(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 2 月 5 日(05.02.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/016194 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/069867

(22) 国際出願日: 2014 年 7 月 28 日(28.07.2014)

(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 2013-161643 2013 年 8 月 2 日(02.08.2013) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 吉野　文博(**YOSHINO Fumihiro**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 高松　猛, 外(**TAKAMATSU Takeshi** et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング９階　航栄特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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).

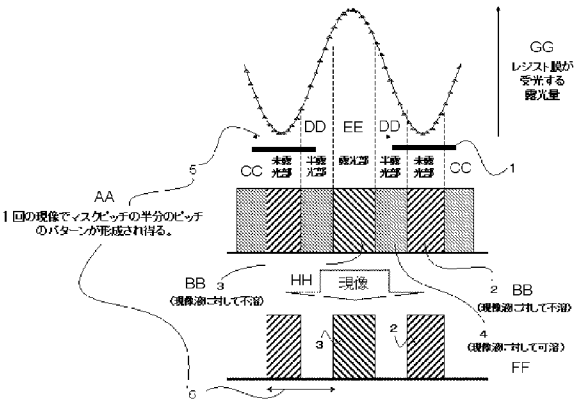
添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2015/016194 A1

(54) **Title**: PATTERN FORMATION METHOD, ACTIVE-LIGHT-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称 : パターン形成方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、電子デバイスの製造方法、及び電子デバイス

[図1]



AA A pattern having half the pitch of the mask can be formed in a single developing step.
BB Insoluble in developer
CC Unexposed section
DD Semi-exposed section
EE Exposed section
FF Soluble in developer
GG Amount of light to which resist film has been exposed
HH Developing

(57) **Abstract**: This invention provides a novel pattern formation method, and an active-light-sensitive or radiation-sensitive resin composition or the like used therein, that is completely different from conventional double-patterning techniques and allows a reduced pattern pitch using a single exposure step and a single developing step. In particular, when using a mask, a pattern having a pitch that is half the pitch of the mask or less can be formed. Specifically, a pattern formation method that has the following steps: (a) a step in which an active-light-sensitive or radiation-sensitive resin composition is used to form a film, the solubility of which in a developer increases as the film is exposed from an unexposed state but then starts decreasing once a given exposure level has been reached; (b) a step in which the film is exposed; and (c) a step in which a developer containing an organic solvent that constitutes at least 80% of the entire mass of said developer is used to develop and remove only semi-exposed sections and two patterns derived from the unexposed sections of the resist film and the exposed sections of the resist film, respectively, are formed.

(57) 要約:

[続葉有]

従来のダブルパターニング法とは全く異なる新規なパターン形成方法であって、１回の露光及び１回の現像で、パターンのピッチを微細化し得るパターン形成方法、及び、これに用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物等を提供する。特に、マスクを用いた場合、マスクのピッチの半分以下のピッチのパターンを形成し得る。　具体的には、下記工程（ア）～（ウ）を有するパターン形成方法である。（ア）未露光状態から露光量が増えるにつれ現像液に対する溶解度が増大していくが、ある露光量以上になると前記溶解度が減少していく膜を感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成する工程、（イ）上記膜を露光する工程、及び（ウ）現像液全量に対して有機溶剤を８０質量%以上含む現像液を用いて、半露光部のみを現像除去し、未露光部及び露光部のレジスト膜に由来する２つのパターンを形成する工程。

明　細　書

発明の名称 ：

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

技術分野

[0001] 本発明は、パターン形成方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、電子デバイスの製造方法、及び電子デバイスに関する。より詳細には、本発明は、ＩＣ等の半導体製造工程、液晶及びサーマルヘッド等の回路基板の製造、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に好適なパターン形成方法、これに用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、電子デバイスの製造方法、及び電子デバイスに関する。特には、本発明は、波長が３００ｎｍ以下の遠紫外線光を光源とするＫｒＦ露光装置、ＡｒＦ露光装置及びＡｒＦ液浸式投影露光装置、又は、極紫外線光（ＥＵＶ光）を光源とするＥＵＶ露光装置での露光に好適なパターン形成方法、これに用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、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] ＫｒＦエキシマレーザー（２４８ｎｍ）用レジスト以降、光吸収による感度低下を補うためにレジストの画像形成方法として化学増幅という画像形成方法が用いられている。ポジ型の化学増幅の画像形成方法を例に挙げ説明すると、露光で露光部の酸発生剤が分解し酸を生成させ、露光後のベーク（ＰＥＢ：Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ）でその発生酸を反応触媒として利用してアルカリ不溶の基をアルカリ可溶基に変化させ、アルカリ現像により露光部を除去する画像形成方法である。

現在、先端のパターン形成においてはＡｒＦ液浸リソグラフィーが用いられているが、ＮＡ１．３５レンズを使った水液浸リソグラフィーの最高ＮＡで到達できる解像度は４０～３８ｎｍである。そのため、３０ｎｍノード以

降のパターン形成は、ダブルパターニングプロセス（特許文献１参照）が取られており、方法としては多くのプロセスが提案されている。

[0003] また近年、パターンのより一層の微細化が求められており、最近では、現在主流のポジ型だけではなく、ネガ型化学増幅レジスト組成物により得られるレジスト膜を、有機系現像液を用いて解像する技術も知られている（例えば、特許文献１参照）。

また、パターン形成の高解像度化の観点から種々の検討がなされている（例えば、非特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開２００８－２９２９７５号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Ｓｅｎ Ｌｉｕ ｅｔ ａｌ．，“Ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔ ｏｆ ＫｒＦ Ｈｙｂｒｉｄ Ｒｅｓｉｓｔ ｆｏｒ ａ Ｄｕａｌ Ｉｓｏｌａｔｉｏｎ Ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎ”， Ｐｒｏｃ． ｏｆ ＳＰＩＥ，２０１３，Ｖｏｌ．８６８２，８６８２０Ｔ

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] パターンのピッチ（間隔）を微細化するダブルパターニング法として、特許文献１に記載のパターン形成方法は、少なくとも２回の現像が要求される、いわゆる多重現像法である。また、パターンのピッチを微細化するダブルパターニング法として、２回の露光が要求される、いわゆる二重露光法という手法も知られている。

[0007] 本発明の目的は、上記従来のダブルパターニング法とは全く異なる新規なパターン形成方法であって、１回の露光及び１回の現像で、パターンのピッチを微細化し得るパターン形成方法、これに用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、電子デバイスの製造方法、及び電子デバ

イスを提供することにある。

特に、マスクを用いた場合、マスクのピッチの半分以下のピッチのパターンを形成し得るパターン形成方法、これに用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、電子デバイスの製造方法、及び電子デバイスを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記課題が解決される。

〔１〕

下記工程（ア）～（ウ）を有するパターン形成方法。

（ア）未露光状態から露光量が増えるにつれ現像液に対する溶解度が増大していくが、ある露光量以上になると前記溶解度が減少していく膜を感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成する工程、

（イ）上記膜を露光する工程、及び

（ウ）現像液全量に対して有機溶剤を８０質量％以上含む現像液を用いて、上記露光された膜を現像する工程。

〔２〕

前記露光がマスクを介して行われ、前記マスクのピッチよりも狭いピッチのパターンを形成する、〔１〕に記載のパターン形成方法。

〔３〕

前記パターンのピッチが前記マスクのピッチの半分以下である、〔２〕に記載のパターン形成方法。

〔４〕

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する繰り返し単位（Ｐ１）を有する樹脂（Ａ）、及び活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）を含有する、〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

〔５〕

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、アニオン部分のｐＫａが０．０～１０．０のイオン性化合物（Ｓ）を更に含有する、〔４〕に記載のパターン形成方法。

〔６〕

前記樹脂（Ａ）が、酸基を有する繰り返し単位（Ｐ２）を更に有する樹脂である、〔５〕に記載のパターン形成方法。

〔７〕

前記繰り返し単位（Ｐ２）のｐＫａが０．０～１０．０であり、前記繰り返し単位（Ｐ２）のｐＫａがイオン性化合物（Ｓ）のアニオン部分のｐＫａよりも高いとき、前記繰り返し単位（Ｐ２）のｐＫａと、前記イオン性化合物（Ｓ）のアニオン部分のｐＫａとの差が２．０以下である、〔６〕に記載のパターン形成方法。

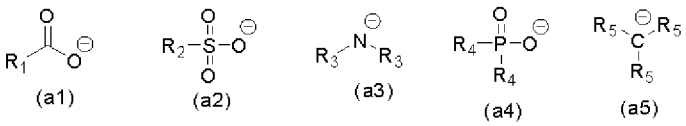
〔８〕

前記樹脂（Ａ）が、酸基が塩を形成してなるイオン性基を有する繰り返し単位（Ｐ３）を更に有する樹脂である、〔４〕に記載のパターン形成方法。

〔９〕

前記アニオン部分が、下記一般式（ａ１）～（ａ５）のいずれかで表される、〔５〕に記載のパターン形成方法。

[0009] [化1]



[0010] 上記一般式中、

R_1、R_2、R_3、R_4及びR_5は、各々独立に水素原子又は有機基を表す。

複数存在するR_3は同一であっても異なっていてもよく、R_3同士が連結して環を形成していてもよい。

複数存在するR_4は同一であっても異なっていてもよく、R_4同士が連結して環を形成していてもよい。

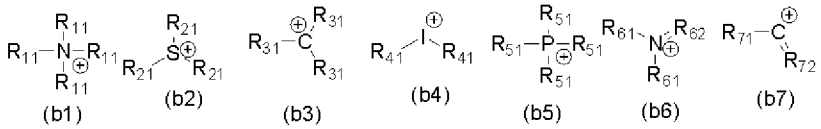
複数存在するR_5は同一であっても異なっていてもよく、R_5同士が連結し

て環を形成していてもよい。

〔１０〕

前記イオン性化合物（Ｓ）が有するカチオン部分が、下記一般式（ｂ１）～（ｂ７）のいずれかで表される、〔５〕に記載のパターン形成方法。

[0011] [化2]



[0012] 上記一般式中、

R_{11}、R_{21}、R_{31}、R_{41}、R_{51}、R_{61}、R_{62}、R_{71}及びR_{72}は、各々独立に水素原子又は有機基を表す。

複数存在するR_{11}は同一であっても異なっていてもよく、R_{11}同士が連結して環を形成していてもよい。

複数存在するR_{21}は同一であっても異なっていてもよく、R_{21}同士が連結して環を形成していてもよい。

複数存在するR_{31}は同一であっても異なっていてもよく、R_{31}同士が連結して環を形成していてもよい。

複数存在するR_{41}は同一であっても異なっていてもよく、R_{41}同士が連結して環を形成していてもよい。

複数存在するR_{51}は同一であっても異なっていてもよく、R_{51}同士が連結して環を形成していてもよい。

複数存在するR_{61}は同一であっても異なっていてもよく、R_{61}同士が連結して環を形成していてもよい。

〔１１〕

前記露光が液浸露光である、〔１〕～〔１０〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

〔１２〕

未露光状態から露光量が増えるにつれ現像液に対する溶解度が増大していくが、ある露光量以上になると前記溶解度が減少していく膜を形成する感活

性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔１３〕

酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する繰り返し単位（Ｐ１）を有する樹脂（Ａ）、及び活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）を含有する、〔１２〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔１４〕

アニオン部分のｐＫａが０．０～１０．０のイオン性化合物（Ｓ）を更に含有する〔１３〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔１５〕

前記樹脂（Ａ）が、酸基を有する繰り返し単位（Ｐ２）を更に有する樹脂である、〔１３〕又は〔１４〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔１６〕

前記繰り返し単位（Ｐ２）のｐＫａが０．０～１０．０であり、繰り返し単位（Ｐ２）のｐＫａがイオン性化合物（Ｓ）のアニオン部分のｐＫａよりも高いとき、前記繰り返し単位（Ｐ２）のｐＫａと、前記イオン性化合物（Ｓ）のアニオン部分のｐＫａとの差が２．０以下である、〔１５〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔１７〕

前記樹脂（Ａ）が、酸基が塩を形成してなるイオン性基を有する繰り返し単位（Ｐ３）を更に有する樹脂である、〔１３〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔１８〕

〔１２〕～〔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を用いて形成されたレジスト膜。

〔１９〕

〔１〕～〔１１〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法を含む、電子

デバイスの製造方法。

〔２０〕

〔１９〕に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、従来のダブルパターニング法とは全く異なる新規なパターン形成方法であって、１回の露光及び１回の現像で、パターンのピッチを微細化し得るパターン形成方法、これに用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、電子デバイスの製造方法、及び電子デバイスを提供することができる。特に、マスクを用いた場合、マスクのピッチの半分以下のピッチのパターンを形成し得るパターン形成方法、これに用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、電子デバイスの製造方法、及び電子デバイスを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明のパターン形成方法の概略説明図である。

[図2]実施例３のレジスト組成物を用いたレジスト膜の残膜試験結果のグラフを示す図面である。

[図3]実施例３のレジスト組成物を用いたレジスト膜の露光量に対する溶解速度（ｎｍ／秒、溶解度）のグラフを示す図面である。

[図4]実施例２５のレジスト組成物を用いたレジスト膜の残膜試験結果のグラフを示す図面である。

[図5]実施例２５のレジスト組成物を用いたレジスト膜の露光量に対する溶解速度（ｎｍ／秒、溶解度）のグラフを示す図面である。

[図6]比較例１のレジスト組成物を用いたレジスト膜の残膜試験結果のグラフを示す図面である。

[図7]比較例１のレジスト組成物を用いたレジスト膜の露光量に対する溶解速度（ｎｍ／秒、溶解度）のグラフを示す図面である。

[図8]実施例３のレジスト組成物を用いたパターンの電子顕微鏡写真（ＳＥＭ

写真）による観察の結果を示す図である。

[図9]図８における白実線で示される枠内の部分拡大図である。

[図10]図１０（ａ）は、実施例におけるドットパターン形成に使用したマスクを示す概略図である。図１０（ｂ）は、図１０（ａ）で示したマスクを使用して得られたドットパターンを示す概略図である。

[図11]従来のネガ型のパターン形成方法を示す概略説明図である。

発明を実施するための形態

[0015] 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（ＥＢ）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、極紫外線、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。

[0016] 本発明のパターン形成方法は下記工程（ア）～（ウ）を有する。

（ア）未露光状態から露光量が増えるにつれ現像液に対する溶解度が増大していくが、ある露光量以上になると前記溶解度が減少していく膜を感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成する工程、

（イ）上記膜を露光する工程、及び

（ウ）現像液全量に対して有機溶剤を８０質量％以上含む現像液（以下、有機系現像液ともいう）を用いて、上記露光された膜を現像する工程。

本発明における「ある露光量」とは、現像液に対する前記膜の溶解度曲線の変曲点における露光量を意味する。前記「ある露光量」は、任意の露光量であってよく、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の組成、材料、レジスト膜の膜厚等、本発明のパターン形成方法の各工程の条件等によって変化し得る露光量である。

[0017] まず、図１及び１１を参照して本発明のパターン形成方法を説明する。

図１は本発明のパターン形成方法の概略説明図である。

図１１は従来のネガ型のパターン形成方法の概略説明図である。

図１１から明らかなように、従来のネガ型のパターン形成方法において、マスク１１を介して露光した後、マスク１１で遮光された未露光部のレジスト膜（図示せず）と、遮光されなかった露光部のレジスト膜１２が生じ、このレジスト膜を現像すると、未露光部のレジスト膜は現像除去され、露光部のレジスト膜１２が残り、マスクのピッチ（間隔）１３と、同一のピッチ１４のパターンが形成される。例えば、マスクのピッチ１３が２４０ｎｍのとき、パターンのピッチ１４も２４０ｎｍ程度で形成される。

また、図１１から明らかなように、１つのマスクピッチ当り、露光部のレジスト膜に由来する１つのパターンしか形成されないことがわかる。

一方、図１に示したように、本発明のパターン形成方法によれば、例えば、マスク１を介して露光を行うと、マスク１で遮光された未露光部のレジスト膜２（以下、単に「未露光部２」ともいう）、遮光されず、十分に露光された露光部のレジスト膜３（以下、単に「露光部３」ともいう）が生じ得る。ここで、本発明においては、未露光状態から露光量が増えるにつれ有機系現像液に対する溶解度が増大していくので、未露光状態では前記溶解度が減少している。したがって、未露光部２は、上述の従来のパターン形成方法とは異なり、現像除去され得ない。また、露光部３も、ある露光量で溶解度が変曲点に至り、その露光量以上では前記溶解度が減少しているレジスト膜に相当するので、現像除去され得ない。

更に、本発明においては、露光量が未露光部２と露光部３との中間付近と

なる部分４（以下、単に「半露光部４」という）が生じ得る。半露光部４は、露光量が増えるにつれ前記溶解度が増大していき、ある露光量で前記溶解度が変曲点に至っている膜及びその変曲点付近の溶解度を有する膜に相当し得、有機系現像液により現像除去され得る。

したがって、露光量が未露光部と露光部との中間付近となる部分（以下、単に「半露光部」という）４は、有機系現像液により現像除去され得、未露光部２及び露光部３のレジスト膜がパターンとして残り得る。

その結果、本発明のパターン形成方法によれば、図１に示したように、１回の現像で、前記マスクのピッチ５よりも狭いピッチのパターンピッチ６を形成することができ、更には、１回の現像で、前記マスクのピッチ５の半分（ないしは半分以下）のピッチのパターンピッチ６をも好適に形成することができる。例えば、マスクのピッチ５が２４０ｎｍのとき、１２０ｎｍのパターンピッチ６も形成することができる。

また、図１から明らかなように、従来のダブルパターニング法とは全く異なる手法で、１回の露光及び１回の現像で、１つのマスクピッチ当り、未露光部２及び露光部３のレジスト膜に由来する２つのパターンを形成することができることがわかる。

これにより、本発明によれば、従来のパターン形成方法では、形成が困難とされていた線幅のパターンを形成することができる。

[0018] 本発明において、マスクのピッチとは、複数の遮光ないしは透光パターンが一定の間隔で配列されてなるマスクにおいて、上記遮光ないしは透光パターンの配列ピッチを意味する。

また、パターンピッチとは、一定の間隔で配列して形成された複数のパターンにおいて、前記パターンの配列ピッチを意味する。例えば、ラインアンドスペースパターンの場合、１つのラインパターンの幅方向長さと、前記ラインパターンの幅方向に隣接する１つのスペースパターンの幅方向長さとの和を意味する。

また、ドットパターンの場合、１つのドットパターンの直径と、前記ドッ

トパターンと前記ドットパターンに隣接するドットパターンとが為す間隔との和を意味する。

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

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

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、現像液全量に対して有機溶剤を８０質量％以上含む現像液を用いた現像に用いられる有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物とすることができる。ここで、有機溶剤現像用とは、少なくとも、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程に供される用途を意味する。

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、有機溶剤現像用のレジスト組成物であることが、特に高い効果を得ることができることから好ましい。また本発明に係る組成物は、典型的には化学増幅型のレジスト組成物である。

[0019] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、未露光状態から露光量が増えるにつれ現像液に対する溶解度が増大していくが、ある露光量以上になると前記溶解度が減少していく膜を形成し得る。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、後述の酸の作用により分解して極性基を生じる基（以下、単に「酸分解性基」ともいう）を有する繰り返し単位（Ｐ１）を有する樹脂（Ａ）、及び後述の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）（以下、単に「酸発生剤」ともいう）を含有することが好ましい。

[0020] ＜本発明の第１～第３の実施態様＞

本発明は下記第１～第３の実施態様であることが好ましい。

以下、下記の第１～第３の実施態様を併せて、本発明ということもある。

本発明の第１及び第３の実施態様において、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、アニオン部分のｐＫａが０．０～１０．０のイオン性化合物

（Ｓ）を含有することが好ましい。ここで、「アニオン部分のｐＫａ」とは、イオン性化合物（Ｓ）のアニオンをＸ⁻としたとき、ＸＨ→Ｘ⁻＋Ｈ⁺の反応におけるｐＫａを表す。

イオン性化合物（Ｓ）は、後述の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）とは異なる化合物である。

アニオン部分のｐＫａが０．０～１０．０であることにより、樹脂（Ａ）の繰り返し単位（Ｐ１）における酸分解性基の酸分解の発生を抑制することができる。

また、下記の本発明の第１の実施態様において、下記繰り返し単位（Ｐ２）の酸基が有するプロトンと、イオン性化合物（Ｓ）のカチオン部分との交換を可能とし、前記酸基と前記カチオン部分との塩を形成することができる。すなわち、酸基が塩を形成してなるイオン性基を有する繰り返し単位（Ｐ３）を形成することができる。前記酸基が塩を形成してなるイオン性基は前記膜の有機系現像液に対する溶解度を減少させることができる。

更に、下記の本発明の第３の実施態様においては、後述の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）に由来する酸が発生した際に、イオン性化合物（Ｓ）のアニオン部分がｐＫａ０．０～１０．０であることにより、好適にプロトンの捕捉を行い得る。

上記観点から、イオン性化合物（Ｓ）のアニオン部分がｐＫａ２．０～８．０であることが好ましく、イオン性化合物（Ｓ）のアニオン部分がｐＫａ３．０～７．０であることがより好ましい。

[0021] 本発明において、「ｐＫａ」とは、水溶液中でのｐＫａのことを表し、例えば、化学便覧（ＩＩ）（改訂４版、１９９３年、日本化学会編、丸善株式会社）に記載のものであり、この値が低いほど酸強度が大きいことを示している。水溶液中でのｐＫａは、具体的には、無限希釈水溶液を用い、２５℃での酸解離定数を測定することにより実測することができ、また、下記ソフトウェアパッケージ１を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を、計算により求めることもできる。本明細書中に

記載したｐＫａの値は、全て、このソフトウェアパッケージを用いて計算により求めた値を示している。

ソフトウェアパッケージ１：ＡＣＤ／ＣｈｅｍＳｋｅｔｃｈ（Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ Ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔ Ｉｎｃ製；ＡＣＤ／Ｌａｂｓ ｖｅｒ．８．０８）。

[0022]（第１の実施態様）

本発明の第１の実施態様において、酸分解性基を有する繰り返し単位（Ｐ１）を有する樹脂（Ａ）が、酸基を有する繰り返し単位（Ｐ２）を更に含有することがより好ましい。

すなわち、本発明の第１の実施態様は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、アニオン部分のｐＫａが０．０～１０．０のイオン性化合物（Ｓ）を含有し、かつ樹脂（Ａ）が、酸分解性基を有する繰り返し単位（Ｐ１）及び酸基を有する繰り返し単位（Ｐ２）を含有する実施態様である。

酸基を有する繰り返し単位（Ｐ２）のｐＫａは０．０～１０．０であることが更に好ましい。

このｐＫａ範囲であると、繰り返し単位（Ｐ２）の酸基が有するプロトンと、イオン性化合物（Ｓ）のカチオン部分との交換（中和）に好適であり、酸基が塩を形成してなるイオン性基の形成に好適であるからである。

本発明において、繰り返し単位（Ｐ２）のｐＫａは、繰り返し単位（Ｐ２）に対応する単量体（モノマー）のｐＫａを意味する。

前記繰り返し単位（Ｐ２）のｐＫａはイオン性化合物（Ｓ）のアニオン部分のｐＫａより低いことが最も好ましい。前記繰り返し単位（Ｐ２）のｐＫａがイオン性化合物（Ｓ）のアニオン部分のｐＫａよりも高いとき、前記繰り返し単位（Ｐ２）のｐＫａと、前記イオン性化合物（Ｓ）のアニオン部分のｐＫａとの差が２．０以下であることが好ましく、差が１．０以下であることが特に好ましい。

このｐＫａ範囲であると、繰り返し単位（Ｐ２）の酸基が有するプロトンと、イオン性化合物（Ｓ）のカチオン部分との交換（中和）が特に好適であ

り、酸基が塩を形成してなるイオン性基の形成に特に好適であるからである。

[0023] まず、本発明の第１の実施態様において、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中、イオン性化合物（Ｓ）のカチオン部分が、繰り返し単位（Ｐ２）の酸基が有するプロトンと交換し、塩を形成することができる。すなわち、酸基が塩を形成してなるイオン性基を有する繰り返し単位（Ｐ３）を形成することができる。

生成した繰り返し単位（Ｐ３）が有する前記イオン性基は膜の有機系現像液に対する溶解度を減少させることができるので、未露光状態で有機系現像液に対する溶解度が減少している膜を形成することができる。

次に、露光量が増えるにつれ、後述の活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）（酸発生剤）に由来する酸が発生し得、繰り返し単位（Ｐ３）が有する前記酸基が塩を形成してなるイオン性基のアニオン部分のプロトン化（プロトンの捕捉）が進行し、酸基を有する繰り返し単位（Ｐ２）の再生が進行し得る。これにより、酸基が塩を形成してなるイオン性基が減少し、膜は、露光量が増えるにつれ現像液に対する溶解度が増大していくことができる。

更に露光量が増えると、酸発生剤によるプロトンの発生が増大し、繰り返し単位（Ｐ３）が有する前記酸基が塩を形成してなるイオン性基のアニオン部分がプロトンを捕捉しきれなくなり得る（繰り返し単位（Ｐ３）が全て繰り返し単位（Ｐ２）に再生し得る）。これにより、樹脂（Ａ）が有する酸分解性基の酸分解が進行し、ある露光量以上になると有機系現像液に対する溶解度が減少し得る。また、上記酸分解により酸の発生が化学増幅され、前記溶解度の減少が加速され得る。

[0024] （第２の実施態様）

本発明の第２の実施態様においては、酸分解性基を有する繰り返し単位（Ｐ１）を有する樹脂（Ａ）が、酸基が塩を形成してなるイオン性基を有する繰り返し単位（Ｐ３）を更に含有することがより好ましい。

すなわち、本発明の第２の実施態様は、樹脂（Ａ）が、酸分解性基を有する繰り返し単位（Ｐ１）及び酸基が塩を形成してなるイオン性基を有する繰り返し単位（Ｐ３）を含有する実施態様である。

酸基が塩を形成してなるイオン性基を有する繰り返し単位（Ｐ３）を有する樹脂（Ａ）は、酸分解性基を有する繰り返し単位（Ｐ１）及び酸基を有する繰り返し単位（Ｐ２）を有する樹脂（Ａ）を、前述のアニオン部分のｐＫａが０．０～１０．０のイオン性化合物（Ｓ）を用いて中和させ、イオン性化合物（Ｓ）のカチオン部分と、繰り返し単位（Ｐ２）の酸基が有するプロトンとを交換させることにより製造することが好ましい。

また、繰り返し単位（Ｐ３）を有する樹脂（Ａ）の製造方法としては、下記（１）及び（２）のように製造することも好ましい。

（１）繰り返し単位（Ｐ２）に対応するモノマーが有する酸基を、イオン性化合物（Ｓ）で中和処理し塩を形成し繰り返し単位（Ｐ３）に対応するモノマーを形成することができる。

（２）前記得られた繰り返し単位（Ｐ３）に対応するモノマーと、酸分解性基を有する繰り返し単位（Ｐ１）に対応するモノマー等とを、常法に従って（例えば、ラジカル重合、リビングラジカル重合、アニオン重合等）重合し繰り返し単位（Ｐ３）を有する樹脂（Ａ）を製造することができる。

まず、本発明の第２の実施態様において、前記繰り返し単位（Ｐ３）が有する前記イオン性基は膜の有機系現像液に対する溶解度を減少させることができるので、未露光状態で有機系現像液に対する溶解度が減少している膜を形成することができる。

次に、露光量が増えるにつれ、酸発生剤に由来する酸が発生し得、繰り返し単位（Ｐ３）が有する酸基が塩を形成してなるイオン性基のアニオン部分のプロトン化（プロトンの捕捉）が進行し得る。これにより、前記酸基が塩を形成してなるイオン性基が減少し、膜は、露光量が増えるにつれ現像液に対する溶解度が増大して行き得る。

更に露光量が増えると、酸発生剤によるプロトンの発生が増大し、繰り返

し単位（Ｐ３）が有する前記酸基が塩を形成してなるイオン性基のアニオン部分がプロトンを捕捉しきれなくなり得る。これにより、樹脂（Ａ）が有する酸分解性基の酸分解が進行し、ある露光量以上になると有機系現像液に対する溶解度が減少し得る。また、上記酸分解により酸の発生が化学増幅され、前記溶解度の減少が加速され得る。

[0025] （第３の実施態様）

本発明の第３の実施態様は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、アニオン部分のｐＫａが０．０～１０．０のイオン性化合物（Ｓ）を含有し、かつ樹脂（Ａ）が、酸分解性基を有する繰り返し単位（Ｐ１）を含有する実施態様である。本発明の第３の実施態様において、樹脂（Ａ）は、酸基を有する繰り返し単位（Ｐ２）を有さないことが好ましい。

本発明の第３の実施態様において、イオン性化合物（Ｓ）は、有機系現像液に対する溶解度を低下させ得ることから、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物がイオン性化合物（Ｓ）を含有することにより、未露光状態で有機系現像液に対する溶解度が減少している膜を形成することができる。

次に、露光量が増えるにつれ、酸発生剤に由来する酸が発生し得、イオン性化合物（Ｓ）のｐＫａ０．０～１０．０のアニオン部分のプロトン化（プロトンの捕捉）が進行し得る。これにより、酸発生剤に由来するアニオンとイオン性化合物（Ｓ）に由来する上記アニオン部分との塩交換（アニオン交換）が進行し得る。この塩交換により、有機系現像液に対する溶解度が向上するイオン性化合物が発生し得、膜は、露光量が増えるにつれ現像液に対する溶解度が増大して行き得る。

更に露光量が増えると、酸発生剤によるプロトンの発生が増大し、イオン性化合物（Ｓ）のアニオン部分がプロトンを捕捉しきれなくなり得る。これにより、樹脂（Ａ）が有する酸分解性基の酸分解が進行し、ある露光量以上になると有機系現像液に対する溶解度が減少し得る。また、上記酸分解により酸の発生が化学増幅され、前記溶解度の減少が加速され得る。

[0026] 以下、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含有され得

る各成分について説明する。

［１］アニオン部分のｐＫａが０．０～１０．０のイオン性化合物（Ｓ）

まず、本発明の第１及び第３の実施態様において好ましく使用される、アニオン部分のｐＫａが０．０～１０．０のイオン性化合物（Ｓ）について説明する。

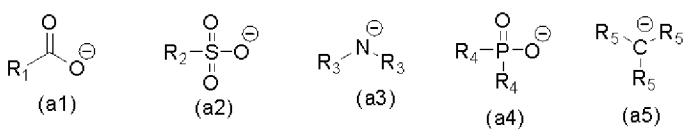
また、アニオン部分のｐＫａが０．０～１０．０のイオン性化合物（Ｓ）が、本発明の第２の実施態様における酸基が塩を形成してなるイオン性基を有する繰り返し単位（Ｐ３）を有する樹脂（Ａ）の製造に好適に使用されることについては前述の通りである。

イオン性化合物（Ｓ）はアニオン部分とカチオン部分とからなる塩であることが好ましい。

イオン性化合物（Ｓ）は分子量２０００以下の低分子化合物であることが好ましく、１５００以下の低分子化合物であることがより好ましく、分子量９００以下の低分子化合物であることが更に好ましい。ここで、本発明における低分子化合物とは、不飽和結合を持った化合物（いわゆる重合性モノマー）を、開始剤を使用しつつその不飽和結合を開裂させ、連鎖的に結合を成長させることによって得られる、いわゆるポリマーやオリゴマーではなく、分子量２０００以下（より好ましくは１５００以下、更に好ましくは９００以下）の一定の分子量を有する化合物（実質的に分子量分布を有さない化合物）である。なお、分子量は、通常、１００以上である。

イオン性化合物（Ｓ）におけるｐＫａ０．０～１０．０のアニオン部分としては、下記一般式（ａ１）～（ａ５）のいずれかで表されるアニオンであることが好ましい。

[0027] [化3]



[0028] 上記一般式中、

R_1、R_2、R_3、R_4及びR_5は、各々独立に水素原子又は有機基を表す。

複数存在するR_3は同一であっても異なっていてもよく、R_3同士が連結して環を形成していてもよい。

複数存在するR_4は同一であっても異なっていてもよく、R_4同士が連結して環を形成していてもよい。

複数存在するR_5は同一であっても異なっていてもよく、R_5同士が連結して環を形成していてもよい。

R_1、R_2、及びR_4についての有機基としては、例えば、アルキル基（直鎖又は分岐状のいずれであってもよく、好ましくは炭素数１～２０のアルキル基）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０のシクロアルキル基）、アルケニル基（好ましくは炭素数２～２０のアルケニル基）、アルキニル基（好ましくは炭素数２～２０のアルキニル基）、アリール基（好ましくは炭素数６～３０のアリール基）等が挙げられる。

R_3及びR_5についての有機基としては、例えば、アルキル基（直鎖又は分岐状のいずれであってもよく、好ましくは炭素数１～２０のアルキル基）、シクロアルキル基（単環又は多環のいずれであってもよく、好ましくは炭素数３～２０のシクロアルキル基）、アルキルスルホニル基（直鎖又は分岐状のいずれであってもよく、好ましくは炭素数１～２０のアルキル基）、シクロアルキルスルホニル基（好ましくは炭素数３～２０のシクロアルキル基）、アルケニル基（好ましくは炭素数２～２０のアルケニル基）、アルキニル基（好ましくは炭素数２～２０のアルキニル基）、アリール基（好ましくは炭素数６～３０のアリール基）等が挙げられる。

[0029] R_1、R_2、R_3、R_4及びR_5についてのアルキル基は、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ヘキシル基及びオクチル基が挙げられる。

[0030] R_3及びR_5についてのアルキルスルホニル基のアルキル部分としては上述のアルキル基と同様のものが挙げられる。

[0031] R_1、R_2、R_3、R_4及びR_5についてのシクロアルキル基は、単環のシクロアルキル基であってもよく、多環のシクロアルキル基であってもよい。単環

のシクロアルキル基としては、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、シクロヘプチル基及びシクロオクチル基が挙げられる。多環のシクロアルキル基としては、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基、カンフェニル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、カンホロイル基、ジシクロヘキシル基及びピネニル基が挙げられる。

[0032] R_3及びR_5についてのシクロアルキルスルホニル基のシクロアルキル部分としては上述のシクロアルキル基と同様のものが挙げられる。

R_1、R_2、R_3、R_4及びR_5についてのアルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、ヘキセニル基が挙げられる。

R_1、R_2、R_3、R_4及びR_5についてのアルキニル基としては、例えば、プロピニル基、ヘキシニル基等が挙げられる。

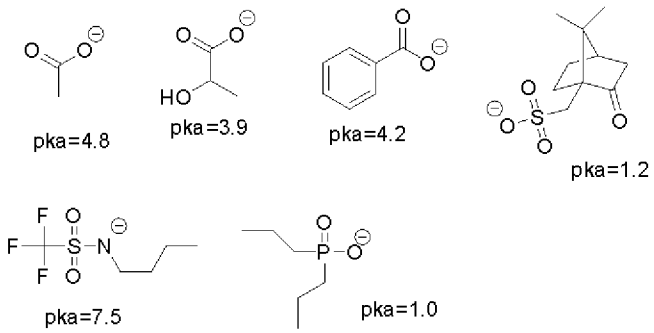
R_1、R_2、R_3、R_4及びR_5についてのアリール基としては、例えば、フェニル基、ｐ－トリル基が挙げられる。

[0033] R_1、R_2、R_3、R_4及びR_5についてのアルキル基、シクロアルキル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、以下のものが挙げられる。即ち、この置換基として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基及びｔｅｒｔ－ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基及びｐ－トリルオキシ基等のアリールオキシ基；メチルチオキシ基、エチルチオキシ基及びｔｅｒｔ－ブチルチオキシ基等のアルキルチオキシ基；フェニルチオキシ基及びｐ－トリルチオキシ基等のアリールチオキシ基；メトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基及びフェノキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；アセトキシ基；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、ドデシル基及び２－エチルヘキシル基等の直鎖アルキル基；分岐アルキル基；７，７－ジメチルビシクロ［２．２．１］ヘプタノン基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、プロペニ

ル基及びヘキセニル基等のアルケニル基；アセチレン基；プロピニル基及びヘキシニル基等のアルキニル基；フェニル基及びトリル基等のアリール基；ヒドロキシ基；カルボキシ基；スルホン酸基；並びにカルボニル基等が挙げられる。

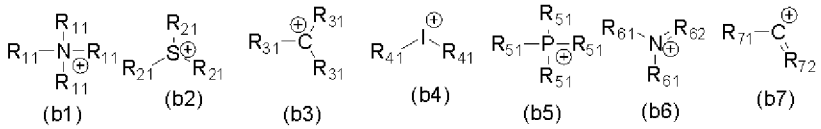
イオン性化合物（Ｓ）におけるｐＫａ０．０～１０．０のアニオン部分の具体例を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0034] [化4]



[0035] 前記イオン性化合物（Ｓ）が有するカチオン部分としては、下記一般式（ｂ１）～（ｂ７）のいずれかで表されるカチオンであることが好ましい。

[0036] [化5]



[0037] 上記一般式中、

R_{11}、R_{21}、R_{31}、R_{41}、R_{51}、R_{61}、R_{62}、R_{71}及びR_{72}は、各々独立に水素原子又は有機基を表す。

複数存在するR_{11}は同一であっても異なっていてもよく、R_{11}同士が連結して環を形成していてもよい。

複数存在するR_{21}は同一であっても異なっていてもよく、R_{21}同士が連結して環を形成していてもよい。

複数存在するR_{31}は同一であっても異なっていてもよく、R_{31}同士が連結して環を形成していてもよい。

複数存在するR_{41}は同一であっても異なっていてもよく、R_{41}同士が連結

して環を形成していてもよい。

複数存在するR_{51}は同一であっても異なっていてもよく、R_{51}同士が連結して環を形成していてもよい。

複数存在するR_{61}は同一であっても異なっていてもよく、R_{61}同士が連結して環を形成していてもよい。

[0038] R_{11}、R_{21}、R_{31}、R_{41}、R_{51}、R_{61}、及びR_{71}についての有機基としては、例えば、アルキル基（直鎖又は分岐状のいずれであってもよく、好ましくは炭素数１～２０のアルキル基）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０のシクロアルキル基）、アルケニル基（好ましくは炭素数２～２０のアルケニル基）、アルキニル基（好ましくは炭素数２～２０のアルキニル基）、アリール基（好ましくは炭素数６～３０のアリール基）等が挙げられる。

R_{62}、及びR_{72}についての有機基としては、炭化水素基が挙げられ、炭素数１～１０の炭化水素基であることが好ましく、炭素数１～６の炭化水素基であることがより好ましい。

R_{62}は、R_{61}の少なくとも一方と連結して環を形成する基であることが好ましく、窒素原子含有芳香環を形成する基であることがより好ましい。

R_{72}は、R_{71}と連結して環を形成する基であることが好ましく、芳香環を形成する基であることがより好ましい。

[0039] R_{11}、R_{21}、R_{31}、R_{41}、R_{51}、R_{61}、及びR_{71}についてのアルキル基は、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ヘキシル基及びオクチル基が挙げられる。

[0040] R_{11}、R_{21}、R_{31}、R_{41}、R_{51}、R_{61}、及びR_{71}についてのシクロアルキル基は、単環のシクロアルキル基であってもよく、多環のシクロアルキル基であってもよい。単環のシクロアルキル基としては、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、シクロヘプチル基及びシクロオクチル基が挙げられる。多環のシクロアルキル基とし

ては、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基、カンフェニル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、カンホロイル基、ジシクロヘキシル基及びピネニル基が挙げられる。

R_{11}、R_{21}、R_{31}、R_{41}、R_{51}、R_{61}、及びR_{71}についてのアルケニル基としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、ヘキセニル基が挙げられる。

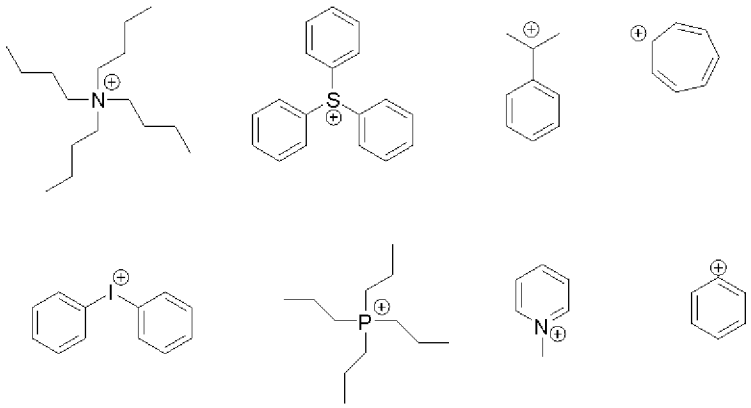
R_{11}、R_{21}、R_{31}、R_{41}、R_{51}、R_{61}、及びR_{71}についてのアルキニル基としては、例えば、プロピニル基、ヘキシニル基等が挙げられる。

R_{11}、R_{21}、R_{31}、R_{41}、R_{51}、R_{61}、及びR_{71}についてのアリール基としては、例えば、フェニル基、ｐ－トリル基が挙げられる。

[0041] R_{11}、R_{21}、R_{31}、R_{41}、R_{51}、R_{61}、及びR_{71}についてのアルキル基、シクロアルキル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、以下のものが挙げられる。即ち、この置換基として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基及びｔｅｒｔ－ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基及びｐ－トリルオキシ基等のアリールオキシ基；メチルチオキシ基、エチルチオキシ基及びｔｅｒｔ－ブチルチオキシ基等のアルキルチオキシ基；フェニルチオキシ基及びｐ－トリルチオキシ基等のアリールチオキシ基；メトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基及びフェノキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；アセトキシ基；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、ドデシル基及び２－エチルヘキシル基等の直鎖アルキル基；分岐アルキル基；７，７－ジメチルビシクロ［２．２．１］ヘプタノン基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、プロペニル基及びヘキセニル基等のアルケニル基；アセチレン基；プロピニル基及びヘキシニル基等のアルキニル基；フェニル基及びトリル基等のアリール基；ヒドロキシ基；カルボキシ基；スルホン酸基；並びにカルボニル基等が挙げられる。

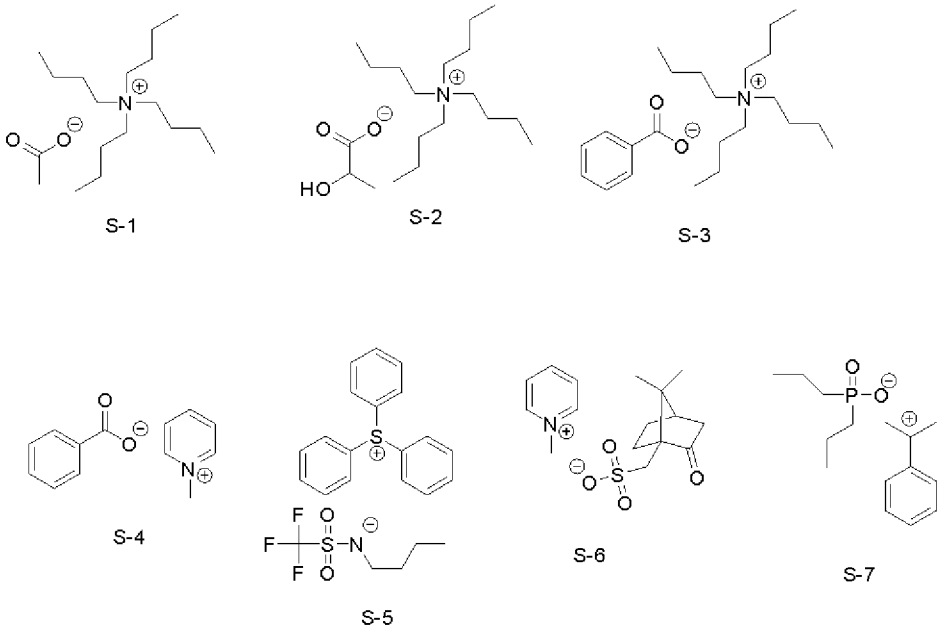
イオン性化合物（Ｓ）におけるカチオン部分の具体例を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0042] [化6]



[0043] 本発明におけるイオン性化合物（Ｓ）の具体例を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0044] [化7]



[0045] アニオン部分のｐＫａが０．０～１０．０のイオン性化合物（Ｓ）は、公知の方法で合成することができ、また、アルドリッチ社から購入できるものを使用してもよい。

アニオン部分のｐＫａが０．０～１０．０のイオン性化合物（Ｓ）は、１種類単独又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。

[0046] 本発明において、イオン性化合物（Ｓ）の組成物中の含有量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分の質量当り、０．０１～１．５ミリモル％であることが好ましく、０．０３～１．０ミリモル％であることがより好ましく、０．０５～０．８ミリモル％であることが更に好ましい。

本発明において、イオン性化合物（Ｓ）の組成物中の含有量を質量％で表すと、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、０．１～６０質量％であることが好ましく、０．３～４０質量％であることがより好ましく、０．５～３２質量％であることが更に好ましい。

[0047] 本発明の第１の実施態様（感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物がイオン性化合物（Ｓ）を含有し、かつ樹脂（Ａ）が、酸分解性基を有する繰り返し単位（Ｐ１）及び酸基を有する繰り返し単位（Ｐ２）を含有する実施態様）において、イオン性化合物（Ｓ）の組成物中の含有量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分の質量当り、０．０１～０．８ミリモル％であることが好ましく、０．０３～０．５ミリモル％であることがより好ましく、０．０５～０．３ミリモル％であることが更に好ましい。

本発明の第１の実施態様において、イオン性化合物（Ｓ）の組成物中の含有量を質量％で表すと、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、０．１～３０質量％であることが好ましく、０．３～２５質量％であることがより好ましく、０．５～２０質量％であることが更に好ましい。

[0048] 本発明の第３の実施態様（感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物がイオン性化合物（Ｓ）を含有し、かつ樹脂（Ａ）が酸分解性基を有する繰り返し単位（Ｐ１）を含有する実施態様）において、イオン性化合物（Ｓ）の組成物中の含有量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分の質量当り、０．１～１．５ミリモル％であることが好ましく、０．２～１．０ミリモル％であることがより好ましく、０．３～０．８ミリモル％であることが更に好ましい。

本発明の第３の実施態様において、イオン性化合物（Ｓ）の組成物中の含

有量を質量％で表すと、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、１～３０質量％であることが好ましく、３～２５質量％であることがより好ましく、５～２０質量％であることが更に好ましい。

[0049] ［２］酸分解性基を有する繰り返し単位（Ｐ１）を有する樹脂（Ａ）（以下、「酸分解性樹脂」又は「樹脂（Ａ）」ともいう）

〔酸分解性基を有する繰り返し単位（Ｐ１）〕

酸分解性基は、極性基を酸の作用により分解し脱離する基で保護された構造を有することが好ましい。

極性基としては、有機溶剤を含む現像液中で難溶化又は不溶化する基であれば特に限定されないが、フェノール性水酸基、カルボキシル基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基等の酸性基（従来レジストの現像液として用いられている、２．３８質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中で解離する基）、又はアルコール性水酸基等が挙げられる。

[0050] なお、アルコール性水酸基とは、炭化水素基に結合した水酸基であって、芳香環上に直接結合した水酸基（フェノール性水酸基）以外の水酸基をいい、水酸基としてα位がフッ素原子などの電子求引性基で置換された脂肪族アルコール（例えば、フッ素化アルコール基（ヘキサフルオロイソプロパノール基など））は除くものとする。アルコール性水酸基としては、ｐＫａが１２以上かつ２０以下の水酸基であることが好ましい。

[0051] 好ましい極性基としては、カルボキシル基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、スルホン酸基が挙げられる。

[0052] 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$_{36}$～Ｒ$_{39}$は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。Ｒ$_{36}$とＲ$_{37}$とは、互いに結合して環を形成してもよい。

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

[0053] Ｒ$_{36}$～Ｒ$_{39}$、Ｒ$_{01}$及びＲ$_{02}$のアルキル基は、炭素数１～８のアルキル基が好ましい。

Ｒ$_{36}$～Ｒ$_{39}$、Ｒ$_{01}$及びＲ$_{02}$のシクロアルキル基は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数３～８のシクロアルキル基が好ましい。多環型としては、炭素数６～２０のシクロアルキル基が好ましい。なお、シクロアルキル基中の少なくとも１つの炭素原子が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

Ｒ$_{36}$～Ｒ$_{39}$、Ｒ$_{01}$及びＲ$_{02}$のアリール基は、炭素数６～１０のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げることができる。

Ｒ$_{36}$～Ｒ$_{39}$、Ｒ$_{01}$及びＲ$_{02}$のアラルキル基は、炭素数７～１２のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

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

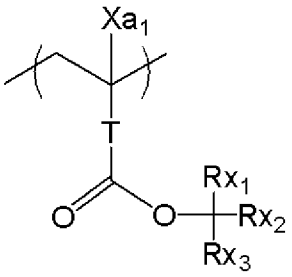
Ｒ$_{36}$とＲ$_{37}$とが結合して形成される環としては、単環のシクロアルキル基又は多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数５～６の単環のシクロアル

キル基がより好ましく、炭素数５の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。

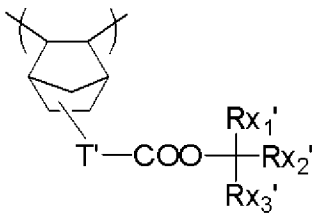
[0054] 酸分解性基としては好ましくは、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、第３級のアルキルエステル基等である。更に好ましくは、第３級アルキルエステル基である。

[0055] また、樹脂（Ａ）は、酸分解性基を有する繰り返し単位（Ｐ１）として、下記一般式（ＡＩ）又は（ＡＩ’）で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

[0056] [化8]



(AI)



(AI')

[0057] 一般式（ＡＩ）に於いて、

Ｘａ$_1$は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。

Ｔは、単結合又は２価の連結基を表す。

Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Ｒｘ$_1$～Ｒｘ$_3$の２つが結合して環構造を形成してもよい。

一般式（ＡＩ’）に於いて、

Ｔ’は、単結合又は２価の連結基を表す。

Ｒｘ$_1$’～Ｒｘ$_3$’は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Ｒｘ$_1$’～Ｒｘ$_3$’の２つが結合して環構造を形成してもよい。

[0058] Ｔの２価の連結基としては、アルキレン基、－ＣＯＯ－Ｒｔ－基、－Ｏ－Ｒｔ－基、フェニレン基等が挙げられる。式中、Ｒｔは、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

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

[0059] X_{a1}のアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、水酸基、ハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子）が挙げられる。

X_{a1}のアルキル基は、炭素数１～４のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基又はトリフルオロメチル基等が挙げられるが、メチル基であることが好ましい。

X_{a1}は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0060] Rx_1、Rx_2及びRx_3のアルキル基としては、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基などの炭素数１～４のものが好ましい。

Rx_1、Rx_2及びRx_3のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

[0061] Rx_1、Rx_2及びRx_3の２つが結合して形成する環構造としては、シクロペンチル環、シクロヘキシル環などの単環のシクロアルカン環、ノルボルナン環、テトラシクロデカン環、テトラシクロドデカン環、アダマンタン環などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数５又は６の単環のシクロアルカン環が特に好ましい。

[0062] Rx_1、Rx_2及びRx_3は、各々独立に、アルキル基であることが好ましく、炭素数１～４の直鎖状又は分岐状のアルキル基であることがより好ましい。

Ｔ’、Rx_1’～Rx_3’、及び、Rx_1’～Rx_3’の２つが結合して形成してもよい環構造の具体例及び好ましい例は、それぞれ、Ｔ、Rx_1～Rx_3、及び、Rx_1～Rx_3の２つが結合して形成してもよい環構造の具体例及び

好ましい例で述べたものと同様である。

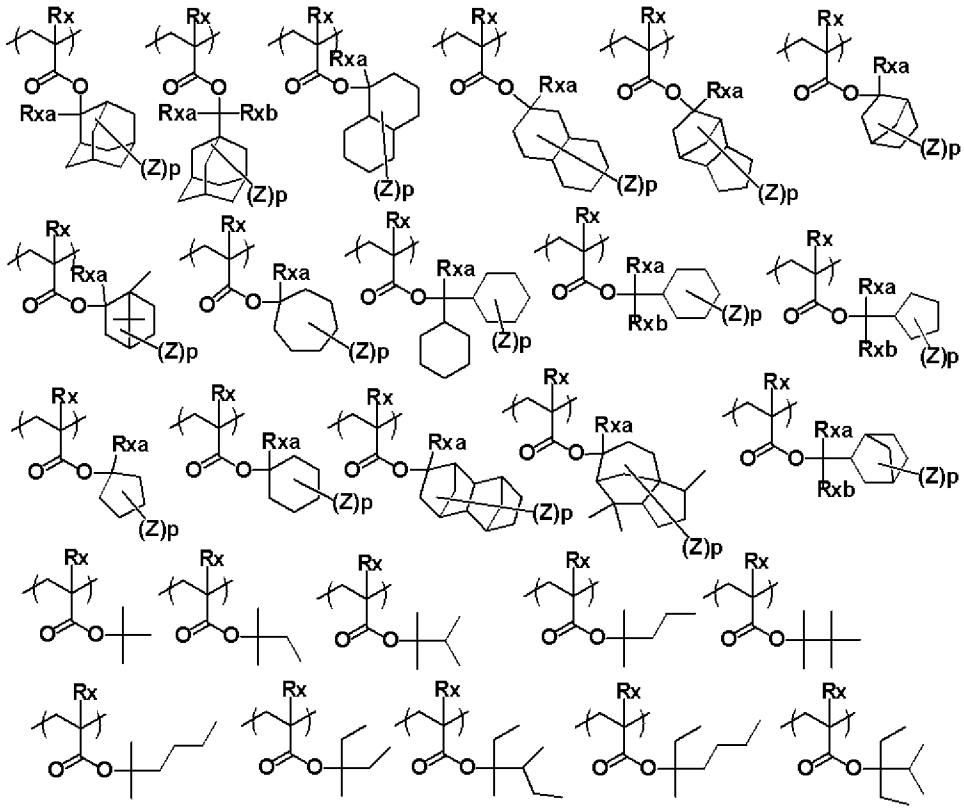
[0063] 上記各基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数１～４）、シクロアルキル基（炭素数３～８）、ハロゲン原子、アルコキシ基（炭素数１～４）、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（炭素数２～６）などが挙げられ、炭素数８以下が好ましい。なかでも、酸分解前後での有機溶剤を含有する現像液に対する溶解コントラストをより向上させる観点から、酸素原子、窒素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を有さない置換基であることがより好ましく（例えば、水酸基で置換されたアルキル基などではないことがより好ましく）、水素原子及び炭素原子のみからなる基であることが更に好ましく、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基であることが特に好ましい。

[0064] 以下に酸分解性基を有する繰り返し単位（Ｐ１）の具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に限定されるものではない。

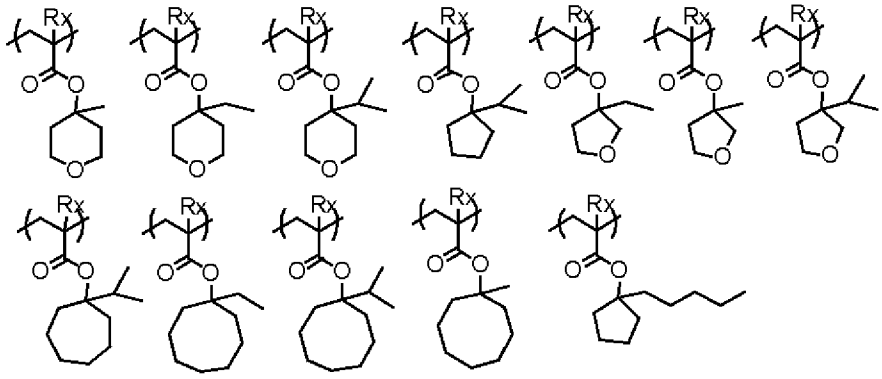
具体例中、Ｒｘは、水素原子、CH_3、CF_3、又はCH_2OHを表す。Ｒｘａ、Ｒｘｂはそれぞれ炭素数１～４のアルキル基を表す。Xa_1は、水素原子、CH_3、CF_3、又はCH_2OHを表す。Ｚは、置換基を表し、複数存在する場合、複数のＺは互いに同じであっても異なっていてもよい。ｐは０又は正の整数を表す。Ｚの具体例及び好ましい例は、Rx_1～Rx_3などの各基が有し得る置換基の具体例及び好ましい例と同様である。

[0065]

[化9]

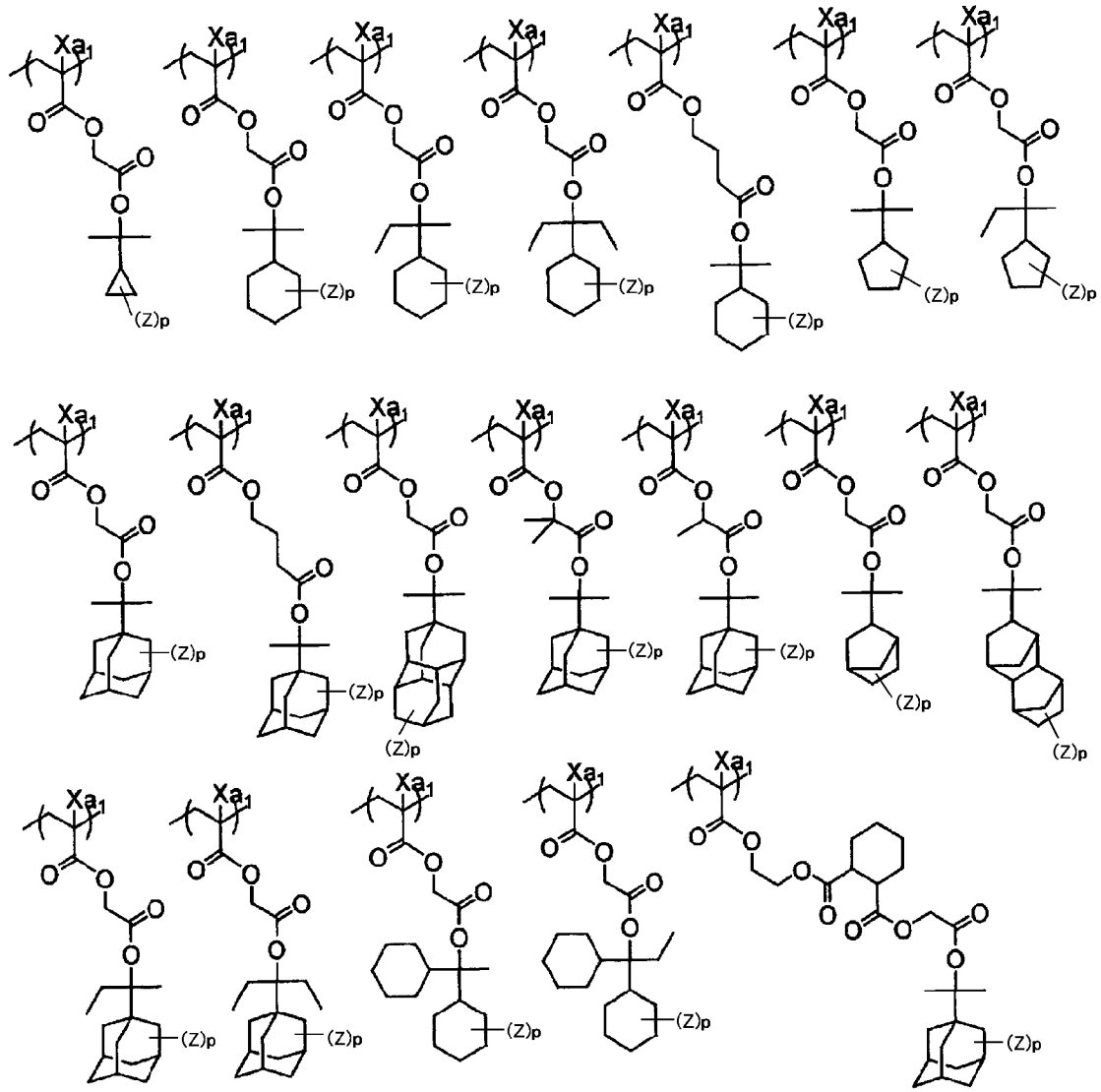


[0066] [化10]



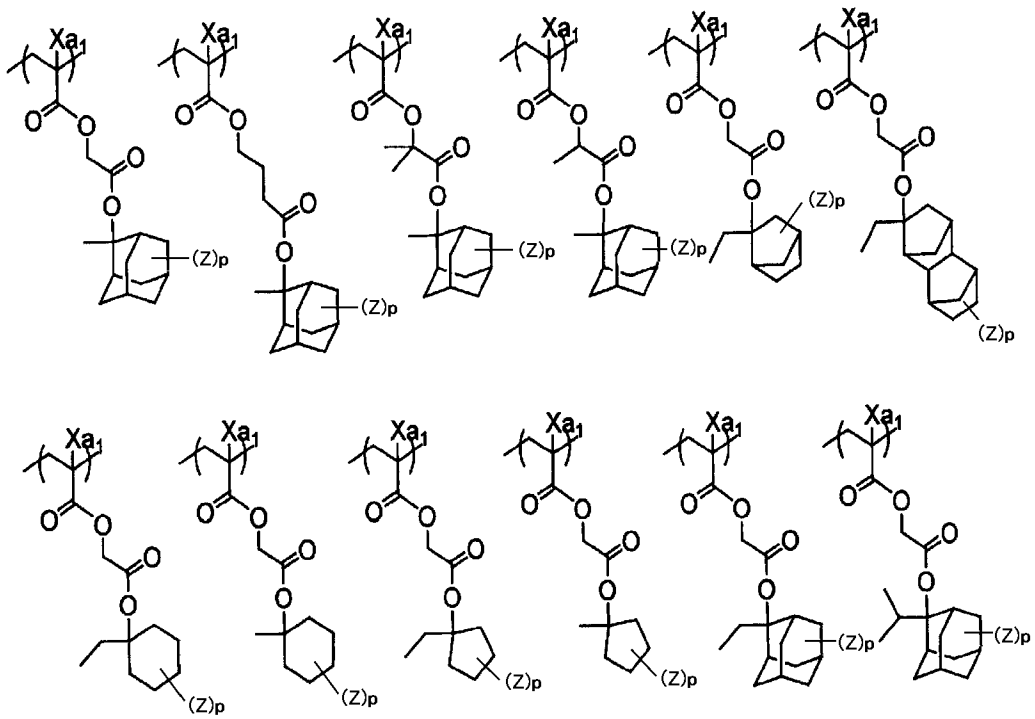
[0067]

[化11]

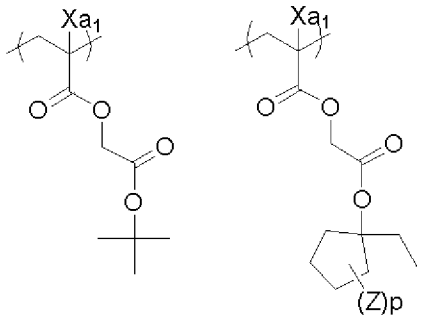


[0068]

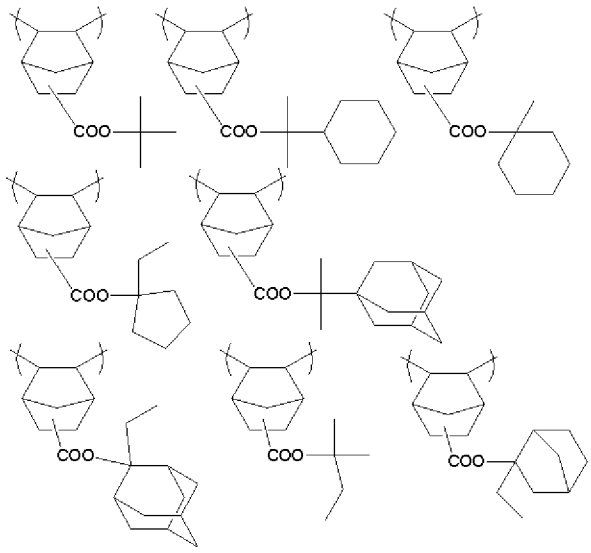
[化12]



[0069] [化13]

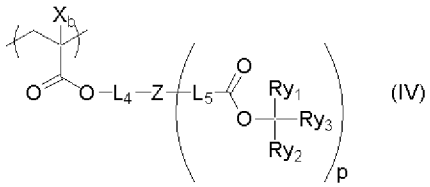


[0070] [化14]



[0071] また、樹脂（Ａ）は、酸分解性基を有する繰り返し単位として、下記一般式（ＩＶ）で表される繰り返し単位を有することも好ましい。

[0072] [化15]



(IV)

[0073] 上記一般式（ＩＶ）中、X_bは、水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。

Ry_1～Ry_3は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。Ry_1～Ry_3の内の２つが連結して環を形成していてもよい。

Ｚは、（ｐ＋１）価の、環員としてヘテロ原子を有していてもよい多環式炭化水素構造を有する連結基を表す。Ｚは、多環を構成する原子団として、エステル結合は含有しないことが好ましい（換言すれば、Ｚは、多環を構成している環として、ラクトン環を含有しないことが好ましい）。

L_4及びL_5は、各々独立に、単結合又は２価の連結基を表す。

ｐは１～３の整数を表す。

ｐが２又は３のとき、複数のL_5、複数のRy_1、複数のRy_2、及び、複数のRy_3は、各々、同一であっても異なっていてもよい。

[0074] X_bのアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、水酸基、ハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子）が挙げられる。

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

X_bは、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0075] Ry_1～Ry_3のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例及び好ましい例は、上記一般式（ＡＩ）におけるRx_1～Rx_3のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例及び好ましい例と同様である。

Ry_1～Ry_3の２つが結合して形成する環構造の具体例及び好ましい例は

、上記一般式（ＡＩ）におけるRx_1～Rx_3の２つが結合して形成する環構造の具体例及び好ましい例と同様である。

Ry_1～Ry_3は、各々独立に、アルキル基であることが好ましく、炭素数１～４の鎖状又は分岐状のアルキル基であることがより好ましい。また、Ry_1～Ry_3としての鎖状又は分岐状のアルキル基の炭素数の合計は、５以下であることが好ましい。

[0076] Ry_1～Ry_3は、更に、置換基を有してもよく、このような置換基としては、上記一般式（ＡＩ）におけるRx_1～Rx_3が更に有していてもよい置換基として挙げたものと同様である。

[0077] Ｚの多環式炭化水素構造を有する連結基としては環集合炭化水素環基、架橋環式炭化水素環基が含まれ、それぞれ、環集合炭化水素環から（ｐ＋１）個の任意の水素原子を除してなる基、及び、架橋環式炭化水素環から（ｐ＋１）個の任意の水素原子を除してなる基を挙げることができる。

[0078] Ｚで表される多環式炭化水素構造を有する連結基は置換基を有していてもよい。Ｚが有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、ヒドロキシル基、シアノ基、ケト基（アルキルカルボニル基等）、アシルオキシ基、－ＣＯＯＲ、－ＣＯＮ（Ｒ）$_2$、－SO_2R、－SO_3R、－SO_2N（Ｒ）$_2$等の置換基が挙げられる。ここでＲは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

Ｚが有していてもよい置換基としてのアルキル基、アルキルカルボニル基、アシルオキシ基、－ＣＯＯＲ、－ＣＯＮ（Ｒ）$_2$、－SO_2R、－SO_3R、－SO_2N（Ｒ）$_2$は、更に置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、ハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子）が挙げられる。

[0079] Ｚで表される多環式炭化水素構造を有する連結基において、多環を構成する炭素（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。また、該多環は、上記したように、環員として、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を有していてもよい。ただし、上記したように、Ｚは、多環を構成する原子団としてのエステル結合を含有しない。

[0080] L_4及びL_5で表される連結基としては、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、アルキレン基（好ましくは炭素数１～６）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数３～１０）、アルケニレン基（好ましくは炭素数２～６）又はこれらの複数が組合された連結基などが挙げられ、総炭素数１２以下の連結基が好ましい。

L_4は、単結合、アルキレン基、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－アルキレン基－ＣＯＯ－、－アルキレン基－ＯＣＯ－、－アルキレン基－ＣＯＮＨ－、－アルキレン基－ＮＨＣＯ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、－SO_2－、－アルキレン基－Ｏ－が好ましく、単結合、アルキレン基、－アルキレン基－ＣＯＯ－、又は、－アルキレン基－Ｏ－がより好ましい。

L_5は、単結合、アルキレン基、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＯ－アルキレン基－、－ＯＣＯ－アルキレン基－、－ＣＯＮＨ－アルキレン基－、－ＮＨＣＯ－アルキレン基－、－ＣＯ－、－Ｏ－、－SO_2－、－Ｏ－アルキレン基－、－Ｏ－シクロアルキレン基－が好ましく、単結合、アルキレン基、－ＣＯＯ－アルキレン基－、－Ｏ－アルキレン基－、又は、－Ｏ－シクロアルキレン基－がより好ましい。

[0081] 上記の記載方法において、左端の結合手“－”は、L_4においては主鎖側のエステル結合に、L_5においてはＺに接続することを意味し、右端の結合手“－”は、L_4においてはＺに、L_5においては（Ry_1）（Ry_2）（Ry_3）Ｃ－で表される基に接続するエステル結合に結合することを意味する。

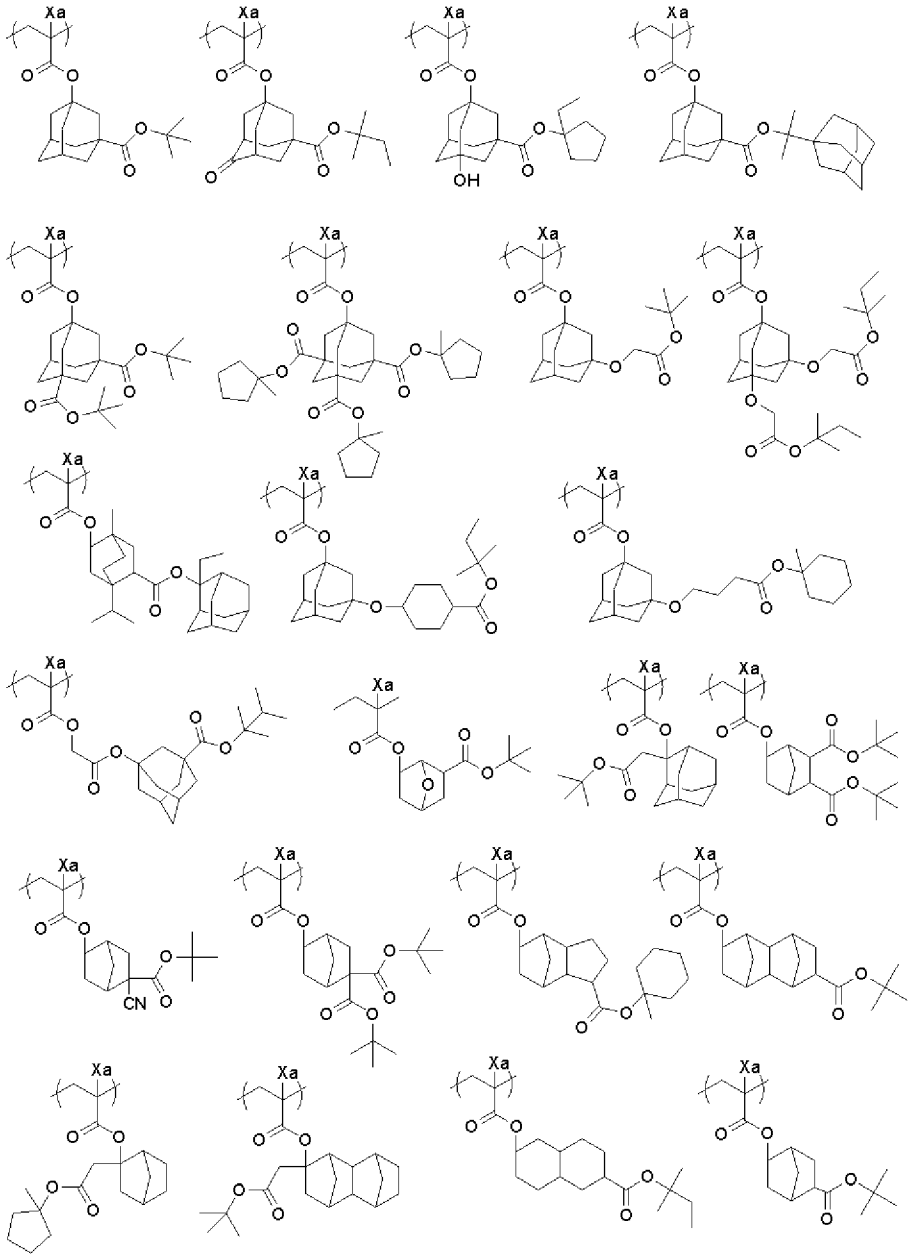
[0082] なお、L_4及びL_5は、Ｚにおける多環を構成する同一の原子に結合してもよい。

[0083] ｐ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。

[0084] 以下に一般式（ＩＶ）で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが本発明はこれに限定されるものではない。下記具体例において、Ｘａは、水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。

[0085]

[化16]

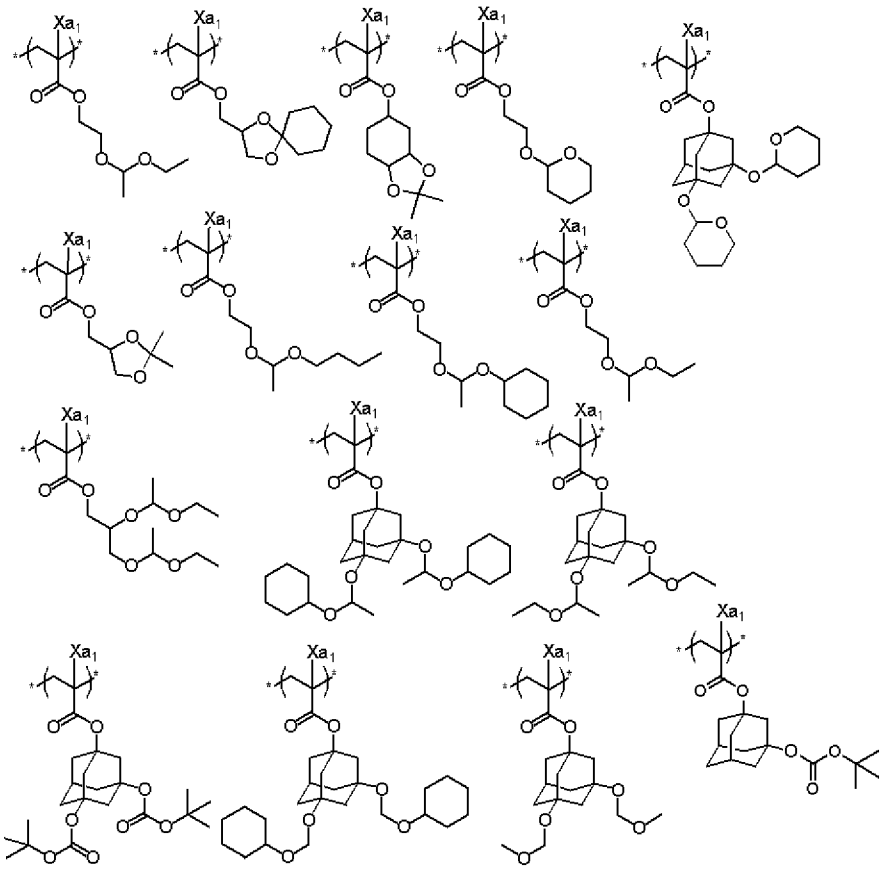


[0086] また、樹脂（Ａ）は、酸分解性基を有する繰り返し単位として、以下で表されるような、酸の作用により分解し、アルコール性水酸基を生じる繰り返し単位を有していてもよい。

下記具体例中、Ｘａ$_1$は、水素原子、ＣＨ$_3$、ＣＦ$_3$、又はＣＨ$_2$ＯＨを表す。

[0087]

[化17]



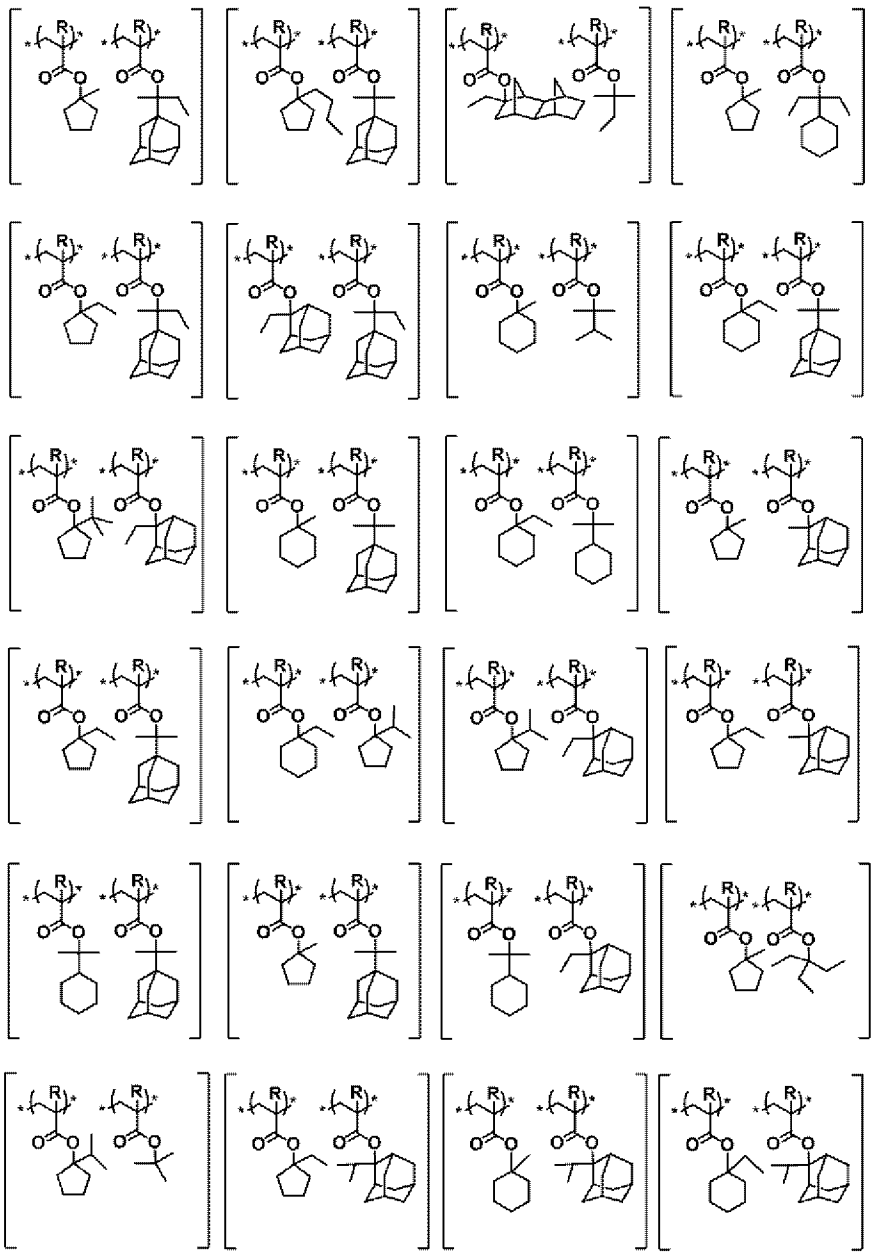
[0088] 酸分解性基を有する繰り返し単位は、１種類であってもよいし、２種以上を併用してもよい。

樹脂（Ａ）が酸分解性基を有する繰り返し単位を２種含む場合の組合せは、特に限定されないが、例えば以下が挙げられる。

下記具体例中、Ｒは、水素原子、CH_3、CF_3、又はCH_2OHを表す。

[0089]

[化18]



[0090] 樹脂（Ａ）に含まれる酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量（酸分解性基を有する繰り返し単位が複数存在する場合はその合計）は、樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対して、１５モル％以上であることが好ましく、２０モル％以上であることがより好ましく、２５モル％以上であることが更に好ましく、４０モル％以上であることが特に好ましい。中でも、樹脂（Ａ）が上記一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位を有するとともに、上記一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位の樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対する含有

量が４０モル％以上であることが好ましい。

また、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対して、８０モル％以下であることが好ましく、７０モル％以下であることが好ましく、６５モル％以下であることがより好ましい。

[0091]〔酸基を有する繰り返し単位（Ｐ２）〕

本発明の第１の実施態様は、上述のように、樹脂（Ａ）が酸基を有する繰り返し単位（Ｐ２）を含有することが好ましい。

酸基としてはカルボキシル基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビススルホニルイミド基、ナフトール構造、α位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール基（例えばヘキサフロロイソプロパノール基）が挙げられ、カルボキシル基又はスルホン酸基を有する繰り返し単位を有することがより好ましく、カルボキシル基を有する繰り返し単位を有することが更に好ましい。酸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基が結合している繰り返し単位、更には酸基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入のいずれも好ましく、連結基は単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

また、酸基を有する繰り返し単位（Ｐ２）を、イオン性化合物（Ｓ）で処理することにより、上述のように、現像液に対する溶解度を減少し得る塩を形成した酸基を有する繰り返し単位（Ｐ３）を有する樹脂（Ａ）を好ましく製造することができる。

酸基を有する繰り返し単位（Ｐ２）のｐＫａは０．０～１０．０であることが好ましく、ｐＫａ２．０～９．０であることがより好ましく、ｐＫａ３．０～８．０であることが更に好ましい。

このｐＫａ範囲であると、繰り返し単位（Ｐ２）の酸基が有するプロトンと、イオン性化合物（Ｓ）のカチオン部分との交換（中和）に好適であり、

酸基が塩を形成してなるイオン性基の形成に好適であるからである。

本発明において、繰り返し単位（Ｐ２）のｐＫａは、繰り返し単位（Ｐ２）に対応する単量体（モノマー）について算出したｐＫａを意味する。

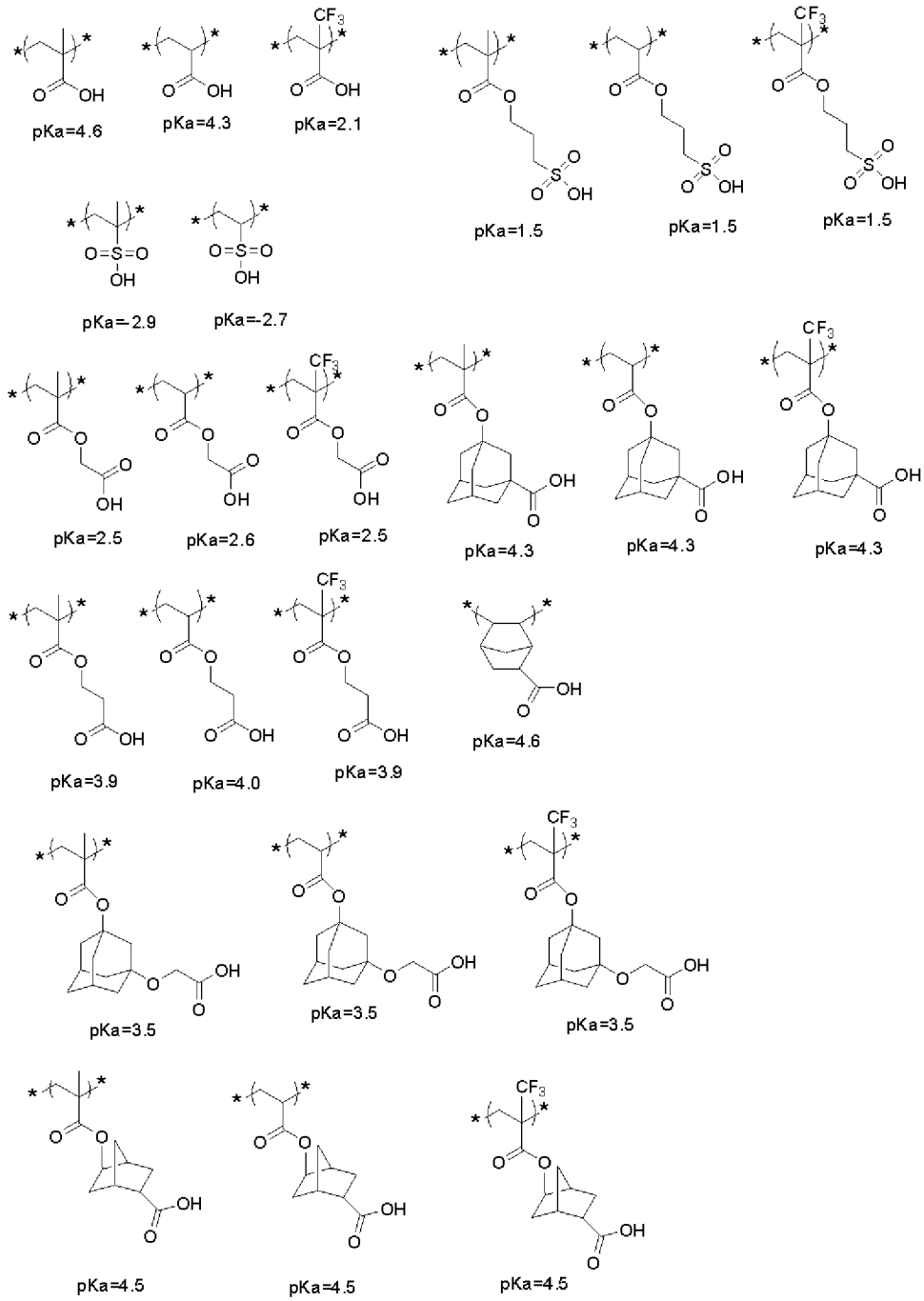
本発明において、酸基としては特に制限はないが、カルボン酸基、スルホン酸基等が挙げられ、カルボン酸基であることが好ましい。

酸基を有する繰り返し単位（Ｐ２）の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、２５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く、１５モル％以下であることが更に好ましい。樹脂（Ａ）が酸基を有する繰り返し単位を含有する場合、樹脂（Ａ）における酸基を有する繰り返し単位の含有量は、１モル％以上であることが好ましく、３モル％以上であることがより好ましく、５モル％以上であることが更に好ましい。

[0092] 酸基を有する繰り返し単位（Ｐ２）の具体例を以下に示すが、本発明は、これらに限定されるものではない。下記具体例中のｐＫａは、対応するモノマーで算出した値である。

[0093]

[化19]



[0094] 〔酸基が塩を形成してなるイオン性基を有する繰り返し単位（Ｐ３）〕

本発明の第２の実施態様は、上述のように、樹脂（Ａ）が、酸基が塩を形成してなるイオン性基を有する繰り返し単位（Ｐ３）を含有することが好ましい。

繰り返し単位（Ｐ３）における酸基が塩を形成してなるイオン性基として

は、前述の繰り返し単位（Ｐ２）の酸基に由来するアニオン（共役塩基）と、前述のイオン性化合物（Ｓ）におけるカチオン部分とからなる塩であることがより好ましい。

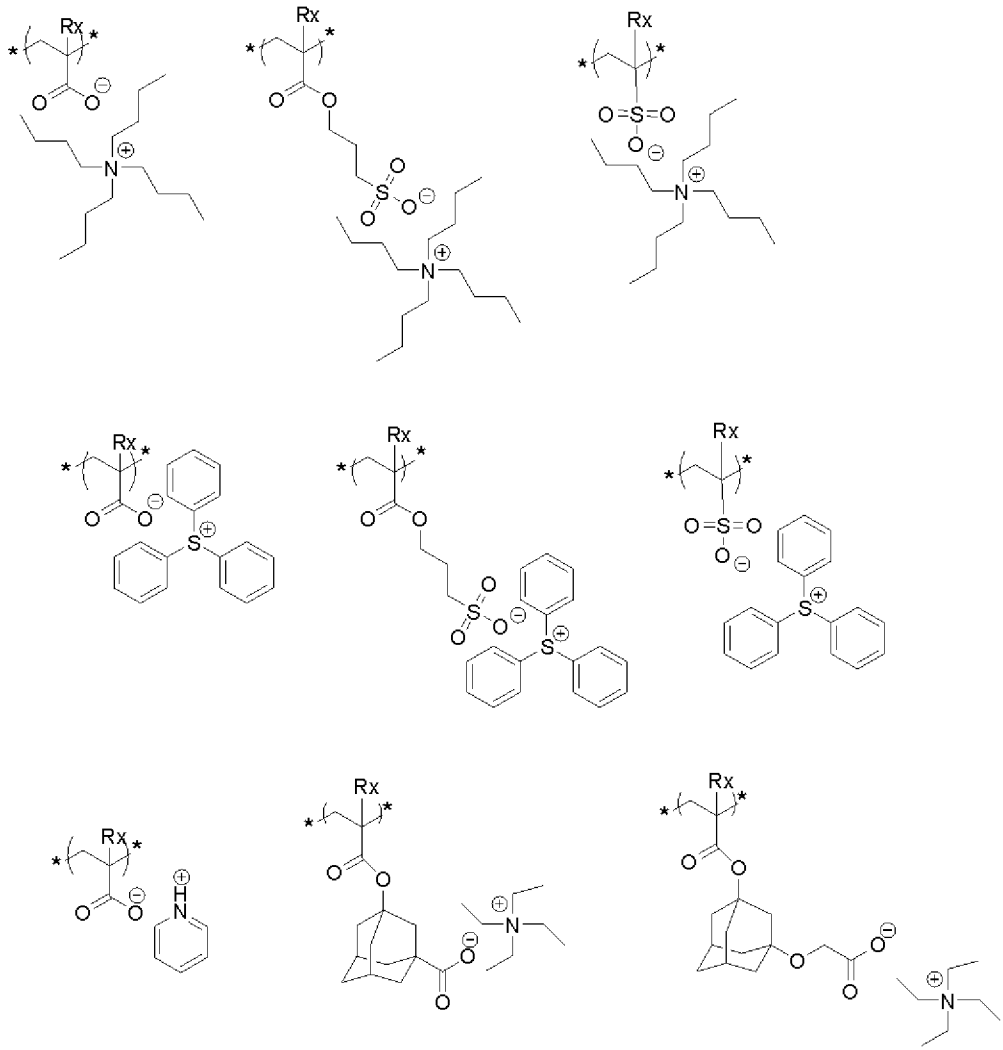
酸基が塩を形成してなるイオン性基を有する繰り返し単位（Ｐ３）の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、２５モル％以下であることが好ましく、２０モル％以下であることがより好ましく、１５モル％以下であることが更に好ましい。樹脂（Ａ）が酸基を有する繰り返し単位を含有する場合、樹脂（Ａ）における繰り返し単位（Ｐ３）の含有量は、１モル％以上であることが好ましく、３モル％以上であることがより好ましく、５モル％以上であることが更に好ましい。

[0095] 酸基が塩を形成してなるイオン性基を有する繰り返し単位（Ｐ３）の具体例を以下に示すが、本発明は、これらに限定されるものではない。

具体例中、ＲｘはＨ、CH_3、CH_2OH又はCF_3を表す。

[0096]

[化20]



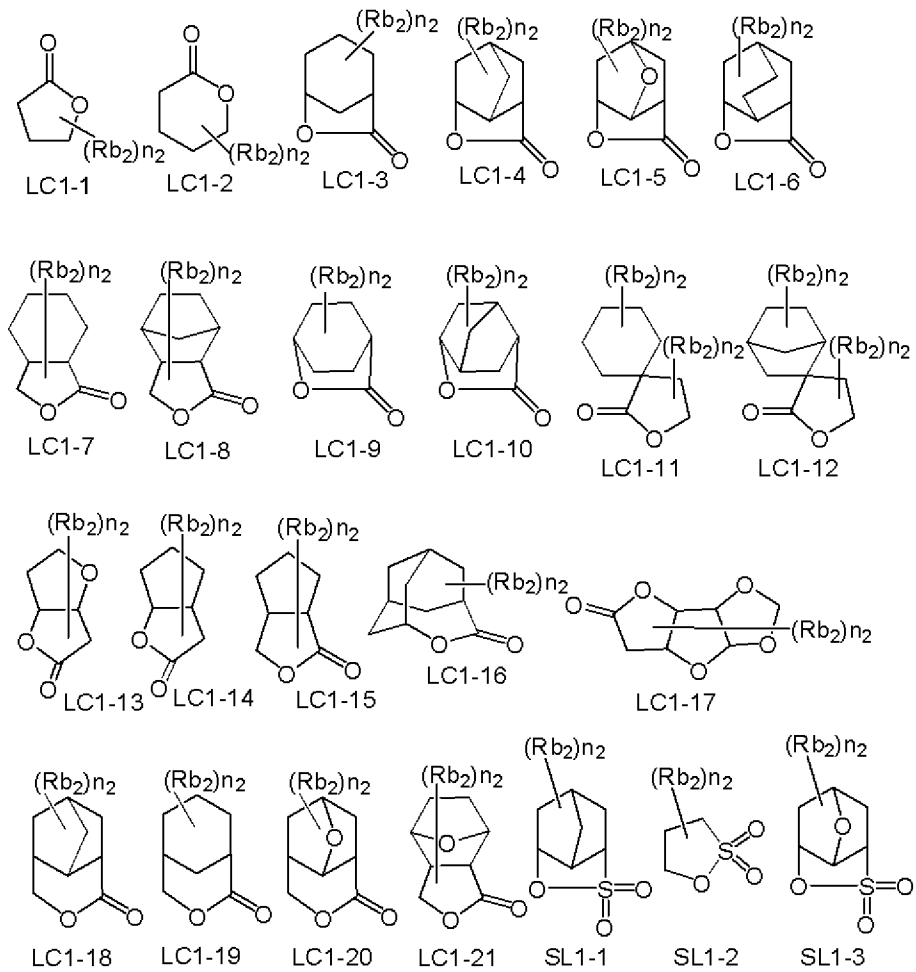
[0097] 〔その他繰り返し単位〕

樹脂（Ａ）は、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。

ラクトン構造又はスルトン構造としては、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員環ラクトン構造又は５～７員環スルトン構造であり、５～７員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているもの、又は、５～７員環スルトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているもの、がより好ましい。下記一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－２１）のいずれかで表されるラクトン構造、又は、下記一般

式（ＳＬ１－１）～（ＳＬ１－３）のいずれかで表されるスルトン構造、を有する繰り返し単位を有することが更に好ましい。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としては（ＬＣ１－１）、（ＬＣ１－４）、（ＬＣ１－５）、（ＬＣ１－６）、（ＬＣ１－１３）、（ＬＣ１－１４）、（ＬＣ１－１７）であり、特に好ましいラクトン構造は（ＬＣ１－４）である。このような特定のラクトン構造を用いることでＬＥＲ、現像欠陥が良好になる。

[0098] [化21]



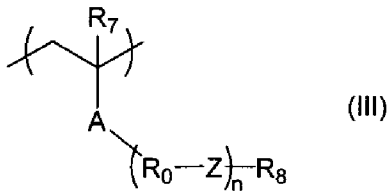
[0099] ラクトン構造部分又はスルトン構造部分は、置換基（Ｒｂ$_2$）を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基（Ｒｂ$_2$）としては、炭素数１～８のアルキル基、炭素数４～７のシクロアルキル基、炭素数１～８のアルコキシ基、炭素数２～８のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。より好ましくは炭

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、同一でも異なっていてもよい。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。

[0100] ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位は、通常、光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、１種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。１種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度（ｅｅ）が９０％以上のものが好ましく、より好ましくは９５％以上である。

[0101] ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位は、下記一般式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0102] [化22]



(III)

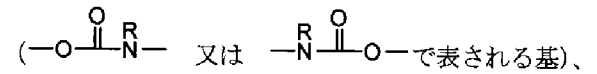
[0103] 上記一般式（ＩＩＩ）中、

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

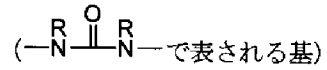
[0104] [化23]



[0105] 又はウレア結合

[0106]

[化24]



[0107] 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、－R_0－Ｚ－で表される構造の繰り返し数であり、０～５の整数を表し、０又は１であることが好ましく、０であることがより好ましい。ｎが０である場合、－R_0－Ｚ－は存在せず、単結合となる。

R_7は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

[0108] 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。

[0109] 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。

R_0のアルキレン基、シクロアルキレン基、R_7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、水酸基、アルコキシ基、アシルオキシ基が挙げられる。

R_7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。

[0110] R_0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。

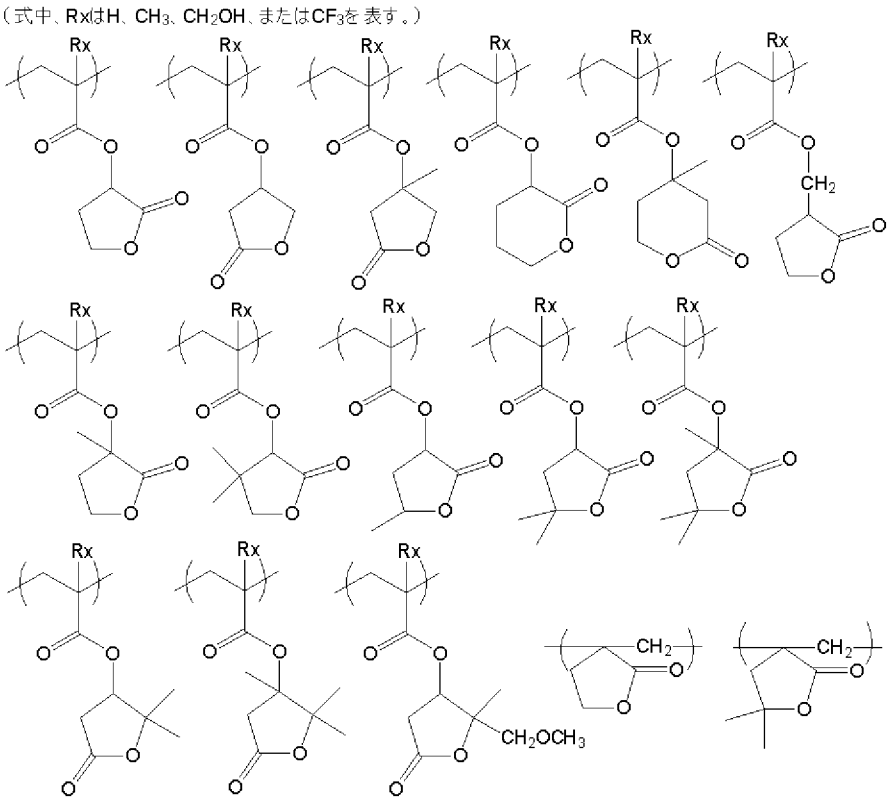
[0111] R_8で表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する１価の有機基は、ラクトン構造又はスルトン構造を有していれば限定されるものではなく、具体

例として一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－２１）及び、（ＳＬ１－１）～（ＳＬ１－３）の内のいずれか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）～（ＬＣ１－２１）におけるn_2は２以下のものがより好ましい。

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

[0112] 以下にラクトン構造又はスルトン構造を有する基を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

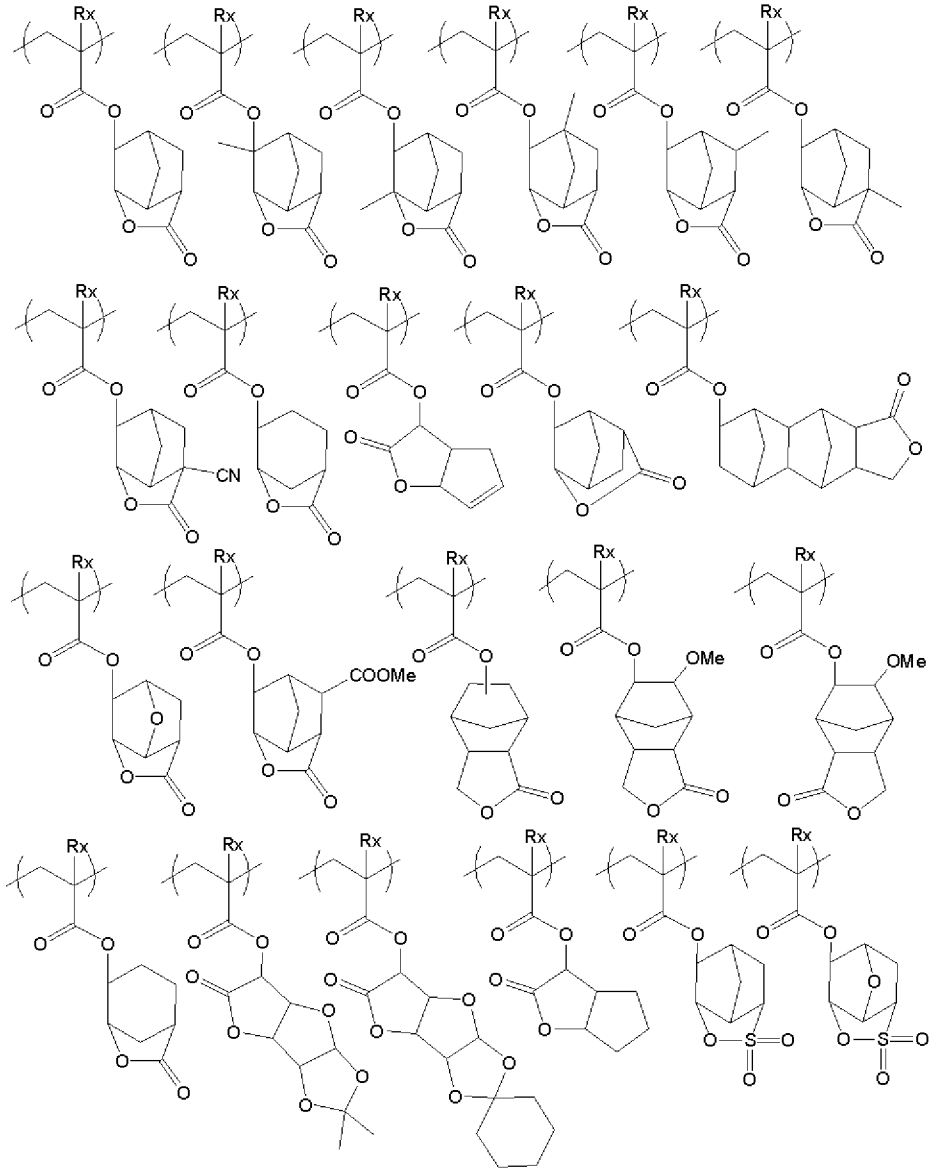
[0113] [化25]



[0114]

[化26]

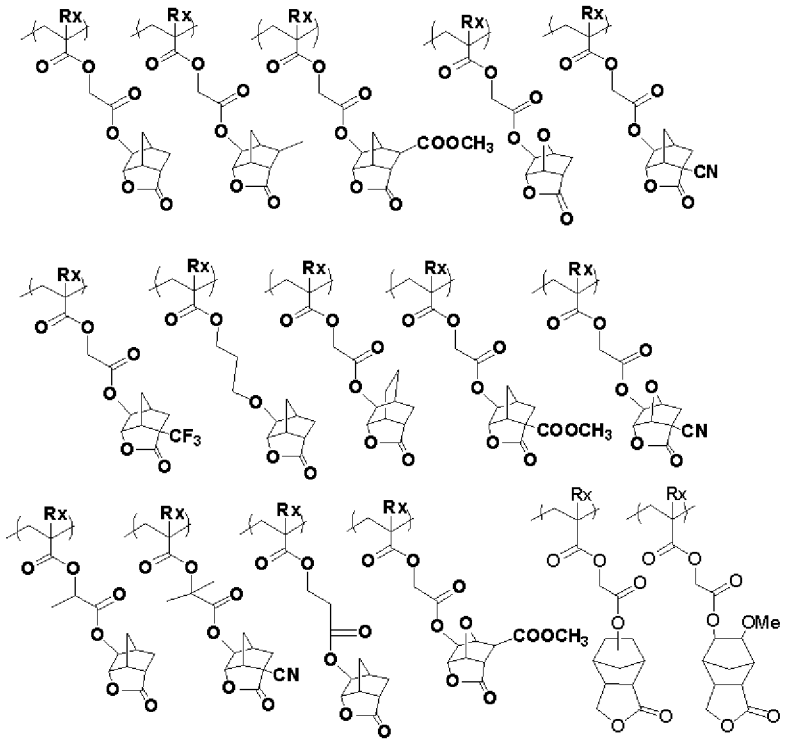
（式中、RxはH、CH_3、CH_2OH、またはCF_3を表す。）



[0115]

[化27]

（式中、RxはH、CH_3、CH_2OH、またはCF_3を表す。）



[0116] 本発明の効果を高めるために、２種以上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を併用することも可能である。

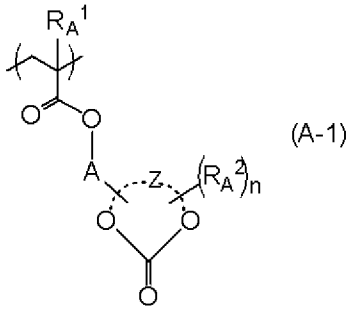
[0117] 樹脂（Ａ）がラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を含有する場合、ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、５～６０モル％が好ましく、より好ましくは５～５５モル％、更に好ましくは１０～５０モル％である。

[0118] また、樹脂（Ａ）は、環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位を有していてもよい。

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

[0119]

[化28]



(A-1)

[0120] 一般式（Ａ－１）中、R_A^1は、水素原子又はアルキル基を表す。

R_A^2は、ｎが２以上の場合は各々独立して、置換基を表す。

Ａは、単結合、又は２価の連結基を表す。

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

ｎは０以上の整数を表す。

[0121] 一般式（Ａ－１）について詳細に説明する。

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

R_A^2で表される置換基は、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基である。好ましくは炭素数１～５のアルキル基である。アルキル基はヒドロキシル基等の置換基を有していてもよい。

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

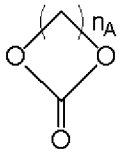
[0122] Ａにより表される２価の連結基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、ウレタン結合、ウレア結合、又はその組み合わせ等が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数１～１０のアルキレン基が好ましく、炭素数１～５のアルキレン基がより好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

本発明の一形態において、Ａは、単結合、アルキレン基であることが好ましい。

[0123] Ｚにより表される、－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－を含む単環としては、例えば、下記一般式（ａ）で表される環状炭酸エステルにおいて、n_A＝２～４である５～７員環が挙げられ、５員環又は６員環（n_A＝２又は３）であることが好ましく、５員環（n_A＝２）であることがより好ましい。

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

[0124] [化29]



(a)

[0125] 前記一般式（Ａ－１）で表される繰り返し単位に対応する単量体は、例えば、Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ Ｌｅｔｔｅｒｓ，Ｖｏｌ．２７，Ｎｏ．３２ ｐ．３７４１（１９８６）、Ｏｒｇａｎｉｃ Ｌｅｔｔｅｒｓ，Ｖｏｌ．４，Ｎｏ．１５ ｐ．２５６１（２００２）等に記載された、従来公知の方法により、合成することができる。

[0126] 樹脂（Ａ）には、一般式（Ａ－１）で表される繰り返し単位のうちの１種が単独で含まれていてもよいし、２種以上が含まれていてもよい。

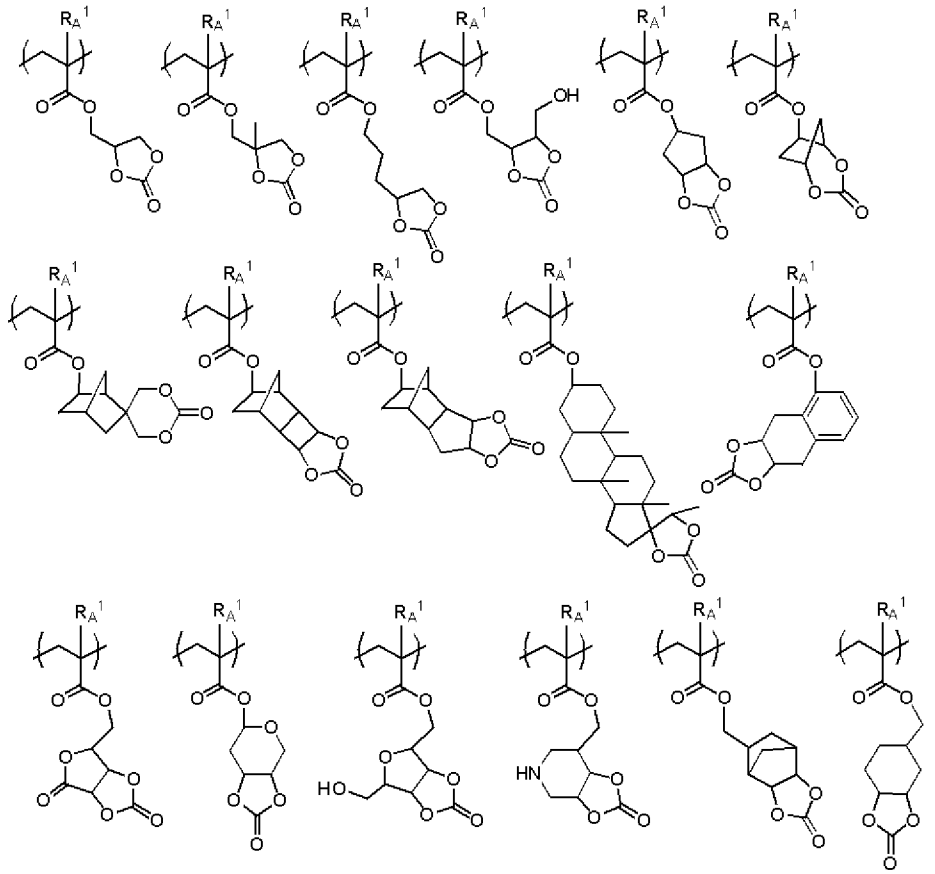
樹脂（Ａ）において、環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位（好ましくは、一般式（Ａ－１）で表される繰り返し単位）の含有率は、樹脂（Ａ）を構成する全繰り返し単位に対して、３～８０モル％であることが好ましく、３～６０モル％であることが更に好ましく、３～３０モル％であることが特に好ましく、１０～１５モル％であることが最も好ましい。このような

含有率とすることによって、レジストとしての現像性、低欠陥性、低ＬＷＲ、低ＰＥＢ温度依存性、プロファイル等を向上させることができる。

[0127] 以下に、一般式（Ａ－１）で表される繰り返し単位の具体例（繰り返し単位（Ａ－１ａ）～（Ａ－１ｗ））を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

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

[0128] [化30]



[0129] 樹脂（Ａ）は、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有していても良い。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましく、酸分解性基を有さないことが好ましい。

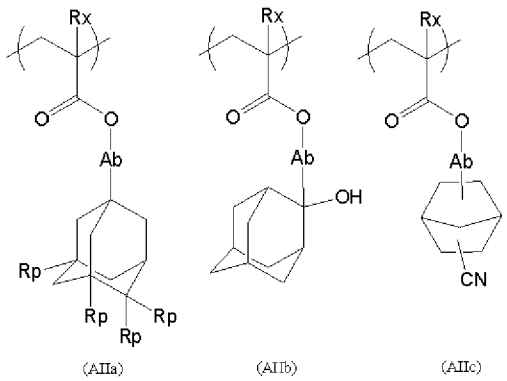
また、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返

し単位は、酸分解性基を有する繰り返し単位とは異なることが好ましい（すなわち、酸に対して安定な繰り返し単位であることが好ましい）。

水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアマンチル基、ノルボルナン基が好ましい。

より好ましくは、下記一般式（ＡＩＩａ）～（ＡＩＩｃ）のいずれかで表される繰り返し単位を挙げることができる。

[0130] [化31]



[0131] 式中、R_Xは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、又は、トリフルオロメチル基を表す。

Ａｂは、単結合、又は２価の連結基を表す。

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

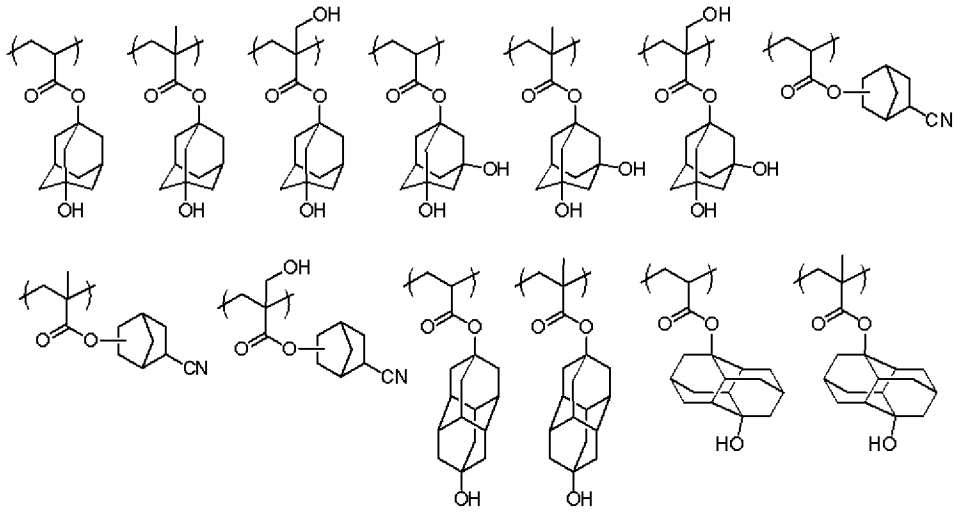
本発明の一形態において、Ａｂは、単結合、又は、アルキレン基であることが好ましい。

Ｒｐは、水素原子、ヒドロキシル基、又は、ヒドロキシアルキル基を表す。複数のＲｐは、同一でも異なっていても良いが、複数のＲｐの内の少なくとも１つは、ヒドロキシル基又はヒドロキシアルキル基を表す。

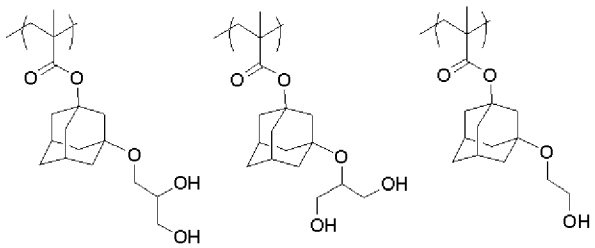
[0132] 樹脂（Ａ）は、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を含有していても、含有していなくてもよいが、樹脂（Ａ）が水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を含有する場合、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１～４０モル％が好ましく、より好ましくは３～３０モル％、更に好ましくは５～２５モル％である。

[0133] 水酸基又はシアノ基を有する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。

[0134] [化32]



[0135] [化33]

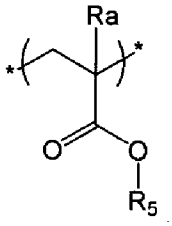


[0136] その他、国際公開２０１１／１２２３３６号明細書の〔００１１〕以降に記載のモノマー又はこれに対応する繰り返し単位なども適宜使用可能である。

[0137] 本発明における樹脂（Ａ）は、更に極性基（例えば、前記酸基、ヒドロキシル基、シアノ基）を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有することができる。これにより、液浸露光時にレジスト

膜から液浸液への低分子成分の溶出が低減できるとともに、有機溶剤を含む現像液を用いた現像の際に樹脂の溶解性を適切に調整することができる。このような繰り返し単位としては、一般式（ＩＶ）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0138] [化34]



(IV)

[0139] 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－ＣＨ$_2$－Ｏ－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。

[0140] 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、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。

[0141] 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、ビシクロオクタン環（ビシクロ［２．２．２］オクタン環、ビシクロ［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。

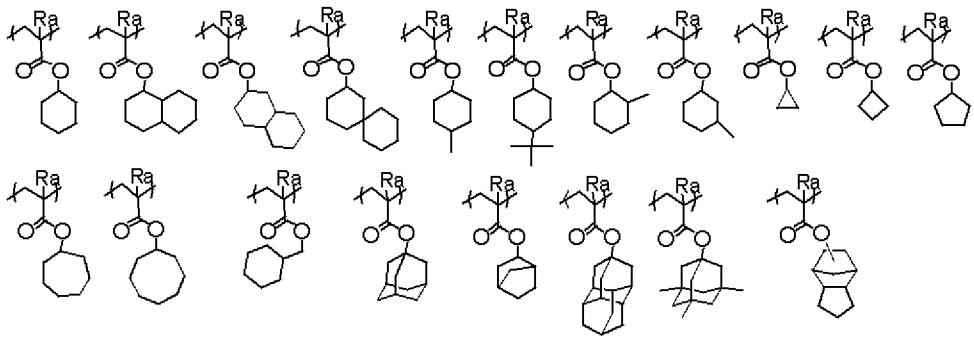
[0142] 好ましい架橋環式炭化水素環として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビシクロオクタニル基、トリシクロ［５、２、１、$O^{2,6}$］デカニル基、などが挙げられる。より好ましい架橋環式炭化水素環としてノルボニル基、アダマンチル基が挙げられる。

[0143] 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。

[0144] 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、１～５０モル％が好ましく、より好ましくは５～５０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、Ｒａは、Ｈ、CH_3、CH_2OH、又はCF_3を表す。

[0145] [化35]



[0146] 本発明の組成物に用いられる樹脂（Ａ）は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更に感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の一般的な必要な特性

である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有することができる。

[0147] このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0148] これにより、本発明に係る組成物に用いられる樹脂に要求される性能、特に、

（１）塗布溶剤に対する溶解性、

（２）製膜性（ガラス転移点）、

（３）アルカリ現像性、

（４）膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、

（５）未露光部の基板への密着性、

（６）ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。

[0149] このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を１個有する化合物等を挙げることができる。

[0150] その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

[0151] 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感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物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、更には感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物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。

[0152] 本発明における樹脂（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。

本発明の組成物が、ＡｒＦ露光用であるとき、ＡｒＦ光への透明性の点から本発明の組成物に用いられる樹脂（Ａ）は実質的には芳香環を有さない（具体的には、樹脂中、芳香族基を有する繰り返し単位の比率が好ましくは５モル％以下、より好ましくは３モル％以下、理想的には０モル％、すなわち、芳香族基を有さない）ことが好ましく、樹脂（Ａ）は単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

本発明の組成物が、後述する樹脂（Ｄ）を含んでいる場合、樹脂（Ａ）は、樹脂（Ｄ）との相溶性の観点から、フッ素原子及びケイ素原子を含有しない（具体的には、樹脂中、フッ素原子又はケイ素原子を含有する繰り返し単位の比率が好ましくは５モル％以下、より好ましくは３モル％以下、理想的には０モル％）ことが好ましい。

[0153] 本発明の組成物に用いられる樹脂（Ａ）として好ましくは、繰り返し単位のすべてが（メタ）アクリレート系繰り返し単位で構成されたものである。この場合、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位とアクリレート系繰り返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができるが、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の５０モル％以下であることが好ましい。

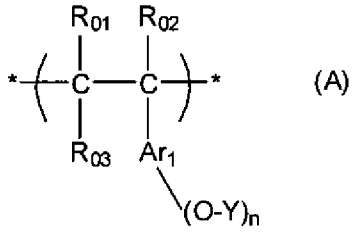
[0154] 本発明の組成物にＫｒＦエキシマレーザー光、電子線、Ｘ線、波長５０ｎｍ以下の高エネルギー光線（ＥＵＶなど）を照射する場合には、樹脂（Ａ）は、更に、ヒドロキシスチレン系繰り返し単位を有することが好ましい。更に好ましくはヒドロキシスチレン系繰り返し単位と、酸分解性基で保護されたヒドロキシスチレン系繰り返し単位、（メタ）アクリル酸３級アルキルエステル等の酸分解性繰り返し単位を有するが好ましい。

[0155] ヒドロキシスチレン系の好ましい酸分解性基を有する繰り返し単位としては、例えば、ｔ－ブトキシカルボニルオキシスチレン、１－アルコキシエト

キシスチレン、（メタ）アクリル酸３級アルキルエステルによる繰り返し単位等を挙げることができ、２－アルキル－２－アダマンチル（メタ）アクリレート及びジアルキル（１－アダマンチル）メチル（メタ）アクリレートによる繰り返し単位がより好ましい。

[0156] このような樹脂としては、具体的には、下記一般式（Ａ）で表される繰り返し単位を有する樹脂が挙げられる。

[0157] [化36]



[0158] 式中、R_{01}、R_{02}及びR_{03}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。Ar_1は、芳香環基を表す。なお、R_{03}とAr_1とがアルキレン基であり、両者が互いに結合することにより、－Ｃ－Ｃ－鎖と共に、５員又は６員環を形成していてもよい。

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

ｎは、１～４の整数を表し、１～２が好ましく、１がより好ましい。

[0159] R_{01}～R_{03}としてのアルキル基は、例えば、炭素数２０以下のアルキル基であり、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基又はドデシル基である。より好ましくは、これらアルキル基は、炭素数８以下のアルキル基である。なお、これらアルキル基は、置換基を有していてもよい。

[0160] 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_{01}～R_{03}におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

[0161] シクロアルキル基は、単環のシクロアルキル基であってもよく、多環のシクロアルキル基であってもよい。好ましくは、シクロプロピル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の炭素数３～８の単環のシクロアルキル基が挙げられる。なお、これらシクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。

[0162] 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。

[0163] R_{03}がアルキレン基を表す場合、このアルキレン基としては、好ましくは、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基及びオクチレン基等の炭素数１～８のものが挙げられる。

[0164] Ar_1としての芳香環基は、炭素数６～１４のものが好ましく、例えば、ベンゼン環、トルエン環及びナフタレン環が挙げられる。なお、これら芳香環基は、置換基を有していてもよい。

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

[0165] 式中、R_{36}～R_{39}は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。R_{36}とR_{37}とは、互いに結合して、環構造を形成していてもよい。

[0166] R_{01}及びR_{02}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。

[0167] Ａｒは、アリール基を表す。

[0168] R_{36}～R_{39}、R_{01}又はR_{02}としてのアルキル基は、炭素数１～８のアルキル基であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基及びオクチル基が挙げられる。

[0169] R_{36}～R_{39}、R_{01}、又はR_{02}としてのシクロアルキル基は、単環のシクロ

アルキル基であってもよく、多環のシクロアルキル基であってもよい。単環のシクロアルキル基としては、炭素数３～８のシクロアルキル基が好ましい。多環のシクロアルキル基としては、炭素数６～２０のシクロアルキル基が好ましい。なお、シクロアルキル基中の炭素原子の一部は、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

[0170] R_{36}～R_{39}、R_{01}、R_{02}、又はＡｒとしてのアリール基は、炭素数６～１０のアリール基であることが好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基及びアントリル基が挙げられる。

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

[0171] R_{36}～R_{39}、R_{01}、又はR_{02}としてのアルケニル基は、炭素数２～８のアルケニル基であることが好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基及びシクロヘキセニル基が挙げられる。

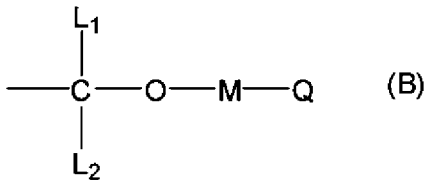
[0172] R_{36}とR_{37}とが互いに結合して形成し得る環は、単環型であってもよく、多環型であってもよい。単環型としては、炭素数３～８のシクロアルカン構造が好ましい。多環型としては、炭素数６～２０のシクロアルカン構造が好ましい。なお、環構造中の炭素原子の一部は、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

[0173] 上記各基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基及びニトロ基が挙げられる。これら置換基は、炭素数が８以下であることが好ましい。

[0174] 酸の作用により脱離する基Ｙとしては、下記一般式（Ｂ）で表される構造がより好ましい。

[0175]

[化37]



(B)

[0176] 式中、L_1及びL_2は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

Mは、単結合又は２価の連結基を表す。

Ｑは、アルキル基、シクロアルキル基、環状脂肪族基、芳香環基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基又はアルデヒド基を表す。なお、これら環状脂肪族基及び芳香環基は、ヘテロ原子を含んでいてもよい。

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

[0177] L_1及びL_2としてのアルキル基は、例えば炭素数１～８のアルキル基である。

L_1及びL_2としてのシクロアルキル基は、例えば炭素数３～１５のシクロアルキル基である。

L_1及びL_2としてのアリール基は、例えば炭素数６～１５のアリール基である。

L_1及びL_2としてのアラルキル基は、例えば炭素数６～２０のアラルキル基である。

[0178] Ｍとしての２価の連結基は、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、－Ｓ－、－Ｏ－、－ＣＯ－、－SO_2－、－Ｎ（R_0）－、又は、これらの２以上の組み合わせである。ここで、R_0は、水素原子又はアルキル基である。

[0179] Ｑとしてのアルキル基及びシクロアルキル基は、上述したL_1及びL_2としての各基と同様である。

[0180] Ｑとしての環状脂肪族基又は芳香環基としては、例えば、上述したL_1及び

L_2としてのシクロアルキル基及びアリール基が挙げられる。これらシクロアルキル基及びアリール基は、好ましくは、炭素数３～１５の基である。

[0181] Ｑとしてのヘテロ原子を含んだ環状脂肪族基又は芳香環基としては、例えば、チイラン、シクロチオラン、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール及びピロリドン等の複素環構造を有した基が挙げられる。但し、炭素とヘテロ原子とで形成される環、又は、ヘテロ原子のみによって形成される環であれば、これらに限定されない。

[0182] Ｑ、Ｍ及びL_1の少なくとも２つが互いに結合して形成し得る環構造としては、例えば、これらがプロピレン基又はブチレン基を形成してなる５員又は６員環構造が挙げられる。なお、この５員又は６員環構造は、酸素原子を含有している。

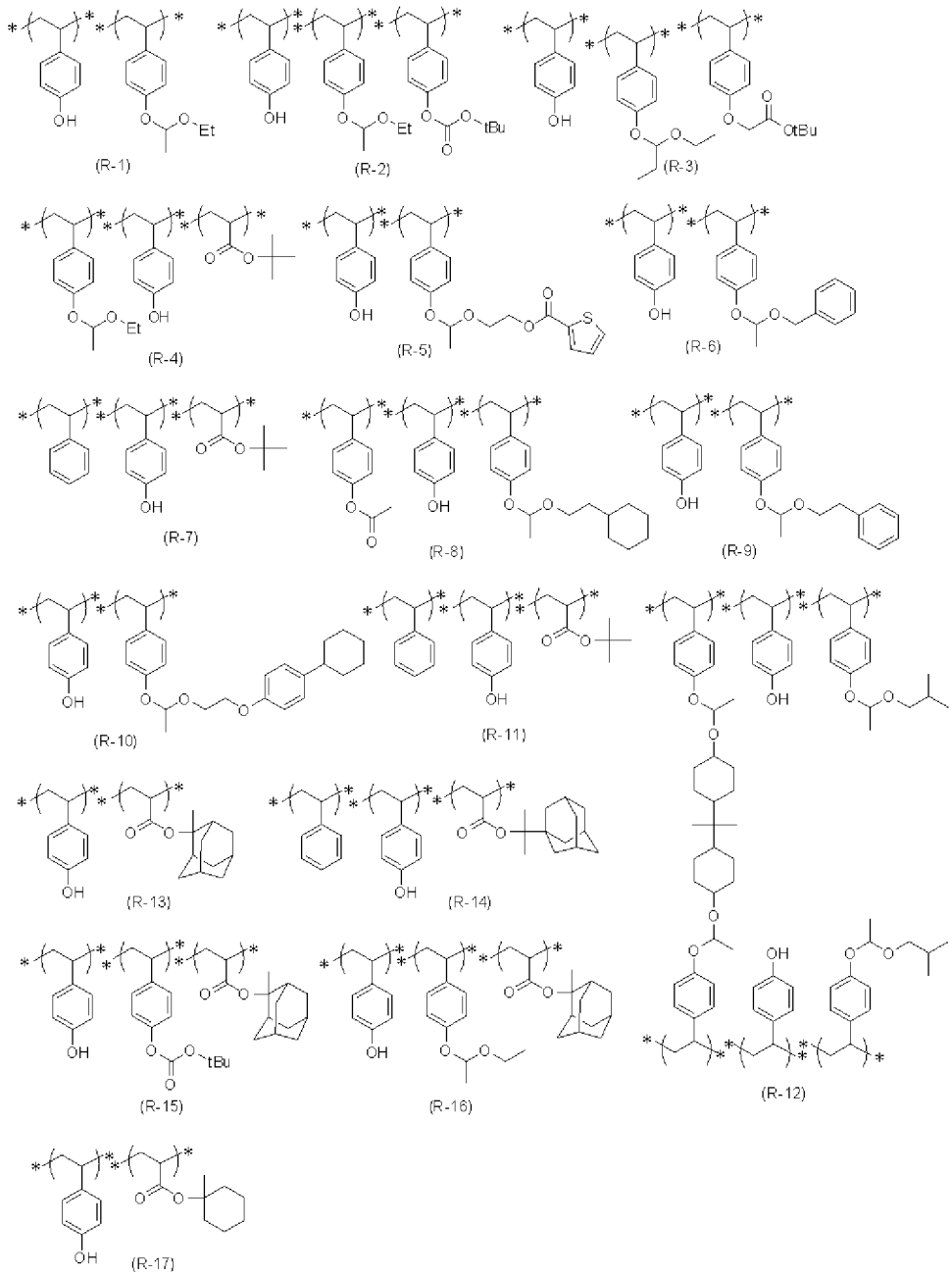
[0183] 一般式（２）におけるL_1、L_2、Ｍ及びＱで表される各基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基及びニトロ基が挙げられる。これら置換基は、炭素数が８以下であることが好ましい。

[0184] －（Ｍ－Ｑ）で表される基としては、炭素数１～２０の基が好ましく、炭素数１～１０の基がより好ましく、炭素数１～８が更に好ましい。

[0185] 以下にヒドロキシスチレン繰り返し単位を有する樹脂の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

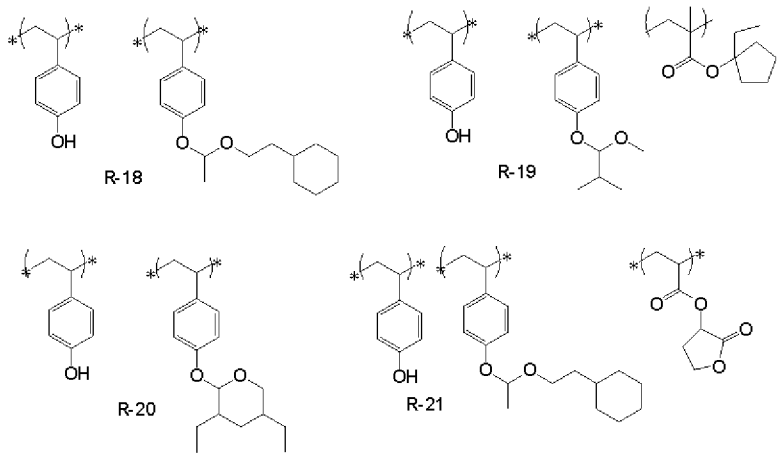
[0186]

[化38]

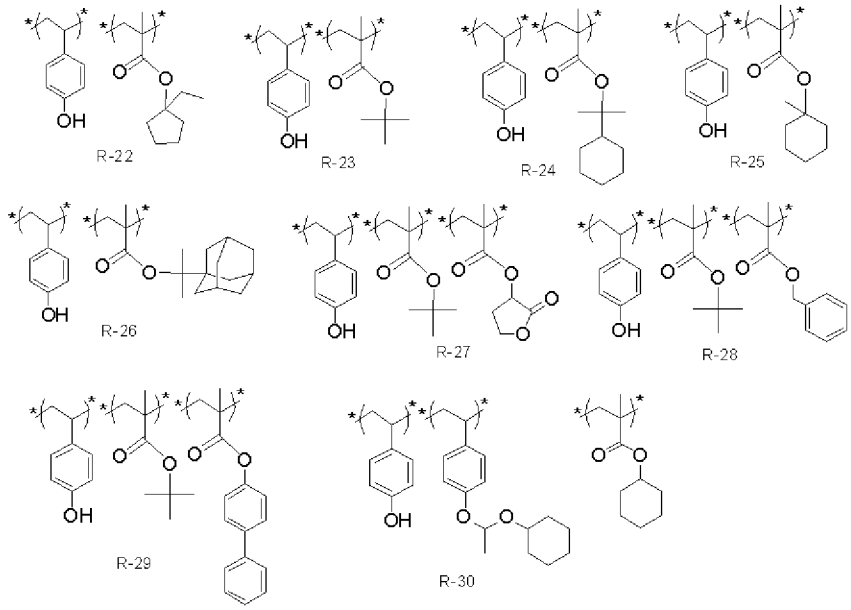


[0187]

[化39]

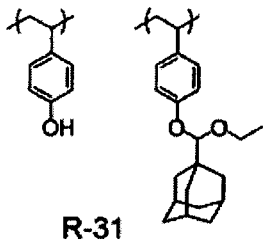


[0188] [化40]

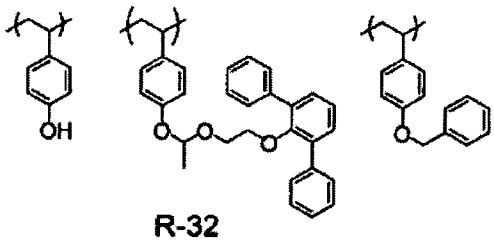


[0189]

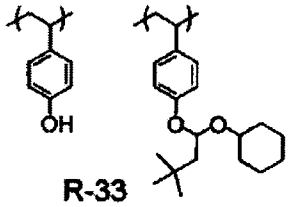
[化41]



R-31



R-32



R-33

[0190] 上記具体例において、ｔＢｕはｔ－ブチル基を表す。

[0191] 本発明における樹脂（Ａ）は、常法に従って（例えばラジカル重合、リビングラジカル重合、アニオン重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を１～１０時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、更には後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンのような本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明の感光性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。

[0192] 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。

[0193] 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ことにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法やろ別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。

例えば、上記樹脂が難溶或いは不溶の溶媒（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。

[0194] 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。

[0195] 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３００～１００

０質量部である。

[0196] 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。

[0197] 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。

[0198] なお、本発明においては、一度、樹脂を析出させて、分離した後に、この樹脂を上記したように、上記溶剤（Ｃ１）に溶解し、フィルターを用いて濾過し、この濾液を、該樹脂が難溶或いは不溶の溶媒（貧溶媒）と接触させて、再沈させることが好ましい。即ち、上記ラジカル重合反応終了後、該ポリマーが難溶或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、この樹脂を上記溶剤（Ｃ１）に溶解させて樹脂溶液Ａを調製し（工程ｃ）、該樹脂溶液Ａをフィルターを用いて濾過し（工程ｄ）、その後、工程ｄにおける濾液に、該樹脂が難溶或いは不溶の溶媒を、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。

また、上記したように、組成物の調製後に樹脂が凝集することなどを抑制する為に、工程（ｄ）に供される前の樹脂溶液Ａを、例えば、特開２００９－０３７１０８号公報に記載のように、３０℃～９０℃程度で３０分～１２時間程度加熱するような工程を加えてもよい。

[0199] 本発明における樹脂（Ａ）の重量平均分子量は、ＧＰＣ法によりポリスチレン換算値として、上記のように７，０００以上であり、好ましくは７，０００～２００，０００であり、より好ましくは７，０００～５０，０００、更により好ましくは７，０００～４０，０００、特に好ましくは７，０００

～３０，０００である。重量平均分子量が７０００より小さいと、有機系現像液に対する溶解性が高くなりすぎ、精密なパターンを形成できなくなる懸念が生じる。

[0200] 分散度（分子量分布）は、通常１．０～３．０であり、好ましくは１．０～２．６、更に好ましくは１．０～２．０、特に好ましくは１．４～２．０の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、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。

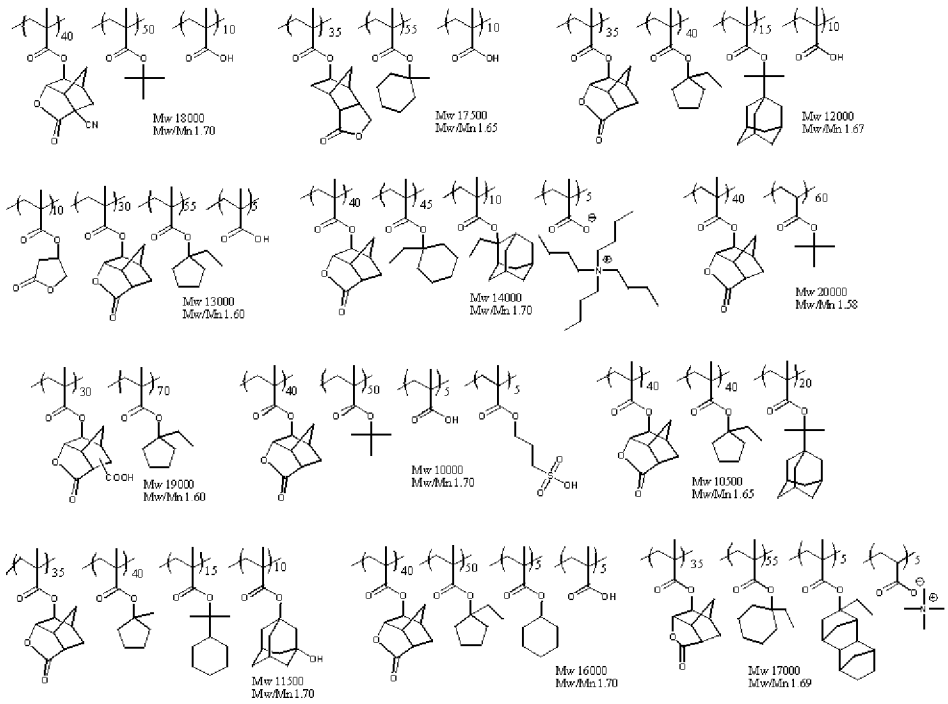
[0201] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物において、樹脂（Ａ）の組成物全体中の配合率は、全固形分中３０～９９質量％が好ましく、より好ましくは６０～９５質量％である。

また、本発明において、樹脂（Ａ）は、１種で使用してもよいし、複数併用してもよい。ここで、樹脂（Ａ）を複数併用する場合、複数の樹脂（Ａ）の少なくとも１つは、樹脂（Ａ）と上記溶剤（Ｃ１）とを含有する樹脂溶液を、フィルターを用いて濾過する工程を行い、この工程における濾液から得られるものである。

本発明で好ましく用いられる樹脂（Ａ）は、例えば後述の実施例にて用いられているものが挙げられる。そのほかに、以下のような樹脂も例示的に挙げることができる。構造、組成比（モル比）、重量平均分子量（Ｍｗ）、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）を示す。なお、これらの例示的樹脂は、上述の（第１の実施態様）（第２の実施態様）（第３の実施態様）のうち、１つの実施態様にのみ適用可能なものと、複数の実施態様に適用可能なものの両方を含んでいる。

[0202]

[化42]



[0203] ［３］（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明における組成物は、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（Ｂ）（以下、「酸発生剤」ともいう）を含有することが好ましい。活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）としては、活性光線又は放射線の照射により有機酸を発生する化合物であることが好ましい。

活性光線又は放射線の照射により発生する酸のｐＫａは－１２～０の範囲であることが好ましく、－１０～－１の範囲であることが更に好ましく、－８～－１の範囲であることが特に好ましい。

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）は、フッ素原子又はフッ素原子を有する基を有する酸を発生することが好ましい。

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）は、前述のイオン性化合物（Ｓ）とは異なる化合物である。

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

ても良い。

重合体の一部に組み込まれた形態であっても、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）は前述の繰り返し単位（Ｐ３）とは異なる。

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

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、前述した酸分解性樹脂の一部に組み込まれても良く、酸分解性樹脂とは異なる樹脂に組み込まれても良い。

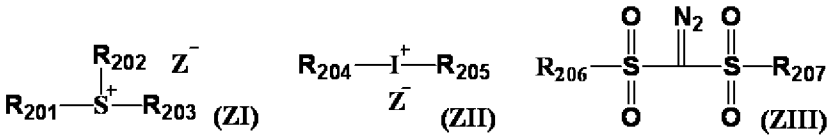
本発明において、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）が、低分子化合物の形態であることが好ましい。

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

[0204] たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、ｏ－ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

[0205] 酸発生剤の内で好ましい化合物として、下記一般式（ＺＩ）、（ＺＩＩ）、（ＺＩＩＩ）で表される化合物を挙げることができる。

[0206] [化43]



[0207] 上記一般式（ＺＩ）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、R_{201}～R_{203}のうち２つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。R_{201}～R_{203}の内の２つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

Z^-は、非求核性アニオンを表す。

[0208] Z^-としての非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチルアニオン等を挙げることができる。

[0209] 非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これにより感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の経時安定性が向上する。

[0210] スルホン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

[0211] カルボン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

[0212] 脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数１～３０のアルキル基及び炭素数３～３０のシクロアルキル基を挙げることができる。

[0213] 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。

[0214] 脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基

、シクロアルキル基及びアリール基の置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、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）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～１５）を挙げることができる。

[0215] 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。

[0216] 脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、芳香族スルホン酸アニオンにおけるものと同様のハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

[0217] 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。

[0218] 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く、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基等を挙げることができる。

ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンにおける２つのアルキル基が互いに連結してアルキレン基（好ましくは炭素数２～４）を成し、イミド基及び２つのスルホニル基とともに環を形成していてもよい。これらのアルキル基及びビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンにおける２つのアルキル基が互いに連結して成すアルキレン基が有し得る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、フッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

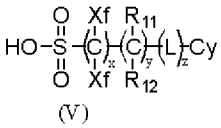
その他の非求核性アニオンとしては、例えば、フッ素化燐（例えば、PF_6^-）、フッ素化硼素（例えば、BF_4^-）、フッ素化アンチモン等（例えば、SbF_6^-）を挙げることができる。

[0219] Z^-の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくともα位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくは炭素数４～８のパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、３，５－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。

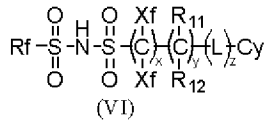
[0220] 酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により下記一般式（Ｖ）又は（ＶＩ）で表される酸を発生する化合物であることが好ましい。下記一般式（Ｖ）又は（ＶＩ）で表される酸を発生する化合物であることにより環状の有機基を有するので、解像性、及び、ラフネス性能をより優れたものにできる。

前記非求核性アニオンとしては、下記一般式（Ｖ）又は（ＶＩ）で表される有機酸を生じるアニオンとすることができる。

[0221] [化44]



(V)



(VI)

[0222] 上記一般式中、

Ｘｆは、各々独立に、フッ素原子、又は、少なくとも１つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R_{11}及びR_{12}は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表す。

Ｌは、各々独立に、２価の連結基を表す。

Ｃｙは、環状の有機基を表す。

Ｒｆは、フッ素原子を含んだ基である。

ｘは、１～２０の整数を表す。

ｙは、０～１０の整数を表す。

ｚは、０～１０の整数を表す。

[0223] Ｘｆは、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。このアルキル基の炭素数は、１～１０であることが好ましく、１～４であることがより好ましい。また、少なくとも１つ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。

Ｘｆは、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。より具体的には、フッ素原子又はCF_3であることがより好ましい。特に、双方のＸｆがフッ素原子であることが好ましい。

[0224] R_{11}及びR_{12}は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基である。このアルキル基は、置換基（好ましくはフッ素原子）を有していてもよく、炭素数１～４のものが好ましい。更に好ましくは炭素数１～４のパーフルオロアルキル基である。R_{11}及びR_{12}の置換基を有するアルキル基の具体例としては、CF_3が好ましい。

[0225] Ｌは、２価の連結基を表す。この２価の連結基としては、例えば、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、アルキレン基（好ましくは炭素数１～６）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数３～１０）、アルケニレン基（好ましくは炭素数２～６）又はこれらの複数を組み合わせた２価の連結基などが挙げられる。これらの中でも、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、－SO_2－、－ＣＯＯ－アルキレン基－、－ＯＣＯ－アルキレン基－、－ＣＯＮＨ－アルキレン基－又は－ＮＨＣＯ－アルキレン基－が好ましく、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－SO_2－、－ＣＯＯ－アルキレン基－又は－ＯＣＯ－アルキレン基－がより好ましい。

[0226] Ｃｙは、環状の有機基を表す。環状の有機基としては、例えば、脂環基、アリール基、及び複素環基が挙げられる。

[0227] 脂環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。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、及びアダマンチル基などの炭素数７以上のかさ高い構造を有する脂環基が、ＰＥＢ（露光後加熱）工程での膜中拡散性の抑制及びＭＥＥＦ（Ｍａｓｋ　Ｅｒｒｏｒ　Ｅｎｈａｎｃｅｍｅｎｔ　Ｆａｃｔｏｒ）の向上の観点から好ましい。

[0228] アリール基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基及びアントリル基が挙げられる。中でも、１９３ｎｍにおける光吸光度が比較的低いナフチル基が好ましい。

[0229] 複素環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよいが、多環式の

方がより酸の拡散を抑制可能である。また、複素環基は、芳香族性を有していてもよく、芳香族性を有していなくてもよい。芳香族性を有している複素環としては、例えば、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、及びピリジン環が挙げられる。芳香族性を有していない複素環としては、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環又はスルトン環、及びデカヒドロイソキノリン環が挙げられる。複素環基における複素環としては、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、又はデカヒドロイソキノリン環が特に好ましい。また、ラクトン環又はスルトン環の例としては、前述の樹脂（Ａ）において例示したラクトン構造又はスルトンが挙げられる。

[0230] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基（直鎖、分岐のいずれであっても良く、炭素数１～１２が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれであっても良く、炭素数３～２０が好ましい）、アリール基（炭素数６～１４が好ましい）、水酸基、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、及びスルホン酸エステル基が挙げられる。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。

[0231] ｘは１～８が好ましく、中でも１～４が好ましく、１が特に好ましい。ｙは０～４が好ましく、０がより好ましい。ｚは０～８が好ましく、中でも０～４が好ましい。

Ｒｆで表されるフッ素原子を含んだ基としては、例えば、少なくとも１つのフッ素原子を有するアルキル基、少なくとも１つのフッ素原子を有するシクロアルキル基、及び少なくとも１つのフッ素原子を有するアリール基が挙げられる。

これらアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、フッ素原子により置換されていてもよく、フッ素原子を含んだ他の置換基により置換されていてもよい。Ｒｆが少なくとも１つのフッ素原子を有するシクロアルキル基

又は少なくとも１つのフッ素原子を有するアリール基である場合、フッ素原子を含んだ他の置換基としては、例えば、少なくとも１つのフッ素原子で置換されたアルキル基が挙げられる。

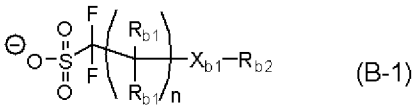
また、これらアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、フッ素原子を含んでいない置換基によって更に置換されていてもよい。この置換基としては、例えば、先にＣｙについて説明したもののうち、フッ素原子を含んでいないものを挙げることができる。

Ｒｆにより表される少なくとも１つのフッ素原子を有するアルキル基としては、例えば、Ｘｆにより表される少なくとも１つのフッ素原子で置換されたアルキル基として先に説明したのと同様のものが挙げられる。Ｒｆにより表される少なくとも１つのフッ素原子を有するシクロアルキル基としては、例えば、パーフルオロシクロペンチル基、及びパーフルオロシクロヘキシル基が挙げられる。Ｒｆにより表される少なくとも１つのフッ素原子を有するアリール基としては、例えば、パーフルオロフェニル基が挙げられる。

[0232] また前記非求核性アニオンは、下記一般式（Ｂ－１）～（Ｂ－３）のいずれかで表されるアニオンであることも好ましい。

まず、下記一般式（Ｂ－１）で表されるアニオンについて説明する。

[0233] [化45]



(B-1)

[0234] 上記一般式（Ｂ－１）中、

R_{b1}は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基（CF_3）を表す。

ｎは１～４の整数を表す。

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。

X_{b1}は単結合、エーテル結合、エステル結合（－ＯＣＯ－若しくは－ＣＯＯ－）又はスルホン酸エステル結合（$-OSO_2-$若しくは$-SO_3-$）を表

す。

X_{b1}はエステル結合（－ＯＣＯ－若しくは－ＣＯＯ－）又はスルホン酸エステル結合（－ＯＳＯ$_2$－若しくは－ＳＯ$_3$－）であることが好ましい。

R_{b2}は炭素数６以上の置換基を表す。

R_{b2}についての炭素数６以上の置換基としては、嵩高い基であることが好ましく、炭素数６以上の、アルキル基、脂環基、アリール基、及び複素環基などが挙げられる。

R_{b2}についての炭素数６以上のアルキル基としては、直鎖状であっても分岐状であってもよく、炭素数６～２０の直鎖又は分岐のアルキル基であることが好ましく、例えば、直鎖又は分岐ヘキシル基、直鎖又は分岐ヘプチル基、直鎖又は分岐オクチル基などが挙げられる。嵩高さに観点から分岐アルキル基であることが好ましい。

[0235] R_{b2}についての炭素数６以上の脂環基としては、単環式であってもよく、多環式であってもよい。単環式の脂環基としては、例えば、シクロヘキシル基、及びシクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環基としては、例えば、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、及びアダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が挙げられる。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、及びアダマンチル基などの炭素数７以上のかさ高い構造を有する脂環基が、ＰＥＢ（露光後加熱）工程での膜中拡散性の抑制及びＭＥＥＦ（Ｍａｓｋ Ｅｒｒｏｒ Ｅｎｈａｎｃｅｍｅｎｔ Ｆａｃｔｏｒ）の向上の観点から好ましい。

[0236] R_{b2}についての炭素数６以上のアリール基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基及びアントリル基が挙げられる。中でも、１９３ｎｍにおける光吸光度が比較的低いナフチル基が好ましい。

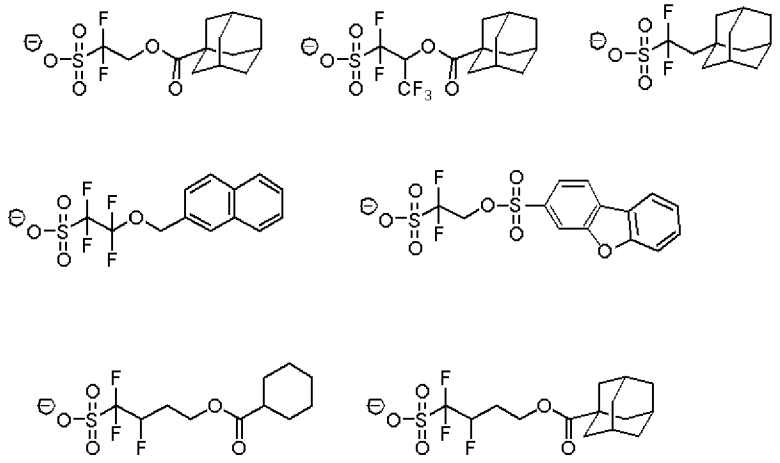
[0237] R_{b2}についての炭素数６以上の複素環基は、単環式であってもよく、多環

式であってもよいが、多環式の方がより酸の拡散を抑制可能である。また、複素環基は、芳香族性を有していてもよく、芳香族性を有していなくてもよい。芳香族性を有している複素環としては、例えば、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、及びジベンゾチオフェン環が挙げられる。芳香族性を有していない複素環としては、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環、及びデカヒドロイソキノリン環が挙げられる。複素環基における複素環としては、ベンゾフラン環又はデカヒドロイソキノリン環が特に好ましい。また、ラクトン環の例としては、前述の樹脂（Ｐ）において例示したラクトン構造が挙げられる。

[0238] 上記R_{b2}についての炭素数６以上の置換基は、更に置換基を有していてもよい。この更なる置換基としては、例えば、アルキル基（直鎖、分岐のいずれであっても良く、炭素数１～１２が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれであっても良く、炭素数３～２０が好ましい）、アリール基（炭素数６～１４が好ましい）、ヒドロキシ基、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、及びスルホン酸エステル基が挙げられる。なお、上述の脂環基、アリール基、又は複素環基を構成する炭素（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。

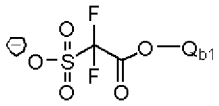
一般式（Ｂ－１）で表されるアニオンの具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0239] [化46]



[0240] 次に、下記一般式（Ｂ－２）で表されるアニオンについて説明する。

[0241] [化47]


(B-2)

[0242] 上記一般式（Ｂ－２）中、

Q_{b1}はラクトン構造を有する基、スルトン構造を有する基又は環状カーボネート構造を有する基を表す。

Q_{b1}についてのラクトン構造及びスルトン構造としては、例えば、先に樹脂（Ｐ）の項で説明したラクトン構造及びスルトン構造を有する繰り返し単位におけるラクトン構造及びスルトン構造と同様のものが挙げられる。具体的には、上記一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）のいずれかで表されるラクトン構造又は上記一般式（ＳＬ１－１）～（ＳＬ１－３）のいずれかで表されるスルトン構造が挙げられる。

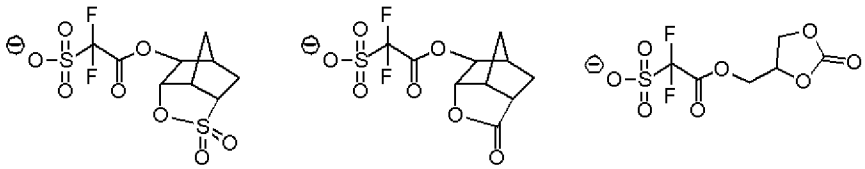
前記ラクトン構造又はスルトン構造が直接、上記一般式（Ｂ－２）中のエステル基の酸素原子と結合していてもよいが、前記ラクトン構造又はスルトン構造がアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基）を介してエステル基の酸素原子と結合していてもよい。その場合、前記ラクトン構造又はスルトン構造を有する基としては、前記ラクトン構造又はスルトン構造を置換基として有するアルキル基ということができる。

Q_{b1}についての環状カーボネート構造としては５～７員環の環状カーボネート構造であることが好ましく、１，３－ジオキソラン－２－オン、１，３－ジオキサン－２－オンなどが挙げられる。

前記環状カーボネート構造が直接、上記一般式（Ｂ－２）中のエステル基の酸素原子と結合していてもよいが、前記環状カーボネート構造がアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基）を介してエステル基の酸素原子と結合していてもよい。その場合、前記環状カーボネート構造を有する基としては、環状カーボネート構造を置換基として有するアルキル基ということができる。

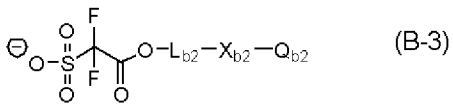
一般式（Ｂ－２）で表されるアニオンの具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0243] [化48]



[0244] 次に、下記一般式（Ｂ－３）で表されるアニオンについて説明する。

[0245] [化49]



(B-3)

[0246] 上記一般式（Ｂ－３）中、

L_{b2}は炭素数１～６のアルキレン基を表し、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などが挙げられ、炭素数１～４のアルキレン基であることが好ましい。

X_{b2}はエーテル結合又はエステル結合（－ＯＣＯ－若しくは－ＣＯＯ－）を表す。

Q_{b2}は脂環基又は芳香環を含有する基を表す。

Q_{b2}についての脂環基としては、単環式であってもよく、多環式であってもよい。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、及びアダマンチル基などの炭素数７以上のかさ高い構造を有する脂環基が好ましい。

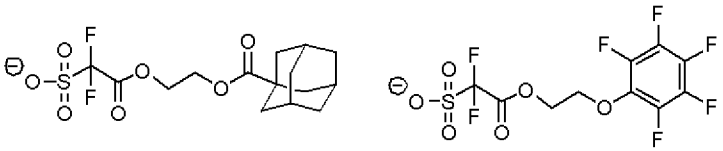
Q_{b2}についての芳香環を含有する基における芳香環としては、炭素数６～２０の芳香環であることが好ましく、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環などが挙げられ、ベンゼン環又はナフタレン環であることがより好ましい。前記芳香環としては、少なくとも１つのフッ素原子により置換されていてもよく、少なくとも１つのフッ素原子で置換された芳香環としては、パーフルオロフェニル基などが挙げられる。

前記芳香環がX_{b2}と直接結合していてもよいが、前記芳香環がアルキレン

基（例えば、メチレン基、エチレン基）を介してX_{b2}と結合していてもよい。その場合、前記芳香環を含有する基としては、前記芳香環を置換基として有するアルキル基ということができる。

一般式（Ｂ－３）で表されるアニオン構造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。

[0247] [化50]



[0248] R_{201}、R_{202}及びR_{203}により表される有機基としては、例えば、後述する化合物（ＺＩ－１）、（ＺＩ－２）、（ＺＩ－３）及び（ＺＩ－４）における対応する基を挙げることができる。

[0249] なお、一般式（ＺＩ）で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式（ＺＩ）で表される化合物のR_{201}～R_{203}の少なくとも１つが、一般式（ＺＩ）で表されるもうひとつの化合物のR_{201}～R_{203}の少なくとも一つと、単結合又は連結基を介して結合した構造を有する化合物であってもよい。

[0250] 更に好ましい（ＺＩ）成分として、以下に説明する化合物（ＺＩ－１）、（ＺＩ－２）、及び（ＺＩ－３）及び（ＺＩ－４）を挙げることができる。

[0251] 化合物（ＺＩ－１）は、上記一般式（ＺＩ）のR_{201}～R_{203}の少なくとも１つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

[0252] アリールスルホニウム化合物は、R_{201}～R_{203}の全てがアリール基でもよいし、R_{201}～R_{203}の一部がアリール基で、残りがアルキル基又はシクロアルキル基でもよい。

[0253] アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物、ジアリールシクロアルキルスルホニウム化合物、アリー

ルジシクロアルキルスルホニウム化合物を挙げることができる。

[0254] アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、ベンゾチオフェン残基等が挙げられる。アリールスルホニウム化合物が２つ以上のアリール基を有する場合に、２つ以上あるアリール基は同一であっても異なっていてもよい。

[0255] アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基又はシクロアルキル基は、炭素数１～１５の直鎖又は分岐アルキル基及び炭素数３～１５のシクロアルキル基が好ましい。

[0256] R_{201}～R_{203}のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基（例えば炭素数１～１５）、シクロアルキル基（例えば炭素数３～１５）、アリール基（例えば炭素数６～１４）、アルコキシ基（例えば炭素数１～１５）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数１～１２の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数３～１２のシクロアルキル基、炭素数１～１２の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、より好ましくは炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基である。置換基は、３つのR_{201}～R_{203}のうちのいずれか１つに置換していてもよいし、３つ全てに置換していてもよい。また、R_{201}～R_{203}がアリール基の場合に、置換基はアリール基のｐ－位に置換していることが好ましい。

[0257] 次に、化合物（ＺＩ－２）について説明する。

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

[0258] R_{201}～R_{203}としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数１～３０、好ましくは炭素数１～２０である。

[0259] R_{201}～R_{203}は、各々独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖又は分岐の２－オキソアルキル基、２－オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、特に好ましくは直鎖又は分岐２－オキソアルキル基である。

[0260] 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２－オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、２－オキソシクロアルキル基を挙げることができる。

[0261] ２－オキソアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基の２位に＞Ｃ＝Ｏを有する基を挙げることができる。

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

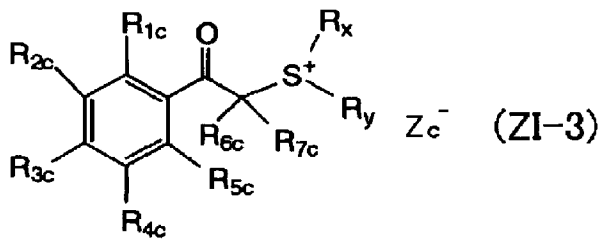
[0262] アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数１～５のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基）を挙げることができる。

[0263] R_{201}～R_{203}は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数１～５）、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

[0264] 次に、化合物（ＺＩ－３）について説明する。

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

[0265] [化51]



[0266] 一般式（ＺＩ－３）に於いて、

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

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

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

[0267] R_{1c}～R_{5c}中のいずれか２つ以上、R_{5c}とR_{6c}、R_{6c}とR_{7c}、R_{5c}とR_x、及びR_xとR_yは、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

上記環構造としては、芳香族若しくは非芳香族の炭化水素環、芳香族若しくは非芳香族の複素環、又は、これらの環が２つ以上組み合わされてなる多環縮合環を挙げることができる。環構造としては、３～１０員環を挙げることができ、４～８員環であることが好ましく、５又は６員環であることがより好ましい。

R_{1c}～R_{5c}中のいずれか２つ以上、R_{6c}とR_{7c}、及びR_xとR_yが結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

R_{5c}とR_{6c}、及び、R_{5c}とR_xが結合して形成する基としては、単結合又はアルキレン基であることが好ましく、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基等を挙げることができる。

[0268] Zc^-は、非求核性アニオンを表し、一般式（ＺＩ）に於けるZ^-と同様の非求核性アニオンを挙げることができる。

[0269] R_{1c}～R_{7c}としてのアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、例えば炭素数１～２０個のアルキル基、好ましくは炭素数１～１２個の直

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

[0270] R_{1c}～R_{5c}としてのアリール基は、好ましくは炭素数５～１５であり、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

[0271] R_{1c}～R_{5c}としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数１～１０のアルコキシ基、好ましくは、炭素数１～５の直鎖及び分岐アルコキシ基、炭素数３～１０の環状アルコキシ基を挙げることができる。

[0272] R_{1c}～R_{5c}としてのアルコキシカルボニル基におけるアルコキシ基の具体例は、前記R_{1c}～R_{5c}としてのアルコキシ基の具体例と同様である。

[0273] R_{1c}～R_{5c}としてのアルキルカルボニルオキシ基及びアルキルチオ基におけるアルキル基の具体例は、前記R_{1c}～R_{5c}としてのアルキル基の具体例と同様である。

[0274] R_{1c}～R_{5c}としてのシクロアルキルカルボニルオキシ基におけるシクロアルキル基の具体例は、前記R_{1c}～R_{5c}としてのシクロアルキル基の具体例と同様である。

[0275] R_{1c}～R_{5c}としてのアリールオキシ基及びアリールチオ基におけるアリール基の具体例は、前記R_{1c}～R_{5c}としてのアリール基の具体例と同様である。

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

[0276] R_{1c}～R_{5c}のいずれか２つ以上が互いに結合して形成してもよい環構造としては、好ましくは５員又は６員の環、特に好ましくは６員の環（例えばフェニル環）が挙げられる。

[0277] R_{5c}及びR_{6c}が互いに結合して形成してもよい環構造としては、R_{5c}及びR_{6c}が互いに結合して単結合又はアルキレン基（メチレン基、エチレン基等

）を構成することにより、一般式（ＺＩ－３）中のカルボニル炭素原子及び炭素原子と共に形成する４員以上の環（特に好ましくは５～６員の環）が挙げられる。

[0278] R_{6c}及びR_{7c}としてのアリール基としては、好ましくは炭素数５～１５であり、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

R_{6c}及びR_{7c}の態様としては、その両方がアルキル基である場合が好ましい。特に、R_{6c}及びR_{7c}が各々炭素数１～４の直鎖又は分岐状アルキル基である場合が好ましく、とりわけ、両方がメチル基である場合が好ましい。

[0279] また、R_{6c}とR_{7c}とが結合して環を形成する場合に、R_{6c}とR_{7c}とが結合して形成する基としては、炭素数２～１０のアルキレン基が好ましく、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基などを挙げることができる。また、R_{6c}とR_{7c}とが結合して形成する環は、環内に酸素原子等のヘテロ原子を有していてもよい。

[0280] R_x及びR_yとしてのアルキル基及びシクロアルキル基は、R_{1c}～R_{7c}におけると同様のアルキル基及びシクロアルキル基を挙げることができる。

[0281] R_x及びR_yとしての２－オキソアルキル基及び２－オキソシクロアルキル基は、R_{1c}～R_{7c}としてのアルキル基及びシクロアルキル基の２位に＞Ｃ＝Ｏを有する基を挙げることができる。

[0282] R_x及びR_yとしてのアルコキシカルボニルアルキル基におけるアルコキシ基については、R_{1c}～R_{5c}おけると同様のアルコキシ基を挙げることができ、アルキル基については、例えば、炭素数１～１２のアルキル基、好ましくは、炭素数１～５の直鎖のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基）を挙げることができる。

[0283] R_x及びR_yとしてのアリル基としては、特に制限は無いが、無置換のアリル基、又は、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素数３～１０のシクロアルキル基）で置換されたアリル基であることが好ましい。

[0284] R_x及びR_yとしてのビニル基としては特に制限は無いが、無置換のビニル基、又は、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素数３～１

０のシクロアルキル基）で置換されたビニル基であることが好ましい。

[0285] R_{5c}及びR_xが互いに結合して形成してもよい環構造としては、R_{5c}及びR_xが互いに結合して単結合又はアルキレン基（メチレン基、エチレン基等）を構成することにより、一般式（ＺＩ－３）中の硫黄原子とカルボニル炭素原子と共に形成する５員以上の環（特に好ましくは５員の環）が挙げられる。

[0286] R_x及びR_yが互いに結合して形成してもよい環構造としては、２価のR_x及びR_y（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等）が一般式（ＺＩ－３）中の硫黄原子と共に形成する５員又は６員の環、特に好ましくは５員の環（即ち、テトラヒドロチオフェン環）が挙げられる。

[0287] R_x及びR_yは、好ましくは炭素数４個以上のアルキル基又はシクロアルキル基であり、より好ましくは６個以上、更に好ましくは８個以上のアルキル基又はシクロアルキル基である。

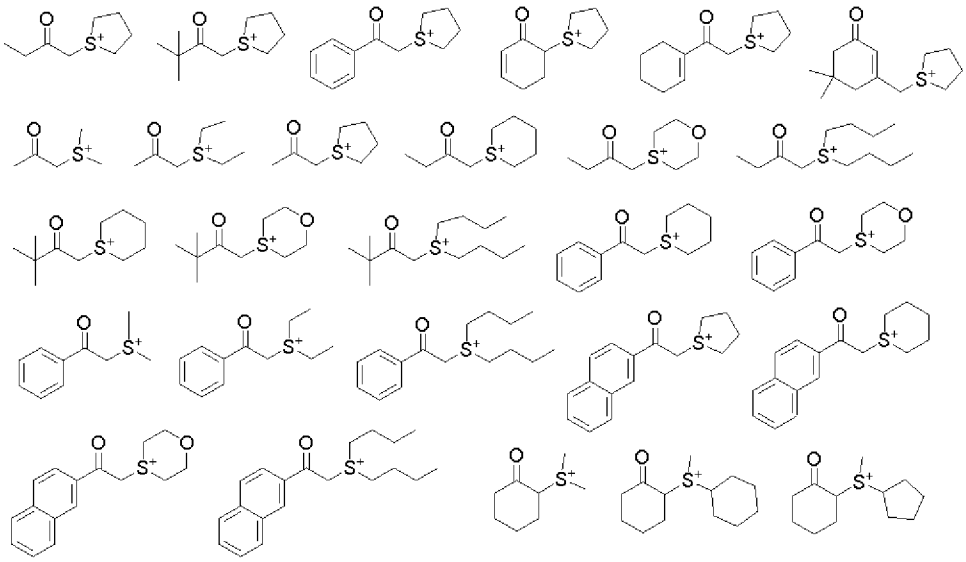
[0288] R_{1c}～R_{7c}、R_x及びR_yは、更に置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子）、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アリールカルボニル基、アルコキシアルキル基、アリールオシキアルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

[0289] 上記一般式（ＺＩ－３）中、R_{1c}、R_{2c}、R_{4c}及びR_{5c}が、各々独立に、水素原子を表し、R_{3c}が水素原子以外の基、すなわち、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表すことがより好ましい。

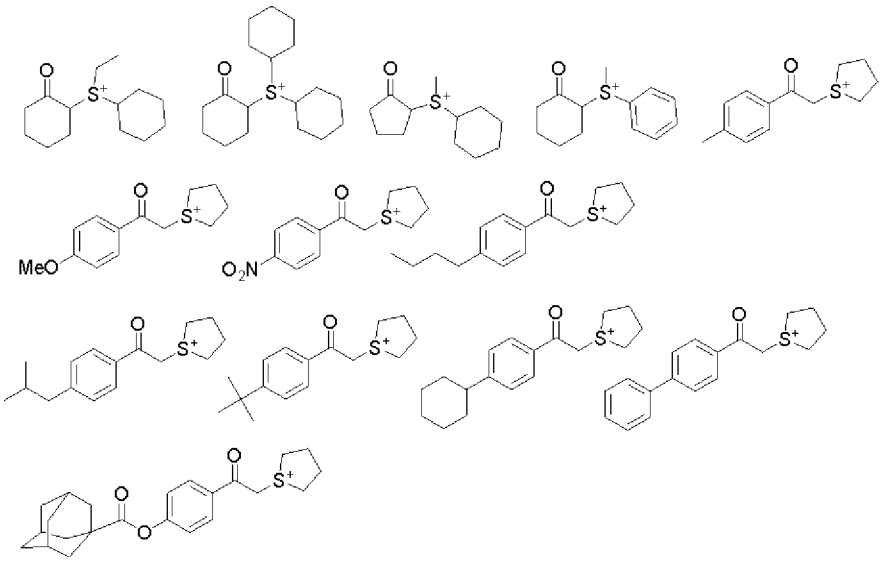
[0290] 本発明における一般式（ＺＩ－２）又は（ＺＩ－３）で表される化合物のカチオンとしては、以下の具体例が挙げられる。

[0291]

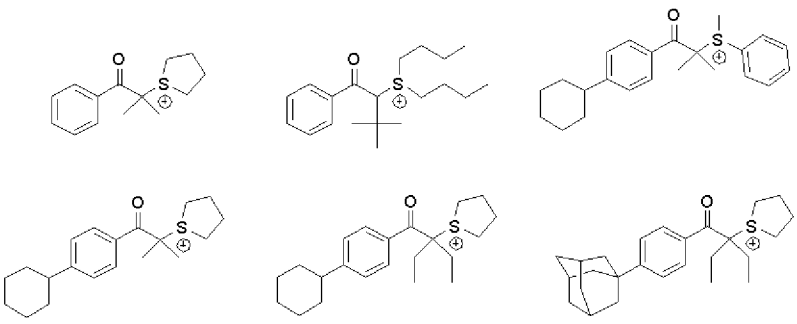
[化52]



[0292] [化53]

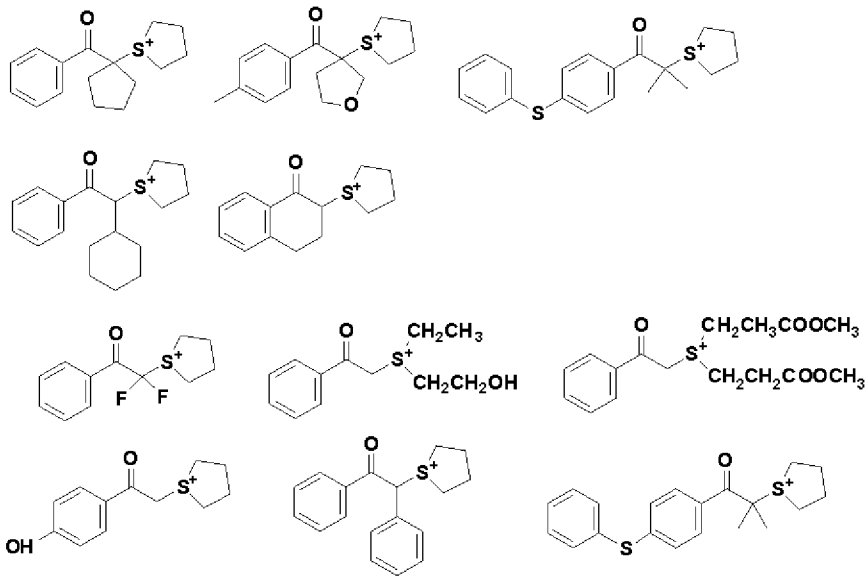


[0293] [化54]

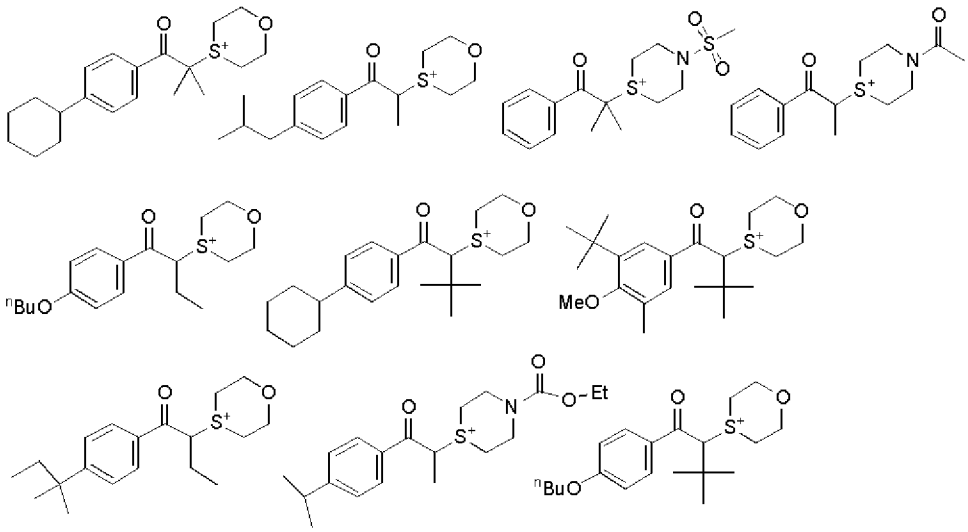


[0294]

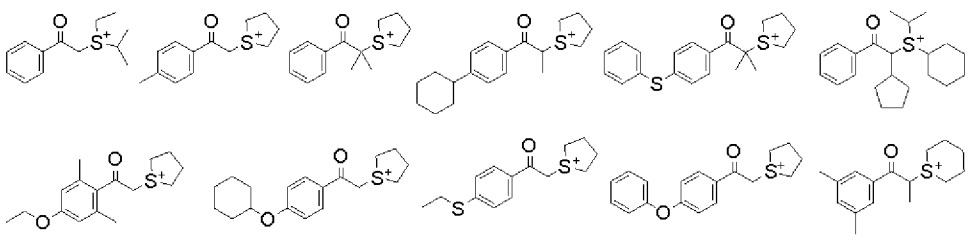
[化55]



[0295] [化56]



[0296] [化57]

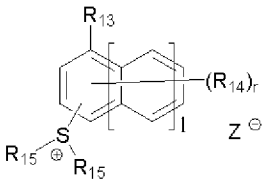


[0297] 次に、化合物（ＺＩ－４）について説明する。

化合物（ＺＩ－４）は、下記一般式（ＺＩ－４）で表される。

[0298]

[化58]



(ZI-4)

[0299] 一般式（ＺＩ－４）中、

R_{13}は水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、又はシクロアルキル基を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

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

R_{15}は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基又はナフチル基を表す。２個のR_{15}が互いに結合して環を形成してもよい。これらの基は置換基を有してもよい。

Ｉは０～２の整数を表す。

ｒは０～８の整数を表す。

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

[0300] 一般式（ＺＩ－４）において、R_{13}、R_{14}及びR_{15}のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数１～１０のものが好ましい。

[0301] R_{13}、R_{14}及びR_{15}のシクロアルキル基としては、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素原子数３～２０のシクロアルキル基）が挙げられ、特にシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルが好ましい。

[0302] R_{13}及びR_{14}のアルコキシ基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数１～１０のものが好ましい。

[0303] R_{13}及びR_{14}のアルコキシカルボニル基としては、直鎖状若しくは分岐状

であり、炭素原子数２～１１のものが好ましく、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等が好ましい。

[0304] R_{13}及びR_{14}のシクロアルキル基を有する基としては、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素原子数３～２０のシクロアルキル基）が挙げられ、例えば、単環若しくは多環のシクロアルキルオキシ基、及び、単環若しくは多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基が挙げられる。これら基は、置換基を更に有していてもよい。

[0305] R_{13}及びR_{14}の単環若しくは多環のシクロアルキルオキシ基としては、総炭素数が７以上であることが好ましく、総炭素数が７以上１５以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル基を有することが好ましい。総炭素数７以上の単環のシクロアルキルオキシ基とは、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、シクロドデカニルオキシ基等のシクロアルキルオキシ基に、任意にアルキル基、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アシルオキシ基、カルボキシ基等の置換基を有する単環のシクロアルキルオキシ基であって、該シクロアルキル基上の任意の置換基と合わせた総炭素数が７以上のものを表す。

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

[0306] R_{13}及びR_{14}の単環若しくは多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基としては、総炭素数が７以上であることが好ましく、総炭素数が７以上１５以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基であることが好ましい。総炭素数７以上の、単環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基とは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプトキシ、オクチルオキシ、ド

デシルオキシ、２－エチルヘキシルオキシ、イソプロポキシ、ｓｅｃ－ブトキシ、ｔ－ブトキシ、ｉｓｏ－アミルオキシ等のアルコキシ基に上述の置換基を有していてもよい単環シクロアルキル基が置換したものであり、置換基も含めた総炭素数が７以上のものを表す。たとえば、シクロヘキシルメトキシ基、シクロペンチルエトキシ基、シクロヘキシルエトキシ基等が挙げられ、シクロヘキシルメトキシ基が好ましい。

[0307] また、総炭素数が７以上の多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基としては、ノルボルニルメトキシ基、ノルボルニルエトキシ基、トリシクロデカニルメトキシ基、トリシクロデカニルエトキシ基、テトラシクロデカニルメトキシ基、テトラシクロデカニルエトキシ基、アダマンチルメトキシ基、アダマンチルエトキシ基等が挙げられ、ノルボルニルメトキシ基、ノルボルニルエトキシ基等が好ましい。

[0308] R_{14}のアルキルカルボニル基のアルキル基としては、上述したR_{13}～R_{15}としてのアルキル基と同様の具体例が挙げられる。

[0309] R_{14}のアルキルスルホニル基及びシクロアルキルスルホニル基としては、直鎖状、分岐状、環状であり、炭素原子数１～１０のものが好ましく、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、ｎ－プロパンスルホニル基、ｎ－ブタンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等が好ましい。

[0310] 上記各基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子）、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

[0311] 前記アルコキシ基としては、例えば、炭素原子数１～２０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基等を挙げることができる。

[0312] 前記アルコキシアルキル基としては、例えば、炭素原子数２～２１の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシアルキル基等を挙げることができる。

[0313] 前記アルコキシカルボニル基としては、例えば炭素原子数２～２１の直鎖

状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

[0314] 前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、炭素原子数２～２１の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

[0315] ２個のR_{15}が互いに結合して形成してもよい環構造としては、２個のR_{15}が一般式（ＺＩ－４）中の硫黄原子と共に形成する５員又は６員の環、特に好ましくは５員の環（即ち、テトラヒドロチオフェン環）が挙げられ、アリール基又はシクロアルキル基と縮環していてもよい。この２価のR_{15}は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。前記環構造に対する置換基は、複数個存在しても良く、また、それらが互いに結合して環（芳香族若しくは非芳香族の炭化水素環、芳香族若しくは非芳香族の複素環、又はこれらの環が２つ以上組み合わされてなる多環縮合環など）を形成しても良い。

一般式（ＺＩ－４）におけるR_{15}としては、メチル基、エチル基、ナフチル基、２個のR^{15}が互いに結合して硫黄原子と共にテトラヒドロチオフェン環構造を形成する２価の基等が好ましい。

[0316] R_{13}及びR_{14}が有し得る置換基としては、水酸基、アルコキシ基、又はアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子（特に、フッ素原子）が好ましい。

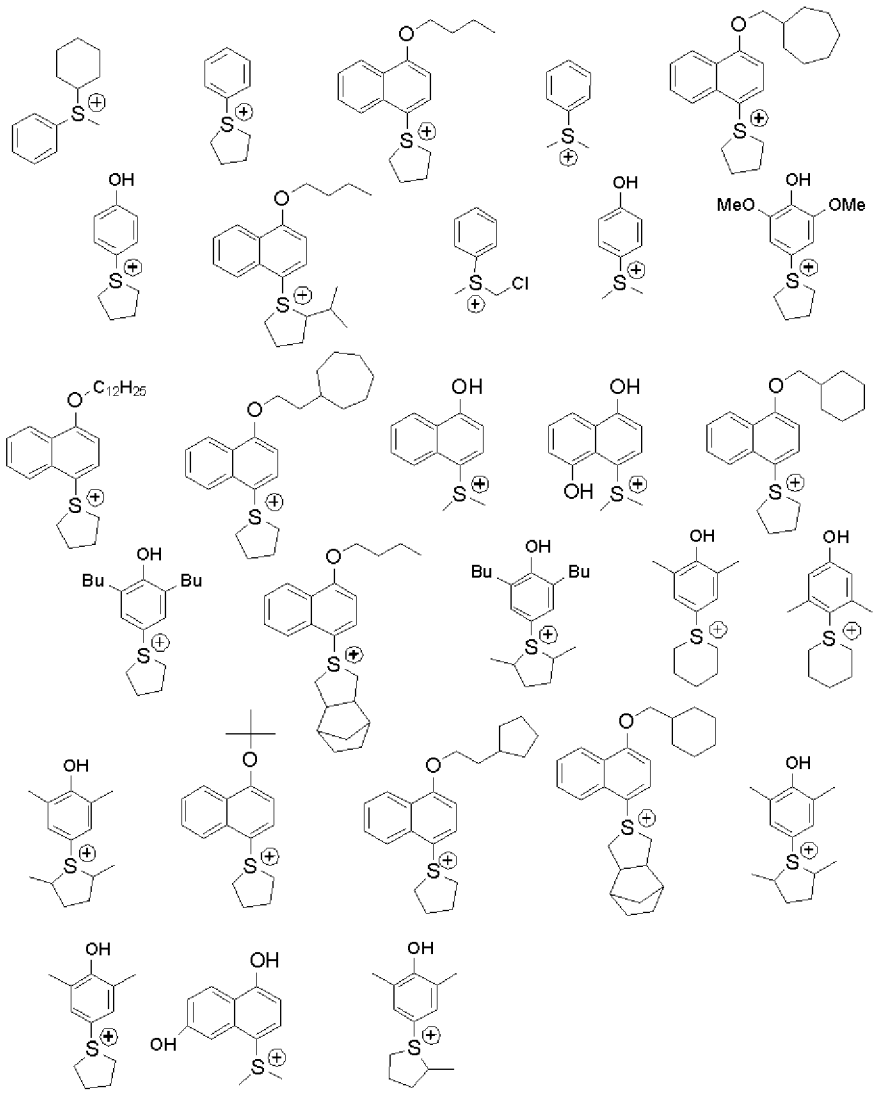
[0317] ｌとしては、０又は１が好ましく、１がより好ましい。

ｒとしては、０～２が好ましい。

[0318] 本発明における一般式（ＺＩ－４）で表される化合物のカチオンとしては以下の具体例が挙げられる。

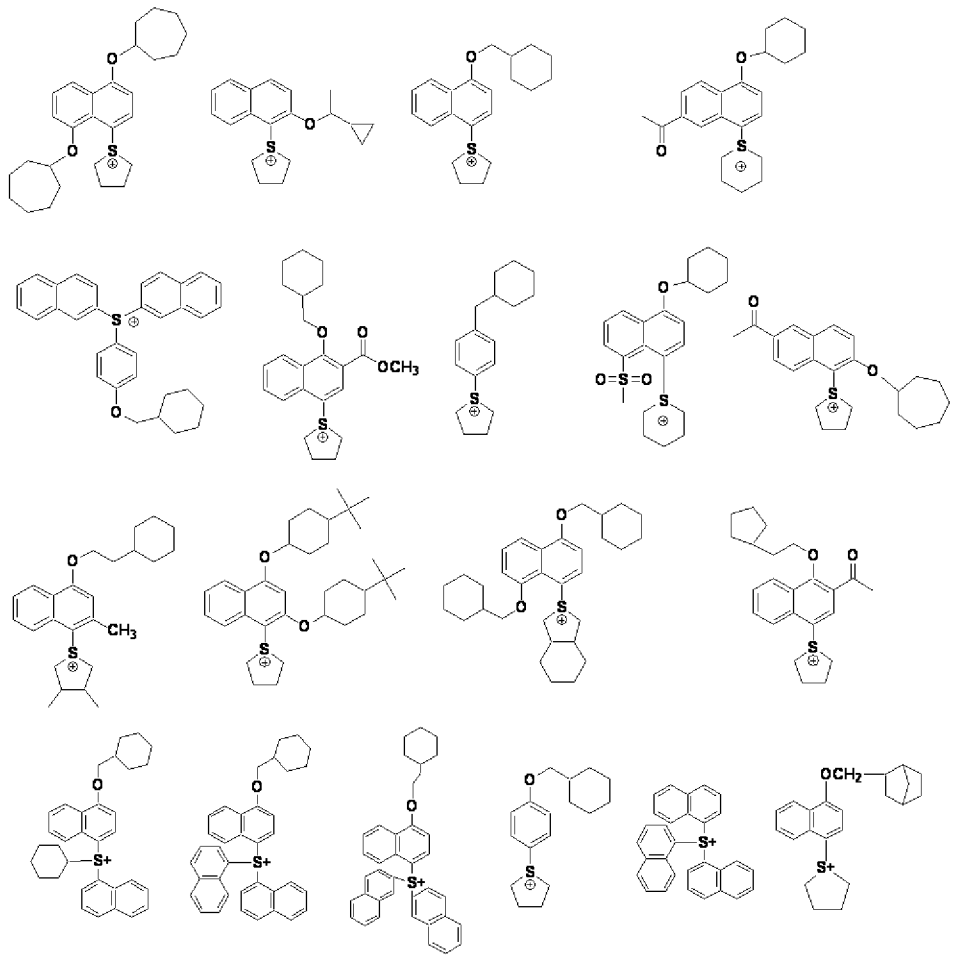
[0319]

[化59]



[0320]

[化60]



[0321] 次に、一般式（ＺＩＩ）、（ＺＩＩＩ）について説明する。

一般式（ＺＩＩ）、（ＺＩＩＩ）中、

Ｒ$_{204}$～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。

Ｒ$_{204}$～Ｒ$_{207}$のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。Ｒ$_{204}$～Ｒ$_{207}$のアリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基の骨格としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン等を挙げることができる。

Ｒ$_{204}$～Ｒ$_{207}$におけるアルキル基及びシクロアルキル基としては、好まし

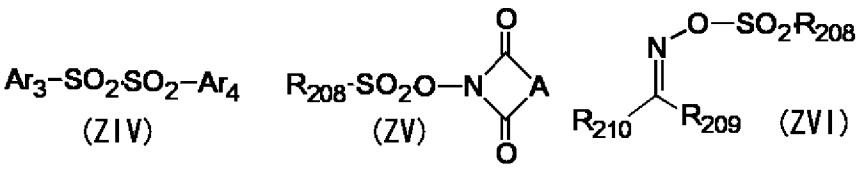
くは、炭素数１～１０の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数３～１０のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。

R_{204}～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。R_{204}～R_{207}のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数１～１５）、シクロアルキル基（例えば炭素数３～１５）、アリール基（例えば炭素数６～１５）、アルコキシ基（例えば炭素数１～１５）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

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

[0322] 酸発生剤として、更に、下記一般式（ＺＩＶ）、（ＺＶ）、（ＺＶＩ）で表される化合物も挙げられる。

[0323] [化61]



[0324] 一般式（ＺＩＶ）～（ＺＶＩ）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（ＺＩ－１）におけるR_{201}、R_{202}及びR_{203}としてのアリール基の具体例と同様のものを挙げることができる。

R_{208}、R_{209}及びR_{210}のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例としては、それぞれ、上記一般式（ＺＩ－２）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（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基など）を、Ａのアルケニレン基としては、炭素数２～１２のアルケニレン基（例えば、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基など）を、Ａのアリーレン基としては、炭素数６～１０のアリーレン基（例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基など）を、それぞれ挙げることができる。

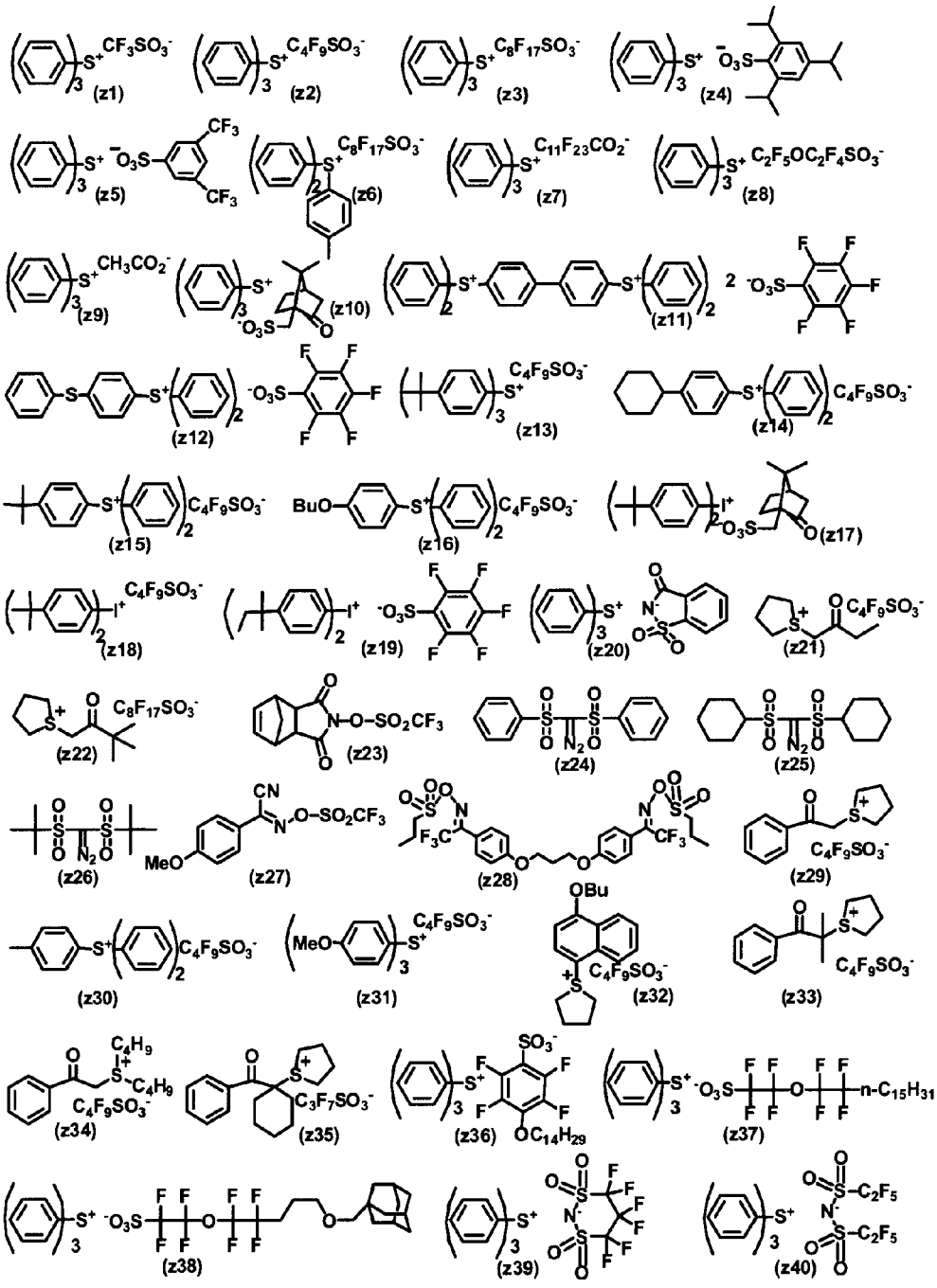
[0325] 酸発生剤の内でより好ましくは、一般式（ＺＩ）～（ＺＩＩＩ）で表される化合物である。

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

[0326] 酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

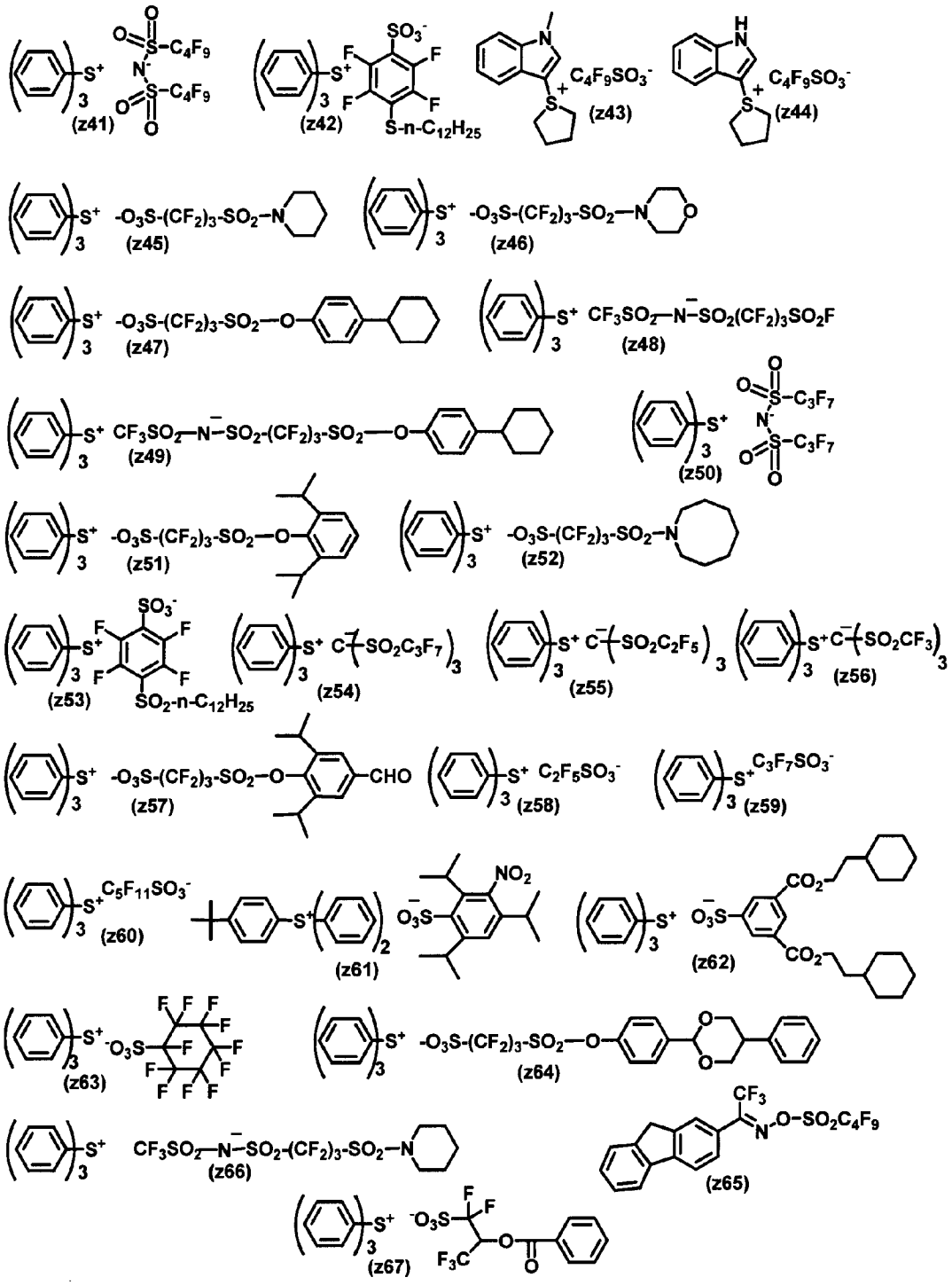
[0327]

[化62]


(z1)
(z2)
(z3)
(z4)
(z5)
(z6)
(z7)
(z8)
(z9)
(z10)
(z11)
(z12)
(z13)
(z14)
(z15)
(z16)
(z17)
(z18)
(z19)
(z20)
(z21)
(z22)
(z23)
(z24)
(z25)
(z26)
(z27)
(z28)
(z29)
(z30)
(z31)
(z32)
(z33)
(z34)
(z35)
(z36)
(z37)
(z38)
(z39)
(z40)

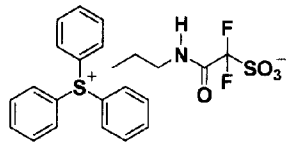
[0328]

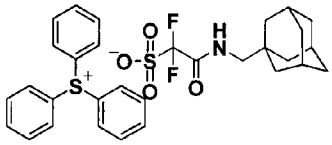
[化63]

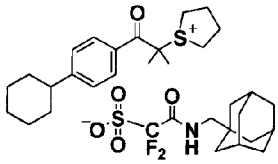

(z41)
(z42)
S-n-C12H25
C4F9SO3-
(z43)
(z44)
-O3S-(CF2)3-SO2-N
(z45)
(z46)
(z47)
CF3SO2-N-SO2(CF2)3SO2F
(z48)
(z49)
(z50)
(z51)
(z52)
SO2-n-C12H25
(z53)
(z54)
(z55)
(z56)
CHO
(z57)
C2F5SO3-
(z58)
C3F7SO3-
(z59)
C5F11SO3-
(z60)
(z61)
(z62)
(z63)
(z64)
CF3
O-SO2C4F9
(z65)
(z66)
(z67)

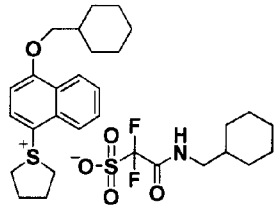
[0329]

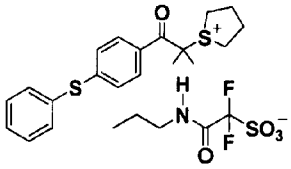
[化64]

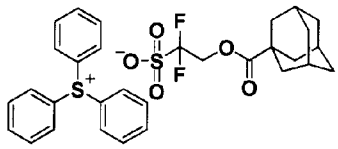

(z68)

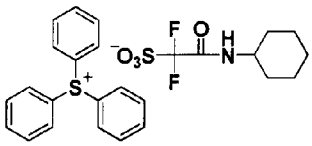

(z69)

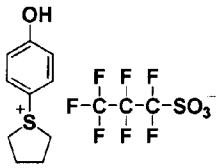

(z70)

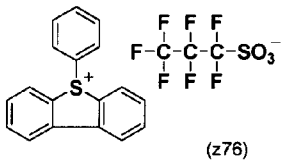

(z71)

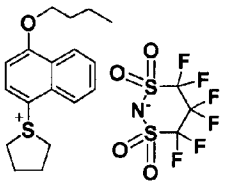

(z72)

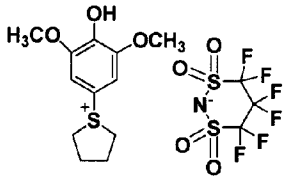

(z73)

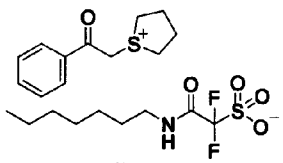

(z74)

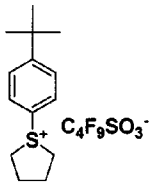

(z75)

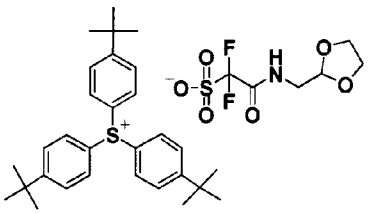

(z76)

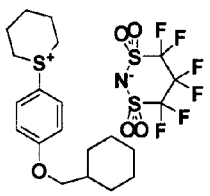

(z77)

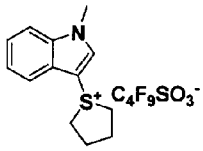

(z78)

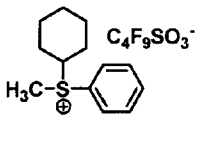

(z79)

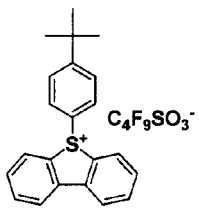

(z80)

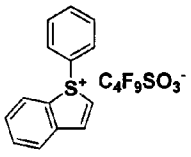

(z81)

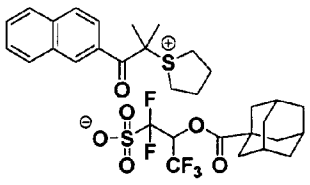

(z82)

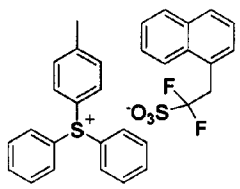

(z83)


(z84)


(z85)

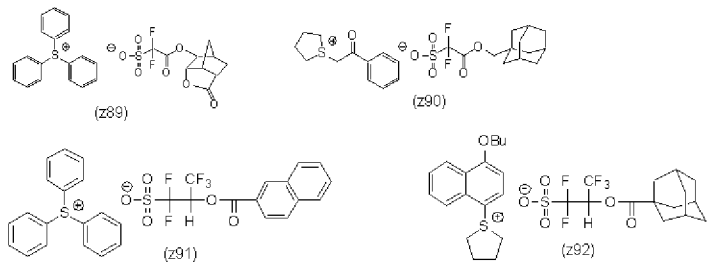

(z86)


(z87)

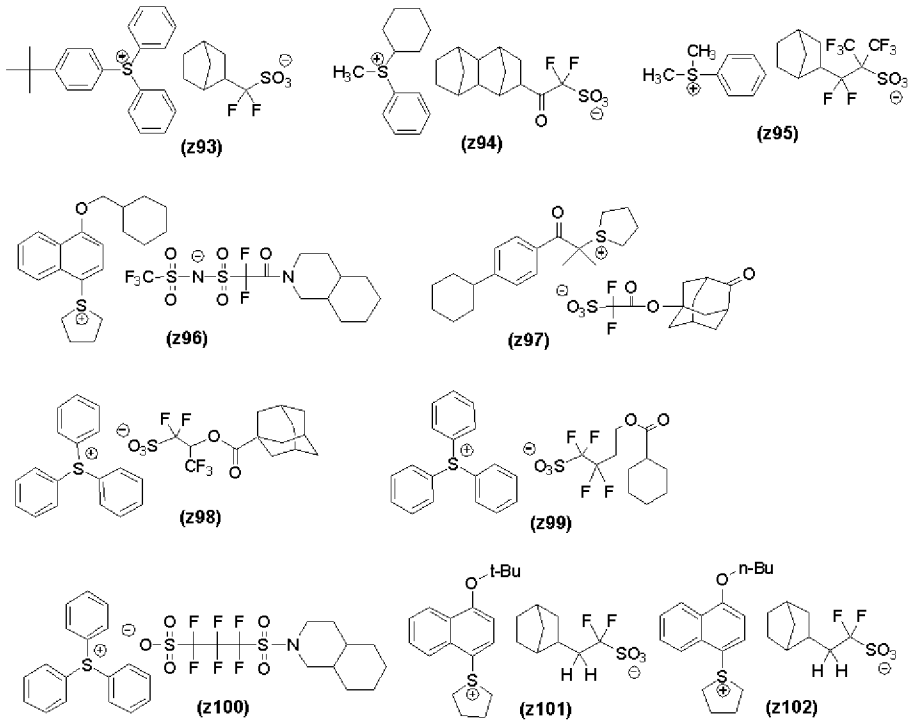

(z88)

[0330]

[化65]

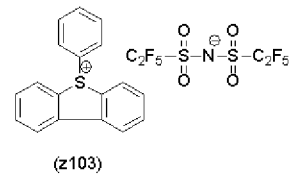


[0331] [化66]

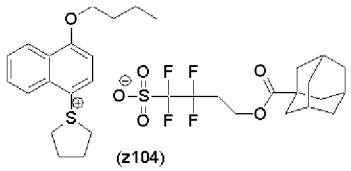


[0332]

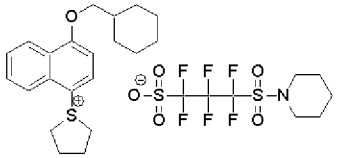
[化67]



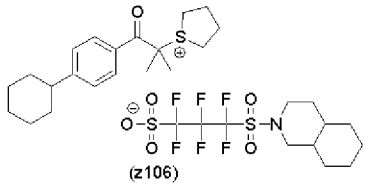
(z103)



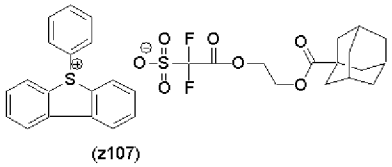
(z104)



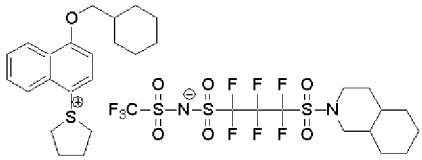
(z105)



(z106)

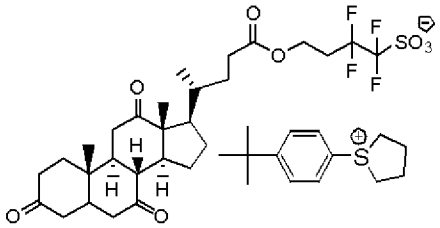


(z107)

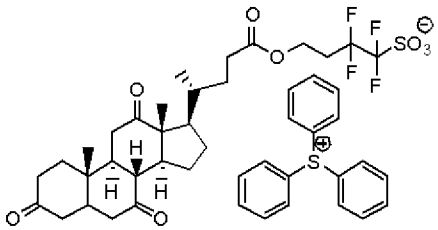


(z108)

[0333] [化68]

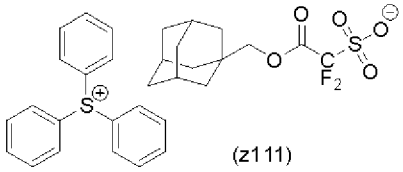


(z109)



(z110)

[0334] [化69]

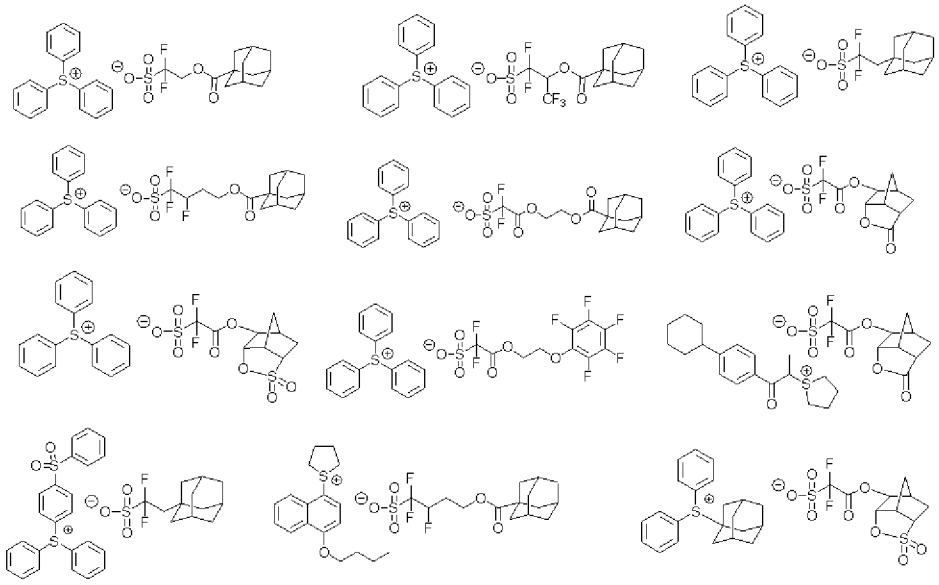


(z111)

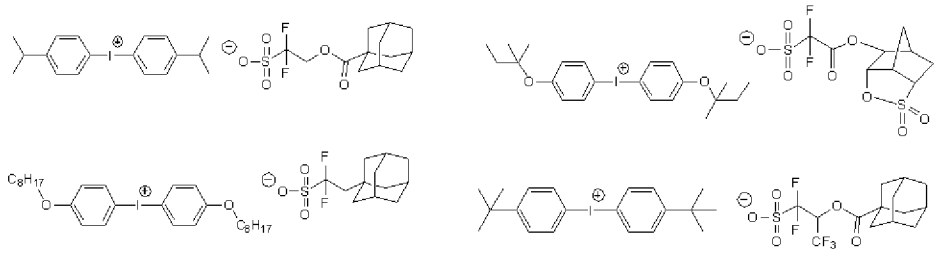
[0335] また、化合物（Ｂ）の内、上記一般式（Ｂ－１）～（Ｂ－３）のいずれかで表されるアニオンを有するものとして、特に好ましい例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0336]

[化70]



[0337] [化71]



[0338] 酸発生剤は、公知の方法で合成することができ、例えば、特開２００７－１６１７０７号公報、特開２０１０－１００５９５号公報の［０２００］～［０２１０］、国際公開第２０１１／０９３２８０号の［００５１］～［００５８］、国際公開第２００８／１５３１１０号の［０３８２］～［０３８５］、特開２００７－１６１７０７号公報等に記載の方法に準じて合成することができる。

酸発生剤は、１種類単独又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（上記一般式（ＺＩ－３）又は（ＺＩ－４）で表される場合は除く。）の組成物中の含有量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、０．１～３０質量％が好ましく、より好ましくは０．５～２５質量％、更に好ましく

は３～２０質量％、特に好ましくは３～１５質量％である。

また、酸発生剤が上記一般式（ＺＩ－３）又は（ＺＩ－４）により表される場合には、その含有量は、組成物の全固形分を基準として、５～３５質量％が好ましく、６～３０質量％がより好ましく、６～３０質量％が更に好ましく、６～２５質量％が特に好ましい。

[0339] ［４］溶剤（Ｃ）

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する際に使用することができる溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数４～１０）、環を有しても良いモノケトン化合物（好ましくは炭素数４～１０）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルビン酸アルキル等の有機溶剤を挙げることができる。

これらの溶剤の具体例は、米国特許出願公開２００８／０１８７８６０号明細書［０４４１］～［０４５５］に記載のものを挙げることができる。

[0340] 本発明においては、有機溶剤として構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。

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

グリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、２－ヘプタノンが最も好ましい。

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比（質量）は、１／９９～９９／１、好ましくは１０／９０～９０／１０、更に好ましくは２０／８０～６０／４０である。水酸基を含有しない溶剤を５０質量％以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

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

[0341] ［５］疎水性樹脂（Ｄ）

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、特に液浸露光に適用する際、疎水性樹脂（以下、「疎水性樹脂（Ｄ）」又は単に「樹脂（Ｄ）」ともいう）を含有してもよい。なお、疎水性樹脂（Ｄ）は前記樹脂（Ａ）とは異なることが好ましい。

これにより、膜表層に疎水性樹脂（Ｄ）が偏在化し、液浸媒体が水の場合、水に対するレジスト膜表面の静的／動的な接触角を向上させ、液浸液追随性を向上させることができる。また、本発明のパターン形成方法をＥＵＶ露光で行う場合、いわゆるアウトガス抑制等を期待して疎水性樹脂（Ｄ）を適用することも可能である。

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

[0342] 疎水性樹脂（Ｄ）は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“珪素原子”、及び、“樹脂の側鎖部分に含有されたCH_3部分構造”のいずれか１種以上を有することが好ましく、２種以上を有することが更に好ましい。

[0343] 疎水性樹脂（Ｄ）が、フッ素原子及び／又は珪素原子を含む場合、疎水性

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

[0344] 疎水性樹脂（Ｄ）がフッ素原子を含んでいる場合、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

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

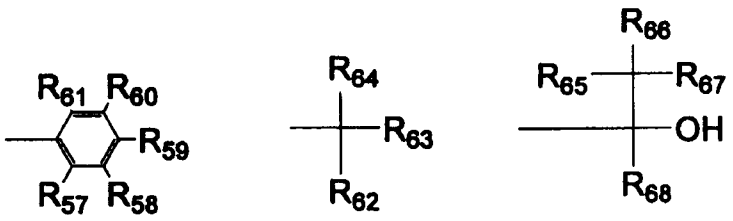
フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換された単環又は多環のシクロアルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

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

[0345] フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、及びフッ素原子を有するアリール基として、好ましくは、下記一般式（Ｆ２）～（Ｆ４）で表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0346]

[化72]



(F2) (F3) (F4)

[0347] 一般式（Ｆ２）～（Ｆ４）中、

R_{57}～R_{68}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基（直鎖若しくは分岐）を表す。但し、R_{57}～R_{61}少なくとも１つ、R_{62}～R_{64}の少なくとも１つ、及びR_{65}～R_{68}の少なくとも１つは、それぞれ独立に、フッ素原子又は少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基（好ましくは炭素数１～４）を表す。

R_{57}～R_{61}及びR_{65}～R_{67}は、全てがフッ素原子であることが好ましい。R_{62}、R_{63}及びR_{68}は、少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基（好ましくは炭素数１～４）が好ましく、炭素数１～４のパーフルオロアルキル基であることが更に好ましい。R_{62}とR_{63}は、互いに連結して環を形成してもよい。

[0348] 一般式（Ｆ２）で表される基の具体例としては、例えば、ｐ－フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、３，５－ジ（トリフルオロメチル）フェニル基等が挙げられる。

一般式（Ｆ３）で表される基の具体例としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロプロピル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロブチル基、ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ヘキサフルオロ（２－メチル）イソプロピル基、ノナフルオロブチル基、オクタフルオロイソブチル基、ノナフルオロヘキシル基、ノナフルオロ－ｔ－ブ

チル基、パーフルオロイソペンチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロ（トリメチル）ヘキシル基、２，２，３，３－テトラフルオロシクロブチル基、パーフルオロシクロヘキシル基などが挙げられる。ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ヘキサフルオロ（２－メチル）イソプロピル基、オクタフルオロイソブチル基、ノナフルオロ－ｔ－ブチル基、パーフルオロイソペンチル基が好ましく、ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基が更に好ましい。

一般式（Ｆ４）で表される基の具体例としては、例えば、－Ｃ（CF_3）$_2$ＯＨ、－Ｃ（C_2F_5）$_2$ＯＨ、－Ｃ（CF_3）（CH_3）ＯＨ、－ＣＨ（CF_3）ＯＨ等が挙げられ、－Ｃ（CF_3）$_2$ＯＨが好ましい。

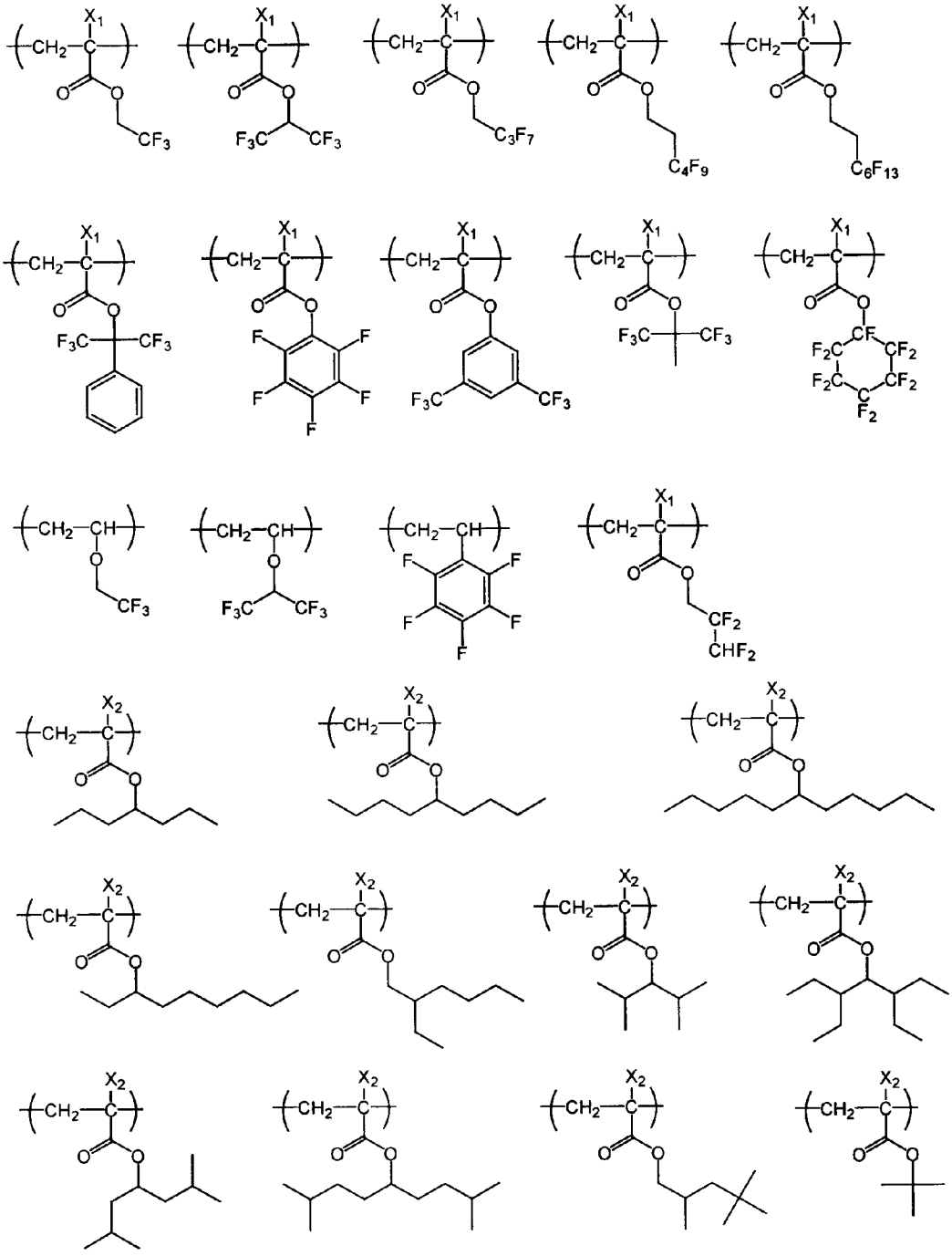
[0349] フッ素原子を含む部分構造は、主鎖に直接結合しても良く、更に、アルキレン基、フェニレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合及びウレイレン結合よりなる群から選択される基、或いはこれらの２つ以上を組み合わせた基を介して主鎖に結合しても良い。

[0350] 以下、フッ素原子を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

具体例中、X_1は、水素原子、－CH_3、－Ｆ又は－CF_3を表す。X_2は、－Ｆ又は－CF_3を表す。

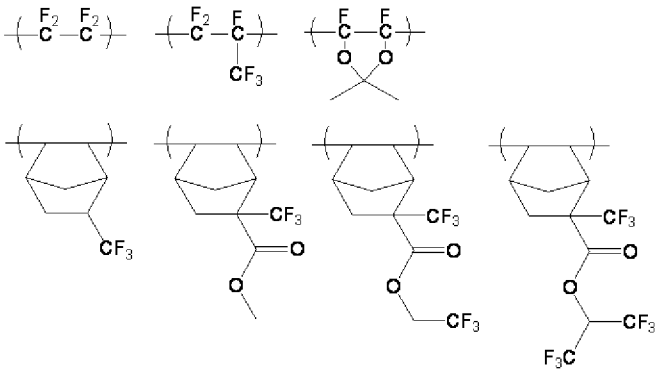
[0351]

[化73]



[0352]

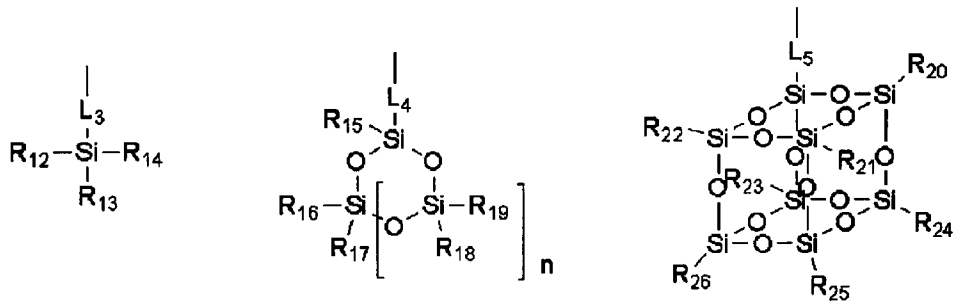
[化74]



[0353] 疎水性樹脂（Ｄ）は、珪素原子を含有してもよい。珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造（好ましくはトリアルキルシリル基）、又は環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

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

[0354] [化75]



(CS-1) (CS-2) (CS-3)

[0355] 一般式（ＣＳ－１）～（ＣＳ－３）に於いて、

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

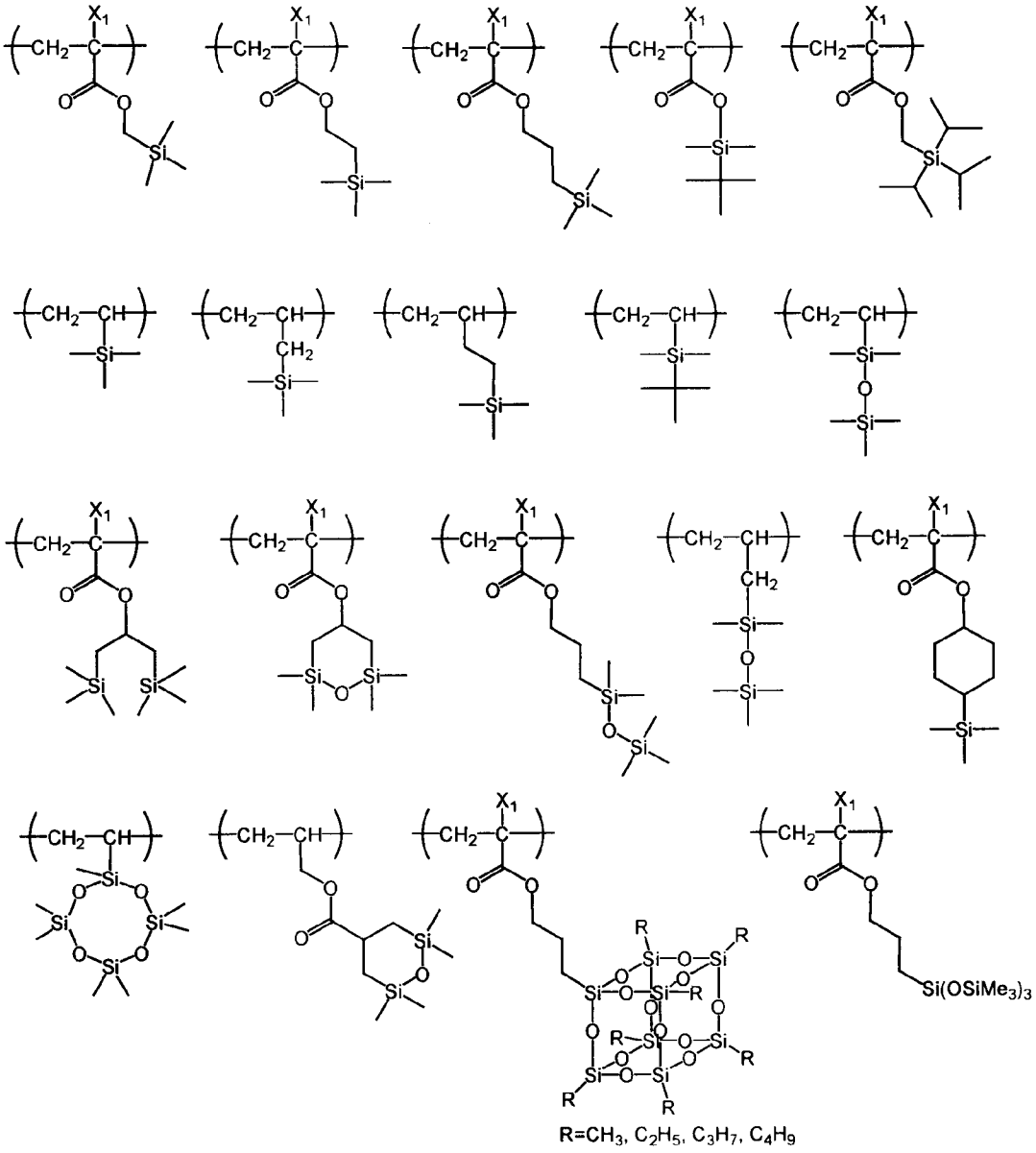
L_3～L_5は、単結合又は２価の連結基を表す。２価の連結基としては、アルキレン基、フェニレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、及びウレア結合よりなる群

から選択される単独或いは２つ以上の組み合わせ（好ましくは総炭素数１２以下）が挙げられる。

ｎは、１～５の整数を表す。ｎは、好ましくは、２～４の整数である。

[0356] 以下、一般式（ＣＳ－１）～（ＣＳ－３）で表される基を有する繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、具体例中、X_1は、水素原子、－CH_3、－Ｆ又は－CF_3を表す。

[0357] [化76]



[0358] また、上記したように、疎水性樹脂（Ｄ）は、側鎖部分にCH_3部分構造を

含むことも好ましい。

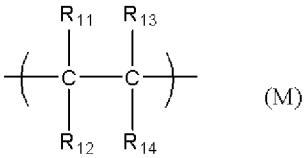
ここで、前記樹脂（Ｄ）中の側鎖部分が有するＣＨ$_3$部分構造（以下、単に「側鎖ＣＨ$_3$部分構造」ともいう）には、エチル基、プロピル基等が有するＣＨ$_3$部分構造を包含するものである。

一方、樹脂（Ｄ）の主鎖に直接結合しているメチル基（例えば、メタクリル酸構造を有する繰り返し単位のα－メチル基）は、主鎖の影響により樹脂（Ｄ）の表面偏在化への寄与が小さいため、本発明におけるＣＨ$_3$部分構造に包含されないものとする。

[0359] より具体的には、樹脂（Ｄ）が、例えば、下記一般式（Ｍ）で表される繰り返し単位などの、炭素－炭素二重結合を有する重合性部位を有するモノマーに由来する繰り返し単位を含む場合であって、Ｒ$_{11}$～Ｒ$_{14}$がＣＨ$_3$「そのもの」である場合、そのＣＨ$_3$は、本発明における側鎖部分が有するＣＨ$_3$部分構造には包含されない。

一方、Ｃ－Ｃ主鎖から何らかの原子を介して存在するＣＨ$_3$部分構造は、本発明におけるＣＨ$_3$部分構造に該当するものとする。例えば、Ｒ$_{11}$がエチル基（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）である場合、本発明におけるＣＨ$_3$部分構造を「１つ」有するものとする。

[0360] [化77]



(M)

[0361] 上記一般式（Ｍ）中、

Ｒ$_{11}$～Ｒ$_{14}$は、各々独立に、側鎖部分を表す。

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

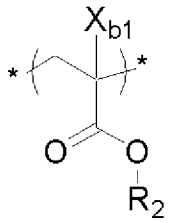
Ｒ$_{11}$～Ｒ$_{14}$についての１価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、

シクロアルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基などが挙げられ、これらの基は、更に置換基を有していてもよい。

[0362] 疎水性樹脂（Ｄ）は、側鎖部分にＣＨ$_3$部分構造を有する繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましく、このような繰り返し単位として、下記一般式（ＩＩ）で表される繰り返し単位、及び、下記一般式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位（ｘ）を有していることがより好ましい。

[0363] 以下、一般式（ＩＩ）で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

[0364] [化78]



(II)

[0365] 上記一般式（ＩＩ）中、Ｘ$_{b1}$は水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、Ｒ$_2$は１つ以上のＣＨ$_3$部分構造を有する、酸に対して安定な有機基を表す。ここで、酸に対して安定な有機基は、より具体的には、前記樹脂（Ａ）において説明した“酸の作用により分解して極性基を生じる基”を有さない有機基であることが好ましい。

[0366] Ｘ$_{b1}$のアルキル基は、炭素数１～４のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基又はトリフルオロメチル基等が挙げられるが、メチル基であることが好ましい。

Ｘ$_{b1}$は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0367] Ｒ$_2$としては、１つ以上のＣＨ$_3$部分構造を有する、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、及び、アラルキル基が挙げられる。上記のシクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、及び、アラルキル基は、更に、置換基としてアルキル基を有していても良い。

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

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

[0368] R_2に於ける、１つ以上のCH_3部分構造を有するアルキル基としては、炭素数３～２０の分岐のアルキル基が好ましい。

[0369] R_2に於ける、１つ以上のCH_3部分構造を有するシクロアルキル基は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数５以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は６～３０個が好ましく、特に炭素数７～２５個が好ましい。

R_2に於ける、１つ以上のCH_3部分構造を有するアルケニル基としては、炭素数１～２０の直鎖又は分岐のアルケニル基が好ましく、分岐のアルケニル基がより好ましい。

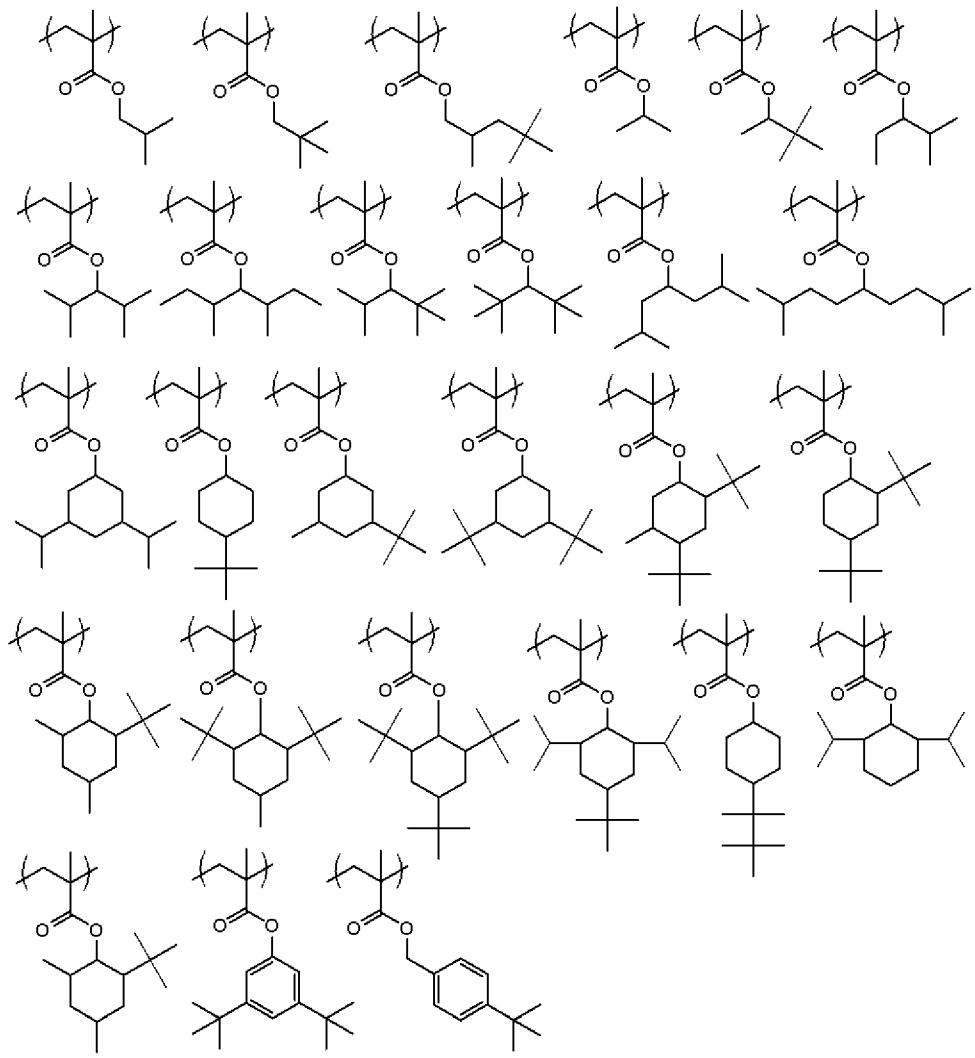
R_2に於ける、１つ以上のCH_3部分構造を有するアリール基としては、炭素数６～２０のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができ、好ましくはフェニル基である。

R_2に於ける、１つ以上のCH_3部分構造を有するアラルキル基としては、炭素数７～１２のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

[0370] 一般式（ＩＩ）で表される繰り返し単位の好ましい具体例を以下に挙げる。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

[0371]

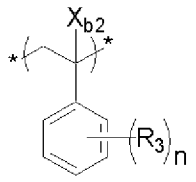
[化79]



[0372] 一般式（ＩＩ）で表される繰り返し単位は、酸に安定な（非酸分解性の）繰り返し単位であることが好ましく、具体的には、酸の作用により分解して、極性基を生じる基を有さない繰り返し単位であることが好ましい。

[0373] 以下、一般式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

[0374] [化80]



(III)

[0375] 上記一般式（ＩＩＩ）中、X_{b2}は水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、R_3は１つ以上のCH_3部分構造を有する、酸に対して安定な有機基を表し、ｎは１から５の整数を表す。

[0376] X_{b2}のアルキル基は、炭素数１～４のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基又はトリフルオロメチル基等が挙げられるが、水素原子である事が好ましい。

X_{b2}は、水素原子であることが好ましい。

[0377] R_3は、酸に対して安定な有機基であるため、より具体的には、記樹脂（Ａ）において説明した“酸の作用により分解して極性基を生じる基”を有さない有機基であることが好ましい。

[0378] R_3としては、１つ以上のCH_3部分構造を有する、アルキル基が挙げられる。

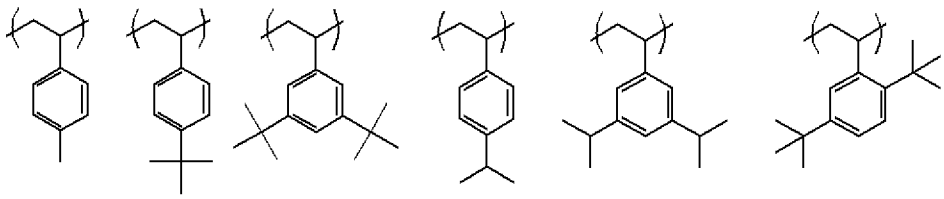
R_3としての１つ以上のCH_3部分構造を有する酸に安定な有機基は、CH_3部分構造を１個以上１０個以下有することが好ましく、１個以上８個以下有することがより好ましく、１個以上４個以下有することが更に好ましい。

[0379] R_3に於ける、１つ以上のCH_3部分構造を有するアルキル基としては、炭素数３～２０の分岐のアルキル基が好ましい。

[0380] ｎは１から５の整数を表し、１～３の整数を表すことがより好ましく、１又は２を表すことが更に好ましい。

[0381] 一般式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位の好ましい具体例を以下に挙げる。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

[0382] [化81]



[0383] 一般式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位は、酸に安定な（非酸分解性の）繰り返し単位であることが好ましく、具体的には、酸の作用により分解して、極性基を生じる基を有さない繰り返し単位であることが好ましい。

[0384] 樹脂（Ｄ）が、側鎖部分にCH_3部分構造を含む場合であり、更に、特にフッ素原子及び珪素原子を有さない場合、一般式（ＩＩ）で表される繰り返し単位、及び、一般式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位（ｘ）の含有量は、樹脂（Ｄ）の全繰り返し単位に対して、９０モル％以上であることが好ましく、９５モル％以上であることがより好ましい。前記含有量は、樹脂（Ｄ）の全繰り返し単位に対して、通常、１００モル％以下である。

[0385] 樹脂（Ｄ）が、一般式（ＩＩ）で表される繰り返し単位、及び、一般式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位（ｘ）を、樹脂（Ｄ）の全繰り返し単位に対し、９０モル％以上で含有することにより、樹脂（Ｄ）の表面自由エネルギーが増加する。その結果として、樹脂（Ｄ）がレジスト膜の表面に偏在しにくくなり、水に対するレジスト膜の静的／動的接触角を確実に向上させて、液浸液追随性を向上させることができる。

[0386] また、疎水性樹脂（Ｄ）は、（ｉ）フッ素原子及び／又は珪素原子を含む場合においても、（ｉｉ）側鎖部分にCH_3部分構造を含む場合においても、下記（ｘ）～（ｚ）の群から選ばれる基を少なくとも１つを有していてもよい。

（ｘ）酸基、

（ｙ）ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基、

（ｚ）酸の作用により分解する基

[0387] 酸基（ｘ）としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基等が挙げら

れる。

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

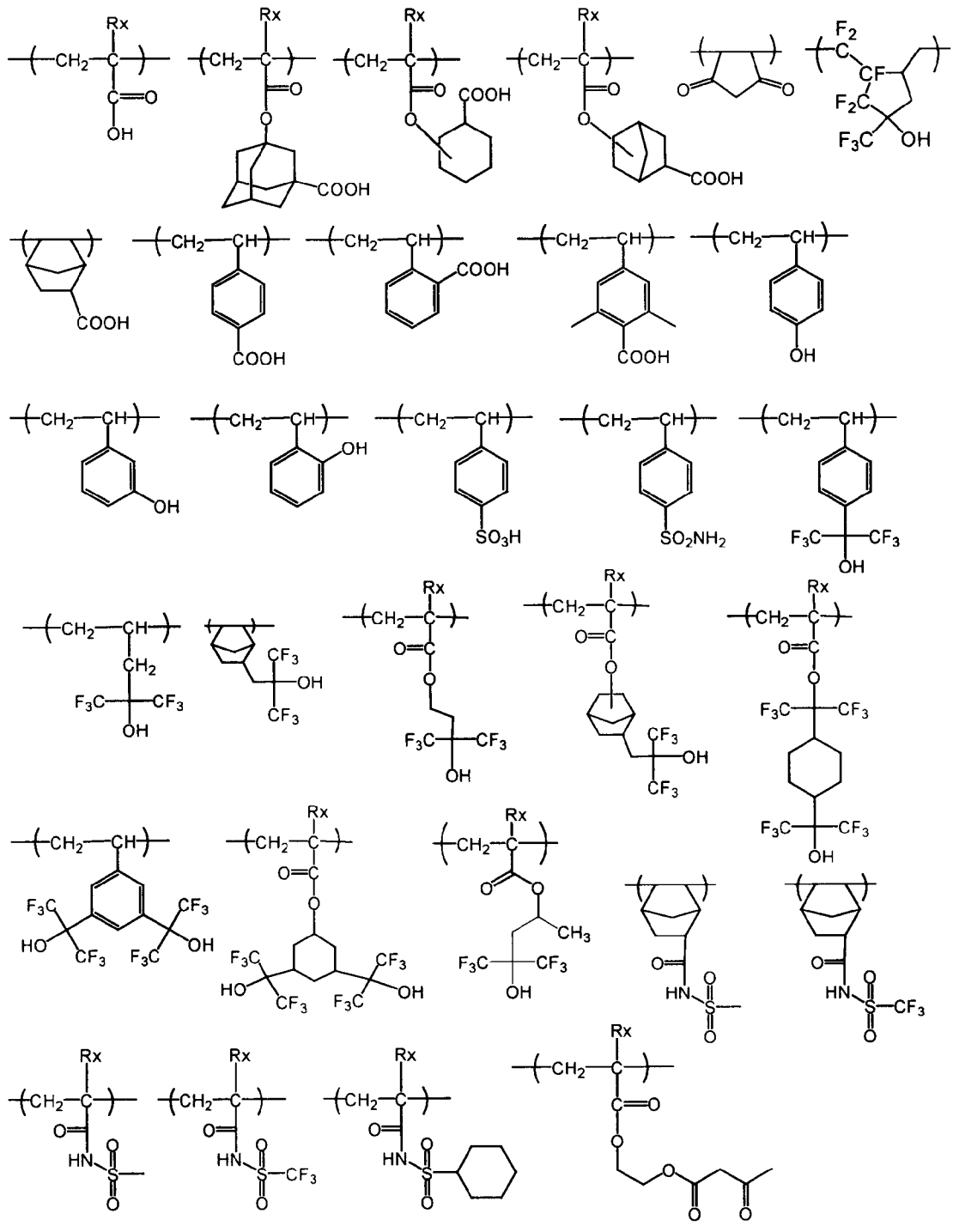
[0388] 酸基（ｘ）を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に、直接、酸基が結合している繰り返し単位、或いは、連結基を介して樹脂の主鎖に酸基が結合している繰り返し単位などが挙げられ、更には酸基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入することもでき、いずれの場合も好ましい。酸基（ｘ）を有する繰り返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していても良い。

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

[0389] 酸基（ｘ）を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。式中、Ｒｘは水素原子、CH_3、CF_3、又は、CH_2OHを表す。

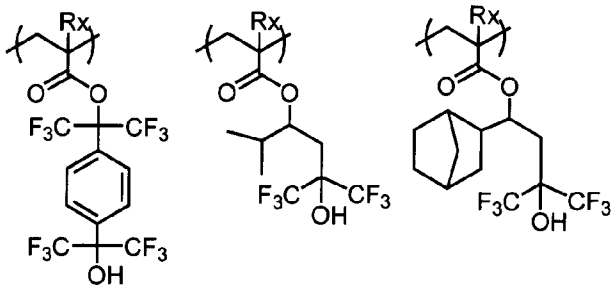
[0390]

[化82]



[0391]

[化83]



[0392] ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基（ｙ）としては、ラクトン構造を有する基が特に好ましい。

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

[0393] ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、例えば、先に酸分解性樹脂（Ａ）の項で説明したラクトン構造を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。

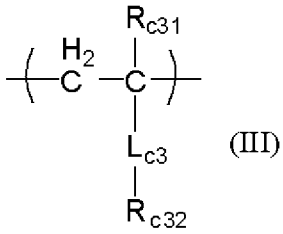
[0394] ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基を有する繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂（Ｄ）中の全繰り返し単位を基準として、１～１００モル％であることが好ましく、３～９８モル％であることがより好ましく、５～９５モル％であることが更に好ましい。

[0395] 疎水性樹脂（Ｄ）に於ける、酸の作用により分解する基（ｚ）を有する繰り返し単位は、樹脂（Ａ）で挙げた酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。酸の作用により分解する基（ｚ）を有する繰り返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していても良い。疎水性樹脂（Ｄ）に於ける、酸の作用により分解する基（ｚ）を有する繰り

返し単位の含有量は、樹脂（Ｄ）中の全繰り返し単位に対し、１～８０モル％が好ましく、より好ましくは１０～８０モル％、更に好ましくは２０～６０モル％である。

[0396] 疎水性樹脂（Ｄ）は、更に、下記一般式（ＩＩＩ）で表される繰り返し単位を有していてもよい。

[0397] [化84]



(III)

[0398] 一般式（ＩＩＩ）に於いて、

R_{c31}は、水素原子、アルキル基（フッ素原子等で置換されていても良い）、シアノ基又は－CH_2－Ｏ－Rac_2基を表す。式中、Rac_2は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。R_{c31}は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

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

L_{c3}は、単結合又は２価の連結基を表す。

[0399] 一般式（ＩＩＩ）に於ける、R_{c32}のアルキル基は、炭素数３～２０の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

シクロアルキル基は、炭素数３～２０のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数３～２０のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数３～２０のシクロアルケニル基が好ましい。

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

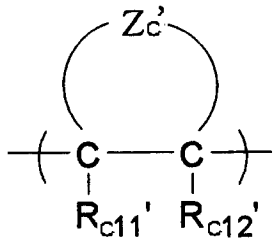
R_{c32}は無置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

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

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

[0400] 疎水性樹脂（Ｄ）は、更に、下記一般式（ＣＩＩ－ＡＢ）で表される繰り返し単位を有することも好ましい。

[0401] [化85]



（ＣＩＩ－ＡＢ）

[0402] 式（ＣＩＩ－ＡＢ）中、

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

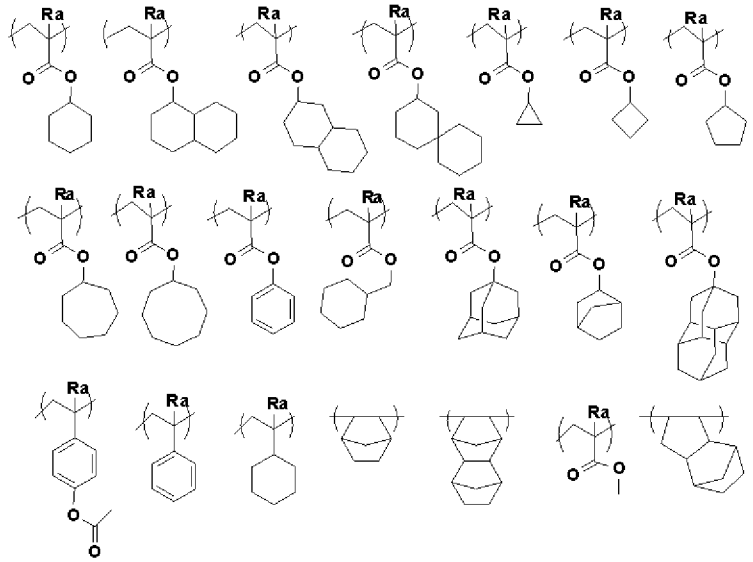
Ｚｃ’は、結合した２つの炭素原子（Ｃ－Ｃ）を含み、脂環式構造を形成するための原子団を表す。

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

[0403] 以下に一般式（ＣＩＩＩ）、（ＣＩＩ－ＡＢ）で表される繰り返し単位の具

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、Ｒａは、Ｈ、CH_3、CH_2OH、CF_3又はＣＮを表す。

[0404] [化86]



[0405] 疎水性樹脂（Ｄ）がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有量は、疎水性樹脂（Ｄ）の重量平均分子量に対し、５～８０質量％であることが好ましく、１０～８０質量％であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位は、疎水性樹脂（Ｄ）に含まれる全繰り返し単位中１０～１００モル％であることが好ましく、３０～１００モル％であることがより好ましい。

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

[0406] 一方、特に樹脂（Ｄ）が側鎖部分にCH_3部分構造を含む場合においては、樹脂（Ｄ）が、フッ素原子及び珪素原子を実質的に含有しない形態も好ましく、この場合、具体的には、フッ素原子又は珪素原子を有する繰り返し単位の含有量が、樹脂（Ｄ）中の全繰り返し単位に対して５モル％以下であるこ

とが好ましく、３モル％以下であることがより好ましく、１モル％以下であることが更に好ましく、理想的には０モル％、すなわち、フッ素原子及び珪素原子を含有しない。また、樹脂（Ｄ）は、炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれる原子のみによって構成された繰り返し単位のみで実質的に構成されることが好ましい。より具体的には、炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれる原子のみによって構成された繰り返し単位が、樹脂（Ｄ）の全繰り返し単位中９５モル％以上であることが好ましく、９７モル％以上であることがより好ましく、９９モル％以上であることが更に好ましく、理想的には１００モル％である。

[0407] 疎水性樹脂（Ｄ）の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは１，０００～１００，０００で、より好ましくは１，０００～５０，０００、更により好ましくは２，０００～１５，０００である。

また、疎水性樹脂（Ｄ）は、１種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

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

[0408] 疎水性樹脂（Ｄ）は、樹脂（Ａ）同様、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が０．０１～５質量％であることが好ましく、より好ましくは０．０１～３質量％、０．０５～１質量％が更により好ましい。それにより、液中異物や感度等の経時変化のない感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が得られる。また、解像度、レジスト形状、レジストパターンの側壁、ラフネスなどの点から、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ、分散度ともいう）は、１～５の範囲が好ましく、より好ましくは１～３、更に好ましくは１～２の範囲である。

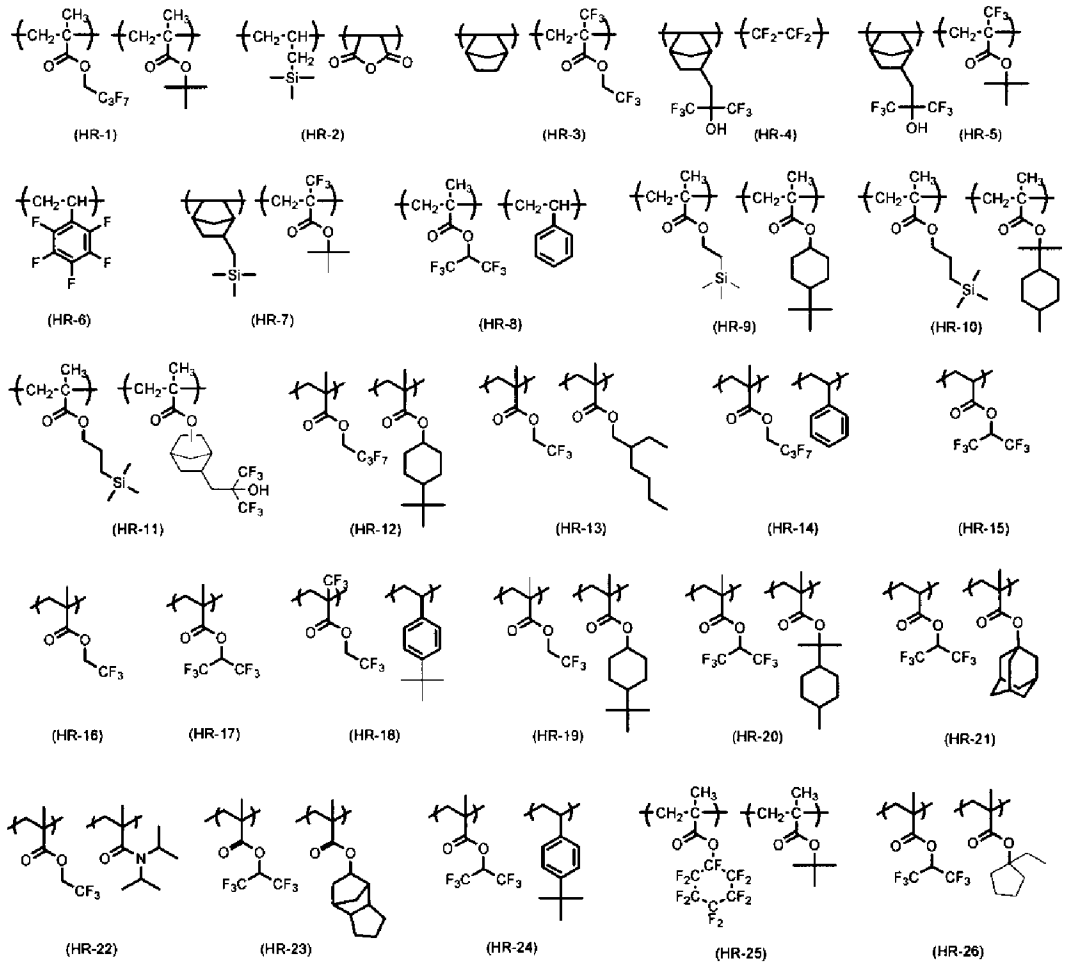
[0409] 疎水性樹脂（Ｄ）は、各種市販品を利用することもできるし、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重

合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を１～１０時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。

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

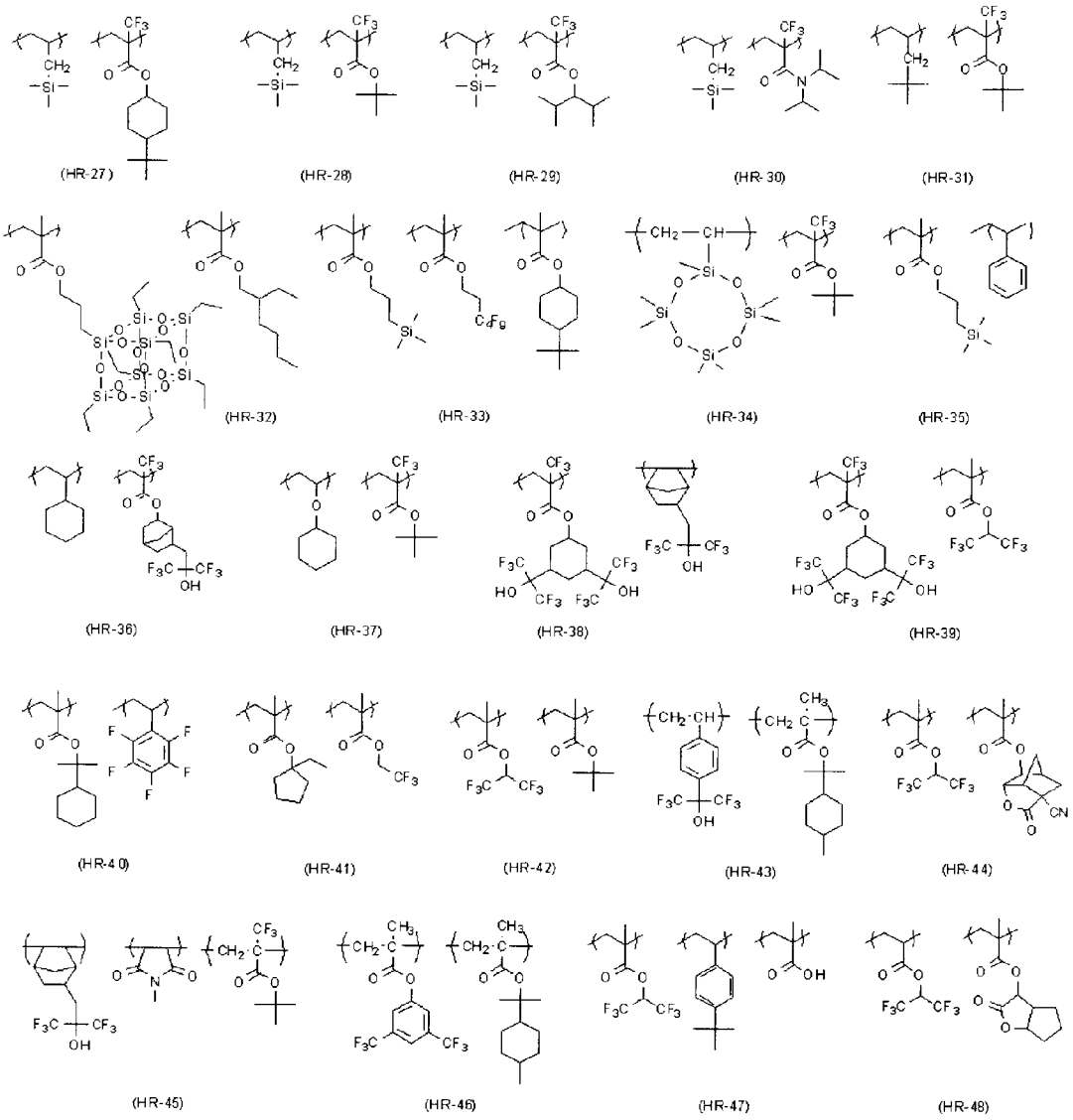
[0410] 以下に疎水性樹脂（Ｄ）の具体例を示す。また、下記表に、各樹脂における繰り返し単位のモル比（各繰り返し単位と左から順に対応）、重量平均分子量、分散度を示す。

[0411] [化87]



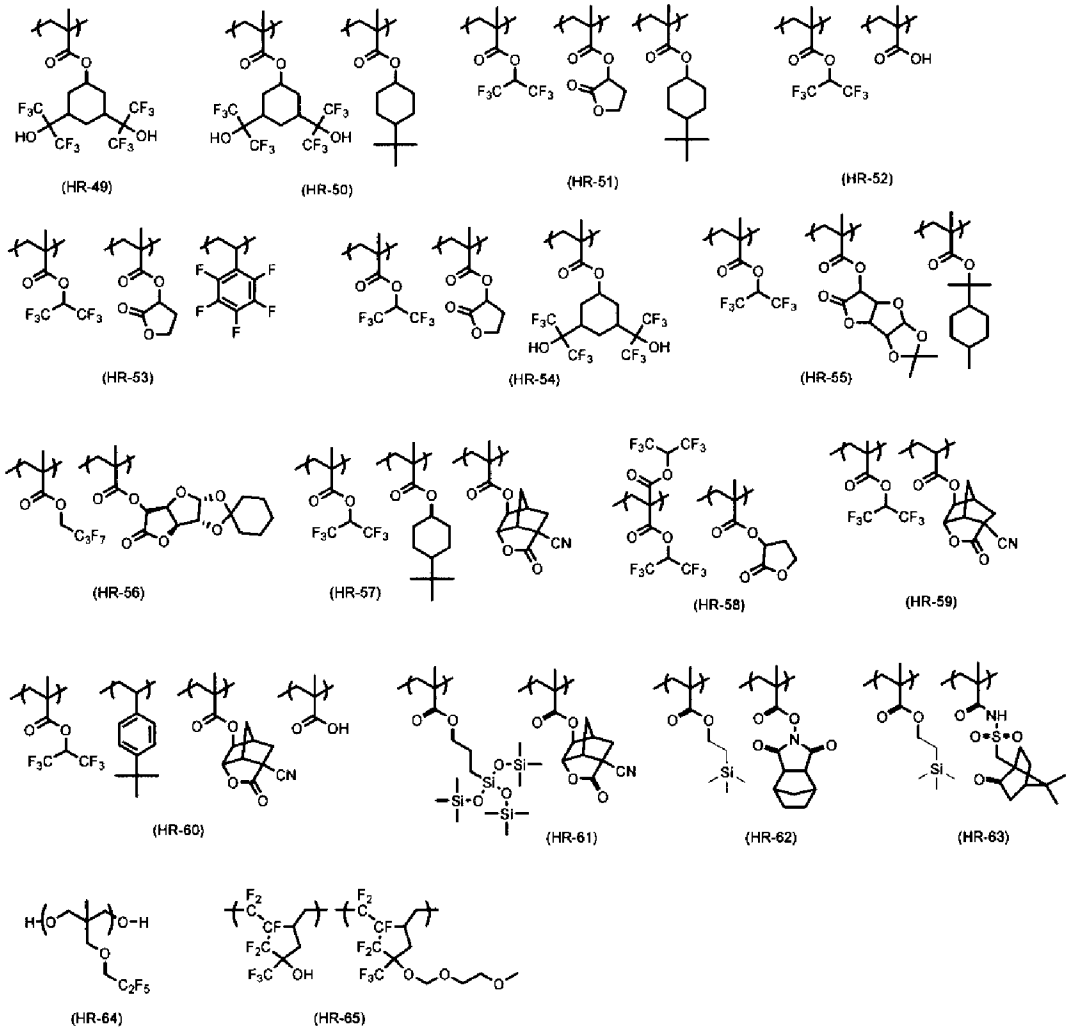
[0412]

[化88]


(HR-27)
(HR-28)
(HR-29)
(HR-30)
(HR-31)
(HR-32)
(HR-33)
(HR-34)
(HR-35)
(HR-36)
(HR-37)
(HR-38)
(HR-39)
(HR-40)
(HR-41)
(HR-42)
(HR-43)
(HR-44)
(HR-45)
(HR-46)
(HR-47)
(HR-48)

[0413]

[化89]


(HR-49)
(HR-50)
(HR-51)
(HR-52)
(HR-53)
(HR-54)
(HR-55)
(HR-56)
(HR-57)
(HR-58)
(HR-59)
(HR-60)
(HR-61)
(HR-62)
(HR-63)
(HR-64)
(HR-65)

[0414]

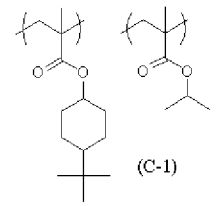
[表1]

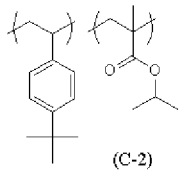
樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-1	50/50	4900	1.4
HR-2	50/50	5100	1.6
HR-3	50/50	4800	1.5
HR-4	50/50	5300	1.6
HR-5	50/50	4500	1.4
HR-6	100	5500	1.6
HR-7	50/50	5800	1.9
HR-8	50/50	4200	1.3
HR-9	50/50	5500	1.8
HR-10	40/60	7500	1.6
HR-11	70/30	6600	1.8
HR-12	40/60	3900	1.3
HR-13	50/50	9500	1.8
HR-14	50/50	5300	1.6
HR-15	100	6200	1.2
HR-16	100	5600	1.6
HR-17	100	4400	1.3
HR-18	50/50	4300	1.3
HR-19	50/50	6500	1.6
HR-20	30/70	6500	1.5
HR-21	50/50	6000	1.6
HR-22	50/50	3000	1.2
HR-23	50/50	5000	1.5
HR-24	50/50	4500	1.4
HR-25	30/70	5000	1.4
HR-26	50/50	5500	1.6
HR-27	50/50	3500	1.3
HR-28	50/50	6200	1.4
HR-29	50/50	6500	1.6
HR-30	50/50	6500	1.6
HR-31	50/50	4500	1.4
HR-32	30/70	5000	1.6
HR-33	30/30/40	6500	1.8
HR-34	50/50	4000	1.3
HR-35	50/50	6500	1.7

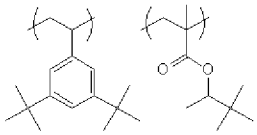
樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-36	50/50	6000	1.5
HR-37	50/50	5000	1.6
HR-38	50/50	4000	1.4
HR-39	20/80	6000	1.4
HR-40	50/50	7000	1.4
HR-41	50/50	6500	1.6
HR-42	50/50	5200	1.6
HR-43	50/50	6000	1.4
HR-44	70/30	5500	1.6
HR-45	50/20/30	4200	1.4
HR-46	30/70	7500	1.6
HR-47	40/58/2	4300	1.4
HR-48	50/50	6800	1.6
HR-49	100	6500	1.5
HR-50	50/50	6600	1.6
HR-51	30/20/50	6800	1.7
HR-52	95/5	5900	1.6
HR-53	40/30/30	4500	1.3
HR-54	50/30/20	6500	1.8
HR-55	30/40/30	7000	1.5
HR-56	60/40	5500	1.7
HR-57	40/40/20	4000	1.3
HR-58	60/40	3800	1.4
HR-59	80/20	7400	1.6
HR-60	40/40/15/5	4800	1.5
HR-61	60/40	5600	1.5
HR-62	50/50	5900	2.1
HR-63	80/20	7000	1.7
HR-64	100	5500	1.8
HR-65	50/50	9500	1.9

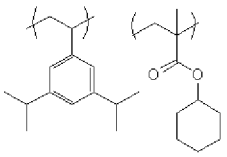
[0415]

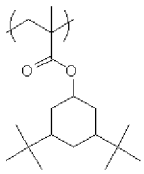
[化90]

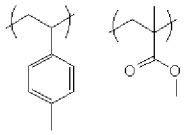

(C-1)

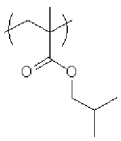

(C-2)

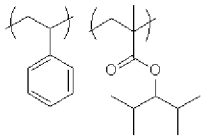

(C-3)

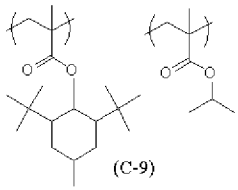

(C-4)

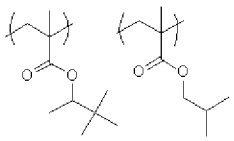

(C-5)

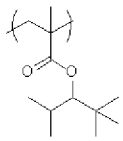

(C-6)

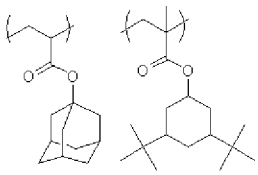

(C-7)

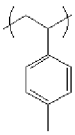

(C-8)

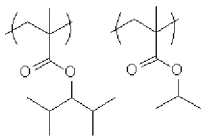

(C-9)

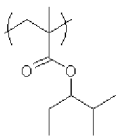

(C-10)

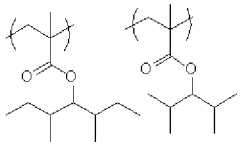

(C-11)


(C-12)


(C-13)

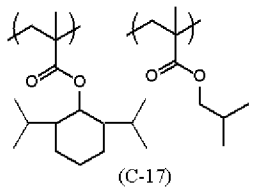

(C-14)


(C-15)

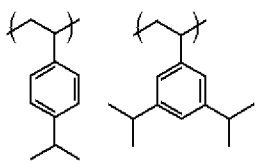

(C-16)

[0416]

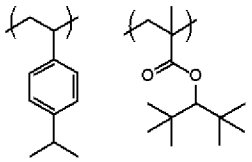
[化91]



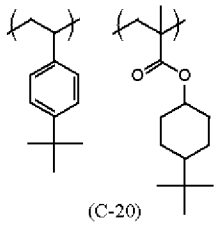
(C-17)



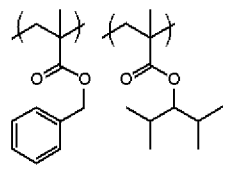
(C-18)



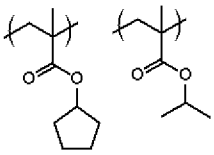
(C-19)



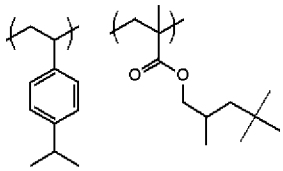
(C-20)



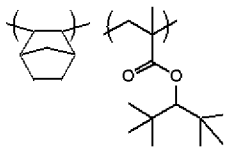
(C-21)



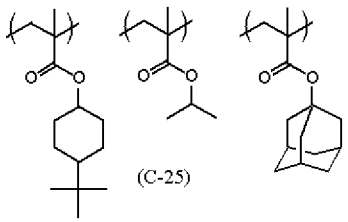
(C-22)



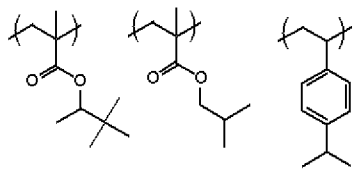
(C-23)



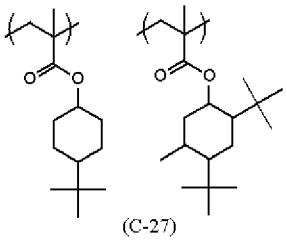
(C-24)



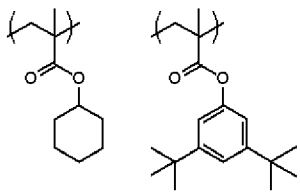
(C-25)



(C-26)



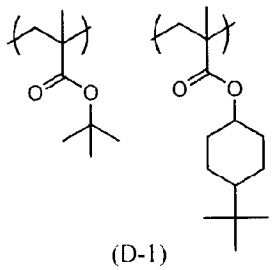
(C-27)



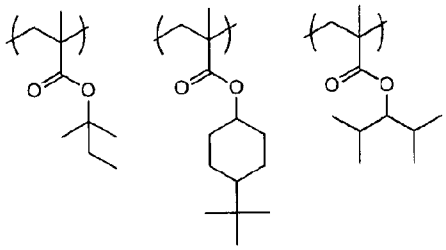
(C-28)

[0417]

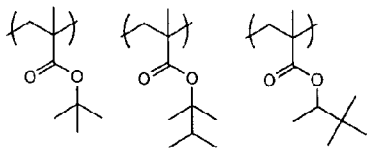
[化92]



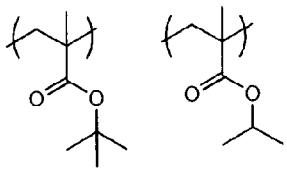
(D-1)



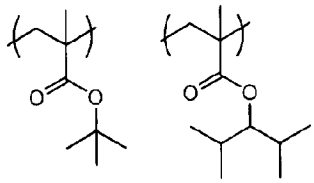
(D-2)



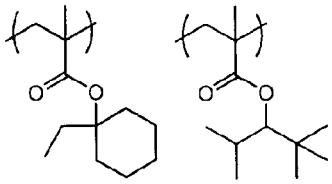
(D-3)



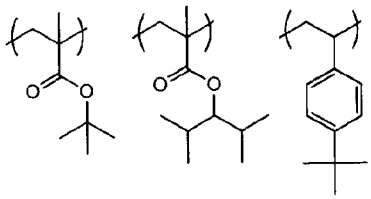
(D-4)



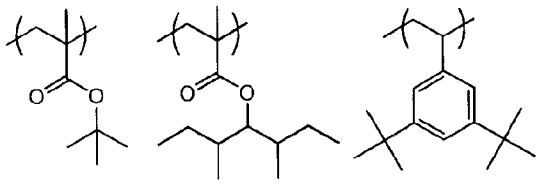
(D-5)



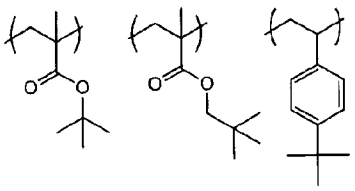
(D-6)



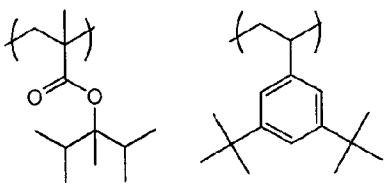
(D-7)



(D-8)



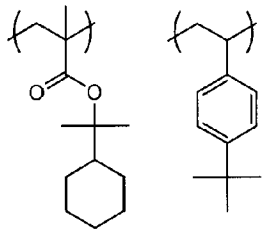
(D-9)



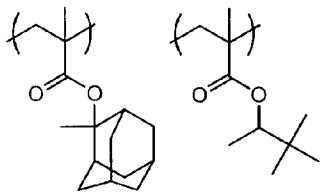
(D-10)

[0418]

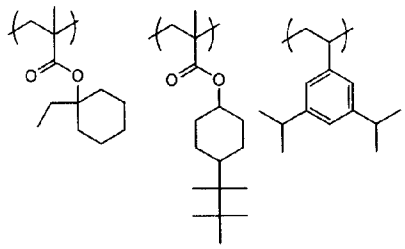
[化93]



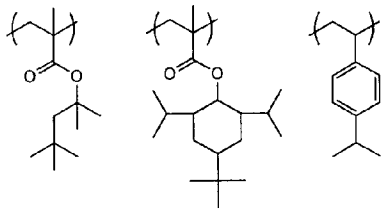
(D-11)



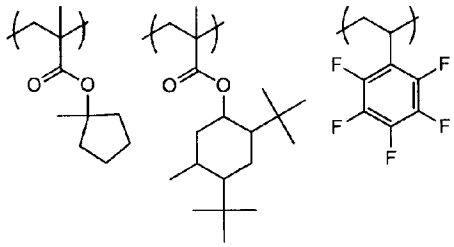
(D-12)



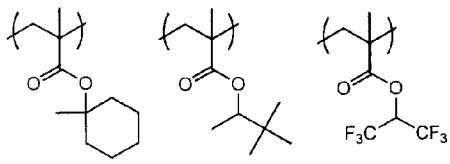
(D-13)



(D-14)



(D-15)



(D-16)

[0419]

[表2]

樹脂	組成	Mw	Mw／Mn
C－1	50／50	9600	1．74
C－2	60／40	34500	1．43
C－3	30／70	19300	1．69
C－4	90／10	26400	1．41
C－5	100	27600	1．87
C－6	80／20	4400	1．96
C－7	100	16300	1．83
C－8	5／95	24500	1．79
C－9	20／80	15400	1．68
C－10	50／50	23800	1．46
C－11	100	22400	1．57
C－12	10／90	21600	1．52
C－13	100	28400	1．58
C－14	50／50	16700	1．82
C－15	100	23400	1．73
C－16	60／40	18600	1．44
C－17	80／20	12300	1．78
C－18	40／60	18400	1．58
C－19	70／30	12400	1．49
C－20	50／50	23500	1．94
C－21	10／90	7600	1．75
C－22	5／95	14100	1．39
C－23	50／50	17900	1．61
C－24	10／90	24600	1．72
C－25	50／40／10	23500	1．65
C－26	60／30／10	13100	1．51
C－27	50／50	21200	1．84
C－28	10／90	19500	1．66

[0420]

[表3]

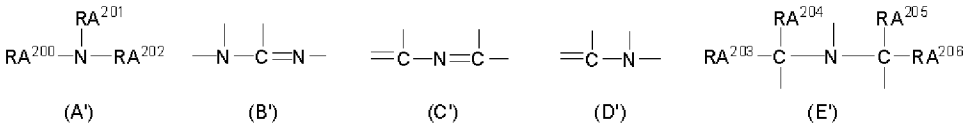
樹脂	組成	Mw	Mw／Mn
D－1	50／50	16500	1．72
D－2	10／50／40	18000	1．77
D－3	5／50／45	27100	1．69
D－4	20／80	26500	1．79
D－5	10／90	24700	1．83
D－6	10／90	15700	1．99
D－7	5／90／5	21500	1．92
D－8	5／60／35	17700	2．10
D－9	35／35／30	25100	2．02
D－10	70／30	19700	1．85
D－11	75／25	23700	1．80
D－12	10／90	20100	2．02
D－13	5／35／60	30100	2．17
D－14	5／45／50	22900	2．02
D－15	15／75／10	28600	1．81
D－16	25／55／20	27400	1．87

[0421] ［６］塩基性化合物（Ｎ）

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、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、塩基性化合物（Ｎ）を含有していてもよい。

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

[0422] [化94]



[0423] 一般式（Ａ’）と（Ｅ’）において、

ＲＡ^{200}、ＲＡ^{201}及びＲＡ^{202}は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数１～２０）、シクロアルキル基（好ましくは

炭素数３～２０）又はアリール基（炭素数６～２０）を表し、ここで、ＲＡ^{201}とＲＡ^{202}は、互いに結合して環を形成してもよい。ＲＡ^{203}、ＲＡ^{204}、ＲＡ^{205}及びＲＡ^{206}は、同一でも異なってもよく、アルキル基（好ましくは炭素数１～２０）を表す。

上記アルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基を有するアルキル基としては、炭素数１～２０のアミノアルキル基、炭素数１～２０のヒドロキシアルキル基又は炭素数１～２０のシアノアルキル基が好ましい。

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

[0424] 塩基性化合物（Ｎ）の好ましい具体例としては、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジン等を挙げることができ、更に好ましい具体例としては、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

[0425] イミダゾール構造を有する化合物としては、イミダゾール、２、４、５－トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等が挙げられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては、１、４－ジアザビシクロ［２，２，２］オクタン、１、５－ジアザビシクロ［４，３，０］ノナ－５－エン、１、８－ジアザビシクロ［５，４，０］ウンデカ－７－エン等が挙げられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としては、トリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、２－オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス（ｔ－ブチルフェニル）スルホニウムヒドロキシド、ビス（ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフェニウムヒドロキシド、２－オキソプロピルチオフェニウムヒドロキシ

ド等が挙げられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としては、オニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン－１－カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等が挙げられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ（ｎ－ブチル）アミン、トリ（ｎ－オクチル）アミン等を挙げることができる。アニリン構造を有する化合物としては、２，６－ジイソプロピルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジブチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジヘキシルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス（メトキシエトキシエチル）アミン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、Ｎ，Ｎ－ビス（ヒドロキシエチル）アニリン等を挙げることができる。

[0426] 好ましい塩基性化合物として、更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物を挙げることができる。

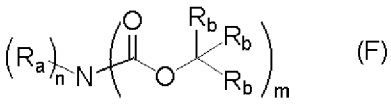
前記フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物は、少なくとも１つのアルキル基が窒素原子に結合していることが好ましい。また、前記アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に１つ以上、好ましくは３～９個、更に好ましくは４～６個である。オキシアルキレン基の中でも－CH_2CH_2O－、－$CH(CH_3)CH_2O$－若しくは－$CH_2CH_2CH_2O$－の構造が好ましい。

前記フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物の具体例としては、米国特許出願

公開２００７／０２２４５３９号明細書の［００６６］に例示されている化合物（Ｃ１－１）～（Ｃ３－３）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0427] また、塩基性化合物の１種として、酸の作用により脱離する基を有する含窒素有機化合物を用いることもできる。この化合物の例として、例えば、下記一般式（Ｆ）で表される化合物を挙げることができる。なお、下記一般式（Ｆ）で表される化合物は、酸の作用により脱離する基が脱離することによって、系中での実効的な塩基性を発現する。

[0428] [化95]



(F)

[0429] 一般式（Ｆ）において、R_aは、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示す。また、ｎ＝２のとき、２つのR_aは同じでも異なっていてもよく、２つのR_aは相互に結合して、２価の複素環式炭化水素基（好ましくは炭素数２０以下）若しくはその誘導体を形成していてもよい。

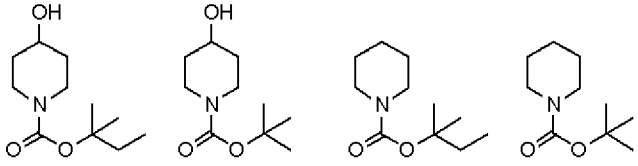
R_bは、独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。但し、－Ｃ（R_b）（R_b）（R_b）において、１つ以上のR_bが水素原子のとき、残りのR_bの少なくとも１つはシクロプロピル基又は１－アルコキシアルキル基である。

少なくとも２つのR_bは結合して脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式炭化水素基若しくはその誘導体を形成していてもよい。

ｎは０～２の整数を表し、ｍは１～３の整数をそれぞれ表し、ｎ＋ｍ＝３である。

[0430] 一般式（Ｆ）で表される化合物の具体例を以下に示す。

[0431] [化96]

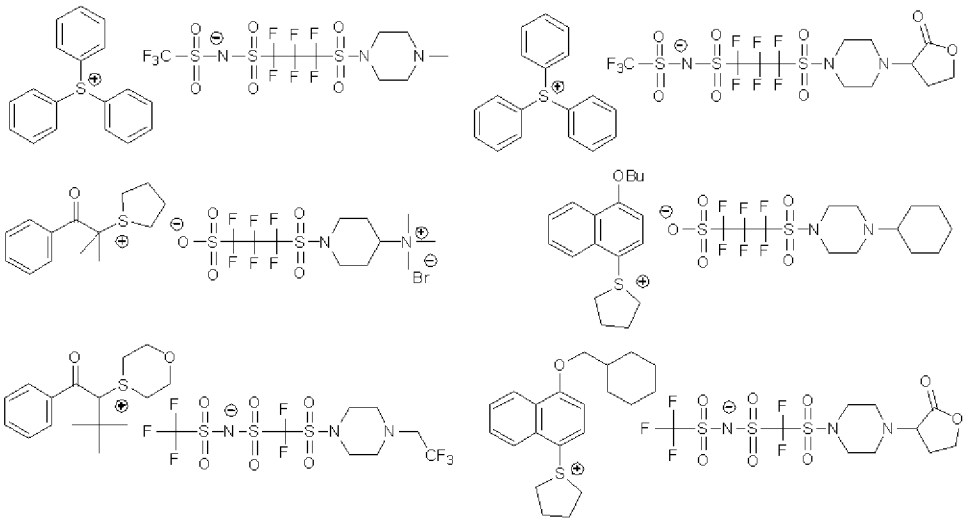


[0432] 上記一般式（Ｆ）で表される化合物は、例えば、特開２００９－１９９０２１号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

[0433] また、塩基性化合物（Ｎ）としては、アミンオキシド構造を有する化合物も用いることもできる。この化合物の具体例としては、トリエチルアミンピリジン　Ｎ－オキシド、トリブチルアミン　Ｎ－オキシド、トリエタノールアミン　Ｎ－オキシド、トリス（メトキシエチル）アミン　Ｎ－オキシド、トリス（２－（メトキシメトキシ）エチル）アミン＝オキシド、２，２’，２”－ニトリロトリエチルプロピオネート　Ｎ－オキシド、Ｎ－２－（２－メトキシエトキシ）メトキシエチルモルホリン　Ｎ－オキシド、その他特開２００８－１０２３８３に例示されたアミンオキシド化合物が使用可能である。

[0434] また、塩基性化合物（Ｎ）としては、ＵＳ２０１０／０２３３６２９Ａ号公報の（Ａ－１）～（Ａ－４４）の化合物や、ＵＳ２０１２／０１５６６１７Ａ号公報の（Ａ－１）～（Ａ－２３）の化合物のような、活性光線又は放射線の照射により分解して、分子中に塩基性構造と有する酸アニオンを発生する化合物も用いることができる。これらの化合物中、とりわけ好ましく用いられる化合物を以下に挙げる。

[0435] [化97]



[0436] 塩基性化合物（Ｎ）の分子量は、２５０～２０００であることが好ましく、更に好ましくは４００～１０００である。ＬＷＲのさらなる低減及び局所

的なパターン寸法の均一性の観点からは、塩基性化合物の分子量は、４００以上であることが好ましく、５００以上であることがより好ましく、６００以上であることが更に好ましい。

[0437] 塩基性化合物（Ｎ）は、単独であるいは２種以上一緒に用いられる。

[0438] 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塩基性化合物（Ｎ）を含有してもしていなくてもよいが、含有する場合、塩基性化合物（Ｎ）の使用量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分を基準として、通常、０．００１～１０質量％、好ましくは０．０１～５質量％である。

[0439] ［７］界面活性剤（Ｆ）

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

[0440] 本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が界面活性剤を含有することにより、２５０ｎｍ以下、特に２２０ｎｍ以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、米国特許出願公開第２００８／０２４８４２５号明細書の［０２７６］に記載の界面活性剤が挙げられ、例えばエフトップＥＦ３０１、ＥＦ３０３、（新秋田化成（株）製）、フロラードＦＣ４３０、４３１、４４３０（住友スリーエム（株）製）、メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｆ１７６、Ｆ１８９、Ｆ１１３、Ｆ１１０、Ｆ１７７、Ｆ１２０、Ｒ０８（ＤＩＣ（株）製）、サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、１０２、１０３、１０４、１０５、１０６、ＫＨ－２０（旭硝子（株）製）、トロイゾルＳ－３６６（トロイケミカル（株）製）、ＧＦ－３００、ＧＦ－１５０（東亜合成化学（株）製）、サーフロンＳ－３９

３（セイミケミカル（株）製）、エフトップＥＦ１２１、ＥＦ１２２Ａ、ＥＦ１２２Ｂ、ＲＦ１２２Ｃ、ＥＦ１２５Ｍ、ＥＦ１３５Ｍ、ＥＦ３５１、ＥＦ３５２、ＥＦ８０１、ＥＦ８０２、ＥＦ６０１（（株）ジェムコ製）、ＰＦ６３６、ＰＦ６５６、ＰＦ６３２０、ＰＦ６５２０（ＯＭＮＯＶＡ社製）、ＦＴＸ－２０４Ｇ、２０８Ｇ、２１８Ｇ、２３０Ｇ、２０４Ｄ、２０８Ｄ、２１２Ｄ、２１８Ｄ、２２２Ｄ（（株）ネオス製）等である。また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。

[0441] また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のものの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）若しく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から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、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出来る。

上記に該当する界面活性剤として、メガファックＦ１７８、Ｆ－４７０、Ｆ－４７３、Ｆ－４７５、Ｆ－４７６、Ｆ－４７２（ＤＩＣ（株）製）、C_6F_{13}基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、C_3F_7基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体等を挙げることができる。

[0442] また、本発明では、米国特許出願公開第２００８／０２４８４２５号明細書の［０２８０］に記載の、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。

[0443] これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また、いくつかの組み合わせで使用してもよい。

[0444] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の使用量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全量（溶剤

を除く）に対して、好ましくは０．０００１～２質量％、より好ましくは０．０００５～１質量％である。

一方、界面活性剤の添加量を、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全量（溶剤を除く）に対して、１０ｐｐｍ以下とすることで、疎水性樹脂の表面偏在性があがり、それにより、レジスト膜表面をより疎水的にすることができ、液浸露光時の水追随性を向上させることが出来る。

[0445] ［８］その他添加剤（Ｇ）

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、カルボン酸オニウム塩を含有してもしなくても良い。このようなカルボン酸オニウム塩は、米国特許出願公開２００８／０１８７８６０号明細書［０６０５］～［０６０６］に記載のものを挙げることができる。

[0446] これらのカルボン酸オニウム塩は、スルホニウムヒドロキシド、ヨードニウムヒドロキシド、アンモニウムヒドロキシドとカルボン酸を適当な溶剤中酸化銀と反応させることによって合成できる。

[0447] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物がカルボン酸オニウム塩を含有する場合、その含有量は、組成物の全固形分に対し、一般的には０．１～２０質量％、好ましくは０．５～１０質量％、更に好ましくは１～７質量％である。

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

[0448] このような分子量１０００以下のフェノール化合物は、例えば、特開平４－１２２９３８号、特開平２－２８５３１号、米国特許第４，９１６，２１０、欧州特許第２１９２９４等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物の具体例としてはコー

ル酸、デオキシコール酸、リトコール酸などのステロイド構造を有するカルボン酸誘導体、アダマンタンカルボン酸誘導体、アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0449] 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３０～２５０ｎｍで使用されることが好ましく、より好ましくは、膜厚３０～２００ｎｍ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スラフネスに優れたレジストパターンを形成することが可能になる。その理由は明らかではないが、恐らく、固形分濃度を１０質量％以下、好ましくは５．７質量％以下とすることで、レジスト溶液中での素材、特には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。

[0450] 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て調製する。

なお、調製の際、イオン交換膜を用いて組成物中のメタル不純物をｐｐｂレベルに低減させる工程、適当なフィルターを用いて各種パーティクルなどの不純物をろ過する工程、脱気工程などを行ってもよい。これらの工程の具体的なことについては、特開２０１２－８８５７４号公報、特開２０１０－１８９５６３号公報、特開２００１－１２５２９号公報、特開２００１－３５０２６６号公報、特開２００２－９９０７６号公報、特開平５－３０７２

６３号公報、特開２０１０－１６４９８０号公報、ＷＯ２００６／１２１１６２Ａ、特開２０１０－２４３８６６号公報、特開２０１０－０２０２９７号公報などに記載されている。

特に、ろ過する工程で用いる適当なフィルターについては、ポアサイズは０．１μｍ以下、より好ましくは０．０５μｍ以下、更に好ましくは０．０３μｍ以下のポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

また、本発明の組成物は、含水率が低いことが好ましい。具体的には、含水率は組成物の全重量中２．５質量％以下が好ましく、１．０質量％以下がより好ましく、０．３質量％以下であることが更に好ましい。

[0451] ＜本発明のパターン形成方法における他の工程＞

本発明における露光装置に用いられる光源波長に制限は無いが、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、Ｘ線、電子線等を挙げることができ、好ましくは２５０ｎｍ以下、より好ましくは２２０ｎｍ以下、特に好ましくは１～２００ｎｍの波長の遠紫外光、具体的には、ＫｒＦエキシマレーザー（２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー（１９３ｎｍ）、F_2エキシマレーザー（１５７ｎｍ）、Ｘ線、ＥＵＶ（１３ｎｍ）、電子線等であり、ＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、ＥＵＶ又は電子線が好ましく、ＡｒＦエキシマレーザーであることがより好ましい。

[0452] 本発明のパターン形成方法は、（イ）露光工程の後に、（オ）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、（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。

[0453] 製膜後、露光工程の前に、前加熱工程（ＰＢ；Ｐｒｅｂａｋｅ）を含むことも好ましい。

また、露光工程の後かつ現像工程の前に、露光後加熱工程（ＰＥＢ；Ｐｏ

ｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ）を含むことも好ましい。

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

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

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

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。

[0454] また、露光工程においては液浸露光方法を適用することができる。液浸露光方法は、位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることが可能である。

液浸露光を行う場合には、（１）基板上に膜を形成した後、露光する工程の前に、及び／又は（２）液浸液を介して膜に露光する工程の後、膜を加熱する工程の前に、膜の表面を水系の薬液で洗浄する工程を実施してもよい。

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

[0455] 水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させる添加剤（液体）を僅かな割合で添加しても良い。この添加剤はウエハ上のレジスト層を溶解させず、かつレンズ素子の下面の光学コートに対する影響が無視できるものが好ましい。

このような添加剤としては、例えば、水とほぼ等しい屈折率を有する脂肪族系のアルコールが好ましく、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。水とほぼ等しい屈折率を有するアルコールを添加することにより、水中のアルコール成分が蒸発して含

有濃度が変化しても、液体全体としての屈折率変化を極めて小さくできるといった利点が得られる。

[0456] 一方で、１９３ｎｍ光に対して不透明な物質や屈折率が水と大きく異なる不純物が混入した場合、レジスト上に投影される光学像の歪みを招くため、使用する水としては、蒸留水が好ましい。更にイオン交換フィルター等を通して濾過を行った純水を用いてもよい。

液浸液として用いる水の電気抵抗は、１８．３ＭΩｃｍ以上であることが望ましく、ＴＯＣ（有機物濃度）は２０ｐｐｂ以下であることが望ましく、脱気処理をしていることが望ましい。

また、液浸液の屈折率を高めることにより、リソグラフィー性能を高めることが可能である。このような観点から、屈折率を高めるような添加剤を水に加えたり、水の代わりに重水（D_2O）を用いたりしてもよい。

[0457] 本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成したレジスト膜の後退接触角は温度２３±３℃、湿度４５±５％において７０°以上であり、液浸媒体を介して露光する場合に好適であり、７５°以上であることが好ましく、７５～８５°であることがより好ましい。

前記後退接触角が小さすぎると、液浸媒体を介して露光する場合に好適に用いることができない。好ましい後退接触角を実現する為には、前記の疎水性樹脂（Ｄ）を前記感活性光線性又は放射線性組成物に含ませることが好ましい。あるいは、レジスト膜の上に、疎水性の樹脂組成物によるコーティング層（いわゆる「トップコート」）を形成することにより後退接触角を向上させてもよい。適用可能なトップコートは特に限定されず、本技術分野で公知のものを適宜用いることができる。また、特開２０１３－６１６４７号公報、特にその実施例表３のＯＣ－５～ＯＣ－１１に記載されているような、樹脂だけで無く塩基性化合物（クエンチャー）も含むトップコートを適用し、パターンの形状調整などに補助的機能を与えることも考えられる。

液浸露光工程に於いては、露光ヘッドが高速でウエハ上をスキャンし露光パターンを形成していく動きに追随して、液浸液がウエハ上を動く必要があ

るので、動的な状態に於けるレジスト膜に対する液浸液の接触角が重要になり、液滴が残存することなく、露光ヘッドの高速なスキャンに追随する性能がレジストには求められる。

[0458] 本発明のパターン形成方法における現像液は現像液全量に対して有機溶剤を８０質量％以上含む有機系現像液である。

[0459] 特に、有機系現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも１種類の有機溶剤を含有する現像液であるのが好ましく、ケトン系溶剤及びエステル系溶剤からなる群より選択される少なくとも１種類の有機溶剤を含有する現像液であるのがより好ましく、とりわけ、エステル系溶剤としての酢酸ブチル又はケトン系溶剤としてのメチルアミルケトン（２－ヘプタノン）を含む現像液であることが好ましい。

[0460] 有機系現像液は、単独の溶剤からなってもよいし、２種以上の溶剤からなっていてもよい。また、有機系現像液は、有機溶剤以外に水を含有しても良い。

但し、本発明の効果を十二分に奏するためには、現像液全体としての含水率が１０質量％未満であることが好ましく、実質的に水分を含有しないことがより好ましい。

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

[0461] 有機系現像液の蒸気圧は、２０℃に於いて、５ｋＰａ以下が好ましく、３ｋＰａ以下が更に好ましく、２ｋＰａ以下が特に好ましい。有機系現像液の蒸気圧を５ｋＰａ以下にすることにより、現像液の基板上あるいは現像カップ内での蒸発が抑制され、ウエハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウエハ面内の寸法均一性が良化する。

[0462] 有機系現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。

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

界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、通常０．００１～５質量％、好ましくは０．００５～２質量％、更に好ましくは０．０１～０．５質量％である。

また、有機系現像液は、特許第５０５６９７４号の００４１段落～００６３段落に例示されているような、含窒素化合物を含む態様であってもよい。

[0463] 現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

上記各種の現像方法が、現像装置の現像ノズルから現像液をレジスト膜に向けて吐出する工程を含む場合、吐出される現像液の吐出圧（吐出される現像液の単位面積あたりの流速）は、一例として、好ましくは２ｍＬ／ｓｅｃ／ｍｍ^{2}以下、より好ましくは１．５ｍＬ／ｓｅｃ／ｍｍ^{2}以下、更に好まし

くは１ｍＬ／ｓｅｃ／ｍｍ^{2}以下である。流速の下限は特に無いが、スループットを考慮すると０．２ｍＬ／ｓｅｃ／ｍｍ^{2}以上が好ましい。この詳細については、特開２０１０－２３２５５０号公報の特に００２２段落～００２９段落等に記載されている。

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

[0464] 本発明のパターン形成方法は、（カ）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い。

アルカリ現像液としては、一般的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの２．３８質量％の水溶液が用いられるが、これ以外の濃度（例えば、より薄い濃度）のものも使用可能である。また、アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常０．１～２０質量％である。

アルカリ現像の後に行うリンス処理におけるリンス液としては、好ましくは純水を使用し、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。

[0465] 本発明のレジスト膜は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって形成される膜であり、例えば、基材に、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を塗布することにより形成される膜である。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。

[0466] 本発明において膜を形成する基板は特に限定されるものではなく、シリコン、ＳｉＮ、SiO_2やＳｉＮ等の無機基板、ＳＯＧ等の塗布系無機基板等、ＩＣ等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造工程、更にはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィー工程で一般的に用いられる基板を用いることができる。更に、必要に応じて、レジスト膜と

基板の間に反射防止膜を形成させてもよい。反射防止膜としては、公知の有機系、無機系の反射防止膜を適宜用いることができる。

[0467] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後には、（エ）リンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。このリンス液としては、レジストパターンを溶解しなければ特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用することができる。前記リンス液としては、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも１種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。

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

[0468] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、より好ましくは、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤からなる群より選択される少なくとも１種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、更に好ましくは、アルコール系溶剤又はエステル系溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、特に好ましくは、１価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、最も好ましくは、炭素数５以上の１価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。

ここで、リンス工程で用いられる１価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状の１価アルコールが挙げられ、具体的には、１－ヘキサノール、２－ヘキサノール、４－メチル－２－ペンタノール、１－ペンタノール、３－メチル－１－ブタノールなどを用いることができる。

[0469] 前記各成分は、複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合し使用してもよい。

[0470] リンス液中の含水率は、１０質量％以下が好ましく、より好ましくは５質量％以下、特に好ましくは３質量％以下である。含水率を１０質量％以下に

することで、良好な現像特性を得ることができる。

[0471] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に用いるリンス液の蒸気圧は、２０℃に於いて０．０５ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下が好ましく、０．１ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下が更に好ましく、０．１２ｋＰａ以上、３ｋＰａ以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を０．０５ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下にすることにより、ウエハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウエハ面内の寸法均一性が良化する。

[0472] リンス液には、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

[0473] 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エ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づける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を２０００ｒｐｍ～４０００ｒｐｍの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。また、リンス工程の後に加熱工程（Ｐｏｓｔ　Ｂａｋｅ）を含むことも好ましい。ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。リンス工程の後の加熱工程は、通常４０～１６０℃、好ましくは７０～９５℃で、通常１０秒～３分、好ましくは３０秒から９０秒間行う。

[0474] 本発明のパターン形成方法で最終的に得られたパターンは、通常、いわゆるエッチングプロセスやイオンインプランテーションプロセスでの「マスク」用途に用いられる。しかし、その他の用途への適用を排除するものではない。その他の用途としては、例えば、ＤＳＡ（Ｄｉｒｅｃｔｅｄ　Ｓｅｌｆ－Ａｓｓｅｍｂｌｙ）におけるガイドパターン形成（例えば、ＡＣＳ　Ｎａｎｏ　Ｖｏｌ．４　Ｎｏ．８　Ｐａｇｅ４８１５－４８２３参照）、いわゆるスペーサープロセスの芯材（コア）としての使用（例えば特開平３－２７０２２７号公報、特開２０１３－１６４５０９号公報など参照）などがある

。

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

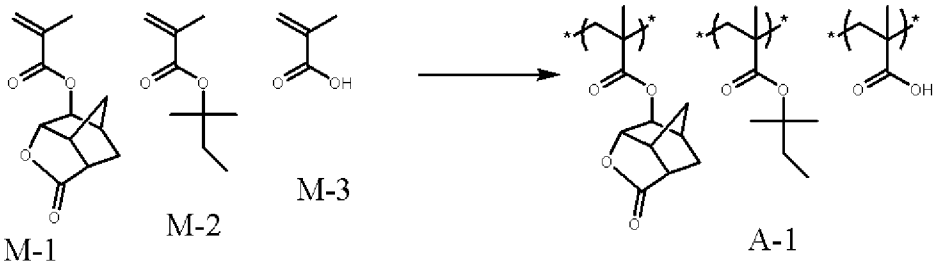
本発明の電子デバイスは、電気電子機器（家電、ＯＡ・メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等）に、好適に、搭載されるものである。

実施例

[0475] ＜合成例（樹脂Ａ－１の合成）＞

シクロヘキサノン　１０２．３質量部を窒素気流下、８０℃に加熱した。この液を攪拌しながら、下記構造式Ｍ－１で表されるモノマー　２２．２質量部、下記構造式Ｍ－２で表されるモノマー　１９．７質量部、下記構造式Ｍ－３で表されるモノマー　２．４質量部、シクロヘキサノン　１８９．９質量部、２，２’－アゾビスイソ酪酸ジメチル〔Ｖ－６０１、和光純薬工業（株）製〕０．９質量部の混合溶液を５時間かけて滴下した。滴下終了後、８０℃で更に２時間攪拌した。反応液を放冷後、多量のヘキサン／酢酸エチル（質量比９：１）で再沈殿、ろ過し、得られた固体を真空乾燥することで、本発明の樹脂（Ａ－１）を４０．１質量部得た。

[0476] [化98]



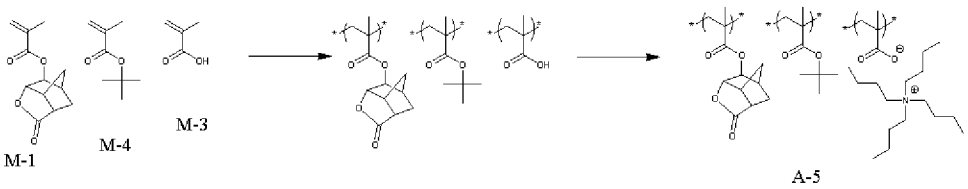
[0477] 得られた樹脂のＧＰＣ（キャリア：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ））から求めた重量平均分子量（Ｍｗ：ポリスチレン換算）は、Ｍｗ＝１９５５８、分散度はＭｗ／Ｍｎ＝１．９０であった。^{13}Ｃ－ＮＭＲにより測定した組成比（モル比）は４０／５０／１０であった。

[0478] ＜合成例（樹脂Ａ－５の合成）＞

シクロヘキサノン　１０２．３質量部を窒素気流下、８０℃に加熱した。この液を撹拌しながら、下記構造式Ｍ－１で表されるモノマー　２２．２質量部、下記構造式Ｍ－４で表されるモノマー　２１．６質量部、下記構造式Ｍ－３で表されるモノマー　１．２質量部、シクロヘキサノン　１８９．９質量部、２，２’－アゾビスイソ酪酸ジメチル〔Ｖ－６０１、和光純薬工業（株）製〕１．３質量部の混合溶液を５時間かけて滴下した。滴下終了後、８０℃で更に２時間撹拌した。反応液を放冷後、１０００質量部のヘキサン／酢酸エチル（質量比９：１）で再沈殿、ろ過し、得られた固体を真空乾燥することで、樹脂を４１．３質量部得た。この得られた樹脂に対し、シクロヘキサノン　６２質量部、純水６２質量部を窒素気流下で加えた。この液を撹拌しながら、ＮａＨＣＯ$_3$（ＴＣＩ社製）を５．１質量部、テトラブチルアンモニウムブロミド（アルドリッチ社製）を５．１質量部を加え、混合液を４時間撹拌した。反応液を１０００質量部の水で再沈殿、ろ過し、得られた固体を真空乾燥することで本発明の樹脂（Ａ－５）を４１．７質量部得た。

得られた樹脂のＧＰＣ（キャリア：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ））から求めた重量平均分子量（Ｍｗ：ポリスチレン換算）は、Ｍｗ＝１２３４４、分散度はＭｗ／Ｍｎ＝１．９７であった。^{13}Ｃ－ＮＭＲにより測定した組成比（モル比）は４０／５５／５であった。

[0479] [化99]

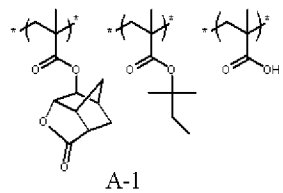


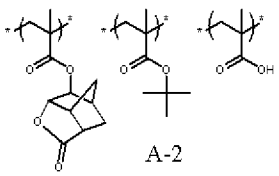
[0480] ＜樹脂（Ａ）＞

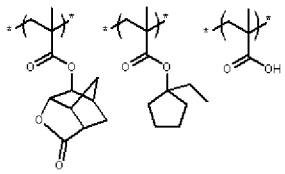
以下、同様にして、樹脂Ａ－２～Ａ－４及びＡ－６～Ａ－８を合成した。以下、樹脂Ａ－１及びＡ－５も含めて、合成した樹脂Ａ－２～Ａ－４、Ａ－６～Ａ－８を以下に記す。

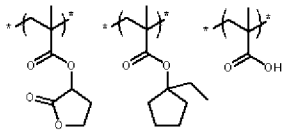
[0481]

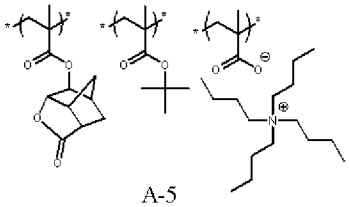
[化100]

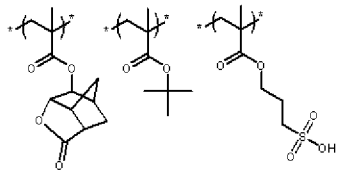

A-1

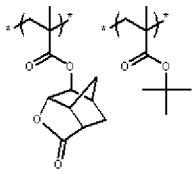

A-2

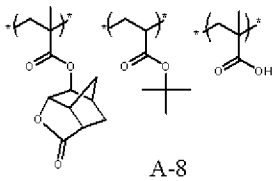

A-3


A-4


A-5


A-6


A-7


A-8

[0482] また、各繰り返し単位の組成比（モル比；左から順に対応）、重量平均分子量（Ｍｗ）、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）を下表に示す。

[0483] [表4]

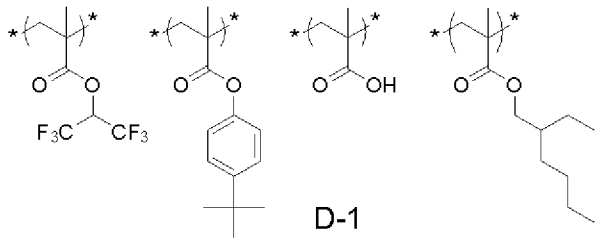
樹脂	組成比(モル%)	Mw	Mw/Mn
A-1	40/50/10	19558	1.90
A-2	40/50/10	21650	1.64
A-3	50/40/10	11818	1.53
A-4	50/40/10	11592	1.49
A-5	40/55/5	12344	1.97
A-6	40/50/10	9938	1.92
A-7	40/60	22128	1.52
A-8	40/50/10	20964	1.59

[0484] ＜疎水性樹脂＞

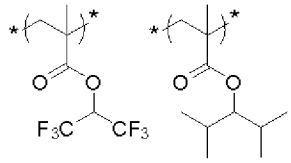
以下、同様にして、樹脂Ｄ－１及びＤ－２を合成した。合成した樹脂Ｄ－１及びＤ－２を以下に記す。

[0485]

[化101]



D-1



D-2

[0486] 樹脂Ｄ－１及びＤ－２における繰り返し単位の組成比（モル比；左から順に対応）、重量平均分子量（Ｍｗ）、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）を以下に示す。

[0487] [表5]

疎水性樹脂	組成比(モル比)	Mw	Mw/Mn
D-1	39/57/2/2	4200	1.38
D-2	40/60	18531	1.68

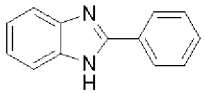
[0488] ＜アニオン部分のｐＫａが０．０～１０．０のイオン性化合物（Ｓ）＞

アニオン部分のｐＫａが０．０～１０．０のイオン性化合物（Ｓ）としては、前掲のＳ－１～Ｓ－４を使用した。

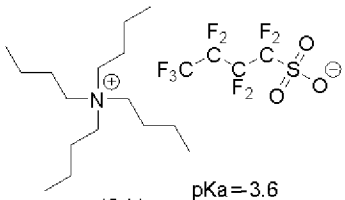
また、比較例用の化合物としては、下記Ｓ－ａ～Ｓ－ｃを使用した。

[0489]

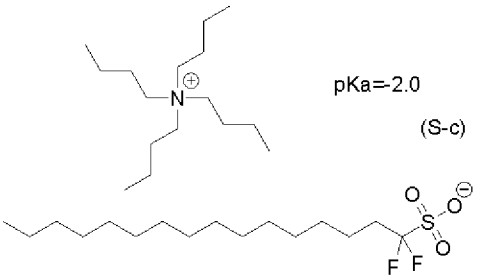
[化102]



(S-a) nonion



(S-b) pKa＝3.6



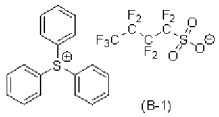
pKa=-2.0

(S-c)

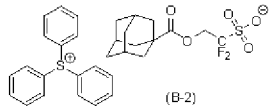
[0490] ＜酸発生剤＞

酸発生剤としては、以下の化合物を用いた。

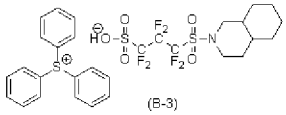
[0491] [化103]



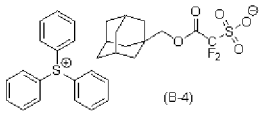
(B-1)



(B-2)



(B-3)



(B-4)

[0492] ＜溶剤＞

溶剤としては、以下のものを用いた。

ＰＧＭＥＡ：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

ＰＧＭＥ：プロピレングリコールモノメチルエーテル

ＣｙＨｘ：シクロヘキサノン

γＢＬ：γ－ブチロラクトン

[0493] 〔実施例１～３０及び比較例１～３〕

＜１．レジスト組成物の調製＞

後掲の表６に示す成分を同表に示す溶剤に溶解させ、それぞれについて溶液を調製し、これを０．０３μｍのポアサイズを有するポリエチレンフィル

ターで濾過して感活性光線性又は感放射性樹脂組成物（レジスト組成物）を調製した。

[0494]

[表6]

	イオン性化合物(S)	質量比	全固形分中質量比	酸発生剤	質量比	全固形分中質量比	樹脂(A)	質量比	全固形分中質量比	疎水性樹脂	質量比	全固形分中質量比	溶剤	PGMEA 質量比	PGME 質量比	CyHx 質量比	γ-BL 質量比	酸	イオン性化合物(S) アニオン部分のpKa	樹脂(A) 酸基を有する繰り返し単位のpKa	イオン性化合物(S) 全固形分当りのmmol/g	全固形分当りの質量%
実施例1	S-1	0.00074	0.02801	B-1	0.0040329	0.15219	A-1	0.02157	0.81389	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	4.8	4.8	2.801%	0.0929
実施例2	S-1	0.00074	0.02801	B-2	0.0042067	0.15875	A-1	0.02139	0.80724	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	4.8	4.8	2.801%	0.0929
実施例3	S-1	0.00074	0.02801	B-3	0.0049886	0.18825	A-1	0.02061	0.77774	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	4.8	4.8	2.801%	0.0929
実施例4	S-1	0.00074	0.02801	B-4	0.0042067	0.15875	A-1	0.02139	0.80724	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	4.8	4.8	2.801%	0.0929
実施例5	S-2	0.00082	0.03090	B-1	0.0040329	0.15219	A-1	0.02149	0.81101	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	3.9	4.8	3.080%	0.0929
実施例6	S-2	0.00082	0.03090	B-3	0.0049886	0.18825	A-1	0.02054	0.77495	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	3.9	4.8	3.080%	0.0929
実施例7	S-2	0.00082	0.03090	B-3	0.0049886	0.18825	A-2	0.02054	0.77495	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	3.9	4.8	3.080%	0.0929
実施例8	S-2	0.00082	0.03090	B-3	0.0049886	0.18825	A-3	0.02054	0.77495	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	3.9	4.8	3.080%	0.0929
実施例9	S-2	0.00082	0.03090	B-3	0.0049886	0.18825	A-4	0.02054	0.77495	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	3.9	4.8	3.080%	0.0929
実施例10	S-3	0.00090	0.03378	B-1	0.0040329	0.15219	A-1	0.02141	0.80803	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	4.2	4.8	3.378%	0.0929
実施例11	S-3	0.00090	0.03378	B-3	0.0049886	0.18825	A-1	0.02046	0.77197	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	4.2	4.8	3.378%	0.0929
実施例12	S-3	0.00142	0.05351	B-3	0.0049886	0.18825	A-2	0.01993	0.75224	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	4.2	4.8	5.351%	0.1472
実施例13	S-3	0.00090	0.03378	B-3	0.0064602	0.24378	A-2	0.01899	0.71644	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	4.2	4.8	3.378%	0.0929
実施例14	S-3	0.00142	0.05351	B-1	0.0052226	0.19708	A-2	0.01970	0.74341	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	4.2	4.8	5.351%	0.1472
実施例15	S-3	0.00142	0.05351	B-3	0.0064602	0.24378	A-2	0.01846	0.69671	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	4.2	4.8	5.351%	0.1472
実施例16	S-3	0.00142	0.05351	B-1	0.0052226	0.19708	A-4	0.01970	0.74341	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	4.2	4.8	5.351%	0.1472
実施例17	S-3	0.00142	0.05351	B-3	0.0064602	0.24378	A-4	0.01846	0.69671	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	4.2	4.8	5.351%	0.1472
実施例18	なし			B-3	0.0098001	0.36981	A-5	0.01654	0.62419	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0		4.8		
実施例19	S-3	0.00142	0.05351	B-3	0.0064602	0.24378	A-6	0.01846	0.69671	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	4.2	2.0	5.351%	0.1472
実施例20	S-3	0.00142	0.05351	B-3	0.0064602	0.24378	A-6	0.01862	0.70271	なし			PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	4.2	2.0	5.351%	0.1472
実施例21	S-4	0.00084	0.03168	B-3	0.0064602	0.24378	A-2	0.01904	0.71854	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	4.2	4.8	3.168%	0.1472
実施例22	S-3	0.00142	0.05351	B-3	0.0064602	0.24378	A-2	0.01846	0.69671	D-2	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	4.2	4.8	5.351%	0.1472
実施例23	S-3	0.00142	0.05351	B-3	0.0064602	0.24378	A-2	0.01846	0.69671	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/CyHx	0.6815		0.2921		1.0	4.2	4.8	5.351%	0.1472
実施例24	S-3	0.00142	0.05351	B-3	0.0064602	0.24378	A-2	0.01846	0.69671	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/γBL	0.9248			0.0487	1.0	4.2	4.8	5.351%	0.1472
実施例25	S-3	0.00316	0.11923	B-3	0.010077	0.38027	A-7	0.01310	0.49451	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/γBL	0.8762			0.0974	1.0	4.2	なし	11.923%	0.3279
実施例26	S-3	0.00142	0.05351	B-3	0.0064602	0.24378	A-8	0.01846	0.69671	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	4.2	4.8	5.351%	0.1472
実施例27	S-3	0.00142	0.05351	B-2 B-3	0.0027238 0.0032301	0.1028 0.12189	A-2	0.01897	0.71581	D-1	0.000169	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	4.2	4.8	5.351%	0.1472
	S-1	0.000588	0.0222																		2.22%	0.0736
実施例28	S-3	0.00072	0.0272	B-3	0.0064602	0.24378	A-2	0.01857	0.70086	D-2	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	4.2	4.8	2.72%	0.0748
実施例29	S-3	0.00142	0.05351	B-3	0.0064602	0.24378	A-3 A-4	0.00929 0.00929	0.3507 0.3508	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	4.2	4.8	3.378%	0.0929
	S-3	0.00072	0.0272																		2.72%	0.0748
実施例30	S-4	0.000420	0.0161	B-3	0.0064602	0.24378	A-2	0.01873	0.70697	D-2	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	4.2	4.8	1.61%	0.0748
比較例1	S-a	0.00048	0.01805	B-3	0.0049886	0.18825	A-1	0.02087	0.78770	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0		4.8	1.805%	0.0929
比較例2	S-b	0.00133	0.05032	B-3	0.0049886	0.18825	A-1	0.02002	0.75543	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	-3.6	4.8	5.032%	0.0929
比較例3	S-c	0.00196	0.07414	B-3	0.0049886	0.18825	A-1	0.01939	0.73161	D-1	0.000159	0.00600	PGMEA/PGME/CyHx	0.5841	0.1947	0.1947		1.0	-2.0	4.8	7.414%	0.1353

[0495] （表中のｐＫａの算出）

ＡＣＤ／ＣｈｅｍＳｋｅｔｃｈ（Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ Ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔ Ｉｎｃ製，ＡＣＤ／Ｌａｂｓ ｖｅｒ．８．０８）を使用して計算を行った。また、樹脂（Ａ）中の酸基を有する繰り返し単位に関しては繰り返し単位に対応するモノマーについてｐＫａ計算を行った値である。

[0496] ＜２．レジスト膜の残膜試験及びその評価＞

シリコンウエハ上に有機反射防止膜ＡＲＣ２９Ａ（日産化学社製）を塗布し、２０５℃で６０秒間ベークを行い膜厚８６ｎｍの反射防止膜を形成した。その上に感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を塗布（回転数はレジストの粘度により適宜調整）し、１００℃で６０秒間に亘ってベーク（Ｐｒｅｂａｋｅ：ＰＢ）を行い、膜厚６５ｎｍのレジスト膜を形成した。

得られたウエハをＡｒＦエキシマレーザースキャナー（ＡＳＭＬ社製 ＰＡＳ５５００／１１００，ＮＡ＝０．７５，Ｃｏｎｖｅｎｔｉｏｎａｌ，σｏ＝０．８９）を用いてマスクを介さず、ウエハ上の露光位置を変化させながら露光量を１～３０．４ｍＪまで０．３ｍＪのステップで露光を行った。その後、９５℃で６０秒間加熱（Ｐｏｓｔ Ｅｘｐｏｓｕｒｅ Ｂａｋｅ：ＰＥＢ）した。次いで、現像液（酢酸ブチル）で３０秒間パドルして現像した。続いて、２０００ｒｐｍの回転数で５秒間ウエハを回転させた後、４０００ｒｐｍの回転数で２０秒間ウエハを回転させ現像液の振り切りを行った。そして、９０℃で６０秒間加熱（Ｐｏｓｔ Ｂａｋｅ）することで現像液を完全に乾燥させた。露光された部分の膜厚を測定し、横軸に露光量、縦軸にレジスト膜厚のグラフを作成し、各露光量（ｍＪ／ｃｍ^2）におけるレジスト膜の残膜（ｎｍ）を試験し評価した。

[0497] （評価）

図２は、前述の第１の実施態様に相当する実施例３のレジスト組成物を用いたレジスト膜の残膜試験結果のグラフを示す図面である。図３は、前述の第１の実施態様に相当する実施例３のレジスト組成物を用いたレジスト膜の

露光量に対する溶解速度（ｎｍ／秒、溶解度）のグラフを示す図面である。

図２及び３から明らかなように、露光量０～５ｍＪ／ｃｍ^{2}付近において、未露光状態で有機系現像液に対する溶解度が減少している膜が形成されていることがわかる。これは、図１に示した未露光部のレジスト膜２に相当するといえる。

次に、露光量５～１０ｍＪ／ｃｍ^{2}付近において、露光量が増えるにつれ前記溶解度が増大していき、ある露光量（６ｍＪ／ｃｍ^{2}付近）で前記溶解度が変曲点に至っている膜になっていることがわかる。この溶解度が変曲点の膜及びその付近の膜は、図１に示した、現像液により現像除去される、半露光部のレジスト膜４に相当するといえる。

そして、露光量１０ｍＪ／ｃｍ^{2}付近以上においては、酸発生剤によるプロトンの発生が増大により、樹脂（Ａ）が有する酸分解性基の酸分解が進行し、また、上記酸分解により酸の発生が化学増幅され、前記溶解度の減少が加速されていることが分かる。これは、図１における露光部３のレジスト膜に相当するといえる。

第１の実施態様に相当する実施例１、２、４～１７、１９～２４及び２６～３０のレジスト組成物を用いた残膜試験においても実施例３と同様なグラフが得られ、未露光状態から露光量が増えるにつれ現像液に対する溶解度が増大していくが、ある露光量以上になると前記溶解度が減少していくレジスト膜が得られた。

第２の実施態様に相当する実施例１８のレジスト組成物を用いた残膜試験においても実施例３と同様なグラフが得られ、未露光状態から露光量が増えるにつれ現像液に対する溶解度が増大していくが、ある露光量以上になると前記溶解度が減少していくレジスト膜が得られた。

[0498] 図４は、前述の第３の実施態様に相当する実施例２５のレジスト組成物を用いたレジスト膜の残膜試験結果のグラフを示す図面である。図５は、前述の第３の実施態様に相当する実施例２５のレジスト組成物を用いたレジスト膜の露光量に対する溶解速度（ｎｍ／秒、溶解度）のグラフを示す図面であ

る。

図４及び５から明らかなように、露光量０～３ｍＪ／ｃｍ^{2}付近において、図２を参照して説明した実施例３よりも残膜は小さいものの、未露光状態では現像液に対する溶解度が減少している膜が形成されていることがわかる。これは、図１に示した未露光部のレジスト膜２に相当するといえ、また、条件を検討することにより、実施例３のように残膜を大きくすることも可能であるものと考えられる。

次に、露光量３～６ｍＪ／ｃｍ^{2}付近において、露光量が増えるにつれ有機系現像液に対する溶解度が増大していき、ある露光量（５ｍＪ／ｃｍ^{2}付近）で前記溶解度が変曲点に至っている膜になっていることがわかる。この溶解度が変曲点の膜及びその付近の膜は、図１に示した、現像液により現像除去される、半露光部のレジスト膜４に相当するといえる。

そして、露光量６ｍＪ／ｃｍ^{2}付近以上においては、酸発生剤によるプロトンの発生が増大により、樹脂（Ａ）が有する酸分解性基の酸分解が進行し、また、上記酸分解により酸の発生が化学増幅され、前記溶解度の減少が加速されていることが分かる。これは、図１における露光部３のレジスト膜に相当するといえる。

[0499] 図６は、比較例１のレジスト組成物を用いたレジスト膜の残膜試験結果のグラフを示す図面である。図７は、比較例１のレジスト組成物を用いたレジスト膜の露光量に対する溶解速度（ｎｍ／秒、溶解度）のグラフを示す図面である。

図６及び７から明らかなように、露光量０～７ｍＪ／ｃｍ^{2}付近まで、レジスト膜残膜が０ｎｍであり、溶解速度も２．２ｎｍ／秒付近と高く、未露光状態では前記溶解度が減少している膜は形成されていないことがわかる。また、未露光状態から露光量が増えるにつれ有機系現像液に対する溶解度が増大していくこともなく、上述した未露光部のレジスト膜と、半露光部のレジスト膜の区別は存在しないことがわかる。ただし、露光量８ｍＪ／ｃｍ^{2}付近以上においては、露光部のレジスト膜が形成されているといえる。

したがって、比較例１のレジスト組成物を用いても、未露光状態から露光量が増えるにつれ現像液に対する溶解度が増大していき、ある露光量以上になると前記溶解度が減少していくレジスト膜が得られないことが分かる。

比較例２及び３についても比較例１と同様なグラフが得られ、比較例２及び３についても未露光状態から露光量が増えるにつれ現像液に対する溶解度が増大していくが、ある露光量以上になると前記溶解度が減少していくレジスト膜が得られなかった。

[0500] ＜３．レジストパターン形成試験及びその評価＞

シリコンウエハ上に有機反射防止膜ＡＲＣ２９Ａ（日産化学社製）を塗布し、２０５℃で６０秒間ベークを行い膜厚８６ｎｍの反射防止膜を形成した。その上に感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を塗布（回転数はレジストの粘度により適宜調整）し、１００℃で６０秒間に亘ってベーク（Ｐｒｅｂａｋｅ：ＰＢ）を行い、膜厚６５ｎｍのレジスト膜を形成した。

得られたウエハをＡｒＦエキシマレーザースキャナー（ＡＳＭＬ社製　ＰＡＳ５５００／１１００，　ＮＡ＝０．７５，　ＤｉＰｏｌｅ，　σ_0／σ_i＝０．８９／０．６５）を用い、ピッチが２４０ｎｍでありライン：スペースの線幅比が１：１である６％ハーフトーンマスクを介して、ラインアンドスペースのパターン露光を行った。その後、９５℃で６０秒間加熱（Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ：ＰＥＢ）した。次いで、現像液（酢酸ブチル）で３０秒間パドルして現像した。続いて、２０００ｒｐｍの回転数で５秒間ウエハを回転させた後、４０００ｒｐｍの回転数で２０秒間ウエハを回転させ現像液の振り切りを行った。そして、９０℃で６０秒間加熱（Ｐｏｓｔ　Ｂａｋｅ）することで現像液を完全に乾燥させた。

[0501] （評価）

図８は前述の第１の実施態様に相当する実施例３のレジスト組成物を用いたパターンの走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）写真による観察の結果を示す図である。図９は図８における白実線で示される枠内の部分拡大図である。

図８及び９から明らかなように、未露光部２に相当するラインと、露光部

３に相当するラインと、半露光部４に相当するスペース（溝）とからなるパターンが形成されていることがわかる。

特に、図９中のスケールバーを参照すると分かるように、パターンピッチが１２０ｎｍでライン幅６０ｎｍのパターンが形成されていることがわかる。

以上のように、従来のパターン形成方法ではなし得ない１回の露光と１回の現像により、マスクのピッチ（２４０ｎｍ）の半分の１２０ｎｍのピッチのパターンが形成されていることがわかる。また、１回の露光と１回の現像による線幅６０ｎｍは従来のパターン形成方法ではなし得ないものと考えられる。

[0502] 第１の実施態様に相当する実施例１、２、４～１７、１９～２４及び２６～３０のレジスト組成物を用いたレジストパターン形成試験においても実施例３と同様なレジストパターンが得られた。

第２の実施態様に相当する実施例１８、第３の実施態様に相当する実施例２５のレジスト組成物を用いたレジストパターン形成試験においても実施例３と同様なレジストパターンが得られた。

以上のように、実施例１～３０の全ての組成物について、１回の露光と１回の現像により、露光したマスクのピッチの半分である、ピッチ１２０ｎｍでスペース幅６０ｎｍのラインアンドスペースパターンを得ることができることがわかる。

[0503] ＜ドットパターン形成＞

シリコンウエハ上に有機反射防止膜ＡＲＣ２９Ａ（日産化学社製）を塗布し、２０５℃で６０秒間ベークを行い膜厚８６ｎｍの反射防止膜を形成した。その上に前述の実施例３で使用した感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を塗布（回転数はレジストの粘度により適宜調整）し、１００℃で６０秒間に亘ってベーク（Ｐｒｅｂａｋｅ：ＰＢ）を行い、膜厚６５ｎｍのレジスト膜を形成した。

得られたウエハをＡｒＦエキシマレーザースキャナー（ＡＳＭＬ社製ＰＡ

Ｓ５５００／１１００，ＮＡ＝０．７５，Ａｎｎｕｌａｒ，σｏ／σｉ＝０．８９／０．６０）を用い、図１０（ａ）に示したように、マスク１のピッチ５が２４０ｎｍであり、透光パターン７のドットパターンの直径が１２０ｎｍである６％ハーフトーンマスクを介して、ドットのパターン露光を行った。その後、９５℃で６０秒間加熱（Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ：ＰＥＢ）した。次いで、現像液（酢酸ブチル）で３０秒間パドルして現像した。続いて、２０００ｒｐｍの回転数で５秒間ウエハを回転させた後、４０００ｒｐｍの回転数で２０秒間ウエハを回転させ現像液の振り切りを行った。そして、９０℃で６０秒間加熱（Ｐｏｓｔ　Ｂａｋｅ）することで現像液を完全に乾燥させた。これにより、半露光部のみが現像除去され、図１０（ｂ）に示したように、未露光部２のレジスト膜に由来するドットパターンと、露光部３のレジスト膜に由来するドットパターンとからなるドットパターンを得た。パターンピッチ６が１７０ｎｍでドットパターンの直径が８５ｎｍのパターンを得た。

マスク１におけるドットパターンの直径よりも約０．７倍小さなドットパターンが形成され、マスク１のピッチ５よりも約０．７倍に狭いパターンピッチ６が形成されていることが分かる。

産業上の利用可能性

[0504] 本発明によれば、従来のダブルパターニング法とは全く異なる新規なパターン形成方法であって、１回の露光及び１回の現像で、パターンのピッチを微細化し得るパターン形成方法、これに用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、電子デバイスの製造方法、及び電子デバイスを提供することができる。特に、マスクを用いた場合、マスクのピッチの半分以下のピッチのパターンを形成し得るパターン形成方法、これに用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、電子デバイスの製造方法、及び電子デバイスを提供することができる。

[0505] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当

業者にとって明らかである。

本出願は、２０１３年８月２日出願の日本特許出願（特願２０１３－１６１６４３）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。

符号の説明

[0506] １　マスク

２　未露光部

３　露光部

４　半露光部

５　マスクのピッチ

６　パターンピッチ

請求の範囲

[請求項1] 下記工程（ア）～（ウ）を有するパターン形成方法。

（ア）未露光状態から露光量が増えるにつれ現像液に対する溶解度が増大していくが、ある露光量以上になると前記溶解度が減少していく膜を感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成する工程、

（イ）上記膜を露光する工程、及び

（ウ）現像液全量に対して有機溶剤を８０質量％以上含む現像液を用いて、上記露光された膜を現像する工程。

[請求項2] 前記露光がマスクを介して行われ、前記マスクのピッチよりも狭いピッチのパターンを形成する、請求項１に記載のパターン形成方法。

[請求項3] 前記パターンのピッチが前記マスクのピッチの半分以下である、請求項２に記載のパターン形成方法。

[請求項4] 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する繰り返し単位（Ｐ１）を有する樹脂（Ａ）、及び活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）を含有する、請求項１～３のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

[請求項5] 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、アニオン部分のｐＫａが０．０～１０．０のイオン性化合物（Ｓ）を更に含有する、請求項４に記載のパターン形成方法。

[請求項6] 前記樹脂（Ａ）が、酸基を有する繰り返し単位（Ｐ２）を更に有する樹脂である、請求項５に記載のパターン形成方法。

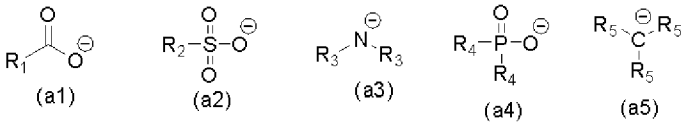
[請求項7] 前記繰り返し単位（Ｐ２）のｐＫａが０．０～１０．０であり、前記繰り返し単位（Ｐ２）のｐＫａが前記イオン性化合物（Ｓ）のアニオン部分のｐＫａよりも高いとき、前記繰り返し単位（Ｐ２）のｐＫａと、前記イオン性化合物（Ｓ）のアニオン部分のｐＫａとの差が２．０以下である、請求項６に記載のパターン形成方法。

[請求項8] 前記樹脂（Ａ）が、酸基が塩を形成してなるイオン性基を有する繰

り返し単位（Ｐ３）を更に有する樹脂である、請求項４に記載のパターン形成方法。

[請求項9] 前記アニオン部分が、下記一般式（ａ１）～（ａ５）のいずれかで表される、請求項５に記載のパターン形成方法。

[化1]



上記一般式中、

R_1、R_2、R_3、R_4及びR_5は、各々独立に水素原子又は有機基を表す。

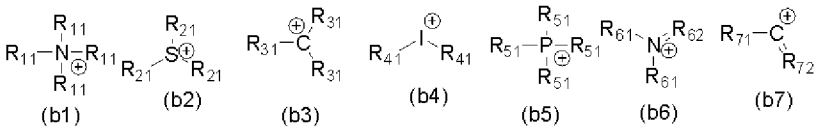
複数存在するR_3は同一であっても異なっていてもよく、R_3同士が連結して環を形成していてもよい。

複数存在するR_4は同一であっても異なっていてもよく、R_4同士が連結して環を形成していてもよい。

複数存在するR_5は同一であっても異なっていてもよく、R_5同士が連結して環を形成していてもよい。

[請求項10] 前記イオン性化合物（Ｓ）が有するカチオン部分が、下記一般式（ｂ１）～（ｂ７）のいずれかで表される、請求項５に記載のパターン形成方法。

[化2]



上記一般式中、

R_{11}、R_{21}、R_{31}、R_{41}、R_{51}、R_{61}、R_{62}、R_{71}及びR_{72}は、各々独立に水素原子又は有機基を表す。

複数存在するR_{11}は同一であっても異なっていてもよく、R_{11}同士が連結して環を形成していてもよい。

複数存在するR_{21}は同一であっても異なっていてもよく、R_{21}同士が連結して環を形成していてもよい。

複数存在するR_{31}は同一であっても異なっていてもよく、R_{31}同士が連結して環を形成していてもよい。

複数存在するR_{41}は同一であっても異なっていてもよく、R_{41}同士が連結して環を形成していてもよい。

複数存在するR_{51}は同一であっても異なっていてもよく、R_{51}同士が連結して環を形成していてもよい。

複数存在するR_{61}は同一であっても異なっていてもよく、R_{61}同士が連結して環を形成していてもよい。

[請求項11] 前記露光が液浸露光である、請求項１～１０のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

[請求項12] 未露光状態から露光量が増えるにつれ現像液に対する溶解度が増大していくが、ある露光量以上になると前記溶解度が減少していく膜を形成する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項13] 酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する繰り返し単位（Ｐ１）を有する樹脂（Ａ）、及び活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）を含有する、請求項１２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14] アニオン部分のｐＫａが０．０～１０．０のイオン性化合物（Ｓ）を更に含有する請求項１３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15] 前記樹脂（Ａ）が、酸基を有する繰り返し単位（Ｐ２）を更に有する樹脂である、請求項１３又は１４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16] 前記繰り返し単位（Ｐ２）のｐＫａが０．０～１０．０であり、繰り返し単位（Ｐ２）のｐＫａがイオン性化合物（Ｓ）のアニオン部分のｐＫａよりも高いとき、前記繰り返し単位（Ｐ２）のｐＫａと、前

記イオン性化合物（Ｓ）のアニオン部分のｐＫａとの差が２．０以下である、請求項１５に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

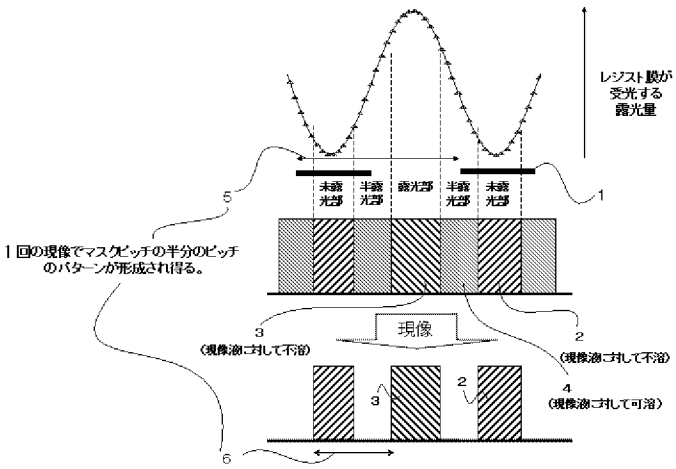
[請求項17] 前記樹脂（Ａ）が、酸基が塩を形成してなるイオン性基を有する繰り返し単位（Ｐ３）を更に有する樹脂である、請求項１３に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項18] 請求項１２～１７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を用いて形成されたレジスト膜。

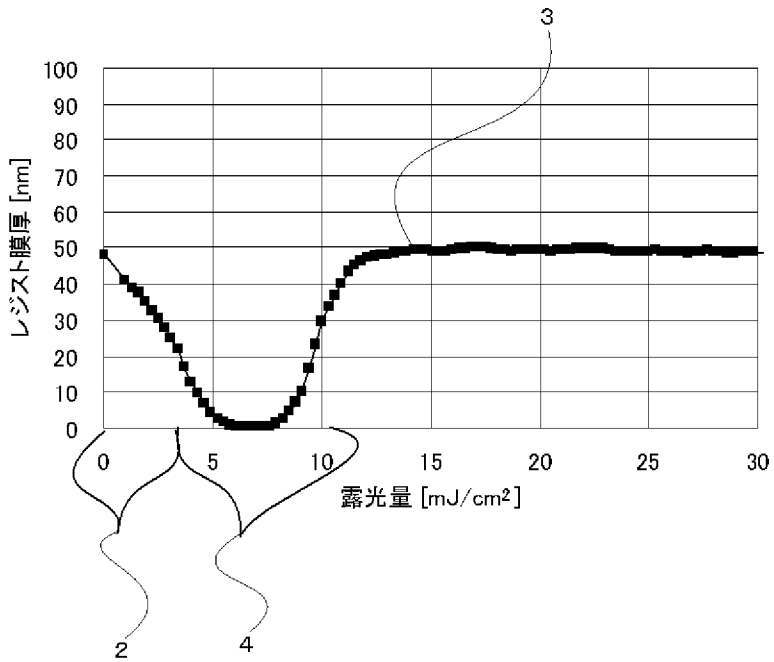
[請求項19] 請求項１～１１のいずれか１項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

[請求項20] 請求項１９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。

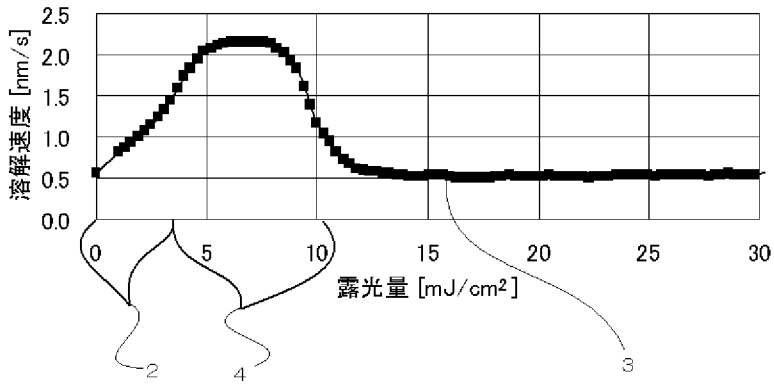
[図1]


レジスト膜が
受光する
露光量
未露
光部
半露
光部
露光部
半露
光部
未露
光部
1
5
1回の現像でマスクピッチの半分のピッチ
のパターンが形成され得る。
3
(現像液に対して不溶)
現像
2
(現像液に対して不溶)
4
(現像液に対して可溶)
6

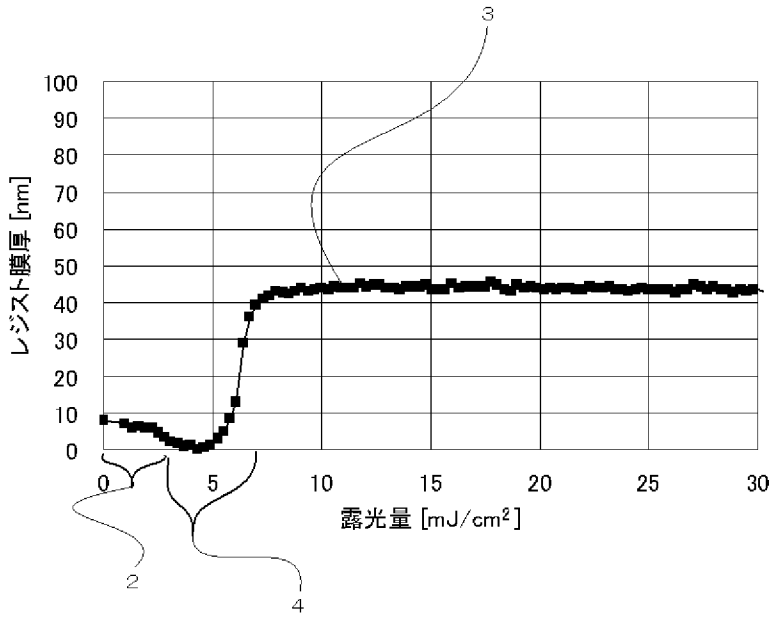
[図2]


3
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
レジスト膜厚 [nm]
0
5
10
15
20
25
30
露光量 [mJ/cm²]
2
4

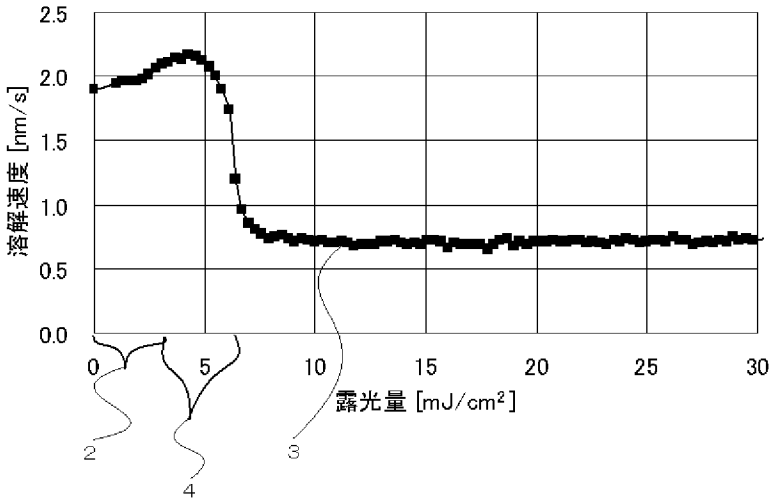
[図3]


2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
溶解速度 [nm/s]
0
5
10
15
20
25
30
露光量 [mJ/cm²]
2
4
3

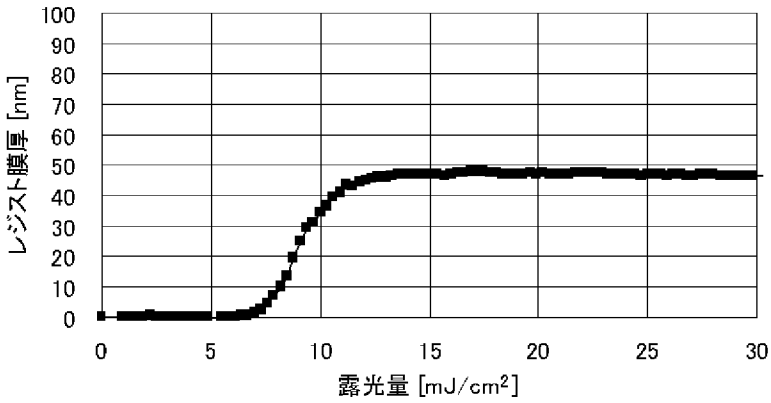
[図4]


3
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
レジスト膜厚 [nm]
0
5
10
15
20
25
30
露光量 [mJ/cm²]
2
4

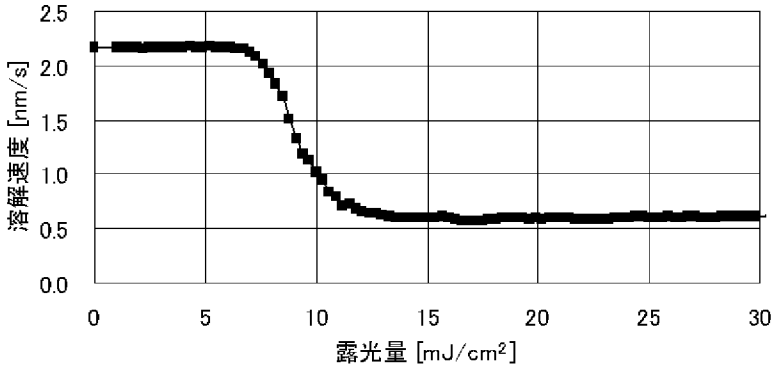
[図5]


2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
溶解速度 [nm/s]
0
5
10
15
20
25
30
露光量 [mJ/cm²]
2
3
4

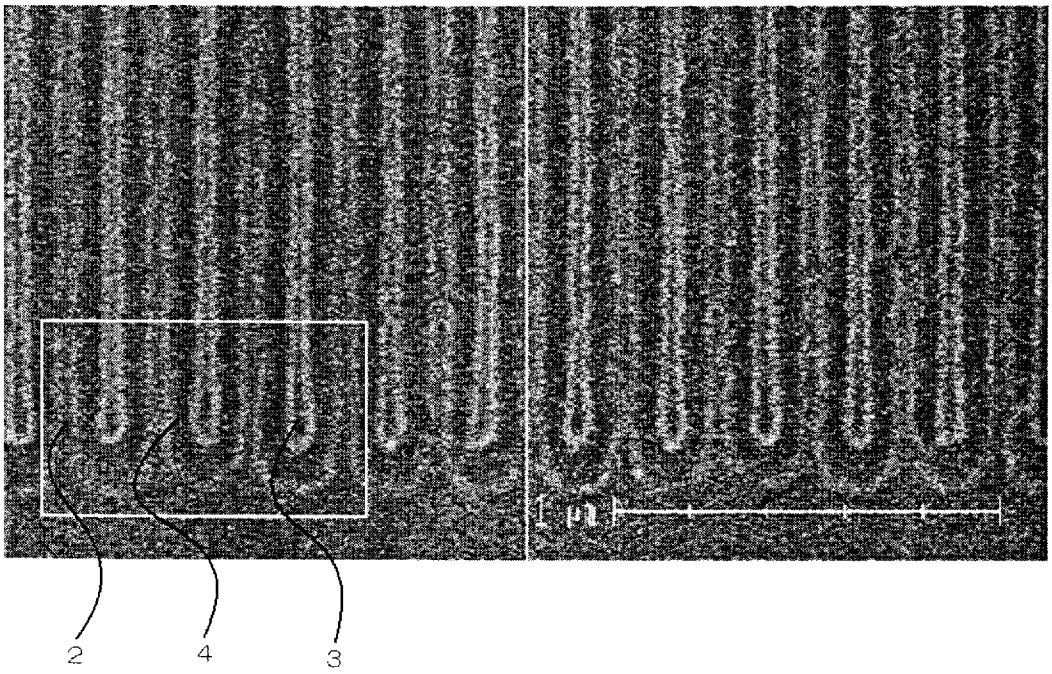
[図6]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
レジスト膜厚 [nm]
0
5
10
15
20
25
30
露光量 [mJ/cm²]

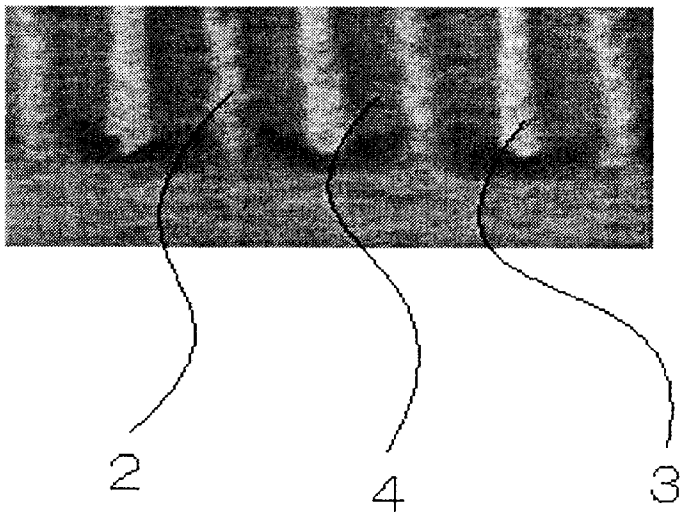
[図7]


2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
溶解速度 [nm/s]
0
5
10
15
20
25
30
露光量 [mJ/cm²]

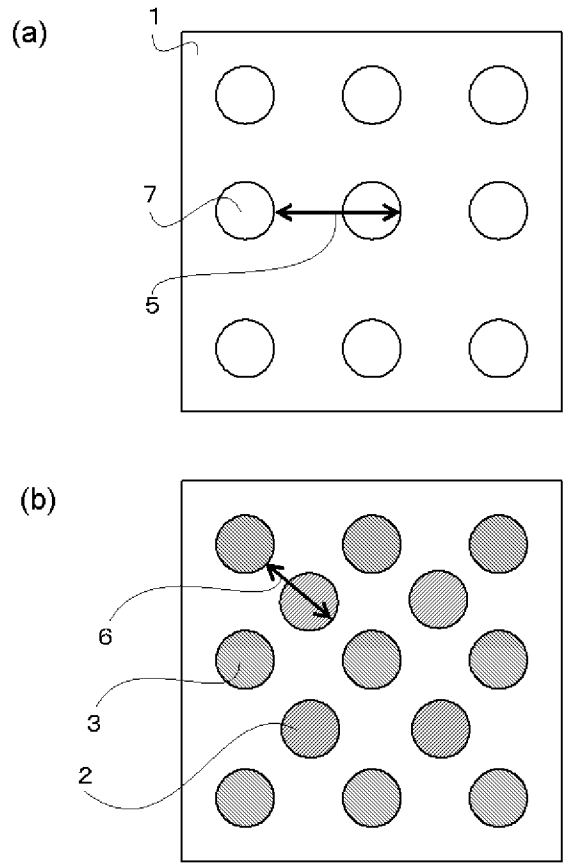
[図8]



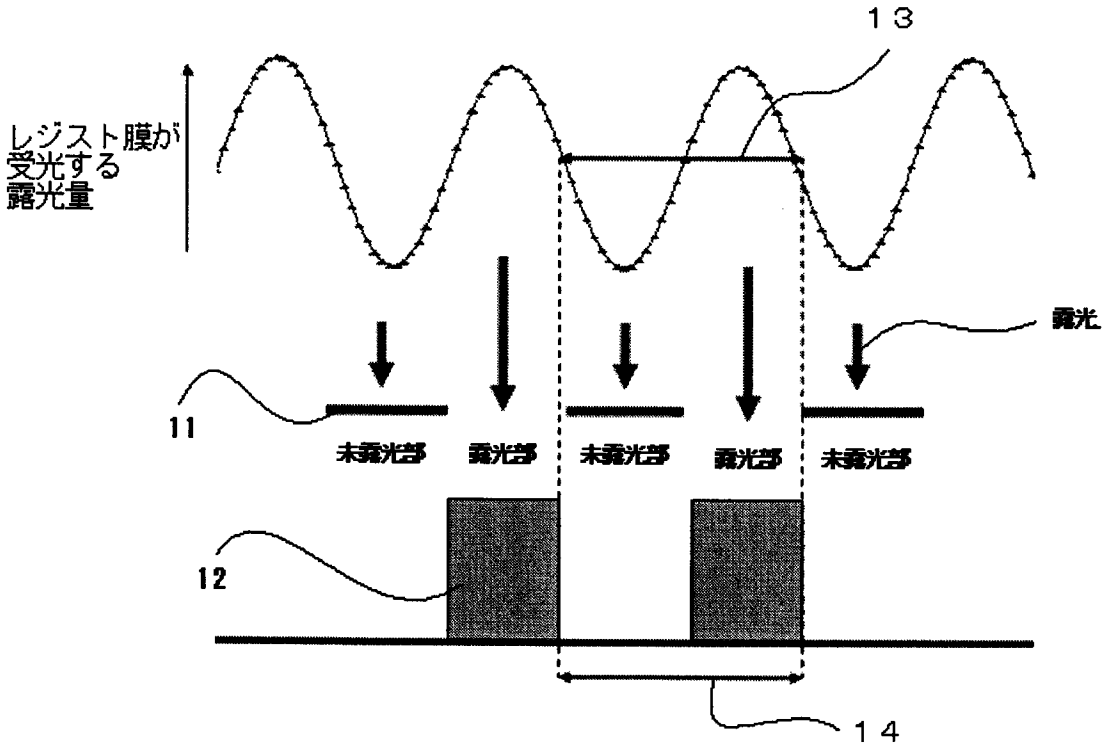
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/069867

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/004(2006.01)i, *G03F7/038*(2006.01)i, *G03F7/039*(2006.01)i, *G03F7/32*(2006.01)i, *H01L21/027*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/00-7/42

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 Y	JP 02-161436 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 21 June 1990 (21.06.1990), claims; page 6, upper right column to lower left column; example 3; fig. 2 (Family: none)	1,4,19-20 11
X	JP 56-001934 A (ULSI Research Technology Association), 10 January 1981 (10.01.1981), claims; each example; fig. 1 (Family: none)	1,19-20

☒ 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	Date of mailing of the international search report
25 September, 2014 (25.09.14)	07 October, 2014 (07.10.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/069867

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2011-014835 A (Sony Corp.), 20 January 2011 (20.01.2011), claims; paragraphs [0028] to [0066], [0140] to [0163]; fig. 20 to 21 & US 2011/0003253 A1 & CN 101944475 A	1-4,19-20 11
X Y	JP 2013-068779 A (Fujifilm Corp.), 18 April 2013 (18.04.2013), claims; examples 7, 14 (Family: none)	1,4-7,9-11, 19-20 11
X	JP 2013-105165 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 30 May 2013 (30.05.2013), claims; paragraph [0078]; examples 3, 5, 7, 10, 14, 15 & US 2013/0130183 A1 & KR 10-2013-0054926 A & TW 201329636 A	1,4-5,9-11, 19-20
X	WO 2012/053527 A1 (JSR Corp.), 26 April 2012 (26.04.2012), claims; each example & US 2013/0230804 A1 & KR 10-2013-0135852 A & TW 201229662 A	1,4-6,8-11, 19-20
X A	JP 2011-102974 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 May 2011 (26.05.2011), claims; paragraphs [0010], [0024]; each example; fig. 5 & US 2011/0091812 A1 & KR 10-2011-0042015 A & TW 201133132 A	20 1-11,19
X A	JP 2010-181857 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 19 August 2010 (19.08.2010), claims; paragraphs [0307] to [0309] (Family: none)	20 1-11,19
X A	JP 08-250395 A (Toshiba Corp.), 27 September 1996 (27.09.1996), claims; example 3; fig. 3 to 4 (Family: none)	20 1-11,19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/069867

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-11 and 19-20

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Claim 1 and claim 12 have a common technical feature, i.e., "an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin constituent for forming a film which is increased in solubility in a developer with increasing amounts of exposure from a no-exposure state, but is reduced in the solubility at a certain amount of exposure or greater."

However, the above-said technical feature is disclosed in both the cited documents 1-2.

Further, said technical feature is also disclosed in [0066] in the cited document 3.

In addition, each of the examples in the cited documents 4-6 involves a chemical substance explained in any one of the embodiments set forth in [0022] to [0025] in the description of the present application.

Therefore, although only a region of an intermediate amount of exposure is not developed, the constituents described in the embodiments in cited Documents 4 to 6 can be considered to have the property that "the solubility in a developer is increased with increasing amounts of exposure from a no-exposure state, but is reduced in the solubility at a certain amount of exposure or greater."

Furthermore, although the developer does not contain an organic solvent, cited Documents 7 to 9 also describe "an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin constituent for forming a film which is increased in solubility in a developer with increasing amounts of exposure from a no-exposure state, but is reduced in the solubility at a certain amount of exposure or greater."

Therefore, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the cited documents 1-9.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature among these inventions.

Consequently, claims are classified into the following two inventions.

(Invention 1) The special technical feature ...claims 1-11, 19-20 is relevant to claim 1

(Invention 2) The special technical feature ...claims 12-18 is relevant to claim 12

Claims 12-18 are not relevant to inventions which involve all of the matters to define the invention in claim 1 and which have a same category.

Further, as a result of the search which has been carried out with respect to claims classified into Invention 1, claims 12-18 are not relevant to inventions on which it is substantially possible to carry out a search without an additional prior-art search and judgment, and there is no other reason for that it can be considered that it is efficient to carry out a search on claims 12-18 together with claims 1-11, and consequently, it is impossible to classify claims 12-18 into Invention 1.

List of cited documents:

1: JP 02-161436 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 21 June 1990 (21.06.1990), claims; page 6, upper right column to lower left column; example 3; fig. 2 (Family: none)

2: JP 56-001934 A (ULSI Research Technology Association), 10 January 1981 (10.01.1981), claims; each example; fig. 1 (Family: none)

(Continued to next extra sheet)

3: JP 2011-014835 A (Sony Corp.), 20 January 2011 (20.01.2011), claims; paragraphs [0028] to [0066], [0140] to [0163]; fig. 20 to 21 & US 2011/0003253 A1 & CN 101944475 A

4: JP 2013-068779 A (Fujifilm Corp.), 18 April 2013 (18.04.2013), claims; examples 7, 14 (Family: none)

5: JP 2013-105165 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 30 May 2013 (30.05.2013), claims; paragraph [0078]; examples 3, 5, 7, 10, 14, 15 & US 2013/0130183 A1 & KR 10-2013-0054926 A & TW 201329636 A

6: WO 2012/053527 A1 (JSR Corp.), 26 April 2012 (26.04.2012), claims; each example & US 2013/0230804 A1 & KR 10-2013-0135852 A & TW 201229662 A

7: JP 2011-102974 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 May 2011 (26.05.2011), claims; paragraphs [0010], [0024]; each example; fig. 5 & US 2011/0091812 A1 & KR 10-2011-0042015 A & TW 201133132 A

8: JP 2010-181857 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 19 August 2010 (19.08.2010), claims; paragraphs [0307] to [0309] (Family: none)

9: JP 08-250395 A (Toshiba Corp.), 27 September 1996 (27.09.1996), claims; example 3; fig. 3 to 4 (Family: none)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６９８６７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/00-7/42

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 Y	JP 02-161436 A（沖電気工業株式会社）1990.06.21，特許請求の範囲，第６ページ右上欄～左下欄，実施例３，第２図（ファミリーなし）	1，4，19-20 11
X	JP 56-001934 A（超エル・エス・アイ技術研究組合）1981.01.10，特許請求の範囲，各実施例，図１（ファミリーなし）	1，19-20

☑　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	国際調査報告の発送日
２５．０９．２０１４	０７．１０．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　２Ｈ　４００６
石附　直弥
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
X Y	JP 2011-014835 A（ソニー株式会社）2011.01.20，特許請求の範囲，【００２８】～【００６６】，【０１４０】～【０１６３】，図２０～２１ & US 2011/0003253 A1 & CN 101944475 A	1-4，19-20 11
X Y	JP 2013-068779 A（富士フイルム株式会社）2013.04.18，特許請求の範囲，実施例７＆１４（ファミリーなし）	1，4-7， 9-11，19-20 11
X	JP 2013-105165 A（信越化学工業株式会社）2013.05.30，特許請求の範囲，【００７８】，実施例３＆５＆７＆１０＆１４＆１５ & US 2013/0130183 A1 & KR 10-2013-0054926 A & TW 201329636 A	1，4-5， 9-11，19-20
X	WO 2012/053527 A1（ＪＳＲ株式会社）2012.04.26，請求の範囲，各実施例 & US 2013/0230804 A1 & KR 10-2013-0135852 A & TW 201229662 A	1，4-6， 8-11，19-20
X A	JP 2011-102974 A（信越化学工業株式会社）2011.05.26，特許請求の範囲，【００１０】，【００２４】，各実施例，図５ & US 2011/0091812 A1 & KR 10-2011-0042015 A & TW 201133132 A	20 1-11，19
X A	JP 2010-181857 A（東京応化工業株式会社）2010.08.19，特許請求の範囲，【０３０７】～【０３０９】（ファミリーなし）	20 1-11，19
X A	JP 08-250395 A（株式会社東芝）1996.09.27，特許請求の範囲，実施例３，図３～４（ファミリーなし）	20 1-11，19

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６９８６７

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☑ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

1-11, 19-20

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項１と、請求項１２は、「未露光状態から露光量が増えるにつれ現像液に対する溶解度が増大していくが、ある露光量以上になると前記溶解度が減少していく膜を形成する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物」という共通の技術的特徴を有している。

しかし、当該技術的特徴は、引用文献１～２のいずれにも記載されている。

また、引用文献３の【００６６】にも、当該技術的特徴が記載されている。

更に、引用文献４～６の各実施例には、本願明細書[0022]～[0025]に記載の各実施形態のいずれかで説明されている化学物質が含まれている。よって、露光量の中間領域のみを現像していないものの、引用文献４～６の実施例に記載の組成物は、「未露光状態から露光量が増えるにつれ現像液に対する溶解度が増大していくが、ある露光量以上になると前記溶解度が減少していく」という性質を有していると認められる。

そして、引用文献７～９にも、現像液は有機溶剤を含んでいないが、「未露光状態から露光量が増えるにつれ現像液に対する溶解度が増大していくが、ある露光量以上になると前記溶解度が減少していく膜を形成する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物」が記載されている。

したがって、前記技術的特徴は、引用文献１～９の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

そして、請求の範囲は、下記２つの発明に区分される。

（発明１）請求項１～１１、１９～２０・・・特別な技術的特徴は請求項１

（発明２）請求項１２～１８・・・・・・・・特別な技術的特徴は請求項１２

請求項１２～１８は、請求項１の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。そして、請求項１２～１８は、発明１に区分された請求項について調査した結果、実質的に追加的な先行技術調査や判断を必要とすることなく調査を行うことが可能である発明ではなく、請求項１～１１とまとめて調査を行うことが効率的であるといえる他の事情もないから、請求項１２～１８を発明１に区分することはできない。

（引用文献一覧）

１：JP 02-161436 A（沖電気工業株式会社）1990.06.21，特許請求の範囲，第６ページ右上欄～左下欄，実施例３，第２図（ファミリーなし）

２：JP 56-001934 A（超エル・エス・アイ技術研究組合）1981.01.10，特許請求の範囲，各実施例，図１（ファミリーなし）

３：JP 2011-014835 A（ソニー株式会社）2011.01.20，特許請求の範囲，【００２８】～【００６６】，【０１４０】～【０１６３】，図２０～２１ & US 2011/0003253 A1 & CN 101944475 A

４：JP 2013-068779 A（富士フイルム株式会社）2013.04.18，特許請求の範囲，実施例７＆１４（ファミリーなし）

５：JP 2013-105165 A（信越化学工業株式会社）2013.05.30，特許請求の範囲，【００７８】，実施例３＆５＆７＆１０＆１４＆１５ & US 2013/0130183 A1 & KR 10-2013-0054926 A & TW 201329636 A

６：WO 2012/053527 A1（ＪＳＲ株式会社）2012.04.26，請求の範囲，各実施例 & US 2013/0230804 A1 & KR 10-2013-0135852 A & TW 201229662 A

７：JP 2011-102974 A（信越化学工業株式会社）2011.05.26，特許請求の範囲，【００１０】，【００２４】，各実施例，図５ & US 2011/0091812 A1 & KR 10-2011-0042015 A & TW 201133132 A

８：JP 2010-181857 A（東京応化工業株式会社）2010.08.19，特許請求の範囲，【０３０７】～【０３０９】（ファミリーなし）

９：JP 08-250395 A（株式会社東芝）1996.09.27，特許請求の範囲，実施例３，図３～４（ファミリーなし）