

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

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



(10) 国際公開番号

WO 2014/156463 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/054950
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 27 日(27.02.2014)
- (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 2013-073754 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山口 修平(YAMAGUCHI Shuhei); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 土橋 徹(TSUCHIHASHI Toru); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 土村 智孝(TSUCHIMURA Tomotaka); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 高松 猛, 外(TAKAMATSU Takeshi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号

虎ノ門イーストビルディング 9 階 航栄特許事務所 Tokyo (JP).

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ACTIVE LIGHT-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM, RESIST-COATED MASK BLANK, PHOTOMASK, PATTERN FORMING METHOD, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE USING PATTERN FORMING METHOD, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、レジスト塗布マスクブランク、フォトマスク、及び、パターン形成方法、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイス

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an active light-sensitive or radiation-sensitive resin composition which is capable of forming an ultra-thin pattern (for example, a pattern obtained by electron beam exposure), while satisfying high vacuum PED stability, high resolution, high rectangularity of a pattern shape, less susceptiblensness to bridge and collapse, and low line width roughness (LWR) at the same time. It is found that the above-mentioned purpose can be achieved by an active light-sensitive or radiation-sensitive resin composition which contains (A) a resin having a repeating unit of a specific structure and (B) an ionic compound of a specific structure.

(57) 要約: 本発明の目的は、極微細なパターン（例えば、電子線露光によるパターン）を、高い真空 PED 安定性、高い解像力、パターン形状の矩形性が高く、ブリッジ及び倒れが生じ難く、かつラインウィズスラフネス（LWR）が小さい状態を同時に満足して形成できる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することにある。特定構造の繰り返し単位を有する樹脂（A）、及び特定構造のイオン性化合物（B）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって、上記目的が達成されることを見出した。

WO 2014/156463 A1

明 細 書

発明の名称：

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、レジスト塗布マスクブランク、フォトマスク、及び、パターン形成方法、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、これを用いたレジスト膜、レジスト塗布マスクブランク、フォトマスク、及びパターン形成方法、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスに関する。特に本発明は、超ＬＳＩ及び高容量マイクロチップの製造プロセス、ナノインプリント用モールド作成プロセス及び高密度情報記録媒体の製造プロセス等に適用可能な超マイクロリソグラフィプロセス、及び、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感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、これを用いたレジスト膜、及びパターン形成方法に関する。更に詳しくは、本発明は、電子線、Ｘ線又はＥＵＶ光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感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、これを用いたレジスト膜、レジスト塗布マスクブランク、フォトマスク、及びパターン形成方法、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスに関する。

背景技術

[0002] レジスト組成物を用いた微細加工では、集積回路の高集積化に伴って、超微細パターンの形成が要求されている。それに伴い露光波長もｇ線、ｉ線からＫｒＦレーザー、ＡｒＦレーザーと短波長化の傾向が見られ、更に近年では、エキシマレーザー光の代わりに電子線、Ｘ線又はＥＵＶ光を用いたリソグラフィー技術の開発が進んでいる。

しかしながら、レジストとしての総合性能の観点から、使用される樹脂、光酸発生剤、塩基性化合物、添加剤、溶剤等の適切な組み合わせを見い出す

ことは極めて困難であり、特に、極微細（例えば、線幅50nm以下）のパターンを高性能で形成するという昨今の要請を鑑みると、未だ十分とはいえないのが実情である。また、レジスト組成物による微細加工は、直接的な集積回路の製造に用いられるだけでなく、近年ではいわゆるインプリント用モールド構造体の作製等にも適用されている。そのため、これらの用途に十分に対応すべく、極微細（例えば、線幅50nm以下）のパターンを、高感度及び高解像性を同時に満足した状態で形成できることが重要な課題となってきた。

[0003] 電子線（EB）リソグラフィーでは、EBの加速電圧を増大させることによって、レジスト膜中での電子散乱、即ち前方散乱の影響が小さくなることが分かっている。それゆえ、近年では、EBの加速電圧は増大傾向にある。しかしながら、EBの加速電圧を増大させると、前方散乱の影響が小さくなる代わりに、レジスト基板において反射した電子の散乱、即ち後方散乱の影響が増大する。そして露光面積の大きい孤立ラインパターンを形成する場合には、この後方散乱の影響が特に大きい。それゆえ、例えばEBの加速電圧を増大させると、孤立ラインパターンの解像性が低下する可能性がある。

特に、半導体露光に使用されるフォトマスクブランクスへのパターニングの場合、レジスト膜の下層には、クロム、モリブデン、タンタル等の重原子を含む遮光膜が存在し、シリコンウェハー上にレジストを塗布する場合に比べ、レジスト下層からの反射に起因する後方散乱の影響がより顕著である。その為、フォトマスクブランクス上で孤立ラインパターンを形成する場合には、特に後方散乱の影響を受けやすく、解像性が低下する可能性が大きい。

化学増幅型ポジレジストは一般的に、光照射により強酸を発生する化合物（光酸発生剤）と、発生した酸の触媒作用により疎水性の酸不安定基が分解し、アルカリ可溶性の物質に変化する化合物とを含有する感光性組成物であり、未露光部分における暗反応を抑止する為に、更に塩基性化合物を含む場合もある。この塩基性化合物が存在する事で、散乱電子の影響により発生した酸が中和反応により失活し、未露光部における酸不安定基の分解を抑制で

きる。しかしながら、塩基性化合物としてアミンを用いた場合には、レジスト製膜、露光、後加熱のそれぞれの工程において、膜中からアミンが蒸発することで、この未露光部における酸不安定基の分解反応抑止は不十分であった。

これに対し、種々のイオン性化合物を塩基性化合物として用いる方法が検討されており、例えば特許文献1ではベタイン型の化合物が塩基性化合物として提案されている。しかし、ベタイン型化合物の塩基として作用する構造は、カルボン酸アニオン基であり、発生した酸を中和した後もわずかに酸性を有することから、未露光部における分解反応抑止効果が不十分であった。

また、レジスト組成物による微細加工は、直接に集積回路の製造に用いられるだけでなく、近年ではいわゆるインプリント用モールド構造体の作製等にも適用されている（例えば、特許文献2、3、及び非特許文献1を参照）。そのため、特に、X線、軟X線、電子線を露光光源として使用してパターンを形成する場合においても、高解像性、及びラフネス特性等のレジスト性能を同時に満足させることが重要な課題となっており、これらの解決が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2002-6500号公報

特許文献2：日本国特開2004-158287号公報

特許文献3：日本国特開2008-162101号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：ナノインプリントの基礎と技術開発・応用展開－ナノインプリントの基板技術と最新の技術展開－編集：平井義彦 フロンティア出版（2006年6月発行）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、極微細なパターン（例えば、電子線露光によるパターン）を、高い真空PED安定性、高い解像力、パターン形状の矩形性が高く、ブリッジ及びパターン倒れが生じ難く、かつラインウィズスラフネス（LWR）が小さい状態を同時に満足して形成できる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の別の目的は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたレジスト膜、パターン形成方法、レジスト塗布マスクブランクス、フォトマスク、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスを提供することにある。

課題を解決するための手段

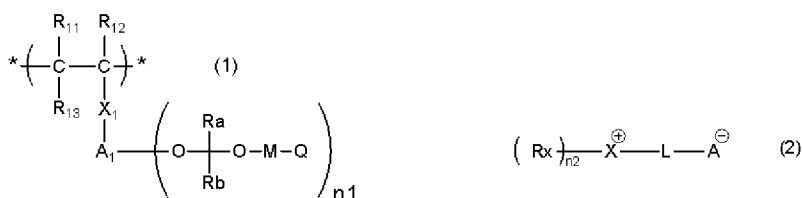
[0007] 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定構造の一般式（１）で表される繰り返し単位を有する樹脂（Ａ）、及び特定構造のイオン性化合物（Ｂ）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって、上記目的が達成されることを見出した。

すなわち本発明は以下の通りである。

〔１〕

下記一般式（１）で表される繰り返し単位を有する樹脂（Ａ）と、下記一般式（２）で表されるイオン性化合物（Ｂ）とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0008] [化1]



[0009] 上記一般式（１）中、

X₁は単結合又は２価の連結基を表す。

A₁はケト基、又は（n₁ + 1）価の芳香環基を表し、R₁₁、R₁₂及びR₁₃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 A_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。

R_a は炭素数2以上のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表し、 R_b は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表す。

M は、単結合又は2価の連結基を表す。 Q は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表す。 R_a 及び R_b が結合して環を形成してもよい。 R_a 、 M 及び Q の少なくとも2つが結合して環を形成していてもよい。

A_1 がケト基のとき、 n_1 は1を表し、 A_1 が $(n+1)$ 価の芳香族基のとき、 n_1 は、1～4の整数を表す。 n_1 が2以上のとき、複数の R_a 、複数の R_b 、複数の M 、及び複数の Q は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

上記一般式(2)中、

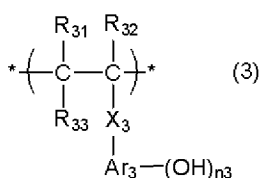
A^- は有機酸アニオンを表し、 L は単結合又は連結基を表し、カチオン X^+ は窒素カチオン、又は硫黄カチオンを表し、 R_x は各々独立にアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表す。複数の R_x は互いに結合して環を形成していてもよく、形成される該環は環員として窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有していてもよい。

n_2 は X^+ が窒素カチオンのとき3を表し、 X^+ が硫黄カチオンのとき2を表す。

[2]

樹脂(A)が下記一般式(3)で表される繰り返し単位を有する樹脂である、[1]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0010] [化2]



[0011] 上記一般式（３）中、

R_{31} 、 R_{32} 及び R_{33} 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_{33} は $A r_3$ と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{33} はアルキレン基を表す。

X_3 は、単結合又は２価の連結基を表す。

$A r_3$ は、 $(n_3 + 1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{33} と結合して環を形成する場合には $(n_3 + 2)$ 価の芳香環基を表す。

n_3 は、１～４の整数を表す。

[３]

前記一般式（２）において、 A^- がカルボン酸アニオン又はスルホン酸アニオンである、〔１〕又は〔２〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

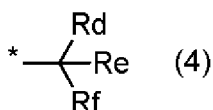
[４]

前記一般式（２）において L がアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基のいずれかから選ばれる基である、〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[５]

前記一般式（１）において、 R_a が下記一般式（４）で表される構造であり、 R_b が水素原子である、〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0012] [化３]



[0013] 上記一般式（４）中、

R_d はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、 R_e 及び R_f は各々独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。 R_d は R_e 及び R_f のいずれか、又は全てと結合し、環構造を形成し

ていてもよい。

〔6〕

〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト膜。

〔7〕

（ア）〔6〕に記載のレジスト膜を形成する工程、

（イ）該膜を露光する工程、及び

（ウ）該露光された膜を、現像液を用いて現像してパターンを形成する工程を有するパターン形成方法。

〔8〕

前記露光がX線、電子線又はEUVを用いて行われる、〔7〕に記載のパターン形成方法。

〔9〕

〔6〕に記載のレジスト膜を塗布した、レジスト塗布マスクブランク。

〔10〕

〔9〕に記載のレジスト塗布マスクブランクを露光すること、及び、前記露光されたマスクブランクを現像することを含む、レジストパターン形成方法。

〔11〕

〔9〕に記載のレジスト塗布マスクブランクを、露光及び現像して得られるフォトリソマスク。

〔12〕

〔7〕又は〔8〕に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

〔13〕

〔12〕に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

[0014] 本発明は、更に、下記構成であることが好ましい。

〔14〕

カチオン X^+ が窒素カチオンである、上記〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔15〕

前記一般式（1）における X_1 が単結合であり、 A_1 が $(n+1)$ 価の芳香環基である、上記〔1〕～〔5〕及び〔14〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔16〕

更に、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する、上記〔1〕～〔5〕、〔14〕及び〔15〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔17〕

電子線露光用である、上記〔1〕～〔5〕及び〔14〕～〔16〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔18〕

更に、界面活性剤を含有する、上記〔1〕～〔5〕及び〔14〕～〔17〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、極微細なパターン（例えば、電子線露光によるパターン）を、高い真空PED安定性、高い解像力、パターン形状の矩形性が高く、ブリッジ及びパターン倒れが生じ難く、かつLWRが小さい状態を同時に満足して形成できる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたレジスト膜、パターン形成方法、レジスト塗布マスクブランク、フォトリソマスク、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

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

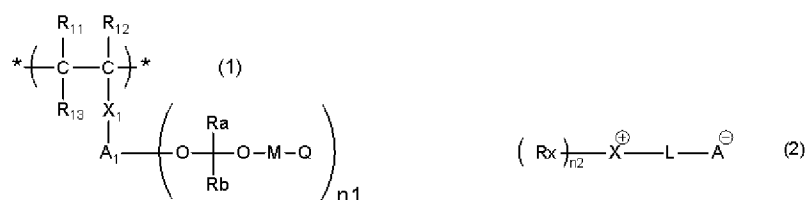
本明細書において光とは、極紫外線（EUV光）のみならず、電子線も含む。

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。

本明細書中における「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、電子線等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線又は放射線を意味する。また、本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、EUV光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

[0017] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、下記一般式（1）で表される繰り返し単位を有する樹脂（A）と、下記一般式（2）で表されるイオン性化合物（B）とを含有する。

[0018] [化4]



[0019] 上記一般式（1）中、

X₁は単結合又は2価の連結基を表す。

A₁はケト基あるいは、（n₁ + 1）価の芳香環基を表し、R₁₁、R₁₂及びR₁₃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 A_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。

R_a は炭素数2以上のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表し、 R_b は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表す。

M は、単結合又は2価の連結基を表す。 Q は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表す。 R_a 及び R_b が結合して環を形成してもよい。 R_a 、 M 及び Q の少なくとも2つが結合して環を形成していてもよい。

A_1 がケト基のとき、 n_1 は1を表し、 A_1 が $(n+1)$ 価の芳香族基のとき、 n_1 は、1～4の整数を表す。 n_1 が2以上のとき、複数の R_a 、複数の R_b 、複数の M 、及び複数の Q は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

上記一般式(2)中、

A^- は有機酸アニオンを表し、 L は単結合又は連結基を表し、カチオン X^+ は窒素カチオン、又は硫黄カチオンを表し、 R_x は各々独立にアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表す。複数の R_x は互いに結合して環を形成していてもよく、形成される該環は環員として窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有していてもよい。

n_2 は X^+ が窒素カチオンのとき3を表し、 X^+ が硫黄カチオンのとき2を表す。

[0020] 本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により、極微細なパターン（例えば、電子線露光によるパターン）を、高い真空PED安定性、高い解像力、パターン形状の矩形性が高く、ブリッジ及びパターン倒れが生じ難く、かつLWRが小さい状態を同時に満足して形成できる理由は定かではないが、次のように推定される。

[0021] また、イオン性化合物(B)が特定構造の一般式(2)で表されることに

より、従来のイオン性クエンチャー（例えば、アルキルアンモニウムヒドロキシド）よりもレジスト膜中での拡散性が高いと考えられる。また、樹脂（A）が有する一般式（1）で表される繰り返し単位における酸分解性基は活性化エネルギー（E_a）が小さい傾向にあると考えられる。上記化合物（B）の高拡散性と、樹脂（A）の酸分解性基の低E_aとにより、極微細なパターン（例えば、電子線露光によるパターン）形成において、高い解像力及びパターン形状の矩形性が向上し、ブリッジ及びパターン倒れが抑制され、かつLWRが小さくなるものと推定される。

また、特定構造の一般式（2）で表されるイオン性化合物（B）は、揮発性が低いことにより、真空PED安定性が向上し、パターン形状の矩形性の向上及びパターン倒れの抑制されるものと推定される。

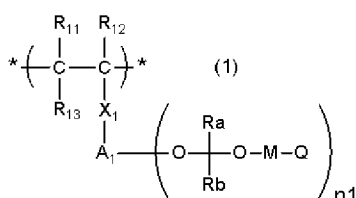
[0022] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、典型的にはレジスト組成物であり、ポジ型レジスト組成物として使用してもよく、ネガ型レジスト組成物として使用してもよいが、ポジ型のレジスト組成物であることが、特に高い効果を得ることができることから好ましい。また本発明に係る組成物は、典型的には化学増幅型のレジスト組成物である。

[0023] [1] 下記一般式（1）で表される繰り返し単位を有する樹脂（A）

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、下記一般式（1）で表される繰り返し単位を有する樹脂（A）（以下、「樹脂（A）」ともいう。）を含有する。

下記一般式（1）で表される繰り返し単位は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）を有する繰り返し単位であり、樹脂（A）は酸分解性基を有する樹脂である。酸分解性基については後で詳述する。

[0024] [化5]



[0025] 上記一般式(1)中、

X_1 は単結合又は2価の連結基を表す。

A_1 はケト基、又は $(n_1 + 1)$ 価の芳香環基を表す。

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 A_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。

R_a は炭素数2以上のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表し、 R_b は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表す。

M は、単結合又は2価の連結基を表す。 Q は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表す。 R_a 及び R_b が結合して環を形成してもよい。 R_a 、 M 及び Q の少なくとも2つが結合して環を形成していてもよい。

A_1 がケト基のとき、 n_1 は1を表し、 A_1 が $(n + 1)$ 価の芳香族基のとき、 n_1 は、1～4の整数を表す。 n_1 が2以上のとき、複数の R_a 、複数の R_b 、複数の M 、及び複数の Q は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

[0026] 一般式(1)における $R_{11} \sim R_{13}$ のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数20以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数8以下のアルキル基が挙げられる。

アルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 $R_{11} \sim R_{13}$ 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。

[0027] 上記各基における好ましい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

[0028] また R_{13} がアルキレン基であり A_1 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_{13} と A_1 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。

[0029] 式(1)における R_{11} 及び R_{12} 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_{13} 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(A_1 と環を形成)、エチレン基(A_1 と環を形成)が特に好ましい。

[0030] X_1 で表される2価の連結基としては、 $-COO-$ 、 $-CONR_{14}-$ (R_{14} は、水素原子、アルキル基を表す)、アルキレン基、これらの2つ以上を組み合わせて形成される基等が挙げられる。ここで、 R_{14} のアルキル基としては、 $R_{11} \sim R_{13}$ 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、 $-COO-$ がより好ましく、単結合であることが更に好ましい。

A_1 は、ケト基、又は $(n+1)$ 価の芳香環基を表し、 $(n+1)$ 価の芳香環基であることが好ましい。

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

[0031] 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。

上述した $(n+1)$ 価の芳香環基が有し得る置換基としては、 $R_{11} \sim R_{13}$ 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。

A_1 が、 $(n+1)$ 価の芳香環基のとき、 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。

[0032] R_a としてのアルキル基は、例えば炭素数2～8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、 $tert$ -ブチル基、ヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げるができる。

R_b 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、 $tert$ -ブチル基、ヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げるができる。

R_a 及び R_b 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ができる。

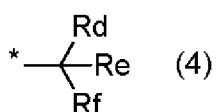
[0033] R a 及び R b としてのアリール基は、例えば炭素数 6 ～ 15 個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましい例として挙げることができる。

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

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

[0034] 前記一般式 (1) において、酸分解性基の適度な安定性と適度な酸分解反応性の観点から、R a が下記一般式 (4) で表される構造であり、R b が水素原子であることが好ましい。

[0035] [化6]



[0036] 上記一般式 (4) 中、

R d はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、R e 及び R f は各々独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。R d は R e 及び R f のいずれか、又は全てと結合し、環構造を形成していてもよい。

R d、R e、及び R f のアルキル基としては、R b としてのアルキル基として前述したアルキル基と同様のものが挙げられる。

R d、R e、及び R f のシクロアルキル基、アリール基としては、R a 及び R b としてのシクロアルキル基、アリール基として前述したシクロアルキ

ル基、アリール基と同様のものが挙げられる。

[0037] Mとしての2価の連結基は、例えば、アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基など）、シクロアルキレン基

（例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基など）、アルケニレン基（例えば、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基など）、2価の芳香環基（例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基など）、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R_0)-$ 、及びこれらの複数を組み合わせた2価の連結基である。R₀は、水素原子又はアルキル基（例えば炭素数1～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基など）である。

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

[0038] Qとしてのシクロアルキル基は、単環型であってもよく、多環型であってもよい。このシクロアルキル基の炭素数は、好ましくは3～10とする。このシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基、ボルニル基、イソボルニル基、4-テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデシル基、8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、2-ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル基が挙げられる。中でも、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-アダマンチル基、8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、2-ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル基が好ましい。

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

Qとしてのヘテロ環基の具体例及び好ましい例は、例えば、上述したR_a

としてのヘテロ環基について説明したものと同様である。

Qとしてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びヘテロ環基は、置換基を有していてもよく、 $R_{11} \sim R_{13}$ 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。

[0039] Q、M、R_a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。

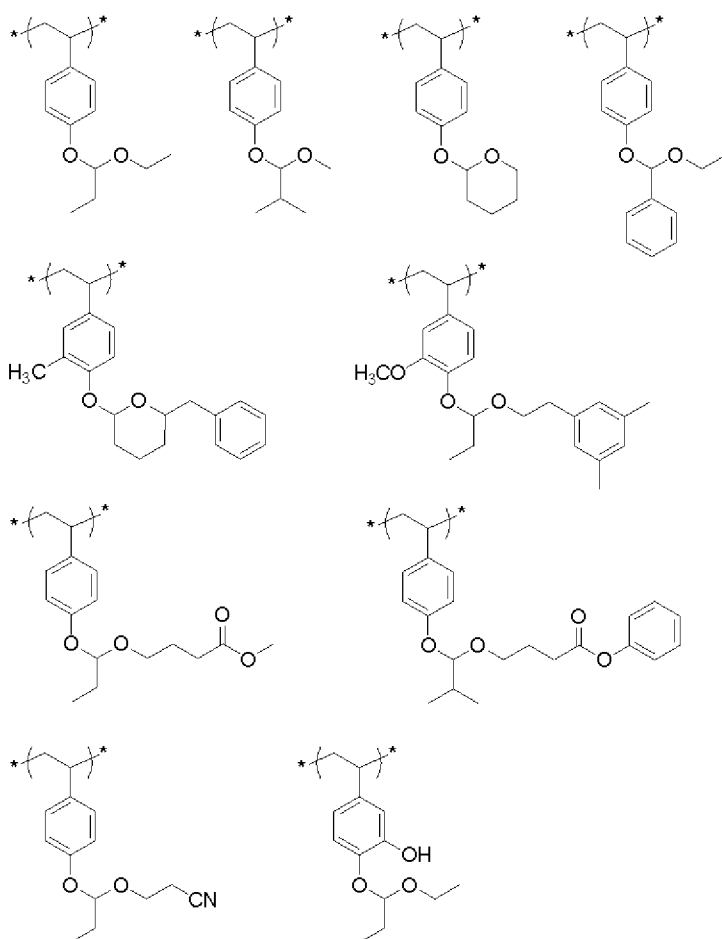
Q、M、R_aの少なくとも2つが結合して形成してもよい環としては、Q、M、R_aの少なくとも2つが結合して、例えば、プロピレン基、ブチレン基を形成して、酸素原子を含有する5員又は6員環を形成する場合が挙げられる。

一般式（1）におけるR_a、R_b、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、 $R_{11} \sim R_{13}$ 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、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

[0040] 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、本発明はこれらに限定されるものではない。

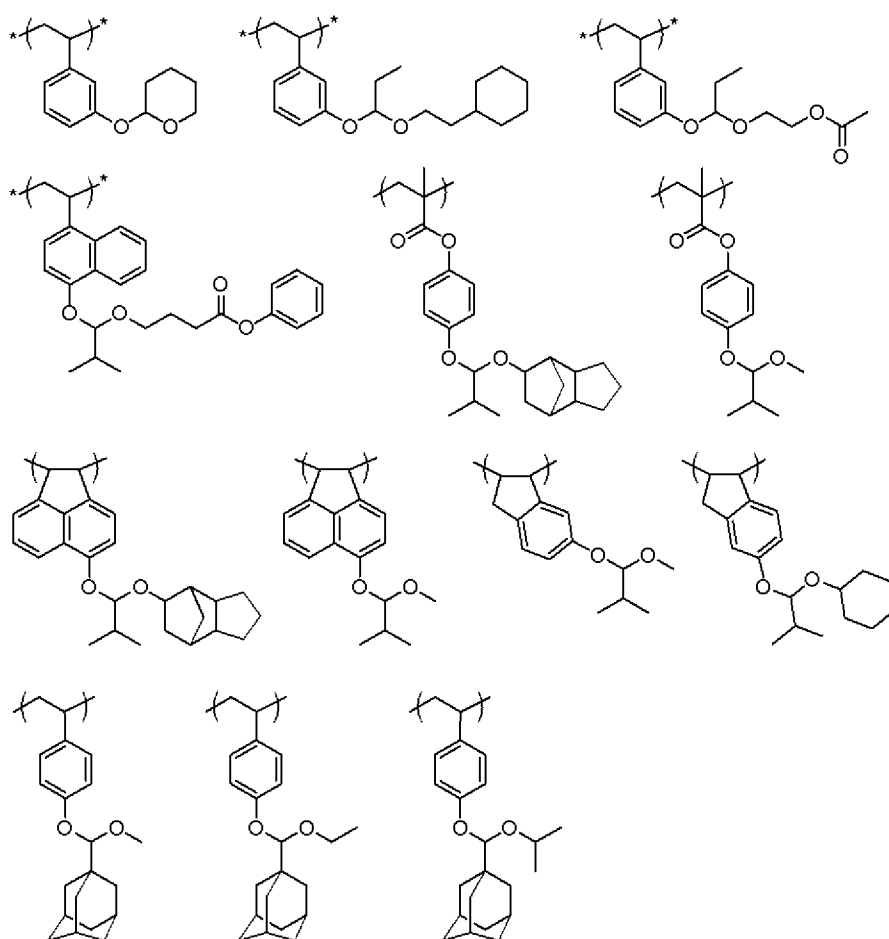
[0041]

[化7]



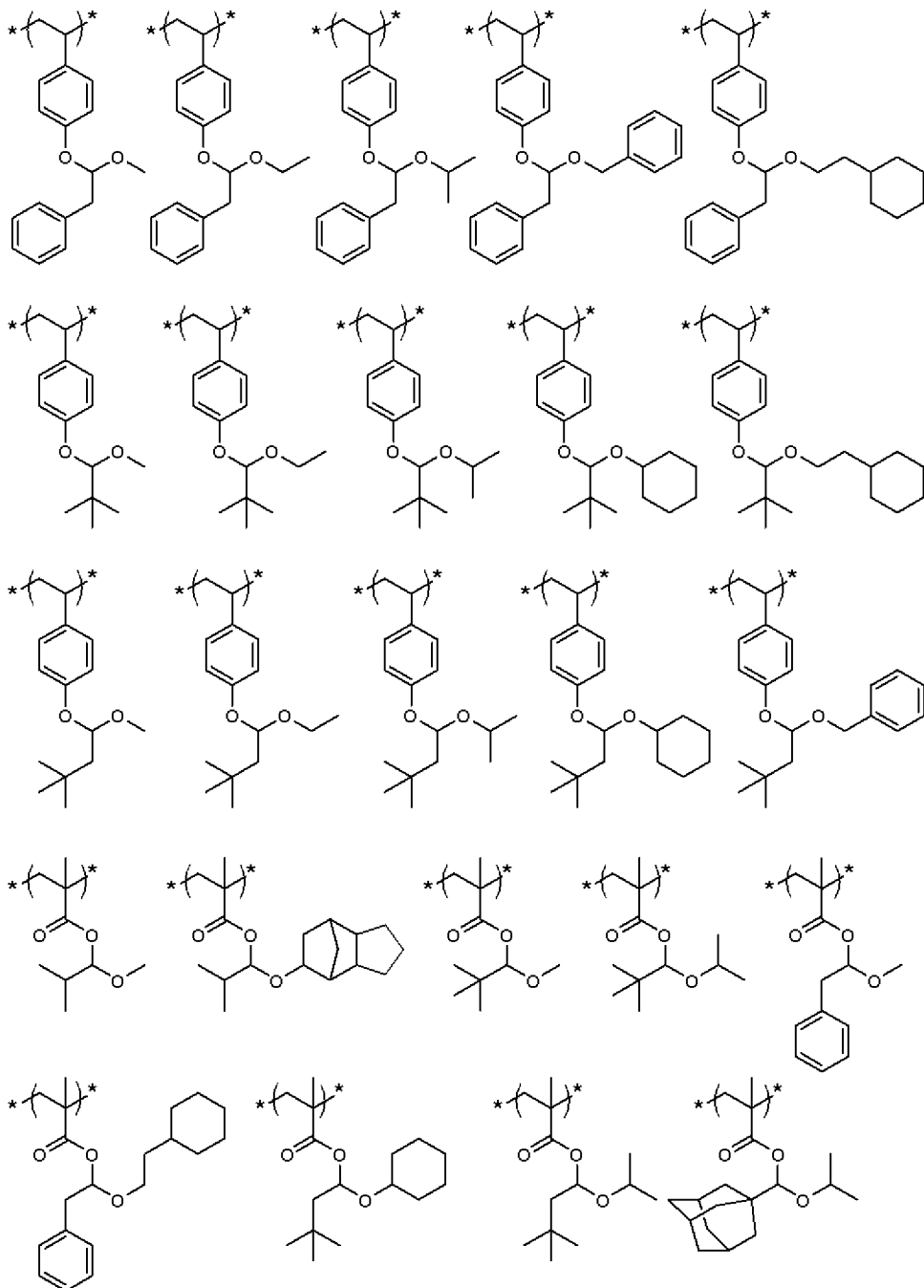
[0042]

[化8]



[0043]

[化9]



[0044] 樹脂（Ａ）において、前記一般式（１）で表される繰り返し単位は１種であってもよいし２種以上を併用していてもよい。

樹脂（Ａ）における前記一般式（１）で表される繰り返し単位の含有量（複数種類含有する場合はその合計）は、前記樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して５モル％以上７０モル％以下であることが好ましく、５モル％以上６０モル％以下であることがより好ましく、１０モル％以上５０モル％以下

であることが更に好ましい。

[0045] (a) 前記一般式(1)で表される繰り返し単位以外の酸分解性基を有する繰り返し単位

本発明における樹脂(A)は前記一般式(1)で表される繰り返し単位以外の酸分解性基を有する繰り返し単位(以下、繰り返し単位(a)ともいう)を含んでいても良い。

酸分解性基を有する繰り返し単位は、例えば、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸分解性基を有する繰り返し単位であることが好ましい。

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、アルコール性水酸基、アミノ基、酸性基などが挙げられる。

[0046] 酸分解性基が分解して生じる極性基は、酸性基であることが好ましい。

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

[0047] 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。

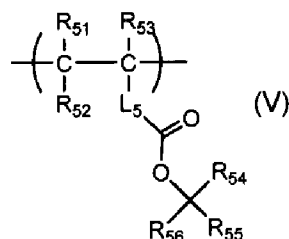
式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキレン基とアリール基とを組み合わせさせた基、又はアルケニル基を表す。 R_{36} と R_{37} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

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させた基、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。

前記一般式(1)以外の酸分解性基を有する繰り返し単位としては例えば、下記一般式(V)で表される繰り返し単位等が挙げられる。

[0048] [化10]



[0049] 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。

[0050] 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、アルコキシカルボニル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子の具体例、好ましい例としては、一般式 (1) における $R_{11} \sim R_{13}$ のアルキル基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子の具体例、好ましい例と同様のものが挙げられる。

[0051] 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。

[0052] 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。R₅₅及びR₅₆が互いに結合して環を形成する場合、R₅₄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。

R₅₅及びR₅₆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。R₅₅及びR₅₆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。

R₅₅及びR₅₆で表されるアラルキル基としては、単環でも多環でもよく、置換基を有しても良い。好ましくは炭素数7～21であり、ベンジル基、1-ナフチルメチル基等が挙げられる。

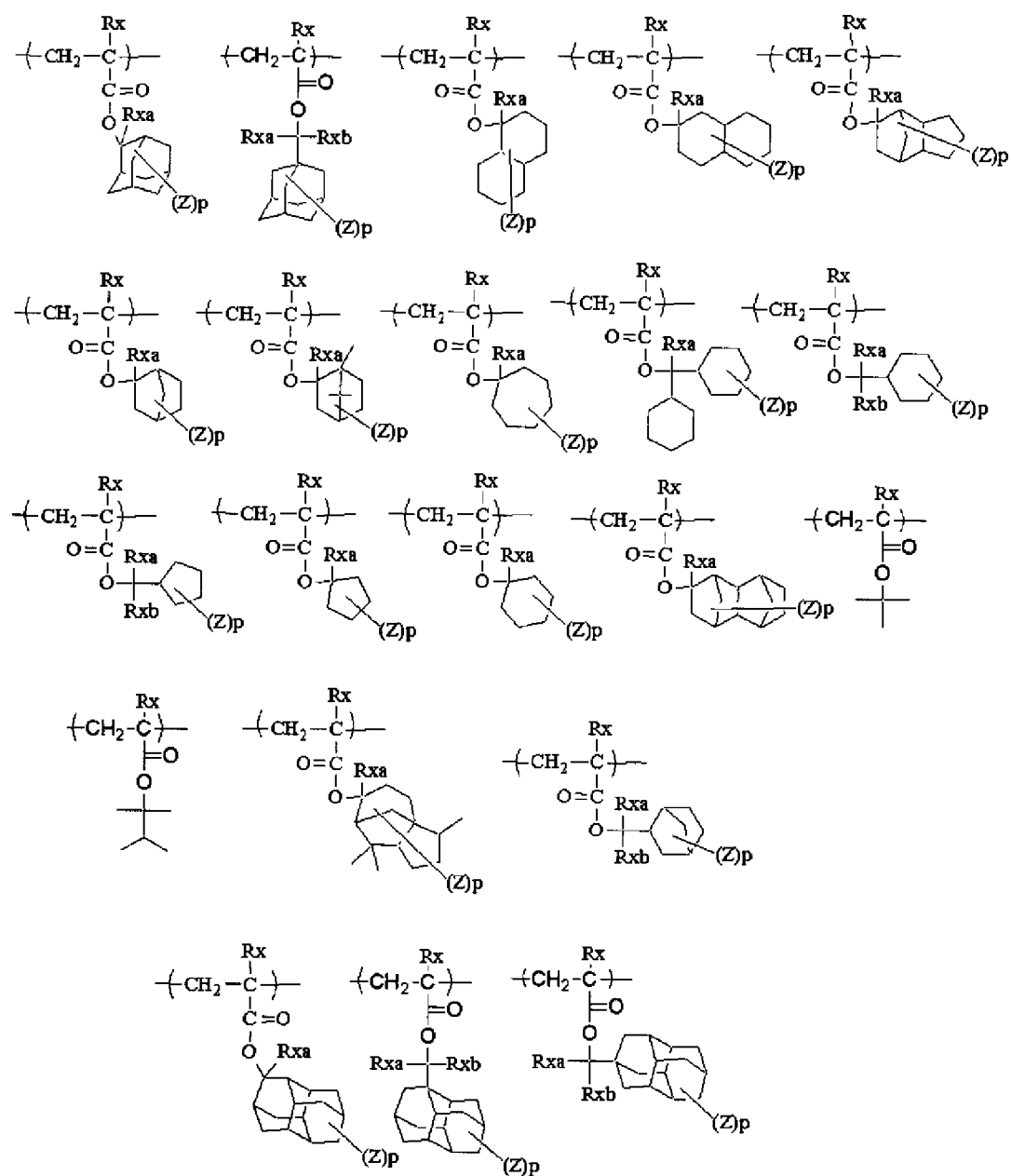
[0053] 一般式(V)で表される繰り返し単位に相当するモノマーの合成方法としては、一般的な重合性基含有エステルの合成法を適用することが可能であり、特に限定されることはない。

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_{a1}は、水素原子、CH₃、CF₃、又はCH₂OHを表す。R_{xa}、R_{xb}は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～18のアリール基、又は、炭素数7～19のアラルキル基を表す。Zは、置換基を表す。pは0又は正の整数を表し、好ましくは0～2であり、より好ましくは0又は1である。Zが複数存在する場合、互いに同じでも異なってもよい。Zとしては、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。

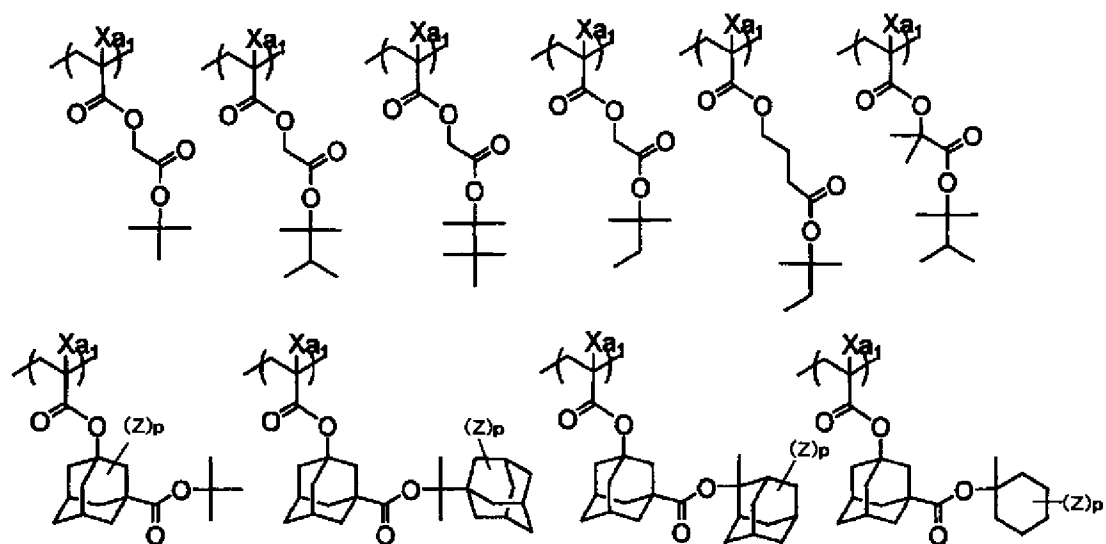
[0054]

[化11]



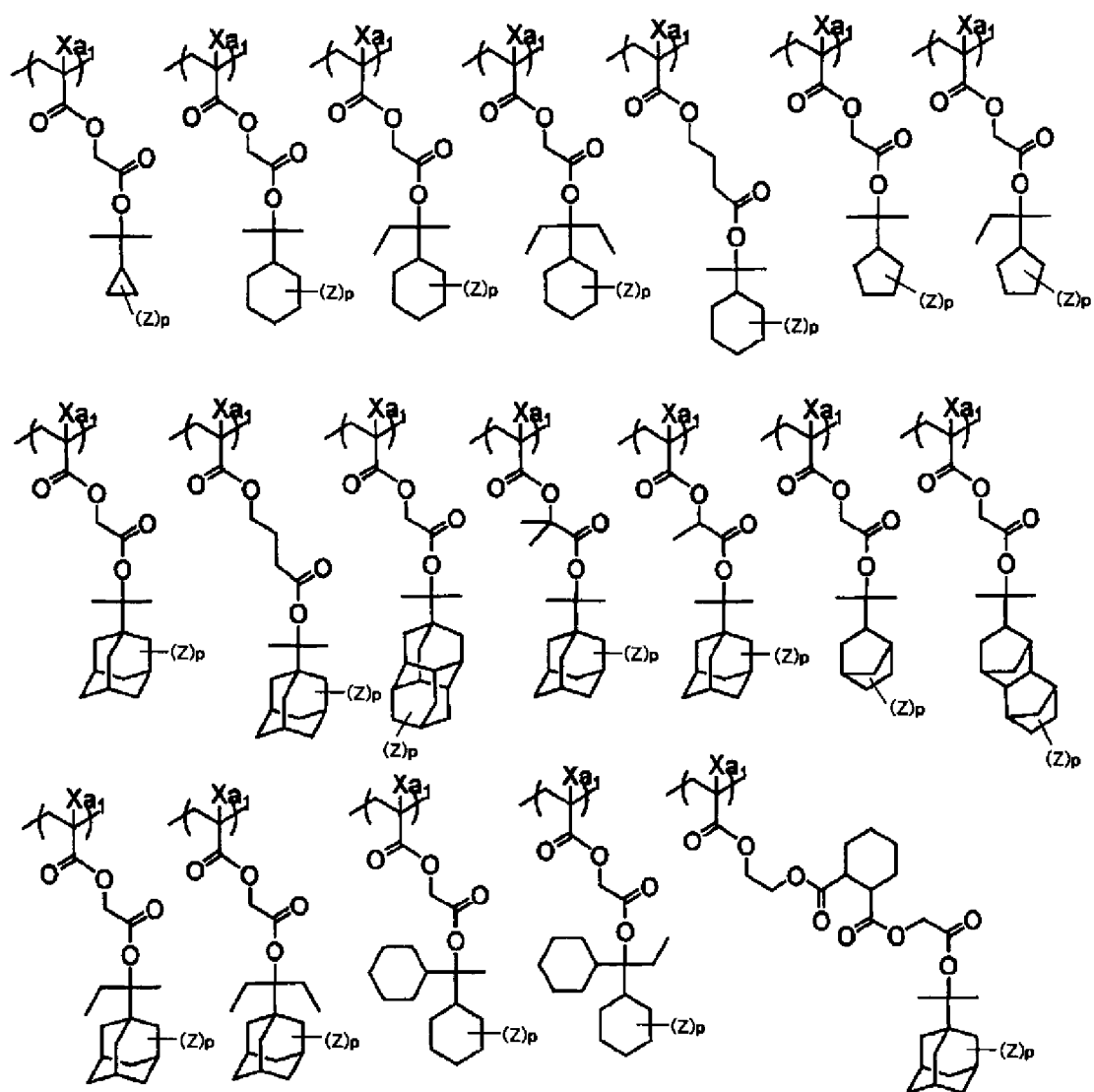
[0055]

[化12]

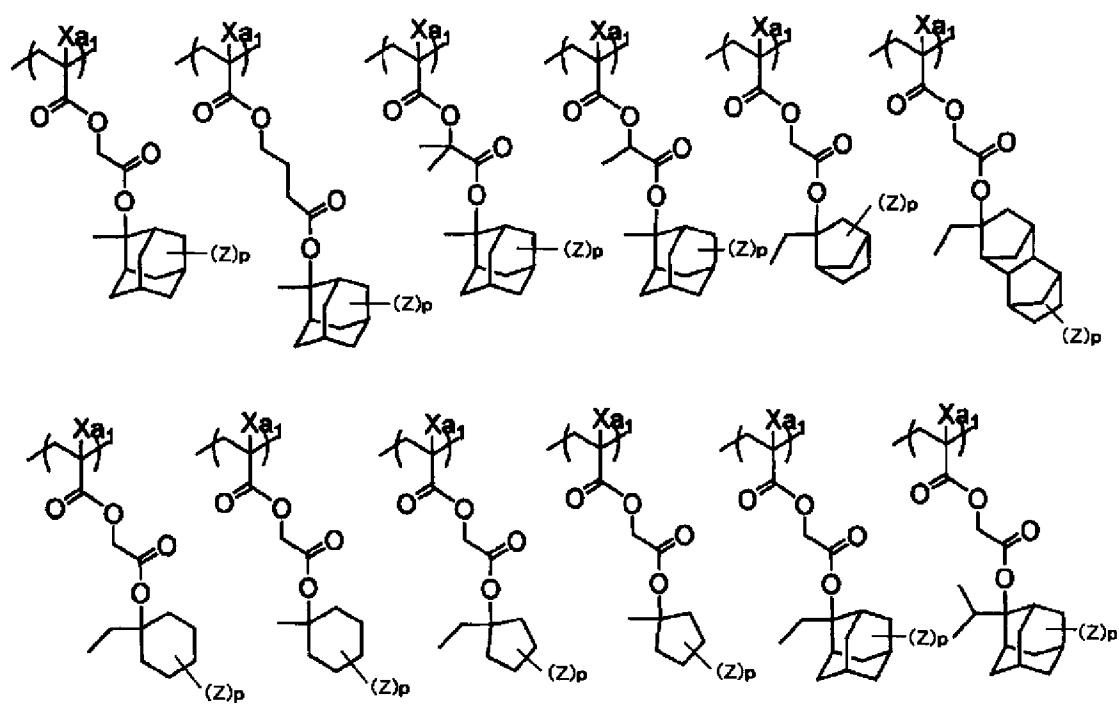


[0056]

[化13]

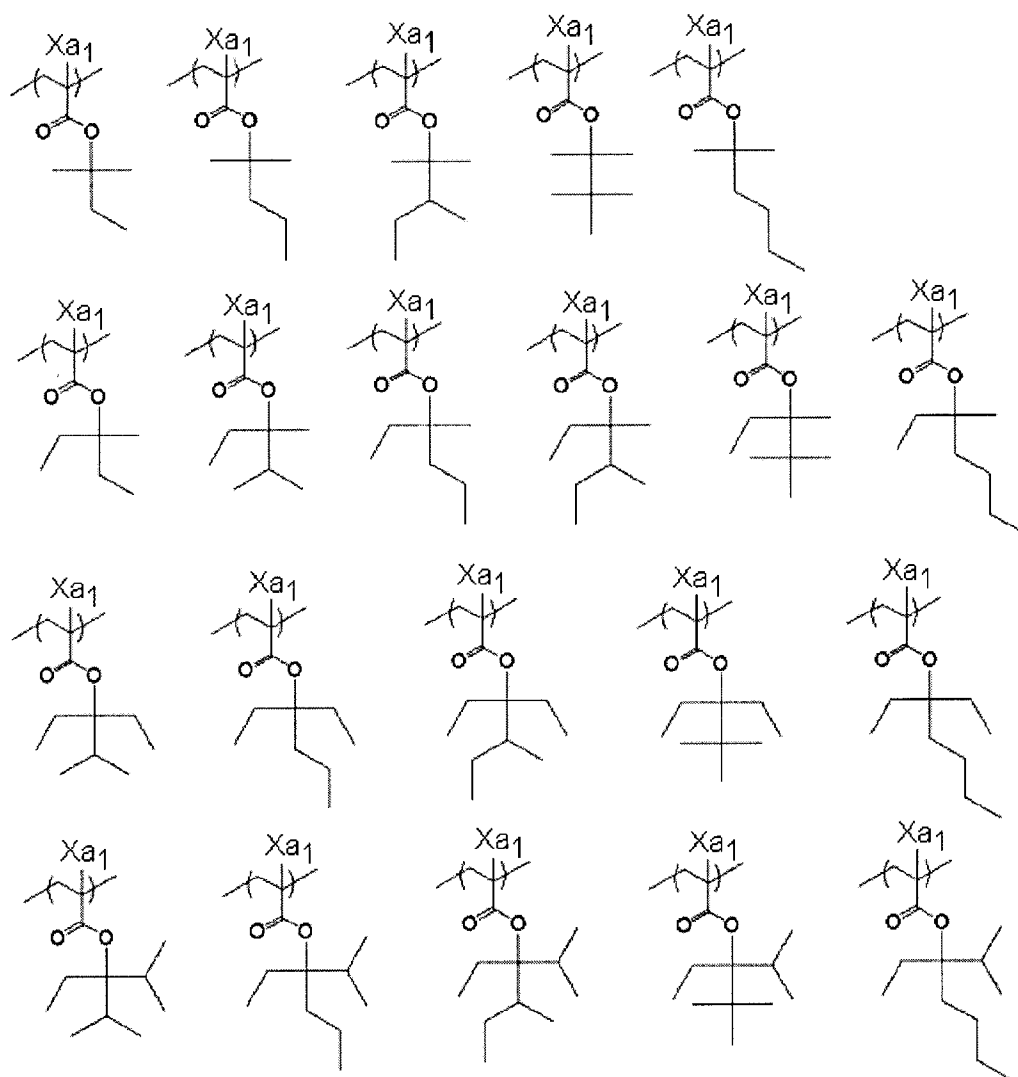


[化14]

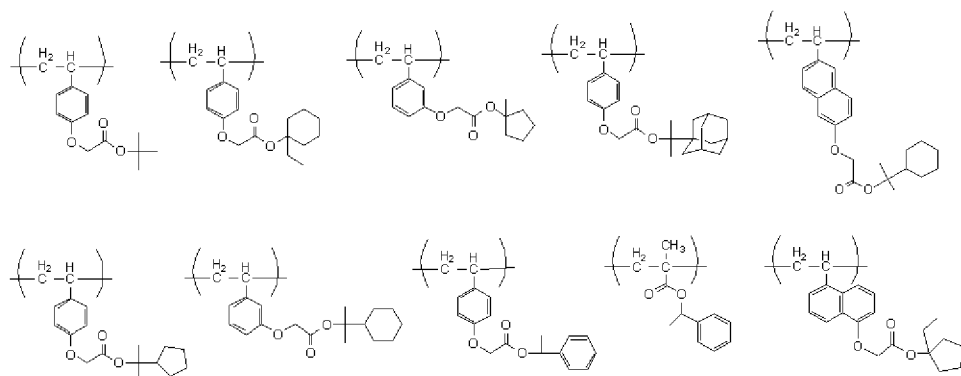


[0058]

[化15]



[0059] [化16]



[0060] 前記一般式（１）で表される繰り返し単位以外の酸分解性基を有する繰り

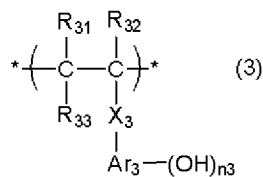
返し単位は、1種類であってもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0061] 前記一般式(1)で表される繰り返し単位以外の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1モル%以上30モル%以下であることが好ましく、3モル%以上20モル%以下であることがより好ましく、5モル%以上15モル%以下であることが更に好ましい。

[0062] (b) 一般式(3)で表される繰り返し単位

本発明の樹脂(A)は、下記一般式(3)で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

[0063] [化17]



[0064] 上記一般式(3)中、

R_{31} 、 R_{32} 及び R_{33} 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_{33} は Ar_3 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{33} はアルキレン基を表す。

X_3 は、単結合又は2価の連結基を表す。

Ar_3 は、 $(n_3 + 1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{33} と結合して環を形成する場合には $(n_3 + 2)$ 価の芳香環基を表す。

n_3 は、1～4の整数を表す。

[0065] 式(3)における R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 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(1)における R_{11} 、 R_{12} 、及び R_{13} 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。

[0066] Ar_3 は、 $(n_3 + 1)$ 価の芳香環基を表す。 n_3 が1である場合における2価の芳香環基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェニレン基、ト

リレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基などの炭素数6～18のアリーレン基、あるいは、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む芳香環基を好ましい例として挙げるができる。

[0067] n_3 が2以上の整数である場合における $(n_3 + 1)$ 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、 $(n_3 - 1)$ 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。

$(n_3 + 1)$ 価の芳香環基は、更に置換基を有していても良い。

[0068] 上述したアルキレン基及び $(n_3 + 1)$ 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。

[0069] X_3 の2価の連結基としては、 $-COO-$ 又は $-CONR_{64}-$ が挙げられる。

X_3 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_3 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。

[0070] A_{r3} 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。

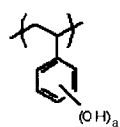
繰り返し単位(b)は、ヒドロキシスチレン構造を備えていることが好ましい。即ち、 A_{r3} は、ベンゼン環基であることが好ましい。

[0071] n_3 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。

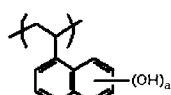
[0072] 以下に、一般式（３）で表される繰り返し単位具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。式中、 a は１又は２を表す。

[0073]

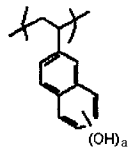
[化18]



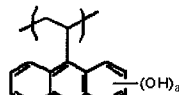
(B - 1)



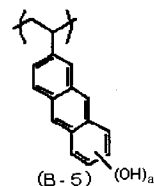
(B - 2)



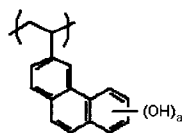
(B - 3)



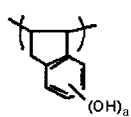
(B - 4)



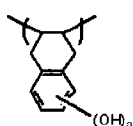
(B - 5)



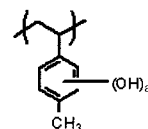
(B - 6)



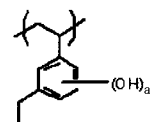
(B - 7)



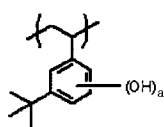
(B - 8)



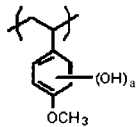
(B - 9)



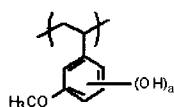
(B - 10)



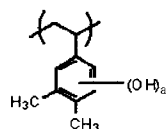
(B - 11)



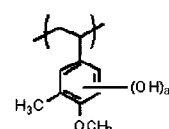
(B - 12)



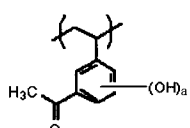
(B - 13)



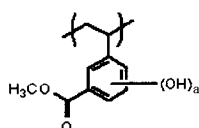
(B - 14)



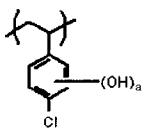
(B - 15)



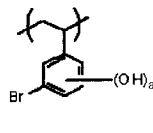
(B - 16)



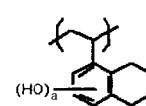
(B - 17)



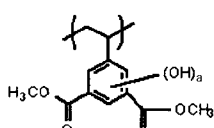
(B - 18)



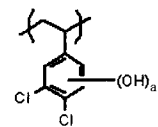
(B - 19)



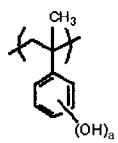
(B - 20)



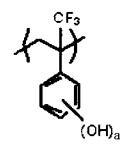
(B - 21)



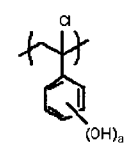
(B - 22)



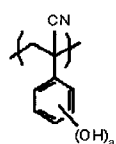
(B - 23)



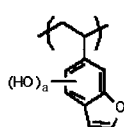
(B - 24)



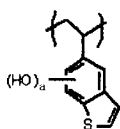
(B - 25)



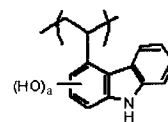
(B - 26)



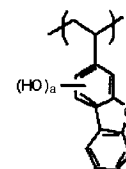
(B - 27)



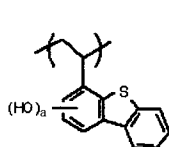
(B - 28)



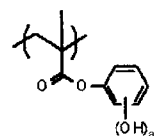
(B - 29)



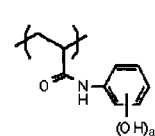
(B - 30)



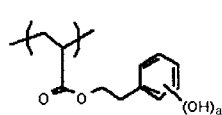
(B - 31)



(B - 32)

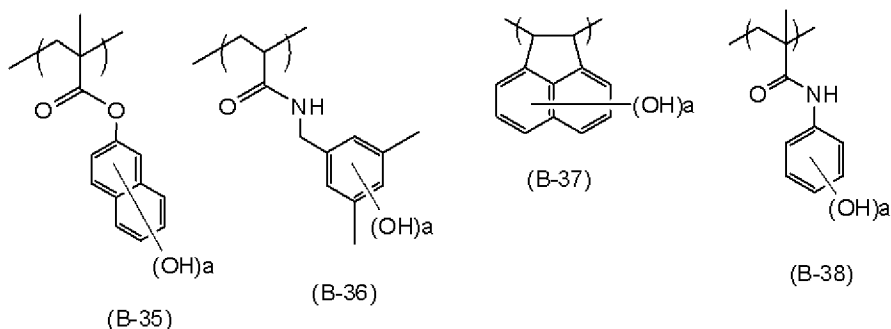


(B - 33)



(B - 34)

[0074] [化19]



[0075] 樹脂（Ａ）は、一般式（３）で表される繰り返し単位を２種類以上含んでいてもよい。

[0076] 一般式（３）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。

[0077] （ｃ）一般式（３）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、P a u l i n g による値を意味している。

[0078] （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

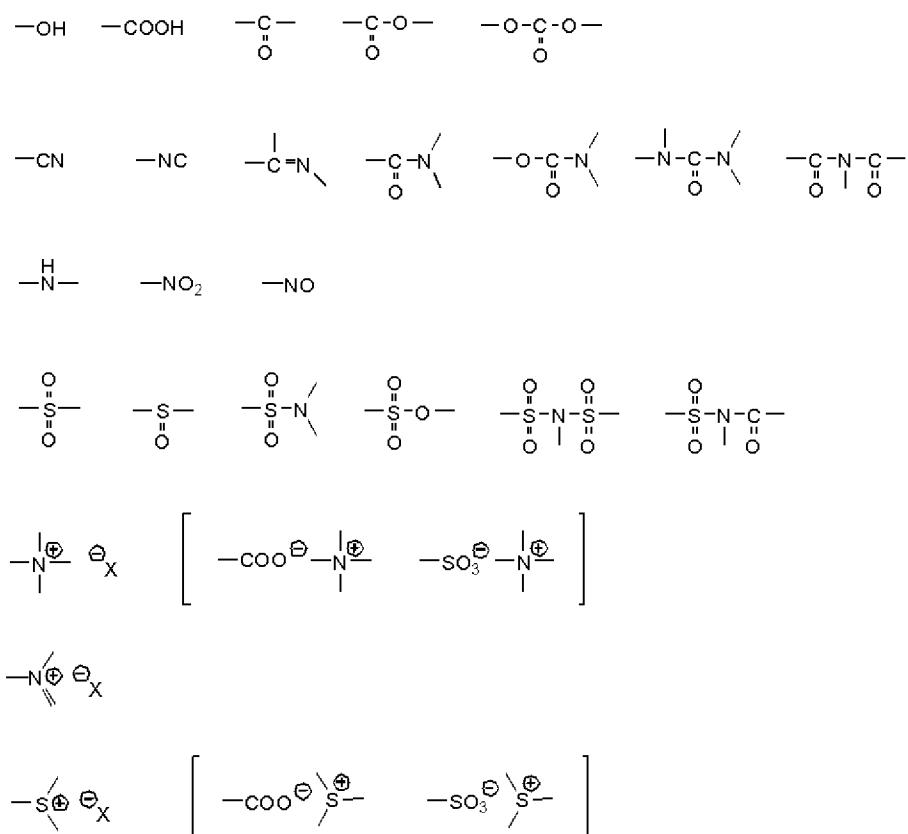
このような極性基としては、例えば、 $C \equiv N$ 、 $C=O$ 、 $N=O$ 、 $S=O$ 又は $C=N$ により表される構造を含んだ基が挙げられる。

(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。

[0079] [化20]



[0080] 極性基は、ヒドロキシ基、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、スルホニウム基及びこれらの2つ以上を組み合わせ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。

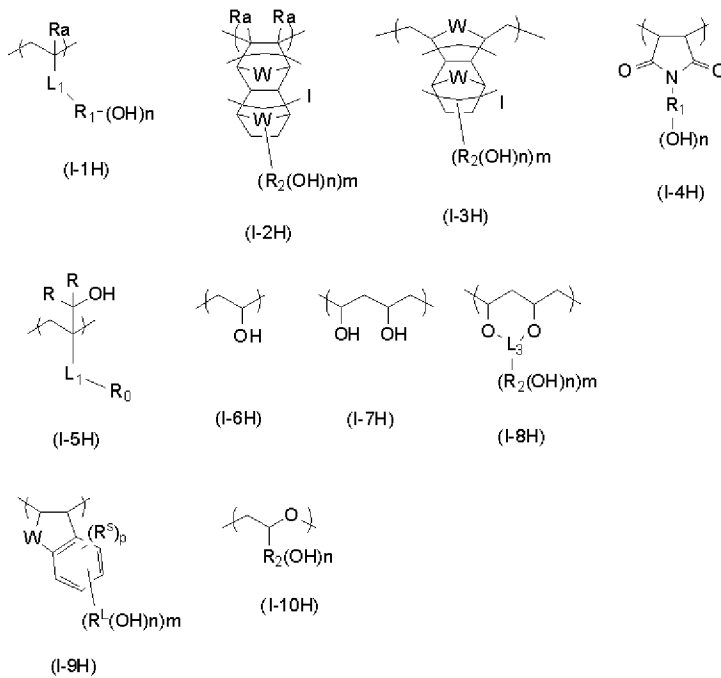
樹脂にラクトン基を備えた繰り返し単位を更に含有させると、樹脂を含んだ組成物のドライエッチング耐性、塗布性、及び基板との密着性を更に向上させることも可能となる。

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、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。

[0081] 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。

[0082]

[化21]



[0083] 式中、

R_a は、各々独立に、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。ここで、 R_{a2} は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

R_1 は、 $(n+1)$ 価の有機基を表す。

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

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 R_2 が単結合を表す場合、 n は 1 である。

l は、0 以上の整数を表す。

L_1 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ 、 $-Ar-$ 、 $-SO_3-$ 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。

R は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

R_0 は、水素原子又は有機基を表す。

L_3 は、 $(m+2)$ 価の連結基を表す。

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

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

p は、 $0 \sim 3$ の整数を表す。

[0084] 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。

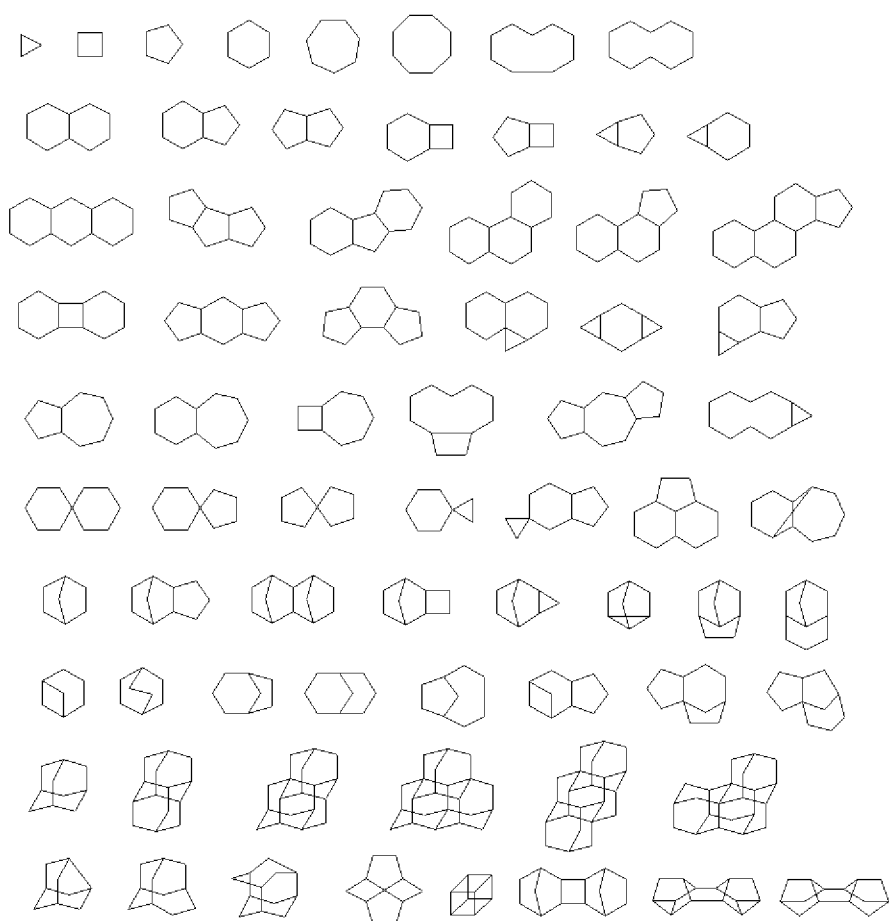
R_2 は、単結合又は $(n+1)$ 価の有機基を表す。 R_2 は、好ましくは、単結合又は非芳香族性の炭化水素基である。この場合、 R_2 は、鎖状炭化水素基であってもよく、脂環状炭化水素基であってもよい。

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。

[0085] この脂環状炭化水素基としては、例えば、以下に列挙する部分構造を備えたものが挙げられる。これら部分構造の各々は、置換基を有していてもよい。また、これら部分構造の各々において、メチレン基 ($-\text{CH}_2-$) は、酸素原子 ($-\text{O}-$)、硫黄原子 ($-\text{S}-$)、カルボニル基 [$-\text{C}(=\text{O})-$]、スルホニル基 [$-\text{S}(=\text{O})_2-$]、スルフィニル基 [$-\text{S}(=\text{O})-$]、又はイミノ基 [$-\text{N}(\text{R})-$] (R は水素原子若しくはアルキル基) によって置換されていてもよい。

[0086] [化22]



[0087] 例えば、 R_1 及び／又は R_2 がシクロアルキレン基である場合、 R_1 及び／又は R_2 は、アダマンチレン基、ノルアダマンチレン基、デカヒドロナフチレン基、トリシクロデカニレン基、テトラシクロデカニレン基、ノルボルニレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロデカニレン基、又はシクロ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。

[0088] R_0 は、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキニル基、及びアルケニル基が挙げられる。 R_0 は、好ましくは、水素原子又はアルキル基であり、より好ましくは、水素原子又はメチル基である。

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

R^L は、 $(n+1)$ 価の連結基を表す。即ち、 R^L は、2価以上の連結基を表す。このような連結基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレ

ン基及び後掲の具体例における対応した基が挙げられる。R^Lは、互いに結合して又は下記R^Sと結合して、環構造を形成していてもよい。

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

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

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

lは、0以上の整数である。lは、0又は1であることが好ましい。

pは、0～3の整数である。

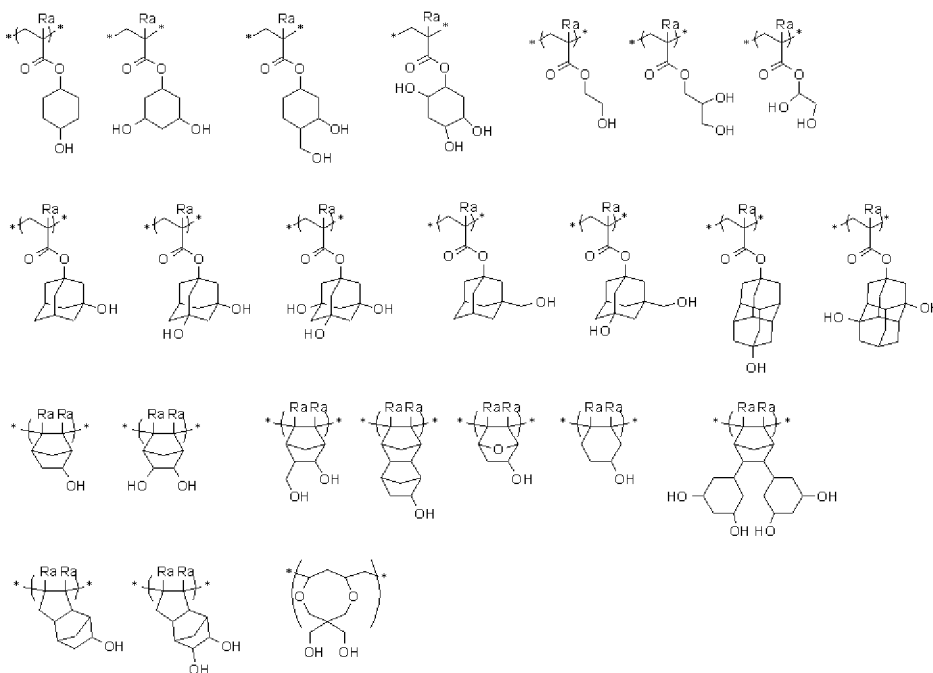
[0089] 酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基を備えた繰返し単位と、上記一般式(Ⅰ-1H)～(Ⅰ-1OH)からなる群より選択される少なくとも1つにより表される繰返し単位とを併用すると、例えば、アルコール性ヒドロキシ基による酸拡散の抑制と、酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基による感度の増大とにより、他の性能を劣化させることなしに、露光ラチチュード(EL)を改良することが可能となる。

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的具体例を示す。なお、具体例中、R_aは、一般式(Ⅰ-1H)～(Ⅰ-1OH)におけるものと同義である。

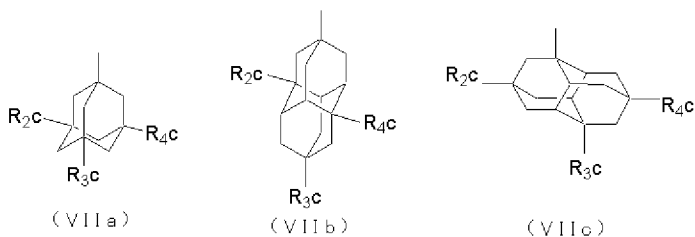
[0090]

[化23]



[0091] 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、ジアダマンチル基、ノルボルナン基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式 (V I I a) ~ (V I I c) で表される部分構造が好ましい。これにより基板密着性、及び現像液親和性が向上する。

[0092] [化24]



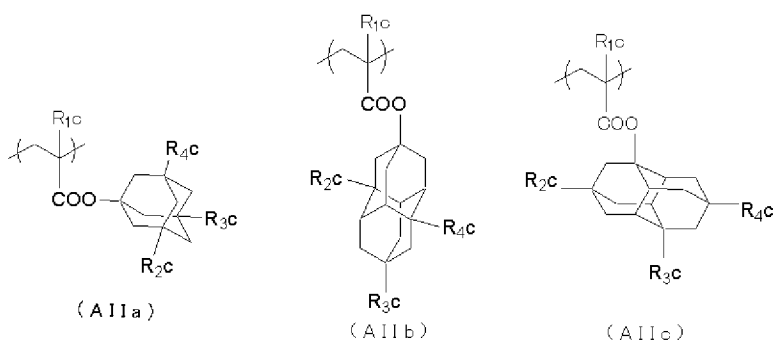
[0093] 一般式 (V I I a) ~ (V I I c) に於いて、

R_{2c} ~ R_{4c} は、各々独立に、水素原子又は水酸基又はシアノ基を表す。

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

[0094] 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。

[0095] [化25]



[0096] 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。

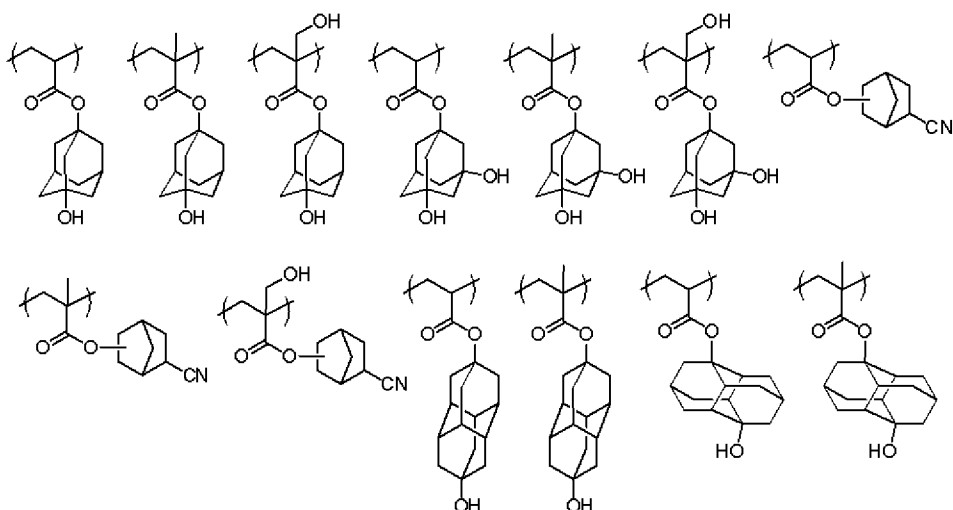
[0097] $R_2c \sim R_4c$ は、一般式 (V I I a) $\sim$ (V I I c) に於ける、 $R_2c \sim R_4c$ と同義である。

[0098] 樹脂 (A) は水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を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。

[0099] 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。

[0100]

[化26]

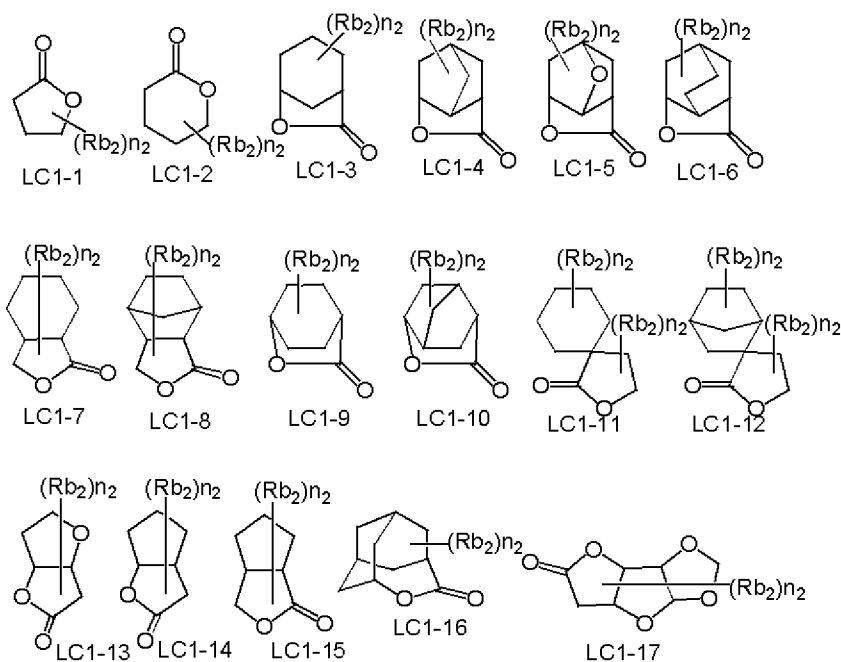


[0101] 繰り返し単位（c）は、極性基としてラクトン構造又はスルトン（環状スルホン酸エステル）構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

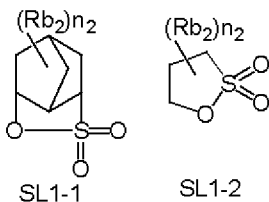
ラクトン基又はスルトン基としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは5～7員環のラクトン構造又はスルトン構造であり、5～7員環のラクトン構造又はスルトン構造にビスクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式（LC1-1）～（LC1-17）、（SL1-1）及び（SL1-2）のいずれかで表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造又はスルトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造又はスルトン構造としては（LC1-1）、（LC1-4）、（LC1-5）、（LC1-8）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

[0102]

[化27]



[0103] [化28]

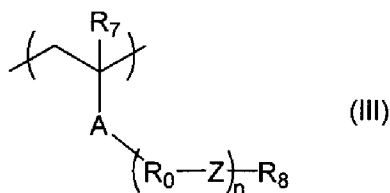


[0104] ラクトン構造部分又はスルトン構造部分は、置換基 (Rb_2) を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基 (Rb_2) としては、炭素数1～8のアルキル基、炭素数4～7のシクロアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数2～8のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。より好ましくは炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、酸分解性基である。 n_2 は、0～4の整数を表す。 n_2 が2以上の時、複数存在する置換基 (Rb_2) は、同一でも異なってもよく、また、複数存在する置換基 (Rb_2) 同士が結合して環を形成してもよい。

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

[0105]

[化29]



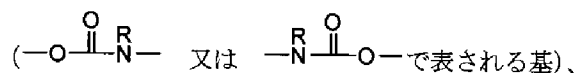
[0106] 式 (III) 中、

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

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

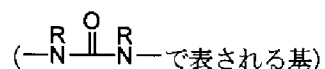
Zは、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合

[0107] [化30]



[0108] 又はウレア結合

[0109] [化31]



[0110] を表す。ここで、Rは、各々独立して水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_8 は、ラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基を表す。

nは、 $\text{---R}_0\text{---Z---}$ で表される構造の繰り返し数であり、0～2の整数を表す。

R_7 は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

R_0 のアルキレン基、シクロアルキレン基は置換基を有してよい。

Zは好ましくは、エーテル結合、エステル結合であり、特に好ましくはエステル結合である。

R_7 のアルキル基は、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基、エ

チル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。R₀のアルキレン基、シクロアルキレン基、R₇におけるアルキル基は、各々、置換されていてもよく、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子やメルカプト基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等のアセトキシ基が挙げられる。R₇は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基が好ましい。

R₀における好ましい鎖状アルキレン基としては炭素数が1～10の鎖状のアルキレンが好ましく、より好ましくは炭素数1～5であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。好ましいシクロアルキレン基としては、炭素数3～20のシクロアルキレン基であり、例えば、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基等が挙げられる。本発明の効果を発現するためには鎖状アルキレン基がより好ましく、メチレン基が特に好ましい。

R₈で表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基は、ラクトン構造又はスルトン構造を有していれば限定されるものではなく、具体例として上述した一般式(LC1-1)～(LC1-17)、(SL1-1)及び(SL1-2)で表されるラクトン構造又はスルトン構造が挙げられ、これらのうち(LC1-4)で表される構造が特に好ましい。また、(LC1-1)～(LC1-17)、(SL1-1)及び(SL1-2)におけるn₂は2以下のものがより好ましい。

また、R₈は無置換のラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基、或いはメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を置換基として有するラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基が好ましく、シアノ基を置換基として有するラクトン構造(シアノラクトン)又はスルトン構造(シアノスルトン)を有する1価の有機基がより好ましい。

一般式(III)において、nが1又は2であることが好ましい。

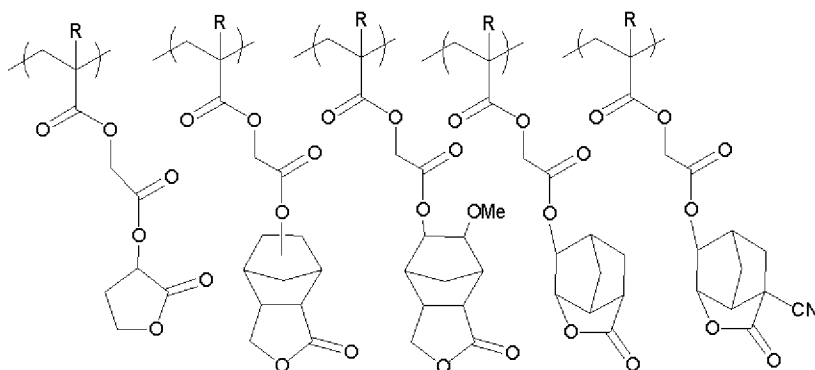
以下に一般式(III)で表されるラクトン構造又はスルトン構造を有す

る基を有する繰り返し単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

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

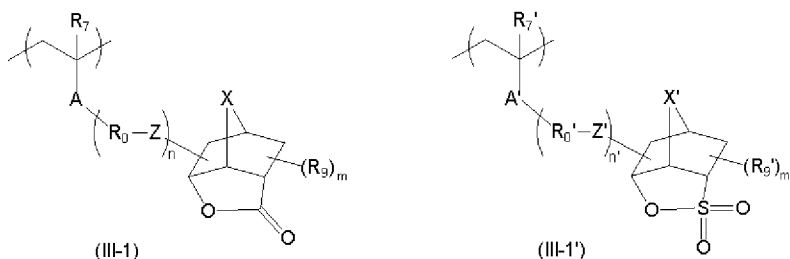
下記式中、Meはメチル基を表す。

[0111] [化32]



[0112] ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式(III-1)又は(III-1')で表される繰り返し単位がより好ましい。

[0113] [化33]



[0114] 一般式(III-1)及び(III-1')に於いて、

R_7 、A、 R_0 、Z、及びnは、上記一般式(III)と同義である。

R_7' 、 A' 、 R_0' 、 Z' 及び n' は、上記一般式(III)における R_7 、A、 R_0 、Z及びnとそれぞれ同義である。

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

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

X及びX' は、それぞれ独立にアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

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

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

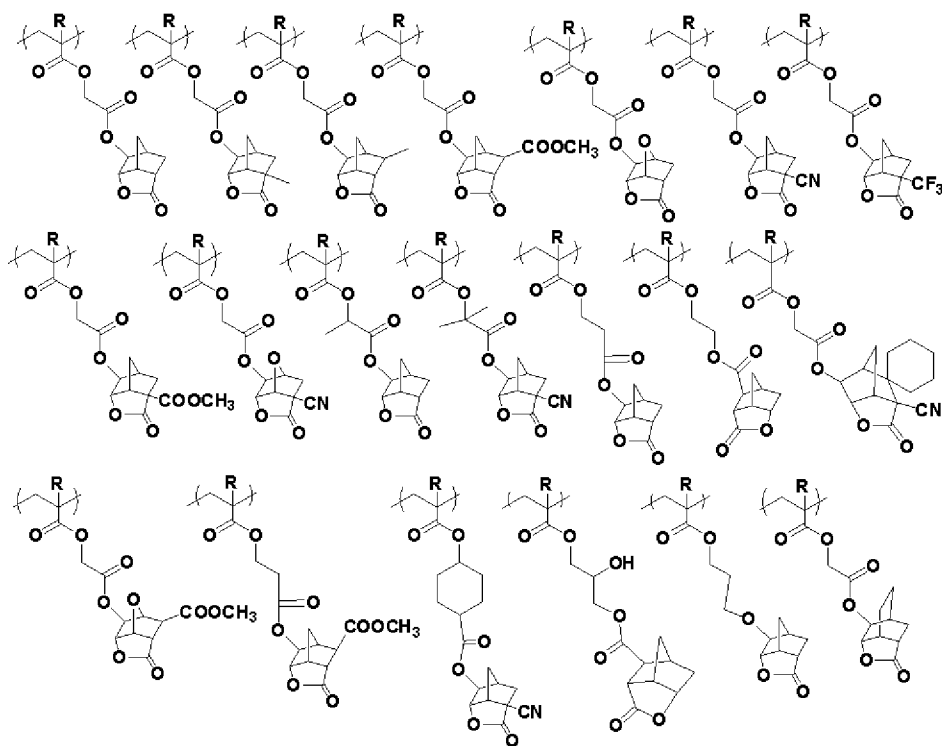
X及びX' のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基等が挙げられる。X及びX' は酸素原子又はメチレン基であることが好ましく、メチレン基であることが更に好ましい。

m及びm' が1以上である場合、少なくとも1つの R_9 及び R_9' はラクTONのカルボニル基の α 位又は β 位に置換することが好ましく、特に α 位に置換することが好ましい。

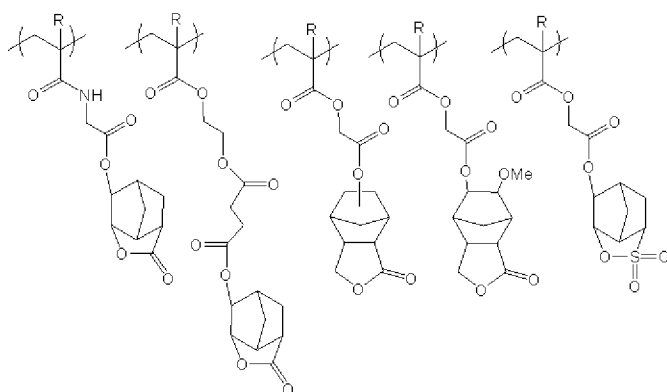
一般式(111-1)又は(111-1')で表されるラクTON構造を有する基、又はスルトン構造を有する繰り返し単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。下記具体例中、Rは、水素原子、置換基

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

[0115] [化34]



[0116] [化35]



[0117] 一般式 (111) で表される繰り返し単位の含有量は、複数種類含有する場合は合計して樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、15～60mol% が好ましく、より好ましくは20～60mol%、更に好ましくは30～50mol%である。

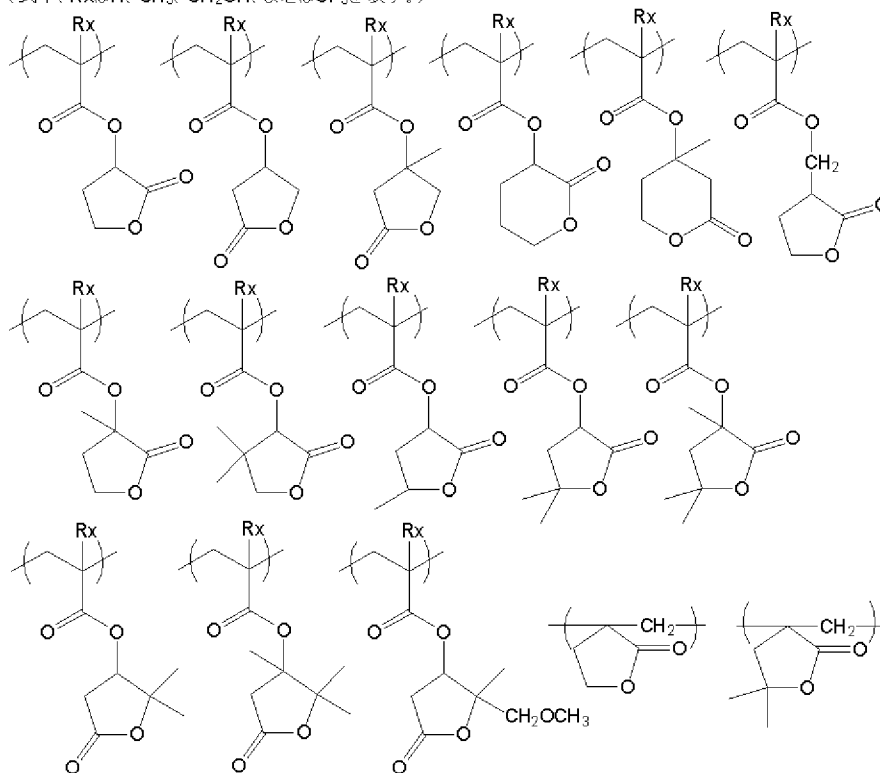
樹脂 (A) は、また、一般式 (111) で表される単位以外にも、上述したラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を含有していてもよ

い。

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

[0118] [化36]

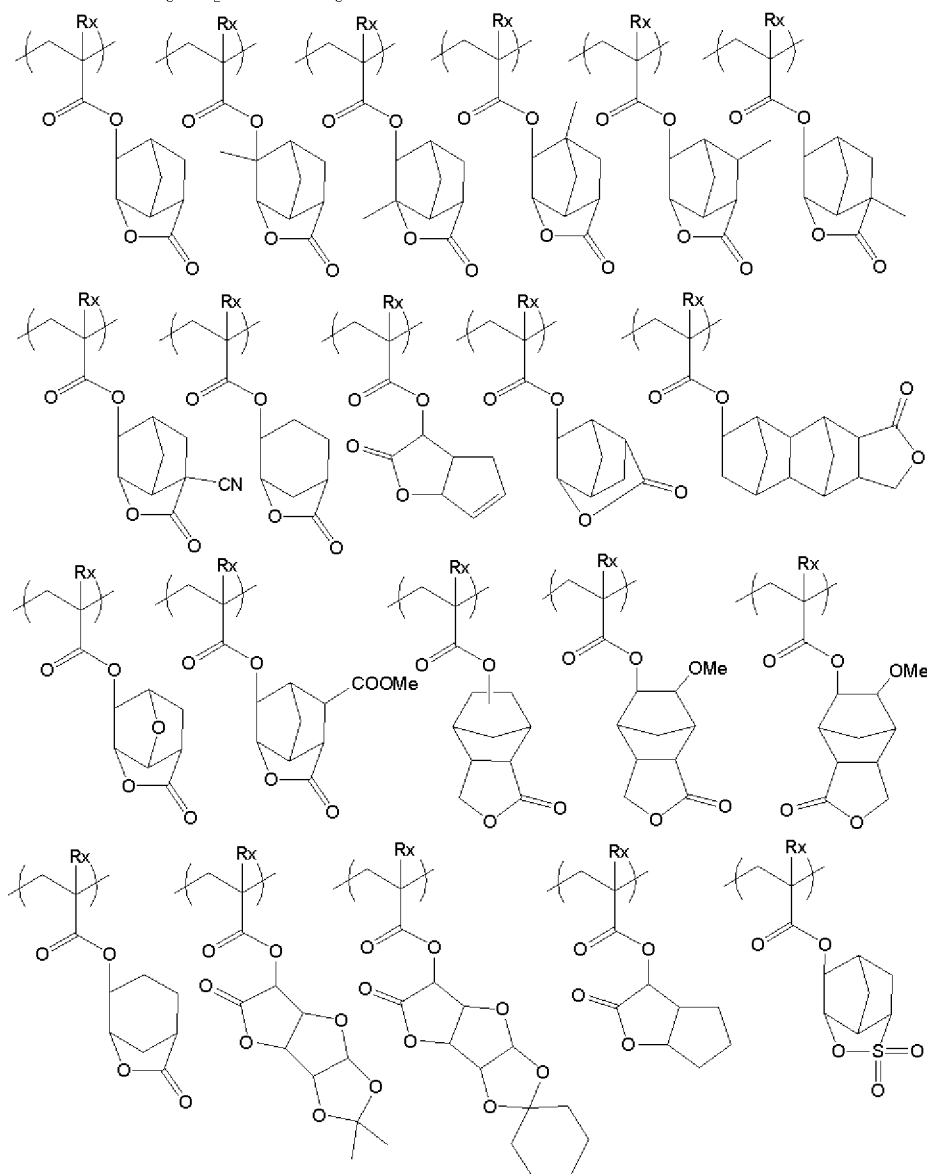
(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)



[0119]

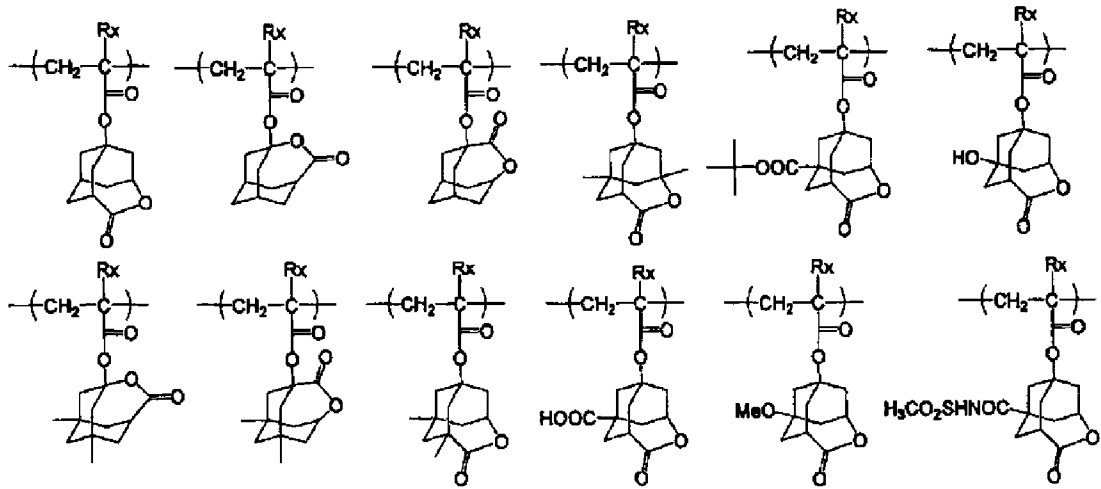
[化37]

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)



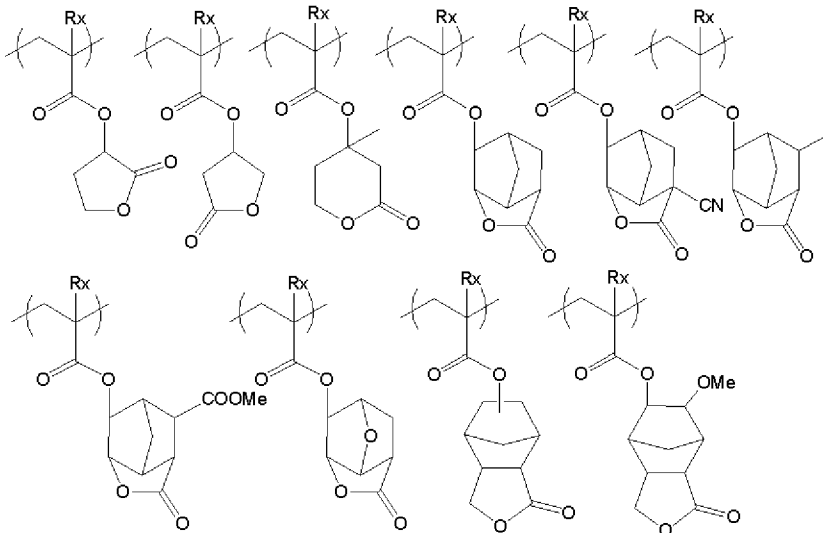
[0120]

[化38]

(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

[0121] 上記具体例の中で特に好ましい繰り返し単位としては、下記の繰り返し単位が挙げられる。最適なラクトン基又はスルトン基を選択することにより、パターンプロファイル、疎密依存性が良好となる。

[0122] [化39]

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)

[0123] ラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位は、通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度（e e）が90%以上のものが好ましく、より好ましくは95%以上である。

一般式 (I I I) で表される繰り返し単位以外のラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、複数種類含有する場合は合計して樹脂中の全繰り返し単位に対し、15～60mol%が好ましく、より好ましくは20～50mol%、更に好ましくは30～50mol%である。

本発明の効果を高めるために、一般式 (I I I) から選ばれる2種以上のラクトン又はスルトン繰り返し単位を併用することも可能である。併用する場合には一般式 (I I I) の内、nが1であるラクトン又はスルトン繰り返し単位から2種以上を選択し併用することが好ましい。

[0124] また、繰り返し単位 (c) が有しう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を含有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。酸性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接酸性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖に酸性基が結合している繰り返し単位、更には酸性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入のいずれも好ましい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

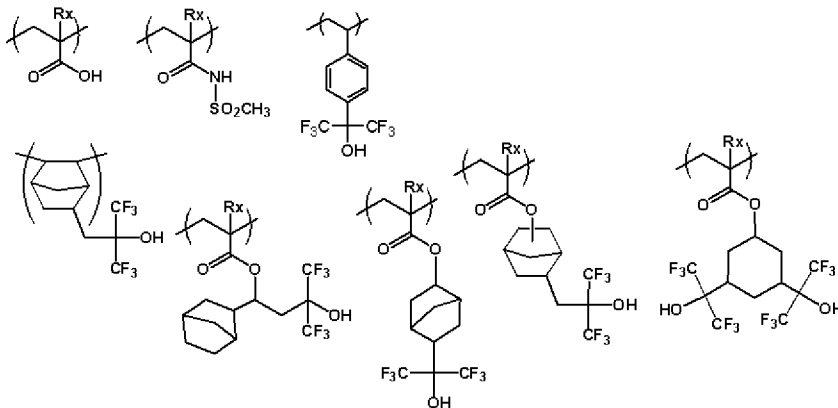
[0125] 繰り返し単位 (c) が有しうる酸性基は、芳香環を含んでいてもいなくてもよいが、芳香環を有する場合はフェノール性水酸基以外の酸性基から選ば

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の実例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

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

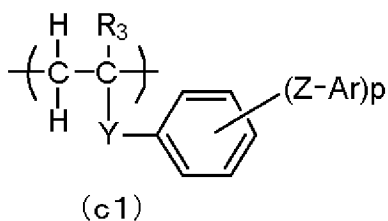
[0126] [化40]



[0127] (d) 複数の芳香環を有する繰り返し単位

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

[0128] [化41]



[0129] 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。

[0130] R₃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、t-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、CF₃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。

[0131] R₃としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が特に好ましい。

Yは、単結合又は2価の連結基を表し、2価の連結基としては、例えば、エーテル基（酸素原子）、チオエーテル基（硫黄原子）、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルフィド基、スルホン基、-COO-、-CONH-、-SO₂NH-、-CF₂-、-CF₂CF₂-、-OCF₂O-、-CF₂OCF₂-、-SS-、-CH₂SO₂CH₂-、-CH₂COCH₂-、-COCF₂CO-、-COCO-、-OCOO-、-OSO₂O-、アミノ基（窒素原子）、アシル基、アルキルスルホニル基、-CH=CH-、-C≡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。

[0132] Yは、好ましくは単結合、-COO-基、-COS-基、-CONH-基、より好ましくは-COO-基、-CONH-基であり、特に好ましくは-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。

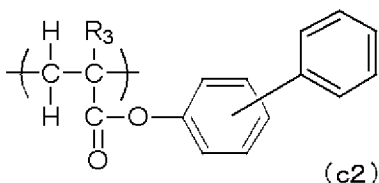
Zは、好ましくは単結合、エーテル基、カルボニル基、 $-\text{COO}-$ であり、更に好ましくは単結合、エーテル基であり、特に好ましくは単結合である。

[0133] Arは、芳香環基を表し、具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、キノリニル基、フラニル基、チオフェニル基、フルオレニル-9-オン-イル基、アントラキノニル基、フェナントラキノニル基、ピロール基等が挙げられ、フェニル基であることが好ましい。これらの芳香環基は更に置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、フェニル基等のアリール基、アリールオキシ基、アリールカルボニル基、ヘテロ環残基などが挙げられ、これらの中でも、フェニル基が、アウトバンド光に起因した露光ラチチュードやパターン形状の悪化を抑制する観点から好ましい。

pは、1以上の整数であり、1～3の整数であることが好ましい。

[0134] 繰り返し単位（d）として更に好ましいのは以下の式（c2）で表される繰り返し単位である。

[0135] [化42]



[0136] 一般式（c2）中、 R_3 は、水素原子又はアルキル基を表す。 R_3 としてのアルキル基として好ましいものは、一般式（c1）と同様である。

[0137] 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。

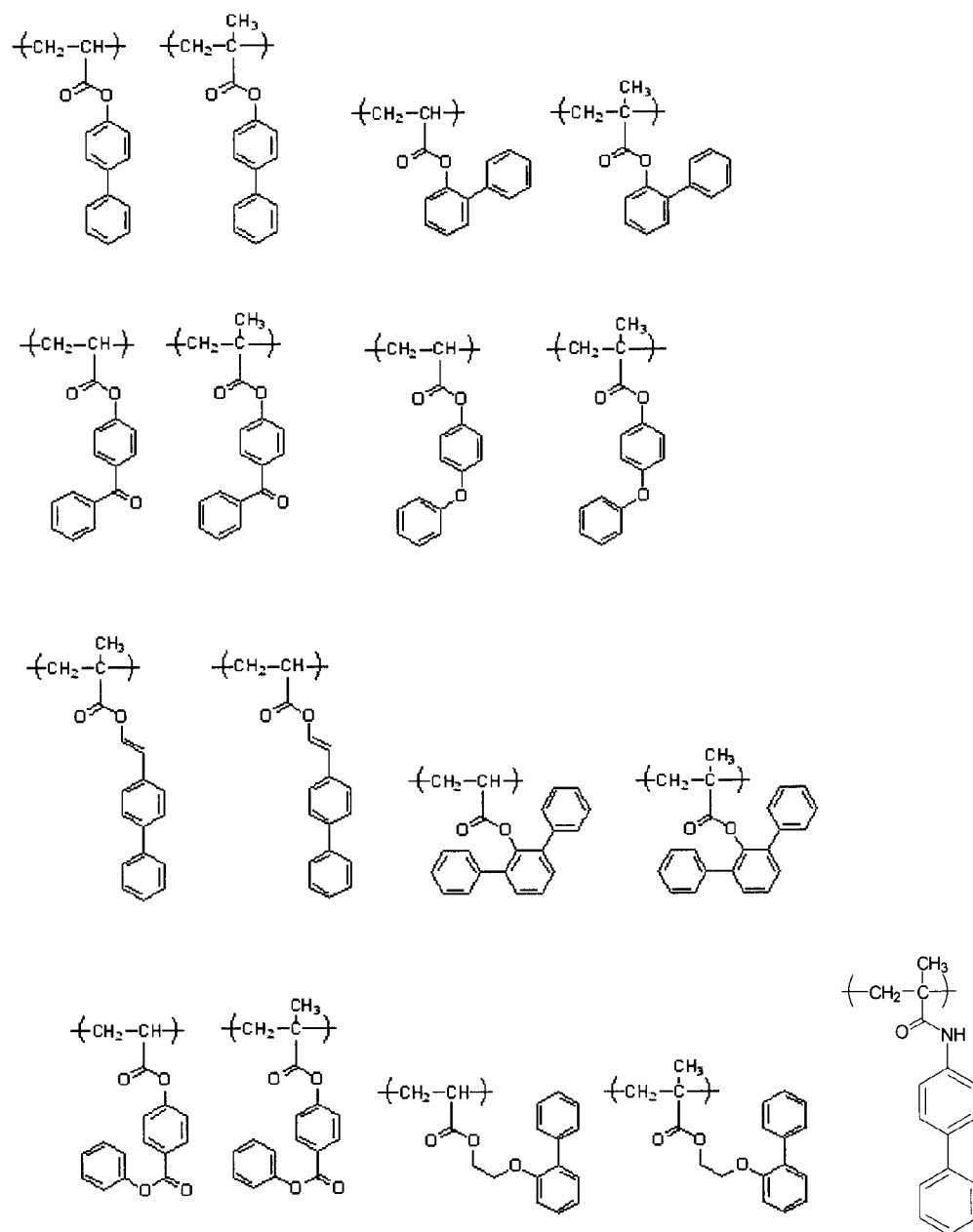
しかしながら、繰返し単位（d）における芳香環は、上記アウトオブバンド光を吸収可能な内部フィルターとして機能する。よって、高解像及び低LWRの観点から、樹脂（A）は、繰返し単位（d）を含有することが好ましい。

ここで、繰返し単位（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。

[0138] 繰返し単位（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。

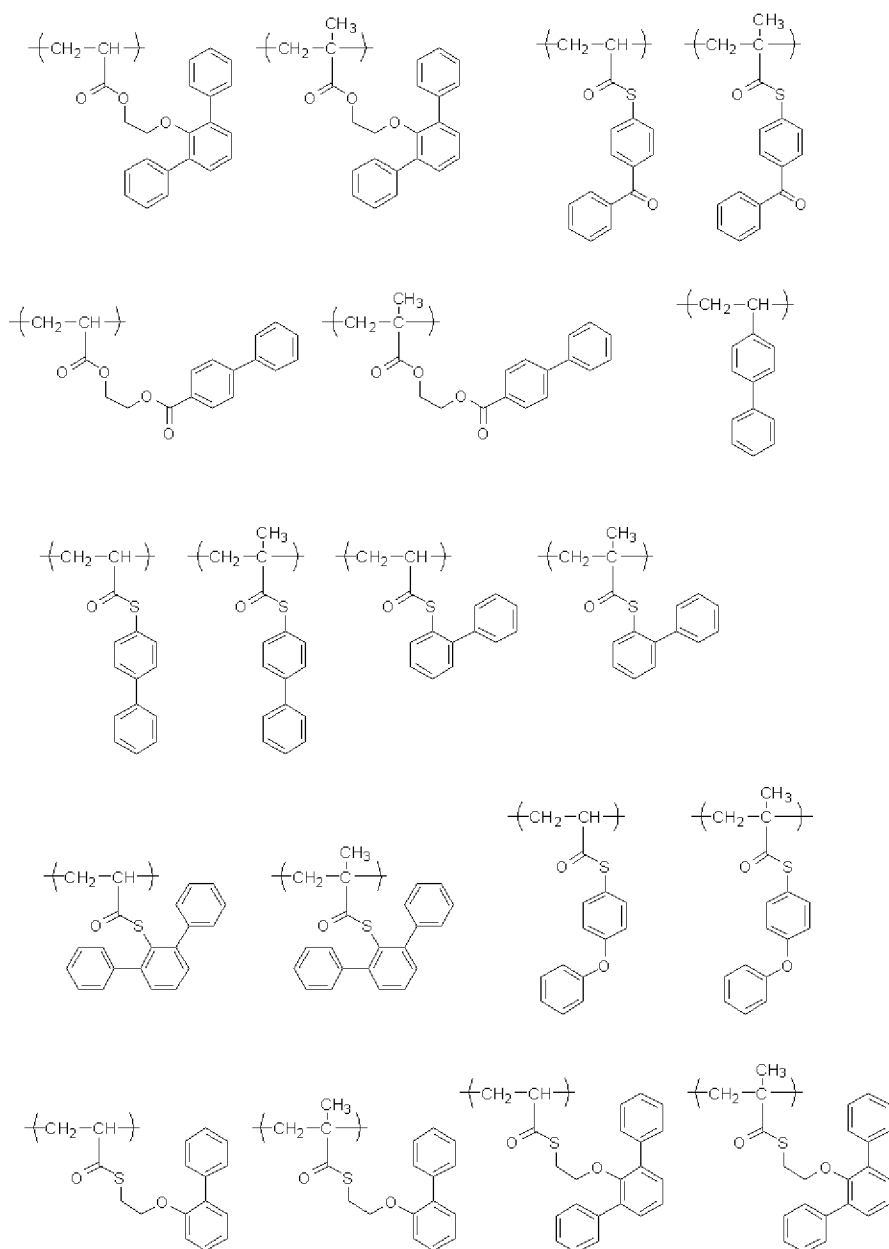
[0139]

[化43]



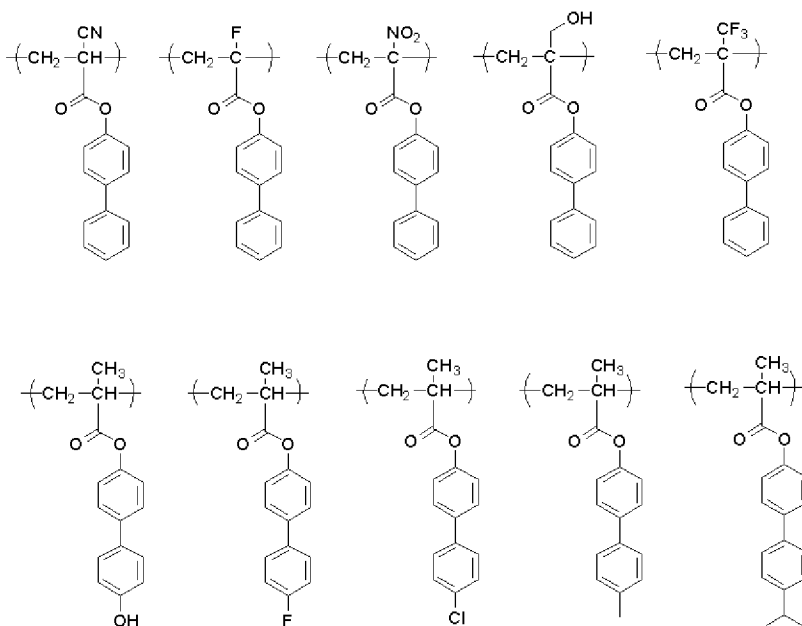
[0140]

[化44]



[0141]

[化45]

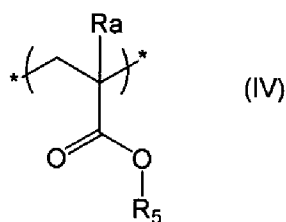


[0142] 樹脂（A）は、繰返し単位（d）を含有してもしなくても良いが、含有する場合、繰返し単位（d）の含有率は、樹脂（A）全繰返し単位に対して、1～30モル%の範囲であることが好ましく、より好ましくは1～20モル%の範囲であり、更に好ましくは1～15モル%の範囲である。樹脂（A）に含まれる繰返し単位（d）は2種類以上を組み合わせ含んでもよい。

[0143] 本発明における樹脂（A）は、前記繰返し単位（a）～（d）以外の繰返し単位を適宜有していてもよい。そのような繰返し単位の一例として、更に極性基（例えば、前記酸基、水酸基、シアノ基）を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰返し単位を有することができる。これにより、有機溶剤を含む現像液を用いた現像の際に樹脂の溶解性を適切に調整することができる。このような繰返し単位としては、一般式（I V）で表される繰返し単位が挙げられる。

[0144]

[化46]



[0145] 一般式 (IV) 中、 R_5 は少なくとも 1 つの環状構造を有し、極性基を有さない炭化水素基を表す。

Ra は水素原子、アルキル基又は $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ra}_2$ 基を表す。式中、 Ra_2 は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 Ra 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。

[0146] R_5 が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、たとえば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数 3～12 のシクロアルキル基、シクロヘキセニル基など炭素数 3～12 のシクロアルケニル基が挙げられる。好ましい単環式炭化水素基としては、炭素数 3～7 の単環式炭化水素基であり、より好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

[0147] 多環式炭化水素基には環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビスシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基などが含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビスシクロオクタン環（ビスシクロ [2, 2, 2] オクタン環、ビスシクロ [3, 2, 1] オクタン環等）などの 2 環式炭化水素環及び、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ [5, 2, 1, 0^{2, 6}] デカン、トリシクロ [4, 3, 1, 1^{2, 5}] ウンデカン環などの 3 環式炭化水素環、テトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデカン、パーヒドロ-1, 4-メタノ-5, 8-メタノナフタレン環などの 4 環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環

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

[0148] 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^{2,6}]デカニル基、などが挙げられる。より好ましい架橋環式炭化水素環としてノルボニル基、アダマンチル基が挙げられる。

[0149] 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。

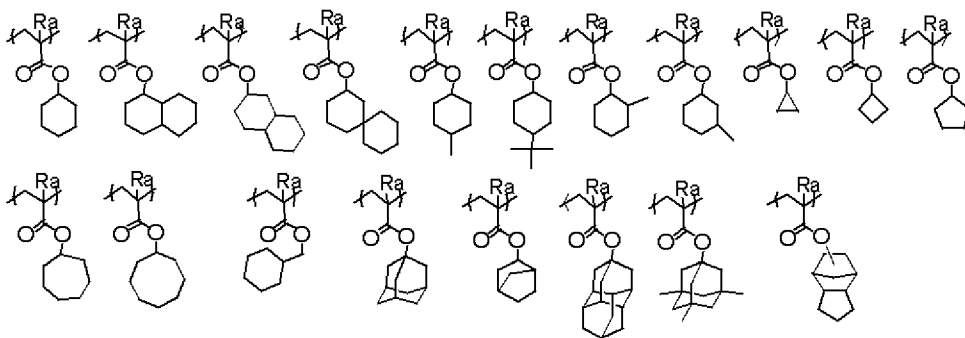
[0150] 上記水素原子の置換基としては、たとえばアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、置換メチル基、置換エチル基、アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基が挙げられる。好ましいアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基、好ましい置換メチル基としてはメトキシメチル、メトキシチオメチル、ベンジルオキシメチル、*t*-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル基、好ましい置換エチル基としては、1-エトキシエチル、1-メチルー1-メトキシエチル、好ましいアシル基としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル基などの炭素数1～6の脂肪族アシル基、アルコキシカルボニル基としては炭素数1～4のアルコキシカルボニル基などが挙げられる。

[0151] 樹脂（A）は、極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、この繰

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

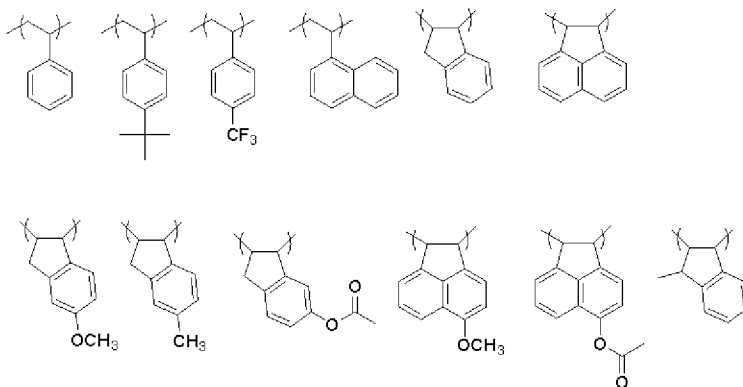
極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、R_aは、H、CH₃、CH₂OH、又はCF₃を表す。

[0152] [化47]



[0153] また、樹脂（Ａ）は、 T_g 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。

[0154] [化48]



[0155] 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。

[0156] 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。

[0157] 重合に使用される溶媒としては、例えば、後述の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する際に使用することができる溶剤等を挙げることができ、より好ましくは本発明の組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）などが挙げられる。必要に応じて連鎖移動剤（例えば、アルキルメルカプタンなど）の存在下で重合を行ってもよい。

[0158] 反応の濃度は5～70質量%であり、好ましくは10～50質量%である。反応温度は、通常10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、更に好ましくは40～100℃である。

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

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

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

[0159] ポリマー溶液からの沈殿又は再沈殿操作の際に用いる溶媒（沈殿又は再沈殿溶媒）としては、該ポリマーの貧溶媒であればよく、ポリマーの種類に応じて、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトロ化合物、エーテル、ケトン、エステル、カーボネート、アルコール、カルボン酸、水、これらの溶媒を含む混合溶媒等の中から適宜選択して使用できる。これらの中でも、沈殿又は再沈殿溶媒として、少なくともアルコール（特に、メタノールなど）又は水を含む溶媒が好ましい。

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

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

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

[0160] 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。

[0161] 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。

[0162] 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

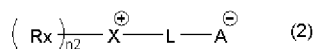
ある。分子量分布の小さいもののほど、解像度、レジスト形状が優れ、かつレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

[0163] 本発明の樹脂（A）は、1種類単独で、又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。樹脂（A）の含有率は、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分を基準にして、20～99質量％が好ましく、30～99質量％がより好ましく、40～99質量％が更に好ましい。

[0164] [2] 一般式（2）で表されるイオン性化合物（B）

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、下記一般式（2）で表されるイオン性化合物（B）を含有する。

[0165] [化49]



[0166] 上記一般式（2）中、

A⁻は有機酸アニオンを表し、Lは単結合又は2価の連結基を表し、カチオンX⁺は窒素カチオン、又は硫黄カチオンを表し、Rxは各々独立にアルキル基又はアリール基を表す。複数のRxは互いに結合して環を形成していてもよく、形成される該環は環員として窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有していてもよい。

n/2はX⁺が窒素カチオンのとき3を表し、X⁺が硫黄カチオンのとき2を表す。

[0167] 上記一般式（2）中、有機酸アニオンA⁻の共役塩基構造は特に制限はなく、カルボン酸基、スルホン酸基、水酸基、メルカプト基、イミド基、スルホンアミド基、スルホンイミド基、メチレン化合物（マロン酸誘導体、アセト酢酸誘導体、シアノ酢酸誘導体、マロノニトリル誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススルホニルメタン誘導体等）、含窒素芳香族化合物（イミダゾール誘導体、インドール誘導体、イソシアヌル酸誘導体等）等の共役塩基構造が挙げられる、このなかでもカルボン酸基又はスルホン酸基であることが好ましく、カルボン酸基が特に好ましい。

有機酸アニオンA⁻としては、特に制限はなく、カルボン酸アニオン又はス

ルホン酸アニオンであることが好ましく、カルボン酸アニオンが特に好ましい。

[0168] カチオン X^+ は窒素カチオン、硫黄カチオンのいずれかを表し、窒素カチオンであることが好ましい。

Lの2価の連結基としては、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）、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）、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、及び、これらの2つ以上を組み合わせる基等を挙げることができ、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、又はこれらの2つ以上を組み合わせる基であることが好ましく、アルキレン基、シクロアルキレン基、又はアリーレン基であることがより好ましい。

Lの2価の連結基は置換基を有していてもよい。

Lの2価の連結基が有し得る置換基としては、例えば、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数1～15）、水酸基、アルキル基（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）、ハロゲン原子、アシル基（好ましくは炭素数2～15）、アシロキシ基（好ましくは炭素数2～15）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～15）、シアノ基及びニトロ基などが挙げられる。

[0169] R_x 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、又はヘテロ環基を表す。

R_x のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基

、ヘキシル基、シクロヘキシル基、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以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられる。上記一般式(2)で表されるイオン性化合物における、窒素原子周辺に炭素原子が多いほど、疎水性が向上し得ることから、n2個のR_xのアルキル基の炭素原子数の合計が、3~30が好ましく、4~25がより好ましく、5~20が特に好ましい。

[0170] R_xのシクロアルキル基は、単環型であっても、多環型であってもよく、炭素数3~15のシクロアルキル基であることが好ましく、炭素数3~10のシクロアルキル基であることがより好ましく、炭素数3~6のシクロアルキル基であることが更に好ましい。R_xのシクロアルキル基の具体例としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、デカヒドロナフチル基、シクロデシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、及び、2-ノルボルニル基などを挙げることができる。R_xのシクロアルキル基は、シクロプロピル基、シクロペンチル基、又は、シクロヘキシル基であることが好ましい。

[0171] R_xのアリール基は、フェニル基、ナフチル基などの炭素数6~18のアリール基が挙げられ、より好ましくは炭素数6~10のアリール基が挙げられる。

[0172] R_xのアラルキル基は、炭素数6~20のアラルキル基であることが好ましく、炭素数7~12のアラルキル基であることより好ましい。R_xのアラルキル基の具体例としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。

[0173] R_xのヘテロ環基は、炭素数6~20のヘテロ環基であることが好ましく、炭素数6~12のヘテロ環基であることがより好ましい。R_xのヘテロ環基の具体例としては、例えば、ピリジル基、ピラジル基、テトラヒドロフランニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロチオフェン基、ピペリジル基、ピペラジル基、フラニル基、ピラニル基、クロマニル基等が挙げられる。

。

[0174] $R \times$ としてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及びヘテロ環基は、置換基を更に有していてもよい。

$R \times$ としてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及びヘテロ環基が更に有し得る置換基の具体例、好ましい例としては、 L の2価の連結基が有し得る置換基として前述した置換基の具体例、好ましい例と同様の基が挙げられる。

[0175] 複数の $R \times$ は互いに結合して環を形成していてもよく、形成される該環は環員として窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有していてもよい。

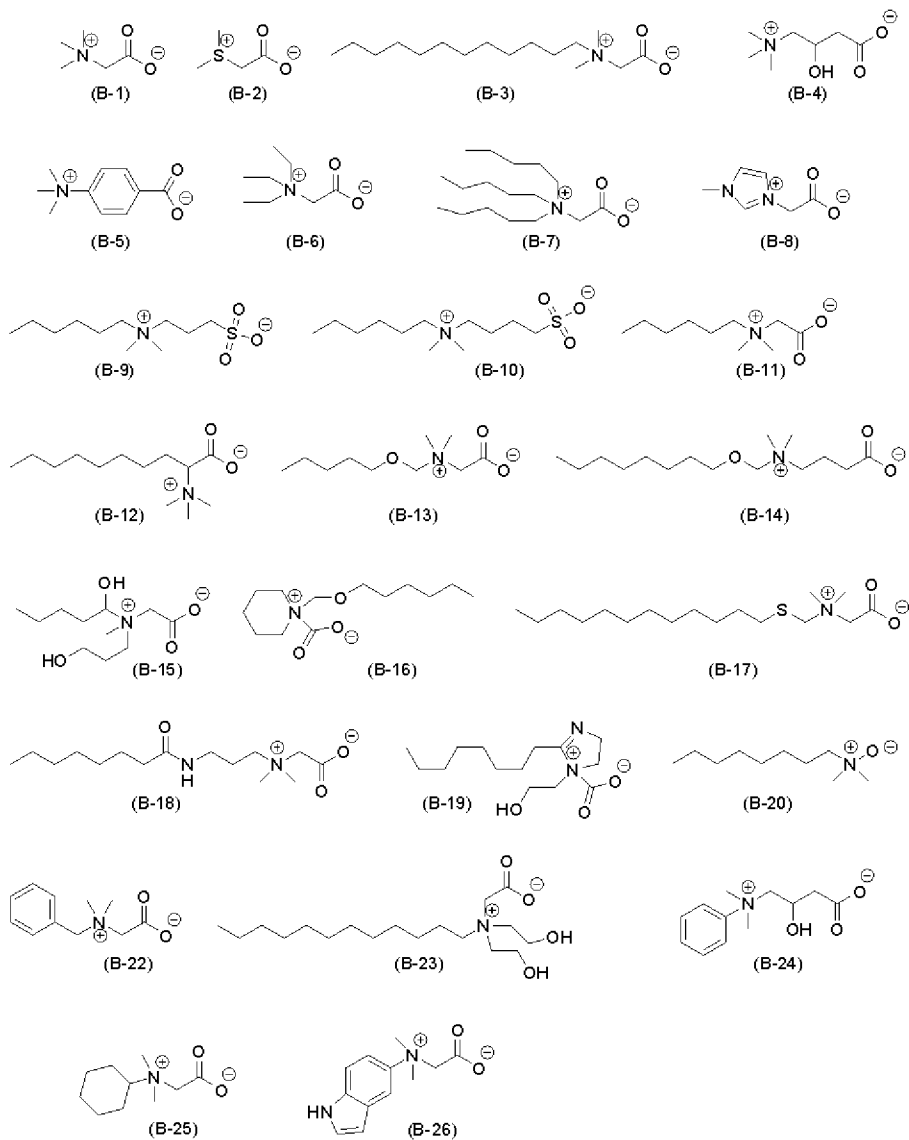
形成される環としては、例えばシクロペンタン環、シクロヘキサン環、アダマンタン環、ノルボルネン環、ノルボルナン環などが挙げられる。これらの環は置換基を有しても良く、有し得る置換基としては、 L の2価の連結基が有し得る置換基として前述した置換基の具体例として前述した各基が挙げられる。

[0176] 前記一般式(2)表されるイオン性化合物は、公知の方法で合成することができ、例えば、「堀口博、合成界面活性剤〈増補版〉、三共出版、1969」、「界面活性剤評価・試験法編集委員会、界面活性剤評価・試験法、技報堂、2002」等に記載の方法に準じて合成することができる。

以下に一般式(2)表されるイオン性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0177]

[化50]



[0178] 一般式(2)で表されるイオン性化合物は、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。一般式(2)で表されるイオン性化合物の含有率は、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分を基準にして、0.001～10質量%であることが好ましく、0.01～5質量%であることが特に好ましい。

[0179] [3] (C) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

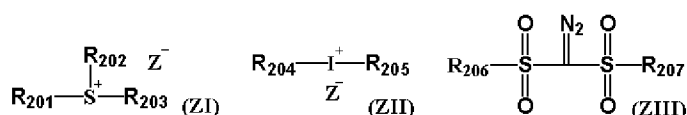
本発明の組成物は、通常活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(以下、「酸発生剤」ともいう)を含有する。

酸発生剤としては、公知のものであれば特に限定されないが、活性光線又

は放射線の照射により、有機酸、例えば、スルホン酸、ビス（アルキルスルホニル）イミド、又はトリス（アルキルスルホニル）メチドの少なくともいずれかを発生する化合物が好ましい。

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

[0180] [化51]



[0181] 上記一般式（Z I）において、

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

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

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

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

[0182] 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。

[0183] 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。

- [0184] 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。
- [0185] 上記で挙げたアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。この具体例としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数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。
- [0186] 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。
- [0187] 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。
- [0188] 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。

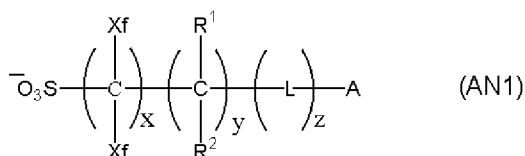
[0189] その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐（例えば、 PF_6^- ）、弗素化硼素（例えば、 BF_4^- ）、弗素化アンチモン（例えば、 SbF_6^- ）等を挙げることができる。

[0190] 非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくとも α 位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくは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。

[0191] 酸強度の観点からは、発生酸の pK_a が-1以下であることが、感度向上のために好ましい。

[0192] 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。

[0193] [化52]



[0194] 式中、

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

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

Lは、二価の連結基を表し、複数存在する場合のLは同一でも異なってもよい。

Aは、環状の有機基を表す。

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

[0195] 一般式 (A N 1) について、更に詳細に説明する。

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

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

[0196] R¹、R²のアルキル基は、置換基（好ましくはフッ素原子）を有していてもよく、炭素数1～4のものが好ましい。更に好ましくは炭素数1～4のパーフルオロアルキル基である。R¹、R²の置換基を有するアルキル基の具体例としては、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉、CH₂CH₂C₄F₉が

挙げられ、中でも 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。

[0197] 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。

[0198] 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。

[0199] 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。

[0200] 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。

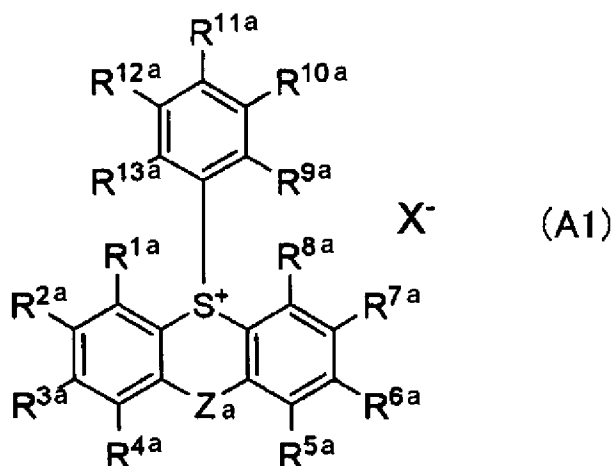
[0201] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} の有機基としては、アリール基、アルキル基、シクロアルキル基などが挙げられる。

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} のうち、少なくとも1つがアリール基であることが好ましく、三つ全てがアリール基であることがより好ましい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの他に、インドール残基、ピロール残基などのヘテロアリール基も可能である。 R_{201} ～ R_{203} のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基等を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等を挙げることができる。これらの基は更に置換基を有していてもよい。その置換基としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシ基、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。

[0202] 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。

[0203] [化53]



[0204] 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。

[0205] $R^{1a} \sim R^{13a}$ 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。

[0206] 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)。

[0207] 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。

[0208] 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。

[0209] $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基としては、前

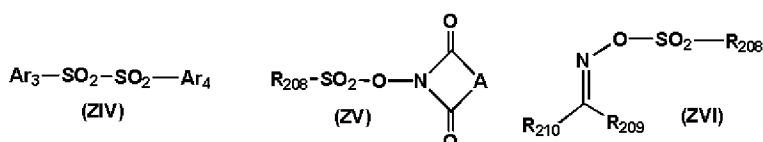
述の化合物（Z I）における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基として説明したアリール基と同様である。

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

[0210] 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。

[0211] 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。

[0212] [化54]



[0213] 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。

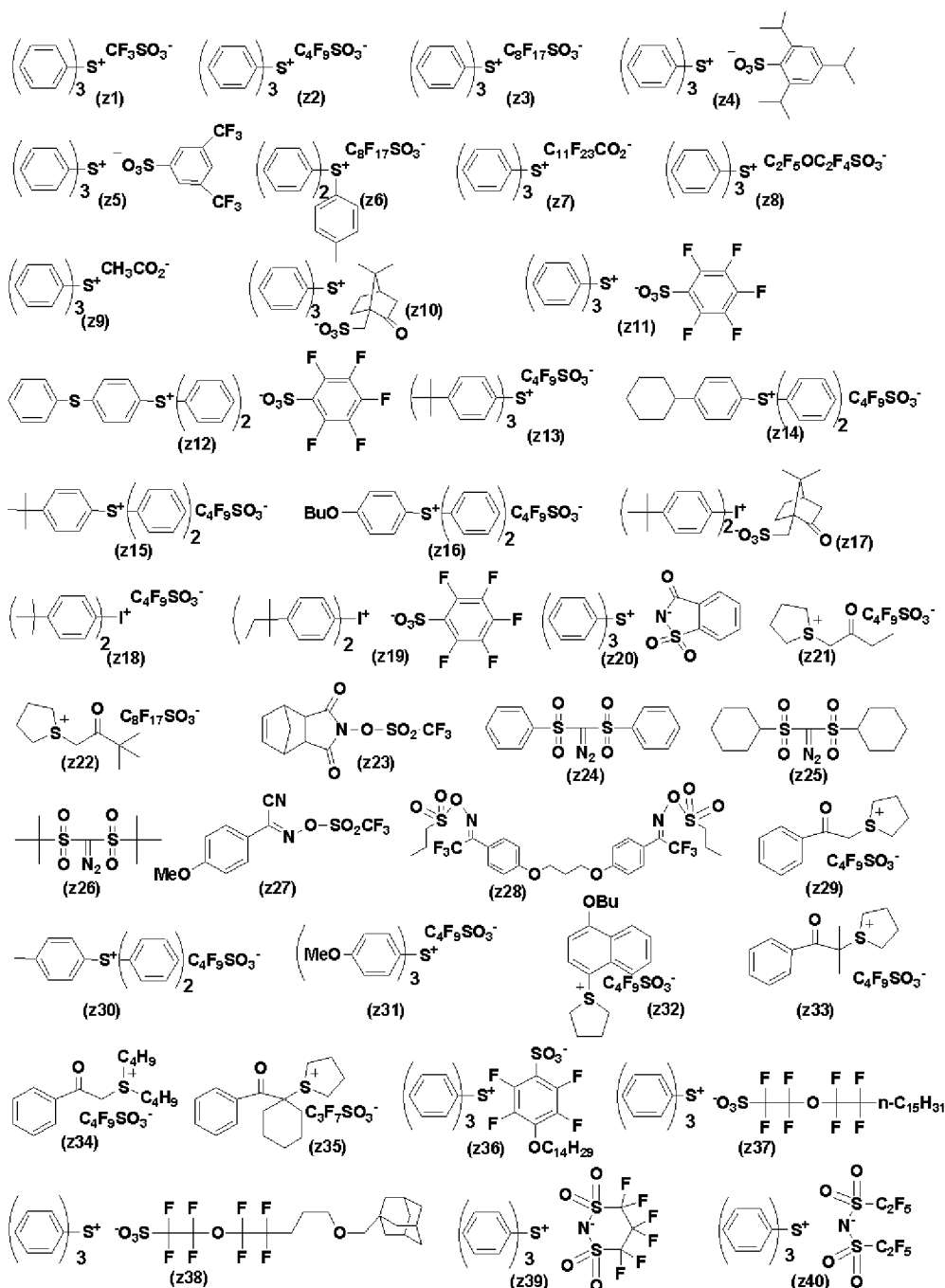
R_{208} 、 R_{209} 及び R_{210} のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例としては、それぞれ、上記一般式（Z I）における R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としてのアルキル基及びシクロアルキル基の具体例と同様のものを挙げることができる。

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

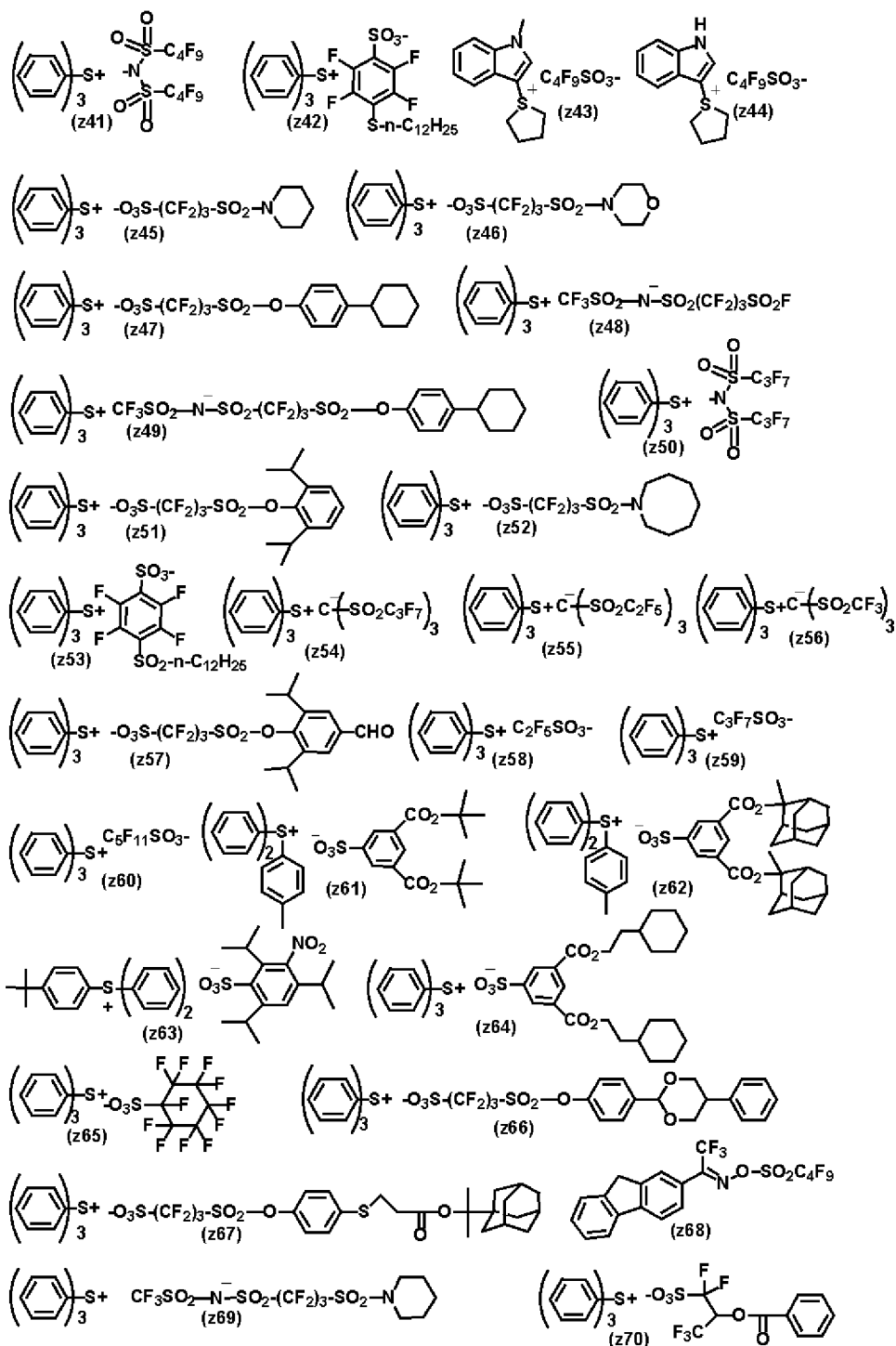
ソブチレン基など)を、Aのアルケニレン基としては、炭素数2～12のアルケニレン基(例えば、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基など)を、Aのアリーレン基としては、炭素数6～10のアリーレン基(例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基など)を、それぞれ挙げる事ができる。

[0214] 酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

[0215] [化55]

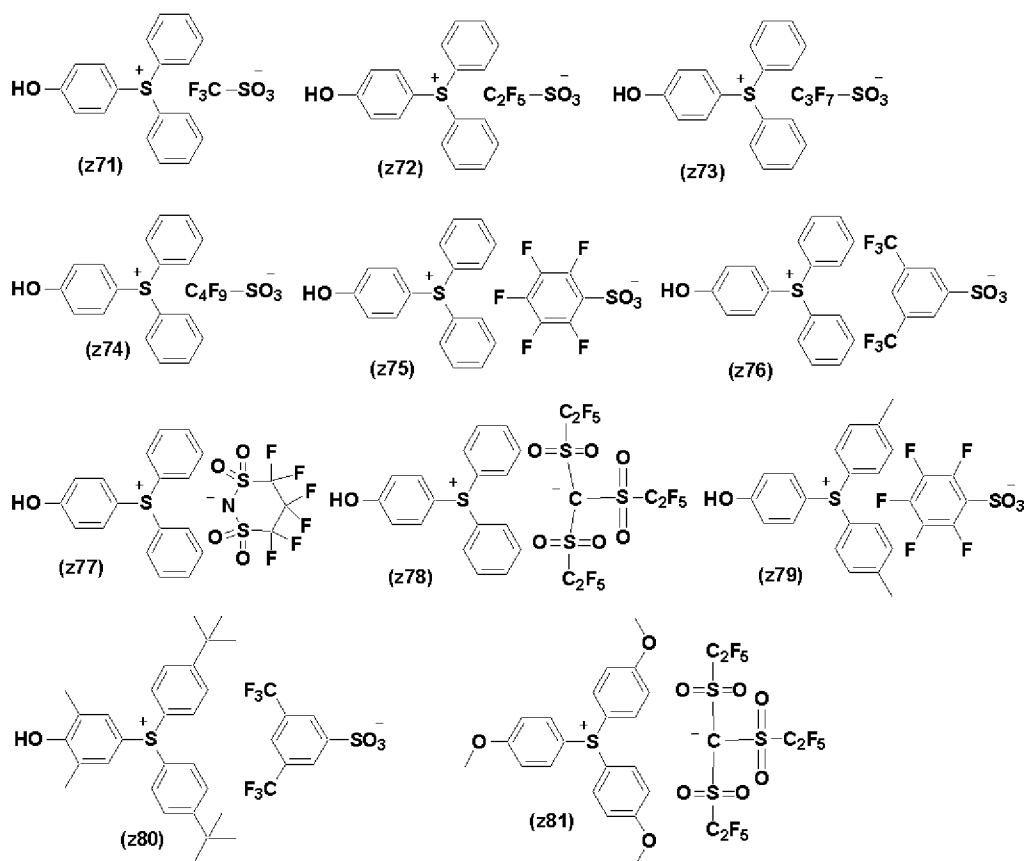


[0216] [化56]



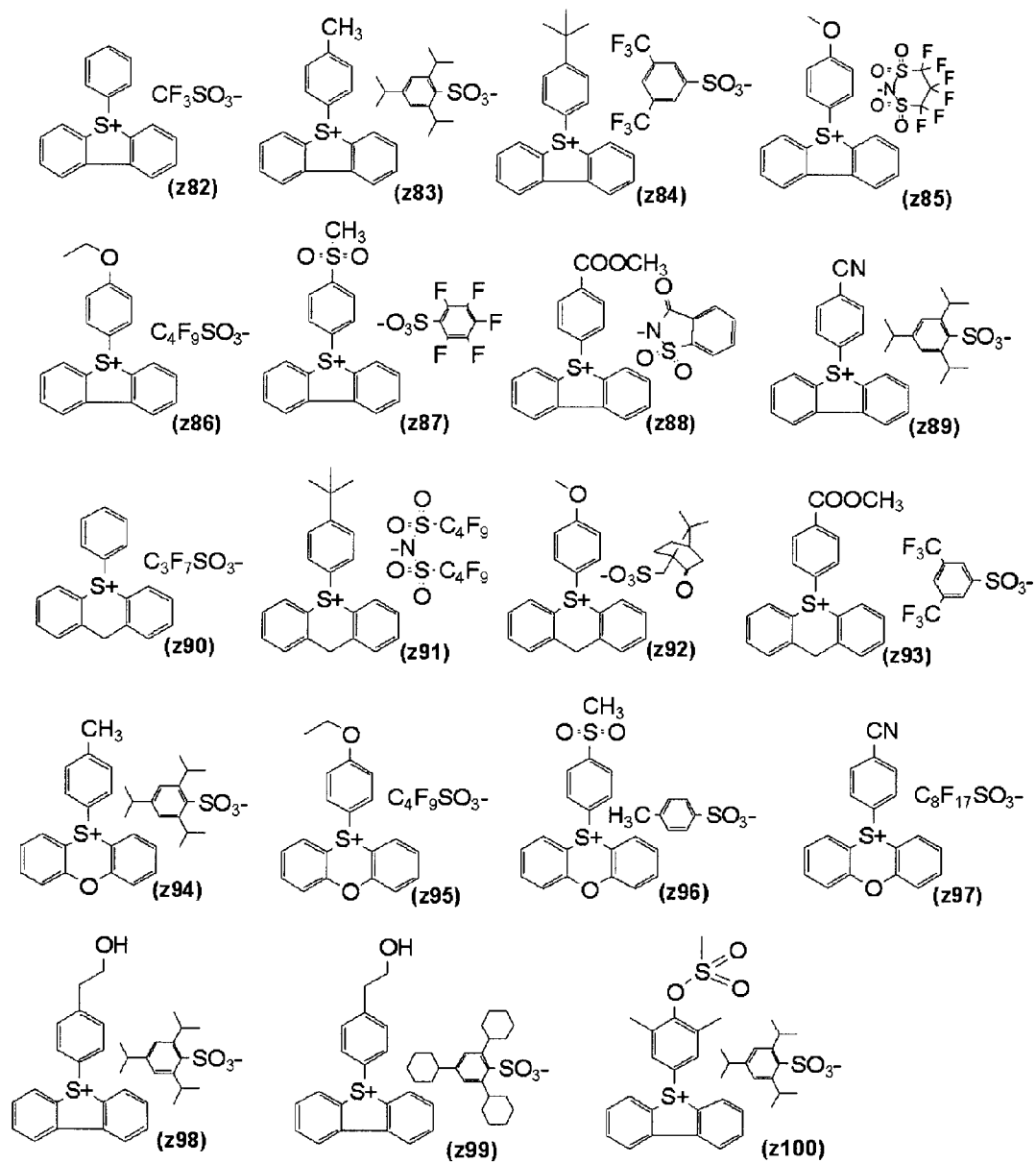
[0217]

[化57]



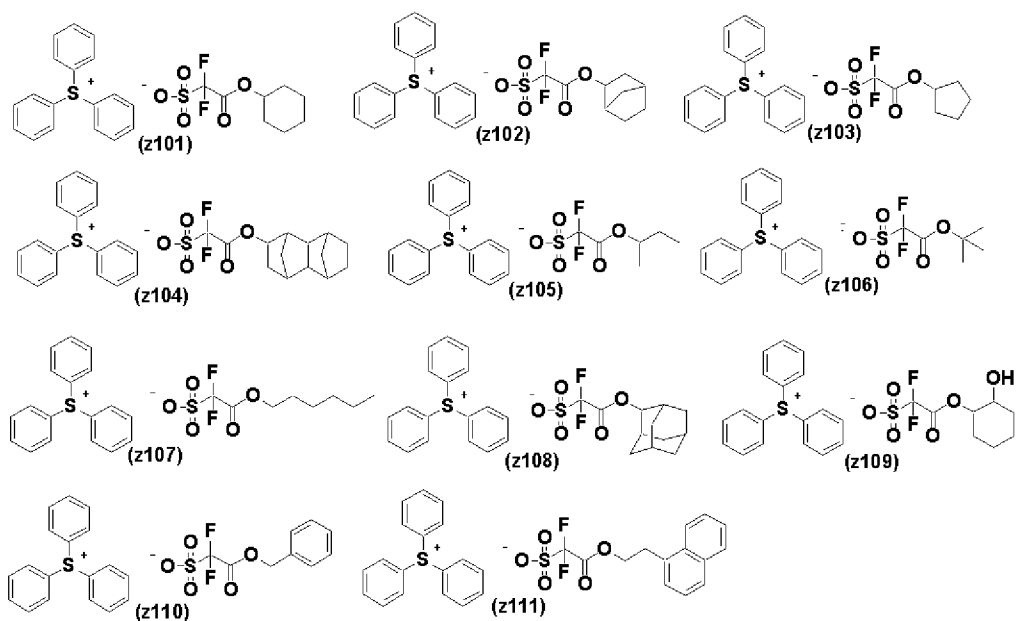
[0218]

[化58]

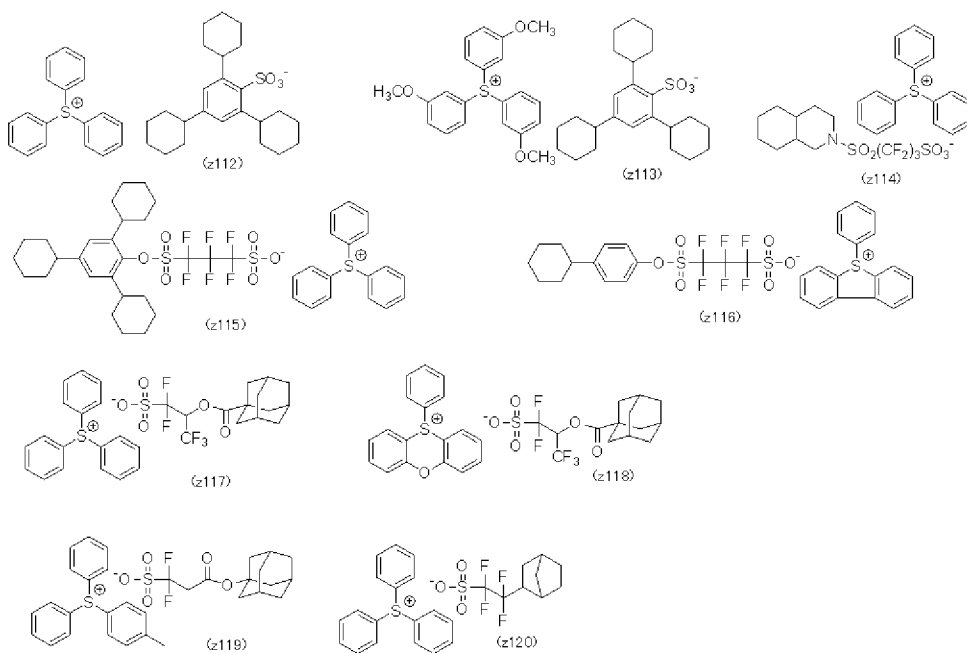


[0219]

[化59]

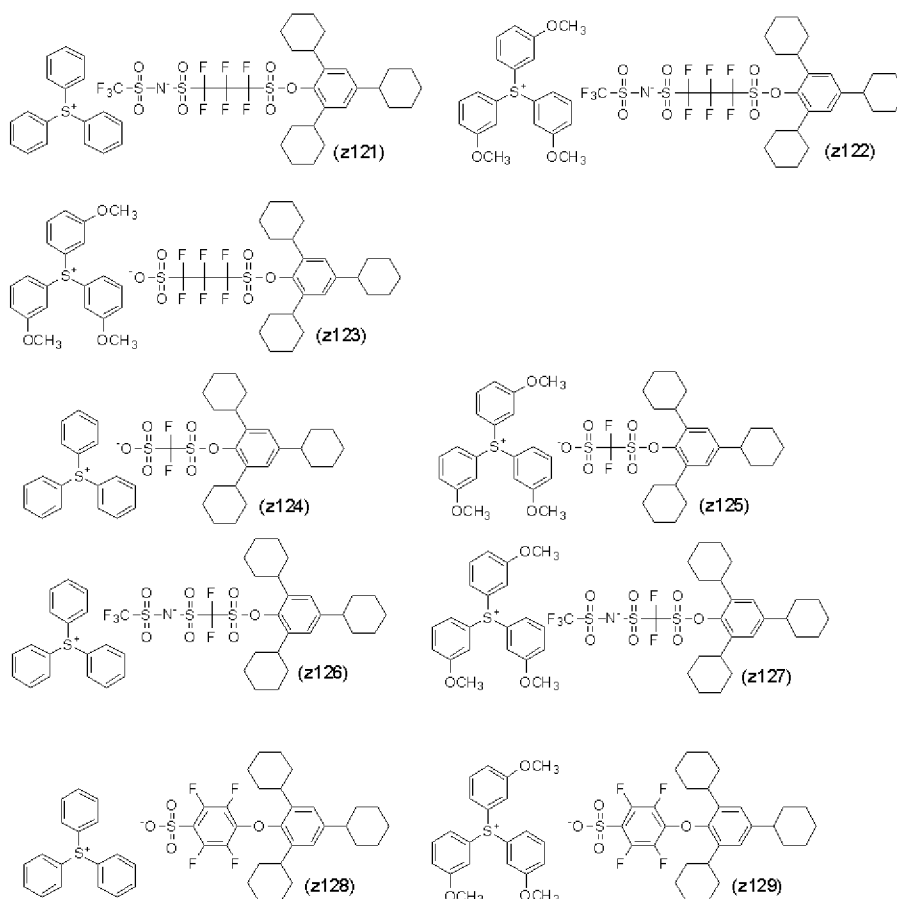


[0220] [化60]



[0221]

[化61]

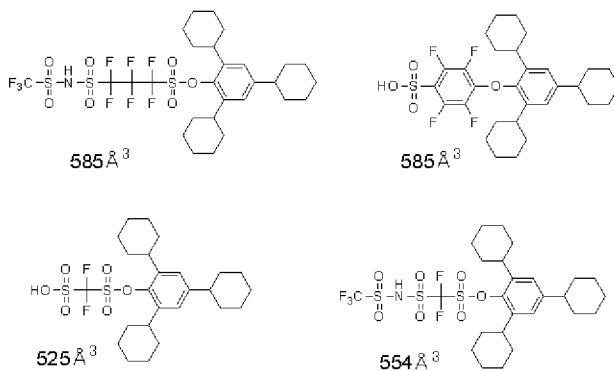


[0222] 本発明においては、前記酸を発生する化合物（C）は、露光で発生した酸の非露光部への拡散を抑制し解像性を良好にする観点から、活性光線又は放射線の照射により、体積 $240\text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸を発生する化合物であることが好ましく、体積 $300\text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸を発生する化合物であることがより好ましく、体積 $350\text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸を発生する化合物であることが更に好ましく、体積 $400\text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸を発生する化合物であることが特に好ましい。ただし、感度や塗布溶剤溶解性の観点から、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。

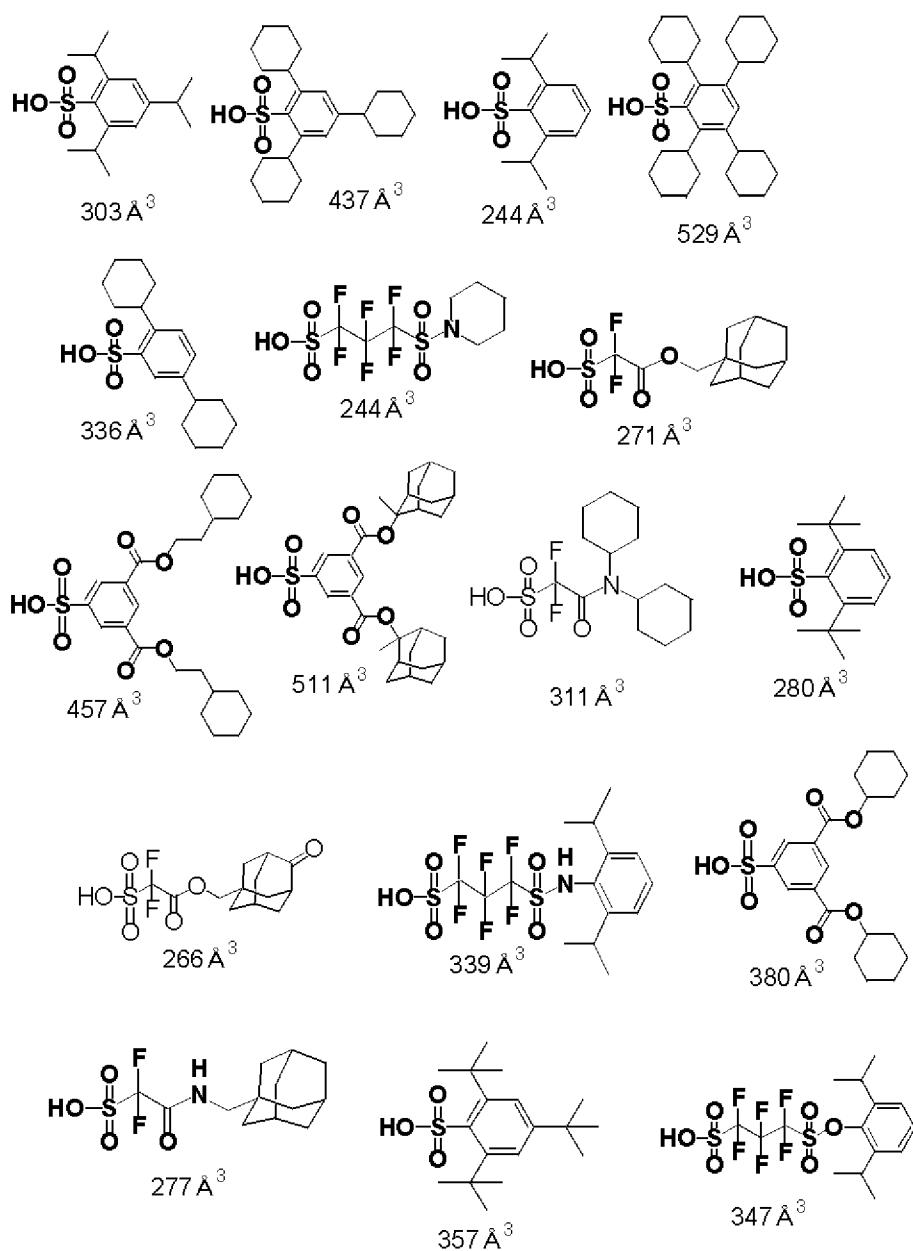
以下に本発明において、特に好ましい酸発生剤を以下に例示する。なお、例の一部には、体積の計算値を付記している（単位 $\text{\AA}^3$ ）。なお、ここで求めた計算値は、アニオン部にプロトンが結合した酸の体積値である。

[0223] [化62]



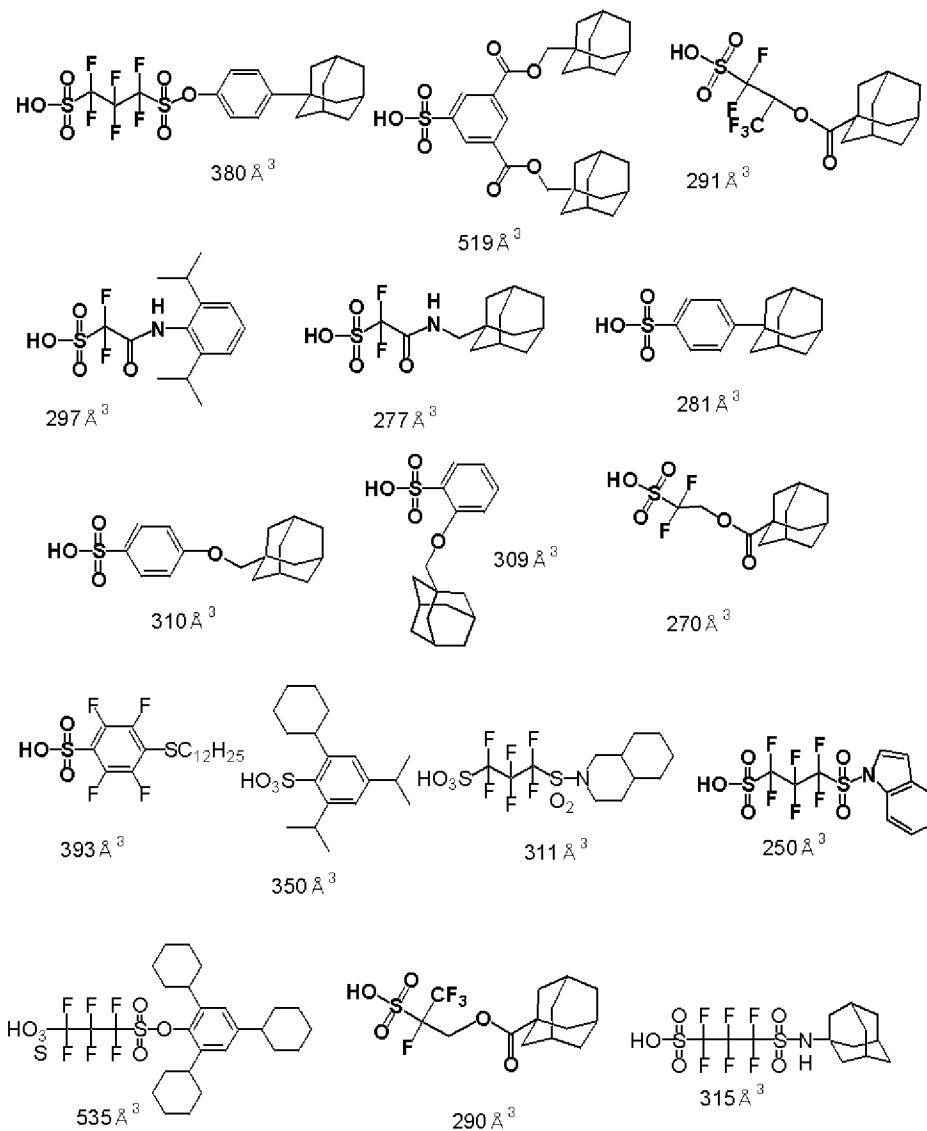
[0224]

[化63]



[0225]

[化64]



[0226] 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、0.1～20質量%が好ましく、より好ましくは0.5～15質量%、更に好ましくは1～10質量%である。

[0227] [4] レジスト溶剤（塗布溶媒）

組成物を調製する際に使用できる溶剤としては、各成分を溶解するものである限り特に限定されないが、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセ

テート（PGMEA；別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）など）、アルキレングリコールモノアルキルエーテル（プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME；1-メトキシ-2-プロパノール）など）、乳酸アルキルエステル（乳酸エチル、乳酸メチルなど）、環状ラクトン（ γ -ブチロラクトンなど、好ましくは炭素数4～10）、鎖状又は環状のケトン（2-ヘプタノン、シクロヘキサノンなど、好ましくは炭素数4～10）、アルキレンカーボネート（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど）、カルボン酸アルキル（酢酸ブチルなどの酢酸アルキルが好ましい）、アルコキシ酢酸アルキル（エトキシプロピオン酸エチル）などが挙げられる。その他使用可能な溶媒として、例えば、米国特許出願公開第2008/0248425A1号明細書の[0244]以降に記載されている溶剤などが挙げられる。

[0228] 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。

[0229] 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。

[0230] 本発明の組成物は、一般式（2）で表される化合物のほかに塩基性化合物を含有していてもよい。塩基性化合物は、含窒素有機塩基性化合物であることが好ましい。使用可能な塩基性化合物は特に限定されないが、例えば特開2012-93398号公報に記載のアミン化合物、含窒素複素環化合物、アンモニウム塩などを用いることができる。その他、特開2002-363146号公報の実施例で合成されている化合物、特開2007-29856

9号公報の段落0108に記載の化合物なども使用可能である。

[0231] 塩基性化合物は、単独であるいは2種以上併用して用いられる。

塩基性化合物の使用量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、通常、0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。

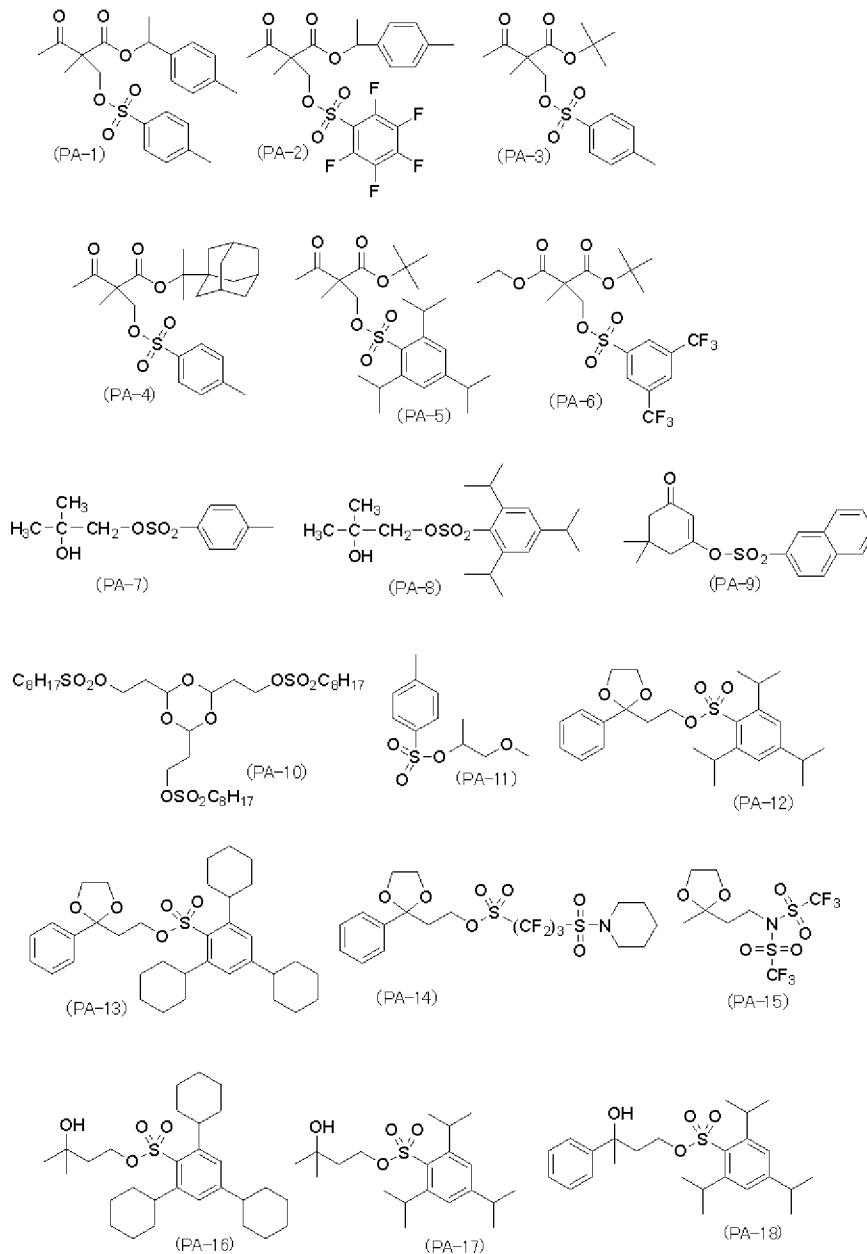
[0232] [5] 酸の作用により分解して酸を発生する化合物

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種以上含んでいてもよい。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。

[0233] 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。

[0234]

[化65]



[0235] 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。

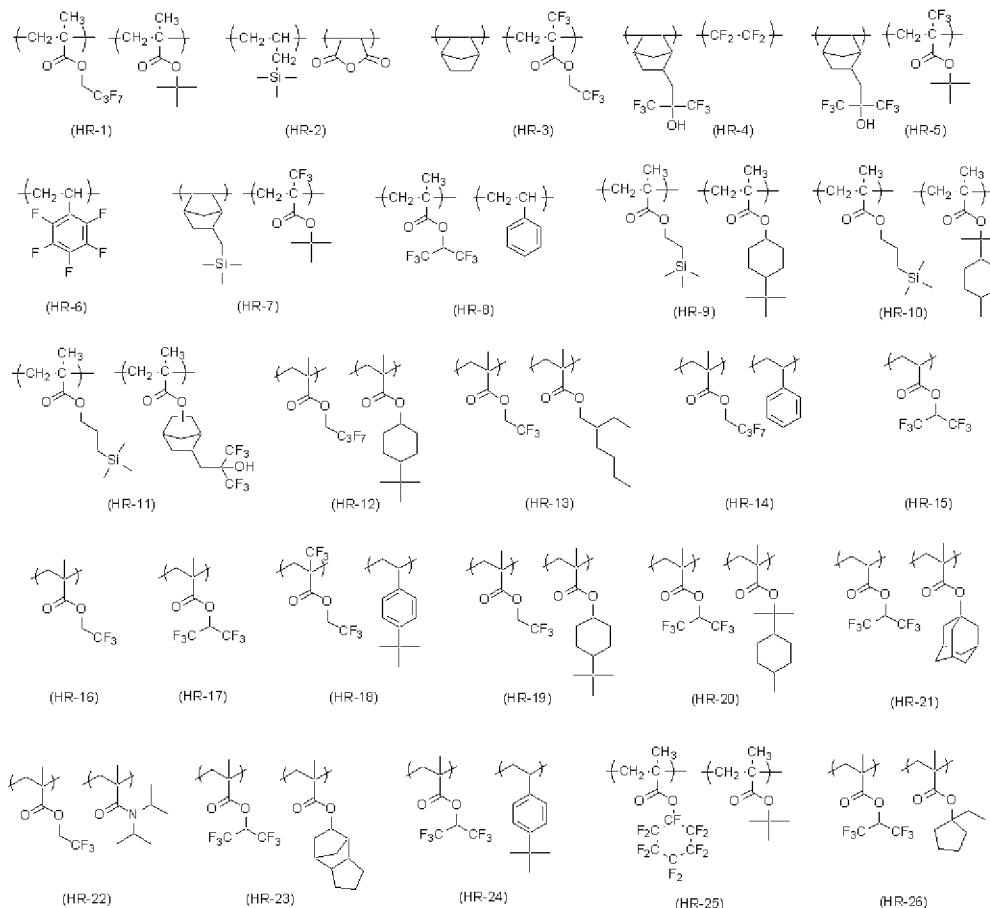
なお、酸の作用により分解して酸を発生する化合物の含有量は、前記感光性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、0.1～40質量%であることが好ましく、0.5～30質量%であることがより好ましく、1.0～20質量%であることが更に好ましい。

[0236] [6] 疎水性樹脂 (HR)

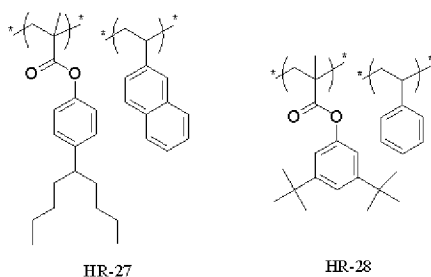
本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記樹脂（A）とは別に疎水性樹脂（HR）を有していてもよい。

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。

[0237] [化66]



[0238] [化67]



[0239] 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。

[0240] [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いてもよい。界面活性剤を含有することにより、波長が250nm以下、特には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。

[0241] 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。

[0242] 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。

[0243] 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。

[0244] 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

$\text{C}_{17}\text{F}_{17}$ 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。

[0245] 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。

[0246] [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。

[0247] 本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、解像力向上の観点から、膜厚10～250nmで使用されることが好ましく、より好ましくは、膜厚20～200nmで使用されることが好ましく、更に好ましくは30～100nmで使用されることが好ましい。組成物中の固形分濃度を適

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

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

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

[0248] 本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、所定の支持体（基板）上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは0.1 μm 以下、より好ましくは0.05 μm 以下、更に好ましくは0.03 μm 以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。フィルター濾過においては、例えば特開2002-62667号公報のように、循環的な濾過を行ったり、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して濾過を行ったりしてもよい。また、組成物を複数回濾過してもよい。更に、フィルター濾過の前後で、組成物に対して脱気処理などを行ってもよい。

[0249] [9] パターン形成方法

本発明は、上記した本発明の組成物を用いて形成されたレジスト膜にも関する。

また、本発明のパターン形成方法は、

（ア）感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によりレジスト膜を形成す

る工程、

（イ）該膜を露光する工程、及び

（ウ）該露光された膜を、現像液を用いて現像してパターンを形成する工程

を少なくとも有する。

上記工程（ウ）における現像液は、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。

具体的には、本発明のパターン形成方法は、

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

（イ）該膜を露光する工程、及び

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

を有してもよい。

また上記工程（イ）における露光が、液浸露光であってもよい。

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

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

本発明のパターン形成方法は、（イ）露光工程を、複数回有することができる。

本発明のパターン形成方法は、（オ）加熱工程を、複数回有することができる。

[0250] レジスト膜は、上記した本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から形成されるものであり、より具体的には、基板上に形成されることが好

ましい。本発明のパターン形成方法に於いて、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物による膜を基板上に形成する工程、膜を露光する工程、及び現像工程は、一般的に知られている方法により行うことができる。

[0251] この組成物は、例えば、精密集積回路素子やインプリント用モールドなどの製造等に使用される基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆、窒化シリコン及びクロム蒸着された石英基板など）上に、スピナー及びコーター等を用いて塗布される。その後、これを乾燥させて、感活性光線性又は感放射線性の膜を形成することができる。

[0252] レジスト膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。

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

[0253] 製膜後、露光工程の前に、前加熱工程（P B ; P r e b a k e）を含むことも好ましい。また、露光工程の後かつ現像工程の前に、露光後加熱工程（P E B ; P o s t E x p o s u r e B a k e）を含むことも好ましい。

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

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

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

ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターンプロファイルが改善する。

またリンス工程の後に加熱工程（P o s t B a k e）を含むことも好ましい。ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリン

ス液が除去される。

[0254] 活性光線又は放射線としては、例えば、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、X線、及び電子線が挙げられる。これら活性光線又は放射線としては、例えば250nm以下、特には220nm以下の波長を有したものがより好ましい。このような活性光線又は放射線としては、例えば、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、及び電子線が挙げられる。好ましい活性光線又は放射線としては、例えば、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、電子線、X線及びEUV光が挙げられる。より好ましくは、電子線、X線及びEUV光である。

[0255] 本発明において膜を形成する基板は特に限定されるものではなく、シリコン、SiN、SiO₂やSiN等の無機基板、SOG等の塗布系無機基板等、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造工程、更にはその他のフォトファブ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。

[0256] 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ことが好ましい。

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

更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加し

て使用することもできる。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。

特に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38質量%の水溶液が望ましい。

[0257] 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。

[0258] 本発明の組成物は、塗布、製膜、露光した後に、有機溶剤を主成分とする現像液を用いて現像し、ネガ型パターンを得るプロセスにも用いることができる。このようなプロセスとしては例えば特開2010-217884号公報に記載されているプロセスを用いることができる。

有機系現像液としては、エステル系溶剤（酢酸ブチル、酢酸エチルなど）、ケトン系溶剤（2-ヘプタノン、シクロヘキサノンなど）、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。有機系現像液全体としての含水率は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。

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前述したものを挙げることができる。

[0259] 現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

[0260] リンス工程においては、有機溶剤を含む現像液を用いる現像を行ったウェハを前記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法

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

[0261] また、本発明は、上記のようにして得られるレジスト膜を塗布した、レジスト塗布マスクブランクスにも関する。このようなレジスト塗布マスクブランクスを得るために、フォトマスク作製のフォトマスクブランクス上にレジストパターンを形成する場合、使用される透明基板としては、石英、フッ化カルシウム等の透明基板を挙げることができる。一般には、該基板上に、遮光膜、反射防止膜、更に位相シフト膜、追加的にはエッチングストッパー膜、エッチングマスク膜といった機能性膜の必要なものを積層する。機能性膜の材料としては、ケイ素、又はクロム、モリブデン、ジルコニウム、タンタル、タングステン、チタン、ニオブ等の遷移金属を含有する膜が積層される。また、最表層に用いられる材料としては、ケイ素又はケイ素に酸素及び／又は窒素を含有する材料を主構成材料とするもの、更にそれらに遷移金属を含有する材料を主構成材料とするケイ素化合物材料や、遷移金属、特にクロム、モリブデン、ジルコニウム、タンタル、タングステン、チタン、ニオブ等より選ばれる1種以上、又は更にそれらに酸素、窒素、炭素より選ばれる元素を1以上含む材料を主構成材料とする遷移金属化合物材料が例示される。

遮光膜は単層でも良いが、複数の材料を塗り重ねた複層構造であることがより好ましい。複層構造の場合、1層当たりの膜の厚みは、特に限定されな

いが、5 nm～100 nmであることが好ましく、10 nm～80 nmであることがより好ましい。遮光膜全体の厚みとしては、特に限定されないが、5 nm～200 nmであることが好ましく、10 nm～150 nmであることがより好ましい。

[0262] これらの材料のうち、一般にクロムに酸素や窒素を含有する材料を最表層に持つフォトマスクブランク上でネガ型化学増幅型レジスト組成物を用いてパターン形成を行った場合、基板付近でくびれ形状が形成される、いわゆるアンダーカット形状となりやすいが、本発明を用いた場合、従来のものに比べてアンダーカット問題を改善することができる。

次いで、このレジスト膜には活性光線又は放射線（電子線等）を照射し、好ましくはベーク（通常80～150℃、より好ましくは90～130℃で、通常1～20分間、好ましくは1～10分間）を行った後、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。そして、このパターンをマスクとして用いて、適宜エッチング処理及びイオン注入などを行い、半導体微細回路及びインプリント用モールド構造体やフォトマスク等を作成する。

[0263] なお、本発明に係る組成物を用いてインプリント用モールドを作製してもよく、その詳細については、例えば、特許第4109085号公報、特開2008-162101号公報、及び「ナノインプリントの基礎と技術開発・応用展開—ナノインプリントの基板技術と最新の技術展開—編集：平井義彦（フロンティア出版）」を参照されたい。

[0264] また本発明は、レジスト塗布マスクブランクスを、露光及び現像して得られるフォトマスクにも関する。露光及び現像としては、上記に記載の工程が適用される。該フォトマスクは半導体製造用として好適に使用される。

本発明におけるフォトマスクは、ArFエキシマレーザー等で用いられる光透過型マスクであっても、EUV光を光源とする反射系リソグラフィーで用いられる光反射型マスクであっても良い。

[0265] [用途]

本発明のパターン形成方法は、超LSIや高容量マイクロチップの製造な

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

[0266] 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。

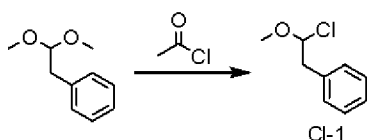
実施例

[0267] 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。

[0268] <合成例1：樹脂（P-1）の合成>

フェニルアセトアルデヒドジメチルアセタール41.4gに対し、塩化アセチル23.5gを加え、45℃の水浴で6時間攪拌した。室温に戻した後、減圧条件で未反応の塩化アセチルを除去することで、クロロエーテル化合物として、下記に示す化合物Cl-1を得た。

[0269] [化68]

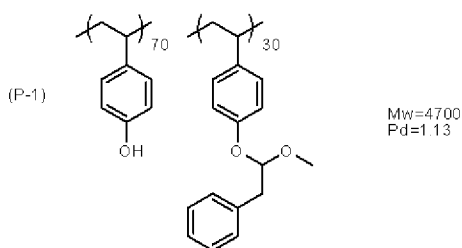


[0270] ポリヒドロキシスチレン化合物としてのポリ（p-ヒドロキシスチレン）（VP-2500，日本曹達株式会社製）10.0gをテトラヒドロフラン（THF）50gに溶解し、トリエチルアミン8.85gを加え、氷水浴中で攪拌した。反応液に、上記で得られた化合物Cl-1を含む混合液（4.69g）を滴下し、4時間攪拌した。反応液を少量採取して¹H-NMRを測

定したところ、保護率は25.2%であった。その後、少量の化合物C1-1を含む混合液を追添して1時間攪拌し、 $^1\text{H-NMR}$ を測定する操作を繰り返し、保護率が目標値である30.0%を超えた時点で蒸留水を加えて反応を停止した。THFを減圧留去して反応物を酢酸エチルに溶解した。得られた有機層を蒸留水で5回洗浄した後、有機層をヘキサン1.5L中に滴下した。得られた沈殿を濾別し、少量のヘキサンで洗浄した後、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）35gに溶解した。得られた溶液からエバポレーターで低沸点溶媒を除去することで、樹脂（P-1）のPGMEA溶液（26.4質量%）が44.3g得られた。

[0271] 得られた樹脂（P-1）につき、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、樹脂（P-1）の組成比（モル比）を算出した。また、GPC（溶媒：THF）測定により、樹脂（P-1）の重量平均分子量（ M_w ：ポリスチレン換算）、数平均分子量（ M_n ：ポリスチレン換算）及び分散度（ M_w/M_n 、以下「Pd」ともいう）を算出した。 M_w 及びPdを、以下の化学式中に示す。

[0272] [化69]



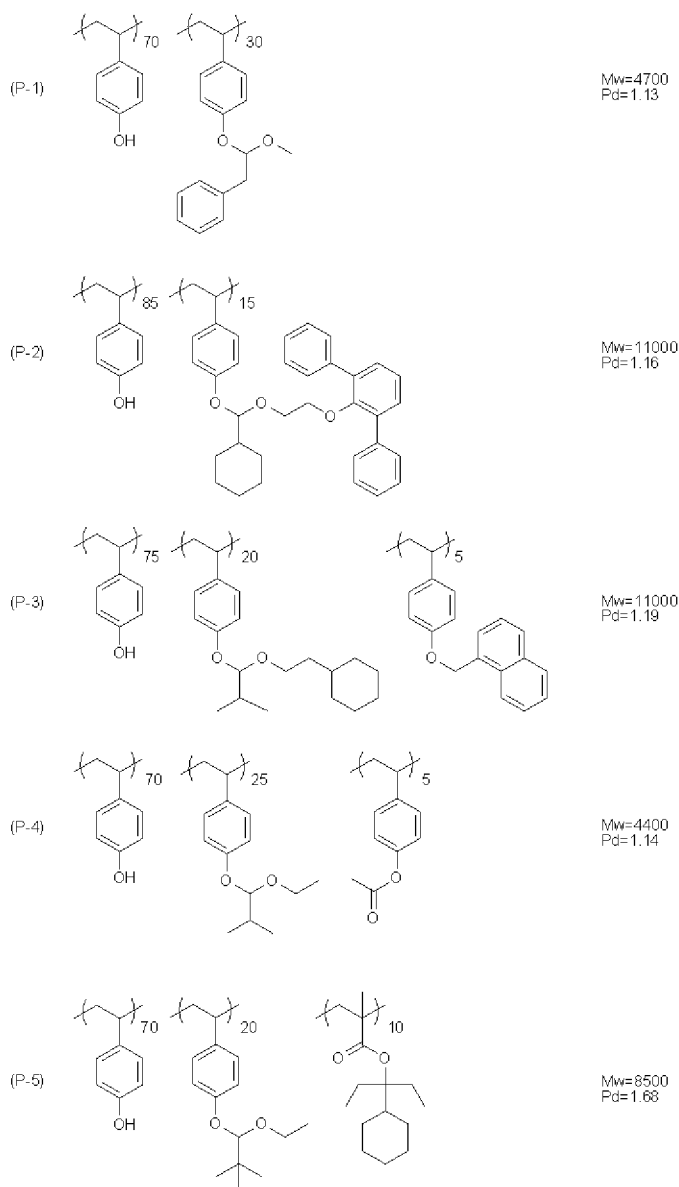
[0273] <合成例2～9：樹脂（P-2）～（P-8）及び（CP-9）の合成>

使用するポリヒドロキシスチレン化合物、及びクロロエーテル化合物を適宜変更した以外は、合成例1と同様の方法で樹脂（P-2）～（P-8）及び（CP-9）を合成した。なお、使用したクロロエーテル化合物は、合成例1と同様、対応するアセタール化合物より合成した。

合成したポリマー構造、重量平均分子量（ M_w ）及び分散度（Pd）を以下に記す。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。

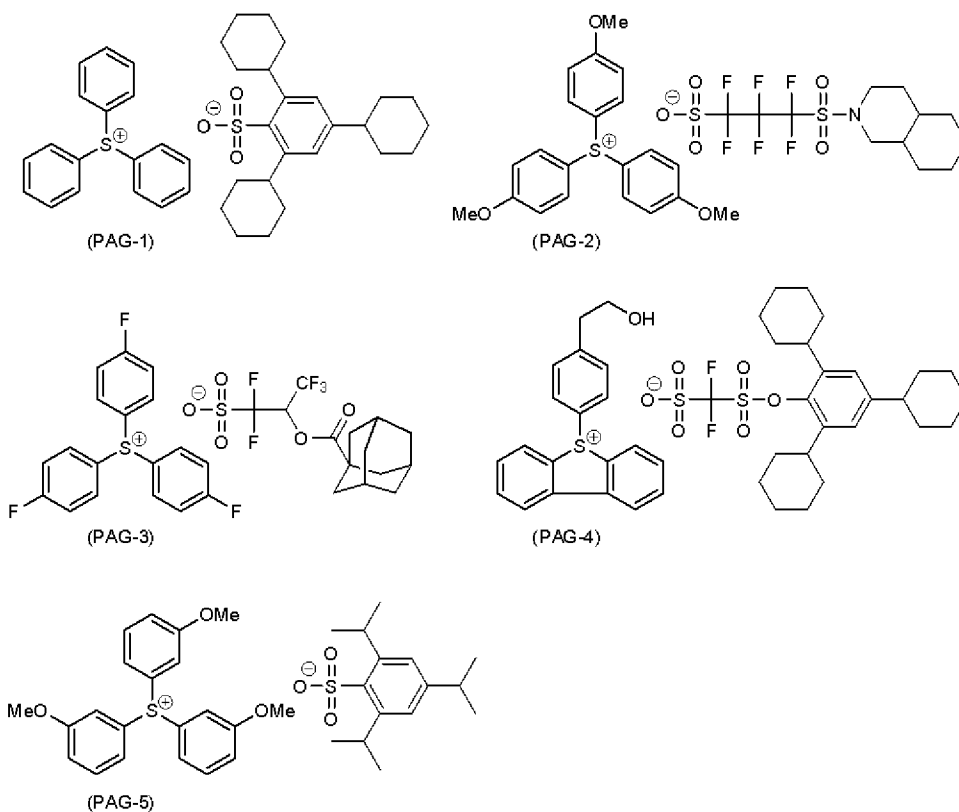
[0274]

[化70]



[0275]

[化73]



[0280] [塩基性化合物]

Q 1 : テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

Q 2 : 2-フェニルベンズイミダゾール

[溶剤]

SL-1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA ; 別名 1-メトキシ-2-アセトキシプロパン)

SL-2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME ; 1-メトキシ-2-プロパノール)

SL-3 : 2-ヘプタノン

SL-4 : 乳酸エチル

SL-5 : シクロヘキサノン

SL-6 : γ -ブチロラクトン

SL-7 : プロピレンカーボネート

[0281] [界面活性剤]

W-1 : PF6320 (OMNOVA (株) 製)

W-2 : メガファック F176 (DIC (株) 製 ; フッ素系)

W-3 : 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)

[0282] [EB露光A (アルカリ現像ポジ) : 実施例 1 ~ 10、比較例 1 ~ 3]

(1) 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の塗液調製及び塗設

下記表 1 に示した組成を有する塗液組成物を 0.1 μm 孔径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物 (レジスト組成物) 溶液を得た。

この感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物溶液をヘキサメチルジシラザン (HMDS) 処理を施した 6 インチ Si ウェハー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、110℃、90 秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚 0.1 μm のレジスト膜を得た。

[0283]

[表1]

レジスト組成物	酸分解性樹脂	(g)	酸発生剤	(g)	イオン性化合物(B)	(g)	塩基性化合物	(g)	界面活性剤	(g)	溶剤	(質量比)	固形分濃度 (wt%)
R-1	P-1	10	PAG-1	0.9	B-18	0.15			W-3		SL-3/SL-4	80/20	3.5
R-2	P-2	10	PAG-2	1.0	B-6	0.15			W-2		SL-1/SL-5	60/40	3.5
R-3	P-3	10	PAG-3	0.9	B-1	0.10	Q1	0.05	W-1	0.05	SL-1/SL-6	80/20	3.5
R-4	P-4	10	PAG-4	0.8	B-4	0.15			-		SL-3/SL-6	70/30	3.5
R-5	P-5	10	PAG-5	0.9	B-3	0.15			W-1	0.05	SL-1/SL-5/SL-7	70/20/10	3.5
R-6	P-6	10	PAG-1	1.0	B-1/B-7	0.05/0.10			W-3	0.05	SL-2/SL-7	90/10	3.5
R-7	P-7	10	PAG-2	0.9	B-8	0.10	Q1	0.05	W-1	0.05	SL-1/SL-7	90/10	3.5
R-8	P-8	10	PAG-3	1.1	B-2	0.15			W-3	0.05	SL-1/SL-5	80/20	3.5
R-9	P-5/P-7	5/5	PAG-4	1.0	B-19	0.15			W-2	0.05	SL-1/SL-5	70/30	3.5
R-10	P-1	10	PAG-1/PAG-5	0.6/0.6	B-20	0.15			W-1	0.05	SL-1/SL-5	60/40	3.5
レジスト組成物	酸分解性樹脂	(g)	酸発生剤	(g)	イオン性化合物(B)	(g)	塩基性化合物	(g)	界面活性剤	(g)	溶剤	(質量比)	固形分濃度 (wt%)
R-11	P-1	10	PAG-1	0.9			Q1	0.15	W-3	0.15	SL-3/SL-4	80/20	3.5
R-12	P-2	10	PAG-2	1.0			Q2	0.15	W-2	0.15	SL-1/SL-5	60/40	3.5
R-13	CP-9	10	PAG-3	0.9	B-1	0.15			W-1	0.05	SL-1/SL-6	80/20	3.5

[0284] (2) EB露光及び現像

上記(1)で得られたレジスト膜に、電子線描画装置((株)日立製作所

製HL750、加速電圧50 KeV)を用いて、パターン照射を行った。この際、線幅0.15 μm と、線幅0.10 μm との2種類の1:1のラインアンドスペースが形成されるように描画を行った。照射後に、120℃、90秒間ホットプレート上で加熱した。

続いて、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30秒間現像し、その後純水で洗浄し、最後に2000回転 (rpm) で20秒間高速回転して乾燥させた。

得られたパターンを下記の方法で、感度、解像力、パターン形状、ラインウィズスラフネス (LWR)、ブリッジマージン、倒れマージン及び真空PEDについて評価した。評価結果を下記表2に示した。

[0285] (2-1) 感度 (E_0)

得られたパターンを走査型電子顕微鏡 (日立社製S-9220) を用いて観察した。線幅0.15 μm (ライン:スペース=1:1) を解像するときの電子線照射量を感度 (E_0) 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。

(2-2) 解像力 (LS解像力)

上記の感度を示す照射量における限界解像力 (ラインとスペースが分離解像する最小の線幅) を解像力とした。この値が小さいほど性能が良好であることを示す。

(2-3) パターン形状

上記の感度を示す照射量における線幅0.15 μm のラインパターンの断面形状、及び線幅0.10 μm (ライン:スペース=1:1) を解像するときの照射量における線幅0.10 μm のラインパターンの断面形状を、それぞれ、走査型電子顕微鏡 ((株) 日立製作所製S-4800) を用いて観察した。矩形、テーパー、ややテーパー、逆テーパー、やや逆テーパーの5段階評価を行った。

[0286] (2-4) ラインウィズスラフネス (LWR)

上記の感度を示す照射量における線幅0.15 μm のラインパターンの長

さ方向 $5\ \mu\text{m}$ における任意の 30 点について線幅を測定し、そのバラツキを 3σ で評価した。線幅 $0.10\ \mu\text{m}$ のラインパターンについての LWR についても同様に、線幅 $0.10\ \mu\text{m}$ (ライン : スペース = 1 : 1) を解像するときの照射量において線幅を測定し、そのバラツキを 3σ で評価した。この値が小さいほど性能が良好であることを示す。

[0287] (2-5) ブリッジマージン

線幅 $0.15\ \mu\text{m}$ のラインパターンを露光する際に、上記 E_0 から照射量を小さくしたときに、スペース間にブリッジが発生し始めたときのスペース幅を「ブリッジマージン」の指標とした。上記の値が小さいほど性能が良好であることを示す。

[0288] (2-6) 倒れマージン

線幅 $0.15\ \mu\text{m}$ のラインパターンを露光する際に、上記の E_0 から照射量を大きくしたときに、ラインパターンが倒れ始めたときのスペース幅を「倒れマージン」の指標とした。上記の値が大きいほど性能が良好であることを示す。

[0289] (2-7) 真空 PED

線幅 $0.15\ \mu\text{m}$ のラインパターンを上記 E_0 の照射量で露光後、速やかに露光機から取り出して PEB 処理 (ホットプレート上 120°C 、90 秒間加熱) したライン線幅寸法

(0 h) と、24 時間後に露光機から取り出して PEB 処理したウェハー上のライン線幅寸法 (24 h) を測長し、線幅変化率を以下の式により算出した。

$$\text{線幅変化率 (\%)} = \Delta CD (24\text{ h} - 0\text{ h})\ \mu\text{m} / 0.1\ \mu\text{m}$$

値が小さいほど良好な性能であることを示し、真空 PED 安定性の指標とした。

[0290] 評価結果を下記表 2 に示す。

[0291]

[表2]

表2

実施例	露光条件	レジスト組成物	感度E0 [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	LS解像力 [nm]	線幅0.15 μm 及び0.10 μm における パターン形状	線幅0.15 μm における LWR [nm]	線幅0.10 μm における LWR [nm]	ブリッジ マージン [nm]	倒れ マージン [nm]	真空PED [%]
実施例1	EB露光A	R-1	47	87.5	矩形	5.8	4.8	75.0	125.0	1.5
実施例2	EB露光A	R-2	45	87.5	矩形	5.9	4.9	75.0	125.0	1.7
実施例3	EB露光A	R-3	48	87.5	矩形	5.6	4.7	75.0	125.0	1.8
実施例4	EB露光A	R-4	49	87.5	矩形	5.9	4.9	75.0	125.0	1.9
実施例5	EB露光A	R-5	47	87.5	矩形	5.4	4.5	75.0	137.5	1.3
実施例6	EB露光A	R-6	46	87.5	矩形	5.7	4.8	75.0	125.0	1.7
実施例7	EB露光A	R-7	47	87.5	矩形	5.7	4.8	75.0	125.0	1.8
実施例8	EB露光A	R-8	43	87.5	矩形	5.3	4.4	75.0	137.5	1.3
実施例9	EB露光A	R-9	46	87.5	矩形	5.9	4.9	75.0	125.0	1.9
実施例10	EB露光A	R-10	41	87.5	矩形	5.6	4.7	75.0	125.0	1.8
比較例	露光条件	レジスト組成物	感度E0 [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	LS解像力 [nm]	線幅0.15 μm 及び0.10 μm における パターン形状	線幅0.15 μm における LWR [nm]	線幅0.10 μm における LWR [nm]	ブリッジ マージン [nm]	倒れ マージン [nm]	真空PED [%]
比較例1	EB露光A	R-11	47	125.0	テーパー	10.9	評価不能	87.5	87.5	4.2
比較例2	EB露光A	R-12	45	100.0	ややテーパー	11.2	評価不能	112.5	87.5	5.4
比較例3	EB露光A	R-13	48	100.0	テーパー	8.1	評価不能	87.5	112.5	5.3

[0292] 上記表 2 に示した結果から明らかなように、一般式 (2) で表されるイオン性化合物を使用せずに、従来の塩基性化合物 Q 1、Q 2 を使用した比較例 1、2、及び一般式 (2) で表されるイオン性化合物を含有するものの、樹脂が一般式 (1) で表される繰り返し単位を有しない (R_a の炭素数が 1) 比較例 3 は、LS 解像力、線幅 $0.15 \mu m$ 及び $0.10 \mu m$ におけるパターン形状、線幅 $0.15 \mu m$ における LWR、ブリッジマージン、倒れマージン、真空 PED に劣ることが分かる。比較例 1～3 の線幅 $0.10 \mu m$ における LWR は、評価し得るほどに解像し得ず、評価不能であった。

一方、樹脂が一般式 (1) で表される繰り返し単位を有し、一般式 (2) で表されるイオン性化合物 (B) を使用する実施例 1～10 は、LS 解像力、線幅 $0.15 \mu m$ 及び $0.10 \mu m$ における LWR、ブリッジマージン、倒れマージン、真空 PED に優れ、線幅 $0.15 \mu m$ 及び $0.10 \mu m$ におけるパターン形状も矩形であることがわかる。

[0293] [EB 露光 B (アルカリ現像ポジ) : 実施例 11～20、比較例 4～6]

(1) 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の塗液調製及び塗設

下記表 3 に示した組成を有する塗液組成物を $0.1 \mu m$ 孔径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物 (レジスト組成物) 溶液を得た。

この感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物溶液をヘキサメチルジシラザン (HMDS) 処理を施した 8 インチ Si ウェハー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、 $110^\circ C$ 、90 秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚 $0.05 \mu m$ のレジスト膜を得た。

[0294]

[表3]

表3

レジスト組成物	酸分解性樹脂	(g)	酸発生剤	(g)	イオン性化合物(B)	(g)	塩基性化合物	(g)	界面活性剤	(g)	溶剤	(質量比)	固形分濃度(wt%)
R-14	P-1	10	PAG-1	0.9	B-18	0.15			W-3		SL-3/SL-4	80/20	1.5
R-15	P-2	10	PAG-2	1.0	B-6	0.15			W-2		SL-1/SL-5	60/40	1.5
R-16	P-3	10	PAG-3	0.9	B-1	0.10	Q1	0.05	W-1	0.05	SL-1/SL-6	80/20	1.5
R-17	P-4	10	PAG-4	0.8	B-4	0.15			-		SL-3/SL-6	70/30	1.5
R-18	P-5	10	PAG-5	0.9	B-3	0.15			W-1		SL-1/SL-5/SL-7	70/20/10	1.5
R-19	P-6	10	PAG-1	1.0	B-1/B-7	0.05/0.10			W-3		SL-2/SL-7	90/10	1.5
R-20	P-7	10	PAG-2	0.9	B-8	0.10	Q1	0.05	W-1	0.05	SL-1/SL-7	90/10	1.5
R-21	P-8	10	PAG-3	1.1	B-2	0.15			W-3	0.05	SL-1/SL-5	80/20	1.5
R-22	P-5/P-7	5/5	PAG-4	1.0	B-19	0.15			W-2	0.05	SL-1/SL-5	70/30	1.5
R-23	P-1	10	PAG-1/PAG-5	0.6/0.6	B-20	0.15			W-1	0.05	SL-1/SL-5	60/40	1.5
レジスト組成物	酸分解性樹脂	(g)	酸発生剤	(g)	イオン性化合物(B)	(g)	塩基性化合物	(g)	界面活性剤	(g)	溶剤	(質量比)	固形分濃度(wt%)
R-24	P-1	10	PAG-1	0.9			Q1	0.15	W-3	0.15	SL-3/SL-4	80/20	1.5
R-25	P-2	10	PAG-2	1.0			Q2	0.15	W-2	0.15	SL-1/SL-5	60/40	1.5
R-26	CP-9	10	PAG-3	0.9	B-1	0.15			W-1	0.05	SL-1/SL-6	80/20	1.5

[0295] (2) EB露光及び現像

上記(1)で得られたレジスト膜に、電子線照射装置((株)JEOL製JBX6000;加速電圧50keV)を用いて、2.5nm刻みで線幅25nm~40nmのラインパターン(長さ方向0.2mm、描画本数40本)が形成されるように照射量を変えて露光した。照射後に、100℃、90秒間ホットプレート上で加熱した。

続いて、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMABH)水溶液を用いて30秒間現像し、その後純水で洗浄し、最後に2000回転(rpm)で20秒間高速回転して乾燥させた。

得られたパターンを下記の方法で、感度、解像力、パターン形状について評価した。評価結果を下記表4に示した。

[0296] (2-1) 感度(E_0)

得られたパターンを走査型電子顕微鏡(日立社製S-9380)を用いて観察した。線幅30nm(ライン:スペース=1:1)を解像するときの電子線照射量を感度(E_0)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。

(2-2) 解像力(LS解像力)

上記の感度を示す照射量における限界解像力(ラインとスペースが分離解像する最小の線幅)を解像力とした。この値が小さいほど性能が良好であることを示す。

(2-3) パターン形状

上記の感度を示す照射量における30nmライン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-4800)を用いて観察した。矩形、テーパー、ややテーパー、逆テーパー、やや逆テーパーの5段階評価を行った。

[0297] 評価結果を下表4に示す。

[0298]

[表4]

表4

実施例	露光条件	レジスト組成物	感度E0 [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	LS解像力 [nm]	パターン形状
実施例11	EB露光B	R-14	74	27.5	矩形
実施例12	EB露光B	R-15	70	27.5	矩形
実施例13	EB露光B	R-16	76	27.5	矩形
実施例14	EB露光B	R-17	78	30.0	矩形
実施例15	EB露光B	R-18	74	25.0	矩形
実施例16	EB露光B	R-19	72	27.5	矩形
実施例17	EB露光B	R-20	74	27.5	矩形
実施例18	EB露光B	R-21	69	25.0	矩形
実施例19	EB露光B	R-22	71	27.5	矩形
実施例20	EB露光B	R-23	68	27.5	矩形
比較例	露光条件	レジスト組成物	感度E0 [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]	LS解像力 [nm]	パターン形状
比較例4	EB露光B	R-24	74	37.5	テーパー
比較例5	EB露光B	R-25	70	35.0	ややテーパー
比較例6	EB露光B	R-26	76	35.0	テーパー

[0299] 上記表4に示した結果から明らかなように、一般式(2)で表されるイオン性化合物を使用せずに、従来の塩基性化合物Q1、Q2を使用した比較例4、5、及び一般式(2)で表されるイオン性化合物を含有するものの、樹脂が一般式(1)で表される繰り返し単位を有しない(Raの炭素数が1)比較例6は、LS解像力、パターン形状に劣ることが分かる。

一方、樹脂が一般式(1)で表される繰り返し単位を有し、一般式(2)で表されるイオン性化合物(B)を使用する実施例11~20は、LS解像力に優れ、パターン形状も矩形であることがわかる。

産業上の利用可能性

[0300] 本発明によれば、極微細なパターン(例えば、電子線露光によるパターン)を、高い真空PED安定性、高い解像力、パターン形状の矩形性が高く、

ブリッジ及びパターン倒れが生じ難く、かつLWRが小さい状態を同時に満足して形成できる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、それを用いたレジスト膜、パターン形成方法、レジスト塗布マスクブランク、フォトマスク、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスを提供することができる。

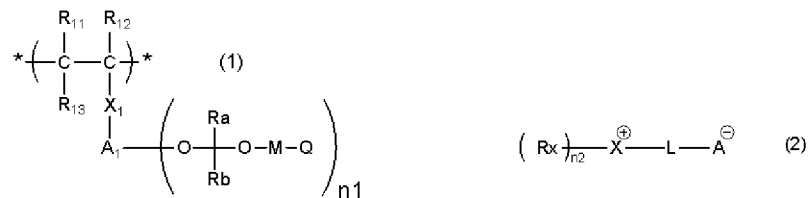
[0301] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2013年3月29日出願の日本特許出願（特願2013-073754）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される繰り返し単位を有する樹脂（Ａ）と、
 下記一般式（２）で表されるイオン性化合物（Ｂ）とを含有する感活
 性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化1]



上記一般式（１）中、

X_1 は単結合又は２価の連結基を表す。

A_1 はケト基又は（ $n_1 + 1$ ）価の芳香環基を表し、 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 A_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。

Ra は炭素数２以上のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表し、 Rb は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表す。

M は、単結合又は２価の連結基を表す。 Q は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表す。 Ra 及び Rb が結合して環を形成してもよい。 Ra 、 M 及び Q の少なくとも２つが結合して環を形成していてもよい。

A_1 がケト基のとき、 n_1 は１を表し、 A_1 が（ $n + 1$ ）価の芳香族基のとき、 n_1 は、１～４の整数を表す。 n_1 が２以上のとき、複数の Ra 、複数の Rb 、複数の M 、及び複数の Q は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

上記一般式（２）中、

A⁻は有機酸アニオンを表し、Lは単結合又は２価の連結基を表し、カチオンX⁺は窒素カチオン、又は硫黄カチオンを表す。

R_xは各々独立にアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表す。複数のR_xは互いに結合して環を形成していてもよく、形成される該環は環員として窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有していてもよい。

n₂はXが窒素原子のとき３を表し、Xが硫黄原子のとき２を表す。

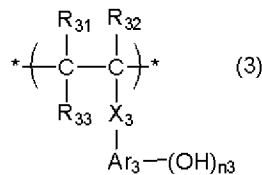
。

[請求項2]

樹脂（Ａ）が下記一般式（３）で表される繰り返し単位を有する樹脂である、請求項１に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

。

[化2]



上記一般式（３）中、

R₃₁、R₃₂及びR₃₃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。R₃₃はAr₃と結合して環を形成していてもよく、その場合のR₃₃はアルキレン基を表す。

X₃は、単結合又は２価の連結基を表す。

Ar₃は、（n₃＋１）価の芳香環基を表し、R₃₃と結合して環を形成する場合には（n₃＋２）価の芳香環基を表す。

n₃は、１～４の整数を表す。

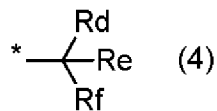
[請求項3]

前記一般式（２）において、A⁻がカルボン酸アニオン又はスルホン酸アニオンである、請求項１又は２に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項4] 前記一般式（２）においてLがアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基のいずれかから選ばれる基である、請求項１～３のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項5] 前記一般式（１）において、R aが下記一般式（４）で表される構造であり、R bが水素原子である、請求項１～４のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化3]



上記一般式（４）中、

R dはアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、R e及びR fは各々独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。R dはR e及びR fのいずれか、又は全てと結合し、環構造を形成していてもよい。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト膜。

[請求項7] （ア）請求項６に記載のレジスト膜を形成する工程、
（イ）該膜を露光する工程、及び
（ウ）該露光された膜を、現像液を用いて現像してパターンを形成する工程を有するパターン形成方法。

[請求項8] 前記露光がX線、電子線又はEUVを用いて行われる、請求項７に記載のパターン形成方法。

[請求項9] 請求項６に記載のレジスト膜を塗布した、レジスト塗布マスクブランクス。

[請求項10] 請求項９に記載のレジスト塗布マスクブランクスを露光すること、及び、前記露光されたマスクブランクスを現像することを含む、レジストパターン形成方法。

[請求項11] 請求項９に記載のレジスト塗布マスクブランクスを、露光及び現像

して得られるフォトマスク。

[請求項12] 請求項7又は8に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

[請求項13] 請求項12に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054950

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/039, G03F7/004

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	JP 2008-102383 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 01 May 2008 (01.05.2008), claims; paragraphs [0068] to [0078]; examples 1 to 4 & US 2008/0096128 A1 & KR 10-2008-0035985 A & TW 200839434 A	1, 2, 5-13

☒ 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
13 March, 2014 (13.03.14)

Date of mailing of the international search report
25 March, 2014 (25.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054950

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-164933 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 29 July 2010 (29.07.2010), claims; paragraphs [0098] to [0111]; examples 13 to 15, 19, 20, 23; comparative example 3 & JP 2011-118418 A & JP 2011-118419 A & US 2010/0009299 A1 & US 2012/0183892 A1 & US 2012/0183893 A1 & EP 2146245 A2 & EP 2244124 A2 & EP 2244125 A2 & EP 2244126 A2 & EP 2267533 A1 & CN 101625524 A & CN 102520581 A & CN 102591152 A & KR 10-2010-0007794 A & KR 10-2012-0012773 A & KR 10-2012-0016603 A & TW 201015219 A & TW 201142507 A & TW 201142508 A & SG 158790 A	1, 2, 5-13
A X	JP 2013-020226 A (Fujifilm Corp.), 31 January 2013 (31.01.2013), claims & WO 2012/173282 A1 & TW 201303497 A	1-10, 12 11, 13
A X	JP 2010-061087 A (Fujifilm Corp.), 18 March 2010 (18.03.2010), claims (Family: none)	1-12 13
A X	JP 2005-275072 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 October 2005 (06.10.2005), claims; paragraphs [0200] to [0211], [0233] to [0242]; example 8 (Family: none)	1-12 13
A X	JP 2012-252124 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 December 2012 (20.12.2012), claims (Family: none)	1-12 13
A X	JP 2000-029216 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 28 January 2000 (28.01.2000), claims (Family: none)	1-12 13
A X	JP 2002-131916 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 09 May 2002 (09.05.2002), claims (Family: none)	1-12 13
A X	JP 2002-365802 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 December 2002 (18.12.2002), claims (Family: none)	1-12 13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/039, G03F7/004

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-102383 A（信越化学工業株式会社）2008.05.01, 【特許請求の範囲】、【0068】－【0078】実施例1－4 & US 2008/0096128 A1 & KR 10-2008-0035985 A & TW 200839434 A	1, 2, 5-13
X	JP 2010-164933 A（信越化学工業株式会社）2010.07.29, 【特許請求の範囲】、【0098】－【0111】実施例13－15, 19, 20, 及び23, 比較例3 & JP 2011-118418 A & JP 2011-118419 A & US 2010/0009299 A1 & US 2012/0183892 A1 & US 2012/0183893 A1	1, 2, 5-13

☒ 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

13.03.2014

国際調査報告の発送日

25.03.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

倉持 俊輔

2H

3209

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	& EP 2146245 A2 & EP 2244124 A2 & EP 2244125 A2 & EP 2244126 A2 & EP 2267533 A1 & CN 101625524 A & CN 102520581 A & CN 102591152 A & KR 10-2010-0007794 A & KR 10-2012-0012773 A & KR 10-2012-0016603 A & TW 201015219 A & TW 201142507 A & TW 201142508 A & SG 158790 A	
A X	JP 2013-020226 A (富士フイルム株式会社) 2013. 01. 31, 【特許請求の範囲】 & WO 2012/173282 A1 & TW 201303497 A	1-10, 12 11, 13
A X	JP 2010-061087 A (富士フイルム株式会社) 2010. 03. 18, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-12 13
A X	JP 2005-275072 A (富士写真フイルム株式会社) 2005. 10. 06, 【特許請求の範囲】, 【0200】 - 【0211】, 【0233】 - 【0242】 実施例8 (ファミリーなし)	1-12 13
A X	JP 2012-252124 A (住友化学株式会社) 2012. 12. 20, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-12 13
A X	JP 2000-029216 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 01. 28, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-12 13
A X	JP 2002-131916 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 05. 09, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-12 13
A X	JP 2002-365802 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 12. 18, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-12 13