

(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8月13日(13.08.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/118774 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/082855
- (22) 国際出願日: 2014年12月11日(11.12.2014)
- (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 2014-020783 2014年2月5日(05.02.2014) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高橋 孝太郎(TAKAHASHI Koutarou); 〒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). 土村 智孝(TSUCHIMURA Tomotaka); 〒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). 山口 修平(YAMAGUCHI Shuhei); 〒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). 横川 夏海(YOKOKAWA Natsumi); 〒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). 望月 英宏(MOCHIZUKI Hidehiro); 〒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: 小田原 修一, 外(ODAHARA Shuichi et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (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, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、感活性光線性又は感放射線性膜、感活性光線性又は感放射線性膜を備えたマスクブランクス、フォトマスク、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイス

(57) Abstract: Provided is an active light sensitive or radiation sensitive resin composition which contains an alkali-soluble resin (A) having a phenolic hydroxyl group and a crosslinking agent (C) that has two or more hydroxymethyl groups or alkoxyethyl groups in total in each molecule. This active light sensitive or radiation sensitive resin composition is characterized in that: a crosslinking agent (C1) that has a molecular weight of 420 or more and has 2-4 hydroxymethyl groups or alkoxyethyl groups in total in each molecule is contained in an amount of 60-100% by mole relative to the total amount of the crosslinking agent (C) including the crosslinking agent (C1); and the concentration of the total of the hydroxymethyl groups or the alkoxyethyl groups of the crosslinking agent (C) relative to 1 g of the solid content in the active light sensitive or radiation sensitive resin composition is 0.30 mmol/g or more.

(57) 要約: 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供するこの組成物は、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂(A)、及び、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を分子内に合計で2以上有する架橋剤(C)を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、分子量が420以上で且つ、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を分子内に合計で2~4個有する架橋剤(C1)を、架橋剤(C1)を含む架橋剤(C)の全量に対して、60モル%~100モル%の割合で含有し、且つ、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の固形分1gに対する架橋剤(C)が有するヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基の合計の濃度が、0.30mmol/g以上である。



WO 2015/118774 A1

明 細 書

発明の名称：

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、感活性光線性又は感放射線性膜、感活性光線性又は感放射線性膜を備えたマスクブランクス、フォトマスク、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイス技術分野

[0001] 本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のファブリケーションプロセスに好適に用いられ、電子線や極紫外線を使用して高精細化したパターンを形成し得る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、それを用いた感活性光線性又は感放射線性膜、感活性光線性又は感放射線性膜を備えたマスクブランクス、フォトマスク、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、電子デバイス、新規化合物、及び、新規化合物の製造方法に関する。本発明は、特に、特定の下地膜を有する基板を使用するプロセスに好適に用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、それを用いた感活性光線性又は感放射線性膜、感活性光線性又は感放射線性膜を備えたマスクブランクス、フォトマスク、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、電子デバイス、新規化合物、及び、新規化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、ICやLSIなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトリソグラフィ組成物を用いたリソグラフィによる微細加工が行われ、各種リソグラフィー技術に適合した樹脂や添加剤の開発が行われている。例えば、特許文献1及び2には、リソグラフィー技術に適合した添加剤が開示されている。

[0003] 近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もg線からi線に、更にエキシマレーザー光にというように短

波長化の傾向が見られ、現在では、電子線やX線を用いたリソグラフィも開発が進んでいる。

[0004] これら電子線やX線、あるいはEUV光リソグラフィーは、次世代若しくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像性のレジスト組成物が望まれている。ネガ型リソグラフィーに適したレジスト組成物としては、アルカリ可溶性樹脂、架橋剤及び酸発生剤を主成分とするいわゆるネガ型化学増幅型レジスト組成物が有効に使用されている（例えば、特許文献3-6を参照）。

[0005] しかしながら、レジストとしての総合性能の観点から、使用される樹脂、光酸発生剤、塩基性化合物、添加剤、溶剤等の適切な組み合わせを見出すことは極めて困難であるのが実情である。特に線幅50nm以下のような超微細パターンを形成する場合には、高解像性、良好なラフネス特性に加え、パターン線幅の面内均一性（Critical Dimension Uniformity; CDU）並びにエッチング耐性に優れたネガ型化学増幅型レジスト組成物が求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2008-273844号公報
特許文献2：特開2000-1448号公報
特許文献3：特開2011-35173号公報
特許文献4：特開2008-268935号公報
特許文献5：特開2013-44808号公報
特許文献6：特開2002-99085号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、解像性、ラフネス特性、パターン線幅の面内均一性（CDU）及びエッチング耐性に優れた超微細パターン（例えば、線幅50nm

以下)を形成することが可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、それを用いた感活性光線性又は感放射線性膜、該膜を備えたマスクブランクス、フォトマスク、パターン形成方法、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である。

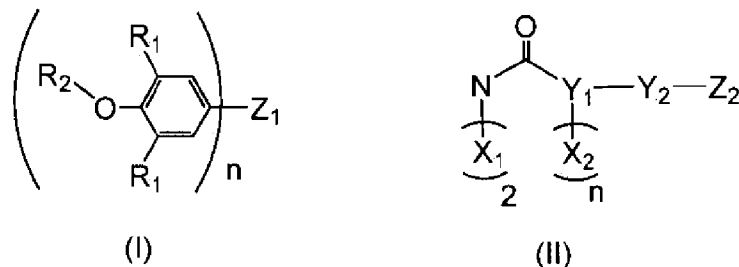
課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、一態様において、以下の通りである。

[1] フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂(A)、及び、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を分子内に合計で2以上有する架橋剤(C)、を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、架橋剤(C)は架橋剤(C1)を含み、分子量が420以上であり、且つ、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を分子内に合計で2~4個有し、架橋剤(C1)の含有量が、架橋剤(C)の全量に対して、60モル%~100モル%であり、架橋剤(C)が有するヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基の合計の濃度が、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の固形分1gに対して0.30mmol/g以上である感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0009] [2] 架橋剤(C1)は、下記一般式(I)又は(II)で表される化合物である[1]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化1]



[0010] 一般式(I)中、

R₁は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、又は-CH₂-O-R₁₁で表される基を表し、R

R_1 は、アリアル基又はアシル基を表す。但し、分子全体において、2個以上4個以下の R_1 は、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基である。

R_2 は、水素原子、アルキル基、アリアル基、又は $-CO-A$ で表される基を表し、 A は、アルキル基、アルコキシ基、 $N(R_{22})_2$ を表し、 R_{22} は、炭素数4以下のアルキル基を表す。 R_2 は、 n が2以上の場合は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリアル基、又は $-CO-A$ で表される基を表す。

Z_1 は、 n が1の場合は水素原子を表し、 n が2以上の場合は連結基又は単結合を表す。

n は1～4の整数を表す。

[0011] 一般式(11)中、

X_1 及び X_2 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を表す。但し、2つの X_1 の少なくとも一方は、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基である。

Y_1 は、2つの X_1 が共にヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基である場合は、炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表し、1つの X_1 がヒドロキシメチル基でもアルコキシメチル基でもない場合、 Y_1 は窒素原子であり、且つ、 X_2 はヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基である。

Y_2 は、単結合、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

Z_2 は、有機基を表す。

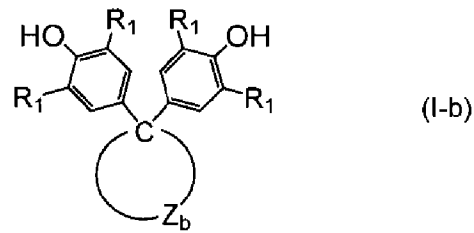
n は、 Y_1 が炭素原子のとき $n=2$ であり、 Y_1 が窒素原子のとき $n=1$ であり、 Y_1 が酸素原子のとき、 $n=0$ である。

X_1 、 X_2 及び Y_2 のいずれか二つが結合し、環を形成していてもよい。

[0012] [3] 架橋剤(C1)は、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を分子内に合計で2個有する化合物である[1]又は[2]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0013] [4] 架橋剤(C1)は、下記一般式(1-b)で表される化合物である[1]～[3]のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化2]



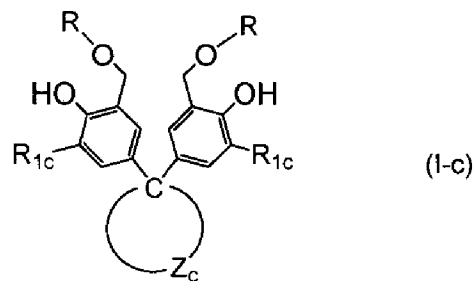
[0014] 一般式 (I-b) 中、

R_1 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、又は $-CH_2-O-R_{11}$ で表される基を表し、 R_{11} は、アリール基又はアシル基を表す。但し、分子全体において、2個以上の R_1 は、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基である。

Z_b は、一般式 (I-b) 中の炭素原子と共に環を形成するのに必要な原子群を表し、この環は置換基を有していてもよい。

[5] 架橋剤 (C1) は、下記一般式 (I-c) で表される化合物である [1] ~ [4] のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化3]



[0015] 一般式 (I-c) 中、

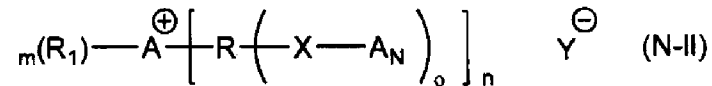
R は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_{1c} は、各々独立に、アルキル基を表す。

Z_c は、式中の炭素原子と共に環を形成するのに必要な原子群を表し、この環は置換基を有していてもよい。

[0016] [6] 更に、塩基性物質 (D) として下記一般式 (N-11) で表される化合物、を少なくとも含有する [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化4]



[0017] 一般式 (N-11) 中、

Aは、硫黄原子又はヨウ素原子を表し、

R₁は、水素原子又は有機基を表し、R₁が複数存在する場合、R₁は同一であっても異なってもよく、

Rは、(o+1) 価の有機基を表し、Rが複数存在する場合、Rは同一であっても異なってもよく、

Xは、単結合又は連結基を表し、Xが複数存在する場合、Xは同一であっても異なってもよく、

A_Nは、窒素原子を含んだ塩基性部位を表し、A_Nが複数存在する場合、A_Nは同一であっても異なってもよく、

Aが硫黄原子である場合、nは、1~3の整数であり、mは、m+n=3なる関係を満たす整数であり、

Aがヨウ素原子である場合、nは、1又は2であり、mは、m+n=2なる関係を満たす整数であり、

oは、1~10の整数を表し、

Y⁻は、アニオンを表し、

R₁、X、R、A_Nの少なくとも2つは、互いに結合して、環を形成していてもよい。

[0018] [7] 更に、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する [1] ~ [6] のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0019] [8] [1] ~ [7] のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された感活性光線性又は感放射線性膜。

[9] [8] に記載の感活性光線性又は感放射線性膜を備えたマスクブランクス。

[10] [9] に記載のマスクブランクスが備える感活性光線性又は感放射線性膜を露光すること、露光した感活性光線性又は感放射線性膜を現像することを含む方法により製造されたフォトマスク。

[0020] [11] - [1] ~ [7] のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて感活性光線性又は感放射線性膜を形成すること、

- 該膜を露光すること、及び
- 該露光された膜を、現像液を用いて現像してパターンを形成することを含むパターン形成方法。

[12] 前記露光が X 線、電子線又は EUV を用いて行われる、[11] に記載のパターン形成方法。

[0021] [13] [11] 又は [12] 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。

[14] [13] に記載の電子デバイスの製造方法によって製造された電子デバイス。

発明の効果

[0022] 本発明により、解像性、ラフネス特性、パターン線幅の面内均一性 (CDU) 及びエッチング耐性に優れた超微細パターン (例えば、線幅 50 nm 以下) を形成することが可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、それを用いた感活性光線性又は感放射線性膜、該膜を備えたマスクブランクス、フォトマスク、パターン形成方法、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可能となった。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]実施例で合成した架橋剤 (C-5) の NMR チャート (¹H NMR、a

c e t o n e - d 6) を示す図。

発明を実施するための形態

[0024] 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。

[0025] なお、ここで「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。

[0026] また、ここで「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。

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0027] <架橋剤>

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、後述するフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂と、分子量が420以上で且つ、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を分子内に合計で2～4個有する架橋剤（以下、「架橋剤（C1）」ともいう）を含有する。

本発明の組成物は、本発明の組成物に含有される架橋剤（C）の全量に対し、架橋剤（C1）を60モル%～100モル%の割合で含有し、且つ、架橋剤（C）が有するヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基の合計濃度が、本発明の組成物中の固形分1gに対して0.30mmol/g以上となる。ここで、「架橋剤（C）」とは、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を分子内に合計で2以上有する架橋剤を意味し、本発明の架橋剤（C1）も含まれる。

[0028] 本発明者らの鋭意研究により、本発明の架橋剤（C1）を上記した割合で

本発明の組成物に含有させることにより、線幅50nm以下の超微細パターンにおける解像性、ラフネス特性、パターン線幅の面内均一性(CDU)、及びエッチング耐性が改善されることがわかった。その理由は必ずしも明らかではないが、2~4個の架橋基を有する本発明の架橋剤(C1)が特定の割合で配合されることにより、均一な架橋膜が形成される結果、感活性光線性又は感放射線性膜が低膨潤性となり、解像性、ラフネス特性、CDU、及びエッチング耐性が改善されるものと推測される。また、本発明の架橋剤(C1)は分子量が420以上であり、揮発が抑えられることが、CDUの更なる改善に寄与していると推測される。

[0029] まず、架橋剤(C1)について説明する。

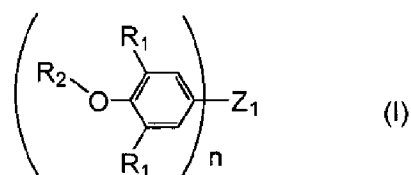
架橋剤(C1)は、上述の通り、分子量が420以上で且つ、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を分子内に合計で2~4個有する化合物である。

本発明の一形態において、架橋剤(C1)におけるヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基の数は、2個であることが好ましく、また、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基は、芳香族環またはヘテロ原子に結合していることが好ましい。

[0030] また、本発明の一形態において、架橋剤(C1)の分子量は、420~1000が好ましく、430~800がより好ましく、440~600がさらに好ましい。

[0031] 架橋剤(C1)は、一形態において、下記一般式(1)で表される化合物であることが好ましい。

[化5]



[0032] 一般式(1)中、

R_1 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリーール基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、又は $-CH_2-O-R_{11}$ で表される基を表し、 R_{11} は、アリーール基又はアシル基を表す。但し、分子全体において、2個以上4個以下の R_1 は、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基である。

R_2 は、水素原子、アルキル基、アリーール基、又は $-CO-A$ で表される基を表し、 A は、アルキル基、アルコキシ基、 $N(R_{22})_2$ を表し、 R_{22} は、炭素数4以下のアルキル基を表す。 R_2 は、 n が2以上の場合は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリーール基、又は $-CO-A$ で表される基を表す。

Z_1 は、 n が1の場合は水素原子を表し、 n が2以上の場合は連結基又は単結合を表す。

n は1~4の整数を表す。

[0033] 一般式(1)で表される化合物は、上記の通り、分子全体に含まれる R_1 の中で、2個以上4個以下の R_1 がヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基である。本発明の一形態において、分子全体に含まれる R_1 の中で、2個又は3個の R_1 がヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基であることが好ましく、2個の R_1 がヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基であることがより好ましい。また、2個の R_1 で表されるヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基が、互いに異なるベンゼン環に置換していることが更に好ましい。

[0034] アルコキシメチル基におけるアルキル部位は、炭素数6以下のアルキル基が好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基などが挙げられる。

[0035] R_1 により表されるアルキル基としては、例えば、炭素数1~5のアルキル基が好ましく、アリーール基としては、例えば、炭素数6~18のアリーール基が好ましい。

[0036] R_1 としての $-CH_2-O-R_{11}$ における、 R_{11} により表されるアリーール基としては、例えば、炭素数6~18のアリーール基が好ましく、アシル基としては、例えば、アルキル部位が炭素数1~6のアルキル基であるアシル基が

好ましい。

[0037] 本発明の一形態において、ヒドロキシメチル基及びアルコキシメチル基以外の R_1 としては、アルキル基又はアリアル基が好ましい。

[0038] R_2 により表されるアルキル基としては、例えば、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、アリアル基としては、例えば、炭素数6～18のアリアル基が好ましい。

[0039] R_2 としての $-CO-A$ における、 A により表されるアルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、アルコキシ基としては、炭素数1～6のアルコキシ基が好ましい。本発明の一形態において、 A は炭素数6以下であることが好ましい。

[0040] 本発明の一形態において、 R_2 は、水素原子、アルキル基又はアリアル基であることが好ましく、水素原子又はアルキル基であることがより好ましい。

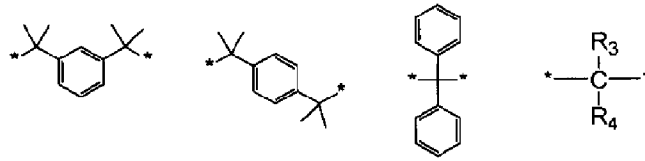
[0041] 本発明の一形態において、 n は2～4の整数であることが好ましく、2であることがより好ましい。

Z_1 は、上記の通り、 n が1の場合は水素原子を表し、 n が2以上の場合は連結基を表す。 Z_1 は、2～4個の連結基であることが好ましく、2個の連結基であることがより好ましい。

Z_1 により表される連結基は、特に限定されるものではなく、例えば Z_1 が2個の連結基の場合の具体例としては、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらの2以上を組み合わせた基が挙げられ、これら連結基は更に置換基を有していてもよい。

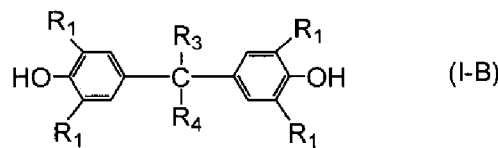
[0042] Z_1 が2個の連結基の場合、例えば、下式で表される構造であることが好ましい。下式において、 R_3 及び R_4 は、後述する一般式(1-B)における R_3 及び R_4 と同義である。また、*は、一般式(1)の残部であるベンゼン環との結合部位を表す。

[化6]



[0043] 架橋剤 (C1) は、一形態において、下記一般式 (I-B) で表される化合物であることが好ましい。

[化7]



[0044] 一般式 (I-B) 中、

R_1 は、一般式 (I) の R_1 と同義である。

[0045] R_3 及び R_4 は、各々独立に、水素原子、又は有機基を表す。 R_3 及び R_4 は、互いに結合して環を形成してもよい。

[0046] 本発明の一形態において、 R_3 及び R_4 により表される有機基は、少なくとも一方は炭素数 2 以上の有機基であることが好ましく、双方が炭素数 2 以上の有機基であることがより好ましい。

R_3 及び R_4 により表される有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等が挙げられ、また、 R_3 及び R_4 が互いに結合して形成して以下に詳述する環を形成していることが好ましい。

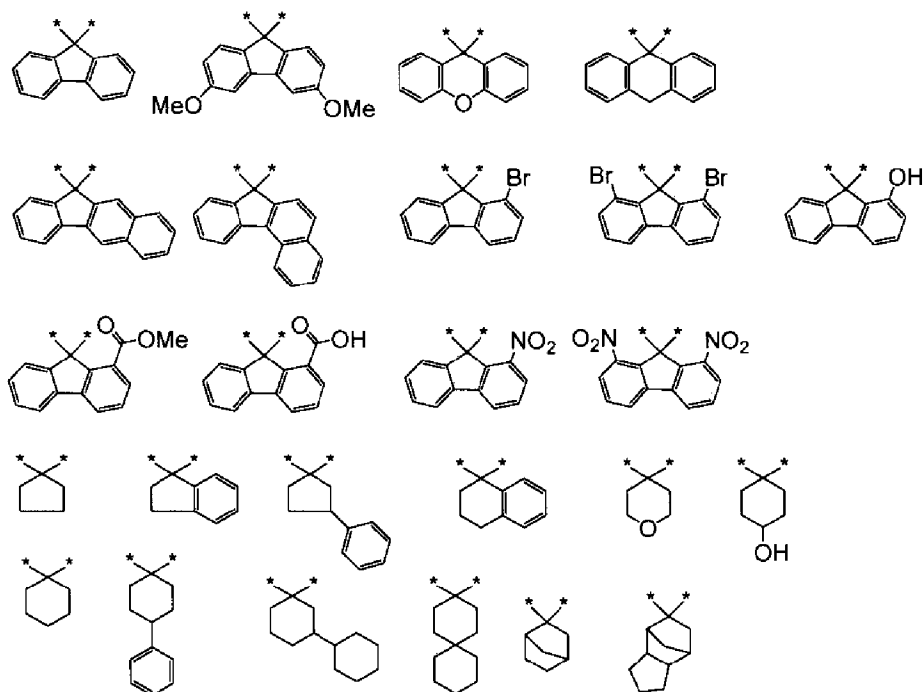
[0047] R_3 及び R_4 が互いに結合して形成される環としては、例えば、芳香族若しくは非芳香族の炭化水素環、芳香族若しくは非芳香族の複素環、又は、これらの環が 2 つ以上組み合わされてなる多環縮合環を挙げることができる。

[0048] これらの環は置換基を有していてもよく、このような置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アリール基、アルコキシメチル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ニト

口基、ハロゲン、又はヒドロキシ基等が挙げられる。

[0049] 以下に、 R_3 及び R_4 が互いに結合して形成する環の具体例を挙げる。式中の*は、フェノール核との連結部位を表す。

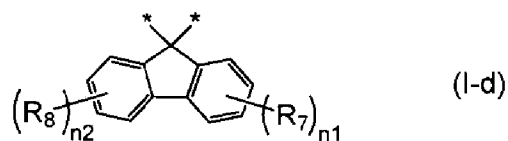
[化8]



[0050] 本発明の一形態において、一般式 (I-B) 中の R_3 及び R_4 が結合してベンゼン環を含む多環縮合環を形成していることが好ましく、フルオレン構造を形成していることがより好ましい。

架橋剤 (C1) は、例えば、一般式 (I-B) 中の R_3 及び R_4 が結合して、下記一般式 (I-d) で表されるフルオレン構造を形成していることが好ましい。

[化9]



[0051] 式中、

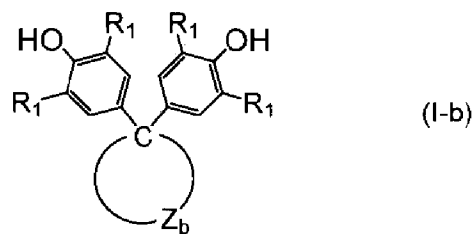
R_7 及び R_8 は、各々独立に、置換基を表す。該置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルコキシメチル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、又はヒドロキシ基等が挙げられる。

[0052] n_1 及び n_2 は、各々独立に、0～4の整数を表し、好ましくは0又は1を表す。

[0053] *は、フェノール核との連結部位を表す。

[0054] また、本発明の一形態において、架橋剤(C)は、下記一般式(1-b)で表されることが好ましい。

[化10]



[0055] 式中、

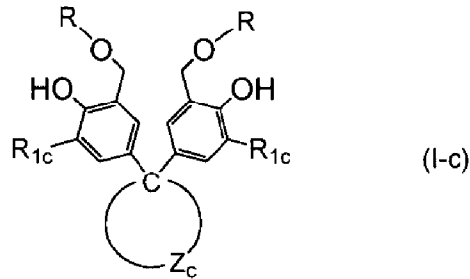
R_1 は、一般式(1)の R_1 と同義である。

Z_b は、式中の炭素原子と共に環を形成するのに必要な原子群を表し、この環は置換基を有していてもよい。

Z_b が式中の炭素原子と共に形成する環については、上述した一般式(1-B)の説明において、 R_3 及び R_4 が互いに結合して形成する環について説明したものと同様である。

また、本発明の一形態において、架橋剤(C)は、下記一般式(1-c)で表されることが好ましい。

[化11]



[0056] 式中、

Rは、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_{1c}は、各々独立に、アルキル基を表す。

Z_cは、式中の炭素原子と共に環を形成するのに必要な原子群を表し、この環は置換基を有していてもよい。

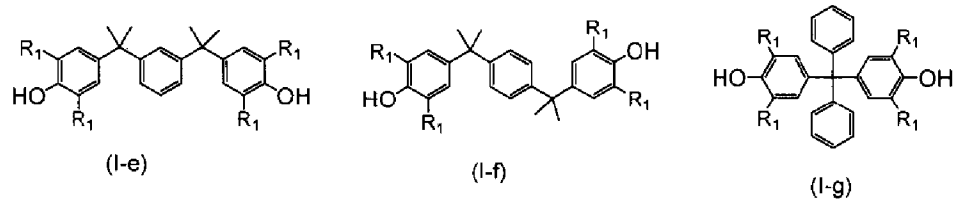
[0057] 一般式 (I-c) において、Rにより表されるアルキル基としては、例えば、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、シクロアルキル基としては、例えば、炭素数3～12のシクロアルキル基が好ましい。

[0058] R_{1c}により表されるアルキル基としては、例えば、炭素数1～5のアルキル基が好ましい。

[0059] Z_cが式中の炭素原子と共に形成する環については、上述した一般式 (I-B) の説明において、R₃及びR₄が互いに結合して形成する環について説明したものと同様である。

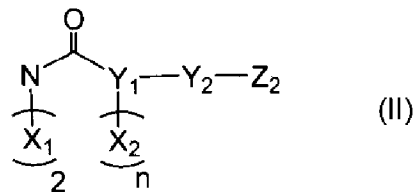
また、本発明の他の形態において、架橋剤 (C1) は、下記一般式 (I-e)、(I-f) 又は (I-g) で表されることが好ましい。式中、R₁は、一般式 (I) のR₁と同義である。

[化12]



[0060] 架橋剤 (C1) は、他の形態において、下記一般式 (I1) で表される化合物であることが好ましい。

[化13]



[0061] 一般式 (I1) 中、

X_1 及び X_2 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を表す。但し、2つの X_1 の少なくとも一方は、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基である。

[0062] Y_1 は、2つの X_1 が共にヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基である場合は、炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表す。1つの X_1 がヒドロキシメチル基でもアルコキシメチル基でもない場合、 Y_1 は窒素原子であり、且つ、 X_2 はヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基である。

[0063] Y_2 は、単結合、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

Z_2 は、有機基を表す。

n は、 Y_1 が炭素原子のとき $n = 2$ であり、 Y_1 が窒素原子のとき $n = 1$ であり、 Y_1 が酸素原子のとき $n = 0$ である。

[0064] X_1 、 X_2 及び Y_2 のいずれか二つが結合し、環を形成していてもよい。

[0065] X_1 および X_2 としてのアルキル基は、好ましくは炭素数 1 ~ 30 のアルキル基である。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソ

プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等を挙げることができる。

X_1 および X_2 としてのアルキル基は、置換基を有していてもよい。

[0066] X_1 および X_2 としてのシクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、好ましくは炭素数3~30のシクロアルキル基である。具体的には、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基等を挙げることができる。

X_1 および X_2 としてのシクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。

[0067] X_1 および X_2 としてのアルコキシメチル基におけるアルコキシ基のアルキル部位としては、鎖状であっても環状であってもよく、例えば、上述した X_1 および X_2 としてのアルキル基及びシクロアルキル基と同様の具体例が挙げることができる。アルコキシメチル基におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基がより好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

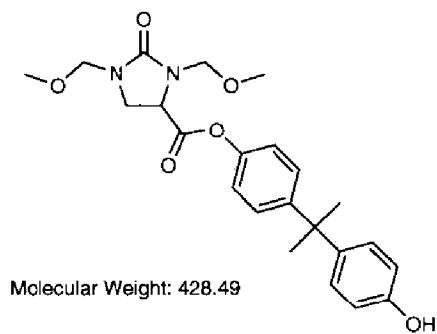
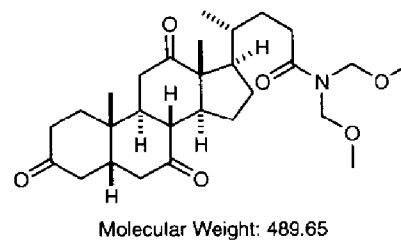
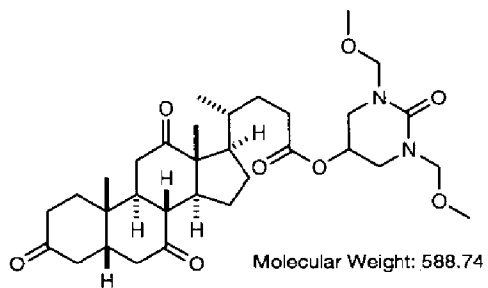
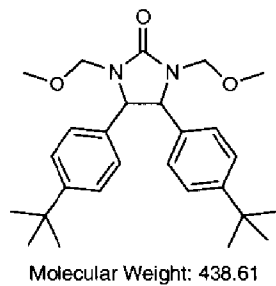
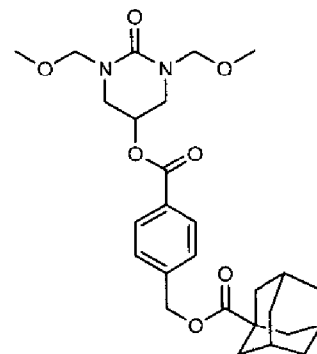
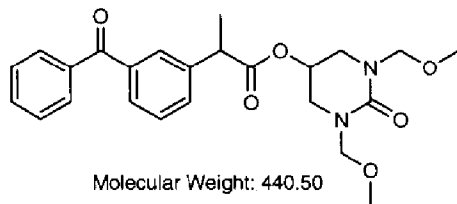
[0068] Y_2 としてのアルキレン基は、炭素数が1~10が好ましく、より好ましくは炭素数1~5であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

[0069] Y_2 としてのシクロアルキレン基は、炭素数3~20のシクロアルキレン基が好ましく、例えば、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基等が挙げられる。

[0070] Z_2 により表される有機基としては、分子量100以上2000以下の有機基が好ましく、200以上、1500以下が特に好ましい。

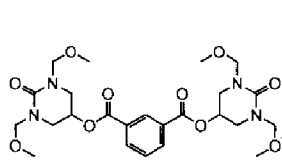
[0071] 以下に、架橋剤(C)の具体例を、分子量(Molecular weight)と共に示す。

[化14]

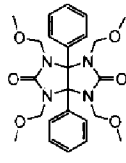


[0072]

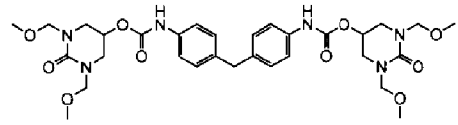
[化15]



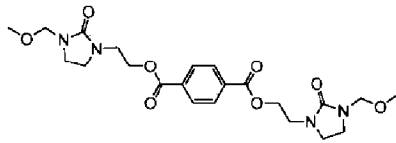
Mol. Wt.: 538.55



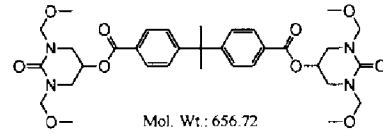
Mol. Wt.: 470.52



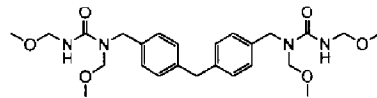
Mol. Wt.: 658.7



Mol. Wt.: 478.5

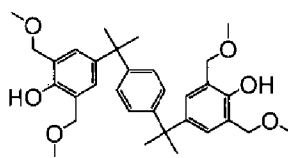


Mol. Wt.: 656.72

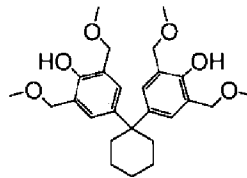


Mol. Wt.: 488.58

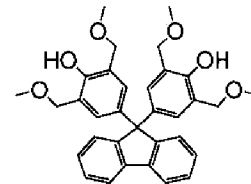
[0073] [化16]



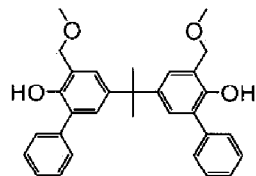
Molecular Weight: 522.68



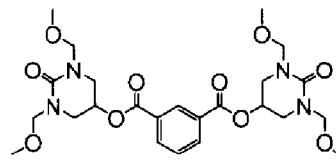
Molecular Weight: 444.57



Molecular Weight: 526.63



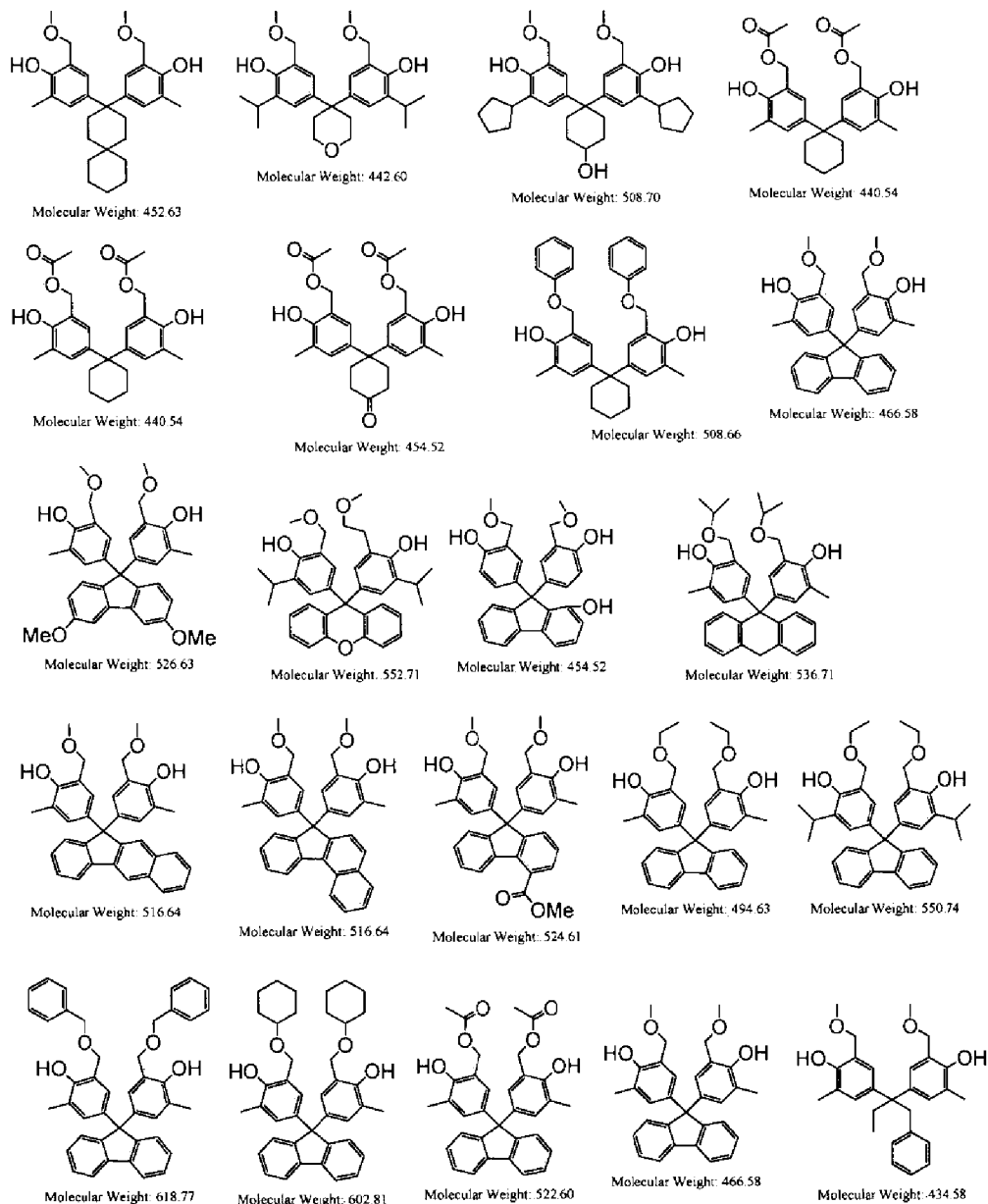
Molecular Weight: 468.59



Molecular Weight: 538.55

[0074]

[化17]



[0075] 本発明において架橋剤 (C1) の含有率は、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分を基準として、好ましくは1~50質量%であり、より好ましくは2~40質量%であり、さらに好ましくは5~20質量%であり、特に好ましくは10~15質量%である。架橋剤 (C1) は単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

上述したように、本発明の組成物中の固形分1gに対する架橋剤 (C1)

が有するヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基の合計濃度が、 0.30 mmol/g 以上となる割合で、架橋剤(C1)を含有する。本発明の一形態において、本発明の組成物中の固形分1gに対する架橋剤(C)が有するヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基の合計濃度は、 $0.30 \sim 1.00 \text{ mmol/g}$ であることが好ましく、 $0.40 \sim 0.90 \text{ mmol/g}$ であることがより好ましく、 $0.60 \sim 0.80 \text{ mmol/g}$ であることがさらに好ましい。

[0076] また本発明の組成物は、架橋剤(C1)を、本発明の組成物に含有される架橋剤(C)の全量に対し、60モル%~100モル%の割合で含有する。本発明の一形態において、架橋剤(C1)の架橋剤(C)に対する割合は、70~100モル%であることが好ましく、80~100モル%であることがより好ましく、90~100モル%であることがさらに好ましい。ここで架橋剤(C)とは、上述したように、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を分子内に合計で2以上有する架橋剤を意味し、本発明の架橋剤(C1)も含まれる。

架橋剤(C)の含有量は、本発明の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、好ましくは1~50質量%であり、より好ましくは2~40質量%であり、さらに好ましくは5~20質量%であり、特に好ましくは10~15質量%である。

[0077] 本発明の架橋剤(C1)以外の架橋剤(C)としては、例えば、ヒドロキシメチル化又はアルコキシメチル化系フェノール化合物、アルコキシメチル化メラミン系化合物、アルコキシメチルグリコールウリル系化合物類及びアルコキシメチル化ウレア系化合物から選ばれる架橋剤から本発明の架橋剤(C1)に該当しない化合物を適宜用いることができる。具体例としては、例えば、特開2013-44808号の段落0070~0074に記載の架橋剤のうち本発明の架橋剤(C1)に該当しないものが挙げられる。

[0078] また、本発明の組成物は、架橋剤(C)以外の他の架橋剤を、本発明の効果を阻害しない範囲において更に含有していてもよい。

[0079] <アルカリ可溶性樹脂>

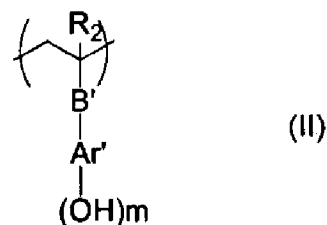
本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂（以下、「樹脂（A）」ともいう）を含有する。

本発明におけるフェノール性水酸基とは、芳香環基の水素原子をヒドロキシ基で置換してなる基である。該芳香環基の芳香環は単環又は多環の芳香環であり、ベンゼン環やナフタレン環等が挙げられる。

[0080] 樹脂（A）を含有してなる本発明の組成物によれば、露光部においては、樹脂（A）が後述する「活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生する構造部位」を有する場合には該構造部位から、フェノール性水酸基を含む樹脂（A）と上述した架橋剤（C1）との間で架橋反応が進行し、ネガ型のパターンが形成される。あるいは、本発明の組成物が後述する「酸発生剤（B）」を含有する場合には該化合物から発生する酸の作用により、フェノール性水酸基を含む樹脂（A）と上述した架橋剤（C1）との間で架橋反応が進行し、ネガ型のパターンが形成される。

[0081] 樹脂（A）が含有するフェノール性水酸基を有する繰り返し単位としては特に限定されないが、下記一般式（II）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[化18]



[0082] 式中、

R₂は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、又はハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）を表し；

B'は、単結合又は2価の連結基を表し；

$A r'$ は、芳香族環を表し；

m は 1 以上の整数を表す。

[0083] R_2 における置換基を有していてもよいメチル基としては、トリフルオロメチル基や、ヒドロキシメチル基等を挙げることができる。

R_2 は、水素原子又はメチル基であることが好ましく、水素原子であることが現像性の理由から好ましい。

[0084] B' の 2 価の連結基としては、カルボニル基、アルキレン基（好ましくは炭素数 1 ~ 10、より好ましくは炭素数 1 ~ 5）、スルホニル基（ $-S(=O)_2-$ ）、 $-O-$ 、 $-NH-$ 又はこれらを組合せた 2 価の連結基が好ましい。

B' は、単結合、カルボニルオキシ基（ $-C(=O)-O-$ ）又は $-C(=O)-NH-$ を表すことが好ましく、単結合又はカルボニルオキシ基（ $-C(=O)-O-$ ）を表すことがより好ましく、単結合であることがドライエッチング耐性向上の観点で特に好ましい。

[0085] $A r'$ の芳香族環は、単環又は多環の芳香族環であり、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環などの炭素数 6 ~ 18 の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環等のヘテロ環を含む芳香環ヘテロ環を挙げることができる。中でも、ベンゼン環、ナフタレン環が解像性の観点で好ましく、ベンゼン環が感度の観点で最も好ましい。

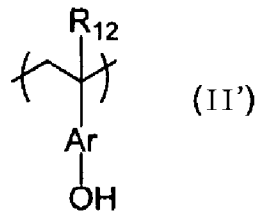
[0086] m は 1 ~ 5 の整数であることが好ましく、1 が最も好ましい。 m が 1 で $A r'$ がベンゼン環のとき、 $-OH$ の置換位置はベンゼン環の B' （ B' が単結合である場合にはポリマー主鎖）との結合位置に対して、パラ位でもメタ位でもオルト位でもよいが、架橋反応性の観点から、パラ位、メタ位が好ましく、パラ位がより好ましい。

[0087] $A r'$ の芳香族環は、上記 $-OH$ で表される基以外にも置換基を有してい

てもよく、置換基としては例えば、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールカルボニル基が挙げられる。

[0088] フェノール性水酸基を有する繰り返し単位は、下記一般式 (I I') で表される繰り返し単位であることが架橋反応性、現像性、ドライエッチング耐性の理由でより好ましい。

[化19]



[0089] 一般式 (I I') 中、

R_{12} は、水素原子又はメチル基を表す。

A_r は、芳香族環を表す。

R_{12} は、水素原子又はメチル基を表し、水素原子であることが現像性の理由から好ましい。

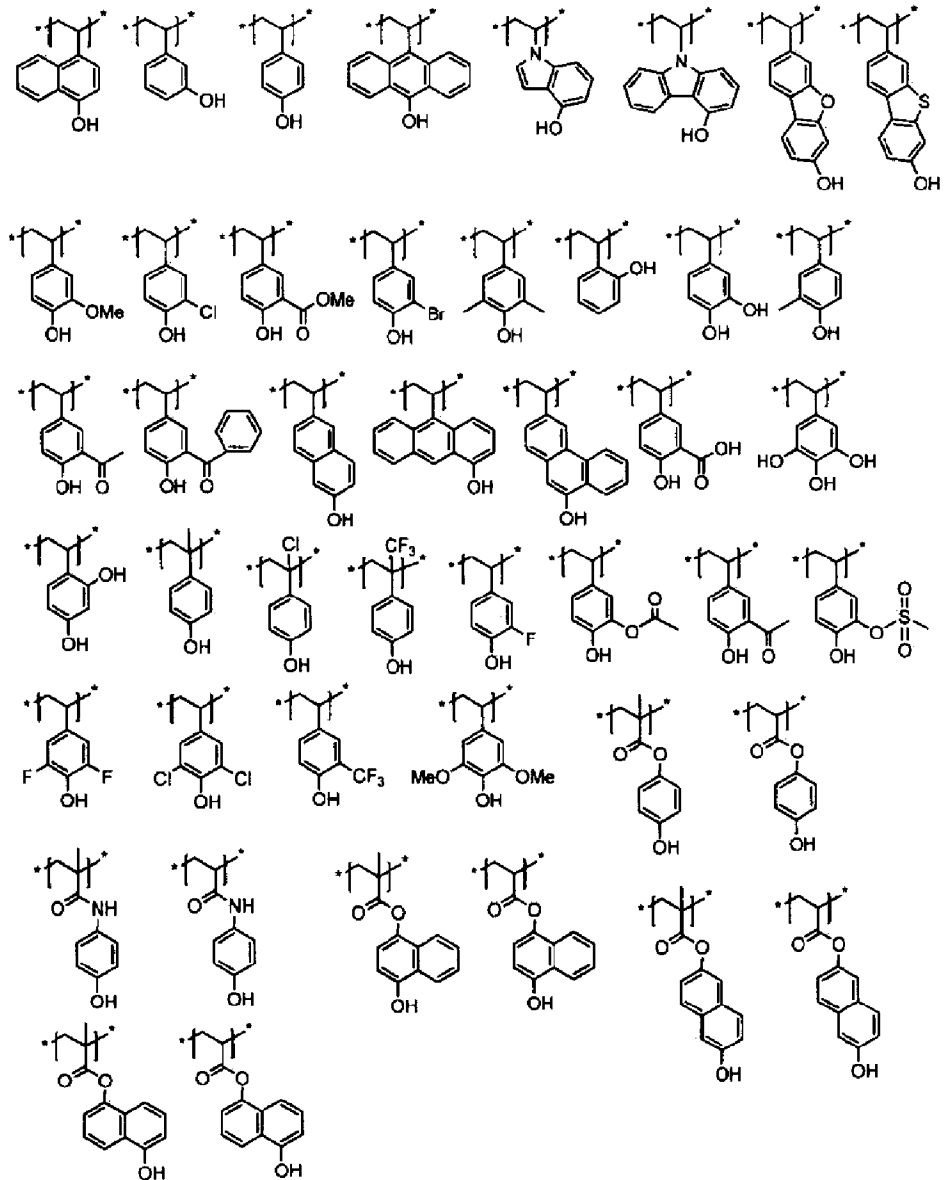
[0090] 一般式 (I I') における A_r は、上記一般式 (I I) における A_r' と同義であり、好ましい範囲も同様である。一般式 (I I') で表される繰り返し単位は、ヒドロキシスチレンから誘導される繰り返し単位（すなわち、一般式 (I I') において R_{12} が水素原子であり、 A_r がベンゼン環である繰り返し単位）であることが感度の観点から好ましい。

[0091] 樹脂 (A) は、上記のようなフェノール性水酸基を有する繰り返し単位のみから構成されていてもよい。樹脂 (A) は、上記のようなフェノール性水酸基を有する繰り返し単位以外にも後述するような繰り返し単位を有していてもよい。その場合、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂 (A) の全繰り返し単位に対して、10～98モル%であることが好

ましく、30～97モル%であることがより好ましく、40～95モル%であることが更に好ましい。これにより、特に、レジスト膜が薄膜である場合（例えば、レジスト膜の厚みが、10～150nmである場合）、樹脂（A）を用いて形成された本発明のレジスト膜における露光部のアルカリ現像液に対する溶解速度をより確実に低減できる（即ち、樹脂（A）を用いたレジスト膜の溶解速度を、より確実に最適なものに制御できる）。その結果、感度をより確実に向上させることができる。

[0092] 以下、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位の例を記載するが、これに限定されるものではない。

[化20]



[0093] 樹脂（A）は、「フェノール性水酸基の水素原子が、非酸分解性の炭化水素構造を有する基で置換された構造」を有することが、高いガラス転移温度（ T_g ）が得られること、ドライエッチング耐性が良好となることから好ましい。

[0094] 樹脂（A）が、前述の特定の構造を有することで、樹脂（A）のガラス転移温度（ T_g ）が高くなり、非常に硬いレジスト膜を形成することができ、酸の拡散性やドライエッチング耐性を制御することができる。従って、電子

線や極紫外線等の活性光線又は放射線の露光部における酸の拡散性が非常に抑制されるため、微細なパターンでの解像力、パターン形状及びLERが更に優れる。また、樹脂(A)が非酸分解性の炭化水素構造を有することが、ドライエッチング耐性の更なる向上に寄与するものと考えられる。更に、詳細は不明だが、炭化水素構造は水素ラジカルの供与性が高く、光酸発生剤の分解時の水素源となり、光酸発生剤の分解効率が更に向上し、酸発生効率が更に高くなっていると推定され、これがより優れた感度に寄与するものと考えられる。

[0095] 本発明に係る樹脂(A)が有していてもよい前述の特定の構造は、ベンゼン環等の芳香族環と、非酸分解性の炭化水素構造を有する基とが、フェノール性水酸基に由来する酸素原子を介して連結している。前述のように、該構造は高いドライエッチング耐性に寄与するだけでなく、樹脂(A)のガラス転移温度(T_g)を上げることができ、これらの組み合わせの効果により高い解像力が提供されるものと推定される。

[0096] 本発明において、非酸分解性とは、光酸発生剤が発生する酸及び後述する酸発生構造(a)が発生する酸によっては、分解反応が起こらない性質を意味する。

より具体的には、非酸分解性の炭化水素構造を有する基は、酸及びアルカリに安定な基であることが好ましい。酸及びアルカリに安定な基とは、酸分解性及びアルカリ分解性を示さない基を意味する。ここで酸分解性とは、光酸発生剤が発生する酸及び後述する酸発生構造(a)が発生する酸の作用によって、分解反応を起こす性質を意味する。

[0097] またアルカリ分解性とは、アルカリ現像液の作用により分解反応を起こす性質を意味し、アルカリ分解性を示す基としてはポジ型の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物において好適に使用される樹脂中に含まれる、従来公知のアルカリ現像液の作用で分解しアルカリ現像液中への溶解速度が増大する基(例えばラクトン構造を有する基など)が挙げられる。

炭化水素構造を有する基とは、炭化水素構造を有する一価の基である限り

特に限定されないが、総炭素数が5～40であることが好ましく、7～30であることがより好ましい。炭化水素構造は、環内に不飽和結合を有していてもよい。

[0098] 炭化水素構造を有する基における炭化水素構造は、鎖状、分岐の炭化水素基、単環型の脂環炭化水素基を有する構造、若しくは、多環型の脂環炭化水素構造を意味し、有橋式であってもよい。単環型の脂環炭化水素基としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができ、これらの基を複数有してもよい。単環型の脂環炭化水素基を複数有する場合は、単環型の脂環炭化水素基を2～4個有することが好ましく、2個有することが特に好ましい。

[0099] 鎖状、分岐の炭化水素基としては、炭素数1～20のものが挙げられ（より好ましくは炭素数1～10、更に好ましくは炭素数1～7）、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基などが挙げられる。

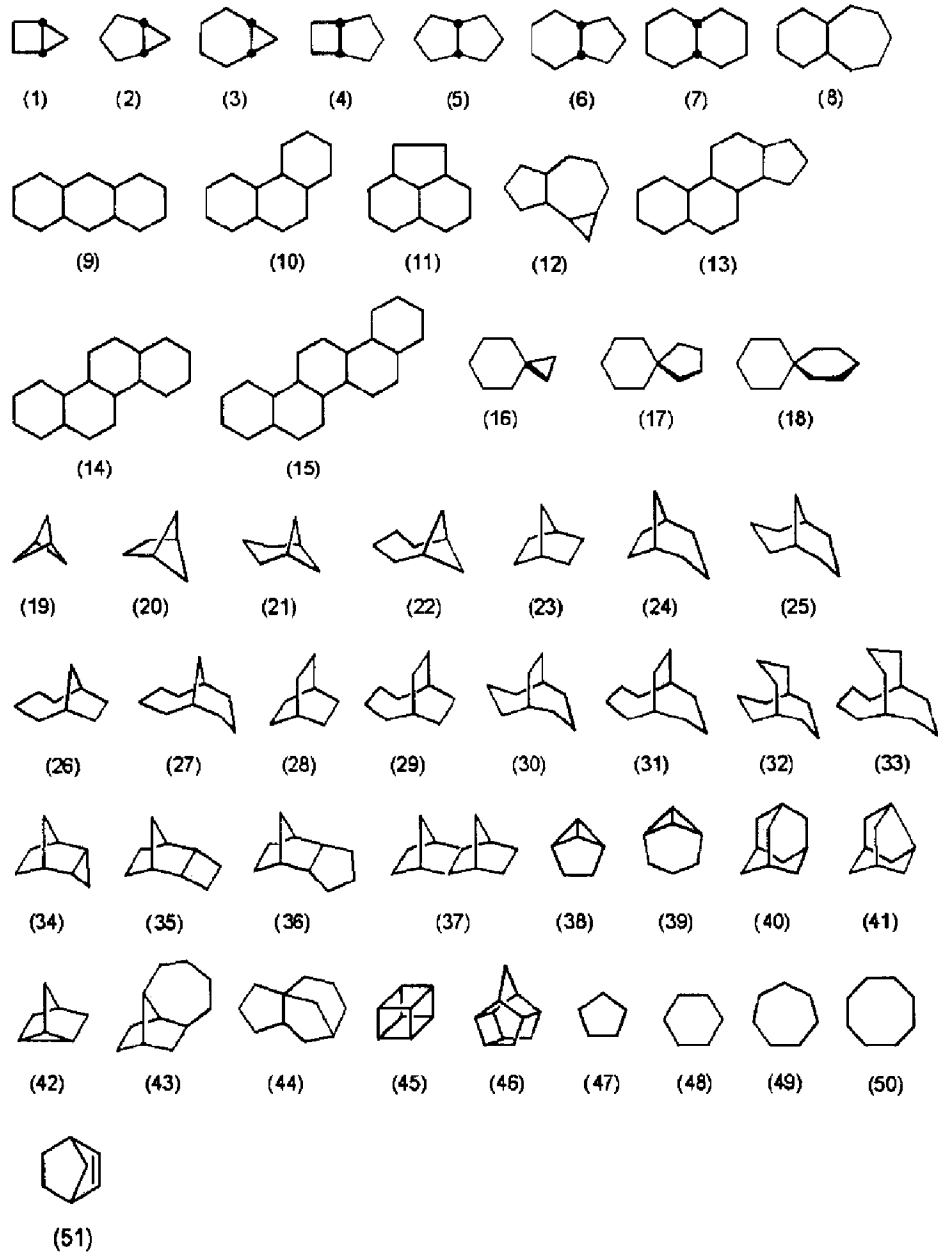
[0100] 多環型の脂環炭化水素構造としては、炭素数5以上のビスシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を挙げることができ、炭素数6～30の多環シクロ構造が好ましく、例えば、アダマンタン構造、デカリン構造、ノルボルナン構造、ノルボルネン構造、セドロール構造、イソボルナン構造、ボルナン構造、ジシクロペンタン構造、 α -ピネン構造、トリシクロデカン構造、テトラシクロドデカン構造、あるいはアンドロスタン構造を挙げることができる。なお、単環若しくは多環のシクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

[0101] 上記の炭化水素構造の好ましいものとしては、アダマンタン構造、デカリン構造、ノルボルナン構造、ノルボルネン構造、セドロール構造、シクロヘキシル基を複数有する構造、シクロヘプチル基を複数有する構造、シクロオクチル基を複数有する構造、シクロデカニル基を複数有する構造、シクロド

デカニル基を複数有する構造、トリシクロデカン構造があげられ、アダマントタン構造がドライエッチング耐性の観点で最も好ましい（すなわち、前記非酸分解性の炭化水素構造を有する基が、非酸分解性のアダマントタン構造を有する基であることが最も好ましい）。

これらの炭化水素構造の化学式を以下に表示する。

[化21]



[0102] 更に上記炭化水素構造は置換基を有してもよく、置換基としては例えば、

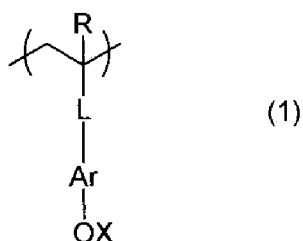
アルキル基（好ましくは炭素数1～6）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～10）、アリール基（好ましくは炭素数6～15）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～6）、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルボニル基、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、及びこれら基を組み合わせてなる基（好ましくは総炭素数1～30、より好ましくは総炭素数1～15）が挙げられる。

[0103] 上記炭化水素構造としては、上記式（7）、（23）、（40）、（41）及び（51）のいずれかで表される構造、上記式（48）の構造における任意の一つの水素原子を結合手とした一価の基を2個有する構造が好ましく、上記式（23）、（40）及び（51）のいずれかで表される構造、上記式（48）の構造における任意の一つの水素原子を結合手とした一価の基を2個有する構造がより好ましく、上記式（40）で表される構造が最も好ましい。

炭化水素構造を有する基としては、上記の炭化水素構造の任意の一つの水素原子を結合手とした一価の基であることが好ましい。

[0104] 「フェノール性水酸基の水素原子が、前述の非酸分解性の炭化水素構造を有する基で置換された構造」は、この構造を有する繰り返し単位として、樹脂（A）に含有されることが好ましい。フェノール性水酸基やフェノールのオルト位炭素のような、樹脂（A）中の架橋点の数を減らし、露光により発生した酸で膜内の反応が過剰に進行することを抑制し、PEB安定性をより向上させる観点から、上記構造は、下記一般式（1）で表される繰り返し単位として樹脂（A）に含有されることがより好ましい。この構造によれば、例えば露光後にレジスト膜を放置した場合においても、露光により発生した酸の過剰な反応が抑制される。

[化22]



[0105] 一般式（１）中、Rは水素原子又はメチル基を表し、Xは非酸分解性の炭化水素基を有する基を表す。Arは芳香族環を表す。Lは２価の連結基を表す。

[0106] 一般式（１）におけるRは水素原子又はメチル基を表すが、水素原子が特に好ましい。

一般式（１）のArの芳香族環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環などの炭素数６～１８の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環等のヘテロ環を含む芳香環ヘテロ環を挙げることができる。中でも、ベンゼン環、ナフタレン環が解像性の観点で好ましく、ベンゼン環が最も好ましい。

[0107] Arの芳香族環は、上記-OXで表される基以外にも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（好ましくは炭素数１～６）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～１０）、アリアル基（好ましくは炭素数６～１５）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～６）、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数２～７）が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基が好ましく、アルコキシ基がより好ましい。

[0108] Xは非酸分解性の炭化水素基を有する基を表し、非酸分解性の炭化水素構造を有する基を表すことが好ましい。Xで表される非酸分解性の炭化水素構造

造を有する基の具体例及び好ましい範囲は上述のものと同様である。Xは、後述の一般式（４）における $-Y-X_2$ で表される基であることがより好ましい。

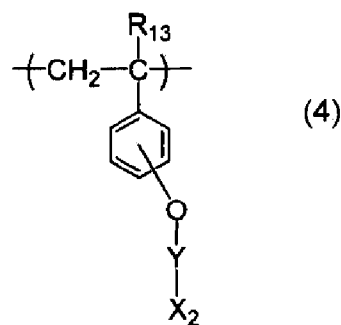
[0109] Lの2価の連結基としては、カルボニル基、アルキレン基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～5）、スルホニル基（ $-S(=O)_2-$ ）、 $-O-$ 、 $-NH-$ 又はこれらを組合せた2価の連結基が好ましい。

Lは、単結合、カルボニルオキシ基（ $-C(=O)-O-$ ）又は $-C(=O)-NH-$ を表すことが好ましく、単結合又はカルボニルオキシ基（ $-C(=O)-O-$ ）を表すことがより好ましく、単結合であることがドライエッチング耐性向上の観点で特に好ましい。

[0110] 本発明において、前記一般式（１）で表される繰り返し単位が、下記一般式（４）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

一般式（４）で表される繰り返し単位を有する樹脂（A）を使用すると、樹脂（A）の T_g が高くなり、非常に硬いレジスト膜を形成するため、酸の拡散性やドライエッチング耐性をより確実に制御できる。

[化23]



[0111] 一般式（４）中、 R_{13} は水素原子又はメチル基を表す。

Yは単結合又は2価の連結基を表す。

X_2 は非酸分解性の炭化水素基を表す。

[0112] 前記一般式（４）で表される繰り返し単位で、本発明に用いられる好ましい例を以下に記述する。

一般式（４）における R_{13} は水素原子又はメチル基を表すが、水素原子が

特に好ましい。

[0113] 一般式(4)において、Yは2価の連結基であることが好ましい。Yの2価連結基として好ましい基は、カルボニル基、チオカルボニル基、アルキレン基(好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~5)、スルホニル基、 $-COCH_2-$ 、 $-NH-$ 又はこれらを組合せた2価の連結基(好ましくは総炭素数1~20、より好ましくは総炭素数1~10)であり、より好ましくはカルボニル基、 $-COCH_2-$ 、スルホニル基、 $-CONH-$ 、 $-CSNH-$ であり、更に好ましくはカルボニル基、 $-COCH_2-$ であり、特に好ましくはカルボニル基である。

[0114] X_2 は炭化水素基を表し、非酸分解性である。炭化水素基の総炭素数は5~40であることが好ましく、7~30であることがより好ましい。炭化水素基は、環内に不飽和結合を有していてもよい。

このような炭化水素基は、鎖状、分岐の炭化水素基、単環型の脂環炭化水素基を有する基、若しくは、多環型の脂環炭化水素基であり、有橋式であってもよい。単環型の脂環炭化水素基としては、炭素数3~8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができ、これらの基を複数有してもよい。単環型の脂環炭化水素基を複数有する場合は、単環型の脂環炭化水素基を2~4個有することが好ましく、2個有することが特に好ましい。

[0115] 鎖状、分岐の炭化水素基としては、炭素数1~20のものが好ましく挙げられ、炭素数1~10のものがより好ましく挙げられ、炭素数1~7のものが更に好ましく挙げられる。鎖状、分岐の炭化水素基としては、具体的には、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基などが挙げられる。

[0116] 多環型の脂環炭化水素基としては、炭素数5以上のビスシクロ、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、炭素数6~30の多

環シクロ構造を有する基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ノルボルネニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、あるいはアンドロスタニル基を挙げることができる。なお、単環若しくは多環のシクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

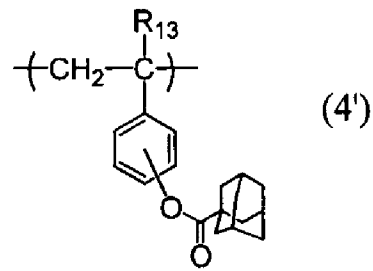
[0117] 上記 X_2 の多環脂環炭化水素基としては、好ましくはアダマンチル基、デカリン基、ノルボルニル基、ノルボルネニル基、セドロール基、シクロヘキシル基を複数有する基、シクロヘプチル基を複数有する基、シクロオクチル基を複数有する基、シクロデカニル基を複数有する基、シクロドデカニル基を複数有する基、トリシクロデカニル基であり、アダマンチル基がドライエッチング耐性の観点で最も好ましい。 X_2 の炭化水素基における炭化水素構造の化学式としては、前述の炭化水素構造を有する基における炭化水素構造の化学式と同様のものが挙げられ、好ましい範囲も同様である。 X_2 の炭化水素基は、前述の炭化水素構造における任意の一つの水素原子を結合手とした一価の基が挙げられる。

[0118] 更に上記脂環炭化水素基は置換基を有してもよく、置換基としては炭化水素構造が有してもよい置換基として上述したものと同様のものが挙げられる。

一般式(4)における $-O-Y-X_2$ の置換位置はベンゼン環のポリマー主鎖との結合位置に対して、パラ位でもメタ位でもオルト位でもよいが、パラ位が好ましい。

[0119] 本発明において、前記一般式(1)で表される繰り返し単位が、下記一般式(4')で表される繰り返し単位であることが最も好ましい。

[化24]



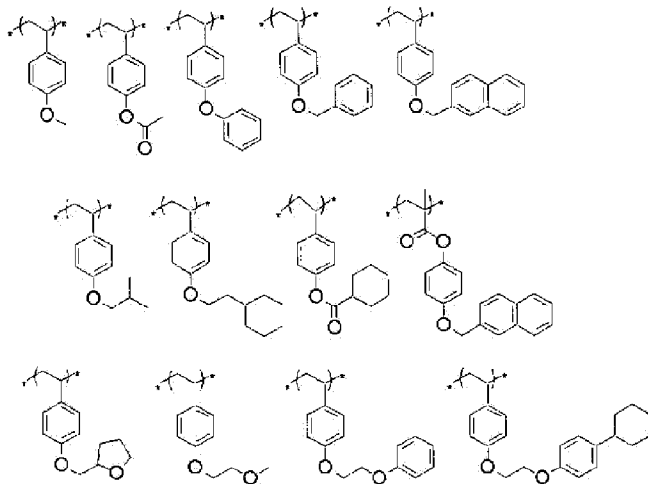
[0120] 一般式(4')中、 R_{13} は水素原子又はメチル基を表す。

一般式(4')における R_{13} は水素原子又はメチル基を表すが、水素原子が特に好ましい。

一般式(4')におけるアダマンチルエステル基の置換位置はベンゼン環のポリマー主鎖との結合位置に対して、パラ位でもメタ位でもオルト位でもよいが、パラ位が好ましい。

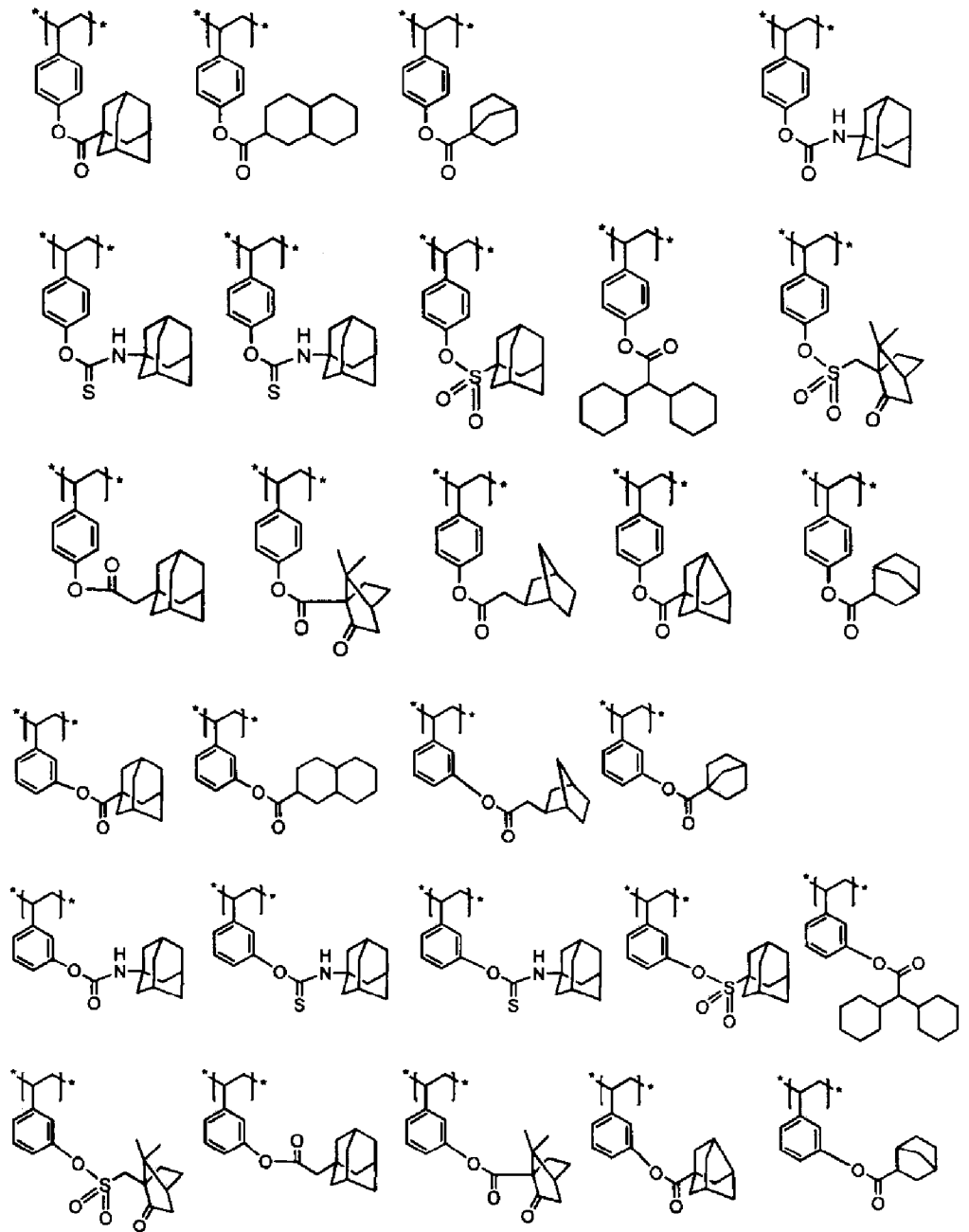
[0121] 「フェノール性水酸基の水素原子が、非酸分解性の炭化水素構造を有する基で置換された構造」を有する繰り返し単位の具体例としては、以下のものが挙げられる。

[化25]



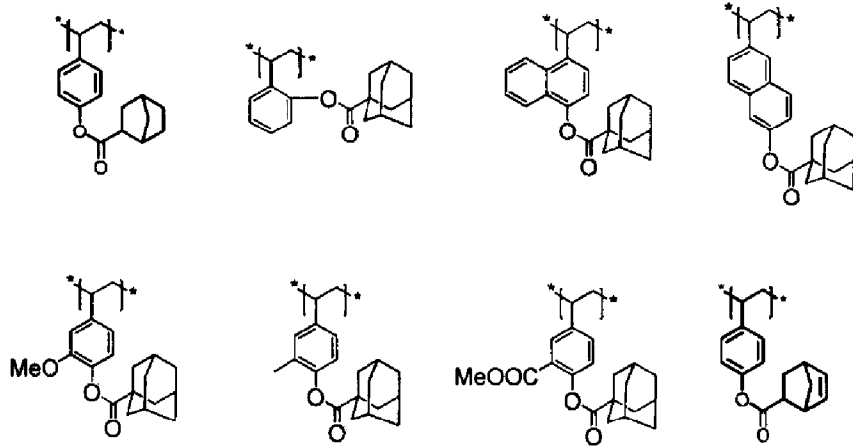
[0122] 中でも、一般式(4)で表される繰り返し単位の具体例としては、以下のものが挙げられる。

[化26]



[0123]

[化27]



[0124] 樹脂（A）が、「フェノール性水酸基の水素原子が、前述の非酸分解性の炭化水素構造を有する基で置換された構造」を有する繰り返し単位を含有する樹脂である場合、該繰り返し単位の含有率は、樹脂（A）の全繰り返し単位に対して、1～40モル%であることが好ましく、より好ましくは2～30モル%であることがより好ましく、5～20モル%であることがさらに好ましく、10～15モル%であることが特に好ましい。

[0125] 樹脂（A）は、架橋性基を有してもよく、架橋性基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

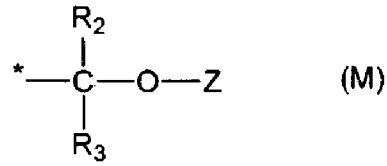
[0126] 上述した架橋性基を有する繰り返し単位としては、以下の繰り返し単位（Q）が好ましく挙げられる。

[0127] （a）繰り返し単位（Q）

繰り返し単位（Q）は、置換基を有していてもよいメチロール基を少なくとも1つ含む構造である。

ここで、「メチロール基」とは、下記一般式（M）で表される基であり、本発明の一形態において、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基であることが好ましい。

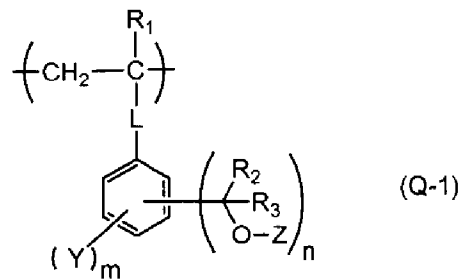
[化28]



[0128] 式中、 R_2 、 R_3 及び Z は、後述する一般式（Q-1）において定義する通りである。

まず、一般式（Q-1）について説明する。

[化29]



[0129] 一般式（Q-1）において、

R_1 は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表す。

R_2 及び R_3 は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

L は、2価の連結基もしくは単結合を表す。

Y は、メチロール基を除く1価の置換基を表す。

Z は、水素原子又は置換基を表す。

m は、0～4の整数を表す。

n は、1～5の整数を表す。

$m+n$ は5以下である。

m が2以上である場合、複数の Y は互いに同一であっても異なってもよい。

n が2以上である場合、複数の R_2 、 R_3 及び Z は互いに同一であっても異なってもよい。

また、Y、R₂、R₃及びZの2つ以上が互いに結合して環構造を形成していてもよい。ここで、「Y、R₂、R₃及びZの2つ以上が互いに結合して環構造を形成する」とは、同じ記号で表される基が複数ある場合には同じ記号で表される基同士で結合して環構造を形成していてもよく、あるいは、異なる記号で表される基が互いに結合して環を形成していてもよいことを意味する。

[0130] R₁で表されるメチ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、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、イソプロピル基を挙げることができる。置換基を有していてもよいメチル基としては、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基等を挙げることができる。R₁のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

R₁は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0131] R₂およびR₃で表されるアルキル基としては、炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキル基等を挙げることができ、シクロアルキル基としては、炭素数3～10のシクロアルキル基を挙げることができる。具体的には、水素原子、メチル基、シクロヘキシル基、t-ブチル基が挙げられる。ここでのアルキル基及びシクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、Yの1価の置換基が有する置換基として後述するものと同様のものが挙げられる。

[0132] Lで表される2価の連結基としては、炭素数6～18の単環もしくは多環の芳香環、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-CH_2-O-C(=O)-$ 、チオカルボニル基、直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは1～6）、直鎖状若しくは分岐状のアルケニレン基（好ましくは炭素数2～10、より好ましくは2～6）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数3～10、より好ましくは3～6）、スルホニル基、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、環状ラクトン構造又はこれらを組み合わせた2価の連結基（好ましくは総炭素数1～50、より好ましくは総炭素

数 1 ~ 30、更に好ましくは総炭素数 1 ~ 20) が挙げられる。

[0133] 上記一般式 (Q-1) の L における芳香環の好ましい例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環などの炭素数 6 ~ 18 の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環等のヘテロ環を含む芳香環ヘテロ環を挙げることができる。中でも、ベンゼン環、ナフタレン環が解像性の観点で好ましく、ベンゼン環が最も好ましい。

L で表される 2 価の連結基は、置換基を有していてもよく、この置換基としては、Y で表される 1 価の置換基が有する置換基として後述するものと同様のものが挙げられる。

[0134] Y で表される 1 価の置換基としては、アルキル基 (直鎖又は分岐のいずれであってもよく、炭素数 1 ~ 12 が好ましい)、アルケニル基 (炭素数 2 ~ 12 が好ましい)、アルキニル基 (炭素数 2 ~ 12 が好ましい)、シクロアルキル基 (単環、多環のいずれであってもよく炭素数 3 ~ 12 が好ましい)、アリール基 (炭素数 6 ~ 18 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、ハロゲン原子、ハロアルキル基及びスルホン酸エステル基が挙げられる。好ましい例としては、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、ハロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エステル基、アリール基が挙げられ、更に好ましい例としては、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基が挙げられる。

[0135] Y の 1 価の置換基は、さらに置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、ハロゲン原子 (例えば、フッ素原子)、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アルコキシアルキル基、これらを組み合わせた基が挙げられ、炭素数 8 以下が好ましい。

また、 m が2以上の時、複数の Y が単結合又は連結基を介して互いに結合し、環構造を形成していてもよい。この場合の連結基としては、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、アミド結合、カルボニル基、アルキレン基等が挙げられる。

[0136] ハロゲン原子としては、上記 R_1 で表されるメチル基が有していてもよい置換基で挙げたものと同様のものが挙げられる。

ハロアルキル基としては、少なくとも1つ以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子で置換された炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基が挙げられる。具体例としては、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ウンデカフルオロシクロヘキシル基が挙げられる。

[0137] Z で表される1価の置換基としては、アルキル基（直鎖又は分岐のいずれであってもよく、炭素数1~12が好ましい）、アルケニル基（炭素数2~12が好ましい）、アルキニル基（炭素数2~12が好ましい）、シクロアルキル基（炭素数3~8が好ましい）、アリール基（単環、多環のいずれであってもよく炭素数6~18が好ましい）、ハロアルキル基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシアルキル基及び複素環基が挙げられる。好ましい例としては、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルカノイル基、アルケニル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基が挙げられる。

[0138] ハロアルキル基として好ましいものは、上記一般式（ $Q-1$ ）の Y で挙げたものと同様である。

アルカノイル基としては、炭素数2~20のアルカノイル基が好ましく、例えば、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、トリフルオロメチルカルボニル基、ペンタノイル基、ベンゾイル基、1-ナフトイル基、2-ナフトイル基、4-メチルスルファニルベンゾイル基、4-フェニルスルファ

ニルベンゾイル基、4-ジメチルアミノベンゾイル基、4-ジエチルアミノベンゾイル基、2-クロロベンゾイル基、2-メチルベンゾイル基、2-メトキシベンゾイル基、2-ブトキシベンゾイル基、3-クロロベンゾイル基、3-トリフルオロメチルベンゾイル基、3-シアノベンゾイル基、3-ニトロベンゾイル基、4-フルオロベンゾイル基、4-シアノベンゾイル基及び4-メトキシベンゾイル基が挙げられる。

[0139] アルコキシカルボニル基としては、炭素数2~20のアルコキシカルボニル基が好ましく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基、オクタデシルオキシカルボニル基及びトリフルオロメチルオキシカルボニル基が挙げられる。

[0140] アリールオキシカルボニル基としては、炭素数7~30のアリールオキシカルボニル基が挙げられ、例えば、フェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基、2-ナフチルオキシカルボニル基、4-メチルスルファニルフェニルオキシカルボニル基、4-フェニルスルファニルフェニルオキシカルボニル基、4-ジメチルアミノフェニルオキシカルボニル基、4-ジエチルアミノフェニルオキシカルボニル基、2-クロロフェニルオキシカルボニル基、2-メチルフェニルオキシカルボニル基、2-メトキシフェニルオキシカルボニル基、2-ブトキシフェニルオキシカルボニル基、3-クロロフェニルオキシカルボニル基、3-トリフルオロメチルフェニルオキシカルボニル基、3-シアノフェニルオキシカルボニル基、3-ニトロフェニルオキシカルボニル基、4-フルオロフェニルオキシカルボニル基、4-シアノフェニルオキシカルボニル基及び4-メトキシフェニルオキシカルボニル基が挙げられる。

[0141] アルキルスルホニルオキシ基としては、炭素数1~20のアルキルスルホニルオキシ基が好ましく、例えば、メチルスルホニルオキシ基、エチルスルホニルオキシ基、プロピルスルホニルオキシ基、イソプロピルスルホニルオ

キシ基、ブチルスルホニルオキシ基、ヘキシルスルホニルオキシ基、シクロヘキシルスルホニルオキシ基、オクチルスルホニルオキシ基、2-エチルヘキシルスルホニルオキシ基、デカノイルスルホニルオキシ基、ドデカノイルスルホニルオキシ基、オクタデカノイルスルホニルオキシ基、シアノメチルスルホニルオキシ基、メトキシメチルスルホニルオキシ基及びパーフルオロアルキルスルホニルオキシ基が挙げられる。

[0142] アリールスルホニルオキシ基としては、炭素数6~30のアリールスルホニルオキシ基が好ましく、例えば、フェニルスルホニルオキシ基、1-ナフチルスルホニルオキシ基、2-ナフチルスルホニルオキシ基、2-クロロフェニルスルホニルオキシ基、2-メチルフェニルスルホニルオキシ基、2-メトキシフェニルスルホニルオキシ基、2-ブトキシフェニルスルホニルオキシ基、3-クロロフェニルスルホニルオキシ基、3-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ基、3-シアノフェニルスルホニルオキシ基、3-ニトロフェニルスルホニルオキシ基、4-フルオロフェニルスルホニルオキシ基、4-シアノフェニルスルホニルオキシ基、4-メトキシフェニルスルホニルオキシ基、4-メチルスルファニルフェニルスルホニルオキシ基、4-フェニルスルファニルフェニルスルホニルオキシ基及び4-ジメチルアミノフェニルスルホニルオキシ基が挙げられる。

[0143] アルキルスルホニル基としては、炭素数1~20のアルキルスルホニル基が好ましく、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ヘキシルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、オクチルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、デカノイルスルホニル基、ドデカノイルスルホニル基、オクタデカノイルスルホニル基、シアノメチルスルホニル基、メトキシメチルスルホニル基及びパーフルオロアルキルスルホニル基が挙げられる。

[0144] アリールスルホニル基としては、炭素数6~30のアリールスルホニル基が好ましく、例えば、フェニルスルホニル基、1-ナフチルスルホニル基、

2-ナフチルスルホニル基、2-クロロフェニルスルホニル基、2-メチルフェニルスルホニル基、2-メトキシフェニルスルホニル基、2-ブトキシフェニルスルホニル基、3-クロロフェニルスルホニル基、3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル基、3-シアノフェニルスルホニル基、3-ニトロフェニルスルホニル基、4-フルオロフェニルスルホニル基、4-シアノフェニルスルホニル基、4-メトキシフェニルスルホニル基、4-メチルスルファニルフェニルスルホニル基、4-フェニルスルファニルフェニルスルホニル基及び4-ジメチルアミノフェニルスルホニル基が挙げられる。

[0145] アルキルチオ基としては、炭素数1~30のアルキルチオ基が挙げられ、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、n-ブチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、ヘキシルチオ基、t-ブチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、デシルチオ基及びドデシルチオ基が挙げられる。

アリールチオ基としては、炭素数6~30のアリールチオ基が挙げられ、例えば、フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、トリルチオ基、メトキシフェニルチオ基、ナフチルチオ基、クロロフェニルチオ基、トリフルオロメチルフェニルチオ基、シアノフェニルチオ基及びニトロフェニルチオ基が挙げられる。

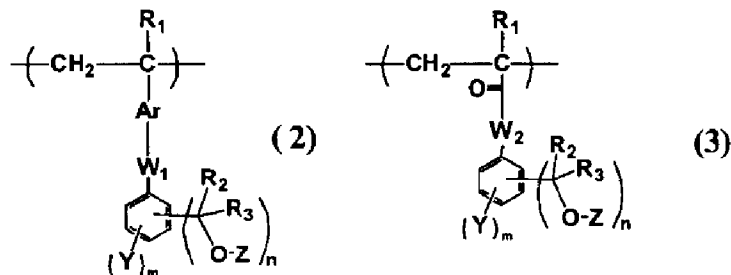
[0146] 複素環基としては、好ましくは、窒素原子、酸素原子、硫黄原子又はリン原子を含んだ芳香族若しくは脂肪族の複素環基が挙げられる。この複素環基としては、例えば、チエニル基、ベンゾ[b]チエニル基、ナフト[2,3-b]チエニル基、チアントレニル基、フリル基、ピラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル基、キサントニル基、フェノキサチエニル基、2H-ピロリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、3H-インドリル基、インドリル基、1H-インダゾリル基、プリニル基、4H-キノリジニル基、イソキノリル基、キノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサニル基、キナゾリニル基、シン

ノリニル基、プテリジニル基、4 a H-カルバゾリル基、カルバゾリル基、 β -カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェナルサジニル基、イソチアゾリル基、フェノチアジニル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、イソクロマニル基、クロマニル基、ピロリジニル基、ピロリニル基、イミダゾリジニル基、イミダゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピラゾリニル基、ピペリジル基、ピペラジニル基、インドリニル基、イソインドリニル基、キヌクリジニル基、テトラヒドロピリミジニル基、テトラヒドロ-2-ピリミジノニル基、トリアジニル基、モルホリニル基及びチオキサントリル基が挙げられる。

[0147] nは、好ましくは1~4の整数を表し、より好ましくは2~4の整数を表し、特に好ましくは2又は3である。mは、好ましくは0又は1である。

[0148] また、一般式(Q-1)で表される繰り返し単位(Q)は、好ましくは下記一般式(2)又は(3)で表される繰り返し単位である。

[化30]



[0149] 一般式(2)及び(3)において、

R₁、R₂、R₃、Y、Z、m及びnは、前記一般式(Q-1)で定義した通りである。

Arは、芳香環を表す。

W₁及びW₂は、2価の連結基又は単結合を表す。

[0150] R₁、R₂、R₃、Y、Z、m及びnの具体例としては、それぞれ上記一般式(Q-1)において述べたものと同様のものが挙げられ、好ましい範囲も同

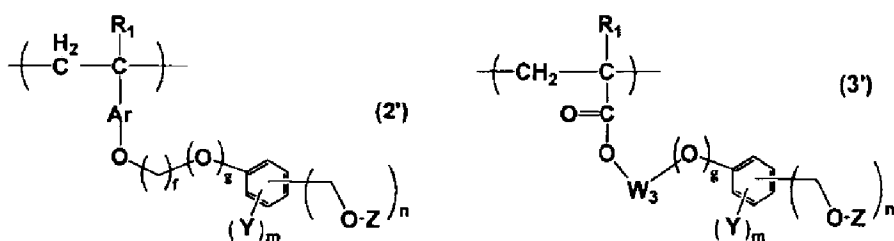
様である。

A_rで表される芳香環の具体例としては、上記一般式(Q-1)におけるLが芳香環である場合の具体例と同様のものが挙げられ、好ましい範囲も同様である。

[0151] W₁及びW₂で表される2価の連結基としては、炭素数6~18の置換基を有しても良い単環もしくは多環の芳香族炭化水素環、-C(=O)-、-O-C(=O)-、-CH₂-O-C(=O)-、チオカルボニル基、直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基(好ましくは炭素数1~10、より好ましくは1~6)、直鎖状若しくは分岐状のアルケニレン基(好ましくは炭素数2~10、より好ましくは2~6)、シクロアルキレン基(好ましくは炭素数3~10、より好ましくは5~10)、スルホニル基、-O-、-NH-、-S-、環状ラクトン構造、又はこれらを組み合わせた2価の連結基が挙げられる。

[0152] また、一般式(Q-1)で表される繰り返し単位(Q)は、さらに好ましくは、下記一般式(2')又は(3')で表される。

[化31]



[0153] 上記一般式(2')及び(3')におけるR₁、Y、Z、m及びnは、上記一般式(Q-1)における各基と同義であり、具体例および好ましい範囲も同様である。上記一般式(2')におけるA_rは、上記一般式(2)におけるA_rと同義であり、好ましい範囲も同様である。

上記一般式(3')において、W₃は、2価の連結基である。W₃で表される2価の連結基としては、炭素数6~18の置換基を有しても良い単環もし

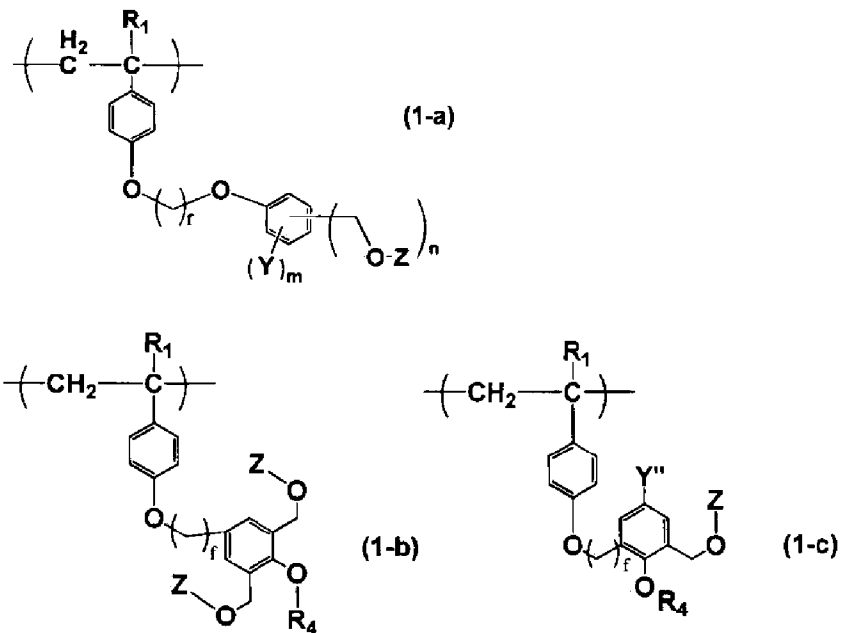
くは多環の芳香族炭化水素環、 $-C(=O)-$ 、直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは1～6）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数3～10、より好ましくは5～10）、 $-O-$ 、環状ラクトン構造又はこれらを組み合わせた2価の連結基が挙げられる。

[0154] 上記一般式(2')において、 f は0～6の整数である。0～3の整数であることが好ましく、1～3の整数であることがより好ましい。

上記一般式(2')及び(3')において、 g は0又は1である。

[0155] また、一般式(2')は、特に好ましくは、下記一般式(1-a)～(1-c)のいずれかで表される。繰り返し単位(Q)は、下記一般式(1-a)～(1-c)のいずれかで表される繰り返し単位又は上記一般式(3')で表される繰り返し単位であることが特に好ましい。

[化32]



[0156] 上記一般式(1-a)～(1-c)におけるR₁、Y及びZは、上記一般式(Q-1)における各基と同義であり、具体例及び好ましい範囲も同様である。

上記一般式 (1-b) ~ (1-c) において、

Y' は、水素原子又は 1 価の置換基を表す。1 価の置換基としては、上述した Y で表される 1 価の置換基と同様のものが挙げられる。ただし、Y' は、メチロール基であってもよい。

R₄ は、水素原子又は 1 価の置換基を表す。1 価の置換基の具体例は、一般式 (Q-1) における Z が 1 価の置換基である場合と同様のものが挙げられる。

f は 1 ~ 6 の整数を表す。好ましい範囲は、一般式 (2') で述べた通りである。

m は 0 又は 1 であり、n は 1 ~ 3 の整数を表す。

[0157] 上記一般式 (1-b) および (1-c) において、R₄ は水素原子、アルキル基、(直鎖又は分岐のいずれであってもよく、炭素数 1 ~ 12 が好ましい)、アルケニル基 (炭素数 2 ~ 12 が好ましい)、アルキニル基 (炭素数 2 ~ 12 が好ましい)、シクロアルキル基 (炭素数 3 ~ 8 が好ましい)、アリール基 (単環、多環のいずれであってもよく炭素数 6 ~ 18 が好ましい)、ハロアルキル基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基及び複素環基が挙げられる。好ましい例としては、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルカノイル基、が挙げられる。

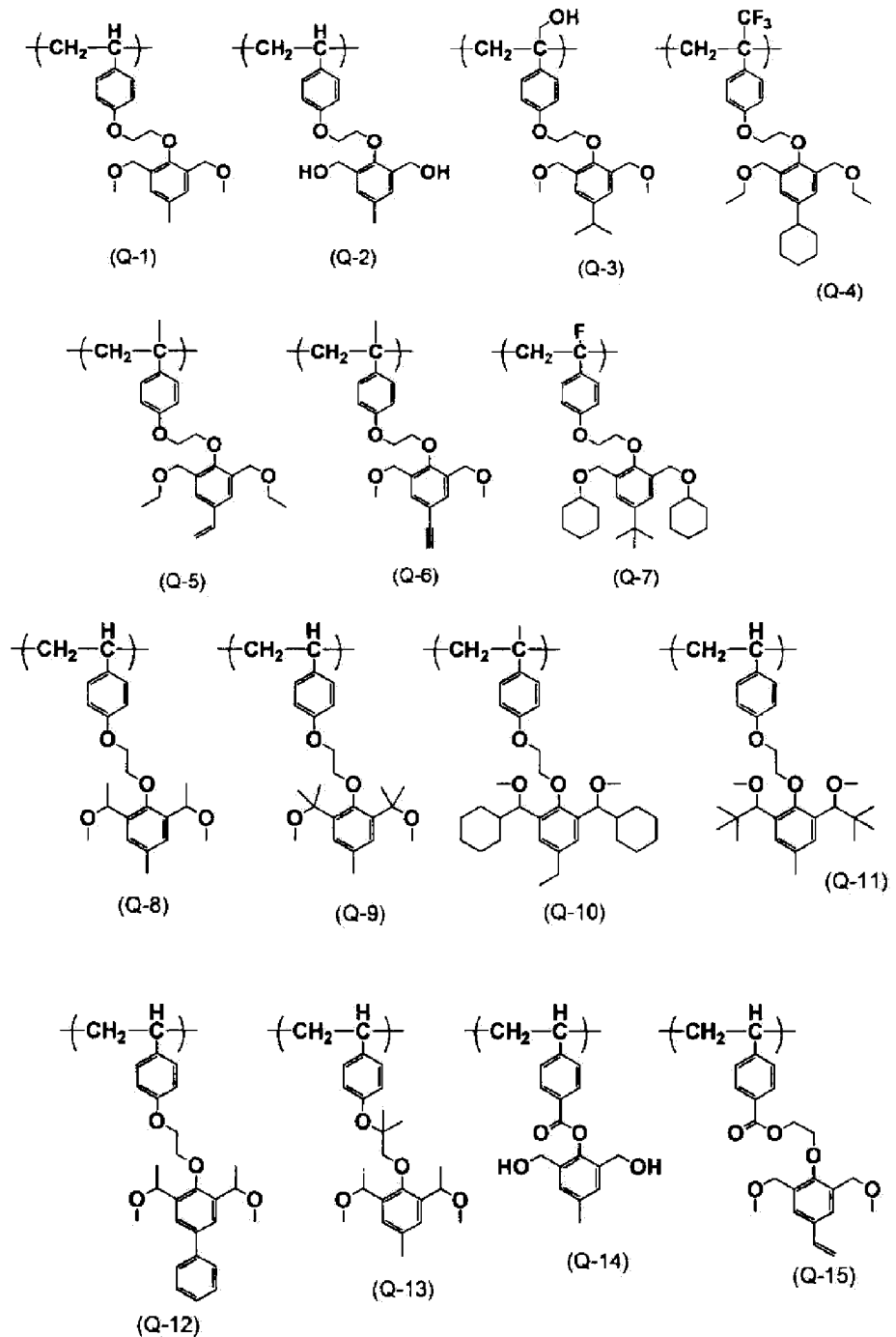
[0158] ハロアルキル基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基及び複素環基の具体例は、上記一般式 (1) の Y と同様であり、好ましい範囲も同様である。

[0159] 繰り返し単位 (Q) の含有率は、架橋効率と現像性の観点から、樹脂 (A) に含まれる全繰り返し単位に対して、5 ~ 50 モル%であることが好ましく、5 ~ 40 モル%であることがより好ましく、5 ~ 20 モル%であること

がさらに好ましく、5～15モル%であることが特に好ましい。

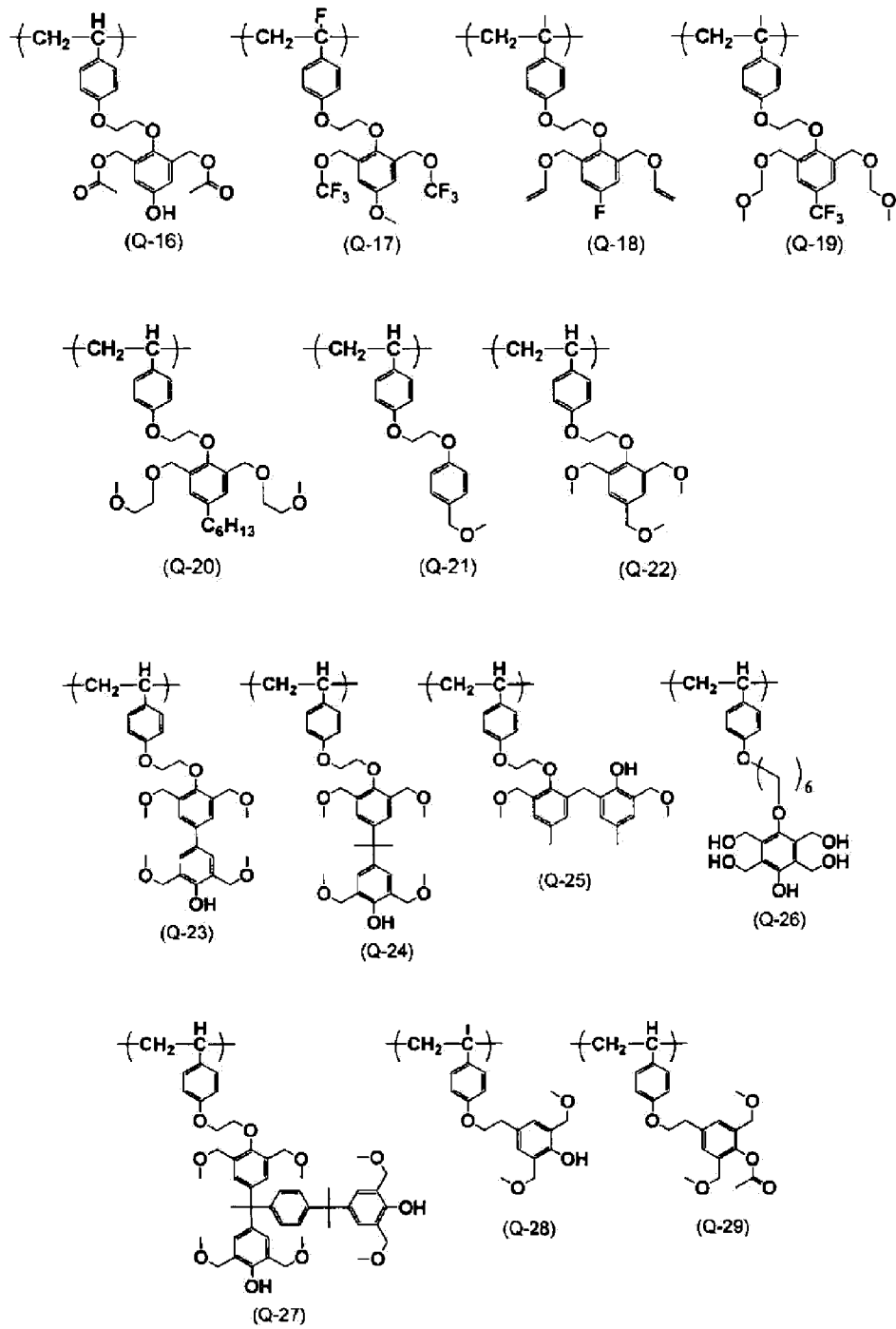
繰り返し単位（Q）の具体例としては、下記構造が挙げられる。

[化33]



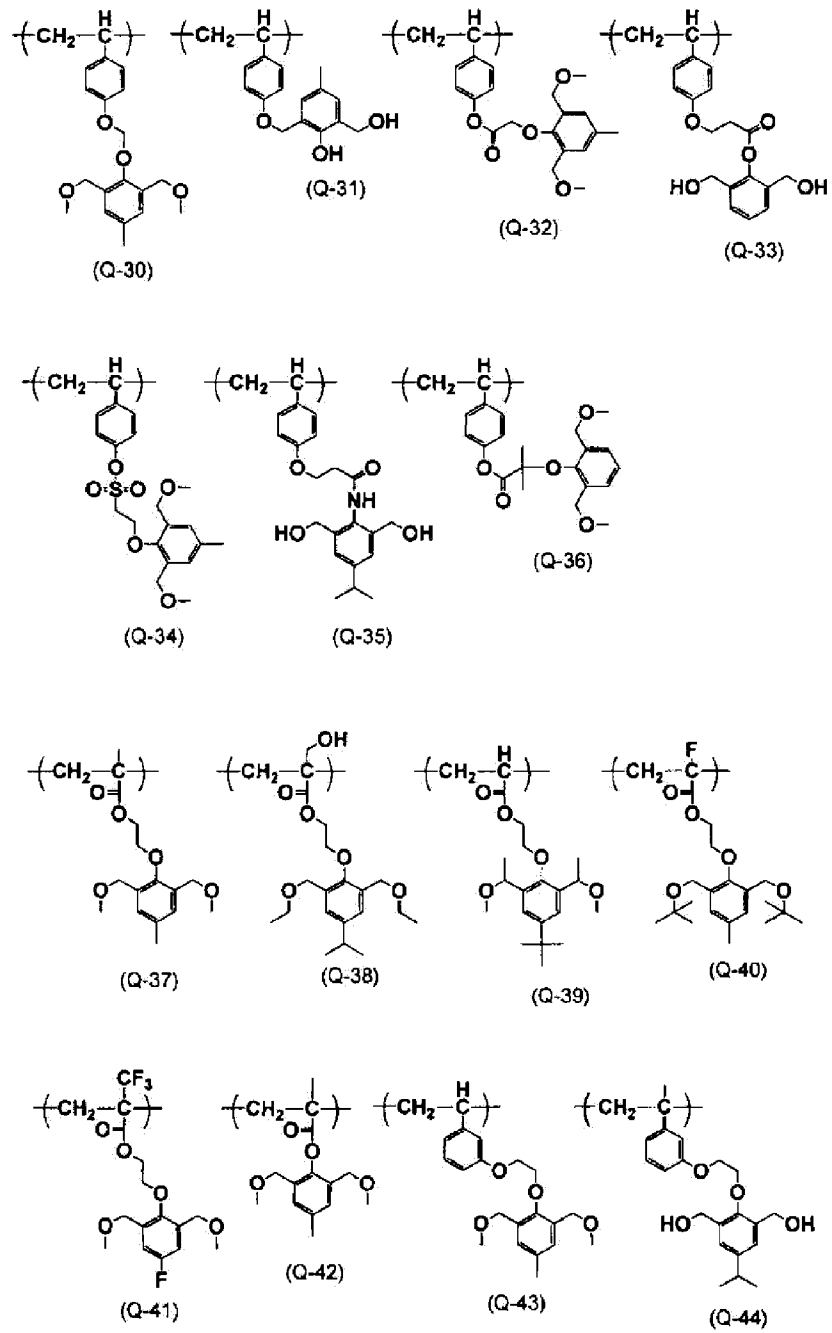
[0160]

[化34]



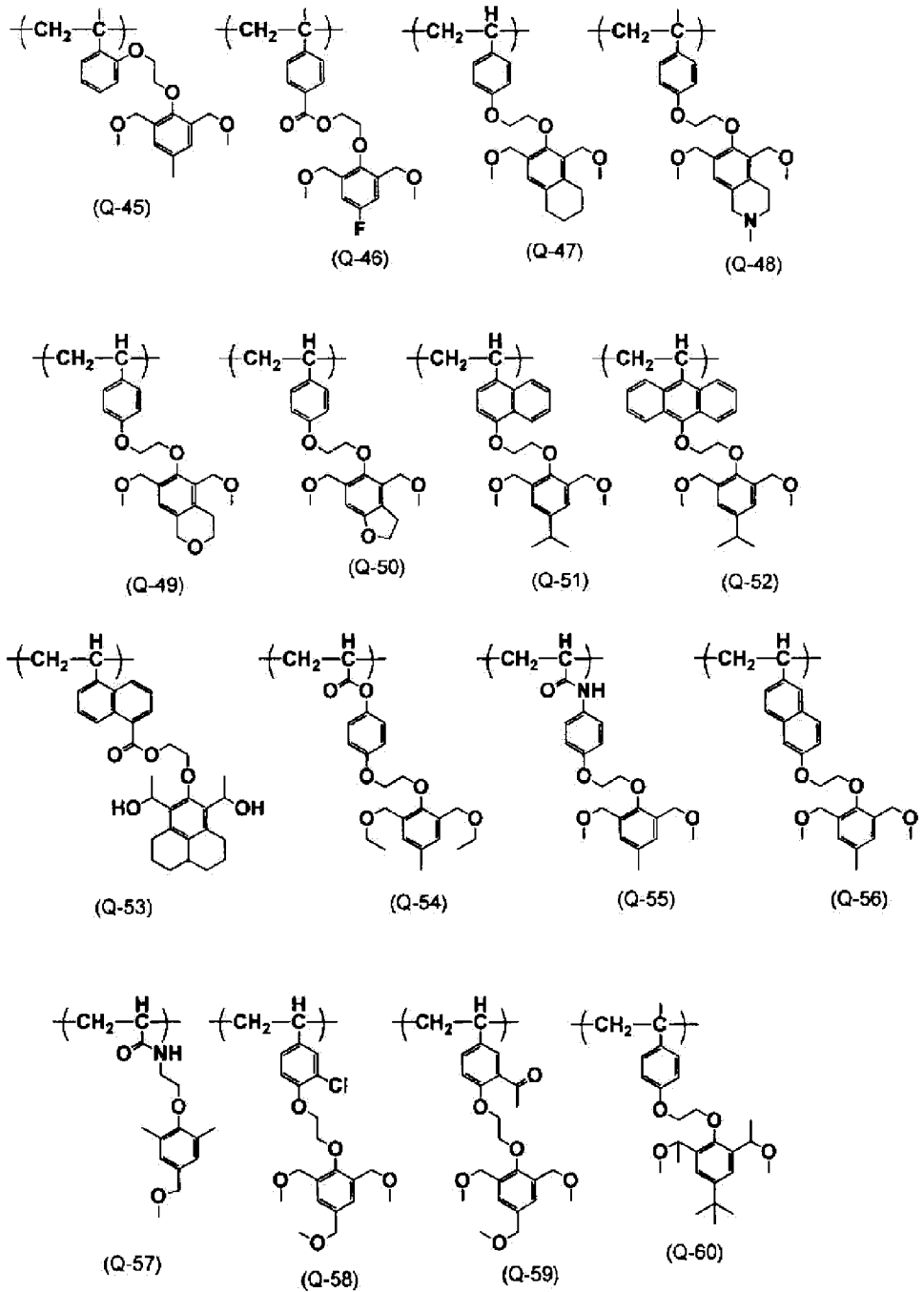
[0161]

[化35]



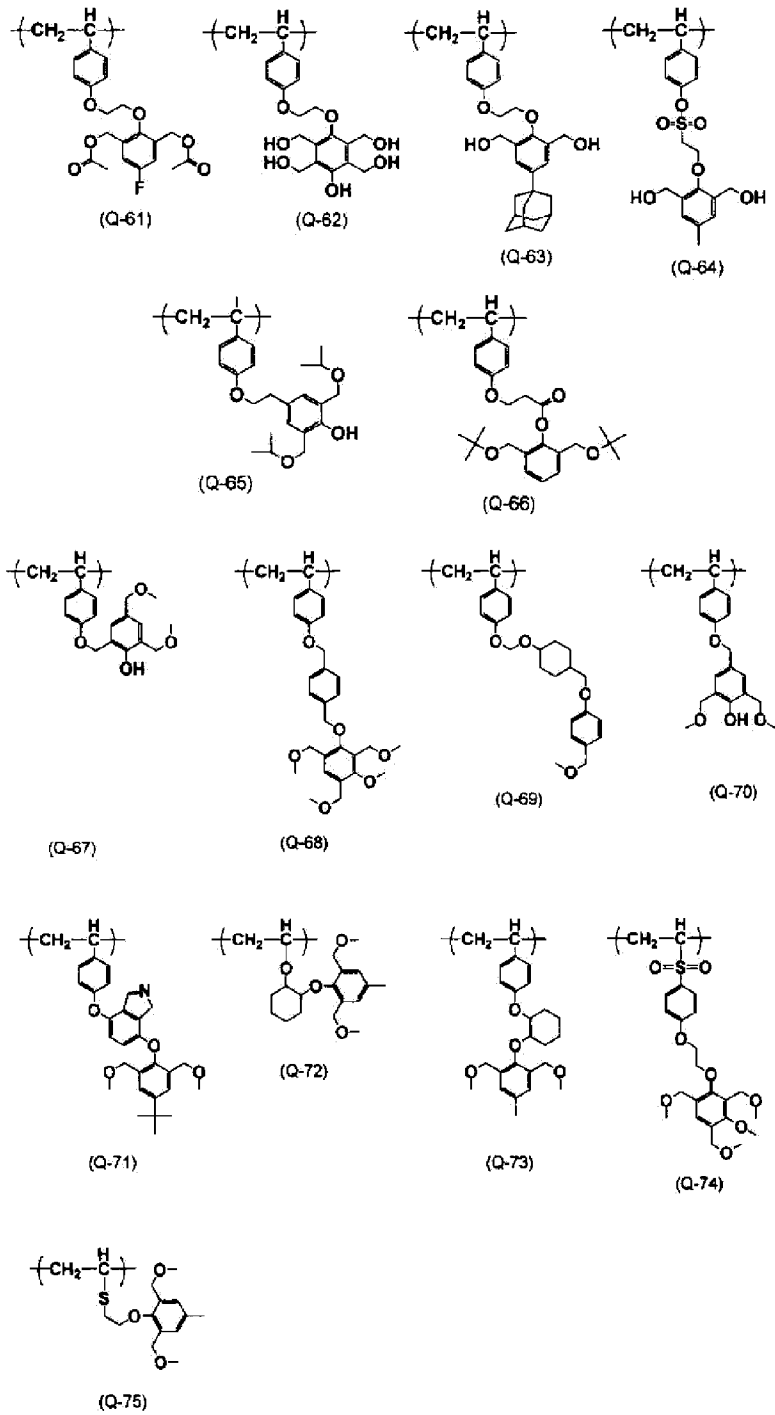
[0162]

[化36]



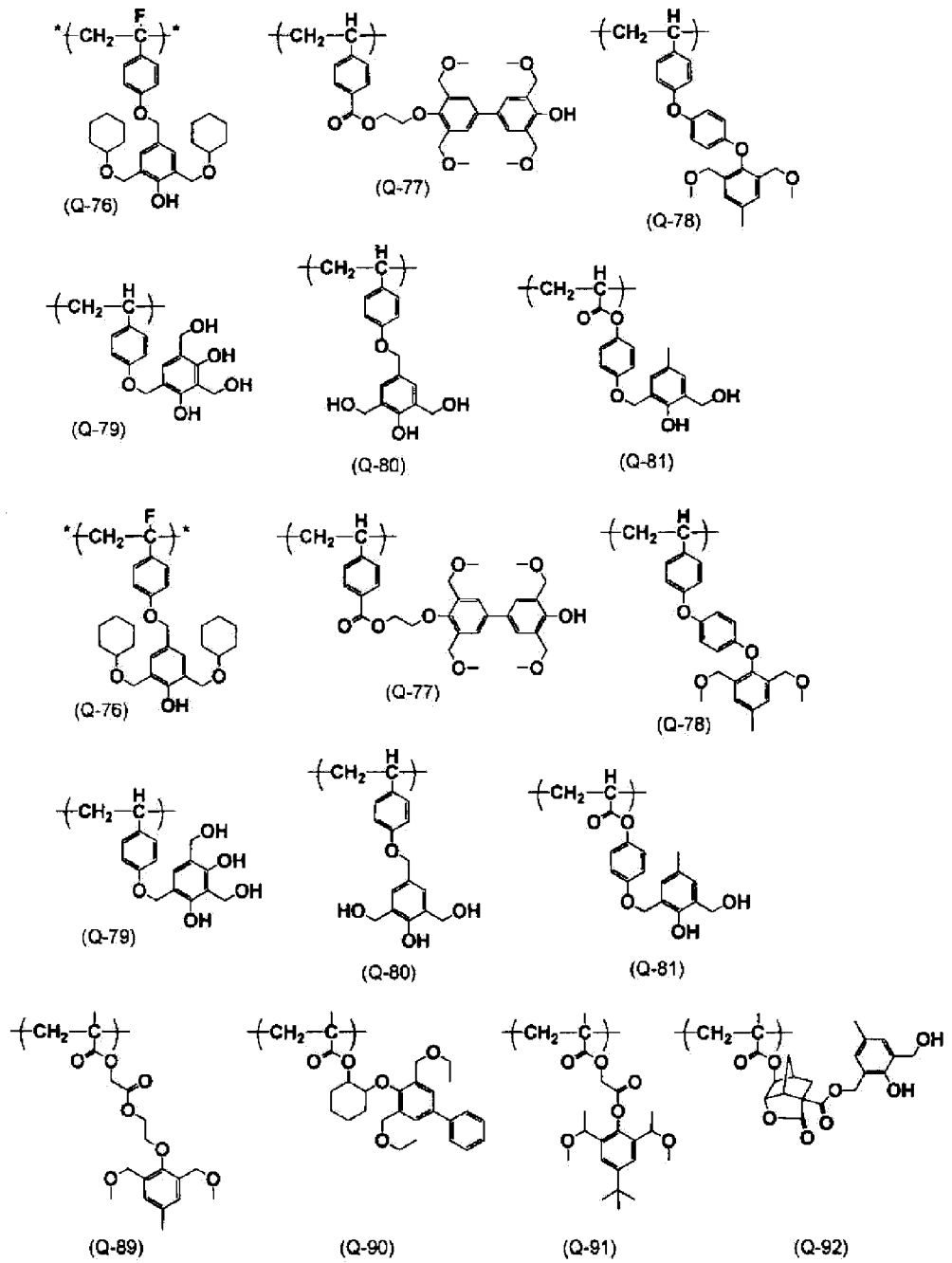
[0163]

[化37]



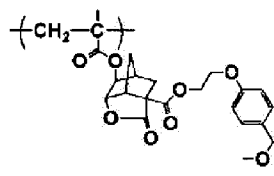
[0164]

[化38]

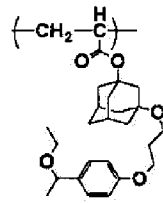


[0165]

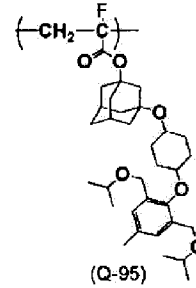
[化39]



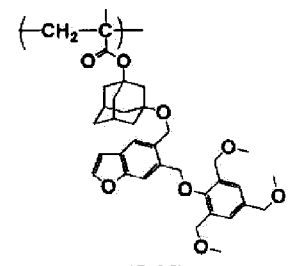
(Q-93)



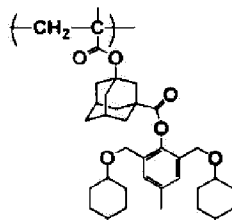
(Q-94)



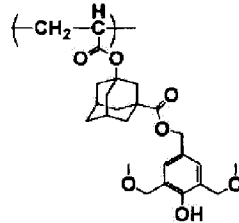
(Q-95)



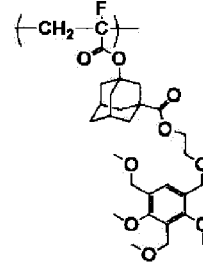
(Q-96)



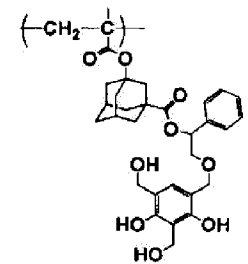
(Q-97)



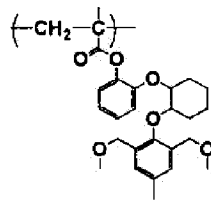
(Q-98)



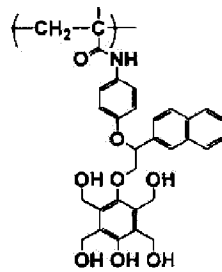
(Q-99)



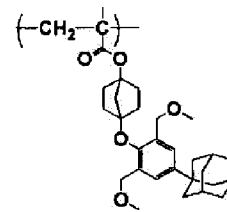
(Q-100)



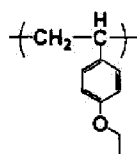
(Q-101)



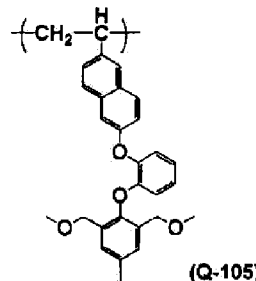
(Q-102)



(Q-103)



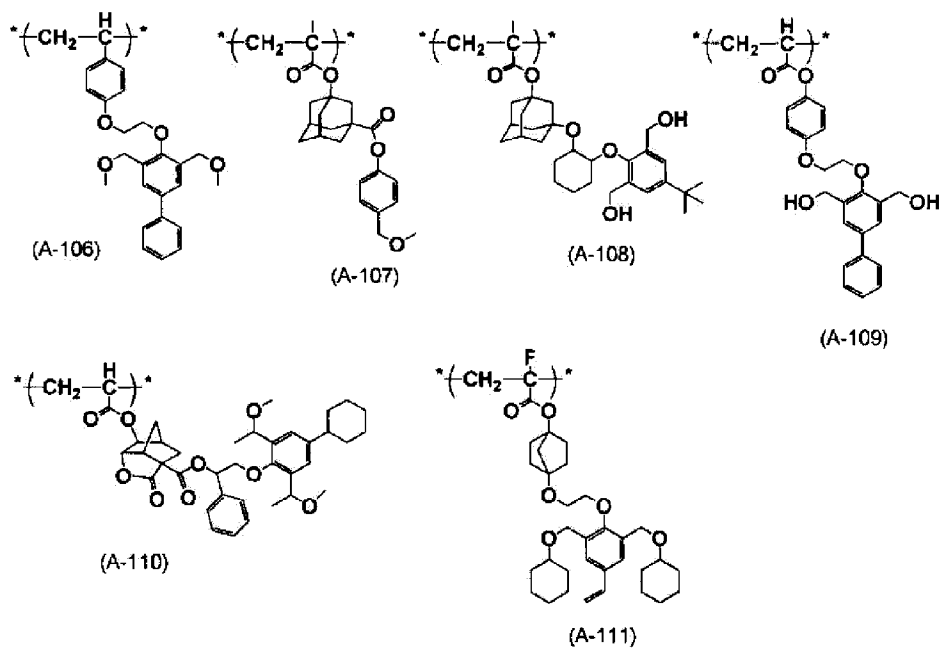
(Q-104)



(Q-105)

[0166]

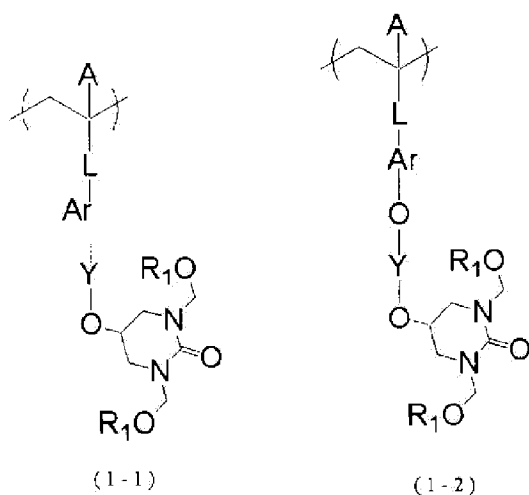
[化40]



[0167] (b) 一般式 (1-1) 又は (1-2) で表される繰り返し単位

上記架橋性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (1-1) 又は (1-2) で表される繰り返し単位も好ましく挙げられる。

[化41]



[0168] 上記式 (1-1) 及び (1-2) 中、Aは水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。R¹は水素原子、又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。Lは単結合又は2価の連結

基を表す。A_rは2価の芳香環基を表す。Yは単結合又は2価の連結基を表す。

[0169] Aは、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0170] Lで表される2価の連結基は置換基を有してもよく、Lが表す2価の連結基、及び、2価の連結基が有してもよい置換基の具体例は、上述した一般式(1)中のLにおけるものと同様である。

[0171] Lは、単結合であることが好ましい。

[0172] A_rで表される芳香環の具体例及び好ましい例としては、上記一般式(1)におけるLが芳香環である場合の具体例及び好ましい例と同様である。

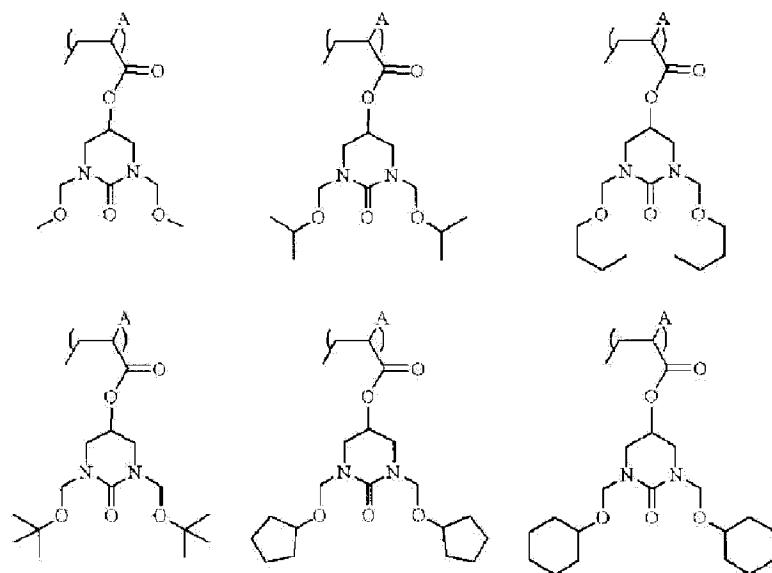
[0173] Yで表される2価の連結基としては、炭素数6~18の単環もしくは多環の芳香環、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-CH_2-O-C(=O)-$ 、チオカルボニル基、直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基（好ましくは炭素数1~10、より好ましくは1~6）、直鎖状若しくは分岐状のアルケニレン基（好ましくは炭素数2~10、より好ましくは2~6）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数3~10、より好ましくは3~6）、スルホニル基、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、環状ラクトン構造又はこれらを組み合わせた2価の連結基（好ましくは総炭素数1~50、より好ましくは総炭素数1~30、更に好ましくは総炭素数1~20）が挙げられる。

[0174] Yは、エチレン基又はメチレンカルボニル基であることが好ましい。

[0175] また、上記式(1-1)及び(1-2)中、R¹は水素原子、又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。上記炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、これらの構造異性体、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のアルキル基等が好ましく挙げられるが、特に好ましくはメチル基である。炭素数が6を超えると架橋形成能が下がるおそれがある。

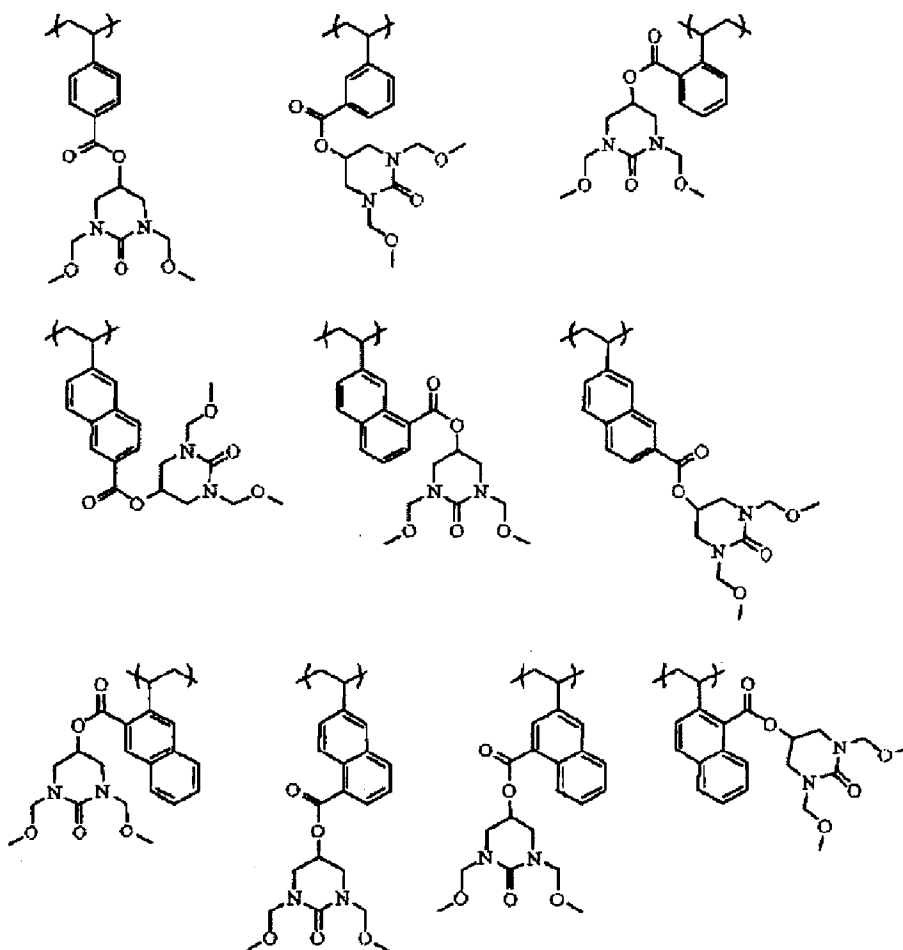
[0176] 上記一般式(1-1)及び(1-2)で示される繰り返し単位の好ましい具体例としては、下記のもの等が例示されるが、これらに限定されない。

[化42]

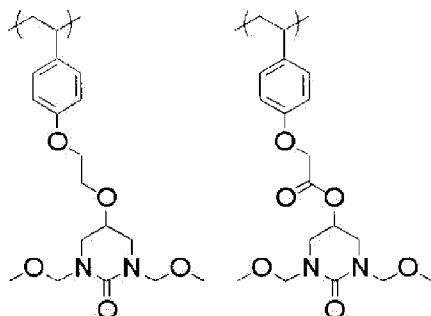


[0177] (式中、Aは上記定義と同じである。)

[化43]



[0178] [化44]



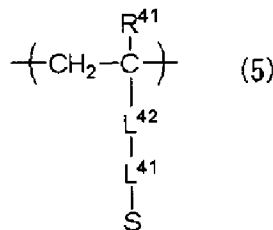
[0179] 樹脂 (A) は、上記一般式 (1-1) 又は (1-2) で表わされる繰り返し単位を有しても有さなくてもよいが、有する場合、上記繰り返し単位の含有率は、樹脂 (A) における全繰り返し単位に対して一般的に 1 ~ 30 モル

%であり、好ましくは1～20モル%であり、より好ましくは2～10モル%であり、さらに好ましくは5～10モル%である。

[0180] 樹脂(A)は解像度、ラフネス特性及びEL(露光ラチチュード)の少なくとも1つが向上させる観点から、活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生する構造部位(以下、「酸発生構造(a)」とも言う。)を有する繰り返し単位(A1)を含むことが好ましい。

[0181] 樹脂(A)は、活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生する構造部位を有する繰り返し単位(A1)として、下記一般式(5)により表される繰り返し単位を有することも好ましい。また、本発明に係る一実施形態としての組成物において、樹脂(A)の酸発生構造(a)と後述する化合物(B)とが同一成分であることが好ましい。

[化45]



[0182] R⁴¹は、水素原子又はメチル基を表す。L⁴¹は、単結合又は2価の連結基を表す。L⁴²は、2価の連結基を表す。Sは、活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生させる構造部位を表す。

R⁴¹は上述したように水素原子又はメチル基であり、水素原子がより好ましい。

[0183] L⁴¹及びL⁴²の2価の連結基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、-O-、-SO₂-、-CO-、-N(R)-、-S-、-CS-及びこれらの2種以上の組み合わせが挙げられ、総炭素数が20以下のものが好ましい。ここで、Rは、アリール基、アルキル基又はシクロアルキルを表す。

[0184] L⁴²の2価の連結基は、アリーレン基であることが好ましく、フェニレン

基、トリレン基、ナフチレン基などの炭素数6～18（より好ましくは炭素数6～10）のアリーレン基、あるいは、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む2価の芳香環基を好ましい例として挙げる事ができる。

[0185] L^{41} 及び L^{42} のアルキレン基としては、好ましくは、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、及びドデカニレン基等の炭素数1～12のものが挙げられる。

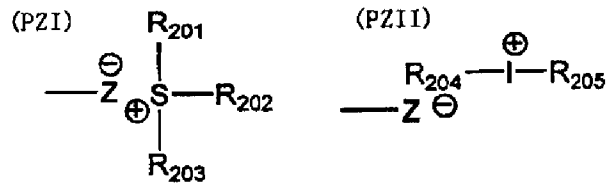
[0186] L^{41} 及び L^{42} のシクロアルキレン基としては、好ましくは、シクロペンチレン基及びシクロヘキシレン基等の炭素数5～8のものが挙げられる。

[0187] L^{41} 及び L^{42} のアリーレン基としては、好ましくは、フェニレン基及びナフチレン基等の炭素数6～14のものが挙げられる。

[0188] これらアルキレン基、シクロアルキレン基及びアリーレン基は、置換基を更に有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基及びニトロ基が挙げられる。

[0189] 酸発生構造(a)としては、スルホニウム塩構造又はヨードニウム塩構造（より好ましくはスルホニウム塩構造）を有することが好ましく、スルホニウム塩又はヨードニウム塩を含むイオン性構造部位（より好ましくはスルホニウム塩を含むイオン性構造部位）がより好ましい。より具体的には、酸発生構造(a)として、下記一般式(PZ I)又は(PZ I I)で表される基が好ましい。

[化46]



[0190] 上記一般式 (PZ I) において、

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

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

[0191] また、 $R_{201} \sim R_{203}$ のうち 2 つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでもよい。 $R_{201} \sim R_{203}$ 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。 $R_{201} \sim R_{203}$ のうち 2 つが結合して環構造を形成したものをを用いると、露光時の分解物で露光機を汚染することを抑えることが期待でき、好ましい。

[0192] Z⁻ は、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する酸アニオンを示し、非求核性アニオンが好ましい。非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス (アルキルスルホニル) イミドアニオン、トリス (アルキルスルホニル) メチルアニオン等を挙げることができる。

[0193] 非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これにより樹脂の経時安定性が向上し、組成物の経時安定性も向上する。

[0194] $R_{201} \sim R_{203}$ の有機基としては、アリール基、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、インドリル基などが挙げられる。ここで、シクロアルキル基及びシクロアルケニル基は、環を形成する炭素原子の少なくとも 1 つがカルボニル炭素であってもよい。

- [0195] $R_{201} \sim R_{203}$ のうち、少なくとも1つがアリール基であることが好ましく、三つ全てがアリール基であることがより好ましい。
- [0196] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} におけるアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。
- [0197] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} におけるアルキル基、シクロアルキル基、及び、シクロアルケニル基としては、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数3～10のシクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基）、炭素数3～10のシクロアルケニル基（例えば、ペンタジエニル基、シクロヘキセニル基）を挙げることができる。
- [0198] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての、これらアリール基、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、インドリル基などの有機基は更に置換基を有していてもよい。その置換基としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルキル基（好ましくは炭素数1～15）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～14）、ヒドロキシアルキル基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルカルボニル基（好ましくは炭素数2～15）、シクロアルキルカルボニル基（好ましくは炭素数4～15）、アリールカルボニル基（好ましくは炭素数7～14）、シクロアルケニルオキシ基（好ましくは炭素数3～15）、シクロアルケニルアルキル基（好ましくは炭素数4～20）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。
- [0199] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} の各基が有していても良い置換基としてのシクロアルキル基及びシクロアルケニル基は、環を形成する炭素原子の少なくとも

1つがカルボニル炭素であってもよい。

[0200] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} の各基が有していても良い置換基は、更に置換基を有していてもよく、このような更なる置換基の例としては、 R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} の各基が有していても良い置換基の上記例と同じものを挙げるができるが、アルキル基、シクロアルキル基が好ましい。

[0201] R_{201} ～ R_{203} のうち、少なくとも1つがアリアル基でない場合の好ましい構造としては、特開2004-233661号公報の段落0046、0047、特開2003-35948号公報の段落0040～0046、米国特許出願公開第2003/0224288号明細書に式(1-1)～(1-70)として例示されている化合物、米国特許出願公開第2003/0077540号明細書に式(1A-1)～(1A-54)、式(1B-1)～(1B-24)として例示されている化合物等のカチオン構造を挙げるができる。

[0202] 前記一般式(PZ1)中、 R_{204} 、 R_{205} は、各々独立に、アリアル基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。これらアリアル基、アルキル基、シクロアルキル基としては、前述の化合物(PZ1)における R_{201} ～ R_{203} のアリアル基、アルキル基、シクロアルキル基として説明したアリアル基、アルキル基、シクロアルキル基と同様である。

[0203] R_{204} 、 R_{205} のアリアル基は、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アル基であってもよい。複素環構造を有するアリアル基としては、例えば、ピロール残基(ピロールから水素原子が1個失われることによって形成される基)、フラン残基(フランから水素原子が1個失われることによって形成される基)、チオフェン残基(チオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基)、インドール残基(インドールから水素原子が1個失われることによって形成される基)、ベンゾフラン残基(ベンゾフランから水素原子が1個失われることによって形成される基)、ベンゾチオフェン残基(ベンゾチオフェンから水素原子が1個失われることによって形成される基)等を挙げるができる。

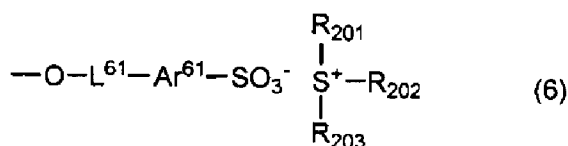
[0204] R₂₀₄、R₂₀₅のアリール基、アルキル基及びシクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としても、前述の化合物（P Z I）におけるR₂₀₁～R₂₀₃のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよいものが挙げられる。

[0205] Z⁻は、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する酸アニオンを示し、非求核性アニオンが好ましく、一般式（P Z I）に於けるZ⁻と同様のものを挙げることができる。

[0206] 酸発生構造（a）の好ましい具体例としては、特開2013-80002号公報の段落〔0145〕～〔0148〕に記載の具体例を挙げるができる。

[0207] 酸発生構造（a）は、より好ましくは下記一般式（6）で表される基である。

[化47]



[0208] 式中、L⁶¹は2価の連結基、Ar⁶¹はアリーレン基を表す。R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃は、それぞれ、上記一般式（P Z I）におけるR₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃と同義である。

[0209] L⁶¹の2価の連結基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、-O-、-SO₂-、-CO-、-N(R)-、-S-、-CS-及びこれらの組み合わせが挙げられる。ここで、Rはアリール基、アルキル基又はシクロアルキルを表す。L⁶¹の2価の連結基の総炭素数は1～15が好ましく、より好ましくは1～10である。

[0210] L⁶¹のアルキレン基としては、好ましくは、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、及びドデカニレン基等の炭素数1～12のものが挙げられる。

[0211] L^{61} のシクロアルキレン基としては、好ましくは、シクロペンチレン基及びシクロヘキシレン基等の炭素数5～8のものが挙げられる。

[0212] L^{61} として好ましい基は、カルボニル基、メチレン基、 $*-CO-(CH_2)_n-O-$ 、 $*-CO-(CH_2)_n-O-CO-$ 、 $*-(CH_2)_n-COO-$ 、 $*-(CH_2)_n-CONR-$ 、又は $*-CO-(CH_2)_n-NR-$ であり、特に好ましくは、カルボニル基、 $*-CH_2-COO-$ 、 $*-CO-CH_2-O-$ 、 $*-CO-CH_2-O-CO-$ 、 $*-CH_2-CONR-$ 、又は $*-CO-CH_2-NR-$ である。ここで、前記nは、1～10の整数を表す。nは、1～6の整数が好ましく、1～3の整数がより好ましく、1が最も好ましい。また、*は主鎖側の連結部位、すなわち、式中のO原子との連結部位を表す。

[0213] Ar^{61} は、アリーレン基を表し、置換基を有していてもよい。 Ar^{61} が有していてもよい置換基としては、アルキル基（好ましくは炭素数1～8、より好ましくは炭素数1～4）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～8、より好ましくは炭素数1～4）、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、より好ましくはフッ素原子）が挙げられる。 Ar^{61} の芳香族環は、芳香族炭化水素環（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環）であっても、芳香族複素環（例えば、キノリン環）であってもよく、好ましくは炭素数6～18、より好ましくは炭素数6～12である。

[0214] Ar^{61} は、無置換又はアルキル基若しくはフッ素原子が置換したアリーレン基であることが好ましく、フェニレン基又はナフチレン基であることが更に好ましい。

[0215] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} の具体例及び好ましい例は、上記一般式（PZ1）における R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} について説明したものと同様である。

[0216] 活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生する構造部位を有する繰り返し単位（A1）に相当するモノマーの合成方法としては、特に限定されないが、例えばオニウム構造の場合、前記繰り返し単位に対応する重合性不飽和結合を有する酸アニオンと既知のオニウム塩のハライドを交換して合成する方法が挙げられる。

- [0217] より具体的には、前記繰り返し単位に対応する重合性不飽和結合を有する酸の金属イオン塩（例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン等）又はアンモニウム塩（アンモニウム、トリエチルアンモニウム塩等）と、ハロゲンイオン（塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等）を有するオニウム塩を、水又はメタノールの存在下で攪拌し、アニオン交換反応を行い、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロキシフラン等の有機溶剤と水で分液及び洗浄操作をすることにより、目的とする一般式（5）で表される繰り返し単位に相当するモノマーを合成することができる。
- [0218] また、ジクロロメタン、クロロホルム、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロキシフラン等の水との分離が可能な有機溶剤と水の存在下で攪拌してアニオン交換反応を行った後に、水で分液・洗浄操作をすることによって合成することもできる。
- [0219] 活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生する構造部位を有する繰り返し単位（A1）はまた、高分子反応によって側鎖に酸アニオン部位を導入し、塩交換によりオニウム塩を導入することによっても合成することが出来る。
- [0220] 以下に、活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生する構造部位を有する繰り返し単位（A1）の具体例としては、特開2013-80002号公報の段落〔0168〕～〔0210〕に記載の具体例を挙げることができる。
- [0221] 樹脂（A）における活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生する構造部位を有する繰り返し単位（A1）の含有量は、樹脂（A）の全繰り返し単位に対して、1～40モル%の範囲が好ましく、2～30モル%の範囲がより好ましく、4～25モル%の範囲が特に好ましい。
- [0222] 本発明で用いられる樹脂（A）は、上記繰り返し単位以外の繰り返し単位として、下記のような繰り返し単位（以下、「他の繰り返し単位」ともいう）を更に有することも好ましい。

これら他の繰り返し単位を形成するための重合性モノマーの例としてはスチレン、アルキル置換スチレン、アルコキシ置換スチレン、ハロゲン置換スチレン、*O*-アルキル化スチレン、*O*-アシル化スチレン、水素化ヒドロキシスチレン、無水マレイン酸、アクリル酸誘導体（アクリル酸、アクリル酸エステル等）、メタクリル酸誘導体（メタクリル酸、メタクリル酸エステル等）、*N*-置換マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、置換基を有しても良いインデン等を挙げることができる。

[0223] 樹脂（A）は、これら他の繰り返し単位を有しても有しなくても良いが、有する場合、これら他の繰り返し単位の樹脂（A）中の含有量は、樹脂（A）を構成する全繰り返し単位に対して、一般的に1～30モル%であり、好ましくは1～20モル%であり、より好ましくは2～10モル%であり、さらに好ましくは5～10モル%である。

[0224] 樹脂（A）は、公知のラジカル重合法やアニオン重合法やリビングラジカル重合法（イニファーター法等）により合成することができる。例えば、アニオン重合法では、ビニルモノマーを適当な有機溶媒に溶解し、金属化合物（ブチルリチウム等）を開始剤として、通常、冷却条件化で反応させて重合体を得ることができる。

[0225] 樹脂（A）としては、芳香族ケトン又は芳香族アルデヒド、及び1～3個のフェノール性水酸基を含有する化合物の縮合反応により製造されたポリフェノール化合物（例えば、特開2008-145539）、カリックスアレール誘導体（例えば特開2004-18421）、Norria誘導体（例えば特開2009-222920）、ポリフェノール誘導体（例えば特開2008-94782）も適用でき、高分子反応で修飾して合成しても良い。

[0226] また、樹脂（A）は、ラジカル重合法やアニオン重合法で合成したポリマーに高分子反応で修飾して合成することが好ましい。

樹脂（A）の重量平均分子量は、好ましくは1000～200000であり、更に好ましくは2000～50000であり、更により好ましくは20

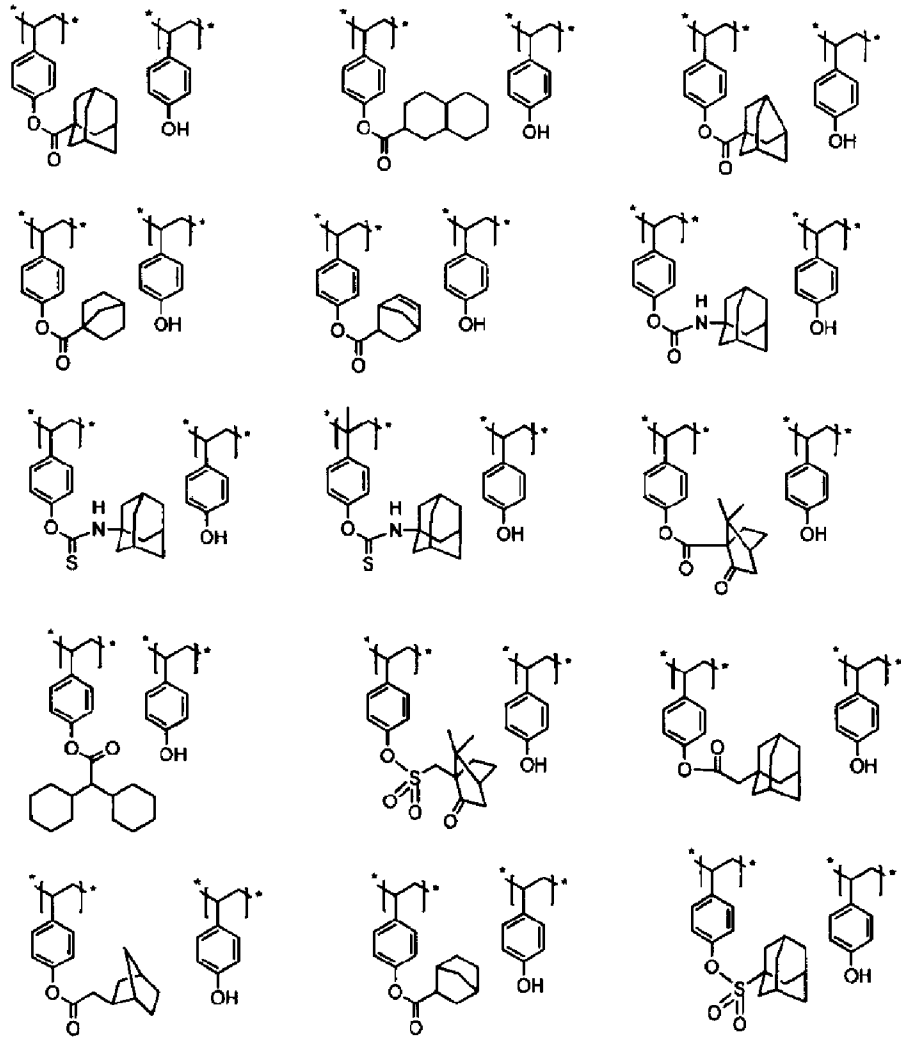
00～15000である。

[0227] 樹脂(A)の分散度(分子量分布)(M_w/M_n)は、好ましくは2.0以下であり、感度及び解像性の向上の観点で好ましくは1.0～1.80であり、1.0～1.60がより好ましく、1.0～1.20が最も好ましい。リビングアニオン重合等のリビング重合を用いることで、得られる高分子化合物の分散度(分子量分布)が均一となり、好ましい。上記樹脂の重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)、及び分散度(M_w/M_n)は、GPC測定(溶媒:テトラヒドロフラン、カラム:東ソー社製TSK gel Multipore HXL-M、カラム温度:40℃、流速:1.0 mL/分、検出器:RI)によるポリスチレン換算値として定義される。

本発明の組成物における樹脂(A)の含有率は、組成物の全固形分に対して、好ましくは30～95質量%、より好ましくは40～90質量%、特に好ましくは50～85質量%で用いられる。

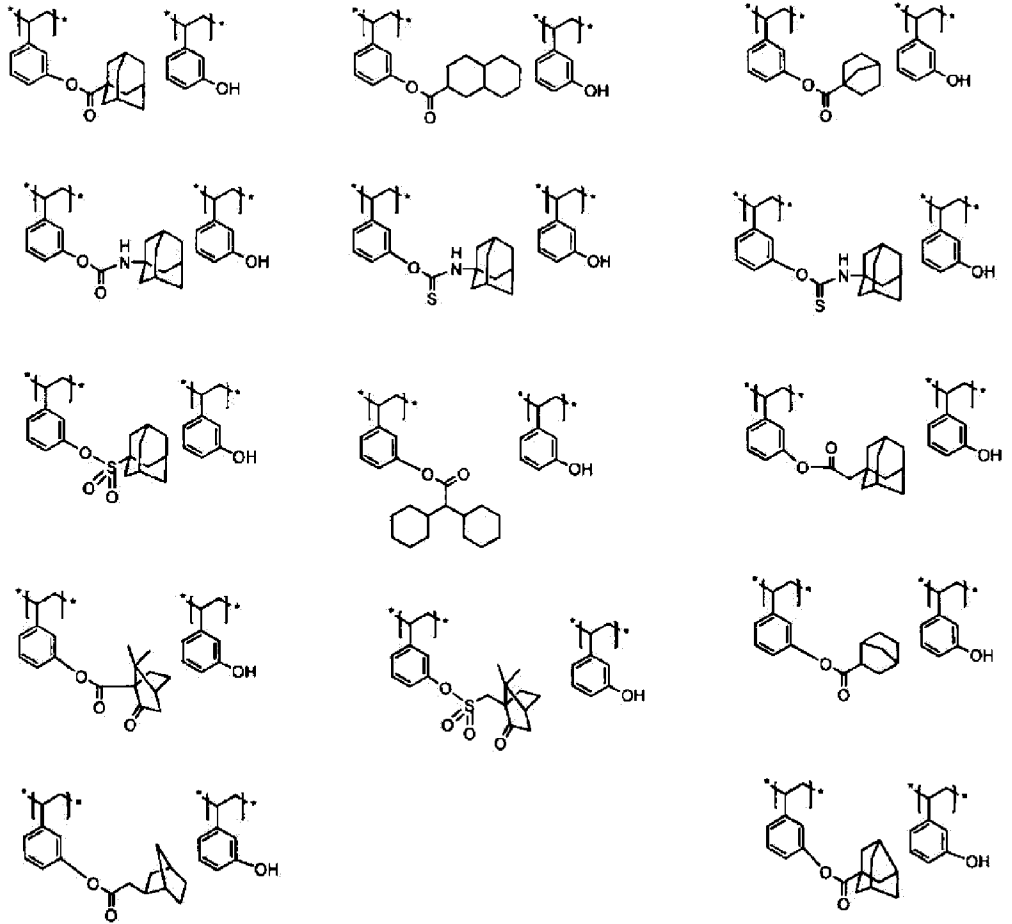
[0228] 樹脂(A)の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[化48]



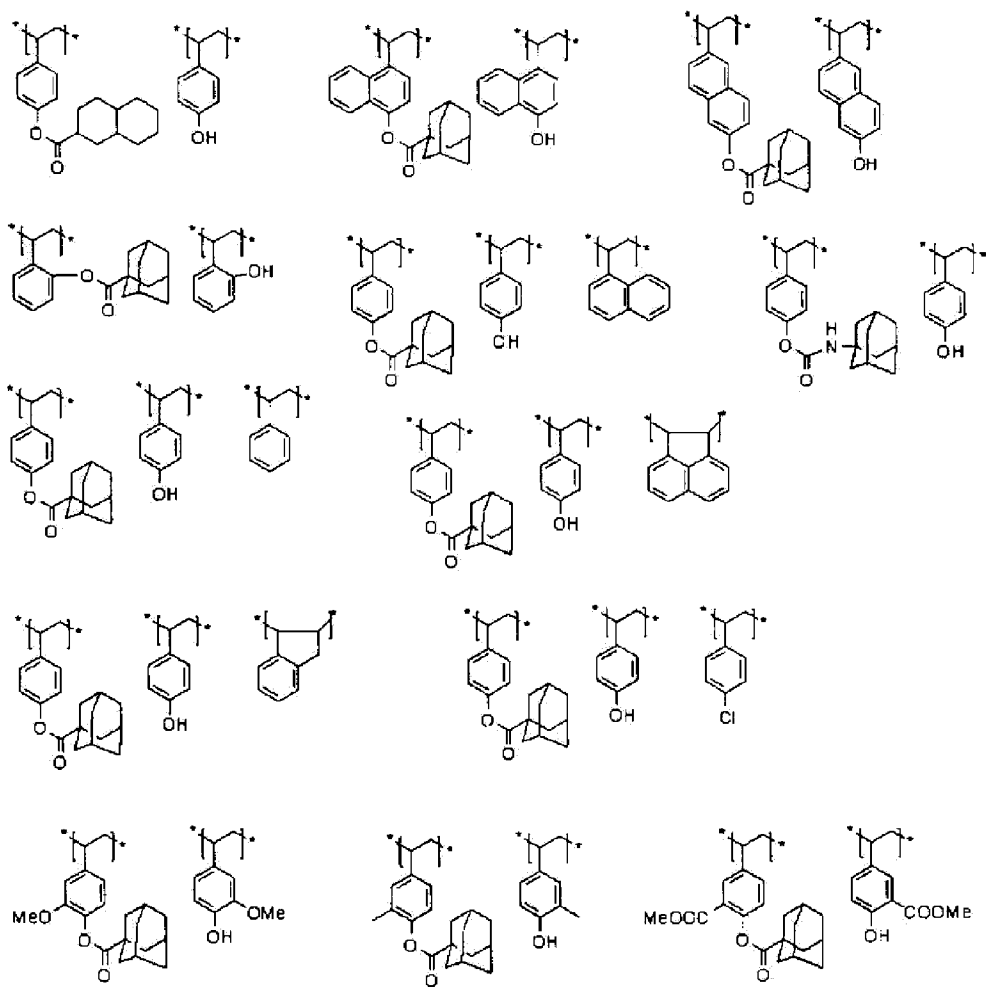
[0229]

[化49]



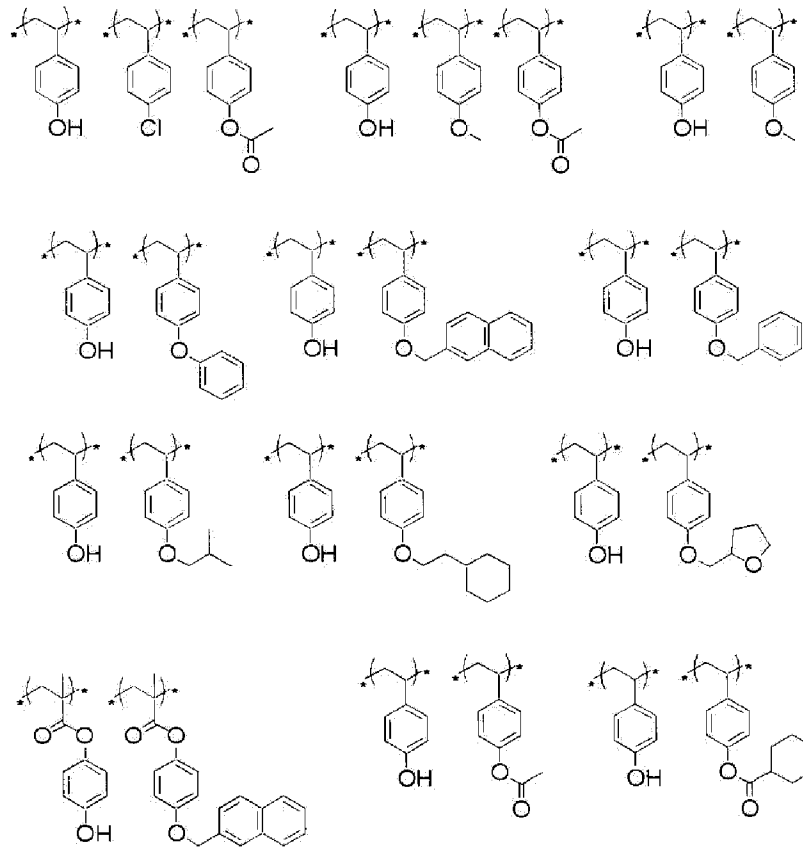
[0230]

[化50]

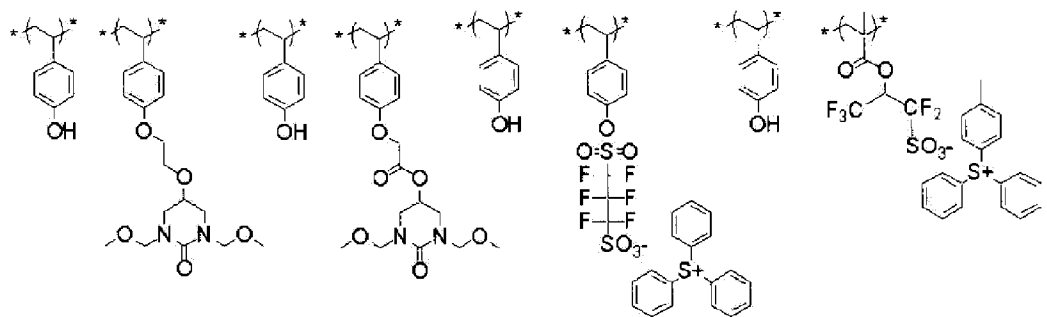


[0231]

[化51]

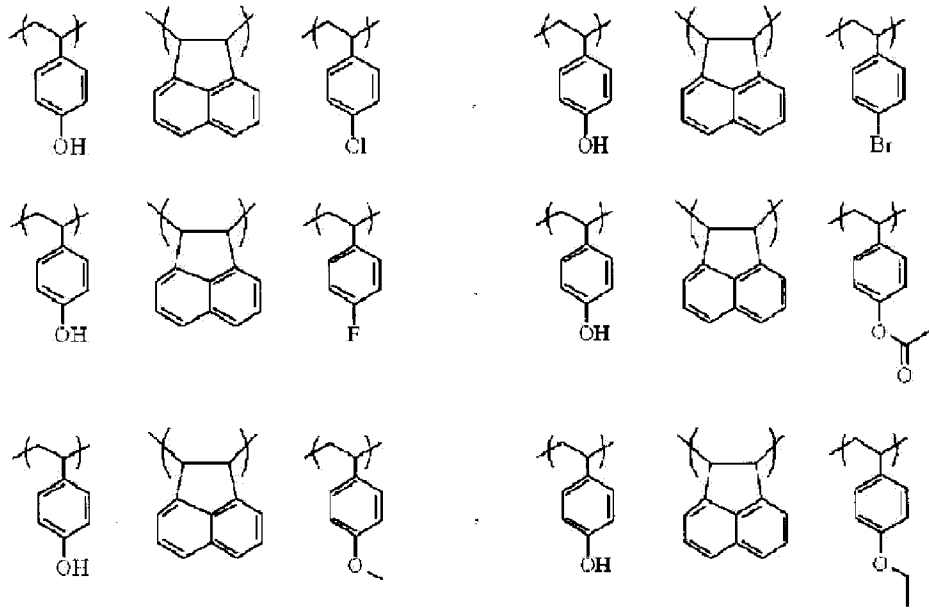


[0232] [化52]

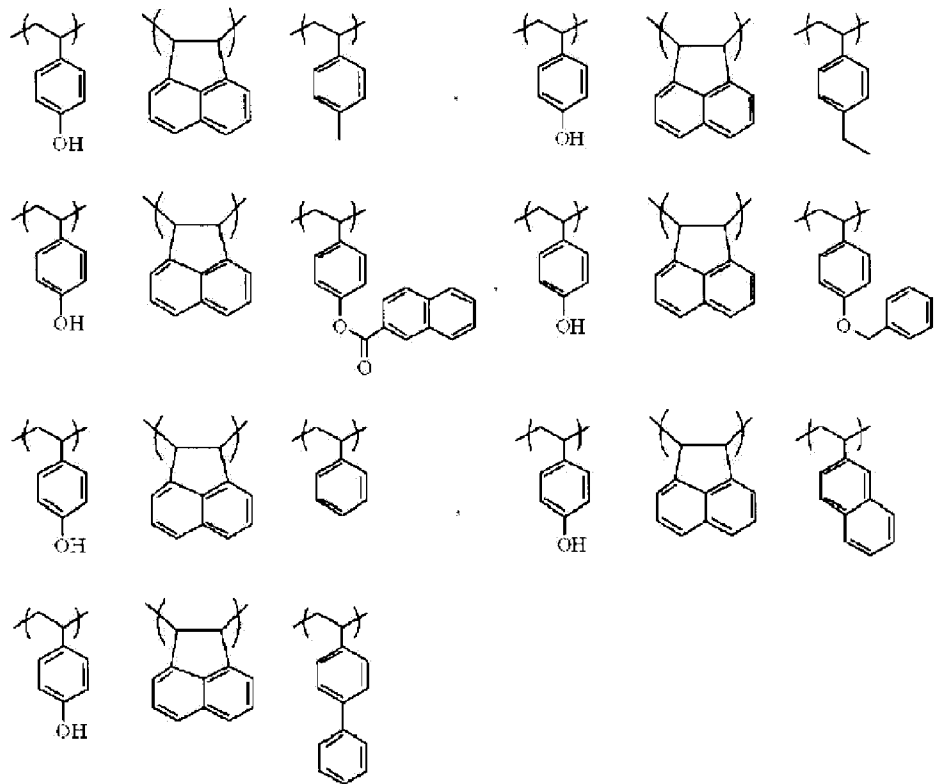


[0233]

[化53]

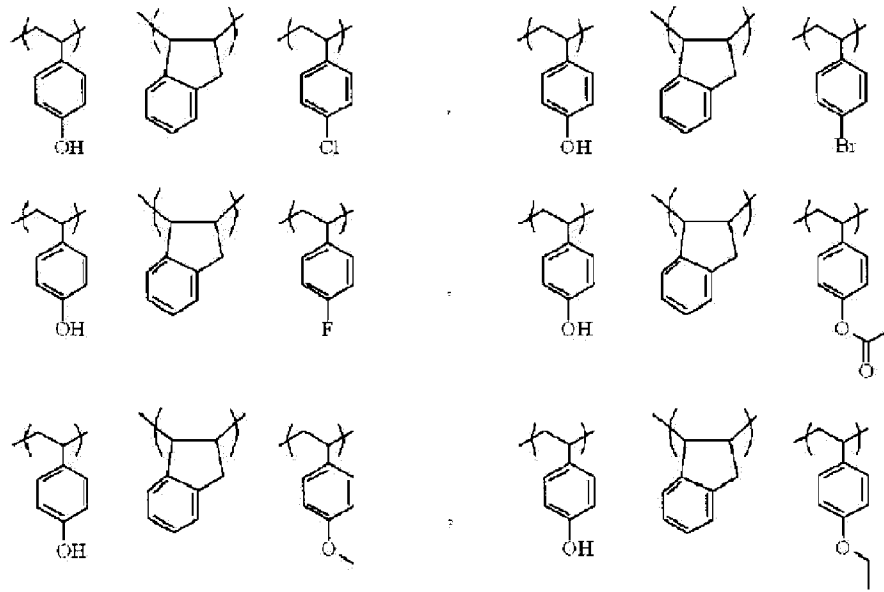


[0234] [化54]

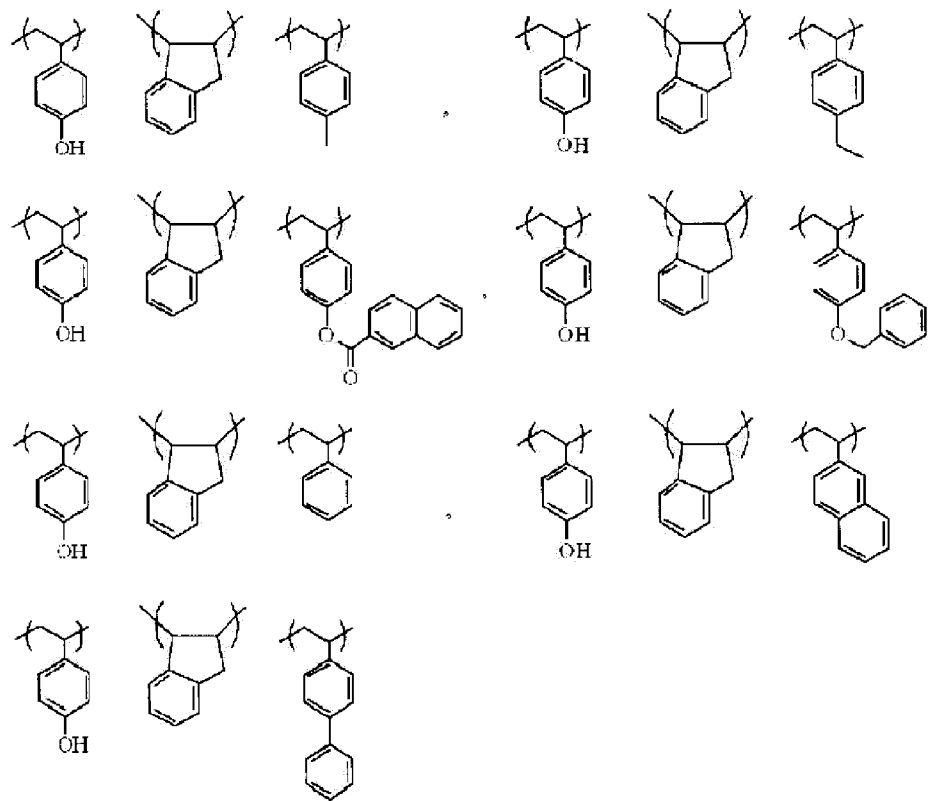


[0235]

[化55]

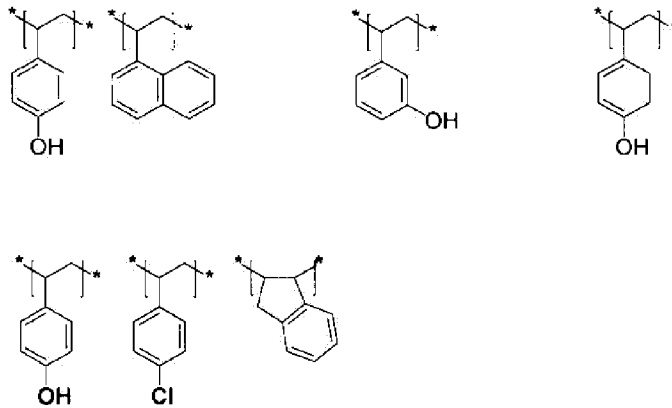


[0236] [化56]



[0237]

[化57]



[0238] <活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物>

本発明の組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、「酸発生剤」、「光酸発生剤」又は「化合物（B）」と略称する）を含有していてもよい。

酸発生剤の好ましい形態として、オニウム化合物を挙げることができる。そのようなオニウム化合物としては、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩などを挙げることができる。

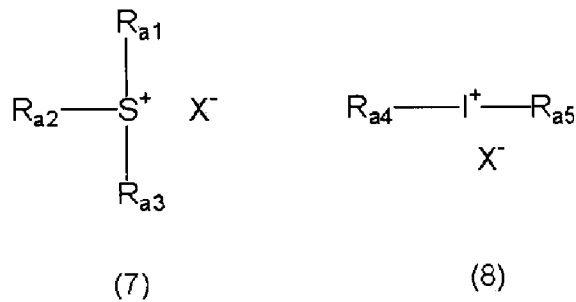
[0239] また、酸発生剤の別の好ましい形態として、活性光線又は放射線の照射により、スルホン酸、イミド酸又はメチド酸を発生する化合物を挙げることができる。その形態における酸発生剤は、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、オキシムスルホネート、イミドスルホネートなどを挙げることができる。

[0240] 本発明に用いる酸発生剤としては、低分子化合物に限らず、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基を高分子化合物の主鎖又は側鎖に導入した化合物も用いることができる。更に前述したように、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基が、本発明に用いるアルカリ可溶性樹脂（A）の共重合成分となっている繰り返し単位中に存在する場合は、組成物に本発明のアルカリ可溶性樹脂（A）とは別分子の酸発生剤（B）が含まれなくてもかまわない。

[0241] 酸発生剤は、電子線又は極紫外線の照射により酸を発生する化合物であることが好ましい。

[0242] 本発明において、好ましいオニウム化合物として、下記一般式（7）で表されるスルホニウム化合物、若しくは一般式（8）で表されるヨードニウム化合物を挙げるができる。

[化58]



[0243] 一般式（7）及び（8）において、

R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 、 R_{a4} 及び R_{a5} は、各々独立に、有機基を表す。

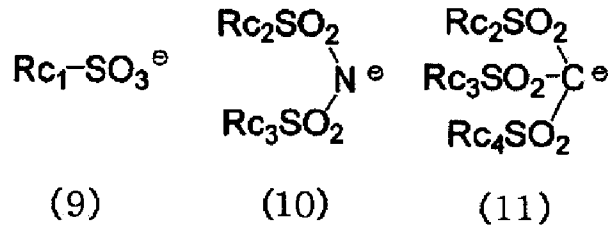
[0244] X^- は、有機アニオンを表す。

[0245] 以下、一般式（7）で表されるスルホニウム化合物及び一般式（8）で表されるヨードニウム化合物を更に詳述する。

[0246] 上記一般式（7）の $R_{a1} \sim R_{a3}$ 、並びに、上記一般式（8）の R_{a4} 及び R_{a5} は、各々独立に有機基を表すが、好ましくは $R_{a1} \sim R_{a3}$ の少なくとも1つ、並びに、 R_{a4} 及び R_{a5} の少なくとも1つがそれぞれアリール基である。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。

[0247] 上記一般式（7）及び（8）における X^- の有機アニオンは、例えばスルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、ビス（アルキルスルホニル）アミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンなどが挙げられ、好ましくは、下記一般式（9）、（10）又は（11）で表される有機アニオンであり、より好ましくは下記一般式（9）で表される有機アニオンである。

[化59]



[0248] 上記一般式(9)、(10)及び(11)に於いて、 Rc_1 、 Rc_2 、 Rc_3 及び Rc_4 は、それぞれ、有機基を表す。

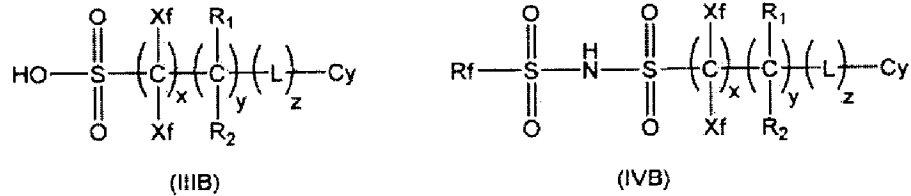
[0249] 上記 X^- の有機アニオンが、電子線や極紫外線などの活性光線又は放射線の照射により発生する酸であるスルホン酸、イミド酸、メチド酸などに対応する。

[0250] 上記 $\text{Rc}_1 \sim \text{Rc}_4$ の有機基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はこれらの複数が連結された基を挙げることができる。これら有機基のうちより好ましくは1位がフッ素原子又はフロロアルキル基で置換されたアルキル基、フッ素原子又はフロロアルキル基で置換されたシクロアルキル基、フッ素原子又はフロロアルキル基で置換されたフェニル基である。上記 $\text{Rc}_2 \sim \text{Rc}_4$ の有機基の複数が互いに連結して環を形成していてもよく、これら複数の有機基が連結された基としては、フッ素原子又はフロロアルキル基で置換されたアルキレン基が好ましい。フッ素原子又はフロロアルキル基を有することにより、光照射によって発生した酸の酸性度が上がり、感度が向上する。ただし、末端基は置換基としてフッ素原子を含有しないことが好ましい。

[0251] また、本発明の一形態において、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(III B)又は(IV B)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(III B)又は(IV B)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。また、架橋剤(C1)との相乗効果により、本発明の効果をより高めることができる。

[0252] 上記X⁻の有機アニオンとしては、下記一般式 (III B) 又は (IV B) 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。

[化60]



[0253] 上記一般式中、

X^f 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。

R₁及びR₂は、各々独立に、水素原子、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。

C_yは、環状の有機基を表す。

R_fは、フッ素原子を含んだ基を表す。

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。

[0254] X^f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。

[0255] X^f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。X^fは、フッ素原子又はCF₃であることがより好ましい。特に、双方のX^fがフッ素原子であることが好ましい。

[0256] R₁及びR₂は、各々独立に、水素原子、又は、アルキル基である。

[0257] R₁及びR₂としてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、炭素数1

～4のものが好ましい。R₁及びR₂は、好ましくは水素原子である。

[0258] 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-、-SO₂-、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-、-SO₂-、-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-、-SO₂-、-COO-アルキレン基-又は-OCO-アルキレン基-がより好ましい。

[0259] 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。

[0260] 脂環基は、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、シクロペンチル基、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。

[0261] 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。

[0262] 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、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、ラクトン環及び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及びスルトン構造が挙げられる。

[0263] 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よく、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よく、炭素数3～20が好ましい）、アリアル基（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よい。

[0264] 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、0～4がより好ましく、1であることが更に好ましい。

[0265] R_f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アル基が挙げられる。

[0266] これらアルキル基、シクロアルキル基及びアリアル基は、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。R_f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。

[0267] 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C_y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ができる。

[0268] R_f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、X_f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。R_f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。R_f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。

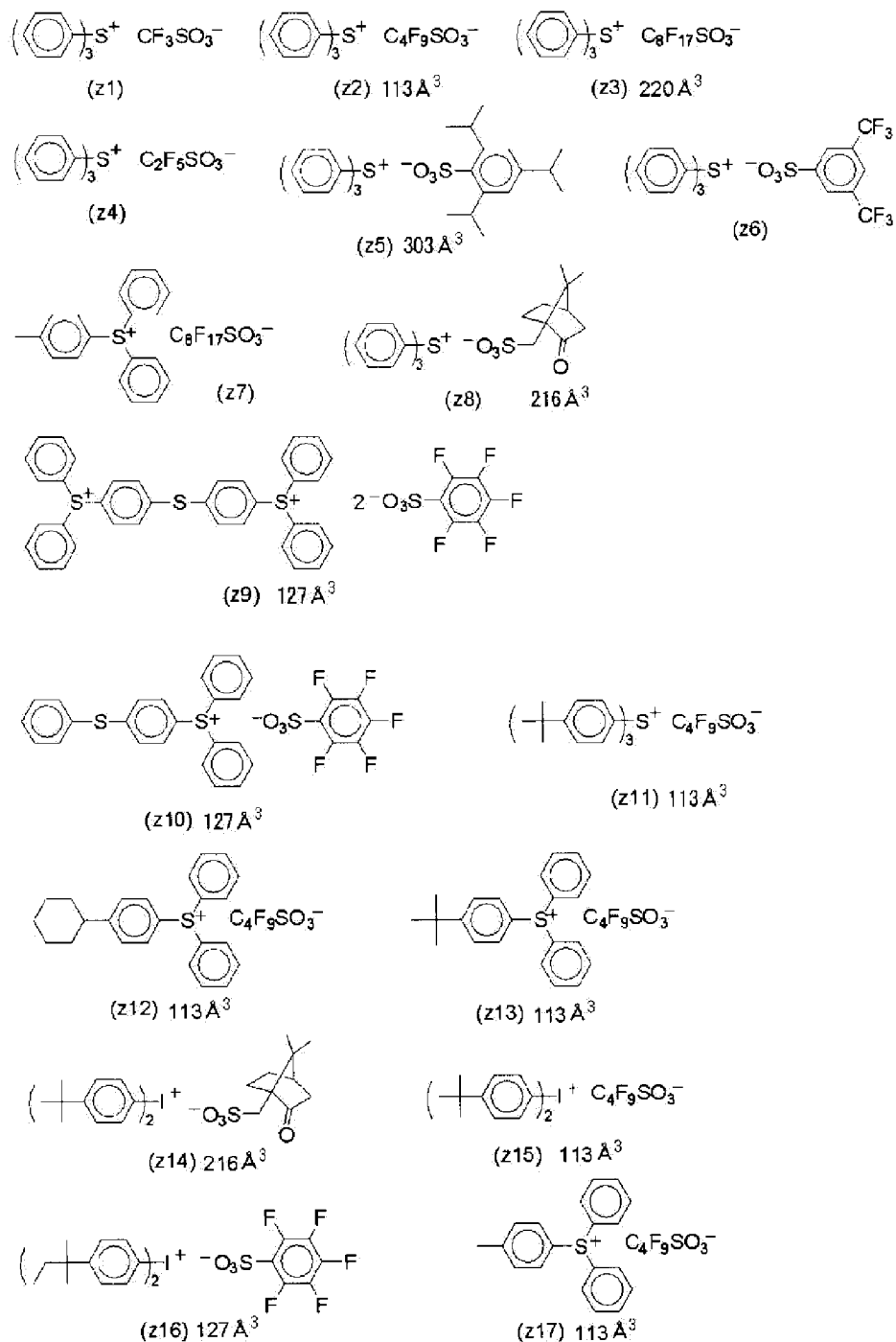
[0269] 上記一般式中、特に好ましい態様は、xが1、2つのX_fがフッ素原子、yが0~4、全てのR₁及びR₂が水素原子で、zが1である態様である。このような態様は、フッ素原子が少なく、レジスト膜形成時に表面に偏在しにくく、レジスト膜中に均一に分散しやすい。

[0270] そして、本発明においては、前記酸を発生する化合物(B)は、露光で発生した酸の非露光部への拡散を抑制し解像性やパターン形状を良好にする観点から、体積130 Å³以上の大きさの酸(より好ましくはスルホン酸)を発生する化合物であることが好ましく、体積190 Å³以上の大きさの酸(より好ましくはスルホン酸)を発生する化合物であることがより好ましく、体積270 Å³以上の大きさの酸(より好ましくはスルホン酸)を発生する化合物であることが更により好ましく、体積400 Å³以上の大きさの酸(より好ましくはスルホン酸)を発生する化合物であることが特に好ましい。ただし、感度や塗布溶剤溶解性の観点から、上記体積は、2000 Å³以下であることが好ましく、1500 Å³以下であることが更に好ましい。上記体積の値は、

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

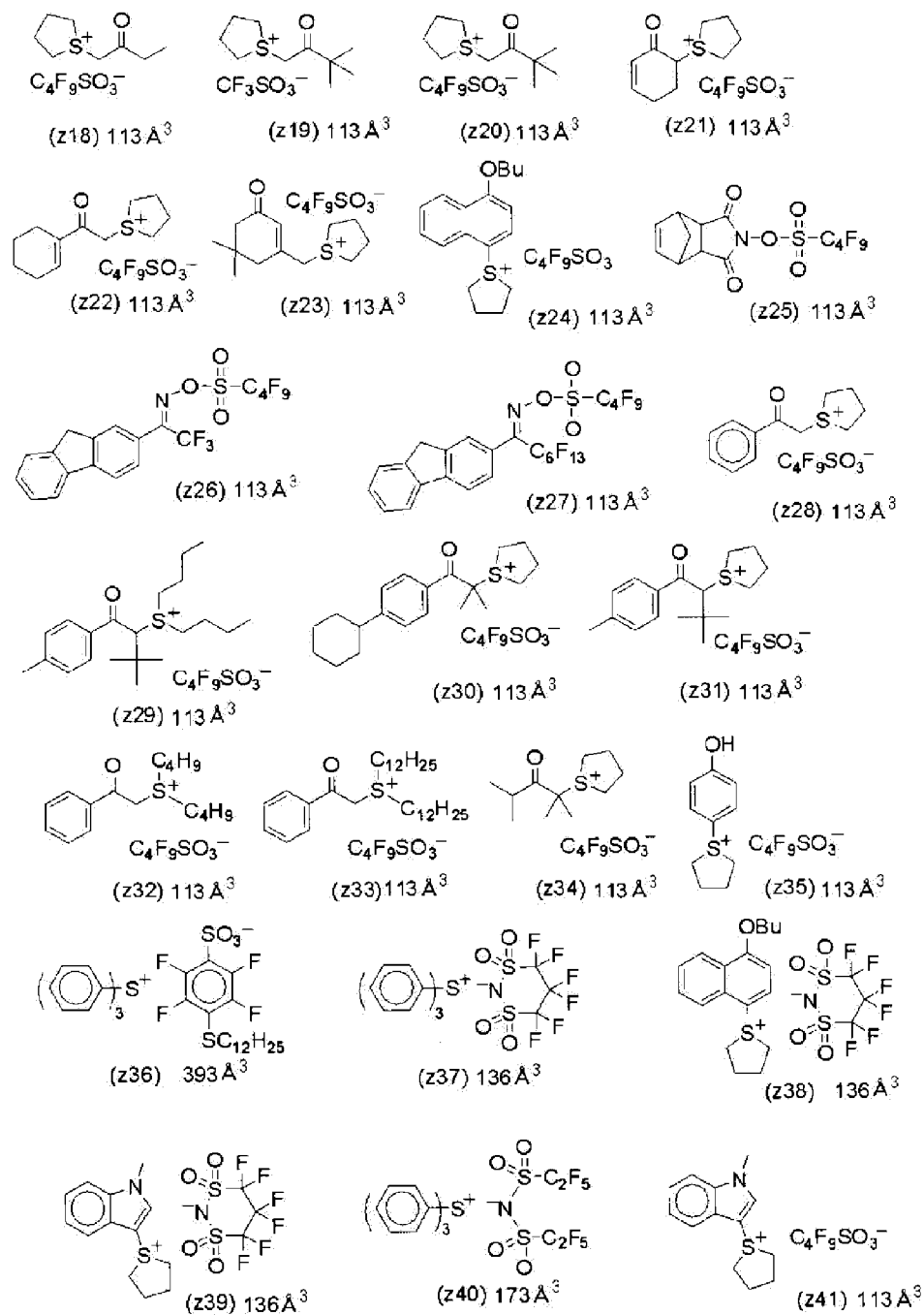
[0271] 以下に本発明において、特に好ましい酸発生剤を以下に例示する。なお、例の一部には、体積の計算値を付記している（単位Å³）。なお、ここで求めた計算値は、アニオン部にプロトンが結合した酸の体積値である。

[化61]



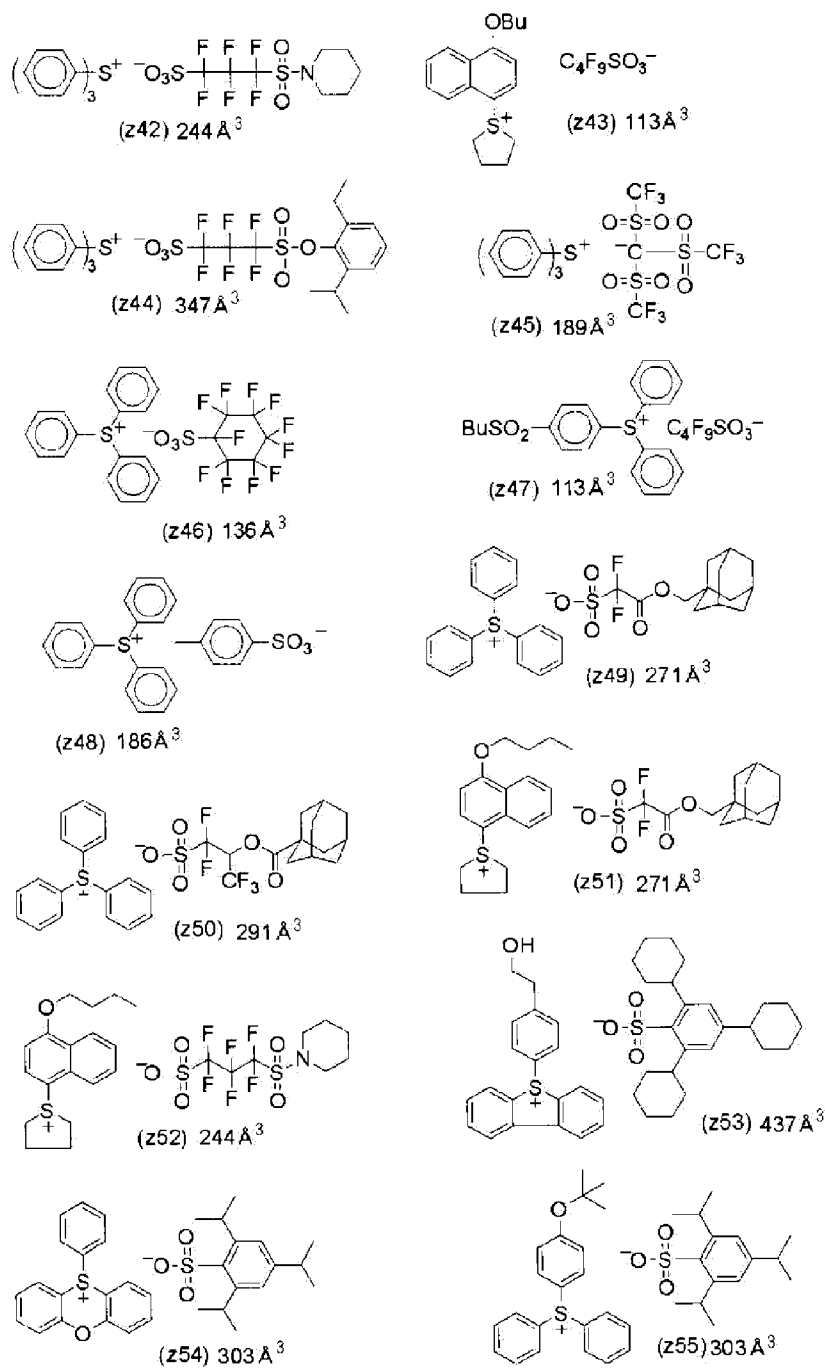
[0272]

[化62]



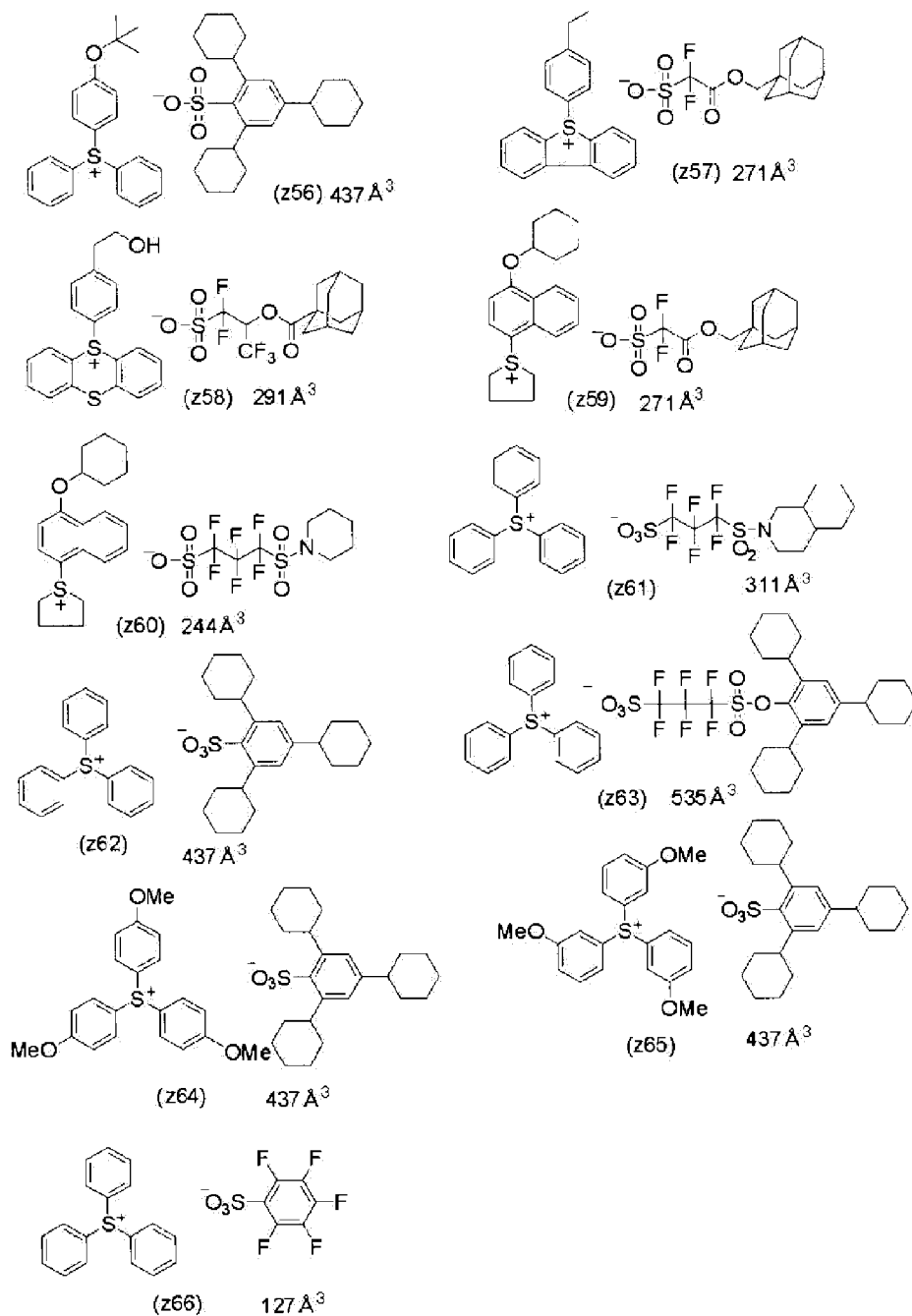
[0273]

[化63]



[0274]

[化64]



[0275] また、本発明に用いる酸発生剤（好ましくはオニウム化合物）としては、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基（光酸発生基）を高分子化合物の主鎖又は側鎖に導入した高分子型酸発生剤も用いることができ、前述のアルカリ可溶性樹脂（A）の記載中に、光酸発生基を有する繰り返し単位

として記載した。

[0276] 酸発生剤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、好ましくは0.1～25質量%であり、より好ましくは0.5～20質量%である。

酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

[0277] <塩基性化合物>

本発明の組成物には、前記成分の他に、塩基性化合物を酸捕捉剤として含有することが好ましい。塩基性化合物を用いることにより、露光から後加熱までの経時による性能変化を小さくすることができる。このような塩基性化合物としては、有機塩基性化合物であることが好ましく、より具体的には、脂肪族アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。アミノオキサイド化合物（メチレンオキシ単位及び／又はエチレンオキシ単位を有するものが好ましく、例えば特開2008-102383号公報に記載の化合物が挙げられる。）、アンモニウム塩（好ましくはヒドロキシド又はカルボキシレートである。より具体的にはテトラブチルアンモニウムヒドロキシドに代表されるテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドがLERの観点で好ましい。）も適宜用いられる。

[0278] 更に、酸の作用により塩基性が增大する化合物も、塩基性化合物の1種として用いることができる。

[0279] アミン類の具体例としては、トリーn-ブチルアミン、トリーn-ペンチルアミン、トリーn-オクチルアミン、トリーn-デシルアミン、トリイソデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、ジデシルアミン、メチルオクタデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミン、メチルジオクタデシルアミン、N,N-ジブチルアニ

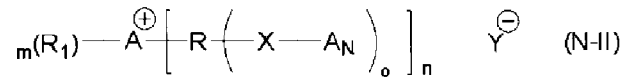
リン、N、N-ジヘキシルアニリン、2,6-ジイソプロピルアニリン、2,4,6-トリ(t-ブチル)アニリン、トリエタノールアミン、N、N-ジヒドロキシエチルアニリン、トリス(メトキシエトキシエチル)アミンや、米国特許第6040112号明細書のカラム3、60行目以降に例示の化合物、2-[2-{2-(2,2-ジメトキシフェノキシエトキシ)エチル}-ビス-(2-メトキシエチル)]-アミンや、米国特許出願公開第2007/0224539A1号明細書の段落<0066>に例示されている化合物(C1-1)~(C3-3)などが挙げられる。含窒素複素環構造を有する化合物としては、2-フェニルベンゾイミダゾール、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、N-ヒドロキシエチルピペリジン、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、4-ジメチルアミノピリジン、アンチピリン、ヒドロキシアンチピリン、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、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどが挙げられる。

[0280] また、光分解性塩基性化合物(当初は塩基性窒素原子が塩基として作用して塩基性を示すが、活性光線あるいは放射線の照射により分解されて、塩基性窒素原子と有機酸部位とを有する両性イオン化合物を発生し、これらが分子内で中和することによって、塩基性が減少又は消失する化合物。例えば、特許第3577743号公報、特開2001-215689号公報、特開2001-166476号公報、特開2008-102383号公報に記載のオニウム塩)、光塩基発生剤(例えば、特開2010-243773号公報に記載の化合物)も適宜用いられる。

[0281] これら塩基性化合物の中でも解像性向上の観点でアンモニウム塩が好ましい。

また、下記一般式(N-11)で表される塩基性化合物(以下、「化合物(D1)」ともいう)も好ましい。

[化65]



[0282] 式中、

Aは、硫黄原子又はヨウ素原子を表す。

R₁は、水素原子又は有機基を表す。R₁が複数存在する場合、R₁は同一であっても異なってもよい。

Rは、(o+1) 価の有機基を表す。Rが複数存在する場合、Rは同一であっても異なってもよい。

Xは、単結合又は連結基を表す。Xが複数存在する場合、Xは同一であっても異なってもよい。

A_Nは、窒素原子を含んだ塩基性部位を表す。A_Nが複数存在する場合、A_Nは同一であっても異なってもよい。

Aが硫黄原子である場合、nは、1～3の整数であり、mは、m+n=3なる関係を満たす整数である。

Aがヨウ素原子である場合、nは、1又は2であり、mは、m+n=2なる関係を満たす整数である。

oは、1～10の整数を表す。

Y⁻は、アニオンを表す（詳細は、化合物(D1)のアニオン部として後述する通りである）。

R₁、X、R、A_Nの少なくとも2つは、互いに結合して、環を形成していてもよい。

[0283] Rにより表される(o+1) 価の有機基としては、例えば、鎖状（直鎖状、分岐状）又は環状の脂肪族炭化水素基、複素環式炭化水素基、及び芳香族炭化水素基が挙げられるが、好ましくは芳香族炭化水素基が挙げられる。Rが芳香族炭化水素基の場合、芳香族炭化水素基のp-位（1，4-位）で結合しているものが好ましい。

Xにより表される連結基は、上述した一般式(N-1)中のXにより表さ

れる連結基と同義であり、同様の具体例が挙げられる。

[0284] A_N により表される塩基性部位は、化合物(D1)のカチオン部位の共役酸のpKaが-3以上となるような部位を意味している。このpKaは、-3~15の範囲内にあることが好ましく、0~15の範囲内にあることがより好ましい。なお、このpKaは、ACD/ChemSketch (ACD/Labs 8.00 Release Product Version: 8.08)により求めた計算値を意味している。

[0285] 上記塩基性部位は、例えば、アミノ基(アンモニア、1級アミン若しくは2級アミンから水素原子を1つ除いた基; 以下同様)及び含窒素複素環基からなる群より選ばれる構造を含んでいる。前記アミノ基は、脂肪族アミノ基であることが好ましい。ここで、脂肪族アミノ基とは、脂肪族アミンから水素原子を1つ除いた基を意味する。

[0286] これら構造においては、構造中に含まれる窒素原子に隣接する原子の全てが、炭素原子又は水素原子であることが、塩基性向上の観点から好ましい。また、塩基性向上の観点では、窒素原子に対して、電子吸引性の官能基(カルボニル基、スルホニル基、シアノ基、ハロゲン原子など)が直結していないことが好ましい。

[0287] 塩基性部位がアミノ基を含む場合、アミノ基としては、例えば、 $-N(R_A)(R_B)$ が好ましい。ここで、 R_A 及び R_B は、各々独立に、水素原子又は有機基を表し、 R_A 及び R_B は、互いに結合して環を形成していてもよい。 R_A 又は R_B により表される有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環式炭化水素基、アルコキシカルボニル基、及びラクトン基等が挙げられる。

[0288] R_1 により表される有機基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、脂肪族環式基、芳香族炭化水素基、及び、複素環式炭化水素基が挙げられる。m=2の場合、2つの R_1 が互いに結合して、環を形成していてもよい。これら基又は環は、置換基を更に備えていてもよい。

R_1 により表されるアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であっ

てもよい。このアルキル基の炭素数は、1～50であることが好ましく、1～30であることがより好ましく、1～20であることが更に好ましい。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1-エチルペンチル基、及び、2-エチルヘキシル基が挙げられる。

[0289] R_1 により表されるアルケニル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このアルケニル基の炭素数は、2～50であることが好ましく、2～30であることがより好ましく、3～20であることが更に好ましい。このようなアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、及びスチリル基が挙げられる。

R_1 により表される脂肪族環式基は、例えば、シクロアルキル基である。シクロアルキル基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。この脂肪族環式基としては、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。

[0290] R_1 により表される芳香族炭化水素基としては、炭素数6～14のものが好ましい。このような基としては、例えば、フェニル基及びナフチル基などのアリール基が挙げられる。 R_1 により表される芳香族炭化水素基は、好ましくは、フェニル基である。

R_1 により表される複素環式炭化水素基は、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。この複素環式炭化水素基は、芳香族性を有していることが好ましい。

[0291] 上記の基に含まれる複素環は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このような複素環としては、例えば、イミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、2H-ピロール環、3H-インドール環、1H-インダゾール環、プリン環、イソキノリン環、4H-キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、

キナゾリン環、シンノリン環、プテリジン環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、ペリミジン環、トリアジン環、ベンズイソキノリン環、チアゾール環、チアジアジン環、アゼピン環、アゾシン環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、及びベンゾチアゾール環が挙げられる。

[0292] R_1 は、芳香族炭化水素基であるか、又は、2つの R_1 が結合して環を形成していることが好ましい。

R_1 、 X 、 R 、 A_N の少なくとも2つが互いに結合して形成してもよい環は、4～7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く、5員環であることが特に好ましい。また、環骨格中に、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでいても良い。

[0293] R_1 により表される基又は2つの R_1 が互いに結合して形成される環が置換基を更に備えている場合、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、この置換基としては、例えば、ハロゲン原子（ $-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、又は $-I$ ）、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、 N -アルキル- N -アルコキシカルボニルアミノ基、 N -アルキル- N -アリーロキシカルボニルアミノ基、 N -アリール- N -アルコキシカルボニルアミノ基、 N -アリール- N -アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基（ $-SO_3H$ ）及びその共役塩基基（スルホナト基と称する）、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、ホスホノ基（ $-PO_3H_2$ ）及びその共役塩基基（ホスホナト基と称する）、ホスホノオキシ基（ $-OPO_3H_2$ ）及びその共役塩基基（ホスホナトオキシ基と称する）、シアノ基、ニトロ

基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロ環基、シリル基、並びに、アルキル基が挙げられる。

[0294] これら置換基のうち、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アルキル基等が好ましい。

一般式 (N-11) において、 \circ は、1~4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く、1であることが更に好ましい。

[0295] 一般式 (N-11) により表される化合物 (D1) は、一態様において、式中の n 個の R の内の少なくとも1つが芳香族炭化水素基であることが好ましい。そして、この芳香族炭化水素基の少なくとも1つに結合する \circ 個の $(X-A_N)$ 基の内の少なくとも1つにおける X は、該芳香族炭化水素基との結合部が炭素原子である連結基であることが好ましい。

即ち、この態様における化合物 (D1) では、 A_N により表される塩基性部位が、R により表される芳香族炭化水素基に直結した炭素原子を介して、上記芳香族炭化水素基に結合している。

[0296] R により表される芳香族炭化水素基は、芳香族炭化水素基における芳香環として、複素環を含んでいてもよい。また、芳香環は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

芳香環基は、炭素数が6~14であることが好ましい。このような基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントリル基等のアリール基が挙げられる。芳香環基が複素環を含んでいる場合、複素環としては、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、及びチアゾール環が挙げられる。

[0297] R により表される芳香族炭化水素基は、フェニル基又はナフチル基であることが好ましく、フェニル基であることが特に好ましい。

R により表される芳香族炭化水素基は、以下に説明する $(X-A_N)$ により表される基以外に、置換基を更に備えていてもよい。置換基としては、例

えば、先に R_1 における置換基として列挙したものをを用いることができる。

[0298] また、この態様において、上記の芳香環 R に置換する少なくとも1つの $(X-A_N)$ 基における X としての連結基は、 R により表される芳香族炭化水素基との結合部が炭素原子であれば、特に限定されない。連結基は、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、 $-COO-$ 、 $-CO-$ 、若しくは、これらの組み合わせを含んでいる。連結基は、これら各基と、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-OS(=O)_2-$ 、及び $-NR'$ からなる群より選択される少なくとも1つとの組み合わせを含んでいてもよい。ここで、 R' は、例えば、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。

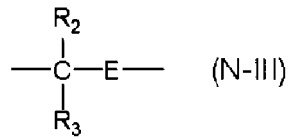
[0299] X により表される連結基が含み得るアルキレン基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このアルキレン基の炭素数は、1~20であることが好ましく、1~10であることがより好ましい。このようなアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、及びブチレン基が挙げられる。

X により表される連結基が含み得るシクロアルキレン基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このシクロアルキレン基の炭素数は、3~20であることが好ましく、3~10であることがより好ましい。このようなシクロアルキレン基としては、例えば、1,4-シクロヘキシレン基が挙げられる。

X により表される連結基が含み得るアリーレン基の炭素数は、6~20であることが好ましく、6~10であることがより好ましい。このようなアリーレン基としては、例えば、フェニレン基及びナフチレン基が挙げられる。

[0300] 少なくとも1つの X は、下記一般式 (N-III) 又は (N-IV) により表されることが好ましい。

[化66]

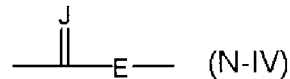


[0301] 式中、

R₂及びR₃は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、脂肪族環式基、芳香族炭化水素基、又は複素環式炭化水素基を表す。R₂とR₃とは、互いに結合して、環を形成していてもよい。R₂及びR₃の少なくとも一方は、Eと互いに結合して、環を形成していてもよい。

Eは、連結基又は単結合を表す。

[化67]



[0302] 式中、

Jは、酸素原子、又は、硫黄原子を表す。

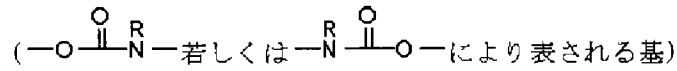
Eは、連結基又は単結合を表す。

[0303] R₂及びR₃により表される各基並びにこれらが更に備え得る置換基としては、例えば、先にR₁について説明したのと同様のものが挙げられる。R₂とR₃とが結合して形成し得る環、及び、R₂及びR₃の少なくとも一方がEと結合して形成し得る環は、4～7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。R₂及びR₃は、各々独立に、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。

[0304] Eにより表される連結基は、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、-COO-、-CO-、-O-、-S-、-OCO-、-S(=O)-、-S(=O)₂-、-OS(=O)₂-、-NR-、又はこれらの組み合わせを含んでいる。ここで、Rは、例えば、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。

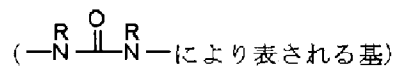
[0305] Eにより表される連結基は、アルキレン結合、エステル結合、エーテル結合、チオエーテル結合、ウレタン結合

[化68]



[0306] 、ウレア結合

[化69]

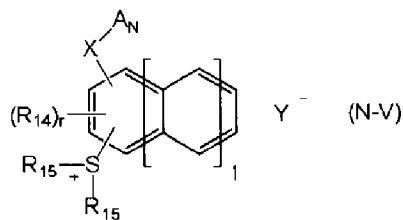


[0307] 、アミド結合、及びスルホンアミド結合からなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましい。Eにより表される連結基は、より好ましくは、アルキレン結合、エステル結合、又はエーテル結合である。

[0308] なお、化合物(D1)は、窒素原子を含んだ部位を複数有する化合物であってもよい。例えば、化合物(D1)は、一般式(N-11)におけるR₁の少なくとも一つが、一般式(N-1)で表される構造を有する化合物であってもよい。

[0309] 一般式(N-11)により表される化合物(D1)は、一態様において、下記一般式(N-V)により表される。

[化70]



[0310] 式中、X、AN及びY⁻は、一般式(N-11)における各基と同義であり、具体例及び好ましい例も同様である。

R₁₄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。

[0311] 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く、環を構成する原子として、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子などのヘテロ原子を含んでも良い。これらの基は置換基を有してもよい。

[0312] l は0～2の整数を表す。

r は0～8の整数を表す。

[0313] 一般式(N-V)において、 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。

[0314] 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が挙げられる。

[0315] 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。

[0316] 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のものが好ましい。

[0317] 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を有する基が挙げられる。これら基は、置換基を更に有していてもよい。

[0318] 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_{14} 、 R_{15} としてのアルキル基と同様の具体例が挙げられる。

[0319] 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のものが好ましい。

[0320] 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。

[0321] 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(N-V)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又は2,5-ジ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。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を形成しても良い。

[0322] 一般式(N-V)における R_{15} としては、メチル基、エチル基、ナフチル基、及び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価の基等が好ましく、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価の基が特に好ましい。

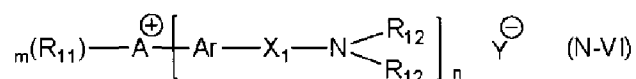
[0323] R_{14} が有し得る置換基としては、水酸基、アルコキシ基、又はアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子(特に、フッ素原子)が好ましい。

[0324] 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。

[0325] また、一般式(N-11)により表される化合物(D1)は、一態様において、下記一般式(N-V1)により表される。

[化71]



[0326] 一般式(N-V1)中、

Aは、硫黄原子又はヨウ素原子を表す。

R_{11} は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、脂肪族環式基、芳香族

炭化水素基、又は複素環式炭化水素基を表す。 $m = 2$ の場合、2つの R_{11} が互いに結合して、環を形成していてもよい。

A_r は、各々独立に、芳香族炭化水素基を表す。

X_1 は、各々独立に、2価の連結基を表す。

R_{12} は、各々独立に、水素原子又は有機基を表す。

前記 A が硫黄原子である場合、 m は、1～3の整数であり、 n は、 $m + n = 3$ なる関係を満たす整数である。

前記 A がヨウ素原子である場合、 m は、1又は2の整数であり、 n は、 $m + n = 2$ なる関係を満たす整数である。

Y^- は、アニオンを表す（詳細は、化合物 (D 1) のアニオン部として後述する通りである）。

[0327] R_{11} としてのアルキル基、アルケニル基、脂肪族環式基、芳香族炭化水素基、及び、複素環式炭化水素基の具体例及び好ましい例は、上記一般式 (N-11) における R_1 としてのアルキル基、アルケニル基、脂肪族環式基、芳香族炭化水素基、及び、複素環式炭化水素基の具体例及び好ましい例と同様である。

A_r としての芳香族炭化水素基の具体例及び好ましい例は、上記一般式 (N-11) における R としての芳香族炭化水素基の具体例及び好ましい例と同様である。

[0328] X_1 としての2価の連結基の具体例及び好ましい例は、上記一般式 (N-11) における X としての連結基の具体例及び好ましい例と同様である。

R_{12} としての有機基の具体例及び好ましい例は、上記一般式 (N-1) における R_A 及び R_B としての有機基の具体例及び好ましい例と同様である。

[0329] X がアルキレン基（例えば、メチレン基）であり、2つの R_{12} が互いに結合して環を形成する態様が、露光後加熱 (PEB) 温度依存性及び露光後線幅 (PED) 安定性の観点からは特に好ましい。

[0330] 化合物 (D 1) のアニオン部は、特に制限はない。化合物 (D 1) が含んでいるアニオンは、非求核性アニオンであることが好ましい。ここで、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、本発明に係る組成物の経時安定性が向上する。

[0331] 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。

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。

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。

[0332] 脂肪族スルホ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、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、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基等を挙げることができる。

芳香族スルホ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。

[0333] 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）、アリアル基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数2～15）、アリアルオキシスルホニル基（好ましくは炭素数6～20）、アルキルアリア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ア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。各基が有するアリアル基及び環構造については、置換基としてさらにアルキル基（好ましくは炭素数1～15）を挙げることができる。

[0334] 脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位としては、脂肪族スルホン酸アニオン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。

芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、芳香族スルホン酸アニオンおけると同様のアリアル基を挙げることができる。

アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数6～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルブチル基等を挙げることができる。

[0335] 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、アリアル基及びアラルキル基は、置換基を有していてもよい。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。

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。

[0336] 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。これらのアルキル基の置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基等を挙げることができ、フッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。また、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンにおける2つのアルキル基が、互いに結合して環状構造を形成している態様も好ましい。この場合、形成される環状構造は5～7員環であることが好ましい。

[0337] その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げることができる。

非求核性アニオンとしては、スルホン酸の 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

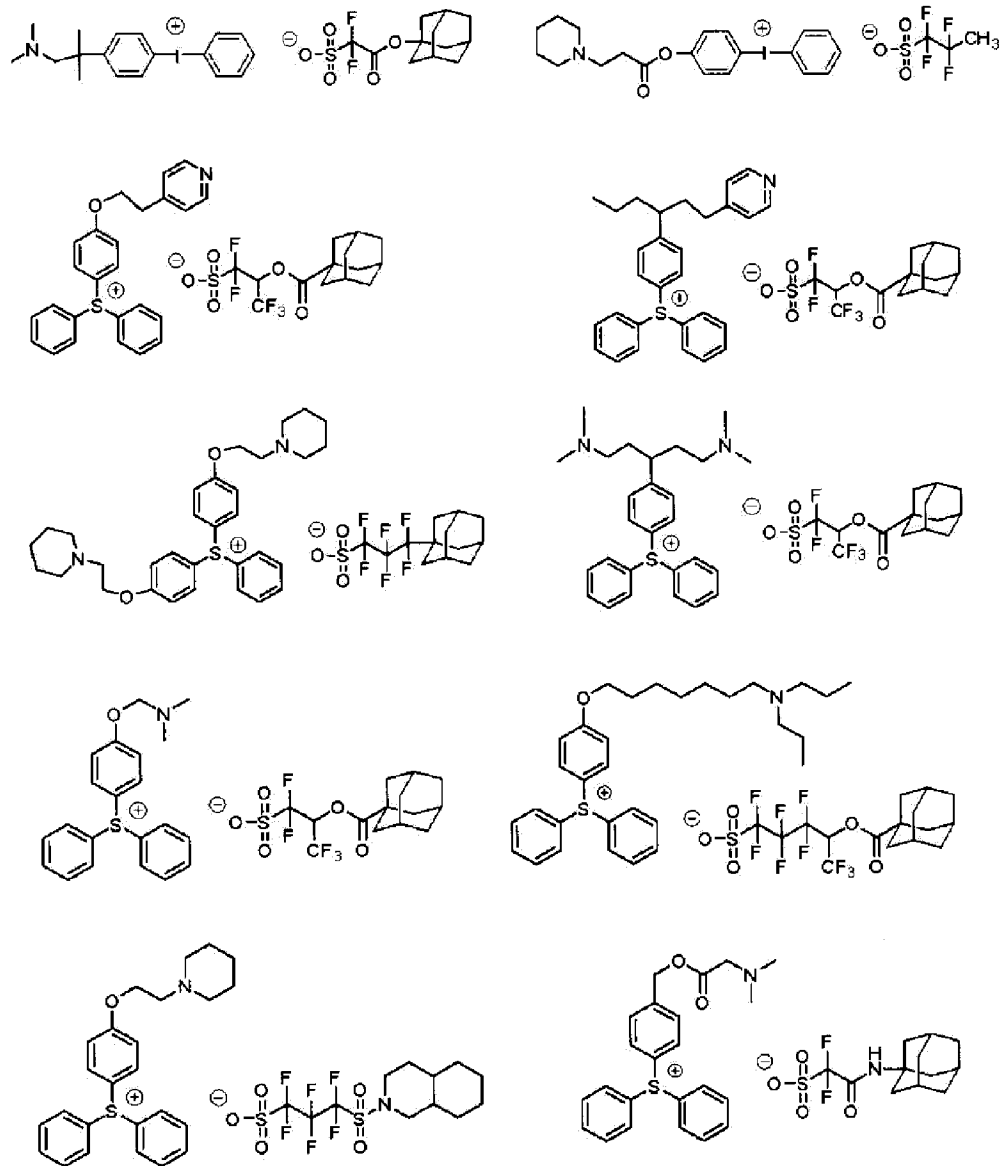
酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3,5-ビス(トリフロロメチル)ベンゼンスルホン酸アニオンである。

[0338] 化合物(D1)のアニオン部分の好ましい態様としては、上述した酸発生剤(B)の好ましいアニオン構造として例示する構造(例えば、上述した一般式(III B)及び(IV B)で表される有機酸を生じるアニオンなどの構造)を挙げることができる。

また、化合物(D1)は、(化合物中に含まれる全フッ素原子の質量の合計) / (化合物中に含まれる全原子の質量の合計)により表されるフッ素含有率が0.30以下であることが好ましく、0.25以下であることがより好ましく、0.20以下であることが更に好ましく、0.15以下であることが特に好ましく、0.10以下であることが最も好ましい。

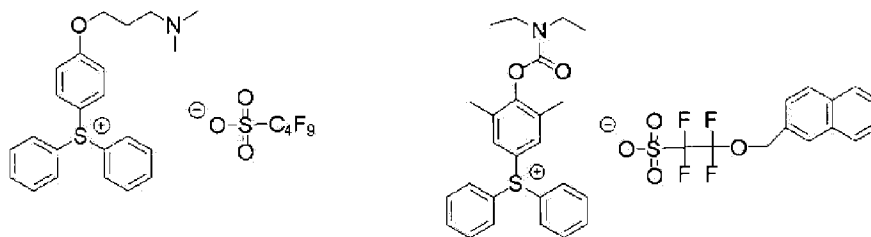
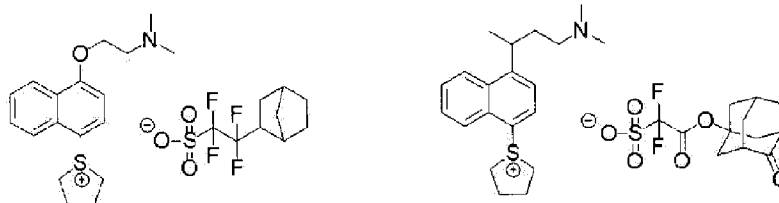
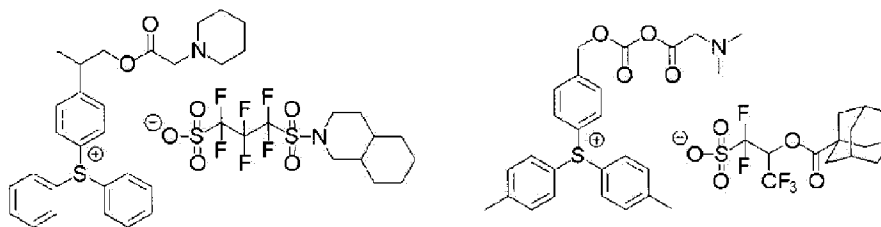
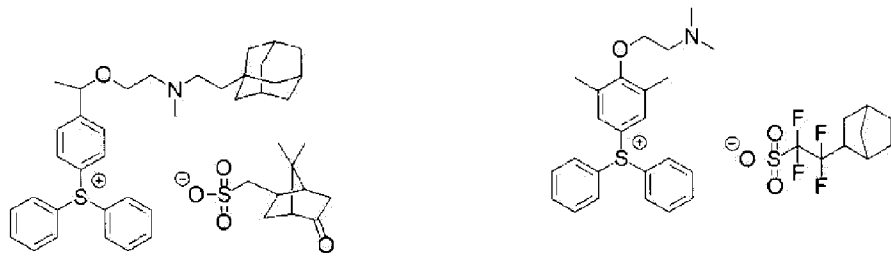
[0339] 以下に、化合物(D1)の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

[化72]



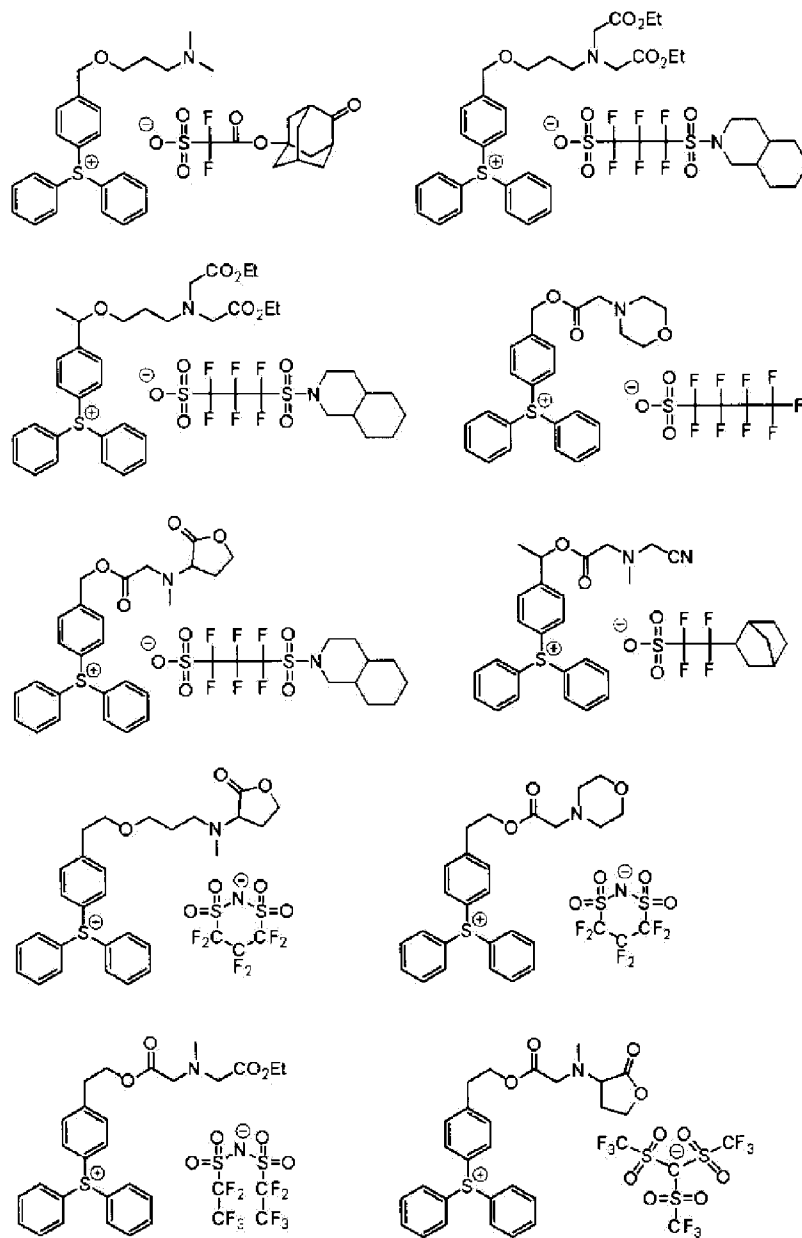
[0340]

[化73]



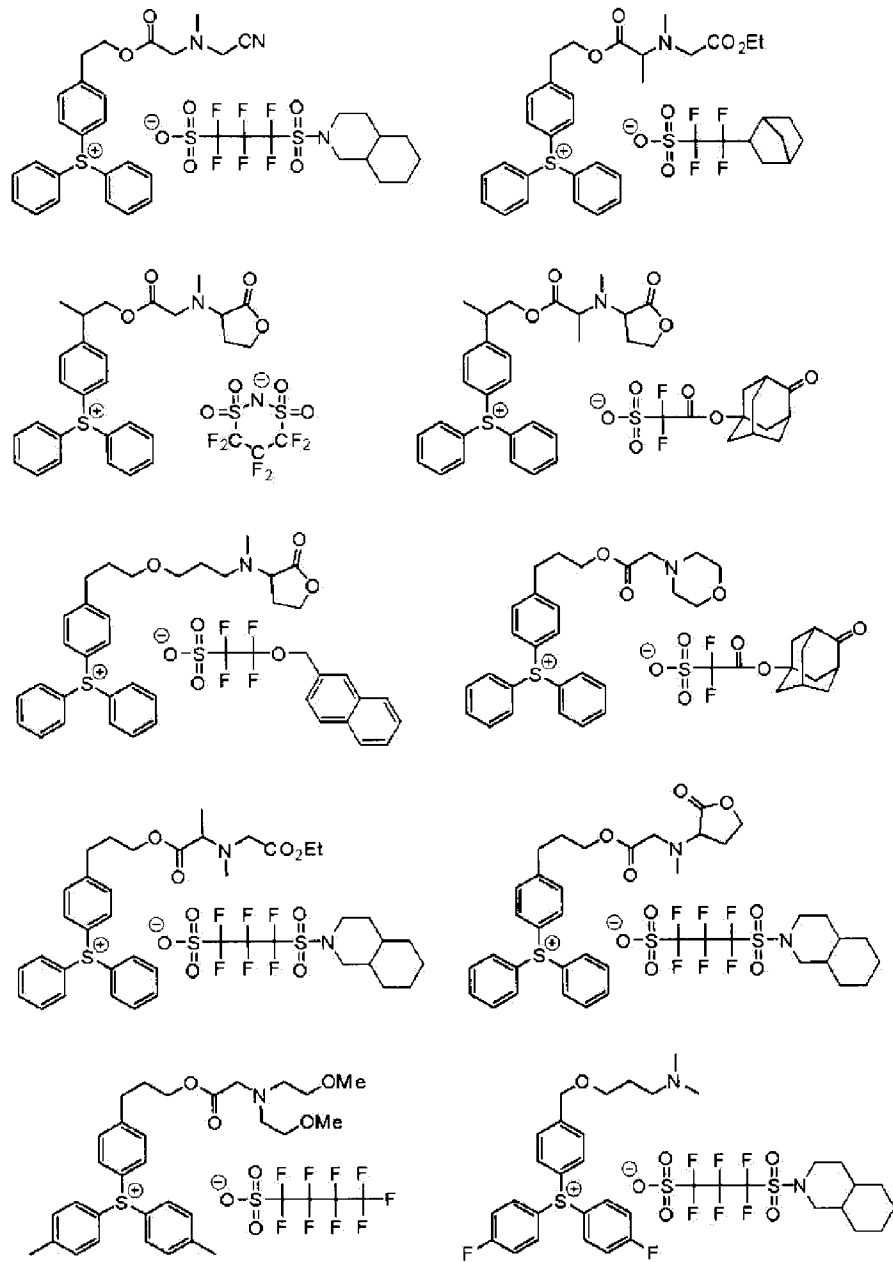
[0341]

[化74]



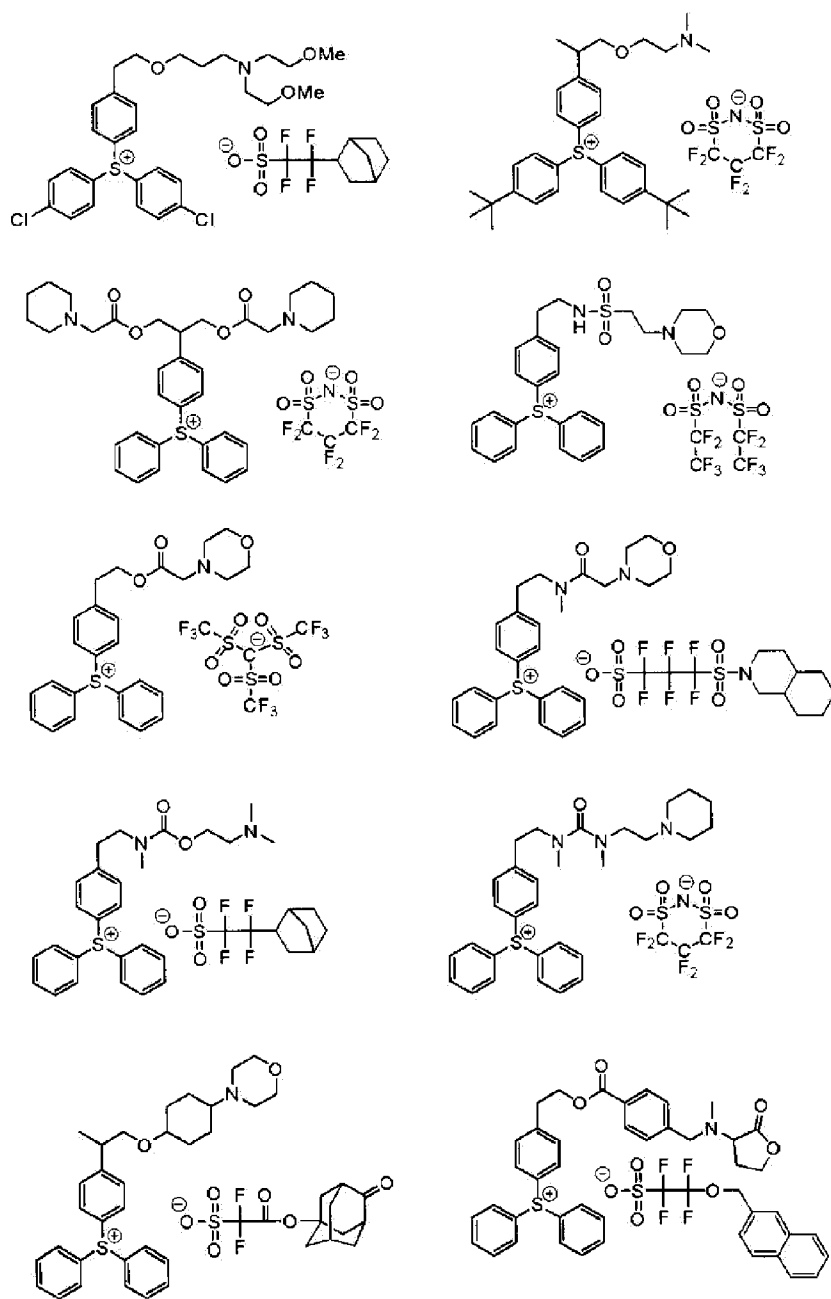
[0342]

[化75]



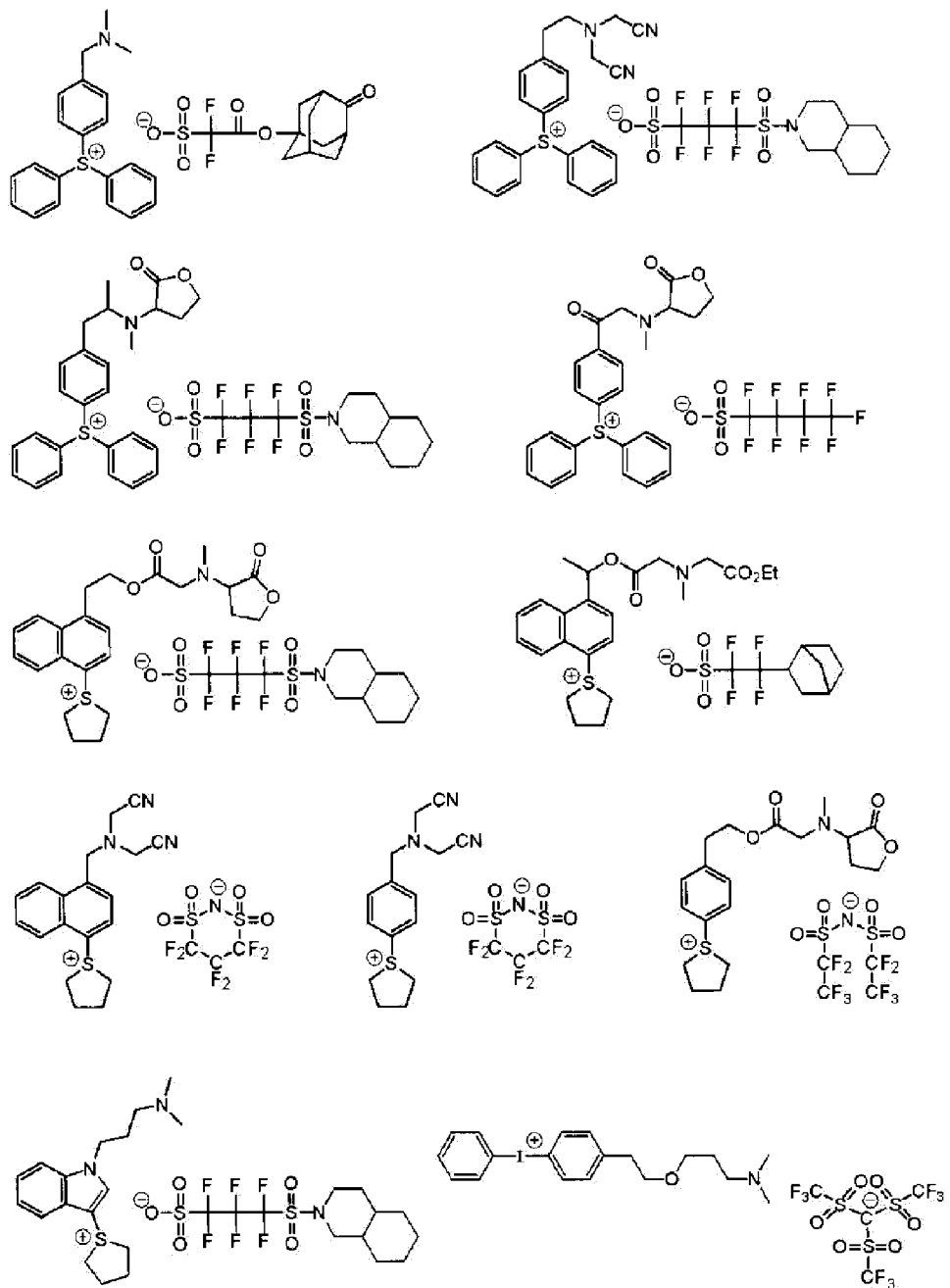
[0343]

[化76]



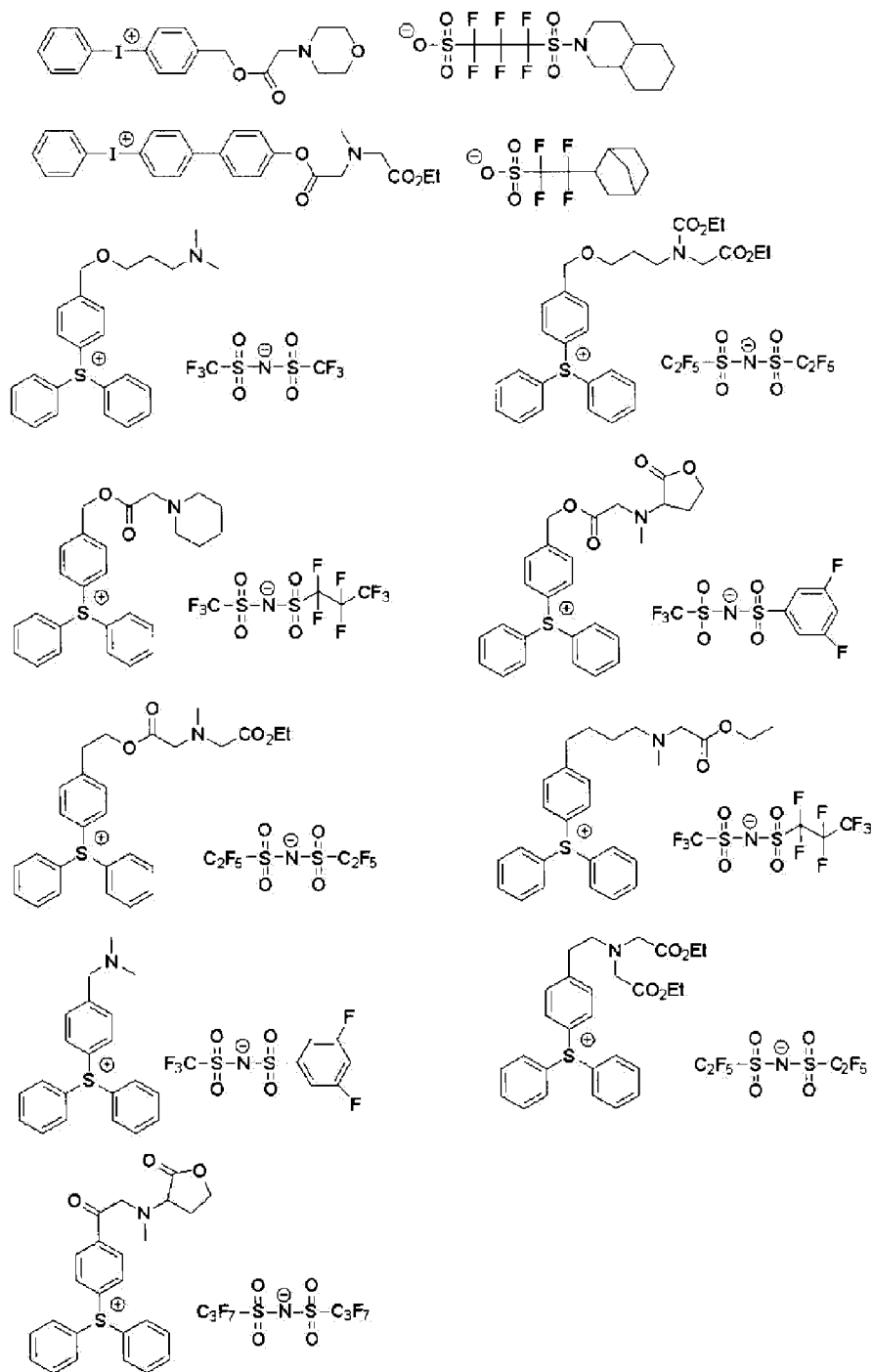
[0344]

[化77]



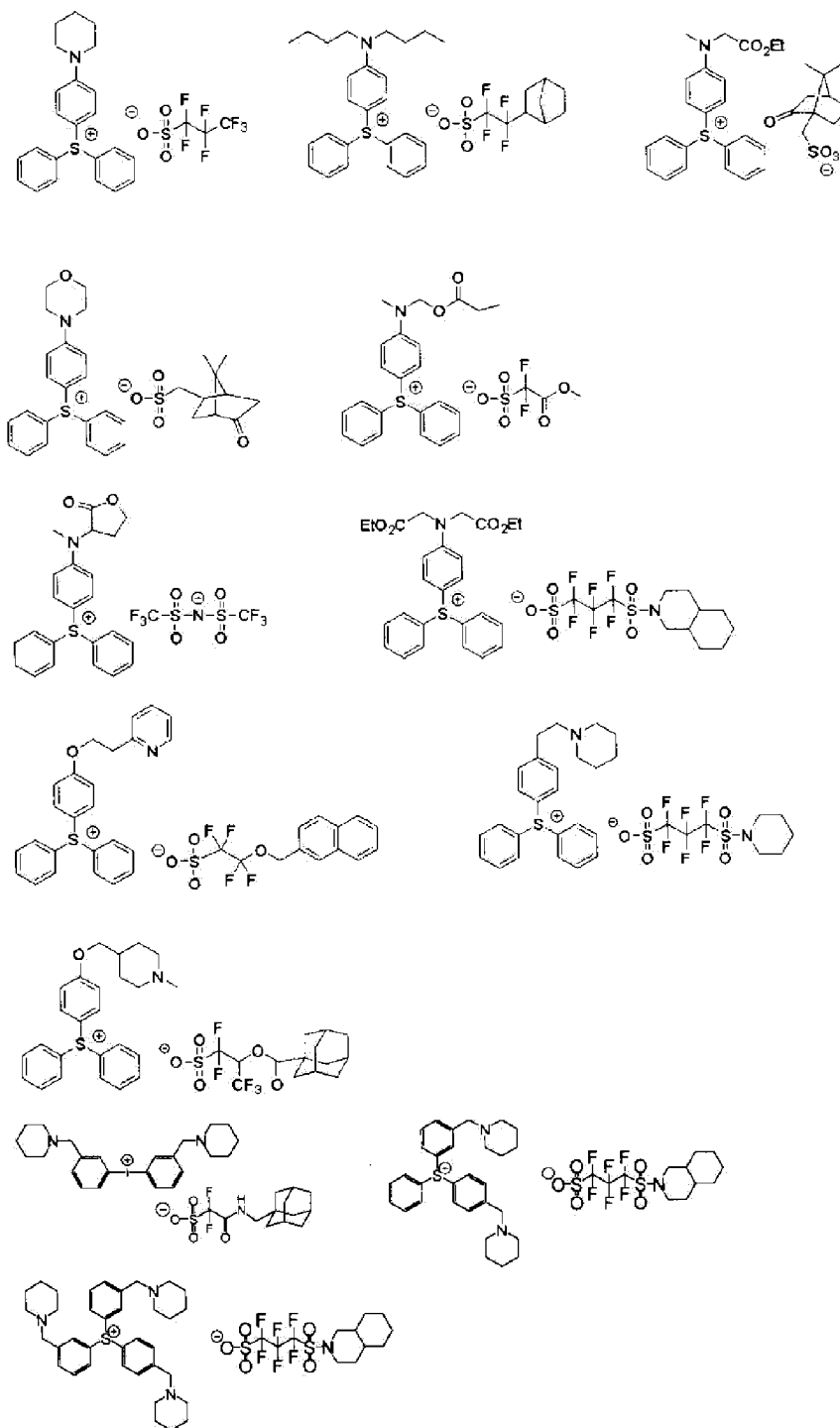
[0345]

[化78]



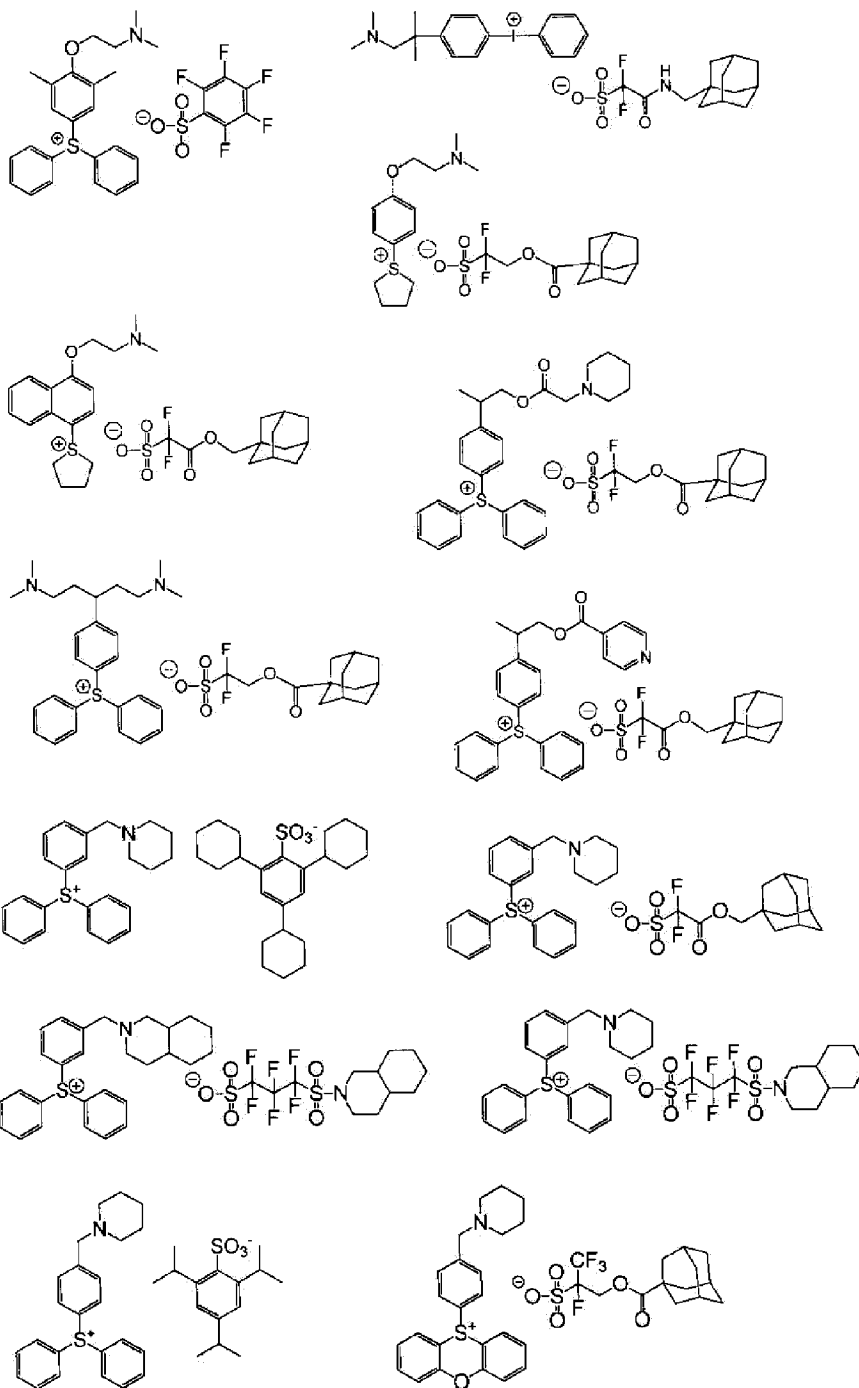
[0346]

[化79]



[0347]

[化80]



[0348] 本発明において、塩基性化合物は単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

本発明で使用される塩基性化合物の含有量は、本発明の組成物の全固形分に対して、0.01～20質量%が好ましく、0.03～15質量%がより

好ましく、0.05～13質量%がさらに好ましく、5～13質量%が特に好ましい。

[0349] <界面活性剤>

本発明の組成物は、更に、塗布性を向上させるため界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤の例としては、特に限定されるものではないが、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどのノニオン系界面活性剤、メガファックF171（大日本インキ化学工業製）やフロラードFC430（住友スリーエム製）やサーフィノールE1004（旭硝子製）、OMNOVA社製のPF656及びPF6320、等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーが挙げられる。

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場合、界面活性剤の使用量は、該組成物の全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～5質量%、より好ましくは0.0005～4質量%である。

[0350] <有機カルボン酸>

本発明の組成物には、前記成分の他に、有機カルボン酸を含有することが好ましい。このような有機カルボン酸化合物として、脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸、不飽和脂肪族カルボン酸、オキシカルボン酸、アルコキシカルボン酸、ケトカルボン酸、安息香酸誘導体、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸などを挙げるができるが、電子線露光を真空化で行なう際にはレジスト膜表面より揮発して描画チャンバー内を汚染してしまう恐れがあるので、好ましい化合物としては、芳香族有機カルボン酸、その中でも例えば安息香酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸が好適である。

[0351] 有機カルボン酸の配合量としては、アルカリ可溶性樹脂100質量部に対し、0.01～10質量部の範囲内が好ましく、より好ましくは0.01～

5質量部、更により好ましくは0.01～3質量部である。

[0352] 本発明の組成物は、必要に応じて、更に、染料、可塑剤、酸増殖剤（国際公開第95/29968号公報、国際公開第98/24000号公報、特開平8-305262号公報、特開平9-34106号公報、特開平8-248561号公報、特表平8-503082号公報、米国特許第5,445,917号明細書、特表平8-503081号公報、米国特許第5,534,393号明細書、米国特許第5,395,736号明細書、米国特許第5,741,630号明細書、米国特許第5,334,489号明細書、米国特許第5,582,956号明細書、米国特許第5,578,424号明細書、米国特許第5,453,345号明細書、米国特許第5,445,917号明細書、欧州特許第665,960号明細書、欧州特許第757,628号明細書、欧州特許第665,961号明細書、米国特許第5,667,943号明細書、特開平10-1508号公報、特開平10-282642号公報、特開平9-512498号公報、特開2000-62337号公報、特開2005-17730号公報、特開2008-209889号公報等に記載）等を含むとしてもよい。これらの化合物については、いずれも特開2008-268935号公報に記載のそれぞれの化合物を挙げることができる。

[0353] <カルボン酸オニウム塩>

本発明の組成物は、カルボン酸オニウム塩を含むとしてもよい。カルボン酸オニウム塩としては、カルボン酸スルホニウム塩、カルボン酸ヨードニウム塩、カルボン酸アンモニウム塩などを挙げることができる。特に、カルボン酸オニウム塩としては、カルボン酸ヨードニウム塩、カルボン酸スルホニウム塩が好ましい。更に、本発明においては、カルボン酸オニウム塩のカルボキシレート残基が芳香族基、炭素-炭素2重結合を含むことが好ましい。特に好ましいアニオン部としては、炭素数1～30の直鎖、分岐、単環若しくは多環環状アルキルカルボン酸アニオンが好ましい。更に好ましくはこれらのアルキル基の一部又は全てがフッ素置換されたカルボン酸のアニオ

ンが好ましい。またアルキル鎖中に酸素原子を含んでいても良い。これにより220nm以下の光に対する透明性が確保され、感度、解像力が向上し、疎密依存性、露光マージンが改良される。

[0354] <溶剤>

本発明の組成物に使用される溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、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）、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）、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 β -メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどが好ましい。これらの溶剤は単独若しくは組合せて用いられる。

[0355] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分は、上記溶剤に溶解し、固形分濃度として、1~40質量%で溶解することが好ましい。より好ましくは1~30質量%、更に好ましくは3~20質量%である。

[0356] 本発明は、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成された感活性光線性又は感放射線性膜にも関し、このような感活性光線性又は感放射線性膜は、例えば、該組成物が基板等の支持体上に塗布されることにより形成される。この感活性光線性又は感放射線性膜の厚みは、0.02~0.1 μ mが好ましい。基板上に塗布する方法としては、スピンコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により基板上に塗布されるが、スピン塗布が好ましく、その回転数は1000~3000rpmが好ましい。塗布膜は60~1

50℃で1～20分間、好ましくは80～120℃で1～10分間プリベークして薄膜を形成する。

[0357] 被加工基板及びその最表層を構成する材料は、例えば半導体用ウエハの場合、シリコンウエハを用いることができ、最表層となる材料の例としては、Si, SiO₂, SiN, SiON, TiN, WSi, BPSG, SOG, 有機反射防止膜等が挙げられる。

[0358] また、本発明は、上記のようにして得られる感活性光線性又は感放射線性膜を備えるマスクブランクスにも関する。このような感活性光線性又は感放射線性膜を備えるマスクブランクスを得るために、フォトマスク作製のフォトマスクブランクス上にレジストパターンを形成する場合、使用される透明基板としては、石英、フッ化カルシウム等の透明基板を挙げることができる。一般には、該基板上に、遮光膜、反射防止膜、更に位相シフト膜、追加的にはエッチングストッパー膜、エッチングマスク膜といった機能性膜の必要なものを積層する。機能性膜の材料としては、ケイ素、又はクロム、モリブデン、ジルコニウム、タンタル、タングステン、チタン、ニオブ等の遷移金属を含有する膜が積層される。また、最表層に用いられる材料としては、ケイ素又はケイ素に酸素及び／又は窒素を含有する材料を主構成材料とするもの、更にそれらに遷移金属を含有する材料を主構成材料とするケイ素化合物材料や、遷移金属、特にクロム、モリブデン、ジルコニウム、タンタル、タングステン、チタン、ニオブ等より選ばれる1種以上、又は更にそれらに酸素、窒素、炭素より選ばれる元素を1以上含む材料を主構成材料とする遷移金属化合物材料が例示される。

[0359] 遮光膜は単層でも良いが、複数の材料を塗り重ねた複層構造であることがより好ましい。複層構造の場合、1層当たりの膜の厚みは、特に限定されないが、5nm～100nmであることが好ましく、10nm～80nmであることがより好ましい。遮光膜全体の厚みとしては、特に限定されないが、5nm～200nmであることが好ましく、10nm～150nmであることがより好ましい。

[0360] 一般に、これらの材料のうち、クロムに酸素や窒素を含有する材料を最表層に持つフォトマスクブランク上で化学増幅型レジスト組成物を用いてパターン形成を行った場合、基板付近でくびれ形状が形成される、いわゆるアンダーカット形状となりやすいが、本発明を用いた場合、従来のものに比べてアンダーカット問題を改善することができる。

[0361] 次いで、この感活性光線性又は感放射線性膜には活性光線又は放射線（電子線等）を照射し、好ましくはベーク（通常80～150℃、より好ましくは90～130℃で、通常1～20分間、好ましくは1～10分間）を行った後、現像する。これにより良好なパターンを得ることができる。そして、このパターンをマスクとして用いて、適宜エッチング処理及びイオン注入などを行い、半導体微細回路及びインプリント用モールド構造体やフォトマスク等を作成する。

[0362] なお、本発明の組成物を用いてインプリント用モールドを作成する場合のプロセスについては、例えば、特許第4109085号公報、特開2008-162101号公報、及び「ナノインプリントの基礎と技術開発・応用展開—ナノインプリントの基板技術と最新の技術展開—編集：平井義彦（フロンティア出版）」に記載されている。

[0363] 本発明の組成物の使用形態及びレジストパターン形成方法を次に説明する。

本発明は、「上記感活性光線性又は感放射線性膜を露光すること」又は「感活性光線性又は感放射線性膜を備えるマスクブランクスを露光すること」、及び、「露光された感活性光線性又は感放射線性膜を現像すること」又は「感活性光線性又は感放射線性膜を備えるマスクブランクスを現像すること」を含む、パターン形成方法にも関する。本発明において、前記露光が電子線又は極紫外線を用いて行われることが好ましい。

[0364] 精密集積回路素子の製造などにおいて感活性光線性又は感放射線性膜上への露光（パターン形成工程）は、まず本発明の感活性光線性又は感放射線性膜にパターン状に電子線又は極紫外線（EUV）照射を行うことが好ましい

。露光量は電子線の場合 $0.1 \sim 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度、好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度、極紫外線の場合 $0.1 \sim 20 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度、好ましくは $3 \sim 15 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度となるように露光する。次いで、ホットプレート上で $60 \sim 150^\circ\text{C}$ で $1 \sim 20$ 分間、好ましくは $80 \sim 120^\circ\text{C}$ で $1 \sim 10$ 分間、露光後加熱（ポストエクスポージャベーク）を行い、ついで現像、リンス、乾燥することによりレジストパターンを形成する。現像液は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド（TBAH）等の好ましくは $0.1 \sim 5$ 質量%、より好ましくは $2 \sim 3$ 質量%アルカリ水溶液で、好ましくは $0.1 \sim 3$ 分間、より好ましくは $0.5 \sim 2$ 分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像する。アルカリ現像液には、アルコール類及び／又は界面活性剤を、適当量添加してもよい。アルカリ現像液のpHは、通常 $10.0 \sim 15.0$ である。特に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 2.38 質量%の水溶液が望ましい。

[0365] 現像液には、必要に応じてアルコール類及び／又は界面活性剤を適当量添加することができる。

[0366] 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。

[0367] 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。

[0368] 上記各種の現像方法が、現像装置の現像ノズルから現像液をレジスト膜に向けて吐出する工程を含む場合、吐出される現像液の吐出圧（吐出される現像液の単位面積あたりの流速）は好ましくは $2\text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、より好ましくは $1.5\text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、更に好ましくは $1\text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下である。流速の下限は特に無いが、スループットを考慮すると $0.2\text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以上が好ましい。

[0369] 吐出される現像液の吐出圧を上記の範囲とすることにより、現像後のレジスト残渣に由来するパターンの欠陥を著しく低減することができる。

[0370] このメカニズムの詳細は定かではないが、恐らくは、吐出圧を上記範囲とすることで、現像液が感活性光線性又は感放射線性膜に与える圧力が小さくなり、感活性光線性又は感放射線性膜・パターンが不用意に削られたり崩れたりすることが抑制されるためと考えられる。

[0371] なお、現像液の吐出圧（ $\text{mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ ）は、現像装置中の現像ノズル出口における値である。

[0372] 現像液の吐出圧を調整する方法としては、例えば、ポンプなどで吐出圧を調整する方法や、加圧タンクからの供給で圧力を調整することで変える方法などを挙げることができる。

[0373] また、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。

[0374] アルカリ現像の後に行うリンス処理におけるリンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

[0375] こうして、本発明の組成物を用いてのネガ型パターン形成方法では、未露光部分の感活性光線性又は感放射線性膜は溶解し、露光された部分は高分子化合物が架橋しているので現像液に溶解され難く、基板上に目的のパターンが形成される。

[0376] 本発明のパターン形成方法は、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 Page 4815-4823 参照) にも用いることができる。

[0377] また、上記の方法によって形成されたレジストパターンは、例えば特開平 3-270227 号公報及び特開 2013-164509 号公報に開示されたスペーサープロセスの芯材 (コア) として使用できる。

[0378] また本発明は、上記マスクブランクスが備える感活性光線性又は感放射線性膜を露光すること、露光した該膜を現像することを含む方法により得られるフォトマスクにも関する。露光及び現像としては、上記に記載の工程が適用される。該フォトマスクは半導体製造用として好適に使用される。

[0379] 本発明におけるフォトマスクは、ArF エキシマレーザー等で用いられる光透過型マスクであっても、EUV 光を光源とする反射系リソグラフィーで用いられる光反射型マスクであっても良い。

[0380] また、本発明は、上記したパターン形成方法を含む、半導体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半導体デバイスにも関する。

本発明の半導体デバイスは、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。

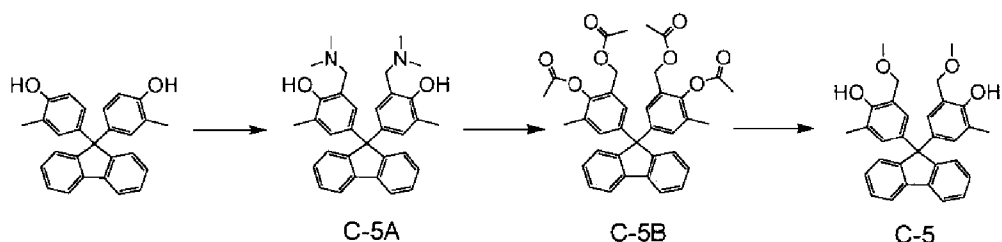
実施例

[0381] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

<架橋剤の合成>

[合成例 1 : 架橋剤 (C-5) の合成]

[化81]



[0382] (化合物 (C-5A) の合成)

9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(和光純薬) 18.8 g、50%ジメチルアミン水溶液 19.8 g、パラホルムアルデヒド 6.6 g、エタノール 10 mL の混合物を 80°C で 2 時間攪拌した。エタノールを留去した後、酢酸エチル 50 mL と水 50 mL をこの混合物に加えて分液操作を行い、有機層を水 50 mL で 2 回洗浄した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後ろ過し、ろ液の溶媒を留去することで、粗生成物として (C-5A) 23.4 g (収率 95%) を得た。

[0383] (化合物 (C-5B) の合成)

上記で得られた化合物 (C-5A) 23.4 g に無水酢酸 37.2 g を加え、80°C で 6 時間攪拌した。放冷した後、酢酸と無水酢酸を留去し、化合物 (C-5B) 27.1 g を得た。得られた化合物 (C-5B) はこれ以上の精製は行うことなく、化合物 (C-5) の合成に使用した。

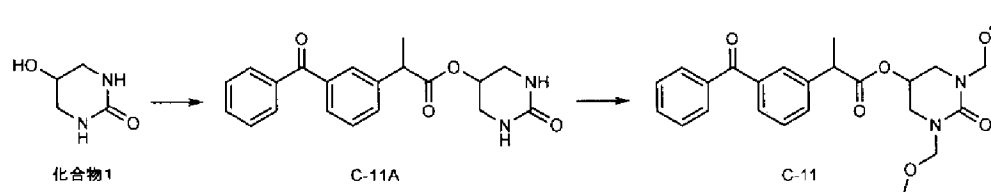
[0384] (化合物 (C-5) の合成)

上記で得られた化合物 (C-5B) 27.1 g にメタノール 58 g と炭酸カリウム 6.9 g を加え、この混合物を 60°C で 2 時間攪拌した。放冷した後、メタノールを留去した。酢酸エチル 100 mL と水 100 mL をこの混合物に加えて分液操作を行い、有機層を 1N 塩酸水溶液 100 mL で洗浄し、さらに水 100 mL で 3 回洗浄した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、乾燥剤をろ過し、ろ液の溶媒を留去することで、化合物 (C-5) を 1

9. 8 g 得た (トータル収率 85%)。図 1 に、化合物 (C-5) の $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6) チャートを示す。

[0385] [合成例 2 : 架橋剤 (C-11) の合成]

[化82]



[0386] (化合物 (C-11A) の合成)

フラスコ中で、化合物 1 (4 g)、ケトプロフェン (10 g) 及びアセトニトリル (80 g) を混合した後、この混合液に、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩 (15 g) と、ジメチルアミノピリジン (0.24 g) とを加え、室温で 3 時間攪拌した。得られた化合物を含む反応液を水 200 g に注ぎ、酢酸エチル 200 g を加えて抽出を行った。次いで、得られた有機層を水洗 (水 200 g \times 3 回) した後、濃縮し、化合物 C-11A の粗生成物 12 g を得た。

[0387] (化合物 (C-11) の合成)

特開 2012-31233 号公報の段落 0044~0047 に記載の方法を用いて、12 g の化合物 C-11A から 15 g の粗生成物 C-11 を得た。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、3.3 g の化合物 C-11 を得た。

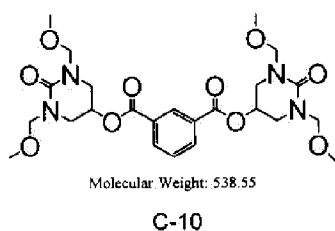
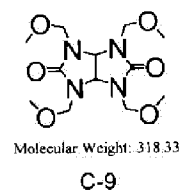
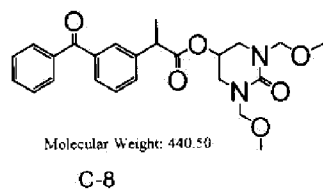
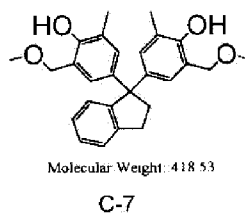
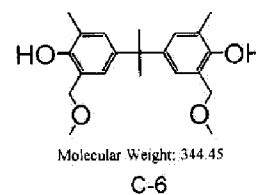
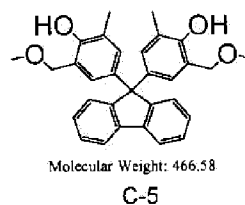
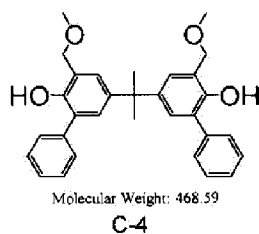
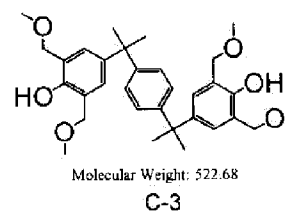
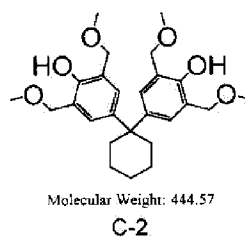
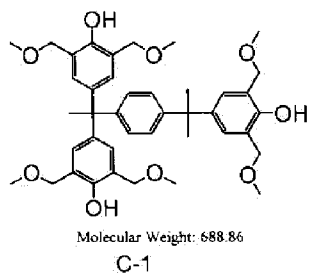
[0388] 架橋剤 (C-5) 及び (C-11) 以外の下記に示す架橋剤 (C) についても、上記と同様の方法で合成した。

[0389] 後掲の表 1 に記載の実施例及び比較例では、以下に記載の成分を使用した。

[架橋剤 (C)]

架橋剤としては、以下のものを用いた。

[化83]

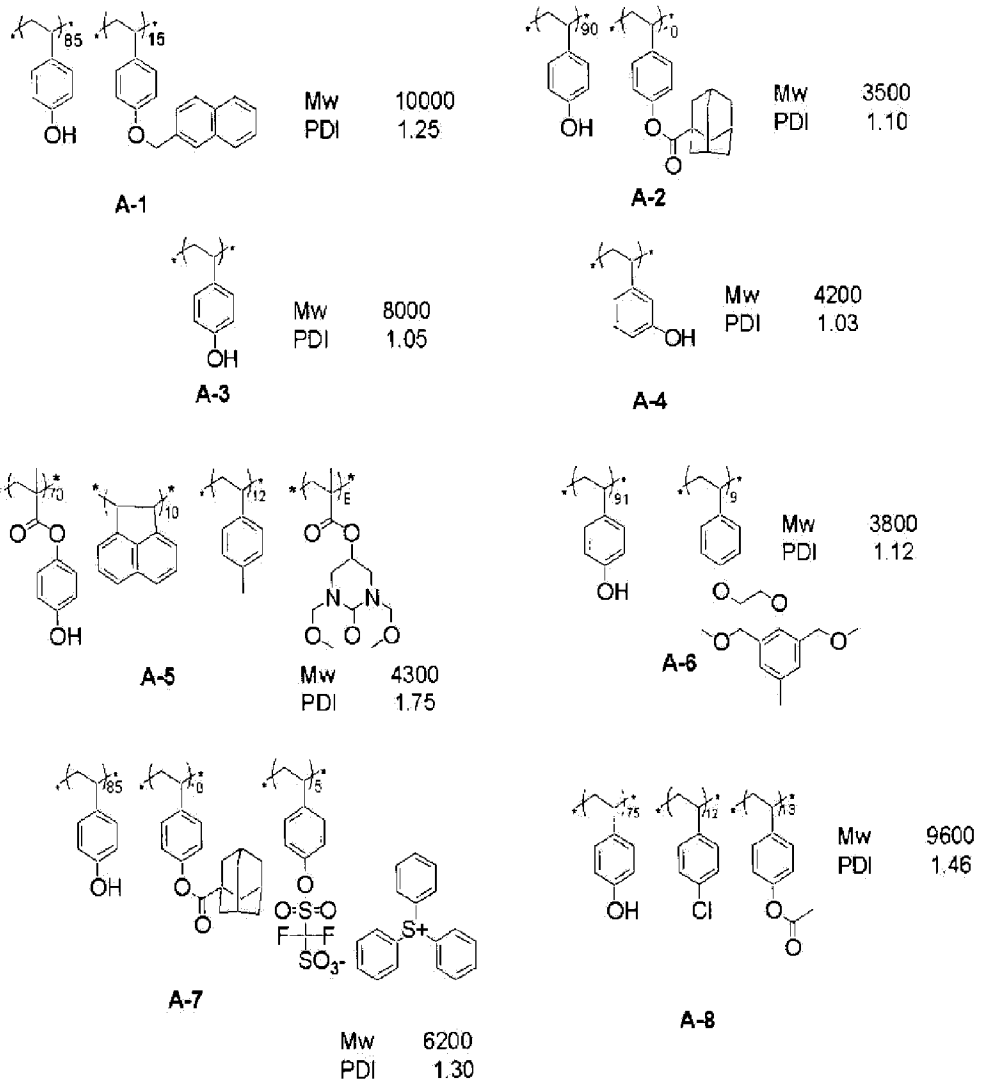


[0390] [アルカリ可溶性樹脂]

アルカリ可溶性樹脂として、下記に示す樹脂 (A-1) ~ (A-8) を使用した。組成比 (モル比)、重量平均分子量 (Mw) 及び分散度 (重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn) : PDI) を以下に示す。

[0391] ここで、重量平均分子量 Mw (ポリスチレン換算)、数平均分子量 Mn (ポリスチレン換算) 及び分散度 Mw / Mn (PDI) は、GPC (溶媒: THF) 測定により算出した。また、組成比 (モル比) は ¹H-NMR 測定により算出した。

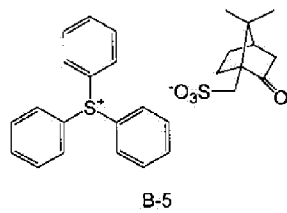
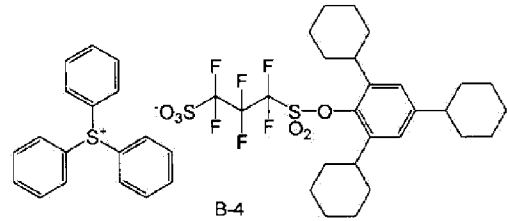
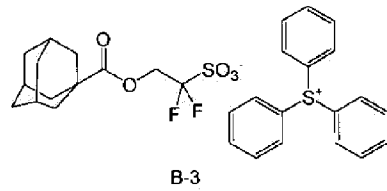
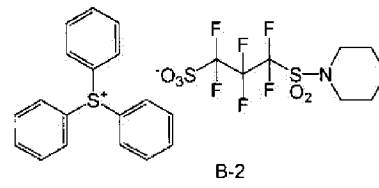
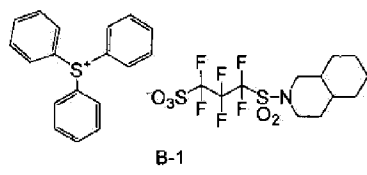
[化84]



[0392] [酸発生剤]

酸発生剤としては、以下のものを用いた。

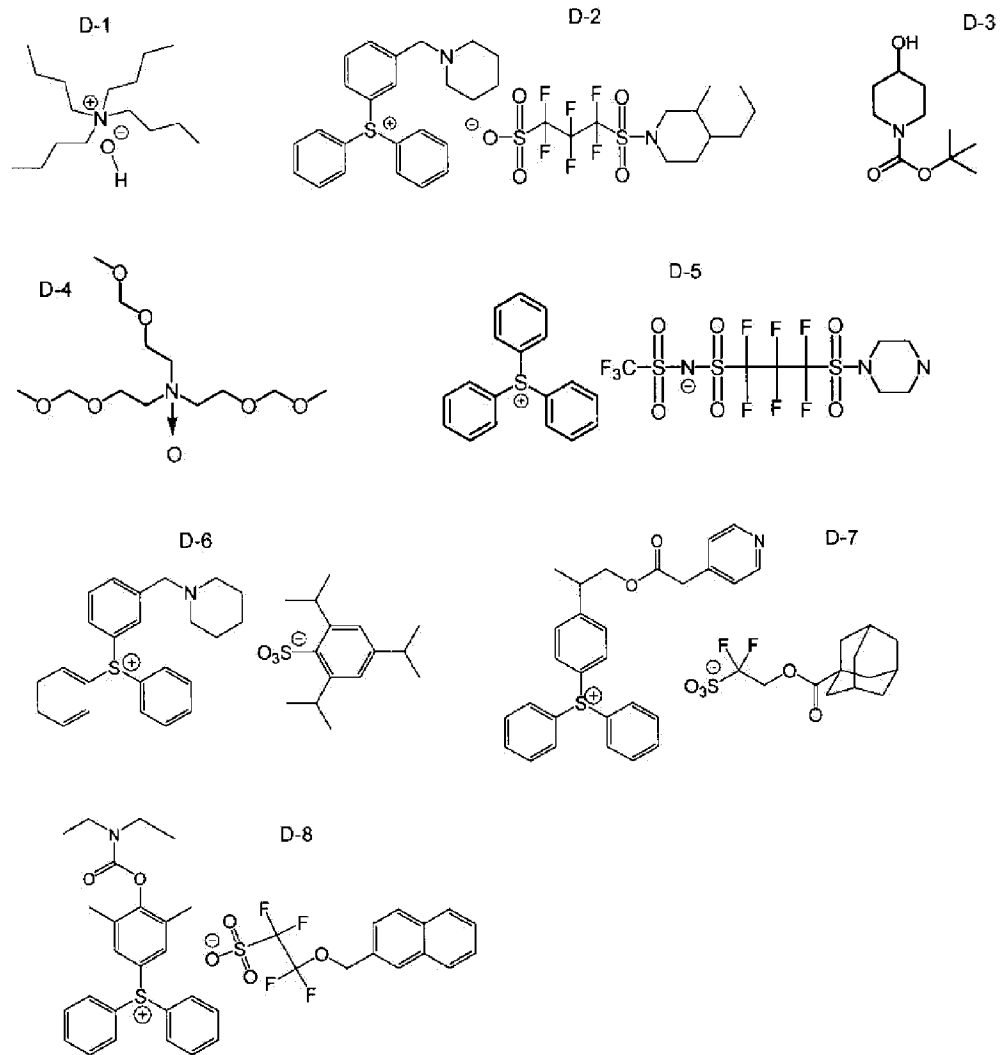
[化85]



[0393] (塩基性化合物)

塩基性化合物としては、以下の化合物を使用した。

[化86]



[0394] [添加剤]

E-1 : 安息香酸

[界面活性剤]

F-1 : PF6320 (OMNOVA (株) 製)

[溶剤]

S1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル

[支持体の準備]

酸化Cr蒸着した6インチウェハー (通常の写真マスクブランクスに使

用する遮蔽膜処理を施したものを準備した。

[0395] [レジスト溶液の調製]

下記表に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度3.5質量%の溶液を調製し、これを0.03 μ mのポアサイズを有するポリテトラフルオロエチレンフィルターで精密濾過してレジスト溶液を得た。

[0396] [レジスト膜の作製]

上記6インチウェハー上に東京エレクトロン製スピンコーターMark 8を用いてレジスト溶液を塗布した。次いで、110 $^{\circ}$ C、90秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚80nmのレジスト膜を得た。すなわち、レジスト塗布マスクブランクスを得た。

[0397] [ネガ型レジストパターンの作製]

このレジスト膜に電子線描画装置（（株）エリオニクス社製；ELS-7500、加速電圧50KeV）を用いて、パターン照射を行った。照射後に、110 $^{\circ}$ C、90秒間ホットプレート上で加熱し、現像液として2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に60秒間浸漬した後、30秒間、純水でリンスして乾燥した。

[0398] [レジストパターンの評価]

得られたレジストパターンについて、下記の方法によって、解像力、ラインエッジラフネス（LER）、CDU、及びエッチング耐性を評価した。

[0399] [解像力]

得られたパターンの断面形状を、走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-4300）を用いて観察した。線幅100nm（ライン：スペース=1：1）のレジストパターンを解像するときの露光量（電子線照射量）における限界解像力（ラインとスペース（ライン：スペース=1：1）とが分離解像する最小の線幅）を解像力（nm）とした。

[0400] [ラインエッジラフネス（LER）]

上記の感度を示す露光量で、線幅100nmのラインパターン（L/S=1/1）を形成した。そして、その長さ方向50 μ mにおける任意の30点

について、走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-9220）を用いて、エッジがあるべき基準線からの距離を測定した。そして、この距離の標準偏差を求め、 3σ を算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

[0401] [ドライエッチング耐性]

上記の感度を示す露光量で線幅100nm（ライン：スペース＝1：1）のレジストパターンを形成したレジスト膜を、HITACHI U-621でAr/C₄F₆/O₂ガス（体積比率100/4/2の混合ガス）を用いて15秒間ドライエッチングを行った。その後レジスト残膜率を測定し、以下の指標に基づいてドライエッチング耐性を評価した。

[0402] 非常に良好（A）：残膜率95%以上

良好（B）：残膜率95%未満90%以上

不良（C）：残膜率90%未満

[線幅の面内均一性（CDU）]

ラインアンドスペース1：1パターンの線幅が100nmとなる露光量において、各ラインパターン中の100個の線幅を測定し、その測定結果から算出した平均値の標準偏差（ σ ）の3倍値（ 3σ ）を求めて線幅の面内均一性（CDU）（nm）を評価した。以上から求められる 3σ は、その値が小さいほど、当該レジスト膜に形成された各ラインCDの面内均一性（CDU）が高いことを意味する。

[0403] 評価結果を表1に示す。なお、表1において「メチロール基の濃度（mmol/g）」とは、レジスト組成物中の固形分1gに対する架橋剤（C）が有するヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基の合計濃度（mmol/g）を意味する。

[表1-1]

表1

実施例	樹脂(A)		光酸発生剤(B)		架橋剤(C)		塩基性化合物(D)		添加剤		界面活性剤		メチロール基の濃度 (mmol/g)	解像力 (nm)	LER (nm)	ODU (nm)	エッチング耐性
	添加量(g)	種類	添加量(g)	種類	添加量(g)	種類	添加量(g)	種類	添加量(g)	種類	添加量(g)	種類					
実施例1	A-2 60	C-5 9	B-3 6	C-5 9	D-5 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.44	40	4	3.5	A				
実施例2	A-4 60	C-5 6	B-2 6	C-5 6	D-2 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.30	45	4.4	4.0	B				
実施例3	A-8 60	C-3 7	B-5 6	C-3 7	D-2 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.62	45	4.3	4.2	B				
実施例4	A-1 60	C-3 9	B-1 6	C-3 9	D-2 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.81	45	4.4	4.1	B				
実施例5	A-2 60	C-8 13	B-1 6	C-8 13	D-2 10	E-1 0.5	-	S1/S2 180/720	0.66	40	3.3	3.4	A				
実施例6	A-8 60	C-10 7	B-3 6	C-10 7	D-2 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.60	45	3.9	3.9	B				
実施例7	A-2 60	C-5/C-1 8/4	B-5 6	C-5/C-1 8/4	D-5 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.69	45	4.2	4.3	B				
実施例8	A-2 60	C-4/C-1 10/2	B-1 6	C-4/C-1 10/2	D-2 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.80	40	3.3	3.2	A				
実施例9	A-2 60	C-5 13	B-2 6	C-5 13	D-2 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.60	40	3.5	3.4	A				
実施例10	A-2 60	C-5 13	B-2 6	C-5 13	D-2 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.60	40	3.1	3.1	A				
実施例11	A-2 60	C-5 13	B-2 6	C-5 13	D-2 10	-	F-1 3	S1/S2 180/720	0.61	40	3.4	3.2	A				
実施例12	A-2 60	C-4 13	B-4 6	C-4 13	D-2 10	-	F-1 3	S1/S2 180/720	0.60	40	3.6	3.7	A				
実施例13	A-1 60	C-5 12	B-3/B-4 3/3	C-5 12	D-1 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.60	45	4.2	4.3	B				
実施例14	A-3 60	C-2 6	B-1/B-4 3/3	C-2 6	D-4 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.68	45	4.1	3.8	B				

[0404]

[表1-2]

表1(続き)

	樹脂(A) 添加量(g)	光酸発生剤 (B)		架橋剤(C) 添加量(g)	塩基性 化合物(D)		添加剤 添加量(g)	界面 活性剤 添加量(g)	溶剤 添加量(g)	メチロール基 の濃度 (mmol/g)	解像力 (nm)	LER (nm)	ODU (nm)	エッチング 耐性
		添加量(g)	種類		添加量(g)	種類								
実施例15	A-3 60	B-1/B-4 3/3	C-2 6	D-3 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.68	45	4.3	4.1	B		
実施例16	A-2 60	B-2 6	C-5 13	D-4 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.60	40	3.7	4.0	A		
実施例17	A-7 60	-	C-5 13	D-7 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.64	40	3.4	3.3	A		
実施例18	A-7 60	-	C-8 11	D-2 10	E-1 0.5	-	S1/S2 180/720	0.61	40	3.4	3.5	A		
実施例19	A-5 60	B-1 6	C-5 13	D-2 10	-	F-1 3	S1/S2 180/720	0.61	40	3.6	3.2	A		
実施例20	A-6 60	B-2 6	C-4 13	D-8 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.60	40	3.7	3.5	A		
比較例1	A-1 60	B-1 6	C-1 6	D-2 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.63	50	4.8	4.8	C		
比較例2	A-2 60	B-2 6	C-9 4	D-6 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.63	50	4.8	4.7	C		
比較例3	A-3 60	B-3 6	C-6 9	D-5 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.61	50	4.7	4.7	C		
比較例4	A-2 60	B-4 6	C-4 5	D-2 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.25	50	4.6	4.5	C		
比較例5	A-3 60	B-1 6	C-9 4	D-5 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.60	50	4.7	4.5	C		
比較例6	A-1 60	B-1 6	C-5/C-1 4/5	D-2 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.61	50	4.5	4.8	C		
比較例7	A-2 60	B-1 6	C-9 4	D-7 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.60	50	4.6	4.5	C		
比較例8	A-1 60	B-1 6	C-7 12	D-6 10	E-1 0.5	F-1 3	S1/S2 180/720	0.65	50	4.5	4.4	C		

請求の範囲

[請求項1]

フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂（A）、及び、
ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を分子内に合計で2以上有する架橋剤（C）、

を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、
架橋剤（C）は架橋剤（C1）を含み、

架橋剤（C1）は、分子量が420以上であり、且つ、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を分子内に合計で2～4個有し、

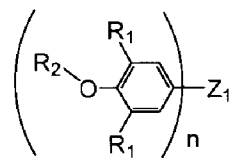
架橋剤（C1）の含有量が、架橋剤（C）の全量に対して、60モル%～100モル%であり、

架橋剤（C）が有するヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基の合計の濃度が、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の固形分1gに対して0.30mmol/g以上である感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

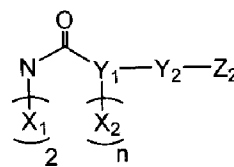
[請求項2]

架橋剤（C1）は、下記一般式（I）又は（II）で表される化合物である請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化1]



(I)



(II)

一般式（I）中、

R_1 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、又は $-CH_2-O-R_{11}$ で表される基を表し、 R_{11} は、アリール基又はアシル基を表す。但し、分子全体において、2個以上4個以下の R_1 は、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基である。

R_2 は、水素原子、アルキル基、アリール基、又は $-CO-A$ で表される基を表し、 A は、アルキル基、アルコキシ基、 $N(R_{22})_2$ を表し、 R_{22} は、炭素数4以下のアルキル基を表す。 R_2 は、 n が2以上の場合は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又は $-CO-A$ で表される基を表す。

Z_1 は、 n が1の場合は水素原子を表し、 n が2以上の場合は連結基又は単結合を表す。

n は1～4の整数を表す。

一般式(11)中、

X_1 及び X_2 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を表す。但し、2つの X_1 の少なくとも一方は、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基である。

Y_1 は、2つの X_1 が共にヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基である場合は、炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表し、1つの X_1 がヒドロキシメチル基でもアルコキシメチル基でもない場合、 Y_1 は窒素原子であり、且つ、 X_2 はヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基である。

Y_2 は、単結合、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

Z_2 は、有機基を表す。

n は、 Y_1 が炭素原子のとき $n=2$ であり、 Y_1 が窒素原子のとき $n=1$ であり、 Y_1 が酸素原子のとき $n=0$ である。

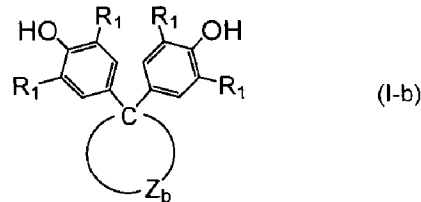
X_1 、 X_2 及び Y_2 のいずれか二つが結合し、環を形成していてもよい。

[請求項3] 架橋剤(C1)は、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を分子内に合計で2個有する化合物である請求項1又は2に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項4] 架橋剤(C1)は、下記一般式(1-b)で表される化合物である

請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化2]



一般式 (I-b) 中、

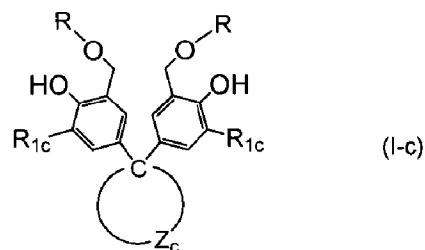
R_1 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリアル基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、又は $-CH_2-O-R_{11}$ で表される基を表し、 R_{11} は、アリアル基又はアシル基を表す。但し、分子全体において、2 個以上の R_1 は、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基である。

Z_b は、一般式 (I-b) 中の炭素原子と共に環を形成するのに必要な原子群を表し、この環は置換基を有していてもよい。

[請求項5]

架橋剤 (C1) は、下記一般式 (I-c) で表される化合物である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化3]



一般式 (I-c) 中、

R は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_{1c} は、各々独立に、アルキル基を表す。

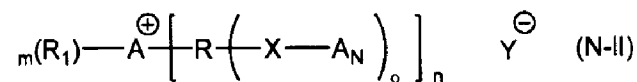
Z_oは、式一般式（I-c）中の炭素原子と共に環を形成するのに必要な原子群を表し、この環は置換基を有していてもよい。

[請求項6]

更に、塩基性物質（D）として下記一般式（N-11）で表される化合物、

を少なくとも含有する請求項1～5のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化4]



一般式（N-11）中、

Aは、硫黄原子又はヨウ素原子を表す。

R₁は、水素原子又は有機基を表し、R₁が複数存在する場合、R₁は同一であっても異なってもよい。

Rは、（o+1）価の有機基を表し、Rが複数存在する場合、Rは同一であっても異なってもよい。

Xは、単結合又は連結基を表し、Xが複数存在する場合、Xは同一であっても異なってもよい。

A_Nは、窒素原子を含んだ塩基性部位を表し、A_Nが複数存在する場合、A_Nは同一であっても異なってもよい。

Aが硫黄原子である場合、nは1～3の整数であり、mはm+n=3なる関係を満たす整数である。

Aがヨウ素原子である場合、nは1又は2であり、mはm+n=2なる関係を満たす整数である。

oは1～10の整数を表し、Y⁻はアニオンを表し、R₁、X、R、A_Nの少なくとも2つは互いに結合して環を形成していてもよい。

[請求項7]

更に、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、

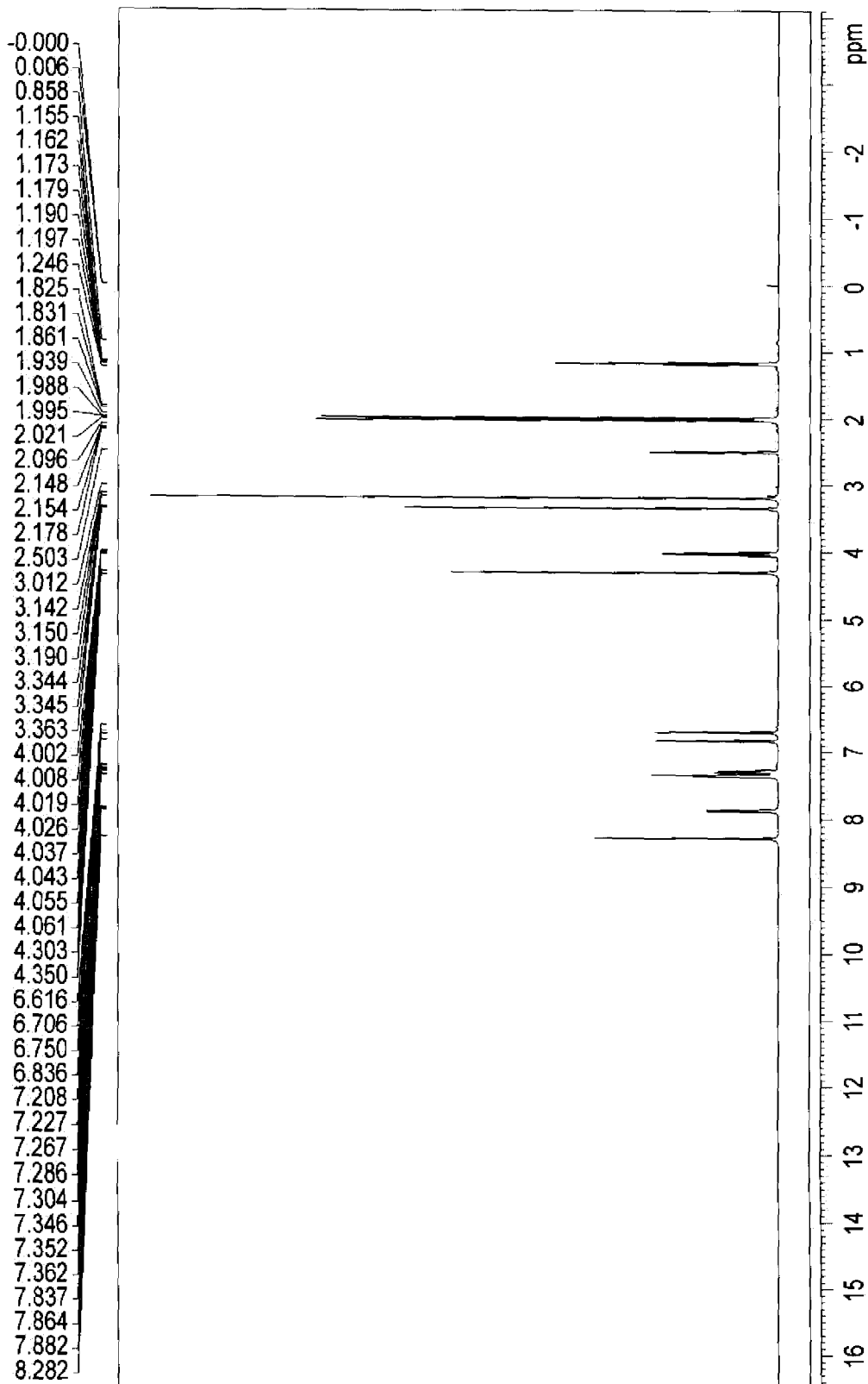
を含有する請求項1～6のいずれか1項に記載の感活性光線性又は

感放射線性樹脂組成物。

- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された感活性光線性又は感放射線性膜。
- [請求項9] 請求項8に記載の感活性光線性又は感放射線性膜を備えたマスクブランクス。
- [請求項10] 請求項9に記載のマスクブランクスが備える感活性光線性又は感放射線性膜を露光すること、及び、
露光した感活性光線性又は感放射線性膜を現像すること、
を含む方法により製造されたフォトマスク。
- [請求項11] ー 請求項1～7のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて感活性光線性又は感放射線性膜を形成すること、
ー 該膜を露光すること、及び
ー 該露光された膜を、現像液を用いて現像してパターンを形成すること、
を含むパターン形成方法。
- [請求項12] 前記露光がX線、電子線又はEUVを用いて行われる、請求項11に記載のパターン形成方法。
- [請求項13] 請求項11又は12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14] 請求項13に記載の電子デバイスの製造方法によって製造された電子デバイス。

[図1]

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/082855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/004, G03F7/038

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 A	JP 2002-372783 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 December 2002 (26.12.2002), claims; paragraphs [0145] to [0152], examples 5, 13 (Family: none)	1-2, 7-8, 11-14 6, 9-10 3-5
X A	JP 2010-060935 A (Fujifilm Corp.), 18 March 2010 (18.03.2010), claims; paragraph [0025], [BL-6], [BL-7], [BL-10]; paragraphs [0145] to [0157], examples 3, 6 to 7 (Family: none)	1-3, 7-8, 11 4-6, 9-10, 12-14

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 22 January 2015 (22.01.15)	Date of mailing of the international search report 03 February 2015 (03.02.15)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/082855

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-121999 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 23 April 2003 (23.04.2003), claims; paragraph [0096], A1-33; paragraphs [0163] to [0173], example 1 (Family: none)	6
X Y	JP 2013-156388 A (Fujifilm Corp.), 15 August 2013 (15.08.2013), claims (Family: none)	10 9-10
A	JP 2010-107963 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 13 May 2010 (13.05.2010), claims; paragraphs [0158] to [0199] & US 2012/0115084 A1 & WO 2010/038742 A1	1-14
A	JP 2012-046731 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 08 March 2012 (08.03.2012), claims & US 2012/0028190 A1 & EP 2412733 A1 & KR 10-2012-0023533 A & CN 102516453 A & TW 201223985 A	1-14
A	JP 2006-091765 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 April 2006 (06.04.2006), claims; paragraphs [0082] to [0086] (Family: none)	1-8, 11
P, A	WO 2014/109337 A1 (Fujifilm Corp.), 17 July 2014 (17.07.2014), claims & JP 2014-134686 A	6
A	JP 2013-064970 A (Fujifilm Corp.), 11 April 2013 (11.04.2013), claim 1 & US 2012/0273924 A1 & EP 2580624 A & WO 2012/086850 A1 & CN 102741748 A & TW 201237552 A & KR 10-2014-0000129 A	6
A	JP 2007-230913 A (JSR Corp.), 13 September 2007 (13.09.2007), claims (Family: none)	6

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		
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. G03F7/004, G03F7/038		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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 A	JP 2002-372783 A（富士写真フイルム株式会社）2002. 12. 26, 【特許請求の範囲】，【0145】－【0152】実施例5，13 （ファミリーなし）	1-2, 7-8, 11-14 6, 9-10 3-5
X A	JP 2010-060935 A（富士フイルム株式会社）2010. 03. 18, 【特許請求の範囲】，【0025】[BL-6] [BL-7] [BL-10], 【0145】－【0157】実施例3，6－7（ファミリーなし）	1-3, 7-8, 11 4-6, 9-10, 12-14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 22. 01. 2015	国際調査報告の発送日 03. 02. 2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 倉持 俊輔 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H 3209

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
Y	JP 2003-121999 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 04. 23, 【特許請求の範囲】、【0096】A1-33, 【0163】－【0173】実施例1 (ファミリーなし)	6
X Y	JP 2013-156388 A (富士フイルム株式会社) 2013. 08. 15, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	10 9-10
A	JP 2010-107963 A (大日本印刷株式会社) 2010. 05. 13, 【特許請求の範囲】、【0158】－【0199】 & US 2012/0115084 A1 & WO 2010/038742 A1	1-14
A	JP 2012-046731 A (信越化学工業株式会社) 2012. 03. 08, 【特許請求の範囲】 & US 2012/0028190 A1 & EP 2412733 A1 & KR 10-2012-0023533 A & CN 102516453 A & TW 201223985 A	1-14
A	JP 2006-091765 A (富士写真フイルム株式会社) 2006. 04. 06, 【特許請求の範囲】、【0082】－【0086】 (ファミリーなし)	1-8, 11
P, A	WO 2014/109337 A1 (富士フイルム株式会社) 2014. 07. 17, 請求の範囲 & JP 2014-134686 A	6
A	JP 2013-064970 A (富士フイルム株式会社) 2013. 04. 11, 【請求項1】 & US 2012/0273924 A1 & EP 2580624 A & WO 2012/086850 A1 & CN 102741748 A & TW 201237552 A & KR 10-2014-0000129 A	6
A	JP 2007-230913 A (JSR株式会社) 2007. 09. 13, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	6