(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
2018年5月3日(03.05.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/079449 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/038 (2006.01)　*G03F 7/20* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)　*G03F 7/32* (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2017/038053

(22) 国際出願日：　2017年10月20日(20.10.2017)

(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 2016-210913　2016年10月27日(27.10.2016) JP
特願 2017-044024　2017年3月8日(08.03.2017) JP
特願 2017-184476　2017年9月26日(26.09.2017) JP

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

(72) 発明者: 白川 三千紘(**SHIRAKAWA Michihiro**); 〒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). 國田 一人(**KUNITA Kazuto**); 〒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). 高橋 秀知(**TAKAHASHI Hidenori**); 〒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). 渋谷 明規(**SHIBUYA Akinori**); 〒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). 小川 倫弘(**OGAWA Michihiro**); 〒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). 東 耕平(**HIGASHI Kohei**); 〒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: 中島 順子, 外(**NAKASHIMA Junko** et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松１２５０番地 ＦＦＴＰＭ０棟６Ｆ 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

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

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

(57) **Abstract:** Provided are an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition that has large exposure latitude and can form a pattern of small LWR, a resist film, a pattern forming method, and an electronic device manufacturing method. The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition includes: a compound A that has a plurality of reactive groups X or functional groups A including precursor groups of the reactive groups X; and a compound B that has a plurality of reactive groups Y that react with the reactive groups X or functional groups B including precursor groups of the reactive groups X. The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition further includes a photoacid generator, or at least one of the compound A or the compound B further has a photoacid generation group.

(57) 要約：ＬＷＲの小さいパターンを形成することができ、かつ、露光ラチチュードが大きい感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、及び、電子デバイスの製造方法を提供する。感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、反応性基Ｘ又はその前駆体基を含む官能基Ａを複数有する化合物Ａと、反応性基Ｘと反応する反応性基Ｙ又はその前駆体基を含む官能基Ｂを複数有する化合物Ｂと、を含み、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が更に光酸発生剤を含むか、又は、化合物Ａ及び化合物Ｂの少なくとも一方が更に光酸発生基を有する。

WO 2018/079449 A1

［続葉有］

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

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

技術分野

[0001] 本発明は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、及び、電子デバイスの製造方法に関する。

より詳細には、本発明は、ＩＣ（Ｉｎｔｅｇｒａｔｅｄ　Ｃｉｒｃｕｉｔ）等の半導体製造工程、液晶及びサーマルヘッド等の回路基板の製造工程、並びに、その他のフォトファブリケーションのリソグラフィー工程に好適な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、及び、電子デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、ＩＣ等の半導体デバイスの製造プロセスにおいては、いわゆるフォトレジスト組成物である感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、活性放射線又は電子線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線又は電子線の照射部と非照射部との現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物については種々の検討がなされており、例えば、特許文献１においては、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０１０－１３４２７９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 一方、近年、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から形成されるパターンに関しては要求特性がより高くなっており、特に、ＬＷＲ（Ｌｉｎｅ　Ｗｉｄｔｈ　Ｒｏｕｇｈｎｅｓｓ）のより一層の低減と、露光ラチチュード（ＥＬ：Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｌａｔｉｔｕｄｅ）のより一層の向上とが求められていた。

本発明者らは、特許文献１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パターンを形成したところ、ＬＷＲの低減、及び、露光ラチチュードの向上の両立が必ずしも十分でなく、より高いレベルでの両立が必要であった。

[0005] 本発明は、上記実情に鑑みて、ＬＷＲの小さいパターンを形成することができ、かつ、露光ラチチュードが大きい感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト膜、パターン形成方法、及び、電子デバイスの製造方法を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、所定の成分を含む組成物を使用することで、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0007] （１） 反応性基Ｘ又は反応性基Ｘの前駆体基を含む官能基Ａを複数有する化合物Ａと、

反応性基Ｘと反応する反応性基Ｙ又は反応性基Ｙの前駆体基を含む官能基Ｂを複数有する化合物Ｂと、を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が更に光酸発生剤を含むか、又は、化合物Ａ及び化合物Ｂの少なくとも一方が更に光酸発生基を有し、

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト膜において、反応性基Ｘと反応性基Ｙとが反応して結合が形成されて、官能基Ａ由来の構造及び官能基Ｂ由来の構造を含む架橋部位が形成され、

レジスト膜に露光処理が施された際には、露光部において、光酸発生剤又は光酸発生基より発生する酸によって架橋部位が切断される、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

（２）　反応性基Ｘ又は反応性基Ｘの前駆体基を含む官能基Ａを複数有し、かつ、反応性基Ｘと反応する反応性基Ｙ又は反応性基Ｙの前駆体基を含む官能基Ｂを複数有する化合物Ｃを含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が更に光酸発生剤を含むか、又は、化合物Ｃが更に光酸発生基を有し、

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト膜において、反応性基Ｘと反応性基Ｙとが反応して結合が形成されて、官能基Ａ由来の構造及び官能基Ｂ由来の構造を含む架橋部位が形成され、

レジスト膜に露光処理が施された際には、露光部において、光酸発生剤又は光酸発生基より発生する酸によって架橋部位が切断される、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

（３）　反応性基Ｘと反応性基Ｙとが反応して形成された結合が、発生する酸によって切断される、（１）又は（２）に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

（４）　架橋部位中の、反応性基Ｘと反応性基Ｙとが反応して形成された結合以外の部位が、発生する酸によって切断される、（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。

（５）　反応性基Ｘと反応性基Ｙとが反応して形成された結合、及び、架橋部位中の、反応性基Ｘと反応性基Ｙとが反応して形成された結合以外の部位

が、ともに発生する酸によって切断される、（１）～（４）のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

（６）　後述する要件１及び要件２の少なくとも一方を満たす、（４）に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

（７）　光酸発生剤又は光酸発生基の含有量が、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して、１０質量％以上である、（１）～（６）のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

（８）　発生する酸の分子量が、３２０以上である、（１）～（７）のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

（９）　更に、酸拡散制御剤を含む、（１）～（８）のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

（１０）　化合物Ａが、官能基Ａ以外に、酸分解性基を更に有する、（１）に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

（１１）　化合物Ｃが、官能基Ａ及び官能基Ｂ以外に、酸分解性基を更に有する、（２）に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

（１２）　（１）～（１１）のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト膜。

（１３）　（１２）に記載のレジスト膜を露光する工程と、露光されたレジスト膜を現像する工程とを、含むパターン形成方法。

（１４）　現像が、アルカリ現像液、又は、有機溶剤を含む現像液を用いて実施される、（１３）に記載のパターン形成方法。

（１５）　（１３）又は（１４）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。

発明の効果

[0008]　本発明によれば、ＬＷＲの小さいパターンを形成することができ、かつ、露光ラチチュードが大きい感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用

いて形成されるレジスト膜、パターン形成方法、及び、電子デバイスの製造方法を提供することもできる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上に形成されたレジスト膜の断面図である。

[図2]レジスト膜に露光処理を施した際のレジスト膜の断面図である。

[図3]形成されたパターンの断面図である。

[図4]本発明の一態様のメカニズムを説明するための概念図である。

[図5]本発明の一態様のメカニズムを説明するための概念図である。

[図6]本発明の他の態様のメカニズムを説明するための概念図である。

[図7]本発明の他の態様のメカニズムを説明するための概念図である。

[図8]本発明の他の態様のメカニズムを説明するための概念図である。

[図9]本発明の他の態様のメカニズムを説明するための概念図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の好適態様について詳細に説明する。

本明細書における基及び原子団の表記において、置換又は無置換を明示していない場合は、置換基を有さないものと置換基を有するものとの双方が含まれるものとする。例えば、置換又は無置換を明示していない「アルキル基」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）をも包含することとする。

また、本発明において「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、遠紫外線、極紫外光（ＥＵＶ光）、Ｘ線、電子線、及び、イオンビーム等の粒子線等を意味する。また、本発明において「光」とは、活性光線又は放射線を意味する。

また、本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、遠紫外線、Ｘ線、及び、極紫外光（ＥＵＶ光）等による露光のみならず、電子線、及び、イオンビーム等の粒子線による描画も含まれるものとする。

[0011] 本明細書では、「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート及びメタ

クリレートの少なくとも１種」を意味する。

本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0012] 以下、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、「組成物」とも記す。）、及び、この組成物を用いたパターン形成方法について説明する。

以下では、まず、組成物を４つの態様に分けて説明する。

[0013] ＜第１態様＞

本発明の組成物の第１態様は、反応性基Ｘ又は反応性基Ｘの前駆体基（以後、「反応性基Ｘ又はその前駆体基」とも記す。）を含む官能基Ａを複数有する化合物Ａと、反応性基Ｘと反応する反応性基Ｙ又は反応性基Ｙの前駆体基（以後、「反応性基Ｙ又はその前駆体基」とも記す。）を含む官能基Ｂを複数有する化合物Ｂと、光酸発生剤と、を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

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膜（以下、「レジスト膜」ともいう。）において、反応性基Ｘと反応性基Ｙとが反応して結合が形成されて、官能基Ａ由来の構造及び官能基Ｂ由来の構造を含む架橋部位が形成され、上記レジスト膜に露光処理が施された際には、露光部において、光酸発生基より発生する酸によって架橋部位が切断される、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物である。なお、架橋部位が切断されるとは、脱架橋反応により、架橋部位を構成する結合または構造の少なくとも一部において開裂が生じることをいう。また、

[0014] まず、上記組成物を用いたパターンの形成メカニズムについて、図面を用いて説明する。図１は、組成物を用いて基板１０上にレジスト膜１２を形成した図である。図１中には、レジスト膜１２の一部拡大図を合わせて示す。一部拡大図に示すように、レジスト膜１２においては、後述する化合物Ａに含まれる反応性基Ｘと、後述する化合物Ｂに含まれる反応性基Ｙとが反応して結合が形成され、官能基Ａ由来の構造及び官能基Ｂ由来の構造を含む架橋

部位２０が形成される。つまり、化合物Ａと化合物Ｂとによって、架橋されたマトリックスが形成される。このような架橋されたマトリックスは、現像液に対して不溶となる。

[0015] 次に、図２に示すように、レジスト膜１２の所定の領域に露光処理を施すと、露光された領域（露光部）において光酸発生剤由来の酸が発生し、図２中の一部拡大図に示すように、この酸によって架橋部位の一部が切断される。架橋部位が切断されたレジスト膜の領域は、現像液に可溶となる。

その後、図２に示す露光処理が施されたレジスト膜に対して現像処理を施すと、露光部においては上述したように現像液に対して可溶となり、除去され、図３に示すように、基板１０上に、パターン１４が形成される。

つまり、本発明の組成物より形成されるレジスト膜においては、架橋部位が形成されることにより現像液に対して不溶となり、架橋部位の一部が切断されることにより現像液に対して可溶となる。このような脱架橋反応を利用した機構であれば、露光部（露光領域）と未露光部（未露光領域）とでマトリックスの分子量が大きく変わり、現像液に対する溶解速度差が大きくなる。その結果、ＬＷＲのより一層の低減、及び、ＥＬのより一層の向上が達成される。

[0016] なお、反応性基Ｘ及び反応性基Ｙの種類に関しては、後段で詳述するが、両者は加熱処理によって反応が進行する基であることが好ましい。つまり、加熱処理によって反応性基Ｘと反応性基Ｙとが反応することが好ましい。

また、反応性基Ｘと反応性基Ｙとが反応して形成される結合は、共有結合であっても、非共有結合であってもよい。非共有結合としては、例えば、イオン結合（例えば、カルボン酸基とアミノ基との間で形成されるイオン結合）等が挙げられる。

[0017] 上述したように、本発明の組成物より形成されるレジスト膜においては、架橋部位の形成、及び、架橋部位の切断が進行する。このような機構を達成する態様は特に制限されないが、以下のような態様が挙げられる。

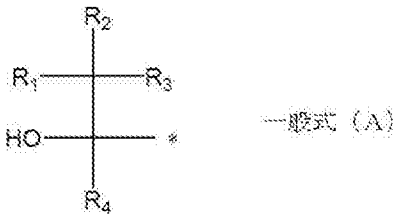
まず、後述する化合物Ａに含まれる反応性基Ｘと、後述する化合物Ｂに含

まれる反応性基Ｙとが反応して形成される結合が、酸によって切断される態様が挙げられる。つまり、結合と切断が同じ部位で達成される態様Ａが挙げられる。以下、図面を用いて、この態様の一例について詳述する。

図４に示すように、レジスト膜が形成された際には、反応性基Ｘを側鎖に有するポリマーＰ１と、反応性基Ｙを両末端に有する化合物Ｂとの間で架橋部位が形成される。具体的には、２つのポリマーＰ１のそれぞれに含まれる反応性基Ｘと、化合物Ｂ中の反応性基Ｙとが反応して、結合が形成される。次に、光酸発生剤由来の酸が発生した際には、図５に示すように、反応性基Ｘと反応性基Ｙとが脱反応し、架橋部位が切断される。結果として、上述したように、現像液に対するレジスト膜の溶解性が変化する。

[0018] 上記のような態様Ａの機構を達成し得る、反応性基Ｘ、及び、反応性基Ｘと反応する反応性基Ｙの組み合わせは特に制限されず、公知の官能基の組み合わせを用いることができる。なかでも、反応性基Ｘと反応性基Ｙとの反応性及び脱架橋性が優れる点で、反応性基Ｘ及び反応性基Ｙの一方がビニルエーテル基（CH_2＝ＣＨ－Ｏ－）であり、他方がカルボン酸基、スルホン酸基、又は、一般式（Ａ）で表される基である組み合わせが好ましい。

[0019] [化1]



一般式（Ａ）

[0020] 一般式（Ａ）中、R_1～R_4は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表す。但し、R_1～R_3の少なくとも１つは、フッ素原子又は少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基（好ましくは炭素数１～４）を表す。

上記アルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。

R_1～R_3全ては、フッ素原子であることが好ましい。

一般式（Ａ）で表される基の具体例としては、例えば、－Ｃ（CF_3）$_2$Ｏ

Ｈ、－Ｃ（C_2F_5）$_2$ＯＨ、－Ｃ（CF_3）（CH_3）ＯＨ、及び、－ＣＨ（CF_3）ＯＨ等が挙げられる。

[0021] 上記組み合わせの場合は、反応性基Ｘと反応性基Ｙとが反応して共有結合が形成されるが、上述したように、反応性基Ｘと反応性基Ｙとが反応して非共有結合が形成されてもよい。

非共有結合を形成する組み合わせとしては、例えば、反応性基Ｘ及び反応性基Ｙのいずれか一方が酸性基（例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、及び、リン酸基）であり、他方が塩基性基（例えば、アミノ基、イミノ基、イミダゾリン基、ピロール基、イミダゾール基、ベンゾイミダゾール基、ピラゾール基、ピリジン基、ピリミジン基、ピラジン基、ピロリジン基、ピペリジン基、及び、ピペラジン基）である組み合わせが好ましい。なお、上記アミノ基には、第１級アミノ基、第２級アミノ基、及び、第３級アミノ基のいずれも含まれる。

この組み合わせであれば、酸性基と塩基性基との間でイオン結合が形成され、発生する酸によってこの結合が切断される。

なお、酸性基又は塩基性基を１個のみ有する化合物は、上記化合物Ａ及び上記化合物Ｂには該当しない。反応性基Ｘと反応性基Ｙとの反応は、例えば、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の塗膜に加熱処理を施して、進行させることができる。

[0022] また、他の態様としては、架橋部位中の、反応性基Ｘと反応性基Ｙとが反応して形成された結合以外の部位が、発生する酸によって切断される態様が挙げられる。つまり、結合と切断が異なる部位で達成される態様Ｂが挙げられる。

以下、図面を用いて、この態様の一例について詳述する。

図６に示すように、レジスト膜が形成された際には、反応性基Ｘ及び酸分解性基Ｚを含む側鎖を有するポリマーＰ２と、反応性基Ｙを両末端に有する化合物Ｂとの間で架橋部位が形成される。具体的には、２つのポリマーＰ２のそれぞれに含まれる反応性基Ｘと、化合物Ｂ中の反応性基Ｙとが反応して

、結合が形成される。その際、酸分解性基Ｚを含む架橋部位（反応性基Ｘ及び酸分解性基Ｚを含む基由来の構造、及び、反応性基Ｙを含む基由来の構造を含む架橋部位）が形成される。

次に、光酸発生剤由来の酸が発生した際には、図７に示すように、酸分解性基Ｚが分解されて、官能基Ｚ１と官能基Ｚ２とに脱反応し、架橋部位が切断される。結果として、現像液に対するレジスト膜の溶解性が変化する。

[0023] 上記のような態様Ｂの機構を達成し得る、反応性基Ｘ及び反応性基Ｙの組み合わせは特に制限されず、公知の官能基の組み合わせを用いることができる。例えば、以下のような組み合わせが挙げられる。

（１）水酸基とイソシアネート基との組み合わせ

（２）カルボン酸基とエポキシ基との組み合わせ

（３）水酸基とカルボン酸無水物基との組み合わせ

（４）カルボン酸基とイソシアネート基との組み合わせ

（５）アミノ基とイソシアネート基との組み合わせ

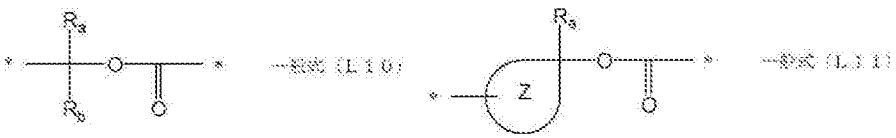
（６）水酸基とエポキシ基との組み合わせ

（７）アミノ基とエポキシ基との組み合わせ

（８）ビニルエーテル基と、カルボン酸基、スルホン酸基、又は、上記一般式（Ａ）で表される基との組み合わせ

[0024] 酸分解性基Ｚの種類は特に制限されず、公知の酸分解性基が挙げられる。なかでも、分解性がより優れる点で、一般式（Ｌ１０）で表される基、一般式（Ｌ１１）で表される基、アセタール基（－Ｏ－Ｃ（Ｒ）$_2$－Ｏ－。Ｒは、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、２つのＲのうち少なくとも一方はアルキル基又はシクロアルキル基を表す。）、及び、酸無水物基（－Ｃ（Ｏ）ＯＣ（Ｏ）－）等が挙げられる。

[0025] [化2]



[0026] 一般式（Ｌ１０）中、Ｒ$_a$及びＲ$_b$は、各々独立に、アルキル基又はシクロ

アルキル基を表す。アルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。シクロアルキル基は、単環又は多環でもよい。

一般式（Ｌ１１）中、R_aは、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。Ｚは、脂肪族炭化水素環を表す。

なお、R_aとＺとは結合していてもよい。なかでも、R_aとＺとが結合して、多環脂肪族炭化水素環を形成することが好ましい。多環脂肪族炭化水素環としては、例えば、アダマンタン、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン、及び、トリシクロ［４．３．１．$1^{2,5}$］ウンデカン環等の３環式炭化水素環、並びに、テトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］ドデカン、及び、パーヒドロ－１，４－メタノ－５，８－メタノナフタレン環等の４環式炭化水素環が挙げられる。

[0027] 上記２つの態様（態様Ａ及び態様Ｂ）の説明において、図４～図７においては、ポリマーと低分子化合物（架橋剤）との態様について述べたが、後述するように、この態様には制限されず、ポリマーとポリマーとの間で上記機構が進行してもよく、低分子化合物と低分子化合物との間で上記機構が進行してもよい。

また、図４～図７においては、２つの反応性基Ｙを有する化合物が例示されているが、反応性基Ｙの数は複数であれば特に制限されない。

[0028] また、上記態様Ａ及び態様Ｂとは別に、反応性基Ｘと反応性基Ｙとが反応して形成された結合、及び、架橋部位中の、反応性基Ｘと反応性基Ｙとが反応して形成された結合以外の部位とが、ともに発生する酸によって切断される態様Ｃであってもよい。態様Ｃである場合、本発明の効果がより優れる。

反応性基Ｘと反応性基Ｙとが反応して形成された結合が発生する酸によって切断される態様としては、上述した態様Ａで説明した通りであり、反応性基Ｘ、及び、反応性基Ｘと反応する反応性基Ｙの組み合わせの好適態様も、上述した態様Ａで説明した通りである。

また、架橋部位中の、反応性基Ｘと反応性基Ｙとが反応して形成された結合以外の部位が発生する酸によって切断される態様としては、上述した態様

Ｂで説明した通りである。また、このような態様を達成し得る基としては、態様Ｂで説明した酸分解性基Ｚが挙げられる。

[0029] 以下、組成物の第１態様に含まれる各成分について詳述する。

[0030] ［反応性基Ｘ又はその前駆体基を含む官能基Ａを有する化合物Ａ］

第１態様において、組成物は、反応性基Ｘ又はその前駆体基を含む官能基Ａを有する化合物Ａ（以後、単に「化合物Ａ」とも記す。）を含む。上述したように、この化合物Ａは後述する化合物と反応して、レジスト膜のマトリックスを構成する。

[0031] 化合物Ａは、低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。なお、低分子化合物とは分子量が２０００以下の化合物を意図し、高分子化合物とは分子量が２０００超の化合物を意図する。

なお、化合物Ａの分子量が多分散である場合、重量平均分子量が２０００以下、又は、２０００超であるかによって、低分子化合物又は高分子化合物であるかを判断する。

また、化合物Ａは、所定の繰り返し単位を含むポリマーであってもよい。

[0032] この化合物Ａに含まれる反応性基Ｘの種類は特に制限されず、上述した基が挙げられ、具体的には、水酸基、イソシアネート基、カルボン酸基、エポキシ基、カルボン酸無水物基、アミノ基、ビニルエーテル基、スルホン酸基、及び、上記一般式（Ａ）で表される基が挙げられる。

なかでも、態様Ａ及び態様Ｃの機構の場合、反応性基Ｘとしては、ビニルエーテル基、カルボン酸基、スルホン酸基、又は、上記一般式（Ａ）で表される基が好ましい。

また、態様Ｂの機構の場合、反応性基Ｘとしては、水酸基、イソシアネート基、カルボン酸基、エポキシ基、カルボン酸無水物基、アミノ基、ビニルエーテル基、スルホン酸基、又は、上記一般式（Ａ）で表される基が好ましい。

[0033] また、反応性基Ｘの前駆体基とは、所定の処理（例えば、加熱処理）により反応性基Ｘを生じる基を意味し、例えば、アセタール結合で保護したカル

ボン酸基が挙げられる。

[0034] 反応性基Ｘ又はその前駆体基を含む官能基Ａとしては、反応性基Ｘ又はその前駆体基が含まれていればその構造は特に制限されないが、以下の一般式（Ｂ）で表される基が挙げられる。以下式中、＊は結合位置を表す。

一般式（Ｂ）　　Ｘ－Ｌ－＊

Ｘは、反応性基Ｘ又はその前駆体基を表す。反応性基Ｘ又はその前駆体基の定義は、上述の通りである。

Ｌは、単結合又は２価の連結基を表す。２価の連結基の構造は特に制限されないが、例えば、２価の炭化水素基（２価の飽和炭化水素基、２価の芳香族炭化水素基、又は、これらの組み合わせであってもよい。２価の飽和炭化水素基としては、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれであってもよく、炭素数１～２０であることが好ましく、例えば、アルキレン基が挙げられる。また、２価の芳香族炭化水素基としては、炭素数５～２０であることが好ましく、例えば、フェニレン基が挙げられる。それ以外にも、アルケニレン基、アルキニレン基であってもよい。）、２価の複素環基、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2－、－NR_c－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－SO_3－、及び、これらを２種以上組み合わせた基が挙げられる。R_cは、水素原子又はアルキル基（好ましくは炭素数１～１０）を表す。

[0035] なかでも、態様Ｂ及び態様Ｃの機構の場合、反応性基Ｘ又はその前駆体基を含む官能基Ａとしては、一般式（１）で表される基が好ましい。＊は、結合位置を表す。

一般式（１）　　Ｘ－L_A－L_D－L_B－＊

Ｘは、反応性基Ｘ又はその前駆体基を表す。反応性基Ｘ又はその前駆体基の定義は、上述の通りである。

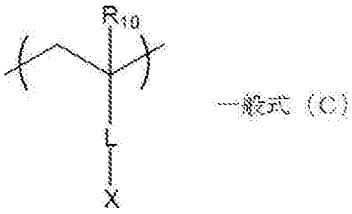
L_Dは、酸分解性基を表す。酸分解性基としては、上述した酸分解性基Ｚで例示した基が挙げられる。

L_A及びL_Bは、各々独立に、単結合又は２価の連結基を表す。２価の連結基の定義は、上述したＬで表される２価の連結基の定義と同義である。

[0036] 化合物Ａは上記官能基Ａを複数（２以上）有する。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、２～５００個が好ましい。

[0037] 化合物Ａがポリマーである場合、ポリマーは、上記官能基Ａを有する繰り返し単位を有することが好ましく、一般式（Ｃ）で表される繰り返し単位を有することがより好ましい。

[0038] [化3]



一般式（Ｃ）

[0039] 一般式（Ｃ）中、R_{10}は、水素原子又はアルキル基を表す。

Ｌは、単結合又は２価の連結基を表す。Ｌの定義は、一般式（Ｂ）中のＬの定義と同義である。Ｌは、上述した一般式（１）中の$-L_A-L_D-L_B-$であってもよい。

Ｘは、反応性基Ｘ又はその前駆体基を表す。Ｘの定義は、上述の通りである。

[0040] ポリマー中における一般式（Ｃ）で表される繰り返し単位の含有量は特に制限されないが、ＬＷＲのより一層の低減、及び、ＥＬのより一層の向上の少なくともいずれか一方が得られる点（以後、単に「本発明の効果がより優れる点」とも記す。）で、ポリマー中の全繰り返し単位に対して、２０～１００モル％が好ましく、３０～１００モル％がより好ましい。

[0041] 化合物Ａは、上記反応性基Ｘ又はその前駆体基を含む官能基Ａ以外の基、及び／又は、一般式（Ｃ）で表される繰り返し単位以外の他の繰り返し単位を含んでいてもよい。

[0042] （酸分解性基、アルカリ分解性基）

本発明の効果がより優れる点で、化合物Ａは、上記反応性基Ｘ又はその前駆体基を含む官能基Ａ以外の基として、酸分解性基及びアルカリ分解性基の少なくとも一方を有していてもよい。なかでも、化合物Ａは、上記官能基Ａ

以外の酸分解性基を有することが好ましく、官能基Ａと、官能基Ａとは異なる酸分解性基と、を有することがより好ましい。

酸分解性基としては、－ＣＯＯＨ基及び－ＯＨ基等のアルカリ可溶性基の水素原子を酸の作用により脱離する基で置換した基が好ましい。酸分解性基の詳細な説明は、後述する（酸分解性基を有する繰り返し単位）欄において詳述する。

アルカリ分解性基としては、ラクトン環を有する基、酸無水物を有する基、及び、エステル基が挙げられ、ラクトン環を有する基がより好ましい。

[0043] （酸分解性基を有する繰り返し単位）

化合物Ａがポリマーである場合、ポリマーは、酸分解性基を有する繰り返し単位を含んでいてもよい。なお、官能基Ａを含む繰り返し単位は、酸分解性基を有する繰り返し単位には含まれない。

酸分解性基は、アルカリ可溶性基の水素原子を酸の作用により脱離する基で置換した基が好ましい。

[0044] アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、及び、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基が挙げられる。

アルカリ可溶性基としては、カルボン酸基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール）、又は、スルホン酸基が好ましい。

[0045] 酸で脱離する基としては、例えば、－Ｃ（R_{36}）（R_{37}）（R_{38}）、－Ｃ（R_{36}）（R_{37}）（OR_{39}）、及び、－Ｃ（R_{01}）（R_{02}）（OR_{39}）等が挙げられる。

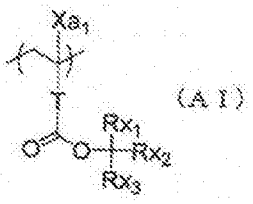
式中、R_{36}～R_{39}は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又は、アルケニル基を表す。R_{36}とR_{37}とは、互いに結合して環を形成してもよい。

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

[0046] 酸分解性基としては、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、又は、第３級アルキルエステル基が好ましく、第３級アルキルエステル基がより好ましい。

[0047] 酸分解性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0048] [化4]



[0049] 一般式（ＡＩ）中、

Xa_1は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、又は、$-CH_2-R_9$で表される基を表す。R_9は、水酸基又は１価の有機基を表し、例えば、炭素数５以下のアルキル基、及び、アシル基が挙げられ、炭素数３以下のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。Xa_1としては、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又は、ヒドロキシメチル基が好ましい。

[0050] Ｔは、単結合又は２価の連結基を表す。

Rx_1～Rx_3は、各々独立に、アルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、又は、シクロアルキル基（単環若しくは多環）を表す。

Rx_1～Rx_3の少なくとも２つが結合して、シクロアルキル基（単環若しくは多環）を形成してもよい。

[0051] Ｔの２価の連結基としては、例えば、アルキレン基、－ＣＯＯ－Ｒｔ－、

及び、－Ｏ－Ｒｔ－が挙げられる。式中、Ｒｔは、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

Ｔとしては、単結合又は－ＣＯＯ－Ｒｔ－が好ましい。Ｒｔとしては、炭素数１～５のアルキレン基が好ましく、－CH_2－又は－（CH_2）$_3$－がより好ましい。

Rx_1～Rx_3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、及び、ｔ－ブチル基等の炭素数１～４のアルキル基が好ましい。

[0052] Rx_1～Rx_3のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びに、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

Rx_1～Rx_3の少なくとも２つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びに、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

Rx_1がメチル基又はエチル基であり、Rx_2とRx_3とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

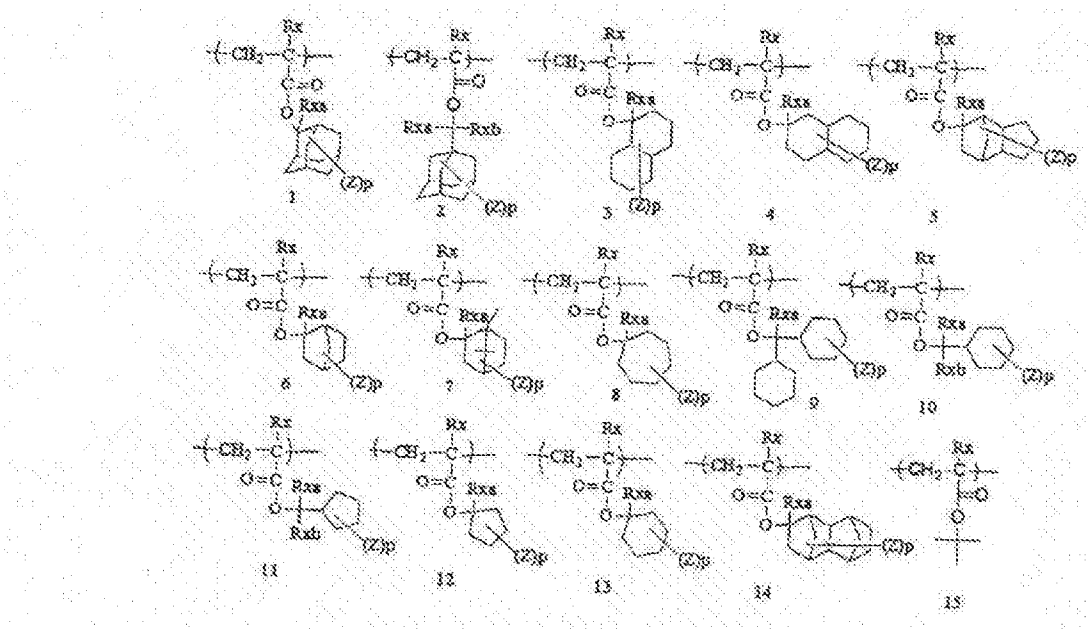
[0053] 上記各基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボン酸基、及び、アルコキシカルボニル基等が挙げられる。置換基としては、炭素数８以下が好ましい。

[0054] 酸分解性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに制限されるものではない。

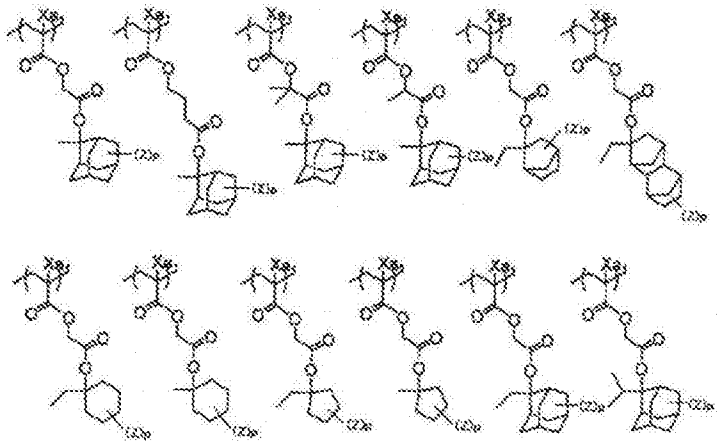
具体例中、Ｒｘ、及び、Xa_1は、水素原子、CH_3、CF_3、又はCH_2OHを表す。Ｒｘａ、及び、Ｒｘｂは、それぞれ炭素数１～４のアルキル基を表す。Ｚは、極性基を含む置換基を表し、複数存在する場合は各々独立であ

る。ｐは０又は正の整数を表す。

[0055] [化5]



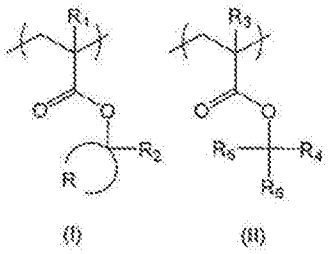
[0056] [化6]



[0057] ポリマーは、一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位として、一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位及び一般式（ＩＩ）で表される繰り返し単位の少なくともいずれかを有するであることが好ましい。

[0058]

[化7]



(I) (II)

[0059] 一般式（Ｉ）及び（ＩＩ）中、

R_1、及び、R_3は、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、又は、$-CH_2-R_9$で表される基を表す。R_9は１価の有機基を表す。

R_2、R_4、R_5、及び、R_6は、各々独立して、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Ｒは、炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。

R_1としては、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基が好ましい。

[0060] R_2におけるアルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、置換基を有していてもよい。

R_2におけるシクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。

R_2は、アルキル基が好ましく、炭素数１～１０のアルキル基がより好ましく、炭素数１～５のアルキル基が更に好ましい。例えば、メチル基、及び、エチル基が挙げられる。

[0061] Ｒは、炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。Ｒが形成する脂環構造としては、好ましくは、単環の脂環構造である。Ｒの炭素数は、８以下が好ましく、３～７がより好ましく、５又は６が更に好ましい。

[0062] R_3は水素原子又はメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

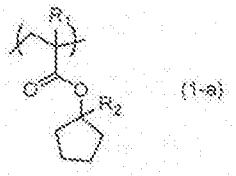
[0063] R_4、R_5、及び、R_6におけるアルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、置換基を有していてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、

ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、及び、ｔ－ブチル基等の炭素数１～４のアルキル基が好ましい。

[0064] R_4、R_5、及び、R_6におけるシクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又は、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

[0065] また、一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位としては、例えば、下記一般式（１－ａ）で表される繰り返し単位が挙げられる。

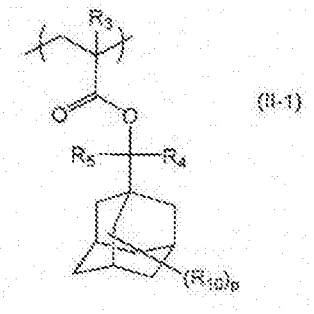
[0066] [化8]



[0067] 式中、R_1及びR_2は、一般式（Ｉ）における各々と同義である。

一般式（ＩＩ）で表される繰り返し単位は、以下の一般式（ＩＩ－１）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0068] [化9]



[0069] 一般式（ＩＩ－１）中、

R_3～R_5は、一般式（ＩＩ）におけるものと同義である。

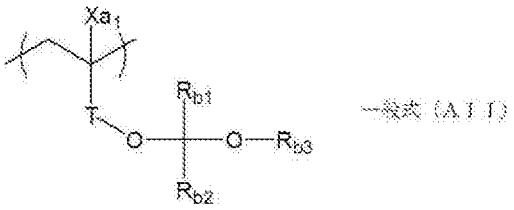
R_{10}は極性基を含む置換基を表す。R_{10}が複数存在する場合、互いに同じでも異なっていてもよい。極性基を含む置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基又はスルホンアミド基を有する、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、及び、シクロアルキル基が挙げられ、好ま

しくは、水酸基を有するアルキル基である。分岐鎖状アルキル基としては、イソプロピル基が好ましい。

ｐは、０～１５の整数を表す。ｐは、０～２の整数が好ましく、０又は１がより好ましい。

[0070] 酸分解性基を有する繰り返し単位としては、一般式（ＡＩＩ）で表される繰り返し単位も好ましい。

[0071] [化10]



一般式（ＡＩＩ）

[0072] 一般式（ＡＩＩ）中、R_{b1}及びR_{b2}は、各々独立に、水素原子又は炭素数１～２０の炭化水素基を表し、R_{b3}は、炭素数１～２０の炭化水素基を表すか、又は、R_{b2}及びR_{b3}は互いに結合して、それらが各々結合する炭素原子及び酸素原子とともに炭素数３～２０の環を形成する。炭化水素基又はR_{b2}及びR_{b3}は互いに結合して形成される環がメチレン基を有する場合、そのメチレン基は、オキシ基、－Ｓ－又はカルボニル基に置き換わっていてもよい。

Xa_1は、一般式（ＡＩ）中のXa_1の定義と同義である。

Ｔは、単結合又は２価の連結基を表す。２価の連結基の定義は、一般式（Ｂ）中のＬで表される２価の連結基の定義と同義である。なかでも、－ＣＯ－又はアリーレン基が好ましい。

[0073] ポリマーが酸分解性基を有する繰り返し単位を有する場合、その含有量は特に制限されないが、ポリマー中の全繰り返し単位に対して、１０～８０モル％が好ましく、２０～７０モル％がより好ましい。

ポリマー中には、酸分解性基を有する繰り返し単位が１種のみ含まれていてもよいし、２種以上含まれていてもよい。ポリマーが酸分解性基を有する繰り返し単位を２種類以上含む場合は、酸分解性基を有する繰り返し単位の合計の含有量が上述の範囲となることが好ましい。

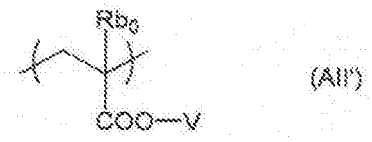
[0074] （ラクトン構造を有する繰り返し単位）

化合物Ａがポリマーである場合、ポリマーは、ラクトン構造を有する繰り返し単位を含んでいてもよい。

ラクトン構造を有する繰り返し単位としては、ラクトン構造を有していればいずれも用いることができる。好ましいラクトン構造は５～７員環ラクトン構造であり、５～７員環ラクトン構造にビシクロ構造又はスピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものがより好ましい。なかでも、ポリマーは、上記一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）のいずれかで表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を有することが更に好ましい。また、ラクトン構造がポリマーの主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては、一般式（ＬＣ１－１）、一般式（ＬＣ１－４）、一般式（ＬＣ１－５）、一般式（ＬＣ１－６）、一般式（ＬＣ１－１３）、一般式（ＬＣ１－１４）、又は、一般式（ＬＣ１－１７）で表される構造であり、特定のラクトン構造を用いることでＬＷＲ、及び／又は、現像欠陥が良好になる。

[0075] ラクトン構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式（ＡＩＩ’）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0076] [化11]



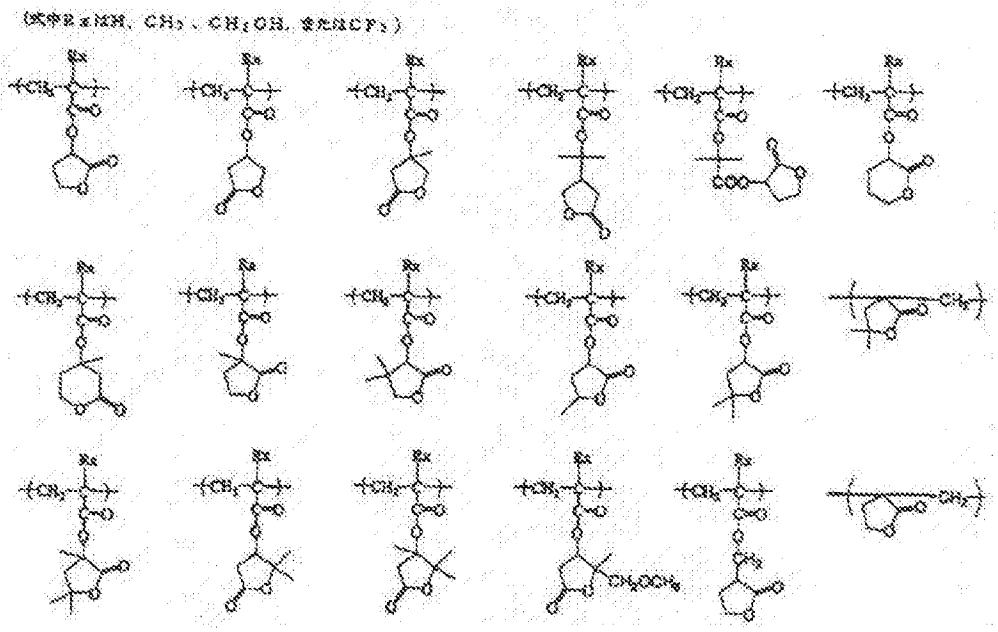
[0077] 一般式（ＡＩＩ’）中、

Rb_0は、水素原子、ハロゲン原子、又は、炭素数１～４のアルキル基を表す。Rb_0のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、及び、ハロゲン原子が挙げられる。Rb_0のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及び、ヨウ素原子が挙げられる。Rb_0としては、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、又は、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、又は、メチル基がより好ましい。

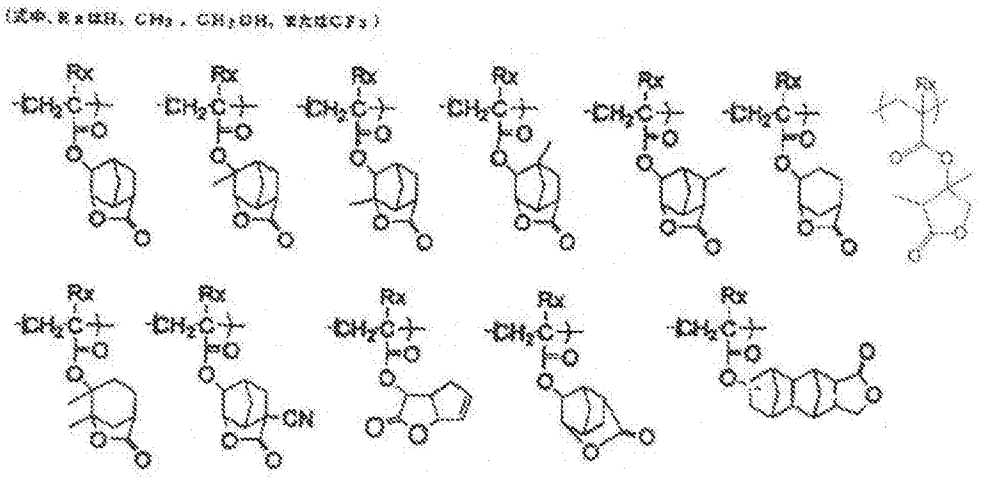
[0078] Ｖは、上記一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）のうちのいずれかで示される構造を有する基を表す。

ラクトン構造を有する繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに制限されない。

[0079] [化12]

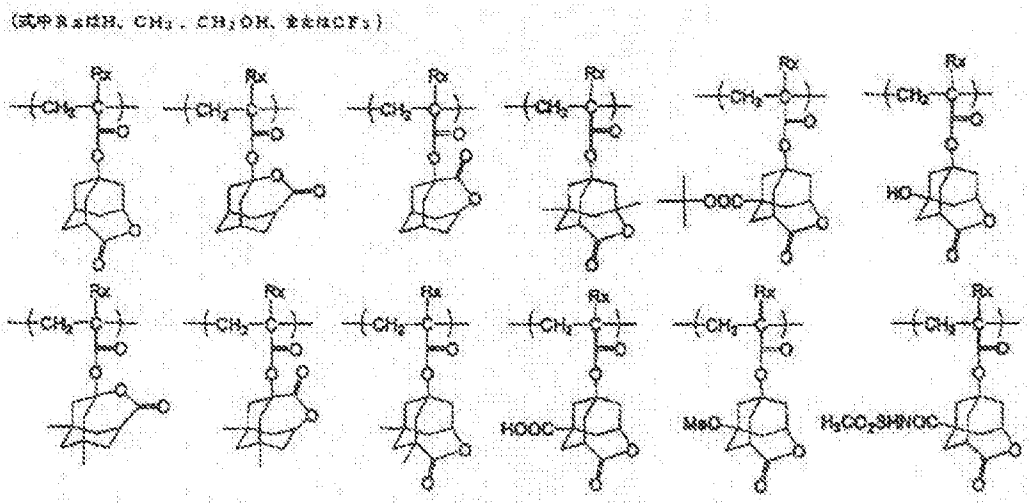


[0080] [化13]



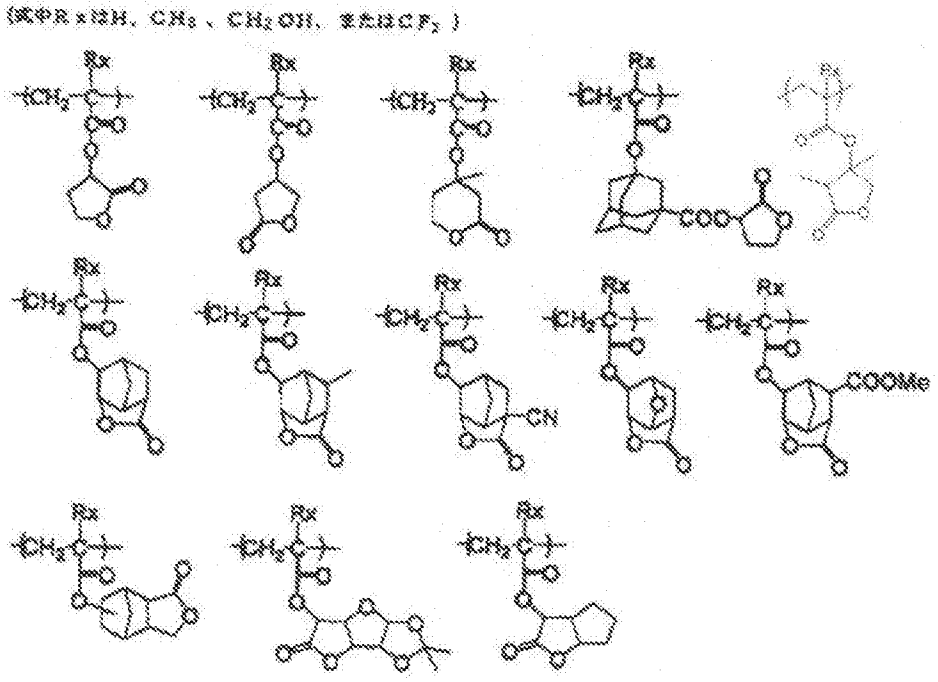
[0081]

[化14]



[0082] ラクトン構造を有する繰り返し単位としては、下記の繰り返し単位が好ましい。

[0083] [化15]



[0084] ラクトン構造を有する繰り返し単位は、通常、光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、１種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。１種の光学異性体を主に

用いる場合、その光学純度（ｅｅ）は９０％以上が好ましく、９５％以上がより好ましい。

ポリマーがラクトン構造を有する繰り返し単位を有する場合、その含有量は特に制限されないが、ポリマー中の全繰り返し単位に対して、１５～６０モル％が好ましく、２０～５０モル％がより好ましい。

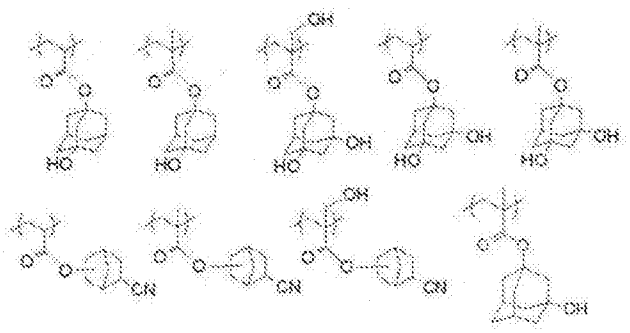
ポリマー中には、ラクトン構造を有する繰り返し単位が１種のみ含まれていてもよいし、２種以上含まれていてもよい。ポリマーがラクトン構造を有する繰り返し単位を２種類以上含む場合は、合計の含有量が上述の範囲となることが好ましい。

[0085]（水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位）

化合物Ａがポリマーである場合、ポリマーは、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を含んでいてもよい。ポリマーが水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を含む場合、基板密着性、及び、現像液親和性が向上する。

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましく、酸分解性基を有さないことがより好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造における、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアマンチル基、又は、ノルボルナン基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位としては、下記一般式で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0086] [化16]



[0087] 水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の具体例としては、例えば、米

国公開特許２０１２／０１３５３４８号公報の段落０３４０に開示された繰り返し単位が挙げられる。

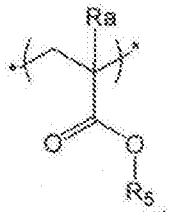
[0088] ポリマーが水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有する場合、その含有量は特に制限されないが、ポリマー中の全繰り返し単位に対して、５～５０モル％が好ましく、５～４０モル％がより好ましい。

ポリマー中には、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位が１種のみ含まれていてもよいし、２種以上含まれていてもよい。ポリマーが水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を２種類以上含む場合は、合計の含有量が上述の範囲となることが好ましい。

[0089] （極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位）

化合物Ａがポリマーである場合、ポリマーは、更に極性基（例えば、アルカリ可溶性基、水酸基、シアノ基等）を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を含んでいてもよい。このような繰り返し単位としては、一般式（ＩＶ）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0090] [化17]



(IV)

[0091] 上記一般式（ＩＶ）中、R_5は少なくとも一つの環状構造を有し、極性基を有さない炭化水素基を表す。

[0092] Ｒａは、水素原子、アルキル基、又は、$-CH_2-O-Ra_2$基を表す。式中、Ra_2は、水素原子、アルキル基、又は、アシル基を表す。Ｒａは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、又は、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、又は、メチル基がより好ましい。

[0093] R_5が有する環状構造には、単環式炭化水素基又は多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキ

シル基、シクロヘプチル基、及び、シクロオクチル基等の炭素数３～１２のシクロアルキル基、並びに、シクロヘキセニル基等の炭素数３～１２のシクロアルケニル基が挙げられる。単環式炭化水素基としては、炭素数３～７の単環式炭化水素基が好ましく、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基がより好ましい。

[0094] 多環式炭化水素基としては、環集合炭化水素基、及び、架橋環式炭化水素基が挙げられる。環集合炭化水素基としては、例えば、ビシクロヘキシル基、及び、パーヒドロナフタレニル基等が挙げられる。架橋環式炭化水素環としては、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、及び、ビシクロオクタン環（ビシクロ［２．２．２］オクタン環、ビシクロ［３．２．１］オクタン環等）等の２環式炭化水素環、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン、及び、トリシクロ［４．３．１．$1^{2,5}$］ウンデカン環等の３環式炭化水素環、並びに、テトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］ドデカン、及び、パーヒドロ－１，４－メタノ－５，８－メタノナフタレン環等の４環式炭化水素環等が挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン（デカリン）、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、及び、パーヒドロフェナレン環等の５～８員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

[0095] これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、水素原子が置換基で置換された水酸基、及び、水素原子が置換基で置換されたアミノ基等が挙げられる。

[0096] 極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位の具体例としては、例えば、米国公開特許２０１２／０１３５３４８号公報の段落０３５４に開示された繰り返し単位が挙げられる。

[0097] ポリマーが極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有する場合、その含有量は特に制限されないが、ポリマー

中の全繰り返し単位に対して、５～５０モル％が好ましく、５～４０モル％がより好ましい。

ポリマー中には、極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位が１種のみ含まれていてもよいし、２種以上含まれていてもよい。ポリマーが極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を２種類以上含む場合は、合計の含有量が上述の範囲となることが好ましい。

[0098] （その他の繰り返し単位）

化合物Ａがポリマーである場合、ポリマーは、上記の繰り返し単位以外に、ドライエッチング耐性、標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、解像力、耐熱性、及び、感度等を調節する目的で様々な繰り返し単位を含んでいてもよい。

例えば、後述する単量体に相当する繰り返し単位が挙げられる。

単量体として、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、及び、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を１個有する化合物等が挙げられる。

[0099] レジスト膜がＡｒＦ露光用であるとき、ＡｒＦ光への透明性の点から、ポリマーは芳香族基を有さないことが好ましく、ポリマーは単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

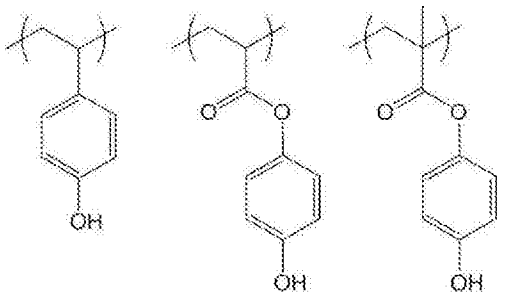
なお、ポリマーは、後述する疎水性樹脂との相溶性の観点から、フッ素原子及びケイ素原子のいずれも有しないことが好ましい。

[0100] ポリマーは、繰り返し単位のすべてが（メタ）アクリレート系繰り返し単位で構成されていることが好ましい。この場合、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位とアクリレート系繰り返し単位とによるもの、のいずれでも用いることができる。なかでも、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単

位の５０モル％以下であることが好ましい。

[0101] ＫｒＦエキシマレーザー光、電子線、Ｘ線、又は、波長５０ｎｍ以下の高エネルギー光線（ＥＵＶ等）をレジスト膜に照射する場合には、ポリマーは、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。フェノール性水酸基を有する繰り返し単位としては、下記に示す繰り返し単位が好ましい。

[0102] [化18]



[0103] （ポリマーの合成方法）

ポリマーは、常法に従って（例えばラジカル重合）合成できる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤とが溶解した溶液を１～１０時間かけて滴下して加える滴下重合法等が挙げられ、滴下重合法が好ましい。

[0104] ポリマーの重量平均分子量は特に制限されないが、ＧＰＣ（Gel permeation chromatography）法によりポリスチレン換算値として、１，０００～２００，０００が好ましく、２，０００超５０，０００以下がより好ましい。なかでも、５０００～３００００がさらに好ましく、１００００～２５０００が特に好ましく、１００００～２００００が最も好ましい。

ＧＰＣ法による測定においては、例えば、ＨＬＣ－８１２０（東ソー株式会社製）を用い、カラムとしてＴＳＫｇｅｌ Ｍｕｌｔｉｐｏｒｅ ＨＸＬ－Ｍ（東ソー株式会社製、７．８ｍｍＩＤ×３０．０ｃｍ）を、溶出液としてＴＨＦ（テトラヒドロフラン）を用いることができる。

[0105] ポリマーの分散度（分子量分布）は特に制限されないが、１～３が好まし

く、１～２．６がより好ましい。分子量分布の小さいポリマーほど、解像度、及び、レジスト形状が優れ、かつ、パターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

[0106] 化合物Ａは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

組成物中における化合物Ａの含有量は特に制限されないが、組成物の全固形分に対して、２０～９９質量％が好ましく、４０～９０質量％がより好ましい。

[0107] ［反応性基Ｘと反応する反応性基Ｙ又はその前駆体基を含む官能基Ｂを有する化合物Ｂ］

第１態様において、組成物は、反応性基Ｘと反応する反応性基Ｙ又はその前駆体基を含む官能基Ｂを有する化合物Ｂ（以後、単に「化合物Ｂ」とも記す。）を含む。上述したように、この化合物は上述した化合物Ａと反応して、レジスト膜のマトリックスを構成する。

[0108] 化合物Ｂは、低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。なお、低分子化合物とは分子量が２０００以下の化合物を意図し、高分子化合物とは分子量が２０００超の化合物を意図する。

なお、化合物Ｂの分子量が多分散である場合、重量平均分子量が２０００以下、又は、２０００超であるかによって、低分子化合物又は高分子化合物であるかを判断する。

また、化合物Ｂは、所定の繰り返し単位を含むポリマーであってもよい。

[0109] 化合物Ｂに含まれる反応性基Ｙの種類は特に制限されず、反応性基Ｘと反応する基であれば特に制限されない。例えば、上述した基が挙げられ、具体的には、水酸基、イソシアネート基、カルボン酸基、エポキシ基、カルボン酸無水物基、アミノ基、ビニルエーテル基、スルホン酸基、及び、上記一般式（Ａ）で表される基が挙げられる。

なかでも、態様Ａの機構の場合、反応性基Ｙとしては、ビニルエーテル基、カルボン酸基、スルホン酸基、又は、上記一般式（Ａ）で表される基が好ましい。

また、態様Ｂの機構の場合、反応性基Ｙとしては、水酸基、イソシアネート基、カルボン酸基、エポキシ基、カルボン酸無水物基、アミノ基、ビニルエーテル基、スルホン酸基、又は、上記一般式（Ａ）で表される基が好ましい。

[0110] また、反応性基Ｙの前駆体基とは、所定の処理（例えば、加熱処理）により反応性基Ｙを生じる基を意味し、例えば、ブロック化剤で保護したイソシアネート基（いわゆるブロックイソシアネート基）が挙げられる。上記以外にも、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基で保護したアミノ基が挙げられる。

[0111] 反応性基Ｙ又はその前駆体基を含む官能基Ｂとしては、反応性基Ｙ又はその前駆体基が含まれていればその構造は特に制限されないが、以下の一般式（Ｄ）で表される基が挙げられる。以下式中、＊は結合位置を表す。

一般式（Ｄ）　　Ｙ－Ｌ－＊

Ｙは、反応性基Ｙ又はその前駆体基を表す。反応性基Ｙ又はその前駆体基の定義は、上述の通りである。

Ｌは、単結合又は２価の連結基を表す。２価の連結基の定義は、上述した一般式（Ｂ）中のＬで表される２価の連結基と同義である。

[0112] なかでも、態様Ｂの機構の場合、反応性基Ｙ又はその前駆体基を含む官能基Ｂとしては、一般式（２）で表される基が好ましい。＊は、結合位置を表す。

一般式（２）　　$Y-L_A-L_D-L_B-*$

Ｙは、反応性基Ｙ又はその前駆体基を表す。反応性基Ｘ又はその前駆体基の定義は、上述の通りである。

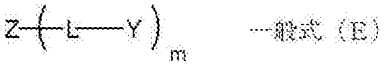
L_Dは、酸分解性基を表す。酸分解性基の定義は、上述の通りである。

L_A及びL_Bは、各々独立に、単結合又は２価の連結基を表す。２価の連結基の定義は、上述したＬで表される２価の連結基の定義と同義である。

[0113] 化合物Ｂ中における反応性基Ｙ又はその前駆体基を含む官能基Ｂの数は特に制限されないが、上述した化合物Ａとの反応性の点からは、通常、２以上であり、２～８が好ましく、２～４がより好ましい。

[0114] 化合物Ｂの好適態様としては、一般式（Ｅ）で表される化合物が挙げられる。

[0115] [化19]



一般式（Ｅ）

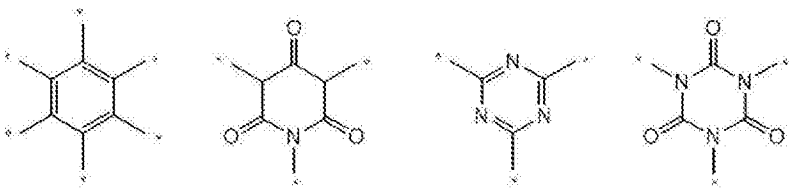
[0116] 一般式（Ｅ）中、Ｙは、反応性基Ｙ又はその前駆体基を表す。Ｌは、単結合又は２価の連結基を表す。一般式（Ｅ）中のＹ及びＬの定義は、上述した一般式（Ｄ）中のＹ及びＬの定義と同義である。Ｌは、上述した一般式（２）中の－L_A－L_D－L_B－であってもよい。

Ｚは、ｍ価の連結基を表す。ｍ価の連結基としては、例えば、炭素原子、ケイ素原子、酸素原子、窒素原子、ｍ価の脂肪族炭化水素基、ｍ価の芳香族炭化水素基、及び、ｍ価の複素環基が挙げられる。

なお、ｍ価の芳香族炭化水素基の例としては、２～６価の芳香族炭化水素基が挙げられ、例えば、一般式（Ｌ１）で表される基が挙げられる。一般式（Ｌ１）中、＊は結合位置を表し、６個の＊のうち、２～６個の＊にはＹ－Ｌ－基が結合し、残りの＊には水素原子又は有機基が結合する。例えば、３価の場合、３個の＊にＹ－Ｌ－基が結合し、残りの３個の＊には水素原子又は有機基が結合する。有機基の種類は特に制限されず、公知の基（例えば、アルキル基等）が挙げられる。

また、ｍ価の複素環基としては、一般式（Ｌ２）～一般式（Ｌ４）で表される基が挙げられる。

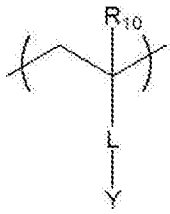
[0117] [化20]



一般式（Ｌ１） 一般式（Ｌ２） 一般式（Ｌ３） 一般式（Ｌ４）

[0118] また、上記化合物Ｂがポリマーである場合、ポリマーは、上記官能基Ｂを有する繰り返し単位を有することが好ましく、一般式（Ｆ）で表される繰り返し単位を有することがより好ましい。

[0119] [化21]



一般式（Ｆ）

[0120] 一般式（Ｆ）中、R_{10}は、水素原子又はアルキル基を表す。

Ｌは、単結合又は２価の連結基を表す。Ｌの定義は、一般式（Ｂ）中のＬの定義と同義である。Ｌは、上述した一般式（２）中の$-L_A-L_D-L_B-$であってもよい。

Ｙは、反応性基Ｙ又はその前駆体基を表す。反応性基Ｙ又はその前駆体基の定義は、上述の通りである。

[0121] ポリマー中における一般式（Ｆ）で表される繰り返し単位の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、ポリマー中の全繰り返し単位に対して、１０～１００モル％が好ましく、２０～１００モル％がより好ましい。

[0122] 化合物Ｂは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

化合物Ｂの含有量は、組成物の全固形分に対して、１０～５０質量％が好ましく、２０～４０質量％がより好ましい。

なお、上記全固形分とは、レジスト膜を構成する材料を意図し、溶媒は含まれない。

[0123] 上述した化合物Ａと化合物Ｂとの混合質量比（化合物Ａの質量／化合物Ｂの質量）は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、０．１～１０が好ましく、０．２～４がより好ましい。

[0124] ［光酸発生剤］

第１態様において、組成物は、光酸発生剤を含む。光酸発生剤とは、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を意図する。

[0125] 光酸発生剤から発生する酸の分子量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、３２０以上が好ましい。上限は特に制限されないが、１

０００以下の場合が多い。

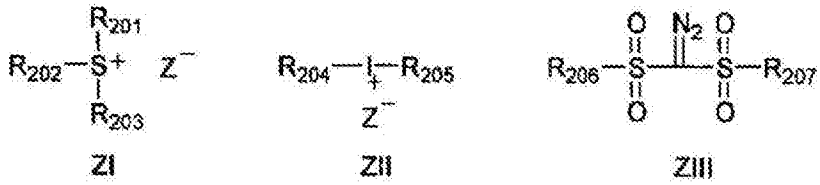
[0126] 光酸発生剤の種類は特に制限されず、公知の光酸発生剤を用いることができる。例えば、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、並びに、マイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物が挙げられる。

より具体的には、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、及び、ｏ－ニトロベンジルスルホネートが挙げられる。

更に米国特許第３，７７９，７７８号明細書、欧州特許第１２６，７１２号明細書等に記載の光により酸を発生する化合物も使用できる。

[0127] 光酸発生剤としては、一般式（ＺＩ）で表される化合物、一般式（ＺＩＩ）で表される化合物、又は、一般式（ＺＩＩＩ）で表される化合物が好ましい。

[0128] [化22]



[0129] 上記一般式（ＺＩ）中、

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

R_{201}、R_{202}及びR_{203}としての有機基の炭素数は、１～３０が好ましく、１～２０がより好ましい。

また、R_{201}～R_{203}のうち２つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、又は、カルボニル基を含んでいてもよい。R_{201}～R_{203}の内の２つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）が挙げられる。

[0130] Z^-は、非求核性アニオンを表す。

Z^-で表される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、及び、トリス（アルキルスルホニル）メチルアニオンが挙げられる。

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。

[0131] 一般式（ＺＩ）で表される化合物としては、以下に説明する化合物（ＺＩ－１）、化合物（ＺＩ－２）、又は、化合物（ＺＩ－３）が好ましい。

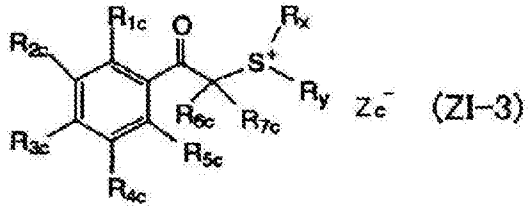
化合物（ＺＩ－１）は、上記一般式（ＺＩ）のR_{201}～R_{203}の少なくとも１つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

[0132] 次に、化合物（ＺＩ－２）について説明する。

化合物（ＺＩ－２）は、一般式（ＺＩ）におけるR_{201}～R_{203}が、各々独立に、芳香環を有さない有機基を表す化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含む芳香族環も包含するものである。

[0133] 化合物（ＺＩ－３）とは、以下の一般式（ＺＩ－３）で表される化合物であり、フェナシルスルフォニウム塩構造を含む化合物である。

[0134] [化23]



[0135] 一般式（ＺＩ－３）中、

R_{1c}～R_{5c}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を表す。

R_{6c}及びR_{7c}は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_x及びR_yは、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリル基又

はビニル基を表す。

[0136] R_{1c}～R_{5c}中のいずれか２つ以上、R_{6c}とR_{7c}、及び、R_xとR_yは、それぞれ結合して環構造を形成してもよく、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、又は、アミド結合を含んでいてもよい。R_{1c}～R_{5c}中のいずれか２つ以上、R_{6c}とR_{7c}、及び、R_xとR_yが結合して形成する基としては、例えば、ブチレン基及びペンチレン基が挙げられる。

Zc^-は、非求核性アニオンを表し、一般式（ＺＩ）におけるZ^-と同様の非求核性アニオンが挙げられる。

[0137] 一般式（ＺＩＩ）、（ＺＩＩＩ）中、

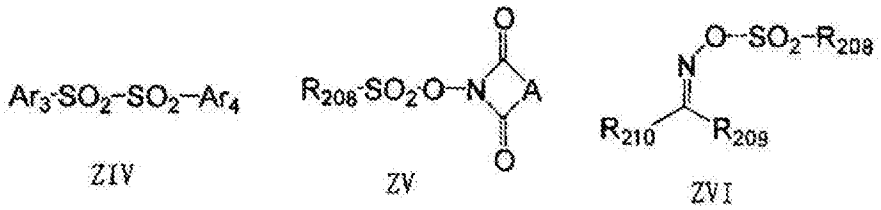
R_{204}～R_{207}は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_{204}～R_{207}のアリール基としては、フェニル基又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。R_{204}～R_{207}のアリール基は、酸素原子、窒素原子、又は、硫黄原子等を含む複素環構造を含むアリール基であってもよい。複素環構造を含むアリール基としては、例えば、ピロール残基（ピロールから水素原子が１個失われることによって形成される基）、フラン残基（フランから水素原子が１個失われることによって形成される基）、チオフェン残基（チオフェンから水素原子が１個失われることによって形成される基）、インドール残基（インドールから水素原子が１個失われることによって形成される基）、ベンゾフラン残基（ベンゾフランから水素原子が１個失われることによって形成される基）、及び、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）等が挙げられる。

[0138] Zc^-は、非求核性アニオンを表し、一般式（ＺＩ）におけるZ^-の非求核性アニオンと同様のものが挙げられる。

光酸発生剤として、更に、下記一般式（ＺＩＶ）で表される化合物、一般式（ＺＶ）で表される化合物、又は、一般式（ＺＶＩ）で表される化合物が挙げられる。

[0139] [化24]



ZIV ZV ZVI

[0140] 一般式（ＺＩＶ）～（ＺＶＩ）中、

Ar_3及びAr_4は、各々独立に、アリール基を表す。

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

Ａは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

[0141] 光酸発生剤としては、一般式（ＺＩ）～（ＺＩＩＩ）で表される化合物が好ましい。

また、光酸発生剤としては、スルホン酸基又はイミド基を１つ含む酸を発生する化合物が好ましく、１価のパーフルオロアルカンスルホン酸を発生する化合物、１価のフッ素原子若しくはフッ素原子を含む基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物、又は、１価のフッ素原子若しくはフッ素原子を含む基で置換されたイミド酸を発生する化合物がより好ましい。

[0142] 光酸発生剤は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

組成物中における光酸発生剤の含有量は特に制限されないが、通常、組成物中の全固形分に対して、通常、１質量％以上の場合が多く、本発明の効果がより優れる点で、５質量％以上が好ましく、１０質量％以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、４０質量％以下が好ましく、３０質量％以下がより好ましい。

[0143] ［他の成分（任意成分）］

上記組成物は、上述した化合物Ａ、化合物Ｂ、及び、光酸発生剤以外の他の成分を含んでいてもよい。例えば、他の成分としては、主に、酸拡散制御剤、疎水性樹脂、溶媒、及び、界面活性剤等が挙げられる。

以下、これらの化合物について詳述する。

[0144] （酸拡散制御剤）

本発明の組成物は、酸拡散制御剤を更に含んでいてもよい。酸拡散制御剤は、露光により光酸発生剤から生じた酸をトラップするクエンチャーとして作用し、レジスト膜中における酸の拡散現象を制御する役割を果たす。

なお、官能基Ａ又は官能基Ｂに該当する基を複数有する化合物は、酸拡散制御剤には含まれない。

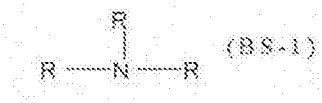
[0145] 酸拡散制御剤は、例えば、塩基性化合物であってもよい。塩基性化合物は、好ましくは、フェノールと比較して塩基性がより強い化合物である。また、この塩基性化合物は、有機塩基性化合物であることが好ましく、含窒素塩基性化合物であることがより好ましい。使用可能な含窒素塩基性化合物は特に制限されないが、例えば、以下の（１）～（５）に分類される化合物を用いることができる。

また、本発明の組成物は、他の形態において、酸拡散制御剤として、例えば、以下の（６）に分類されるイオン性化合物を含んでもよい。

[0146] （１）親水性官能基を有する塩基性化合物（Ｃ１）

親水性官能基を有する塩基性化合物（Ｃ１）は、下記一般式（ＢＳ－１）で表される化合物であることが好ましい。

[0147] [化25]



[0148] 一般式（ＢＳ－１）中、

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

[0149] Ｒとしてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、水素原子が置換基により置換されていてもよい。この置換基としては、

例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、水酸基、カルボン酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、及び、アルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。また、アルキル基には、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、及び、これらの組み合わせが含まれていてもよい。

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

また、Ｒのうち２つが互いに結合して環を形成してもよい。形成された環には、置換基（例えば、水酸基）が置換していてもよい。

[0150] （２）含窒素複素環構造を有する化合物

含窒素複素環構造を有する化合物中の含窒素複素環は、芳香族性を有していてもよく、芳香族性を有していなくてもよい。また、含窒素複素環は、窒素原子を複数有していてもよい。更に、含窒素複素環は、窒素原子以外のヘテロ原子を含有していてもよい。含窒素複素環構造を有する化合物としては、例えば、イミダゾール構造を有する化合物（２－フェニルベンゾイミダゾール、２，４，５－トリフェニルイミダゾール、２－フェニルベンズイミダゾール等）、ピペリジン構造を有する化合物〔Ｎ－ヒドロキシエチルピペリジン及びビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）セバケート等〕、ピリジン構造を有する化合物（４－ジメチルアミノピリジン等）、及び、アンチピリン構造を有する化合物（アンチピリン及びヒドロキシアンチピリン等）が挙げられる。

[0151] また、含窒素複素環構造を有する化合物としては、環構造を２つ以上有する化合物も好適に用いられる。具体的には、例えば、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］ノナ－５－エン、及び、１，８－ジアザビシクロ〔５．４．０〕－ウンデカ－７－エンが挙げられる。

[0152] （３）フェノキシ基を有するアミン化合物

フェノキシ基を有するアミン化合物とは、アミン化合物が含んでいるアルキル基の窒素原子と反対側の末端にフェノキシ基を有する化合物である。フ

ェノキシ基は、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、アリール基、アラルキル基、アシロキシ基、及び、アリールオキシ基等の置換基を有していてもよい。

[0153] フェノキシ基を有するアミン化合物は、フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも１つのオキシアルキレン鎖を有することが好ましい。１分子中のオキシアルキレン鎖の数は、好ましくは３～９個、より好ましくは４～６個である。オキシアルキレン鎖の中でも－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｏ－が好ましい。

[0154] フェノキシ基を有するアミン化合物としては、具体例としては、２－［２－｛２－（２，２－ジメトキシ－フェノキシエトキシ）エチル｝－ビス－（２－メトキシエチル）］－アミン、及び、ＵＳ２００７／０２２４５３９Ａ１号明細書の段落００６６に例示されている化合物（Ｃ１－１）～（Ｃ３－３）が挙げられる。

[0155] （４）アンモニウム塩

塩基性化合物として、アンモニウム塩も適宜用いることができる。

アンモニウム塩のアニオンとしては、例えば、ハライド、スルホネート、ボレート、及び、フォスフェートが挙げられる。なかでも、ハライド、又は、スルホネートが好ましい。

[0156] ハライドとしては、クロライド、ブロマイド、又は、アイオダイドが好ましい。

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

[0157] アルキルスルホネートに含まれるアルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アルコキシ基、アシル基、及び、アリール基が挙げられる。アルキルスルホネートとして、具体的には、メタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、ベンジルス

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

[0158] アリールスルホネートに含まれるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、及び、アントリル基が挙げられる。これらアリール基は、置換基を有していてもよい。

[0159] このアンモニウム塩は、ヒドロキシド、又は、カルボキシレートであってもよい。この場合、このアンモニウム塩は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、及び、テトラ－（ｎ－ブチル）アンモニウムヒドロキシド等の炭素数１～８のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドであることが好ましい。

[0160] （５）プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又は、プロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物（ＰＡ）

本発明の組成物は、塩基性化合物として、プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又は、プロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物（以下、化合物（ＰＡ）とも記す。）を更に含んでいてもよい。

[0161] プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基又は電子を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基、又は、π共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基を意味する。π共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子とは、例えば、下記一般式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0162] [化26]

[0163] プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラ

ウンエーテル構造、アザクラウンエーテル構造、第１～３級アミン構造、ピリジン構造、イミダゾール構造、及び、ピラジン構造等が挙げられる。

[0164] 化合物（ＰＡ）は、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又は、プロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する。ここで、プロトンアクセプター性の低下、消失、又は、プロトンアクセプター性から酸性への変化とは、プロトンアクセプター性官能基にプロトンが付加することに起因するプロトンアクセプター性の変化である。具体的には、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物（ＰＡ）とプロトンとからプロトン付加体が生成するとき、その化学平衡に於ける平衡定数が減少することを意味する。

[0165] プロトンアクセプター性は、ｐＨ測定を行うことによって確認できる。

[0166] 化合物（ＰＡ）は、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する上記プロトン付加体として、例えば、下記一般式（ＰＡ－１）で表される化合物を発生する。一般式（ＰＡ－１）で表される化合物は、プロトンアクセプター性官能基とともに酸性基を有することにより、化合物（ＰＡ）に比べてプロトンアクセプター性が低下、消失、又は、プロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物である。

[0167] [化27]

[0168] 一般式（ＰＡ－１）中、

Ｑは、－ＳＯ$_3$Ｈ、－ＣＯ$_2$Ｈ、又は－Ｘ$_1$ＮＨＸ$_2$Ｒ$_f$を表す。ここで、Ｒ$_f$は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、Ｘ$_1$及びＸ$_2$は各々独立に、－ＳＯ$_2$－又は－ＣＯ－を表わす。

Ａは、単結合又は２価の連結基を表す。

Ｘは、－ＳＯ$_2$－又は－ＣＯ－を表す。

ｎは、０又は１を表す。

Ｂは、単結合、酸素原子、又は、－Ｎ（Ｒｘ）Ｒｙ－を表す。Ｒｘは、水素原子又は１価の有機基を表し、Ｒｙは単結合又は２価の有機基を表す。Ｒ

ｘは、Ｒｙと結合して環を形成してもよく、又は、Ｒと結合して環を形成してもよい。

Ｒは、プロトンアクセプター性官能基を有する１価の有機基を表す。

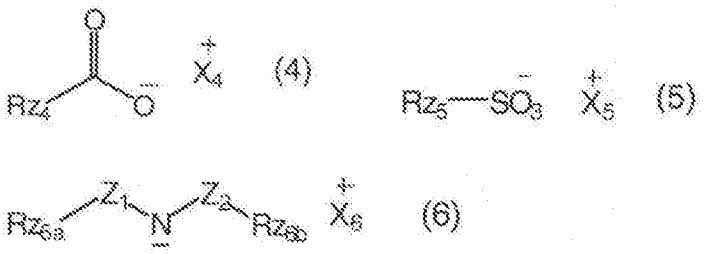
[0169] また、一般式（ＰＡ－１）で表される化合物を発生する化合物以外の化合物（ＰＡ）も適宜選択可能である。例えば、イオン性化合物であって、カチオン部にプロトンアクセプター部位を有する化合物を用いてもよい。

[0170] （６）イオン性化合物

本発明の組成物は、酸発生剤に対して相対的に弱酸となるイオン性化合物を含有できる。イオン性化合物としてはオニウム塩が好ましい。活性光線性又は放射線の照射により酸発生剤から生じた酸が未反応の弱酸アニオンを有するオニウム塩と衝突すると、塩交換により弱酸を放出して強酸アニオンを有するオニウム塩を生じる。この過程で強酸がより触媒能の低い弱酸に交換されるため、見かけ上、酸が失活して酸拡散の制御を行うことができる。

[0171] 酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩としては、下記一般式（４）～（６）で表される化合物が好ましい。

[0172] [化28]



[0173] 以下に、一般式（４）について説明する。

X_4^+は、カチオンを表す。

Rz_4は、環式基、アルキル基、又は、アルケニル基を表す。Rz_4の環式基、アルキル基、及び、アルケニル基は、各々、置換基（例えば、水酸基）を有していてもよい。

[0174] X_4^+のカチオンとしては、例えば、スルホニウムカチオン、又は、ヨードニウムカチオンが挙げられる。

Rz_4の環式基としては、例えば、アリール基及びシクロアルキル基が挙げ

られる。Rz_4の環式基は、単環であっても、多環であってもよい。

Rz_4のアルキル基の炭素数は、１～３０が好ましく、３～１０がより好ましい。

Rz_4のアルケニル基としては、例えば、炭素数２～１０であるアルケニル基が挙げられ、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。Rz_4のアルケニル基は、炭素数が２～４の直鎖状アルケニル基が好ましい。

[0175] 一般式（４）で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開２０１２－２４２７９９号公報の段落０１９８に例示された構造が挙げられる。

[0176] 以下に、一般式（５）について説明する。

X_5^+は、カチオンを表す。

Rz_5は、環式基、アルキル基、又は、アルケニル基を表す。Rz_5の環式基、アルキル基、及び、アルケニル基は、各々、置換基を有していてもよい。ただし、Ｓ原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子が結合していないものとする。

[0177] X_5^+のカチオンとしては、例えば、スルホニウムカチオン、又は、ヨードニウムカチオンが挙げられる。

Rz_5の環式基としては、例えば、アリール基、及び、シクロアルキル基が挙げられる。Rz_5の環式基は、単環であっても、多環であってもよい。

Rz_5のアルキル基の炭素数は、１～３０が好ましく、３～１０がより好ましい。

Rz_5のアルケニル基としては、例えば、炭素数２～１０であるアルケニル基が挙げられ、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。Rz_5のアルケニル基としては、炭素数が２～４の直鎖状アルケニル基が好ましい。

[0178] 一般式（５）で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開２０１２－２４２７９９号公報の段落０２０１に例示された構造が挙げられる。

[0179] 以下に、一般式（６）について説明する。

X_6^+は、カチオンを表す。

Rz_{6a}及びRz_{6b}は、各々独立に、環式基、アルキル基、又は、アルケニル基を表す。Rz_{6a}及びRz_{6b}の環式基、アルキル基、及び、アルケニル基は、各々、置換基（例えば、ハロゲン原子）を有していてもよい。

Z_1及びZ_2は、各々独立に、単結合又は２価の連結基を表す。ただし、Z_1及びZ_2がともに－SO_2－である場合を除く。

[0180] X_6^+のカチオンとしては、例えば、スルホニウムカチオン、又は、ヨードニウムカチオンが挙げられる。

[0181] Rz_{6a}及びRz_{6b}の環式基としては、例えば、アリール基及びシクロアルキル基が挙げられる。Rz_{6a}及びRz_{6b}の環式基は、単環であっても、多環であってもよい。

Rz_{6a}及びRz_{6b}のアルキル基の炭素数は、１～３０が好ましく、３～１０がより好ましい。

[0182] Rz_{6a}及びRz_{6b}のアルケニル基としては、例えば、炭素数２～１０であるアルケニル基が挙げられ、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。Rz_{6a}及びRz_{6b}のアルケニル基としては、炭素数が２～４の直鎖状アルケニル基が好ましい。

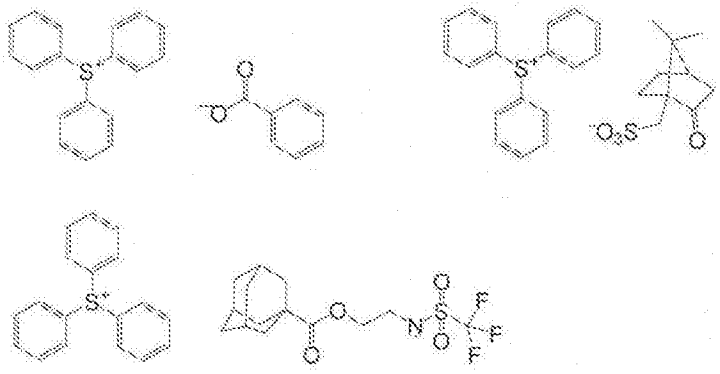
[0183] Z_1及びZ_2の２価の連結基としては、例えば、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基（脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基）、及び、ヘテロ原子を含む２価の連結基等が挙げられる。また、Z_1及びZ_2の２価の連結基は、－SO_2－、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、アルキレン基又はこれらの組み合わせであることが好ましい。アルキレン基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基であることが好ましく、メチレン基又はエチレン基であることがより好ましい。

[0184] 一般式（６）で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開２０１２－２４２７９９号公報の段落０２０９及び０２１０に例示された構造が挙げられる。

[0185] 以下に一般式（４）～（６）で表される化合物の具体例を示すが、これら

に制限されるものではない。

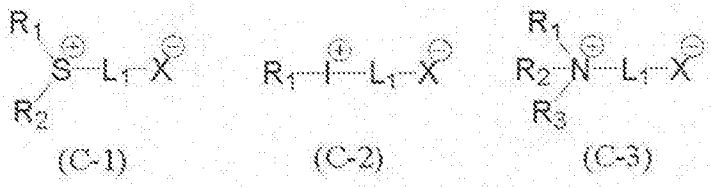
[0186] [化29]



[0187] 酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩は、（Ｃ）カチオン部位とアニオン部位を同一分子内に有し、かつ、上記カチオン部位とアニオン部位が共有結合により連結している化合物（以下、「化合物（ＣＡ）」とも記す。）であってもよい。

[0188] 化合物（ＣＡ）は、下記一般式（Ｃ－１）～（Ｃ－３）のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

[0189] [化30]



[0190] 一般式（Ｃ－１）～（Ｃ－３）中、

R_1、R_2、R_3は、炭素数１以上の置換基を表す。

L_1は、カチオン部位とアニオン部位を連結する２価の連結基又は単結合を表す。

$-X^-$は、$-COO^-$、$-SO_3^-$、$-SO_2^-$、及び、$-N^--R_4$から選択されるアニオン部位を表す。R_4は、隣接する窒素原子との連結部位に、カルボニル基：－Ｃ（＝Ｏ）－、スルホニル基：$-S(=O)_2-$、又は、スルフィニル基：－Ｓ（＝Ｏ）－を有する１価の置換基を表す。

R_1、R_2、R_3、R_4、及び、L_1は、互いに結合して環構造を形成してもよ

い。また、（Ｃ－３）において、R_1～R_3のうち２つを合わせて、窒素原子と２重結合を形成してもよい。

[0191] R_1～R_3における炭素数１以上の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、シクロアルキルアミノカルボニル基、及び、アリールアミノカルボニル基等が挙げられ、アルキル基、シクロアルキル基、又は、アリール基が好ましい。

[0192] ２価の連結基としてのL_1は、直鎖状若しくは分岐鎖状アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、及びこれらの２種以上を組み合わせた基等が挙げられる。L_1は、アルキレン基、アリーレン基、エーテル結合、エステル結合、及びこれらの２種以上を組み合わせた基であることが好ましい。

[0193] 一般式（Ｃ－１）で表される化合物の好ましい例としては、特開２０１３－６８２７号公報の段落００３７～００３９及び特開２０１３－８０２０号公報の段落００２７～００２９に例示された化合物が挙げられる。

一般式（Ｃ－２）で表される化合物の好ましい例としては、特開２０１２－１８９９７７号公報の段落００１２～００１３に例示された化合物が挙げられる。

一般式（Ｃ－３）で表される化合物の好ましい例としては、特開２０１２－２５２１２４号公報の段落００２９～００３１に例示された化合物が挙げられる。

[0194] その他、本発明の組成物に使用可能な酸拡散制御剤としては、特開２００２－３６３１４６号公報の実施例で合成されている化合物、及び、特開２００７－２９８５６９号公報の段落０１０８に記載の化合物等が挙げられる。

[0195] 酸拡散制御剤として、感光性の塩基性化合物を用いてもよい。感光性の塩基性化合物としては、例えば、特表２００３－５２４７９９号公報、及び、

Ｊ．Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ＆Ｔｅｃｈ．　Ｖｏｌ．８，Ｐ．５４３－５５３（１９９５）等に記載の化合物を用いることができる。

[0196] 酸拡散制御剤の分子量は、通常は１００～１５００であり、１５０～１３００が好ましく、２００～１０００がより好ましい。

[0197] 酸拡散制御剤は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

本発明の組成物が酸拡散制御剤を含んでいる場合、その含有量は、組成物の全固形分に対して、０．０１～３０質量％が好ましく、０．１～２０質量％がより好ましい。

[0198] 光酸発生剤に対する酸拡散制御剤のモル比は特に制限されないが、０．０５以上が好ましい。上限は特に制限されないが、２以下の場合が多く、１以下が好ましい。上記範囲内であれば、パターンとして残存させたい微小露光領域に発生した酸を効率的にトラップし不適な反応の進行を抑制できるとともに、酸を過剰にトラップして低感度化する現象も抑制できる。

[0199] （疎水性樹脂）

本発明の組成物は、疎水性樹脂を含んでいてもよい。疎水性樹脂は、フッ素原子及びケイ素原子の少なくともいずれかを有していることが好ましい。なお、疎水性樹脂は、上記化合物Ａ及び化合物Ｂとは異なる成分である。

疎水性樹脂におけるフッ素原子及びケイ素原子の少なくともいずれかは、樹脂の主鎖中に含まれていてもよく、側鎖中に含まれていてもよい。

[0200] 疎水性樹脂がフッ素原子を含んでいる場合、疎水性樹脂は、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基を有することが好ましい。

[0201] フッ素原子を有するアルキル基は、少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であり、炭素数１～１０が好ましく、炭素数１～４がより好ましい。なお、フッ素原子を有する基は、更に他の置換基を有していてもよい。

[0202] フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換された単環又は多環のシクロアルキル基である。なお、フッ素原子を有するシクロアルキル基は、更に他の置換基を有していてもよい。

[0203] フッ素原子を有するアリール基としては、フェニル基、及び、ナフチル基等のアリール基の少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換された基である。なお、フッ素原子を有するアリール基は、更に他の置換基を有していてもよい。

[0204] 疎水性樹脂の好ましい例としては、特開２０１２－０９３７３３号公報の段落０２９９～０４９１に記載された疎水性樹脂が挙げられる。

[0205] 本発明の組成物は、疎水性樹脂を含むことにより、組成物から形成された膜の表層に疎水性樹脂が偏在化し、液浸媒体が水の場合、水に対する膜表面の後退接触角を向上させ、液浸水追随性を向上させることができる。

[0206] 疎水性樹脂がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有量は、疎水性樹脂の全質量に対し、５～８０質量％であることが好ましく、１０～８０質量％であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂中の全繰り返し単位に対して、１０～１００質量％であることが好ましく、３０～１００質量％であることがより好ましい。

[0207] 疎水性樹脂がケイ素原子を有する場合、ケイ素原子の含有量は、疎水性樹脂の全質量に対し、２～５０質量％であることが好ましく、２～３０質量％であることがより好ましい。また、ケイ素原子を含む繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂の全繰り返し単位に対して、１０～９０質量％であることが好ましく、２０～８０質量％であることがより好ましい。

[0208] 疎水性樹脂の重量平均分子量は特に制限されないが、１，０００～１００，０００が好ましく、２，０００～５０，０００がより好ましく、３，０００～３０，０００が更に好ましい。ここで、疎水性樹脂の重量平均分子量は、ＧＰＣ（キャリア：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ））によって測定したポリスチレン換算分子量を示す。

[0209] 疎水性樹脂は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい

。

組成物中の疎水性樹脂の含有量は、レジスト膜の後退接触角が上記範囲になるよう適宜調整できるが、組成物の全固形分に対して、０．０１～２０質量％が好ましく、０．１～１５質量％がより好ましい。

[0210] （溶剤）

本発明の組成物は、溶剤を含んでいてもよい。

溶剤としては、典型的には、有機溶剤を使用する。この有機溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数４～１０）、環を含有していてもよいモノケトン化合物（好ましくは炭素数４～１０）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、及び、ピルビン酸アルキルが挙げられる。

[0211] 溶剤は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

本発明の組成物中における溶剤の含有量は、特に制限されない。なかでも、組成物の全固形分濃度は、０．５～５０質量％が好ましく、０．５～３０質量％がより好ましく、１．０～２０質量％が更に好ましい。

[0212] （界面活性剤）

本発明の組成物は、更に界面活性剤を含んでいてもよい。組成物が界面活性剤を含有する場合、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、及び、フッ素原子とケイ素原子の両方を有する界面活性剤のいずれか、又は、２種以上を含有することが好ましい。

[0213] フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、米国特許出願公開第２００８／０２４８４２５号明細書の［０２７６］に記載の界面活性剤が挙げられ、例えば、エフトップＥＦ３０１、ＥＦ３０３、(新秋田化成(株)製)、フロラードＦＣ４３０、４３１、４４３０(住友スリーエム(株)製)、メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｆ１７６、Ｆ１８９、Ｆ１１３、Ｆ１１０、Ｆ１７７、Ｆ１２０、Ｒ０８（大日本インキ化学工業（株）製）、サーフロン

Ｓ－３８２、ＳＣ１０１、１０２、１０３、１０４、１０５、１０６（旭硝子（株）製）、トロイゾルＳ－３６６（トロイケミカル（株）製）、ＧＦ－３００、ＧＦ－１５０（東亞合成化学（株）製）、サーフロンＳ－３９３（セイミケミカル（株）製）、エフトップＥＦ１２１、ＥＦ１２２Ａ、ＥＦ１２２Ｂ、ＲＦ１２２Ｃ、ＥＦ１２５Ｍ、ＥＦ１３５Ｍ、ＥＦ３５１、ＥＦ３５２、ＥＦ８０１、ＥＦ８０２、ＥＦ６０１（（株）ジェムコ製）、ＰＦ６３６、ＰＦ６５６、ＰＦ６３２０、ＰＦ６５２０（ＯＭＮＯＶＡ社製）、ＦＴＸ－２０４Ｇ、２０８Ｇ、２１８Ｇ、２３０Ｇ、２０４Ｄ、２０８Ｄ、２１２Ｄ、２１８Ｄ、及び、２２２Ｄ（（株）ネオス製）等が挙げられる。

また、ポリシロキサンポリマーＫＰ－３４１（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として挙げられる。

[0214] 例えば、市販の界面活性剤として、メガファックＦ１７８、Ｆ－４７０、Ｆ－４７３、Ｆ－４７５、Ｆ－４７６、Ｆ－４７２（大日本インキ化学工業（株）製）、C_6F_{13}基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、及び、C_3F_7基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体等が挙げられる。

[0215] また、本発明では、米国特許出願公開第２００８／０２４８４２５号明細書の段落０２８０に記載の、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。

[0216] 界面活性剤は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

界面活性剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、０～２質量％が好ましく、０～１．５質量％がより好ましい。

[0217] 本発明の組成物は、必要に応じて更に、カルボン酸オニウム塩、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する分子量３０００以下

の溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び、現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量１０００以下のフェノール化合物、カルボン酸基を有する脂環族、又は脂肪族化合物）等を含んでいてもよい。

[0218] なお、上記組成物が上述した態様Ｂの機構を示す場合、以下の要件１及び要件２の少なくとも一方を満たすことが好ましい。

要件１：官能基Ａが一般式（１）で表される基である。

一般式（１） Ｘ－L_A－L_D－L_B－＊要件２：官能基Ｂが一般式（２）で表される基である。

一般式（２） Ｙ－L_A－L_D－L_B－＊

上記一般式（１）及び一般式（２）中の各基の定義は、上述した通りである。

[0219] また、上記組成物が上述した態様Ｃの機構を示す場合、上記要件１及び要件２の少なくとも一方を満たしつつ、かつ、反応性基Ｘ及び反応性基Ｙの一方がビニルエーテル基（CH_2＝ＣＨ－Ｏ－）であり、他方がカルボン酸基、スルホン酸基、又は、上記一般式（Ａ）で表される基である組み合わせが好ましい。

[0220] ＜第２態様＞

本発明の組成物の第２態様は、反応性基Ｘ又はその前駆体基を含む官能基Ａを複数有する化合物Ａと、反応性基Ｘと反応する反応性基Ｙ又はその前駆体基を含む官能基Ｂを複数有する化合物Ｂとを含み、化合物Ａ及び化合物Ｂの少なくとも一方が更に光酸発生基を有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト膜において、反応性基Ｘと反応性基Ｙとが反応して結合が形成されて、官能基Ａ由来の構造及び官能基Ｂ由来の構造を含む架橋部位が形成され、レジスト膜に露光処理が施された際には、露光部において、光酸発生基より発生する酸によって架橋部位が切断される、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物で

ある。

この第２態様も、上述した第１態様と同様の機構により、所望の効果を奏する。つまり、化合物Ａと化合物Ｂとの間で架橋部位が形成されることにより現像液に対してレジスト膜が不溶となり、露光処理によって発生する酸によって架橋部位が切断されて現像液に対してレジスト膜が可溶となる。

第２態様と第１態様との相違点としては、第１態様においては光酸発生剤が組成物に含まれるのに対して、第２態様においては光酸発生基が化合物Ａ及び化合物Ｂの少なくとも一方に含まれる。つまり、第２態様においては、第１態様の光酸発生剤を光酸発生基に変更した以外は、第１態様と同様の構成を有する。

以下では、第１態様との相違点である光酸発生基に関して、主に、説明する。

[0221] 第２態様においては、化合物Ａ及び化合物Ｂの少なくとも一方が、更に光酸発生基を有する。ここで、光酸発生基とは、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基であり、例えば、光酸発生剤から任意の少なくとも１個の水素原子を除いた基が挙げられる。光酸発生剤の種類としては、第１態様で述べたものが例示される。より具体的には、光酸発生基としては、光酸発生剤のカチオン部から任意の少なくとも１個の水素原子を除いた基が挙げられる。

例えば、化合物Ａが光酸発生基を有する場合、化合物Ａは光酸発生基を有する繰り返し単位を有するポリマーであってもよい。また、化合物Ｂが光酸発生基を有する場合、上述した光酸発生剤（特に、カチオン部）から少なくとも２個の水素原子を除き、その水素原子を除いた部分に官能基Ｂを導入した化合物（言い換えれば、官能基Ｂを複数有する光酸発生剤（好ましくは、カチオン部とアニオン部からなる光酸発生剤であって、カチオン部に官能基Ｂを複数有する光酸発生剤））であってもよい。

[0222] 第２態様において、光酸発生基の含有量は特に制限されないが、組成物中の全固形分に対して、通常、１質量％以上の場合が多く、本発明の効果がよ

り優れる点で、５質量％以上が好ましく、１０質量％以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、４０質量％以下が好ましく、３０質量％以下がより好ましい。

また、第２態様において、光酸発生基のモル量に対する酸拡散制御剤のモル量の比は特に制限されないが、０．０５以上が好ましい。上限は特に制限されないが、２以下の場合が多く、１以下が好ましい。上記範囲内であれば、パターンとして残存させたい微小露光領域に発生した酸を効率的にトラップし不適な反応の進行を抑制できるとともに、酸を過剰にトラップして低感度化する現象も抑制することができる。

[0223] なお、上述したように、第２態様においては、第１態様の光酸発生剤を光酸発生基に変更した以外は、第１態様と同様の構成を有する。つまり、第２態様の組成物においては、第１態様の組成物に含まれていてもよい［他の成分（任意成分）］が含まれていてもよい。

また、上記組成物が上述した態様Ｂの機構を示す場合、上述した要件１及び要件２の少なくとも一方を満たすことが好ましい。

また、上記組成物が上述した態様Ｃの機構を示す場合、上記要件１及び要件２の少なくとも一方を満たしつつ、かつ、反応性基Ｘ及び反応性基Ｙの一方がビニルエーテル基（CH_2＝ＣＨ－Ｏ－）であり、他方がカルボン酸基、スルホン酸基、又は、上記一般式（Ａ）で表される基である組み合わせが好ましい。

[0224] ＜第３態様＞

本発明の組成物の第３態様は、反応性基Ｘ又はその前駆体基を含む官能基Ａを複数有し、かつ、反応性基Ｘと反応する反応性基Ｙ又はその前駆体基を含む官能基Ｂを複数有する化合物Ｃと、光酸発生剤とを含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト膜において、反応性基Ｘと反応性基Ｙとが反応して結合が形成されて、官能基Ａ由来の構造及び官能基Ｂ由来の構造を含む架橋部位が形成され、レジスト膜

に露光処理が施された際には、露光部において、光酸発生剤より発生する酸によって架橋部位が切断される、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物である。

この第３態様は、上記化合物Ａ及び上記化合物Ｂを含む第１態様及び第２態様とは異なり、官能基Ａ及び官能基Ｂを有する化合物Ｃが含まれる。

以下、一例として、化合物Ｃがポリマーの場合について説明する。化合物Ｃ中に反応性基Ｘ又はその前駆体基及び反応性基Ｙ又はその前駆体基が含まれるため、図８に示すように、レジスト膜形成時には反応性基Ｘ及び反応性基Ｙを有するポリマー間で反応が進行し架橋部位が形成される。また、レジスト膜に露光処理が施されると、図９に示すように、光酸発生基より酸が発生し、架橋部位が切断されて現像液に対してレジスト膜が可溶となる。

第３態様においては、化合物Ｃが官能基Ａ及び官能基Ｂを有する点以外は、第１態様と同様の構成を有する。

以下では、第１態様との相違点である化合物Ｃが官能基Ａ及び官能基Ｂを有する点に関して、主に、説明する。

[0225] 化合物Ｃ中に含まれる反応性基Ｘ又はその前駆体基を含む官能基Ａ、及び、反応性基Ｘと反応する反応性基Ｙ又はその前駆体基を含む官能基Ｂの定義は、第１態様で説明した定義と同義である。

[0226] 化合物Ｃは、低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。なお、低分子化合物とは分子量が２０００以下の化合物を意図し、高分子化合物とは分子量が２０００超の化合物を意図する。

なお、化合物Ｃの分子量が多分散である場合、重量平均分子量が２０００以下、又は、２０００超であるかによって、低分子化合物又は高分子化合物であるかを判断する。

また、化合物Ｃは、所定の繰り返し単位を含むポリマーであってもよい。

[0227] 化合物Ｃがポリマーである場合、ポリマーには、上述した一般式（Ｃ）で表される繰り返し単位及び一般式（Ｆ）で表される繰り返し単位が含まれていてもよい。

ポリマー中における一般式（Ｃ）で表される繰り返し単位の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、ポリマー中の全繰り返し単位に対して、１０～７０モル％が好ましく、２０～５０モル％がより好ましい。

ポリマー中における一般式（Ｆ）で表される繰り返し単位の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、ポリマー中の全繰り返し単位に対して、１０～７０モル％が好ましく、２０～５０モル％がより好ましい。

また、化合物Ｃは、第１態様で説明した、酸分解性基及び／又はアルカリ分解性基を含んでいてもよい。化合物Ｃは、上記官能基Ａ及び上記官能基Ｂ以外の酸分解性基を有することが好ましく、官能基Ａ及び官能基Ｂと、官能基Ａ及び官能基Ｂとは異なる酸分解性基と、を有することがより好ましい。

[0228] 更に、化合物Ｃがポリマーである場合、ポリマーは、第１態様で説明した、（酸分解性基を有する繰り返し単位）、（ラクトン構造を有する繰り返し単位）、（水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位）、及び、（極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位）の少なくとも１つを更に含んでいてもよい。

化合物Ｃがポリマーである場合、重量平均分子量は第１態様で説明した範囲であることが好ましい。

[0229] 化合物Ｃは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

組成物中における化合物Ｃの含有量は特に制限されないが、組成物の全固形分に対して、２０～９９質量％が好ましく、４０～９０質量％がより好ましい。

[0230] 第３態様に含まれる光酸発生剤は、第１態様に含まれる光酸発生剤と同じであり、その含有量も同じである。

[0231] なお、上述したように、第３態様の組成物においては、第１態様の組成物に含まれていてもよい［他の成分（任意成分）］が含まれていてもよい。

また、上記組成物が上述した態様Ｂの機構を示す場合、上述した要件１及

び要件２の少なくとも一方を満たすことが好ましい。

また、上記組成物が上述した態様Ｃの機構を示す場合、上記要件１及び要件２の少なくとも一方を満たしつつ、かつ、反応性基Ｘ及び反応性基Ｙの一方がビニルエーテル基（CH_2＝ＣＨ－Ｏ－）であり、他方がカルボン酸基、スルホン酸基、又は、上記一般式（Ａ）で表される基である組み合わせが好ましい。

[0232] ＜第４態様＞

本発明の組成物の第４態様は、反応性基Ｘ又はその前駆体基を含む官能基Ａを複数有し、反応性基Ｘと反応する反応性基Ｙ又はその前駆体基を含む官能基Ｂを複数有し、かつ、光酸発生基を有する化合物Ｃを含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト膜において、反応性基Ｘと反応性基Ｙとが反応して結合が形成されて、官能基Ａ由来の構造及び官能基Ｂ由来の構造を含む架橋部位が形成され、レジスト膜に露光処理が施された際には、露光部において、光酸発生基より発生する酸によって架橋部位が切断される、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物である。

第４態様と第３態様との相違点としては、第３態様においては光酸発生剤が組成物に含まれるのに対して、第４態様においては光酸発生基が化合物Ｃに含まれる。つまり、第４態様においては、第３態様の光酸発生剤を光酸発生基に変更した以外は、第３態様と同様の構成を有する。

以下では、第３態様との相違点である光酸発生基に関して、主に、説明する。

[0233] 第４態様においては、化合物Ｃが更に光酸発生基を有する。ここで、光酸発生基とは、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基であり、例えば、光酸発生剤から任意の１個の水素原子を除いた基が挙げられる。光酸発生剤の種類としては、第１態様で述べたものが例示される。

例えば、化合物Ｃが光酸発生基を有する場合、化合物Ｃは光酸発生基を有

する繰り返し単位を有するポリマーであることが好ましい。

[0234] 第４態様において、光酸発生基の含有量は特に制限されないが、組成物中の全固形分に対して、通常、１質量％以上の場合が多く、本発明の効果がより優れる点で、５質量％以上が好ましく、１０質量％以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、４０質量％以下が好ましく、３０質量％以下がより好ましい。

また、第４態様において、光酸発生基のモル量に対する酸拡散制御剤のモル量の比は特に制限されないが、０．０５以上が好ましい。上限は特に制限されないが、２以下の場合が多く、１以下が好ましい。上記範囲内であれば、上記範囲内であれば、パターンとして残存させたい微小露光領域に発生した酸を効率的にトラップし不適な反応の進行を抑制できるとともに、酸を過剰にトラップして低感度化する現象も抑制することができる。

[0235] なお、上述したように、第４態様においては、第３態様の光酸発生剤を光酸発生基に変更した以外は、第１態様と同様の構成を有する。つまり、第４態様の組成物においては、第１態様の組成物に含まれていてもよい［他の成分（任意成分）］が含まれていてもよい。

また、上記組成物が上述した態様Ｂの機構を示す場合、上述した要件１及び要件２の少なくとも一方を満たすことが好ましい。

また、上記組成物が上述した態様Ｃの機構を示す場合、上記要件１及び要件２の少なくとも一方を満たしつつ、かつ、反応性基Ｘ及び反応性基Ｙの一方がビニルエーテル基（CH_2＝ＣＨ－Ｏ－）であり、他方がカルボン酸基、スルホン酸基、又は、上記一般式（Ａ）で表される基である組み合わせが好ましい。

[0236] 上述した第１態様～第４態様の組成物は、公知の方法で製造できる。例えば、各種成分を溶剤に添加して、これらを混合する方法が挙げられる。

なお、組成物においては、ＥＵＶ光の吸収特性がより優れる点で、以下の一般式（Ｇ）で定義されるＤの値が０．１４超であることが好ましく、０．１８以上であることがより好ましい。

一般式（Ｇ）：Ｄ＝（［Ｈ］×０．０４＋［Ｃ］×１＋［Ｏ］×３．６＋［Ｆ］×５．６＋［Ｉ］×３９．５）／（［Ｈ］×１＋［Ｃ］×１２＋［Ｏ］×１６＋［Ｆ］×１９＋［Ｉ］×１２７）

[0237] 上記［Ｈ］は、組成物中の全固形分由来の水素原子の全原子（全固形分由来の全原子）に対するモル比率を表し、［Ｃ］は、組成物中の全固形分由来の炭素原子の全原子に対するモル比率を表し、［Ｏ］は組成物中の全固形分由来の酸素原子の全原子に対するモル比率を表し、［Ｆ］は組成物中の全固形分由来のフッ素原子の全原子に対するモル比率を表す。

[0238] 第１態様～第４態様の組成物は、厚膜レジスト用途へも好適に適用できる。なお、厚膜レジスト用途に適用する際には、第１態様～第４態様の組成物の固形分濃度を高くすることにより、厚みの厚いレジスト膜を容易に形成できる。

[0239] 第１態様～第４態様の組成物の粘度は特に制限されないが、厚膜用途への適用の点からは、５０～３００ｍＰａ・ｓが好ましく、５０～２５０ｍＰａ・ｓがより好ましく、５０～２００ｍＰａ・ｓが更に好ましい。

粘度が上記範囲内であれば、レジスト塗布時のノズル詰まり等の装置由来の歩留まりの低下が抑制され、かつ、塗布時の塗膜の面内均一性がより優れる。

[0240] ＜パターン形成方法＞

本発明のパターン形成方法は、上述した感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（第１態様～第４態様）を用いて実施される。

具体的には、本発明のパターン形成方法は、基板上に、上述した感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の膜（レジスト膜）を形成する工程（以下、「工程（１）」又は「膜形成工程」とも記す。）と、上記レジスト膜を露光する工程（以下、「工程（２）」又は「露光工程」とも記す。）と、活性光線又は放射線が照射された上記レジスト膜の現像を行う工程（以下、「工程（３）」又は「露光工程」とも記す。）と、を有する。

以下に、各工程について詳細に説明する。

[0241] ［工程（１）：膜形成工程］

工程（１）の手順は特に制限されないが、本発明の組成物を基板上に塗布して、必要に応じて、加熱処理を施す方法（塗布法）、及び、仮支持体上でレジスト膜を形成して、基板上にレジスト膜を転写する方法等が挙げられる。なかでも、生産性に優れる点で、塗布法が好ましい。

なお、上記加熱処理の条件は特に制限されないが、加熱処理の温度は、７０～２００℃が好ましく、８０～１８０℃がより好ましい。加熱処理の時間は、３０～３００秒間が好ましく、３０～１８０秒間がより好ましい。

[0242] 上記基板としては特に制限されず、ＩＣ等の半導体の製造工程、又は、液晶若しくはサーマルヘッド等の回路基板の製造工程のほか、その他のフォトファブリケーションのリソグラフィー工程等で一般的に用いられる基板を用いることができ、その具体例としては、シリコン、SiO_2、若しくはＳｉＮ等の無機基板、又は、ＳＯＧ（Ｓｐｉｎ Ｏｎ Ｇｌａｓｓ）等の塗布系無機基板等が挙げられる。

更に、必要に応じて、レジスト膜と基板の間に反射防止膜を配置してもよい。反射防止膜としては、公知の、有機系の反射防止膜又は無機系の反射防止膜が挙げられる。

[0243] レジスト膜（感活性光線性又は感放射線性膜）の厚みは特に制限されないが、より高精度な微細パターンを形成できる点から、１～５００ｎｍが好ましく、１～１００ｎｍがより好ましい。

[0244] ［工程（２）：露光工程］

工程（２）は、工程（１）で形成されたレジスト膜に露光する（活性光線又は放射線を照射する）工程である。

露光に使用される光は特に制限されないが、例えば、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、Ｘ線、及び、電子線等が挙げられる。光としては、２５０ｎｍ以下の波長の光が好ましく、２２０ｎｍ以下の波長の光がより好ましく、１～２００ｎｍの波長の遠紫外光が更に好ましい。

[0245] より具体的には、ＫｒＦエキシマレーザー（２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシ

マレーザー（１９３ｎｍ）、F_2エキシマレーザー（１５７ｎｍ）、Ｘ線、ＥＵＶ（１３ｎｍ）、及び、電子線等が挙げられ、なかでも、ＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、ＥＵＶ又は電子線が好ましく、ＡｒＦエキシマレーザーがより好ましい。

[0246] 露光工程においては、液浸露光方法を適用できる。液浸露光方法は、位相シフト法及び変形照明法等の超解像技術と組み合わせることができる。液浸露光は、例えば、特開２０１３－２４２３９７号公報の段落０５９４～０６０１に記載された方法に従って、行うことができる。

[0247] なお、本発明の組成物を用いて形成されたレジスト膜の後退接触角が小さすぎると、液浸媒体を介して露光する場合に好適に用いることができず、かつ、水残り（ウォーターマーク）欠陥低減の効果を十分に発揮することができない場合がある。好ましい後退接触角を実現する為には、上記の疎水性樹脂を組成物に含ませることが好ましい。あるいは、レジスト膜の上層に、上記の疎水性樹脂により形成される液浸液難溶性膜（以下、「トップコート」とも記す。）を設けてもよい。疎水性樹脂を含むレジスト膜上にトップコートを設けてもよい。トップコート形成用組成物は、レジスト膜と混合せず、更にレジスト膜上層に均一に塗布できることが好ましい。

[0248] トップコートについては特に制限されず、従来公知のトップコートを、従来公知の方法によって形成できる。例えば、特開２０１４－０５９５４３号公報の段落００７２～００８２の記載に基づいて、トップコートを形成できる。

特開２０１３－６１６４８号公報に記載された塩基性化合物を含むトップコートをレジスト膜上に形成することが好ましい。

また、液浸露光方法以外によって露光を行う場合であっても、レジスト膜上にトップコートを形成してもよい。

[0249] 工程（２）の後、後述する工程（３）の前に、工程（２）で露光されたレジスト膜に加熱処理（ＰＥＢ：Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ）を施してもよい。本工程により露光部の反応が促進される。加熱処理（ＰＥＢ

）は複数回行ってもよい。

[0250] 加熱処理の温度は、７０～１５０℃が好ましく、８０～１４０℃がより好ましい。

加熱処理の時間は、３０～３００秒間が好ましく、３０～１８０秒間がより好ましい。

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

[0251] ［工程（３）：現像工程］

工程（３）は、工程（２）で露光処理が施されたレジスト膜を現像する工程である。現像工程で用いられる現像液としては特に制限されず、例えば、アルカリ現像液、及び、有機溶剤を含む現像液が挙げられる。

[0252] 工程（３）は、工程（２）で露光されたレジスト膜（活性光線又は放射線が照射されたレジスト膜）を、アルカリ現像液を用いて現像する工程であってもよい。

アルカリ現像液は、アルカリを含むアルカリ水溶液を用いることが好ましい。アルカリ水溶液の種類は特に制限されないが、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドに代表される４級アンモニウム塩、無機アルカリ、１級アミン、２級アミン、３級アミン、アルコールアミン、又は、環状アミン等を含むアルカリ水溶液が挙げられる。なかでも、アルカリ現像液は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）に代表される４級アンモニウム塩の水溶液であることが好ましい。アルカリ現像液には、アルコール類、界面活性剤等を適当量添加してもよい。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常、０．１～２０質量％である。また、アルカリ現像液のｐＨは、通常、１０．０～１５．０である。

[0253] また、工程（３）は、工程（２）で露光されたレジスト膜（活性光線又は放射線が照射されたレジスト膜）を、有機溶剤を含む現像液（以下、「有機溶剤現像液」とも記す。）を用いて現像する工程であってもよい。トップコートの剥離と現像を同時に行えるという点において、有機溶剤を含む現像液

を用いて現像することが好ましい。

[0254] 有機溶剤現像液としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、及び、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができる。

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

すなわち、有機溶剤現像液に対する有機溶剤の含有量は、現像液の全量に対して、９０～１００質量％であることが好ましく、９５～１００質量％であることがより好ましい。

[0255] 有機溶剤現像液の蒸気圧は、２０℃において、５ｋＰａ以下が好ましく、３ｋＰａ以下がより好ましく、２ｋＰａ以下が更に好ましい。有機溶剤現像液の蒸気圧を５ｋＰａ以下にすることにより、現像液の基板上又は現像カップ内での蒸発が抑制され、基板面内の温度均一性が向上し、結果として基板面内の寸法均一性が良化する。

[0256] 有機溶剤現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。

界面活性剤の含有量は、現像液の全量に対して、０．００１～５質量％が好ましく、０．００５～２質量％がより好ましく、０．０１～０．５質量％が更に好ましい。

[0257] 有機溶剤現像液は、塩基性化合物を含んでいてもよい。本発明で用いられる有機溶剤現像液が含み得る塩基性化合物の具体例及び好ましい例としては、酸拡散制御剤として前述した、組成物が含み得る塩基性化合物におけるものと同様である。

[0258] 現像方法としては、例えば、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）、及び、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）等が挙げられる。

なお、吐出される現像液の吐出圧の好適範囲、及び、現像液の吐出圧を調整する方法等については、特に制限されないが、例えば、特開２０１３－２４２３９７号公報の段落０６３１～０６３６に記載された範囲及び方法を用いることができる。

[0259] ［リンス工程］

上記パターン形成方法は、現像液を用いて現像する工程の後に、リンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。

アルカリ現像液を用いて現像する工程の後のリンス工程に用いるリンス液としては、例えば、純水が挙げられる。なお、純水には、界面活性剤を適当量添加してもよい。

有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後のリンス工程に用いるリンス液としては、パターンを溶解しなければ特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液が挙げられる。リンス液としては、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、及び、エーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも１種類の有機溶剤を含有するリンス液が好ましい。

[0260] リンス液中の含水率は、１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましく、３質量％以下が更に好ましい。リンス液の含水率を１０質量％以下にすることで、良好な現像特性を得ることができる。

リンス液には、界面活性剤を適当量添加してもよい。

[0261] リンス工程の方法は特に制限されないが、例えば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつづける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、及び、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）等が挙げられる。

また、本発明のパターン形成方法は、リンス工程の後に加熱工程（Ｐｏｓ

ｔ　Ｂａｋｅ）を含んでいてもよい。本工程により、ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。また、本工程により、レジストパターンがなまされ、パターンの表面荒れが改善される効果もある。リンス工程の後の加熱工程は、通常４０～２５０℃（好ましくは９０～２００℃）で、通常１０秒間～３分間（好ましくは３０秒間～１２０秒間）行う。

[0262] 本発明の組成物、及び、本発明のパターン形成方法において使用される各種材料（例えば、溶剤、現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、トップコート形成用組成物等）

は、金属等の不純物を含まないことが好ましい。これら材料に含まれる不純物の含有量としては、１質量ｐｐｍ以下が好ましく、１０質量ｐｐｂ以下がより好ましく、１００質量ｐｐｔ以下が更に好ましく、１０質量ｐｐｔ以下が特に好ましく、１質量ｐｐｔ以下が最も好ましい。ここで、金属不純物としては、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、Ｆｅ、Ｃｕ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｌｉ、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｓｎ、Ａｇ、Ａｓ、Ａｕ、Ｂａ、Ｃｄ、Ｃｏ、Ｐｂ、Ｔｉ、Ｖ、Ｗ、及び、Ｚｎ等が挙げられる。

[0263] 各種材料から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、フィルターを用いた濾過が挙げられる。フィルター孔径としては、ポアサイズ１００ｎｍ未満が好ましく、１０ｎｍ以下がより好ましく、５ｎｍ以下が更に好ましい。フィルターとしては、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、又は、ナイロン製のフィルターが好ましい。フィルターは、上記フィルター素材とイオン交換メディアとを組み合わせた複合材料で構成されていてもよい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものを用いてもよい。フィルター濾過工程では、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種類のフィルターを使用する場合は、孔径及び／又は材質が異なるフィルターを組み合わせて使用してもよい。また、各種材料を複数回濾過してもよく、複数回濾過する工程が循環濾過工程であってもよい。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造においては、例えば、化合物Ａ、化合物Ｂ、及び、光酸発生剤等の各成分を溶剤に溶解させた後、素材が異なる複数のフィルターを用いて循環ろ過を行うことが好ましい。例えば、孔径５０ｎｍのポリエチレン製フィルター、孔径１０ｎｍのナイロン製フィルター、孔径３ｎｍのポリエチレン製フィルターを順列に接続し、１０回以上循環ろ過を行うことが好ましい。フィルター間の圧力差は小さい程好ましく、一般的には０．１ＭＰａ以下であり、０．０５ＭＰａ以下であることが好ましく、０．０１ＭＰａ以下であることがより好ましい。フィルターと充填ノズルの間の圧力差も小さい程好ましく、一般的には０．５ＭＰａ以下であり、０．２ＭＰａ以下であることが好ましく、０．１ＭＰａ以下であることがより好ましい。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造装置の内部は、窒素等の不活性ガスによってガス置換を行うことが好ましい。これにより、酸素等の活性ガスが組成物中に溶解することを抑制できる。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物はフィルターによってろ過された後、清浄な容器に充填される。容器に充填された感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、冷蔵保存されることが好ましい。これにより、経時による性能劣化が抑制される。組成物の容器への充填が完了してから、冷蔵保存を開始するまでの時間は短い程好ましく、一般的には２４時間以内であり、１６時間以内が好ましく、１２時間以内がより好ましく、１０時間以内が更に好ましい。保存温度は０～１５℃が好ましく、０～１０℃がより好ましく、０～５℃が更に好ましい。

[0264] また、各種材料に含まれる金属等の不純物を低減する方法としては、各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する方法、各種材料を構成する原料に対してフィルター濾過を行う方法、及び、装置内をテフロン（登録商標）でライニングする等してコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う方法等が挙げられる。

[0265] フィルター濾過の他、吸着材による不純物の除去を行ってもよく、フィル

ター濾過と吸着材とを組み合わせて使用してもよい。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル及びゼオライト等の無機系吸着材、並びに、活性炭等の有機系吸着材を使用できる。上記各種材料に含まれる金属等の不純物を低減するためには、製造工程における金属不純物の混入を防止することが必要である。製造装置から金属不純物が十分に除去されたかどうかは、製造装置の洗浄に使用された洗浄液中に含まれる金属成分の含有量を測定することで確認できる。使用後の洗浄液に含まれる金属成分の含有量は、１００質量ｐｐｔ（ｐａｒｔｓ　ｐｅｒ　ｔｒｉｌｌｉｏｎ）以下が好ましく、１０質量ｐｐｔ以下がより好ましく、１質量ｐｐｔ以下が更に好ましい。

[0266] 現像液及びリンス液等の有機系処理液には、静電気の帯電、引き続き生じる静電気放電に伴う、薬液配管及び各種パーツ（フィルター、Ｏ－リング、チューブ等）の故障を防止する為、導電性の化合物を添加してもよい。導電性の化合物は特に制限されないが、例えば、メタノールが挙げられる。添加量は特に制限されないが、好ましい現像特性又はリンス特性を維持する観点で、１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましい。

薬液配管としては、ＳＵＳ（ステンレス鋼）、又は、帯電防止処理の施されたポリエチレン、ポリプロピレン、若しくはフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシ樹脂等）で被膜された各種配管を用いることができる。フィルター及びＯ－リングに関しても同様に、帯電防止処理の施されたポリエチレン、ポリプロピレン、又は、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシ樹脂等）を用いることができる。

[0267] 本発明の方法により形成されるパターンに対して、パターンの表面荒れを改善する方法を適用してもよい。パターンの表面荒れを改善する方法としては、例えば、国際公開第２０１４/００２８０８号に開示された水素を含有するガスのプラズマによってパターンを処理する方法が挙げられる。その他にも、特開２００４－２３５４６８号公報、米国特許出願公開第２０１０/００

２０２９７号明細書、特開２００８－８３３８４号公報、及び、Ｐｒｏｃ．ｏｆ ＳＰＩＥ Ｖｏｌ．８３２８ ８３２８０Ｎ－１”ＥＵＶ Ｒｅｓｉｓｔ Ｃｕｒｉｎｇ Ｔｅｃｈｎｉｑｕｅ ｆｏｒ ＬＷＲ Ｒｅｄｕｃｔｉｏｎ ａｎｄ Ｅｔｃｈ Ｓｅｌｅｃｔｉｖｉｔｙ Ｅｎｈａｎｃｅｍｅｎｔ”に記載されているような公知の方法が挙げられる。

[0268] 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 Ｐａｇｅ４８１５－４８２３参照）にも用いることができる。

[0269] また、上記の方法によって形成されたパターンは、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。

[0270] また、本発明は、上記したパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法、及び、この製造方法により製造された電子デバイスにも関する。

本発明の電子デバイスは、電気電子機器（家電、ＯＡ（Ｏｆｆｉｃｅ Ａｕｔｏｍａｔｉｏｎ）、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

[0271] 以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

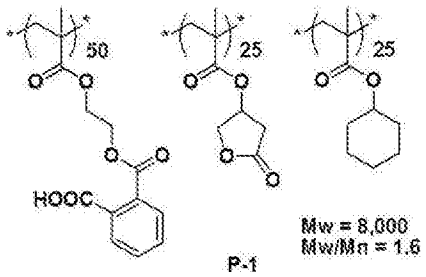
[0272] ＜合成例１：ポリマーＰ－１の合成＞

窒素気流下、シクロヘキサノン（１９４．３ｇ）を３つ口フラスコに入れ、８０℃に加熱した。次に、後掲のポリマーＰ－１の各繰り返し単位に相当するモノマーを左から順に２３．５ｇ、１４．４ｇ、１４．０ｇ、重合開始剤Ｖ－６０１（和光純薬製）（３．１７ｇ）をシクロヘキサノン（１０５ｇ）に溶解させた溶液を、フラスコ内に６時間かけて滴下した。滴下終了後、更に、フラスコ内の反応液を８０℃で２時間反応させた。反応液を放冷後、メタノール及び水の混合液に反応液を２０分かけて滴下し、析出した粉体を

ろ取した。得られた粉体を乾燥し、下記ポリマーＰ－１（３１．６ｇ）を得た。

ＮＭＲ（核磁気共鳴）法から求めた繰り返し単位の組成比（モル比）は５０／２５／２５であった。ポリマーＰ－１の重量平均分子量は標準ポリスチレン換算で８０００、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．６であった。

[0273] [化31]

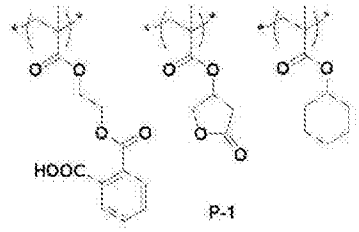


[0274] その他のポリマーも同様の手順、又は、既知の手順で合成した。

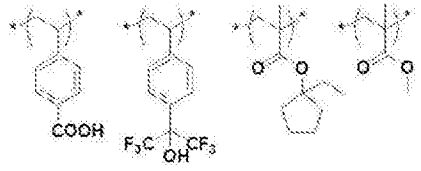
ポリマーＰ－１～Ｐ－３０の構造を下記に示す。また、下記表１に、各ポリマーの組成比（モル比）、重量平均分子量（Ｍｗ）、分散度を示す。組成比は、各繰り返し単位の左から順に対応する。

[0275]

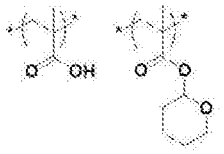
[化32]



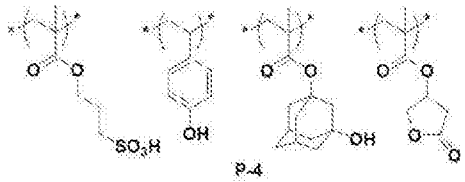
P-1



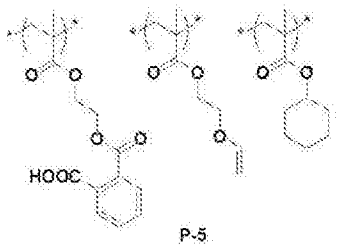
P-2



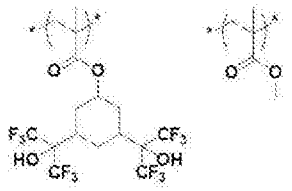
P-3



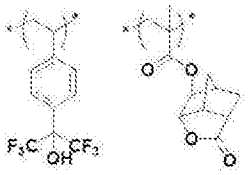
P-4



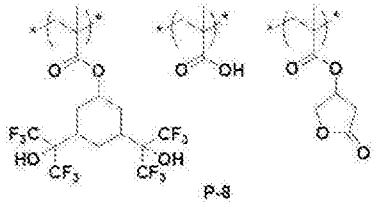
P-5



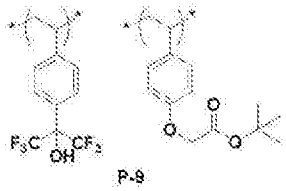
P-6



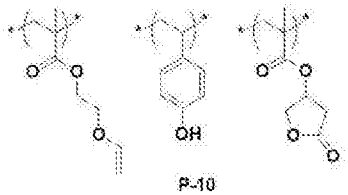
P-7



P-8



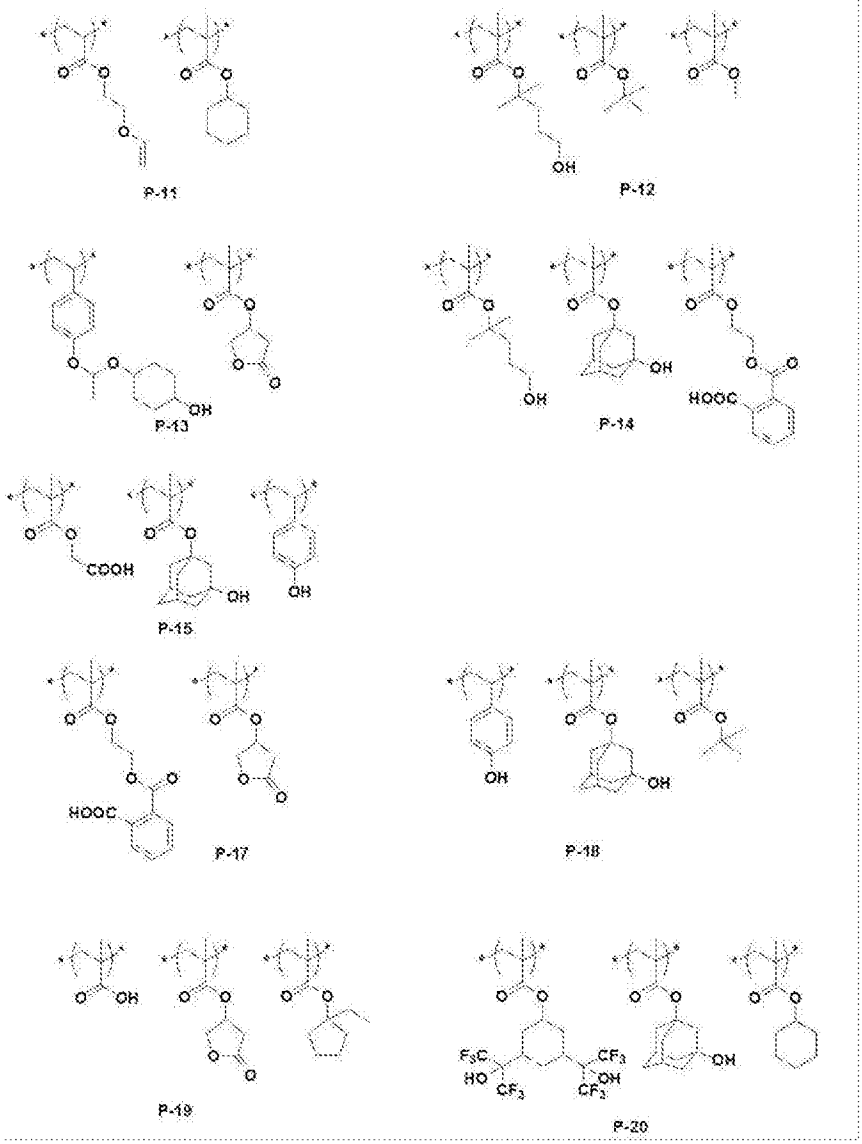
P-9



P-10

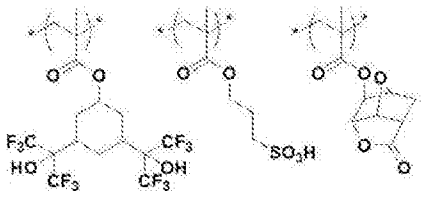
[0276]

[化33]

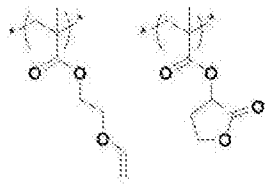


[0277]

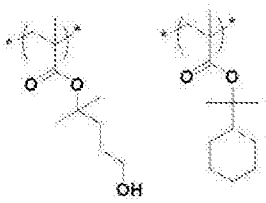
[化34]



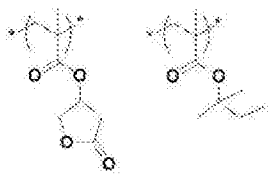
P-21



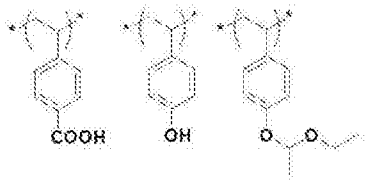
P-22



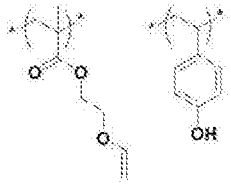
P-23



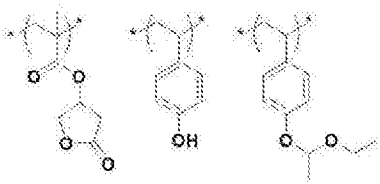
P-24



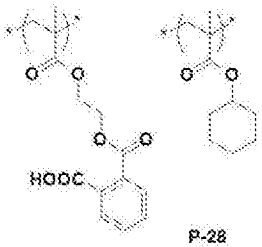
P-25



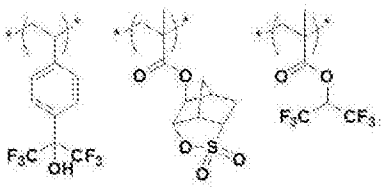
P-26



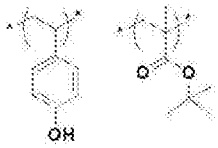
P-27



P-28



P-29



P-30

[0278]

[表1]

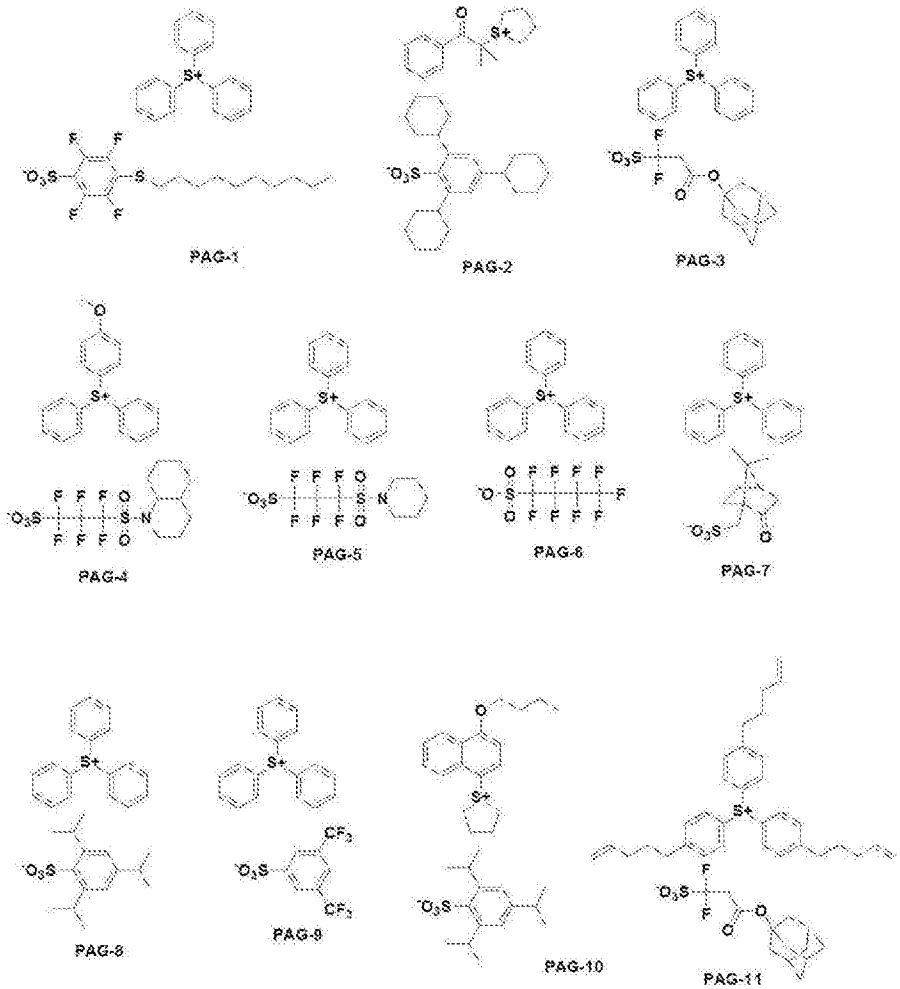
表1

ポリマー	組成比(モル比)	重量平均分子量(Mw)	分散度
P-1	50/25/25	8,000	1.6
P-2	20/20/40/20	20,000	1.9
P-3	50/50	8,000	1.6
P-4	30/30/10/30	14,000	1.7
P-5	30/30/40	8,000	1.6
P-6	80/20	10,000	1.6
P-7	60/40	14,000	1.7
P-8	55/25/20	9,000	1.6
P-9	80/20	10,000	1.5
P-10	60/20/20	3,000	1.4
P-11	50/50	20,000	1.8
P-12	40/20/40	10,000	1.6
P-13	50/50	20,000	1.9
P-14	60/10/30	10,000	1.6
P-15	30/20/50	8,000	1.6
P-17	50/50	7,000	1.6
P-18	20/10/70	10,000	1.6
P-19	40/20/40	20,000	1.9
P-20	70/5/25	10,000	1.6
P-21	30/30/40	14,000	1.7
P-22	75/25	14,000	1.7
P-23	25/75	7,000	1.6
P-24	40/60	10,000	1.6
P-25	40/40/20	16,000	1.8
P-26	60/40	6,000	1.5
P-27	40/10/50	10,000	1.5
P-28	70/30	10,000	1.6
P-29	60/10/30	20,000	1.8
P-30	30/70	10,000	1.6

[0279] ＜光酸発生剤＞

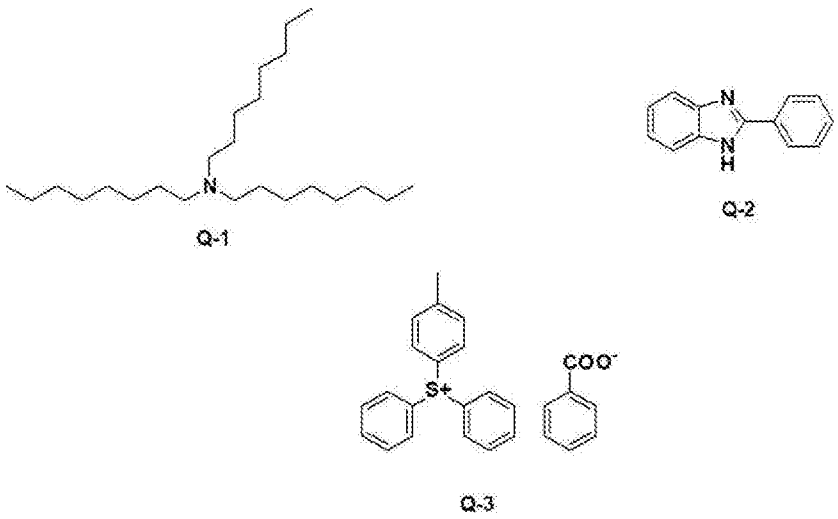
[0280]

[化35]



[0281] ＜酸拡散制御剤＞

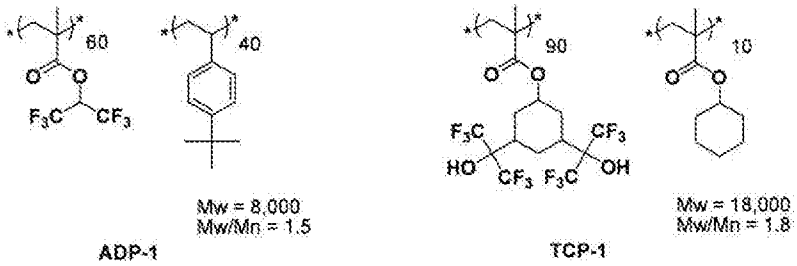
[0282] [化36]



[0283] ＜疎水性樹脂＞

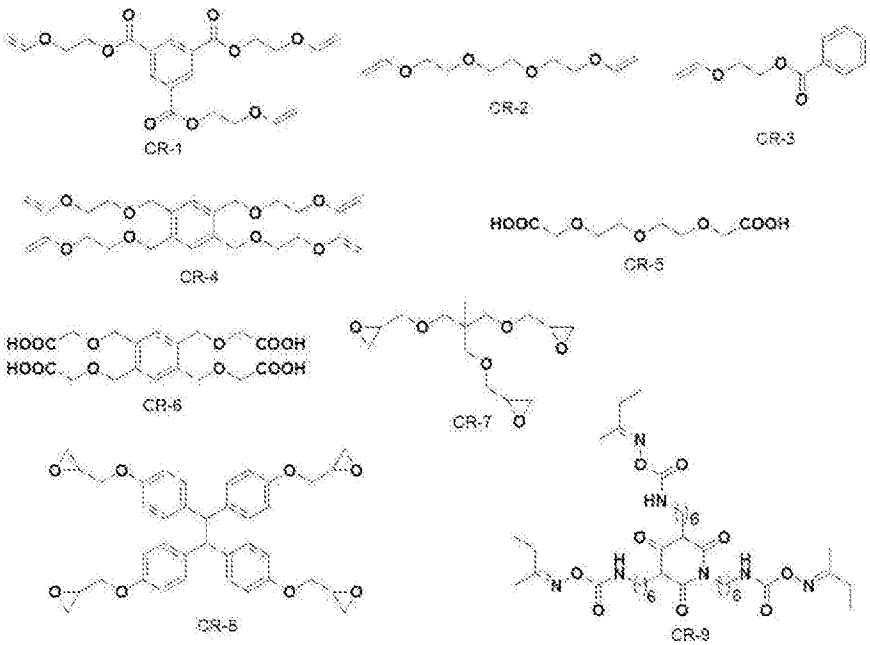
なお、以下の式中の数値は、各繰り返し単位のモル％を表す。

[0284] [化37]

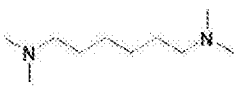


[0285] ＜架橋剤＞

[0286] [化38]



[0287] [化39]



CR-20

[0288] ＜界面活性剤＞

Ｗ－１：　メガファックＦ１７６（ＤＩＣ（株）製；フッ素系）

Ｗ－２：　メガファックＲ０８（ＤＩＣ（株）製；フッ素及びシリコン系）

[0289] ＜溶剤＞

ＳＬ－１：　プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭ

ＥＡ）

ＳＬ－２：　プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）

ＳＬ－３：　シクロヘキサノン

ＳＬ－４：　γ－ブチロラクトン

ＳＬ－５：　ジイソアミルエーテル

[0290] ＜現像液及びリンス液＞

Ｄ－１：　２．３８質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液

Ｄ－２：　純水

Ｄ－３：　酢酸ブチル

Ｄ－４：　酢酸イソアミル

Ｄ－５：　４－メチル－２－ペンタノール

[0291] ＜組成物の調製＞

表２及び表３に示す組成で各成分を混合し、得られた混合物を０．０３μｍのポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過して、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以後、単に「レジスト組成物」ともいう）及びトップコート組成物を調製した。各組成物の固形分濃度は、下記表４～７に示す膜厚で塗布できるように、２．０～５．０質量％の範囲に適宜調整した。

[0292] なお、表中、（ｗｔ％）はレジスト組成物の全固形分に対しての割合（質量％）である。以下同様である。

また、レジスト組成物中の全固形分に対するポリマーの含有量（ｗｔ％）は、光酸発生剤、酸拡散制御剤、架橋剤、添加ポリマー、及び、界面活性剤の以外の残部に該当する。例えば、レジスト組成物Ｒ－１において、光酸発生剤の含有量が２２ｗｔ％、酸拡散制御剤の含有量が２．９ｗｔ％、架橋剤の含有量が２０ｗｔ％、及び、界面活性剤の含有量が０．３ｗｔ％であり、その残部であるポリマーの含有量（ｗｔ％）は、５４．８ｗｔ％に該当する。

また、ポリマー及び架橋剤は、それぞれ上述した反応性基Ｘ及び／又は反

応性基Ｙを有する。また、表中のＰＡＧ－１１は、光酸発生基を有する架橋剤に該当する。

[0293] [表2]

表2

レジスト組成物	ポリマー	光酸発生剤		酸拡散制御剤	架橋剤	添加ポリマー	界面活性剤	溶剤
		種類	発生する酸の分子量					
R-1	P-1	PAG-1(22wt%)	402	Q-1(2.9wt%)	CR-1(20wt%)	-	W-1(0.3wt%)	SL-1=100
R-2	P-2	PAG-2(22wt%)	405	Q-1(2.4wt%)	CR-2(25wt%)	-	-	SL-1=100
R-3	P-3	PAG-1(16wt%)	402	Q-1(3.4wt%)	CR-1(10wt%) /CR-3(5wt%)	-	W-1(0.3wt%)	SL-1=100
R-4	P-4	PAG-11(9.0wt%)	324	Q-1(1.4wt%)	-	-	W-1(0.3wt%)	SL-1/SL-2=90/10
R-5	P-5	PAG-4(6.0wt%)	433	Q-3(0.8wt%)	-	-	W-1(0.3wt%)	SL-1=100
R-6	P-6	PAG-5(12wt%)	379	Q-2(0.9wt%)	CR-4(15wt%)	-	W-1(0.3wt%)	SL-1=100
R-7	P-7	PAG-6(12wt%)	300	Q-2(1.2wt%)	CR-1(20wt%)	-	W-1(0.3wt%)	SL-1=100
R-8	P-8	PAG-7(8.0wt%)	232	Q-1(2.3wt%)	CR-1(15wt%)	-	W-2(0.5wt%)	SL-1/SL-3=80/20
R-9	P-9	PAG-8(6.0wt%) /PAG-9(12wt%)	284/294	Q-1(0.9wt%)	CR-2(15wt%) /CR-3(15wt%)	-	-	SL-1/SL-3=80/20
R-10	P-10	PAG-9(4.0wt%)	294	Q-1(0.6wt%)	CR-6(12wt%)	-	W-2(0.5wt%)	SL-1/SL-3=90/10
R-11	P-11	PAG-3(16wt%)	324	Q-1(2.9wt%)	CR-5(22wt%)	-	W-1(0.3wt%)	SL-1/SL-2=90/10
R-12	P-12	PAG-4(12wt%)	433	Q-3(3.3wt%)	CR-7(20wt%)	-	W-1(0.3wt%)	SL-1/SL-2=90/10
R-13	P-13	PAG-9(4.0wt%)	294	Q-2(0.3wt%)	CR-8(20wt%)	-	W-2(0.5wt%)	SL-1/SL-2=70/30
R-14	P-14	PAG-6(8.0wt%)	300	Q-2(0.8wt%)	CR-9(18wt%)	-	W-1(0.3wt%)	SL-1/SL-2=90/10
R-15	P-15	PAG-10(26wt%)	284	-	CR-20(2.0wt%)	-	-	SL-1/SL-2=80/20
R-17	P-17	PAG-3(12wt%)	324	Q-1(1.8wt%)	-	-	W-1(0.3wt%)	SL-1/SL-4=90/10
R-18	P-18	PAG-3(16wt%)	324	Q-1(2.9wt%)	-	-	W-1(0.3wt%)	SL-1/SL-2=70/30
R-19	P-19	PAG-1(16wt%)	402	Q-1(2.1wt%)	CR-1(5wt%) /CR-2(12wt%)	ADP-1(1wt%)	W-1(0.3wt%)	SL-1/SL-3=80/20
R-20	P-20	PAG-5(12wt%)	379	Q-2(0.9wt%)	CR-4(20wt%)	ADP-1(1wt%)	-	SL-1=100
R-21	P-21	PAG-1(8.0wt%)	402	Q-1(1.3wt%)	CR-1(33wt%)	ADP-1(1wt%)	W-1(0.3wt%)	SL-1=100
R-22	P-22	PAG-7(4.0wt%)	232	Q-1(1.1wt%)	CR-6(10wt%)	-	W-1(0.3wt%)	SL-1=100
R-23	P-23	PAG-4(12wt%)	433	Q-3(0.7wt%)	CR-7(20wt%)	-	W-2(0.5wt%)	SL-1/SL-2=90/10
R-24	P-24	PAG-3(16wt%)	324	Q-1(2.9wt%)	-	-	-	SL-1/SL-2=90/10
R-25	P-25	PAG-2(22wt%)	405	Q-1(3.0wt%)	CR-2(18wt%)	-	W-1(0.3wt%)	SL-1=100
R-26	P-26	PAG-3(12wt%)	324	Q-1(1.8wt%)	CR-5(24wt%)	-	W-1(0.3wt%)	SL-1=100
R-27	P-27	PAG-3(16wt%)	324	Q-1(2.4wt%)	-	-	W-1(0.3wt%)	SL-1=100
R-28	P-28	PAG-2(22wt%)	405	Q-1(3.0wt%)	CR-2(25wt%)	-	W-1(0.3wt%)	SL-1/SL-2=90/10
R-29	P-29	PAG-6(12wt%)	300	Q-2(1.0wt%)	CR-1(12wt%)	-	-	SL-1/SL-2=90/10
R-30	P-30	PAG-3(16wt%)	324	Q-1(2.4wt%)	-	-	-	SL-1/SL-2=90/10

[0294] [表3]

表3

トップコート組成物	ポリマー	添加剤	溶剤
TC-1	TCP-1	PAG-2(1wt%)	SL-5=100

[0295] ＜ＫｒＦ露光実施例（実施例１～１５、比較例１～２）＞

シリコンウエハ上に、有機反射防止膜形成用組成物ＤＵＶ４４（Ｂｒｅｗｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ社製）を塗布し、塗膜を２０５℃で６０秒間ベークした。これにより、シリコンウエハ上に、膜厚６０ｎｍの反射防止膜を形成した。

形成した反射防止膜上に表４記載の条件（レジスト塗布条件）で各レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、レジスト膜を有するシリコンウエハを形成した。

ＫｒＦエキシマレーザースキャナー（ＡＳＭＬ社製、ＰＡＳ５５００／８５０）（ＮＡ０．８０）を用いて、得られたレジスト膜に対してパターン露光を行った。なお、レチクルとしては、ラインサイズ＝１００ｎｍであり、かつ、ライン：スペース＝１：１である６％ハーフトーンマスクを用いた。

その後、下記表４に示した条件でベーク（Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ；ＰＥＢ）した後、下記表４に示した現像液で３０秒間パドルして現像し、記載がある場合に限り下記表４に示したリンス液でパドルしてリンスした。次いで、４０００ｒｐｍの回転数で３０秒間シリコンウエハを回転させ、更に、９０℃で６０秒間ベークすることにより、ピッチ２００ｎｍ、スペース幅８０ｎｍ（ライン幅１２０ｎｍ）のラインアンドスペースパターンを得た。

[0296] ＜露光ラチチュード（ＥＬ）＞

目的のスペース幅となるラインアンドスペースパターンが解像される露光量を求め、これを最適露光量E_{opt}とした。次いで、線幅が目的の値±１０％となるときの露光量を求めた。そして、次式で定義される露光ラチチュード（ＥＬ）を算出した。ＥＬの値が大きいほど、露光量変化による性能変化が小さい。

［ＥＬ（％）］＝［（目的スペース幅の＋１０％となる露光量）－（目的スペース幅の－１０％露光量）］／E_{opt}

[0297] ＜ラインウィズスラフネス（ＬＷＲ）＞

露光ラチチュード評価における最適露光量にて解像したラインアンドスペースのレジストパターンの観測において、測長走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ（（株）日立製作所Ｓ－９３８０ＩＩ））にてパターン上部から観察する際、線幅を任意のポイントで観測し、その測定ばらつきを３σで評価した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

[0298] 各実施例及び比較例の結果を以下表４にまとめて示す。

なお、表４中の「ポリマー」欄は、ポリマーが有する反応性基を表す。なお、ＨＦＩＰは、ヘキサフルオロ－２－プロパノール基を表す。

また、表４中の「架橋剤／光酸発生剤」欄は、実施例１～３、６～１５においては架橋剤が有する反応性基を表し、実施例４においては光酸発生剤が有する反応性基を表す。

また、実施例１～３及び実施例６～１５で使用したレジスト組成物Ｒ－１～Ｒ－３及びＲ－６～Ｒ－１５は上述した第１態様の組成物に該当し、実施例４で使用したレジスト組成物Ｒ－４は上述した第２態様の組成物に該当し、実施例５で使用したレジスト組成物Ｒ－５は上述した第３態様の組成物に該当する。これらを、表４中の「態様Ｘ」欄に示した。

また、実施例１～１１及び１５では上述した態様Ａの機構（反応性基Ｘと反応性基Ｙとが反応して形成される結合が切断される機構）によりパターンが形成され、実施例１２～１４では上述した態様Ｂの機構（反応性基Ｘと反応性基Ｙとが反応して形成される結合とは異なる部位で切断される機構）によりパターンが形成されている。これらを、表４中の「態様Ｙ」欄に示した。

[0299]

[表4]

表4	組成物	ポリマー	架橋剤／光酸発生剤	態様X	態様Y	レジスト塗布条件		PEB・現像条件			評価結果	
						bake	膜厚	PEB	現像液	リンス液	EL	LWR
実施例1	R-1	カルボン酸基	ビニルエーテル基	第1態様	態様A	120℃/60秒	100nm	105℃/60秒	D-1	D-2	19.0%	6.7nm
実施例2	R-2	カルボン酸基	ビニルエーテル基	第1態様	態様A	120℃/60秒	100nm	90℃/60秒	D-1	D-2	23.6%	5.8nm
実施例3	R-3	カルボン酸基	ビニルエーテル基	第1態様	態様A	150℃/60秒	80nm	135℃/60秒	D-1	D-2	23.2%	5.6nm
実施例4	R-4	スルホン酸基	ビニルエーテル基	第2態様	態様A	120℃/60秒	140nm	105℃/60秒	D-1	D-2	15.2%	7.5nm
実施例5	R-5	カルボン酸基/ビニルエーテル基	-	第3態様	態様A	120℃/60秒	100nm	105℃/60秒	D-1	D-2	17.1%	7.2nm
実施例6	R-6	HFIP	ビニルエーテル基	第1態様	態様A	120℃/60秒	120nm	120℃/60秒	D-1	D-2	21.5%	6.6nm
実施例7	R-7	HFIP	ビニルエーテル基	第1態様	態様A	150℃/60秒	100nm	120℃/60秒	D-1	D-2	15.2%	7.9nm
実施例8	R-8	HFIP	ビニルエーテル基	第1態様	態様A	120℃/60秒	80nm	105℃/60秒	D-3	-	10.5%	8.8nm
実施例9	R-9	HFIP	ビニルエーテル基	第1態様	態様A	120℃/60秒	100nm	135℃/60秒	D-3	-	19.2%	6.1nm
実施例10	R-10	ビニルエーテル基	カルボン酸基	第1態様	態様A	90℃/60秒	100nm	105℃/60秒	D-4	-	11.1%	8.0nm
実施例11	R-11	ビニルエーテル基	カルボン酸基	第1態様	態様A	120℃/60秒	100nm	105℃/60秒	D-3	D-5	18.6%	6.5nm
実施例12	R-12	水酸基	エポキシ基	第1態様	態様B	150℃/60秒	100nm	105℃/60秒	D-1	D-2	25.0%	5.5nm
実施例13	R-13	水酸基	エポキシ基	第1態様	態様B	180℃/60秒	100nm	105℃/60秒	D-1	D-2	12.8%	8.3nm
実施例14	R-14	水酸基	ブロックイソシアネート基	第1態様	態様B	180℃/60秒	120nm	135℃/60秒	D-1	D-2	11.2%	8.1nm
実施例15	R-15	カルボン酸基	アミン基	第1態様	態様A	120℃/60秒	100nm	105℃/60秒	D-3	D-5	20.2%	6.9nm
比較例1	R-17	カルボン酸基	-	-		120℃/60秒	140nm	105℃/60秒	D-1	D-2	非解像	非解像
比較例2	R-18	-	-	-		90℃/60秒	100nm	105℃/60秒	D-1	D-2	7.5%	10.5nm

[0300] 上記表に示すように、本発明のレジスト組成物を用いた場合、所望の効果が得られることが確認された。

なかでも、光酸発生剤より発生する酸の分子量が３２０以上の場合、光酸発生剤の含有量が感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して１０質量％以上である場合、及び、ポリマーが官能基Ａ以外に酸分解性基及びアルカリ分解性基の少なくとも一方を更に有する場合のいずれかを満たすと、発明の効果がより優れることが確認された。例えば、上記３つの要件を満たす実施例２、３及び１２は最も優れた効果を示す。また、上記３つの要件のうち２つを満たす実施例１、６、９、１１及び１５は、上記実施例２、３及び１２よりは効果が劣るが、良好な効果を示す。更に、上記３つの要件のうち１つを満たす実施例４、５及び７は、上記実施例１、６、９、１１及び１５よりは効果が劣るが、良好な結果を示す。

一方、比較例１で示すように、架橋構造を形成できない感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いた場合はパターンを解像できず、比較例２で示すように、アルカリ可溶性基の脱保護反応による溶解速度変化のみを利用したレジスト（特許文献１の態様）では、露光ラチチュード及びＬＷＲ性能が

不良であった。

[0301] ＜ＡｒＦ液浸露光実施例（実施例１６～２０、比較例３）＞

シリコンウエハ上に、有機反射防止膜形成用組成物ＡＲＣ２９ＳＲ（日産化学社製）を塗布し、塗膜を２０５℃で６０秒間ベークした。これにより、シリコンウエハ上に、膜厚９０ｎｍの反射防止膜を形成した。

形成した反射防止膜上に、表５に記載の条件（レジスト塗布条件、及び、トップコート塗布条件）で各組成物を用いてレジスト膜及びトップコートをこの順に形成し、複数の層からなる積層膜を有するシリコンウエハを形成した。なお、表中に層の記載が無い場合は、その層を適用していないことを表す。

ＡｒＦエキシマレーザー液浸スキャナー（ＡＳＭＬ社製ＸＴ１７００ｉ、ＮＡ１．２０、Ｄｉｐｏｌｅ、アウターシグマ０．９００、インナーシグマ０．７００、Ｙ偏向）を用いて、得られたレジスト膜に対してパターン露光を行った。なお、レチクルとしては、ラインサイズ＝５０ｎｍであり、かつ、ライン：スペース＝１：１である６％ハーフトーンマスクを用いた。また、液浸液としては、超純水を用いた。

その後、下記表５に示した条件でベーク（Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ；ＰＥＢ）した後、下記表５に示した現像液で３０秒間パドルして現像し、記載がある場合に限り下記表５に示したリンス液でパドルしてリンスした。次いで、４０００ｒｐｍの回転数で３０秒間シリコンウエハを回転させ、更に、９０℃で６０秒間ベークすることにより、ピッチ１００ｎｍ、スペース幅３５ｎｍ（ライン幅６５ｎｍ）のラインアンドスペースパターンを得た。

上記＜ＫｒＦ露光実施例＞と同様に、＜露光ラチチュード（ＥＬ）＞及び＜ラインウィズスラフネス（ＬＷＲ）＞を評価した。結果を表５にまとめて示す。

[0302]

[表5]

表5	組成物	ポリマー	架橋剤	露光X	露光Y	レジスト塗布条件		トップコート塗布条件			PEB・現像条件			評価結果	
						bake	膜厚	組成物	bake	膜厚	PEB	現像液	リンス液	EL	LWR
実施例16	R-19	カルボン酸基	ビニルエーテル基	第1態様	態様A	120℃/60秒	80nm	-	-	-	105℃/60秒	D-1	D-2	24.5%	4.8nm
実施例17	R-20	HFIP	ビニルエーテル基	第1態様	態様A	120℃/60秒	60nm	-	-	-	90℃/60秒	D-1	D-2	20.0%	5.8nm
実施例18	R-21	HFIP	ビニルエーテル基	第1態様	態様A	90℃/60秒	80nm	-	-	-	90℃/60秒	D-3	-	16.1%	6.3nm
実施例19	R-22	ビニルエーテル基	カルボン酸基	第1態様	態様A	120℃/60秒	120nm	TC-1	100℃/60秒	70nm	120℃/60秒	D-3	-	12.2%	7.5nm
実施例20	R-23	水酸基	エポキシ基	第1態様	態様B	150℃/60秒	100nm	TC-1	100℃/60秒	80nm	135℃/60秒	D-1	D-2	23.0%	4.6nm
比較例3	R-24	-	-	-	-	120℃/60秒	80nm	TC-1	100℃/60秒	80nm	105℃/60秒	D-1	D-2	9.7%	9.1nm

[0303] 上記表に示すように、本発明の組成物を用いた場合、ＫｒＦ露光においても、所望の効果が得られることが確認された。

[0304] ＜ＥＢ（電子線）露光実施例（実施例２１～２２、比較例４）＞

シリコンウエハ上に、有機反射防止膜形成用組成物ＤＵＶ４４（Ｂｒｅｗｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ社製）を塗布し、塗膜を２０５℃で６０秒間ベークした。これにより、シリコンウエハ上に、膜厚６０ｎｍの反射防止膜を形成した。

形成された反射防止膜上に表６記載の条件（レジスト塗布条件）で各組成物を用いてレジスト膜を形成し、レジスト膜を有するシリコンウエハを形成した。

電子線描画装置（（株）日立製作所製、ＨＬ７５０、加速電圧５０ｋｅＶ）を用いて、得られたレジスト膜に対してパターン照射を行った。この際、１：１のラインアンドスペースが形成されるように描画を行った。

その後、下記表６に示した条件でベーク（Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ；ＰＥＢ）した後、下記表６に示した現像液で３０秒間パドルして現像し、記載がある場合に限り下記表６に示したリンス液でパドルしてリンスした。次いで、４０００ｒｐｍの回転数で３０秒間シリコンウエハを回転させ、更に、９０℃で６０秒間ベークすることにより、ピッチ１００ｎｍ、スペース幅４０ｎｍ（ライン幅６０ｎｍ）のラインアンドスペースパターンを得た。

上記＜ＫｒＦ露光実施例＞と同様に、＜露光ラチチュード（ＥＬ）＞及び

＜ラインウィズスラフネス（ＬＷＲ）＞を評価した。結果を表６にまとめて示す。

[0305] [表6]

表6	組成物	ポリマー	架橋剤	レジスト塗布条件		PEB・現像条件			評価結果	
				bake	膜厚	PEB	現像液	リンス液	EL	LWR
実施例21	R-25	カルボン酸基	ビニルエーテル基	120℃/60秒	60nm	105℃/60秒	D-1	D-2	21.5%	4.6nm
実施例22	R-26	ビニルエーテル基	カルボン酸基	120℃/60秒	80nm	120℃/60秒	D-3	-	20.0%	5.9nm
比較例4	R-27	水酸基	—	120℃/60秒	80nm	105℃/60秒	D-1	D-2	11.1%	9.2nm

[0306] 上記表に示すように、本発明のレジスト組成物を用いた場合、ＥＢ露光においても、所望の効果が得られることが確認された。

[0307] ＜ＥＵＶ露光実施例（実施例２３～２４、比較例５）＞

シリコンウエハ上に、有機反射防止膜形成用組成物ＤＵＶ４４（Ｂｒｅｗｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ社製）を塗布し、塗膜を２０５℃で６０秒間ベークした。これにより、シリコンウエハ上に、膜厚６０ｎｍの反射防止膜を形成した。

形成された反射防止膜上に表７記載の条件（レジスト塗布条件）で各レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、レジスト膜を有するシリコンウエハを形成した。

ＥＵＶ露光装置（Ｅｘｉｔｅｃｈ社製、Ｍｉｃｒｏ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｔｏｏｌ、ＮＡ０．３、Ｑｕａｄｒｕｐｏｌ、アウターシグマ０．６８、インナーシグマ０．３６）を用いて、得られたシリコンウエハに対してパターン照射を行った。なお、レチクルとしては、ラインサイズ＝２０ｎｍであり、かつ、ライン：スペース＝１：１であるマスクを用いた。

その後、下記表７に示した条件でベーク（Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ；ＰＥＢ）した後、下記表７に示した現像液で３０秒間パドルして現像し、下記表７に示したリンス液でパドルしてリンスした。次いで、４０００ｒｐｍの回転数で３０秒間シリコンウエハを回転させ、更に、９０℃で６０秒間ベークすることにより、ピッチ４０ｎｍ、スペース幅１８ｎｍ（ライン幅２２ｎｍ）のラインアンドスペースパターンを得た。結果を表７にま

とめる。

上記＜ＫｒＦ露光実施例＞と同様に、＜露光ラチチュード（ＥＬ）＞及び＜ラインウィズスラフネス（ＬＷＲ）＞を評価した。結果を表７にまとめて示す。

[0308] [表7]

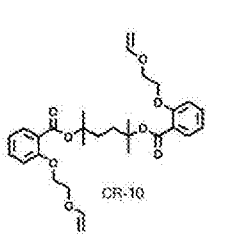
表7	組成物	ポリマー	架橋剤	レジスト塗布条件		PEB・現像条件			評価結果	
				bake	膜厚	PEB	現像液	リンス液	EL	LWR
実施例23	R-28	カルボン酸基	ビニルエーテル基	120℃/60秒	60nm	105℃/60秒	D-1	D-2	22.2%	4.8nm
実施例24	R-29	HFIP	ビニルエーテル基	120℃/60秒	40nm	105℃/60秒	D-1	D-2	23.6%	4.7nm
比較例5	R-30	水酸基	—	120℃/60秒	60nm	120℃/60秒	D-1	D-2	10.2%	8.5nm

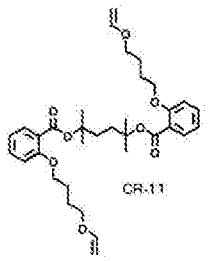
[0309] 上記表に示すように、本発明のレジスト組成物を用いた場合、ＥＵＶ露光においても、所望の効果が得られることが確認された。

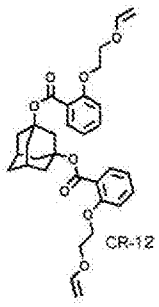
なお、実施例２４においては、上述した一般式（Ｇ）で定義されるＤ値が０．１７１と優れており、ＥＵＶ光の吸収特性が良好であるため、より優れた効果を示すことが確認された。

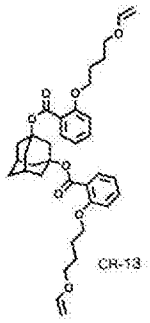
[0310] ＜架橋剤（多切断型架橋剤）の合成＞

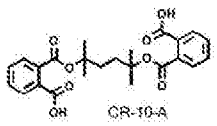
[0311] [化40]











[0312] ＜合成例Ａ：ＣＲ－１０の合成＞

窒素気流下、トルエン（１８０ｍＬ）、無水フタル酸（関東化学社製、９３．３ｇ、０．６３ｍｏｌ）、２，５－ジメチル－２，５－ヘキサンジオール（東京化成工業（株）製、４３．９ｇ、０．３０ｍｏｌ）、及び、ピリジ

ン（６０ｍＬ）を３つ口フラスコに入れ、１００℃に加熱した。８時間反応を続けた後、反応液を室温に戻した。次に、反応液を氷水中に添加し、更に１０％塩酸水をｐＨ＝２～３になるまで加えた。析出した白色結晶をろ取し、乾燥することでＣＲ－１０－Ａ（８８．９ｇ、０．２０ｍｏｌ）を得た。

続いて、窒素気流下、ＴＨＦ（１５０ｍＬ）、ＣＲ－１０－Ａ（２８．０ｇ、６３．３ｍｍｏｌ）、及び、２－ヒドロキシエチルビニルエーテル（東京化成工業（株）製、１１．７２ｇ、１３３．０ｍｍｏｌ）、及び、Ｎ，Ｎ－ジメチル－４－アミノピリジン（０．６２ｇ、５．０６ｍｍｏｌ）を３つ口フラスコに入れ、４０℃に加熱し、撹拌した。次に、Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルカルボジイミド（２６．２ｇ、１２６．６ｍｍｏｌ）をＴＨＦ（８０ｍＬ）に溶解させた溶液を、反応系に滴下した。得られた反応液を４０℃で１４時間撹拌した後、室温に戻した。次に、反応液を水中に添加した。析出した白色結晶をろ取し、乾燥することでＣＲ－１０（２５．５ｇ、４３．７ｍｍｏｌ）を得た。

[0313] ＜合成例Ｂ：ＣＲ－１１の合成＞

合成例Ａにおいて、２－ヒドロキシエチルビニルエーテルに代えて１，４－ブタンジオールビニルエーテル（東京化成工業（株）製）を用いた以外は同様にして、ＣＲ－１１（２３．５ｇ、３６．７ｍｍｏｌ）を合成した。

[0314] ＜合成例Ｃ：ＣＲ－１２の合成＞

合成例Ａにおいて、２，５－ジメチル－２，５－ヘキサンジオールに代えて１，３－アダマンタンジオール（関東化学社製）を用いた以外は同様にして、ＣＲ－１２（２１．１ｇ、３４．８ｍｍｏｌ）を得た。

[0315] ＜合成例Ｄ：ＣＲ－１３の合成＞

合成例Ａにおいて、２，５－ジメチル－２，５－ヘキサンジオールに代えて１，３－アダマンタンジオールを用い、２－ヒドロキシエチルビニルエーテルに代えて１，４－ブタンジオールビニルエーテルを用いた以外は同様にして、ＣＲ－１３（２３．４ｇ、３５．４ｍｍｏｌ）を得た。

[0316] ＜組成物の調製＞

表８に示す組成で各成分を混合し、得られた混合物を０．０３μｍのポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過して、レジスト組成物を調製した。各レジスト組成物の固形分濃度は、下記表９～１１に示す膜厚で塗布できるように、２．０～５．０質量％の範囲に適宜調整した。

[0317] なお、表中、（ｗｔ％）と合わせて示される数値はレジスト組成物の全固形分に対しての割合（質量％）である。以下同様である。

また、レジスト組成物中の全固形分に対するポリマーの含有量は、光酸発生剤、酸拡散制御剤、架橋剤、添加ポリマー（疎水性樹脂）、及び、界面活性剤の以外の残部に該当する。

[0318]

[表8]

表8

レジスト組成物	ポリマー	光酸発生剤		酸拡散制御剤	架橋剤	添加ポリマー	界面活性剤	溶剤
		種類	発生する酸の分子量					
R-31	P-1	PAG-1(22wt%)	402	Q-1(2.9wt%)	CR-10(20wt%)	-	W-1(0.3wt%)	SL-1=100
R-32	P-1	PAG-1(22wt%)	402	Q-1(2.9wt%)	CR-11(20wt%)	-	W-1(0.3wt%)	SL-1=100
R-33	P-1	PAG-1(22wt%)	402	Q-1(2.9wt%)	CR-12(20wt%)	-	W-1(0.3wt%)	SL-1=100
R-34	P-1	PAG-1(22wt%)	402	Q-1(2.9wt%)	CR-13(20wt%)	-	W-1(0.3wt%)	SL-1=100
R-35	P-19	PAG-1(16wt%)	402	Q-1(2.1wt%)	CR-10(17wt%)	ADP-1(1wt%)	W-1(0.3wt%)	SL-1/SL-3=80/20
R-36	P-19	PAG-1(16wt%)	402	Q-1(2.1wt%)	CR-11(17wt%)	ADP-1(1wt%)	W-1(0.3wt%)	SL-1/SL-3=80/20
R-37	P-19	PAG-1(16wt%)	402	Q-1(2.1wt%)	CR-12(17wt%)	ADP-1(1wt%)	W-1(0.3wt%)	SL-1/SL-3=80/20
R-38	P-19	PAG-1(16wt%)	402	Q-1(2.1wt%)	CR-13(17wt%)	ADP-1(1wt%)	W-1(0.3wt%)	SL-1/SL-3=80/20
R-39	P-25	PAG-2(22wt%)	405	Q-1(3.0wt%)	CR-10(18wt%)	-	W-1(0.3wt%)	SL-1=100
R-40	P-25	PAG-2(22wt%)	405	Q-1(3.0wt%)	CR-11(18wt%)	-	W-1(0.3wt%)	SL-1=100
R-41	P-25	PAG-2(22wt%)	405	Q-1(3.0wt%)	CR-12(18wt%)	-	W-1(0.3wt%)	SL-1=100
R-42	P-25	PAG-2(22wt%)	405	Q-1(3.0wt%)	CR-13(18wt%)	-	W-1(0.3wt%)	SL-1=100
R-43	P-29	PAG-6(12wt%)	300	Q-2(1.0wt%)	CR-10(12wt%)	-	-	SL-1/SL-2=90/10
R-44	P-29	PAG-6(12wt%)	300	Q-2(1.0wt%)	CR-11(12wt%)	-	-	SL-1/SL-2=90/10
R-45	P-29	PAG-6(12wt%)	300	Q-2(1.0wt%)	CR-12(12wt%)	-	-	SL-1/SL-2=90/10
R-46	P-29	PAG-6(12wt%)	300	Q-2(1.0wt%)	CR-13(12wt%)	-	-	SL-1/SL-2=90/10

[0319] ＜ＫｒＦ露光実施例（実施例２５～２８）＞

表８に記載の各レジスト組成物（Ｒ－３１～Ｒ－３４）を用いた以外は、上記＜ＫｒＦ露光実施例（実施例１～１５、比較例１～２）＞の実施例１と同様の手順に従って、ラインアンドスペースパターンを得て、各種評価を実施した。

[0320]

[表9]

表9	組成物	ポリマー	架橋剤	レジスト塗布条件		PEB・現像条件			評価結果	
				bake	膜厚	PEB	現像液	リンス液	EL	LWR
実施例1	R-1	カルボン酸基	ビニルエーテル基	120℃/60秒	100nm	105℃/60秒	D-1	D-2	19.0%	6.7nm
実施例25	R-31	カルボン酸基	ビニルエーテル基	120℃/60秒	100nm	105℃/60秒	D-1	D-2	25.0%	5.3nm
実施例26	R-32	カルボン酸基	ビニルエーテル基	120℃/60秒	100nm	105℃/60秒	D-1	D-2	24.8%	5.5nm
実施例27	R-33	カルボン酸基	ビニルエーテル基	120℃/60秒	100nm	105℃/60秒	D-1	D-2	23.5%	6.0nm
実施例28	R-34	カルボン酸基	ビニルエーテル基	120℃/60秒	100nm	105℃/60秒	D-1	D-2	24.4%	5.7nm

[0321] 上記結果より、上述した態様Ｃに該当する実施例２５～２８の場合、より効果が優れることが確認された。

[0322] ＜ＡｒＦ液浸露光実施例（実施例２９－３２）＞

表８に記載の各レジスト組成物（Ｒ－３５～Ｒ－３８）を用いた以外は、上記＜ＡｒＦ液浸露光実施例（実施例１６～２０、比較例３）＞の実施例１６と同様の手順に従って、ラインアンドスペースパターンを得て、各種評価を実施した。

[0323] [表10]

表10	組成物	ポリマー	架橋剤	レジスト塗布条件		トップコート塗布条件			PEB・現像条件			評価結果	
				bake	膜厚	組成物	bake	膜厚	PEB	現像液	リンス液	EL	LWR
実施例16	R-19	カルボン酸基	ビニルエーテル基	120℃/60秒	80nm	-	-	-	105℃/60秒	D-1	D-2	24.5%	4.8nm
実施例29	R-35	カルボン酸基	ビニルエーテル基	120℃/60秒	80nm	-	-	-	105℃/60秒	D-1	D-2	23.8%	5.0nm
実施例30	R-36	カルボン酸基	ビニルエーテル基	120℃/60秒	80nm	-	-	-	105℃/60秒	D-1	D-2	24.8%	4.8nm
実施例31	R-37	カルボン酸基	ビニルエーテル基	120℃/60秒	80nm	-	-	-	105℃/60秒	D-1	D-2	23.6%	5.2nm
実施例32	R-38	カルボン酸基	ビニルエーテル基	120℃/60秒	80nm	-	-	-	105℃/60秒	D-1	D-2	24.6%	5.3nm

[0324] 上記結果より、上述した態様Ｃに該当する実施例２９～３２の場合にも、所定の効果が優れることが確認された。

[0325] ＜ＥＢ（電子線）露光実施例（実施例３３－３６）＞

表８に記載の各レジスト組成物（Ｒ－３９～Ｒ－４２）を用いた以外は、上記＜ＥＢ（電子線）露光実施例（実施例２１～２２、比較例４）＞の実施例２１と同様の手順に従って、ラインアンドスペースパターンを得て、各種

評価を実施した。

[0326] [表11]

表11	組成物	ポリマー	架橋剤	レジスト塗布条件		PEB・現像条件			評価結果	
				bake	膜厚	PEB	現像液	リンス液	EL	LWR
実施例21	R-25	カルボン酸基	ビニルエーテル基	120℃/60秒	60nm	105℃/60秒	D-1	D-2	21.5%	4.6nm
実施例33	R-39	カルボン酸基	ビニルエーテル基	120℃/60秒	60nm	105℃/60秒	D-1	D-2	22.0%	4.5nm
実施例34	R-40	カルボン酸基	ビニルエーテル基	120℃/60秒	60nm	105℃/60秒	D-1	D-2	22.0%	4.8nm
実施例35	R-41	カルボン酸基	ビニルエーテル基	120℃/60秒	60nm	105℃/60秒	D-1	D-2	21.5%	5.0nm
実施例36	R-42	カルボン酸基	ビニルエーテル基	120℃/60秒	60nm	105℃/60秒	D-1	D-2	21.4%	5.0nm

[0327] 上記結果より、上述した態様Ｃに該当する実施例３３～３６の場合にも、所定の効果が優れることが確認された。

[0328] ＜ＥＵＶ露光実施例（実施例３７－４０）＞

表８に記載の各レジスト組成物（Ｒ－４３～Ｒ－４６）を用いた以外は、上記＜ＥＵＶ露光実施例（実施例２３～２４、比較例５）＞の実施例２３と同様の手順に従って、ラインアンドスペースパターンを得て、各種評価を実施した。

[0329] [表12]

表12	組成物	ポリマー	架橋剤	レジスト塗布条件		PEB・現像条件			評価結果	
				bake	膜厚	PEB	現像液	リンス液	EL	LWR
実施例23	R-28	カルボン酸基	ビニルエーテル基	120℃/60秒	60nm	105℃/60秒	D-1	D-2	22.2%	4.8nm
実施例37	R-43	カルボン酸基	ビニルエーテル基	120℃/60秒	60nm	105℃/60秒	D-1	D-2	23.0%	5.0nm
実施例38	R-44	カルボン酸基	ビニルエーテル基	120℃/60秒	60nm	105℃/60秒	D-1	D-2	22.5%	4.5nm
実施例39	R-45	カルボン酸基	ビニルエーテル基	120℃/60秒	60nm	105℃/60秒	D-1	D-2	22.5%	5.2nm
実施例40	R-46	カルボン酸基	ビニルエーテル基	120℃/60秒	60nm	105℃/60秒	D-1	D-2	22.2%	5.4nm

[0330] 上記結果より、上述した態様Ｃに該当する実施例３７～４０の場合にも、所定の効果が優れることが確認された。

[0331] ＜ＥＵＶ露光実施例（実施例４１－４５）＞

（実施例４１）

ベーク温度を１２０℃から１６０℃にした以外は、実施例２３と同様の方法でピッチ４０ｎｍ、スペース幅１８ｎｍ（ライン幅２２ｎｍ）のラインアンドスペースパターンを得た。

[0332] （実施例４２）

ベーク温度を１２０℃から１６０℃にした以外は、実施例３７と同様の方法でピッチ４０ｎｍ、スペース幅１８ｎｍ（ライン幅２２ｎｍ）のラインアンドスペースパターンを得た。

[0333] （実施例４３）

ベーク温度を１２０℃から１６０℃にした以外は、実施例３８と同様の方法でピッチ４０ｎｍ、スペース幅１８ｎｍ（ライン幅２２ｎｍ）のラインアンドスペースパターンを得た。

[0334] （実施例４４）

ベーク温度を１２０℃から１６０℃にした以外は、実施例３９と同様の方法でピッチ４０ｎｍ、スペース幅１８ｎｍ（ライン幅２２ｎｍ）のラインアンドスペースパターンを得た。

[0335] （実施例４５）

ベーク温度を１２０℃から１６０℃にした以外は、実施例４０と同様の方法でピッチ４０ｎｍ、スペース幅１８ｎｍ（ライン幅２２ｎｍ）のラインアンドスペースパターンを得た。

[0336] 実施例４１－４５において得られたパターンを走査型電子顕微鏡で観察すると、実施例４１では露光部にやや残渣が発生することがわかった。一方、実施例４２－４５では、残渣発生が抑制された。実施例４１は１６０℃にベーク温度をあげることで架橋率が高くなり、ＰＥＢでの脱架橋性が不十分であった。一方、実施例４２－４５では多切断型架橋剤を用いることにより（態様Ｃであるため）、高架橋率膜でも１０５℃／６０秒で十分な脱架橋性を有していることがわかった。

[0337] ＜厚膜ＫｒＦ露光実施例（実施例４６～４８）＞

＜組成物の調製＞

表１に記載のポリマーＰ－１と重量平均分子量のみが異なる、Ｐ－１ｘ（重量平均分子量１４０００）及びＰ－１ｙ（重量平均分子量１９０００）を合成した。

次に、レジスト組成物Ｒ－１の調製において、用いたＰＡＧ－１をＰＡＧ－２に変更した以外は同様にして、レジスト組成物Ｒ－１ａを調製した。

また、レジスト組成物Ｒ－１ａ中のポリマーＰ－１をポリマーＰ－１ｘに変更したレジスト組成物Ｒ－１ｂ、及び、レジスト組成物Ｒ－１ａ中のポリマーＰ－１をポリマーＰ－１ｙに変更したレジスト組成物Ｒ－１ｃをそれぞれ調製した。

これらレジスト組成物Ｒ－１ａ～Ｒ－１ｃは、いずれもレジスト組成物Ｒ－１と同程度のＥＬ及びＬＷＲを示した。

[0338] 次に、レジスト組成物Ｒ－１ａ～Ｒ－１ｃの固形分濃度を２５．０～４５．０％の範囲に調整して得られたレジスト組成物を用いて、上記＜ＫｒＦ露光実施例（実施例１～１５、比較例１～２）＞の実施例１と同様の手順に従って、パターン露光処理を行い、以下の評価を行った。

[0339] ＜レジスト組成物の粘度の測定＞

上記で調製したレジスト組成物の粘度を、２５．０℃において、ＴＯＫＩＳＡＮＧＹＯ製ＲＥ－８５Ｌにより測定した。結果を表１３に示す。

[0340] ＜クラック性能の評価方法＞

パターン露光後のレジスト膜を有するシリコンウエハを、ＣＤ－ＳＥＭ（Critical Dimension-Scanning Electron Microscope）内のチャンバーにて０．００２Ｐａ圧力下、６０秒間、真空処理した。真空処理後のレジスト膜を有するシリコンウエハを光学顕微鏡にて観察し、レジスト膜表面のひび割れ（クラック）を観察した。ひび割れがある場合を「あり」、ひび割れがない場合を「なし」とした。

[0341]

[表13]

表13	レジスト塗布条件					PEB・現像条件			クラック
	組成物	Mw	組成物粘度	bake	膜厚	PEB	現像液	リンス液	
実施例46	R-1a	8000	210mPa・s	130℃/60秒	11μm	120℃/60秒	D-1	D-2	なし
実施例47	R-1b	14000	250mPa・s	130℃/60秒	11μm	120℃/60秒	D-1	D-2	なし
実施例48	R-1c	19000	280mPa・s	130℃/60秒	11μm	120℃/60秒	D-1	D-2	なし

[0342] 上記表に示すように、本発明のレジスト組成物は、厚膜にした際にもひび割れが抑制され、厚膜用途にも好適に適用できる。

符号の説明

[0343] １０　基板

１２　レジスト膜

１４　パターン

２０　架橋部位

Ｘ　反応性基Ｘ

Ｙ　反応性基Ｙ

Ｚ　酸分解性基

Ｚ１，Ｚ２　官能基

Ｄ　化合物Ｂ

Ｐ１，Ｐ２，Ｐ３　ポリマー

請求の範囲

[請求項1] 反応性基Ｘ又は前記反応性基Ｘの前駆体基を含む官能基Ａを複数有する化合物Ａと、

前記反応性基Ｘと反応する反応性基Ｙ又は前記反応性基Ｙの前駆体基を含む官能基Ｂを複数有する化合物Ｂと、を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が更に光酸発生剤を含むか、又は、前記化合物Ａ及び前記化合物Ｂの少なくとも一方が更に光酸発生基を有し、

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト膜において、前記反応性基Ｘと前記反応性基Ｙとが反応して結合が形成されて、前記官能基Ａ由来の構造及び前記官能基Ｂ由来の構造を含む架橋部位が形成され、

前記レジスト膜に露光処理が施された際には、露光部において、前記光酸発生剤又は前記光酸発生基より発生する酸によって前記架橋部位が切断される、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項2] 反応性基Ｘ又は前記反応性基Ｘの前駆体基を含む官能基Ａを複数有し、かつ、前記反応性基Ｘと反応する反応性基Ｙ又は前記反応性基Ｙの前駆体基を含む官能基Ｂを複数有する化合物Ｃを含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が更に光酸発生剤を含むか、又は、前記化合物Ｃが更に光酸発生基を有し、

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト膜において、前記反応性基Ｘと前記反応性基Ｙとが反応して結合が形成されて、前記官能基Ａ由来の構造及び前記官能基Ｂ由来の構造を含む架橋部位が形成され、

前記レジスト膜に露光処理が施された際には、露光部において、前記光酸発生剤又は前記光酸発生基より発生する酸によって前記架橋部

位が切断される、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項3] 前記反応性基Ｘと前記反応性基Ｙとが反応して形成された前記結合が、前記発生する酸によって切断される、請求項１又は２に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項4] 前記架橋部位中の、前記反応性基Ｘと前記反応性基Ｙとが反応して形成された結合以外の部位が、前記発生する酸によって切断される、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5] 前記反応性基Ｘと前記反応性基Ｙとが反応して形成された前記結合、及び、前記架橋部位中の、前記反応性基Ｘと前記反応性基Ｙとが反応して形成された結合以外の部位が、ともに前記発生する酸によって切断される、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。

[請求項6] 以下の要件１及び要件２の少なくとも一方を満たす、請求項４に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

要件１：前記官能基Ａが一般式（１）で表される基である。

一般式（１） $X-L_A-L_D-L_B-*$

Ｘは、前記反応性基Ｘ又は前記反応性基Ｘの前駆体基を表す。L_Dは、酸分解性基を表す。L_A及びL_Bは、各々独立に、単結合又は２価の連結基を表す。＊は、結合位置を表す。

要件２：前記官能基Ｂが一般式（２）で表される基である。

一般式（２） $Y-L_A-L_D-L_B-*$

Ｙは、前記反応性基Ｙ又は前記反応性基Ｙの前駆体基を表す。L_Dは、酸分解性基を表す。L_A及びL_Bは、各々独立に、単結合又は２価の連結基を表す。＊は、結合位置を表す。

[請求項7] 前記光酸発生剤又は前記光酸発生基の含有量が、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して、１０質量％以上である、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] 前記発生する酸の分子量が、３２０以上である、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。

[請求項9] 更に、酸拡散制御剤を含む、請求項１～８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10] 前記化合物Ａが、前記官能基Ａ以外に、酸分解性基を更に有する、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。

[請求項11] 前記化合物Ｃが、前記官能基Ａ及び前記官能基Ｂ以外に、酸分解性基を更に有する、請求項２に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

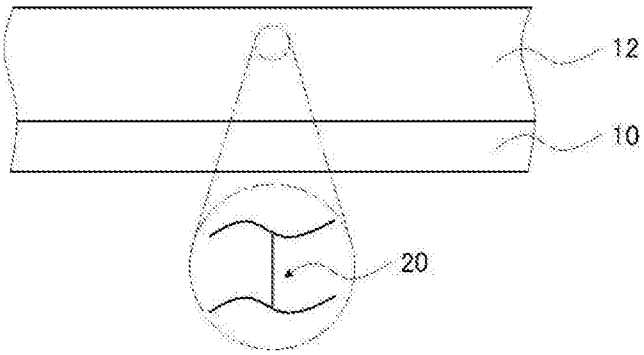
[請求項12] 請求項１～１１のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト膜。

[請求項13] 請求項１２に記載のレジスト膜を露光する工程と、露光された前記レジスト膜を現像する工程とを、含むパターン形成方法。

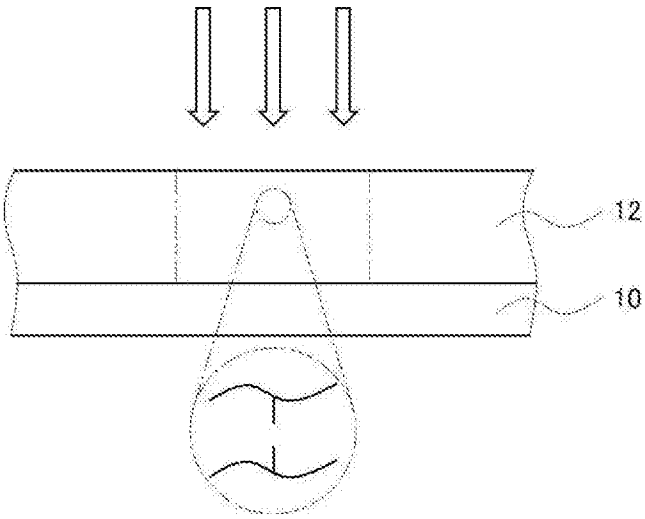
[請求項14] 前記現像が、アルカリ現像液、又は、有機溶剤を含む現像液を用いて実施される、請求項１３に記載のパターン形成方法。

[請求項15] 請求項１３又は１４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。

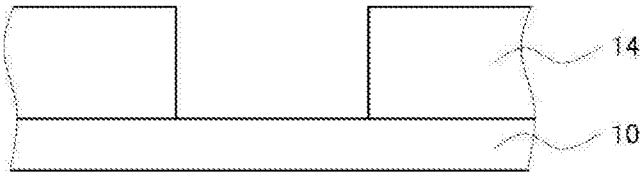
[図1]



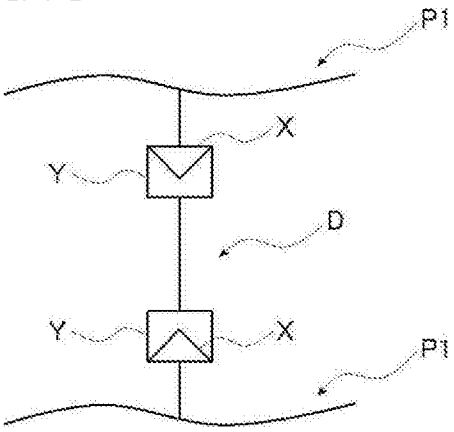
[図2]



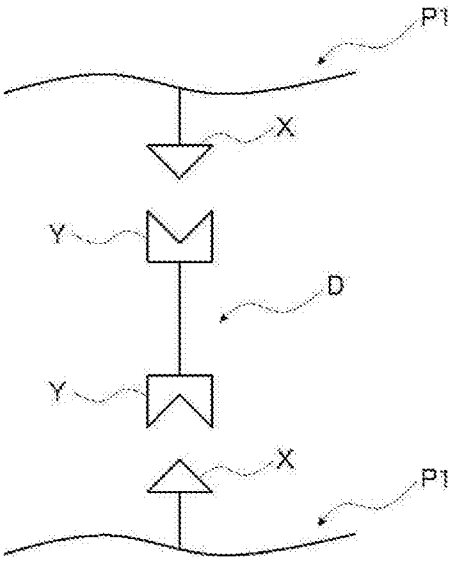
[図3]



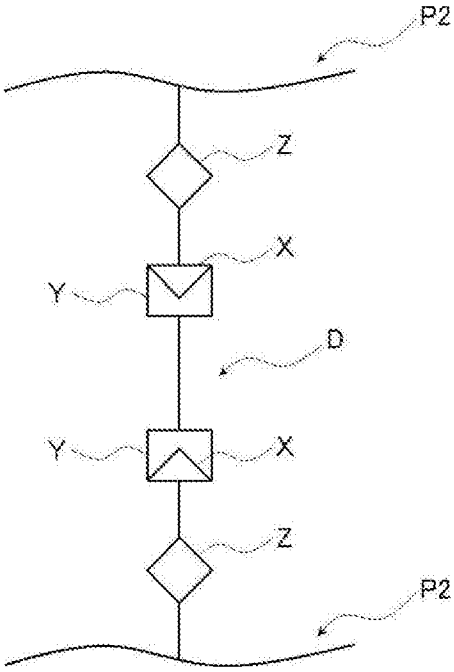
[図4]



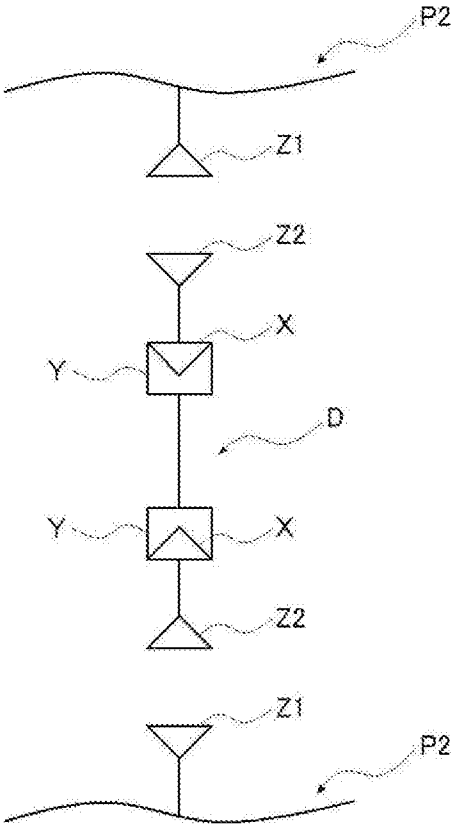
[図5]



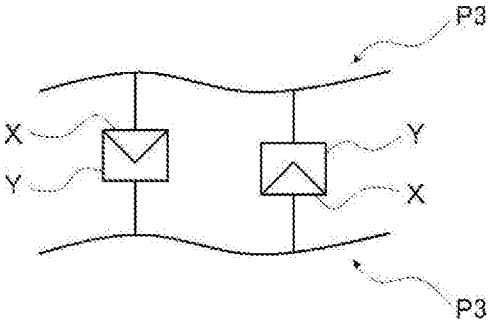
[図6]



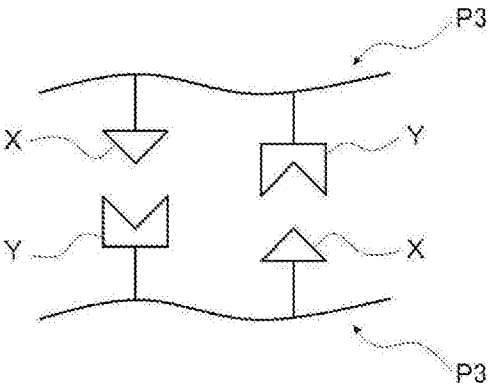
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/038053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. G03F7/038(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. G03F7/038, G03F7/004, G03F7/039, G03F7/20, G03F7/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2017
Registered utility model specifications of Japan 1996-2017
Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2007-065503 A (OSAKA PREFECTURE UNIVERSITY, MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD., NEC ELECTRONICS CORP.) 15 March 2007, paragraphs [0007], [0012], [0035], [0045], [0069], [0071], [0077]-[0081] (Family: none)	1, 4, 6-7, 9-10, 12-15 9 2-3, 5, 8, 11
X Y A	WO 2012/176718 A1 (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 27 December 2012, paragraphs [0001], [0018], [0049], [0053], [0059], [0090], [0127], [0130]-[0131], [0133]-[0135], [0139]-[0143], [0150], [0155]-[0157], embodiments 1-2, 4-6, 10-14 & US 2014/0134542 A1, paragraphs [0001], [0021], [0067]-[0068], [0072]-[0074], [0081]-[0082], [0119], [0161], [0164]-[0166], [0168]-[0170], [0176]-[0182], [0192], [0197]-[0200], examples 1-2, 4-6, 10-14 & CN 103620499 A & KR10-2014-0027478 A	1, 3, 7, 12-15 9 2, 4-6, 8, 10-11

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report

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/JP2017/038053

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2008/090827 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 31 July 2008, paragraphs [0010], [0059]-[0060], [0098], [0136]-[0149], [0154]-[0161], embodiments 1-4 & US 2010/0028805 A1, paragraphs [0026], [0086]-[0087], [0105], [0150]-[0163], [0169]-[0186], example 1-4 & EP 2109001 A1 & KR 10-2009-0109538 A & TW 200903170 A & AT 541242 T	1, 3, 7, 12-15 9 2, 4-6, 8, 10-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０３８０５３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/038(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, G03F7/32(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.　G03F7/038, G03F7/004, G03F7/039, G03F7/20, G03F7/32

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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y A	JP 2007-065503 A（公立大学法人大阪府立大学、松下電器産業株式会社、ＮＥＣエレクトロニクス株式会社）2007.03.15, ［０００７］, ［００１２］, ［００３５］, ［００４５］, ［００６９］, ［００７１］, ［００７７］－［００８１］（ファミリーなし）	1,4,6-7, 9-10,12-15 9 2-3,5,8,11
X Y A	WO 2012/176718 A1（セントラル硝子株式会社）2012.12.27, ［０００１］, ［００１８］, ［００４９］, ［００５３］, ［００５９］, ［００９０］, ［０１２７］, ［０１３０］－［０１３１］, ［０１３３］－［０１３５］, ［０１３９］－［０１４３］, ［０１５０］, ［０１５５］－	1,3,7,12-15 9 2,4-6,8, 10-11

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１４．１２．２０１７	２６．１２．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　８３５９
本田　博幸
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
	［０１５７］，実施例１－２，４－６，１０－１４ &US 2014/0134542 A1 [0001],[0021],[0067]-[0068],[0072]-[0074],[0081]-[0082],[0119],[0161],[0164]-[0166],[0168]-[0170],[0176]-[0182],[0192],[0197]-[0200],Examples1-2,4-6,10-14 & CN 103620499 A & KR 10-2014-0027478 A	
X Y A	WO 2008/090827 A1（日産化学工業株式会社）2008.07.31，［００１０］，［００５９］－［００６０］，［００９８］，［０１３６］－［０１４９］,［０１５４］－［０１６１］,実施例１－４ &US 2010/0028805 A1 [0026],[0086]-[0087],[0105],[0150]-[0163],[0169]-[0186],Examples1-4 & EP 2109001 A1 & KR 10-2009-0109538 A & TW 200903170 A & AT 541242 T	1,3,7,12-15 9 2,4-6,8,10-11