

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)



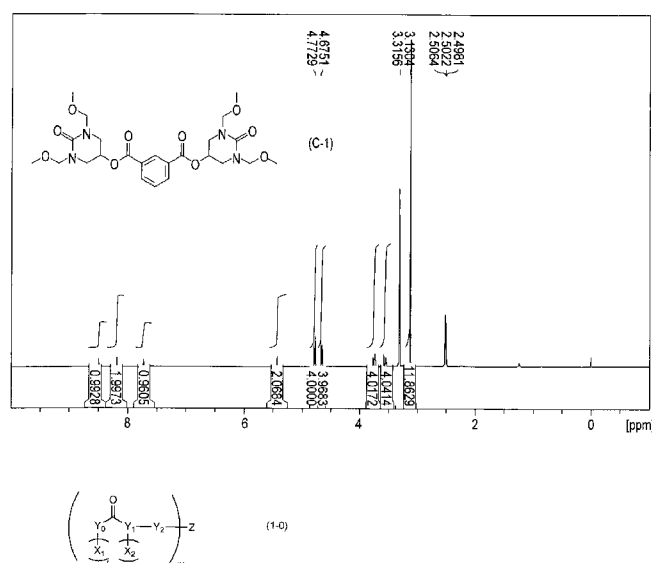
(10) 国際公開番号  
**WO 2015/046450 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*G03F 7/038* (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)  
*C07D 239/36* (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/075682
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 26 日(26.09.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-205970 2013 年 9 月 30 日(30.09.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山口 修平(YAMAGUCHI, Shuhei); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 土村 智孝(TSUCHIMURA, Tomotaka); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 横川 夏海(YOKOKAWA, Natsumi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 高橋孝太郎(TAKAHASHI, Koutarou); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 蔵田 昌俊, 外(KURATA, Masatoshi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目三番二番 勸銀不二屋ビル六階 鈴栄特許総合事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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).

[続葉有]

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

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



(57) Abstract: An active light sensitive or radiation sensitive resin composition which is characterized by containing (A) an alkali-soluble resin and (C) a crosslinking agent represented by general formula (1-0).

(57) 要約: アルカリ可溶性樹脂 (A) および下記一般式 (1-0) で表される架橋剤 (C) を含有することを特徴とする、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

WO 2015/046450 A1

添付公開書類:

— 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、感活性光線性又は感放射線性膜、感活性光線性又は感放射線性膜を備えたマスクブランクス、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、電子デバイス及び新規化合物

### 技術分野

[0001] 本発明は、超ＬＳＩ及び高容量マイクロチップの製造プロセス、ナノインプリント用モールド作成プロセス及び高密度情報記録媒体の製造プロセス等に適用可能な超マイクロリソグラフィプロセス、及び、その他のフォトリソグラフィケーションプロセスに好適に用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、感活性光線性又は感放射線性膜、感活性光線性又は感放射線性膜を備えたマスクブランクス、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、電子デバイス及び新規化合物に関する。更に詳しくは、本発明は、電子線、Ｘ線又はＥＵＶ光を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いることができる感活性光線性又は感放射線樹脂組成物、感活性光線性又は感放射線性膜、感活性光線性又は感放射線性膜を備えたマスクブランクス、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、電子デバイス及び新規化合物に関する。

### 背景技術

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

[0003] しかしながら、レジストとしての総合性能の観点から、使用される樹脂、光酸発生剤、塩基性化合物、添加剤、溶剤等の適切な組み合わせを見出すことは極めて困難であり、特に、超微細（例えば、線幅５０ｎｍ以下）のパターンを高性能で形成するという昨今の要請を鑑みると、未だ十分とはいえない

いのが実情である。

[0004] 電子線（E B）リソグラフィーでは、E Bの加速電圧を増大させることによって、レジスト膜中での電子散乱、即ち前方散乱の影響が小さくなることが分かっている。それゆえ、近年では、E Bの加速電圧は増大傾向にある。しかしながら、E Bの加速電圧を増大させると、前方散乱の影響が小さくなる代わりに、レジスト基板において反射した電子の散乱、即ち後方散乱の影響が増大する。そして露光面積の大きい孤立ラインパターンを形成する場合には、この後方散乱の影響が特に大きい。それゆえ、例えばE Bの加速電圧を増大させると、孤立ラインパターンの解像性が低下する可能性がある。

[0005] 特に、半導体露光に使用されるフォトマスクブランクスへのパターニングの場合、レジスト膜の下層には、クロム、モリブデン、タンタル等の重原子を含む遮光膜が存在し、シリコンウェハー上にレジストを塗布する場合に比べ、レジスト下層からの反射に起因する後方散乱の影響がより顕著である。その為、フォトマスクブランクス上で孤立ラインパターンを形成する場合には、特に後方散乱の影響を受けやすく、解像性が低下する可能性が大きい。一方、E U V（Extreme Ultra Violet）リソグラフィーにおいては、露光装置の光学系を構成する反射ミラーの表面トポロジーや位相差によって生じるフレア光および、反射ミラーがE U V光の露光波長（典型的には13.5 nm）と異なる波長の光についてもある程度の反射特性を示すために生じる、E U V光と異なる波長の意図しない光（Out of Band光：O o B光）により、解像性の低下が引き起こされる可能性が高い。

[0006] 形成されるパターンの微細化に伴い、パターンが倒れるという問題が新たに発生し、この問題を防ぐために、レジスト膜の薄膜化も併せて検討されている。しかし、現像時のレジスト膜膨潤の影響により、パターン倒れの解消が不十分であった。これに対し、架橋剤としてN-メチロールメラミン、あるいはN-メチロールグリコールウリル等を用いた場合、レジスト膜中の水酸基を消失させる形で架橋が形成されることが報告されている（非特許文献1、非特許文献2）。これらの架橋剤は特許文献1、特許文献2等で検討さ

れ、解像力がある程度向上するなどの効果を得ているものの、微細パターンを形成するための薄膜化されたレジストに於いては、満足する結果を得ることは出来なかった。

[0007] また、レジスト組成物による微細加工は、直接に集積回路の製造に用いられるだけでなく、近年ではいわゆるインプリント用モールド構造体の作製等にも適用されている（例えば、特許文献3、4、及び非特許文献1を参照）。そのため、特に、X線、軟X線、電子線を露光光源として使用して超微細（例えば、線幅50nm以下）のパターンを形成する場合においても、高解像性、及びラフネス特性等のレジスト性能を同時に満足させることが重要な課題となっており、これらの解決が望まれている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0008] 特許文献1：特開平1-293339号公報

特許文献2：特開平6-301200号公報

特許文献3：特開2008-268935号公報

特許文献4：特開2002-6500号公報

### 非特許文献

[0009] 非特許文献1：SPIE Vol. 1672 (1992) 157

非特許文献2：SPIE Vol. 3049 (1997) 974

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、高い解像力、優れたパターン形状、小さいラインエッジラフネス（LER）を満足したパターンを形成できる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、それを用いた感活性光線性又は感放射線性膜、この膜を有するマスクブランクス及びパターン形成方法を提供することにある。

[0011] 本発明の目的は、特に、電子線や極紫外線を使用した露光による超微細（

例えば、線幅 50 nm 以下) なパターンの形成において、高い解像力を示す感活性光線性又は感射線性樹脂組成物、並びに、それを用いた感活性光線性又は感放射線性膜、この膜を有するマスクブランクス及びパターン形成方法を提供することにある。

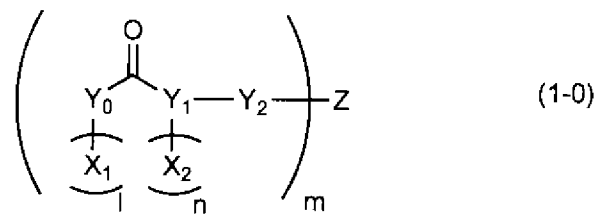
[0012] また、本発明の目的は、上記パターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法および電子デバイスを提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、一態様において、以下の通りである。

[1] アルカリ可溶性樹脂 (A) および下記一般式 (1-0) で表される架橋剤 (C) を含有することを特徴とする、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化1]



[0014] 式中、

X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は、各々独立に、水素原子、アルキル基、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を表す。

[0015] Y<sub>0</sub>、Y<sub>1</sub>は、各々独立に、炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表す。

[0016] l 個の X<sub>1</sub> 及び n 個の X<sub>2</sub> の少なくとも 1 つは、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基であり、Y<sub>0</sub> 及び Y<sub>1</sub> の少なくとも一方は、このヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基で置換された窒素原子である。

[0017] Y<sub>2</sub>は、単結合又はアルキレン基を表す。

[0018] Zは、m 価の連結基を表す。

[0019] l は、Y<sub>0</sub> が炭素原子のとき l = 3 であり、Y<sub>0</sub> が窒素原子のとき l = 2 であり、Y<sub>0</sub> が酸素原子のとき、l = 1 である。

[0020] n は、Y<sub>1</sub> が炭素原子のとき n = 2 であり、Y<sub>1</sub> が窒素原子のとき n = 1 で

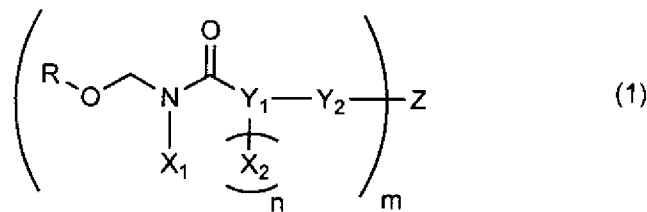
あり、 $Y_1$  が酸素原子のとき、 $n = 0$ である。

[0021] mは、2から6の整数を表す。

[0022]  $X_1$ 、 $X_2$ 及び $Y_2$ の二つが結合し、環を形成していてもよい。

[0023] [2] 架橋剤 (C) が下記一般式 (1) で表されることを特徴とする、  
[1] に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

[化2]



[0024] 式中、

Rは、水素原子またはアルキル基を表す。

[0025]  $X_1$ 、 $X_2$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を表す。

[0026] Y<sub>1</sub>は、炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表す。

[0027] Y<sub>2</sub>は、単結合又はアルキレン基を表す。

[0028] Zは、m個の連結基を表す。

[0029]  $n$  は、 $Y_1$  が炭素原子のとき  $n = 2$  であり、 $Y_1$  が窒素原子のとき  $n = 1$  であり、 $Y_1$  が酸素原子のとき、 $n = 0$  である。

[0030] mは、2から6の整数を表す。

[0031]  $X_1$ 、 $X_2$ 及び $Y_2$ の二つが結合し、環を形成していてもよい。

[0032] [3] 更に、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）を含有することを特徴とする、[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。

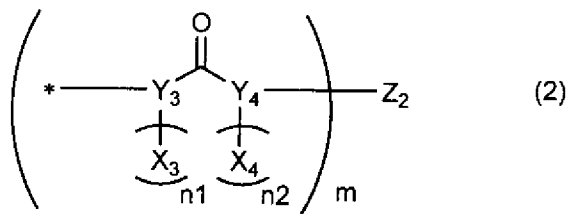
[0033] [4] 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）がスルホニウム塩であることを特徴とする、[3]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0034] [5] 架橋剤 (C) の分子量が、450以上であることを特徴とする、

〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0035] [6] 一般式(1-0)又は一般式(1)中、Zが下記一般式(2)で表されることを特徴とする、[1]～[5]のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化3]



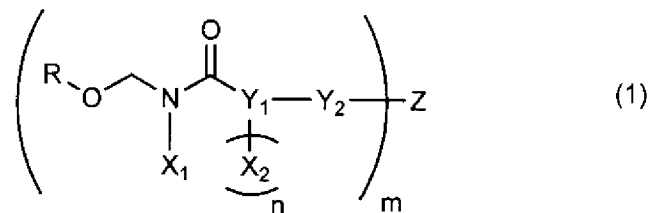
露光した前記膜を現像してネガ型パターンを形成する工程を含むパターン形成方法。

[0045] [10] [9]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。

[0046] [11] [10]に記載の電子デバイスの製造方法によって製造された電子デバイス。

[0047] [12] 一般式(1)で表される化合物。

[化4]



[0048] 式中、

Rは、水素原子またはアルキル基を表す。

[0049]  $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を表す。

[0050]  $\text{Y}_1$ は、炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表す。

[0051]  $\text{Y}_2$ は、単結合又はアルキレン基を表す。

[0052] Zは、m価の連結基を表す。

[0053] nは、 $\text{Y}_1$ が炭素原子のとき  $n=2$  であり、 $\text{Y}_1$ が窒素原子のとき  $n=1$  であり、 $\text{Y}_1$ が酸素原子のとき、 $n=0$  である。

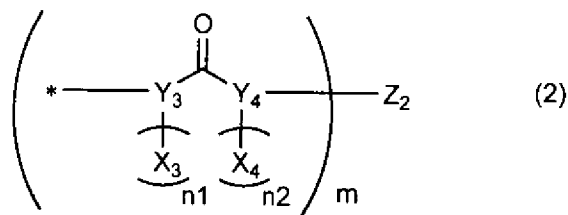
[0054] mは、2から6の整数を表す。

[0055]  $\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$ 及び $\text{Y}_2$ の二つが結合し、環を形成していてもよい。

[0056] [13] 一般式(1)中の少なくとも一つの $\text{Y}_1$ が窒素原子であることを特徴とする、[12]に記載の化合物。

[0057] [14] 一般式(1)中、Zが下記一般式(2)で表されることを特徴とする、[12]または[13]に記載の化合物。

[化5]



[0058] 式中、

$Y_3$  及び  $Y_4$  は、各々独立に、単結合、炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表す。

[0059]  $X_3$  及び  $X_4$  は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

[0060]  $n1$ 、 $n2$  は、それぞれ、 $Y_3$ 、 $Y_4$  が単結合あるいは酸素原子のとき 0、窒素原子のとき 1、炭素元素のとき 2 である。

[0061]  $Z_2$  は、鎖状または環状の飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基、またはこれらの 2 種以上を組み合わせた基を表す。

[0062]  $m$  は、2～6 の整数を表し、一般式 (1) 中の  $m$  に対応する。[0063]  $*$  は、一般式 (1-0) 又は (1) 中の  $Y_2$  との連結部位を示す。

## 発明の効果

[0064] 本発明により、高い解像力、優れたパターン形状、小さいラインエッジラフネス (LER) を満足したパターンを形成できる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、それを用いた感活性光線性又は感放射線性膜、この膜を有するマスクブランクス及びパターン形成方法を提供することが可能となった。本発明によれば、電子線や極紫外線を使用した露光により超微細 (例えば、線幅 50 nm 以下) のパターンを形成する場合であっても解像性の低下を抑制することができる。

## 図面の簡単な説明

[0065] [図1] 実施例で合成した化合物 (C-1) の NMR チャート (DMSO-d<sub>6</sub>) を示す図。

[図2] 実施例で合成した化合物 (C-2) の NMR チャート (DMSO-d<sub>6</sub>)

)を示す図。

[図3]実施例で合成した化合物(C-3)のNMRチャート(DMSO-d<sub>6</sub>)を示す図。

[図4]実施例で合成した化合物(C-4)のNMRチャート(CDCI<sub>3</sub>)を示す図。

### 発明を実施するための形態

[0066] 本明細書に於ける基(原子団)の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基(無置換アルキル基)のみならず、置換基を有するアルキル基(置換アルキル基)をも包含するものである。

[0067] なお、ここで「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線(EUV光)、X線、電子線(EB)等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線又は放射線を意味する。

[0068] また、ここで「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線、X線、EUV光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

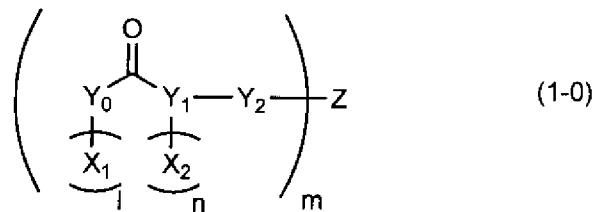
以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0069] <架橋剤(C)>

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、一般式(1-0)で表される架橋剤(C)を含有することを第一の特徴とする。本発明者等による鋭意研究の結果、架橋剤として特許文献1又は2に開示されているN-メチロールメラミン、あるいはN-メチロールグリコールウリル等を用いた場合、分子量が小さく、塗膜形成後の乾燥時又は露光後加熱時に膜中からこの化合物が揮発するため、超微細領域では所望とする解像性、パターン形状、およびラフネス特性を得ることができないことがわかった。これに対し、一般式(1-0)で表される架橋剤(C)(以下、単に「架橋剤(C)」など

ともいう)は、微細パターンを形成するための薄膜化されたレジスト膜においても膨潤を抑制しつつ、更に所望とする解像性、パターン形状、およびラフネス特性を得ることができる。

[化6]



[0070] 式中、

$X_1$ 、 $X_2$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を表す。

$Y_0$ 、 $Y_1$ は、各々独立に、炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表す。

1個の $X_1$ 及び $n$ 個の $X_2$ の少なくとも1つは、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基であり、 $Y_0$ 及び $Y_1$ の少なくとも一方は、このヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基で置換された窒素原子である。

$Y_2$ は、単結合又はアルキレン基を表す。

$Z$ は、 $m$ 価の連結基を表す。

$l$ は、 $Y_0$ が炭素原子のとき $l=3$ であり、 $Y_0$ が窒素原子のとき $l=2$ であり、 $Y_0$ が酸素原子のとき、 $l=1$ である。

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

$m$ は、2から6の整数を表す。

$X_1$ 、 $X_2$ 及び $Y_2$ の二つが結合し、環を形成していてもよい。

[0071] 一般式(1-0)中の $X_1$ および $X_2$ としてのアルキル基は、鎖状アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数1~30のアルキル基及び炭素数3~30のシクロアルキル基である。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基

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

[0072]  $X_1$ および $X_2$ としてのアルキル基は、置換基を有していてもよい。

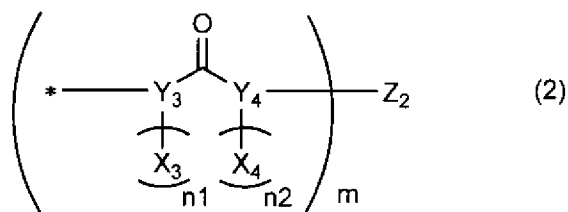
[0073]  $X_1$ および $X_2$ としてのアルコキシメチル基におけるアルコキシ基のアルキル部位としては、鎖状アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、例えば、上述した $X_1$ および $X_2$ としてのアルキル基と同様の具体例が挙げることができる。アルコキシメチル基におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基がより好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

[0074]  $Y_2$ としてのアルキレン基は、鎖状アルキレン基でもシクロアルキレン基でもよい。鎖状アルキレン基としては、炭素数が1～10が好ましく、より好ましくは炭素数1～5であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。シクロアルキレン基としては、炭素数3～20のシクロアルキレン基が好ましく、例えば、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基等が挙げられる。

[0075] Zにより表される連結基としては、例えば、Zが2価の連結基( $m=2$ )の場合には、直鎖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、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、アミド結合、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る基等が挙げられる。Zが3価以上の連結基( $m \geq 3$ )の場合には、これら具体例に対応する3価以上の連結基が挙げられる。

[0076] 本発明の一形態において、Zは下記一般式(2)で表される構造であることが好ましい。

[化7]



[0077] 式中、

$\text{Y}_3$  及び  $\text{Y}_4$  は、各々独立に、単結合、炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表す。

[0078]  $\text{X}_3$  及び  $\text{X}_4$  は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

[0079]  $n1$ 、 $n2$  は、それぞれ、 $\text{Y}_3$ 、 $\text{Y}_4$  が単結合あるいは酸素原子のとき 0、窒素原子のとき 1、炭素元素のとき 2 である。

[0080]  $\text{Z}_2$  は、鎖状または環状の飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基、またはこれらの 2 種以上を組み合わせた基を表す。

[0081]  $m$  は、2～6 の整数を表し、一般式 (1) 中の  $m$  に対応する。[0082]  $*$  は、一般式 (1-0) 又は (1) 中の  $\text{Y}_2$  との連結部位を示す。

[0083]  $\text{X}_3$  及び  $\text{X}_4$  により表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 $\alpha$ -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。

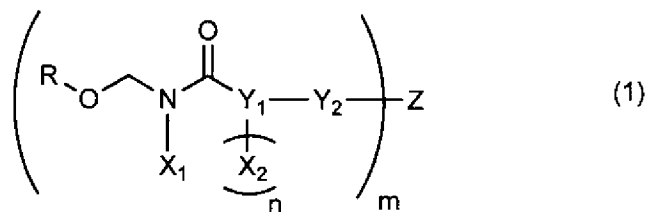
[0084]  $\text{Z}_2$  により表される鎖状または環状の飽和炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 $\alpha$ -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を

挙げることができる。

[0085] また、 $Z_2$ により表される芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントリル基等を挙げることができる。

[0086] 本発明の一形態において、架橋剤（C）は、一般式（1）で表されることが好ましい。

[化8]



[0087] 式中、

Rは、水素原子またはアルキル基を表す。

$X_1$ 、 $X_2$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を表す。

$Y_1$ は、炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表す。

$Y_2$ は、単結合又はアルキレン基を表す。

Zは、 $m$ 個の連結基を表す。

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

$m$ は、2から6の整数を表す。

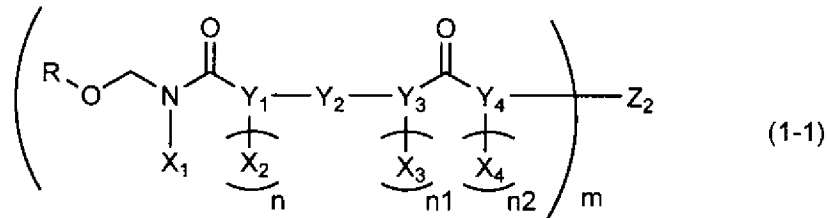
$X_1$ 、 $X_2$ 及び $Y_2$ の二つが結合し、環を形成していてもよい。

[0088] 一般式（1）中のRにより表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 $\alpha$ -ピネニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。

[0089] 一般式(1)中の $X_1$ 、 $X_2$ 、 $Y_2$ 、 $Z$ および $m$ の具体例および好ましい形態は、一般式(1-0)中の各基と同様である。

[0090] 本発明の一形態において、架橋剤(C)は、下記一般式(1-1)で表されることが好ましい。

[化9]

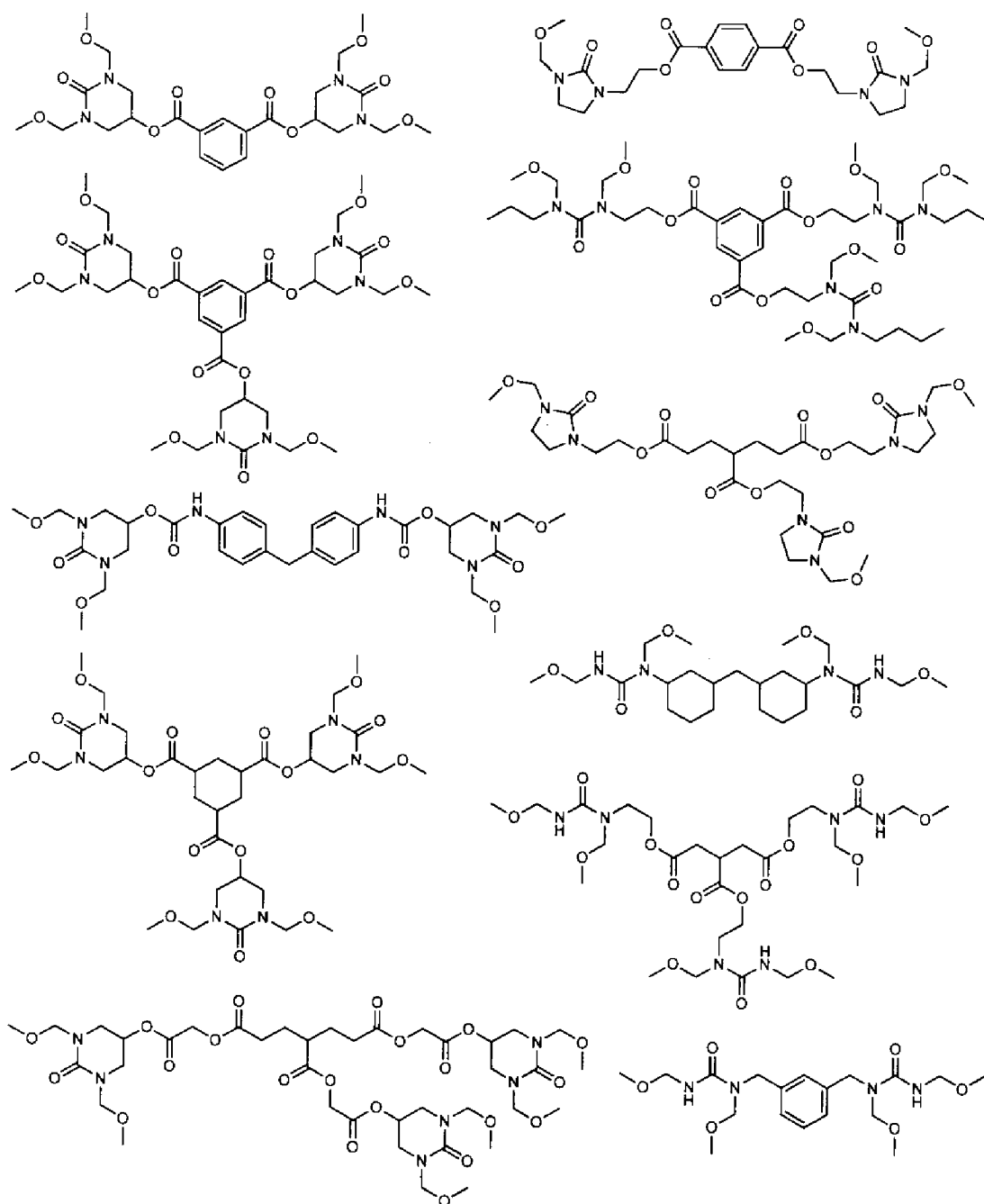


[0091] 式中の各符号は、上述した一般式(1)及び(2)中の対応する各基と同義である。

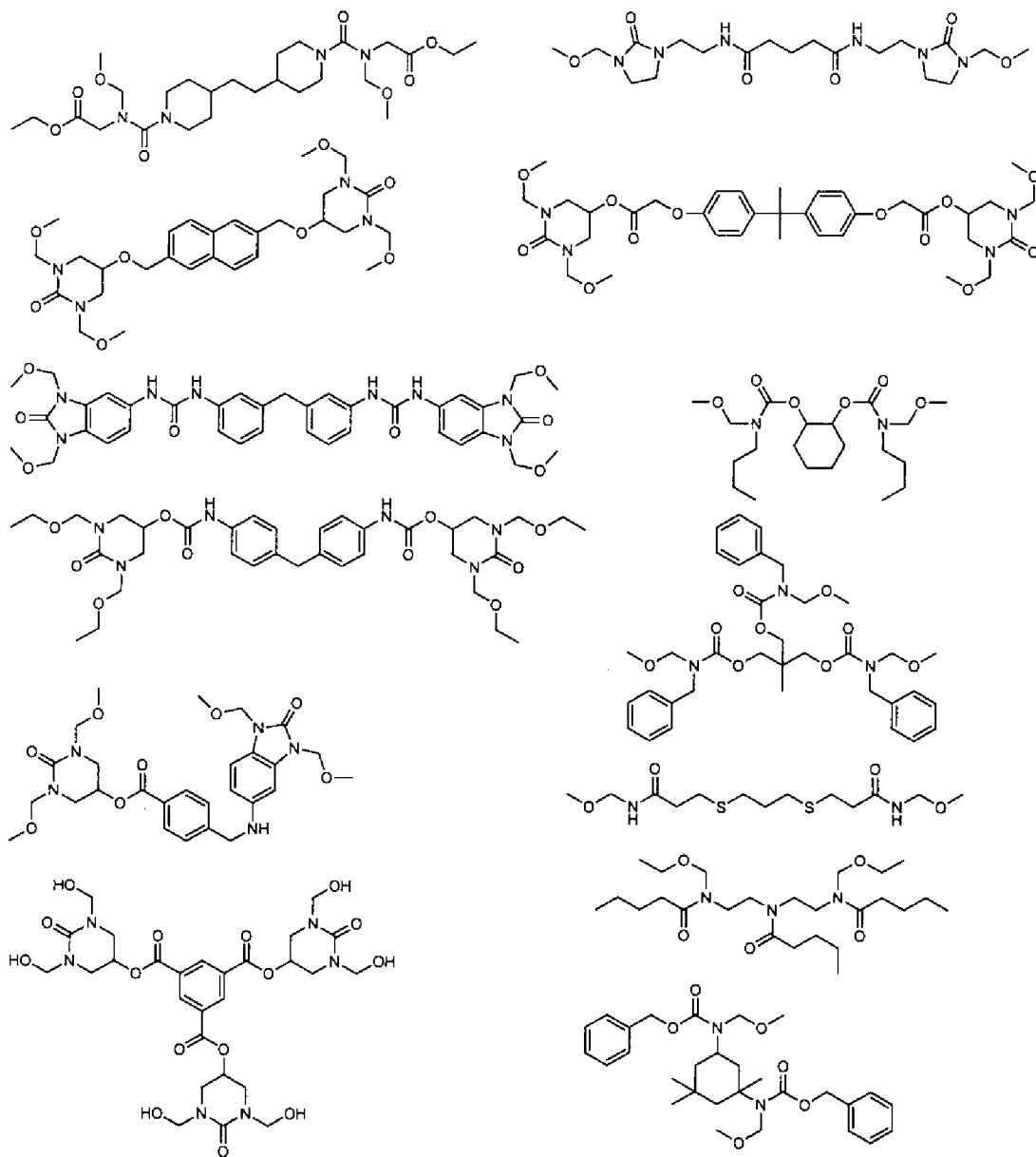
[0092] 架橋剤(C)は、製膜時、露光後加熱時の不揮発性の観点から、分子量(Mw)が450以上であることが好ましく、450以上1500以下であることが特に好ましい。

[0093] 以下に架橋剤(C)の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

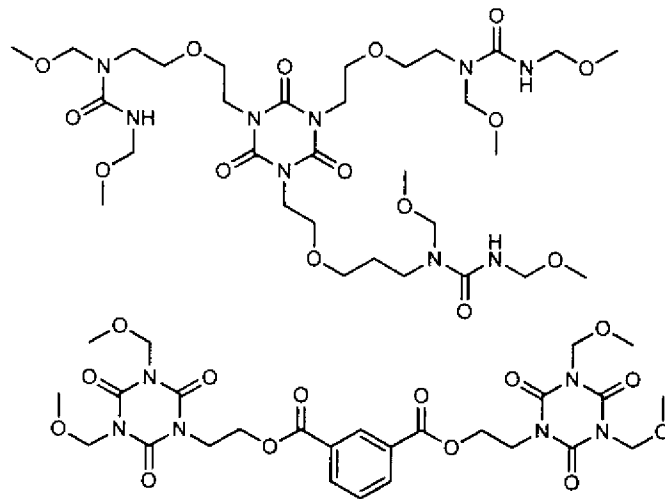
[化10]



[化11]



[化12]

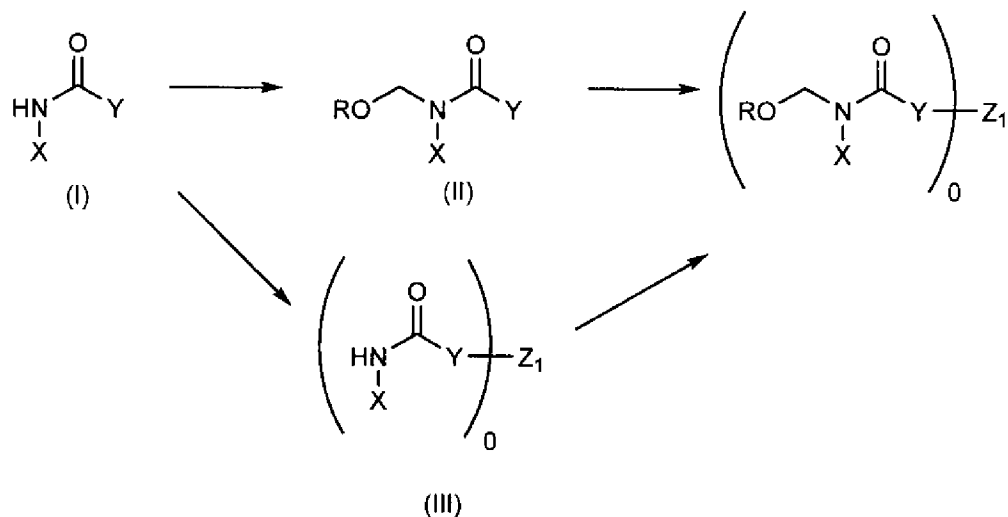


[0094] 本発明に於いて架橋剤（C）の含有率は、組成物の固形分を基準として、好ましくは3～65質量%、より好ましくは5～50質量%である。

また本発明において、架橋剤（C）は単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0095] 本発明の架橋剤（C）は、例えば、以下に示すような方法で合成することがきる。すなわち、化合物（I）における、N原子上に水素原子を有するウレア、ウレタン、アミド基を特開2012-31233号公報、あるいは、Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 2657(1989)等に記載の方法でアルコキシメチル化、あるいはヒドロキシメチル化した後（化合物（II））、任意の方法で連結する、あるいは、任意の方法で連結した後（化合物（III））、アルコキシメチル化あるいはヒドロキシメチル化する等である。

[化13]



[0096] &lt; (A) アルカリ可溶性樹脂 &gt;

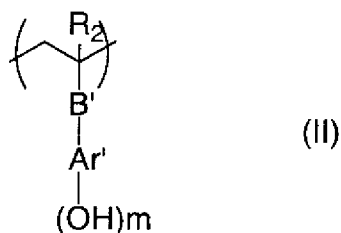
本発明の組成物は、アルカリ可溶性樹脂 (A) を含有する。樹脂 (A) はアルカリ可溶であれば特に限定されないが、フェノール性水酸基を含有する樹脂であることが好ましい。

[0097] 本発明におけるフェノール性水酸基とは、芳香環基の水素原子をヒドロキシ基で置換してなる基である。この芳香環基の芳香環は単環又は多環の芳香環であり、ベンゼン環やナフタレン環等が挙げられる。

[0098] 樹脂 (A) 及び架橋剤 (C) を含有してなる本発明の組成物は、好ましくはネガ型のパターンを形成するために使用される。例えば、本発明の組成物が後述する酸発生剤 (B) を更に含有する場合、露光部においては酸発生剤から発生する酸の作用により、樹脂 (A) と架橋剤 (C) との間で架橋反応が進行し、ネガ型のパターンが形成される。

[0099] 樹脂 (A) は、少なくとも一種のフェノール性水酸基を有する繰り返し単位を含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特に限定されないが、下記一般式 (II) で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[化14]



[0100] 式中、

$\text{R}_2$ は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、又はハロゲン原子を表す。

$\text{B}'$ は、単結合又は2価の有機基を表す。

$\text{Ar}'$ は、芳香環基を表す。

$m$ は1以上の整数を表す。

[0101]  $\text{R}_2$ における置換基を有していてもよいメチル基としては、トリフルオロメチル基や、ヒドロキシメチル基等を挙げることができる。

$\text{R}_2$ は、水素原子又はメチル基であることが好ましく、水素原子であることが現像性の理由から好ましい。

[0102]  $\text{B}'$ の2価の連結基としては、カルボニル基、アルキレン基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～5）、スルホニル基（ $-\text{S}(=\text{O})_2-$ ）、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 又はこれらを組合せた2価の連結基が好ましい。

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

[0103]  $\text{Ar}'$ の芳香族環は、単環又は多環の芳香族環であり、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環などの炭素数6～18の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環

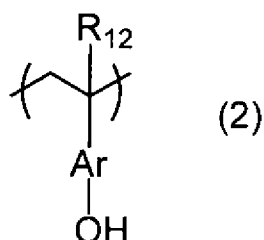
、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環等のヘテロ環を含む芳香環ヘテロ環を挙げることができる。中でも、ベンゼン環、ナフタレン環が解像性の観点で好ましく、ベンゼン環が感度の観点で最も好ましい。

[0104]  $m$  は 1 ～ 5 の整数であることが好ましく、1 が最も好ましい。 $m$  が 1 で  $A r'$  がベンゼン環の時、 $-OH$  の置換位置はベンゼン環の  $B'$  ( $B'$  が単結合である場合にはポリマー主鎖) との結合位置に対して、パラ位でもメタ位でもオルト位でもよいが、架橋反応性の観点から、パラ位、メタ位が好ましく、パラ位がより好ましい。

[0105]  $A r'$  の芳香族環は、上記  $-OH$  で表される基以外にも置換基を有していてもよく、置換基としては例えば、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールカルボニル基が挙げられる。

[0106] フェノール性水酸基を有する繰り返し単位は、下記一般式 (2) で表される繰り返し単位であることが架橋反応性、現像性、ドライエッチング耐性の理由でより好ましい。

[化15]



[0107] 一般式 (2) 中、

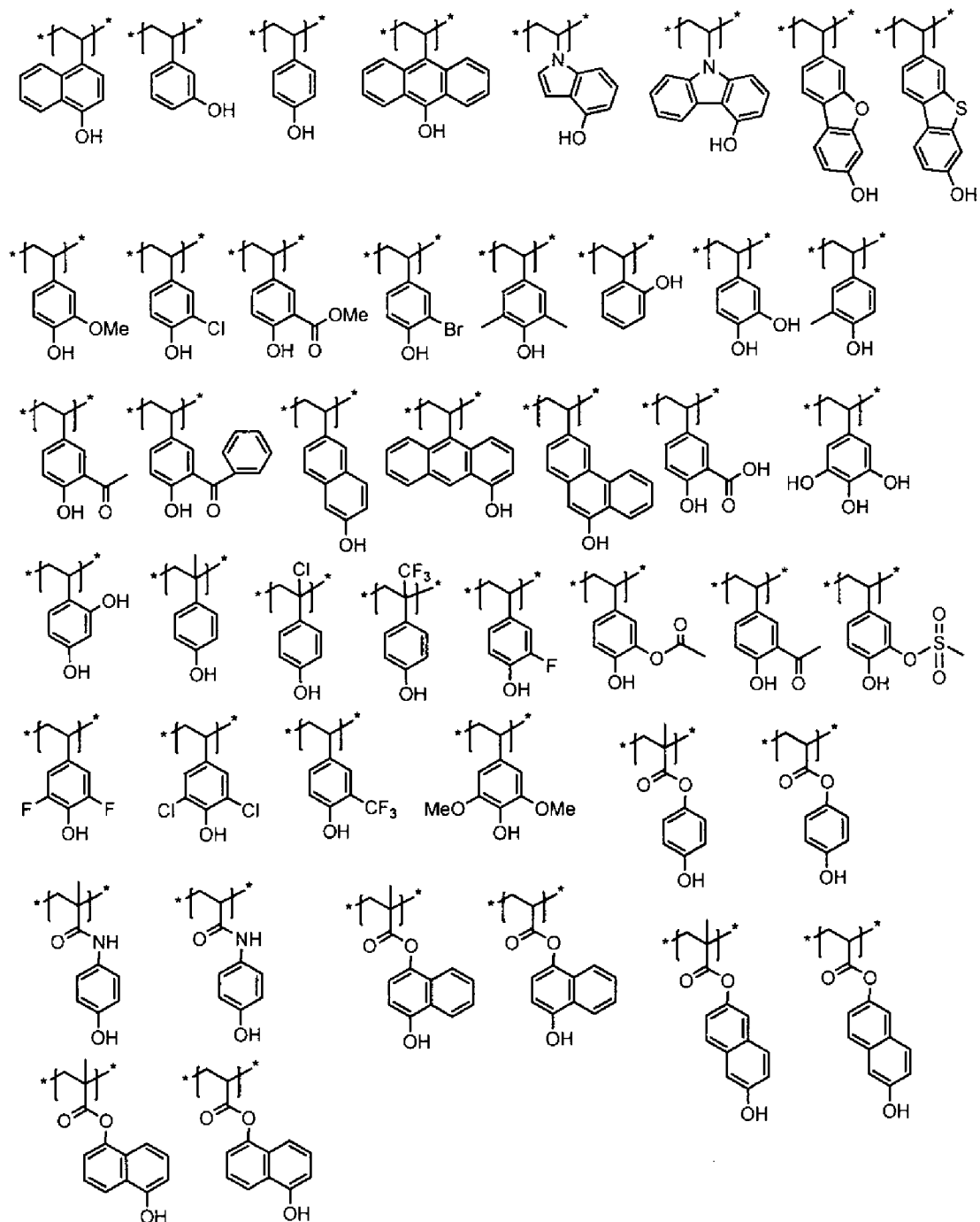
$R_{12}$  は、水素原子又はメチル基を表す。

$A r$  は、芳香族環を表す。

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

- [0108] 一般式(2)における $A_r$ は、上記一般式(11)における $A_r'$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。一般式(2)で表される繰り返し単位は、ヒドロキシスチレンから誘導される繰り返し単位(すなわち、一般式(2)において $R_{12}$ が水素原子であり、 $A_r$ がベンゼン環である繰り返し単位)であることが感度の観点から好ましい。
- [0109] 樹脂(A)は、上記のようなフェノール性水酸基を有する繰り返し単位のみから構成されていてもよい。樹脂(A)は、上記のようなフェノール性水酸基を有する繰り返し単位以外にも後述するような繰り返し単位を有していてもよい。その場合、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)の全繰り返し単位に対して、10～98モル%であることが好ましく、30～97モル%であることがより好ましく、40～95モル%であることが更に好ましい。これにより、特に、レジスト膜が薄膜である場合(例えば、レジスト膜の厚みが、10～150nmである場合)、樹脂(A)を用いて形成された本発明の感活性光線性又は感放射線性膜における露光部のアルカリ現像液に対する溶解速度をより確実に低減できる(即ち、樹脂(A)を用いた感活性光線性又は感放射線性膜の溶解速度を、より確実に最適なものに制御できる)。その結果、感度をより確実に向上させることができる。
- [0110] 以下、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位の例を記載するが、これに限定されるものではない。

[化16]



[0111] 樹脂（Ａ）は、非酸分解性の多環脂環炭化水素構造を有する基で、フェノール性水酸基の水素原子が置換された構造を有することが、高いガラス転移温度（Ｔｇ）が得られること、ドライエッチング耐性が良好となることから好ましい。

[0112] 樹脂（Ａ）が、前述の特定の構造を有することで、樹脂（Ａ）のガラス転

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

[0113] 本発明に係る樹脂（A）が有していてもよい前述の特定の構造は、ベンゼン環等の芳香族環と、非酸分解性の多環脂環炭化水素構造を有する基とが、フェノール性水酸基に由来する酸素原子を介して連結している。前述のように、この構造は高いドライエッチング耐性に寄与するだけでなく、樹脂（A）のガラス転移温度（ $T_g$ ）を上げることができ、これらの組み合わせの効果によりより高い解像力が提供されるものと推定される。

[0114] 本発明において、非酸分解性とは、光酸発生剤が発生する酸により、分解反応が起こらない性質を意味する。

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

[0115] またアルカリ分解性とは、アルカリ現像液の作用により分解反応を起こす性質を意味し、アルカリ分解性を示す基としてはポジ型の化学増幅型レジスト組成物において好適に使用される樹脂中に含まれる、従来公知のアルカリ現像液の作用で分解しアルカリ現像液中への溶解速度が増大する基（例えばラクトン構造を有する基など）が挙げられる。

多環脂環炭化水素構造を有する基とは、多環脂環炭化水素構造を有する一価の基である限り特に限定されないが、総炭素数が5～40であることが好ましく、7～30であることがより好ましい。多環脂環炭化水素構造は、環内に不飽和結合を有していてもよい。

[0116] 多環脂環炭化水素構造を有する基における多環脂環炭化水素構造は、単環型の脂環炭化水素基を複数有する構造、若しくは、多環型の脂環炭化水素構造を意味し、有橋式であってもよい。単環型の脂環炭化水素基としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができ、単環型の脂環炭化水素基を複数有する構造はこれらの基を複数有する。単環型の脂環炭化水素基を複数有する構造は、単環型の脂環炭化水素基を2～4個有することが好ましく、2個有することが特に好ましい。

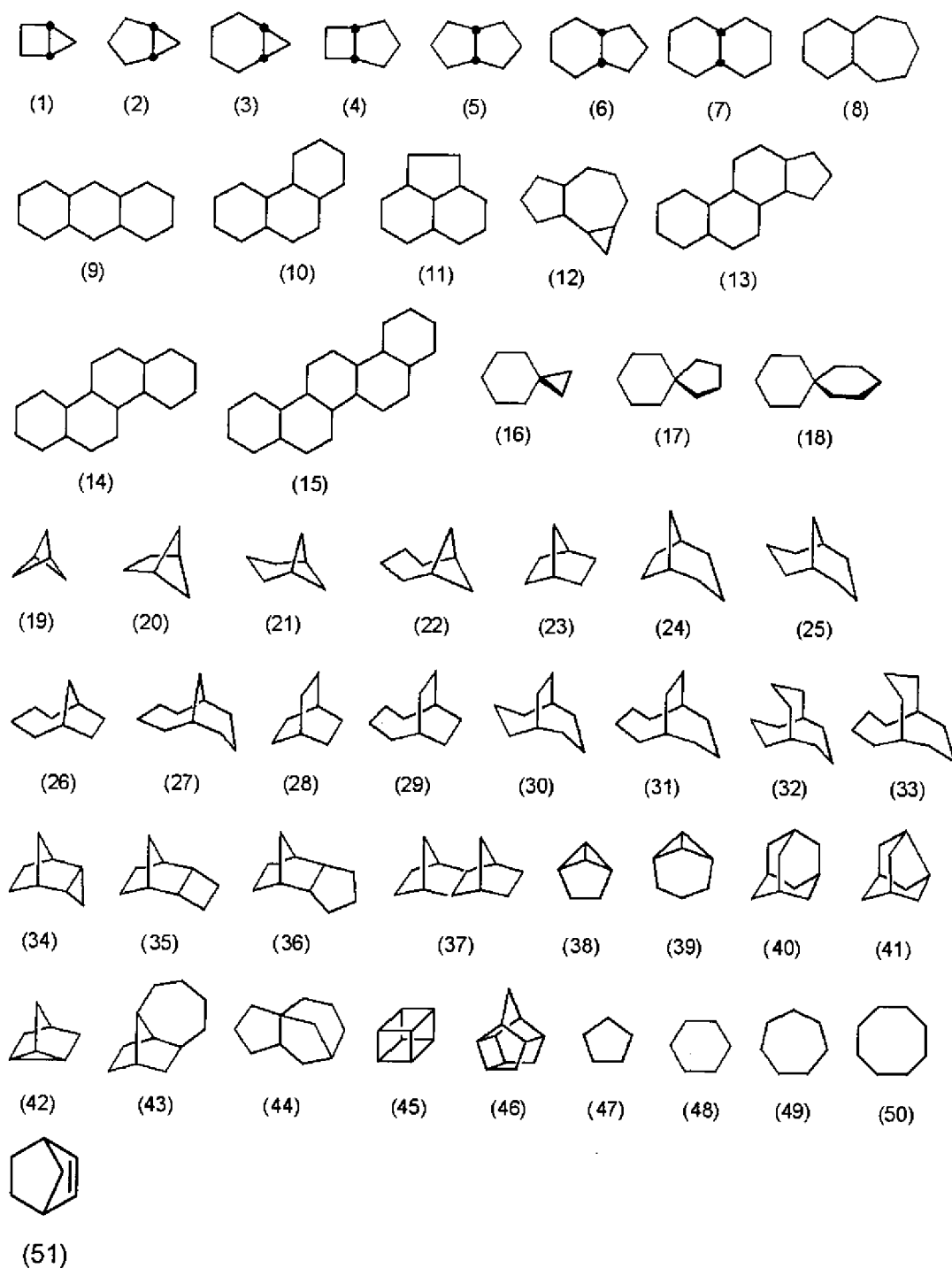
[0117] 多環型の脂環炭化水素構造としては、炭素数5以上のビスクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を挙げることができ、炭素数6～30の多環シクロ構造が好ましく、例えば、アダマンタン構造、デカリン構造、ノルボルナン構造、ノルボルネン構造、セドロール構造、イソボルナン構造、ボルナン構造、ジシクロペンタン構造、 $\alpha$ -ピネン構造、トリシクロデカン構造、テトラシクロドデカン構造、あるいはアンドロスタン構造を挙げることができる。なお、単環若しくは多環のシクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

[0118] 上記の多環脂環炭化水素構造の好ましいものとしては、アダマンタン構造、デカリン構造、ノルボルナン構造、ノルボルネン構造、セドロール構造、シクロヘキシル基を複数有する構造、シクロヘプチル基を複数有する構造、シクロオクチル基を複数有する構造、シクロデカニル基を複数有する構造、シクロドデカニル基を複数有する構造、トリシクロデカン構造があげられ、アダマンタン構造がドライエッチング耐性の観点で最も好ましい（すなわち、前記非酸分解性の多環脂環炭化水素構造を有する基が、非酸分解性のアダ

マンタン構造を有する基であることが最も好ましい)。

[0119] これらの多環脂環炭化水素構造（単環型の脂環炭化水素基を複数有する構造については、この単環型の脂環炭化水素基に対応する単環型の脂環炭化水素構造（具体的には以下の式（47）～（50）の構造））の化学式を以下に表示する。

## [化17]



[0120] 更に上記多環脂環炭化水素構造は置換基を有してもよく、置換基としては例えば、アルキル基（好ましくは炭素数1～6）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～10）、アリール基（好ましくは炭素数6～15）、ハロ

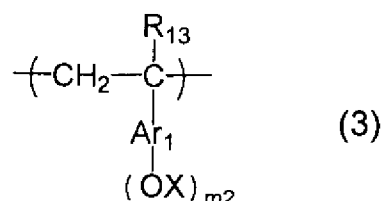
ゲン原子、水酸基、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ～ 6）、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルボニル基、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ～ 7）、及びこれら基を組み合わせる基（好ましくは総炭素数 1 ～ 30、より好ましくは総炭素数 1 ～ 15）が挙げられる。

[0121] 上記多環脂環炭化水素構造としては、上記式（7）、（23）、（40）、（41）及び（51）のいずれかで表される構造、上記式（48）の構造における任意の一つの水素原子を結合手とした一価の基を 2 個有する構造が好ましく、上記式（23）、（40）及び（51）のいずれかで表される構造、上記式（48）の構造における任意の一つの水素原子を結合手とした一価の基を 2 個有する構造がより好ましく、上記式（40）で表される構造が最も好ましい。

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

[0122] 前述の非酸分解性の多環脂環炭化水素構造を有する基で、フェノール性水酸基の水素原子が置換された構造は、前述の非酸分解性の多環脂環炭化水素構造を有する基で、フェノール性水酸基の水素原子が置換された構造を有する繰り返し単位として、樹脂（A）に含有されることが好ましく、下記一般式（3）で表される繰り返し単位として樹脂（A）に含有されることがより好ましい。

[化18]



[0123] 一般式（3）中、 $\text{R}_{13}$ は水素原子又はメチル基を表す。

Xは非酸分解性の多環脂環炭化水素構造を有する基を表す。

$\text{Ar}_1$ は芳香族環を表す。

$m_2$ は 1 以上の整数である。

[0124] 一般式（３）における $R_{13}$ は水素原子又はメチル基を表すが、水素原子が特に好ましい。

一般式（３）の $A_{r1}$ の芳香族環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環などの炭素数６～１８の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環等のヘテロ環を含む芳香環ヘテロ環を挙げることができる。中でも、ベンゼン環、ナフタレン環が解像性の観点で好ましく、ベンゼン環が最も好ましい。

[0125]  $A_{r1}$ の芳香族環は、上記－OXで表される基以外にも置換基を有していてもよく、置換基としては例えば、アルキル基（好ましくは炭素数１～６）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～１０）、アリール基（好ましくは炭素数６～１５）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～６）、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数２～７）が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基が好ましく、アルコキシ基がより好ましい。

[0126] Xは非酸分解性の多環脂環炭化水素構造を有する基を表す。Xで表される非酸分解性の多環脂環炭化水素構造を有する基の具体例及び好ましい範囲は上述のものと同様である。Xは、後述の一般式（４）における－Y－X<sub>2</sub>で表される基であることがより好ましい。

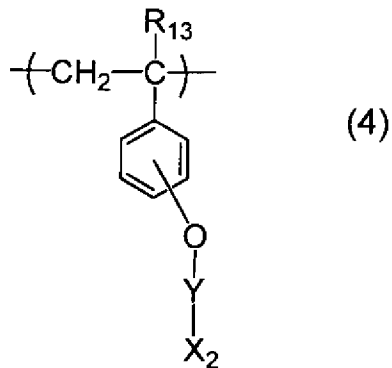
[0127]  $m_2$ は１～５の整数であることが好ましく、１が最も好ましい。 $m_2$ が１で $A_{r1}$ がベンゼン環の時、－OXの置換位置はベンゼン環のポリマー主鎖との結合位置に対して、パラ位でもメタ位でもオルト位でもよいが、パラ位又はメタ位が好ましく、パラ位がより好ましい。

[0128] 本発明において、前記一般式（３）で表される繰り返し単位が、下記一般式（４）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

一般式（４）で表される繰り返し単位を有する樹脂（Ａ）を使用すると、

樹脂（Ａ）のＴｇが高くなり、非常に硬いレジスト膜を形成するため、酸の拡散性やドライエッチング耐性をより確実に制御できる。

[化19]



[0129] 一般式（４）中、 $R_{13}$ は水素原子又はメチル基を表す。

Ｙは単結合又は２価の連結基を表す。

$X_2$ は非酸分解性の多環脂環炭化水素基を表す。

[0130] 前記一般式（４）で表される繰り返し単位で、本発明に用いられる好ましい例を以下に記述する。

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

[0131] 一般式（４）において、Ｙは２価の連結基であることが好ましい。Ｙの２価連結基として好ましい基は、カルボニル基、チオカルボニル基、アルキレン基（好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは炭素数１～５）、スルホン基、 $-COCH_2-$ 、 $-NH-$ 又はこれらを組合せた２価の連結基（好ましくは総炭素数１～２０、より好ましくは総炭素数１～１０）であり、より好ましくはカルボニル基、 $-COCH_2-$ 、スルホン基、 $-CONH-$ 、 $-CSNH-$ であり、更に好ましくはカルボニル基、 $-COCH_2-$ であり、特に好ましくはカルボニル基である。

[0132]  $X_2$ は多環脂環炭化水素基を表し、非酸分解性である。多環脂環炭化水素基の総炭素数は５～４０であることが好ましく、７～３０であることがより好ましい。多環脂環炭化水素基は、環内に不飽和結合を有していてもよい。

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

[0133] 多環型の脂環炭化水素基としては、炭素数5以上のビスクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができ、炭素数6～30の多環シクロ構造を有する基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ノルボルネニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 $\alpha$ -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトシクロドデシル基、あるいはアンドロスタニル基を挙げることができる。なお、単環若しくは多環のシクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

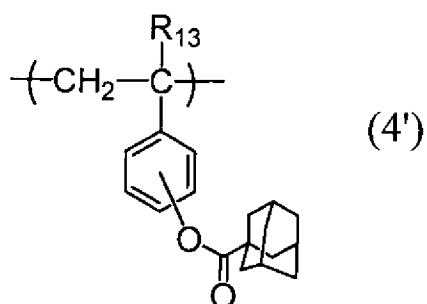
[0134] 上記 $X_2$ の多環脂環炭化水素基としては、好ましくはアダマンチル基、デカリン基、ノルボルニル基、ノルボルネニル基、セドロール基、シクロヘキシル基を複数有する基、シクロヘプチル基を複数有する基、シクロオクチル基を複数有する基、シクロデカニル基を複数有する基、シクロドデカニル基を複数有する基、トリシクロデカニル基であり、アダマンチル基がドライエッチング耐性の観点で最も好ましい。 $X_2$ の多環脂環炭化水素基における多環脂環炭化水素構造の化学式としては、前述の多環脂環炭化水素構造を有する基における多環脂環炭化水素構造の化学式と同様のものが挙げられ、好ましい範囲も同様である。 $X_2$ の多環脂環炭化水素基は、前述の多環脂環炭化水素構造における任意の一つの水素原子を結合手とした一価の基が挙げられる。

[0135] 更に上記脂環炭化水素基は置換基を有してもよく、置換基としては多環脂環炭化水素構造が有してもよい置換基として上述したものと同様のものが挙げられる。

一般式（４）における－Ｏ－Ｙ－Ｘ<sub>２</sub>の置換位置はベンゼン環のポリマー主鎖との結合位置に対して、パラ位でもメタ位でもオルト位でもよいが、パラ位が好ましい。

[0136] 本発明において、前記一般式（３）で表される繰り返し単位が、下記一般式（４'）で表される繰り返し単位であることが最も好ましい。

[化20]



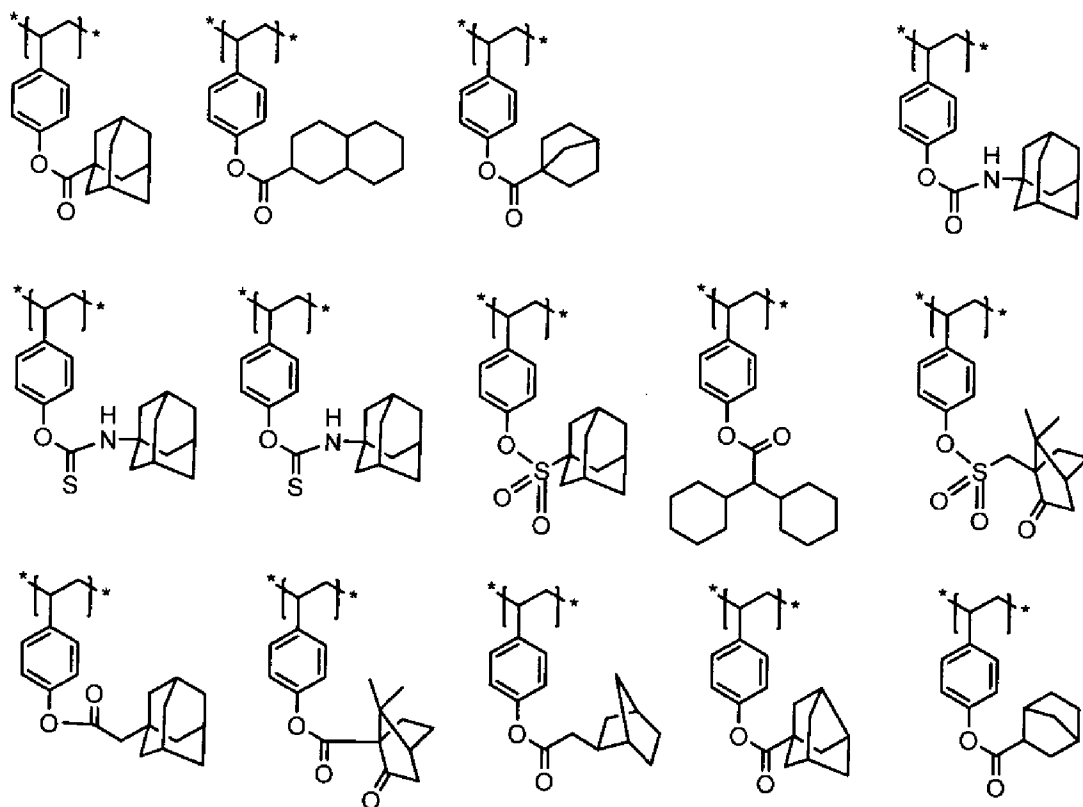
[0137] 一般式（４'）中、R<sub>13</sub>は水素原子又はメチル基を表す。

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

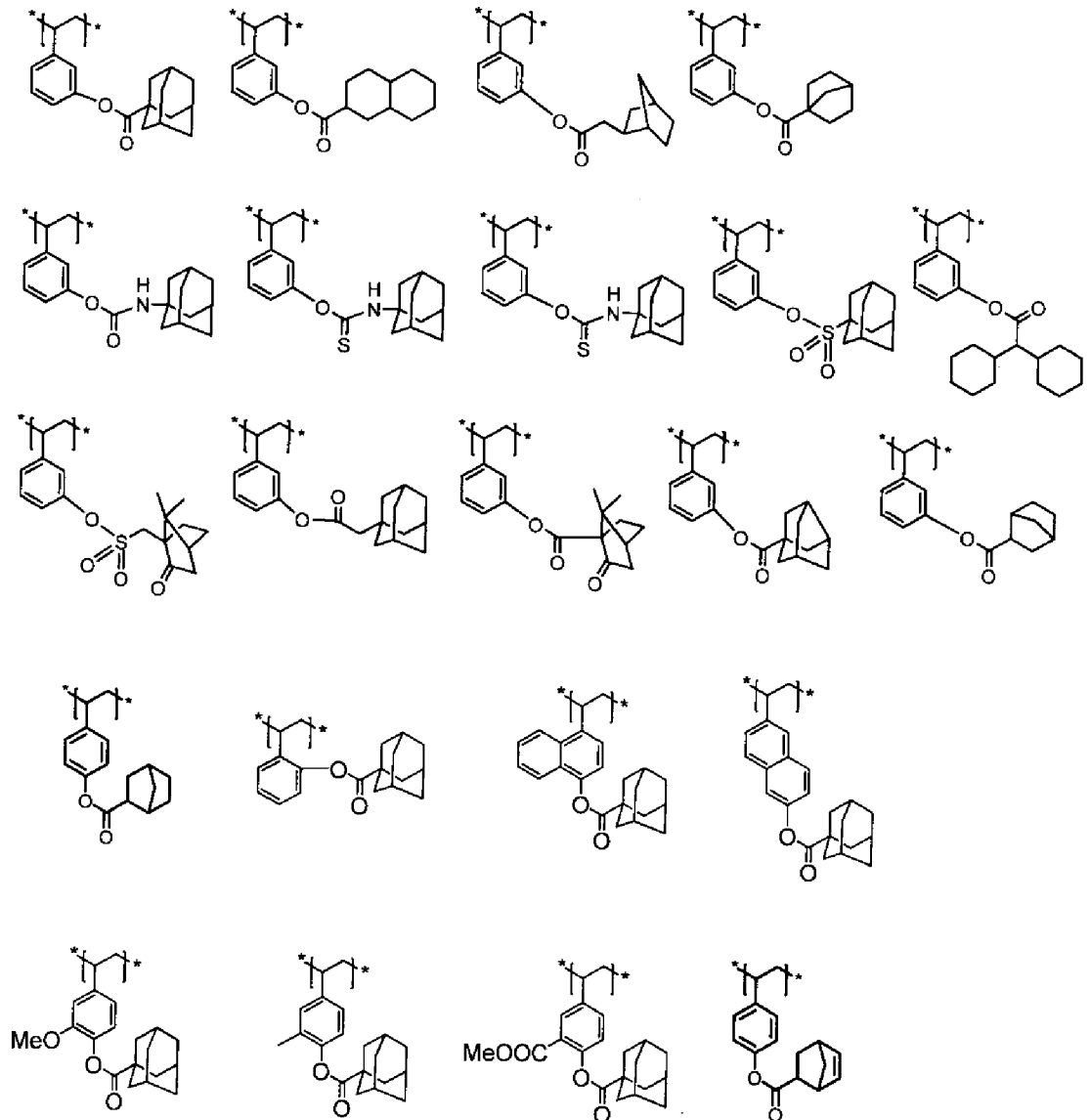
一般式（４'）におけるアダマンチルエステル基の置換位置はベンゼン環のポリマー主鎖との結合位置に対して、パラ位でもメタ位でもオルト位でもよいが、パラ位が好ましい。

[0138] 一般式（３）で示される繰り返し単位の実例としては、以下のものが挙げられる。

[化21]



[化22]



[0139] 樹脂（A）が、前述の非酸分解性の多環脂環炭化水素構造を有する基で、フェノール性水酸基の水素原子が置換された構造を有する繰り返し単位を含有する場合、この繰り返し単位の含有率は、樹脂（A）の全繰り返し単位に対して、1～40モル％であることが好ましく、より好ましくは2～30モル％である。

[0140] 本発明で用いられる樹脂（A）は、上記繰り返し単位以外の繰り返し単位として、下記のような繰り返し単位（以下、「他の繰り返し単位」ともいう）を更に有することも好ましい。

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

[0141] 樹脂（A）は、これら他の繰り返し単位を含有してもしなくても良いが、含有する場合、これら他の繰り返し単位の高分子化合物としての化合物（D）中の含有量は、高分子化合物としての化合物（D）を構成する全繰り返し単位に対して、一般的に1～30モル%、好ましくは1～20モル%、より好ましくは2～10モル%である。

[0142] 樹脂（A）は、公知のラジカル重合法やアニオン重合法やリビングラジカル重合法（イニファーター法等）により合成することができる。例えば、アニオン重合法では、ビニルモノマーを適当な有機溶媒に溶解し、金属化合物（ブチルリチウム等）を開始剤として、通常、冷却条件化で反応させて重合体を得ることができる。

[0143] 樹脂（A）としては、芳香族ケトン又は芳香族アルデヒド、及び1～3個のフェノール性水酸基を含有する化合物の縮合反応により製造されたポリフェノール化合物（例えば、特開2008-145539）、カリックスアレオン誘導体（例えば特開2004-18421）、Norria誘導体（例えば特開2009-222920）、ポリフェノール誘導体（例えば特開2008-94782）も適用でき、高分子反応で修飾して合成しても良い。

[0144] また、樹脂（A）は、ラジカル重合法やアニオン重合法で合成したポリマーに高分子反応で修飾して合成することが好ましい。

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

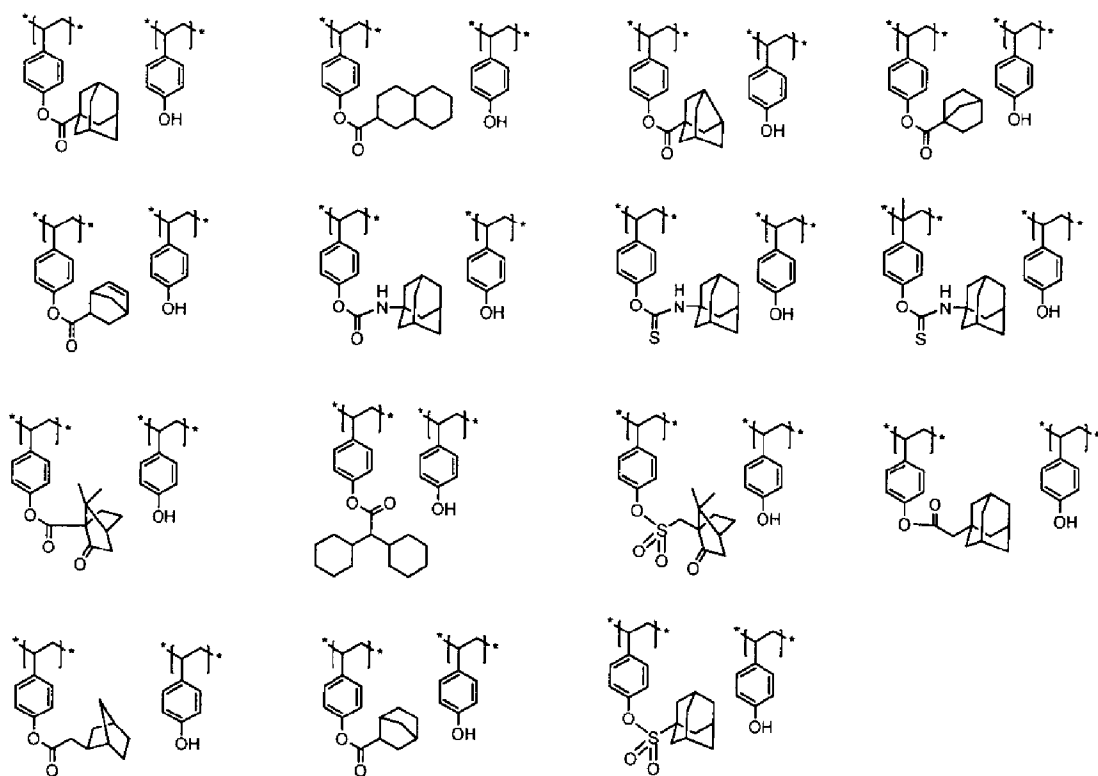
00～15000である。

[0145] 樹脂（A）の分散度（分子量分布）（ $M_w/M_n$ ）は、好ましくは2.0以下であり、感度及び解像性の向上の観点で好ましくは1.0～1.80であり、1.0～1.60がより好ましく、1.0～1.20が最も好ましい。リビングアニオン重合等のリビング重合を用いることで、得られる高分子化合物の分散度（分子量分布）が均一となり、好ましい。樹脂（A）の重量平均分子量及び分散度は、例えば、HLC-8120（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSK gel Multipore HXL-M（東ソー（株）製、7.8mmHD×30.0cm）を、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）又はNMP（N-メチル-2-ピロリドン）を用いることによって求めることができる。

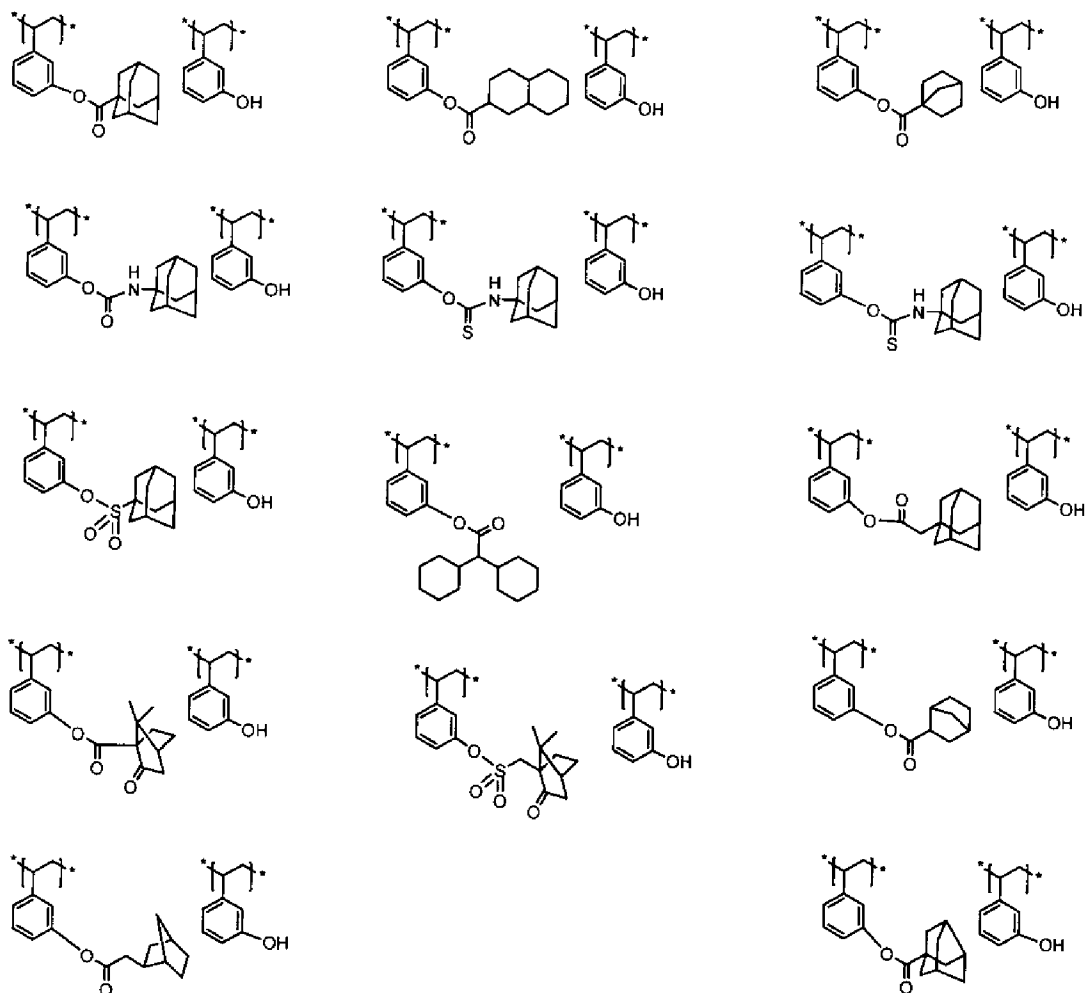
[0146] 本発明の組成物における樹脂（A）の含有率は組成物の全固形分に対して、好ましくは30～95質量%、より好ましくは40～90質量%、特に好ましくは50～85質量%である。

[0147] 樹脂（A）の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

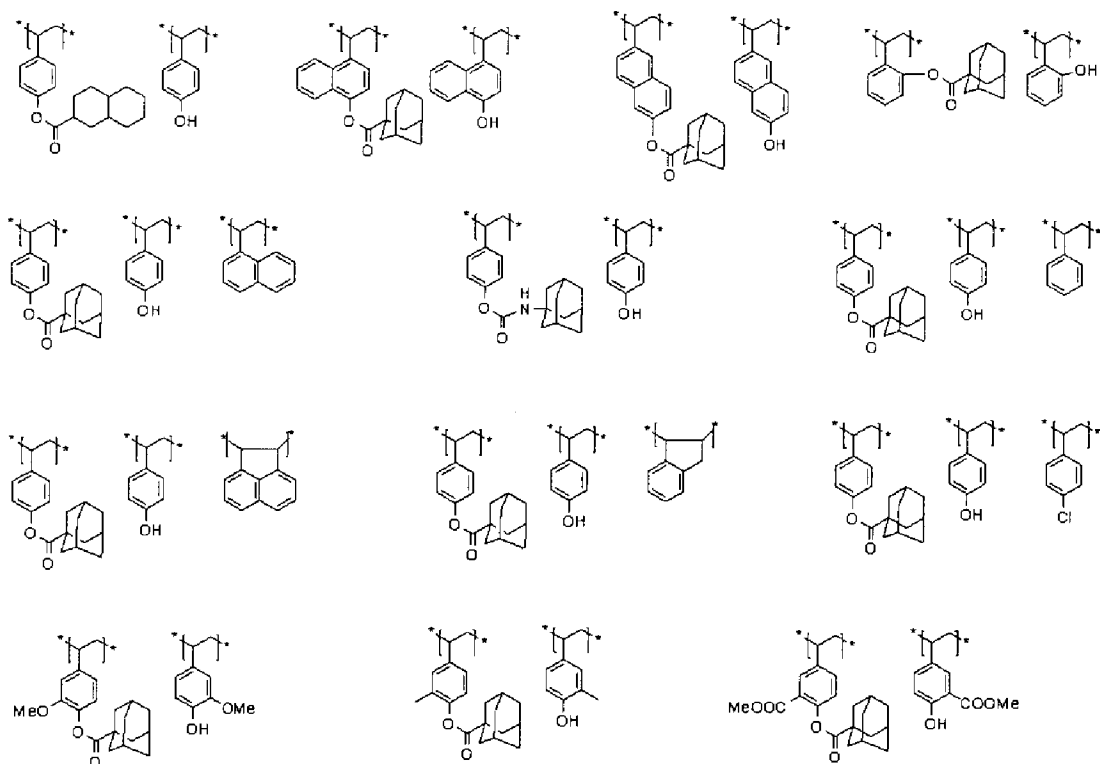
[化23]



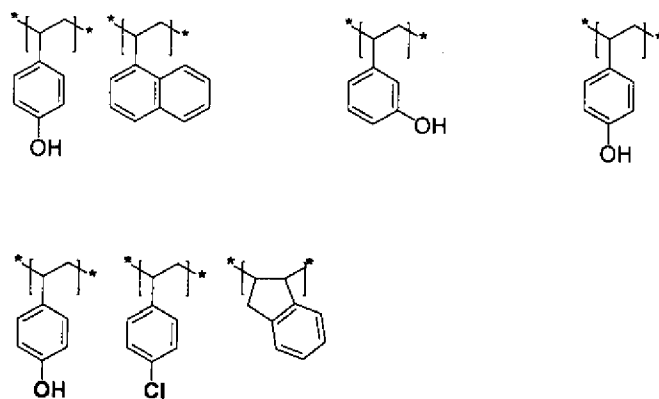
[化24]



[化25]



[化26]



[0148] <活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）>

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

酸発生剤の好ましい形態として、オニウム塩化合物を挙げることができる

。そのようなオニウム塩化合物としては、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩などを挙げることができる。

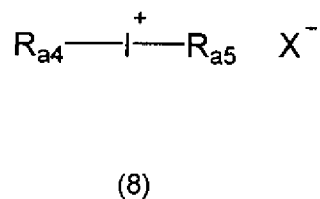
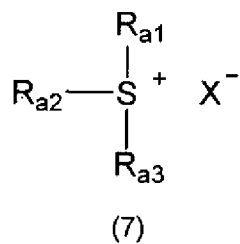
[0149] また、酸発生剤の別の好ましい形態として、活性光線又は放射線の照射により、スルホン酸、イミド酸又はメチド酸を発生する化合物を挙げることができる。その形態における酸発生剤は、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、オキシムスルホネート、イミドスルホネートなどを挙げることができる。

本発明に用い得る酸発生剤としては、低分子化合物に限らず、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基を高分子化合物の主鎖又は側鎖に導入した化合物も用いることができる。

[0150] 酸発生剤は、電子線又は極紫外線の照射により酸を発生する化合物であることが好ましい。

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

[化27]



[0151] 一般式（7）及び一般式（8）において、

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

$X^{-}$ は、有機アニオンを表す。

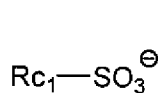
以下、一般式（7）で表されるスルホニウム化合物及び一般式（8）で表されるヨードニウム化合物を更に詳述する。

[0152] 一般式（7）中の $R_{a1}$ 、 $R_{a2}$ 及び $R_{a3}$ 、並びに、一般式（8）中の $R_{a4}$ 及び $R_{a5}$ は、上記の通り、各々独立に有機基を表し、好ましくは、 $R_{a1}$ 、 $R_{a2}$

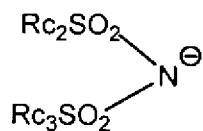
及び $R_{a3}$ の少なくとも1つ、並びに、 $R_{a4}$ 及び $R_{a5}$ の少なくとも1つがそれぞれアリール基である。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。

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

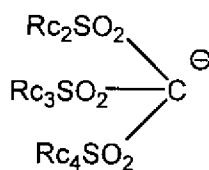
[化28]



(9)



(10)



(11)

[0153] 一般式(9)、(10)及び(11)において、 $R_{c1}$ 、 $R_{c2}$ 、 $R_{c3}$ 及び $R_{c4}$ は、各々独立に、有機基を表す。

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

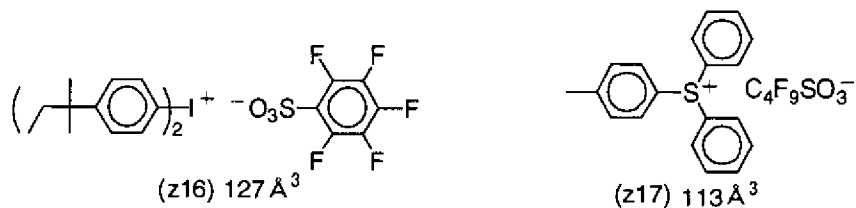
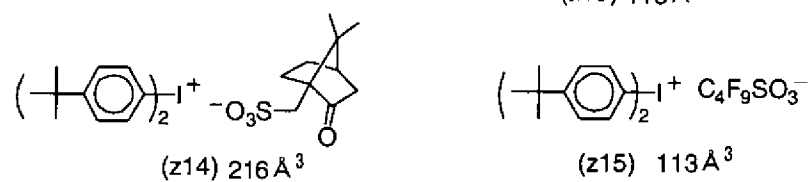
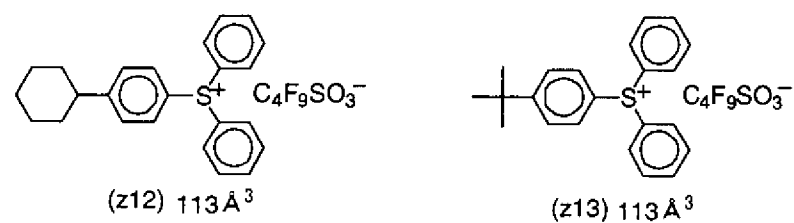
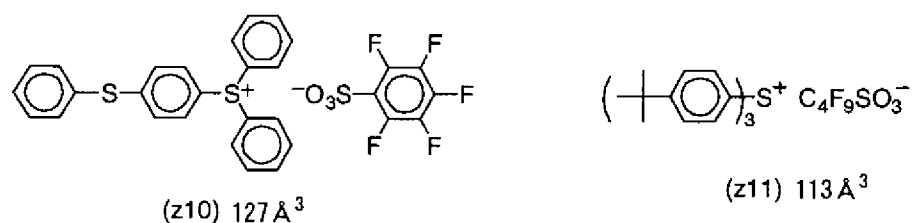
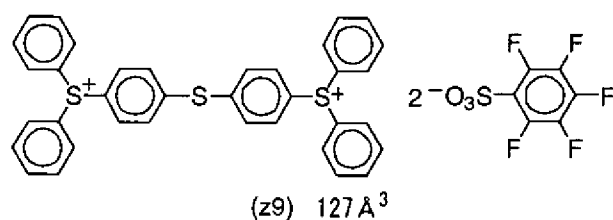
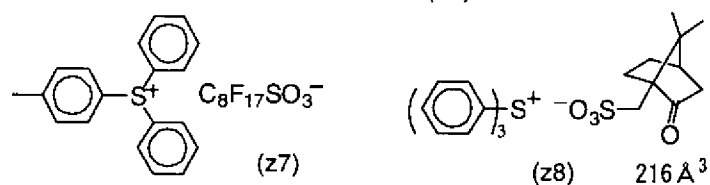
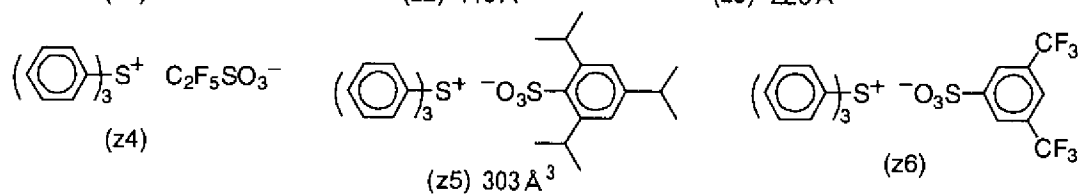
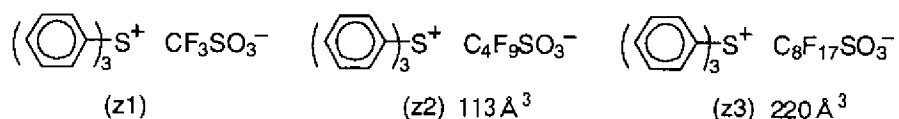
上記 $R_{c1}$ 、 $R_{c2}$ 、 $R_{c3}$ 及び $R_{c4}$ の有機基としては、例えば、アルキル基、アリール基又はこれらの複数が連結された基を挙げることができる。これら有機基のうち、より好ましくは1位がフッ素原子又はフロロアルキル基で置換されたアルキル基、フッ素原子又はフロロアルキル基で置換されたフェニル基である。フッ素原子又はフロロアルキル基を有することにより、光照射によって発生した酸性度が上がり、感度が向上する。ただし、末端基は置換基としてフッ素原子を含有しないことが好ましい。

[0154] そして、本発明においては、化合物(B)は、露光した酸の非露光部への拡散を抑制し、解像性やパターン形状を良好にする観点から、体積 $130\text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸(より好ましくはスルホン酸)を発生する化合物であるこ

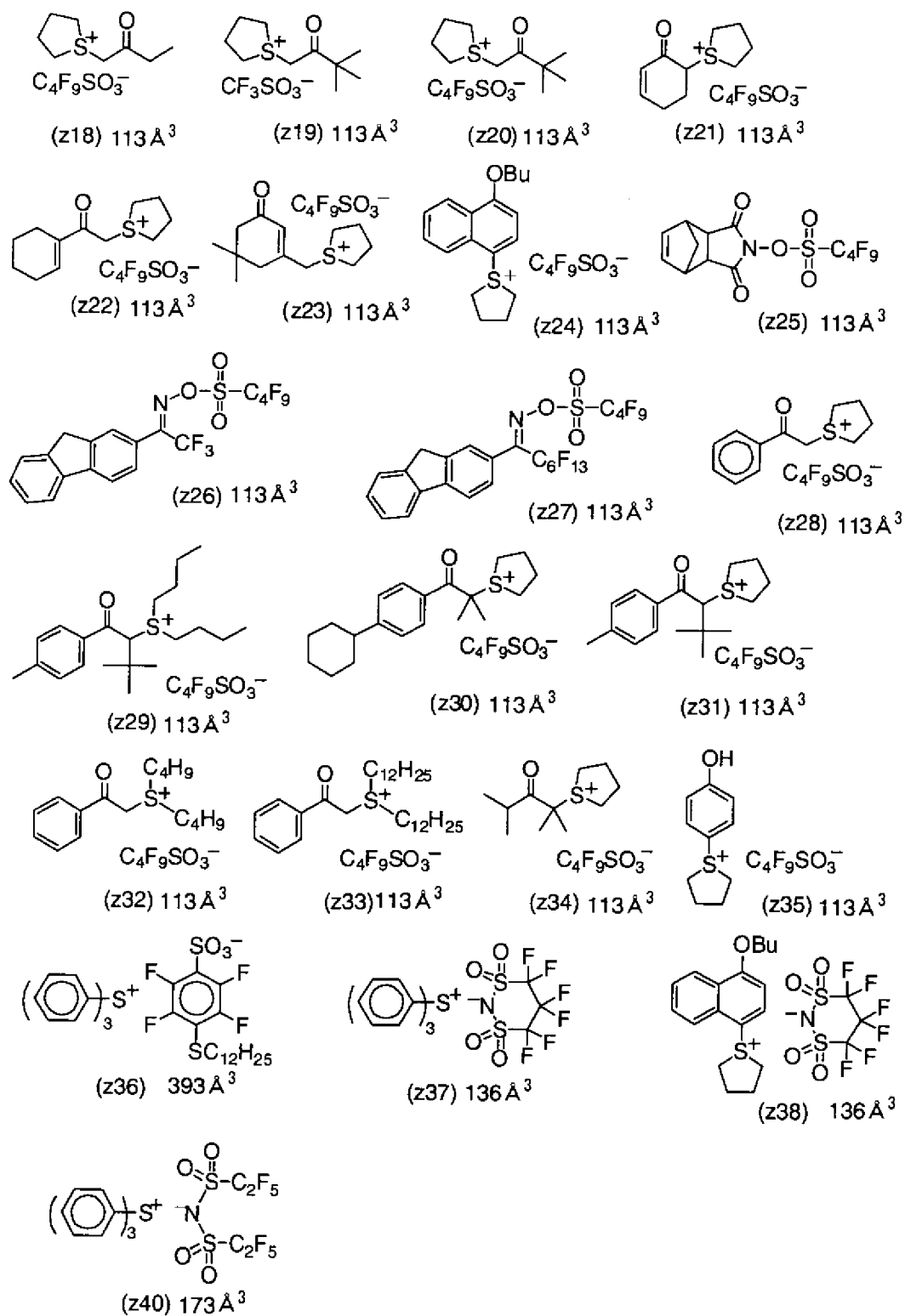
とが好ましく、体積  $190 \text{ \AA}^3$  以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることがより好ましく、体積  $270 \text{ \AA}^3$  以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることが更に好ましく、体積  $400 \text{ \AA}^3$  以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることが特に好ましい。但し、感度や塗布溶剤溶解性の観点から、上記体積は  $2000 \text{ \AA}^3$  以下であることが好ましく、 $1500 \text{ \AA}^3$  以下であることがより好ましい。上記体積の値は、富士通株式会社製の「WinMOPAC」を用いて求めた。すなわち、まず、各化合物に係る酸の化学構造を入力し、次に、この構造を初期構造としてMM3法を用いた分子力場計算により、各酸の最安定立体配座を決定し、その後、これら最安定立体配座についてPM3法を用いた分子軌道計算を行うことにより、各酸の「accessible volume」を計算することができる。

[0155] 以下に本発明において、特に好ましい酸発生剤を示す。なお、例の一部には、体積の計算値を付記している（単位  $\text{\AA}^3$ ）。なお、ここで求めた計算値は、アニオン部にプロトンが結合した酸の体積値である。

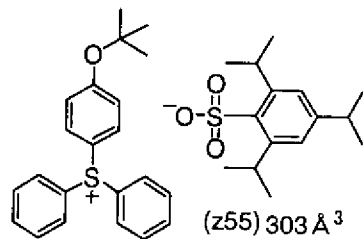
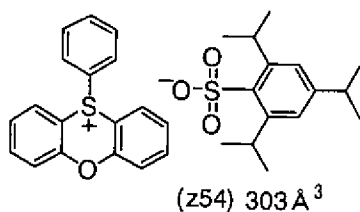
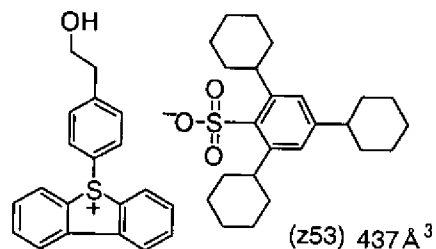
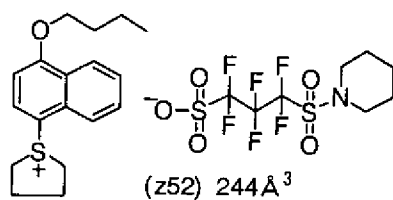
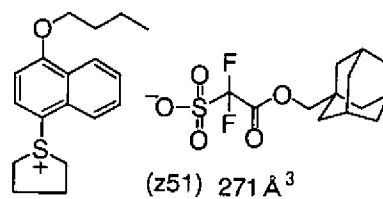
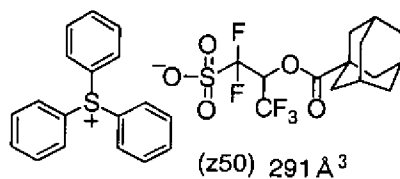
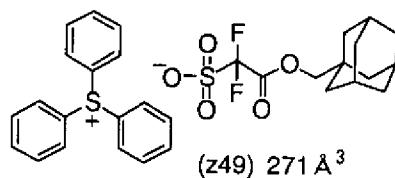
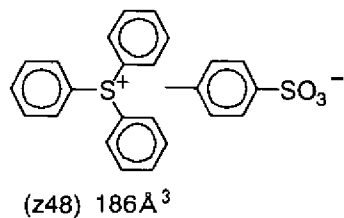
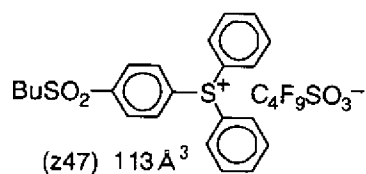
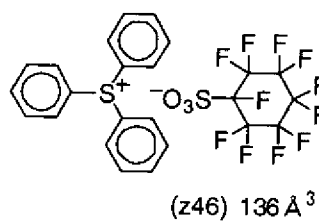
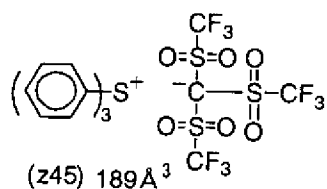
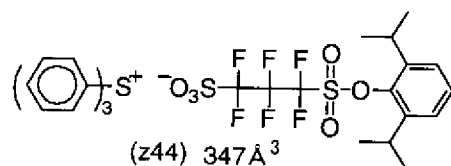
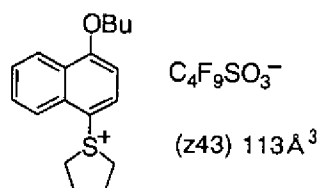
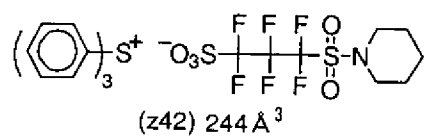
[化29]



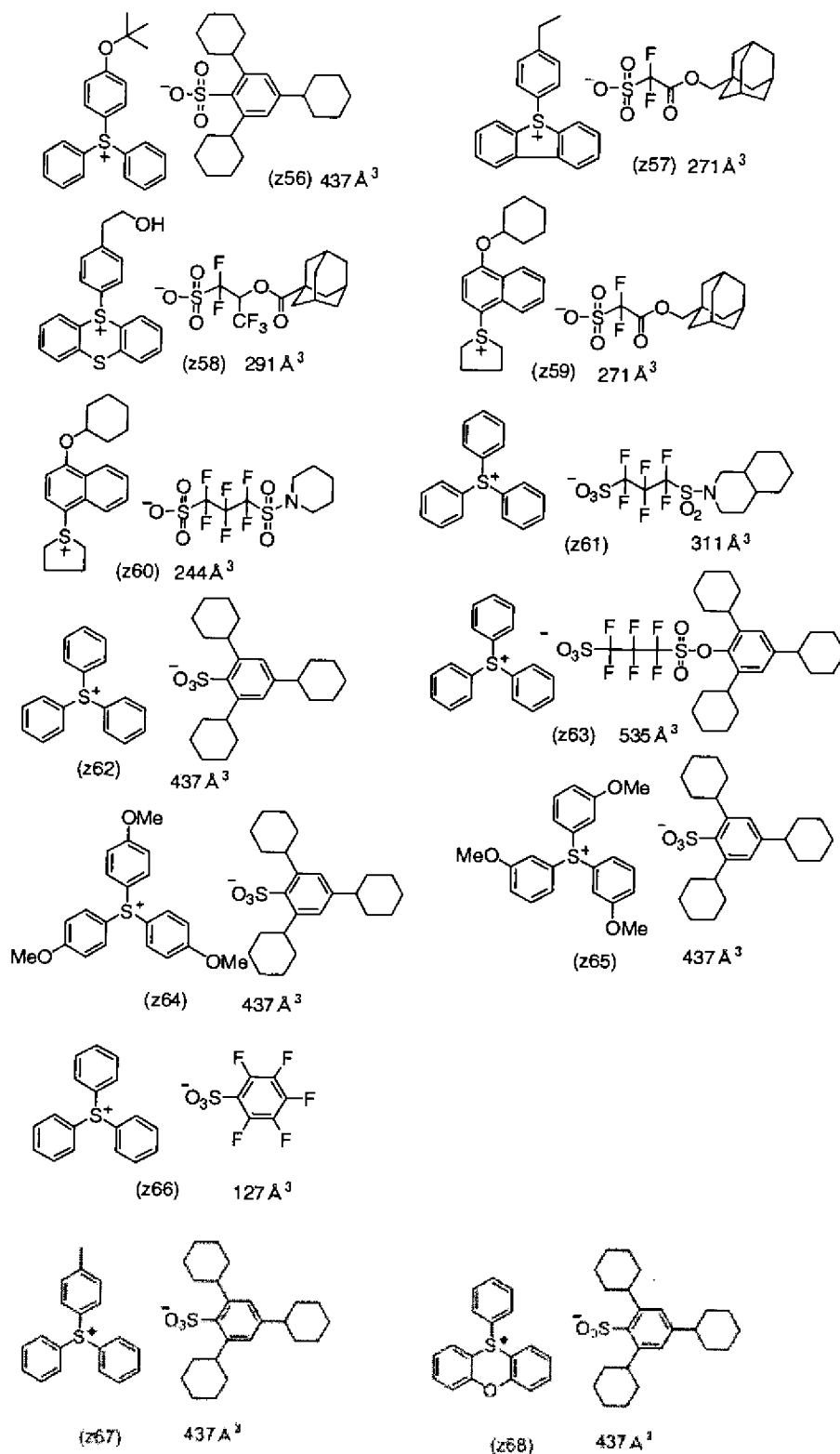
[化30]



[化31]



[化32]



[0156] また、本発明に用いる酸発生剤（好ましくはオニウム化合物）としては、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基（光酸発生基）を高分子化

合物の主鎖又は側鎖に導入した高分子型酸発生剤も用いることができる。

酸発生剤の組成物中の含有率は、組成物の全固形分を基準として、好ましくは0.1～35質量%であり、より好ましくは1～20質量%であり、更に好ましくは2～15質量%である。

酸発生剤は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0157] <架橋剤(C)以外の酸架橋性基を有する化合物(C')>

本発明の組成物は、上述した架橋剤(C)以外に更に、酸架橋性基を有する化合物(C') (以下、「化合物(C')」又は「架橋剤(C')」とも称する)を含有してもよい。化合物(C')としては、一般式(1-0)で表される架橋剤(C)以外の化合物であって、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を分子内に2個以上含む化合物であることが好ましい。また、LER向上の観点からは、化合物(C)がメチロール基を含んでいることが好ましい。

[0158] まず、化合物(C')が低分子化合物である場合について説明する(以下、化合物(C'1)とする)。化合物(C'1)として、好ましくは、ヒドロキシメチル化又はアルコキシメチル化フェノール化合物、アルコキシメチル化メラミン系化合物、アルコキシメチルグリコールウリル系化合物及びアルコキシメチル化ウレア系化合物が挙げられる。特に好ましい化合物(C'1)としては、分子内にベンゼン環を3～5個含み、更にヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、分子量が1200以下のフェノール誘導体やアルコキシメチルグリコールウリル誘導体が挙げられる。

アルコキシメチル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基が好ましい。

[0159] 上記化合物(C'1)の例のうち、ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。

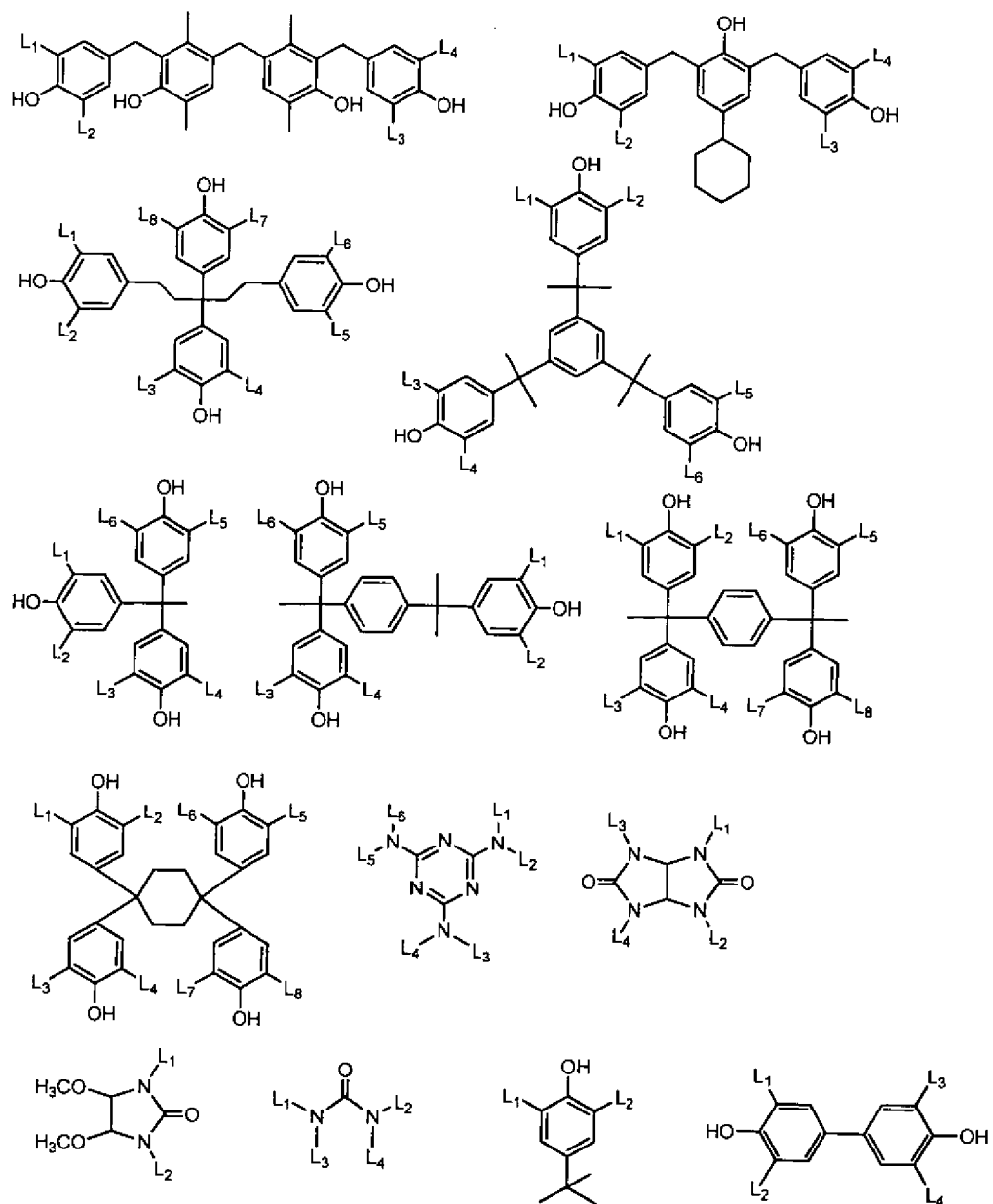
また、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。

[0160] 別の好ましい化合物（C' 1）の例として、更にアルコキシメチル化メラミン系化合物、アルコキシメチルグリコールウリル系化合物類及びアルコキシメチル化ウレア系化合物のようなN-ヒドロキシメチル基又はN-アルコキシメチル基を有する化合物を挙げることができる。

[0161] このような化合物としては、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルグリコールウリル、1, 3-ビスメトキシメチル-4, 5-ビスメトキシエチレンウレア、ビスメトキシメチルウレア等が挙げられ、E P O, 1 3 3, 2 1 6 A号、西独特許第3, 6 3 4, 6 7 1号、同第3, 7 1 1, 2 6 4号、E P O, 2 1 2, 4 8 2 A号に開示されている。

化合物（C' 1）の具体例の中で特に好ましいものを以下に挙げる。

[化33]



[0162] 式中、 $L_1 \sim L_8$ は、各々独立に、水素原子、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基又は炭素数1～6のアルキル基を表す。

本発明において、化合物(C' 1)の含有率は、感活性光線又は感放射線性樹脂組成物の全固形分中、好ましくは0～20質量%であり、より好ましくは0～10質量%である。化合物(C' 1)の含有率を0～20質量%の範囲とすることにより、残膜率及び解像力が低下することを防止するととも

に、本発明の組成物の保存時の安定性を良好に保つことができる。

[0163] 本発明において、化合物 (C' 1) を単独で用いてもよいし、2 種以上組み合わせて用いてもよい。良好なパターン形状の観点からは、2 種以上組み合わせて用いることが好ましい。

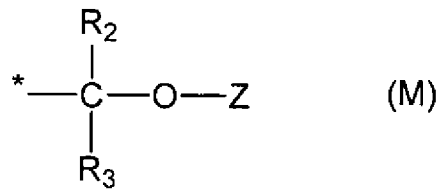
例えば、上記のフェノール誘導体に加え、他の化合物 (C' 1)、例えば上述の N-アルコキシメチル基を有する化合物を併用する場合、上記のフェノール誘導体と他の化合物 (C') との比率は、モル比で通常 90/10 ~ 20/80 であり、好ましくは 85/15 ~ 40/60、より好ましくは 80/20 ~ 50/50 である。

[0164] 酸架橋性基を含む化合物 (C' 1) は、酸架橋性基を有する繰り返し単位を含む樹脂（以下、化合物 (C' 2) とも称する）の態様であってもよい。このような態様の場合、繰り返し単位の分子ユニット内に架橋基が含まれるため、通常の樹脂+架橋剤の系に比べて、架橋反応性が高い。そのため、硬い膜を形成することができ、酸の拡散性やドライエッチング耐性を制御することができる。その結果、電子線や極紫外線等の活性光線又は放射線の露光部における酸の拡散性が非常に抑制されるため、微細なパターンでの解像力、パターン形状及びLERが優れる。また、下記一般式 (1) で表される繰り返し単位のように、樹脂の反応点と架橋基の反応点が近接している場合、パターン形成の際の感度が向上した組成物となる。

[0165] 化合物 (C' 2) としては、例えば、下記一般式 (1) で表される繰り返し単位を含む樹脂が挙げられる。一般式 (1) で表される繰り返し単位は、置換基を有していてもよいメチロール基を少なくとも 1 つ含む構造である。

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

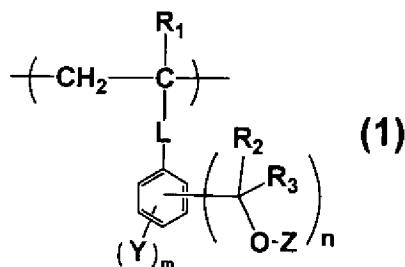
[化34]



[0166] 式中、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 及び $\text{Z}$ は、後述する一般式（1）において定義する通りである。

[0167] まず、一般式（1）について説明する。

[化35]



[0168] 一般式（1）において、

$\text{R}_1$ は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表す。

$\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$\text{L}$ は、2価の連結基もしくは単結合を表す。

$\text{Y}$ は、メチロール基を除く置換基を表す。

$\text{Z}$ は、水素原子又は置換基を表す。

$m$ は、0～4の整数を表す。

$n$ は、1～5の整数を表す。

$m + n$ は5以下である。

$m$ が2以上である場合、複数の $\text{Y}$ は互いに同一であっても異なってもよい。

$n$ が2以上である場合、複数の $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 及び $\text{Z}$ は互いに同一であっても異なってもよい。

また、 $\text{Y}$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 及び $\text{Z}$ の2つ以上が互いに結合して環構造を形成して

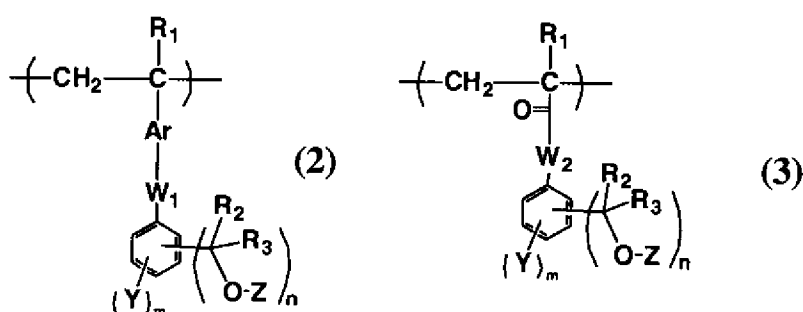
いてもよい。

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $L$  及び  $Y$  は、それぞれ置換基を有していてもよい。

[0169] また、 $m$  が 2 以上の時、複数の  $Y$  が単結合又は連結基を介して互いに結合し、環構造を形成していてもよい。

また、一般式 (1) で表される繰り返し単位は、好ましくは下記一般式 (2) 又は (3) で表される。

[化36]



[0170] 一般式 (2) 及び (3) において、

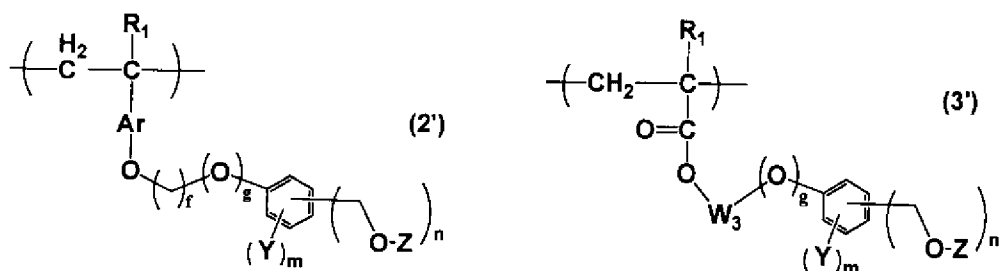
$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $Y$ 、 $Z$ 、 $m$  及び  $n$  は、前記一般式 (1) で定義した通りである。

$Ar$  は、芳香環を表す。

$W_1$  及び  $W_2$  は、2 価の連結基又は単結合を表す。

[0171] また、一般式 (1) で表される繰り返し単位は、さらに好ましくは、下記一般式 (2') 又は (3') で表される。

[化37]



[0172] 上記一般式 (2') 及び (3') における  $R_1$ 、 $Y$ 、 $Z$ 、 $m$  及び  $n$  は、上記一般式 (1) における各基と同義である。上記一般式 (2') における  $Ar$

は、上記一般式（２）における  $A_r$  と同義である。

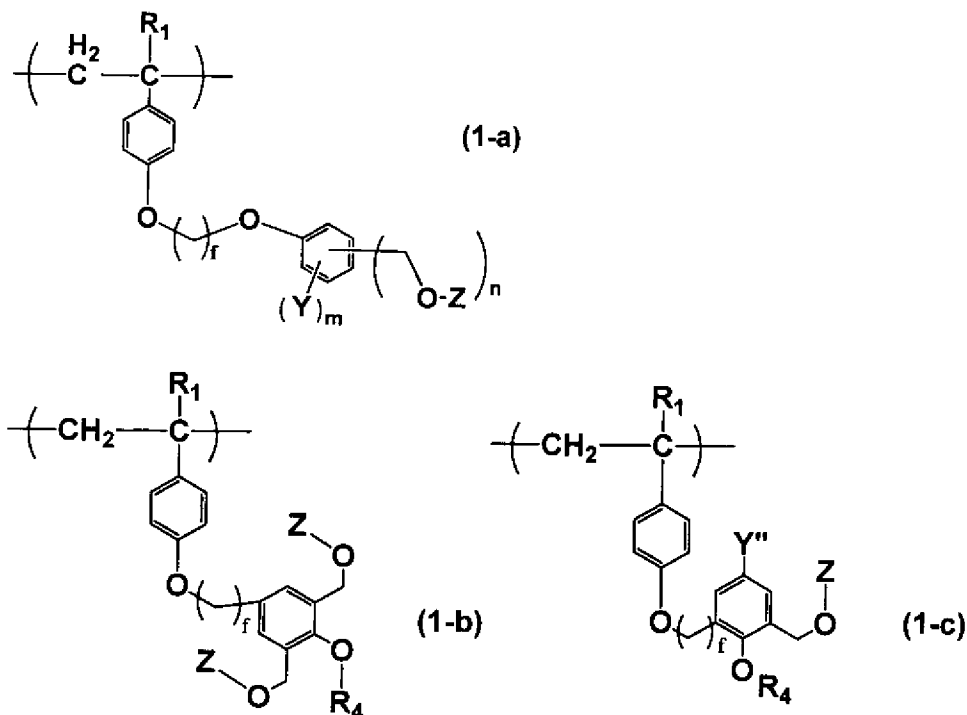
上記一般式（３'）において、 $W_3$  は、２価の連結基である。

[0173] 上記一般式（２'）及び（３'）において、 $f$  は 0 ～ 6 の整数である。

上記一般式（２'）及び（３'）において、 $g$  は 0 又は 1 である。

[0174] また、一般式（２'）は、特に好ましくは、下記一般式（１－a）～（１－c）のいずれかで表される。化合物（C''）は、下記一般式（１－a）～（１－c）のいずれかで表される繰り返し単位又は上記一般式（３'）で表される繰り返し単位を含むことが特に好ましい。

[化38]



[0175] 上記一般式（１－a）～（１－c）における  $R_1$ 、 $Y$  及び  $Z$  は、上記一般式（１）における各基と同義である。

上記一般式（１－b）～（１－c）において、

$Y''$  は、水素原子又は 1 価の置換基を表す。ただし、 $Y''$  は、メチロール基であってもよい。

$R_4$  は、水素原子又は 1 価の置換基を表す。

$f$  は 1 ～ 6 の整数を表す。

mは0又は1であり、nは1～3の整数を表す。

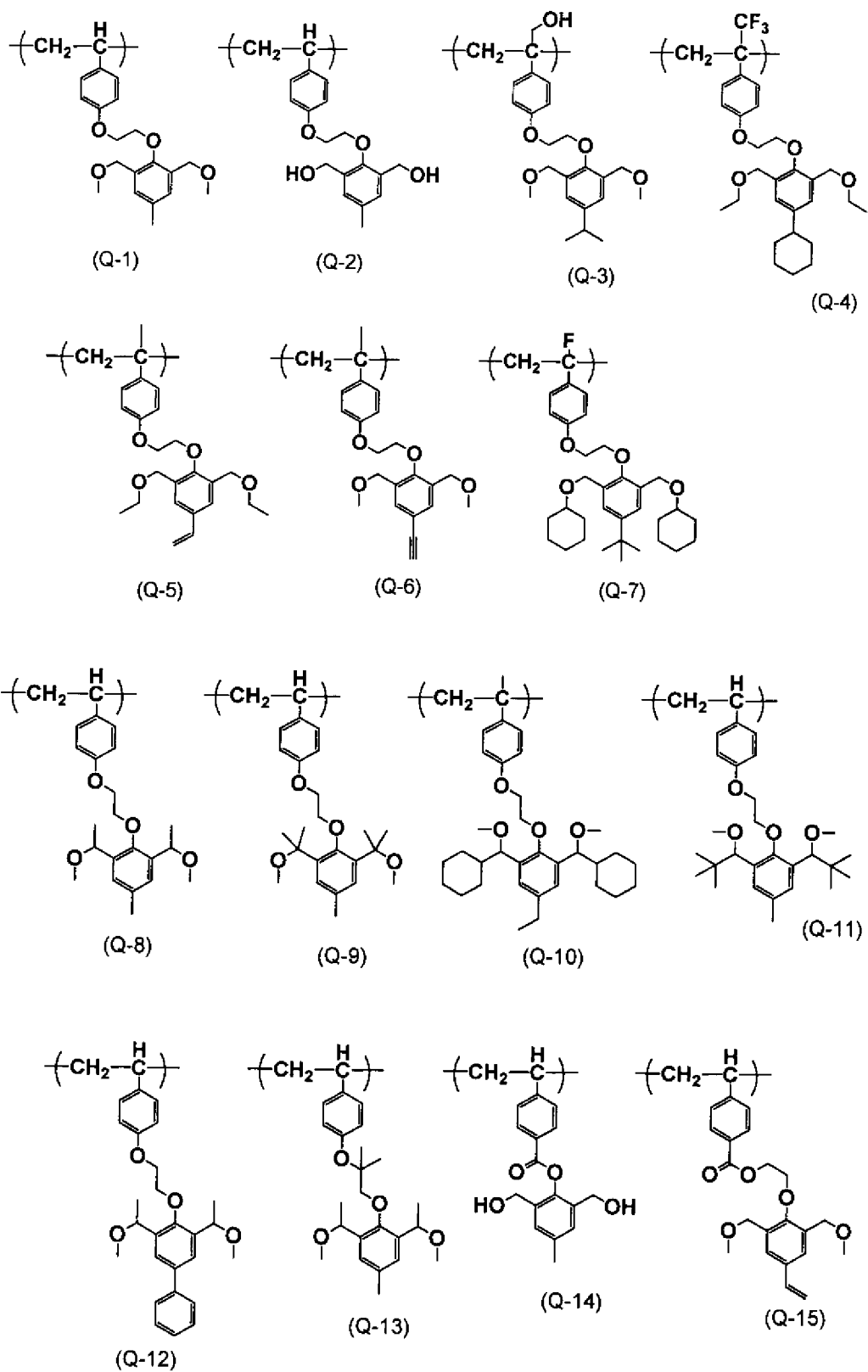
[0176] 化合物(C' 2)における酸架橋性基を有する繰返し単位の含有率は、化合物(C' 2)の全繰返し単位に対して、3～40モル%であることが好ましく、5～30モル%であることがより好ましい。

化合物(C' 2)の含有率は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分中、好ましくは0～20質量%であり、より好ましくは0～10質量%である。

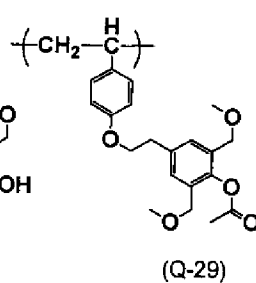
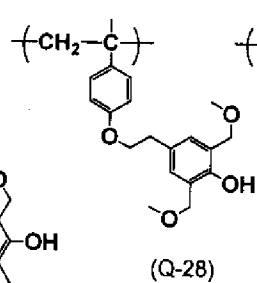
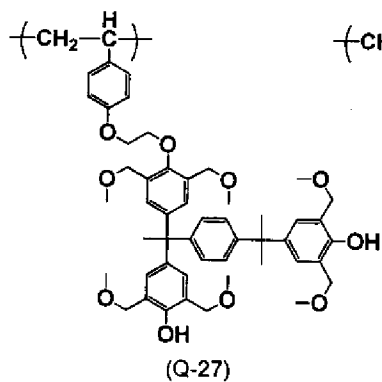
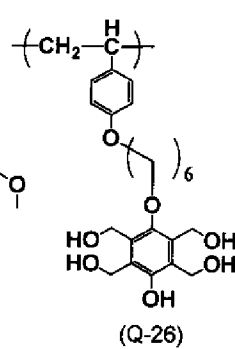
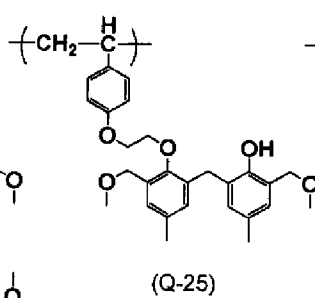
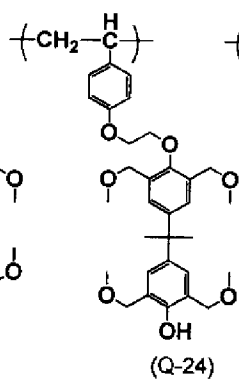
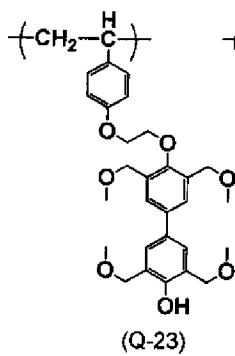
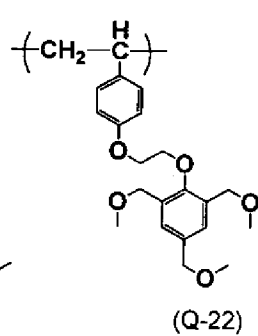
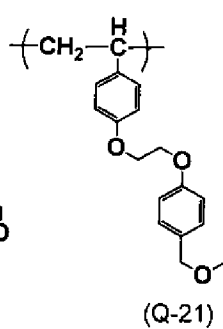
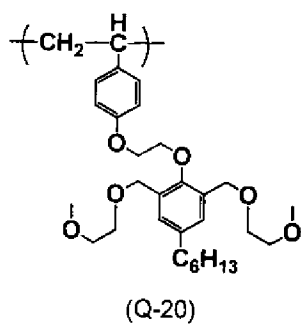
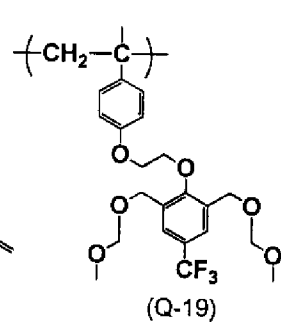
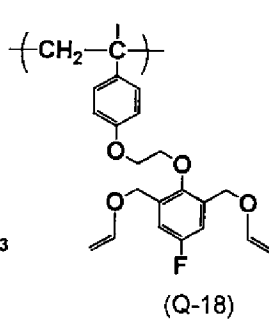
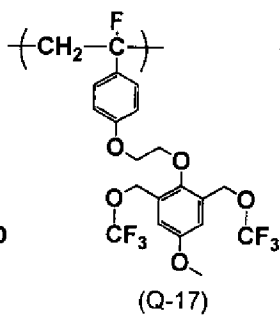
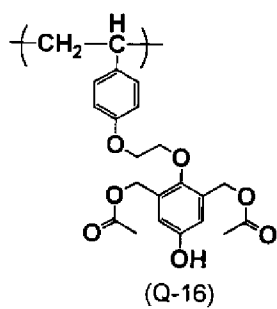
[0177] 化合物(C' 2)は、酸架橋性基を有する繰返し単位を2種以上含んでもよく、あるいは、2種以上の化合物(C' 2)を組み合わせで使用してもよい。また、化合物(C' 1)と化合物(C' 2)とを組み合わせで使用することもできる。

化合物(C' 2)に含まれる酸架橋性基を有する繰返し単位の実例としては、下記構造が挙げられる。

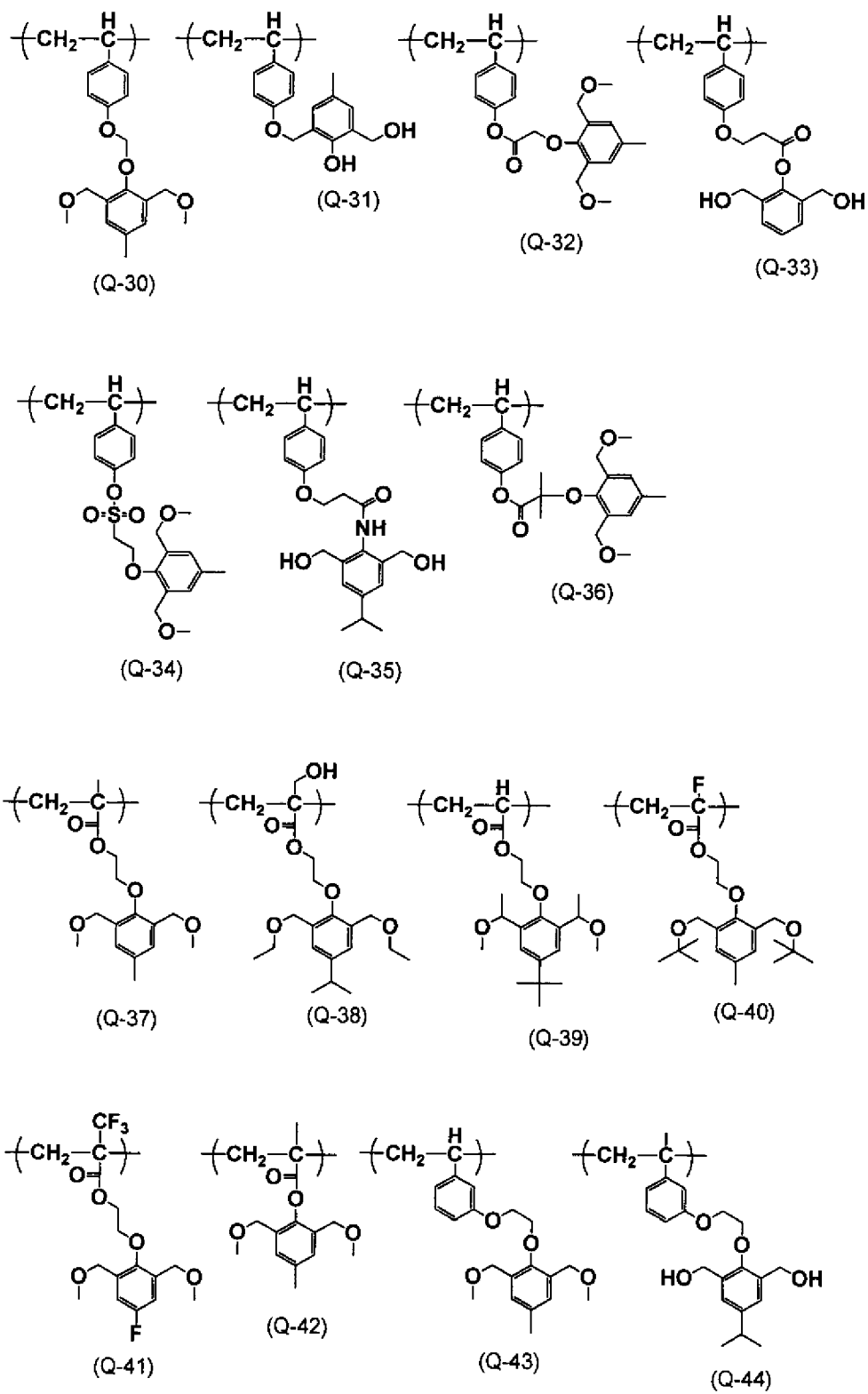
[化39]



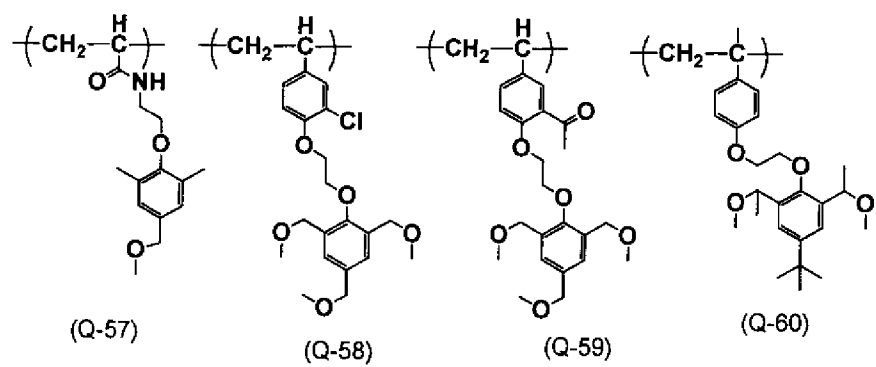
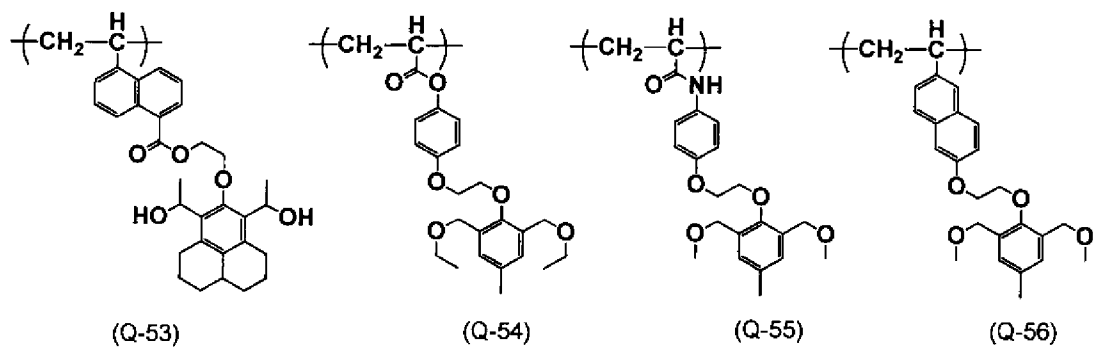
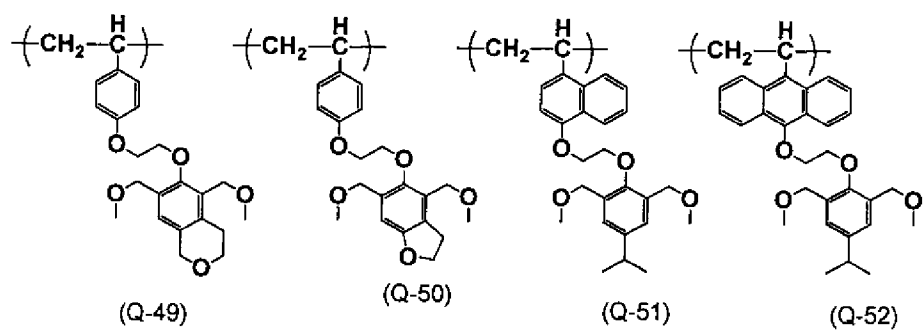
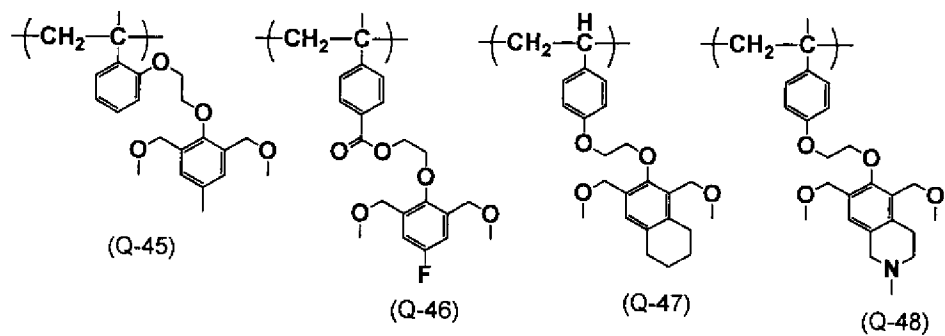
[化40]



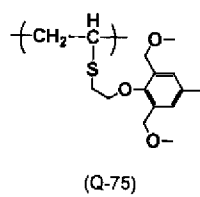
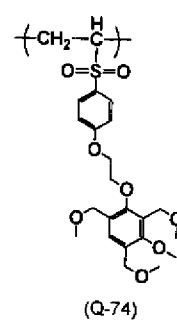
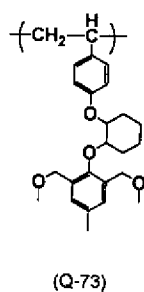
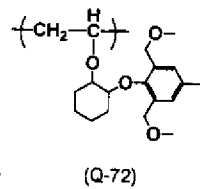
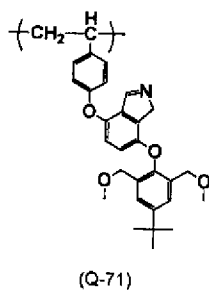
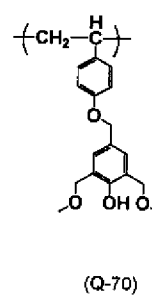
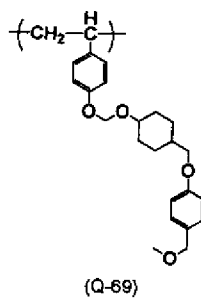
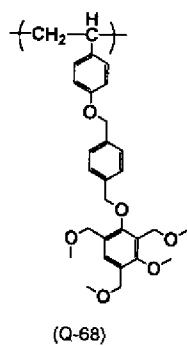
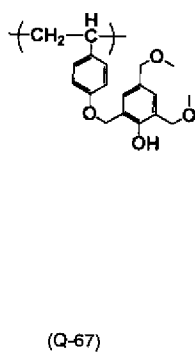
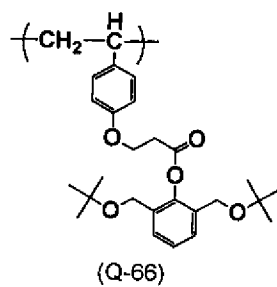
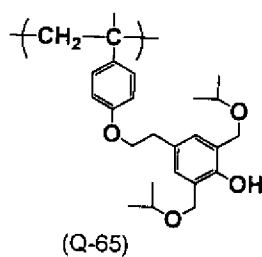
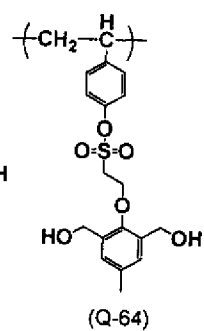
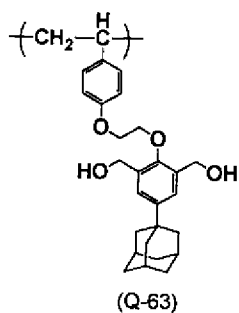
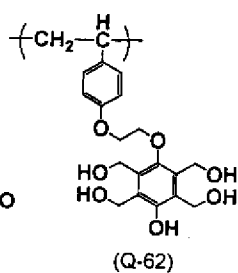
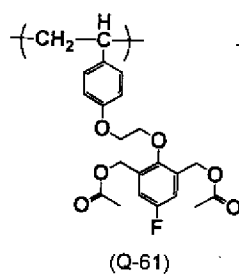
[化41]



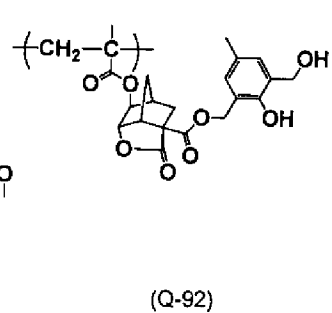
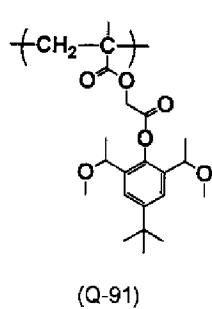
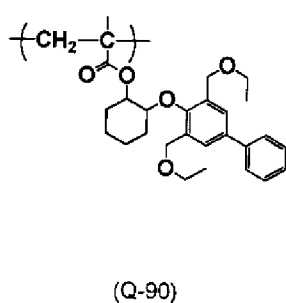
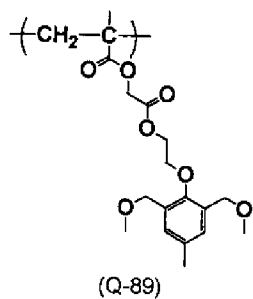
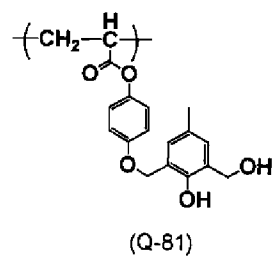
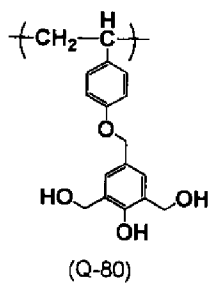
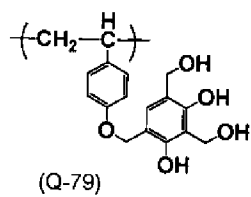
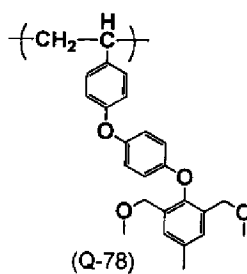
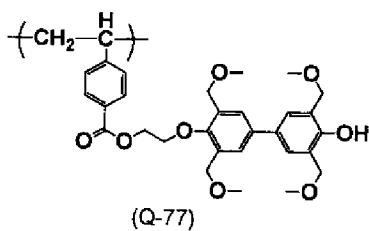
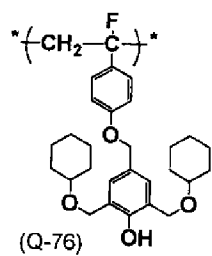
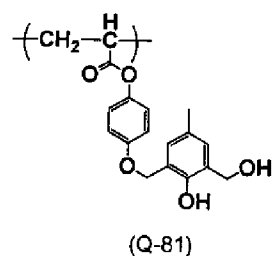
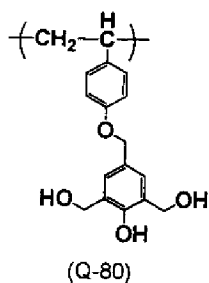
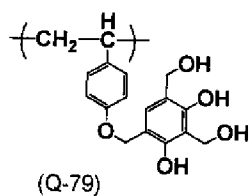
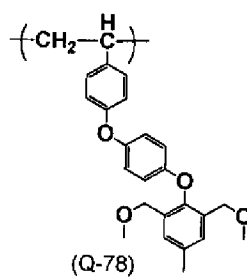
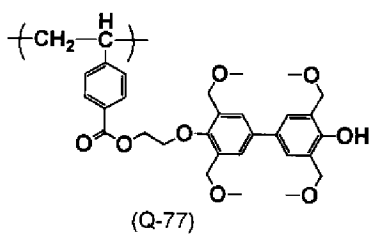
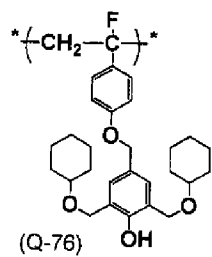
[化42]



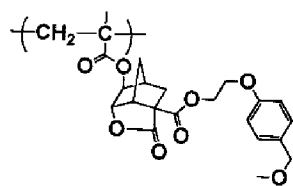
[化43]



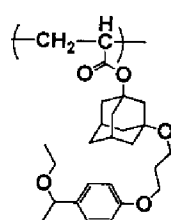
[化44]



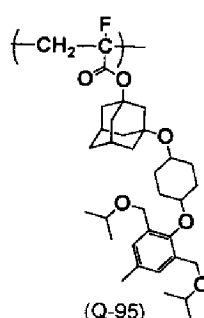
[化45]



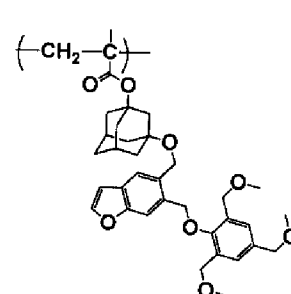
(Q-93)



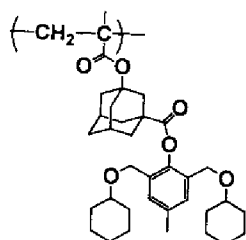
(Q-94)



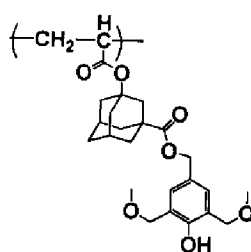
(Q-95)



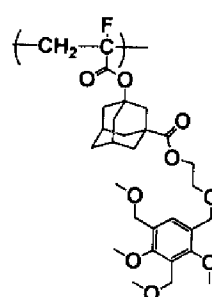
(Q-96)



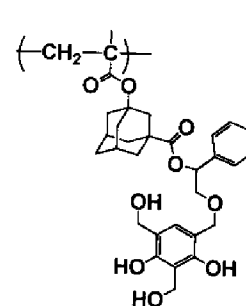
(Q-97)



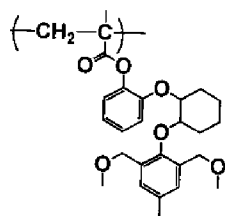
(Q-98)



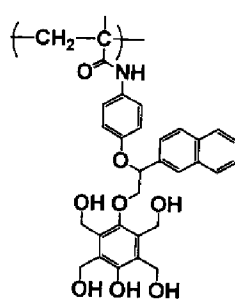
(Q-99)



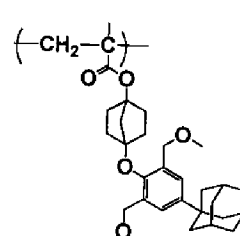
(Q-100)



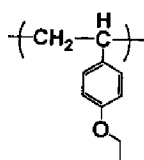
(Q-101)



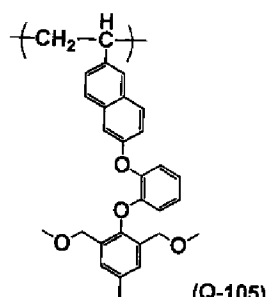
(Q-102)



(Q-103)

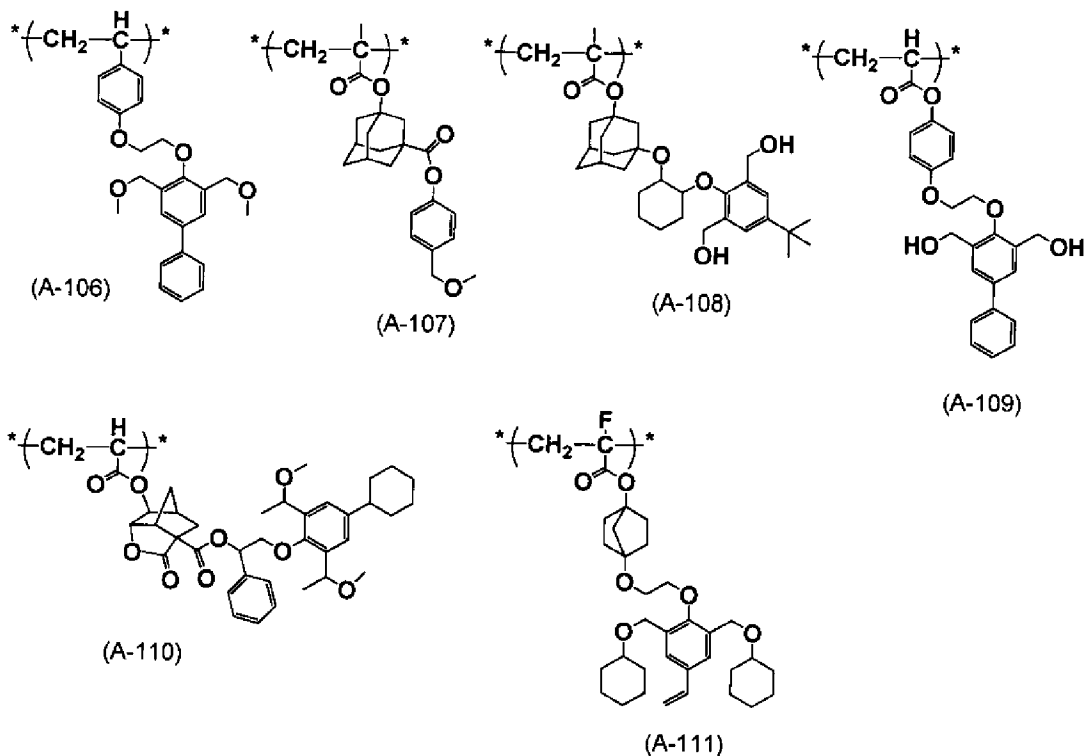


(Q-104)



(Q-105)

[化46]



[0178] &lt;塩基性化合物&gt;

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

[0179] 更に、酸の作用により塩基性が増大する化合物も、塩基性化合物の1種と

して用いることができる。

アミン類の具体例としては、トリー n-ブチルアミン、トリー n-ペンチルアミン、トリー n-オクチルアミン、トリー n-デシルアミン、トリイソデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、ジデシルアミン、メチルオクタデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、N, N-ジメチルドデシルアミン、メチルジオクタデシルアミン、N, N-ジブチルアニリン、N, N-ジヘキシルアニリン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、2, 4, 6-トリ (t-ブチル) アニリン、トリエタノールアミン、N, N-ジヒドロキシエチルアニリン、トリス (メトキシエトキシエチル) アミンや、米国特許第 6 0 4 0 1 1 2 号明細書のカラム 3、6 0 行目以降に例示の化合物、2- [2- {2- (2, 2-ジメトキシフェノキシエトキシ) エチル} -ビス- (2-メトキシエチル)] -アミンや、米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 2 2 4 5 3 9 A 1 号明細書の段落 [0 0 6 6] に例示されている化合物 (C 1 - 1) ~ (C 3 - 3) などが挙げられる。含窒素複素環構造を有する化合物としては、2-フェニルベンゾイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、N-ヒドロキシエチルピペリジン、ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート、4-ジメチルアミノピリジン、アンチピリン、ヒドロキシアンチピリン、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -ウンデカー 7-エン、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどが挙げられる。

[0180] また、光分解性塩基性化合物 (当初は塩基性窒素原子が塩基として作用して塩基性を示すが、活性光線又は放射線の照射により分解されて、塩基性窒素原子と有機酸部位とを有する両性イオン化合物を発生し、これらが分子内で中和することによって、塩基性が減少又は消失する化合物。例えば、特許第 3 5 7 7 7 4 3 号公報、特開 2 0 0 1 - 2 1 5 6 8 9 号公報、特開 2 0 0 1 - 1 6 6 4 7 6 号公報、特開 2 0 0 8 - 1 0 2 3 8 3 号公報に記載のオニ

ウム塩)、光塩基性発生剤(例えば、特開2010-243773号公報に記載の化合物)も適宜用いられる。

これら塩基性化合物の中でも解像性向上の観点からアンモニウム塩が好ましい。

[0181] また、本発明の組成物は、本発明の効果の観点から、塩基性化合物としてカチオン部に窒素原子を含むオニウム塩化合物(以下、「化合物(D)」又は「オニウム塩化合物」とも称する)を含有することがより好ましい。

[0182] オニウム塩化合物として、例えば、ジアゾニウム塩化合物、ホスホニウム塩化合物、スルホニウム塩化合物、及び、ヨードニウム塩化合物などが挙げられる。これらのうち、スルホニウム塩化合物又はヨードニウム塩化合物が好ましく、スルホニウム塩化合物がより好ましい。

[0183] このオニウム塩化合物は、典型的には、カチオン部に、窒素原子を含んだ塩基性部位を備えている。ここで「塩基性部位」とは、化合物(A)のカチオン部位の共役酸の $pK_a$ が-3以上となるような部位を意味している。この $pK_a$ は、-3~15の範囲内にあることが好ましく、0~15の範囲内にあることがより好ましい。なお、この $pK_a$ は、ACD/ChemSketch(ACD/Labs 8.00 Release Product Version: 8.08)により求めた計算値を意味している。

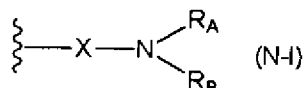
[0184] 上記塩基性部位は、例えば、アミノ基(アンモニア、1級アミン若しくは2級アミンから水素原子を1つ除いた基; 以下同様)及び含窒素複素環基からなる群より選ばれる構造を含んでいる。前記アミノ基は、脂肪族アミノ基であることが好ましい。ここで、脂肪族アミノ基とは、脂肪族アミンから水素原子を1つ除いた基を意味する。

[0185] これら構造においては、構造中に含まれる窒素原子に隣接する原子の全てが、炭素原子又は水素原子であることが、塩基性向上の観点から好ましい。また、塩基性向上の観点では、窒素原子に対して、電子吸引性の官能基(カルボニル基、スルホニル基、シアノ基、ハロゲン原子など)が直結していないことが好ましい。

オニウム塩化合物は、上記塩基性部位を2つ以上備えていてもよい。

[0186] 化合物(A)のカチオン部がアミノ基を含んでいる場合、このカチオン部は、下記一般式(N-1)により表される部分構造を備えていることが好ましい。

[化47]



[0187] 式中、

$\text{R}_A$ 及び $\text{R}_B$ は、各々独立に、水素原子又は有機基を表す。

$\text{X}$ は、単結合又は連結基を表す。

$\text{R}_A$ 、 $\text{R}_B$ 及び $\text{X}$ の少なくとも2つは、互いに結合して、環を形成していてもよい。

$\text{R}_A$ 又は $\text{R}_B$ により表される有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環式炭化水素基、アルコキシカルボニル基、及びラクトン基等が挙げられる。

これらの基は置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基などが挙げられる。

[0188]  $\text{R}_A$ 又は $\text{R}_B$ により表されるアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このアルキル基の炭素数は、1～50であることが好ましく、1～30であることがより好ましく、1～20であることが更に好ましい。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1-エチルペンチル基、及び、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。

[0189]  $\text{R}_A$ 又は $\text{R}_B$ により表されるシクロアルキル基は、単環式であってもよく、

多環式であってもよい。このシクロアルキル基としては、好ましくは、シクロプロピル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の炭素数3～8の単環のシクロアルキル基等が挙げられる。

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

[0190] R<sub>A</sub>又はR<sub>B</sub>により表されるアリール基としては、炭素数6～14のものが好ましい。このような基としては、例えば、フェニル基及びナフチル基等が挙げられる。

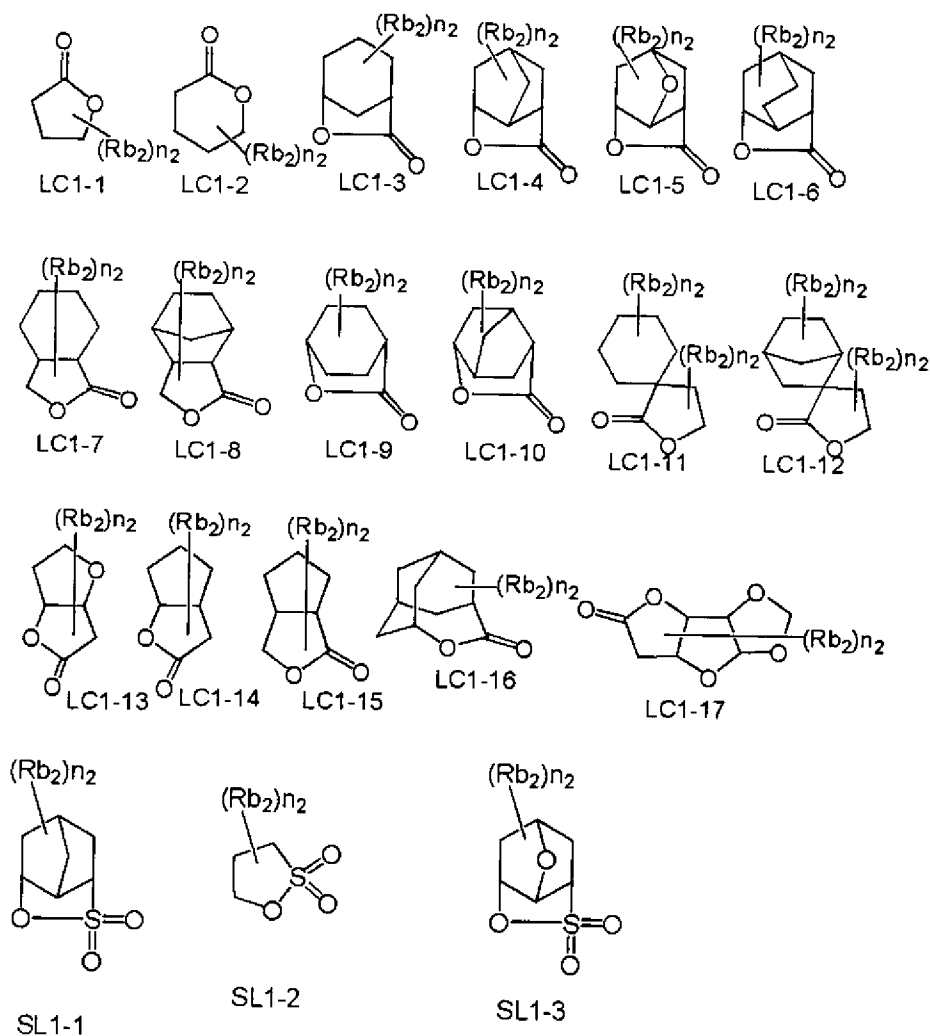
R<sub>A</sub>又はR<sub>B</sub>により表される複素環式炭化水素基は、炭素数5～20のものが好ましく、炭素数6～15のものがより好ましい。複素環式炭化水素基は、芳香族性を有していてもよく、芳香族性を有していなくてもよい。この複素環式炭化水素基は、芳香族性を有していることが好ましい。

[0191] 上記の基に含まれる複素環は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このような複素環としては、例えば、イミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、2H-ピロール環、3H-インドール環、1H-インダゾール、プリン環、イソキノリン環、4H-キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、プテリジン環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、ペリミジン環、トリアジン環、ベンズイソキノリン環、チアゾール環、チアジアジン環、アゼピン環、アゾシン環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、及びベンゾチアゾール環が挙げられる。

[0192] R<sub>A</sub>又はR<sub>B</sub>により表されるラクトン基としては、例えば、5～7員環のラクトン基であり、5～7員環ラクトン基にビスクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものであってもよい。具体的には、以下

に示す構造を有する基であることが好ましい。

[化48]



[0193] ラクトン基は、置換基 ( $Rb_2$ ) を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基 ( $Rb_2$ ) としては、上記で  $R_A$  および  $R_B$  の置換基として記載したものと同様の置換基が挙げられる。 $n_2$  が 2 以上の時、複数存在する置換基 ( $Rb_2$ ) は、同一でも異なってもよい。また、複数存在する置換基 ( $Rb_2$ ) 同士が結合して環を形成してもよい。

[0194] X により表される連結基としては、例えば、直鎖若しくは分岐鎖状アルキレン基、シクロアルキレン基、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る基等が挙げられる。X は、より好ましくは、単結合、アルキレン基、アルキレン

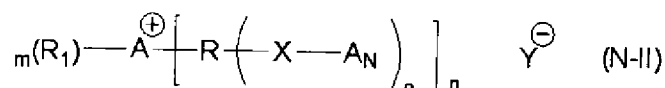
基とエーテル結合とが組み合わされてなる基、又は、アルキレン基とエステル結合とが組み合わされてなる基を表す。Xにより表される連結基の原子数は20以下が好ましく、15以下がより好ましい。上記の直鎖若しくは分岐鎖状アルキレン基、及びシクロアルキレン基は、炭素数8以下が好ましく、置換基を有していてもよい。この置換基としては、炭素数8以下のものが好ましく、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（炭素数2～6）などが挙げられる。

[0195]  $R_A$ 、 $R_B$ 及びXの少なくとも2つは、互いに結合して環を形成していてもよい。環を形成する炭素数は4～20が好ましく、単環式でも多環式でもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、窒素原子、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。

[0196] 化合物(D)のカチオン部が含窒素複素環基を含んでいる場合、この含窒素複素環基は、芳香族性を有していてもよく、芳香族性を有していなくてもよい。また、この含窒素複素環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。含窒素複素環基としては、好ましくは、ピペリジン環、モルホリン環、ピリジン環、イミダゾール環、ピラジン環、ピロール環、又はピリミジン環を含んだ基が挙げられる。

[0197] オニウム塩化合物(D)は、下記一般式(N-II)で表される化合物であることが好ましい。

[化49]



[0198] 式中、

Aは、硫黄原子又はヨウ素原子を表す。

$R_1$ は、水素原子又は有機基を表す。 $R_1$ が複数存在する場合、 $R_1$ は同一であっても異なってもよい。

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

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

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

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

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

oは、1～10の整数を表す。

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

$R_1$ 、X、R、 $A_N$ の少なくとも2つは、互いに結合して、環を形成していてもよい。

[0199] Rにより表される $(o + 1)$  価の有機基としては、例えば、鎖状（直鎖状、分岐状）又は環状の脂肪族炭化水素基、複素環式炭化水素基、及び芳香族炭化水素基が挙げられるが、好ましくは芳香族炭化水素基が挙げられる。Rが芳香族炭化水素基の場合、芳香族炭化水素基のp-位（1，4-位）で結合しているものが好ましい。

Xにより表される連結基は、上述した一般式（N-1）中のXにより表される連結基と同義であり、同様の具体例が挙げられる。

[0200]  $A_N$ により表される塩基性部位は、上述した化合物（D）のカチオン部に含まれる「塩基性部位」と同義であり、例えば、アミノ基又は含窒素複素環基を含み得る。塩基性部位がアミノ基を含む場合、アミノ基としては、例えば、上掲の一般式（N-1）中の $-N(R_A)(R_B)$ 基が挙げられる。

[0201]  $R_1$ により表される有機基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、脂肪族環式基、芳香族炭化水素基、及び、複素環式炭化水素基が挙げられる。

。  $m = 2$  の場合、 2 つの  $R_1$  が互いに結合して、環を形成していてもよい。これら基又は環は、置換基を更に備えていてもよい。

$R_1$  により表されるアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このアルキル基の炭素数は、1～50であることが好ましく、1～30であることがより好ましく、1～20であることが更に好ましい。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1-エチルペンチル基、及び、2-エチルヘキシル基が挙げられる。

[0202]  $R_1$  により表されるアルケニル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このアルケニル基の炭素数は、2～50であることが好ましく、2～30であることがより好ましく、3～20であることが更に好ましい。このようなアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、及びスチリル基が挙げられる。

$R_1$  により表される脂肪族環式基は、例えば、シクロアルキル基である。シクロアルキル基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。この脂肪族環式基としては、好ましくは、シクロプロピル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の炭素数3～8の単環のシクロアルキル基が挙げられる。

[0203]  $R_1$  により表される芳香族炭化水素基としては、炭素数6～14のものが好ましい。このような基としては、例えば、フェニル基及びナフチル基などのアリール基が挙げられる。 $R_1$  により表される芳香族炭化水素基は、好ましくは、フェニル基である。

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

[0204] 上記の基に含まれる複素環は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このような複素環としては、例えば、イミダゾール環、ピリジン環、

ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、2H-ピロール環、3H-インドール環、1H-インダゾール、プリン環、イソキノリン環、4H-キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、プテリジン環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、ペリミジン環、トリアジン環、ベンズイソキノリン環、チアゾール環、チアジアジン環、アゼピン環、アゾシン環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、及びベンゾチアゾール環が挙げられる。

[0205]  $R_1$ は、芳香族炭化水素基であるか、又は、2つの $R_1$ が結合して環を形成していることが好ましい。

$R_1$ 、X、R、 $A_N$ の少なくとも2つが互いに結合して形成してもよい環は、4～7員環であることが好ましく、5又は6員環であることがより好ましく、5員環であることが特に好ましい。また、環骨格中に、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでいても良い。

[0206]  $R_1$ により表される基又は2つの $R_1$ が互いに結合して形成される環が置換基を更に備えている場合、この置換基としては、例えば、以下のものが挙げられる。即ち、この置換基としては、例えば、ハロゲン原子（-F、-Br、-Cl、又は-I）、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基（-SO<sub>3</sub>H）及びその共役塩基基（スルホナト基と称する）、アルコキシスルホニル基、アリーロ

キシスルホニル基、スルフィナモイル基、ホスホノ基 ( $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ) 及びその共役塩基基 (ホスホナト基と称する)、ホスホノオキシ基 ( $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ ) 及びその共役塩基基 (ホスホナトオキシ基と称する)、シアノ基、ニトロ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロ環基、シリル基、並びに、アルキル基が挙げられる。

[0207] これら置換基のうち、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アルキル基等が好ましい。

一般式 (N-11) において、 $\circ$  は、1~4の整数であることが好ましく、1又は2であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。

[0208] 一般式 (N-11) により表される化合物 (D) は、一態様において、式中の  $n$  個の R の内の少なくとも1つが芳香族炭化水素基であることが好ましい。そして、この芳香族炭化水素基の少なくとも1つに結合する  $\circ$  個の  $-(\text{X}-\text{A}_N)$  基の内の少なくとも1つにおける X は、この芳香族炭化水素基との結合部が炭素原子である連結基であることが好ましい。

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

[0209] R により表される芳香族炭化水素基は、芳香族炭化水素基における芳香環として、複素環を含んでいてもよい。また、芳香環は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

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

[0210] R により表される芳香族炭化水素基は、フェニル基又はナフチル基である

ことが好ましく、フェニル基であることが特に好ましい。

Rにより表される芳香族炭化水素基は、以下に説明する $-(X-A_N)$ により表される基以外に、置換基を更に備えていてもよい。置換基としては、例えば、先に $R_1$ における置換基として列挙したものを用いることができる。

[0211] また、この態様において、上記の芳香環Rに置換する少なくとも1つの $-(X-A_N)$ 基におけるXとしての連結基は、Rにより表される芳香族炭化水素基との結合部が炭素原子であれば、特に限定されない。連結基は、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、 $-COO-$ 、 $-CO-$ 、若しくは、これらの組み合わせを含んでいる。連結基は、これら各基と、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-OS(=O)_2-$ 、及び $-NR'-$ からなる群より選択される少なくとも1つとの組み合わせを含んでいてもよい。ここで、 $R'$ は、例えば、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。

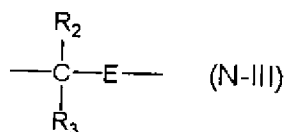
[0212] Xにより表される連結基が含み得るアルキレン基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このアルキレン基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～10であることがより好ましい。このようなアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、及びブチレン基が挙げられる。

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

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

[0213] 少なくとも1つのXは、下記一般式 $(N-III)$ 又は $(N-IV)$ により表されることが好ましい。

[化50]

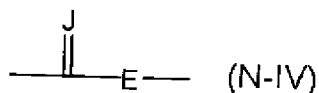


[0214] 式中、

$\text{R}_2$  及び  $\text{R}_3$  は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、脂肪族環式基、芳香族炭化水素基、又は複素環式炭化水素基を表す。 $\text{R}_2$  と  $\text{R}_3$  とは、互いに結合して、環を形成していてもよい。 $\text{R}_2$  及び  $\text{R}_3$  の少なくとも一方は、 $\text{E}$  と互いに結合して、環を形成していてもよい。

$\text{E}$  は、連結基又は単結合を表す。

[化51]



[0215] 式中、

$\text{J}$  は、酸素原子、又は、硫黄原子を表す。

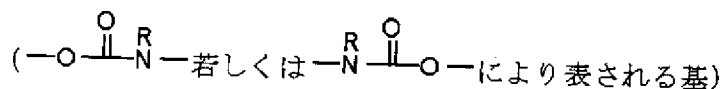
$\text{E}$  は、連結基又は単結合を表す。

[0216]  $\text{R}_2$  及び  $\text{R}_3$  により表される各基並びにこれらが更に備え得る置換基としては、例えば、先に  $\text{R}_1$  について説明したのと同様のものが挙げられる。 $\text{R}_2$  と  $\text{R}_3$  とが結合して形成し得る環、及び、 $\text{R}_2$  及び  $\text{R}_3$  の少なくとも一方が  $\text{E}$  と結合して形成し得る環は、4～7員環であることが好ましく、5又は6員環であることがより好ましい。 $\text{R}_2$  及び  $\text{R}_3$  は、各々独立に、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。

[0217]  $\text{E}$  により表される連結基は、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、 $\text{---COO---}$ 、 $\text{---CO---}$ 、 $\text{---O---}$ 、 $\text{---S---}$ 、 $\text{---OCO---}$ 、 $\text{---S(=O)---}$ 、 $\text{---S(=O)}_2\text{---}$ 、 $\text{---OS(=O)}_2\text{---}$ 、 $\text{---NR---}$ 、又はこれらの組み合わせを含んでいる。ここで、 $\text{R}$  は、例えば、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。

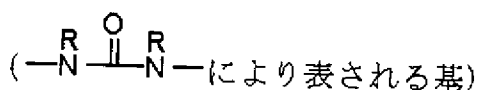
[0218] Eにより表される連結基は、アルキレン結合、エステル結合、エーテル結合、チオエーテル結合、ウレタン結合

[化52]



[0219] 、ウレア結合

[化53]

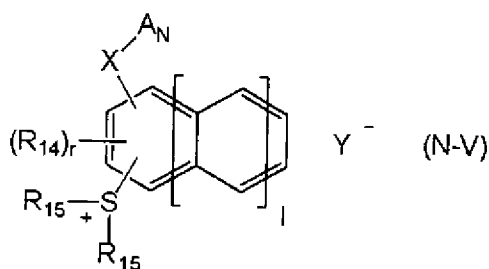


[0220] 、アミド結合、及びスルホンアミド結合からなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましい。Eにより表される連結基は、より好ましくは、アルキレン結合、エステル結合、又はエーテル結合である。

[0221] なお、化合物(D)は、窒素原子を含んだ部位を複数有する化合物であってもよい。例えば、化合物(D)は、一般式(N-ⅠⅠ)におけるR<sub>1</sub>の少なくとも一つが、一般式(N-Ⅰ)で表される構造を有する化合物であってもよい。

[0222] 一般式(N-ⅠⅠ)により表される化合物(D)は、一態様において、下記一般式(N-V)により表される。

[化54]

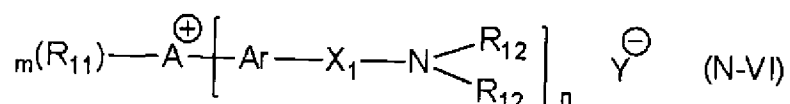


[0223] 式中、X、A<sub>N</sub>及びY<sup>-</sup>は、一般式(N-ⅠⅠ)における各基と同義であり、具体例及び好ましい例も同様である。

$R_{14}$ 、 $R_{15}$ 、 $r$  及び  $l$  は、後述する光酸発生剤 (B) の一態様を表す一般式 (Z I - 4) 中の各基及び指数と同義であり、具体例及び好ましい例も同様である。

[0224] また、一般式 (N - I I) により表される化合物 (D) は、一態様において、下記一般式 (N - V I) により表される。

[化55]



[0225] 一般式 (N - V I) 中、

$A$  は、硫黄原子又はヨウ素原子を表す。

$R_{11}$  は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、脂肪族環式基、芳香族炭化水素基、又は複素環式炭化水素基を表す。 $m = 2$  の場合、2 つの  $R_{11}$  が互いに結合して、環を形成していてもよい。

$Ar$  は、各々独立に、芳香族炭化水素基を表す。

$X_1$  は、各々独立に、2 価の連結基を表す。

$R_{12}$  は、各々独立に、水素原子又は有機基を表す。

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

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

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

[0226]  $R_{11}$  としてのアルキル基、アルケニル基、脂肪族環式基、芳香族炭化水素基、及び、複素環式炭化水素基の具体例及び好ましい例は、上記一般式 (N - I I) における  $R_1$  としてのアルキル基、アルケニル基、脂肪族環式基、芳香族炭化水素基、及び、複素環式炭化水素基の具体例及び好ましい例と同様である。

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

[0227] X<sub>1</sub>としての2価の連結基の具体例及び好ましい例は、上記一般式（N-11）におけるXとしての連結基の具体例及び好ましい例と同様である。

R<sub>1,2</sub>としての有機基の具体例及び好ましい例は、上記一般式（N-1）におけるR<sub>A</sub>及びR<sub>B</sub>としての有機基の具体例及び好ましい例と同様である。

[0228] Xがアルキレン基（例えば、メチレン基）であり、2つのR<sub>1,2</sub>が互いに結合して環を形成する態様が、露光後加熱（PEB）温度依存性及び露光後線幅（PED）安定性の観点からは特に好ましい。

[0229] 化合物（D）のアニオン部は、特に制限はない。化合物（D）が含んでいるアニオンは、非求核性アニオンであることが好ましい。ここで、非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これにより、本発明に係る組成物の経時安定性が向上する。

[0230] 非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチルアニオン等を挙げることができる。

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

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

[0231] 脂肪族スルホン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数1～30のアルキル基及び炭素数3～30のシクロアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル

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

芳香族スルホン酸アニオンにおける芳香族基としては、好ましくは炭素数 6～14 のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

[0232] 脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1～15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3～15）、アリール基（好ましくは炭素数 6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2～7）、アシル基（好ましくは炭素数 2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数 2～7）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数 1～15）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数 1～15）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数 2～15）、アリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数 6～20）、アルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数 7～20）、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数 10～20）、アルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数 5～20）、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数 8～20）等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基としてさらにアルキル基（好ましくは炭素数 1～15）を挙げることができる。

[0233] 脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位としては、脂肪族スルホン酸アニオンおけると同様のアルキル基及びシクロアルキル基を挙げることができる。

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

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

[0234] 脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、置換基を有していてもよい。脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基の置換基としては、例えば、芳香族スルホン酸アニオンおけると同様のハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンを挙げることができる。

[0235] ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチルアニオンにおけるアルキル基は、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基の置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基等を挙げることができ、フッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。また、ビス（アルキルスルホニル）イミドア

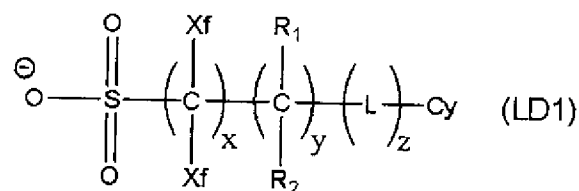
ニオンにおける2つのアルキル基が、互いに結合して環状構造を形成している態様も好ましい。この場合、形成される環状構造は5～7員環であることが好ましい。

[0236] その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げることができる。

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

[0237] また、非求核性アニオンは、例えば、下記一般式（LD1）により表されることが好ましい。

[化56]



[0238] 式中、

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

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表す。

Lは、各々独立に、2価の連結基を表す。

C<sub>y</sub>は、環状の有機基を表す。

xは、1～20の整数を表す。

yは、0～10の整数を表す。

zは、0～10の整数を表す。

[0239] X<sub>f</sub>は、フッ素原子、又は、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。このアルキル基の炭素数は、1～10であることが好ましく、1～4であることがより好ましい。また、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

X<sub>f</sub>は、好ましくは、フッ素原子又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基である。より具体的には、X<sub>f</sub>は、フッ素原子、C<sub>1</sub>F<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>、C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>、CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、又はCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>であることが好ましい。

[0240] R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基である。このアルキル基は、置換基（好ましくはフッ素原子）を有していてもよく、炭素数1～4のものが好ましい。さらに好ましくは炭素数1～4のパーフルオロアルキル基である。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>としての置換基を有するアルキル基の具体的としては、例えば、C<sub>1</sub>F<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>、C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>、CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、及びCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>が挙げられ、中でもC<sub>1</sub>F<sub>3</sub>が好ましい。

[0241] Lは、2価の連結基を表す。この2価の連結基としては、例えば、—COO—、—OCO—、—CONH—、—CO—、—O—、—S—、—SO—、—SO<sub>2</sub>—、アルキレン基、シクロアルキレン基、及びアルケニレン基が挙げられる。これらの中でも、—CONH—、—CO—、又は—SO<sub>2</sub>—が好ましく、—CONH—又は—SO<sub>2</sub>—がより好ましい。

[0242] C<sub>y</sub>は、環状の有機基を表す。環状の有機基としては、例えば、脂環基、

アリール基、及び複素環基が挙げられる。

脂環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。単環式の脂環基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環基としては、例えば、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が挙げられる。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基などの炭素数7以上のかさ高い構造を有する脂環基が、PEB（露光後加熱）工程での膜中拡散性の抑制及びMEEF（Mask Error Enhancement Factor）の向上の観点から好ましい。

[0243] アリール基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基及びアントリル基が挙げられる。中でも、193nmにおける吸光度が比較的低いナフチル基が好ましい。

複素環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよいが、多環式の方がより酸の拡散を抑制可能である。また、複素環基は、芳香族性を有していてもよく、芳香族性を有していなくてもよい。芳香族性を有している複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、及びピリジン環が挙げられる。芳香族性を有していない複素環としては、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環、及びデカヒドロイソキノリン環が挙げられる。複素環基における複素環としては、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、又はデカヒドロイソキノリン環が特に好ましい。また、ラクトン環の例としては、上記一般式（N-1）における $R_A$ および $R_B$ に関して例示したラクトン環が挙げられる。

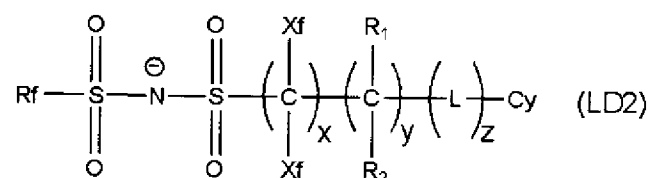
[0244] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アル

コキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及びスルホン酸エステル基が挙げられる。アルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。また、アルキル基は、炭素数が1～12であることが好ましい。シクロアルキル基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。また、シクロアルキル基は、炭素数が3～12であることが好ましい。アリール基は、炭素数が6～14であることが好ましい。

[0245] xは1～8が好ましく、中でも1～4が好ましく、1が特に好ましい。yは0～4が好ましく、0がより好ましい。zは0～8が好ましく、中でも0～4が好ましい。

[0246] また、非求核性アニオンは、例えば、下記一般式(LD2)により表されることも好ましい。

[化57]



[0247] 一般式(LD2)中、Xf、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、L、Cy、x、y及びzは、一般式(LD1)における各々と同義である。Rfは、フッ素原子を含んだ基である。

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

[0248] これらアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、フッ素原子により置換されていてもよく、フッ素原子を含んだ他の置換基により置換されていてもよい。Rfが少なくとも1つのフッ素原子を有するシクロアルキル基又は少なくとも1つのフッ素原子を有するアリール基である場合、フッ素原

子を含んだ他の置換基としては、例えば、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基が挙げられる。

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

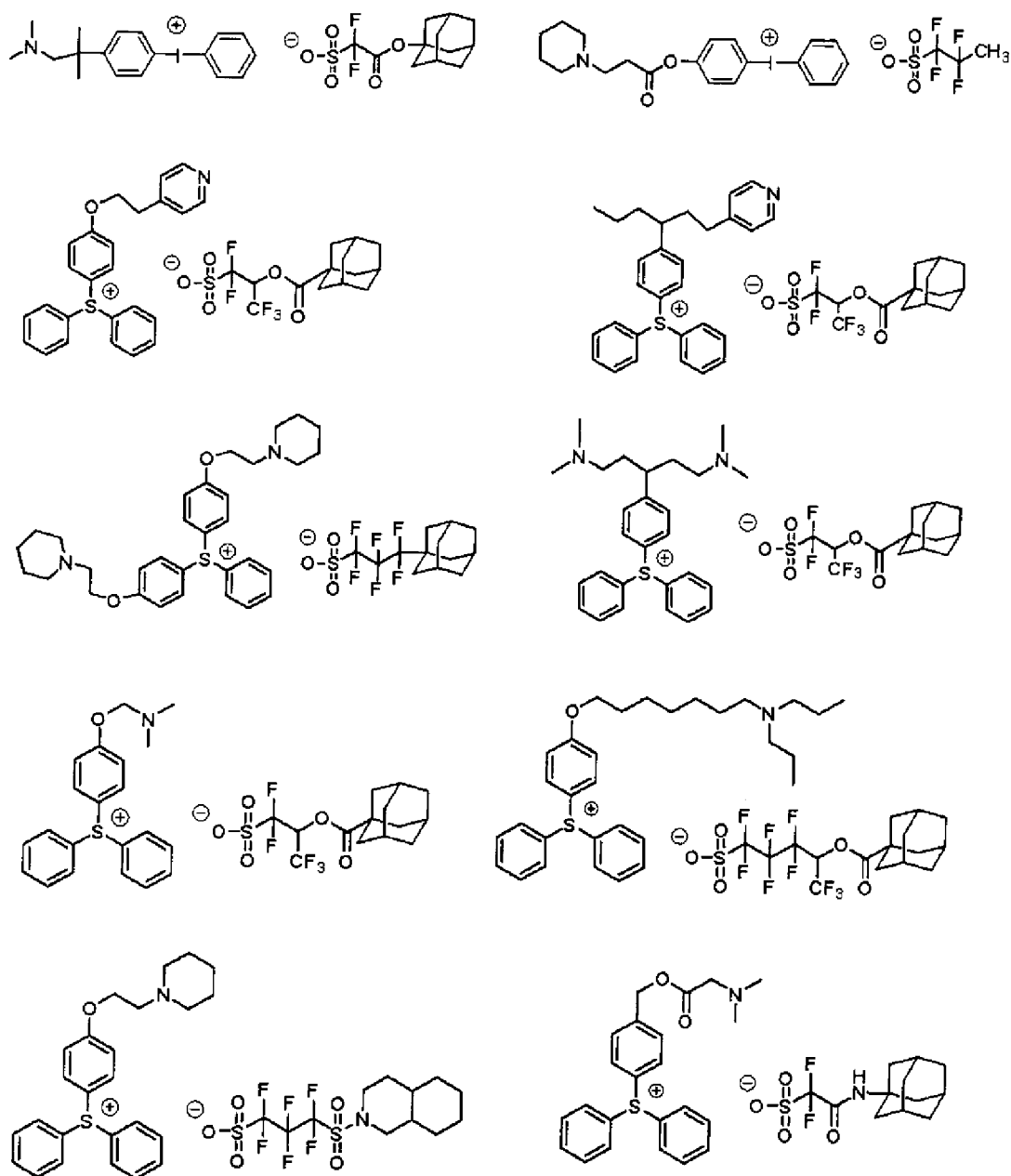
[0249] R<sub>f</sub>により表される少なくとも1つのフッ素原子を有するアルキル基としては、例えば、X<sub>f</sub>により表される少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基として先に説明したのと同様のものが挙げられる。R<sub>f</sub>により表される少なくとも1つのフッ素原子を有するシクロアルキル基としては、例えば、パーフルオロシクロペンチル基、及びパーフルオロシクロヘキシル基が挙げられる。R<sub>f</sub>により表される少なくとも1つのフッ素原子を有するアリール基としては、例えば、パーフルオロフェニル基が挙げられる。

[0250] 化合物(D)のアニオン部分の好ましい態様としては、上述した一般式(LD1)及び(LD2)で表される構造の他に、後述する光酸発生剤(B)の好ましいアニオン構造として例示する構造を挙げるができる。

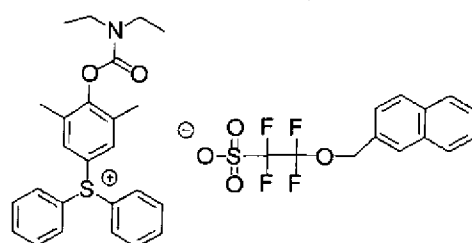
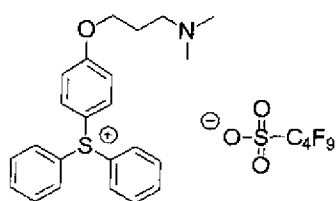
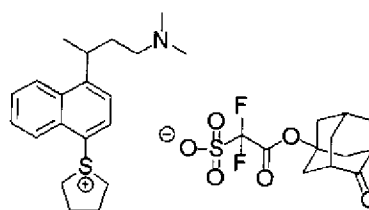
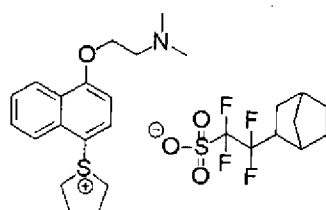
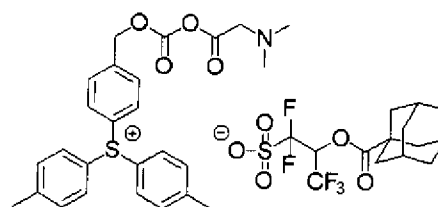
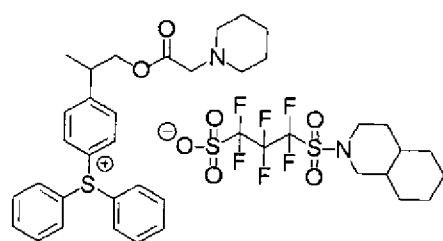
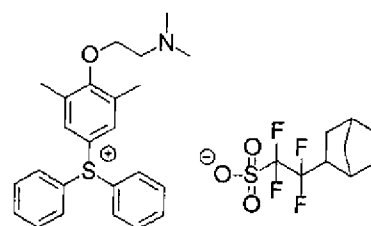
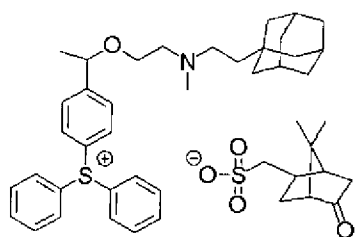
また、化合物(D)は、(化合物中に含まれる全フッ素原子の質量の合計) / (化合物中に含まれる全原子の質量の合計)により表されるフッ素含有率が0.30以下であることが好ましく、0.25以下であることがより好ましく、0.20以下であることが更に好ましく、0.15以下であることが特に好ましく、0.10以下であることが最も好ましい。

[0251] 以下に、化合物(D)の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

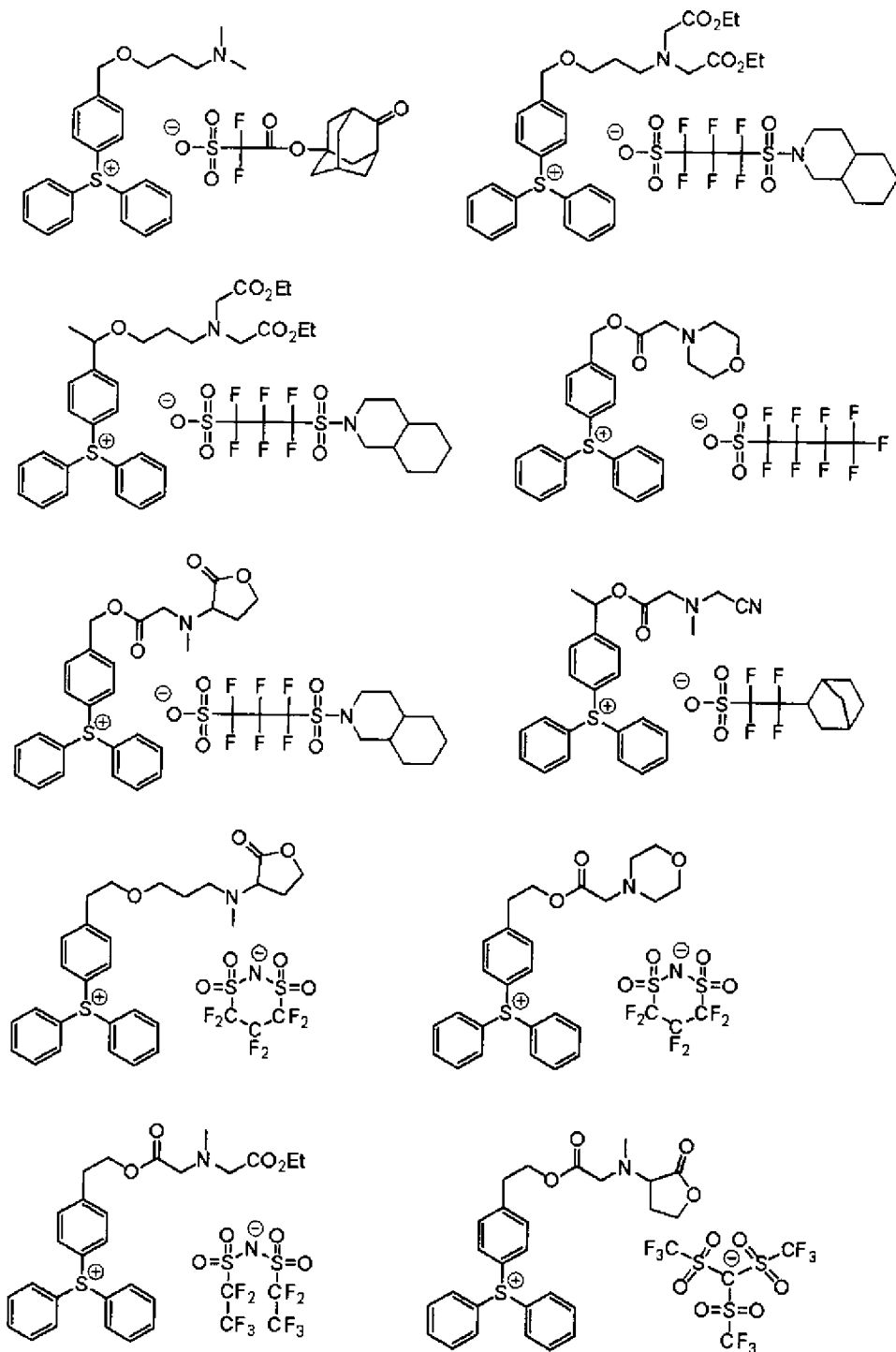
[化58]



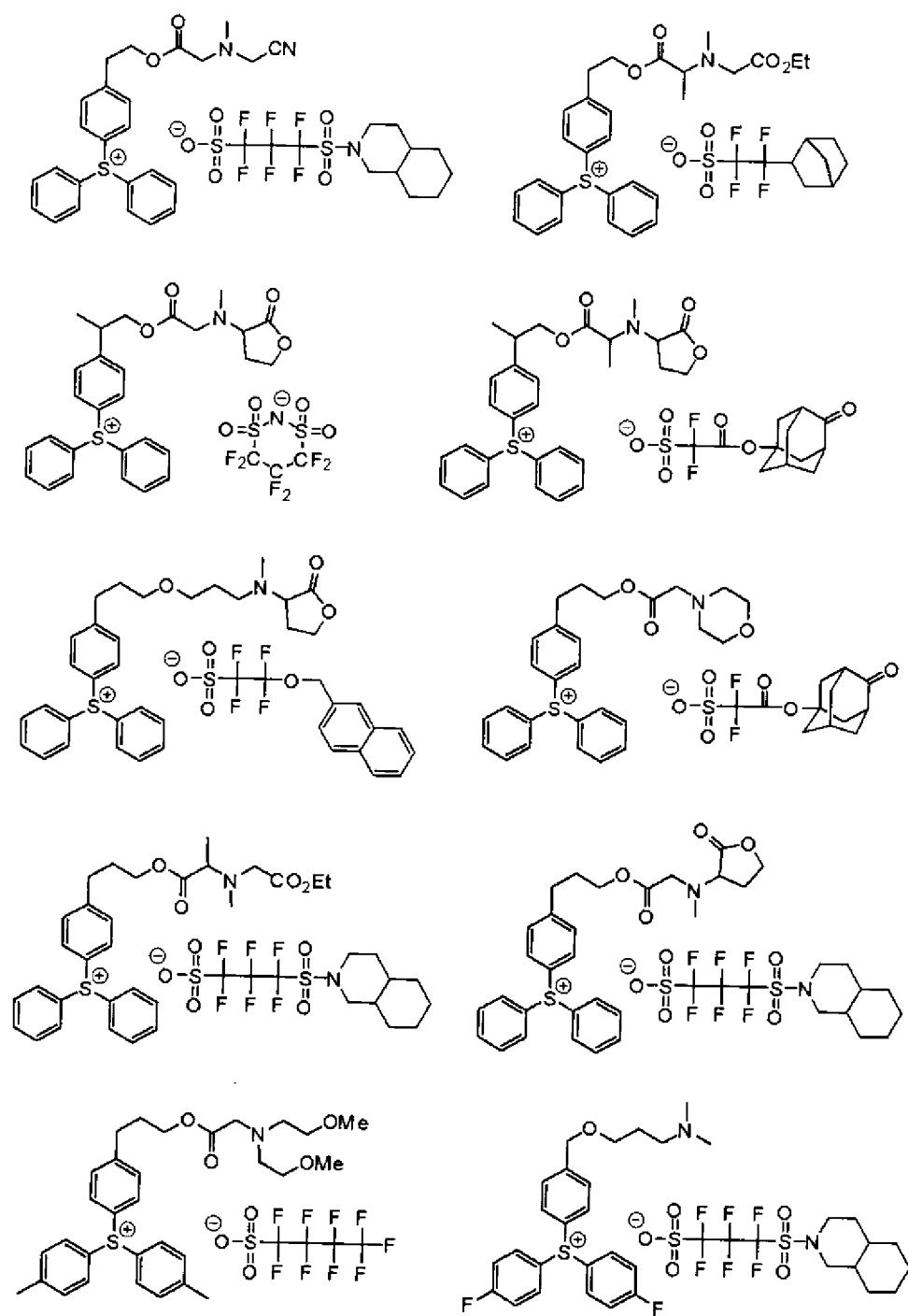
[化59]



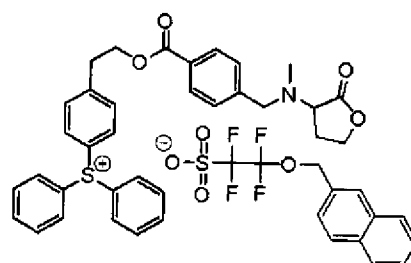
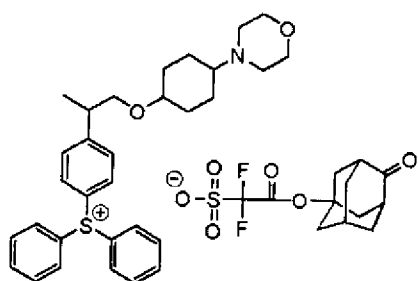
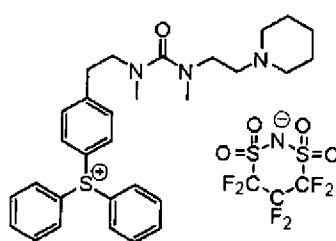
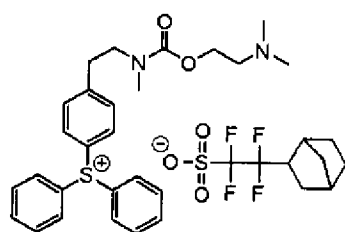
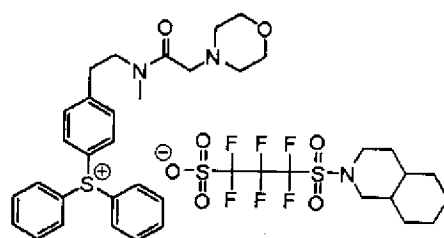
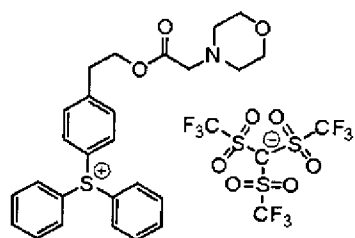
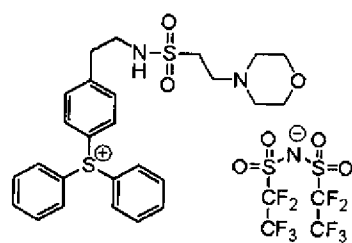
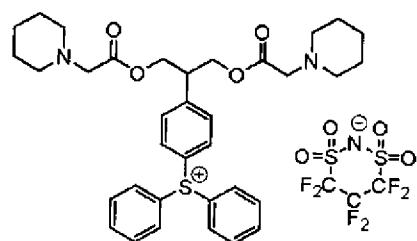
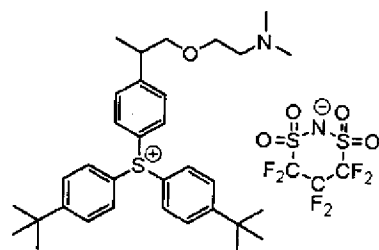
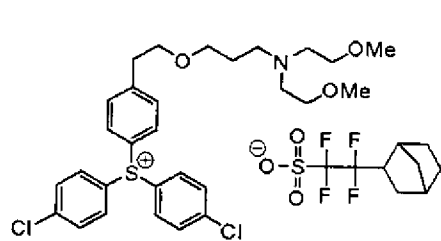
[化60]



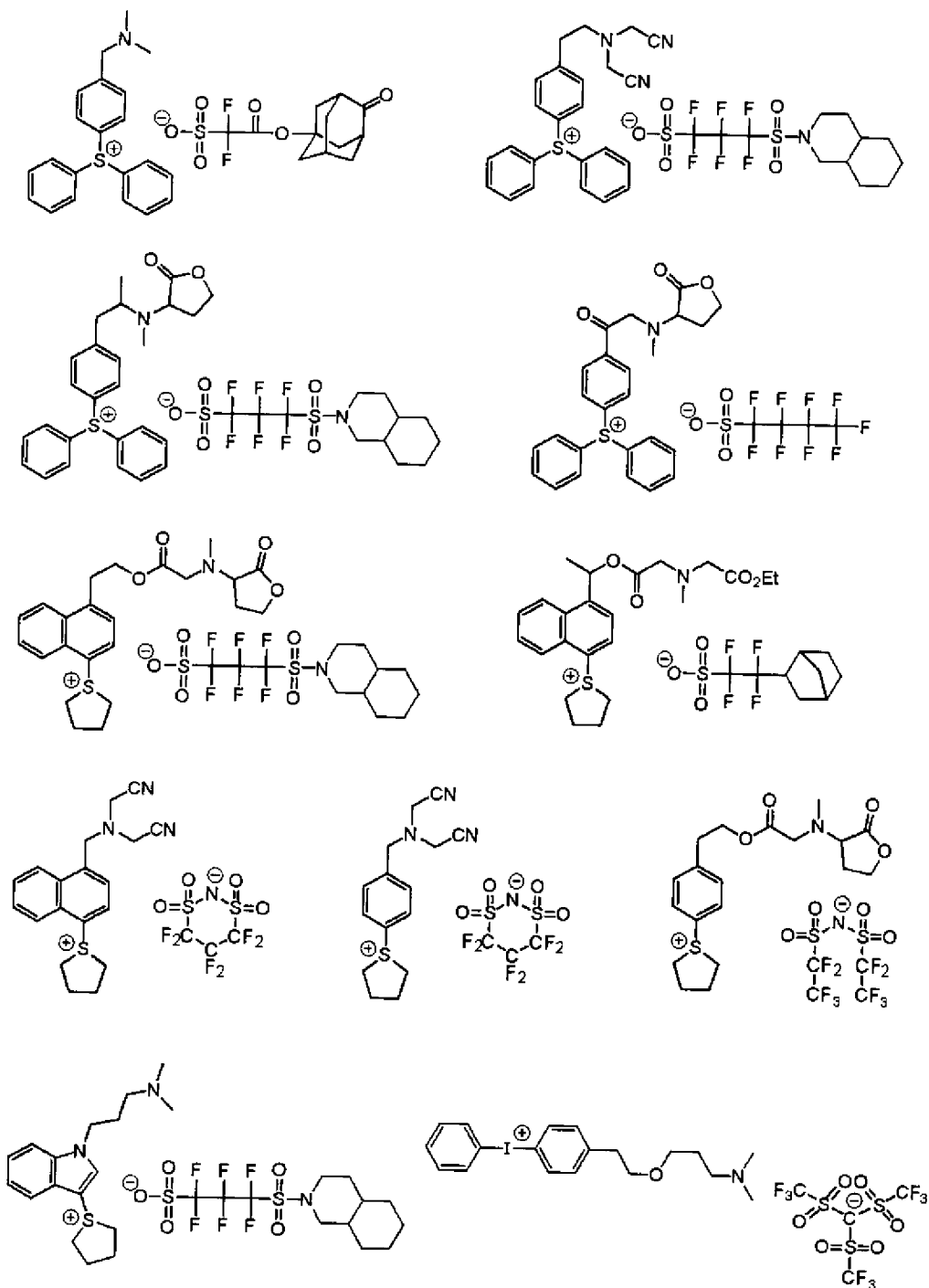
[化61]



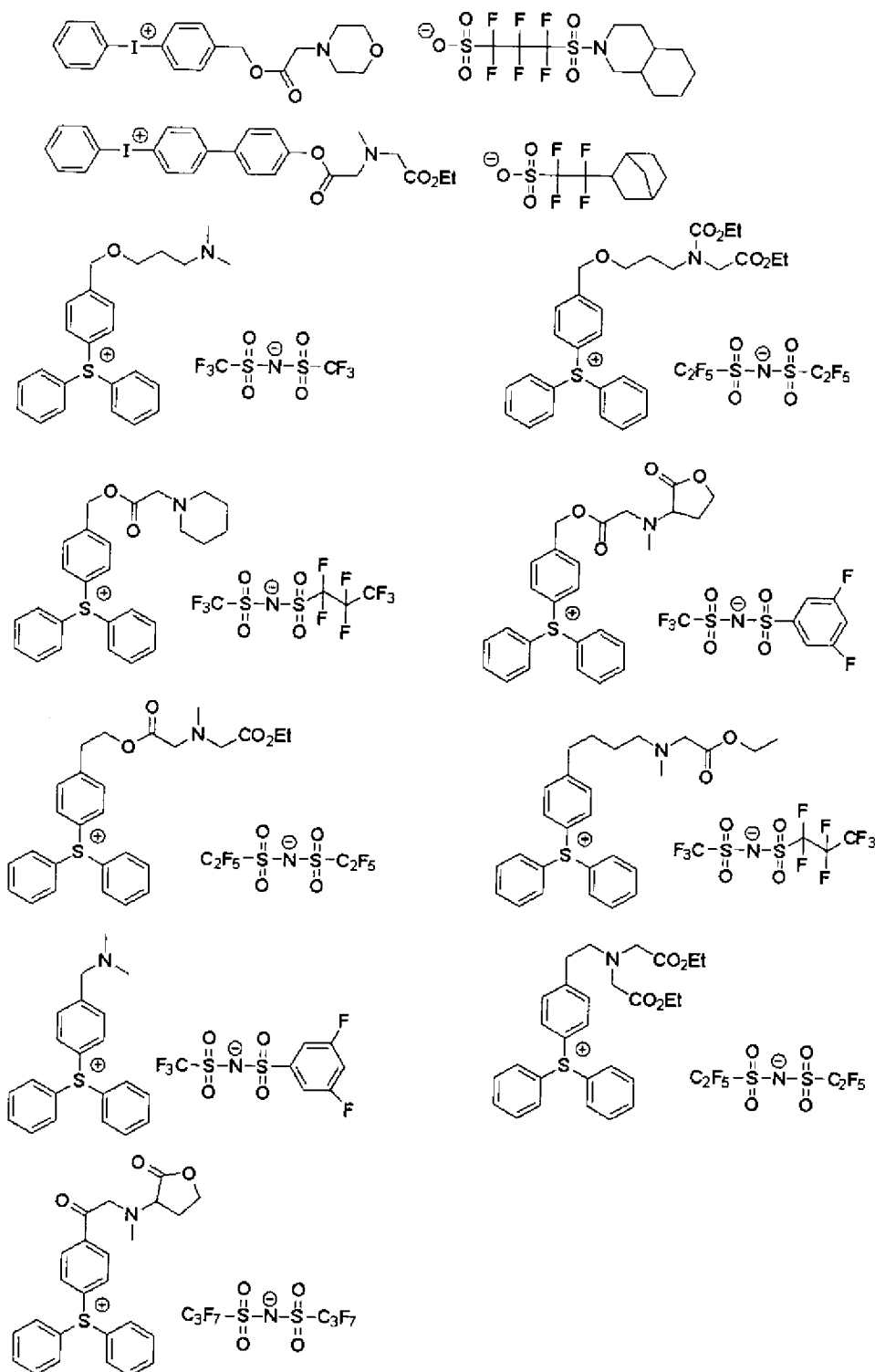
[化62]



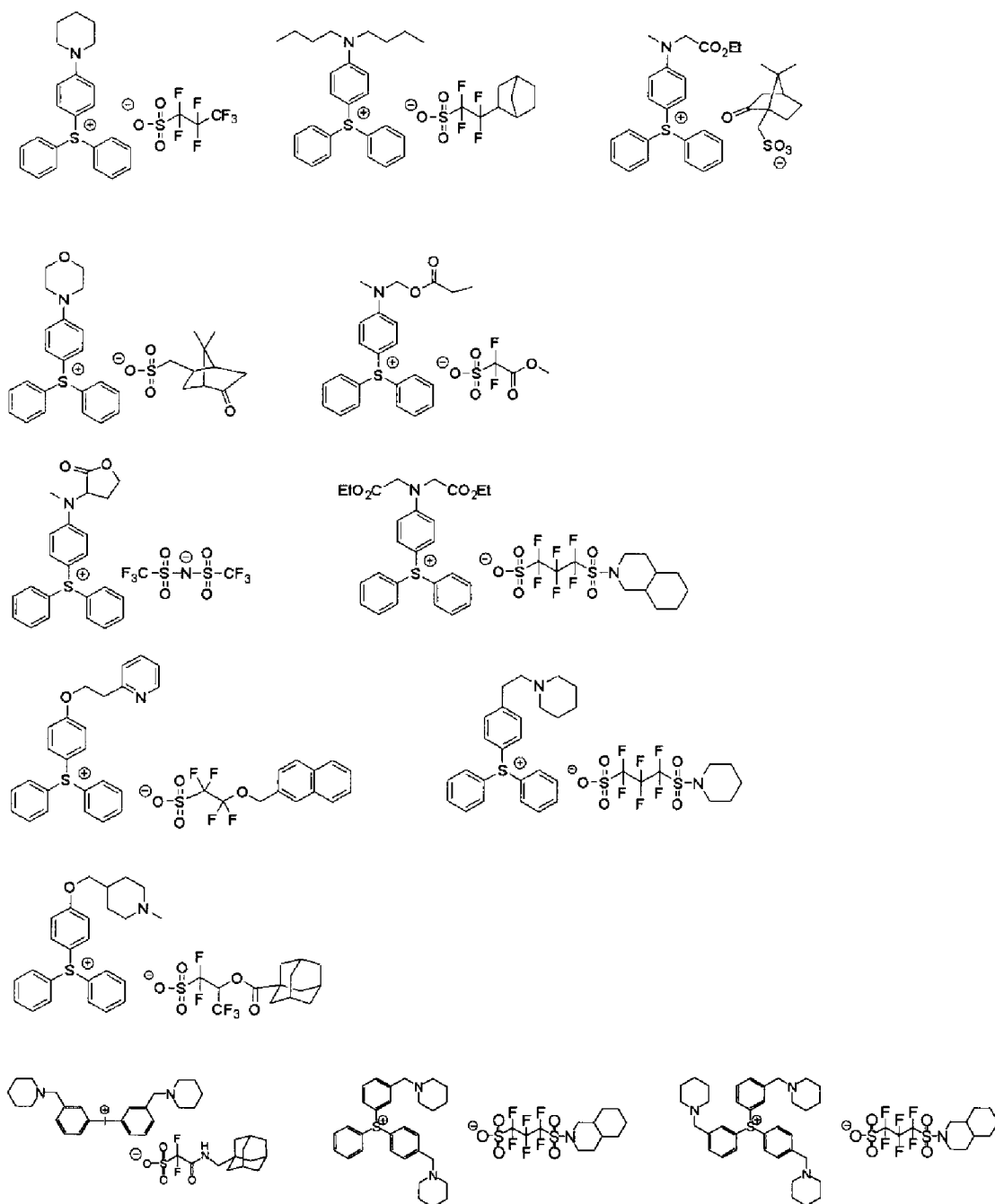
[化63]



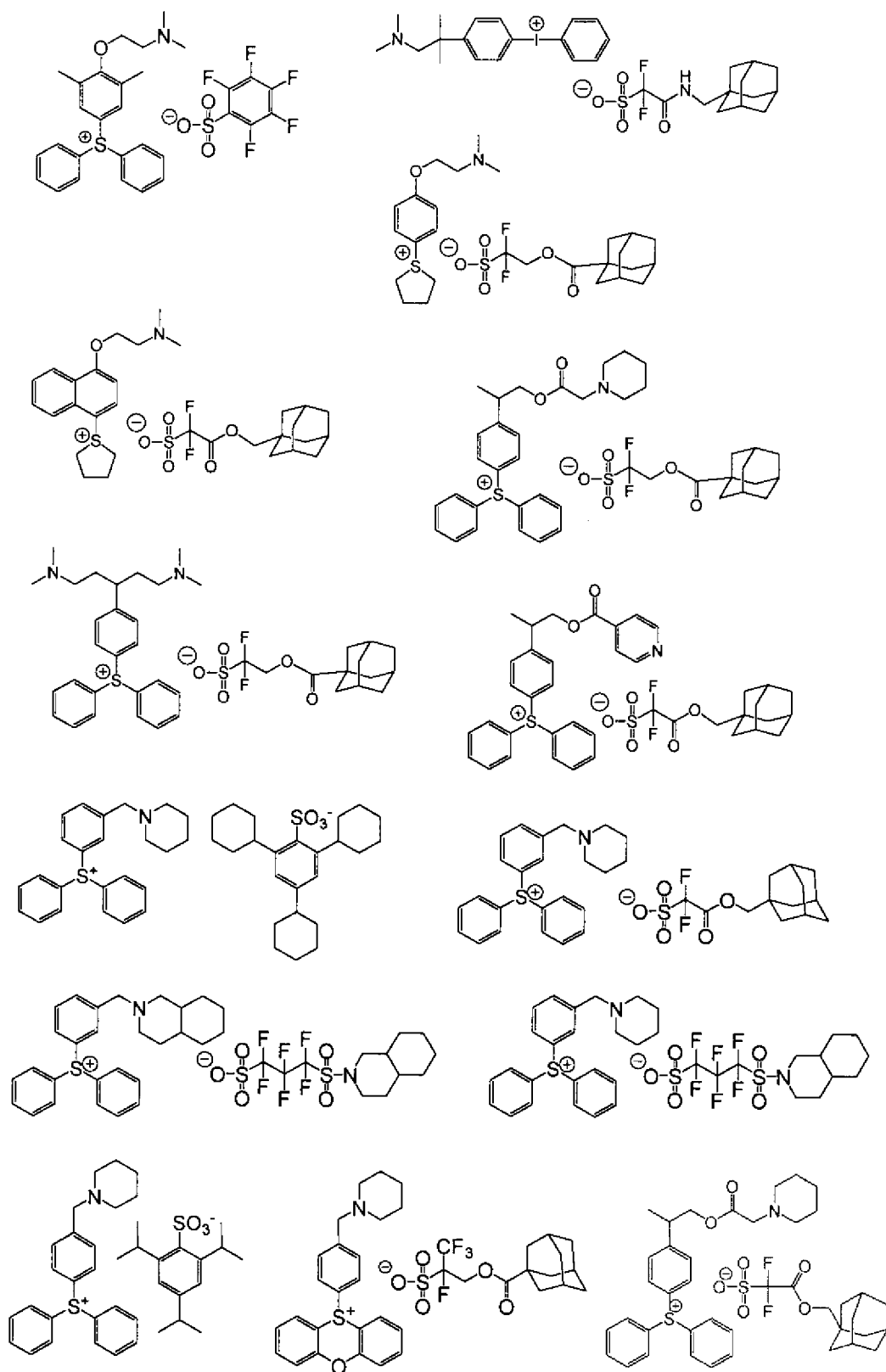
[化64]



[化65]



[化66]



[0252] 化合物 (D) は、1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以上を組み合わせ

て用いてもよい。

化合物（D）の含有量は、組成物の全固形分を基準として、通常は0.001～10質量%の範囲内にあり、好ましくは0.1～10質量%、より好ましくは1～10質量%の範囲内にある。

なお、化合物（D）からの発生酸の体積が大きい方が、解像性向上の観点から好ましい。

[0253] <界面活性剤>

本発明の組成物は、更に、塗布性を向上させるため界面活性剤を含有していてもよい。界面活性剤の例としては、特に限定されるものではないが、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどのノニオン系界面活性剤、メガファック（登録商標）F171及びメガファックF176（DIC（株）製）やフロラードFC430（住友スリーエム製）やサーフィノールE1004（旭硝子製）、OMNOVA社製のPF656及びPF6320、等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマー、ポリシロキサンポリマーが挙げられる。

[0254] 本発明の組成物が界面活性剤を含有する場合、その含有率は、組成物の全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%であり、より好ましくは0.0005～1質量%である。

[0255] <有機カルボン酸>

本発明の組成物は、前記成分の他に、有機カルボン酸を含有することが好ましい。このような有機カルボン酸化合物として、脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸、不飽和脂肪族カルボン酸、オキシカルボン酸、アルコキシカルボン酸、ケトカルボン酸、安息香酸誘導体、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-ナフトエ酸、1-ヒドロキシー-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシー-3-ナフトエ酸などを挙げることができるが、電子線露光を真空中で行う際には、レジスト膜表面より揮発して描画チャンバー内を汚染してし

まう恐れがあるので、好ましい化合物としては、芳香族有機カルボン酸、その中でも例えば安息香酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸が好適である。

[0256] 有機カルボン酸の配合率は、組成物の全固形分に対して、好ましくは0.5～15質量%であり、より好ましくは2～10質量%である。

[0257] 本発明の組成物は、必要に応じて、更に、染料、可塑剤、酸増殖剤（国際公開第95/29968号公報、国際公開第98/24000号公報、特開平8-305262号公報、特開平9-34106号公報、特開平8-248561号公報、特表平8-503082号公報、米国特許第5,445,917号明細書、特表平8-503081号公報、米国特許第5,534,393号明細書、米国特許第5,395,736号明細書、米国特許第5,741,630号明細書、米国特許第5,334,489号明細書、米国特許第5,582,956号明細書、米国特許第5,578,424号明細書、米国特許第5,453,345号明細書、米国特許第5,445,917号明細書、欧州特許第665,960号明細書、欧州特許第757,628号明細書、欧州特許第665,961号明細書、米国特許第5,667,943号明細書、特開平10-1508号公報、特開平10-282642号公報、特開平9-512498号公報、特開2000-62337号公報、特開2005-17730号公報、特開2008-209889号公報等に記載）等を含含有していてもよい。これらの化合物については、いずれも特開2008-268935号公報に記載のそれぞれの化合物を挙げることができる。

[0258] <カルボン酸オニウム塩>

本発明の組成物は、カルボン酸オニウム塩を含含有してもよい。カルボン酸オニウム塩としては、カルボン酸スルホニウム塩、カルボン酸ヨードニウム塩、カルボン酸アンモニウム塩などを挙げることができる。特に、カルボン酸オニウム塩としては、カルボン酸スルホニウム塩、カルボン酸ヨードニウム塩が好ましい。更に、本発明においては、カルボン酸オニウム塩のカルボ

キシレート残基が芳香族基、炭素－炭素2重結合を含有しないことが好ましい。特に好ましいアニオン部としては、炭素数1～30の直鎖、分岐、単環または多環環状アルキルカルボン酸アニオンが好ましい。さらに好ましくはこれらのアルキル基の一部または全てがフッ素置換されたカルボン酸のアニオンが好ましい。アルキル鎖中に酸素原子を含んでいても良い。これにより220nm以下の光に対する透明性が確保され、感度、解像力が向上し、疎密依存性、露光マージンが改良される。

[0259] カルボン酸オニウム塩の配合率は、組成物の全固形分に対して、好ましくは1～15質量%であり、より好ましくは2～10質量%である。

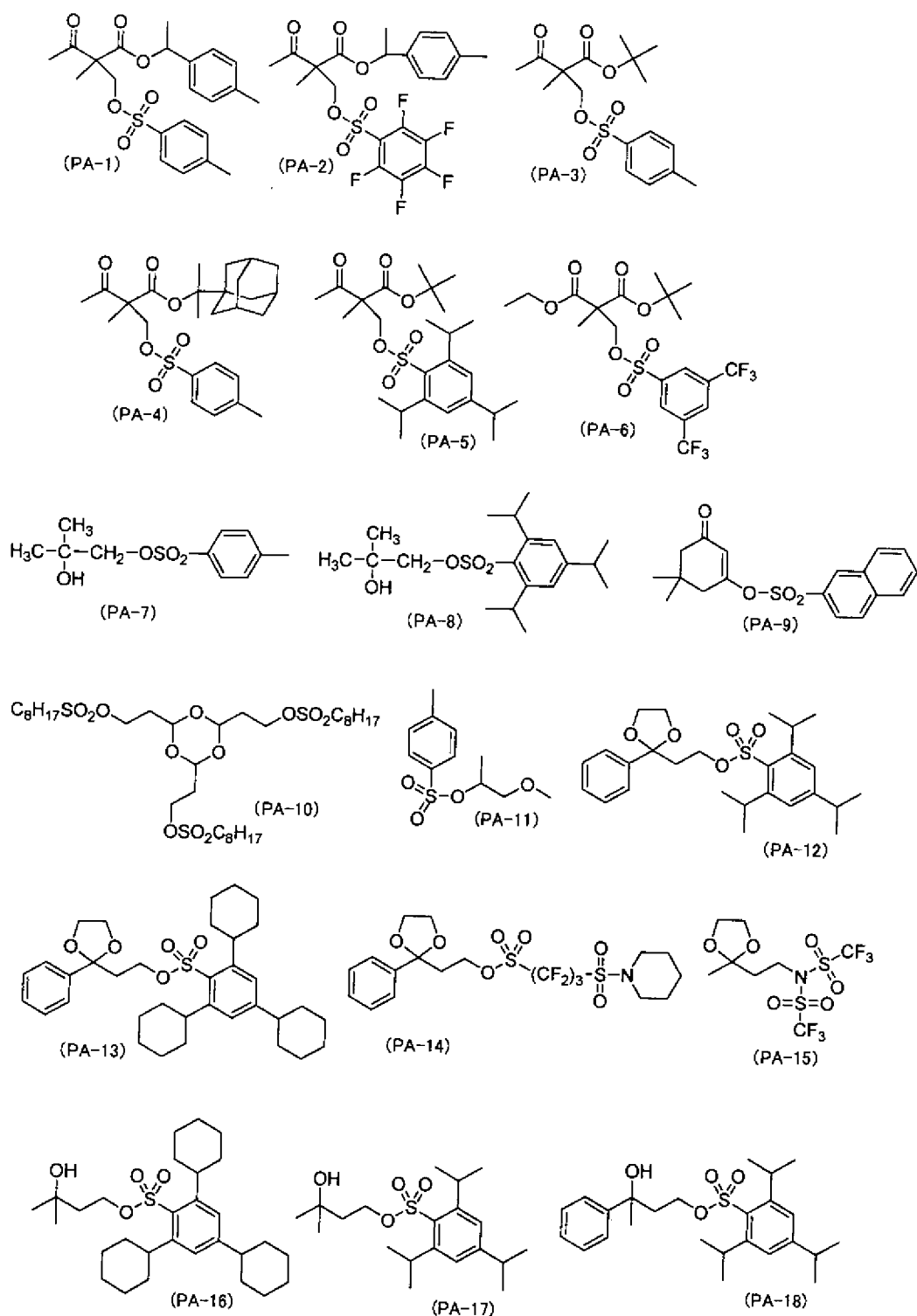
[0260] <酸増殖剤>

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、更に、酸の作用により分解して酸を発生する化合物（以下、酸増殖剤とも表記する）を1種又は2種以上含んでいてもよい。酸増殖剤が発生する酸は、スルホン酸、メチド酸又はイミド酸であることが好ましい。酸増殖剤の含有量としては、組成物の全固形分を基準として、0.1～50質量%であることが好ましく、0.5～30質量%であることがより好ましく、1.0～20質量%であることが更に好ましい。

[0261] 酸増殖剤と酸発生剤との量比（組成物中の全固形分を基準にした酸増殖剤の固形分量／組成物中の全固形分を基準にした酸発生剤の固形分量）としては、特に制限されないが、0.01～50が好ましく、0.1～20がより好ましく、0.2～1.0が特に好ましい。

以下に本発明に用いることができる酸増殖剤の例を示すが、これらに限定されるものではない。

[化67]



[0262] &lt;溶剤&gt;

本発明の組成物は溶剤を含有していてもよく、溶剤としては、エチレング

リコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME、別名1-メトキシ-2-プロパノール）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA、別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 $\beta$ -メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートなどが好ましい。これらの溶剤は単独もしくは組み合わせて用いられる。

[0263] 本発明の組成物の固形分は、上記溶剤に溶解し、固形分濃度として、1～40質量%溶解することが好ましい。より好ましくは1～30質量%、更に好ましくは3～20質量%である。

[0264] <感活性光線性又は感放射線性膜およびマスクブランクス>

本発明は、本発明の組成物を含む感活性光線性又は感放射線性膜にも関し、このような膜は、例えば、本発明の組成物が基板等の支持体上に塗布されることにより形成される。この膜の厚みは、0.02～0.1  $\mu\text{m}$ が好ましい。基板上に塗布する方法としては、スピンコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により基板上に塗布されるが、スピン塗布が好ましく、その回転数は1000～3000 rpmが好ましい。塗布膜は60～150℃で1～20分間、好ましくは80～120℃で1～10分間プリベークして薄膜を形成する。

[0265] 被加工基板及びその最表層を構成する材料は、例えば、半導体用ウエハの場合、シリコンウエハを用いることができ、最表層となる材料の例としては

、 $\text{Si}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{WSi}$ 、 $\text{BPSG}$ 、 $\text{SOG}$ 、有機反射防止膜等が挙げられる。

[0266] また、本発明は、上記のようにして得られる感活性光線性又は感放射線性膜を備えたマスクブランクスにも関する。このような感活性光線性又は感放射線性膜を具備するマスクブランクスを得るために、フォトマスク作製のフォトマスクブランクス上にパターンを形成する場合、使用される透明基板としては、石英、フッ化カルシウム等の透明基板を挙げることができる。一般には、この基板上に、遮光膜、反射防止膜、更に位相シフト膜、追加的にはエッチングストッパー膜、エッチングマスク膜といった機能性膜の必要なものを積層する。機能性膜の材料としては、ケイ素、又はクロム、モリブデン、ジルコニウム、タンタル、タングステン、チタン、ニオブ等の遷移金属を含有する膜が積層される。また、最表層に用いられる材料としては、ケイ素又はケイ素に酸素及び/又は窒素を含有する材料を主構成材料とするもの、更にそれらに遷移金属を含有する材料を主構成材料とするケイ素化合物材料や、遷移金属、特にクロム、モリブデン、ジルコニウム、タンタル、タングステン、チタン、ニオブ等より選ばれる1種以上、又は更にそれらに酸素、窒素、炭素より選ばれる元素を1以上含む材料を主構成材料とする遷移金属化合物材料が例示される。

[0267] 遮光膜は単層でもよいが、複数の材料を塗り重ねた複層構造であることがより好ましい。複層構造の場合、1層当たりの膜の厚みは、特に限定されないが、 $5\sim 100\text{nm}$ であることが好ましく、 $10\sim 80\text{nm}$ であることがより好ましい。遮光膜全体の厚みとしては、特に制限されるものではないが、 $5\sim 200\text{nm}$ であることが好ましく、 $10\sim 150\text{nm}$ であることがより好ましい。

[0268] これらの材料のうち、一般にクロムに酸素や窒素を含有する材料を最表層に具備するフォトマスクブランクス上で、組成物を用いてパターン形成を行った場合、基板付近でくびれ形状が形成される、いわゆるアンダーカット形状となりやすいが、本発明を用いた場合、従来のものに比べてアンダーカット

問題を改善することができる。

[0269] 水で、この感活性光線性又は感放射線性膜には活性光線又は放射線（電子線等）を照射し（以下、「露光」とも称する）、好ましくはベーク（通常80～150℃、より好ましくは90～130℃）を行った後、現像する。これにより良好なパターンを得ることができる。そしてこのパターンをマスクとして用いて、適宜エッチング処理及びイオン注入などを行い、半導体微細回路及びインプリント用モールド構造体等を作成する。

[0270] なお、本発明の組成物を用いて、インプリント用モールドを作製する場合のプロセスについては、例えば、特許第4109085号公報、特開2008-162101号公報、及び、「ナノインプリントの基礎と技術開発・応用展開—ナノインプリントの基板技術と最新の技術展開—編集：平井義彦（フロンティア出版）」に記載されている。

[0271] ＜パターン形成方法＞

本発明の組成物は、以下に示すネガ型パターンの形成プロセスに好適に用いることができる。すなわち、本発明の組成物を基板上に塗布して感活性光線性又は感放射線性膜を形成することと、感活性光線性又は感放射線性膜に活性光線又は放射線を照射（すなわち露光）することと、露光した膜を現像液を用いて現像することによりネガ型パターンを得ることを含むプロセスに好ましく用いることができる。このようなプロセスとしては、例えば、特開2008-292975号公報、特開2010-217884号公報などに記載されているプロセスを用いることができる。

[0272] 本発明は、上記感活性光線性又は感放射線性膜、または、この膜を備えたマスクブランクスを露光すること、及び、露光された感活性光線性又は感放射線性膜、または、露光された膜を具備するマスクブランクスを現像することを含む、パターン形成方法にも関する。本発明において、前記露光が電子線又は極紫外線を用いて行われることが好ましい。

[0273] 精密集積回路素子の製造などにおいて感活性光線性又は感放射線性膜上への露光（パターン形成工程）は、まず、本発明の感活性光線性又は感放射線

性膜にパターン状に電子線又は極紫外線（EUV）照射を行うことが好ましい。露光量は、電子線の場合、 $0.1 \sim 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度、好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度、極紫外線の場合、 $0.1 \sim 20 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度、好ましくは $3 \sim 15 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度となるように露光する。次いで、ホットプレート上で、 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ で $1 \sim 20$ 分間、好ましくは $80 \sim 120^\circ\text{C}$ で $1 \sim 10$ 分間、露光後加熱（ポストエクスポージャーバーク）を行い、次いで、現像、リンス、乾燥することによりパターンを形成する。続いて、現像液を用いて、 $0.1 \sim 3$ 分間、好ましくは $0.5 \sim 2$ 分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像する。

[0274] 現像液としては、有機系現像液およびアルカリ現像液のいずれも使用することができる。有機系現像液としては、エステル系溶剤（酢酸ブチル、酢酸エチルなど）、ケトン系溶剤（2-ヘプタノン、シクロヘキサノンなど）、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができる。有機系現像液全体としての含水率は10質量%未満であることが好ましく、実質的に水分を含有しないことがより好ましい。有機系現像液には、上述した界面活性剤や塩基性化合物を適宜添加してもよい。

[0275] アルカリ現像液としては、通常、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級アンモニウム塩が用いられるが、これ以外にも無機アルカリ、1級アミン、2級アミン、3級アミン、アルコールアミン、環状アミン等のアルカリ水溶液も使用可能である。アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモ

ニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリアミルアンモニウムヒドロキシド、ジブチルジペンチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。アルカリ現像液のアルカリ濃度及びpHは、適宜調製して用いることができる。アルカリ現像液は、界面活性剤や有機溶剤を添加して用いてもよい。

[0276] 本発明の組成物は、ネガ型パターンの形成に用いられるネガ型感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であるため、未露光部分の膜は溶解し、露光された部分は化合物の架橋により現像液に溶解し難い。これを利用して、基板上に目的のパターンを形成することができる。

[0277] また、本発明は、上記した本発明のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法、及び、この製造方法により製造された電子デバイスにも関する。

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

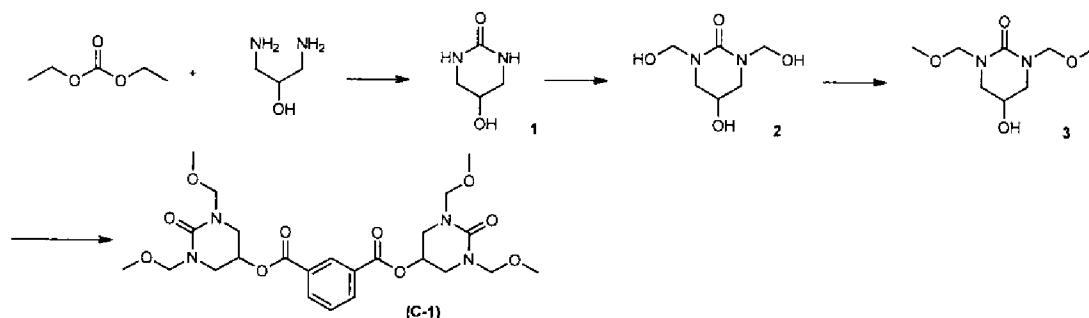
## 実施例

[0278] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

[0279] <架橋剤（C）の合成>

合成例：化合物C－1の合成

[化68]



#### [0280] 化合物1の合成

特開2012-31233号公報の段落0119～0120に記載の方法で化合物1を合成した。

#### [0281] 化合物3の合成

2 Lナスフラスコ中で、化合物1（50 g）、パラホルムアルデヒド（39 g）をDMAc（250 g）中で混合した後、1 N水酸化ナトリウム水溶液を添加し、反応液中のpHを10に調整した。この混合液を室温で3時間攪拌し、NMRにより化合物2の生成を確認した。

[0282] 得られた化合物2を含む反応溶液に対し、メタノール（500 g）を加え、氷冷しながら、濃硫酸を加え、反応溶液のpHを2に調整した。この反応液をさらに室温で1時間攪拌し、NMRにて化合物3の生成を確認した。

[0283] この反応液に、飽和重曹水200 gを加えた後、減圧留去によりメタノールを除去し、水層から酢酸エチルを用いて抽出を行い（200 g×5）、得られた有機層を合わせて濃縮し、化合物3を27%含有するDMAc溶液240 gを粗生成物として得た。得られた化合物3は精製を行わず、次の反応に使用した。

#### [0284] 化合物C－1の合成

500 mLフラスコにナスフラスコ中、化合物3（55 g、27%溶液として）、DMAc（60 g）、ピリジン（17.5 g）を混合し、氷冷した。ここにイソフタル酸クロライド（7.5 g）を添加し、氷冷したまま30

分、さらに室温で1時間攪拌した。得られた反応溶液に対して、水50g、酢酸エチル400gを加え分液し、有機層を濃縮した。

[0285] 得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィーによって精製し、化合物C-1 (12g) を結晶として得た。図1に化合物C-1のNMR (DMSO-d<sub>6</sub>) チャートを示す。

[0286] 化合物C-2の合成

化合物C-1と同様の方法で以下に示す化合物C-2を合成した。図2に化合物C-2のNMRチャート (DMSO-d<sub>6</sub>) を示す。

[0287] 化合物C-3の合成

化合物C-1と同様の方法で以下に示す化合物C-3を合成した。図3に化合物C-3のNMRチャート (DMSO-d<sub>6</sub>) を示す。

[0288] 化合物C-4の合成

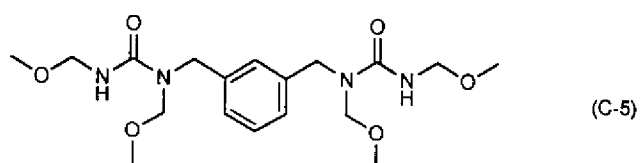
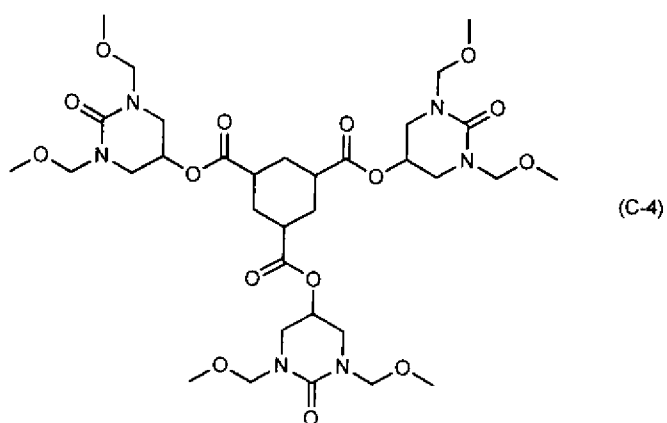
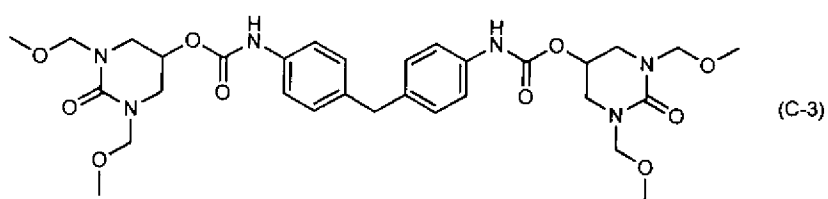
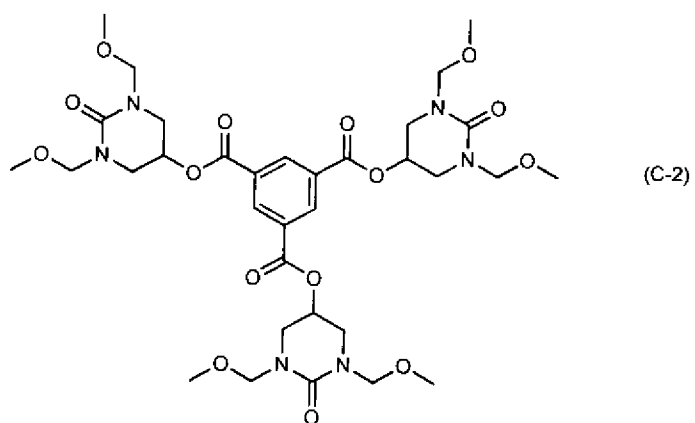
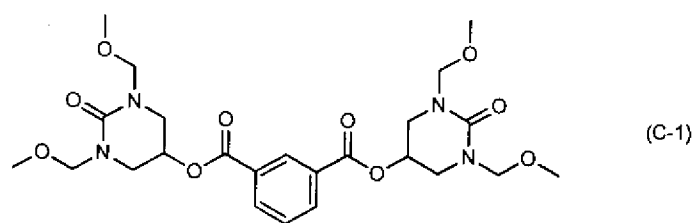
化合物C-1と同様の方法で以下に示す化合物C-4を合成した。図4に化合物C-4のNMRチャート (CDCl<sub>3</sub>) を示す。

[0289] 化合物C-5～化合物C-7の合成

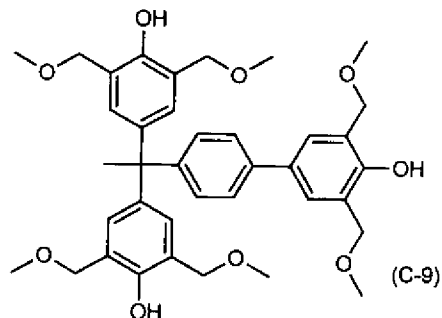
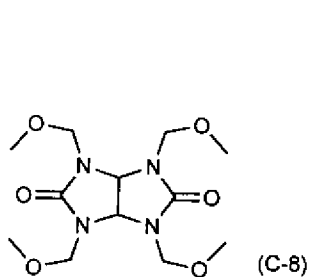
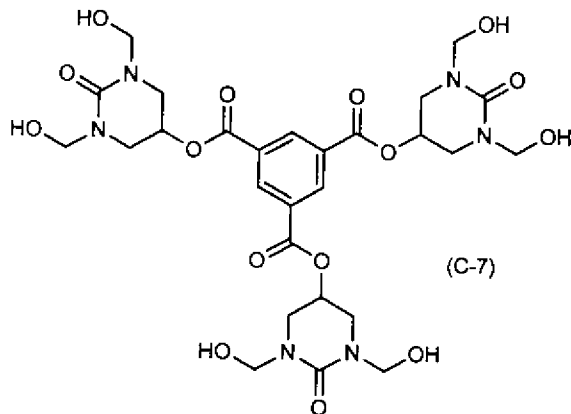
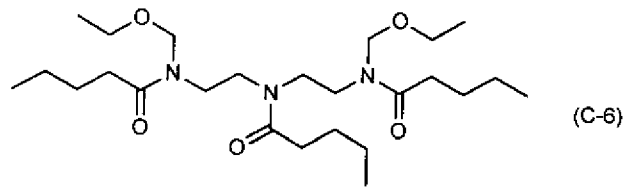
化合物C-1と同様の方法で以下に示す化合物C-5～C-7を合成した。

[0290] なお、対照として化合物C-8およびC-9を使用した。

[化69]



[化70]

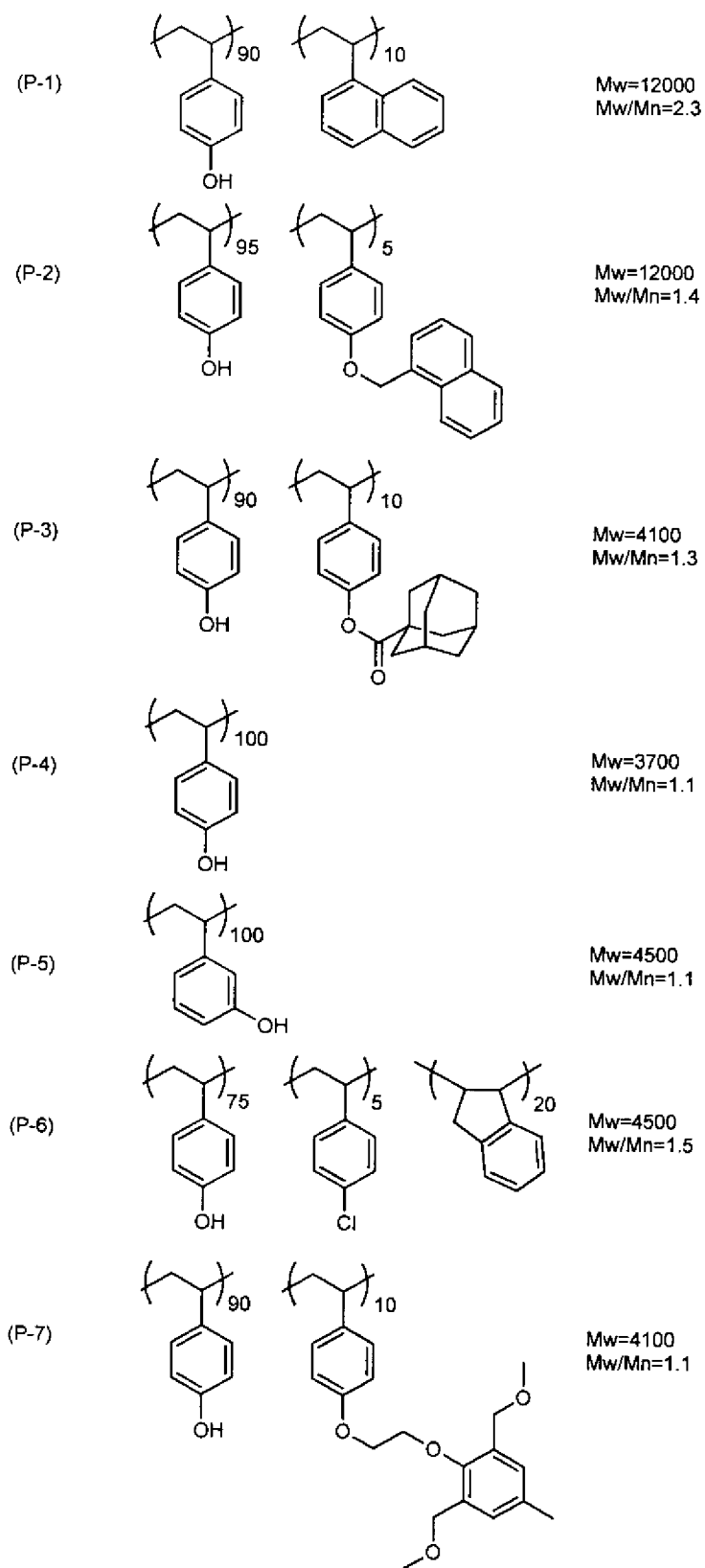


## [0291] &lt;アルカリ可溶性樹脂&gt;

アルカリ可溶性樹脂として、下記に示す樹脂（P-1）～（P-7）を使用した。組成（モル比）、重量平均分子量 $M_w$ 、分散度 $M_w/M_n$ と共に示す。ここで、重量平均分子量 $M_w$ （ポリスチレン換算）、数平均分子量 $M_n$ （ポリスチレン換算）及び分散度 $M_w/M_n$ は、GPC測定により算出した。また、組成比（モル比）は $^1H-NMR$ 測定により算出した。GPC測定は、HLC-8120（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSK gel Multipore HXL-M（東ソー（株）製、7.8mmHD×30.0cm）を、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）又はNM

P（N－メチルー２－ピロリドン）を用いた。

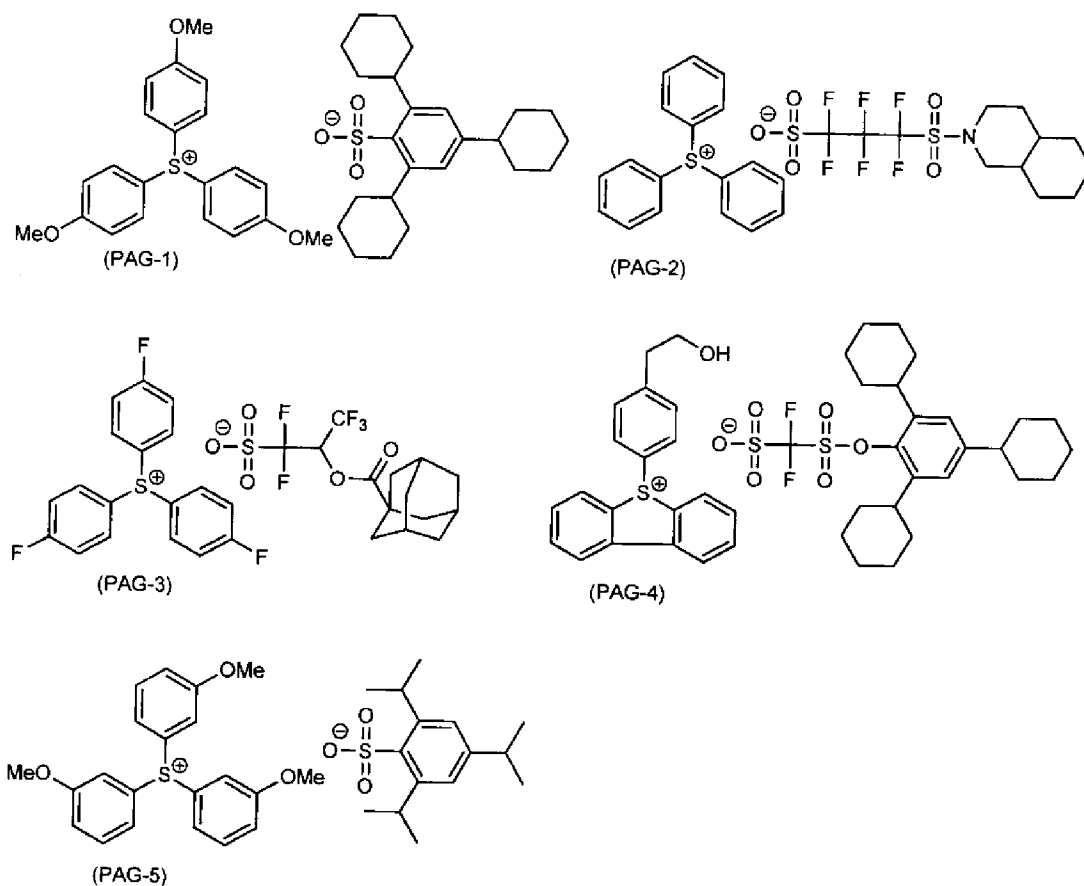
[化71]



## [0292] &lt;酸発生剤&gt;

酸発生剤として、下記に示す化合物PAG-1～PAG-5を使用した。

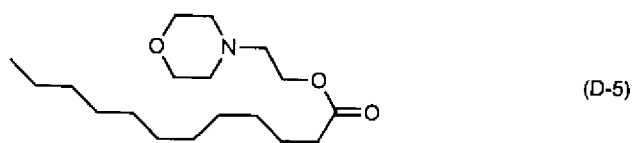
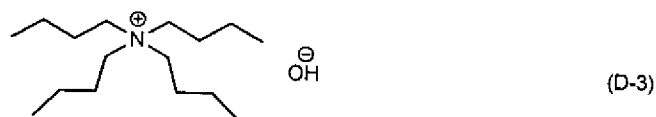
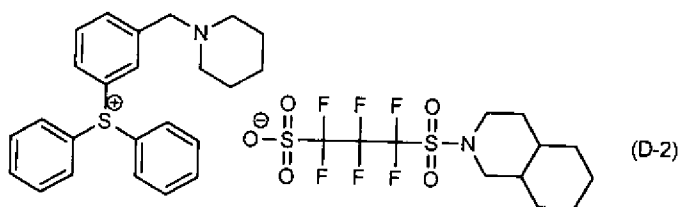
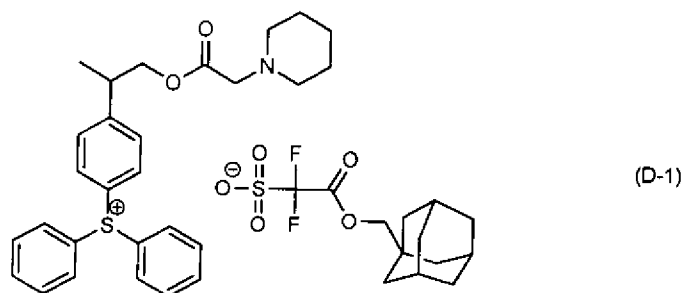
[化72]



## [0293] &lt;塩基性化合物&gt;

塩基性化合物として、下記に示す化合物D-1～D-5を使用した。

[化73]



[0294]      <添加剤>

E 1 : 2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸

E 2 : 2-ナフトエ酸

E 3 : 安息香酸

<界面活性剤>

W-1 : PF6320 (OMNOVA (株) 製)

W-2:メガファックF176(DIC(株)製;フッ素系)

W-3: ポリシロキサンポリマーKP-341 (信越化学工業(株)製;

シリコン系)

<溶剤>

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

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

S 3 : 2-ヘプタノン

S 4 : 乳酸エチル

S 5 : シクロヘキサノン

S 6 :  $\gamma$ -ブチロラクトン

S 7 : プロピレンカーボネート

<EB露光; ネガ型; アルカリ現像>

[支持体の準備]

支持体として、酸化Cr蒸着した6インチウェハー (通常の写真マスクブランクスに使用する遮蔽膜処理を施したもの) を準備した。

[0295] [レジスト塗布液の準備]

下表に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについて全固形分濃度4.0質量%の溶液を調製し、これを0.04  $\mu\text{m}$ の孔径を有するポリテトラフルオロエチレンフィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。

[表1]

表1 レジスト組成物

| レジスト組成物 | 樹脂      | (g) | 酸発生剤  | (g) | 塩基性化合物 | (g) | 架橋剤     | (g)     | 添加剤 | (g) | 界面活性剤 | (g)  | (g)            | 溶剤       | (質量比) | 固形分濃度(wt%) |
|---------|---------|-----|-------|-----|--------|-----|---------|---------|-----|-----|-------|------|----------------|----------|-------|------------|
| R-1     | P-1     | 10  | PAG-1 | 2.7 | D-1    | 0.5 | C-1     | 4.2     | E-1 | 0.2 | W-2   | 0.05 | SL-3/SL-6      | 70/30    | 4.0   |            |
| R-2     | P-2     | 10  | PAG-2 | 2.4 | D-2    | 0.5 | C-2     | 4.1     |     |     | W-3   | 0.05 | SL-1/SL-5      | 60/40    | 4.0   |            |
| R-3     | P-3     | 10  | PAG-3 | 2.3 | D-3    | 0.3 | C-3     | 4.3     | E-2 | 0.3 | W-2   | 0.05 | SL-1/SL-5      | 80/20    | 4.0   |            |
| R-4     | P-4     | 10  | PAG-4 | 2.8 | D-4    | 0.4 | C-4     | 4.2     |     |     | W-3   | 0.05 | SL-3/SL-4      | 80/20    | 4.0   |            |
| R-5     | P-5     | 10  | PAG-5 | 3   | D-5    | 0.4 | C-5     | 4.8     |     |     | W-2   | 0.05 | SL-1/SL-5/SL-7 | 70/20/10 | 4.0   |            |
| R-6     | P-6     | 5/5 | PAG-5 | 2.9 | D-2    | 0.5 | C-3     | 4.3     |     |     | W-3   | 0.05 | SL-1/SL-5      | 80/20    | 4.0   |            |
| R-7     | P-7     | 10  | PAG-5 | 2.5 | D-3    | 0.2 | C-7     | 4.2     | E-3 | 0.3 | W-1   | 0.05 | SL-1/SL-5      | 70/30    | 4.0   |            |
| R-8     | P-3/P-4 | 8/2 | PAG-3 | 1.9 | D-1    | 0.5 | C-2     | 4.2     |     |     | W-1   | 0.05 | SL-1/SL-6      | 80/20    | 4.0   |            |
| R-9     | P-1     | 10  | PAG-4 | 2.1 | D-4    | 0.2 | C-1/C-9 | 2.1/2.1 |     |     | W-1   | 0.05 | SL-1/SL-5      | 60/40    | 4.0   |            |
| R-10    | P-2     | 10  | PAG-1 | 2.3 | D-5    | 0.5 | C-3     | 4.1     | E-2 | 0.3 | W-1   | 0.05 | SL-3/SL-6      | 90/10    | 4.0   |            |
| R-11    | P-3     | 10  | PAG-4 | 2.4 | D-3    | 0.4 | C-4     | 4.3     |     |     | W-1   | 0.05 | SL-2/SL-7      | 90/10    | 4.0   |            |
| R-12    | P-2/P-7 | 5/5 | PAG-2 | 2.8 | D-4    | 0.5 | C-6     | 4.2     | E-3 | 0.3 | W-3   | 0.05 | SL-1/SL-5      | 60/40    | 4.0   |            |
| R-13    | P-6     | 10  | PAG-3 | 2.7 | D-5    | 0.5 | C-1/C-4 | 3/1.2   |     |     | W-3   | 0.05 | SL-1/SL-7      | 90/10    | 4.0   |            |

| レジスト組成物 | 酸分解性樹脂 | (g) | 酸発生剤  | (g) | 塩基性化合物 | (g) | 架橋剤 | (g) | 添加剤 | (g) | 界面活性剤 | (g)  | (g)       | 溶剤    | (質量比) | 固形分濃度(wt%) |
|---------|--------|-----|-------|-----|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|------|-----------|-------|-------|------------|
| R-14    | P-1    | 10  | PAG-1 | 2.7 | D-1    | 0.5 | C-8 | 4.2 | E-1 | 0.2 | W-2   | 0.05 | SL-3/SL-6 | 70/30 | 4.0   |            |

酸化Cr蒸着した上記6インチウェハー上に東京エレクトロン製スピナーMark 8を用いてレジスト塗布溶液を塗布し、110℃、90秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚50nmのレジスト膜を得た。すなわち、レジスト塗布マスクブランクスを得た。

[0297] [ネガ型レジストパターンの作製]

このレジスト膜に電子線描画装置（（株）エリオニクス社製；ELS-7500、加速電圧50KeV）を用いて、パターン照射を行った。照射後に、110℃、90秒間ホットプレート上で加熱し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液を用いて60秒間浸漬した後、30秒間、水でリンスして乾燥した。

[0298] [レジストパターンの評価]

得られたパターンを下記の方法で、感度、解像力、パターン形状及びラインエッジラフネス（LER）について評価した。

[0299] [感度]

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-4300）を用いて観察した。線幅50nmの1:1ラインアンドスペースのレジストパターンを解像するときの露光量を感度とした。この値が小さいほど、感度が高い。

[0300] [L/S解像力]

上記の感度を示す露光量における限界解像力（ラインとスペース（ライン:スペース=1:1）が分離解像する最小の線幅）をL/S解像力（nm）とした。

[0301] [パターン形状]

上記の感度を示す露光量における線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-4300）を用いて観察した。ラインパターンの断面形状において、[ラインパターンのトップ部（表面部）における線幅/ラインパターンの中部（ラインパターンの高さの半分の高さ位置）における線幅]で表される比率が0.8

5未満のものを「テーパー」とし、この比率が0.95未満0.85以上のものを「ややテーパー」とし、該比率が0.95以上1.05以下のものを「矩形」として、評価を行った。

[0302]     〔孤立スペースパターン解像力〕

前記感度における孤立スペース（ライン：スペース＝100：1）の限界解像力（ラインとスペースが分離解像する最小のスペース幅）を求めた。そして、この値を「孤立スペースパターン解像力（nm）」とした。この値が小さいほど性能が良好であることを示す。

[0303]     〔ラインエッジラフネス（LER）〕

上記の感度を示す露光量で、線幅50nmの1：1ラインアンドスペースパターンを形成した。そして、その長さ方向50 $\mu$ mに含まれる任意の30点について、走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-9220）を用いて、エッジがあるべき基準線からの距離を測定した。そして、この距離の標準偏差を求め、3 $\sigma$ を算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

[表2]

表2 EB/アルカリ現像/ネガ

| 実施例   | レジスト組成物 | 感度<br>( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) | LS解像力<br>[nm] | パターン形状 | 孤立スペース<br>パターン解像力<br>[nm] | LER<br>[nm] |
|-------|---------|-------------------------------------|---------------|--------|---------------------------|-------------|
| 実施例1  | R-1     | 20.4                                | 20            | 矩形     | 25                        | 4.0         |
| 実施例2  | R-2     | 21.1                                | 20            | 矩形     | 25                        | 4.1         |
| 実施例3  | R-3     | 20.3                                | 20            | 矩形     | 25                        | 4.5         |
| 実施例4  | R-4     | 20.2                                | 20            | 矩形     | 25                        | 4.6         |
| 実施例5  | R-5     | 20.6                                | 20            | ややテーパー | 27.5                      | 4.9         |
| 実施例6  | R-6     | 20.1                                | 20            | 矩形     | 25                        | 4.0         |
| 実施例7  | R-7     | 20.4                                | 20            | 矩形     | 25                        | 4.5         |
| 実施例8  | R-8     | 20.3                                | 20            | 矩形     | 25                        | 4.1         |
| 実施例9  | R-9     | 20.5                                | 20            | 矩形     | 25                        | 4.6         |
| 実施例10 | R-10    | 20.7                                | 20            | 矩形     | 25                        | 4.5         |
| 実施例11 | R-11    | 20.4                                | 20            | 矩形     | 25                        | 4.6         |
| 実施例12 | R-12    | 20.2                                | 22.5          | 矩形     | 27.5                      | 4.7         |
| 実施例13 | R-13    | 20.9                                | 20            | 矩形     | 25                        | 4.7         |

| 実施例  | レジスト組成物 | 感度<br>( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) | LS解像力<br>[nm] | パターン形状 | 孤立スペース<br>パターン解像力<br>[nm] | LER<br>[nm] |
|------|---------|-------------------------------------|---------------|--------|---------------------------|-------------|
| 比較例1 | R-14    | 22.1                                | 30            | テーパー   | 35                        | 5.5         |

[0304] 上記の表に示す結果から、本発明に係る組成物は、EB露光において、感度、解像力、パターン形状及びLER性能に優れることが分かる。

[0305] < EUV露光；ネガ型；アルカリ現像>

[レジスト塗布液の準備]

上述したEB露光において使用したレジスト溶液と同じレジスト溶液を調製した。

[0306] [レジスト膜の作製]

酸化Cr蒸着した上記6インチウェハー上に東京エレクトロン製スピナーMark 8を用いてレジスト塗布溶液を塗布し、110℃、90秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚50nmのレジスト膜を得た。すなわち、レジスト塗布マスクブランクスを得た。

[0307]      [ネガ型レジストパターンの作製]

このレジスト膜に、EUV光（波長13nm）を用いて、線幅50nmの1：1ラインアンドスペースパターンの反射型マスクを介して、露光を行った後、110℃で90秒間ベークした。その後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド（TMAH）水溶液を用いて現像した。

[0308]      [レジストパターンの評価]

得られたレジストパターンに関し、下記の方法で、感度、解像力、パターン形状およびラインエッジラフネス（LER）について評価した。

[0309]      [感度]

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-4300）を用いて観察した。線幅50nmの1：1ラインアンドスペースのレジストパターンを解像するときの露光量を感度とした。この値が小さいほど、感度が高い。

[0310]      [L/S解像力]

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-4300）を用いて観察した。線幅50nmの1：1ラインアンドスペースのレジストパターンを解像するときの露光量における限界解像力（ラインとスペース（ライン：スペース＝1：1）が分離解像する最小の線幅）を解像力（nm）とした。

[0311]      [パターン形状]

上記の感度を示す露光量における線幅50nmの1：1ラインアンドスペースパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-4300）を用いて観察した。ラインパターンの断面形状において、[ラインパターンのトップ部（表面部）における線幅／ラインパターンの中部（ラインパターンの高さの半分の高さ位置）における線幅]で表される比率が0.85未満のものを「テーパー」とし、この比率が0.95未満0.85以上のものを「ややテーパー」とし、この比率が0.95以上1.05以下のものを「矩形」として、評価を行った。

## [0312]     〔ラインエッジラフネス（LER）〕

上記の感度を示す露光量で、線幅50nmの1：1ラインアンドスペースパターンを形成した。そして、その長さ方向50 $\mu$ mに含まれる任意の30点について、走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-9220）を用いて、エッジがあるべき基準線からの距離を測定した。そして、この距離の標準偏差を求め、3 $\sigma$ を算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

[表3]

表3 EUV/アルカリ現像/ネガ

| 実施例   | レジスト組成物 | 感度<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | LS解像力<br>[nm] | パターン形状 | LER<br>[nm] |
|-------|---------|-----------------------------|---------------|--------|-------------|
| 実施例14 | R-1     | 15.9                        | 20            | 矩形     | 4.1         |
| 実施例15 | R-2     | 15.7                        | 20            | 矩形     | 4.1         |
| 実施例16 | R-3     | 15.9                        | 21            | 矩形     | 4.4         |
| 実施例17 | R-4     | 15.7                        | 21            | 矩形     | 4.3         |
| 実施例18 | R-5     | 15.8                        | 24            | ややテーパー | 4.9         |
| 実施例19 | R-6     | 15.6                        | 20            | 矩形     | 4           |
| 実施例20 | R-7     | 16.1                        | 18            | 矩形     | 4.5         |
| 実施例21 | R-8     | 15.5                        | 19            | 矩形     | 4.1         |
| 実施例22 | R-9     | 15.7                        | 20            | 矩形     | 4.2         |
| 実施例23 | R-10    | 15.8                        | 21            | 矩形     | 4.1         |
| 実施例24 | R-11    | 15.8                        | 21            | 矩形     | 4.3         |
| 実施例25 | R-12    | 15.6                        | 23            | 矩形     | 4.6         |
| 実施例26 | R-13    | 15.7                        | 21            | 矩形     | 4.1         |
| 実施例   | レジスト組成物 | 感度<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | LS解像力<br>[nm] | パターン形状 | LER<br>[nm] |
| 比較例2  | R-14    | 16.3                        | 31            | テーパー   | 5.3         |

[0313]     上記の表に示す結果から、本発明に係る組成物は、EUV露光において、感度、解像力、パターン形状及びLER性能に優れることが分かる。

[0314] <EUV露光；ネガ型；有機溶剤現像>

[レジスト塗布液の準備]

上述したEBおよびEUV露光において使用したレジスト溶液と同じレジスト溶液を調製した。

[0315] [レジスト膜の作製]

このレジスト組成物を、予めヘキサメチルジシラザン（HMDS）処理を施した6インチSiウェハ上に東京エレクトロン製スピナーMark 8を用いて塗布し、100℃、60秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚50nmのレジスト膜を得た。

[0316] [ネガ型レジストパターンの作製]

得られたレジスト膜に、EUV光（波長13nm）を用いて、線幅50nmの1：1ラインアンドスペースパターンの反射型マスクを介して、露光を行った後、110℃で90秒間ベークした後、表に記載の有機系現像液をパドルして30秒間現像し、同表に記載のリンス液を用いてリンスをした後、4000rpmの回転数で30秒間ウェハを回転させた後、90℃で60秒間加熱を行うことにより、線幅50nmの1：1ラインアンドスペースパターンのレジストパターンを得た。

[0317] [レジストパターンの評価]

得られたレジストパターンに関し、上述したEUV露光の場合と同様の方法で、感度、解像力、パターン形状およびラインエッジラフネス（LER）を評価した。その結果を以下に示す。

[表4]

表4 EUV/有機溶剤現像/ネガ

| 実施例   | レジスト組成物 | 現像液  | リンス液 | 感度<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | LS解像力<br>[nm] | パターン形状 | LER<br>[nm] |
|-------|---------|------|------|-----------------------------|---------------|--------|-------------|
| 実施例27 | R-1     | S-8  | S-12 | 15.9                        | 21            | 矩形     | 4.1         |
| 実施例28 | R-2     | S-9  | S-8  | 15.6                        | 20            | 矩形     | 4.2         |
| 実施例29 | R-3     | S-8  | S-12 | 15.8                        | 22            | 矩形     | 4.4         |
| 実施例30 | R-4     | S-9  | S-8  | 15.6                        | 21            | 矩形     | 4.3         |
| 実施例31 | R-5     | S-10 | S-12 | 15.8                        | 23            | ややテーパ  | 4.7         |
| 実施例32 | R-6     | S-11 | S-9  | 15.5                        | 20            | 矩形     | 4.4         |
| 実施例33 | R-7     | S-9  | S-12 | 15.9                        | 18            | 矩形     | 4.3         |
| 実施例34 | R-8     | S-8  | S-12 | 15.4                        | 19            | 矩形     | 4.3         |
| 実施例35 | R-9     | S-8  | S-12 | 15.6                        | 20            | 矩形     | 4.2         |
| 実施例36 | R-10    | S-9  | S-12 | 15.8                        | 21            | 矩形     | 4.3         |
| 実施例37 | R-11    | S-11 | S-9  | 15.7                        | 22            | 矩形     | 4.3         |
| 実施例38 | R-12    | S-11 | S-12 | 15.6                        | 20            | 矩形     | 4.4         |
| 実施例39 | R-13    | S-8  | S-12 | 15.9                        | 21            | 矩形     | 4.1         |
| 比較例3  | R-14    | S-8  | S-12 | 16.2                        | 30            | テーパ    | 5.5         |

[0318] 上記実施例／比較例で用いた前掲以外の成分の略称を以下に記載する。

〔現像液・リンス液〕

S-8：酢酸ブチル

S-9：酢酸イソブチル

S-10：アニソール

S-11：2-ヘプタノン

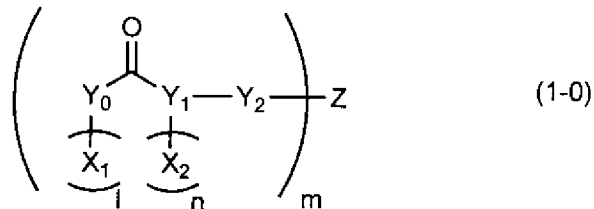
S-12：メチルイソブチルカルビノール

上記の表に示す結果から、本発明に係る組成物は、EUV露光において、感度、解像力、パターン形状及びLER性能に優れることが分かる。

## 請求の範囲

[請求項1] アルカリ可溶性樹脂（A）および下記一般式（1-0）で表される架橋剤（C）を含有することを特徴とする、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化1]



式中、

$\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を表す。

$\text{Y}_0$ 、 $\text{Y}_1$ は、各々独立に、炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表す。

1個の $\text{X}_1$ 及び $n$ 個の $\text{X}_2$ の少なくとも1つは、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基であり、 $\text{Y}_0$ 及び $\text{Y}_1$ の少なくとも一方は、当該ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基で置換された窒素原子である。

$\text{Y}_2$ は、単結合又はアルキレン基を表す。

$\text{Z}$ は、 $m$ 価の連結基を表す。

1は、 $\text{Y}_0$ が炭素原子のとき1=3であり、 $\text{Y}_0$ が窒素原子のとき1=2であり、 $\text{Y}_0$ が酸素原子のとき、1=1である。

$n$ は、 $\text{Y}_1$ が炭素原子のとき $n=2$ であり、 $\text{Y}_1$ が窒素原子のとき $n=1$ であり、 $\text{Y}_1$ が酸素原子のとき、 $n=0$ である。

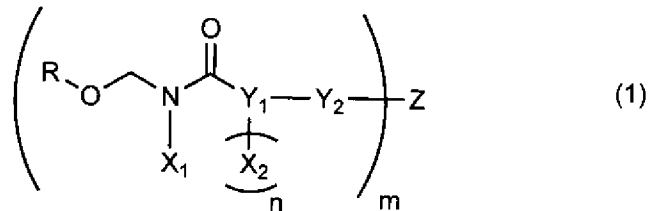
$m$ は、2から6の整数を表す。

$\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$ 及び $\text{Y}_2$ の二つが結合し、環を形成していてもよい。

[請求項2] 架橋剤（C）が下記一般式（1）で表されることを特徴とする、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。

[化2]



式中、

R は、水素原子またはアルキル基を表す。

X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub> は、各々独立に、水素原子、アルキル基、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を表す。

Y<sub>1</sub> は、炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表す。

Y<sub>2</sub> は、単結合又はアルキレン基を表す。

Z は、m 価の連結基を表す。

n は、Y<sub>1</sub> が炭素原子のとき n = 2 であり、Y<sub>1</sub> が窒素原子のとき n = 1 であり、Y<sub>1</sub> が酸素原子のとき、n = 0 である。

m は、2 から 6 の整数を表す。

X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub> 及び Y<sub>2</sub> の二つが結合し、環を形成していてもよい。

[請求項3] 更に、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）を含有することを特徴とする、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。

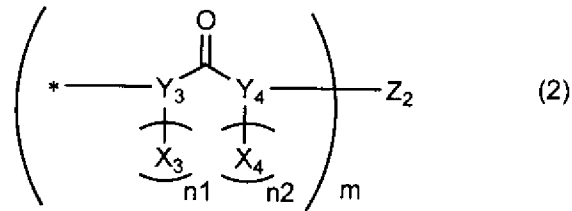
[請求項4] 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）がスルホニウム塩であることを特徴とする、請求項 3 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項5] 架橋剤（C）の分子量が、450 以上であることを特徴とする、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] 一般式（1-0）又は一般式（1）中、Z が下記一般式（2）で表

されることを特徴とする、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化3]



式中、

$Y_3$  及び  $Y_4$  は、各々独立に、単結合、炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表す。

$X_3$  及び  $X_4$  は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

$n1$ 、 $n2$  は、それぞれ、 $Y_3$ 、 $Y_4$  が単結合あるいは酸素原子のとき 0、窒素原子のとき 1、炭素元素のとき 2 である。

$Z_2$  は、鎖状または環状の飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基、またはこれらの 2 種以上を組み合わせた基を表す。

$m$  は、2 ～ 6 の整数を表し、一般式 (1) 中の  $m$  に対応する。

$*$  は、一般式 (1-0) 又は (1) 中の  $Y_2$  との連結部位を示す。

[請求項7] 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物を用いて形成された感活性光線性又は感放射線性膜。

[請求項8] 請求項 7 に記載の感活性光線性又は感放射線性膜を備えたマスクブランクス。

[請求項9] 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性または感放射線性樹脂組成物を基板上に塗布して膜を形成する工程、

前記膜を露光する工程、及び

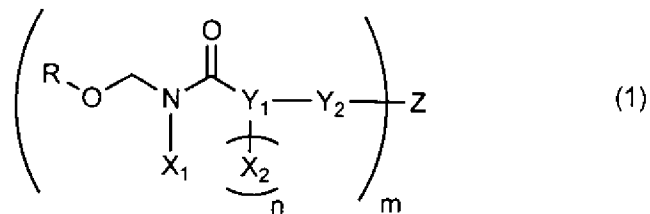
露光した前記膜を現像してネガ型パターンを形成する工程を含むパターン形成方法。

[請求項10] 請求項 9 に記載のパターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法。

[請求項11] 請求項10に記載の電子デバイスの製造方法によって製造された電子デバイス。

[請求項12] 一般式(1)で表される化合物。

[化4]



式中、

Rは、水素原子またはアルキル基を表す。

$\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を表す。

$\text{Y}_1$ は、炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表す。

$\text{Y}_2$ は、単結合又はアルキレン基を表す。

Zは、m価の連結基を表す。

nは、 $\text{Y}_1$ が炭素原子のとき  $n = 2$  であり、 $\text{Y}_1$ が窒素原子のとき  $n = 1$  であり、 $\text{Y}_1$ が酸素原子のとき、 $n = 0$  である。

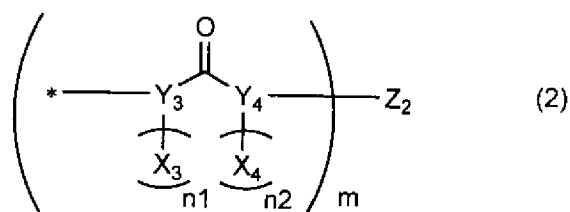
mは、2から6の整数を表す。

$\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$ 及び $\text{Y}_2$ の二つが結合し、環を形成していてもよい。

[請求項13] 一般式(1)中の少なくとも一つの $\text{Y}_1$ が窒素原子であることを特徴とする、請求項12に記載の化合物。

[請求項14] 一般式(1)中、Zが下記一般式(2)で表されることを特徴とする、請求項12または13に記載の化合物。

[化5]



式中、

$Y_3$  及び  $Y_4$  は、各々独立に、単結合、炭素原子、窒素原子又は酸素原子を表す。

$X_3$  及び  $X_4$  は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

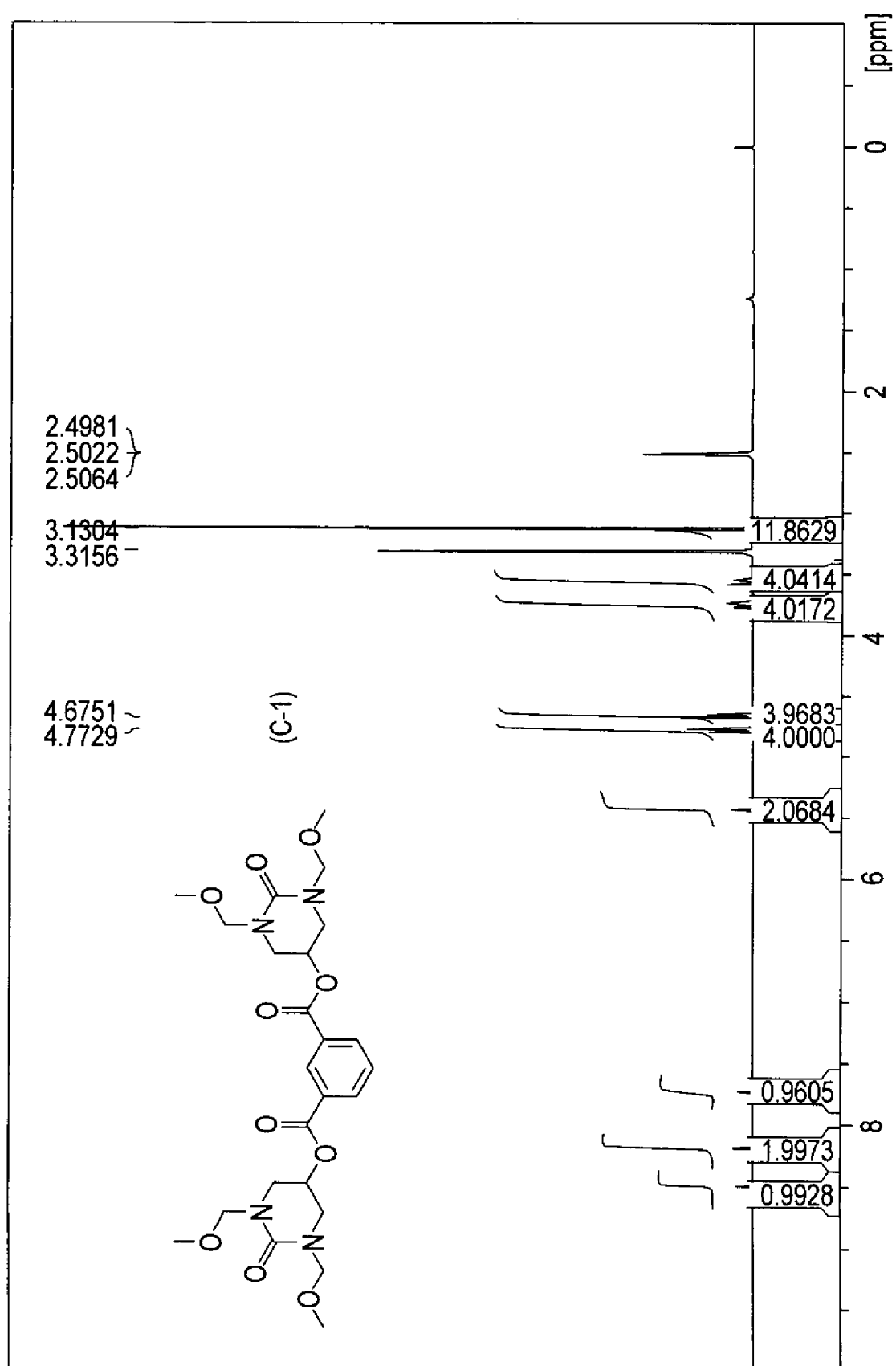
$n_1$ 、 $n_2$  は、それぞれ、 $Y_3$ 、 $Y_4$  が単結合あるいは酸素原子のとき 0、窒素原子のとき 1、炭素元素のとき 2 である。

$Z_2$  は、鎖状または環状の飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基、またはこれらの 2 種以上を組み合わせた基を表す。

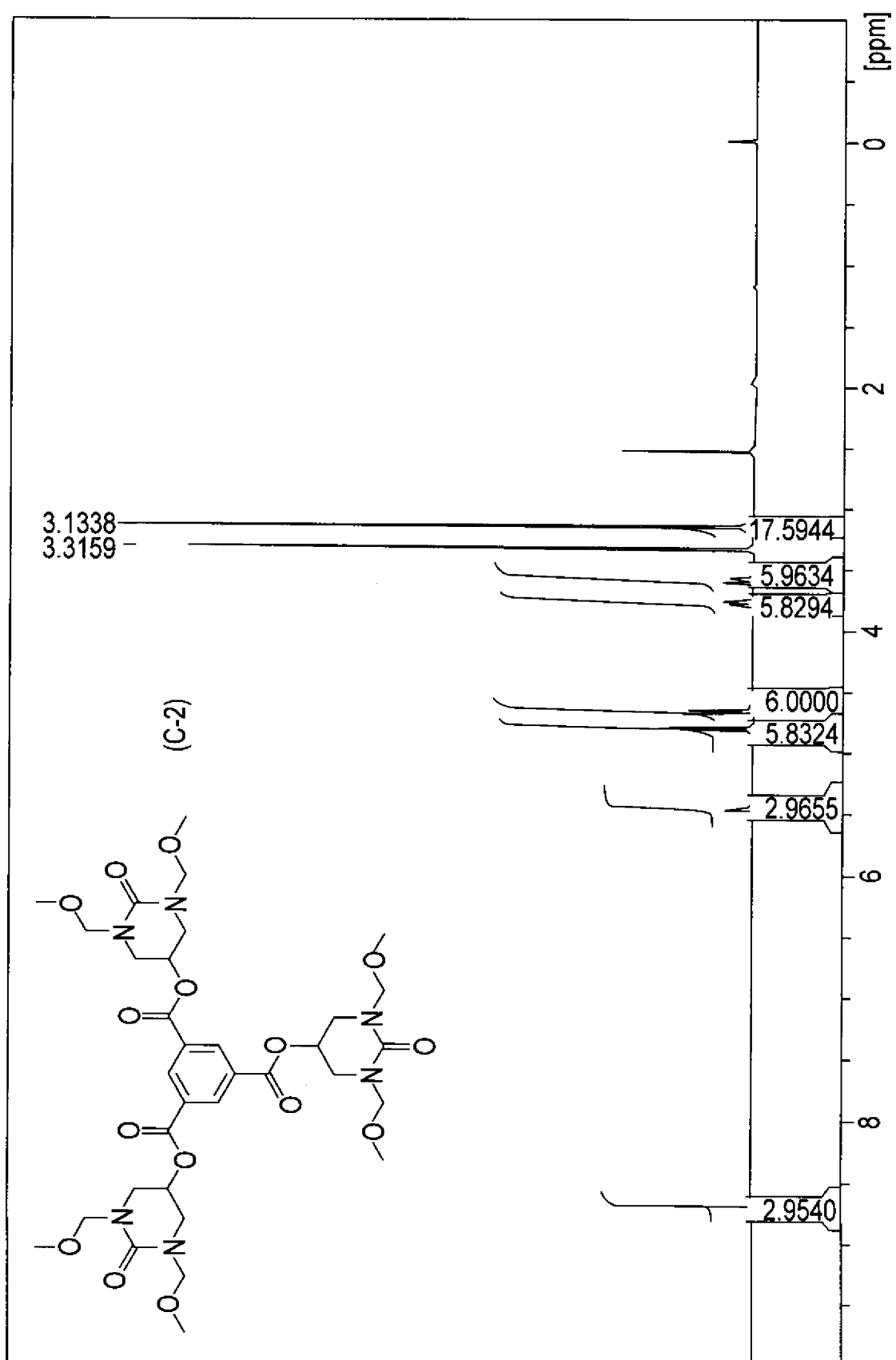
$m$  は、2～6 の整数を表し、一般式 (1) 中の  $m$  に対応する。

$*$  は、一般式 (1-0) 又は (1) 中の  $Y_2$  との連結部位を示す。

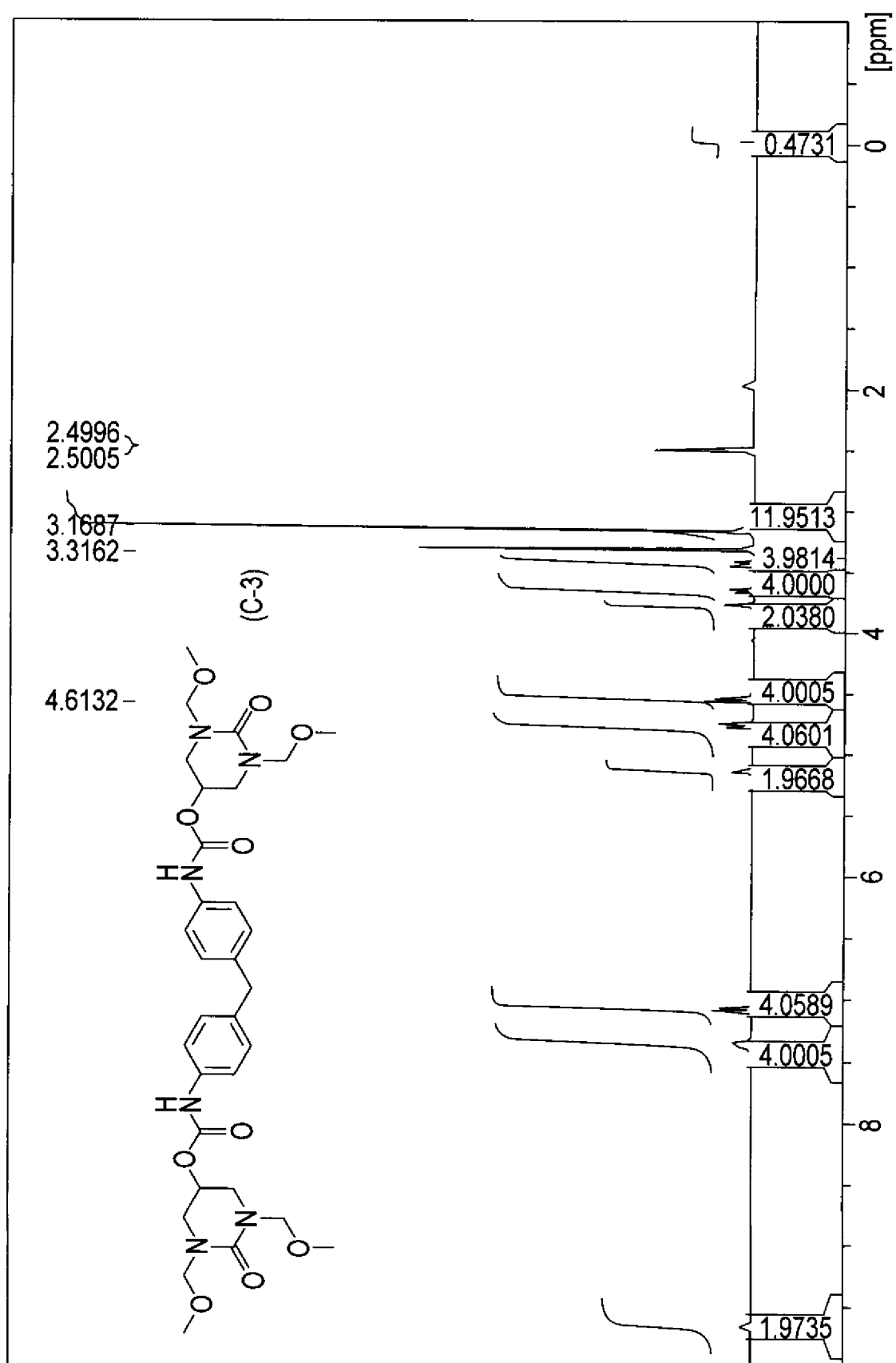
[図1]



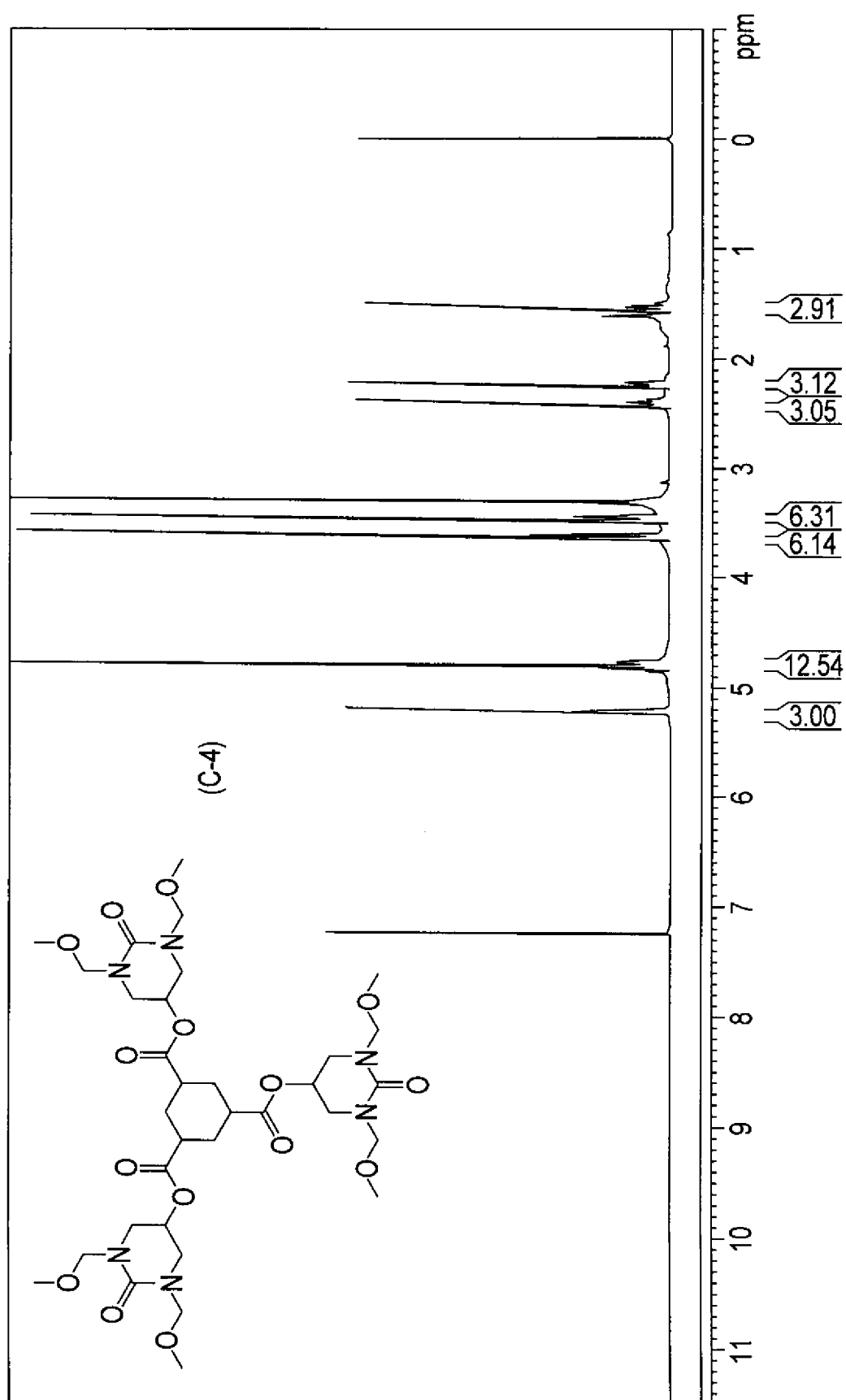
[図2]



[図3]



[図4]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075682

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/038(2006.01)i, C07D239/36(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i,  
H01L21/027(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/038, C07D239/36, G03F7/004, H01L21/027

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

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

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

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         | JP 2012-46731 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>08 March 2012 (08.03.2012),<br>claims; paragraphs [0118] to [0146] (examples<br>19 to 27)<br>& US 2012/0028190 A1 & EP 2412733 A1<br>& KR 10-2012-0023533 A & CN 102516453 A<br>& TW 201223985 A | 1-14                  |
| X         | JP 2006-208607 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),<br>10 August 2006 (10.08.2006),<br>claims; paragraph [0082] (VI-4)<br>(Family: none)                                                                                                                  | 1-2, 5, 7, 9-13       |
| X         | JP 2006-91765 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),<br>06 April 2006 (06.04.2006),<br>claims; paragraph [0085] (C-17)<br>(Family: none)                                                                                                                    | 1-2, 6-7, 9,<br>12-14 |

☒ 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  
12 December, 2014 (12.12.14)

Date of mailing of the international search report  
22 December, 2014 (22.12.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/075682

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                   | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | US 3246002 A (ARGUS CHEMICAL CORP.) ,<br>12 April 1966 (12.04.1966) ,<br>example 5<br>(Family: none) | 12-13                 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/075682

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

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

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:  
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075682

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Claim 1 and claim 12 have a common technical feature which is relevant to [a compound represented by general formula (1-0)].

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the documents 1-4.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

Accordingly, claims are classified into three inventions each of which has a special technical feature indicated below.

(Invention 1) claims 1-11

(Invention 2) claims 12-14

Claims 12-14 are not relevant to inventions which involve all of the matters to define the invention in claim 1 and which have a same category.

Further, as a result of the search which has been carried out with respect to claims classified into Invention 1, claims 12-14 are not relevant to inventions on which it is substantially possible to carry out a search without an additional prior-art search and judgment, and there is no other reason for that it can be considered that it is efficient to carry out a search on claims 12-14 together with claims 1-11, and consequently, it is impossible to classify claims 12-14 into Invention 1.

Document 1: JP 2012-46731 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 08 March 2012 (08.03.2012)

Document 2: JP 2006-208607 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 10 August 2006 (10.08.2006)

Document 3: JP 2006-91765 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 April 2006 (06.04.2006)

Document 4: US 3246002 A (ARGUS CHEMICAL CORP.), 12 April 1966 (12.04.1966)

## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。  
特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/038(2006.01)i, C07D239/36(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/038, C07D239/36, G03F7/004, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 年 |

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

CAplus/REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                 | 関連する<br>請求項の番号     |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X               | JP 2012-46731 A（信越化学工業株式会社）2012.03.08,<br>[特許請求の範囲], [0118]-[0146]（実施例 19-27）<br>& US 2012/0028190 A1 & EP 2412733 A1 & KR 10-2012-0023533 A<br>& CN 102516453 A & TW 201223985 A | 1-14               |
| X               | JP 2006-208607 A（富士写真フイルム株式会社）2006.08.10,<br>[特許請求の範囲], [0082]（VI-4）（ファミリーなし）                                                                                                     | 1-2, 5, 7,<br>9-13 |

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

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

中村 博之

2 H

3 7 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                    |                       |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                  | 関連する<br>請求項の番号        |
| X                     | JP 2006-91765 A (富士写真フイルム株式会社) 2006. 04. 06,<br>[特許請求の範囲], [0085] (C-17) (ファミリーなし) | 1-2, 6-7, 9,<br>12-14 |
| X                     | US 3246002 A (ARGUS CHEMICAL CORPORATION) 1966. 04. 12,<br>EXAMPLE 5 (ファミリーなし)     | 12-13                 |

請求項 1、請求項 1 2 は、[一般式 (1-0) で表される化合物] という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献 1-4 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。そして、請求の範囲は、各々下記の特別な技術的特徴を有する 3 の発明に区分される。

(発明 1) 請求項 1-1 1

(発明 2) 請求項 1 2-1 4

請求項 1 2-1 4 は、請求項 1 の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。そして、請求項 1 2-1 4 は、発明 1 に区分された請求項について調査した結果、実質的に追加的な先行技術調査や判断を必要とすることなく調査を行うことが可能である発明ではなく、請求項 1-1 1 とまとめて調査を行うことが効率的であるといえる他の事情もないから、請求項 1 2-1 4 を発明 1 に区分することはできない。

文献 1 : JP 2012-46731 A (信越化学工業株式会社) 2012.03.08

文献 2 : JP 2006-208607 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.08.10

文献 3 : JP 2006-91765 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.04.06

文献 4 : US 3246002 A (ARGUS CHEMICAL CORPORATION) 1966.04.12