpK<sub>a</sub>のことを表し、例えば

、化学便覧（11）（改訂4版、1993年、日本化学会編、丸善株式会社）に記載のものであり、この値が低いほど酸強度が大きいことを示している。水溶液中での $pK_a$ は、具体的には、無限希釈水溶液を用い、25℃での酸解離定数を測定することにより実測することができ、また、下記ソフトウェアパッケージ1を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を、計算により求めることもできる。本明細書中に記載した $pK_a$ の値は、全て、このソフトウェアパッケージを用いて計算により求めた値を示している。

[0367] ソフトウェアパッケージ1：Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris (1994–2007 ACD/Labs)。

[0368] 本発明において、 $\log P$ とは、 $n$ -オクタノール／水分配係数（ $P$ ）の対数値であり、広範囲の化合物に対し、その親水性／疎水性を特徴づけることのできる有効なパラメータである。一般的には実験によらず計算によって分配係数は求められ、本発明においては、CSCHEMDRAW Ultra Ver. 8.0 software package (Crippen's fragmentation method) により計算された値を示す。

[0369] また、グアニジン化合物（A）の $\log P$ が10以下であることが好ましい。上記値以下であることによりレジスト膜中に均一に含有させることができる。

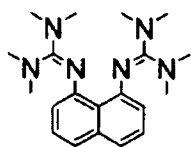
[0370] 本発明におけるグアニジン化合物（A）の $\log P$ は2～10の範囲であることが好ましく、3～8の範囲であることがより好ましく、4～8の範囲であることが更に好ましい。

[0371] また、本発明におけるグアニジン化合物（A）はグアニジン構造以外に窒素原子を有さないことが好ましい。

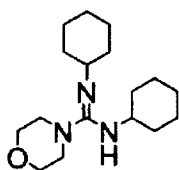
[0372] 以下、グアニジン化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0373]

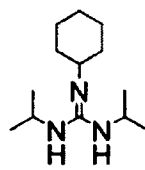
[化109]



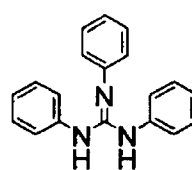
Log P: 4.29



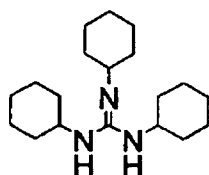
Log P: 3.32



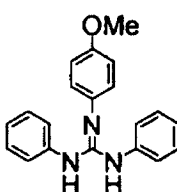
Log P: 3.1



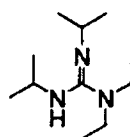
Log P: 5.24



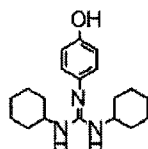
Log P: 4.89



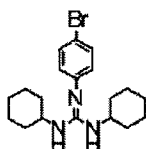
Log P: 5.11



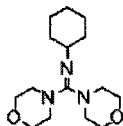
Log P: 2.61



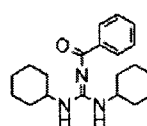
Log P: 4.61



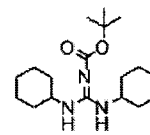
Log P: 5.83



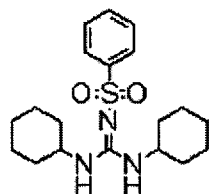
Log P: 1.75



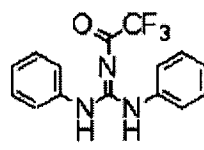
Log P: 4.95



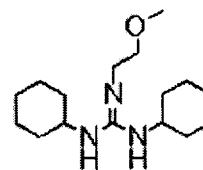
Log P: 4.51



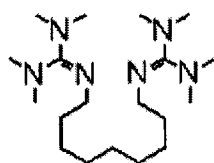
Log P: 4.55



Log P: 4.43



Log P: 3.18



Log P: 4.4

[0374] (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。

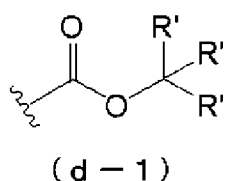
[0375] 酸の作用により脱離する基としては特に限定されないが、アセタール基、カルボネート基、カルバメート基、3級エステル基、3級水酸基、ヘミアミナルエーテル基が好ましく、カルバメート基、ヘミアミナルエーテル基であることが特に好ましい。

[0376] 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。

[0377] 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。

[0378] 化合物（D）は、窒素原子上に保護基を有するカルバメート基を有しても良い。カルバメート基を構成する保護基としては、下記一般式（d-1）で表すことができる。

[0379] [化110]



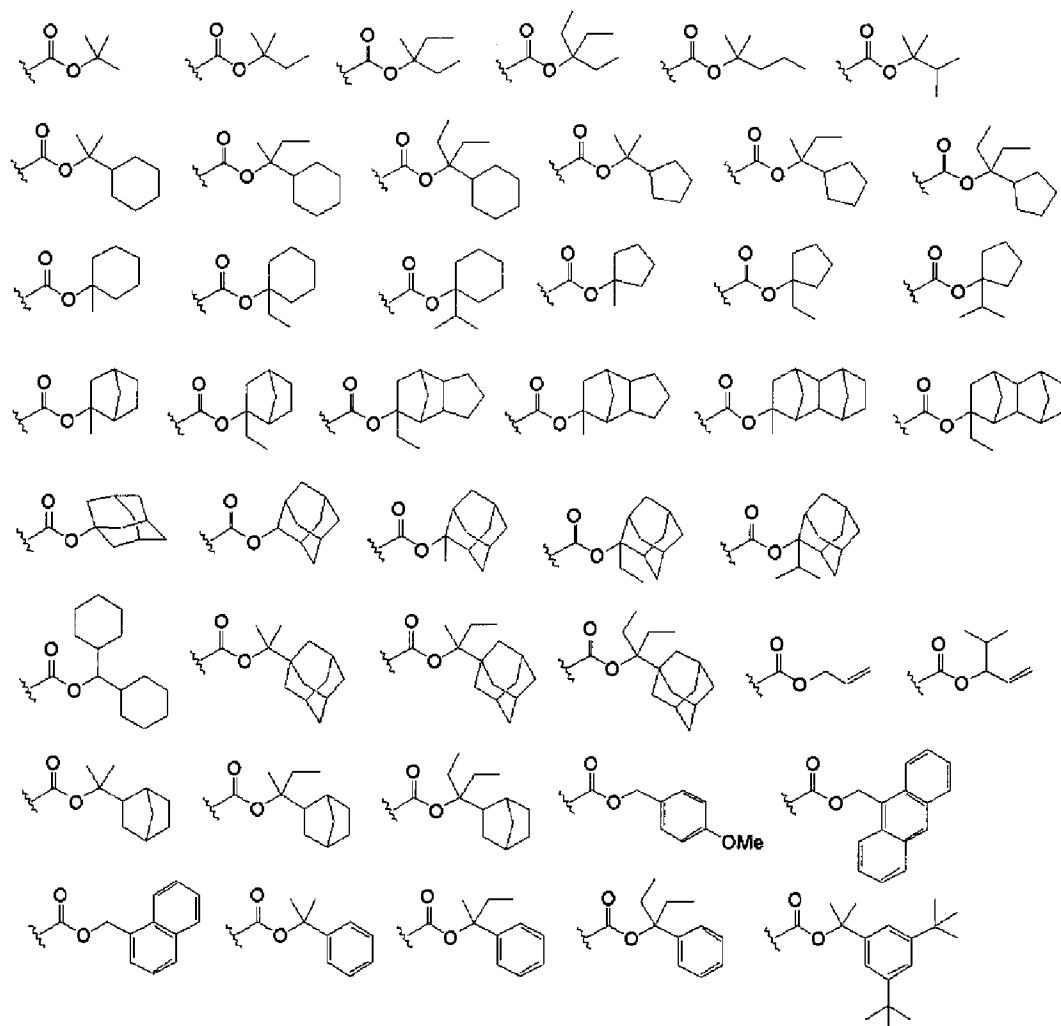
[0380] 一般式（d-1）において、

R' は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖状又は分岐状アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアルコキシアルキル基を表す。R' は相互に結合して環を形成していても良い。

[0381] R' として好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。より好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基である。

このような基の具体的な構造を以下に示す。

[0382] [化111]

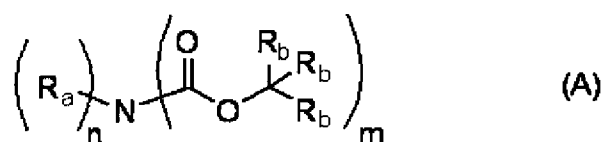


[0383] 化合物（D）は、塩基性化合物と一般式（d-1）で表される構造を任意に組み合わせることで構成することも出来る。

[0384] 化合物（D）は、下記一般式（A）で表される構造を有するものであることが特に好ましい。

[0385] なお、化合物（D）は、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物であるかぎり、前記の塩基性化合物に相当するものであってもよい。

[0386] [化112]



[0387] 一般式 (A) において、R<sub>a</sub>は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。また、 $n = 2$  のとき、2つのR<sub>a</sub>は同じでも異なってもよく、2つのR<sub>a</sub>は相互に結合して、2価の複素環式炭化水素基（好ましくは炭素数20以下）若しくはその誘導体を形成していてもよい。

[0388] R<sub>b</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシアルキル基を示す。但し、 $-C(R_b)(R_b)(R_b)$ において、1つ以上のR<sub>b</sub>が水素原子のとき、残りのR<sub>b</sub>の少なくとも1つはシクロプロピル基、1-アルコキシアルキル基又はアリール基である。

[0389] 少なくとも2つのR<sub>b</sub>が結合して脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式炭化水素基若しくはその誘導体を形成していてもよい。

[0390]  $n$ は0～2の整数を表し、 $m$ は1～3の整数を表し、 $n + m = 3$ である。

[0391] 一般式 (A) において、R<sub>a</sub>及びR<sub>b</sub>が示すアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は、ヒドロキシ基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。R<sub>b</sub>が示すアルコキシアルキル基についても同様である。

[0392] 前記R<sub>a</sub>及び／又はR<sub>b</sub>のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基（これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、上記官能基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい）としては、

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

シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シク

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

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

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

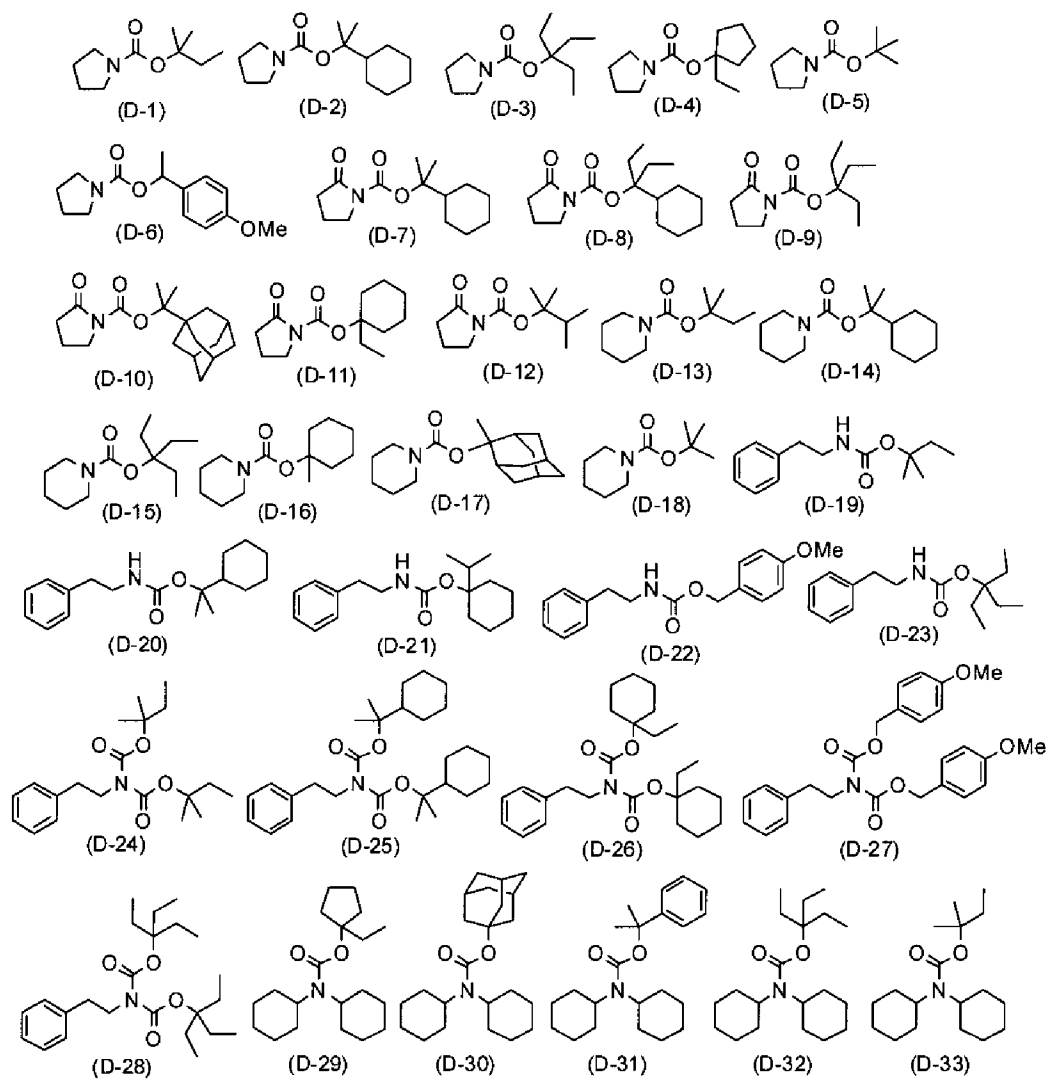
[0393] また、前記R<sup>a</sup>が相互に結合して、形成する2価の複素環式炭化水素基（好ましくは炭素数1～20）若しくはその誘導体としては、例えば、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、1,2,3,6-テトラヒドロピリジン、ホモピペラジン、4-アザベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、5-アザベンゾトリアゾール、1H-1,2,3-トリアゾール、1,4,7-トリアザシクロノナン、テトラゾール、7-アザインドール、インダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾ[1,2-*a*]ピリジン、（1

S, 4 S) - (+) - 2, 5 - ジアザビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、1, 5, 7 - トリアザビシクロ [4. 4. 0] デック-5-エン、インドール、インドリン、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロキノキサリン、パーヒドロキノリン、1, 5, 9 - トリアザシクロドデカン等の複素環式化合物に由来する基、これらの複素環式化合物に由来する基を直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基、シクロアルカンに由来する基、芳香族化合物に由来する基、複素環化合物に由来する基、ヒドロキシ基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基の1種以上或いは1個以上で置換した基等が挙げられる。

[0394] 本発明における特に好ましい化合物 (D) を具体的に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

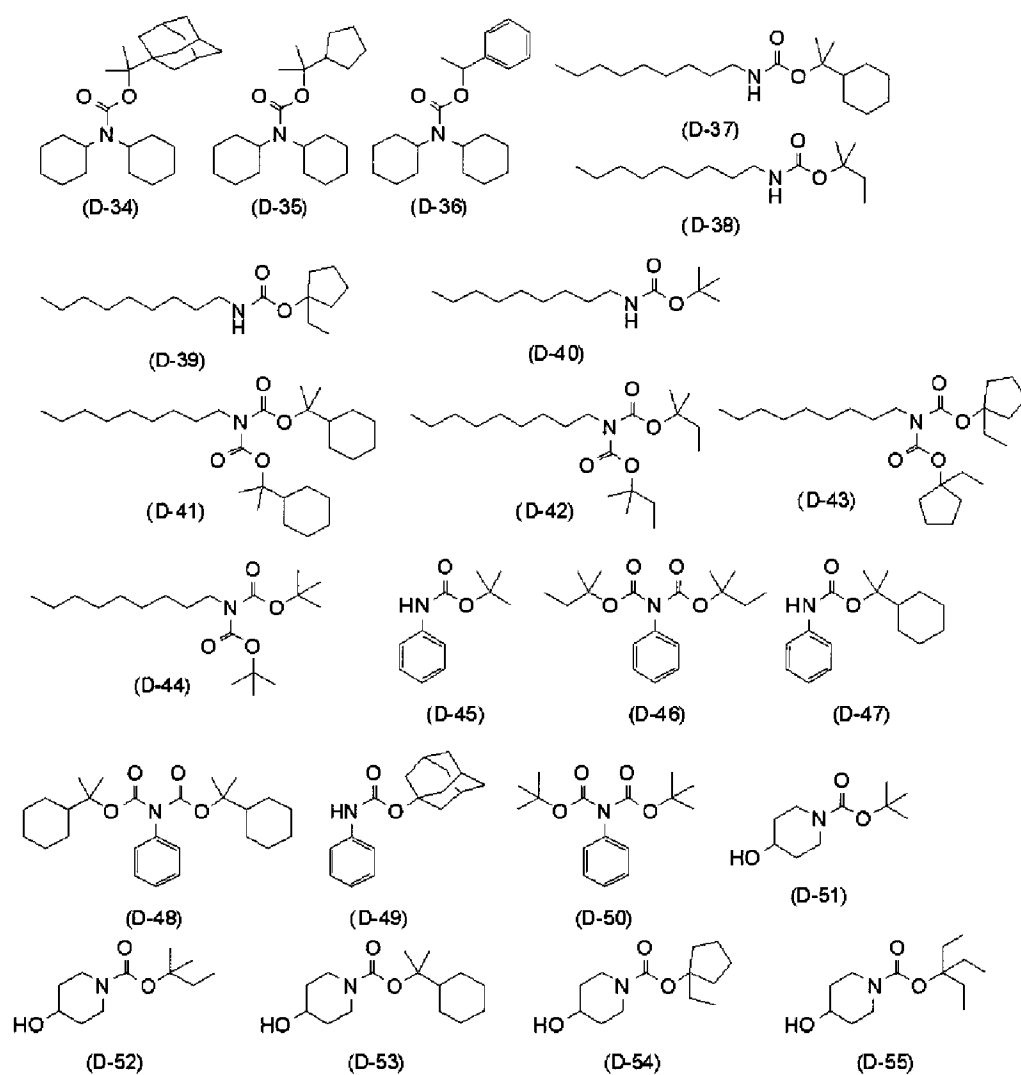
[0395]

[化113]



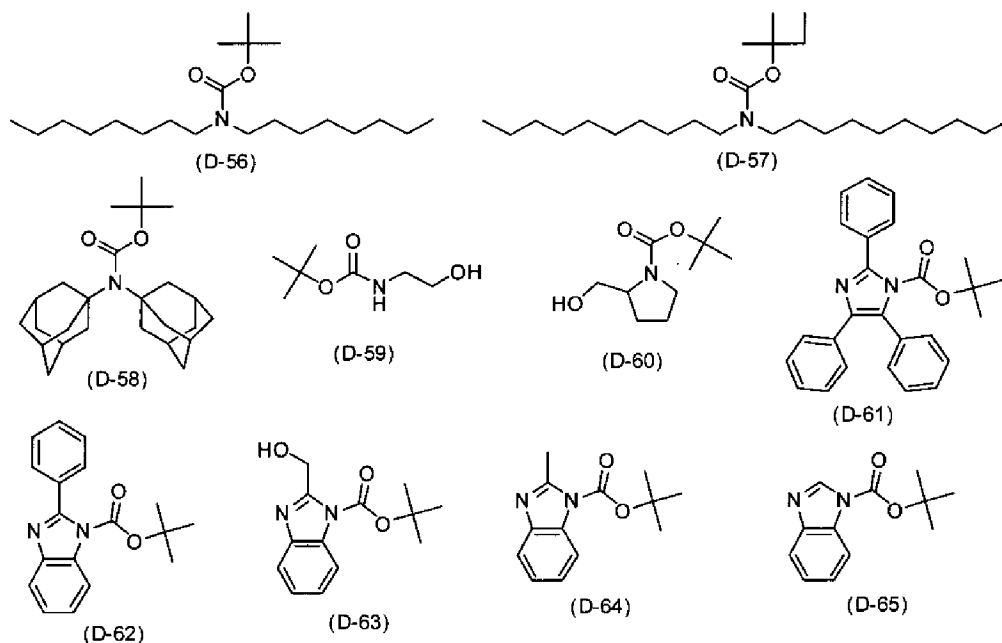
[0396]

[化114]



[0397]

[化115]



[0398] 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。

[0399] 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。

[0400] 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。

[0401] 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2002-3

63146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。

[0402] 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。

[0403] 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。

[0404] 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。

[0405] 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、0.01~10.0質量%であることが好ましく、0.1~8.0質量%であることがより好ましく、0.2~5.0質量%であることが特に好ましい。

[0406] 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。

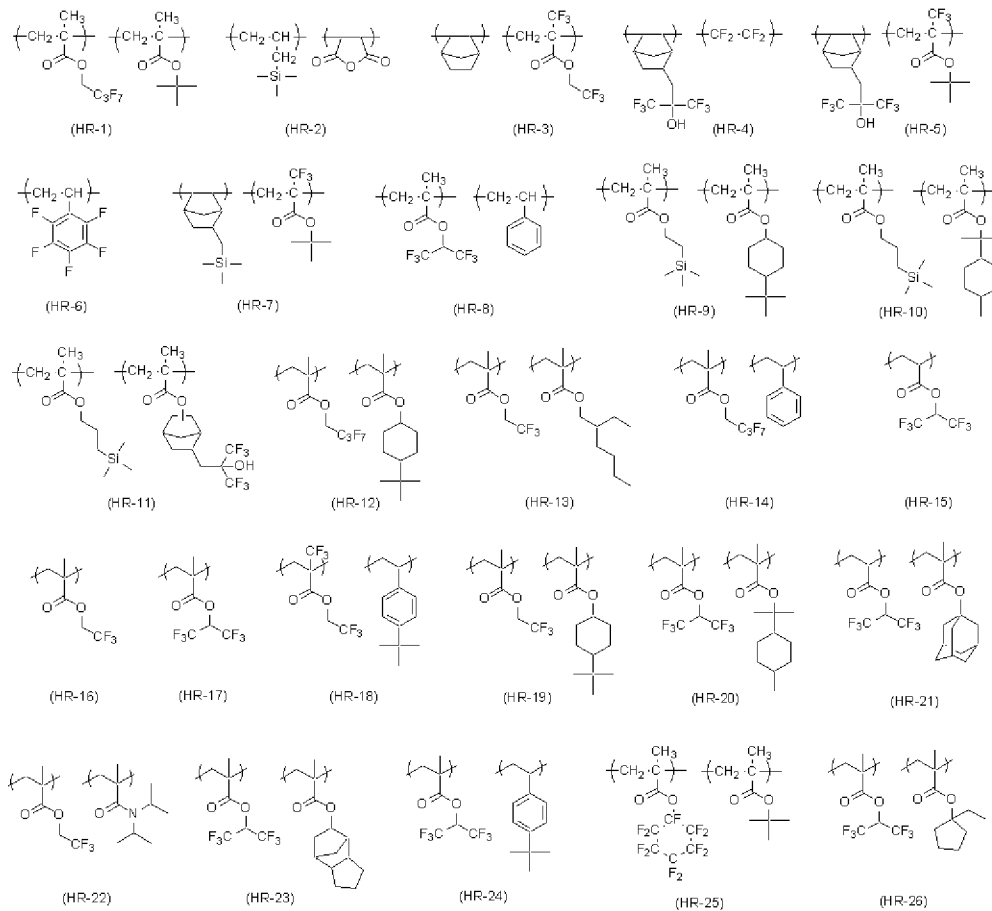
[0407] [6] 疎水性樹脂（HR）

本発明の感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物は、上記樹脂（A）とは別に疎水性樹脂（HR）を有していてもよい。

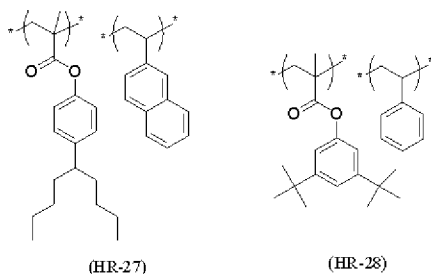
上記疎水性樹脂（HR）は、膜表面に偏在するために、フッ素原子を有する基、珪素原子を有する基、又は炭素数5以上の炭化水素基を含有することが好ましい。これらの基は樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換してい

てもよい。以下に疎水性樹脂（HR）の具体例を示す。

[0408] [化116]



[0409] [化117]



[0410] 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。

[0411] [7] 界面活性剤

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

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

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

[0412] 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。

[0413] 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。

- [0414] 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。

- [0415] 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。

[0416] 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。

[0417] [8] 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。

[0418] 本発明における感電子線性又は感極紫外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スラフネスに優れたレジストパターンを形成することが可能になる。その理由は明らかではないが、恐らく、固形分濃度を10質量%以下、好ましくは5.7質量%以下とすることで、レジスト溶液中での素材、特に光酸発生剤の凝集が抑制され、その結果として、均一なレジスト膜が形成できたものと考えられる。

固形分濃度とは、感電子線性又は感極紫外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。

[0419] 本発明における感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物は、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 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.03\ \mu\text{m}$ 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。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。

#### <組成物キット>

本発明は、前述したトップコート組成物と感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物とを含む組成物キットにも関する。

この組成物キットは本発明のパターン形成方法に好適に適用し得る。

また、本発明は、上記組成物キットを用いて形成されたレジスト膜にも関する。

#### [0420] （液浸露光）

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、電子線又は極紫外線の照射時に、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。

[0421] 液浸露光する際に使用する液浸液について、以下に説明する。

液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつレジスト膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう、屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さ

といった点から水を用いるのが好ましい。

また、更に屈折率が向上できるという点で屈折率 1.5 以上の媒体を用いることもできる。この媒体は、水溶液でもよく有機溶剤でもよい。

液浸液として水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させるために、ウェハ上のレジスト膜を溶解させず、かつレンズ素子の下面の光学コートに対する影響が無視できる添加剤（液体）を僅かな割合で添加しても良い。その添加剤としては水とほぼ等しい屈折率を有する脂肪族系のアルコールが好ましく、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。水とほぼ等しい屈折率を有するアルコールを添加することにより、水中のアルコール成分が蒸発して含有濃度が変化しても、液体全体としての屈折率変化を極めて小さくできるといった利点を得られる。一方で、屈折率が水と大きく異なる不純物が混入した場合、レジスト膜上に投影される光学像の歪みを招くため、使用する水としては、蒸留水が好ましい。更にイオン交換フィルター等を通して濾過を行った純水を用いてもよい。

[0422] 水の電気抵抗は、 $18.3\text{ M}\Omega\text{ cm}$ 以上であることが望ましく、TOC（有機物濃度）は $20\text{ ppb}$ 以下であることが望ましく、脱気処理をしていることが望ましい。

また、液浸液の屈折率を高めることにより、リソグラフィー性能を高めることが可能である。このような観点から、屈折率を高めるような添加剤を水に加えたり、水の代わりに重水（ $\text{D}_2\text{O}$ ）を用いてもよい。

[0423] [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、本発明に記載の感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物に由

来するレジスト膜は残存しない。

[0424] また、本発明は、上記した本発明のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法、及び、この製造方法により製造された電子デバイスにも関する。

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

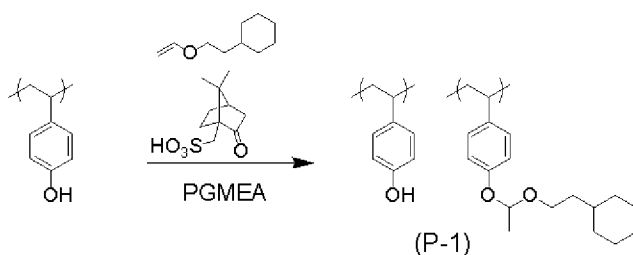
## 実施例

[0425] 以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0426] [合成例1：樹脂（P-1）の合成]

ポリ（p-ヒドロキシスチレン）（VP-2500、日本曹達株式会社製）20.0gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）80.0gに溶解した。この溶液に、2-シクロヘキシルエチルビニルエーテル10.3g及びカンファースルホン酸10mgを加え、室温（25℃）で3時間攪拌した。84mgのトリエチルアミンを加え、しばらく攪拌した後、反応液を酢酸エチル100mLの入った分液ロートに移した。この有機層を蒸留水50mLで3回洗浄後、有機層をエバポレーターで濃縮した。得られたポリマーをアセトン300mLに溶解した後、ヘキサン3000gに滴下再沈して、沈殿をろ過することで、（P-1）を17.5g得た。

[0427] [化118]

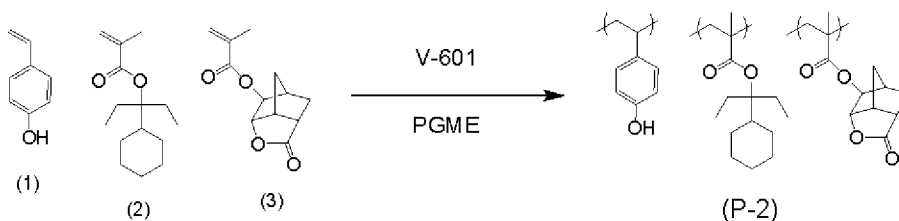


[0428] [合成例2：樹脂（P-2）の合成]

p-アセトキシスチレン10.00gを酢酸エチル40gに溶解させ、0℃に冷却し、ナトリウムメトキシド（28質量%メタノール溶液）4.76

g を 30 分かけて滴下して加え、室温で 5 時間攪拌した。酢酸エチルを加えて、有機相を蒸留水で 3 回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去して、p-ヒドロキシスチレン（下記式（1）で表される化合物、54 質量％酢酸エチル溶液）13.17 g を得た。得られた p-ヒドロキシスチレン（1）の 54 質量％酢酸エチル溶液 8.89 g（p-ヒドロキシスチレン（1）を 4.8 g 含有）、下記式（2）で表される化合物（神戸天然物化学（株）製）11.9 g、下記式（3）で表される化合物（ダイセル（株）製）2.2 g 及び重合開始剤 V-601（和光純薬工業（株）製）2.3 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）14.2 g に溶解させた。反応容器中に PGME 3.6 g を入れ、窒素ガス雰囲気下、85℃で先程調整した溶液を 4 時間かけて滴下した。反応溶液を 2 時間加熱攪拌した後、室温まで放冷した。得られた反応溶液を、ヘキサン／酢酸エチル（8／2（質量比））の混合溶液 889 g に滴下再沈して、沈殿をろ過することで、（P-2）を 15.0 g 得た。

[0429] [化119]



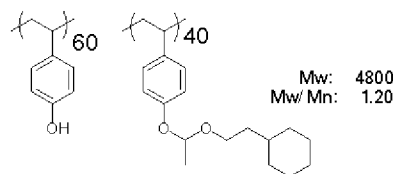
[0430] 以下、合成例 1 及び 2 と同様の方法を用いて、樹脂 P-3～P-14 を合成した。

以下、樹脂 P-1～P-14 のポリマー構造、重量平均分子量（Mw）、分散度（Mw／Mn）を示す。また、下記ポリマー構造の各繰り返し単位の組成比をモル比で示した。

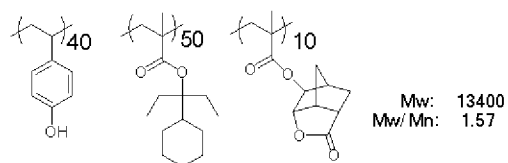
[0431]

## [化120]

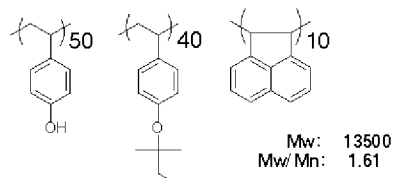
P-1



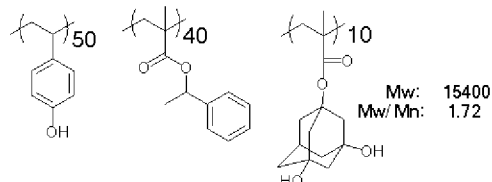
P-2



P-3

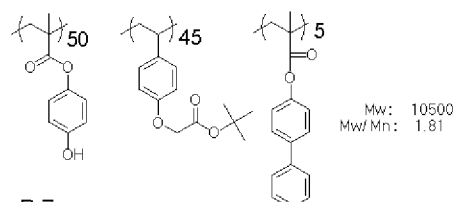


P-4

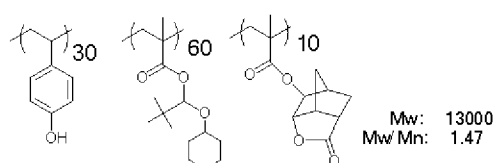


## [0432] [化121]

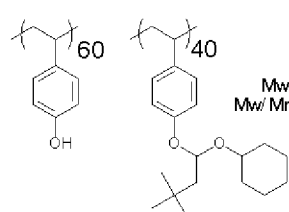
P-5



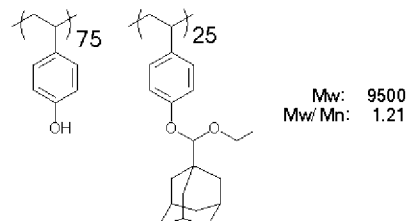
P-6



P-7

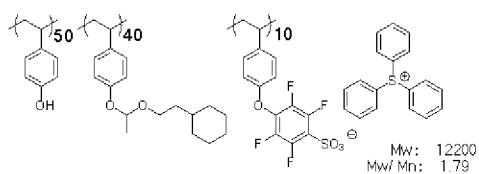


P-8

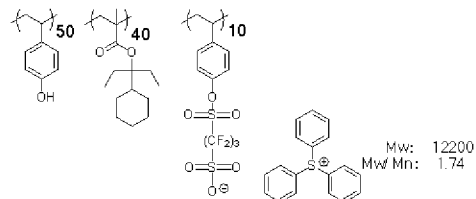


## [0433] [化122]

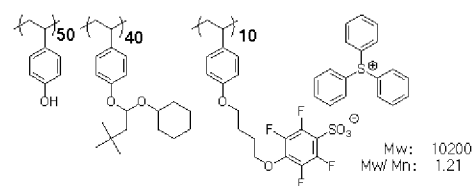
P-9



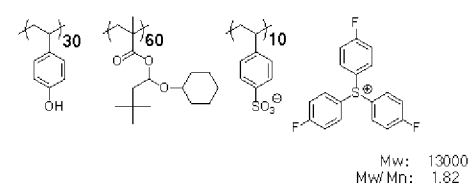
P-10



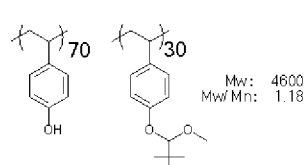
P-11



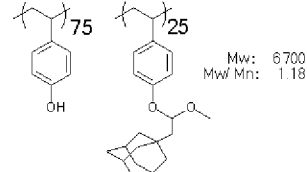
P-12



P-13



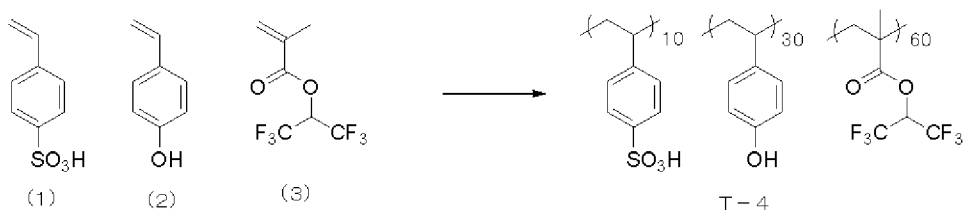
P-14



## [0434] [合成例3：トップコート用の樹脂T-4の合成]

下記スキームに従って合成した。

## [0435] [化123]



[0436] 1-メトキシ-2-プロパノール 32.5 gを窒素気流下、80℃に加熱した。この液を攪拌しながら、モノマー(1) 1.53 g、モノマー(2) 3.00 g、モノマー(3) 11.81 g、1-メトキシ-2-プロパノール 32.5 g、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル〔V-601、和光純薬工業(株)製〕1.61 gの混合溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃で更に4時間攪拌した。反応液を放冷後、多量のヘキサンで再沈殿・真空乾燥を行うことで、トップコート用の樹脂T-4を20.5 g得た。

[0437] 樹脂T-4と同様にして、樹脂T-1、T-2、T-3、T-7、T-10、T-13、T-14、T-16、T-17、T-18、T-21、T-23、T-25を合成した。合成したポリマー構造は具体例として前掲の通りである。

また、前述のように合成し、後述の実施例で使用する各樹脂の重量平均分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)を下表に示す。

## [0438]

[表1]

|       | 重量平均分子量 | 分散度  |
|-------|---------|------|
| T- 1  | 15500   | 1.45 |
| T- 2  | 14000   | 1.68 |
| T- 3  | 16000   | 1.50 |
| T- 4  | 13000   | 1.45 |
| T- 7  | 18000   | 1.40 |
| T- 10 | 12000   | 1.52 |
| T- 13 | 11500   | 1.54 |
| T- 14 | 11000   | 1.48 |
| T- 16 | 13500   | 1.43 |
| T- 17 | 14000   | 1.55 |
| T- 18 | 20000   | 1.75 |
| T- 21 | 14000   | 1.76 |
| T- 23 | 8000    | 1.49 |
| T- 25 | 13000   | 1.65 |

[0439] 比較例用のトップコート樹脂として下記樹脂 R T - 1 及び R T - 2 を使用した。

R T - 1 : ポリ ( N - ビニルピロリドン )    L u v i s k o l    K 9 0 ( B A S F ジャパン ( 株 ) 製)

R T - 2 : ( ビニルアルコール 6 0 / 酢酸ビニル 4 0 ) 共重合体    S M R - 8 M ( 信越化学工業 ( 株 ) 製)

[0440] [光酸発生剤]

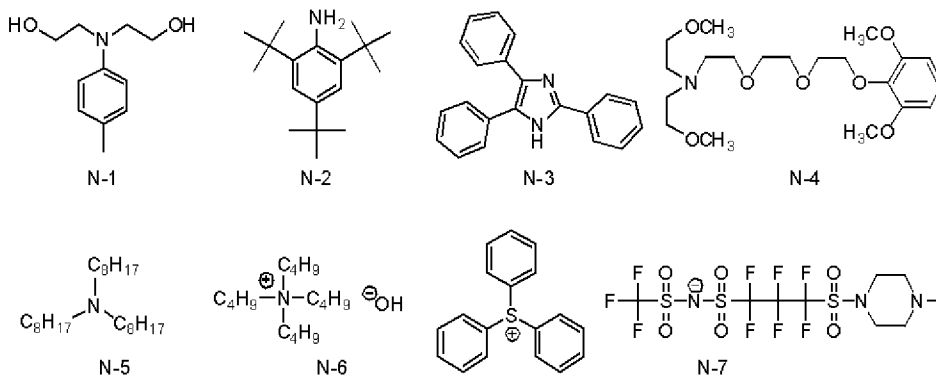
光酸発生剤としては先に挙げた酸発生剤 z 1 ~ z 1 4 1 から適宜選択して用いた。

[0441] [塩基性化合物]

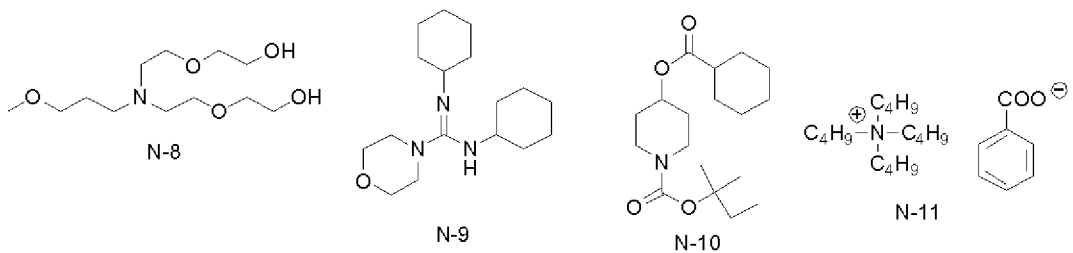
塩基性化合物としては、下記化合物 ( N - 1 ) ~ ( N - 1 1 ) の何れかを  
用いた。

[0442]

## [化124]



## [0443] [化125]



[0444] なお、上記化合物（N-7）は、上述した化合物（PA）に該当するものであり、特開2006-330098号公報の[0354]の記載に基づいて合成した。

## [0445] [界面活性剤]

界面活性剤としては、下記W-1～W-4を用いた。

W-1：メガファックR08（DIC（株）製；フッ素及びシリコン系）

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

W-3：トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製；フッ素系）

W-4：PF6320（OMNOVA社製；フッ素系）

## [0446] &lt;塗布溶剤&gt;

塗布溶剤としては、以下のものを用いた。

S1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）

S2：プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）

S3：乳酸エチル

## S 4 : シクロヘキサノン

[0447] [実施例 101～119、比較例 101～107（電子線（EB）露光（アルカリ現像ポジ））]

## (1) トップコート組成物の調製

下表に示したトップコート用樹脂を、メタノール、水又はその混合溶媒に溶解させ、これを  $0.1\ \mu\text{m}$  のポアサイズを有するポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して固形分濃度 1 質量%のトップコート組成物を調製した。

## (2) 感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物の塗液調製及び塗設

下表に示した組成を有する固形分濃度 3 質量%の塗液組成物を  $0.1\ \mu\text{m}$  孔径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物（レジスト組成物）溶液を得た。

この感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物を、予めヘキサメチルジシラン（HMDS）処理を施した 6 インチ Si ウェハ上に東京エレクトロン製スピンコーター Mark 8 を用いて塗布し、 $100^\circ\text{C}$ 、60 秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚  $100\ \text{nm}$  のレジスト膜を得た。

このレジスト膜上に上記調製したトップコート組成物をスピンコートで均一に塗布し、 $120^\circ\text{C}$  で 90 秒間ホットプレートにて加熱乾燥を行い、レジスト膜とトップコート層合計膜厚が  $140\ \text{nm}$  の膜を形成した。

## [0448] (3) EB 露光及び現像

上記 (2) で得られたトップコート層付きの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 HL 750、加速電圧  $50\ \text{KeV}$ ）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、 $110^\circ\text{C}$  で 60 秒間加熱した後、2.38 質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液を用いて 60 秒間浸漬した後、30 秒間、水でリンスして乾燥し、線幅  $60\ \text{nm}$  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。

[0449] (4) 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、解像力、LWR 及びパターン形状について評価した。

[0450] (4-1) 感度

線幅 60 nm のライン／スペース = 1 : 1 のパターンを解像する時の照射エネルギーを感度 (E<sub>op</sub>) とした。この値が小さいほど性能が良好であることを示す。

[0451] (4-2) 解像力

前記 E<sub>op</sub> におけるラインアンドスペースパターン（ライン：スペース = 1 : 1）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。この値が小さいほど性能が良好であることを示す。

[0452] (4-3) LWR

LWR は、前記 E<sub>op</sub> に於いて、ライン／スペース = 1 : 1 のレジストパターンの長手方向 0.5 μm の任意の 50 点について、線幅を計測し、その標準偏差を求め、3σ を算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

(4-4) 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 60 nm 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、テーパー、逆テーパーの 3 段階評価を行った。

評価結果を下記表に示す。

[0453]

[表2]

EB露光(アルカリ現像ボジ)での評価結果

|        | 樹脂<br>(A)             | 濃度    | 酸発生剤                 | 濃度 | 塩基性<br>化合物 | 濃度 | 溶剤 (C)   | 質量比      | 界面<br>活性剤             | 濃度   | トップコート<br>ポリマー         | 感度<br>( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) | 解像力<br>(nm) | LWR<br>(nm) | パターン<br>形状 |
|--------|-----------------------|-------|----------------------|----|------------|----|----------|----------|-----------------------|------|------------------------|-------------------------------------|-------------|-------------|------------|
| 実施例101 | P-1                   | 66.95 | z113                 | 30 | N-11       | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-2                    | 27.0                                | 40          | 3.8         | 矩形         |
| 実施例102 | P-1                   | 66.95 | z128                 | 30 | N-6        | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-2                   | 0.05 | T-4                    | 27.5                                | 40          | 3.8         | 矩形         |
| 実施例103 | P-2                   | 56.95 | z132                 | 40 | N-11       | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-14                   | 28.0                                | 40          | 3.9         | 矩形         |
| 実施例104 | P-3                   | 76.95 | z1                   | 20 | N-8        | 3  | S1/S3    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-21                   | 30.0                                | 45          | 4.3         | 矩形         |
| 実施例105 | P-4                   | 71.95 | z115                 | 25 | N-10       | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-2                   | 0.05 | T-16                   | 29.5                                | 45          | 4.1         | 矩形         |
| 実施例106 | P-5                   | 83.00 | z108                 | 15 | N-9        | 2  | S1/S2/S3 | 30/60/10 | 無し                    |      | T-23                   | 30.0                                | 45          | 4.2         | 矩形         |
| 実施例107 | P-6                   | 66.95 | z134                 | 30 | N-11       | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-4                    | 27.0                                | 40          | 3.8         | 矩形         |
| 実施例108 | P-6                   | 66.95 | z135                 | 30 | N-11       | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-4                   | 0.05 | T-14                   | 28.0                                | 40          | 3.9         | 矩形         |
| 実施例109 | P-7                   | 66.95 | z113                 | 30 | N-11       | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-10/T-13<br>=1:1(質量比) | 27.0                                | 40          | 3.8         | 矩形         |
| 実施例110 | P-7                   | 64.95 | z113/z4<br>=1:1(質量比) | 30 | N-7        | 5  | S1/S4    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-1                    | 28.5                                | 40          | 3.9         | 矩形         |
| 実施例111 | P-8                   | 75.95 | z99                  | 20 | N-3        | 4  | S1/S2    | 40/60    | W-2                   | 0.05 | T-17                   | 28.0                                | 40          | 3.9         | 矩形         |
| 実施例112 | P-8                   | 61.95 | z134                 | 35 | N-6        | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1/W-2<br>(1/1)(質量比) | 0.05 | T-2                    | 27.0                                | 40          | 3.8         | 矩形         |
| 実施例113 | P-9                   | 96.95 | 無し                   |    | N-4        | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-3                   | 0.05 | T-10                   | 28.0                                | 40          | 3.9         | 矩形         |
| 実施例114 | P-10                  | 96.95 | 無し                   |    | N-1        | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-7                    | 29.5                                | 45          | 4.1         | 矩形         |
| 実施例115 | P-11                  | 96.95 | 無し                   |    | N-2        | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-4                    | 28.0                                | 40          | 3.9         | 矩形         |
| 実施例116 | P-12                  | 96.95 | 無し                   |    | N-3        | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-25/T-18<br>=1:1(質量比) | 29.0                                | 45          | 4.0         | 矩形         |
| 実施例117 | P-13                  | 66.95 | z113                 | 30 | N-11       | 3  | S1/S4    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-2                    | 27.5                                | 40          | 3.7         | 矩形         |
| 実施例118 | P-13                  | 56.95 | z132                 | 40 | N-6        | 3  | S1/S4    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-4                    | 27.0                                | 40          | 3.8         | 矩形         |
| 実施例119 | P-14/P-7<br>=1:1(質量比) | 66.95 | z99                  | 30 | N-5        | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-3                    | 29.5                                | 45          | 4.1         | 矩形         |
| 比較例101 | P-1                   | 66.95 | z113                 | 30 | N-11       | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | 無し                     | 32.0                                | 50          | 4.4         | 逆ターバー      |
| 比較例102 | P-1                   | 66.95 | z113                 | 30 | N-11       | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | RT-1                   | 32.5                                | 55          | 4.5         | 逆ターバー      |
| 比較例103 | P-1                   | 66.95 | z113                 | 30 | N-11       | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | RT-2                   | 33.0                                | 55          | 4.6         | 逆ターバー      |
| 比較例104 | P-6                   | 66.95 | z134                 | 30 | N-11       | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | 無し                     | 33.5                                | 55          | 4.6         | 逆ターバー      |
| 比較例105 | P-6                   | 66.95 | z134                 | 30 | N-11       | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | RT-1                   | 34.0                                | 60          | 4.7         | 逆ターバー      |
| 比較例106 | P-9                   | 96.95 | 無し                   |    | N-4        | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | 無し                     | 31.0                                | 55          | 4.5         | 逆ターバー      |
| 比較例107 | P-9                   | 96.95 | 無し                   |    | N-4        | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | RT-2                   | 32.0                                | 60          | 4.5         | 逆ターバー      |

各成分の濃度は、全固形濃度中の濃度(質量%)を表す。

[0454] 上記表に示した結果から明らかなように、トップコート層を用いていない比較例101、104、106、トップコート層の樹脂が一般式(1-1)～(1-5)のいずれかを満たす繰り返し単位を有さない比較例102、103、105、107は、感度、解像力、LWRに劣り、パターン形状も逆テーパーになることが分かる。

一方、一般式(1-1)～(1-5)のいずれかを満たす繰り返し単位を有する樹脂を含有するトップコート層を使用した実施例101～119は、感度、解像力、LWRに優れ、パターン形状も矩形であることが分かる。

感度が優れる理由は、トップコート層が一般式(1-1)～(1-5)のいずれかを満たす繰り返し単位を有する樹脂を含有することにより現像液溶解性が向上したためと推定される。

また、解像力及びLWRが優れる理由は、トップコート層が一般式(1-1)～(1-5)のいずれかを満たす繰り返し単位を有する樹脂を含有することによりT-トップ(逆テーパー)形状になるのを抑制し、パターンの倒れ、ブリッジが抑制されたためと推定される。また、樹脂(A)を表面活性エネルギーの小さい樹脂を使用したことにより、パターン間のキャピラリーフォースが小さく、倒れが抑制されたためと推定される。

また、パターン形状が矩形になる理由は、トップコート層が一般式(1-1)～(1-5)のいずれかを満たす繰り返し単位を有する樹脂を含有することにより現像液溶解性が向上し逆テーパー形状になるのを抑制したためと推定される。

また、各実施例間の比較から、トップコート層の樹脂が一般式(1-3)よりも一般式(1-1)又は(1-2)を満たす繰り返し単位を有する方が、感度、解像力、LWRにより優れ、一般式(1-2)よりも一般式(1-1)を満たす繰り返し単位を有する方が感度、解像力、LWRに特に優れる傾向にあることが分かる。

また、実施例101と110との比較から、トップコート層の樹脂が芳香環を有する繰り返し単位を有することにより感度、LWRが良化する傾向に

あるといえる。

また、酸発生剤が $240\text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸を発生する化合物である実施例101～103、105～119はLWRにより優れることが分かる。

[0455] [実施例201～219、比較例201～207（EUV露光（アルカリ現像ポジ））]

#### （１）トップコート組成物の調製

下表に示したトップコート用樹脂を、メタノール、水又はその混合溶媒に溶解させ、これを $0.1\text{ }\mu\text{m}$ のポアサイズを有するポリテトラフルオロエチレンフィルターによりろ過して固形分濃度1質量%のトップコート組成物を調製した。

#### （２）感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物の塗液調製及び塗設

下表に示した組成を有する固形分濃度3質量%の塗液組成物を $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 孔径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物（レジスト組成物）溶液を得た。

この感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物を、予めヘキサメチルジシラン（HMDS）処理を施した6インチSiウェハ上に東京エレクトロン製スピンコーターMark 8を用いて塗布し、 $100^\circ\text{C}$ 、60秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚 $50\text{ nm}$ のレジスト膜を得た。

このレジスト膜上に上記調製したトップコート組成物をスピンコートで均一に塗布し、 $120^\circ\text{C}$ で90秒間ホットプレートにて加熱乾燥を行い、レジスト膜とトップコート層合計膜厚が $90\text{ nm}$ の膜を形成した。

[0456] （３）EUV露光及び現像

上記（２）で得られたトップコート層付きのレジスト膜の塗布されたウェハを、EUV露光装置（Exitech社製 Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupole、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36）を用い、露光マスク（ライン／スペース＝1／1）を使用して、パターン露光を行った。照射後、ホットプレート上で、 $110^\circ\text{C}$ で60秒間加熱した後、2.38質量%テトラメチルアンモニウム

ハイドロオキサイド（TMAH）水溶液を用いて60秒間浸漬した後、30秒間、水でリンスして乾燥し、線幅30nm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。

[0457] (4) 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、解像力、LWR及びパターン形状について評価した。

[0458] (4-1) 感度

線幅30nmのライン／スペース＝1：1のパターンを解像する時の照射エネルギーを感度（E<sub>op</sub>）とした。この値が小さいほど性能が良好であることを示す。

[0459] (4-2) 解像力

前記E<sub>op</sub>におけるラインアンドスペースパターン（ライン：スペース＝1：1）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。この値が小さいほど性能が良好であることを示す。

[0460] (4-3) LWR

LWRは、前記E<sub>op</sub>に於いて、ライン／スペース＝1：1のレジストパターンの長手方向0.5μmの任意の50点について、線幅を計測し、その標準偏差を求め、3σを算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

(4-4) 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30nm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、テーパー、逆テーパの3段階評価を行った。

評価結果を下記表に示す。

[0461]

[表3]

| EUV露光(アルカリ現像ホジ)での評価結果 |                       |       |                      |    |        |    |          |          |                       |      |                        |                             |             |             |            |
|-----------------------|-----------------------|-------|----------------------|----|--------|----|----------|----------|-----------------------|------|------------------------|-----------------------------|-------------|-------------|------------|
|                       | 樹脂                    | 濃度    | 酸発生剤                 | 濃度 | 塩基性化合物 | 濃度 | 溶剤(C)    | 質量比      | 界面活性剤                 | 濃度   | トップコートホジマー             | 感度<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | 解像力<br>(nm) | LWR<br>(nm) | パターン<br>形状 |
| 実施例201                | P-1                   | 66.95 | z113                 | 30 | N-11   | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-2                    | 20.0                        | 24          | 4.0         | 矩形         |
| 実施例202                | P-1                   | 66.95 | z128                 | 30 | N-6    | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-2                   | 0.05 | T-4                    | 21.0                        | 24          | 4.1         | 矩形         |
| 実施例203                | P-2                   | 56.95 | z132                 | 40 | N-11   | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-14                   | 22.0                        | 25          | 4.2         | 矩形         |
| 実施例204                | P-3                   | 76.95 | z1                   | 20 | N-8    | 3  | S1/S3    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-21                   | 25.5                        | 27          | 4.6         | 矩形         |
| 実施例205                | P-4                   | 71.95 | z115                 | 25 | N-10   | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-2                   | 0.05 | T-16                   | 24.0                        | 26          | 4.4         | 矩形         |
| 実施例206                | P-5                   | 83.00 | z108                 | 15 | N-9    | 2  | S1/S2/S3 | 30/60/10 | 無し                    | 0.05 | T-23                   | 26.0                        | 27          | 4.5         | 矩形         |
| 実施例207                | P-6                   | 66.95 | z134                 | 30 | N-11   | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-4                    | 21.0                        | 24          | 4.1         | 矩形         |
| 実施例208                | P-6                   | 66.95 | z135                 | 30 | N-11   | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-4                   | 0.05 | T-14                   | 21.5                        | 25          | 4.2         | 矩形         |
| 実施例209                | P-7                   | 66.95 | z113                 | 30 | N-11   | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-10/T-13<br>=1:1(質量比) | 19.0                        | 23          | 4.0         | 矩形         |
| 実施例210                | P-7                   | 64.95 | z113/z4<br>=1:1(質量比) | 30 | N-7    | 5  | S1/S4    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-1                    | 22.5                        | 25          | 4.3         | 矩形         |
| 実施例211                | P-8                   | 75.95 | z99                  | 20 | N-3    | 4  | S1/S2    | 40/60    | W-2                   | 0.05 | T-17                   | 20.0                        | 24          | 4.2         | 矩形         |
| 実施例212                | P-8                   | 61.95 | z134                 | 35 | N-6    | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1/W-2<br>(1/1)(質量比) | 0.05 | T-2                    | 19.0                        | 23          | 4.1         | 矩形         |
| 実施例213                | P-9                   | 96.95 | 無し                   |    | N-4    | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-3                   | 0.05 | T-10                   | 22.0                        | 24          | 4.2         | 矩形         |
| 実施例214                | P-10                  | 96.95 | 無し                   |    | N-1    | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-7                    | 23.5                        | 26          | 4.4         | 矩形         |
| 実施例215                | P-11                  | 96.95 | 無し                   |    | N-2    | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-4                    | 22.0                        | 24          | 4.2         | 矩形         |
| 実施例216                | P-12                  | 96.95 | 無し                   |    | N-3    | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-25/T-18<br>=1:1(質量比) | 23.0                        | 25          | 4.3         | 矩形         |
| 実施例217                | P-13                  | 66.95 | z113                 | 30 | N-11   | 3  | S1/S4    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-2                    | 19.0                        | 22          | 3.9         | 矩形         |
| 実施例218                | P-13                  | 56.95 | z132                 | 40 | N-6    | 3  | S1/S4    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-4                    | 20.0                        | 22          | 4.0         | 矩形         |
| 実施例219                | P-14/P-7<br>=1:1(質量比) | 66.95 | z99                  | 30 | N-5    | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | T-3                    | 23.5                        | 26          | 4.4         | 矩形         |
| 比較例201                | P-1                   | 66.95 | z113                 | 30 | N-11   | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | 無し                     | 27.0                        | 28          | 4.7         | 逆テーパー      |
| 比較例202                | P-1                   | 66.95 | z113                 | 30 | N-11   | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | RT-1                   | 29.0                        | 30          | 4.8         | 逆テーパー      |
| 比較例203                | P-1                   | 66.95 | z113                 | 30 | N-11   | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | RT-2                   | 28.0                        | 30          | 4.8         | 逆テーパー      |
| 比較例204                | P-6                   | 66.95 | z134                 | 30 | N-11   | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | 無し                     | 29.0                        | 30          | 4.9         | 逆テーパー      |
| 比較例205                | P-6                   | 66.95 | z134                 | 30 | N-11   | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | RT-1                   | 30.0                        | 32          | 5.0         | 逆テーパー      |
| 比較例206                | P-9                   | 96.95 | 無し                   |    | N-4    | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | 無し                     | 26.0                        | 28          | 4.8         | 逆テーパー      |
| 比較例207                | P-9                   | 96.95 | 無し                   |    | N-4    | 3  | S1/S2    | 40/60    | W-1                   | 0.05 | RT-2                   | 28.0                        | 30          | 4.8         | 逆テーパー      |

各成分の濃度は、全固形分濃度中の濃度(質量%)を表す。

各成分の濃度は、全固形分濃度中の濃度(質量%)を表す。

[0462] 上記表に示した結果から明らかなように、トップコート層を用いていない比較例201、204、206、トップコート層の樹脂が一般式(1-1)～(1-5)のいずれかを満たす繰り返し単位を有さない比較例202、203、205、207は、感度、解像力、LWRに劣り、パターン形状もT-トップ(逆テーパー)になることが分かる。

一方、一般式(1-1)～(1-5)のいずれかを満たす繰り返し単位を有する樹脂を含有するトップコート層を使用した実施例201～219は、感度、解像力、LWRに優れ、パターン形状も矩形であることが分かる。

感度が優れる理由は、トップコート層が一般式(1-1)～(1-5)のいずれかを満たす繰り返し単位を有する樹脂を含有することにより現像液溶解性が向上したためと推定される。

また、解像力及びLWRが優れる理由は、トップコート層が一般式(1-1)～(1-5)のいずれかを満たす繰り返し単位を有する樹脂を含有することにより逆テーパー形状になるのを抑制し、パターンの倒れ、ブリッジが抑制されたためと推定される。また、樹脂(A)を表面活性エネルギーの小さい樹脂を使用したことにより、パターン間のキャピラリーフォースが小さく、倒れが抑制されたためと推定される。

また、パターン形状が矩形になる理由は、トップコート層が一般式(1-1)～(1-5)のいずれかを満たす繰り返し単位を有する樹脂を含有することにより現像液溶解性が向上し逆テーパー形状になるのを抑制したためと推定される。

また、各実施例間の比較から、トップコート層の樹脂が一般式(1-3)よりも一般式(1-1)又は(1-2)を満たす繰り返し単位を有する方が、感度、解像力、LWRにより優れ、一般式(1-2)よりも一般式(1-1)を満たす繰り返し単位を有する方が感度、解像力、LWRに特に優れる傾向にあることが分かる。

また、実施例201と210との比較から、トップコート層の樹脂が芳香環を有する繰り返し単位を有することにより感度、LWRが良化する傾向に

あるといえる。

また、酸発生剤が $240\text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸を発生する化合物である実施例201～203、205～219はLWRにより優れることが分かる。

なお、本発明の構成（レジスト膜上に一般式（I-1）～（I-5）で表される繰り返し単位の少なくともいずれか1つを有する樹脂（T）を含有するトップコート組成物を用いてトップコート層を形成する）をArF露光系に適用しても、本発明の構成を用いなかった系（上記トップコート層を形成するしなかった系）と比較しても感度、解像力、LWR、パターン形状に有意な優位性は得られなかった。

### 産業上の利用可能性

[0463] 本発明のパターン形成方法、組成物キット、それを用いたレジスト膜、電子デバイスの製造方法は、線幅60nm以下の微細なパターン形成において、優れた感度、解像力、LWR、及びパターン形状を得ることができる。

[0464] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2013年3月15日出願の日本特許出願（特願2013-053055）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

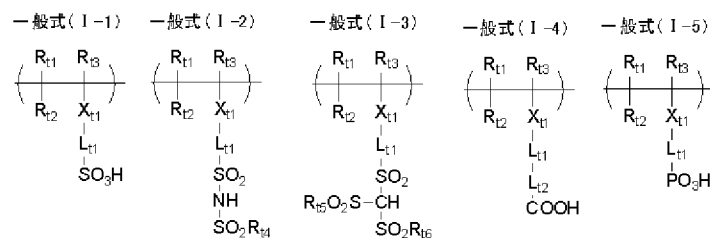
[請求項1] (ア) 感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物を用いて基板上に膜を形成する工程、

(イ) 前記膜上に、下記一般式(1-1)～(1-5)で表される繰り返し単位の少なくともいずれか1つを有する樹脂(T)を含有するトップコート組成物を用いてトップコート層を形成する工程、

(ウ) 前記トップコート層を有する前記膜を電子線又は極紫外線を用いて露光する工程、及び

(エ) 前記露光後、前記トップコート層を有する前記膜を現像してパターンを形成する工程を有するパターン形成方法。

## [化1]



上記一般式(1-1)～(1-5)中、

$R_{t1}$ 、 $R_{t2}$ 及び $R_{t3}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、 $R_{t2}$ は $L_{t1}$ と結合して環を形成していてもよい。

$X_{t1}$ は、各々独立に、単結合、 $-COO-$ 又は $-CONR_{t7}-$ を表す。 $R_{t7}$ は、水素原子又はアルキル基を表す。

$L_{t1}$ は、各々独立に、単結合、アルキレン基、アリーレン基又はその組み合わせを表し、間に $-O-$ 又は $-COO-$ が挿入されても良く、 $L_{t2}$ と連結するときは、 $L_{t2}$ との間に $-O-$ を介して連結していてもよい。

$R_{t4}$ 、 $R_{t5}$ 、及び $R_{t6}$ は各々独立にアルキル基又はアリール基を表す。

$L_{t2}$ は、少なくとも1個の電子求引性基を有するアルキレン基又はアリーレン基を表す。

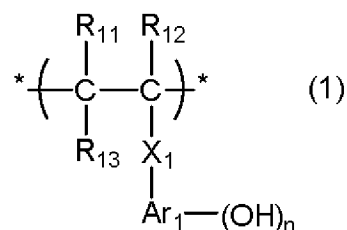
[請求項2] 樹脂(T)が芳香環を有する繰り返し単位を有する、請求項1に記載のパターン形成方法。

[請求項3] 感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物が、(A)酸の作用により分解して現像液に対する溶解速度が変化する樹脂を含有する、請求項1又は2に記載のパターン形成方法。

[請求項4] 感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物が、(B)電子線又は極紫外線により酸を発生する化合物を更に含有し、前記化合物(B)が $240\text{Å}^3$ 以上の大きさの酸を発生する化合物である、請求項3に記載のパターン形成方法。

[請求項5] 前記樹脂(A)が下記一般式(1)で表される繰り返し単位と、下記一般式(3)又は(4)で表される繰り返し単位とを有する樹脂である、請求項3に記載のパターン形成方法。

[化2]



上記一般式(1)において、

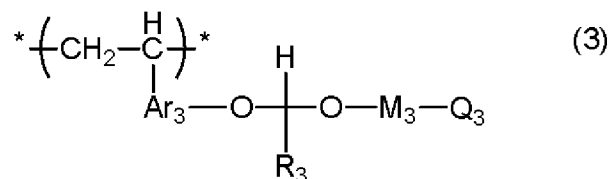
$R_{11}$ 、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。 $R_{13}$ は $Ar_1$ と結合して環を形成していてもよく、その場合の $R_{13}$ はアルキレン基を表す。

$X_1$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$Ar_1$ は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表し、 $R_{13}$ 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。

[化3]



一般式（3）において、

$\text{Ar}_3$  は、芳香環基を表す。

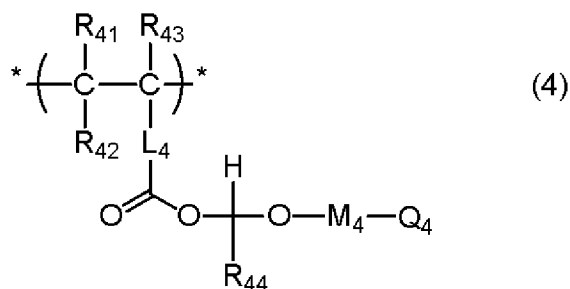
$\text{R}_3$  は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基を表す。

$\text{M}_3$  は、単結合又は2価の連結基を表す。

$\text{Q}_3$  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。

$\text{Q}_3$ 、 $\text{M}_3$  及び  $\text{R}_3$  の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

[化4]



一般式（4）中、

$\text{R}_{41}$ 、 $\text{R}_{42}$  及び  $\text{R}_{43}$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。 $\text{R}_{42}$  は  $\text{L}_4$  と結合して環を形成していてもよく、その場合の  $\text{R}_{42}$  はアルキレン基を表す。

$\text{L}_4$  は、単結合又は2価の連結基を表し、 $\text{R}_{42}$  と環を形成する場合には3価の連結基を表す。

$\text{R}_{44}$  は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基を表す。

$M_4$  は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

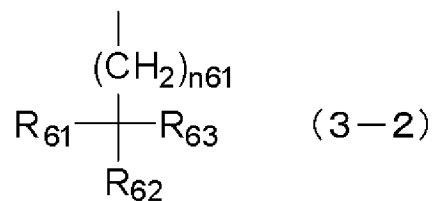
$Q_4$  は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。

$Q_4$ 、 $M_4$  及び  $R_{44}$  の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

[請求項6] 前記樹脂 (A) が前記一般式 (1) で表される繰り返し単位と、前記一般式 (3) で表される繰り返し単位とを有する樹脂であり、前記一般式 (3) における  $R_3$  が炭素数 2 以上の基である、請求項 5 に記載のパターン形成方法。

[請求項7] 前記樹脂 (A) が前記一般式 (1) で表される繰り返し単位と、前記一般式 (3) で表される繰り返し単位とを有する樹脂であり、前記一般式 (3) における  $R_3$  が下記一般式 (3-2) で表される基である、請求項 6 に記載のパターン形成方法。

[化5]



上記一般式 (3-2) 中、 $R_{61}$ 、 $R_{62}$  及び  $R_{63}$  は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。 $n_{61}$  は 0 又は 1 を表す。

$R_{61} \sim R_{63}$  の少なくとも 2 つは互いに連結して環を形成してもよい。

[請求項8] 前記露光による光学像が、線幅 60 nm 以下のライン部若しくはホール径 60 nm 以下のホール部を露光部又は未露光部として有する光学像である、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

[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用いられるトップコート組成物と感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物とを

含む組成物キット。

[請求項10]       請求項9に記載の組成物キットを用いて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た電子デバイス。

## 補正された請求の範囲

[2014年7月9日(09.07.2014) 国際事務局受理]

## 【請求項 1】

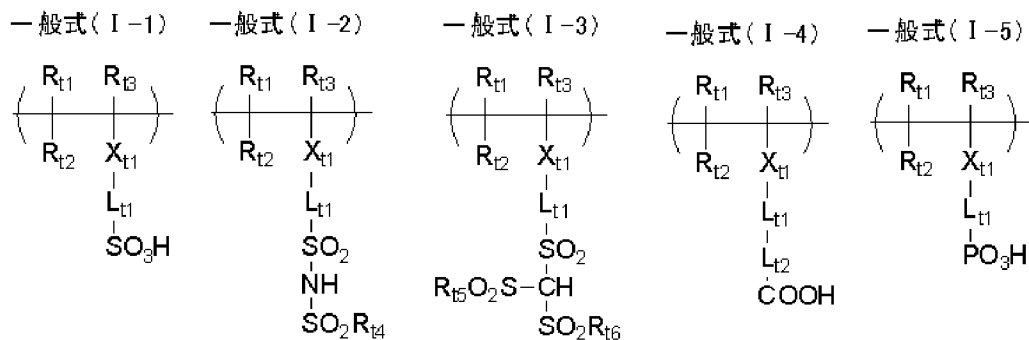
(ア) 感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物を用いて基板上に膜を形成する工程

(イ) 前記膜上に、下記一般式 (I-1) ~ (I-5) で表される繰り返し単位の少なくともいずれか 1 つを有する樹脂 (T) を含有するトップコート組成物を用いてトップコート層を形成する工程、

(ウ) 前記トップコート層を有する前記膜を電子線又は極紫外線を用いて露光する工程、及び

(エ) 前記露光後、前記トップコート層を有する前記膜を現像してパターンを形成する工程を有するパターン形成方法。

## 【化 1】



上記一般式 (I-1) ~ (I-5) 中、

$R_{t1}$ 、 $R_{t2}$  及び  $R_{t3}$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、 $R_{t2}$  は  $L_{t1}$  と結合して環を形成していてもよい。

$X_{t1}$  は、各々独立に、単結合、 $-COO-$  又は  $-CONR_{t7}-$  を表す。 $R_{t7}$  は、水素原子又はアルキル基を表す。

$L_{t1}$  は、各々独立に、単結合、アルキレン基、アリーレン基又はその組み合わせを表し、間に  $-O-$  又は  $-COO-$  が挿入されても良く、 $L_{t2}$  と連結するときは、 $L_{t2}$  との間に  $-O-$  を介して連結していてもよい。

$R_{t4}$ 、 $R_{t5}$ 、及び  $R_{t6}$  は各々独立にアルキル基又はアリーレン基を表す。

$L_{t2}$  は、少なくとも 1 個の電子求引性基を有するアルキレン基又はアリーレン基を表す。

## 【請求項 2】

樹脂 (T) が芳香環を有する繰り返し単位を有する、請求項 1 に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 3】

感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物が、(A) 酸の作用により分解して現像液に対する溶解速度が変化する樹脂を含有する、請求項 1 又は 2 に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 4】

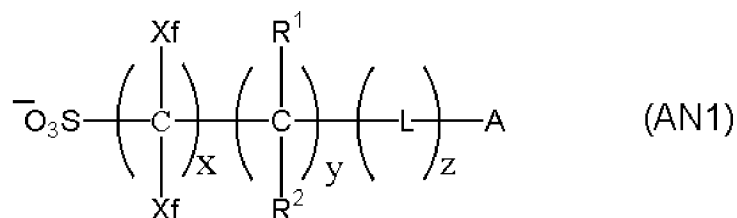
感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物が、(B) 電子線又は極紫外線により酸を発生する化合物を更に含有し、前記化合物 (B) が  $240 \text{ \AA}^3$  以上の大きさの酸を発生する化合物である、請求項 3 に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 5】 (補正後)

前記化合物 (B) が下記一般式 (AN1) で表される非求核性アニオンを有する化

合物である、請求項 4 に記載のパターン形成方法。

【化 2】



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。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表し、複数存在する場合の R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 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。

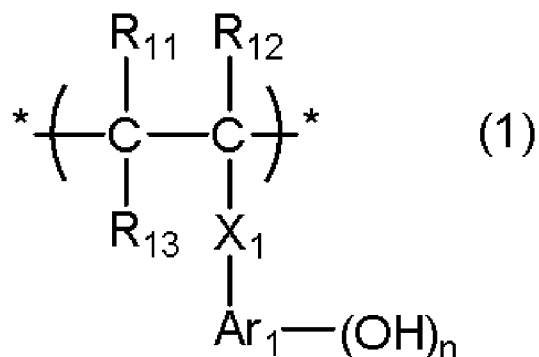
A は、環状の有機基を表す。

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。

【請求項 6】（補正後）

前記樹脂（A）が下記一般式（1）で表される繰り返し単位と、下記一般式（3）又は（4）で表される繰り返し単位とを有する樹脂である、請求項 3 に記載のパターン形成方法。

【化 3】



上記一般式（1）において、

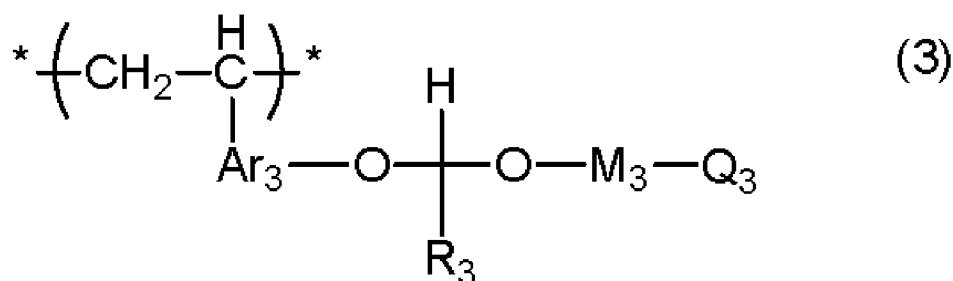
R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub> 及び R<sub>13</sub> は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。R<sub>13</sub> は A r<sub>1</sub> と結合して環を形成していてもよく、その場合の R<sub>13</sub> はアルキレン基を表す。

X<sub>1</sub> は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

A r<sub>1</sub> は、(n + 1) 価の芳香環基を表し、R<sub>13</sub> 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。

【化 4】



一般式 (3) において、

$\text{Ar}_3$  は、芳香環基を表す。

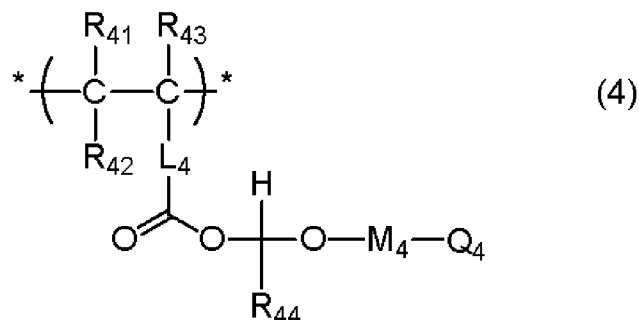
$\text{R}_3$  は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基を表す。

$\text{M}_3$  は、単結合又は2価の連結基を表す。

$\text{Q}_3$  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。

$\text{Q}_3$ 、 $\text{M}_3$  及び  $\text{R}_3$  の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

【化5】



一般式 (4) 中、

$\text{R}_{41}$ 、 $\text{R}_{42}$  及び  $\text{R}_{43}$  は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。 $\text{R}_{42}$  は  $\text{L}_4$  と結合して環を形成していてもよく、その場合の  $\text{R}_{42}$  はアルキレン基を表す。

$\text{L}_4$  は、単結合又は2価の連結基を表し、 $\text{R}_{42}$  と環を形成する場合には3価の連結基を表す。

$\text{R}_{44}$  は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基又はヘテロ環基を表す。

$\text{M}_4$  は、単結合又は2価の連結基を表す。

$\text{Q}_4$  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。

$\text{Q}_4$ 、 $\text{M}_4$  及び  $\text{R}_{44}$  の少なくとも二つが結合して環を形成してもよい。

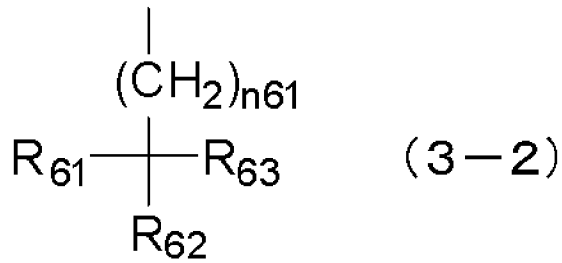
【請求項7】 (補正後)

前記樹脂 (A) が前記一般式 (1) で表される繰り返し単位と、前記一般式 (3) で表される繰り返し単位とを有する樹脂であり、前記一般式 (3) における  $\text{R}_3$  が炭素数2以上の基である、請求項6に記載のパターン形成方法。

【請求項8】 (補正後)

前記樹脂 (A) が前記一般式 (1) で表される繰り返し単位と、前記一般式 (3) で表される繰り返し単位とを有する樹脂であり、前記一般式 (3) における  $\text{R}_3$  が下記一般式 (3-2) で表される基である、請求項7に記載のパターン形成方法。

【化6】



上記一般式(3-2)中、 $\text{R}_{61}$ 、 $\text{R}_{62}$ 及び $\text{R}_{63}$ は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。 $n_{61}$ は0又は1を表す。

$\text{R}_{61} \sim \text{R}_{63}$ の少なくとも2つは互いに連結して環を形成してもよい。

【請求項9】(補正後)

前記露光による光学像が、線幅60nm以下のライン部若しくはホール径60nm以下のホール部を露光部又は未露光部として有する光学像である、請求項1～8のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項10】(補正後)

請求項1～9のいずれか1項に記載のパターン形成方法に用いられるトップコート組成物と感電子線性又は感極紫外線性樹脂組成物とを含む組成物キット。

【請求項11】(補正後)

請求項10に記載の組成物キットを用いて形成されるレジスト膜。

【請求項12】(補正後)

請求項1～9のいずれか1項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

【請求項13】(追加)

請求項12に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053376

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/11(2006.01)i, C08F12/22(2006.01)i, C08F20/26(2006.01)i, C08F28/02(2006.01)i, C08F30/02(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/11, C08F12/22, C08F20/26, C08F28/02, C08F30/02, G03F7/004, G03F7/039, H01L21/027

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

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

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                        | Relevant to claim No.   |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| X<br>Y    | JP 2008-065304 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>21 March 2008 (21.03.2008),<br>claims; examples; paragraphs [0094] to [0097],<br>polymers 10, 11<br>(Family: none)                                    | 1-3, 5, 8-12<br>4, 6, 7 |
| X<br>Y    | WO 2012/053302 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.),<br>26 April 2012 (26.04.2012),<br>claims; paragraph [0025], formula (8-7);<br>examples<br>& US 2013/0209940 A1 & CN 103168274 A<br>& TW 201224010 A | 1-3, 8-12<br>4-7        |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 April, 2014 (30.04.14)

Date of mailing of the international search report  
13 May, 2014 (13.05.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053376

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                        | Relevant to claim No.    |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| X<br>Y    | JP 2009-128409 A (Fujitsu Ltd.),<br>11 June 2009 (11.06.2009),<br>claims; examples; paragraph [0065], preparation<br>example 2<br>(Family: none)                                                          | 1-3, 8-12<br>4-7         |
| X<br>Y    | JP 2011-257713 A (Shin-Etsu Chemical Co.,<br>Ltd.),<br>22 December 2011 (22.12.2011),<br>claims; examples; paragraphs [0170] to [0179]<br>& US 2011/0305979 A1 & KR 10-2011-0135822 A<br>& TW 201211698 A | 1, 3, 5, 6, 8-12<br>4, 7 |
| Y<br>X    | JP 2013-047784 A (Fujifilm Corp.),<br>07 March 2013 (07.03.2013),<br>entire text<br>& US 2013/0029255 A1 & KR 10-2013-0014370 A<br>& TW 201305222 A                                                       | 4-7<br>10, 12            |
| Y<br>X    | JP 2013-020226 A (Fujifilm Corp.),<br>01 January 2013 (01.01.2013),<br>entire text<br>& WO 2012/173282 A1 & TW 201303497 A                                                                                | 4-7<br>10, 12            |
| X         | US 2012/0288796 A1 (Kazuhiro KATAYAMA),<br>15 November 2012 (15.11.2012),<br>claims; examples; Polymer 6, TC polymer 4<br>& JP 2013-76974 A & TW 201302806 A                                              | 1, 3-6, 8-12             |
| X         | JP 2007-108463 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.),<br>26 April 2007 (26.04.2007),<br>claims 1 to 8; paragraphs [0024], [0067];<br>examples<br>& WO 2007/043556 A1                                             | 1, 3, 8-12               |
| X         | JP 2005-037877 A (Hynix Semiconductor Inc.),<br>10 February 2005 (10.02.2005),<br>claims 1 to 14; paragraph [0025]; examples<br>& US 2005/0014089 A1 & KR 10-0564430 B1<br>& CN 1590484 A & TW 281474 B   | 1, 3, 8-12               |
| A         | JP 2006-308647 A (Shin-Etsu Chemical Co.,<br>Ltd.),<br>09 November 2006 (09.11.2006),<br>claims; examples<br>(Family: none)                                                                               | 1-12                     |
| P, X      | JP 2013-140319 A (Shin-Etsu Chemical Co.,<br>Ltd.),<br>18 July 2013 (18.07.2013),<br>claims; examples; paragraph [0128], polymer 6<br>for protective film<br>& US 2013/0143163 A1 & KR 10-2013-0063482 A  | 1-3, 8-12                |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/053376

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| P, X      | JP 2013-254109 A (AZ Electronic Materials Manufactureing Kabushiki Kaisha),<br>19 December 2013 (19.12.2013),<br>claims; examples; paragraph [0063], monomer B6<br>(Family: none) | 1-3, 8-12             |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/11(2006.01)i, C08F12/22(2006.01)i, C08F20/26(2006.01)i, C08F28/02(2006.01)i,  
C08F30/02(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, H01L21/027(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. G03F7/11, C08F12/22, C08F20/26, C08F28/02, C08F30/02, G03F7/004, G03F7/039, H01L21/027

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）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号          |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| X<br>Y          | JP 2008-065304 A（信越化学工業株式会社）2008.03.21, 請求項,<br>実施例[0094]-[0097]ポリマー10、ポリマー11（ファミリーな<br>し）                                    | 1-3, 5, 8-12<br>4, 6, 7 |
| X<br>Y          | WO 2012/053302 A1（日産化学工業株式会社）2012.04.26, 請求<br>項, [0025]式（8-7）, 実施例 & US 2013/0209940 A1 & CN 103168274<br>A & TW 201224010 A | 1-3, 8-12<br>4-7        |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

3 0 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 5 . 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100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大瀧 真理

2 H

9 8 1 2

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<br>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<br>請求項の番号           |
| X<br>Y                | JP 2009-128409 A (富士通株式会社) 2009.06.11, 請求項, 実施例, [0065]調整例2 (ファミリーなし)                                                                        | 1-3, 8-12<br>4-7         |
| X<br>Y                | JP 2011-257713 A (信越化学工業株式会社) 2011.12.22, 請求項, 実施例, [0170]-[0179] & US 2011/0305979 A1 & KR 10-2011-0135822 A & TW 201211698 A               | 1, 3, 5, 6, 8-12<br>4, 7 |
| Y<br>X                | JP 2013-047784 A (富士フイルム株式会社) 2013.03.07, 全文 & US 2013/0029255 A1 & KR 10-2013-0014370 A & TW 201305222 A                                    | 4-7<br>10, 12            |
| Y<br>X                | JP 2013-020226 A (富士フイルム株式会社) 2013.01.01, 全文 & WO 2012/173282 A1 & TW 201303497 A                                                            | 4-7<br>10, 12            |
| X                     | US 2012/0288796 A1 (KAZUHIRO KATAYAMA) 2012.11.15, 請求項, 実施例, Polymer 6, TC polymer 4 & JP 2013-76974 A & TW 201302806 A                      | 1, 3-6, 8-12             |
| X                     | JP 2007-108463 A (東京応化工業株式会社) 2007.04.26, 請求項 1-8, [0024], [0067], 実施例 & WO 2007/043556 A1                                                   | 1, 3, 8-12               |
| X                     | JP 2005-037877 A (株式会社ハイニックスセミコンダクター) 2005.02.10, 請求項 1-14, [0025], 実施例 & US 2005/0014089 A1 & KR 10-0564430 B1 & CN 1590484 A & TW 281474 B | 1, 3, 8-12               |
| A                     | JP 2006-308647 A (信越化学工業株式会社) 2006.11.09, 請求項及び実施例 (ファミリーなし)                                                                                 | 1-12                     |
| P, X                  | JP 2013-140319 A (信越化学工業株式会社) 2013.07.18, 請求項, 実施例, [0128]保護膜用ポリマー6 & US 2013/0143163 A1 & KR 10-2013-0063482 A                              | 1-3, 8-12                |
| P, X                  | JP 2013-254109 A (AZエレクトロニックマテリアルズマニュファクチャリング株式会社) 2013.12.19, 請求項, 実施例, [0063]モノマーB6 (ファミリーなし)                                              | 1-3, 8-12                |