(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 8 月 7 日(07.08.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/119396 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/050846

(22) 国際出願日: 2014 年 1 月 17 日(17.01.2014)

(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 2013-017957 2013 年 1 月 31 日(31.01.2013) JP

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

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

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

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

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）
— 補正された請求の範囲（条約第 19 条(1)）

(54) **Title**: PATTERN FORMING METHOD, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE USING SAME, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称 : パターン形成方法、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイス

(57) **Abstract**: A pattern forming method which comprises: a step for forming a resist film using an active light sensitive or radiation sensitive resin composition that contains a resin, the solubility of which in a developer liquid containing an organic solvent is reduced by being increased in the polarity by the action of an acid, and a compound that is decomposed upon irradiation of active light or radiation and generates an acid; a step for forming a protective film on the resist film using a protective film composition; a step for exposing the resist film having the protective film to an electron beam or extreme ultraviolet light; and a step for development with use of the developer liquid containing an organic solvent. This pattern forming method exhibits excellent resolving power in the formation of an isolated space pattern having an ultra-narrow space width (for example, a space width of 30 nm or less).

(57) 要約:　酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂、及び、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を含有する、感活性光線性又は感放射性樹脂組成物によって、レジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜上に保護膜組成物によって保護膜を形成する工程、前記保護膜を有するレジスト膜を電子線又は極紫外線により露光する工程、及び、前記有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を含むパターン形成方法により、超微細のスペース幅（例えばスペース幅３０ｎｍ以下）を有する孤立スペースパターンの形成において、解像力に優れたパターン形成方法を提供する。

WO 2014/119396 A1

明　細　書

発明の名称 ：

パターン形成方法、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、超ＬＳＩや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられる、有機溶剤を含む現像液を用いたパターン形成方法、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスに関するものである。更に詳しくは、電子線又はＥＵＶ光（波長：１３ｎｍ付近）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、有機溶剤を含む現像液を用いたパターン形成方法、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスに関するものである。

背景技術

[0002] 従来、ＩＣやＬＳＩなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクオーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もｇ線からｉ線に、更にＫｒＦエキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。更には、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線やＸ線、あるいはＥＵＶ光を用いたリソグラフィーも開発が進んでいる。

[0003] これら電子線やＸ線、あるいはＥＵＶ光リソグラフィーは、次世代若しくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像性のレジスト組成物が望まれている。

特にウェハー処理時間の短縮化のため、高感度化は非常に重要な課題であるが、高感度化を追求しようとすると、パターン形状や、限界解像線幅で表

される解像力が低下してしまい、これらの特性を同時に満足するレジスト組成物の開発が強く望まれている。

[0004] 高感度と、高解像性、良好なパターン形状はトレードオフの関係にあり、これを如何にして同時に満足させるかが非常に重要である。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物には、一般に、アルカリ現像液に難溶性若しくは不溶性の樹脂を用い、放射線の露光によって露光部をアルカリ現像液に対し可溶化することでパターンを形成する「ポジ型」と、アルカリ現像液に可溶性の樹脂を用い、放射線の露光によって露光部をアルカリ現像液に対して難溶化若しくは不溶化することでパターンを形成する「ネガ型」とがある。

かかる電子線、Ｘ線、あるいはＥＵＶ光を用いたリソグラフィープロセスに適した感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物としては、高感度化の観点から主に酸触媒反応を利用した化学増幅型ポジ型レジスト組成物が検討され、主成分としてアルカリ現像液には不溶又は難溶性で、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる性質を有するフェノール性樹脂（以下、フェノール性酸分解性樹脂と略す）、及び酸発生剤からなる化学増幅型ポジ型レジスト組成物が有効に使用されている。

[0005] 一方、半導体素子等の製造にあたってはライン、トレンチ、ホール、など種々の形状を有するパターン形成の要請がある。種々の形状を有するパターン形成の要請に応えるためにはポジ型だけではなく、ネガ型の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の開発も行われている（例えば、特許文献１及び２参照）。

超微細パターンの形成においては、解像力の低下、パターン形状の更なる改良が求められている。

この課題を解決するために、酸分解性樹脂をアルカリ現像液以外の現像液を用いて現像する方法も提案されている（たとえば、特許文献３及び４参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開２００２－１４８８０６号公報

特許文献2：日本国特開２００８－２６８９３５号公報

特許文献3：日本国特開２０１０－２１７８８４号公報

特許文献4：日本国特開２０１１－１２３４６９号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、酸分解性樹脂をアルカリ現像液以外の現像液（典型的には、有機系現像液）を用いてパターン形成する方法においては、例えば、超微細のスペース幅（例えばスペース幅３０ｎｍ以下）を有する孤立スペースパターンの形成において、解像性を更に向上させることが要求されている。

[0008] 本発明は、上記課題を解決し、超微細のスペース幅（例えばスペース幅３０ｎｍ以下）を有する孤立スペースパターンの形成において、解像力に優れたパターン形成方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

[0010] 〔１〕

酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂、及び、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を含有する、感活性光線性又は感放射性樹脂組成物によって、レジスト膜を形成する工程、

前記レジスト膜上に保護膜組成物によって保護膜を形成する工程、

前記保護膜を有するレジスト膜を電子線又は極紫外線により露光する工程、及び、

前記有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を含むパターン形成方法。

〔２〕

前記露光が、液浸媒体を介さない露光である〔１〕に記載のパターン形成方法。

〔３〕

前記保護膜組成物が、水系組成物である〔１〕又は〔２〕に記載のパターン形成方法。

〔４〕

前記水系組成物のｐＨが１～１０の範囲内である〔３〕に記載のパターン形成方法。

〔５〕

前記保護膜組成物が、両親媒性樹脂を含む〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

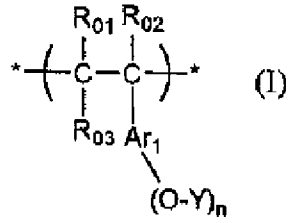
〔６〕

前記保護膜組成物が、有機溶媒系組成物である〔１〕又は〔２〕に記載のパターン形成方法。

〔７〕

酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂が、下記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位を有する〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

[化1]



(I)

ここで、R_{01}、R_{02}及びR_{03}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。またR_{03}は、アルキレン基を表し、Ar_1と結合して５員若しくは６員環を形成していてもよい。

Ar_1は、芳香環基を表す。

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

ｎは、１～４の整数を表す。

〔８〕

前記酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂が、ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有する〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

〔９〕

前記有機溶剤を含む現像液が含有する有機溶剤が、ケトン系溶剤、エステル系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選ばれる少なくとも一種の有機溶剤である〔１〕～〔８〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

〔１０〕

前記有機溶剤を含む現像液を用いて現像後、有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄することを含む〔１〕～〔９〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

〔１１〕

前記リンス液が含有する有機溶剤がアルコール系溶剤である〔１０〕に記載のパターン形成方法。

〔１２〕

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

〔１３〕

〔１２〕に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

発明の効果

[0011] 本発明により、超微細のスペース幅（例えばスペース幅３０ｎｍ以下）を有する孤立スペースパターンの形成において、解像力に優れたパターン形成

方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

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

本明細書において光とは、極紫外線（ＥＵＶ光）のみならず、電子線も含む。

また、本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、極紫外線（ＥＵＶ光）による露光のみならず、電子線による描画も露光に含める。

本明細書中における「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、極紫外線（ＥＵＶ光）、Ｘ線、電子線等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線又は放射線を意味する。また、本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、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。

[0013] 本発明のパターン形成方法は、下記工程を含む。これらの工程は、この順序で含まれることが好ましい。

（ア）酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂（以下、「酸分解性樹脂」ともいう。）、及び、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物（以下、「酸発生剤」ともいう。）を含有する、感活性光線性又は感放射性樹脂組成物によって、レジスト膜を形成する工程、

（イ）前記レジスト膜上に保護膜組成物によって、保護膜を形成する工程、

（ウ）前記保護膜を有するレジスト膜を電子線又は極紫外線により露光する工程、及び、

（エ）前記有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を含むパターン形成方法。

[0014] これにより、超微細のスペース幅（例えばスペース幅３０ｎｍ以下）を有する孤立スペースパターンの形成において、解像力に優れたパターン形成方法を提供することができる。その理由としては定かではないが、以下のように推定される。

[0015] 一般に、酸発生剤を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト膜に露光を行うと、レジスト膜の表層部は、内部と比較して、露光される度合いが高く、発生された酸の濃度が高くなり、酸と酸分解性樹脂との反応がより進行する傾向となる。そして、このような露光膜に対して、有機溶剤を含む現像液を用いて現像を行うと、孤立スペースパターンを画成する領域（すなわち露光部）の断面が逆テーパ形状やＴ－ｔｏｐ形状となる傾向にある。今般、本発明者は、特に、超微細のスペース幅（例えば、３０ｎｍ以下のスペース幅）を有する孤立スペースパターンの形成において、電子線又は極紫外線による露光は光学像の観点から有利であるものの、反面、スペース幅が非常に微細であるが故に、上記問題点が健在化しやすく、解像力が低下することを見出した。

上記問題点を鑑みて本発明者は、鋭意検討したところ、電子線又は極紫外線により露光を行い、かつ、有機系現像液を用いて現像を行うパターン形成方法において、露光前に、保護膜組成物によって保護膜を形成する工程を実施することにより、驚くべきことに、超微細のスペース幅（例えば、３０ｎｍ以下のスペース幅）を有する孤立スペースパターンの形成において、解像力を向上できることを見出した。これは、レジスト膜上に保護層を形成しない場合と比較してレジスト膜の露光部の表層部における酸が、保護膜に拡散できるようになり、酸の未露光部の表層部への拡散が抑制されたためと推測される。

これにより、先ず、レジスト膜の露光部の厚み方向における酸濃度分布をより均一にすることができ、酸を触媒とした、レジスト膜の有機溶剤を含む

現像液に対する不溶化又は難溶化反応が、レジスト膜の厚み方向に関して、より均一に行われるようになるものと考えられる。その結果、上記したような、孤立スペースパターンを画成する領域の断面における逆テーパ形状やＴ－ｔｏｐ形状の発生が抑制され、特に、超微細のスペース幅を有する孤立スペースパターンの形成において、解像力が向上するものと考えられる。

また、本発明者は、上記の超微細のスペース幅を有する孤立スペースパターンを、アルカリ現像液を用いたポジ型のパターン形成方法により形成しようとする場合においては、露光前に、保護膜組成物によって保護膜を形成する工程を実施しても、解像力の向上がほとんど見られないことを見出した。

これは、ポジ型のパターン形成方法が、現像により露光部が溶解するパターン形成方法であるため、露光部の表層部における酸の未露光部の表層部への拡散が、上記した、孤立スペースパターンを画成する領域の断面における逆テーパー化やＴ－ｔｏｐ形状化の要因にはならないためであるものと推測される。

[0016] ＜パターン形成方法＞

本発明のパターン形成方法は、下記工程を含む。

[0017] （ア）酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂、及び、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を含有する、感活性光線性又は感放射性樹脂組成物によって、レジスト膜を形成する工程、

（イ）前記レジスト膜上に保護膜組成物によって、保護膜を形成する工程、

（ウ）前記保護膜を有するレジスト膜を電子線又は極紫外線により露光する工程、及び、

（エ）前記有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を含むパターン形成方法。

[0018] 本発明のパターン形成方法は、更に、（オ）ポジ型現像液を用いて現像を行い、レジストパターンを形成する工程、を含んでいてもよい。これにより

、空間周波数の２倍の解像度のパターンを形成することができる。

[0019] （ア）酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂、及び、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を含有する、感活性光線性又は感放射性樹脂組成物によって、レジスト膜を形成する工程は、レジスト組成物を基板上に塗布することができればいずれの方法を用いても良く、従来公知のスピンコート法、スプレー法、ローラーコート法、浸漬法などを用いることができ、好ましくはスピンコート法によりレジスト組成物を塗布する。レジスト組成物を塗布後、必要に応じて基板を加熱（プリベーク）する。これにより、不溶な残留溶剤の除去された膜を均一に形成することができる。プリベークの温度は特に限定されないが、５０℃～１６０℃が好ましく、より好ましくは、６０℃～１４０℃である。

[0020] 本発明において膜を形成する基板は特に限定されるものではなく、シリコン、ＳｉＮ、SiO_2やＳｉＮ等の無機基板、ＳＯＧ等の塗布系無機基板等、ＩＣ等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造工程、更にはその他のフォトアプリケーションのリソグラフィー工程で一般的に用いられる基板を用いることができる。

[0021] レジスト膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のＤＵＶ３０シリーズや、ＤＵＶ－４０シリーズ、シプレー社製のＡＲ－２、ＡＲ－３、ＡＲ－５、日産化学社製のＡＲＣ２９ＡなどのＡＲＣシリーズ等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

[0022] （ア）レジスト膜の形成工程後、かつ、（ウ）前記保護膜を有するレジスト膜を電子線又は極紫外線により露光する工程を行う前に、（イ）前記レジスト膜上に保護膜組成物によって、保護膜（以下、「トップコート」ともい

う）を形成する工程を形成する工程、を行う。トップコートに必要な機能としては、レジスト膜上部への塗布適性が挙げられる。トップコートは、レジストと混合せず、更にレジスト上層に均一に塗布できることが好ましい。

レジスト膜上部へ、レジスト膜を溶解せずに保護膜を均一に塗布するために、保護膜組成物は、レジスト膜を溶解しない溶剤を含有することが好ましい。レジスト膜を溶解しない溶剤としては、後述する有機溶剤を含む現像液とは異なる成分の溶剤を用いることが更に好ましい。保護膜組成物の塗布の方法は特に制限されず、例えば、スピンコート法などを適用することができる。

トップコートの膜厚は特に制限されないが、露光光源に対する透明性の観点から、通常１ｎｍ～３００ｎｍ、好ましくは１０ｎｍ～１５０ｎｍの厚みで形成される。

トップコートを形成後、必要に応じて基板を加熱する。

トップコートの屈折率は、解像性の観点から、レジスト膜の屈折率に近いことが好ましい。

[0023] 本発明のパターン形成方法は、特に、保護膜組成物が後述する水系組成物の場合は、工程（ウ）と（エ）との間に、剥離工程（レジスト膜上に形成された保護膜を溶媒に接触させ、溶媒に保護膜を溶解させることにより保護膜を除去する工程）を更に有してもよい。

剥離工程においておいては、保護膜を溶解させる溶媒として水を使用することが好ましい。

保護膜の剥離時間は、５～３００秒が好ましく、１０～１８０秒がより好ましい。

[0024] トップコートは、例えば、アルカリ水溶液などを用いて除去しても良い。使用できるアルカリ水溶液として具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液が挙げられる。

[0025] （ウ）保護膜を有するレジスト膜を電子線又は極紫外線により露光する工程に於いては、レジスト膜への露光を、一般的に良く知られている方法によ

り行うことができる。好ましくは、当該レジスト膜に、所定のマスクを通して、活性光線又は放射線を照射する。露光量は適宜設定できるが、通常１～１００ｍＪ／ｃｍ^{2}である。工程（ウ）は、液浸媒体を介さずに行うことが好ましい。

[0026] 本発明における露光装置に用いられる光源としてはＥＵＶ光（１３．５ｎｍ）又は電子線等が挙げられる。この中でも、ＥＵＶ光を用いることが更に好ましい。

本発明のパターン形成方法は、露光工程を複数回有していてもよい。その場合の、複数回の露光は同じ光源を用いても、異なる光源を用いても良いが、１回目の露光には、ＥＵＶ光（１３．５ｎｍ）を用いることが好ましい。

[0027] 前記、露光工程の後、好ましくは（カ）加熱工程（ベーク、ＰＥＢともいう）を行い、現像、リンスする。これにより良好なパターンを得ることができる。ＰＥＢの温度は、良好なレジストパターンが得られる限り特に限定されるものではなく、通常４０℃～１６０℃である。

[0028] 本発明では、（エ）有機溶剤を含む現像液現像液を用いて現像を行い、レジストパターンを形成する。

（エ）有機溶剤を含む現像液を用いて現像を行う工程が、レジスト膜の可溶部分を同時に除去する工程であることが好ましい。

[0029] ネガ型現像を行う際には、有機溶剤を含有する有機系現像液を使用することが好ましい。

ネガ型現像を行う際に使用し得る有機系現像液としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、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、ケトン系溶剤、エステル系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選ばれる少なくとも一種の有機溶剤を含有する現像液を用いることが好ましい。有機系現像液としては、例えば、１－オクタノン、２－オクタノン、１－ノナノン、２－ノナノン、アセトン、４－ヘプタノン、１－ヘキサノン、２－ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチ

ルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート等のケトン系溶剤や、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル－３－エトキシプロピオネート、３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤を使用することができる。

アルコール系溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｎ－ヘキシルアルコール、ｎ－ヘプチルアルコール、ｎ－オクチルアルコール、ｎ－デカノール等のアルコールや、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。

エーテル系溶剤としては、上記グリコールエーテル系溶剤の他、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

アミド系溶剤としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン等が使用できる。

炭化水素系系溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙

げられる。

上記の溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤や水と混合し使用してもよい。

[0030] 現像方式として、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などの方法がある。

[0031] 有機溶剤を含む現像液の蒸気圧は２０℃において５ｋＰａ以下が好ましく、３ｋＰａ以下が更に好ましく、２ｋＰａ以下が最も好ましい。有機溶剤を含む現像液の蒸気圧を５ｋＰａ以下にすることにより、現像液の基板上あるいは現像カップ内での蒸発が抑制され、ウェハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウェハ面内の寸法均一性が良化する。

２０℃において５ｋＰａ以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、１－オクタノン、２－オクタノン、１－ノナノン、２－ノナノン、４－ヘプタノン、２－ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル－３－エトキシプロピオネート、３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｎ－ヘキシルアルコール、ｎ－ヘプチルアルコール、ｎ－オクチルアルコール、ｎ－デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール

系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

最も好ましい範囲である２０℃において２ｋＰａ以下の蒸気圧を有する具体的な例としては、１－オクタノン、２－オクタノン、１－ノナノン、２－ノナノン、４－ヘプタノン、２－ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン等のケトン系溶剤、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル－３－エトキシプロピオネート、３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等のエステル系溶剤、ｎ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｎ－ヘキシルアルコール、ｎ－ヘプチルアルコール、ｎ－オクチルアルコール、ｎ－デカノール等のアルコール系溶剤、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドのアミド系溶剤、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカ

ン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0032] ネガ型現像を行う際に使用しうる現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。

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

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

[0033] また、有機系現像液には、特開２０１３－１１８３３号公報の特に［００３２］～［００６３］に記載されているように、塩基性化合物を含ませることもできる。また、塩基性化合物としては、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が含有してもよい後述の塩基性化合物（Ｄ）を挙げることもできる。

[0034] 現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度

で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

[0035] また、ネガ型現像を行う工程の後に、他の溶媒に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

[0036] ネガ型現像の後には、有機溶剤を含むネガ型現像用リンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。

[0037] ネガ型現像後のリンス工程に用いるリンス液としては、レジストパターンを溶解しなければ特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用することができる。前記リンス液としては、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも１種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。

炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤の具体例としては、有機系現像液における炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤について上述したものを挙げることができる。

より好ましくは、ネガ型現像の後に、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤から選択される少なくとも１種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。更により好ましくは、ネガ型現像の後に、アルコール系溶剤又はエステル系溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。特に好ましくは、ネガ型現像の後に、アルコール（好ましくは１価アルコール）を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。ここで、ネガ型現像後のリンス工程で用いられる１価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状の１価アルコールが挙げられ、具体的には、１－ブタノール、２－ブタノール、３－メチル－１－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、１－ヘキサノール、１－ヘプタノール、１－オクタノール、２－ヘキサノール、２－ヘプタノール、２－オクタノール、３－ヘキサノール、３－ヘプタノール、３

－オクタノール、４－オクタノールなどを用いることができ、好ましくは、１－ヘキサノール、２－ヘキサノール、１－ペンタノール、４－メチル－２－ペンタノール（メチルイソブチルカルビノール）、３－メチル－１－ブタノールである。

[0038] 前記各成分は、複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合し使用してもよい。

[0039] リンス液中の含水率は、１０質量％以下が好ましく、より好ましくは５質量％以下、特に好ましくは３質量％以下である。含水率を１０質量％以下にすることで、良好な現像特性を得ることができる。

[0040] ネガ型現像後に用いるリンス液の蒸気圧は２０℃において０．０５ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下が好ましく、０．１ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下が更に好ましく、０．１２ｋＰａ以上、３ｋＰａ以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を０．０５ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下にすることにより、ウェハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウェハ面内の寸法均一性が良化する。

[0041] リンス液には、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

[0042] リンス工程においては、ネガ型の現像を行ったウェハを前記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、たとえば、一定速度で回転している基板上にリンス液を塗出しつづける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を２０００ｒｐｍ～４０００ｒｐｍの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。

[0043] 本発明では、更に（オ）ポジ型現像液を用いて現像を行い、レジストパターンを形成することが好ましい。

[0044] ポジ型現像液としては、アルカリ現像液を使用することが好ましい。アルカリ現像液としては、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ｎ－プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラｎ－ブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。これらの中でもテトラエチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液を用いることが好ましい。

更に、上記アルカリ現像液にアルコール類、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０．０１～２０質量％である。

アルカリ現像液のｐＨは、通常１０．０～１５．０である。

アルカリ現像液を用いて現像を行う時間は、通常１０～３００秒である。

アルカリ現像液のアルカリ濃度（及びｐＨ）及び現像時間は、形成するパターンに応じて、適宜調整することができる。

[0045] 以下、工程（イ）における保護膜組成物について、先ず、説明する。

[0046] 本発明のパターン形成方法に用いられる保護膜組成物は、保護膜組成物をレジスト膜上に均一に形成するために、樹脂を溶剤に溶解させて用いることが好ましい。

[0047] レジスト膜を溶解せずに良好なパターンを形成するために、本発明の保護膜組成物は、レジスト膜を溶解しない溶剤を含有することが好ましく、有機溶剤を含む現像液とは異なる成分の溶剤を用いることが更に好ましい。揮発性及び塗布性の観点から、溶剤の沸点は９０℃～２００℃が好ましい。

本発明では、保護膜を均一に塗布する観点から、固形分濃度が０．０１～２０質量％、更に好ましくは０．１～１５質量％、最も好ましくは、１～１

０質量％となるように溶剤を使用する。

[0048] 本発明のパターン形成方法に用いられる保護膜組成物は、典型的には水系組成物、すなわち、水溶性樹脂を水溶液中に含有する保護膜組成物である。

[0049] 本発明のパターン形成方法に用いられる保護膜組成物が水系組成物である場合、そのｐＨは１～１０の範囲内であることが好ましく、２～８の範囲内であることがより好ましく、３～７の範囲内であることが更に好ましい。

[0050] 水溶性樹脂としては、天然ポリマー、半合成ポリマー又は合成ポリマーが挙げられ、合成ポリマーであることが好ましい。

[0051] 天然ポリマーとしては、デンプン（コーンスターチ等）、糖類（マンナン及びペクチン等）、海藻類（寒天及びアルギン酸等）、植物粘質物（各種ガム類）、微生物粘質物（デキストラン及びプルラン等）及びタンパク質（にかわ及びゼラチン等）が挙げられる。

[0052] 半合成ポリマーとしては、セルロース系ポリマー（カルボキシメチルセルロース及びヒドロキシエチルセルロース等）又はデンプン系ポリマー（酸化デンプン及び変性デンプン等）が挙げられる。

[0053] 合成ポリマーとしては、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド及びポリビニルピロリドン等が挙げられ、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、又はポリアクリルアミドが好ましい。

[0054] 本発明のパターン形成方法に用いられる保護膜組成物において、水溶性樹脂の含有量は、保護膜組成物の全量に対して０．５～２０質量％であることが好ましく、１～１５質量％であることがより好ましく、２～１０質量％であることが更に好ましい。

また、水溶性樹脂は、両親媒性樹脂、すなわち、水及び有機溶媒に溶解する樹脂であることがより好ましい。両親媒性樹脂としては、公知のものをいずれも採用できる。

両親媒性樹脂を本発明のパターン形成方法に用いられる保護膜組成物に溶解させて使用することで、有機系現像液を用いる現像工程において、保護膜

を有機溶剤を含む現像液により剥離することが可能となり、現像及び保護膜の剥離を同時に行うことが可能となり、結果として水系保護膜組成物により形成された保護膜を、水溶液を使用して剥離する工程が不要となると考えられる。

[0055] 本発明の保護膜組成物は、有機溶媒系組成物、すなわち、後述の保護膜組成物における固形分が有機溶媒に溶解した組成物であってもよい。

[0056] 使用しうる溶剤としては、樹脂（好ましくは後述する樹脂（Ｘ））を溶解でき、レジスト膜を溶解しない限りは特に制限はないが、アルコール系溶剤、フッ素系溶剤、炭化水素系溶剤を用いることが好ましく、非フッ素系のアルコール系溶剤を用いることが更に好ましい。これにより、レジスト膜に対する非溶解性が更に向上し、保護膜組成物をレジスト膜上に塗布した際に、レジスト膜を溶解することなく、より均一に保護膜形成できる。

アルコール系溶剤としては、塗布性の観点から、１価のアルコールが好ましく、更に好ましくは、炭素数４～８の１価アルコールである。炭素数４～８の１価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状のアルコールを用いることができるが、直鎖状又は分岐状のアルコールが好ましい。このようなアルコール系溶剤としては、例えば、１－ブタノール、２－ブタノール、３－メチル－１－ブタノール、イソブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、１－ヘキサノール、１－ヘプタノール、１－オクタノール、２－ヘキサノール、２－ヘプタノール、２－オクタノール、３－ヘキサノール、３－ヘプタノール、３－オクタノール、４－オクタノール、などを用いることができ、中でも好ましくは、１－ブタノール、１－ヘキサノール、１－ペンタノール、３－メチル－１－ブタノールである。

フッ素系溶剤としては、例えば、２，２，３，３，４，４－ヘキサフルオロ－１－ブタノール、２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロ－１－ペンタノール、２，２，３，３，４，４，５，５，６，６－デカフルオロ－１－ヘキサノール、２，２，３，３，４，４－ヘキサフルオロ－１，５

－ペンタンジオール、２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロ－１，６－ヘキサンジオール、２，２，３，３，４，４，５，５，６，６，７，７－ドデカフルオロ－１，８－オクタンジオール、２－フルオロアニソール、２，３－ジフルオロアニソール、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン、パーフルオロ－２－ペンタノン、パーフルオロ－２－ブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロテトラヒドロフラン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロテトラペンチルアミン等が挙げられ、この中でも、フッ化アルコール又はフッ化炭化水素系溶剤を好適に用いることができる。

炭化水素系溶剤としては、トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族炭化水素系溶剤、ｎ－ヘプタン、ｎ－ノナン、ｎ－オクタン、ｎ－デカン、２－メチルヘプタン、３－メチルヘプタン、３，３－ジメチルヘキサン、２，３，４－トリメチルペンタン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

これらの溶剤は一種単独で又は複数を混合して用いても良い。

上記以外の溶剤を混合する場合、その混合比は、保護膜組成物の全溶剤量に対して、通常０～３０質量％、好ましくは０～２０質量％、更に好ましくは０～１０質量％である。上記以外の溶剤を混合することで、レジスト膜に対する溶解性、保護膜組成物中の樹脂の溶解性、レジスト膜からの溶出特性、などを適宜調整することができる。

[0057] 保護膜組成物としての有機溶媒系組成物は、典型的には、樹脂を含有している。

前記樹脂としては、少なくとも一つのフッ素原子及び／又は少なくとも一つの珪素原子を含有するモノマーに由来する繰り返し単位を含有する樹脂（Ｘ）であることが好ましく、少なくとも一つのフッ素原子及び／又は少なくとも一つの珪素原子を含有するモノマーに由来する繰り返し単位を含有する、水不溶性樹脂（Ｘ’）であることが更に好ましい。少なくとも一つのフッ素原子及び／又は少なくとも一つの珪素原子を含有するモノマーに由来する繰り返し単位を含有することで、有機溶剤を含む現像液に対する良好な溶解性が得られ、本発明の効果が十分に得られる。

[0058] 樹脂（Ｘ）におけるフッ素原子又は珪素原子は、樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

[0059] 樹脂（Ｘ）は、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

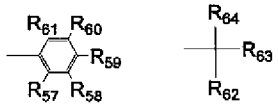
フッ素原子を有するアルキル基（好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは炭素数１～４）は、少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐アルキル基であり、更に他の置換基を有していてもよい。

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

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

[0060] フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0061] [化2]



(F2) (F3)

[0062] 一般式（Ｆ２）～（Ｆ３）中、

R_{57}～R_{64}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、R_{57}～R_{61}及びR_{62}～R_{64}の内、少なくとも１つは、フッ素原子又は少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基（好ましくは炭素数１～４）を表す。R_{57}～R_{61}は、全てがフッ素原子であることが好ましい。R_{62}及びR_{63}は、少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で

置換されたアルキル基（好ましくは炭素数１～４）が好ましく、炭素数１～４のパーフルオロアルキル基であることが更に好ましい。R_{62}とR_{63}は、互いに連結して環を形成してもよい。

[0063] 一般式（Ｆ２）で表される基の具体例としては、例えば、ｐ－フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、３，５－ジ（トリフルオロメチル）フェニル基等が挙げられる。

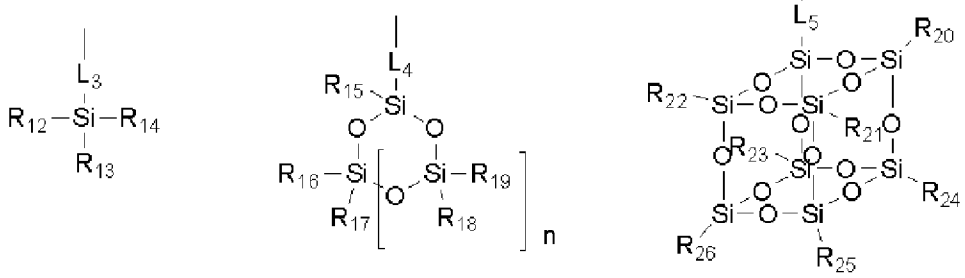
一般式（Ｆ３）で表される基の具体例としては、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロブチル基、ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ヘキサフルオロ（２－メチル）イソプロピル基、ノナフルオロブチル基、オクタフルオロイソブチル基、ノナフルオロヘキシル基、ノナフルオロ－ｔ－ブチル基、パーフルオロイソペンチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロ（トリメチル）ヘキシル基、２，２，３，３－テトラフルオロシクロブチル基、パーフルオロシクロヘキシル基などが挙げられる。ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ヘキサフルオロ（２－メチル）イソプロピル基、オクタフルオロイソブチル基、ノナフルオロ－ｔ－ブチル基、パーフルオロイソペンチル基が好ましく、ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基が更に好ましい。

[0064] 樹脂（Ｘ）は、珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造（好ましくはトリアルキルシリル基）、又は環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

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

[0065]

[化3]



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

[0066] 一般式（ＣＳ－１）～（ＣＳ－３）に於いて、

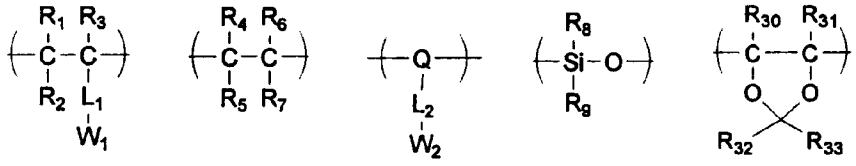
R_{12}～R_{26}は、各々独立に、直鎖若しくは分岐アルキル基（好ましくは炭素数１～２０）又はシクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０）を表す。

L_3～L_5は、単結合又は２価の連結基を表す。２価の連結基としては、アルキレン基、フェニル基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは２つ以上の基の組み合わせを挙げられる。

ｎは１～５の整数を表す。

[0067] 樹脂（Ｘ）とし、下記一般式（Ｃ－Ｉ）～（Ｃ－Ｖ）で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも１種を有する樹脂が挙げられる。

[0068] [化4]



(C－I) (C-II) (C－III) (C－IV) (C-V)

[0069] 一般式（Ｃ－Ｉ）～（Ｃ－Ｖ）中、

R_1～R_3は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数１～４個の、直

鎖若しくは分岐のアルキル基、又は炭素数１～４個の、直鎖若しくは分岐のフッ素化アルキル基を表す。

W_1～W_2は、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する有機基を表す。

R_4～R_7は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数１～４個の、直鎖若しくは分岐のアルキル基、又は炭素数１～４個の、直鎖若しくは分岐のフッ素化アルキル基を表す。ただし、R_4～R_7の少なくとも１つはフッ素原子を表す。R_4とR_5若しくはR_6とR_7は環を形成していてもよい。

R_8は、水素原子、又は炭素数１～４個の、直鎖若しくは分岐のアルキル基を表す。

R_9は、炭素数１～４個の、直鎖若しくは分岐のアルキル基、又は炭素数１～４個の、直鎖若しくは分岐のフッ素化アルキル基を表す。

L_1～L_2は、単結合又は２価の連結基を表し、上記L_3～L_5と同様のものである。

Ｑは、単環又は多環の環状脂肪族基を表す。すなわち、結合した２つの炭素原子（Ｃ－Ｃ）を含み、脂環式構造を形成するための原子団を表す。

R_{30}及びR_{31}は、各々独立に、水素又はフッ素原子を表す。

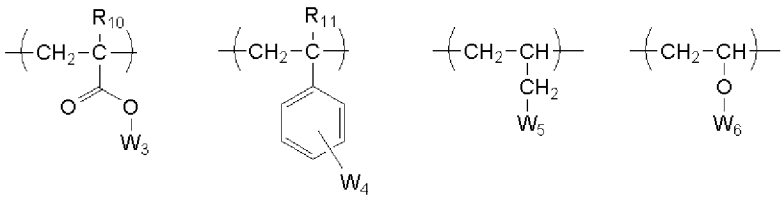
R_{32}及びR_{33}は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、フッ素化アルキル基又はフッ素化シクロアルキル基を表す。

但し、一般式（Ｃ－Ｖ）で表される繰り返し単位は、R_{30}、R_{31}、R_{32}及びR_{33}の内の少なくとも１つに、少なくとも１つのフッ素原子を有する。

[0070] 樹脂（Ｘ）は、一般式（Ｃ－Ｉ）で表される繰り返し単位を有することが好ましく、下記一般式（Ｃ－Ｉａ）～（Ｃ－Ｉｄ）で表される繰り返し単位を有することが更に好ましい。

[0071]

[化5]



（Ｃ－Ｉａ） （Ｃ－Ｉｂ） （Ｃ－Ｉｃ） （Ｃ－Ｉｄ）

[0072] 一般式（Ｃ－Ｉａ）～（Ｃ－Ｉｄ）に於いて、

R_{10}及びR_{11}は、水素原子、フッ素原子、炭素数１～４個の、直鎖若しくは分岐のアルキル基、又は炭素数１～４個の、直鎖若しくは分岐のフッ素化アルキル基を表す。

W_3～W_6は、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを１つ以上有する有機基を表す。

[0073] W_1～W_6が、フッ素原子を有する有機基であるとき、炭素数１～２０のフッ素化された、直鎖、分岐アルキル基若しくはシクロアルキル基、又は、炭素数１～２０のフッ素化された直鎖、分岐、又は環状のアルキルエーテル基であることが好ましい。

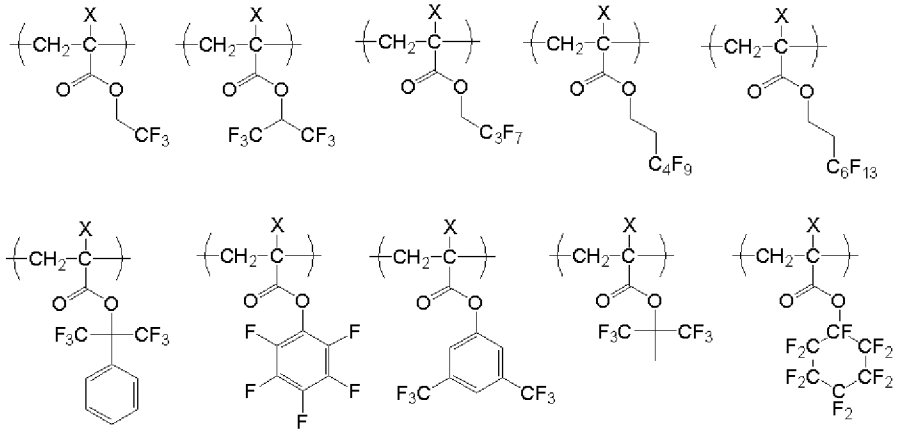
[0074] W_1～W_6のフッ素化アルキル基としては、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基、ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘキサフルオロ（２－メチル）イソプロピル基、ヘプタフルオロブチル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、オクタフルオロイソブチル基、ノナフルオロヘキシル基、ノナフルオロ－ｔ－ブチル基、パーフルオロイソペンチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロ（トリメチル）ヘキシル基などが挙げられる。

[0075] W_1～W_6が、珪素原子を有する有機基であるとき、アルキルシリル構造、又は環状シロキサン構造であることが好ましい。具体的には、前記一般式（ＣＳ－１）～（ＣＳ－３）で表される基などが挙げられる。

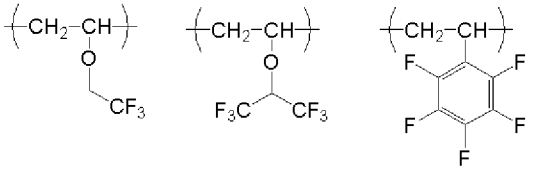
[0076] 以下、一般式（Ｃ－Ｉ）で表される繰り返し単位の具体例を示す。Ｘは、水素原子、－CH_3、－Ｆ、又は、－CF_3を表す。

[0077]

[化6]

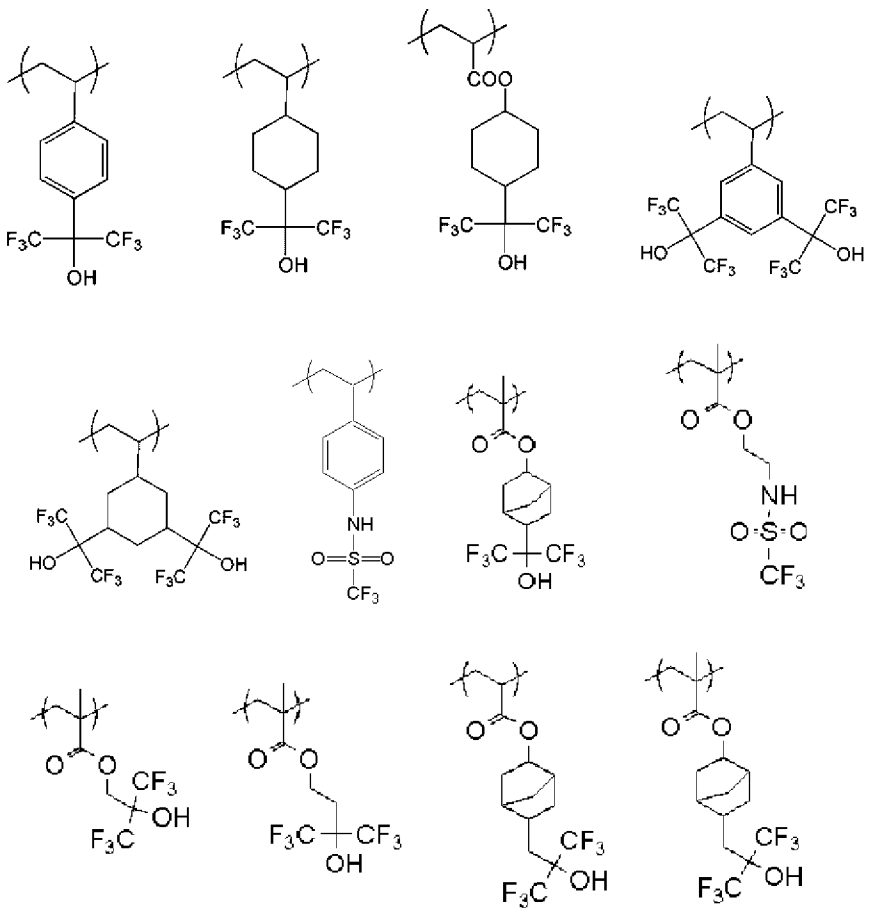


[0078] [化7]

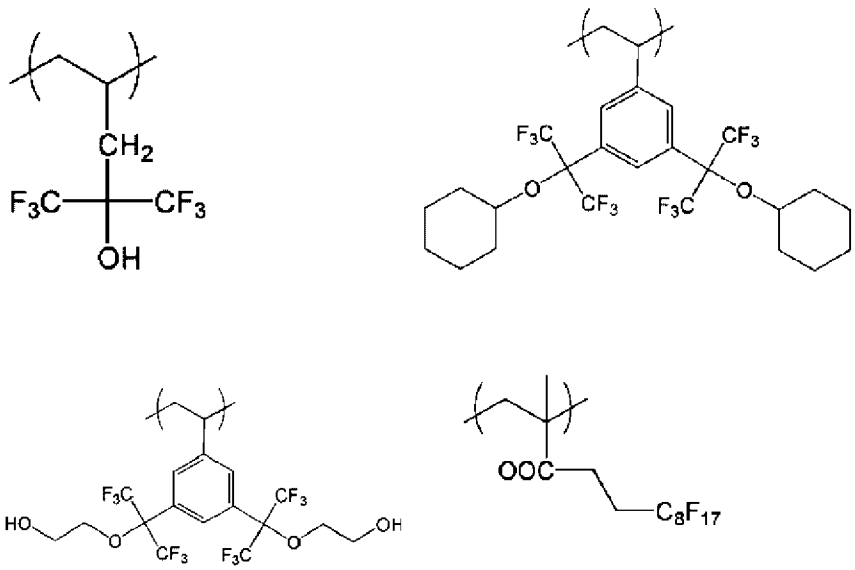


[0079]

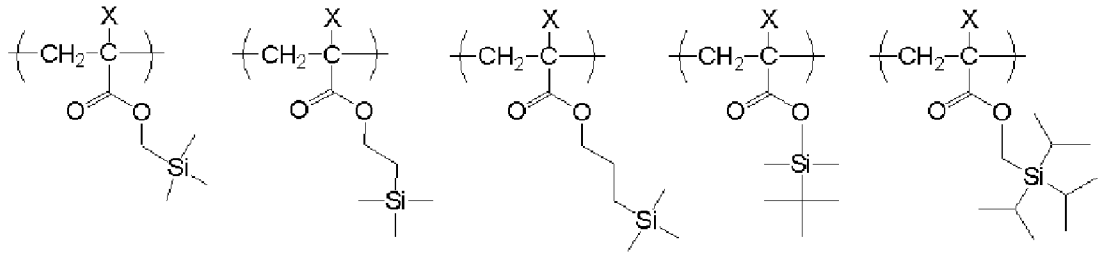
[化8]



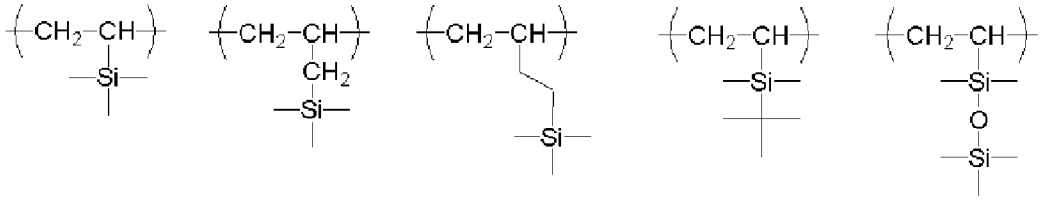
[0080] [化9]



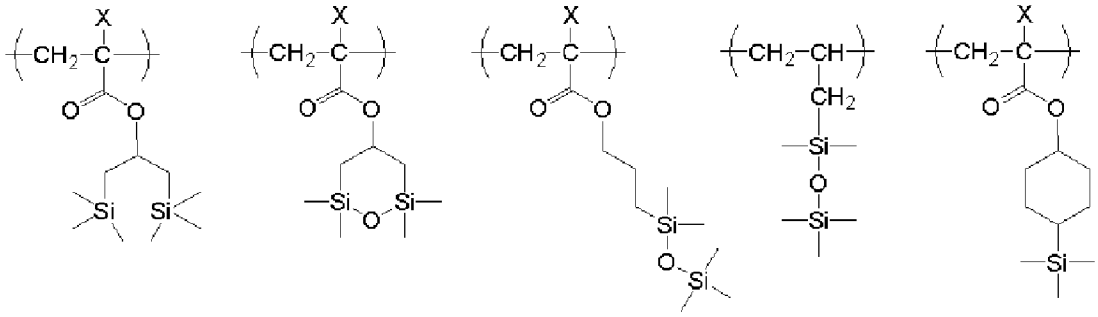
[0081] [化10]



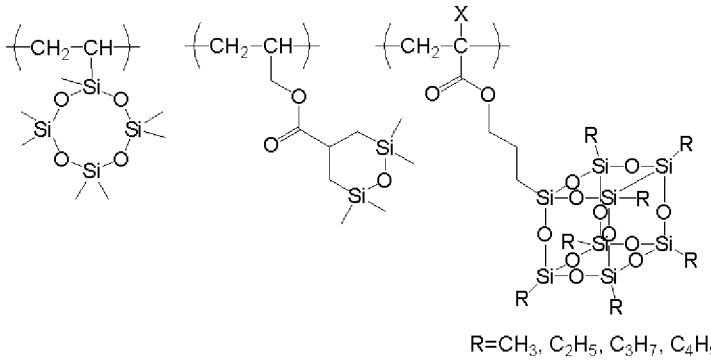
[0082] [化11]



[0083] [化12]

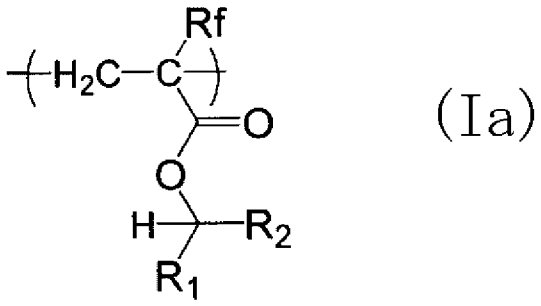


[0084] [化13]



[0085] 樹脂（Ｘ）は、有機溶剤を含む現像液に対する溶解性を調整するために、下記一般式（Ｉａ）で表される繰り返し単位を有していても良い。

[0086] [化14]



(Ia)

[0087] 一般式（Ｉａ）に於いて、

Ｒｆは、フッ素原子又は少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R_1は、アルキル基を表す。

R_2は、水素原子又はアルキル基を表す。

[0088] 一般式（Ｉａ）に於ける、Ｒｆの少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基は、炭素数１～３であることが好ましく、トリフルオロメチル基がより好ましい。

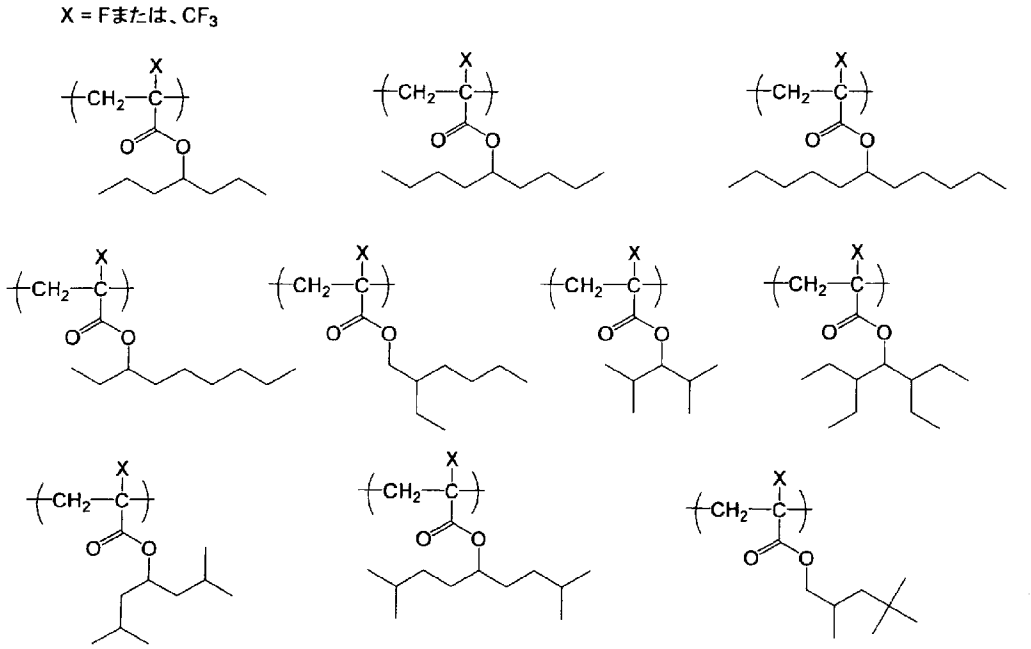
R_1のアルキル基は、炭素数３～１０の直鎖若しくは分岐状のアルキル基が好ましく、炭素数３～１０の分岐状のアルキル基がより好ましい。

R_2は、炭素数１～１０の直鎖若しくは分岐状のアルキル基が好ましく、炭素数３～１０の直鎖若しくは分岐状のアルキル基がより好ましい。

[0089] 以下、一般式（Ｉａ）で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。

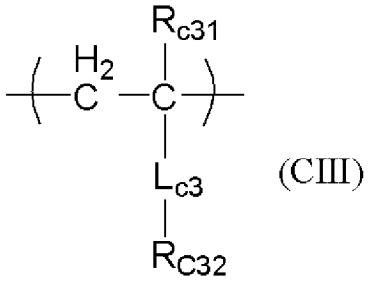
[0090]

[化15]



[0091] 樹脂（Ｘ）は、更に、下記一般式（ＣＩＩＩ）で表される繰り返し単位を有していても良い。

[0092] [化16]



(CIII)

[0093] 一般式（ＣＩＩＩ）に於いて、

R_{c31}は、水素原子、アルキル基（フッ素原子等で置換されていても良い）、シアノ基又は－ＣＨ$_2$－Ｏ－Ｒａｃ$_2$基を表す。式中、Ｒａｃ$_2$は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。R_{c31}は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

R_{c32}は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基又はアリール基を有する基を表す。これら基はフッ素原子、珪素原子を

含む基等で置換されていても良い。

L_{c3}は、単結合又は２価の連結基を表す。

[0094] 一般式（ＣＩＩＩ）に於ける、R_{c32}のアルキル基は、炭素数３～２０の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

シクロアルキル基は、炭素数３～２０のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数３～２０のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数３～２０のシクロアルケニル基が好ましい。

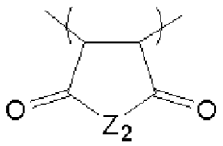
アリール基は、炭素数６～２０のフェニル基、ナフチル基が好ましく、これらは置換基を有していてもよい。

[0095] R_{c32}は無置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されているアルキル基が好ましい。

[0096] L_{c3}の２価の連結基は、アルキレン基（好ましくは炭素数１～５）、オキシ基、フェニレン基、エステル結合（－ＣＯＯ－で表される基）が好ましい。

[0097] 樹脂（Ｘ）は、ラクトン基、エステル基、酸無水物や樹脂（Ａ）における酸分解性基と同様の基を有していても良い。樹脂（Ｘ）は更に下記一般式（ＶＩＩＩ）で表される繰り返し単位を有してもよい。

[0098] [化17]



（ＶＩＩＩ）

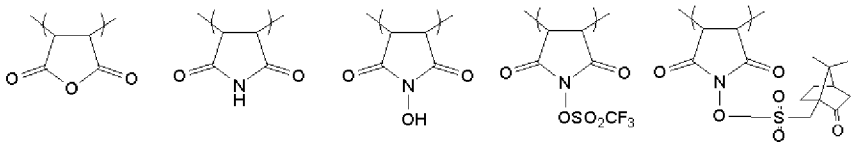
[0099] 上記一般式（ＶＩＩＩ）に於いて、

Z_2は、－Ｏ－又は－Ｎ（R_{41}）－を表す。R_{41}は、水素原子、水酸基、アルキル基又は$-OSO_2-R_{42}$を表す。R_{42}は、アルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。R_{41}及びR_{42}のアルキル基は、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）等で置換されていてもよい。

[0100] 上記一般式（ＶＩＩＩ）で表される繰り返し単位として、以下の具体例が

挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0101] [化18]



[0102] 樹脂（Ｘ）は、下記の（Ｘ－１）～（Ｘ－６）から選ばれるいずれかの樹脂であることが好ましい。

（Ｘ－１）フルオロアルキル基（好ましくは炭素数１～４）を有する繰り返し単位（ａ）を有する樹脂、より好ましくは繰り返し単位（ａ）のみを有する樹脂。

（Ｘ－２）トリアルキルシリル基又は環状シロキサン構造を有する繰り返し単位（ｂ）を有する樹脂、より好ましくは繰り返し単位（ｂ）のみを有する樹脂。

（Ｘ－３）フルオロアルキル基（好ましくは炭素数１～４）を有する繰り返し単位（ａ）と、分岐状のアルキル基（好ましくは炭素数４～２０）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数４～２０）、分岐状のアルケニル基（好ましくは炭素数４～２０）、シクロアルケニル基（好ましくは炭素数４～２０）又はアリール基（好ましくは炭素数４～２０）を有する繰り返し単位（ｃ）とを有する樹脂、より好ましくは繰り返し単位（ａ）及び繰り返し単位（ｃ）の共重合樹脂。

（Ｘ－４）トリアルキルシリル基又は環状シロキサン構造を有する繰り返し単位（ｂ）と、分岐状のアルキル基（好ましくは炭素数４～２０）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数４～２０）、分岐状のアルケニル基（好ましくは炭素数４～２０）、シクロアルケニル基（好ましくは炭素数４～２０）又はアリール基（好ましくは炭素数４～２０）を有する繰り返し単位（ｃ）とを有する樹脂、より好ましくは繰り返し単位（ｂ）及び繰り返し単位（ｃ）の共重合樹脂。

（Ｘ－５）フルオロアルキル基（好ましくは炭素数１～４）を有する繰り

返し単位（ａ）と、トリアルキルシリル基又は環状シロキサン構造を有する繰り返し単位（ｂ）とを有する樹脂、より好ましくは繰り返し単位（ａ）及び繰り返し単位（ｂ）の共重合樹脂。

（Ｘ－６）フルオロアルキル基（好ましくは炭素数１～４）を有する繰り返し単位（ａ）と、トリアルキルシリル基又は環状シロキサン構造を有する繰り返し単位（ｂ）と、分岐状のアルキル基（好ましくは炭素数４～２０）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数４～２０）、分岐状のアルケニル基（好ましくは炭素数４～２０）、シクロアルケニル基（好ましくは炭素数４～２０）又はアリール基（好ましくは炭素数４～２０）を有する繰り返し単位（ｃ）とを有する樹脂、より好ましくは繰り返し単位（ａ）、繰り返し単位（ｂ）及び繰り返し単位（ｃ）の共重合樹脂。

樹脂（Ｘ－３）、（Ｘ－４）、（Ｘ－６）における、分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、分岐状のアルケニル基、シクロアルケニル基、又はアリール基を有する繰り返し単位（ｃ）としては、親疎水性、相互作用性などを考慮し、適当な官能基を導入することができる。

（Ｘ－７）前記（Ｘ－１）～（Ｘ－６）をそれぞれ構成する繰り返し単位に、更にアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位（好ましくは、ｐＫａが４以上のアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位）を有する樹脂。

（Ｘ－８）フルオロアルコール基を有するアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位のみを有する樹脂。

樹脂（Ｘ－３）、（Ｘ－４）、（Ｘ－６）、（Ｘ－７）において、フルオロアルキル基を有する繰り返し単位（ａ）及び／又はトリアルキルシリル基、又は環状シロキサン構造を有する繰り返し単位（ｂ）は、１０～９９モル％であることが好ましく、２０～８０モル％であることがより好ましい。

また、樹脂（Ｘ－７）におけるアルカリ可溶性基を有することで、有機溶剤を含む現像液を用いた際の剥離容易性のみならず、その他の剥離液、例えば、アルカリ性の水溶液を剥離液として用いた場合の剥離容易性が向上する。

[0103] 樹脂（Ｘ）は、常温（２５℃）において、固体であることが好ましい。更に、ガラス転移温度（Ｔｇ）が５０～２００℃であることが好ましく、８０～１６０℃がより好ましい。

[0104] ２５℃において固体であるとは、融点が２５℃以上であることをいう。

ガラス転移温度（Ｔｇ）は、走査カロリメトリー（Ｄｉｆｆｅｒｅｎｔｉａｌ Ｓｃａｎｎｉｎｇ Ｃａｌｏｒｉｍｅｔｅｒ）により測定することができ、例えば、試料を一度昇温、冷却後、再度５℃／分にて昇温したときの比容積が変化した値を解析することにより測定することができる。

[0105] 樹脂（Ｘ）は、有機溶剤を含む現像液（好ましくはエステル系溶剤を含む現像液）に対して可溶であることが好ましい。

[0106] 樹脂（Ｘ）が珪素原子を有する場合、珪素原子の含有量は、樹脂（Ｘ）の分子量に対し、２～５０質量％であることが好ましく、２～３０質量％であることがより好ましい。また、珪素原子を含む繰り返し単位が、樹脂（Ｘ）中１０～１００質量％であることが好ましく、２０～１００質量％であることがより好ましい。

珪素原子の含有量及び珪素原子を含む繰り返し単位の含有量を前記範囲とすることで、有機溶剤を含む現像液を用いた際の保護膜の剥離容易性、更には、レジスト膜との非相溶性をいずれも向上させることができる。

フッ素原子の含有量及びフッ素原子を含む繰り返し単位の含有量を前記範囲とすることで、有機溶剤を含む現像液を用いた際の保護膜の剥離容易性、更には、レジスト膜との非相溶性をいずれも向上させることができる。

[0107] 樹脂（Ｘ）がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有量は、樹脂（Ｘ）の分子量に対し、５～８０質量％であることが好ましく、１０～８０質量％であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位が、樹脂（Ｘ）中１０～１００質量％であることが好ましく、３０～１００質量％であることがより好ましい。

[0108] 樹脂（Ｘ）の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは１，０００～１００，０００で、より好ましくは１，０００～５０，０００、更

により好ましくは２，０００～１５，０００、特に好ましくは３，０００～１５，０００である。

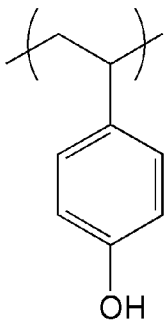
[0109] 樹脂（Ｘ）は、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、保護膜から液浸液への溶出低減の観点から、残存モノマー量が０～１０質量％であることが好ましく、より好ましくは０～５質量％、０～１質量％が更により好ましい。また、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ、分散度ともいう）は、１～５が好ましく、より好ましくは１～３、更により好ましくは１～１．５の範囲である。

[0110] 樹脂（Ｘ）は、各種市販品を利用することもできるし、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を１～１０時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、更には後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンのような本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。

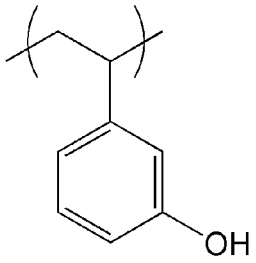
[0111] 樹脂（Ｘ）の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されない。

[0112]

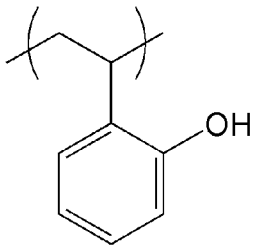
[化19]



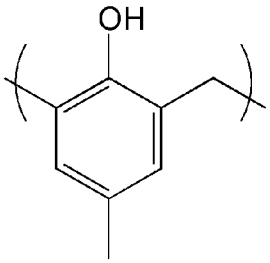
(A-1)



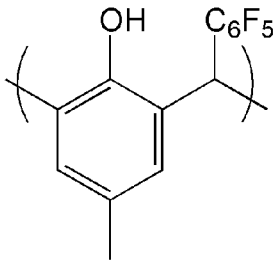
(A-2)



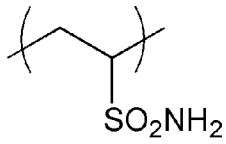
(A-3)



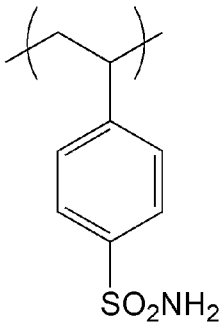
(A-4)



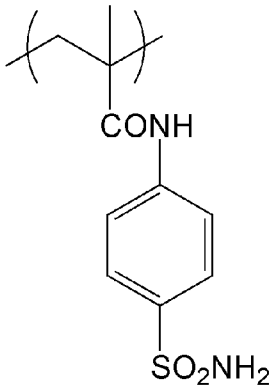
(A-5)



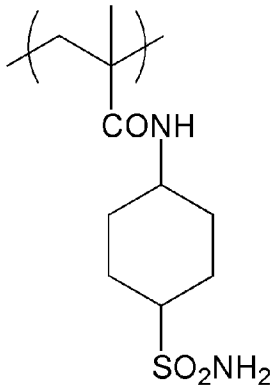
(A-6)



(A-7)



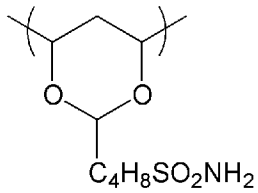
(A-8)



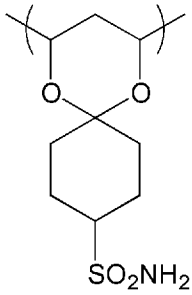
(A-9)

[0113]

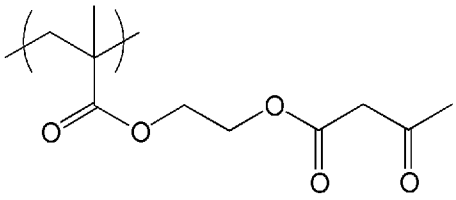
[化20]



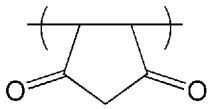
(A-10)



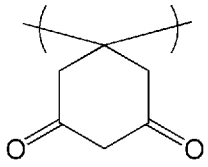
(A-11)



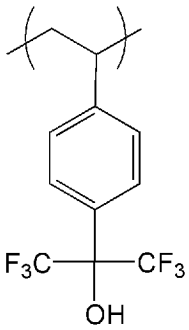
(A-12)



(A-13)



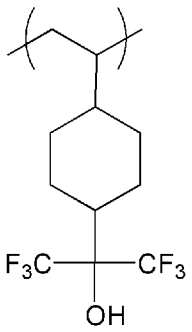
(A-14)



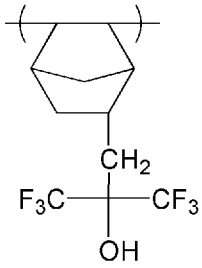
(A-15)

[0114]

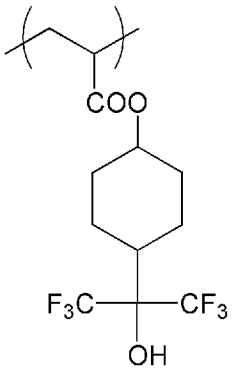
[化21]



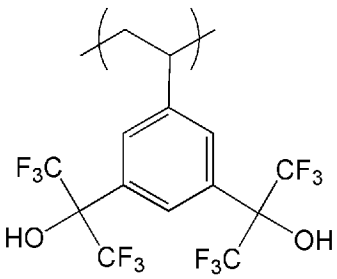
(A-16)



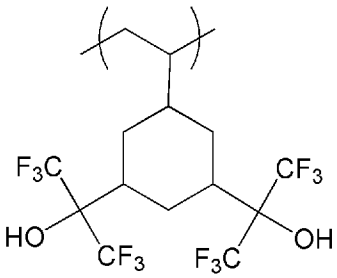
(A-17)



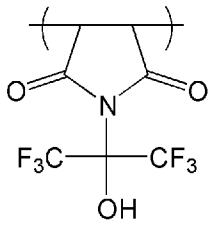
(A-18)



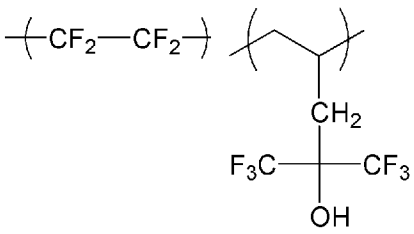
(A-19)



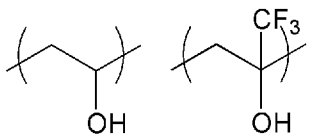
(A-20)



(A-21)



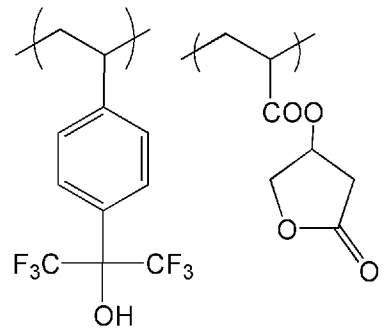
(A-22)



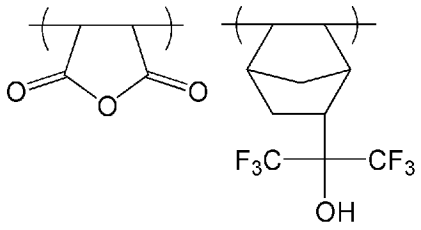
(A-23)

[0115]

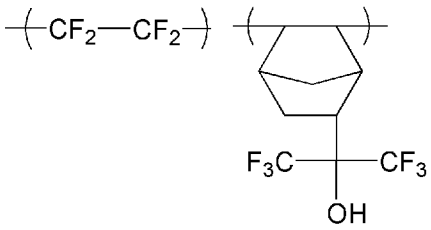
[化22]



(A-24)



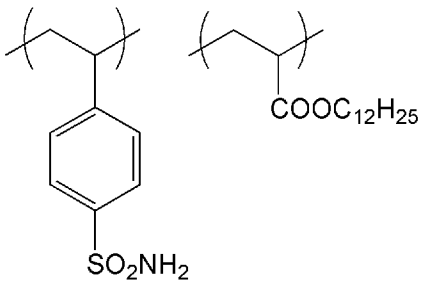
(A-25)



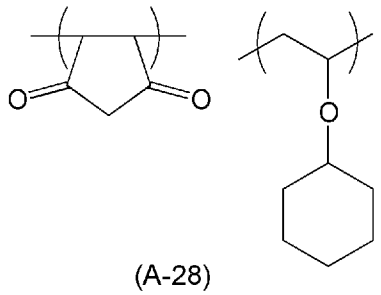
(A-26)

[0116]

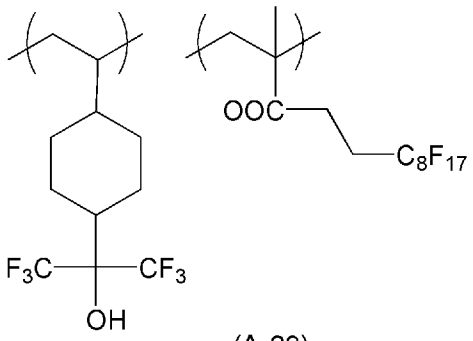
[化23]



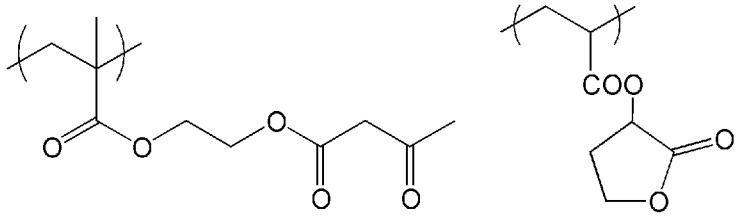
(A-27)



(A-28)



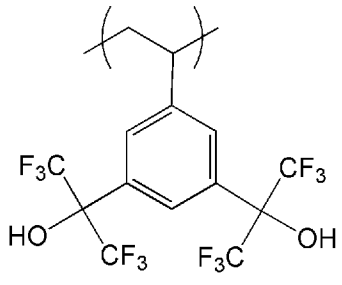
(A-29)

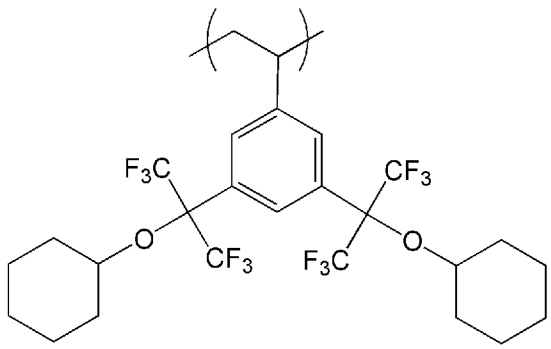


(A-30)

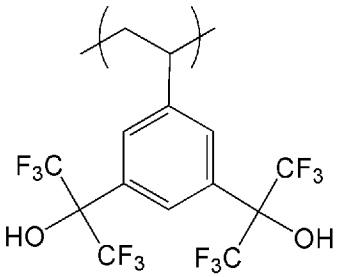
[0117]

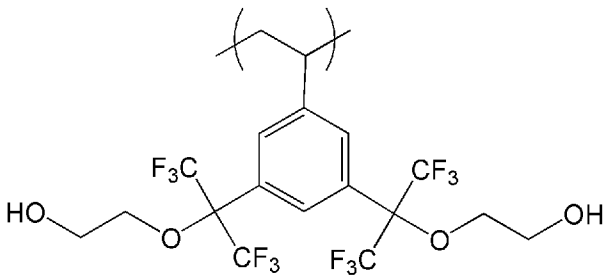
[化24]



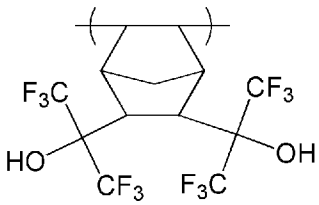


(A-31)





(A-32)



(A-33)

[0118] 樹脂の含有量は、保護膜組成物としての有機溶媒系組成物の全量に対して０．５～２０質量％であることが好ましく、１～１５質量％であることがより好ましく、２～１０質量％であることが更に好ましい。

[0119] 本発明の保護膜組成物は、更に界面活性剤を含有することが好ましい。界面活性剤としては特に制限は無く、保護膜組成物を均一に成膜することができ、かつ保護膜組成物の溶剤に溶解することができれば、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤のいずれも用いること

ができる。

界面活性剤の添加量は、好ましくは０．００１～２０質量％であり、更に好ましくは、０．０１～１０質量％である。

界面活性剤は１種単独で用いても良いし、２種以上を併用しても良い。

[0120] 前記界面活性剤としては、例えば、アルキルカチオン系界面活性剤、アミド型４級カチオン系界面活性剤、エステル型４級カチオン系界面活性剤、アミンオキサイド系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、アルコキシレート系界面活性剤、脂肪酸エステル系界面活性剤、アミド系界面活性剤、アルコール系界面活性剤、及びエチレンジアミン系界面活性剤、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤）から選択されるものを好適に用いることができる。

界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等の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オクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等の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、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等の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モノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等の界面活性剤や、下記に挙げる市販の界面活性剤をそのまま用いることができる。

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップＥＦ３０１、ＥＦ３０３、（新秋田化成（株）製）、フロラードＦＣ４３０、４３１、４４３

０（住友スリーエム（株）製）、メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｆ１７６、Ｆ１８９、Ｆ１１３、Ｆ１１０、Ｆ１７７、Ｆ１２０、Ｒ０８（ＤＩＣ（株）製）、サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、１０２、１０３、１０４、１０５、１０６（旭硝子（株）製）、トロイゾルＳ－３６６（トロイケミカル（株）製）、ＧＦ－３００、ＧＦ－１５０（東亜合成化学（株）製）、サーフロンＳ－３９３（セイミケミカル（株）製）、エフトップＥＦ１２１、ＥＦ１２２Ａ、ＥＦ１２２Ｂ、ＲＦ１２２Ｃ、ＥＦ１２５Ｍ、ＥＦ１３５Ｍ、ＥＦ３５１、３５２、ＥＦ８０１、ＥＦ８０２、ＥＦ６０１（（株）ジェムコ製）、ＰＦ６３６、ＰＦ６５６、ＰＦ６３２０、ＰＦ６５２０（ＯＭＮＯＶＡ社製）、ＦＴＸ－２０４Ｄ、２０８Ｇ、２１８Ｇ、２３０Ｇ、２０４Ｄ、２０８Ｄ、２１２Ｄ、２１８、２２２Ｄ（（株）ネオス製）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーＫＰ－３４１（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

[0121] ポジ型現像工程後に行うリンス工程のリンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

また、現像処理又は、リンス処理の後に、パターン上に付着している現像液又はリンス液を超臨界流体により除去する処理を行うことができる。

更に、リンス処理又は超臨界流体による処理の後、パターン中に残存する水分を除去するために加熱処理を行うことができる。

[0122] 以下、本発明で使用し得るネガ型現像用レジスト組成物について説明する。

[0123] ＜感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物＞

本発明のパターン形成方法において、レジスト膜の形成に用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物について説明する。感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂を含有する。

[0124] 〔１〕酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解

性が減少する樹脂

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が含有する、酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂（以下「樹脂（Ｐ）」ともいう。）は、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する繰り返し単位（Ａ）（以下、「繰り返し単位（Ａ）」ともいう。）を有することが好ましい。

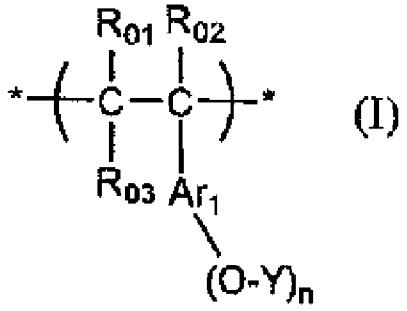
[0125] 繰り返し単位（Ａ）は、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する基を有していることが好ましく、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する基としては、例えば、－ＣＯＯＡ０、－Ｏ－Ｂ０基で表される基が挙げられる。更にこれらを含む基としては、－Ｒ０－ＣＯＯＡ０、又は－Ａｒ－Ｏ－Ｂ０で示される基が挙げられる。ここでＡ０は、－Ｃ（Ｒ０１）（Ｒ０２）（Ｒ０３）、－Ｓｉ（Ｒ０１）（Ｒ０２）（Ｒ０３）若しくは－Ｃ（Ｒ０４）（Ｒ０５）－Ｏ－Ｒ０６基を示す。Ｂ０は、Ａ０又は－ＣＯ－Ｏ－Ａ０基を示す。Ｒ０１、Ｒ０２、Ｒ０３、Ｒ０４及びＲ０５は、同一又は異なり、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基若しくはアリール基を示し、Ｒ０６はアルキル基若しくはアリール基を示す。但し、Ｒ０１～Ｒ０３の内少なくとも２つは水素原子以外の基であり、又、Ｒ０１～Ｒ０３及びＲ０４～Ｒ０６の内の２つの基が結合して環を形成してもよい。Ｒ０は置換基を有していてもよい２価の脂肪族若しくは芳香族炭化水素基を示し、－Ａｒ－は単環若しくは多環の置換基を有していてもよい２価の芳香族基を示す。

[0126] 繰り返し単位（Ａ）として好ましくは、フェノール性水酸基の水素原子が、酸の作用により脱離する基で置換された基を少なくとも一つ有する繰り返し単位である。

[0127] 前記繰り返し単位（Ａ）としては、例えば、下記一般式（Ｉ）で表される繰り返し構造単位が好ましい。

[0128]

[化25]



[0129] ここで、R_{01}、R_{02}及びR_{03}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。またR_{03}は、アルキレン基を表し、Ar_1と結合して５員若しくは６員環を形成していても良い。

Ar_1は、芳香環基を表す。

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

ｎは、１～４の整数を表す。

[0130] 一般式におけるR_{01}～R_{03}のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数２０以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数８以下のアルキル基が挙げられる。

アルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記R_{01}～R_{03}におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

[0131] シクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよいシクロアルキル基が挙げられる。好ましくは置換基を有していても良いシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数３～８個の単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子がより好ましい。

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

[0132] Ar_1の芳香環基は、置換基を有していても良い炭素数６～１４個のものが好ましく、具体的にはベンゼン環、トルエン環、ナフタレン環等が挙げられる。

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

[0133] 酸の作用により脱離する基Ｙとしては、例えば、－Ｃ（R_{36}）（R_{37}）（R_{38}）、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｃ（R_{36}）（R_{37}）（R_{38}）、－Ｃ（R_{01}）（R_{02}）（ＯR_{39}）、－Ｃ（R_{21}）（R_{22}）－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｃ（R_{36}）（R_{37}）（R_{38}）、－ＣＨ（R_{36}）（Ａｒ）等を挙げることができる。

[0134] 式中、R_{36}～R_{39}は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基表す。R_{36}とR_{37}とは、互いに結合して環を形成してもよい。

R_{21}～R_{22}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。

Ａｒは、アリール基を表す。

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

[0135] R_{36}～R_{39}、R_{01}、R_{02}、R_{21}及びR_{22}のアルキル基は、炭素数１～８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、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

[0136] R_{36}～R_{39}、R_{01}及びR_{02}のシクロアルキル基は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数３～８のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素

数６～２０のシクロアルキル基が好ましく、例えば、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、α－ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。なお、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。

[0137] R_{36}～R_{39}、R_{01}、R_{02}、R_{21}、R_{22}及びＡｒのアリール基は、炭素数６～１０のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等を挙げることができる。

R_{36}～R_{39}、R_{01}、R_{02}、R_{21}及びR_{22}のアラルキル基は、炭素数７～１２のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

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

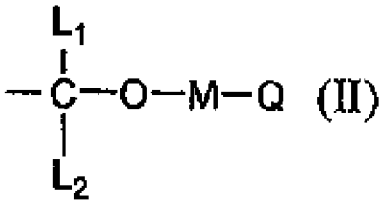
[0138] R_{36}とR_{37}とが、互いに結合して形成する環は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数３～８のシクロアルカン構造が好ましく、例えば、シクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、シクロヘプタン構造、シクロオクタン構造等を挙げることができる。多環型としては、炭素数６～２０のシクロアルカン構造が好ましく、例えば、アダマンタン構造、ノルボルナン構造、ジシクロペンタン構造、トリシクロデカン構造、テトラシクロドデカン構造等を挙げることができる。なお、シクロアルカン構造中の炭素原子の一部が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

[0139] R_{36}～R_{39}、R_{01}、R_{02}、R_{03}、R_{21}、R_{22}、Ａｒ及びAr_1としての上記各基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シ

アノ基、ニトロ基等を挙げることができ、置換基の炭素数８以下が好ましい。

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

[0140] [化26]



[0141] ここで、Ｌ$_1$及びＬ$_2$は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

Ｍは、単結合又は２価の連結基を表す。

Ｑは、アルキル基、シクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでいてもよい脂環基、ヘテロ原子を含んでいてもよい芳香環基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基又はアルデヒド基を表す。

Ｑ、Ｍ、Ｌ$_1$のいずれか２つが結合して５員若しくは６員環を形成しても良い。

[0142] Ｌ$_1$及びＬ$_2$としてアルキル基は、例えば炭素数１～８個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

Ｌ$_1$及びＬ$_2$としてシクロアルキル基は、例えば炭素数３～１５個のシクロアルキル基であって、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基を好ましく挙げることができる。

Ｌ$_1$及びＬ$_2$としてアリール基は、例えば炭素数６～１５個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましく挙げることができる。

Ｌ$_1$及びＬ$_2$としてアラルキル基は、例えば、炭素数６～２０であって、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。

[0143] Mとしての２価の連結基は、例えば、アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基など）、シクロアルキレン基（例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基など）、アルケニレン基（例えば、エチレン基、プロペニレン基、ブテニレン基など）、アリーレン基（例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基など）、－Ｓ－、－Ｏ－、－ＣＯ－、－SO_2－、－Ｎ（Ｒ０）－、及びこれらの複数を組み合わせた２価の連結基である。Ｒ０は、水素原子又はアルキル基（例えば炭素数１～８個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、オクチル基など）である。

[0144] Ｑとしてのアルキル基、シクロアルキル基は、上述のＬ１及びＬ２としての各基と同様である。

Ｑとしてのヘテロ原子を含んでいてもよい脂環基及びヘテロ原子を含んでいてもよい芳香環基に於ける脂環基及び芳香環基としては、上述のＬ１及びＬ２としてのシクロアルキル基、アリール基などが挙げられ、好ましくは、炭素数３～１５である。

ヘテロ原子を含む脂環基及びヘテロ原子を含む芳香環基としては、例えば、チイラン、シクロチオラン、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール、ピロリドン等のヘテロ環構造を有する基が挙げられるが、一般にヘテロ環と呼ばれる構造（炭素とヘテロ原子で形成される環、あるいはヘテロ原子にて形成される環）であれば、これらに限定されない。

[0145] Ｑ、Ｍ、L_1のいずれか２つが結合して形成してもよい５員又は６員環としては、Ｑ、Ｍ、L_1のいずれか２つが結合して、例えば、プロピレン基、ブチレン基を形成して、酸素原子を含有する５員又は６員環を形成する場合が挙げられる。

一般式（ＩＩ）におけるＬ$_1$、Ｌ$_2$、Ｍ、Ｑで表される各基についても、置

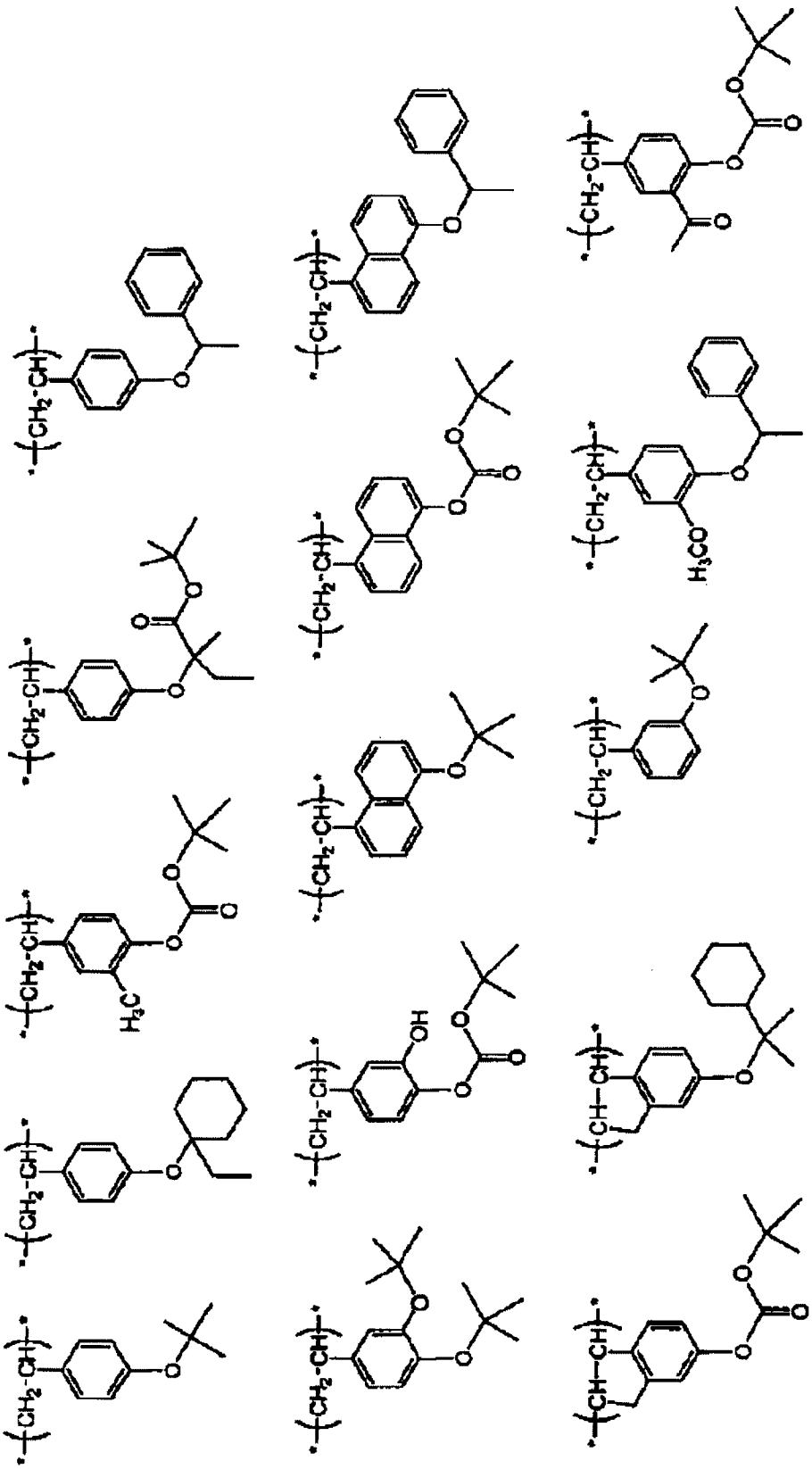
換基を有していてもよく、例えば、前述のR_{36}～R_{39}、R_{01}、R_{02}、R_{03}、Ａｒ及びAr_1が有してもよい置換基として挙げたものが挙げられ、置換基の炭素数は８以下が好ましい。

[0146] －Ｍ－Ｑで表される基として、炭素数１～３０個で構成される基が好ましく、炭素数５～２０個で構成される基がより好ましい。

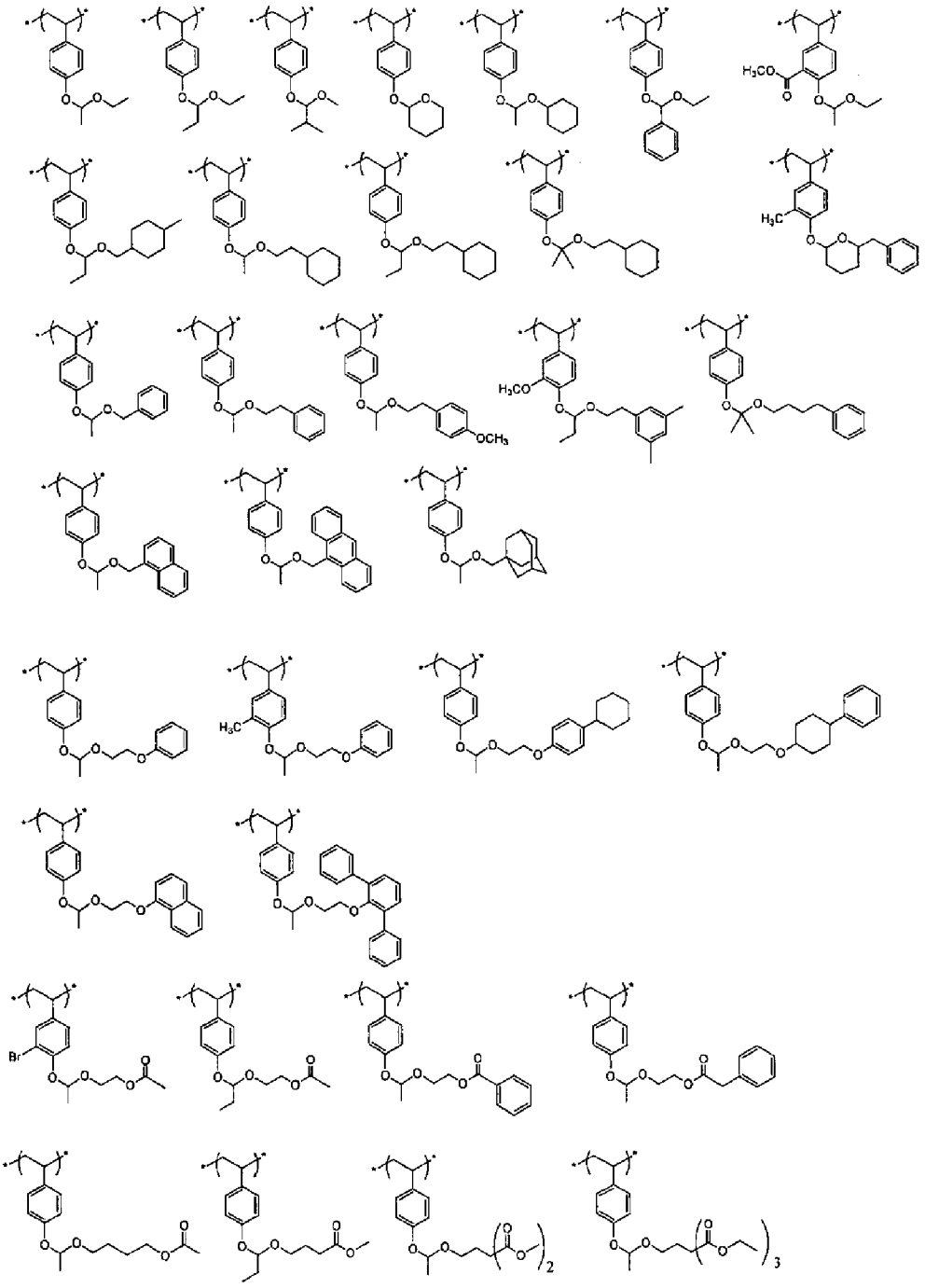
一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

[0147]

[化27]

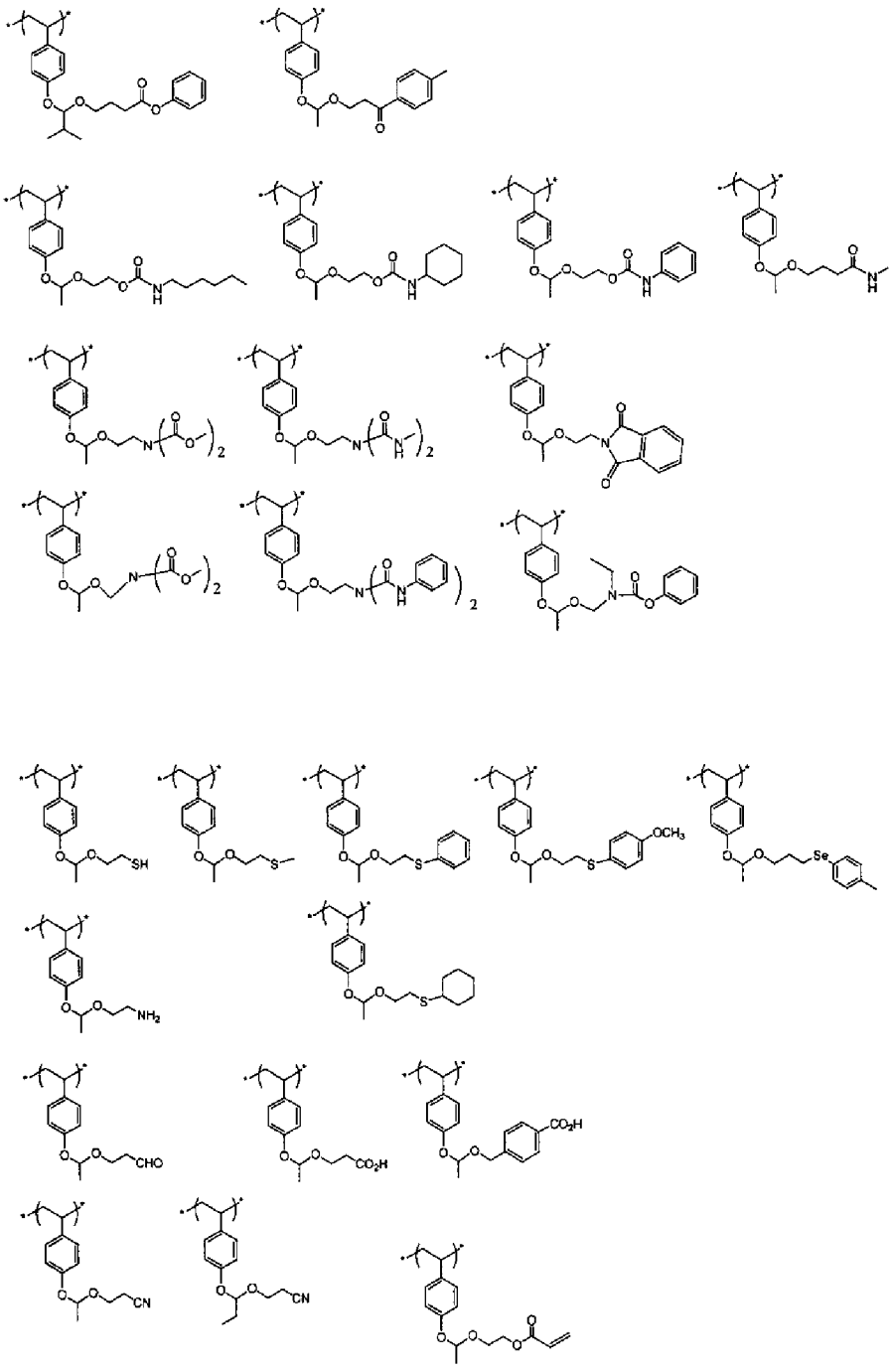


[0148] [化28]



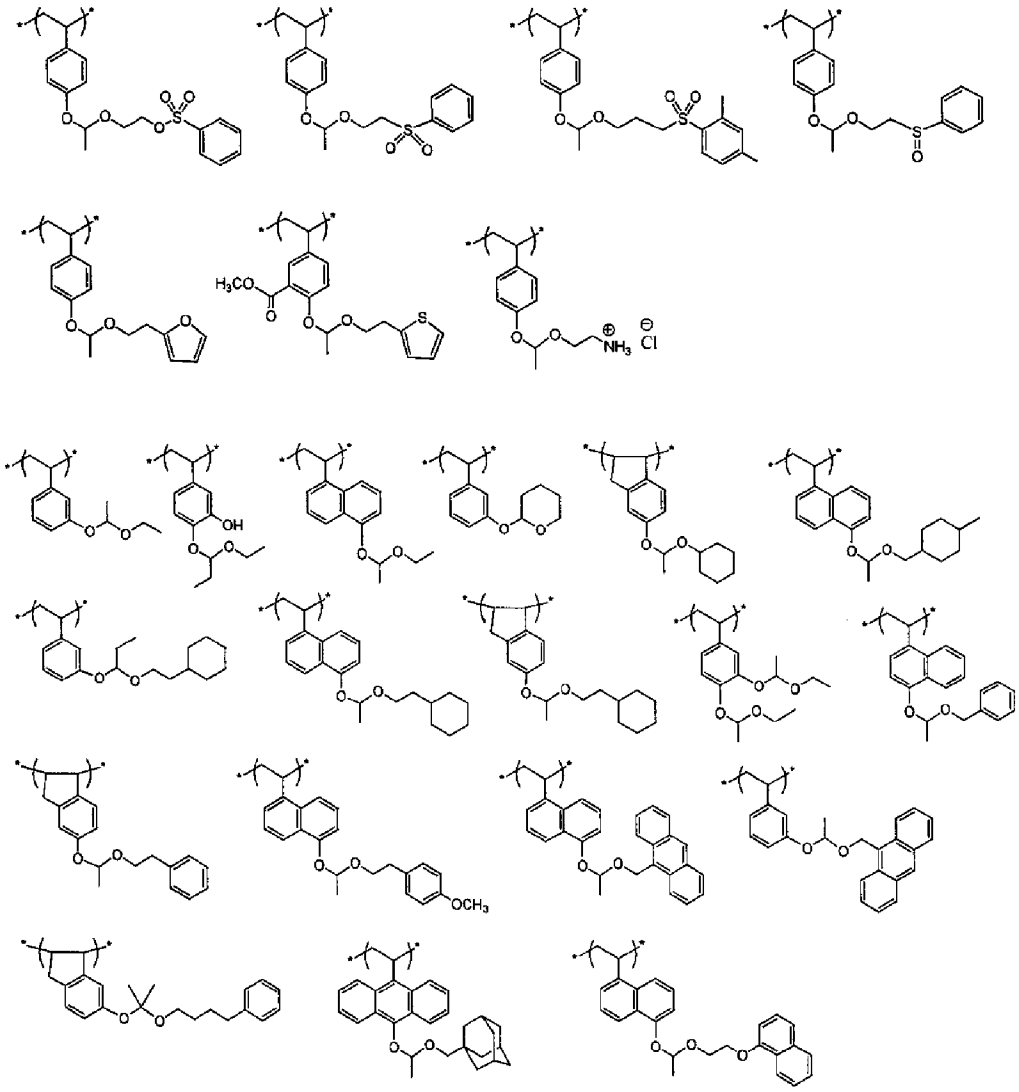
[0149]

[化29]



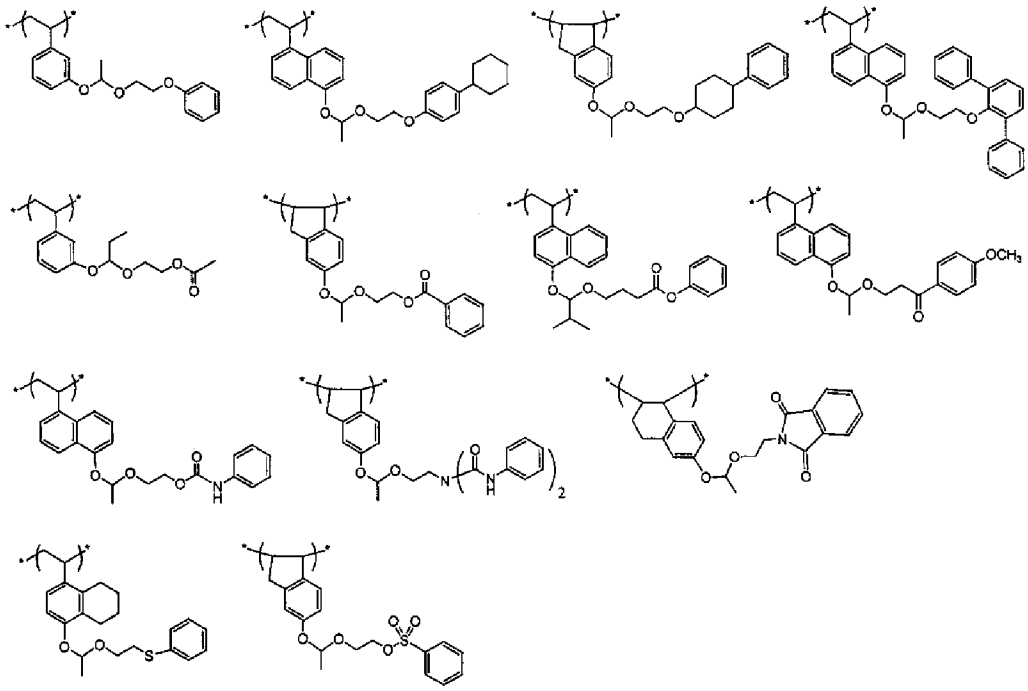
[0150]

[化30]



[0151]

[化31]



[0152] 本発明の樹脂（Ｐ）中における繰り返し単位（Ａ）の含有量は、全繰り返し単位に対して、３～９０モル％の範囲で含有することが好ましく、５～８０モル％の範囲で含有することがより好ましく、７～７０モル％の範囲で含有することが特に好ましい。

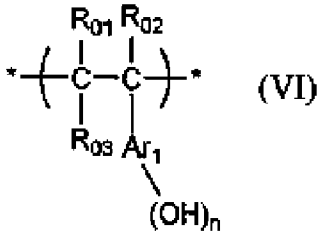
樹脂（Ｐ）中の繰り返し単位（Ａ）と繰り返し単位（Ａ）との比率（Ａのモル数／Ｂのモル数）は、０．０４～１．０が好ましく、０．０５～０．９がより好ましく、０．０６～０．８が特に好ましい。

[0153] （３）下記一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位

本発明における樹脂（Ｐ）は、更に、下記一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位（以下「繰り返し単位（Ｂ）ともいう。」）を有することが好ましい。

[0154]

[化32]



(VI)

[0155] ここで、R_{01}、R_{02}及びR_{03}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。またR_{03}は、アルキレン基を表し、Ar_1と結合して５員若しくは６員環を形成していても良い。

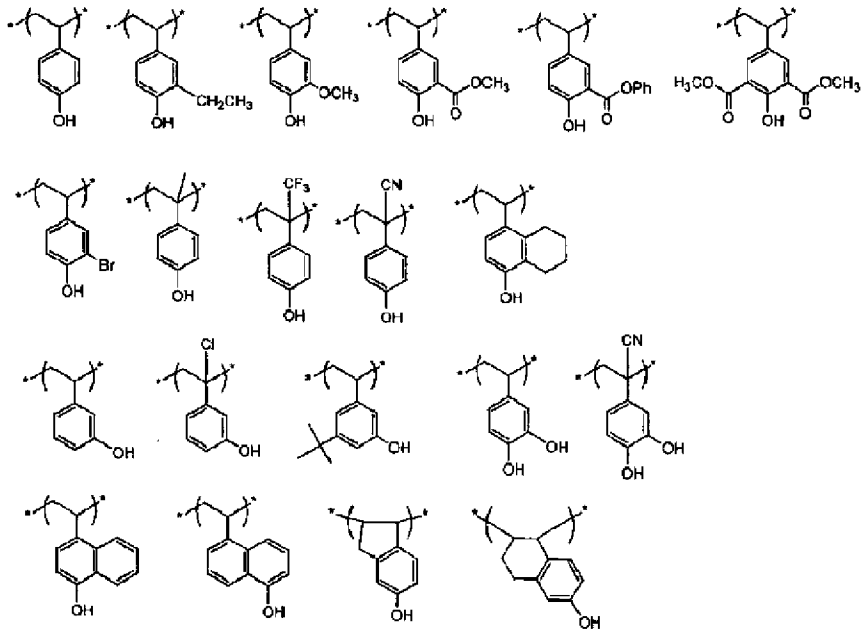
Ar_1は、芳香環基を表す。

ｎは、１～４の整数を表す。

[0156] 一般式（ＶＩ）に於ける、R_{01}、R_{02}、R_{03}、及びAr_1の具体例としては、一般式（Ｉ）に於ける、R_{01}、R_{02}、R_{03}、及びAr_1と同様のものである。

一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

[0157] [化33]



[0158] 本発明の樹脂中における繰り返し単位（Ｂ）の含有量は、全繰り返し単位に対して、３～９０モル％の範囲で含有することが好ましく、５～８０モル％の範囲で含有することがより好ましく、７～７０モル％の範囲で含有することが特に好ましい。

[0159] （４）本発明の樹脂（Ｐ）の形態、重合方法、分子量など

樹脂（Ｐ）の形態としては、ランダム型、ブロック型、クシ型、スター型のいずれの形態でもよい。

上述の繰り返し単位（Ａ）を含有する本発明に係わる樹脂（Ｐ）、あるいは繰り返し単位（Ａ）、（Ｂ）を含有する本発明に係わる樹脂（Ｐ）、あるいは繰り返し単位（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）を含有する本発明に係わる樹脂（Ｐ）は、例えば、各構造に対応する不飽和モノマーのラジカル、カチオン、又はアニオン重合により合成することができる。また各構造の前駆体に相当する不飽和モノマーを用いて重合した後に、高分子反応を行うことにより目的とする樹脂を得ることも可能である。

[0160] 本発明に係る樹脂（Ｐ）は、繰り返し単位（Ａ）を０．５～８０モル％、繰り返し単位（Ａ）を３～９０モル％、繰り返し単位（Ｂ）を３～９０モル％有することが好ましい。

[0161] 本発明に係わる樹脂（Ｐ）の分子量は、特に制限されないが、重量平均分子量が１０００～１０００００の範囲であることが好ましく、１５００～７００００の範囲であることがより好ましく、２０００～５００００の範囲であることが特に好ましい。ここで、樹脂の重量平均分子量は、ＧＰＣ（キャリア：ＴＨＦあるいはＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ））によって測定したポリスチレン換算分子量を示す。

また分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は、好ましくは１．００～５．００、より好ましくは１．０３～３．５０であり、更に好ましくは、１．０５～２．５０である。

[0162] また本発明に係わる樹脂の性能を向上させる目的で、耐ドライエッチング性を著しく損なわない範囲で、更に他の重合性モノマー由来の繰り返し単位

を有していてもよい。

その他の重合性モノマー由来の繰り返し単位の樹脂中の含有量としては、全繰り返し単位に対して、一般的に５０モル％以下、好ましくは３０モル％以下である。使用することができるその他の重合性モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を１個有する化合物である。

[0163] 具体的には、（メタ）アクリル酸エステル類としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸アミル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸－ｔ－オクチル、（メタ）アクリル酸２－クロロエチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸フェニルなどが挙げられる。

[0164] （メタ）アクリルアミド類としては、例えば、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－アルキル（メタ）アクリルアミド、（アルキル基としては、炭素原子数１～１０のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ｔ－ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。）、Ｎ－アリール（メタ）アクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、Ｎ，Ｎ－ジアルキル（メタ）アクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数１～１０のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。）、Ｎ，Ｎ－アリール（メタ）アクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基などがある。）、Ｎ－メチル－Ｎ－フェニルアク

リルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチル－Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－２－アセトアミドエチル－Ｎ－アセチルアクリルアミドなどが挙げられる。

[0165] アリル化合物としては、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなどが挙げられる。

[0166] ビニルエーテル類としては、例えば、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、１－メチル－２，２－ジメチルプロピルビニルエーテル、２－エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）、ビニルアリールエーテル（例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル－２，４－ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど）が挙げられる。

[0167] ビニルエステル類としては、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル－β－フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなどが挙げられる。

[0168] スチレン類としては、例えば、スチレン、アルキルスチレン（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、

ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えば、メトキシスチレン、４－メトキシ－３－メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、アルキルカルボニルオキシスチレン（例えば、４－アセトキシスチレン、４－シクロヘキシルカルボニルオキシスチレン）、アリールカルボニルオキシスチレン（例えば、４－フェニルカルボニルオキシスチレン）、ハロゲンスチレン（例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、２－ブロム－４－トリフルオルメチルスチレン、４－フルオル－３－トリフルオルメチルスチレンなど）、シアノスチレン、カルボキシスチレンなどが挙げられる。

[0169] クロトン酸エステル類としては、例えば、クロトン酸アルキル（例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど）が挙げられる。

[0170] イタコン酸ジアルキル類としては、例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなどが挙げられる。

マレイン酸あるいはフマール酸のジアルキルエステル類としては、例えば、ジメチルマレレート、ジブチルフマレートなどが挙げられる。その他にも、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等をあげることができる。また一般に前記本発明にかかわる繰り返し単位と共重合可能である付加重合性不飽和化合物であれば、特に制限されず用いることができる。

[0171] 本発明における樹脂（Ｐ）は、更に、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位（以下、「脂環炭化水素系酸分解性繰り返し単位」ともいう）を有することも好ましい。

[0172] 脂環炭化水素系酸分解性繰り返し単位に含まれるアルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基を有する基等が挙げられる。

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

酸で分解し得る基（酸分解性基）として好ましい基は、これらのアルカリ可溶性基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

酸で脱離する基としては、例えば、－Ｃ（Ｒ$_{36}$）（Ｒ$_{37}$）（Ｒ$_{38}$）、－Ｃ（Ｒ$_{36}$）（Ｒ$_{37}$）（ＯＲ$_{39}$）、－Ｃ（Ｒ$_{01}$）（Ｒ$_{02}$）（ＯＲ$_{39}$）等を挙げることができる。

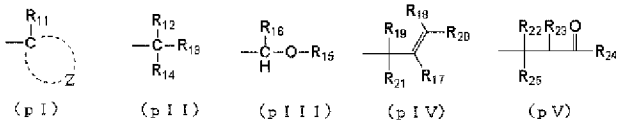
式中、Ｒ$_{36}$～Ｒ$_{39}$は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基表す。Ｒ$_{36}$とＲ$_{37}$とは、互いに結合して環を形成してもよい。

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

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

[0173] 本発明の脂環炭化水素系酸分解性繰り返し単位としては、下記一般式（ｐＩ）～一般式（ｐＶ）で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位及び下記一般式（ＩＩ－ＡＢ）で示される繰り返し単位の群から選択される少なくとも１種を含有する樹脂であることが好ましい。

[0174] [化34]



(pI) (pII) (pIII) (pIV) (pV)

[0175] 一般式（ｐＩ）～（ｐＶ）中、

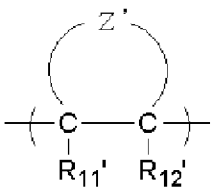
R_{11}は、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基又はｓｅｃ－ブチル基を表し、Ｚは、炭素原子とともにシクロアルキル基を形成するのに必要な原子団を表す。

R_{12}～R_{16}は、各々独立に、炭素数１～４個の、直鎖若しくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、R_{12}～R_{14}のうち少なくとも１つ、若しくはR_{15}、R_{16}のいずれかはシクロアルキル基を表す。

R_{17}～R_{21}は、各々独立に、水素原子、炭素数１～４個の、直鎖若しくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、R_{17}～R_{21}のうち少なくとも１つはシクロアルキル基を表す。また、R_{19}、R_{21}のいずれかは炭素数１～４個の、直鎖若しくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R_{22}～R_{25}は、各々独立に、水素原子、炭素数１～４個の、直鎖若しくは分岐のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。但し、R_{22}～R_{25}のうち少なくとも１つはシクロアルキル基を表す。また、R_{23}とR_{24}は、互いに結合して環を形成していてもよい。

[0176] [化35]



（ＩＩ－ＡＢ）

[0177] 一般式（ＩＩ－ＡＢ）中、

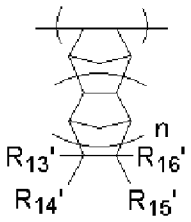
R_{11}’及びR_{12}’は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子又

はアルキル基を表す。

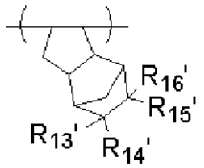
Z’は、結合した２つの炭素原子（Ｃ－Ｃ）を含み、脂環式構造を形成するための原子団を表す。

[0178] また、上記一般式（ＩＩ－ＡＢ）は、下記一般式（ＩＩ－ＡＢ１）又は一般式（ＩＩ－ＡＢ２）であることが更に好ましい。

[0179] [化36]



（ＩＩ－ＡＢ１）



（ＩＩ－ＡＢ２）

[0180] 式（ＩＩ－ＡＢ１）及び（ＩＩ－ＡＢ２）中、

R_{13}’～R_{16}’は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、－ＣＯＯＨ、－ＣＯＯR_5、酸の作用により分解する基、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－Ａ’－R_{17}’、アルキル基あるいはシクロアルキル基を表す。R_{13}’～R_{16}’のうち少なくとも２つが結合して環を形成してもよい。

ここで、R_5は、アルキル基、シクロアルキル基又はラクトン構造を有する基を表す。

Ｘは、酸素原子、硫黄原子、－ＮＨ－、－ＮＨＳＯ$_2$－又は－ＮＨＳＯ$_2$ＮＨ－を表す。

Ａ’は、単結合又は２価の連結基を表す。

R_{17}’は、－ＣＯＯＨ、－ＣＯＯR_5、－ＣＮ、水酸基、アルコキシ基、－ＣＯ－ＮＨ－R_6、－ＣＯ－ＮＨ－ＳＯ$_2$－R_6又はラクトン構造を有する基を表す。

R_6は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

ｎは、０又は１を表す。

[0181] 一般式（ｐＩ）～（ｐＶ）において、R_{12}～R_{25}におけるアルキル基とし

ては、１～４個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐のアルキル基を表す。

[0182] R_{11}～R_{25}におけるシクロアルキル基或いはＺと炭素原子が形成するシクロアルキル基は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数５以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は６～３０個が好ましく、特に炭素数７～２５個が好ましい。これらのシクロアルキル基は置換基を有していてもよい。

[0183] 好ましいシクロアルキル基としては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、ノルボルニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、テトラシクロドデカニル基、トリシクロデカニル基を挙げることができる。

[0184] これらのアルキル基、シクロアルキル基の更なる置換基としては、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）、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（炭素数２～６）が挙げられる。上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基等が、更に有していてもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。

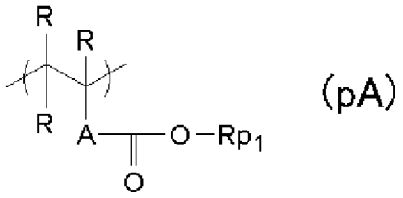
[0185] 上記樹脂における一般式（ｐＩ）～（ｐＶ）で示される構造は、アルカリ可溶性基の保護に使用することができる。アルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。

[0186] 具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基の水素原子が一般式（ｐＩ）～（ｐＶ）で表される構造で置換された構造などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基の水素原子が一般式（ｐＩ）～（ｐＶ）で表される構造で置換された構造である。

[0187] 一般式（ｐＩ）～（ｐＶ）で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（ｐＡ）で示される繰り返し単

位が好ましい。

[0188] [化37]



(pA)

[0189] ここで、Ｒは、水素原子、ハロゲン原子又は１～４個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐のアルキル基を表す。複数のＲは、各々同じでも異なっていてもよい。

Ａは、単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは２つ以上の基の組み合わせを表す。好ましくは単結合である。

Rp_1は、上記式（ｐＩ）～（ｐＶ）のいずれかの基を表す。

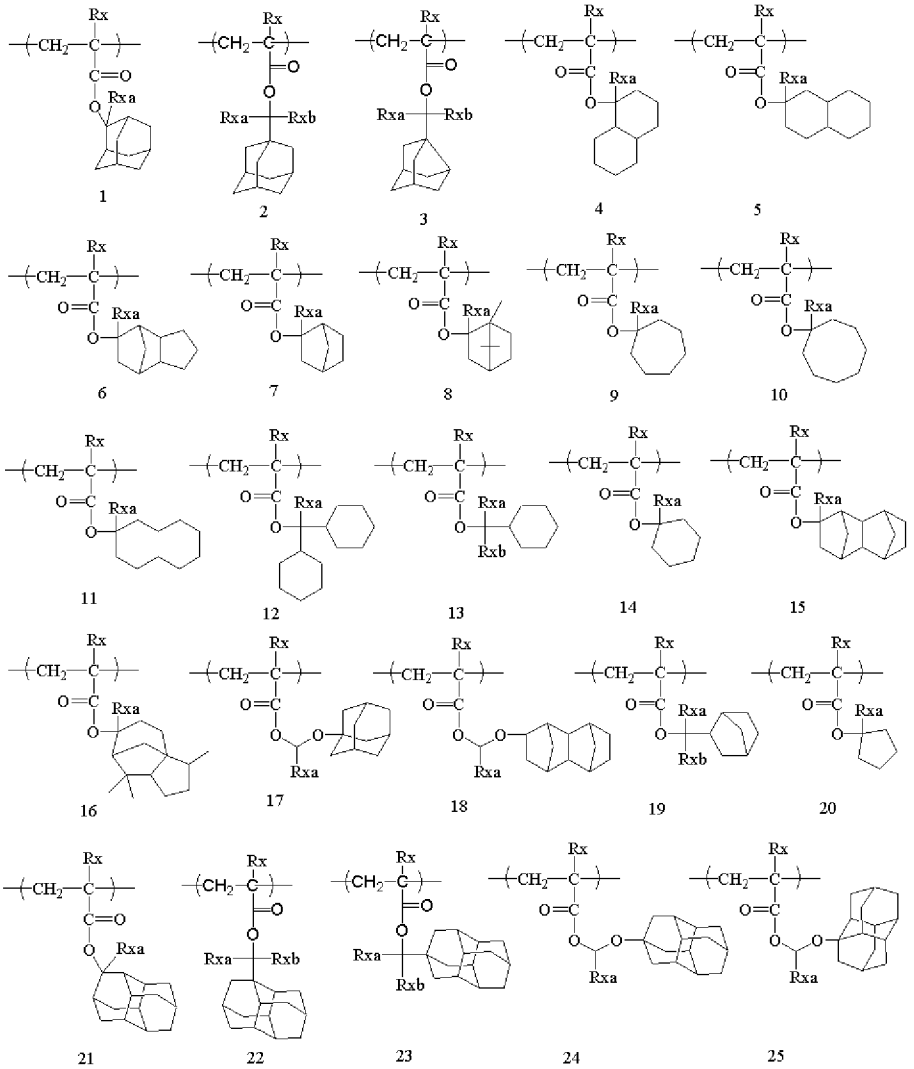
[0190] 一般式（ｐＡ）で表される繰り返し単位は、特に好ましくは、２－アルキル－２－アダマンチル（メタ）アクリレート、ジアルキル（１－アダマンチル）メチル（メタ）アクリレートによる繰り返し単位である。

[0191] 以下、一般式（ｐＡ）で示される繰り返し単位の具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

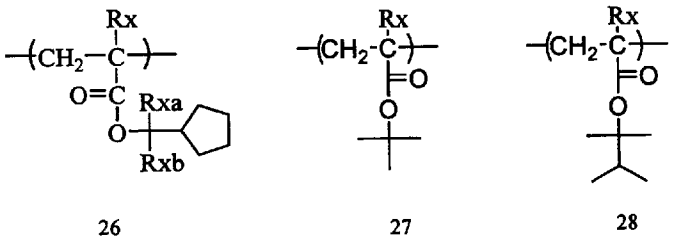
[0192]

[化38]

(式中Ｒｘは H、ＣＨ３、ＣＨ２ＯＨ、Ｒｘａ，Ｒｘｂはそれぞれ炭素数１～４のアルキル基)



[0193] [化39]



[0194] 前記一般式（ＩＩ－ＡＢ）、R_{11}’、R_{12}’におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

[0195] 上記R_{11}’、R_{12}’におけるアルキル基としては、炭素数１～１０個の直

鎖状あるいは分岐状アルキル基が挙げられる。

[0196] 上記Ｚ’の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。

[0197] 形成される脂環式炭化水素の骨格としては、一般式（ｐＩ）～（ｐＶ）に於けるR_{12}～R_{25}の脂環式炭化水素基と同様のものが挙げられる。

[0198] 上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、前記一般式（ＩＩ－ＡＢ１）あるいは（ＩＩ－ＡＢ２）中のR_{13}’～R_{16}’を挙げることができる。

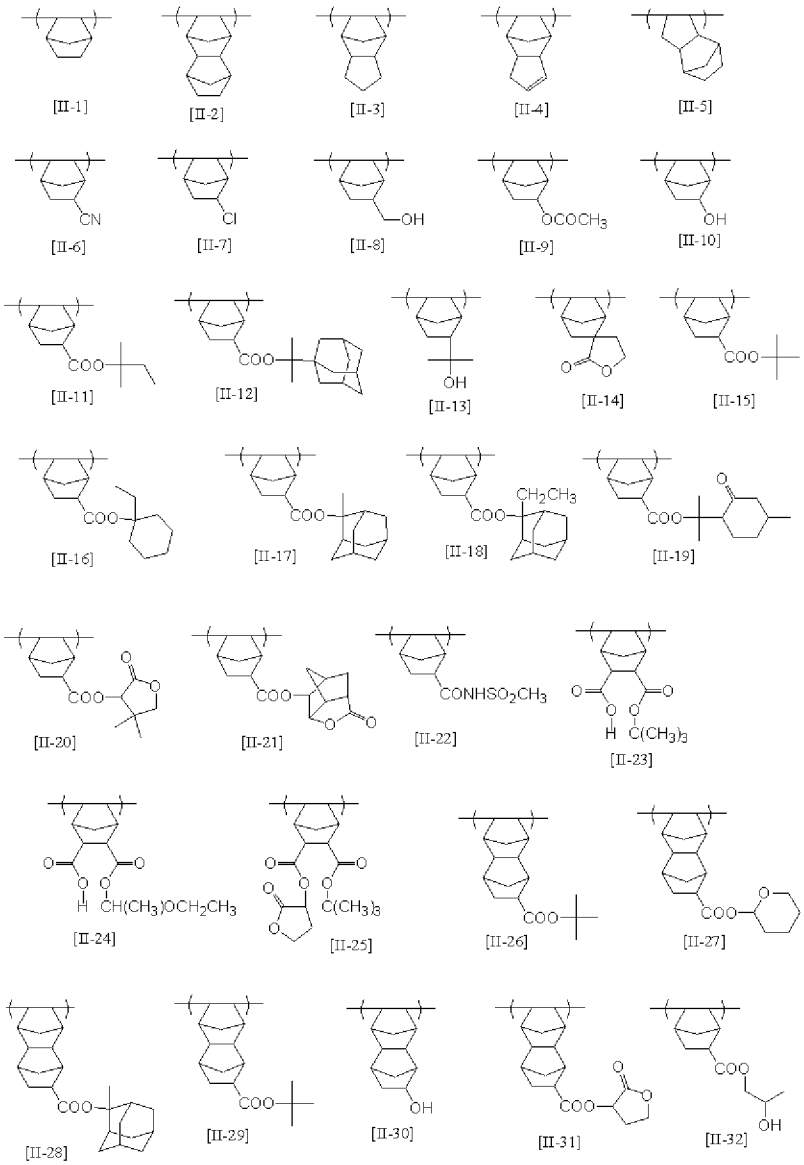
[0199] 本発明に係る脂環炭化水素系酸分解性繰り返し単位においては、酸の作用により分解する基は、前記一般式（ｐＩ）～一般式（ｐＶ）で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位、一般式（ＩＩ－ＡＢ）で表される繰り返し単位、及び後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも１種の繰り返し単位に含有することができる。酸の作用により分解する基は、一般式（ｐＩ）～一般式（ｐＶ）で示される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位に含まれることが好ましい。

[0200] 上記一般式（ＩＩ－ＡＢ１）あるいは一般式（ＩＩ－ＡＢ２）におけるR_{13}’～R_{16}’の各種置換基は、上記一般式（ＩＩ－ＡＢ）における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団Ｚの置換基ともなり得る。

[0201] 上記一般式（ＩＩ－ＡＢ１）あるいは一般式（ＩＩ－ＡＢ２）で表される繰り返し単位として、下記具体例が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されない。

[0202]

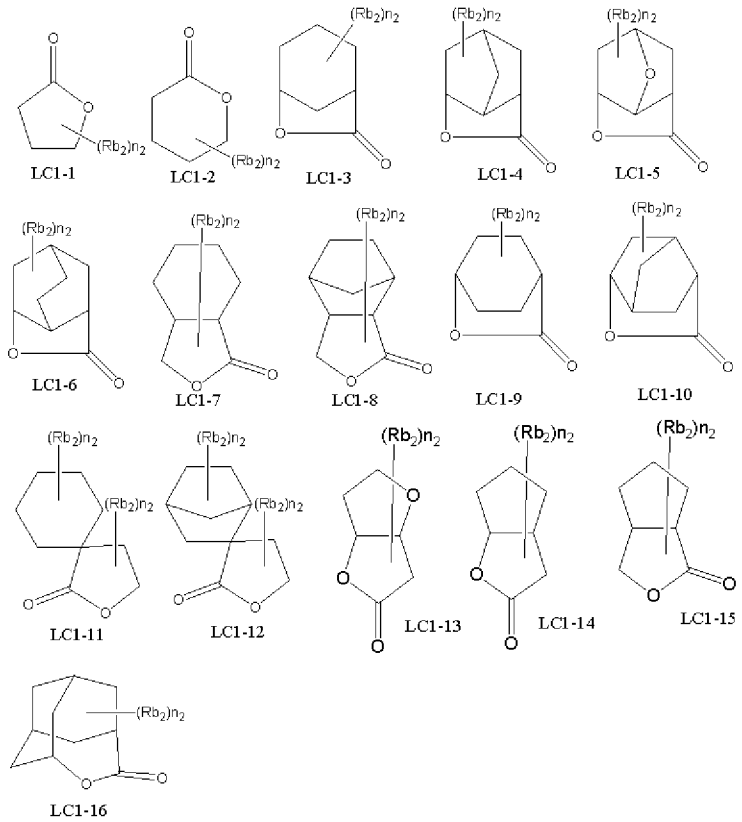
[化40]



[0203] 本発明の樹脂（Ｐ）は、ラクトン基を有することが好ましい。ラクトン基としては、ラクトン構造を含有していればいずれの基でも用いることができるが、好ましくは５～７員環ラクトン構造を含有する基であり、５～７員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。樹脂（Ｐ）は、ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有することが好ましく、下記一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１６）のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造を有する基が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては一般式（ＬＣ１－

１）、（ＬＣ１－４）、（ＬＣ１－５）、（ＬＣ１－６）、（ＬＣ１－１３）、（ＬＣ１－１４）で表される基であり、特定のラクトン構造を用いることでラインエッジラフネス、現像欠陥が良好になる。

[0204] [化41]

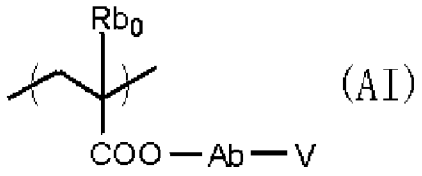


[0205] ラクトン構造部分は、置換基（Ｒｂ$_2$）を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基（Ｒｂ$_2$）としては、炭素数１～８のアルキル基、炭素数４～７のシクロアルキル基、炭素数１～８のアルコキシ基、炭素数１～８のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。ｎ２は、０～４の整数を表す。ｎ２が２以上の時、複数存在するＲｂ$_2$は、同一でも異なっていてもよく、また、複数存在するＲｂ$_2$同士が結合して環を形成してもよい。

[0206] 一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１６）のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、上記一般式（ＩＩ－ＡＢ１）又は（ＩＩ－ＡＢ２）中のＲ$_{13}$’～Ｒ$_{16}$’のうち少なくとも１つが一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１６）で表される基を有するもの（例えば－Ｃ

ＯＯＲ$_5$のＲ$_5$が一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１６）で表される基を表す）、又は下記一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

[0207] [化42]



(AI)

[0208] 一般式（ＡＩ）中、

Ｒ$_{b0}$は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数１～４のアルキル基を表す。

Ｒ$_{b0}$のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。

Ｒ$_{b0}$のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。

Ｒ$_{b0}$は、水素原子又はメチル基が好ましい。

Ａ$_b$は、単結合、アルキレン基、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する２価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、又はこれらを組み合わせた２価の基を表す。好ましくは、単結合、－Ａｂ$_1$－ＣＯ$_2$－で表される連結基である。Ａｂ$_1$は、直鎖、分岐アルキレン基、単環又は多環のシクロアルキレン基であり、好ましくは、メチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、ノルボルニレン基である。

Ｖは、一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１６）のうちのいずれかで示される基を表す。

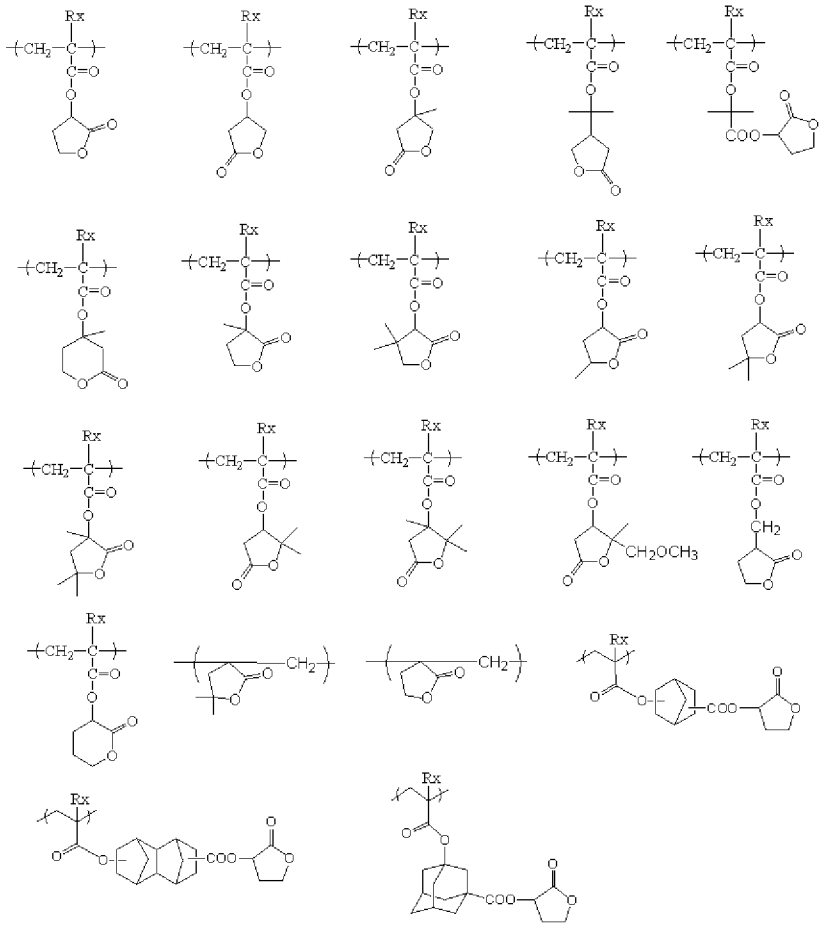
[0209] ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位は通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、１種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体混合して用いてもよい。１種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度（ｅｅ）が９０以上のものが好ましく、より

好ましくは９５以上である。

[0210] ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0211] [化43]

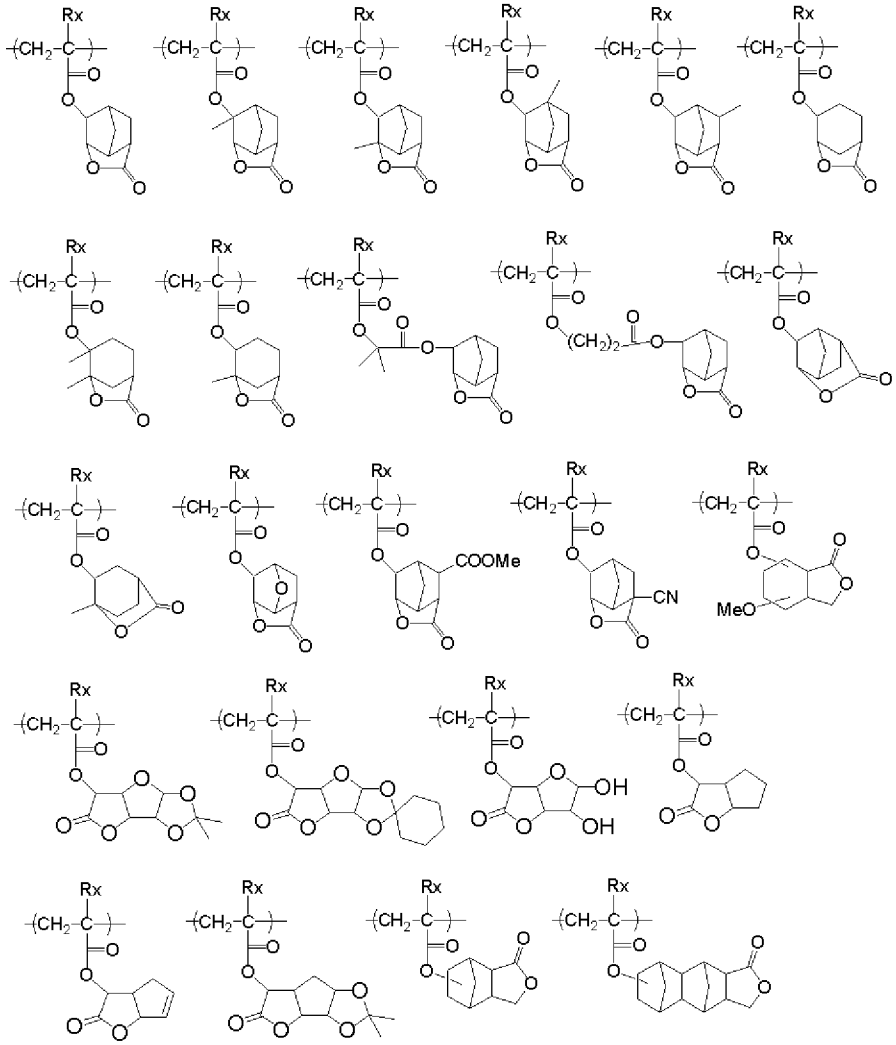
(式中Ｒｘは Ｈ、ＣＨ３、ＣＨ２ＯＨ、またはＣＦ３)



[0212]

[化44]

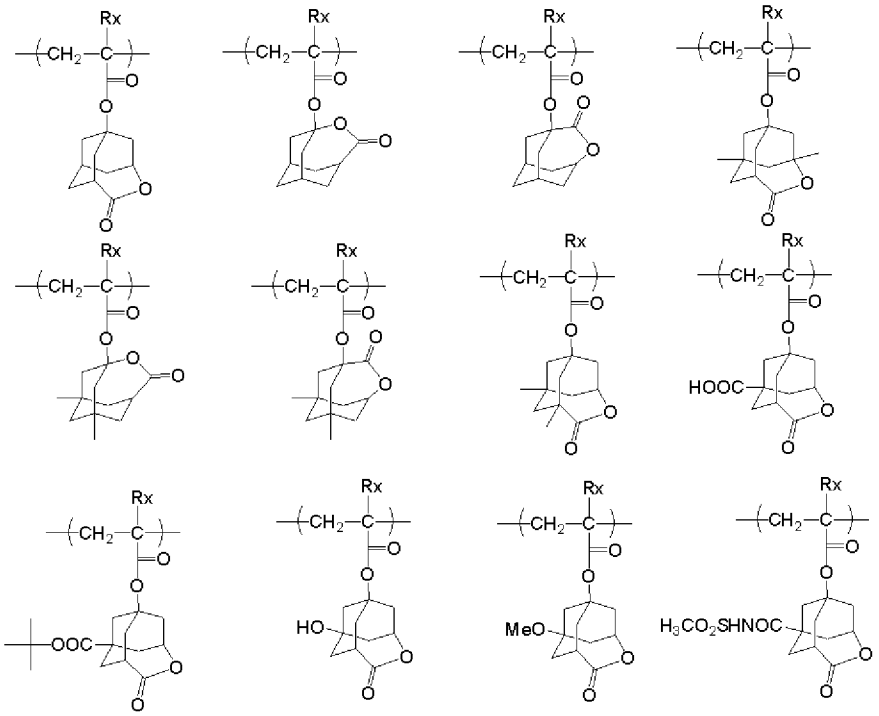
(式中Ｒｘは Ｈ、ＣＨ３、ＣＨ２ＯＨ、またはＣＦ３)



[0213]

[化45]

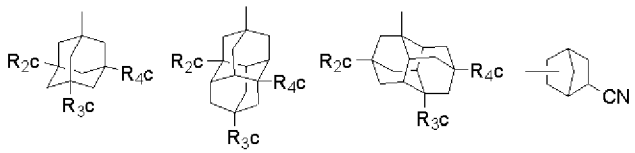
(式中Ｒｘは Ｈ、ＣＨ３、ＣＨ２ＯＨ、またはＣＦ３)



[0214] 本発明の樹脂（Ｐ）は、極性基を有する有機基を含有する繰り返し単位、特に、極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位を有していることが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。極性基で置換された脂環炭化水素構造の脂環炭化水素構造としてはアダマンチル基、ジアマンチル基、ノルボルナン基が好ましい。極性基としては水酸基、シアノ基が好ましい。

極性基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式（ＶＩＩａ）～（ＶＩＩｄ）で表される部分構造が好ましい。

[0215] [化46]



（ＶＩＩａ） （ＶＩＩｂ） （ＶＩＩｃ） （ＶＩＩｄ）

[0216] 一般式（ＶＩＩａ）～（ＶＩＩｃ）中、

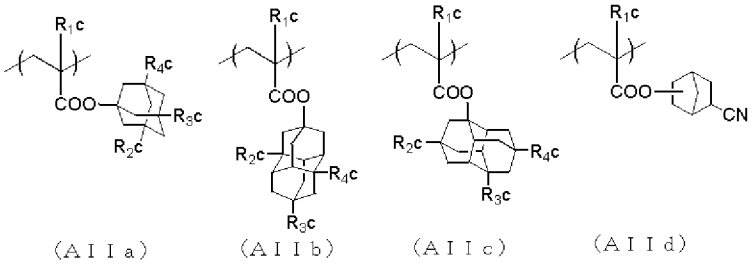
Ｒ２ｃ～Ｒ４ｃは、各々独立に、水素原子又は水酸基、シアノ基を表す。ただ

し、R_{2c}～R_{4c}のうち少なくとも１つは水酸基、シアノ基を表す。好ましくはR_{2c}～R_{4c}のうち１つ又は２つが水酸基で残りが水素原子である。

一般式（ＶＩＩａ）において、更に好ましくはR_{2c}～R_{4c}のうち２つが水酸基で残りが水素原子である。

[0217] 一般式（ＶＩＩａ）～（ＶＩＩｄ）で表される基を有する繰り返し単位としては、上記一般式（ＩＩ－ＡＢ１）又は（ＩＩ－ＡＢ２）中のR_{13}’～R_{16}’のうち少なくとも１つが上記一般式（ＶＩＩ）で表される基を有するもの（例えば、－ＣＯＯR_5におけるR_5が一般式（ＶＩＩａ）～（ＶＩＩｄ）で表される基を表す）、又は下記一般式（ＡＩＩａ）～（ＡＩＩｄ）で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

[0218] [化47]



[0219] 一般式（ＡＩＩａ）～（ＡＩＩｄ）中、

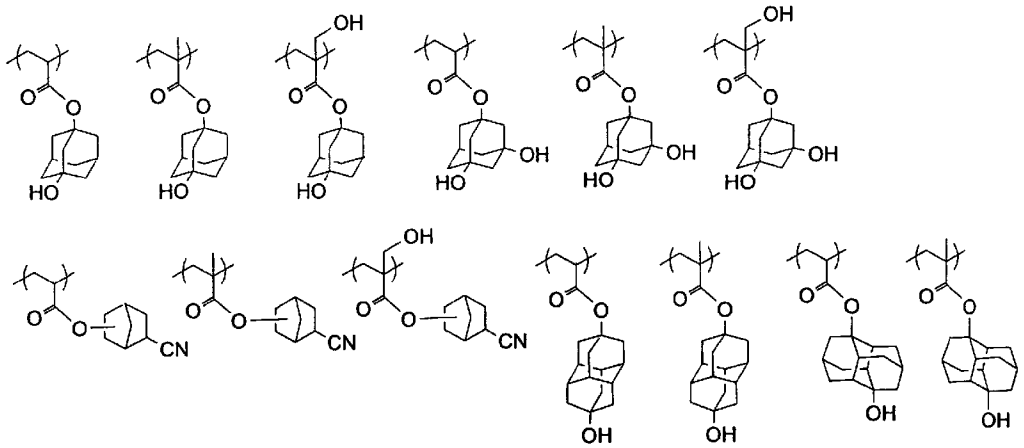
R_{1c}は、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基、ヒドロキメチル基を表す。

R_{2c}～R_{4c}は、一般式（ＶＩＩａ）～（ＶＩＩｃ）におけるR_{2c}～R_{4c}と同義である。

[0220] 一般式（ＡＩＩａ）～（ＡＩＩｄ）で表される構造を有する繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

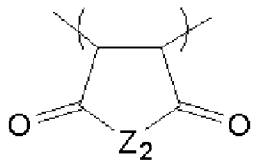
[0221]

[化48]



[0222] 本発明の樹脂（Ｐ）は、下記一般式（ＶＩＩＩ）で表される繰り返し単位を有してもよい。

[0223] [化49]



(VIII)

[0224] 上記一般式（ＶＩＩＩ）に於いて、

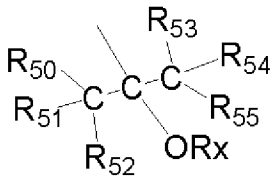
Z_2は、－Ｏ－又は－Ｎ（R_{41}）－を表す。R_{41}は、水素原子、水酸基、アルキル基又は－ＯＳＯ$_2$－R_{42}を表す。R_{42}は、アルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。R_{41}及びR_{42}のアルキル基は、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）等で置換されていてもよい。

[0225] 本発明の樹脂（Ｐ）は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有することが好ましく、カルボキシル基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。これを含有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。カルボキシル基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接カルボキシル基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にカルボキシル基が結合している繰り返し単位、更にはアルカリ可溶性基を有する重合開始剤

や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましく、連結基は単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

[0226] 本発明の樹脂（Ｐ）は、更に一般式（Ｆ１）で表される基を１～３個有する繰り返し単位を有していてもよい。これによりラインエッジラフネス性能が向上する。

[0227] [化50]



(F1)

[0228] 一般式（Ｆ１）中、

R_{50}～R_{55}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、R_{50}～R_{55}の内、少なくとも１つは、フッ素原子又は少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

Ｒｘは、水素原子又は有機基（好ましくは酸分解性保護基、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基）を表す。

[0229] R_{50}～R_{55}のアルキル基は、フッ素原子等のハロゲン原子、シアノ基等で置換されていてもよく、好ましくは炭素数１～３のアルキル基、例えば、メチル基、トリフルオロメチル基を挙げることができる。

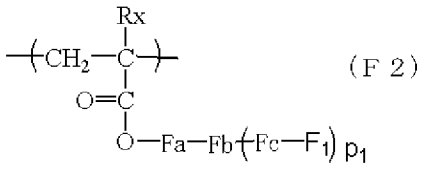
R_{50}～R_{55}は、すべてフッ素原子であることが好ましい。

[0230] Ｒｘが表わす有機基としては、酸分解性保護基、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルメチル基、アルコキシメチル基、１－アルコキシエチル基が好ましい。

[0231] 一般式（Ｆ１）で表される基を有する繰り返し単位として好ましくは下記一般式（Ｆ２）で表される繰り返し単位である。

[0232]

[化51]



（Ｆ２）

[0233] 一般式（Ｆ２）中、

Ｒｘは、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数１～４のアルキル基を表す。Ｒｘのアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。

Ｆａは、単結合、直鎖又は分岐のアルキレン基（好ましくは単結合）を表す。

Ｆｂは、単環又は多環の環状炭化水素基を表す。

Ｆｃは、単結合、直鎖又は分岐のアルキレン基（好ましくは単結合、メチレン基）を表す。

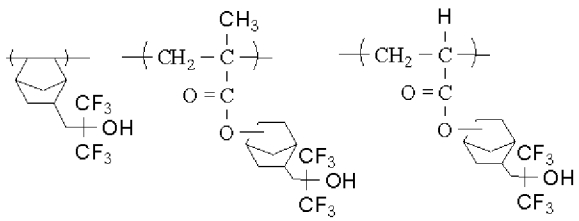
F_1は、一般式（Ｆ１）で表される基を表す。

P_1は、１～３を表す。

Ｆｂにおける環状炭化水素基としてはシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、ノルボルニレン基が好ましい。

[0234] 一般式（Ｆ１）で表される基を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0235] [化52]



[0236] 本発明の樹脂（Ｐ）は、更に脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を含有してもよい。これにより液浸露光時にレジスト膜から液浸液への低分子成分の溶出が低減できる。このような繰り返し単位として、例えば１－アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メ

タ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0237] 本発明の樹脂（Ｐ）は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を含有することができる。

[0238] このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0239] これにより、樹脂（Ｐ）に要求される性能、特に、（１）塗布溶剤に対する溶解性、（２）製膜性（ガラス転移温度）、（３）ポジ型現像液及び有機溶剤を含む現像液に対する溶解性、（４）膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、（５）未露光部の基板への密着性、（６）ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。

[0240] このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を１個有する化合物等を挙げることができる。

[0241] その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

[0242] 樹脂（Ｐ）において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

[0243] 本発明の樹脂（Ｐ）の好ましい態様としては、以下のものが挙げられる。

（１） 上記一般式（ｐＩ）～（ｐＶ）で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位を含有するもの（側鎖型）。

好ましくは（ｐＩ）～（ｐＶ）の構造を有する（メタ）アクリレート繰り返し単位を含有するもの。

（２）　一般式（ＩＩ－ＡＢ）で表される繰り返し単位を含有するもの（主鎖型）。

但し、（２）においては例えば、更に以下のものが挙げられる。

（３）　一般式（ＩＩ－ＡＢ）で表される繰り返し単位、無水マレイン酸誘導体及び（メタ）アクリレート構造を有するもの（ハイブリッド型）。

[0244] 樹脂（Ｐ）中、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中１０～６０モル％が好ましく、より好ましくは２０～５０モル％、更に好ましくは２５～４０モル％である。

[0245] 樹脂（Ｐ）中、一般式（ｐＩ）～（ｐＶ）で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中２０～７０モル％が好ましく、より好ましくは２０～５０モル％、更に好ましくは２５～４０モル％である。

[0246] 樹脂（Ｐ）中、一般式（ＩＩ－ＡＢ）で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中１０～６０モル％が好ましく、より好ましくは１５～５５モル％、更に好ましくは２０～５０モル％である。

[0247] 樹脂（Ｐ）中、ラクトン環を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中１０～７０モル％が好ましく、より好ましくは２０～６０モル％、更に好ましくは２５～４０モル％である。

樹脂（Ｐ）中、極性基を有する有機基を有する繰り返し単位の含有量は、全繰り返し構造単位中１～４０モル％が好ましく、より好ましくは５～３０モル％、更に好ましくは５～２０モル％である。

[0248] また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式（ｐＩ）～（ｐＶ）で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し構造単位と上記一般式（ＩＩ－ＡＢ）で表される繰り返し単位の合計した総モル数に対して９９モル％以下が好ましく、より好ましくは９０モル％以下、更に好ましくは８０モル％以下である。

[0249] 本発明に用いる樹脂（Ｐ）として好ましくは、繰り返し単位のすべてが（

メタ）アクリレート系繰り返し単位で構成されたものである。この場合、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位、繰り返し単位のすべてがアクリレート系繰り返し単位、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位／アクリレート系繰り返し単位の混合のいずれのものでも用いることができるが、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の５０ｍｏｌ％以下であることが好ましい。

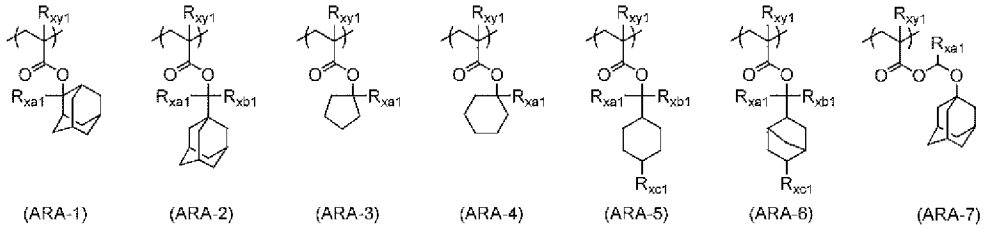
[0250] 樹脂（Ｐ）は、少なくとも、ラクトン環を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位、水酸基及びシアノ基の少なくともいずれかで置換された有機基を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位、並びに、酸分解性基を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位の３種類の繰り返し単位を有する共重合体であることが好ましい。

[0251] 好ましくは一般式（ｐＩ）～（ｐＶ）で表される脂環式炭化水素を含む部分構造を有する繰り返し単位２０～５０モル％、ラクトン構造を有する繰り返し単位２０～５０モル％、極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位５～３０％含有する３元共重合ポリマー、又は更にその他の繰り返し単位を０～２０％含む４元共重合ポリマーである。

[0252] 特に好ましい樹脂としては、下記一般式（ＡＲＡ－１）～（ＡＲＡ－７）で表される酸分解性基を有する繰り返し単位２０～５０モル％、下記一般式（ＡＲＬ－１）～（ＡＲＬ－７）で表されるラクトン基を有する繰り返し単位２０～５０モル％、下記一般式（ＡＲＨ－１）～（ＡＲＨ－３）で表される極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位５～３０モル％含有する３元共重合ポリマー、又は更にカルボキシル基、あるいは一般式（Ｆ１）で表される構造を有する繰り返し単位、又は脂環炭化水素構造を有し酸分解性を示さない繰り返し単位を５～２０モル％含む４元共重合ポリマーである。

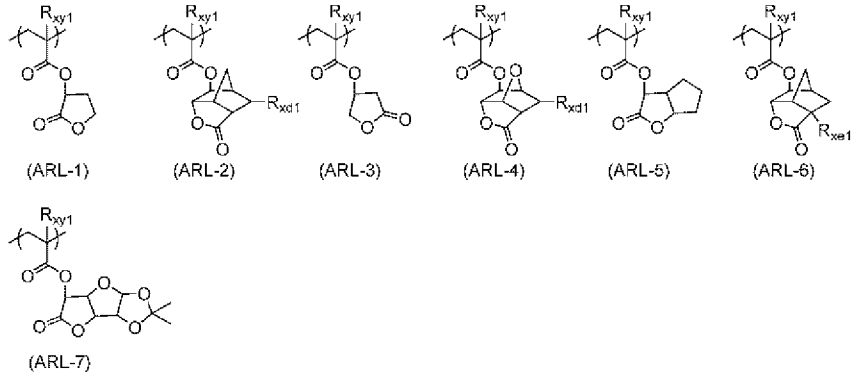
[0253] （式中、Rxy_1は、水素原子又はメチル基を表し、Rxa_1及びRxb_1は、各々独立に、メチル基又はエチル基を表し、Rxc_1は、水素原子又はメチル基を表す。）

[0254] [化53]



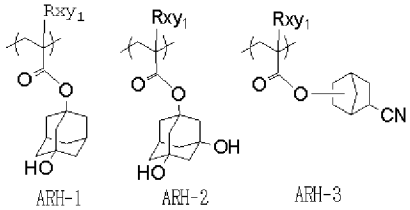
[0255] （式中、Ｒｘｙ$_1$は水素原子又はメチル基を、Ｒｘｄ$_1$は水素原子又はメチル基を、Ｒｘｅ$_1$はトリフルオロメチル基、水酸基、シアノ基を表す。）

[0256] [化54]



[0257] （式中、Ｒｘｙ$_1$は水素原子又はメチル基を表す。）

[0258] [化55]



[0259] 本発明に用いる樹脂（Ｐ）は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を１～１０時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセト

アミドなどのアミド溶剤、更には後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンのような本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明のレジスト組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

[0260] 重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は５～５０質量％であり、好ましくは１０～３０質量％である。反応温度は、通常１０℃～１５０℃であり、好ましくは３０℃～１２０℃、更に好ましくは６０～１００℃である。

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

[0261] 本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、ＧＰＣ法によりポリスチレン換算値として、好ましくは１，０００～２００，０００であり、更に好ましくは１，０００～２０，０００、最も好ましくは１，０００～１５，０００である。重量平均分子量を、１，０００～２００，０００とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、かつ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化することを防ぐことができる。

分散度（分子量分布）は、通常１～５であり、好ましくは１～３、更に好ましくは１．２～３．０、特に好ましくは１．２～２．０の範囲のものが使用される。分散度の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、かつレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

[0262] 本発明の樹脂（Ｐ）は、１種類単独で、又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。樹脂（Ｐ）の含有率は、本発明の感活性光線性又は感放射性樹脂組成物中の全固形分を基準にして、３０～１００質量％が好ましく、５０～１００質量％がより好ましく、７０～１００質量％が特に好ましい。

[0263] 本発明の樹脂（Ｐ）、より好ましくは本発明の感活性光線性又は感放射性樹脂組成物中には、保護膜組成物との相溶性の観点から、フッ素原子及び珪素原子を含有しないことが好ましい。

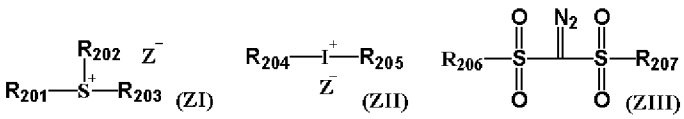
[0264] 〔２〕（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物

本発明の感活性光線性又は感放射性樹脂組成物は、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物（以下、「酸発生剤」ともいう）を含有する。

酸発生剤としては、公知のものであれば特に限定されないが、活性光線又は放射線の照射により、有機酸、例えば、スルホン酸、ビス（アルキルスルホニル）イミド、又はトリス（アルキルスルホニル）メチドの少なくともいずれかを発生する化合物が好ましい。

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

[0265] [化56]



[0266] 上記一般式（ＺＩ）において、

Ｒ２０１、Ｒ２０２及びＲ２０３は、各々独立に、有機基を表す。

Ｒ２０１、Ｒ２０２及びＲ２０３としての有機基の炭素数は、一般的に１～３０、

好ましくは１～２０である。

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

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

[0267] 非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン（脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなど）、カルボン酸アニオン（脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなど）、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオン等を挙げられる。

[0268] 脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数１～３０の直鎖又は分岐のアルキル基及び炭素数３～３０のシクロアルキル基が挙げられる。

[0269] 芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、好ましくは炭素数６～１４のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

[0270] 上記で挙げたアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。この具体例としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～１５）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～１５）、アリール基（好ましくは炭素数６～１４）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数２～７）、アシル基（好ましくは炭素数２～１２）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数２～７）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数１～１５）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数

１～１５）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数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、置換基として更にアルキル基（好ましくは炭素数１～１５）を挙げることができる。

[0271] 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。

[0272] 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。

[0273] ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンにおけるアルキル基は、炭素数１～５のアルキル基が好ましい。これらのアルキル基の置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基等を挙げることができ、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

また、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンにおけるアルキル基は、互いに結合して環構造を形成してもよい。これにより、酸強度が増加する。

[0274] その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐（例えば、PF_6^-）、弗素化硼素（例えば、BF_4^-）、弗素化アンチモン（例えば、SbF_6^-）等を挙げることができる。

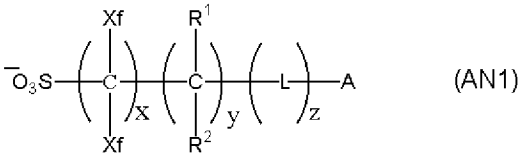
[0275] 非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくともα位がフッ素原子で

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

[0276] 酸強度の観点からは、発生酸のｐＫａが－１以下であることが、感度向上のために好ましい。

[0277] また、非求核性アニオンとしては、以下の一般式（ＡＮ１）で表されるアニオンも好ましい態様として挙げられる。

[0278] [化57]



(AN1)

[0279] 式中、

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

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

Ｌは、二価の連結基を表し、複数存在する場合のＬは同一でも異なっていてもよい。

Ａは、環状の有機基を表す。

ｘは１～２０の整数を表し、ｙは０～１０の整数を表し、ｚは０～１０の

整数を表す。

[0280] 一般式（ＡＮ１）について、更に詳細に説明する。

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

Ｘｆとして好ましくは、フッ素原子又は炭素数１～４のパーフルオロアルキル基である。Ｘｆの具体的としては、フッ素原子、CF_3、C_2F_5、C_3F_7、C_4F_9、CH_2CF_3、$CH_2CH_2CF_3$、$CH_2C_2F_5$、$CH_2CH_2C_2F_5$、$CH_2C_3F_7$、$CH_2CH_2C_3F_7$、$CH_2C_4F_9$、$CH_2CH_2C_4F_9$が挙げられ、中でもフッ素原子、CF_3が好ましい。特に、双方のＸｆがフッ素原子であることが好ましい。

[0281] R^1、R^2のアルキル基は、置換基（好ましくはフッ素原子）を有していてもよく、炭素数１～４のものが好ましい。更に好ましくは炭素数１～４のパーフルオロアルキル基である。R^1、R^2の置換基を有するアルキル基の具体例としては、CF_3、C_2F_5、C_3F_7、C_4F_9、C_5F_{11}、C_6F_{13}、C_7F_{15}、C_8F_{17}、CH_2CF_3、$CH_2CH_2CF_3$、$CH_2C_2F_5$、$CH_2CH_2C_2F_5$、$CH_2C_3F_7$、$CH_2CH_2C_3F_7$、$CH_2C_4F_9$、$CH_2CH_2C_4F_9$が挙げられ、中でもCF_3が好ましい。

R^1、R^2としては、好ましくはフッ素原子又はCF_3である。

[0282] ｘは１～１０が好ましく、１～５がより好ましい。

ｙは０～４が好ましく、０がより好ましい。

ｚは０～５が好ましく、０～３がより好ましい。

Ｌの２価の連結基としては特に限定されず、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、$-SO_2-$、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基又はこれらの複数が連結した連結基などを挙げることができ、総炭素数１２以下の連結基が好ましい。このなかでも－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－ＣＯ－、－Ｏ－が好ましく、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－が

より好ましい。

[0283] Ａの環状の有機基としては、環状構造を有するものであれば特に限定されず、脂環基、アリール基、複素環基（芳香族性を有するものだけでなく、芳香族性を有さないものも含む）等が挙げられる。

脂環基としては、単環でも多環でもよく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基等の炭素数７以上のかさ高い構造を有する脂環基が、露光後加熱工程での膜中拡散性を抑制でき、ＭＥＥＦ向上の観点から好ましい。

アリール基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナンスレン環、アントラセン環が挙げられる。

複素環基としては、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、ピリジン環由来のものが挙げられる。中でもフラン環、チオフェン環、ピリジン環由来のものが好ましい。

[0284] また、環状の有機基としては、ラクトン構造も挙げることができ、具体例としては、前述の樹脂（Ａ）が有していてもよい一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）で表されるラクトン構造を挙げることができる。

[0285] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、アルキル基（直鎖、分岐、環状のいずれであっても良く、炭素数１～１２が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれであっても良く、炭素数３～２０が好ましい）、アリール基（炭素数６～１４が好ましい）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、スルホン酸エステル基等が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）

はカルボニル炭素であっても良い。

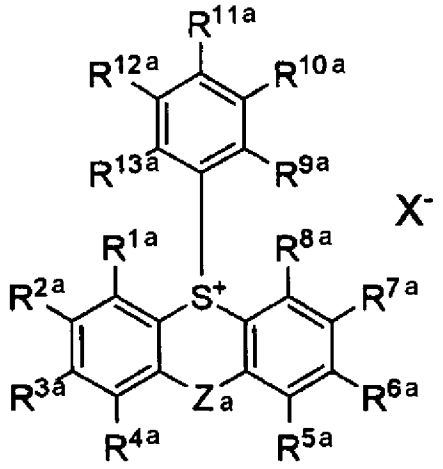
[0286] R_{201}、R_{202}及びR_{203}の有機基としては、アリール基、アルキル基、シクロアルキル基などが挙げられる。

R_{201}、R_{202}及びR_{203}のうち、少なくとも１つがアリール基であることが好ましく、三つ全てがアリール基であることがより好ましい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの他に、インドール残基、ピロール残基などのヘテロアリール基も可能である。R_{201}～R_{203}のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数１～１０の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくはメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基等を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等を挙げることができる。これらの基は更に置換基を有していてもよい。その置換基としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～１５）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～１５）、アリール基（好ましくは炭素数６～１４）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数２～７）、アシル基（好ましくは炭素数２～１２）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数２～７）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0287] また、R_{201}～R_{203}のうち２つが結合して環構造を形成する場合、以下の一般式（Ａ１）で表される構造であることが好ましい。

[0288]

[化58]



(A1)

[0289] 一般式（Ａ１）中、

Ｒ^{1a}～Ｒ^{13a}は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

Ｒ^{1a}～Ｒ^{13a}のうち、１～３つが水素原子でないことが好ましく、Ｒ^{9a}～Ｒ^{13a}のいずれか１つが水素原子でないことがより好ましい。

Ｚａは、単結合又は２価の連結基である。

Ｘ$^{-}$は、一般式（ＺＩ）におけるＺ$^{-}$と同義である。

[0290] Ｒ^{1a}～Ｒ^{13a}が水素原子でない場合の具体例としては、ハロゲン原子、直鎖、分岐、環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキ

シ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基（－Ｂ（ＯＨ）$_2$）、ホスファト基（－ＯＰＯ（ＯＨ）$_2$）、スルファト基（－ＯＳＯ$_3$Ｈ）、その他の公知の置換基が例として挙げられる。

Ｒ^{1a}～Ｒ^{13a}が水素原子でない場合としては、水酸基で置換された直鎖、分岐、環状のアルキル基であることが好ましい。

[0291] Ｚａの２価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基、スルホニルアミド基、エーテル結合、チオエーテル結合、アミノ基、ジスルフィド基、－（ＣＨ$_2$）$_n$－ＣＯ－、－（ＣＨ$_2$）$_n$－ＳＯ$_2$－、－ＣＨ＝ＣＨ－、アミノカルボニルアミノ基、アミノスルホニルアミノ基等が挙げられる（ｎは１～３の整数）。

[0292] なお、Ｒ$_{201}$、Ｒ$_{202}$及びＲ$_{203}$のうち、少なくとも１つがアリール基でない場合の好ましい構造としては、特開２００４－２３３６６１号公報の段落００４７，００４８、特開２００３－３５９４８号公報の段落００４０～００４６、米国特許出願公開第２００３／０２２４２８８Ａ１号明細書に式（Ｉ－１）～（Ｉ－７０）として例示されている化合物、米国特許出願公開第２００３／００７７５４０Ａ１号明細書に式（ＩＡ－１）～（ＩＡ－５４）、式（ＩＢ－１）～（ＩＢ－２４）として例示されている化合物等のカチオン構造を挙げることができる。

[0293] 一般式（ＺＩＩ）、（ＺＩＩＩ）中、

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

[0294] Ｒ$_{204}$～Ｒ$_{207}$のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基としては、前述の化合物（ＺＩ）におけるＲ$_{201}$～Ｒ$_{203}$のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基として説明したアリール基と同様である。

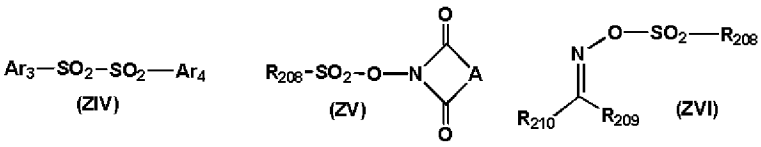
Ｒ$_{204}$～Ｒ$_{207}$のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としても、前述の化合物（ＺＩ）におけるＲ$_2$

$_{01}$～R_{203}のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよいものが挙げられる。

[0295] Z^-は、非求核性アニオンを表し、一般式（ＺＩ）に於けるZ^-の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

[0296] 酸発生剤として、更に、下記一般式（ＺＩＶ）、（ＺＶ）、（ＺＶＩ）で表される化合物も挙げられる。

[0297] [化59]



[0298] 一般式（ＺＩＶ）～（ＺＶＩ）中、

Ar_3及びAr_4は、各々独立に、アリール基を表す。

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

Ａは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

Ar_3、Ar_4、R_{208}、R_{209}及びR_{210}のアリール基の具体例としては、上記一般式（ＺＩ）におけるR_{201}、R_{202}及びR_{203}としてのアリール基の具体例と同様のものを挙げることができる。

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

Ａのアルキレン基としては、炭素数１～１２のアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基など）を、Ａのアルケニレン基としては、炭素数２～１２のアルケニレン基（例えば、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基など）を、Ａのアリーレン基としては、炭素数６～１０のアリーレン基（例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基など）を、それぞれ挙げること

ができる。

本発明に用いられる酸発生剤として、酸の作用により分解して有機溶剤を含む現像液に対する溶解度が減少する基を置換基として有する化合物も好ましく用いることができる。

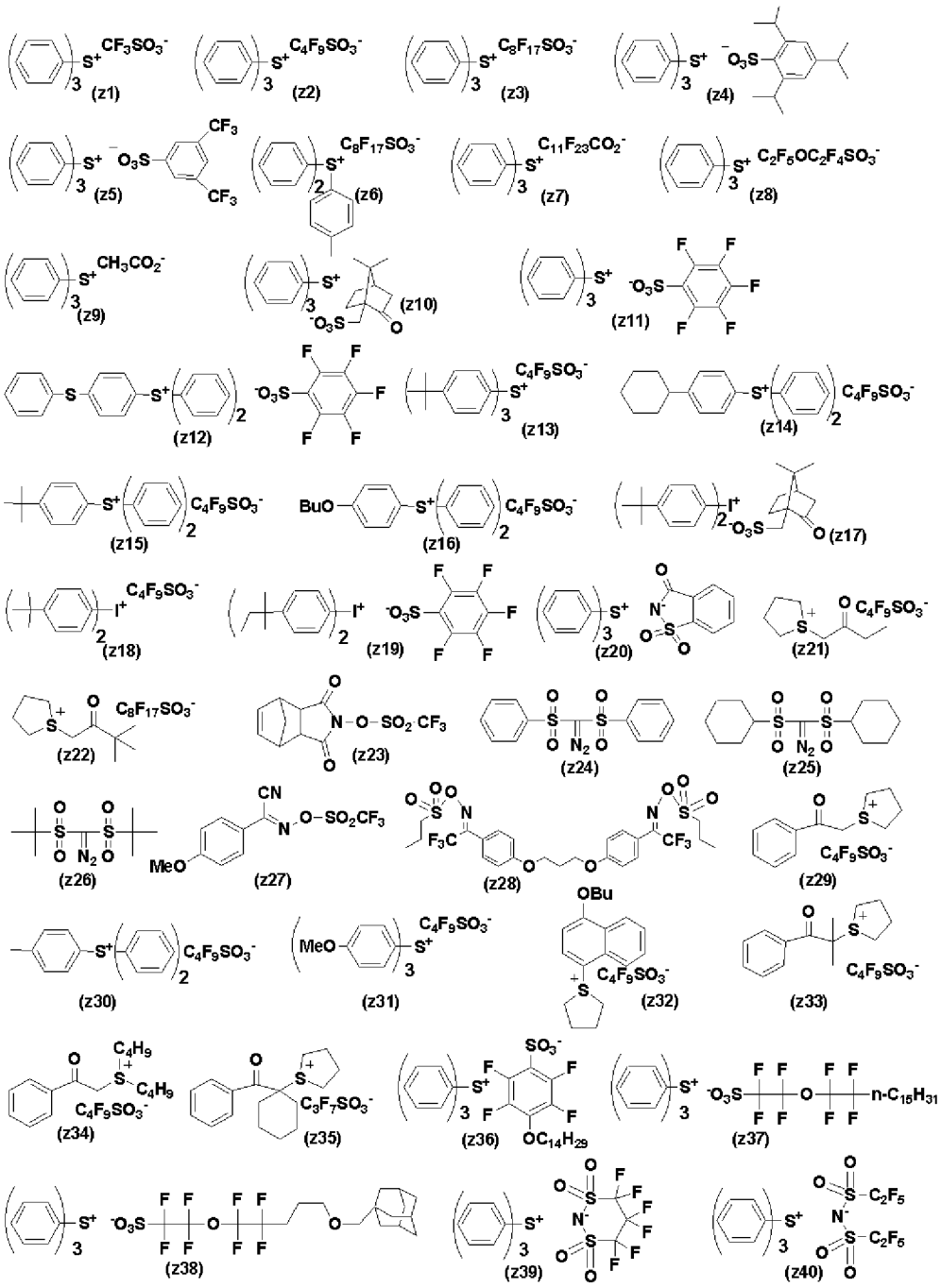
前記酸の作用により分解して有機溶剤を含む現像液に対する溶解度が減少する基の具体例及び好ましい例としては、樹脂（Ａ）における酸分解性基として前述した具体例及び好ましい例と同様のものが挙げられる。

そのような酸発生剤の例としては、特開２００５－９７２５４号公報、特開２００７－１９９６９２号公報などに記載の化合物が挙げられる。

[0299] 酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

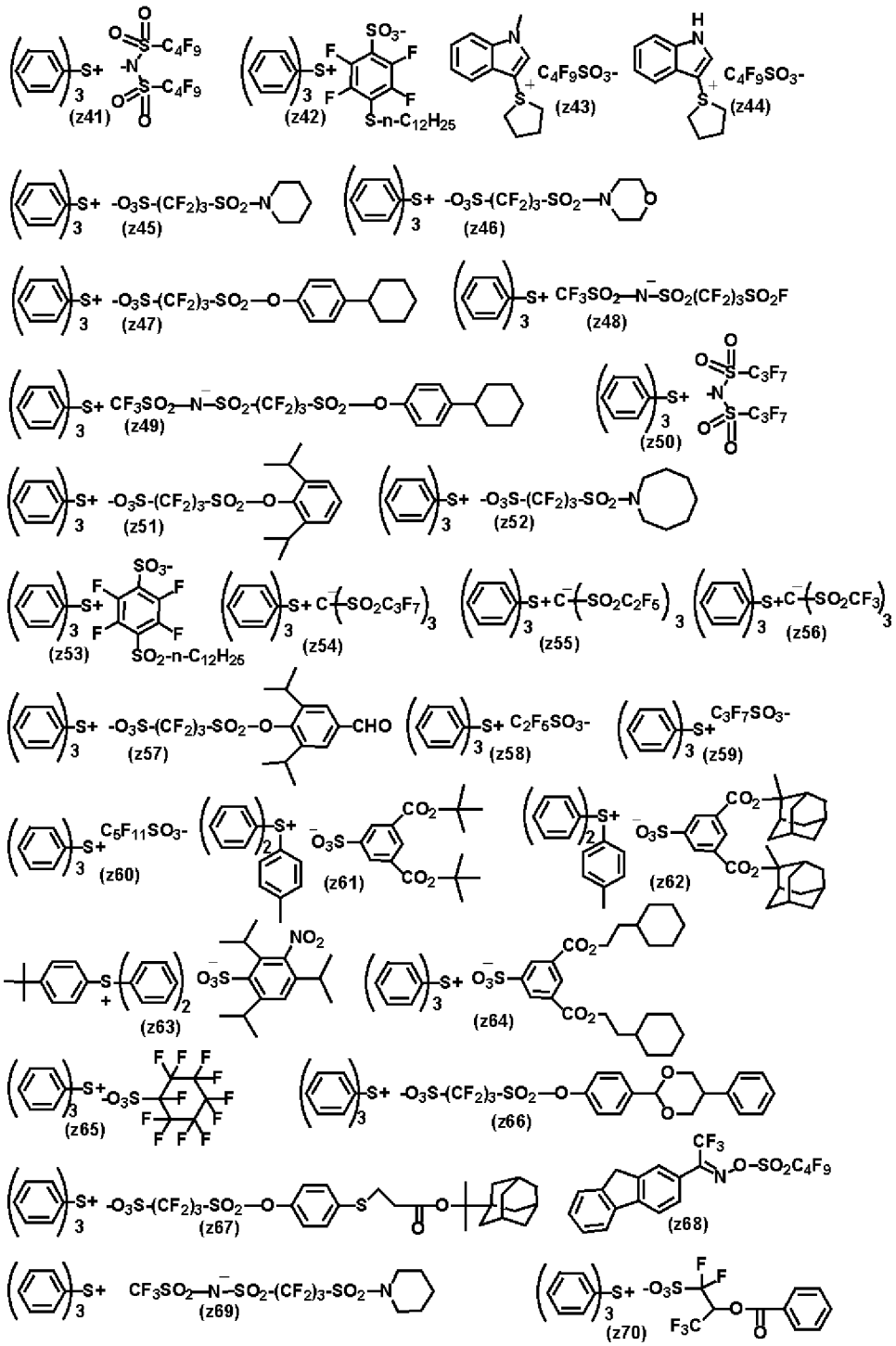
[0300]

[化60]


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

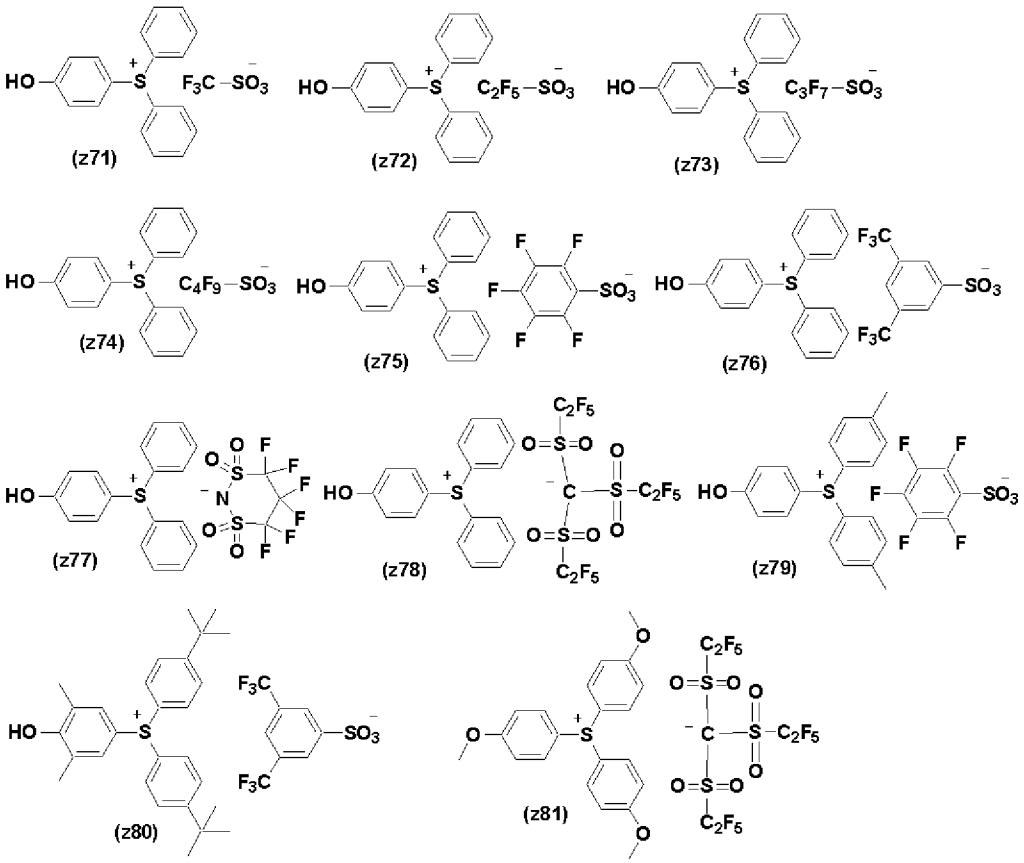
[0301]

[化61]


(z41)
(z42)
(z43)
(z44)
(z45)
(z46)
(z47)
(z48)
(z49)
(z50)
(z51)
(z52)
(z53)
(z54)
(z55)
(z56)
(z57)
(z58)
(z59)
(z60)
(z61)
(z62)
(z63)
(z64)
(z65)
(z66)
(z67)
(z68)
(z69)
(z70)

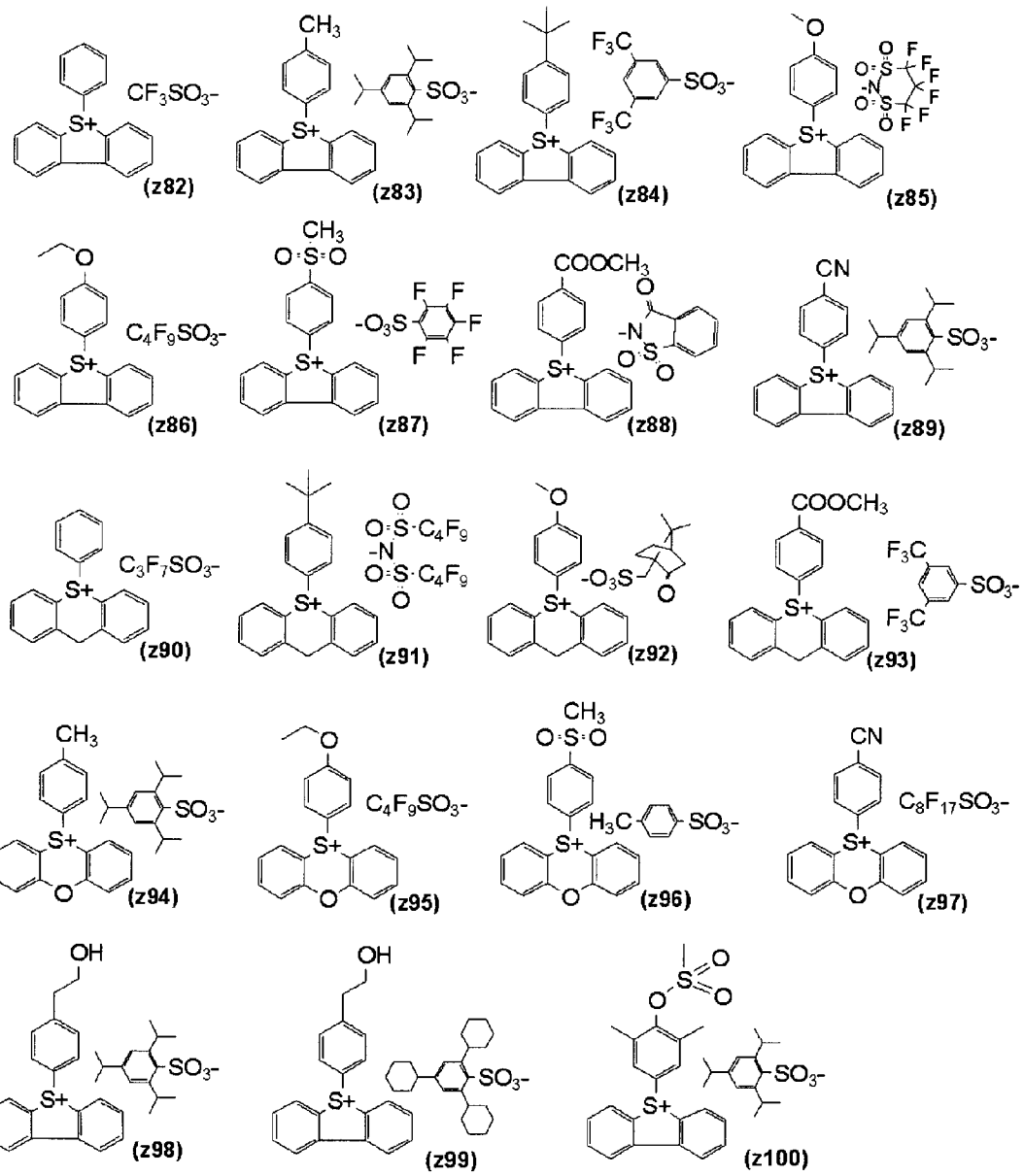
[0302]

[化62]



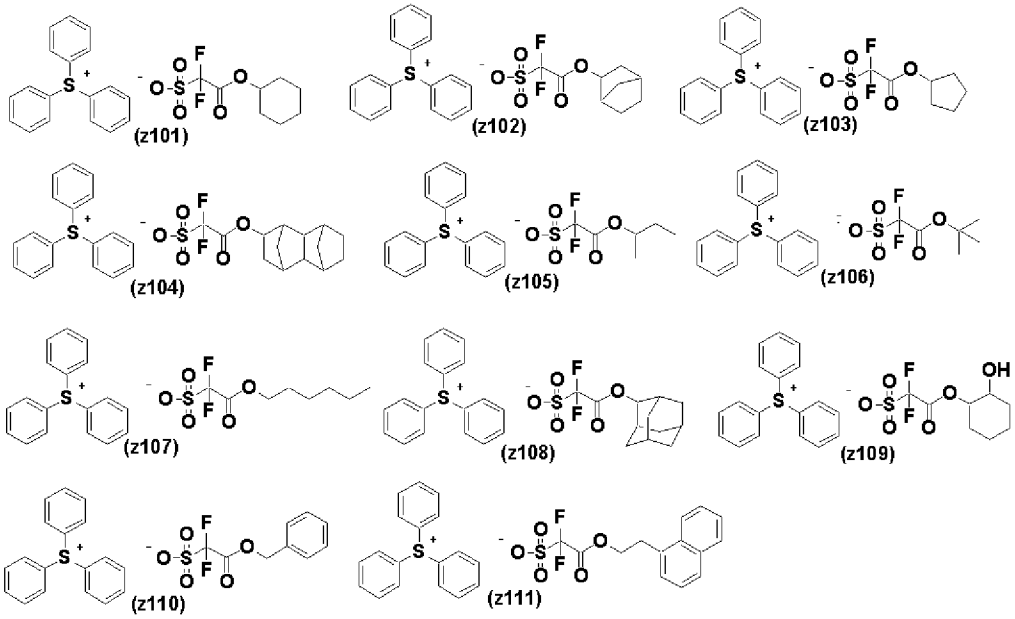
[0303]

[化63]

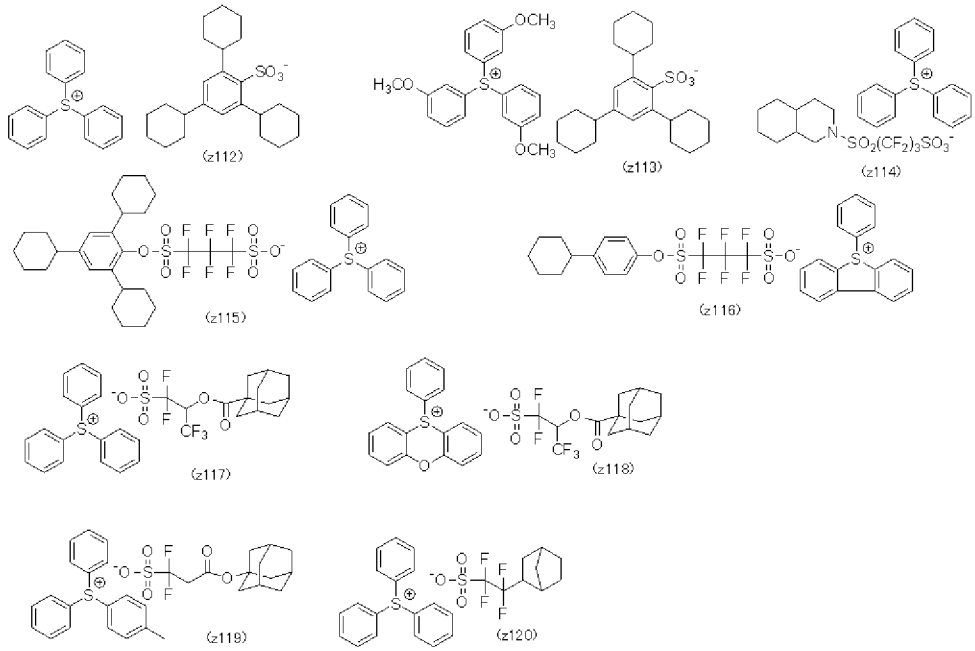

(z82)
(z83)
(z84)
(z85)
(z86)
(z87)
(z88)
(z89)
(z90)
(z91)
(z92)
(z93)
(z94)
(z95)
(z96)
(z97)
(z98)
(z99)
(z100)

[0304]

[化64]



[0305] [化65]



[0306] 酸発生剤は、１種類単独で又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。

酸発生剤の組成物中の含有量は、組成物の全固形分を基準として、０．１～７０質量％であることが好ましく、０．５～６０質量％であることがより好ましく、１．０～６０質量％であることが更に好ましい。前記含有量が少なすぎると、高感度と高ＬＷＲ性能を発現することが難しくなる。前記含有

量が多すぎると、高解像度と高ＬＷＲ性能を発現することが難しくなる。

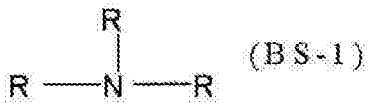
[0307] 〔３〕塩基性化合物

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、塩基性化合物（Ｄ）を更に含むことが好ましい。塩基性化合物（Ｄ）は、好ましくは、フェノールと比較して塩基性がより強い化合物である。また、この塩基性化合物は、有機塩基性化合物であることが好ましく、含窒素塩基性化合物であることが更に好ましい。

[0308] 使用可能な含窒素塩基性化合物は特に限定されないが、例えば、以下の（１）～（７）に分類される化合物を用いることができる。

[0309] （１）一般式（ＢＳ－１）により表される化合物

[0310] [化66]



[0311] 一般式（ＢＳ－１）中、

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

[0312] Ｒとしてのアルキル基の炭素数は、特に限定されないが、通常１～２０であり、好ましくは１～１２である。

Ｒとしてのシクロアルキル基の炭素数は、特に限定されないが、通常３～２０であり、好ましくは５～１５である。

[0313] Ｒとしてのアリール基の炭素数は、特に限定されないが、通常６～２０であり、好ましくは６～１０である。具体的には、フェニル基及びナフチル基等が挙げられる。

Ｒとしてのアラルキル基の炭素数は、特に限定されないが、通常７～２０であり、好ましくは７～１１である。具体的には、ベンジル基等が挙げられ

る。

[0314] Ｒとしてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、水素原子が置換基により置換されていてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基及びアルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。

[0315] なお、一般式（ＢＳ－１）により表される化合物では、Ｒのうち少なくとも２つが有機基であることが好ましい。

[0316] 一般式（ＢＳ－１）により表される化合物の具体例としては、トリ－ｎ－ブチルアミン、トリ－ｎ－ペンチルアミン、トリ－ｎ－オクチルアミン、トリ－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、及び２，４，６－トリ（ｔ－ブチル）アニリンが挙げられる。

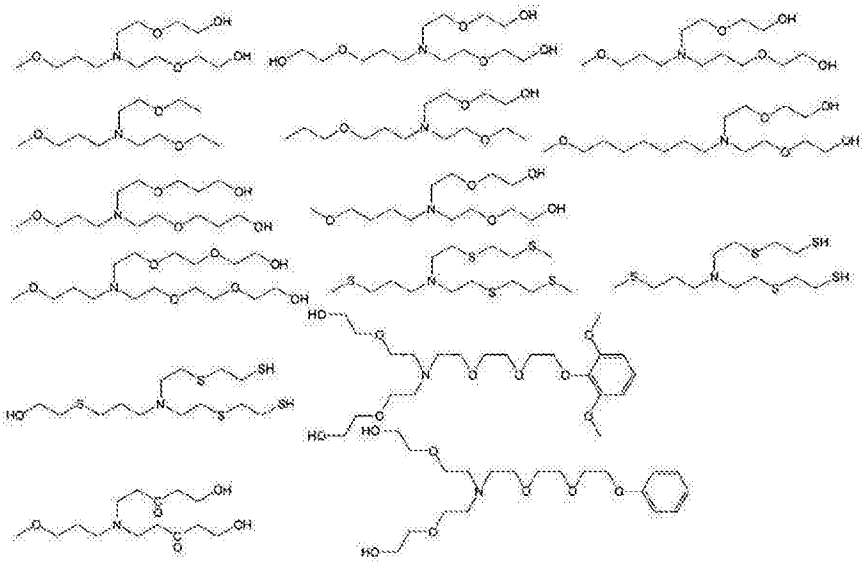
[0317] また、一般式（ＢＳ－１）により表される好ましい塩基性化合物として、少なくとも１つのＲがヒドロキシ基で置換されたアルキル基であるものが挙げられる。具体的には、例えば、トリエタノールアミン及びＮ，Ｎ－ジヒドロキシエチルアニリンが挙げられる。

[0318] なお、Ｒとしてのアルキル基は、アルキル鎖中に酸素原子を有していてもよい。即ち、オキシアルキレン鎖が形成されていてもよい。オキシアルキレン鎖としては、－CH_2CH_2O－が好ましい。具体的には、例えば、トリス（メトキシエトキシエチル）アミン、及び、ＵＳ６０４０１１２号明細書のカラム３の６０行目以降に例示されている化合物が挙げられる。

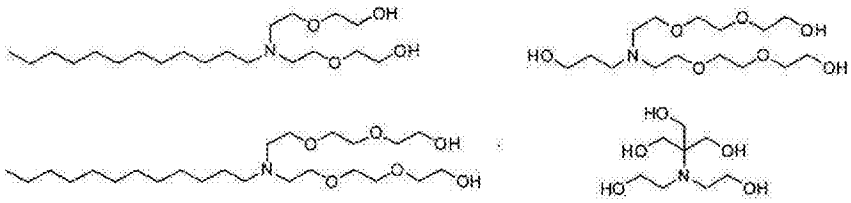
[0319] 一般式（ＢＳ－１）で表される塩基性化合物のうち、そのようなヒドロキシル基や酸素原子等を有するものの例としては、例えば、以下のものが挙げ

られる。

[0320] [化67]



[0321] [化68]



[0322] （２）含窒素複素環構造を有する化合物

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

[0323] 好ましい含窒素複素環構造を有する化合物の例としては、例えば、グアニ

ジン、アミノピリジン、アミノアルキルピリジン、アミノピロリジン、インダゾール、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、プリン、イミダゾリン、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルフォリン及びアミノアルキルモルフォリンが挙げられる。これらは、置換基を更に有していてもよい。

[0324] 好ましい置換基としては、例えば、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基及びシアノ基が挙げられる。

[0325] 特に好ましい塩基性化合物としては、例えば、イミダゾール、２－メチルイミダゾール、４－メチルイミダゾール、Ｎ－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、４，５－ジフェニルイミダゾール、２，４，５－トリフェニルイミダゾール、２－アミノピリジン、３－アミノピリジン、４－アミノピリジン、２－ジメチルアミノピリジン、４－ジメチルアミノピリジン、２－ジエチルアミノピリジン、２－（アミノメチル）ピリジン、２－アミノ－３－メチルピリジン、２－アミノ－４－メチルピリジン、２－アミノ５－メチルピリジン、２－アミノ－６－メチルピリジン、３－アミノエチルピリジン、４－アミノエチルピリジン、３－アミノピロリジン、ピペラジン、Ｎ－（２－アミノエチル）ピペラジン、Ｎ－（２－アミノエチル）ピペリジン、４－アミノ－２，２，６，６テトラメチルピペリジン、４－ピペリジノピペリジン、２－イミノピペリジン、１－（２－アミノエチル）ピロリジン、ピラゾール、３－アミノ－５－メチルピラゾール、５－アミノ－３－メチル－１－ｐ－トリルピラゾール、ピラジン、２－（アミノメチル）－５メチルピラジン、ピリミジン、２，４－ジアミノピリミジン、４，６－ジヒドロキシピリミジン、２－ピラゾリン、３－ピラゾリン、Ｎ－アミノモルフォリン及びＮ－（２－アミノエチル）モルフォリンが挙げられる。

[0326] また、環構造を２つ以上有する化合物も好適に用いられる。具体的には、例えば、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］ノナ－５－エン及び１，８

－ジアザビシクロ〔５．４．０〕－ウンデカ－７－エンが挙げられる。

[0327] （３）フェノキシ基を有するアミン化合物

フェノキシ基を有するアミン化合物とは、アミン化合物が含んでいるアルキル基のＮ原子と反対側の末端にフェノキシ基を備えた化合物である。フェノキシ基は、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、アリール基、アラルキル基、アシロキシ基及びアリールオキシ基等の置換基を有していてもよい。

[0328] この化合物は、より好ましくは、フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも１つのオキシアルキレン鎖を有している。１分子中のオキシアルキレン鎖の数は、好ましくは３～９個、更に好ましくは４～６個である。オキシアルキレン鎖の中でも－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｏ－が特に好ましい。

[0329] 具体例としては、２－［２－｛２－（２，２－ジメトキシ－フェノキシエトキシ）エチル｝－ビス－（２－メトキシエチル）］－アミン、及び、ＵＳ２００７／０２２４５３９Ａ１号明細書の段落［００６６］に例示されている化合物（Ｃ１－１）～（Ｃ３－３）が挙げられる。

[0330] フェノキシ基を有するアミン化合物は、例えば、フェノキシ基を有する１級又は２級アミンとハロアルキルエーテルとを加熱して反応させ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及びテトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル及びクロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得られる。また、フェノキシ基を有するアミン化合物は、１級又は２級アミンと、末端にフェノキシ基を有するハロアルキルエーテルとを加熱して反応させ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及びテトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル及びクロロホルム等の有機溶剤で抽出することによって得ることもできる。

[0331] （４）アンモニウム塩

塩基性化合物として、アンモニウム塩も適宜用いることができる。

アンモニウム塩のカチオンとしては、炭素数１～１８のアルキル基が置換

したテトラアルキルアンモニウムカチオンが好ましく、テトラメチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン、テトラ（ｎ－ブチル）アンモニウムカチオン、テトラ（ｎ－ヘプチル）アンモニウムカチオン、テトラ（ｎ－オクチル）アンモニウムカチオン、ジメチルヘキサデシルアンモニウムカチオン、ベンジルトリメチルカチオン等がより好ましく、テトラ（ｎ－ブチル）アンモニウムカチオンがもっとも好ましい。

アンモニウム塩のアニオンとしては、例えば、ヒドロキシド、カルボキシレート、ハライド、スルホネート、ボレート及びフォスフェートが挙げられる。これらのうち、ヒドロキシド又はカルボキシレートが特に好ましい。

[0332] ハライドとしては、クロライド、ブロマイド及びアイオダイドが特に好ましい。

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

[0333] アルキルスルホネートに含まれるアルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アルコキシ基、アシル基及びアリール基が挙げられる。アルキルスルホネートとして、具体的には、メタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、ベンジルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート及びノナフルオロブタンスルホネートが挙げられる。

[0334] アリールスルホネートに含まれるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基及びアントリル基が挙げられる。これらアリール基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、炭素数１～６の直鎖若しくは分岐鎖アルキル基及び炭素数３～６のシクロアルキル基が好ましい。具体的には、例えば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｔ－ブチル、ｎ－ヘキシル及びシクロヘキシル基が好ましい。他の置換基としては、炭素数１～６のアルコキシ基、ハロゲン原

子、シアノ、ニトロ、アシル基及びアシロキシ基が挙げられる。

[0335] カルボキシレートとしては、脂肪族カルボキシレートでも芳香族カルボキシレートでも良く、アセテート、ラクテート、ビルベート、トリフルオロアセテート、アダマンタンカルボキシレート、ヒドロキシアダマンタンカルボキシレート、ベンゾエート、ナフトエート、サリチレート、フタレート、フェノレート等が挙げられ、特にベンゾエート、ナフトエート、フェノレート等が好ましく、ベンゾエートが最も好ましい。

この場合、アンモニウム塩としては、テトラ（ｎ－ブチル）アンモニウムベンゾエート、テトラ（ｎ－ブチル）アンモニウムフェノレート等が好ましい。

ヒドロキシドの場合、このアンモニウム塩は、炭素数１～８のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド及びテトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ－（ｎ－ブチル）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であることが特に好ましい。

[0336] （５）プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物（ＰＡ）

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

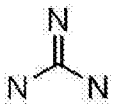
プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物（ＰＡ）としては、特開２０１２－３２７６２号公報の段落［０３７９］～［０４２５］（対応する米国特許出願公開第２０１２／０００３５９０号明細書の［０３８６］～

［０４３５］）の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0337] （６）グアニジン化合物

本発明の組成物は、下式で表される構造を有するグアニジン化合物を更に含有していてもよい。

[0338] [化69]



[0339] グアニジン化合物は３つの窒素によって共役酸のプラスの電荷が分散安定化されるため、強い塩基性を示す。

本発明のグアニジン化合物（Ａ）の塩基性としては、共役酸のｐＫａが６．０以上であることが好ましく、７．０～２０．０であることが酸との中和反応性が高く、ラフネス特性に優れるため好ましく、８．０～１６．０であることがより好ましい。

[0340] このような強い塩基性のため、酸の拡散性を抑制し、優れたパターン形状の形成に寄与することができる。

[0341] なお、ここで「ｐＫａ」とは、水溶液中でのｐＫａのことを表し、例えば、化学便覧（ＩＩ）（改訂４版、１９９３年、日本化学会編、丸善株式会社）に記載のものであり、この値が低いほど酸強度が大きいことを示している。水溶液中でのｐＫａは、具体的には、無限希釈水溶液を用い、２５℃での酸解離定数を測定することにより実測することができ、また、下記ソフトウェアパッケージ１を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を、計算により求めることもできる。本明細書中に記載したｐＫａの値は、全て、このソフトウェアパッケージを用いて計算により求めた値を示している。

[0342] ソフトウェアパッケージ１：ＡｄｖａｎｃｅｄＣｈｅｍｉｓｔｒｙＤｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔ（ＡＣＤ／Ｌａｂｓ）ＳｏｆｔｗａｒｅＶ８．１４ｆｏｒ

Ｓｏｌａｒｉｓ（１９９４－２００７ＡＣＤ／Ｌａｂｓ）。

[0343] 本発明において、ｌｏｇＰとは、ｎ－オクタノール／水分配係数（Ｐ）の対数値であり、広範囲の化合物に対し、その親水性／疎水性を特徴づけることのできる有効なパラメータである。一般的には実験によらず計算によって分配係数は求められ、本発明においては、ＣＳＣｈｅｍＤｒａｗＵｌｔｒａＶｅｒ．８．０ｓｏｆｔｗａｒｅｐａｃｋａｇｅ（Ｃｒｉｐｐｅｎ’ｓｆｒａｇｍｅｎｔａｔｉｏｎｍｅｔｈｏｄ）により計算された値を示す。

[0344] また、グアニジン化合物（Ａ）のｌｏｇＰが１０以下であることが好ましい。上記値以下であることによりレジスト膜中に均一に含有させることができる。

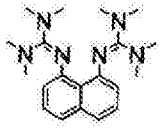
[0345] 本発明におけるグアニジン化合物（Ａ）のｌｏｇＰは２～１０の範囲であることが好ましく、３～８の範囲であることがより好ましく、４～８の範囲であることが更に好ましい。

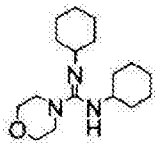
[0346] また、本発明におけるグアニジン化合物（Ａ）はグアニジン構造以外に窒素原子を有さないことが好ましい。

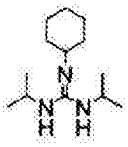
[0347] 以下、グアニジン化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

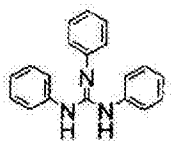
[0348]

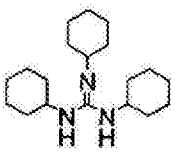
[化70]

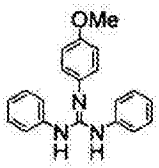

Log P: 4.29

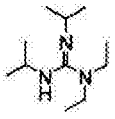

Log P: 3.32

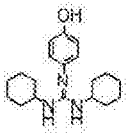

Log P: 3.1

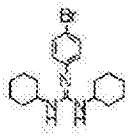

Log P: 5.24

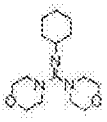

Log P: 4.89

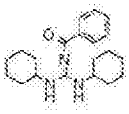

Log P: 5.11

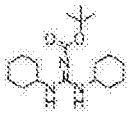

Log P: 2.61

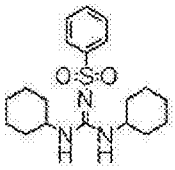

Log P: 4.61

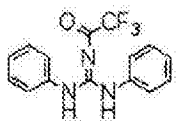

Log P: 5.83

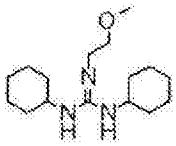

Log P: 1.73

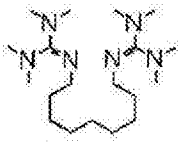

Log P: 4.93


Log P: 4.51


Log P: 4.55


Log P: 4.43


Log P: 3.18


Log P: 4.4

[0349] （７）窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物

本発明の組成物は、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（以下において、「低分子化合物（Ｄ）」又は「化合物（Ｄ）」ともいう）を含有することができる。低分子化合物（Ｄ）は、酸の作用により脱離する基が脱離した後は、塩基性を有することが好ましい。

低分子化合物（Ｄ）としては、特開２０１２－１３３３３１号公報の段落［０３２４］～［０３３７］の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書

に組み込まれる。

本発明において、低分子化合物（Ｄ）は、一種単独でも又は２種以上を混合しても使用することができる。

[0350] その他、本発明に係る組成物に使用可能なものとして、特開２００２－３６３１４６号公報の実施例で合成されている化合物、及び特開２００７－２９８５６９号公報の段落０１０８に記載の化合物等が挙げられる。

[0351] 塩基性化合物として、感光性の塩基性化合物を用いてもよい。感光性の塩基性化合物としては、例えば、特表２００３－５２４７９９号公報、及び、Ｊ．Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ＆Ｔｅｃｈ．Ｖｏｌ．８，Ｐ．５４３－５５３（１９９５）等に記載の化合物を用いることができる。

[0352] 塩基性化合物の分子量は、通常は１００～１５００であり、好ましくは１５０～１３００であり、より好ましくは２００～１０００である。

[0353] これらの塩基性化合物（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。

[0354] 本発明に係る組成物が含む塩基性化合物（Ｄ）の含有量は、組成物の全固形分を基準として、０．０１～８．０質量％であることが好ましく、０．１～５．０質量％であることがより好ましく、０．２～４．０質量％であることが特に好ましい。

[0355] 塩基性化合物（Ｄ）の酸発生剤に対するモル比は、好ましくは０．０１～１０とし、より好ましくは０．０５～５とし、更に好ましくは０．１～３とする。このモル比を過度に大きくすると、感度及び／又は解像度が低下する場合がある。このモル比を過度に小さくすると、露光と加熱（ポストベーク）との間において、パターンの細りを生ずる可能性がある。より好ましくは０．０５～５、更に好ましくは０．１～３である。

[0356] 〔４〕溶剤

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、溶剤を含んでいることが好ましい。この溶剤は、（Ｓ１）プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートと、（Ｓ２）プロピレングリコールモノアルキ

ルエーテル、乳酸エステル、酢酸エステル、アルコキシプロピオン酸エステル、鎖状ケトン、環状ケトン、ラクトン、及びアルキレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも１つとの少なくとも一方を含んでいることが好ましい。なお、この溶剤は、成分（Ｓ１）及び（Ｓ２）以外の成分を更に含んでいてもよい。

[0357] 本発明者らは、このような溶剤と上述した樹脂とを組み合わせて用いると、組成物の塗布性が向上すると共に、現像欠陥数の少ないパターンが形成可能となることを見出している。その理由は必ずしも明らかではないが、本発明者らは、これら溶剤は、上述した樹脂の溶解性、沸点、及び粘度のバランスが良いため、組成物膜の膜厚のムラやスピンコート中の析出物の発生などを抑制できることに起因していると考えている。

[0358] 成分（Ｓ１）としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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、及び、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートからなる群より選択される少なくとも１つが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが特に好ましい。

[0359] 成分（Ｓ２）としては、以下のものが好ましい。

プロピレングリコールモノアルキルエーテルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテル又はプロピレングリコールモノエチルエーテルが好ましい。

乳酸エステルとしては、乳酸エチル、乳酸ブチル、又は乳酸プロピルが好ましい。

酢酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、酢酸イソアミル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、又は酢酸３－メトキシブチルが好ましい。

アルコキシプロピオン酸エステルとしては、３－メトキシプロピオン酸メチル（ＭＭＰ）、又は、３－エトキシプロピオン酸エチル（ＥＥＰ）が好ましい。

鎖状ケトンとしては、１－オクタノン、２－オクタノン、１－ノナノン、２－ノナノン、アセトン、４－ヘプタノン、１－ヘキサノン、２－ヘキサノン、ジイソブチルケトン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、又はメチルアミルケトンが好ましい。

環状ケトンとしては、メチルシクロヘキサノン、イソホロン、又はシクロヘキサノンが好ましい。

ラクトンとしては、γ－ブチロラクトンが好ましい。

アルキレンカーボネートとしては、プロピレンカーボネートが好ましい。

[0360] 成分（Ｓ２）としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、γ－ブチロラクトン又はプロピレンカーボネートがより好ましい。

[0361] 成分（Ｓ２）としては、引火点（以下、ｆｐともいう）が３７℃以上であるものを用いることが好ましい。このような成分（Ｓ２）としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ｆｐ：４７℃）、乳酸エチル（ｆｐ：５３℃）、３－エトキシプロピオン酸エチル（ｆｐ：４９℃）、メチルアミルケトン（ｆｐ：４２℃）、シクロヘキサノン（ｆｐ：４４℃）、酢酸ペンチル（ｆｐ：４５℃）、γ－ブチロラクトン（ｆｐ：１０１℃）又はプロピレンカーボネート（ｆｐ：１３２℃）が好ましい。これらのうち、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル、酢酸ペンチル、又はシクロヘキサノンが更に好ましく、プロピレングリコールモノエチルエーテル又は乳酸エチルが特に好ましい。なお、ここで「引火点」とは、東京化成工業株式会社又はシグマアルドリッチ社の試薬カタログに記載されている値を意味している。

[0362] 溶剤は、成分（Ｓ１）を含んでいることが好ましい。溶剤は、実質的に成分（Ｓ１）のみからなるか、又は、成分（Ｓ１）と他の成分との混合溶剤で

あることがより好ましい。後者の場合、溶剤は、成分（Ｓ１）と成分（Ｓ２）との双方を含んでいることが更に好ましい。

[0363] 成分（Ｓ１）と成分（Ｓ２）との質量比は、１００：０乃至１５：８５の範囲内にあることが好ましく、１００：０乃至４０：６０の範囲内にあることがより好ましく、１００：０乃至６０：４０の範囲内にあることが更に好ましい。即ち、溶剤は、成分（Ｓ１）のみからなるか、又は、成分（Ｓ１）と成分（Ｓ２）との双方を含んでおりかつそれらの質量比が以下の通りであることが好ましい。即ち、後者の場合、成分（Ｓ２）に対する成分（Ｓ１）の質量比は、１５／８５以上であることが好ましく、４０／６０以上であることよりが好ましく、６０／４０以上であることが更に好ましい。このような構成を採用すると、現像欠陥数を更に減少させることが可能となる。

[0364] なお、溶剤が成分（Ｓ１）と成分（Ｓ２）との双方を含んでいる場合、成分（Ｓ２）に対する成分（Ｓ１）の質量比は、例えば、９９／１以下とする。

[0365] 上述した通り、溶剤は、成分（Ｓ１）及び（Ｓ２）以外の成分を更に含んでいてもよい。この場合、成分（Ｓ１）及び（Ｓ２）以外の成分の含有量は、溶剤の全量に対して、５質量％乃至３０質量％の範囲内にあることが好ましい。

[0366] 組成物に占める溶剤の含有量は、全成分の固形分濃度が２～３０質量％となるように定めることが好ましく、３～２０質量％となるように定めることがより好ましい。こうすると、組成物の塗布性を更に向上させることができる。

[0367] 〔５〕界面活性剤

本発明の感活性光線性又は感放射性樹脂組成物は、更に界面活性剤を含有することが好ましく、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子と珪素原子の両方を有する界面活性剤）のいずれか、あるいは２種以上を含有することがより好ましい。

[0368] 本発明の感活性光線性又は感放射性樹脂組成物が上記界面活性剤を含有することにより、２５０ｎｍ以下、特に２２０ｎｍ以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、例えば特開昭６２－３６６６３号公報、特開昭６１－２２６７４６号公報、特開昭６１－２２６７４５号公報、特開昭６２－１７０９５０号公報、特開昭６３－３４５４０号公報、特開平７－２３０１６５号公報、特開平８－６２８３４号公報、特開平９－５４４３２号公報、特開平９－５９８８号公報、特開２００２－２７７８６２号公報、米国特許第５４０５７２０号明細書、同５３６０６９２号明細書、同５５２９８８１号明細書、同５２９６３３０号明細書、同５４３６０９８号明細書、同５５７６１４３号明細書、同５２９４５１１号明細書、同５８２４４５１号明細書記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

[0369] 使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップＥＦ３０１、ＥＦ３０３、（新秋田化成（株）製）、フロラードＦＣ４３０、４３１、４４３０（住友スリーエム（株）製）、メガファックＦ１７１、Ｆ１７３、Ｆ１７６、Ｆ１８９、Ｆ１１３、Ｆ１１０、Ｆ１７７、Ｆ１２０、Ｒ０８（ＤＩＣ（株）製）、サーフロンＳ－３８２、ＳＣ１０１、１０２、１０３、１０４、１０５、１０６（旭硝子（株）製）、トロイゾルＳ－３６６（トロイケミカル（株）製）、ＧＦ－３００、ＧＦ－１５０（東亜合成化学（株）製）、サーフロンＳ－３９３（セイミケミカル（株）製）、エフトップＥＦ１２１、ＥＦ１２２Ａ、ＥＦ１２２Ｂ、ＲＦ１２２Ｃ、ＥＦ１２５Ｍ、ＥＦ１３５Ｍ、ＥＦ３５１、３５２、ＥＦ８０１、ＥＦ８０２、ＥＦ６０１（（株）ジェムコ製）、ＰＦ６３６、ＰＦ６５６、ＰＦ６３２０、ＰＦ６５２０（ＯＭＮＯＶＡ社製）、ＦＴＸ－２０４Ｇ、２０８Ｇ、２１８Ｇ、２３０Ｇ、２０４Ｄ、２０８Ｄ、２１２Ｄ、２１８Ｄ、２２２Ｄ（（株）ネオス製）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポ

リシロキサンポリマーＫＰ－３４１（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

[0370] また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のものの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）若しくはオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開２００２－９０９９１号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

[0371] 例えば、市販の界面活性剤として、メガファックＦ１７８、Ｆ－４７０、Ｆ－４７３、Ｆ－４７５、Ｆ－４７６、Ｆ－４７２（ＤＩＣ（株）製）を挙げることができる。更に、C_6F_{13}基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、Ｃ３Ｆ７基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体などを挙げることができる。

[0372] また、本発明では、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等の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オクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、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、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等の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モノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステ

アレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

[0373] これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また、いくつかの組み合わせで使用してもよい。

界面活性剤の使用量は、感活性光線性又は感放射性樹脂組成物全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは０．０００１～２質量％、より好ましくは０．００１～１質量％である。

[0374] 〔６〕低分子添加剤

本発明の感活性光線性又は感放射性樹脂組成物は、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量３０００以下の低分子添加剤（以下、「低分子化合物」ともいう）を含有することができる。

[0375] 低分子化合物としては、Ｐｒｏｃｅｅｄｉｎｇ ｏｆ ＳＰＩＥ, ２７２４, ３５５ （１９９６）に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、前記酸分解性樹脂のところで説明したものと同様のものが挙げられる。

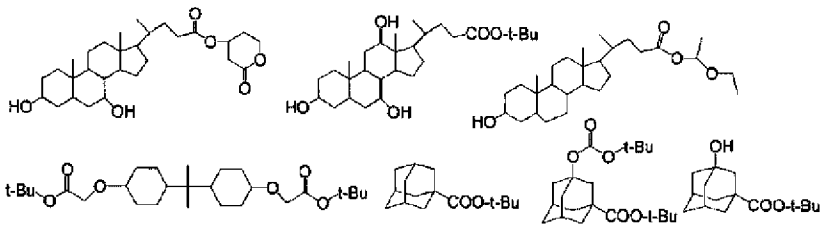
[0376] 本発明の感活性光線性又は感放射性樹脂組成物を、電子線で照射する場合には、フェノール化合物のフェノール性水酸基を酸分解基で置換した構造を含有するものが好ましい。フェノール化合物としてはフェノール骨格を１～９個含有するものが好ましく、更に好ましくは２～６個含有するものである。

[0377] 本発明における低分子化合物の分子量は、３０００以下であり、好ましくは３００～３０００、更に好ましくは５００～２５００である。

低分子化合物の添加量は、感活性光線性又は感放射性樹脂組成物の全固形分に対し、好ましくは０～５０質量％であり、より好ましくは０～４０質量％である。

以下に低分子化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0378] [化71]



[0379] 〔７〕 酸増殖剤

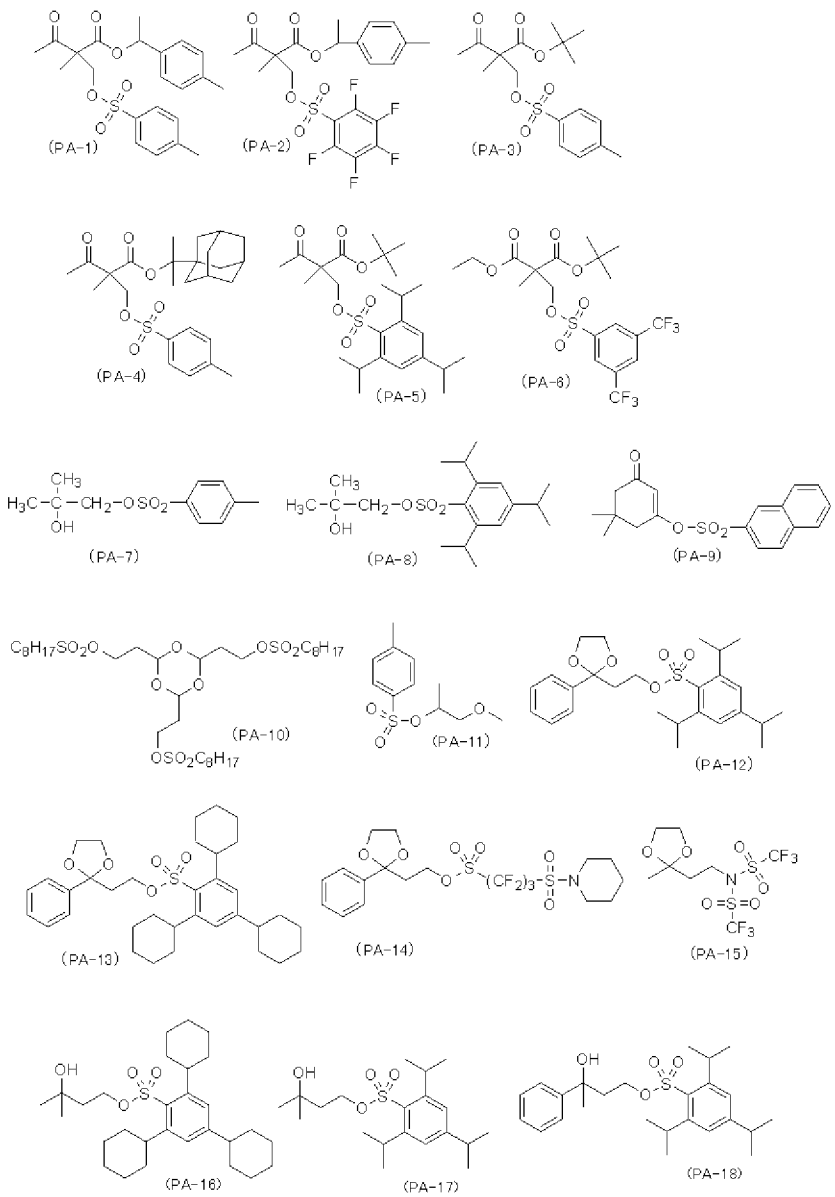
本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、更に、酸の作用により分解して酸を発生する化合物（以下、酸増殖剤とも表記する）を１種又は２種以上含んでいてもよい。酸増殖剤が発生する酸は、スルホン酸、メチド酸又はイミド酸であることが好ましい。酸増殖剤の含有量としては、組成物の全固形分を基準として、０．１～５０質量％であることが好ましく、０．５～３０質量％であることがより好ましく、１．０～２０質量％であることが更に好ましい。

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。

[0380] 以下に本発明に用いることができる化合物の例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0381]

[化72]



[0382] 〔８〕 その他の添加剤

本発明の組成物は、上記に説明した成分以外にも、カルボン酸、カルボン酸オニウム塩、Ｐｒｏｃｅｅｄｉｎｇ ｏｆ ＳＰＩＥ，２７２４，３５５ （１９９６）等に記載の分子量３０００以下の低分子化合物、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、酸化防止剤などを適宜含有することができる。

特にカルボン酸は、性能向上のために好適に用いられる。カルボン酸としては、安息香酸、ナフトエ酸などの、芳香族カルボン酸が好ましい。

カルボン酸の含有量は、組成物の全固形分濃度中、０．０１～１０質量％

が好ましく、より好ましくは０．０１～５質量％、更に好ましくは０．０１～３質量％である。

[0383] 本発明における感活性光線性又は感放射性樹脂組成物は、解像力向上の観点から、膜厚１０～２５０ｎｍで使用されることが好ましく、より好ましくは、膜厚２０～２００ｎｍで使用されることが好ましく、更に好ましくは３０～１００ｎｍで使用されることが好ましい。組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

本発明における感活性光線性又は感放射性樹脂組成物の固形分濃度は、通常１．０～１０質量％であり、好ましくは、２．０～５．７質量％、更に好ましくは２．０～５．３質量％である。固形分濃度を前記範囲とすることで、レジスト溶液を基板上に均一に塗布することができ、更にはラインウィズスラフネスに優れたレジストパターンを形成することが可能になる。その理由は明らかではないが、恐らく、固形分濃度を１０質量％以下、好ましくは５．７質量％以下とすることで、レジスト溶液中での素材、特には光酸発生剤の凝集が抑制され、その結果として、均一なレジスト膜が形成できたものと考えられる。

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

[0384] 本発明における感活性光線性又は感放射性樹脂組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、所定の支持体（基板）上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは０．１μｍ以下、より好ましくは０．０５μｍ以下、更に好ましくは０．０３μｍ以下のポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。フィルター濾過においては、例えば特開２００２－６２６６７号公報のように、循環的な濾過を行ったり、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して濾過を行ったりしてもよい。また、組成物を複数回濾過してもよい。更に、フィルター濾過の前後で、組成物

に対して脱気処理などを行ってもよい。

[0385] ［用途］

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

本発明のパターン形成方法は、ＤＳＡ（Ｄｉｒｅｃｔｅｄ　Ｓｅｌｆ－Ａｓｓｅｍｂｌｙ）におけるガイドパターン形成（例えば、ＡＣＳ　Ｎａｎｏ　Ｖｏｌ．４　Ｎｏ．８　Ｐａｇｅ４８１５－４８２３参照）にも用いることができる。

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

[0386] 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

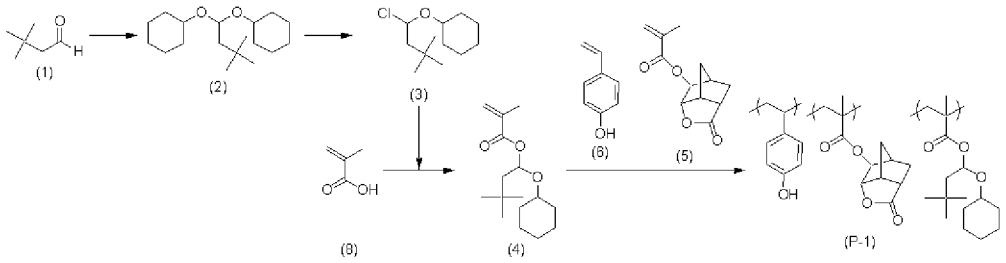
[0387] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

[0388] 合成例１（樹脂（Ｐ－１）の合成）

下記スキームに従って合成した。

[0389]

[化73]



[0390] ２０．００ｇの化合物（１）を１１３．３３ｇのｎ－ヘキサンに溶解させ、４２．００ｇのシクロヘキサノール、２０．００ｇの無水硫酸マグネシウム、２．３２ｇの１０－カンファースルホン酸を加えて、室温（２５℃）で７．５時間攪拌した。５．０５ｇのトリエチルアミンを加えて、１０分間攪拌した後、ろ過して固体を取り除いた。４００ｇの酢酸エチルを加えて、有機相を２００ｇのイオン交換水で５回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して、化合物（２）含有溶液を４４．８６ｇ得た。

化合物（２）含有溶液２３．０７ｇに、４．５２ｇの塩化アセチルを加えて、室温で２時間攪拌して、化合物（３）含有溶液を２７．５８ｇ得た。

３．５７ｇの化合物（８）を２６．１８ｇの脱水テトラヒドロフランに溶解させ、３．５７ｇの無水硫酸マグネシウム、２９．３７ｇのトリエチルアミンを加えて、窒素雰囲気下で攪拌した。０℃に冷却し、２７．５４ｇの化合物（３）含有溶液を滴下し、室温で３．５時間攪拌した後、ろ過して固体を取り除いた。４００ｇの酢酸エチルを加えて、有機相を１５０ｇのイオン交換水で５回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィーで単離精製し、８．６５ｇの化合物（４）を得た。

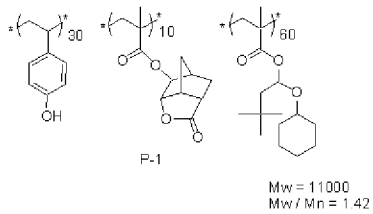
２．５２ｇの化合物（６）のシクロヘキサノン溶液（５０．００質量％）と、０．７８ｇの化合物（５）と、５．６４ｇの化合物（４）と、０．３２ｇの重合開始剤Ｖ－６０１（和光純薬工業（株）製）とを、２７．０１ｇのシクロヘキサノンに溶解させた。反応容器中に１５．２２ｇのシクロヘキサノンを入れ、窒素ガス雰囲気下、８５℃の系中に４時間かけて滴下した。反応溶液を２時間に亘って加熱撹拌した後、これを室温まで放冷した。

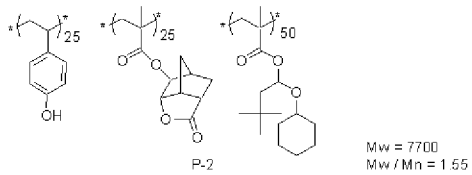
上記反応溶液を、４００ｇのヘプタン中に滴下し、ポリマーを沈殿させ、ろ過した。２００ｇのヘプタンを用いて、ろ過した固体のかけ洗いを行なった。その後、洗浄後の固体を減圧乾燥に供して、２．９８ｇの樹脂（Ｐ－１）を得た。

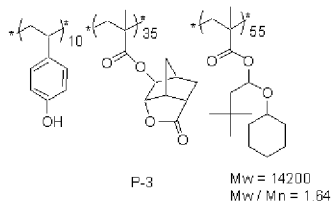
[0391] 上記合成例１と同様にして、以下に示す樹脂（Ｐ－２）～（Ｐ－８）についても合成した。

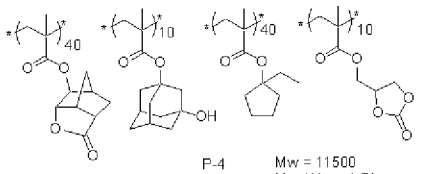
[0392] 得られた樹脂の重量平均分子量、組成比（モル比）及び分散度を以下に示す。

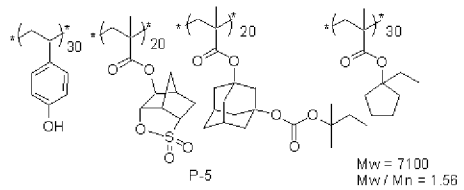
[0393] [化74]

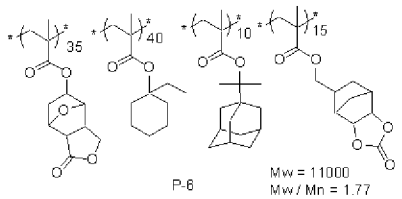


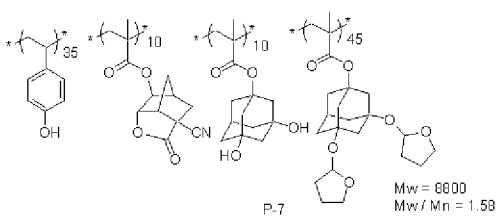


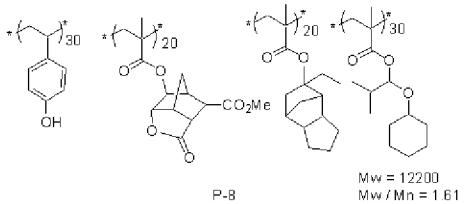












[0394] ＜樹脂（Ｒ－１）の合成＞

ｐ－ｔｅｒｔ－ブトキシスチレンをアニオン重合した後、酸により脱保護

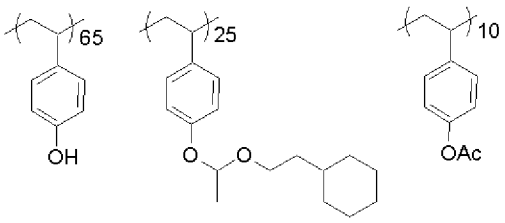
することで、ポリ（ｐ－ヒドロキシスチレン）を得た。ＧＰＣ（キャリア：テトラヒドロフラン、ポリスチレン換算）から求めた重量平均分子量（Ｍｗ）は、Ｍｗ＝３３００、分散度（Ｐｄ）は１．２であった。

[0395] 十分に脱水したポリ（ｐ－ヒドロキシスチレン）と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）の混合溶液（固形分２０．０質量％）５０．０質量部に、シクロヘキシルエチルビニルエーテル３．２１質量部を加えた。続いて、ｐ－トルエンスルホン酸とＰＧＭＥＡの混合溶液（固形分１．０質量％）１．５８質量部を加え、室温、攪拌下で１時間反応させた。

[0396] ピリジン０．９９質量部を加えた後、無水酢酸０．８５質量部を加えて、室温、攪拌下で更に２時間反応させた。

[0397] 反応終了後、水洗、濃縮を行い、多量のヘキサンで再沈、ろ過、乾燥させることで、ポリマー（Ｒ－１）の粉体１１．９質量部を得た。得られたポリマーの重量平均分子量、組成比（モル比）及び分散度を以下に示す。

[0398] [化75]



（R-1）

Mw = 5000
Mw / Mn = 1.2

[0399] 〔実施例１～１０及び比較例１～３　極紫外線（ＥＵＶ）露光〕

（１）感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の塗液調製及び塗設

下表に示した組成を有する固形分濃度２．５質量％の塗液組成物を０．０５μｍ孔径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（レジスト組成物）溶液を得た。

この感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を、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ンコーターＭａｒｋ８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。

実施例１～１０及び比較例２においては、続いて、同様の方法により、表１に記載の保護膜組成物により膜厚３０ｎｍの保護膜を形成した。

[0400] （２）ＥＵＶ露光及び現像

上記（１）で得られたレジスト膜の塗布されたウェハを、ＥＵＶ露光装置（Ｅｘｉｔｅｃｈ社製　Ｍｉｃｒｏ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｔｏｏｌ、ＮＡ０．３、Ｘ－ｄｉｐｏｌｅ、アウターシグマ０．６８、インナーシグマ０．３６）を用い、露光マスク（ライン／スペース＝１／４）を使用して、パターン露光を行った。照射後、ホットプレート上で、１１０℃で６０秒間加熱した後、下表に記載の現像液をパドルして３０秒間現像し、下表に記載のリンス液を用いてリンスした後、４０００ｒｐｍの回転数で３０秒間ウェハを回転させた後、９０℃で６０秒間ベークを行なうことにより、ライン／スペース＝４：１の孤立スペースのレジストパターンを得た。比較例２及び３においては、露光マスクを反転させた（ライン／スペース＝４／１の露光マスクを使用した。）以外は実施例１と同様にパターンを形成した。

実施例２においては、現像前に保護膜を水に９０秒間接触させることにより除去した以外は実施例１と同様にパターンを形成した。

[0401] （３）レジストパターンの評価

走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製Ｓ－９３８０ＩＩ）を用いて、得られたレジストパターンを下記の方法で、解像力について評価した。

[0402] （３－１）ラインエッジラフネス（ＬＥＲ）

ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウェハ上に、レジスト組成物を塗布し、ホットプレート上で１００℃で６０秒間ベークを行い、膜厚５０ｎｍのレジスト膜を形成した。このレジスト膜の塗布されたウェハをＥＵＶ露光装置（Ｅｘｉｔｅｃｈ社製Ｍｉｃｒｏ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｔｏｏｌ、ＮＡ０．３、Ｑｕａｄｒｕｐｏｌｅ、アウターシグマ０．６８、インナーシグマ０．３６）を用い、露光マスク（ライン／スペース＝１／１）を使用して、パターン露光を行った。照射後、ホットプレート上で、１１０℃で６

０秒間加熱した後、表に記載の現像液をパドルして３０秒間現像し、４０００ｒｐｍの回転数で３０秒間ウェハを回転させた後、９０℃で６０秒間ベークを行なうことにより、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得た。

上記の線幅５０ｎｍの１：１ラインアンドスペースのレジストパターンを形成する際の露光量で、レジストパターンの長さ方向５０μｍ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、３σ（ｎｍ）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。

[0403] （３－２）孤立スペースにおける解像力

上記孤立スペース（ライン／スペース＝４：１）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「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。

[0404] （３－３）トップラフネス

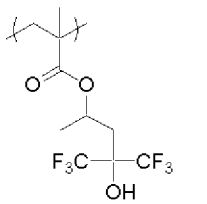
上記の線幅５０ｎｍの１：１ラインアンドスペースのレジストパターンの断面ＳＥＭ写真を取得し、パターントップの凹凸を目視にて評価した。表面の荒れが小さい物をＡ、大きい物をＢとした。

[0405] 〔保護層組成物〕

保護層組成物としては、下記（Ｔ－１）又は（Ｔ－２）を用いた。

[0406] Ｔ－１：下記ポリマーの１ｗｔ％ＭＩＢＣ（メチルイソブチルカルビノール）溶液。

[0407] [化76]



Mw = 7100
Mw / Mn = 1.66

[0408] Ｔ－２：東京化成製ポリビニルピロリドン　Ｋ　１５　（粘度平均分子量１

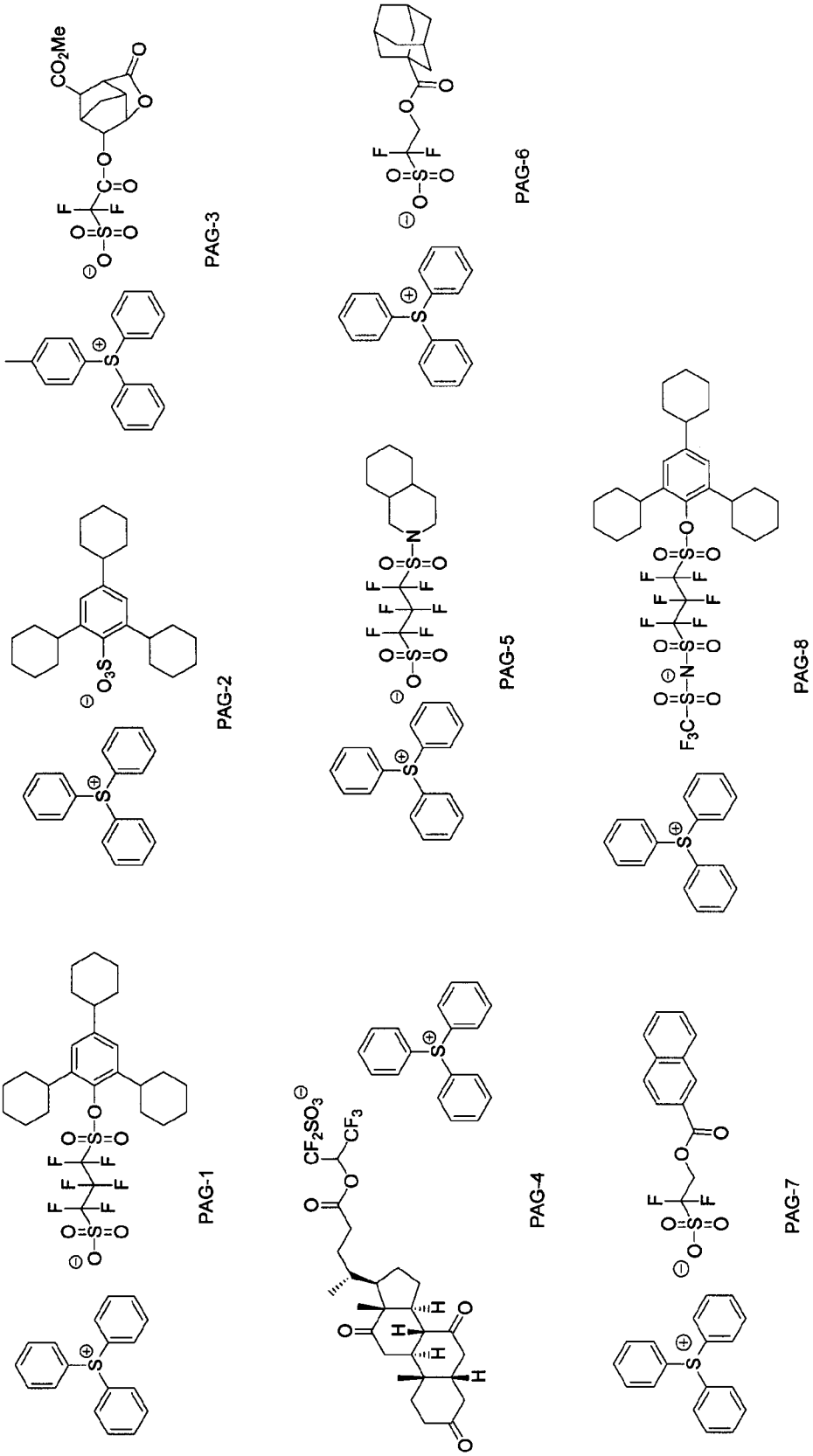
０，０００）（Ｐｏｌｙｖｉｎｙｌｐｙｒｒｏｌｉｄｏｎｅ Ｋ １５ Ｖｉｓｃｏｓｉｔｙ Ａｖｅｒａｇｅ Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ Ｗｔ． １０，０００（ＣＡＳ番号：９００３－３９－８）を１ｗｔ％、オルフィンＥＸＰ４２００（界面活性剤、日信化学（株）製）を０．０１ｗｔ％含有する水溶液（溶液Ｔ－２のｐＨは６．７である）。

[0409] 〔光酸発生剤〕

光酸発生剤としては、具体例として下記の化合物を適宜選択して用いた。

[0410]

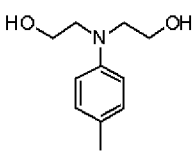
[化77]

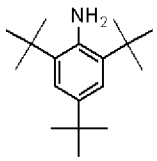


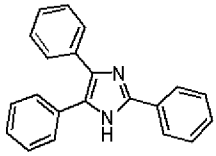
[0411] 〔塩基性化合物〕

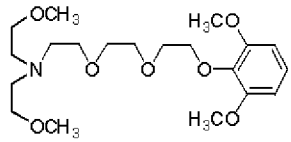
塩基性化合物としては、下記化合物（Ｎ－１）～（Ｎ－１１）の何れかを用いた。

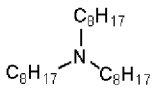
[0412] [化78]

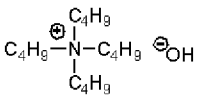

N-1

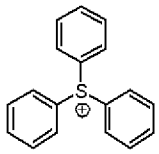

N-2

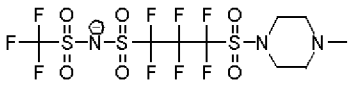

N-3


N-4

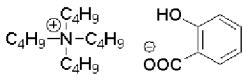

N-5

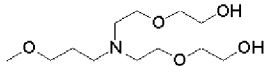

N-6

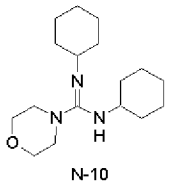


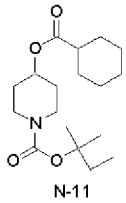

N-7

[0413] [化79]


N-8


N-9


N-10


N-11

[0414] なお、上記化合物（Ｎ－７）は、上述した化合物（ＰＡ）に該当するものであり、特開２００６－３３００９８号公報の［０３５４］の記載に基づいて合成した。

[0415] 〔界面活性剤〕

界面活性剤としては、下記Ｗ－１～Ｗ－４を用いた。

Ｗ－１： メガファックＦ１７６（ＤＩＣ（株）製）（フッ素系）

Ｗ－２： メガファックＲ０８（ＤＩＣ（株）製）（フッ素及びシリコン系）

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）

Ｗ－４： ＰＦ６３２０（ＯＭＮＯＶＡ（株）製）（フッ素系）

[0416] ＜塗布溶剤＞

塗布溶剤としては、以下のものを用いた。

Ｓ１：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）

Ｓ２：プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）

Ｓ３：乳酸エチル

Ｓ４：シクロヘキサノン

Ｓ５：γ－ブチロラクトン

＜現像液＞

現像液としては、以下のものを用いた。

ＳＧ－１：酢酸ブチル

ＴＭＡＨ：２．３８質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液

[0417] ＜リンス液＞

リンス液として、以下のものを用いた。

ＳＲ－１：４－メチル－２－ペンタノール

ＳＲ－２：１－ヘキサノール

ＳＲ－３：メチルイソブチルカルビノール

水：超純水

[0418]

[表1]

	樹脂（A）（質量部）	酸発生剤（質量部）	塩基性化合物（質量部）	界面活性剤（質量部）	溶媒（質量部）	保護膜	現像液	リンス液	LER	孤立スペース解像性	トップラフネス
実施例 1	P-1 (82.19)	PAG-1 (16)	N-6 (1.8)	W-4 (0.01)	S1 / S2 (3120 / 780)	T-1	SG-1		3.1	28	A
実施例 2	P-1 (82.19)	PAG-1 (16)	N-6 (1.8)	W-4 (0.01)	S1 / S2 (3120 / 780)	T-2	SG-1		2.9	29	A
実施例 3	P-2 (82.19)	PAG-1 (16)	N-6 (1.8)	W-4 (0.01)	S1 / S2 (3120 / 780)	T-1	SG-1		3	28	A
実施例 4	P-3 (82.19)	PAG-1 (16)	N-6 (1.8)	W-4 (0.01)	S1 / S2 (3120 / 780)	T-1	SG-1	SR-3	2.9	28	A
実施例 5	P-4 (74.7)	PAG-6 / PAG-1 (15 / 7)	N-7 / N-4 (3 / 0.3)		S1 / S3 / S4 (2400 / 1000 / 500)	T-1	SG-1		3.2	29	A
実施例 6	P-5 / P-8 (54.15 / 20)	PAG-4 / PAG-6 (15 / 8)	N-10 / N-5 (2.5 / 0.3)	W-4 (0.05)	S1 / S3 / S4 (2400 / 1000 / 500)	T-1	SG-1		2.9	27	A
実施例 7	P-6 (74)	PAG-3 / PAG-8 (20 / 4)	N-9 / N-8 (1 / 1)		S1 / S2 / S5 (2600 / 1200 / 100)	T-1	SG-1	SR-1	3	28	A
実施例 8	P-7 / P-1 (50.48 / 30)	PAG-2 / PAG-5 (14 / 3.5)	N-1 / N-3 (1 / 1)	W-3 (0.02)	S1 / S2 / S5 (2600 / 1200 / 100)	T-1	SG-1	SR-2	3	29	A
実施例 9	P-8 (66.98)	PAG-7 / PAG-2 (20 / 11)	N-2 / N-11 (1 / 1)	W-3 (0.02)	S1 / S2 / S5 (2400 / 1200 / 300)	T-1	SG-1		3	29	A
実施例 10	P-7 (76.98)	PAG-4 / PAG-2 (15 / 6)	N-11 / N-6 (1 / 1)	W-2 (0.02)	S1 / S2 / S5 (2400 / 1200 / 300)	T-1	SG-1		3	28	A
比較例 1	P-1 (82.19)	PAG-1 (16)	N-6 (1.8)	W-4 (0.01)	S1 / S2 (3120 / 780)	なし	SG-1		4.7	35	B
比較例 2	R-1 (82.19)	PAG-1 (16)	N-6 (1.8)	W-4 (0.01)	S1 / S2 (3120 / 780)	T-1	TMAH	水	4.5	36	B
比較例 3	R-1 (82.19)	PAG-1 (16)	N-6 (1.8)	W-1 (0.01)	S1 / S2 (3120 / 780)	なし	TMAH	水	5.2	36	B

[0419] 上掲の表に記載の結果から、本発明のパターン形成方法を使用し、レジス

トパターンを形成した実施例１及び２は、レジスト膜上に保護膜組成物によって保護膜を形成する工程を有していないパターン方法を使用し、レジストパターンを形成した比較例１及び３と比べて、孤立スペースパターン形成における解像力に優れることが明らかである。

また、本発明のパターン形成方法を使用し、レジストパターンを形成した実施例１及び２は、アルカリ現像液を用いてパターン形成した比較例２及び３よりも孤立スペースパターン形成における解像力に優れることが明らかである。

更に、保護膜をレジスト膜上に形成し、アルカリ現像を行った比較例２、及び、保護膜をレジスト膜上に形成せずにアルカリ現像を行った比較例３は、孤立スペースパターン形成における解像力に差が無いことが分かった。一方、保護膜をレジスト膜上に形成し、有機溶剤を用いた現像を行った実施例１～１０は、保護膜をレジスト膜上に形成せずに有機溶剤を用いた現像を行った比較例１と比較して、孤立スペースパターン形成における解像力がより向上することが明らかである。

産業上の利用可能性

[0420] 本発明によれば、超微細のスペース幅（例えばスペース幅３０ｎｍ以下）を有する孤立スペースパターンの形成において、解像力に優れたパターン形成方法を提供することができる。

[0421] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、２０１３年１月３１日出願の日本特許出願（特願２０１３－０１７９５７）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂、及び、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を含有する、感活性光線性又は感放射性樹脂組成物によって、レジスト膜を形成する工程、

前記レジスト膜上に保護膜組成物によって保護膜を形成する工程、

前記保護膜を有するレジスト膜を電子線又は極紫外線により露光する工程、及び、

前記有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を含むパターン形成方法。

[請求項2] 前記露光が、液浸媒体を介さない露光である請求項１に記載のパターン形成方法。

[請求項3] 前記保護膜組成物が、水系組成物である請求項１又は２に記載のパターン形成方法。

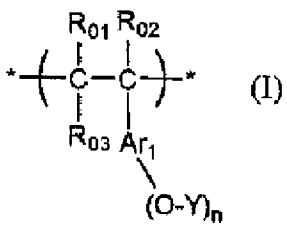
[請求項4] 前記水系組成物のｐＨが１～１０の範囲内である請求項３に記載のパターン形成方法。

[請求項5] 前記保護膜組成物が、両親媒性樹脂を含む請求項１～４のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

[請求項6] 前記保護膜組成物が、有機溶媒系組成物である請求項１又は２に記載のパターン形成方法。

[請求項7] 酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂が、下記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位を有する請求項１～６のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

[化1]



(I)

ここで、R_{01}、R_{02}及びR_{03}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。またR_{03}は、アルキレン基を表し、Ar_1と結合して５員若しくは６員環を形成していてもよい。

Ar_1は、芳香環基を表す。

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

ｎは、１～４の整数を表す。

[請求項8] 前記酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂が、ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有する請求項１～７のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

[請求項9] 前記有機溶剤を含む現像液が含有する有機溶剤が、ケトン系溶剤、エステル系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選ばれる少なくとも一種の有機溶剤である請求項１～８のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

[請求項10] 前記有機溶剤を含む現像液を用いて現像後、有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄することを含む請求項１～９のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

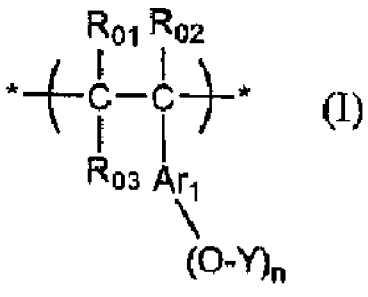
[請求項11] 前記リンス液が含有する有機溶剤がアルコール系溶剤である請求項１０に記載のパターン形成方法。

[請求項12] 請求項１～１１のいずれか１項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

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

補正された請求の範囲
[2014年3月13日(13.03.2014)国際事務局受理]

【請求項１】
酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂、及び、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を含有する、感活性光線性又は感放射性樹脂組成物によって、レジスト膜を形成する工程、
前記レジスト膜上に保護膜組成物によって保護膜を形成する工程、
前記保護膜を有するレジスト膜を電子線又は極紫外線により露光する工程、及び、
前記有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を含むパターン形成方法。
【請求項２】
前記露光が、液浸媒体を介さない露光である請求項１に記載のパターン形成方法。
【請求項３】
前記保護膜組成物が、水系組成物である請求項１又は２に記載のパターン形成方法。
【請求項４】
前記水系組成物のｐＨが１～１０の範囲内である請求項３に記載のパターン形成方法。
【請求項５】（補正後）
前記露光する工程と前記現像する工程との間に、剥離工程を更に有する請求項３又は４に記載のパターン形成方法。
【請求項６】（補正後）
前記保護膜を水に接触させることにより、前記剥離工程を行う請求項５に記載のパターン形成方法。
【請求項７】（補正後）
前記保護膜組成物が、両親媒性樹脂を含む請求項１～６のいずれか１項に記載のパターン形成方法。
【請求項８】（補正後）
前記保護膜組成物が、有機溶媒系組成物である請求項１又は２に記載のパターン形成方法。
【請求項９】（補正後）
酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂が、下記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位を有する請求項１～８のいずれか１項に記載のパターン形成方法。
【化１】



(I)

ここで、R_{01}、R_{02}及びR_{03}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。またR_{03}は、アルキレン基を表し、Ar_1と結合して５員若しくは６員環を形成していてもよい。
Ar_1は、芳香環基を表す。
ｎ個のＹは、各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、Ｙの

少なくとも１つは、酸の作用により脱離する基を表す。
ｎは、１～４の整数を表す。
【請求項１０】（補正後）
前記酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂が、ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有する請求項１～９のいずれか１項に記載のパターン形成方法。
【請求項１１】（補正後）
前記有機溶剤を含む現像液が含有する有機溶剤が、ケトン系溶剤、エステル系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選ばれる少なくとも一種の有機溶剤である請求項１～１０のいずれか１項に記載のパターン形成方法。
【請求項１２】（補正後）
前記有機溶剤を含む現像液を用いて現像後、有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄することを含む請求項１～１１のいずれか１項に記載のパターン形成方法。
【請求項１３】（補正後）
前記リンス液が含有する有機溶剤がアルコール系溶剤である請求項１２に記載のパターン形成方法。
【請求項１４】（追加）
請求項１～１３のいずれか１項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。
【請求項１５】（追加）
請求項１４に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/050846

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/11(2006.01)i, *G03F7/038*(2006.01)i, *G03F7/039*(2006.01)i, *G03F7/32*(2006.01)i, *H01L21/027*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/00-7/18, 7/26-7/42, 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/002417 A1 (FUJIFILM Corp.), 03 January 2013 (03.01.2013), claims; page 6, lines 10 to 17; examples & JP 2013-33227 A & TW 201303507 A	1-2,6-13
X	JP 2008-309878 A (FUJIFILM Corp.), 25 December 2008 (25.12.2008), claims; paragraph [0044]; examples & US 2009/0042147 A1 & US 2011/0020755 A1 & US 2012/0088194 A1 & EP 2003505 A2 & KR 10-2008-0109672 A & TW 200910023 A	1,6-13

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 January, 2014 (29.01.14)	10 February, 2014 (10.02.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/050846

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-217884 A (Fujifilm Corp.), 30 September 2010 (30.09.2010), claims; examples & US 2011/0300485 A1 & EP 2399171 A & WO 2010/095763 A1 & TW 201039055 A & KR 10-2011-0126627 A	13 1-12
Y	JP 2010-160283 A (Fujifilm Corp.), 22 July 2010 (22.07.2010), claims; paragraphs [0007], [0008]; examples (Family: none)	1-12
Y	JP 2010-016158 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 21 January 2010 (21.01.2010), claims; paragraphs [0005] to [0007], [0029]; examples (Family: none)	1-12
Y	JP 2001-166489 A (Hyundai Electronics Industries Co., Ltd.), 22 June 2001 (22.06.2001), claims; paragraphs [0003] to [0007], [0022]; examples; drawings & US 2001/0003030 A1 & KR 10-2001-0053839 A & TW 235287 B	1-5,7-12
Y	JP 2001-022080 A (Hyundai Electronics Industries Co., Ltd.), 26 January 2001 (26.01.2001), claims; paragraph [0026]; drawings & US 2003/0108815 A1 & US 2005/0069816 A1 & GB 2352825 A & DE 10027587 A & FR 2794538 A & KR 10-2001-0001380 A & NL 1015367 A & NL 1015367 C & IT TO20000510A & TW 266958 B & CN 1276541 A & IT TO20000510 D0	1-5,7-12
Y	JP 2008-286924 A (Panasonic Corp.), 27 November 2008 (27.11.2008), claims; 3rd to 4th carrying-out modes; paragraph [0015]; drawings & US 2008/0286687 A1	1-2,6-12
P,A	JP 2013-061647 A (Rohm and Haas Electronic Materials L.L.C.), 04 April 2013 (04.04.2013), claims; paragraph [0094] & US.2013/244438 A1 & KR 10-2013-0028695 A & CN 103186050 A & TW 201327035 A	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/050846

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2013-061648 A (Rohm and Haas Electronic Materials L.L.C.), 04 April 2013 (04.04.2013), claims; paragraph [0095] & US 2013/244180 A1 & KR 10-2013-0028694 A & CN 103186040 A & TW 201317715 A	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５０８４６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/11(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/00-7/18, 7/26-7/42
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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2013/002417 A1 (FUJIFILM Corporation) 2013.01.03, claims, page.6 line.10-17, examples & JP 2013-33227 A & TW 201303507 A	1-2, 6-13
X	JP 2008-309878 A（富士フイルム株式会社）2008.12.25, 特許請求の範囲,【００４４】, 実施例 & US 2009/0042147 A1 & US 2011/0020755 A1 & US 2012/0088194 A1 & EP 2003505 A2 & KR 10-2008-0109672 A & TW 200910023 A	1, 6-13

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２９．０１．２０１４	１０．０２．２０１４

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

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　４００６
石附　直弥
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2010-217884 A（富士フイルム株式会社）2010.09.30，特許請求の範囲，実施例 & US 2011/0300485 A1 & EP 2399171 A & WO 2010/095763 A1 & TW 201039055 A & KR 10-2011-0126627 A	13 1-12
Y	JP 2010-160283 A（富士フイルム株式会社）2010.07.22，特許請求の範囲，【０００７】，【０００８】，実施例（ファミリーなし）	1-12
Y	JP 2010-016158 A（三菱レイヨン株式会社）2010.01.21，特許請求の範囲，【０００５】－【０００７】，【００２９】，実施例（ファミリーなし）	1-12
Y	JP 2001-166489 A（現代電子産業株式会社）2001.06.22，特許請求の範囲，【０００３】－【０００７】，【００２２】，実施例，図面 & US 2001/0003030 A1 & KR 10-2001-0053839 A & TW 235287 B	1-5，7-12
Y	JP 2001-022080 A（現代電子産業株式会社）2001.01.26，特許請求の範囲，【００２６】，図面 & US 2003/0108815 A1 & US 2005/0069816 A1 & GB 2352825 A & DE 10027587 A & FR 2794538 A & KR 10-2001-0001380 A & NL 1015367 A & NL 1015367 C & IT TO20000510 A & TW 266958 B & CN 1276541 A & IT TO20000510 D0	1-5，7-12
Y	JP 2008-286924 A（パナソニック株式会社）2008.11.27，特許請求の範囲，第３～４の実施の形態，【００１５】，図面 & US 2008/0286687 A1	1-2，6-12
Ｐ，Ａ	JP 2013-061647 A（ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ，エル．エル．シー．）2013.04.04，特許請求の範囲，【００９４】 & US.2013/244438 A1 & KR 10-2013-0028695 A & CN 103186050 A & TW 201327035 A	1-13
Ｐ，Ａ	JP 2013-061648 A（ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ，エル．エル．シー．）2013.04.04，特許請求の範囲，【００９５】 & US 2013/244180 A1 & KR 10-2013-0028694 A & CN 103186040 A & TW 201317715 A	1-13