

(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 9 月 18 日(18.09.2014)



(10) 国際公開番号  
**WO 2014/141876 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*G03F 7/26* (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)  
*G03F 7/004* (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)  
*G03F 7/038* (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/054560
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 25 日(25.02.2014)
- (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 2013-053283 2013 年 3 月 15 日(15.03.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 杉山 真一(SUGIYAMA Shinichi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 上村 聡(KAMIMURA Sou); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 後藤 研由(GOTO Akiyoshi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 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 1 3 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), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PATTERN FORMING METHOD, ACTIVE LIGHT-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR ORGANIC SOLVENT DEVELOPMENT USED IN SAME, METHOD FOR PRODUCING ACTIVE LIGHT-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR ORGANIC SOLVENT DEVELOPMENT, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: パターン形成方法、これに用いられる有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物及びその製造方法、電子デバイスの製造方法、並びに、電子デバイス

(57) Abstract: Provided is a pattern forming method using an organic developer liquid for development, which comprises: (1) a step wherein a resin solution containing (A) a resin, the polarity of which is increased by the action of an acid, so that the solubility thereof in a developer liquid containing an organic solvent is reduced and (C1) a solvent is filtered using a filter; (2) a step wherein an active light-sensitive or radiation-sensitive resin composition which contains the resin (A) obtained from the filtrate in step (1) and (C2) a solvent that is different from the solvent (C1) is prepared; (3) a step wherein the light-sensitive or radiation-sensitive resin composition is filtered using a filter; (4) a step wherein a film is formed using the filtrate obtained by step (3); (5) a step wherein the film is exposed; and (6) a step wherein a negative pattern is formed by development using a developer liquid that contains an organic solvent. The absolute value of the difference between the solubility parameter ( $SP_{C1}$ ) of the solvent (C1) and the solubility parameter ( $SP_{DEV}$ ) of the developer liquid, namely  $|SP_{C1} - SP_{DEV}|$  is  $1.00 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  or less. This pattern forming method is capable of reducing residue defects. Also provided are: an active light-sensitive or radiation-sensitive resin composition for organic solvent development, which is used in the pattern forming method; a method for producing the active light-sensitive or radiation-sensitive resin composition for organic solvent development; a method for manufacturing an electronic device; and an electronic device.

(57) 要約: (1) (A) 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と、(C1) 溶剤とを含有する樹脂溶液を、フィルターを用いて濾過する工程、(2) 前記工程(1)における濾液により得られる前記樹脂(A)と、前記溶剤(C1)とは異なる(C2)溶剤とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する工程、(3) 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を、フィルターを用いて濾過する工程、(4) 前記工程(3)により得られる濾液を用いて膜を形成する工程、(5) 前記膜を露光する工程、及び、(6) 有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型のパターンを形成する工程を有するパターン形成方法であって、前記溶剤(C1)の溶解パラメータ( $SP_{C1}$ )と前記現像液の溶解パラメータ( $SP_{DEV}$ )との差の絶対値( $|SP_{C1} - SP_{DEV}|$ )が  $1.00 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  以下である、パターン形成方法により、残渣欠陥を低減できる、有機系現像液を用いて現像を行うパターン形成方法、これに用いられる有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物及びその製造方法、電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスを提供する。

WO 2014/141876 A1

## 明 細 書

発明の名称：

パターン形成方法、これに用いられる有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物及びその製造方法、電子デバイスの製造方法、並びに、電子デバイス

### 技術分野

[0001] 本発明は、パターン形成方法、これに用いられる有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物及びその製造方法、電子デバイスの製造方法、並びに、電子デバイスに関する。より詳細には、本発明は、ＩＣ等の半導体製造工程、液晶及びサーマルヘッド等の回路基板の製造、更にはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィー工程に好適なパターン形成方法、これに用いられる有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物及びその製造方法、電子デバイスの製造方法、並びに、電子デバイスに関する。特には、本発明は、波長が３００ｎｍ以下の遠紫外線光を光源とするＫｒＦ露光装置、ＡｒＦ露光装置及びＡｒＦ液浸式投影露光装置、又は、極紫外線光（ＥＵＶ光）を光源とするＥＵＶ露光装置での露光に好適なパターン形成方法、これに用いられる有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物及びその製造方法、電子デバイスの製造方法、並びに、電子デバイスに関する。

### 背景技術

[0002] ＫｒＦエキシマレーザー（２４８ｎｍ）用レジスト以降、光吸収による感度低下を補うためにレジストの画像形成方法として化学増幅という画像形成方法が用いられている。ポジ型の化学増幅の画像形成方法を例に挙げ説明すると、露光で露光部の酸発生剤が分解し酸を生成させ、露光後のベーク（ＰＥＢ：Ｐｏｓｔ Ｅｘｐｏｓｕｒｅ Ｂａｋｅ）でその発生酸を反応触媒として利用してアルカリ不溶の基をアルカリ可溶基に変化させ、アルカリ現像により露光部を除去する画像形成方法である。

現在、先端のパターン形成においてはA r F液浸リソグラフィーが用いられているが、NA 1.35レンズを使った水液浸リソグラフィーの最高NAで到達できる解像度は40～38nmである。そのため、30nmノード以降のパターン形成は、ダブルパターンニングプロセス（非特許文献1参照）が取られており、方法としては多くのプロセスが提案されている。

この化学増幅機構を用いたポジ型の画像形成方法は、現在、主流となっており、例えば、この方法を用いて、コンタクトホールを形成することも知られている（特許文献1及び2参照）。

[0003] しかしながら、ポジ型の画像形成方法では、孤立のラインやドットパターンは良好に形成できるが、孤立のスペース（トレンチパターン）や微細なホールパターンを形成した場合には、パターンの形状が劣化しやすい。

[0004] また近年、パターンのより一層の微細化が求められており、最近では、現在主流のポジ型だけではなく、ネガ型化学増幅レジスト組成物により得られるレジスト膜を、有機系現像液を用いて解像する技術も知られている（例えば、特許文献3参照）。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開2008／149701号パンフレット

特許文献2：日本国特開2004－361629号公報

特許文献3：日本国特開2008－292975号公報

### 非特許文献

[0006] 非特許文献1：Proc. SPIE Vol. 5992 p557 (2005)

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、ネガ型化学増幅レジスト組成物により得られるレジスト膜を、有機系現像液を用いて解像する技術においては、従来のポジ型レジスト

に比較すると溶解部の溶解速度が低く、パターン形成時に残渣欠陥やブリッジ欠陥が発生しやすく、中でも、とりわけ残渣欠陥が発生しやすいという問題があった。

[0008] 本発明は、上記問題を鑑みてなされたものであり、その目的は、残渣欠陥を低減できる、有機系現像液を用いて現像を行うパターン形成方法、これに用いられる有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物及びその製造方法、電子デバイスの製造方法、並びに、電子デバイスを提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らが鋭意検討した結果、有機系現像液を用いて解像する技術において、（i）レジスト組成物の調製前に、レジスト組成物用に使用される樹脂を、上記有機系現像液と同じ溶剤若しくは上記有機系現像液と溶解パラメータが近い溶剤であって、かつ、レジスト組成物に用いられる溶剤とは異なる溶剤に溶解させて、得られる樹脂溶液をフィルターを用いて濾過し、（i i）前記（i）における濾液を用いてレジスト組成物を調製した後に、このレジスト組成物をフィルターを用いて濾過し、（i i i）前記（i i）における濾液を用いてレジスト膜を形成することにより、上記したように有機系現像液を用いた解像においてとりわけ問題となりやすい残渣欠陥を著しく低減できることを見出し、本発明を完成させたものである。

[0010] すなわち、本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記課題が解決される。

[0011] [1]

（1）（A）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と、（C 1）溶剤とを含有する樹脂溶液を、フィルターを用いて濾過する工程、

（2）前記工程（1）における濾液により得られる前記樹脂（A）と、前記溶剤（C 1）とは異なる（C 2）溶剤とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する工程、

(3) 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を、フィルターを用いて濾過する工程、

(4) 前記工程(3)により得られる濾液を用いて膜を形成する工程、

(5) 前記膜を露光する工程、及び、

(6) 有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型のパターンを形成する工程を有するパターン形成方法であって、

前記溶剤(C1)の溶解パラメータ( $SP_{C1}$ )と前記現像液の溶解パラメータ( $SP_{DEV}$ )との差の絶対値( $|SP_{C1} - SP_{DEV}|$ )が $1.00 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下である、パターン形成方法。

[2]

前記絶対値( $|SP_{C1} - SP_{DEV}|$ )が $0.40 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下である、上記[1]に記載のパターン形成方法。

[3]

前記溶剤(C1)と前記現像液が同一である、上記[1]又は[2]に記載のパターン形成方法。

[4]

前記工程(1)を1回有する場合、前記溶剤(C1)の溶解パラメータ( $SP_{C1}$ )と前記溶剤(C2)の溶解パラメータ( $SP_{C2}$ )との差の絶対値( $|SP_{C1} - SP_{C2}|$ )が $0.40 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上であり、

前記工程(1)を2回以上有する場合、2回以上の前記工程(1)の少なくとも1回において、前記溶剤(C1)の溶解パラメータ( $SP_{C1}$ )と前記溶剤(C2)の溶解パラメータ( $SP_{C2}$ )との差の絶対値( $|SP_{C1} - SP_{C2}|$ )が $0.40 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上である、上記[1]～[3]のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

[5]

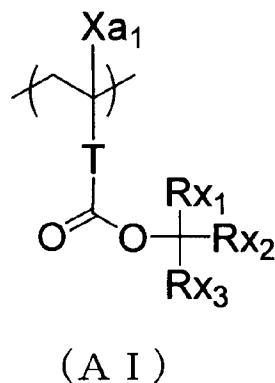
前記溶剤(C1)が、酢酸ブチル、メチルアミルケトン、エチル-3-エトキシプロピオネート、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、及び、メチル3-メトキ

シプロピオネートからなる群より選択される１種以上の溶剤である、上記〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

〔６〕

前記樹脂（Ａ）が下記一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位を有する樹脂である、上記〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

〔化１〕



一般式（ＡＩ）に於いて、

$Xa_1$ は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。

Tは、単結合又は２価の連結基を表す。

$Rx_1 \sim Rx_3$ は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$Rx_1 \sim Rx_3$ の２つが結合して、環構造を形成してもよい。

〔７〕

前記工程（１）におけるフィルターが、ポリアミド系樹脂フィルター又はポリエチレン系樹脂フィルターを含有するフィルターである、上記〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

〔８〕

前記工程（１）におけるフィルターの孔径が、 $0.1 \mu m$ 以下である、上記〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

## 〔 9 〕

（Ａ）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と、（Ｃ２）溶剤とを含有する、有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

前記樹脂（Ａ）が、前記樹脂（Ａ）と、前記溶剤（Ｃ２）とは異なる（Ｃ１）溶剤とを含有する樹脂溶液を、フィルターを用いて濾過することにより得られる濾液から得られた樹脂である、有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

## 〔 10 〕

前記溶剤（Ｃ１）が、酢酸ブチル、メチルアミルケトン、エチルー３－エトキシプロピオネート、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、及び、メチル３－メトキシプロピオネートからなる群より選択される１種以上の溶剤である、上記〔 9 〕に記載の有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

## 〔 11 〕

（１）（Ａ）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と、（Ｃ１）溶剤とを含有する樹脂溶液を、フィルターを用いて濾過する工程、

（２）前記工程（１）における濾液により得られる前記樹脂（Ａ）と、前記溶剤（Ｃ１）とは異なる（Ｃ２）溶剤とを含有する有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する工程、及び、

（３）前記有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を、フィルターを用いて濾過する工程を有する、有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法。

## 〔 12 〕

前記溶剤（Ｃ１）が、酢酸ブチル、メチルアミルケトン、エチルー３－エトキシプロピオネート、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、及び、メチル３－メトキシ

シプロピオネートからなる群より選択される１種以上の溶剤である、上記〔１１〕に記載の有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法。

〔１３〕

上記〔１〕～〔８〕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。

〔１４〕

上記〔１３〕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

[0012] 本発明によれば、残渣欠陥を低減できる、有機系現像液を用いて現像を行うパターン形成方法、これに用いられる有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物及びその製造方法、電子デバイスの製造方法、並びに、電子デバイスを提供できる。

## 図面の簡単な説明

[0013] [図1]残渣欠陥のSEM画像の一例を示す図である。

## 発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

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

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

また、本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エ

キシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線、X線、EUV光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

[0015] 本発明のパターン形成方法は、(A) 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と、(C1) 溶剤とを含有する樹脂溶液を、フィルターを用いて濾過する工程、(2) 前記工程(1)における濾液により得られる前記樹脂(A)と、前記溶剤(C1)とは異なる(C2) 溶剤とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する工程、(3) 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を、フィルターを用いて濾過する工程、(4) 前記工程(3)により得られる濾液を用いて膜を形成する工程、(5) 前記膜を露光する工程、及び、(6) 有機溶剤を含む現像液(以下、「有機系現像液」ともいう)を用いて現像してネガ型のパターンを形成する工程を有するパターン形成方法であって、前記溶剤(C1)の溶解パラメータ( $SP_{C1}$ )と前記現像液の溶解パラメータ( $SP_{DEV}$ )との差の絶対値( $|SP_{C1} - SP_{DEV}|$ )が $1.00 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下である。

[0016] また、本発明の有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法は、

(1) (A) 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と、(C1) 溶剤とを含有する樹脂溶液を、フィルターを用いて濾過する工程、

(2) 前記工程(1)における濾液により得られる前記樹脂(A)と、前記溶剤(C1)とは異なる(C2) 溶剤とを含有する有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する工程、及び、

(3) 前記有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を、フィルターを用いて濾過する工程を有している。

[0017] 上記の有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法、及び、パターン形成方法によって、有機系現像液を用いて解像する技術

において、残渣欠陥を低減できる理由は定かではないが、以下のように推定される。

[0018] 先ず、アルカリ現像液を用いて現像するポジ型の画像形成方法においては、露光部分がアルカリ現像液（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）溶液など）に対し溶解し、未露光部分が残ることにより、パターンが形成されるため、露光に伴う反応後の樹脂のアルカリ現像液に対する溶解性が残渣欠陥には重要であるのに対し、有機系現像液を用いて解像する技術においては、未露光部分が溶解し、パターン形成するため、未露光部分、つまり、露光に伴う反応前の樹脂そのものに、有機現像液に対する不溶解物が存在すると、残渣欠陥が生じる傾向になるものと考えられる。

[0019] よって、上記本発明のパターン形成方法のように、予め有機系現像液と同じ溶剤若しくは上記有機系現像液と溶解パラメータが近い溶剤（具体的には、有機系現像液の溶解パラメータ（ $SP_{DEV}$ ）との差の絶対値（ $|SP_{C1} - SP_{DEV}|$ ）が $1.00 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下の溶剤）；以下、「プレ濾過用溶剤」とも言う）に樹脂成分を溶解し、フィルターで濾過することによって、微量な不溶解物が除去された濾液を得、この濾液から得られる樹脂を用いて感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製することで、結果として、上記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、残渣欠陥が低減したものと考えられる。

また、上記本発明のパターン形成方法のように、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物における溶剤（以下、「レジスト溶剤」とも言う）を、プレ濾過用溶剤とは異なるものとし、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物についてもフィルターで濾過することによって、レジスト溶剤には溶解するが、プレ濾過用溶剤には不溶解、若しくは難溶解である物質に基づく残渣欠陥についても低減され、結果、残渣欠陥が著しく低減されたものと推察される。

一方、溶剤（ $C1$ ）の溶解パラメータ（ $SP_{C1}$ ）と有機系現像液の溶解パラメータ（ $SP_{DEV}$ ）との差の絶対値（ $|SP_{C1} - SP_{DEV}|$ ）が $1.00 \text{ ($

$\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ を超えると、現像液に対し難溶解な成分がパターン上に残渣として残り、残渣欠陥が生じやすくなる。

[0020] <パターン形成方法、及び、有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法>

以下、本発明のパターン形成方法、及び、有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法について詳細に説明する。

本発明のパターン形成方法は、(1) (A) 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と、(C1) 溶剤とを含有する樹脂溶液を、フィルターを用いて濾過する工程、(2) 前記工程(1)における濾液により得られる前記樹脂(A)と、前記溶剤(C1)とは異なる(C2)溶剤とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する工程、(3) 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を、フィルターを用いて濾過する工程、(4) 前記工程(3)により得られる濾液を用いて膜を形成する工程、(5) 前記膜を露光する工程、及び、(6) 有機溶剤を含む現像液(以下、「有機系現像液」ともいう)を用いて現像してネガ型のパターンを形成する工程を有するパターン形成方法であって、前記溶剤(C1)の溶解パラメータ( $SP_{C1}$ )と前記現像液の溶解パラメータ( $SP_{DEV}$ )との差の絶対値( $|SP_{C1} - SP_{DEV}|$ )が $1.00(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下である。

また、本発明は、上記パターン形成方法に用いられる、有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法に関し、具体的には、

(1) (A) 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と、(C1) 溶剤とを含有する樹脂溶液を、フィルターを用いて濾過する工程、

(2) 前記工程(1)における濾液により得られる前記樹脂(A)と、前記溶剤(C1)とは異なる(C2)溶剤とを含有する有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する工程、及び、

(3) 前記有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を、フ

ィルターを用いて濾過する工程を有する。

[0021] ここで、溶剤（C 1）、溶剤（C 2）及び有機系現像液の少なくともいずれかが、2種以上の溶剤（この「溶剤」の概念には、「水」も包含されるものである）を含有する混合溶剤である場合、この混合溶剤を構成する一部の溶剤が、上記溶剤（C 1）、上記溶剤（C 2）又は上記有機系現像液に相当するのではなく、混合溶剤全体が、上記溶剤（C 1）、上記溶剤（C 2）又は上記有機系現像液に相当するものとする。

[0022] また、上記した“溶剤（C 1）とは異なる（C 2）溶剤”に関し、溶剤（C 1）と溶剤（C 2）とが完全に同一である場合以外は、溶剤（C 1）と溶剤（C 2）とは“異なる”ものとする。

例えば、溶剤（C 1）が溶剤S 1と溶剤S 2とからなる混合溶剤であり、溶剤（C 2）が溶剤S 1のみからなる場合、溶剤（C 1）及び溶剤（C 2）は、いずれも、構成溶剤として、溶剤S 1を含有するものの、完全に同一ではないため、本発明においては、“異なる”ものとする。

また例えば、溶剤（C 1）が溶剤S 1と溶剤S 2とのモル比3：7の混合溶剤であり、溶剤（C 2）が溶剤S 1と溶剤S 2とのモル比5：5の混合溶剤である場合、溶剤（C 1）及び溶剤（C 2）は、いずれも、溶剤S 1と溶剤S 2とからなるものの、質量比が異なることにより完全に同一ではないため、本発明においては、“異なる”ものとする。

[0023] 本発明において、溶解パラメータ（SP値）は、沖津法に基づいて得ることができるものであり、具体的には、接着ハンドブック（第3版）編者 日本接着学会 発行者 溝口勲夫 P 3 3 0に記載の方法で算出できるものである。

[0024] 上記により求められた具体的な化合物におけるSP値（沖津法）を以下に示す。

[0025]

[表1]

| 名前                         | S P 値 ( c a l / c m <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> |
|----------------------------|---------------------------------------------------|
| プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート   | 9. 2 1                                            |
| 乳酸エチル                      | 1 2. 1 3                                          |
| 酢酸ブチル                      | 8. 7 3                                            |
| 2-ヘプタノン (メチルアミルケトン)        | 8. 7 7                                            |
| エチル-3-エトキシプロピオネート          | 9. 1 4                                            |
| プロピレングリコールモノメチルエーテル        | 1 1. 5 2                                          |
| メチル3-メトキシプロピオネート           | 9. 4 6                                            |
| シクロヘキサノン                   | 1 0. 0 1                                          |
| 酢酸エチル                      | 8. 9 8                                            |
| 酢酸プロピル                     | 8. 8 4                                            |
| 酢酸イソプロピル                   | 8. 7 4                                            |
| 酢酸イソブチル                    | 8. 6 5                                            |
| 酢酸ペンチル                     | 8. 6 5                                            |
| 酢酸イソペンチル                   | 8. 5 8                                            |
| メチル3-エトキシプロピオネート           | 9. 2 8                                            |
| 3-メトキシ-1-ブタノール             | 1 1. 0 0                                          |
| エチレングリコールモノメチルエーテル         | 1 2. 3 2                                          |
| 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 | 9. 0 8                                            |
| γ-ブチロラクトン                  | 1 0. 0 9                                          |
| 水                          | 2 1. 1 5                                          |

[0026] 溶剤 (C 1)、溶剤 (C 2) 及び有機系現像液の少なくともいずれかが2種以上の溶剤からなる混合溶剤である場合の溶解パラメータ (S P 値) は、混合溶剤を構成する各溶剤の S P 値の加重平均により算出することができる。

すなわち、例えば、混合溶剤が、溶剤 S 1、S 2、…、S x、…、S n から構成され、溶剤 S 1、S 2、…、S x、…、S n の混合溶剤中のモル分率が、それぞれ、m 1、m 2、…、m x、…、m n である場合、混合溶剤の S P 値 (S P m i x) は、以下の式により算出することができる。S P m i x = Σ [ (m 1 × S 1) + (m 2 × S 2) + … + (m x × S x) + … + (m n × S n) ]

[0027] 工程 (1) におけ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 (A) は、後に詳述する。

溶剤 (C 1) は、後に詳述する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物における溶剤 (C 2) と異なり、かつ、本発明のパターン形成方法においては、有機系現像液の溶解パラメータ (S P<sub>C2</sub>) との差の絶対値が 1 (c a l /

$\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下となるような溶解パラメータを有している限り、特に限定されないが、通常、有機溶剤を含有するものであり、溶剤（C1）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、炭化水素系溶剤からなる群より選択される1種類以上の有機溶剤を含有することが好ましい。

[0028] ケトン系溶剤としては、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、2-ヘプタノン（メチルアミルケトン）、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を挙げることができる。

エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸アミル、酢酸シクロヘキシル、イソ酪酸イソブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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、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、エチルー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-メチルー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、メチル3-メトキシプロピオネート、メチル3-エトキシプロピオネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン等を挙げることができる。

アルコール系溶剤としては、例えば、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、3-メトキシ-1-ブタノール、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モノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、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、例えば、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、フェネトール、アニソール、ジブチルエーテル等が挙げられる。

アミド系溶剤としては、例えば、*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。

炭化水素系溶剤としては、例えば、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。

[0029] より好ましい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、2-ヘプタノン（メチルアミルケトン）、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、酢酸イソブチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸アミル、酢酸シクロヘキシル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、イソ酪酸イソブチル、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、メチル3-メトキシプロピオネート、メチル3-エトキシプロピオネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン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、3-メトキシ-1-ブタ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モノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、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、アニソール、フェネトール、ジブチルエーテル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、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。

[0030] 溶剤 (C1) は、酢酸ブチル、メチルアミルケトン、エチル-3-エトキシプロピオネート、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、及び、メチル3-メトキシプロピオネートからなる群より選択される1種以上の溶剤であることが更に好ましい。

[0031] 溶剤 (C1) の溶解パラメータ ( $SP_{C1}$ ) と後に詳述する有機系現像液の溶解パラメータ ( $SP_{DEV}$ ) との差の絶対値 ( $|SP_{C1} - SP_{DEV}|$ ) は、 $0.80 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  以下であることが好ましく、 $0.60 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  以下であることがより好ましく、 $0.40 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  以下であることが更に好ましく、 $0.20 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  以下であることがとりわけ好ましく、 $0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  であることが特に好ま

しい。

[0032] 溶剤（C 1）は、有機系現像液と同一であることが好ましい。ここで、“同一”とは、溶剤（C 1）と有機系現像液とが完全に同一であることを意味する。

また、本発明のパターン形成方法は、2回以上の工程（1）を有していてもよく、この場合、2回以上の工程（1）の内の少なくとも1回の工程（1）における溶剤（C 1）が有機系現像液と同一である場合も、「溶剤（C 1）は、有機系現像液と同一である」ものとする。

[0033] 溶剤（C 1）は、単独の溶剤からなってもよいし、2種以上の溶剤からなってもよい。また、溶剤（C 1）は、水を含有しても良い。

但し、本発明の効果を十二分に奏するためには、樹脂（A）と溶剤（C 1）とを含有する樹脂溶液全体としての含水率が10質量%未満であることが好ましく、実質的に水分を含有しないことがより好ましい。

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

[0034] 工程（1）における樹脂溶液の全量に対する樹脂（A）の含有量は、1～50質量%であることが好ましく、3～30質量%であることがより好ましく、5～15質量%であることが更に好ましい。

[0035] 工程（1）におけるフィルターは、特に制限されるものではないが、フッ素系樹脂フィルター、ポリアミド系樹脂フィルター（ナイロン樹脂製フィルター）、ポリオレフィン系樹脂フィルター、及び、これらの2種以上を組み合わせるフィルター等を挙げることができる。

フッ素系樹脂フィルターとしては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE製フィルター）を好適に挙げることができ、例えばABD1UFD3E（日本ポール(株)製）、ABD1UFT3EN（日本ポール(株)製）等が挙げられる。

ポリアミド系樹脂フィルターとして具体的には、日本ポール(株)製のナイ

ロン6, 6製フィルターや、特開2010-243866号公報の段落[0026]及び特開2010-164980号公報の段落[0019]等に記載のポリアミド系樹脂フィルターが挙げられ、当該公報に記載の内容は本願明細書に組み込まれる。

[0036] ポリオレフィン系樹脂フィルターとしては、ポリエチレン系樹脂フィルター、及び、ポリプロピレン系樹脂フィルターを好適に挙げることができる。

ポリエチレン系樹脂フィルターとして具体的には、日本インテグリス（株）製のポリエチレン系樹脂フィルターや、特開2010-243866号公報の段落[0027]等に記載のポリエチレン系樹脂フィルターが挙げられ、当該公報に記載の内容は本願明細書に組み込まれる。

ポリプロピレン系樹脂フィルターとして具体的には、特開2010-243866号公報の段落[0027]等に記載のポリプロピレン系樹脂フィルターが挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0037] また、工程（1）におけるフィルターは、アニオン交換基又はカチオン交換基を有する多孔質膜で構成されたフィルターであってもよい。

アニオン交換基としては、例えば、第4級アンモニウム基等のアニオン交換基（塩基性アニオン交換基）等が挙げられる。

カチオン交換基としては、例えば、スルホン酸基などの強酸性カチオン交換基、カルボキシル基などの弱酸性カチオン交換基等が挙げられる。

多孔質膜としては、フッ素系樹脂膜、ポリアミド系樹脂膜、及び、ポリオレフィン系樹脂膜などが挙げられる。

アニオン交換基を有する多孔質膜で構成されたフィルターとしては、親水性のものが好ましく、例えば、日本ポール株式会社製の商品名「イオンクリーンAN」（多孔質ポリオレフィン膜）などが好適に使用される。

カチオン交換基を有する多孔質膜で構成されたフィルターとしては、親水性のものが好ましく、例えば、日本ポール株式会社製の商品名「イオンクリーンSL」（多孔質ポリオレフィン膜）などが好適に使用される。

[0038] フィルターの孔径は、100nm（0.1μm）以下であることが好まし

く、50nm以下であることが好ましく、30nm以下であることが好ましい。

[0039] フィルターは、フィルターが複数個組み合わされてなる多段フィルターであってもよい。

[0040] 工程（１）におけるフィルターは、ポリアミド系樹脂フィルター又はポリエチレン系樹脂フィルターを含有するフィルターであることが好ましい。

[0041] 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。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。

[0042] 本発明のパターン形成方法が、2回以上の工程（１）を有する場合、溶剤（C1）がそれぞれ異なる2回以上の工程（１）を有していてもよい。ここで、“溶剤（C1）がそれぞれ異なる”とは、2回以上の工程において、溶剤（C1）がそれぞれ完全に同一ではないことを意味する。

[0043] 本発明のパターン形成方法が工程（１）を1回有する場合、溶剤（C1）の溶解パラメータ（ $SP_{C1}$ ）と溶剤（C2）の溶解パラメータ（ $SP_{C2}$ ）との差の絶対値（ $|SP_{C1} - SP_{C2}|$ ）は $0.40 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上であることが好ましく、本発明のパターン形成方法が工程（１）を2回以上有する場合、2回以上の工程（１）の少なくとも1回において、前記溶剤（C1）の溶解パラメータ（ $SP_{C1}$ ）と溶剤（C2）の溶解パラメータ（ $SP_{C2}$ ）との差の絶対値（ $|SP_{C1} - SP_{C2}|$ ）は $0.40 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上であることが好ましい。

[0044] 上記絶対値（ $|SP_{C1} - SP_{C2}|$ ）の上限値は特に限定されないが、絶対値（ $|SP_{C1} - SP_{C2}|$ ）は、通常、 $5.00 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下である。

[0045] なお、本発明のパターン形成方法は、工程（１）の前に、工程（１）に供される樹脂溶液を加熱する工程（０）を有していてもよい。工程（０）における加熱温度は、通常、30～90℃であり、加熱時間は、通常、30分～

12時間である。

[0046] 工程（２）に供される樹脂（Ａ）は、工程（１）における濾液により得られるものであり、より具体的には、この濾液と、多量の貧溶媒（より具体的には、樹脂（Ａ）に対する貧溶媒）とを混合することにより、樹脂（Ａ）を再沈させ、公知の濾過工程及び乾燥工程を経ることにより得られることが好ましい。

次いで、工程（１）における濾液により得られた樹脂（Ａ）と、後に詳述する溶剤（Ｃ２）及び他の成分とを混合することにより、後に詳述する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する。

[0047] 工程（３）において濾液を得るためのフィルターは、特に制限されるものではなく、工程（１）におけるフィルターについて述べたものを同様に使用でき、好ましい例も同様である。また、フィルター濾過の具体的な方法も、工程（１）において述べたものと同様である。

[0048] 工程（４）において、膜（レジスト膜）は、後に詳述する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から形成されるものであり、より具体的には、基板に、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を塗布することにより形成される膜であることが好ましい。本発明のパターン形成方法に於いて、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物による膜を基板上に形成する工程は、一般的に知られている方法により行うことができるが、例えば、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、スピンコート法を用いることが好ましい。

[0049] 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、 $\text{SiN}$ 、 $\text{SiO}_2$ や $\text{SiN}$ 等の無機基板、 $\text{SOG}$ 等の塗布系無機基板等、 $\text{IC}$ 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造工程、更にはその他のフォトファブ리케이션のリソグラフィー工程で一般的に用いられる基板を用いることができる。更に、必要に応じて、レジスト膜と基板の間に反射防止膜を形成させてもよい。反射防止膜としては、公知の有機系、無機系の反射防止膜を適宜用いることができる。

[0050] 本発明のパターン形成方法は、工程（４）と工程（５）との間に、前加熱工程（PB；Prebake）を含むことも好ましい。

また、本発明のパターン形成方法は、工程（５）と工程（６）との間に、露光後加熱工程（PEB；Post Exposure Bake）を含むことも好ましい。

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

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

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

ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターンプロファイルが改善する。

[0051] 本発明のパターン形成方法は、工程（５）を複数回含んでいてもよい。

本発明のパターン形成方法は、露光後加熱工程を複数回含んでいてもよい。

[0052] 工程（５）において、本発明における露光装置に用いられる光源波長に制限は無いが、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X線、電子線等を挙げることができ、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下、特に好ましくは1～200nmの波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（157nm）、X線、EUV（13nm）、電子線等であり、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV又は電子線が好ましく、ArFエキシマレーザーであることがより好ましい。

[0053] また、工程（５）においては液浸露光方法を適用することができる。液浸露光方法は、位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることが可能である。

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

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

[0054] 水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させる添加剤（液体）を僅かな割合で添加しても良い。この添加剤はウエハー上のレジスト層を溶解させず、かつレンズ素子の下面の光学コートに対する影響が無視できるものが好ましい。

このような添加剤としては、例えば、水とほぼ等しい屈折率を有する脂肪族系のアルコールが好ましく、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。水とほぼ等しい屈折率を有するアルコールを添加することにより、水中のアルコール成分が蒸発して含有濃度に変化しても、液体全体としての屈折率変化を極めて小さくできるといった利点を得られる。

[0055] 一方で、１９３ｎｍ光に対して不透明な物質や屈折率が水と大きく異なる不純物が混入した場合、レジスト上に投影される光学像の歪みを招くため、使用する水としては、蒸留水が好ましい。更にイオン交換フィルター等を通して濾過を行った純水を用いてもよい。

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

また、液浸液の屈折率を高めることにより、リソグラフィー性能を高めることが可能である。このような観点から、屈折率を高めるような添加剤を水に加えたり、水の代わりに重水（Ｄ<sub>2</sub>Ｏ）を用いたりしてもよい。

[0056] 本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成したレジスト膜の後退接触角は温度  $23 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 、湿度  $45 \pm 5\%$  において  $70^{\circ}$  以上であり、液浸媒体を介して露光する場合に好適であり、 $75^{\circ}$  以上であることが好ましく、 $75 \sim 85^{\circ}$  であることがより好ましい。

前記後退接触角が小さすぎると、液浸媒体を介して露光する場合に好適に用いることができず、かつ水残り（ウォーターマーク）欠陥低減の効果を十分に発揮することができない。好ましい後退接触角を実現する為には、前記の疎水性樹脂（HR）を前記感活性光線性又は放射線性組成物に含ませることが好ましい。あるいは、レジスト膜の上に、疎水性の樹脂組成物によるコーティング層（いわゆる「トップコート」）を形成することにより後退接触角を向上させてもよい。

液浸露光工程に於いては、露光ヘッドが高速でウェハ上をスキャンし露光パターンを形成していく動きに追隨して、液浸液がウェハ上を動く必要があるので、動的な状態に於けるレジスト膜に対する液浸液の接触角が重要になり、液滴が残存することなく、露光ヘッドの高速なスキャンに追隨する性能がレジストには求められる。

[0057] 工程（6）におけ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、炭化水素系溶剤からなる群より選択される１種類以上の有機溶剤を含有することが好ましい。これらの溶剤の具体例及び好ましい例は、上記溶剤（C1）におけるものと同様である。

[0058] 特に、有機系現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも１種類の有機溶剤を含有する現像液であるのが好ましく、ケトン系溶剤及びエステル系溶剤からなる群より選択される少なくとも１種類の有機溶剤を含有する現像液であるのがより好ましく、とりわけ、エステル系溶剤としての酢酸ブチル又はケトン系溶剤としてのメチルアミルケトン（２－ヘプタノン）を含む現像液であることが好ましい。

[0059] 有機系現像液は、単独の溶剤からなってもよいし、2種以上の溶剤からなってもよい。また、有機系現像液は、有機溶剤以外に水を含含有しても良い。

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

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

[0060] 有機系現像液の蒸気圧は、20℃に於いて、5kPa以下が好ましく、3kPa以下が更に好ましく、2kPa以下が特に好ましい。有機系現像液の蒸気圧を5kPa以下にすることにより、現像液の基板上あるいは現像カップ内での蒸発が抑制され、ウ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。

[0061] 有機系現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。

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

剤又はシリコン系界面活性剤を用いることが更に好ましい。

界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、通常0.001～5質量%、好ましくは0.005～2質量%、更に好ましくは0.01～0.5質量%である。

また、有機系現像液は、特許第5056974号の0041段落～0063段落に例示されているような、含窒素化合物を含む態様であってもよい。このような態様は、現像時のコントラスト向上、膜減り抑制などが期待できる。

[0062] 現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

上記各種の現像方法が、現像装置の現像ノズルから現像液をレジスト膜に向けて吐出する工程を含む場合、吐出される現像液の吐出圧（吐出される現像液の単位面積あたりの流速）は、一例として、好ましくは $2\text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、より好ましくは $1.5\text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、更に好ましくは $1\text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下である。流速の下限は特に無いが、スループットを考慮すると $0.2\text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以上が好ましい。この詳細については、特開2010-232550号公報の特に0022段落～0029段落等に記載されている。

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

[0063] 本発明のパターン形成方法は、アルカリ現像液を用いて現像する工程を更に有していてもよい。この場合、工程（6）、及び、アルカリ現像液を用いて現像する工程の順序は特に問わない。

本発明において、一般に、アルカリ現像液を用いて現像する工程を行った

場合は、ポジ型のパターンが形成される。よって、工程（６）に加えて、アルカリ現像液を用いて現像する工程を行った場合は、US 8 2 2 7 1 8 3 B の FIG. 1 ～ FIG. 1 1 などに説明されているように、光学空間像の周波数の２倍の解像度のパターンを得ることも可能である。

[0064] 本発明のパターン形成方法が、アルカリ現像液を用いて現像する工程を有する場合、使用可能なアルカリ現像液は特に限定されないが、一般的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの２．３８質量％の水溶液が用いられるが、これ以外の濃度（例えば、より薄い濃度）のものも使用可能である。また、アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常０．１～２０質量％である。

アルカリ現像液のｐＨは、通常１０．０～１５．０である。

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

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。

[0065] 工程（６）の後には、リンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。このリンス液としては、レジストパターンを溶解しなければ特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用することができる。前記リンス液としては、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも１種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。

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

[0066] 工程（６）の後に、より好ましくは、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤からなる群より選択される少なくとも１種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、更に好ましく

は、アルコール系溶剤又はエステル系溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、特に好ましくは、1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、最も好ましくは、炭素数5以上の1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。

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

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に用いるリンス液の蒸気圧は、20℃に於いて0.05kPa以上、5kPa以下が好ましく、0.1kPa以上、5kPa以下が更に好ましく、0.12kPa以上、3kPa以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を0.05kPa以上、5kPa以下にすることにより、ウ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。

[0070] 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。

[0071] リンス工程においては、有機溶剤を含む現像液を用いる現像を行ったウ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吐出しつつける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2000rpm～4000rpmの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。また、リンス

工程の後に加熱工程（Post Bake）を含むことも好ましい。ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。リンス工程の後の加熱工程は、通常40～160℃、好ましくは70～95℃で、通常10秒～3分、好ましくは30秒から90秒間行う。

[0072] 本発明に使用される有機系現像液、アルカリ現像液、及び／又はリンス液は、各種微粒子や金属元素などの不純物が少ないことが好ましい。このような不純物が少ない薬液を得るためには、これら薬液をクリーンルーム内で製造し、また、テフロンフィルター、ポリオレフィン系フィルター、イオン交換フィルター等の各種フィルターによるろ過を行うなどして、不純物低減を行うことが好ましい。金属元素は、Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Mn、Li、Al、Cr、Ni、及び、Znの金属元素濃度がいずれも10ppm以下であることが好ましく、5ppm以下であることがより好ましい。

[0073] また、現像液やリンス液の保管容器については、特に限定されず、電子材料用途で用いられている、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレンーポリプロピレン樹脂などの容器を適宜使用することができるが、容器から溶出する不純物を低減する為、容器の内壁から薬液へ溶出する成分が少ない容器を選択することも好ましい。このような容器として、容器の内壁がパーフルオロ樹脂である容器（例えば、Entegris社製 FluoroPure PFA複合ドラム（接液内面；PFA樹脂ライニング）、JFE社製 鋼製ドラム缶（接液内面；燐酸亜鉛皮膜））などが挙げられる。

[0074] 本発明のパターン形成方法で得られたパターンは、一般には、半導体デバイスのエッチングマスク等として好適に用いられるが、その他の用途にも用いることが可能である。その他の用途としては、例えば、DSA（Directed Self-Assembly）におけるガイドパターン形成（例えば、ACS Nano Vol. 4 No. 8 Page 4815-4823 参照）、いわゆるスペーサープロセスの芯材（コア）としての使用（例えば特開平3-270227、特開2013-164509など参照）などがある。

[0075] 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。

[0076] <感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物>

以下、本発明のパターン形成方法で使用す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、典型的には、ネガ型の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（即ち、有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物）であり、ネガ型のレジスト組成物（即ち、有機溶剤現像用のレジスト組成物）であることが好ましい。また、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、典型的には、レジスト組成物であり、化学増幅型のレジスト組成物であることが好ましい。

[0077] より詳細には、本発明に係る有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、後に詳述する（A）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と、（C2）溶剤とを含有する、有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、樹脂（A）は、“樹脂（A）と、前記溶剤（C2）とは異なる（C1）溶剤とを含有する樹脂溶液”を、フィルターを用いて濾過することにより得られる濾液から得られた樹脂である。

本発明に係る有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物において、溶剤（C1）は、酢酸ブチル、メチルアミルケトン、エチルー３－エトキシプロピオネート、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、及び、メチル３－メトキシプロピオネートからなる群より選択される１種以上の溶剤であることが好ましい。

[0078] [1] （A）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

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に含有される、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（A）としては、例えば、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、極性基を生じる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する樹脂（以下、「酸分解性樹脂」又は「樹脂（A）」ともいう）を挙げることができる。

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

極性基としては、有機溶剤を含む現像液中で難溶化又は不溶化する基であれば特に限定されないが、フェノール性水酸基、カルボキシル基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基等の酸性基（従来レジストの現像液として用いられている、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中で解離する基）、又はアルコール性水酸基等が挙げられる。

[0079] なお、アルコール性水酸基とは、炭化水素基に結合した水酸基であって、芳香環上に直接結合した水酸基（フェノール性水酸基）以外の水酸基をいい、水酸基として $\alpha$ 位がフッ素原子などの電子求引性基で置換された脂肪族アルコール（例えば、フッ素化アルコール基（ヘキサフルオロイソプロパノール基など））は除くものとする。アルコール性水酸基としては、 $pK_a$ が12以上かつ20以下の水酸基であることが好ましい。

[0080] 好ましい極性基としては、カルボキシル基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、スルホン酸基が挙げられる。

[0081] 酸分解性基として好ましい基は、これらの基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

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

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

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

[0082]  $R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 及び $R_{02}$ のアルキル基は、炭素数1～8のアルキル基が好ましく、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。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 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、 $\alpha$ -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。なお、シクロアルキル基中の少なくとも1つの炭素原子が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

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

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

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

$R_{36}$ と $R_{37}$ とが結合して形成される環としては、シクロアルキル基（単環若しくは多環）であることが好ましい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数5～6の単環のシクロアルキル基がより好ましく、炭素数5の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。

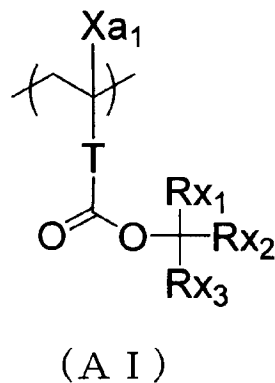
[0083] 酸分解性基としては好ましくは、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、第3級のアルキルエステル基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基である。

[0084] 樹脂（A）は、酸分解性基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

[0085] また、樹脂（A）は、酸分解性基を有する繰り返し単位として、下記一般式（A1）で表される繰り返し単位を有することが好ましい。一般式（A1）で表される繰り返し単位は、酸の作用により極性基としてカルボキシ基を発生するものであり、複数のカルボキシ基において、水素結合による高い相互作用を示すため、樹脂（A）のガラス転移温度（ $T_g$ ）をより向上できる。その結果、レジストパターンの周囲にCVD法（特に、高温のCVD法）により膜を堆積させても、膜の成長時に熱によりレジストパターンの断面形状における高い矩形性がより損なわれにくく、その結果、プロセスコストの増大をより抑制できる。

[0086]

[化2]



[0087] 一般式 (A I) に於いて、

$X_{a1}$  は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。

T は、単結合又は2価の連結基を表す。

$R_{x1} \sim R_{x3}$  は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R_{x1} \sim R_{x3}$  の2つが結合して環構造を形成してもよい。

[0088] T の2価の連結基としては、アルキレン基、 $-COO-R_t-$ 基、 $-O-R_t-$ 基、フェニレン基等が挙げられる。式中、 $R_t$  は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

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

[0089]  $X_{a1}$  のアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、水酸基、ハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子）が挙げられる。

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

$X_{a1}$  は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0090]  $R \times_1$ 、 $R \times_2$ 及び $R \times_3$ のアルキル基としては、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基などの炭素数1～4のものが好ましい。

$R \times_1$ 、 $R \times_2$ 及び $R \times_3$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

[0091]  $R \times_1$ 、 $R \times_2$ 及び $R \times_3$ の2つが結合して形成する環構造としては、シクロペンチル環、シクロヘキシル環などの単環のシクロアルカン環、ノルボルナン環、テトラシクロデカン環、テトラシクロドデカン環、アダマンタン環などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数5又は6の単環のシクロアルカン環が特に好ましい。

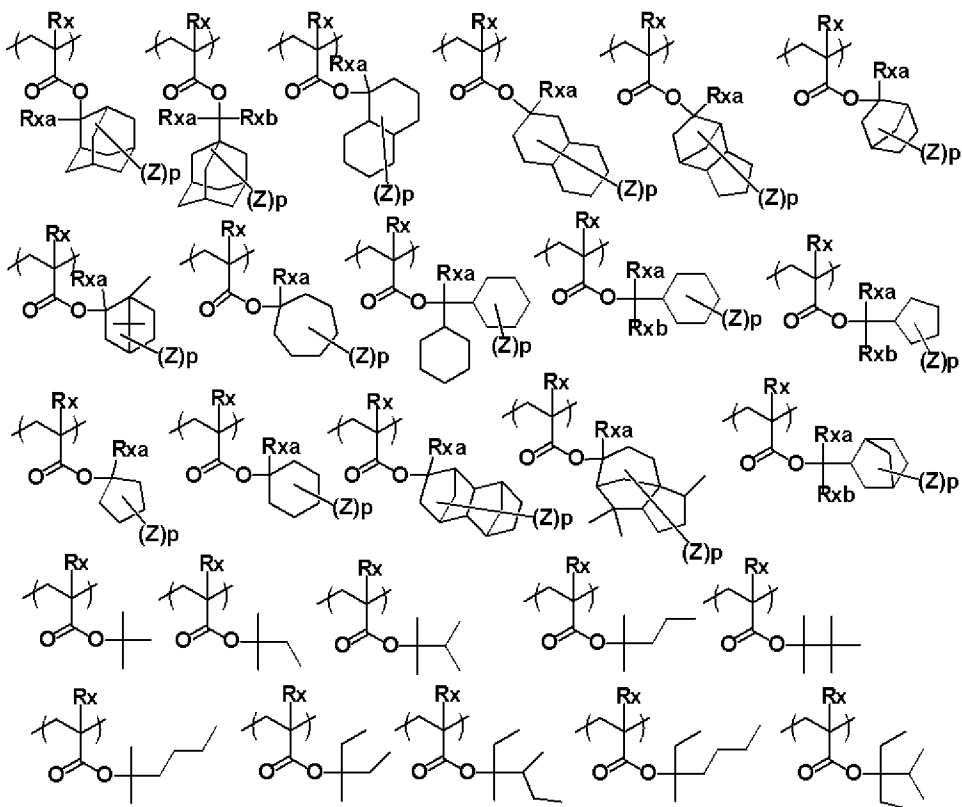
[0092]  $R \times_1$ 、 $R \times_2$ 及び $R \times_3$ は、各々独立に、アルキル基であることが好ましく、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基であることがより好ましい。

[0093] 上記各基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、シクロアルキル基（炭素数3～8）、ハロゲン原子、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基（炭素数2～6）などが挙げられ、炭素数8以下が好ましい。なかでも、酸分解前後での有機溶剤を含有する現像液に対する溶解コントラストをより向上させる観点から、酸素原子、窒素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を有さない置換基であることがより好ましく（例えば、水酸基で置換されたアルキル基などではないことがより好ましく）、水素原子及び炭素原子のみからなる基であることが更に好ましく、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基であることが特に好ましい。

[0094] 以下に一般式（A1）で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に限定されるものではない。

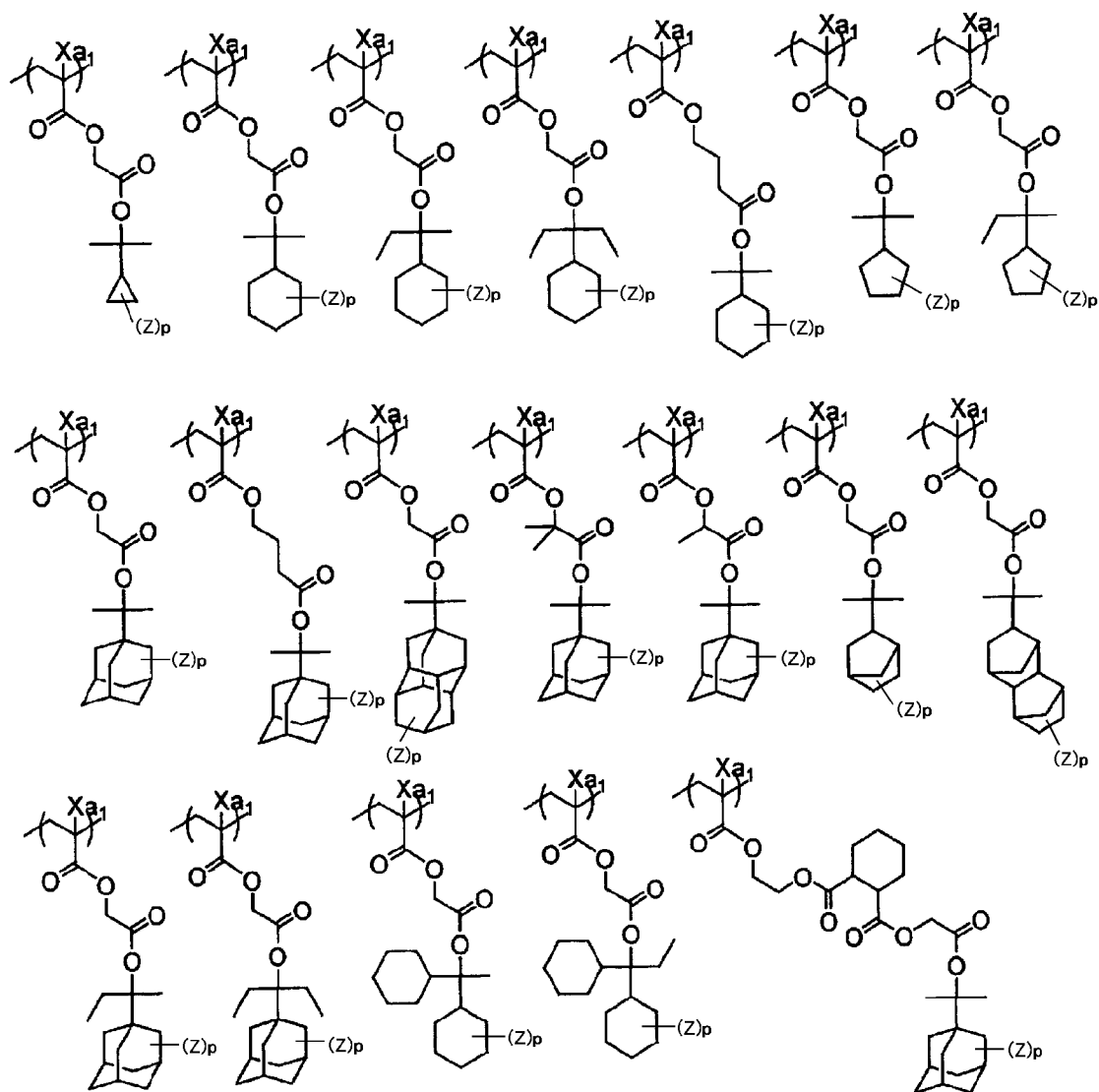
具体例中、 $R_x$ は、水素原子、 $CH_3$ 、 $CF_3$ 、又は $CH_2OH$ を表す。 $R_{xa}$ 、 $R_{xb}$ はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基を表す。 $X_{a1}$ は、水素原子、 $CH_3$ 、 $CF_3$ 、又は $CH_2OH$ を表す。 $Z$ は、置換基を表し、複数存在する場合、複数の $Z$ は互いに同じであっても異なってもよい。 $p$ は0又は正の整数を表す。 $Z$ の具体例及び好ましい例は、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ などの各基が有し得る置換基の具体例及び好ましい例と同様である。

[0095] [化3]



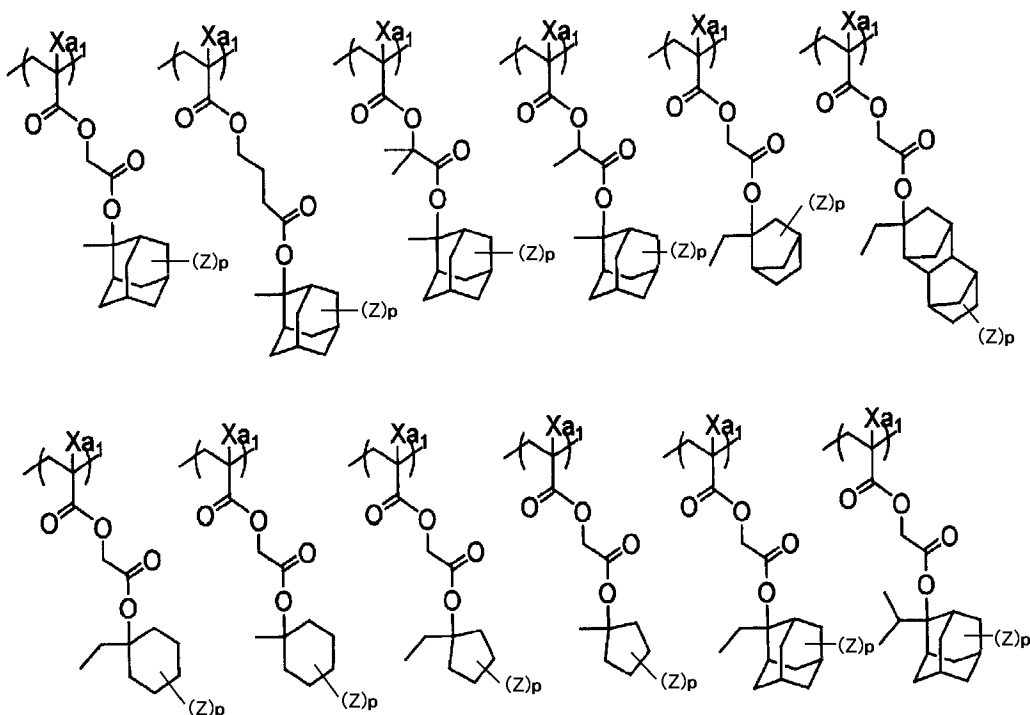
[0096]

[化4]



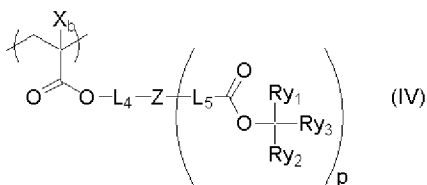
[0097]

[化5]



[0098] また、樹脂（A）は、酸分解性基を有する繰り返し単位として、下記一般式（ⅠⅤ）で表される繰り返し単位を有することも好ましい。

[0099] [化6]



[0100] 上記一般式（ⅠⅤ）中、 $X_b$ は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。

$Ry_1 \sim Ry_3$ は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$Ry_1 \sim Ry_3$ の内の2つが連結して環を形成していてもよい。

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

$L_4$  及び  $L_5$  は、各々独立に、単結合又は2 価の連結基を表す。

$p$  は 1 ～ 3 の整数を表す。

$p$  が 2 又は 3 のとき、複数の  $L_5$ 、複数の  $R_{y_1}$ 、複数の  $R_{y_2}$ 、及び、複数の  $R_{y_3}$  は、各々、同一であっても異なってもよい。

[0101]  $X_b$  のアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、水酸基、ハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子）が挙げられる。

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

$X_b$  は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0102]  $R_{y_1} \sim R_{y_3}$  のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例及び好ましい例は、上記一般式 (A I) における  $R_{x_1} \sim R_{x_3}$  のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例及び好ましい例と同様である。

$R_{y_1} \sim R_{y_3}$  の 2 つが結合して形成する環構造の具体例及び好ましい例は、上記一般式 (A I) における  $R_{x_1} \sim R_{x_3}$  の 2 つが結合して形成する環構造の具体例及び好ましい例と同様である。

$R_{y_1} \sim R_{y_3}$  は、各々独立に、アルキル基であることが好ましく、炭素数 1 ～ 4 の鎖状又は分岐状のアルキル基であることがより好ましい。また、 $R_{y_1} \sim R_{y_3}$  としての鎖状又は分岐状のアルキル基の炭素数の合計は、5 以下であることが好ましい。

[0103]  $R_{y_1} \sim R_{y_3}$  は、更に、置換基を有してもよく、このような置換基としては、上記一般式 (A I) における  $R_{x_1} \sim R_{x_3}$  が更に有していてもよい置換基として挙げたものと同様である。

[0104]  $Z$  の多環式炭化水素構造を有する連結基としては環集合炭化水素環基、架橋環式炭化水素環基が含まれ、それぞれ、環集合炭化水素環から ( $p + 1$ ) 個の任意の水素原子を除してなる基、及び、架橋環式炭化水素環から ( $p + 1$ ) 個の任意の水素原子を除してなる基を挙げることができる。

[0105]  $Z$  で表される多環式炭化水素構造を有する連結基は置換基を有していてもよい。 $Z$  が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、ヒドロ

キシル基、シアノ基、ケト基（アルキルカルボニル基等）、アシルオキシ基、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CON}(\text{R})_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R})_2$ 等の置換基が挙げられる。ここでRは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

Zが有していてもよい置換基としてのアルキル基、アルキルカルボニル基、アシルオキシ基、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CON}(\text{R})_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R})_2$ は、更に置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、ハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子）が挙げられる。

[0106] Zで表される多環式炭化水素構造を有する連結基において、多環を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）は、カルボニル炭素であっても良い。また、該多環は、上記したように、環員として、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を有していてもよい。ただし、上記したように、Zは、多環を構成する原子団としてのエステル結合を含有しない。

[0107]  $\text{L}_4$ 及び $\text{L}_5$ で表される連結基としては、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、アルキレン基（好ましくは炭素数1～6）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数3～10）、アルケニレン基（好ましくは炭素数2～6）又はこれらの複数が組合された連結基などが挙げられ、総炭素数12以下の連結基が好ましい。

$\text{L}_4$ は、単結合、アルキレン基、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{アルキレン基}-\text{COO}-$ 、 $-\text{アルキレン基}-\text{OCO}-$ 、 $-\text{アルキレン基}-\text{CONH}-$ 、 $-\text{アルキレン基}-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{アルキレン基}-\text{O}-$ が好ましく、単結合、アルキレン基、 $-\text{アルキレン基}-\text{COO}-$ 、又は、 $-\text{アルキレン基}-\text{O}-$ がより好ましい。

$\text{L}_5$ は、単結合、アルキレン基、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{COO}-\text{アルキレン基}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{アルキレン基}-$ 、 $-\text{CONH}-\text{アルキレン基}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{アルキレン基}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{アルキレン基}-$ 、 $-\text{O}-\text{シクロアルキレン基}-$ が好ま

しく、単結合、アルキレン基、 $-\text{COO}-$ アルキレン基 $-$ 、 $-\text{O}-$ アルキレン基 $-$ 、又は、 $-\text{O}-$ シクロアルキレン基 $-$ がより好ましい。

[0108] 上記の記載方法において、左端の結合手“ $-$ ”は、 $\text{L}_4$ においては主鎖側のエステル結合に、 $\text{L}_5$ においては $\text{Z}$ に接続することを意味し、右端の結合手“ $-$ ”は、 $\text{L}_4$ においては $\text{Z}$ に、 $\text{L}_5$ においては $(\text{R}_{y1}) (\text{R}_{y2}) (\text{R}_{y3}) \text{C}-$ で表される基に接続するエステル結合に結合することを意味する。

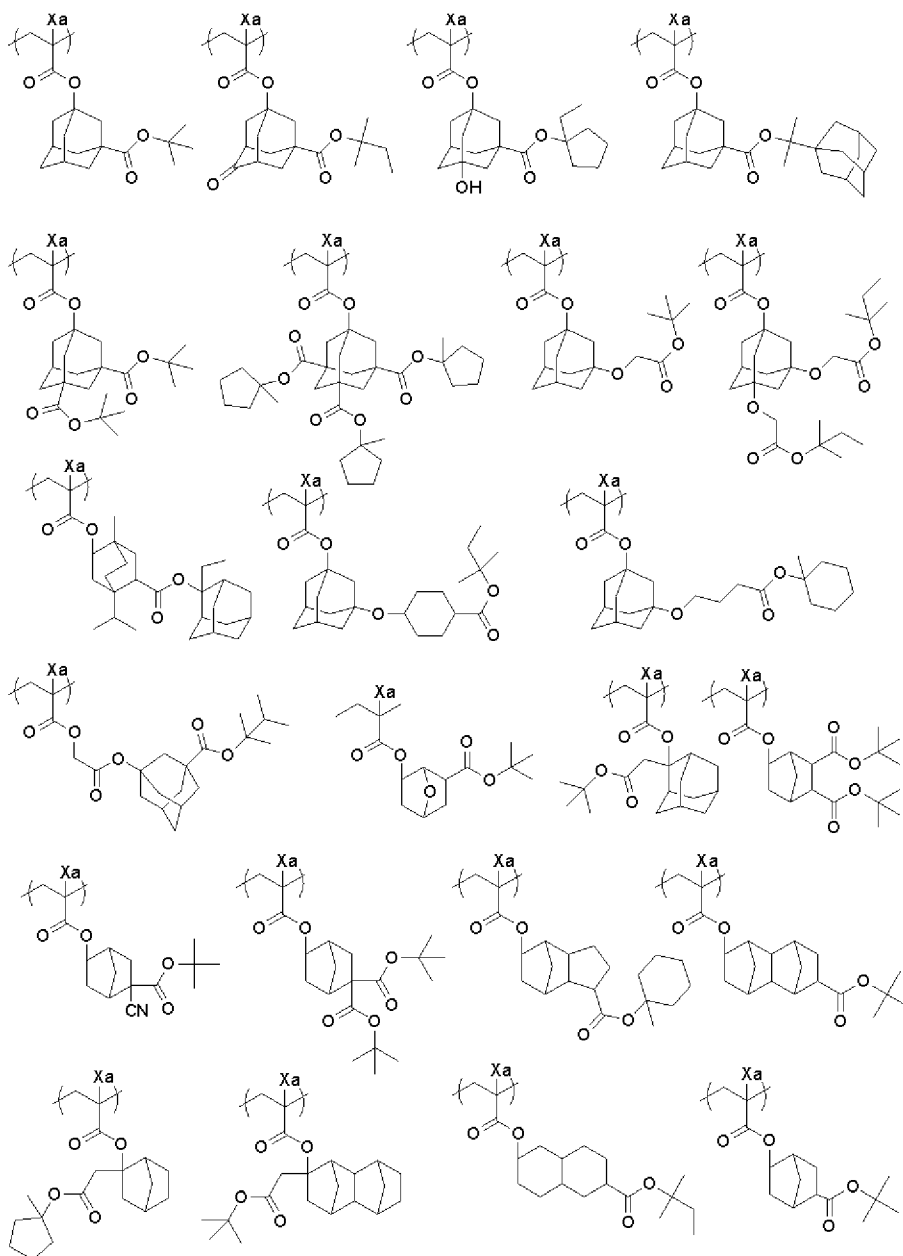
[0109] なお、 $\text{L}_4$ 及び $\text{L}_5$ は、 $\text{Z}$ における多環を構成する同一の原子に結合してもよい。

[0110]  $p$ は1又は2であることが好ましく、1であることがより好ましい。

[0111] 以下に一般式(ⅠV)で表される繰り返し単位 of 具体例を挙げるが本発明はこれに限定されるものではない。下記具体例において、 $\text{X}_a$ は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。

[0112]

## [化7]

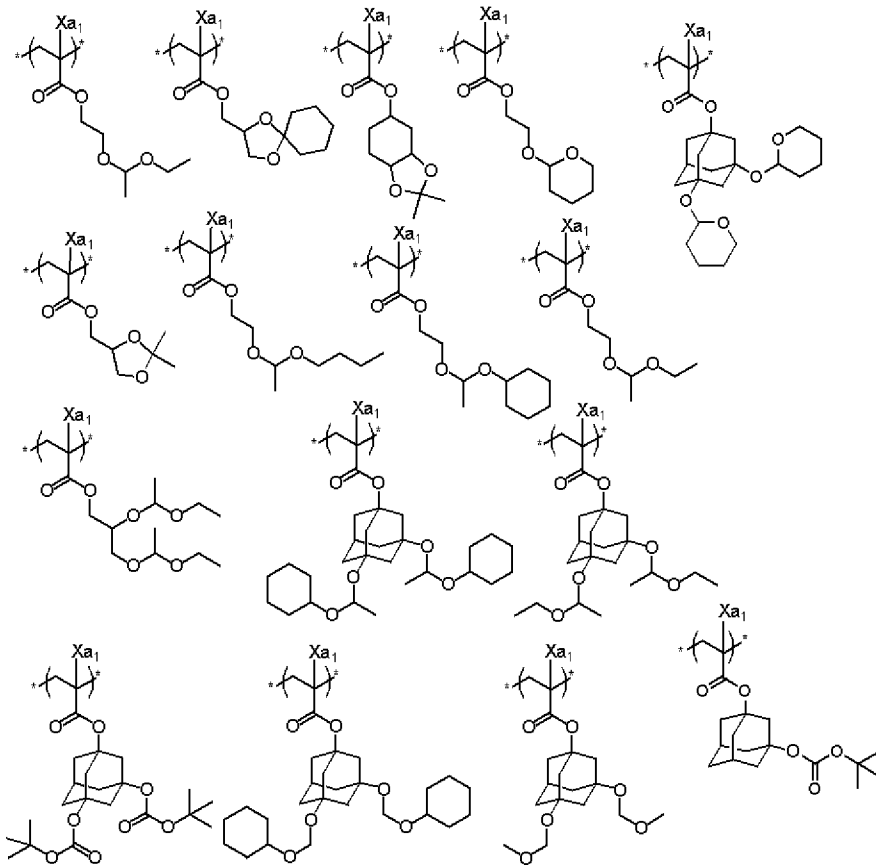


[0113] また、樹脂（A）は、酸分解性基を有する繰り返し単位として、以下で表されるような、酸の作用により分解し、アルコール性水酸基を生じる繰り返し単位を有していてもよい。

下記具体例中、 $Xa_1$ は、水素原子、 $CH_3$ 、 $CF_3$ 、又は $CH_2OH$ を表す。

[0114]

## [化8]

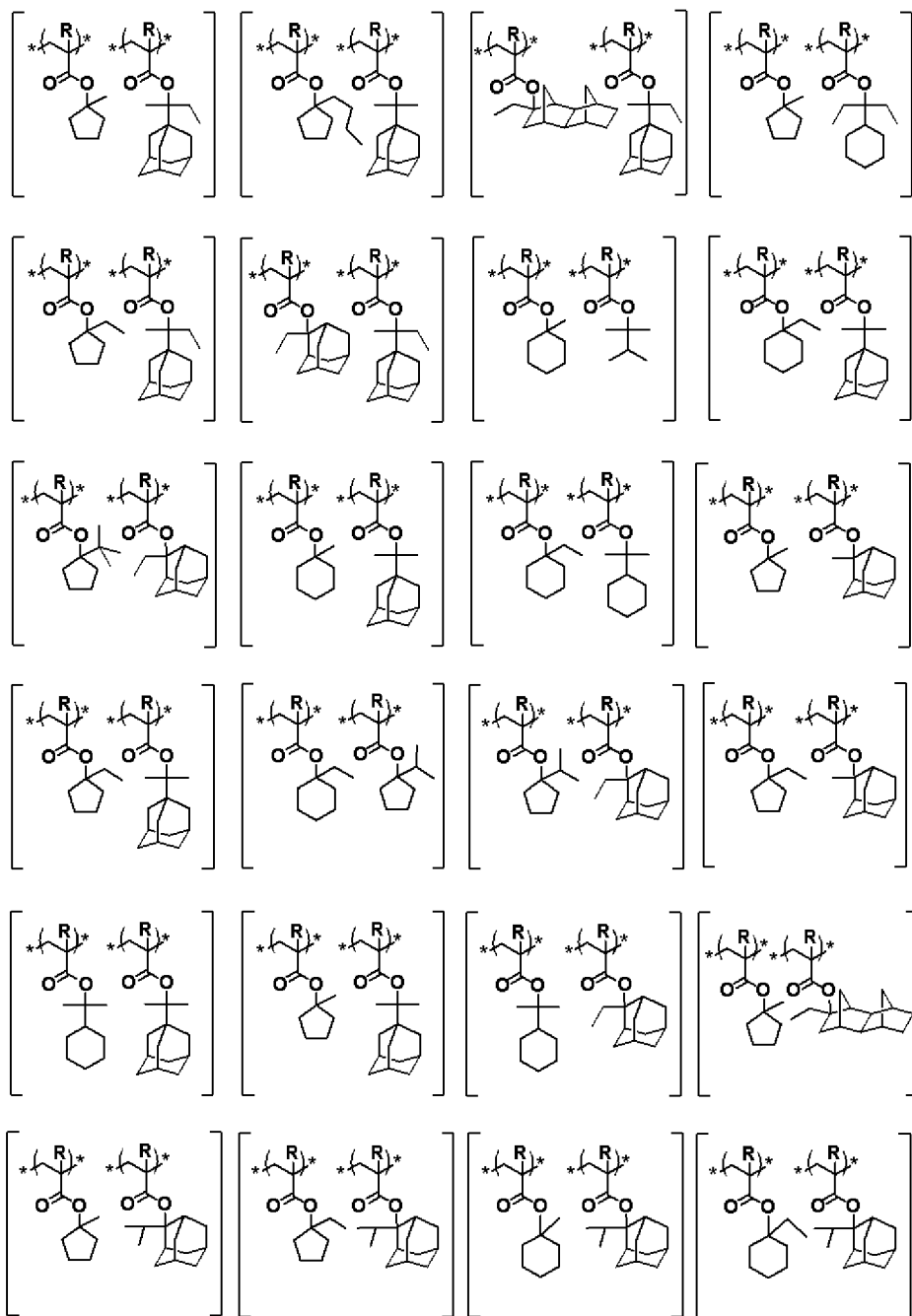


[0115] 酸分解性基を有する繰り返し単位は、1種類であってもよいし、2種以上を併用してもよい。

2種併用する例としては、例えば、以下のような組合せや、一般式(A1)で表される繰り返し単位と、酸の作用により分解してアルコール性水酸基を生じる繰り返し単位との組合せ、などが考えられる。なお、下式において、Rは、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。

[0116]

[化9]



[0117] 樹脂（Ａ）に含まれる酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量（酸分解性基を有する繰り返し単位が複数存在する場合はその合計）は、樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対して、１５モル％以上であることが好ましく、２０モル％以上であることがより好ましく、２５モル％以上であることが更に好ましく、４０モル％以上であることが特に好ましい。中でも、樹脂（Ａ）が上記一般式（Ａ１）で表される繰り返し単位を有するとともに、上記一般式（

A 1) で表される繰り返し単位の樹脂 (A) の全繰り返し単位に対する含有量が 40 モル%以上であることが好ましい。

酸分解性基を有する繰り返し単位の樹脂 (A) の全繰り返し単位に対する含有量が 40 モル%以上であることにより、上記した樹脂 (A) のガラス転移温度 ( $T_g$ ) を確実に高くできるため、上記したプロセスコストの増大を抑制できるという効果をより確実なものにできる。

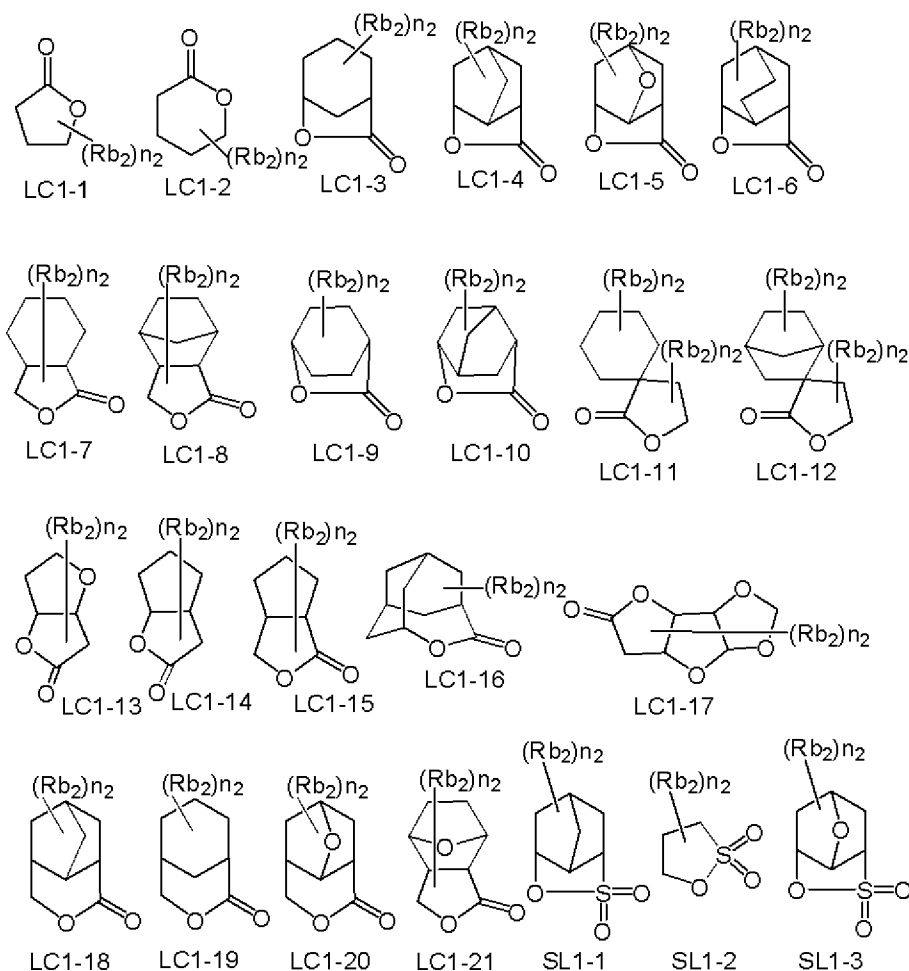
また、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂 (A) の全繰り返し単位に対して、80 モル%以下であることが好ましく、70 モル%以下であることが好ましく、65 モル%以下であることがより好ましい。

[0118] 樹脂 (A) は、ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を含有していてもよい。

[0119] ラクトン構造又はスルトン構造としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは 5～7 員環ラクトン構造又は 5～7 員環スルトン構造であり、5～7 員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているもの、又は、5～7 員環スルトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているもの、がより好ましい。下記一般式 (LC1-1) ～ (LC1-21) のいずれかで表されるラクトン構造、又は、下記一般式 (SL1-1) ～ (SL1-3) のいずれかで表されるスルトン構造、を有する繰り返し単位を有することが更に好ましい。また、ラクトン構造又はスルトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては (LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-13)、(LC1-14)、(LC1-17) であり、特に好ましいラクトン構造は (LC1-4) である。このような特定のラクトン構造を用いることで LER、現像欠陥が良好になる。

[0120]

## [化10]



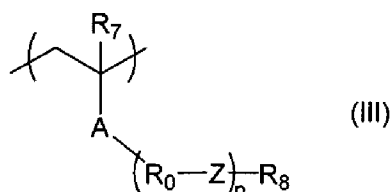
[0121] ラクトン構造部分又はスルトン構造部分は、置換基 ( $Rb_2$ ) を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基 ( $Rb_2$ ) としては、炭素数1～8のアルキル基、炭素数4～7のシクロアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数2～8のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。より好ましくは炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、酸分解性基である。 $n_2$ は、0～4の整数を表す。 $n_2$ が2以上の時、複数存在する置換基 ( $Rb_2$ ) は、同一でも異なってもよい。また、複数存在する置換基 ( $Rb_2$ ) 同士が結合して環を形成してもよい。

[0122] ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位は、通常、光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1種の

光学異性体を主に用いる場合、その光学純度（ $ee$ ）が90%以上のものが好ましく、より好ましくは95%以上である。

[0123] ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位は、下記一般式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0124] [化11]



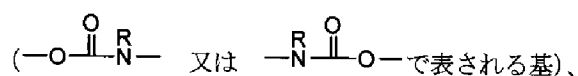
[0125] 上記一般式（ⅠⅠⅠ）中、

Aは、エステル結合（ $\text{---COO---}$ で表される基）又はアミド結合（ $\text{---CONH---}$ で表される基）を表す。

$\text{R}_0$ は、複数個ある場合にはそれぞれ独立にアルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表す。

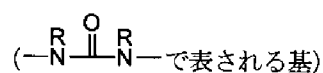
Zは、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合

[0126] [化12]



[0127] 又はウレア結合

[0128] [化13]



[0129] を表す。ここで、Rは、各々独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。

$\text{R}_8$ は、ラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基を表す。

nは、 $\text{---R}_0\text{---Z---}$ で表される構造の繰り返し数であり、0～5の整数を表し、0又は1であることが好ましく、0であることがより好ましい。nが0である場合、 $\text{---R}_0\text{---Z---}$ は存在せず、単結合となる。

$R_7$ は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

[0130]  $R_0$ のアルキレン基、シクロアルキレン基は置換基を有してよい。

Zは好ましくは、エーテル結合、エステル結合であり、特に好ましくはエステル結合である。

[0131]  $R_7$ のアルキル基は、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

$R_0$ のアルキレン基、シクロアルキレン基、 $R_7$ におけるアルキル基は、各々置換されていてもよく、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子やメルカプト基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等のアシルオキシ基が挙げられる。

$R_7$ は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基が好ましい。

[0132]  $R_0$ における好ましい鎖状アルキレン基としては炭素数が1～10の鎖状のアルキレンが好ましく、より好ましくは炭素数1～5であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。好ましいシクロアルキレン基としては、炭素数3～20のシクロアルキレン基であり、例えば、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基等が挙げられる。本発明の効果を発現するためには鎖状アルキレン基がより好ましく、メチレン基が特に好ましい。

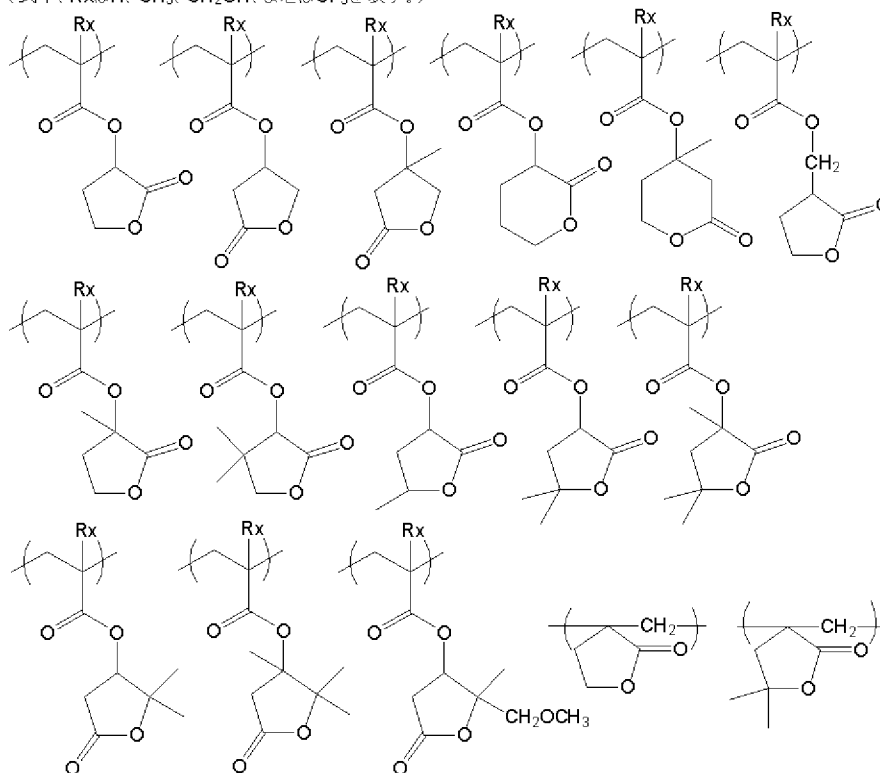
[0133]  $R_8$ で表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基は、ラクトン構造又はスルトン構造を有していれば限定されるものではなく、具体例として一般式(LC1-1)～(LC1-21)及び、(SL1-1)～(SL1-3)の内のいずれかで表されるラクトン構造又はスルトン構造が挙げられ、これらのうち(LC1-4)で表される構造が特に好ましい。また、(LC1-1)～(LC1-21)における $n_2$ は2以下のものがより好ましい。

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

[0134] 以下にラクトン構造又はスルトン構造を有する基を有する繰り返し単位 of 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。

[0135] [化14]

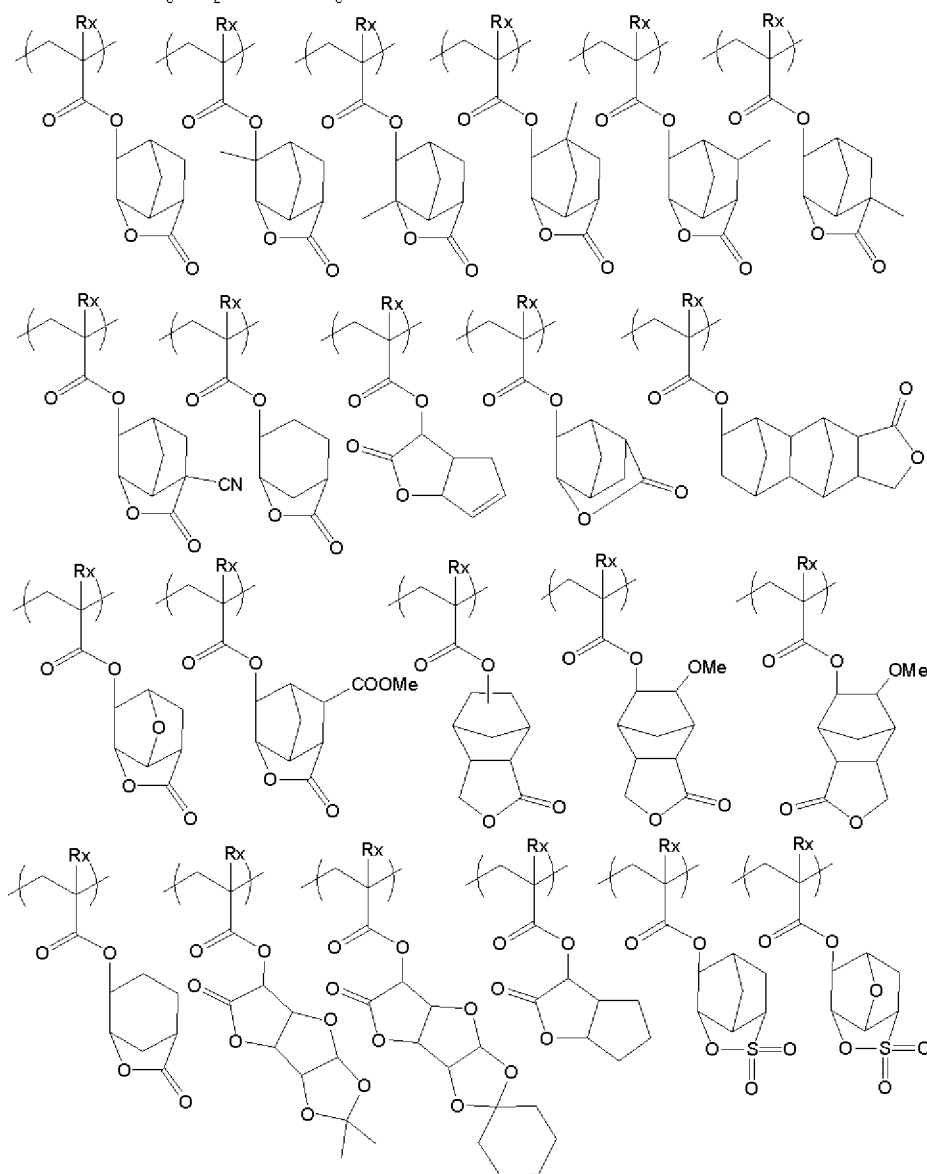
(式中、 $R_x$ はH、 $CH_3$ 、 $CH_2OH$ 、または $CF_3$ を表す。)



[0136]

## [化15]

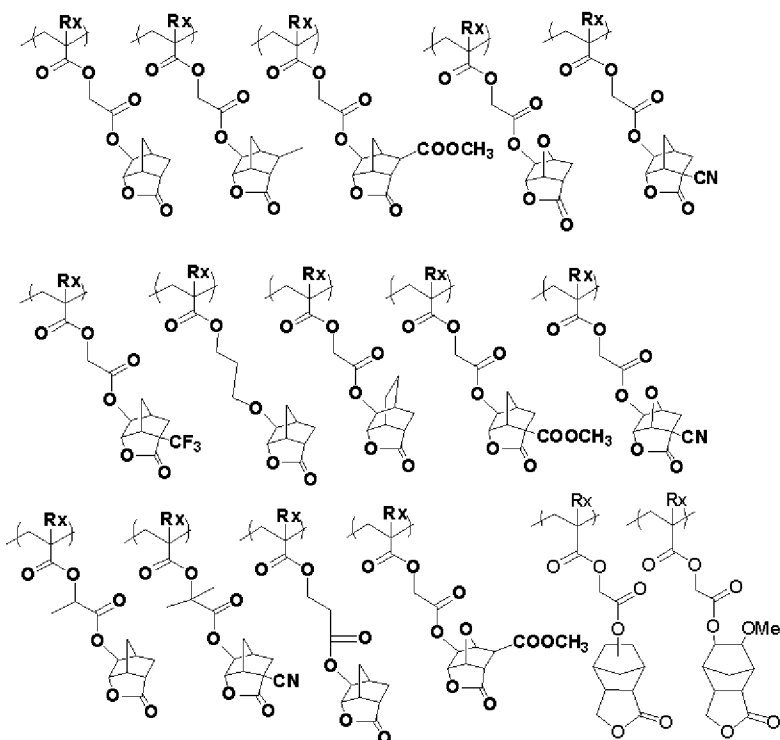
(式中、RxはH、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、またはCF<sub>3</sub>を表す。)



[0137]

## [化16]

(式中、RxはH、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、またはCF<sub>3</sub>を表す。)



[0138] 本発明の効果を高めるために、2種以上のラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を併用することも可能である。

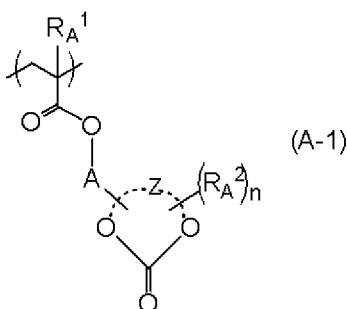
[0139] 樹脂(A)がラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を含有する場合、ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、5～60モル%が好ましく、より好ましくは5～55モル%、更に好ましくは10～50モル%である。

[0140] また、樹脂(A)は、環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位を有していてもよい。

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

[0141]

[化17]



[0142] 一般式 (A-1) 中、 $R_A^1$  は、水素原子又はアルキル基を表す。

$R_A^2$  は、 $n$  が 2 以上の場合には各々独立して、置換基を表す。

A は、単結合、又は 2 価の連結基を表す。

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

$n$  は 0 以上の整数を表す。

[0143] 一般式 (A-1) について詳細に説明する。

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

$R_A^2$  で表される置換基は、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基である。好ましくは炭素数 1～5 のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数 1～5 の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数 3～5 の分岐状アルキル基等を挙げることができる。アルキル基はヒドロキシ基等の置換基を有していてもよい。

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

[0144] A により表される 2 価の連結基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、ウレタン結合、ウレア結合、又はその組み合わせ等が挙げられる。アルキレン基としては、

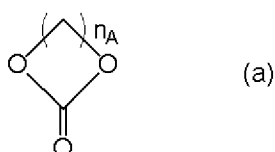
炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基が好ましく、炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基がより好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

本発明の一形態において、A は、単結合、アルキレン基であることが好ましい。

[0145] Z により表される、 $-O-C(=O)-O-$ を含む単環としては、例えば、下記一般式 (a) で表される環状炭酸エステルにおいて、 $n_A = 2 \sim 4$  である 5 ～ 7 員環が挙げられ、5 員環又は 6 員環 ( $n_A = 2$  又は 3) であることが好ましく、5 員環 ( $n_A = 2$ ) であることがより好ましい。

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

[0146] [化18]



[0147] 前記一般式 (A-1) で表される繰り返し単位に対応する単量体は、例えば、Tetrahedron Letters, Vol. 27, No. 32 p. 3741 (1986)、Organic Letters, Vol. 4, No. 15 p. 2561 (2002) 等に記載された、従来公知の方法により、合成することができる。

[0148] 樹脂 (A) には、一般式 (A-1) で表される繰り返し単位のうちの 1 種が単独で含まれていてもよいし、2 種以上が含まれていてもよい。

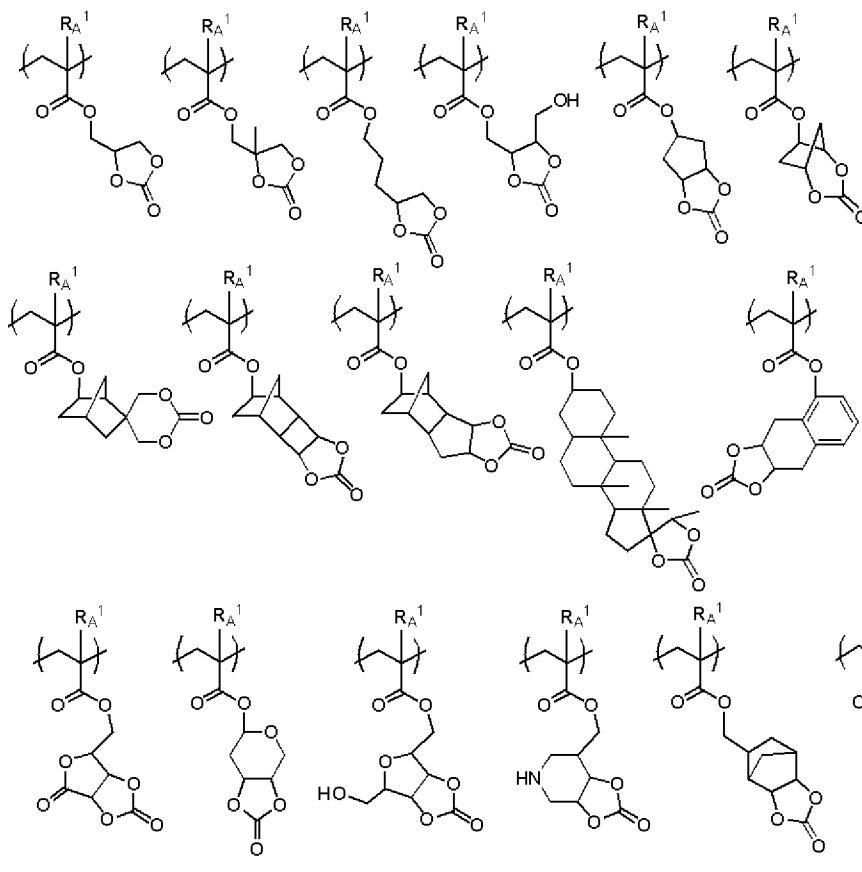
樹脂 (A) において、環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位 (好ましくは、一般式 (A-1) で表される繰り返し単位) の含有率は、樹脂 (A

）を構成する全繰り返し単位に対して、3～80モル％であることが好ましく、3～60モル％であることが更に好ましく、3～30モル％であることが特に好ましく、10～15モル％であることが最も好ましい。このような含有率とすることによって、レジストとしての現像性、低欠陥性、低LWR、低PEB温度依存性、プロファイル等を向上させることができる。

[0149] 以下に、一般式（A-1）で表される繰り返し単位の実例（繰り返し単位（A-1a）～（A-1w））を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

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

[0150] [化19]



[0151] 樹脂（A）は、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有していても良い。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素

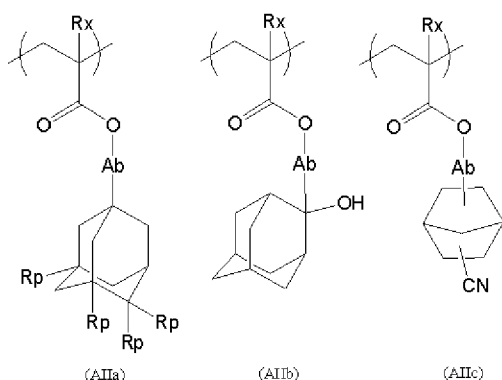
構造を有する繰り返し単位であることが好ましく、酸分解性基を有さないことが好ましい。

また、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位は、酸分解性基を有する繰り返し単位とは異なることが好ましい（すなわち、酸に対して安定な繰り返し単位であることが好ましい）。

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

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

[0152] [化20]



[0153] 式中、R<sub>x</sub>は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、又は、トリフルオロメチル基を表す。

A bは、単結合、又は2価の連結基を表す。

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

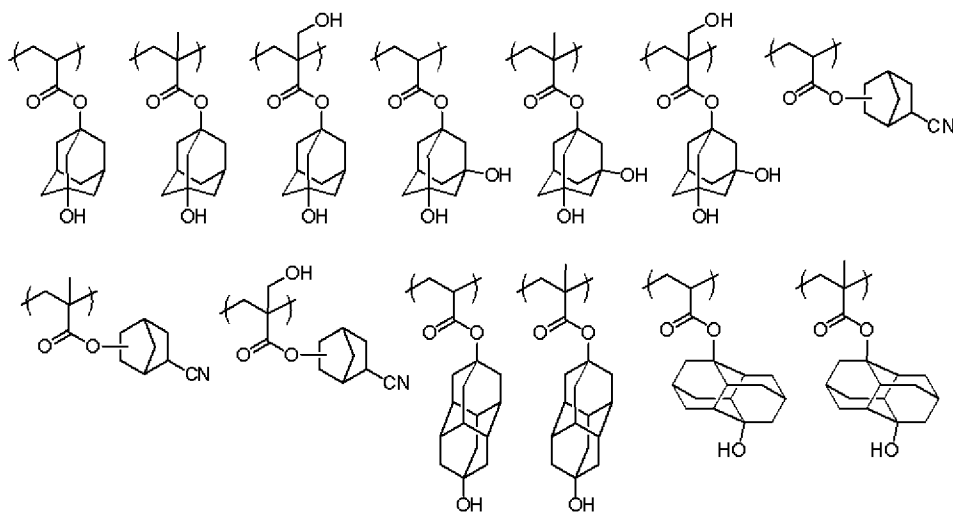
本発明の一形態において、A bは、単結合、又は、アルキレン基であることが好ましい。

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

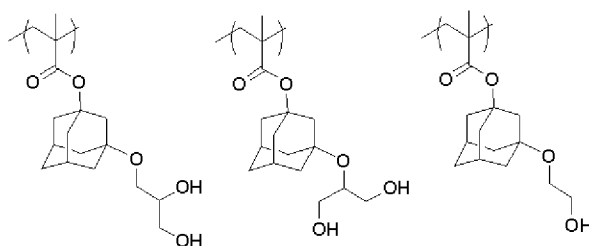
[0154] 樹脂（A）は、水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位を含有しているも、含有していなくてもよいが、樹脂（A）が水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位を含有する場合、水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰返し単位に対し、1～40モル%が好ましく、より好ましくは3～30モル%、更に好ましくは5～25モル%である。

[0155] 水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位の詳細例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0156] [化21]



[0157] [化22]



[0158] その他、国際公開2011/122336号明細書の〔0011〕以降に記載のモノマー又はこれに対応する繰返し単位なども適宜使用可能である。

[0159] 樹脂（A）は、酸基を有する繰返し単位を有してもよい。酸基としてはカルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビススルホニルイミド基、ナフトール構造、 $\alpha$ 位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール基（例えばヘキサフロロイソプロパノール基）が挙げられ、カルボキシル基を有する繰返し単位を有することがより好ましい。酸基を有する繰返し単位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。酸基を有する繰返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰返し単位のような樹脂の主鎖に直接酸基が結合している繰返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖に酸基が結合している繰返し単位、更には酸基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましく、連結基は単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰返し単位である。

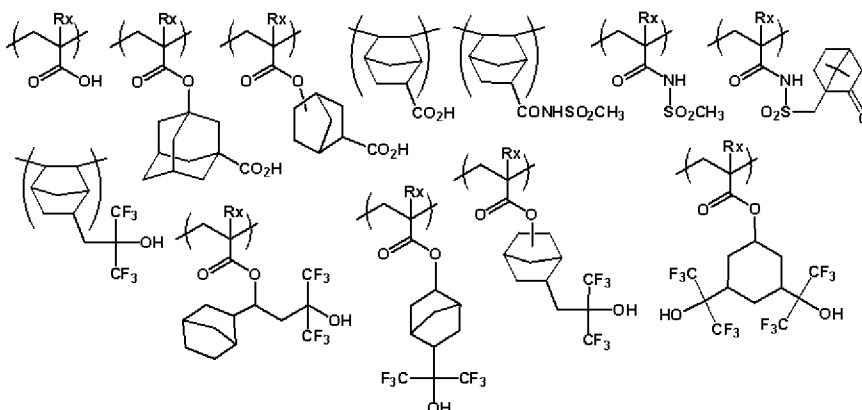
[0160] 樹脂（A）は、酸基を有する繰返し単位を含有してもしなくても良いが、含有する場合、酸基を有する繰返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰返し単位に対し、25モル%以下であることが好ましく、20モル%以下であることがより好ましい。樹脂（A）が酸基を有する繰返し単位を含有する場合、樹脂（A）における酸基を有する繰返し単位の含有量は、通常、1モル%以上である。

[0161] 酸基を有する繰返し単位的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。

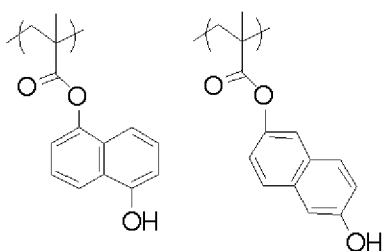
具体例中、 $R_x$ はH、 $CH_3$ 、 $CH_2OH$ 又は $CF_3$ を表す。

[0162]

[化23]

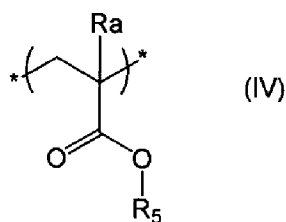


[0163] [化24]



[0164] 本発明における樹脂（Ａ）は、更に極性基（例えば、前記酸基、ヒドロキシル基、シアノ基）を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有することができる。これにより、液浸露光時にレジスト膜から液浸液への低分子成分の溶出が低減できるとともに、有機溶剤を含む現像液を用いた現像の際に樹脂の溶解性を適切に調整することができる。このような繰り返し単位としては、一般式（ⅠⅤ）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0165] [化25]



[0166] 一般式 (I V) 中、R<sub>5</sub>は少なくとも1つの環状構造を有し、極性基を有さない炭化水素基を表す。

R<sub>a</sub>は水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R_{a2}$ 基を表す。式中、R

$a_2$ は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。R<sub>a</sub>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。

[0167] R<sub>5</sub>が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基として、好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

[0168] 多環式炭化水素基には環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビスシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基などが含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビスシクロオクタン環（ビスシクロ[2.2.2]オクタン環、ビスシクロ[3.2.1]オクタン環等）などの2環式炭化水素環及び、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカン、トリシクロ[4.3.1.1<sup>2,5</sup>]ウンデカン環などの3環式炭化水素環、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカン、パーヒドロ-1,4-メタノー-5,8-メタノナフタレン環などの4環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン（デカリン）、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、パーヒドロフェナレン環などの5～8員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

[0169] 好ましい架橋環式炭化水素環として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビスシクロオクタニル基、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニル基、などが挙げられる。より好ましい架橋環式炭化水素環としてノルボニル基、アダマンチル基が挙げられる。

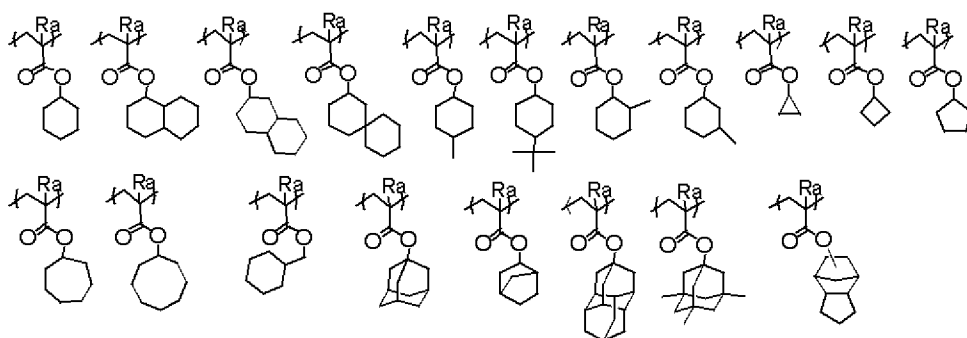
[0170] これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していても良く、好ましい置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、水素原子が置換されたヒドロキシル基、水素原子が置換されたアミノ基などが挙げられる。

[0171] 樹脂（A）は、極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示

さない繰返し単位を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、この繰返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰返し単位に対し、１～５０モル％が好ましく、より好ましくは５～５０モル％であり、更に好ましくは５～３０モル％である。

極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、 $R_a$ は、 $H$ 、 $CH_3$ 、 $CH_2OH$ 、又は $CF_3$ を表す。

[0172] [化26]



[0173] 本発明の組成物に用いられる樹脂（Ａ）は、上記の繰返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更に感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰返し構造単位を有することができる。

[0174] このような繰返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰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。

[0175] これにより、本発明に係る組成物に用いられる樹脂に要求される性能、特に、

- （１）塗布溶剤に対する溶解性、
- （２）製膜性（ガラス転移点）、
- （３）アルカリ現像性、
- （４）膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、
- （５）未露光部の基板への密着性、

(6) ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。

[0176] 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。

[0177] 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。

[0178] 本発明の組成物に用いられる樹脂(A)において、各繰り返し構造単位の含有モル比は感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物のドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更には感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

[0179] 本発明における樹脂(A)の形態としては、ランダム型、ブロック型、クシ型、スター型のいずれの形態でもよい。樹脂(A)は、例えば、各構造に対応する不飽和モノマーのラジカル、カチオン、又はアニオン重合により合成することができる。また各構造の前駆体に相当する不飽和モノマーを用いて重合した後に、高分子反応を行うことにより目的とする樹脂を得ることも可能である。

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

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

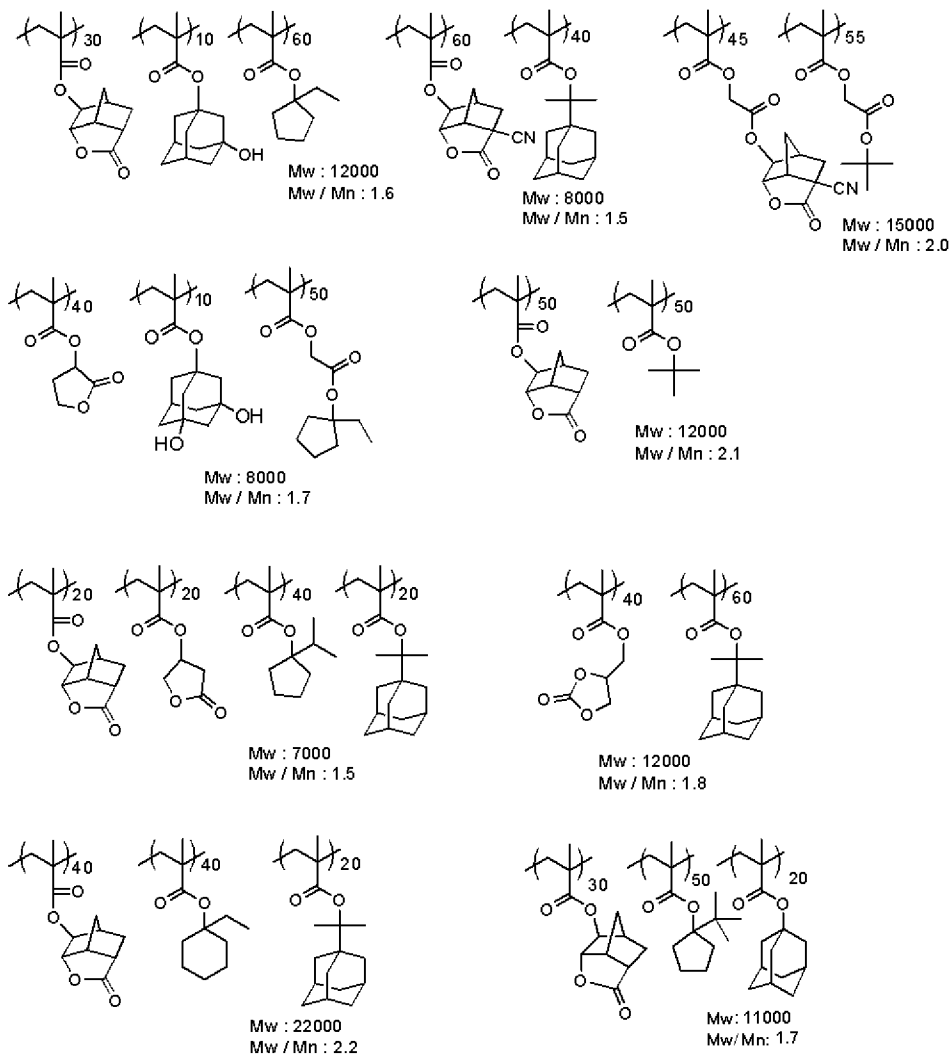
には0モル%)ことが好ましい。

[0180] 本発明の組成物に用いられる樹脂(A)として好ましくは、繰返し単位のすべてが(メタ)アクリレート系繰返し単位で構成されたものである。この場合、繰返し単位のすべてがメタクリレート系繰返し単位であるもの、繰返し単位のすべてがアクリレート系繰返し単位であるもの、繰返し単位のすべてがメタクリレート系繰返し単位とアクリレート系繰返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができるが、アクリレート系繰返し単位が全繰返し単位の50モル%以下であることが好ましい。

[0181] 樹脂(A)の具体例としては、後述の実施例で挙げたものがあるが、その他、以下のような樹脂も好適に適用可能である。下記具体例の各繰返し単位の組成比はモル比で示している。

[0182]

## [化27]



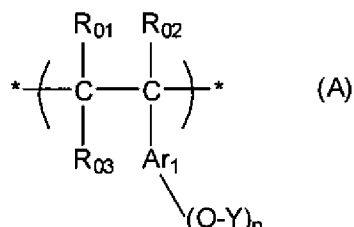
[0183] 本発明の組成物にKrFエキシマレーザー光、電子線、X線、波長50nm以下の高エネルギー光線（EUVなど）を照射する場合には、樹脂（A）は、更に、ヒドロキシスチレン系繰り返し単位を有することが好ましい。更に好ましくはヒドロキシスチレン系繰り返し単位と、酸分解性基で保護されたヒドロキシスチレン系繰り返し単位、（メタ）アクリル酸3級アルキルエステル等の酸分解性繰り返し単位を有するが好ましい。

[0184] ヒドロキシスチレン系の好ましい酸分解性基を有する繰り返し単位としては、例えば、*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレン、1-アルコキシエトキシスチレン、（メタ）アクリル酸3級アルキルエステルによる繰り返し単位等を挙げることができ、2-アルキル-2-アダマンチル（メタ）アクリ

レート及びジアルキル（１－アダマンチル）メチル（メタ）アクリレートによる繰り返し単位がより好ましい。

[0185] このような樹脂としては、具体的には、下記一般式（Ａ）で表される繰り返し単位を有する樹脂が挙げられる。

[0186] [化28]



[0187] 式中、 $\text{R}_{01}$ 、 $\text{R}_{02}$ 及び $\text{R}_{03}$ は、各々独立に、例えば、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。 $\text{Ar}_1$ は、例えば、芳香環基を表す。なお、 $\text{R}_{03}$ と $\text{Ar}_1$ とがアルキレン基であり、両者が互いに結合することにより、 $\text{---C---C---}$ 鎖と共に、５員又は６員環を形成していてもよい。

$n$ 個の $\text{Y}$ 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、 $\text{Y}$ の少なくとも１つは、酸の作用により脱離する基を表す。

$n$ は、１～４の整数を表し、１～２が好ましく、１がより好ましい。

[0188]  $\text{R}_{01} \sim \text{R}_{03}$ としてのアルキル基は、例えば、炭素数２０以下のアルキル基であり、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ －ブチル基、 $sec$ －ブチル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基又はドデシル基である。より好ましくは、これらアルキル基は、炭素数８以下のアルキル基である。なお、これらアルキル基は、置換基を有していてもよい。

[0189] 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 $\text{R}_{01} \sim \text{R}_{03}$ におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

[0190] シクロアルキル基は、単環のシクロアルキル基であってもよく、多環のシクロアルキル基であってもよい。好ましくは、シクロプロピル基、シクロペ

ンチル基及びシクロヘキシル基等の炭素数3～8の単環のシクロアルキル基が挙げられる。なお、これらシクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。

[0191] 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。

[0192]  $R_{03}$ がアルキレン基を表す場合、このアルキレン基としては、好ましくは、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基及びオクチレン基等の炭素数1～8のものが挙げられる。

[0193]  $A_{r1}$ としての芳香環基は、炭素数6～14のものが好ましく、例えば、ベンゼン環、トルエン環及びナフタレン環が挙げられる。なお、これら芳香環基は、置換基を有していてもよい。

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

[0194] 式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{36}$ と $R_{37}$ とは、互いに結合して、環構造を形成していてもよい。

[0195]  $R_{01}$ 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。

[0196]  $A_r$ は、アリール基を表す。

[0197]  $R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 又は $R_{02}$ としてのアルキル基は、炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基及びオクチル基が挙げられる。

[0198]  $R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 、又は $R_{02}$ としてのシクロアルキル基は、単環のシクロアルキル基であってもよく、多環のシクロアルキル基であってもよい。単環のシクロアルキル基としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましく

、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、シクロヘキシル基及びシクロオクチルが挙げられる。多環のシクロアルキル基としては、炭素数6～20のシクロアルキル基が好ましく、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、 $\alpha$ -ピナニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基及びアンドロスタニル基が挙げられる。なお、シクロアルキル基中の炭素原子の一部は、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

[0199]  $R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 、 $R_{02}$ 、又は $A_r$ としてのアリール基は、炭素数6～10のアリール基であることが好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基及びアントリル基が挙げられる。

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

[0200]  $R_{36} \sim R_{39}$ 、 $R_{01}$ 、又は $R_{02}$ としてのアルケニル基は、炭素数2～8のアルケニル基であることが好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基及びシクロヘキセニル基が挙げられる。

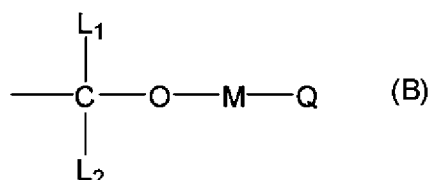
[0201]  $R_{36}$ と $R_{37}$ とが互いに結合して形成し得る環は、単環型であってもよく、多環型であってもよい。単環型としては、炭素数3～8のシクロアルカン構造が好ましく、例えば、シクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、シクロヘプタン構造及びシクロオクタン構造が挙げられる。多環型としては、炭素数6～20のシクロアルカン構造が好ましく、例えば、アダマンタン構造、ノルボルナン構造、ジシクロペンタン構造、トリシクロデカン構造及びテトラシクロドデカン構造が挙げられる。なお、環構造中の炭素原子の一部は、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

[0202] 上記各基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アル

コキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基及びニトロ基が挙げられる。これら置換基は、炭素数が8以下であることが好ましい。

[0203] 酸の作用により脱離する基Yとしては、下記一般式(B)で表される構造がより好ましい。

[0204] [化29]



[0205] 式中、 $\text{L}_1$ 及び $\text{L}_2$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

Mは、単結合又は2価の連結基を表す。

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

なお、Q、M、 $\text{L}_1$ の少なくとも2つが互いに結合して、5員又は6員環を形成していてもよい。

[0206]  $\text{L}_1$ 及び $\text{L}_2$ としてのアルキル基は、例えば炭素数1～8のアルキル基であり、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、ヘキシル基及びオクチル基が挙げられる。

[0207]  $\text{L}_1$ 及び $\text{L}_2$ としてのシクロアルキル基は、例えば炭素数3～15のシクロアルキル基であり、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基及びアダマンチル基が挙げられる。

[0208]  $\text{L}_1$ 及び $\text{L}_2$ としてのアリール基は、例えば炭素数6～15のアリール基であり、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基及びアントリル基が挙げられる。

[0209]  $\text{L}_1$ 及び $\text{L}_2$ としてのアラルキル基は、例えば炭素数6～20のアラルキル

基であり、具体的には、ベンジル基及びフェネチル基が挙げられる。

[0210] 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、ヘキシレン基又はオクチレン基）、シクロアルキレン基（例えば、シクロペンチレン基又はシクロヘキシレン基）、アルケニレン基（例えば、エチレン基、プロペニレン基又はブテニレン基）、アリーレン基（例えば、フェニレン基、トリレン基又はナフチレン基）、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R_0)-$ 、又は、これらの2以上の組み合わせである。ここで、 $R_0$ は、水素原子又はアルキル基である。 $R_0$ としてのアルキル基は、例えば炭素数1～8のアルキル基であり、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、ヘキシル基及びオクチル基が挙げられる。

[0211] Qとしてのアルキル基及びシクロアルキル基は、上述した $L_1$ 及び $L_2$ としての各基と同様である。

[0212] Qとしての環状脂肪族基又は芳香環基としては、例えば、上述した $L_1$ 及び $L_2$ としてのシクロアルキル基及びアリール基が挙げられる。これらシクロアルキル基及びアリール基は、好ましくは、炭素数3～15の基である。

[0213] Qとしてのヘテロ原子を含んだ環状脂肪族基又は芳香環基としては、例えば、チラン、シクロチオラン、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール及びピロリドン等の複素環構造を有した基が挙げられる。但し、炭素とヘテロ原子とで形成される環、又は、ヘテロ原子のみによって形成される環であれば、これらに限定されない。

[0214] Q、M及び $L_1$ の少なくとも2つが互いに結合して形成し得る環構造としては、例えば、これらがプロピレン基又はブチレン基を形成してなる5員又は6員環構造が挙げられる。なお、この5員又は6員環構造は、酸素原子を含有している。

[0215] 一般式(2)における $L_1$ 、 $L_2$ 、M及びQで表される各基は、置換基を有

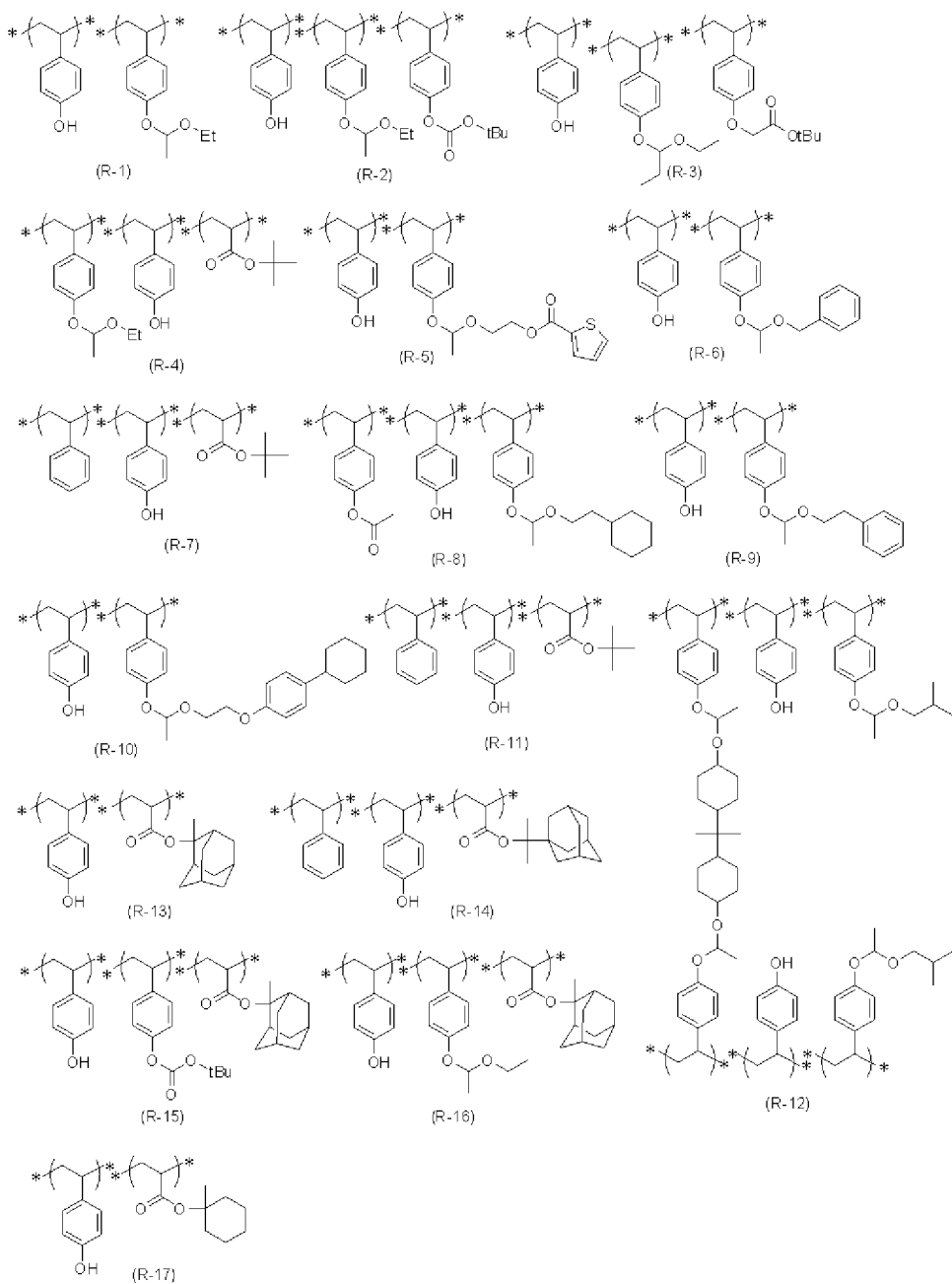
していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基及びニトロ基が挙げられる。これら置換基は、炭素数が8以下であることが好ましい。

[0216] — (M—Q) で表される基としては、炭素数1～20の基が好ましく、炭素数1～10の基がより好ましく、炭素数1～8が更に好ましい。

[0217] 以下にヒドロキシスチレン繰り返し単位を有する樹脂 (P 1) の具体例を示すが。本発明はこれらに限定されない。

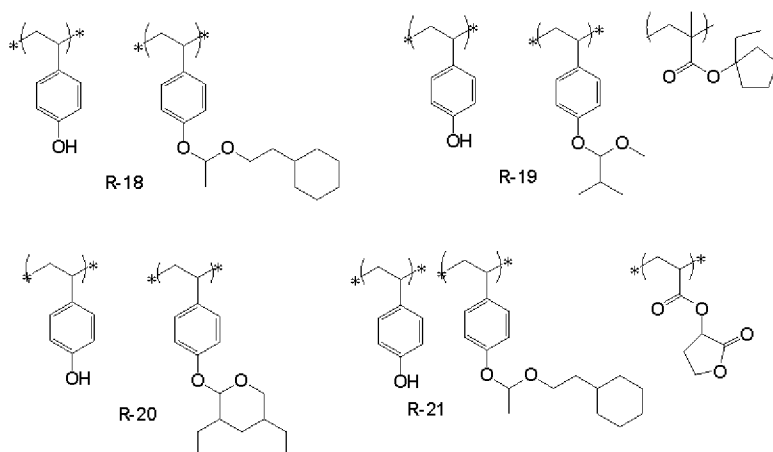
[0218]

[化30]

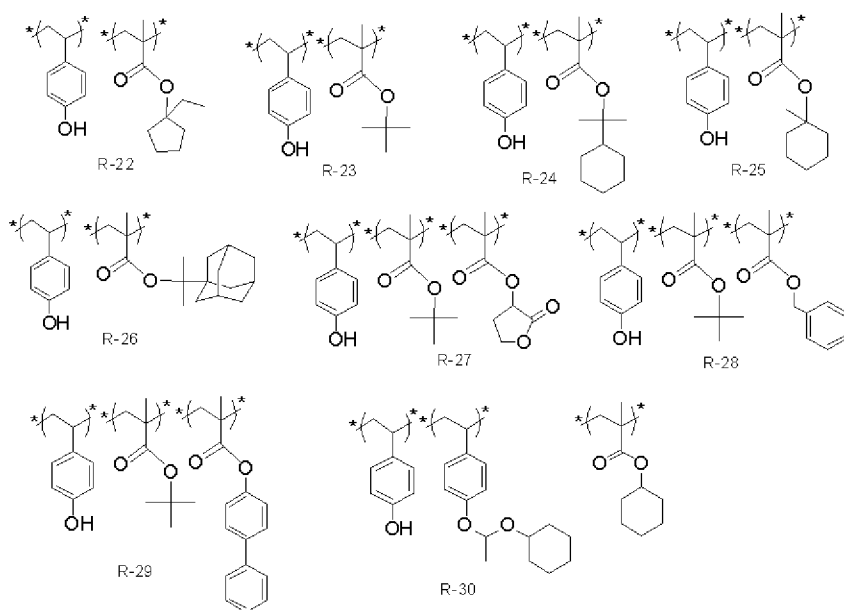


[0219]

## [化31]

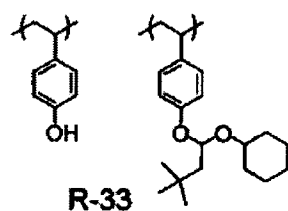
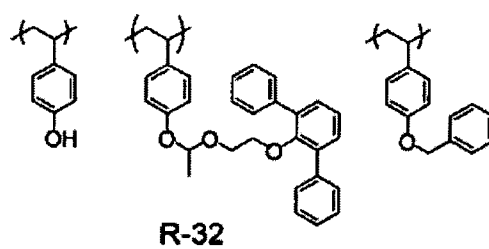
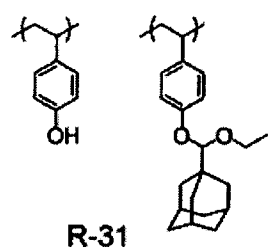


## [0220] [化32]



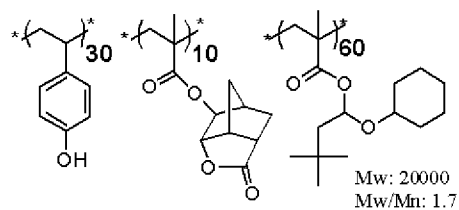
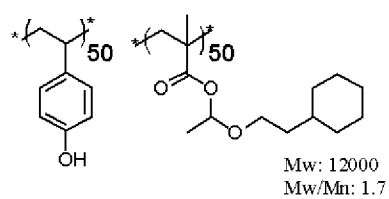
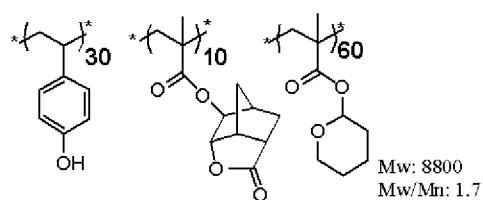
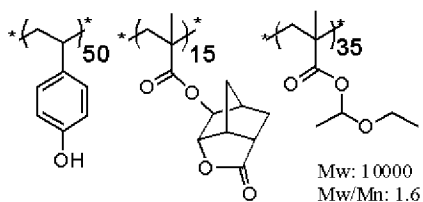
## [0221]

[化33]



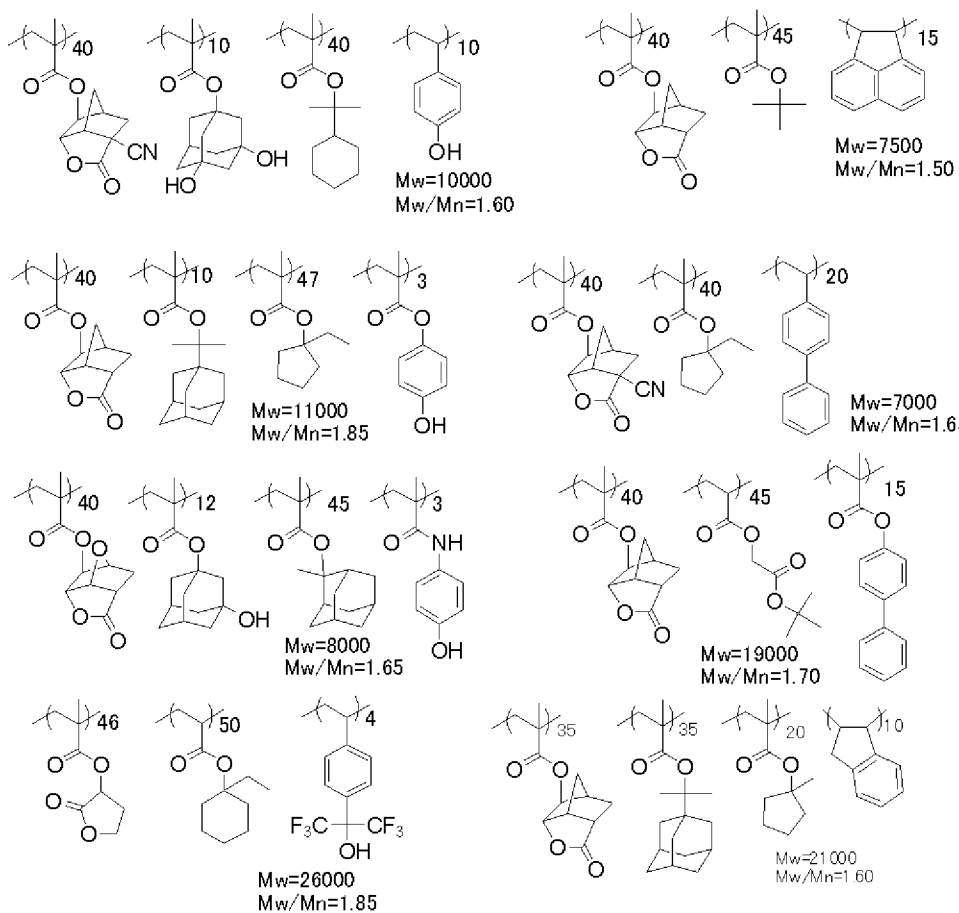
[0222] 下記具体例の各繰返し単位の組成比はモル比で示している。

[0223] [化34]

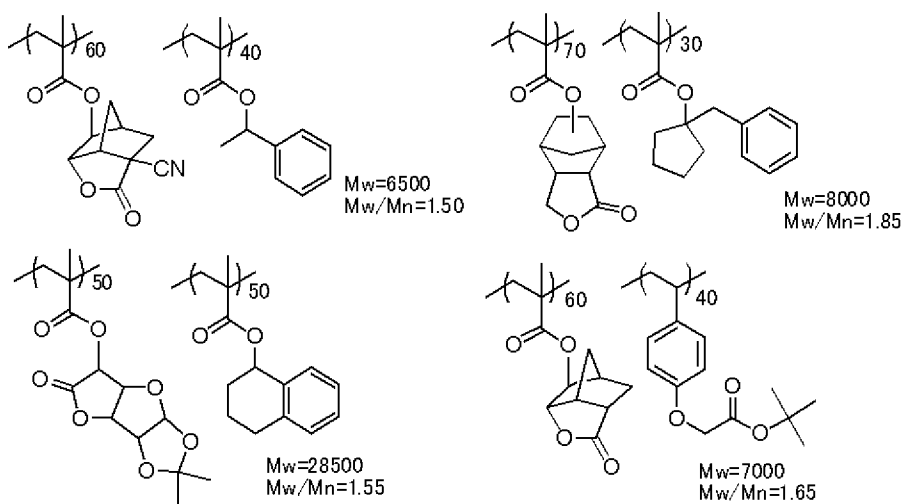


[0224]

## [化35]

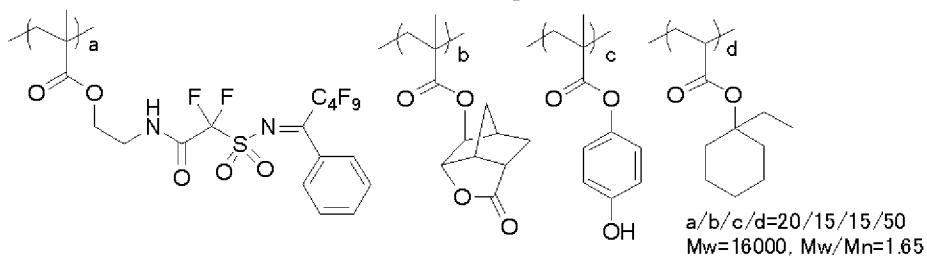
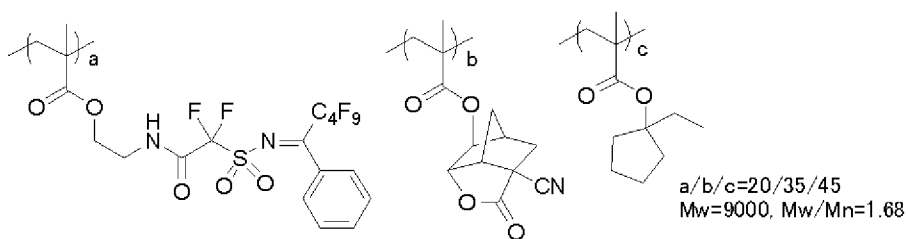
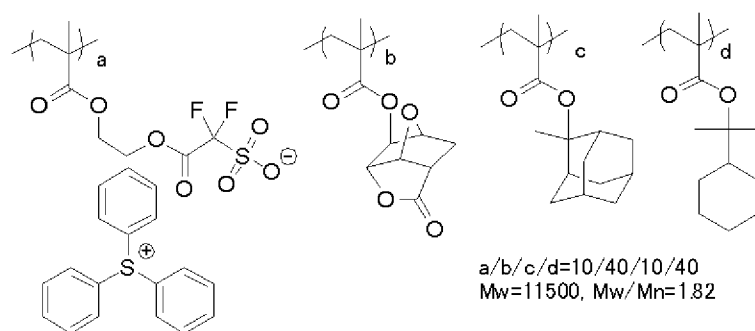
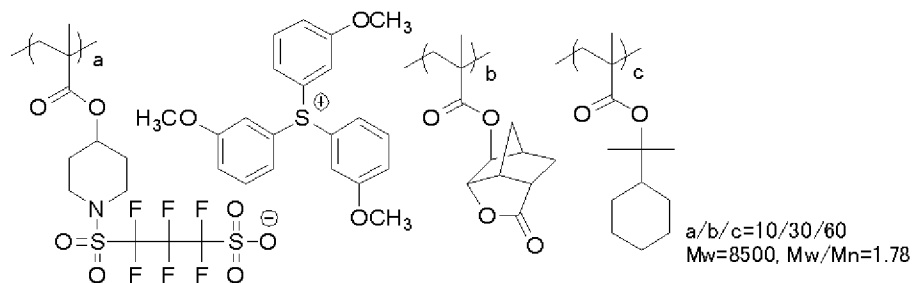
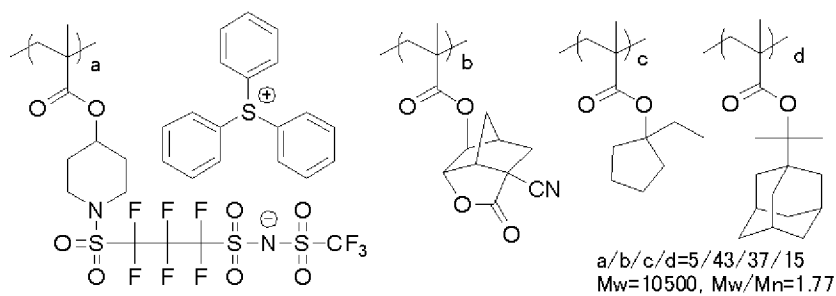


## [0225] [化36]



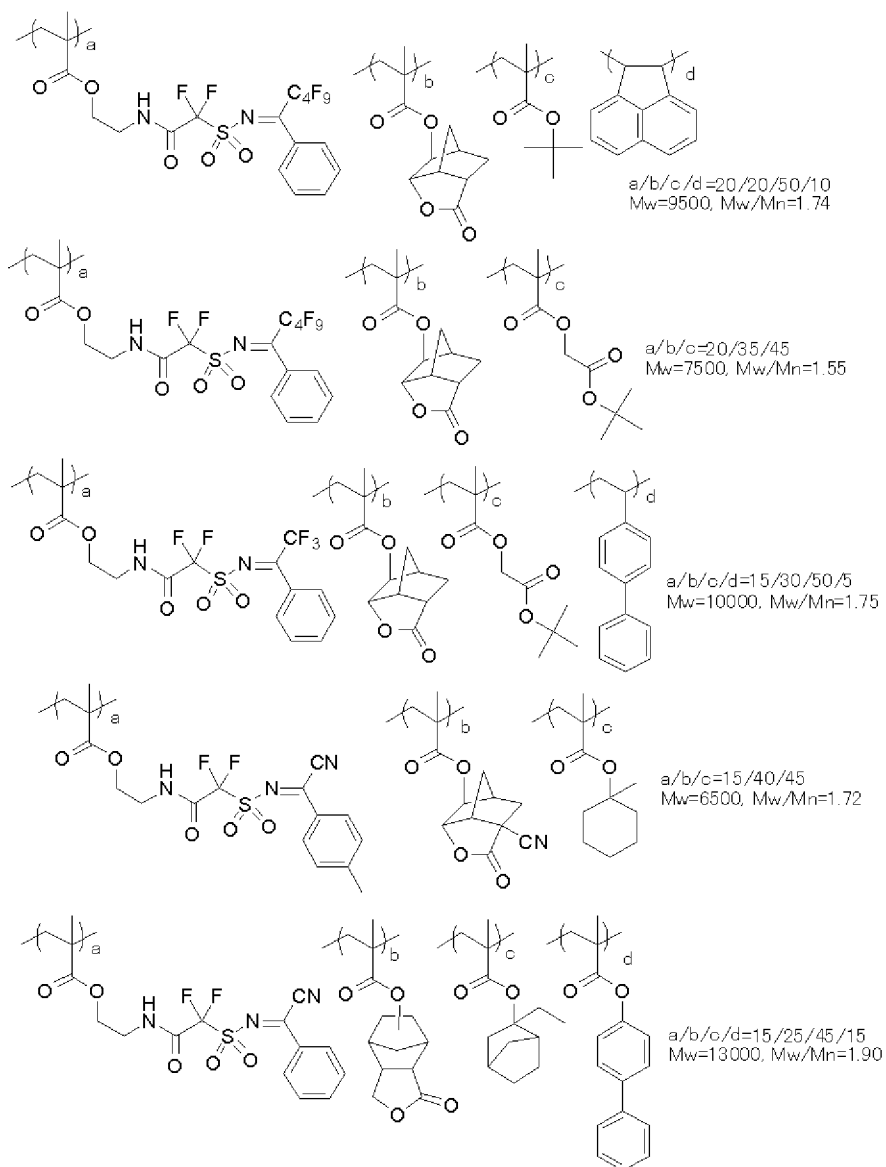
## [0226]

## [化37]



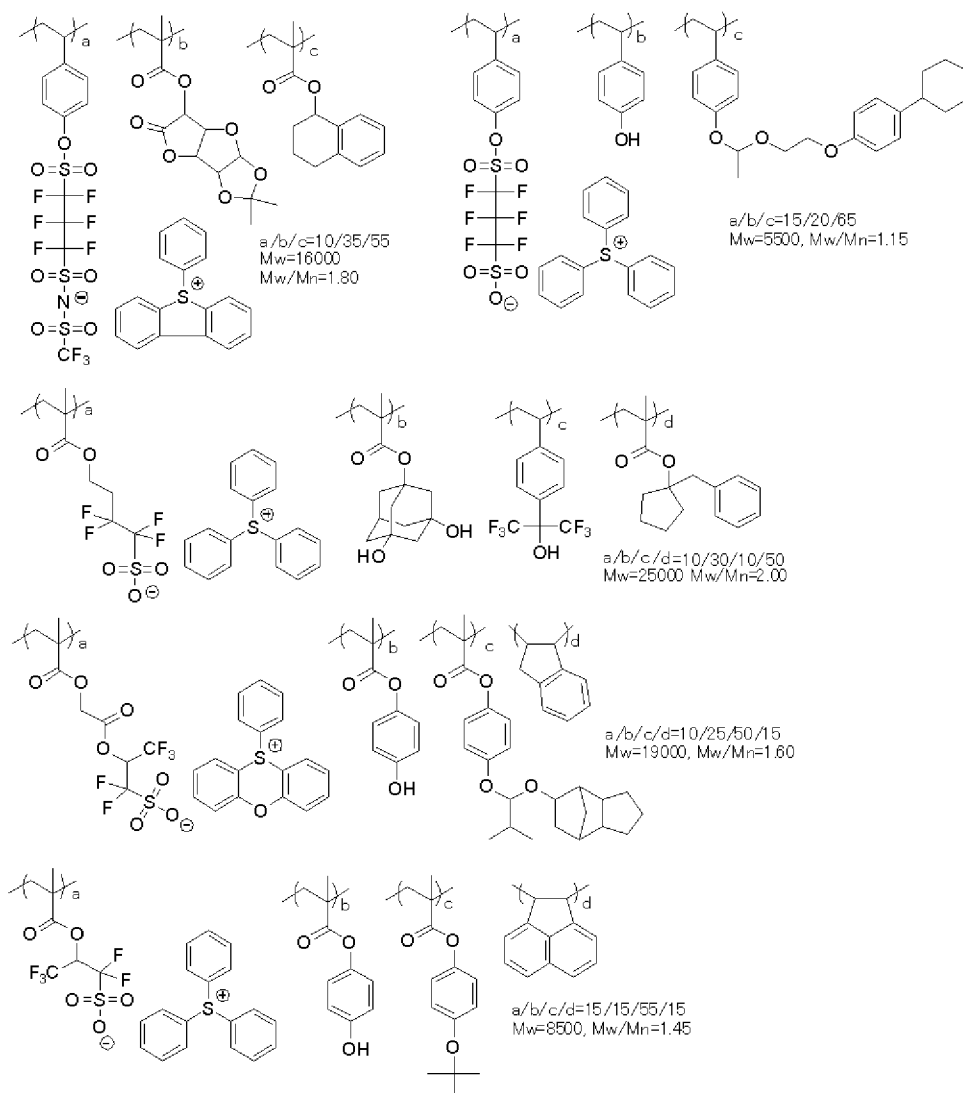
[0227]

## [化38]



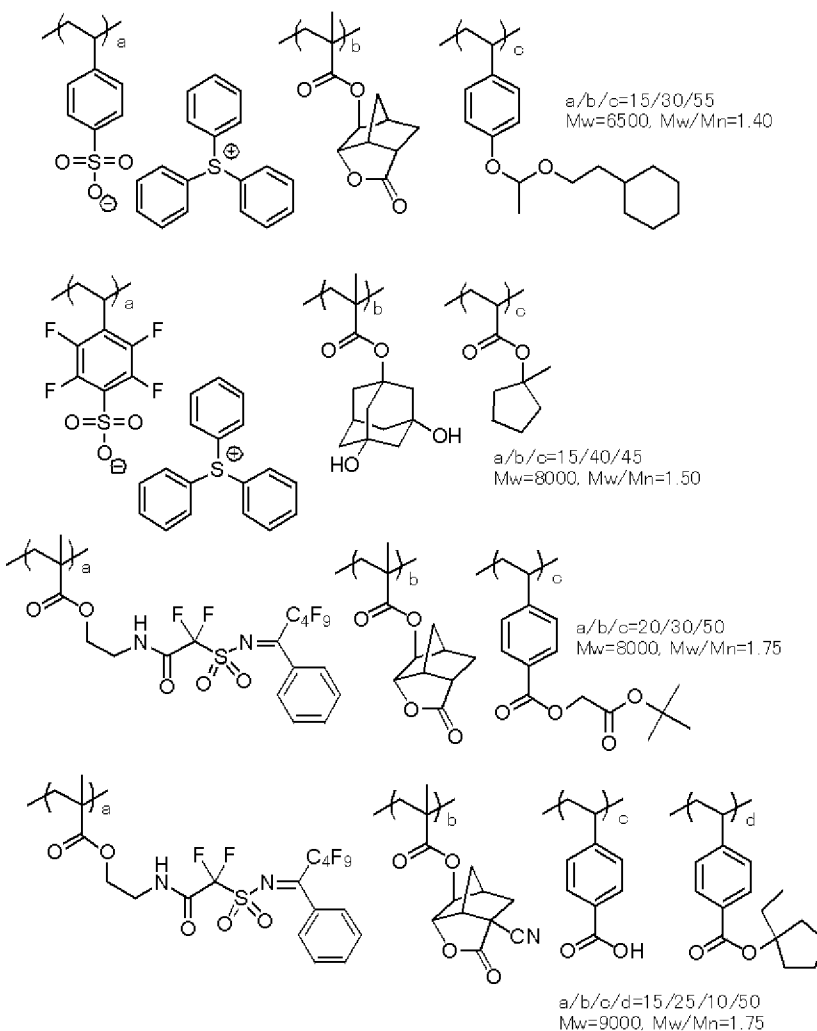
[0228]

## [化39]



[0229]

## [化40]



[0230] 上記具体例において、t B uはt-ブチル基を表す。

[0231] 本発明における樹脂(A)は、常法に従って(例えばラジカル重合、リビングラジカル重合、アニオン重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1～10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、更には後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリ

コールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンのような本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明の感光性組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

[0232] 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。

[0233] 反応終了後、室温まで放冷し、精製する。精製は、水洗や適切な溶媒を組み合わせるにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法やろ別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。

例えば、上記樹脂が難溶或いは不溶の溶媒（貧溶媒）を、該反応溶液の10倍以下の体積量、好ましくは10～5倍の体積量で、接触させることにより樹脂を固体として析出させる。

[0234] ポリマー溶液からの沈殿又は再沈殿操作の際に用いる溶媒（沈殿又は再沈殿溶媒）としては、該ポリマーの貧溶媒であればよく、ポリマーの種類に応じて、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトロ化合物、エーテル、ケトン、エステル、カーボネート、アルコール、カルボン酸、水、これらの溶媒を含

む混合溶媒等の中から適宜選択して使用できる。これらの中でも、沈殿又は再沈殿溶媒として、少なくともアルコール（特に、メタノールなど）又は水を含む溶媒が好ましい。

[0235] 沈殿又は再沈殿溶媒の使用量は、効率や収率等を考慮して適宜選択できるが、一般には、ポリマー溶液100質量部に対して、100～10000質量部、好ましくは200～2000質量部、更に好ましくは300～1000質量部である。

[0236] 沈殿又は再沈殿する際の温度としては、効率や操作性を考慮して適宜選択できるが、通常0～50℃程度、好ましくは室温付近（例えば20～35℃程度）である。沈殿又は再沈殿操作は、攪拌槽などの慣用の混合容器を用い、バッチ式、連続式等の公知の方法により行うことができる。

[0237] 沈殿又は再沈殿したポリマーは、通常、濾過、遠心分離等の慣用の固液分離に付し、乾燥して使用に供される。濾過は、耐溶剤性の濾材を用い、好ましくは加圧下で行われる。乾燥は、常圧又は減圧下（好ましくは減圧下）、30～100℃程度、好ましくは30～50℃程度の温度で行われる。

[0238] なお、本発明においては、一度、樹脂を析出させて、分離した後に、この樹脂を上記したように、上記溶剤（C1）に溶解し、フィルターを用いて濾過し、この濾液を、該樹脂が難溶或いは不溶の溶媒（貧溶媒）と接触させて、再沈させることが好ましい。即ち、上記ラジカル重合反応終了後、該ポリマーが難溶或いは不溶の溶媒を接触させ、樹脂を析出させ（工程a）、樹脂を溶液から分離し（工程b）、改めて、この樹脂を上記溶剤（C1）に溶解させて樹脂溶液Aを調製し（工程c）、該樹脂溶液Aをフィルターを用いて濾過し（工程d）、その後、工程dにおける濾液に、該樹脂が難溶或いは不溶の溶媒を、樹脂溶液Aの10倍未満の体積量（好ましくは5倍以下の体積量）で、接触させることにより樹脂固体を析出させ（工程d）、析出した樹脂を分離する（工程e）ことを含む方法でもよい。

また、上記したように、組成物の調製後に樹脂が凝集することなどを抑制する為に、工程（d）に供される前の樹脂溶液Aを、例えば、特開2009

ー 0 3 7 1 0 8 号公報に記載のように、30℃～90℃程度で30分～12時間程度加熱するような工程を加えてもよい。

[0239] 本発明における樹脂（A）の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、上記のように7,000以上であり、好ましくは7,000～200,000であり、より好ましくは7,000～50,000、更により好ましくは7,000～40,000、特に好ましくは7,000～30,000である。重量平均分子量が7000より小さいと、有機系現像液に対する溶解性が高くなりすぎ、精密なパターンを形成できなくなる懸念が生じる。

[0240] 分散度（分子量分布）は、通常1.0～3.0であり、好ましくは1.0～2.6、更に好ましくは1.0～2.0、特に好ましくは1.4～2.0の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、かつ、レジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

[0241] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物において、樹脂（A）の組成物全体中の配合率は、全固形分中30～99質量％が好ましく、より好ましくは60～95質量％である。

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

[0242] [2]（B）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

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

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）は、低分子化

合物の形態であっても良く、重合体の一部に組み込まれた形態であっても良い。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態を併用しても良い。

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

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

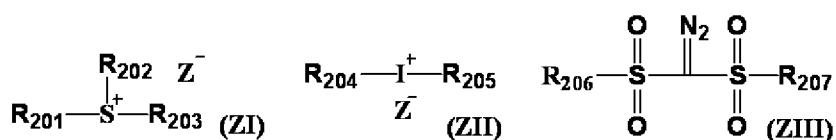
本発明において、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）が、低分子化合物の形態であることが好ましい。

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

[0243] たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、*o*-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

[0244] 酸発生剤の中で好ましい化合物として、下記一般式（Z I）、（Z I I）、（Z I I I）で表される化合物を挙げることができる。

[0245] [化41]



[0246] 上記一般式（Z I）において、

$\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$ 及び $\text{R}_{203}$ は、各々独立に、有機基を表す。

$\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$ 及び $\text{R}_{203}$ としての有機基の炭素数は、一般的に1～30、好ましくは1～20である。

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

Z<sup>-</sup>は、非求核性アニオンを表す。

[0247] Z<sup>-</sup>としての非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチルアニオン等を挙げることができる。

[0248] 非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これにより感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の経時安定性が向上する。

[0249] スルホン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

[0250] カルボン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

[0251] 脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数1～30のアルキル基及び炭素数3～30のシクロアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基等を挙げることができる。

[0252] 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。

[0253] 脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨ素原子）、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数1～15）、アリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数6～20）、アルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数7～20）、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数10～20）、アルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数5～20）、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数8～20）等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基として更にアルキル基（好ましくは炭素数1～15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）を挙げることができる。

[0254] アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数7～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルブチル基等を挙げることができる。

[0255] 脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及び

アルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、芳香族スルホン酸アニオンにおけるものと同様のハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

[0256] 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。

[0257] ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンにおけるアルキル基は、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基等を挙げることができる。

ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンにおける2つのアルキル基が互いに連結してアルキレン基（好ましくは炭素数2～4）を成し、イミド基及び2つのスルホニル基とともに環を形成していてもよい。これらのアルキル基及びビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンにおける2つのアルキル基が互いに連結して成すアルキレン基が有し得る置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基等を挙げることができ、フッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

その他の非求核性アニオンとしては、例えば、フッ素化燐（例えば、 $\text{PF}_6^-$ ）、フッ素化硼素（例えば、 $\text{BF}_4^-$ ）、フッ素化アンチモン等（例えば、 $\text{SbF}_6^-$ ）を挙げることができる。

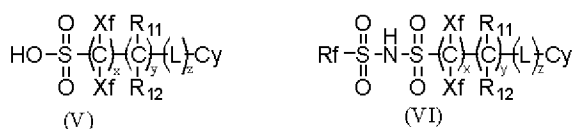
[0258]  $\text{Z}^-$ の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくとも $\alpha$ 位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好まし

い。非求核性アニオンとして、より好ましくは炭素数4～8のパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3, 5-ビス(トリフロロメチル)ベンゼンスルホン酸アニオンである。

[0259] 酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により下記一般式(V)又は(VI)で表される酸を発生する化合物であることが好ましい。下記一般式(V)又は(VI)で表される酸を発生する化合物であることにより環状の有機基を有するので、解像性、及び、ラフネス性能をより優れたものにできる。

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

[0260] [化42]



[0261] 上記一般式中、

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

R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表す。

L は、各々独立に、2価の連結基を表す。

C y は、環状の有機基を表す。

R f は、フッ素原子を含んだ基である。

x は、1～20の整数を表す。

y は、0～10の整数を表す。

z は、0～10の整数を表す。

[0262] X f は、フッ素原子、又は、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。このアルキル基の炭素数は、1～10であることが好ましく、1～4であることがより好ましい。また、少なくとも1つのフッ素原子

で置換されたアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

X f は、好ましくは、フッ素原子又は炭素数 1～4 のパーフルオロアルキル基である。より具体的には、X f は、フッ素原子、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、又は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ であることが好ましく、フッ素原子又は $\text{CF}_3$ であることがより好ましい。特に、双方のX f がフッ素原子であることが好ましい。

[0263]  $\text{R}_{11}$  及び  $\text{R}_{12}$  は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基である。このアルキル基は、置換基（好ましくはフッ素原子）を有していてもよく、炭素数 1～4 のものが好ましい。更に好ましくは炭素数 1～4 のパーフルオロアルキル基である。 $\text{R}_{11}$  及び  $\text{R}_{12}$  の置換基を有するアルキル基の具体例としては、例えば、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、及び  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$  が挙げられ、中でも  $\text{CF}_3$  が好ましい。

[0264] L は、2 価の連結基を表す。この 2 価の連結基としては、例えば、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、アルキレン基（好ましくは炭素数 1～6）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数 3～10）、アルケニレン基（好ましくは炭素数 2～6）又はこれらの複数を組み合わせた 2 価の連結基などが挙げられる。これらの中でも、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ アルキレン基、 $-\text{OCO}-$ アルキレン基、 $-\text{CONH}-$ アルキレン基又は $-\text{NHCO}-$ アルキレン基が好ましく、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ アルキレン基又は $-\text{OCO}-$ アルキレン基がより好ましい。

[0265] C y は、環状の有機基を表す。環状の有機基としては、例えば、脂環基、

アリール基、及び複素環基が挙げられる。

[0266] 脂環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。単環式の脂環基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環基としては、例えば、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が挙げられる。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基などの炭素数7以上のかさ高い構造を有する脂環基が、PEB（露光後加熱）工程での膜中拡散性の抑制及びMEEF（Mask Error Enhancement Factor）の向上の観点から好ましい。

[0267] アリール基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基及びアントリル基が挙げられる。中でも、193nmにおける光吸光度が比較的低いナフチル基が好ましい。

[0268] 複素環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよいが、多環式の方がより酸の拡散を抑制可能である。また、複素環基は、芳香族性を有していてもよく、芳香族性を有していなくてもよい。芳香族性を有している複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、及びピリジン環が挙げられる。芳香族性を有していない複素環としては、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環又はスルトン環、及びデカヒドロイソキノリン環が挙げられる。複素環基における複素環としては、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、又はデカヒドロイソキノリン環が特に好ましい。また、ラクトン環又はスルトン環の例としては、前述の樹脂（A）において例示したラクトン構造又はスルトンが挙げられる。

[0269] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基（直鎖、分岐のいずれであっても良く、炭素数1～12

が好ましい)、シクロアルキル基(単環、多環、スピロ環のいずれであっても良く、炭素数3~20が好ましい)、アリール基(炭素数6~14が好ましい)、水酸基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及びスルホン酸エステル基が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素(環形成に寄与する炭素)はカルボニル炭素であっても良い。

[0270] xは1~8が好ましく、中でも1~4が好ましく、1が特に好ましい。yは0~4が好ましく、0がより好ましい。zは0~8が好ましく、中でも0~4が好ましい。

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

これらアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、フッ素原子により置換されていてもよく、フッ素原子を含んだ他の置換基により置換されていてもよい。R<sub>f</sub>が少なくとも1つのフッ素原子を有するシクロアルキル基又は少なくとも1つのフッ素原子を有するアリール基である場合、フッ素原子を含んだ他の置換基としては、例えば、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基が挙げられる。

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

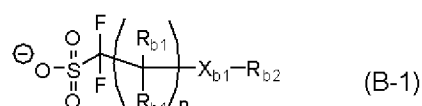
R<sub>f</sub>により表される少なくとも1つのフッ素原子を有するアルキル基としては、例えば、X<sub>f</sub>により表される少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基として先に説明したのと同様のものが挙げられる。R<sub>f</sub>により表される少なくとも1つのフッ素原子を有するシクロアルキル基としては、例えば、パーフルオロシクロペンチル基、及びパーフルオロシクロヘキシル

基が挙げられる。R<sub>f</sub>により表される少なくとも1つのフッ素原子を有するアリール基としては、例えば、パーフルオロフェニル基が挙げられる。

[0271] また前記非求核性アニオンは、下記一般式（B-1）～（B-3）のいずれかで表されるアニオンであることも好ましい。

まず、下記一般式（B-1）で表されるアニオンについて説明する。

[0272] [化43]



[0273] 上記一般式（B-1）中、

R<sub>b1</sub>は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基（CF<sub>3</sub>）を表す。

nは1～4の整数を表す。

nは1～3の整数であることが好ましく、1又は2であることがより好ましい。

X<sub>b1</sub>は単結合、エーテル結合、エステル結合（-OCO-若しくは-COO-）又はスルホン酸エステル結合（-OSO<sub>2</sub>-若しくは-SO<sub>3</sub>-）を表す。

X<sub>b1</sub>はエステル結合（-OCO-若しくは-COO-）又はスルホン酸エステル結合（-OSO<sub>2</sub>-若しくは-SO<sub>3</sub>-）であることが好ましい。

R<sub>b2</sub>は炭素数6以上の置換基を表す。

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

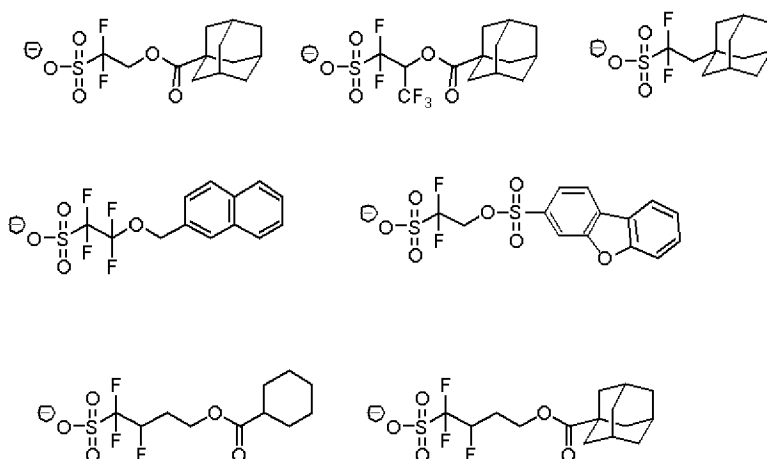
R<sub>b2</sub>についての炭素数6以上のアルキル基としては、直鎖状であっても分岐状であってもよく、炭素数6～20の直鎖又は分岐のアルキル基であることが好ましく、例えば、直鎖又は分岐ヘキシル基、直鎖又は分岐ヘプチル基、直鎖又は分岐オクチル基などが挙げられる。嵩高さに観点から分岐アルキル基であることが好ましい。

- [0274]  $R_{b2}$  についての炭素数 6 以上の脂環基としては、単環式であってもよく、多環式であってもよい。単環式の脂環基としては、例えば、シクロヘキシル基、及びシクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環基としては、例えば、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が挙げられる。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基などの炭素数 7 以上のかさ高い構造を有する脂環基が、PEB（露光後加熱）工程での膜中拡散性の抑制及びMEEF（Mask Error Enhancement Factor）の向上の観点から好ましい。
- [0275]  $R_{b2}$  についての炭素数 6 以上のアリール基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基及びアントリル基が挙げられる。中でも、193 nmにおける光吸光度が比較的低いナフチル基が好ましい。
- [0276]  $R_{b2}$  についての炭素数 6 以上の複素環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよいが、多環式の方がより酸の拡散を抑制可能である。また、複素環基は、芳香族性を有していてもよく、芳香族性を有していなくてもよい。芳香族性を有している複素環としては、例えば、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、及びジベンゾチオフェン環が挙げられる。芳香族性を有していない複素環としては、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環、及びデカヒドロイソキノリン環が挙げられる。複素環基における複素環としては、ベンゾフラン環又はデカヒドロイソキノリン環が特に好ましい。また、ラクトン環の例としては、前述の樹脂（A）において例示したラクトン構造が挙げられる。
- [0277] 上記  $R_{b2}$  についての炭素数 6 以上の置換基は、更に置換基を有していてもよい。この更なる置換基としては、例えば、アルキル基（直鎖、分岐のいずれであっても良く、炭素数 1～12 が好ましい）、シクロアルキル基（単環

、多環、スピロ環のいずれであっても良く、炭素数 3 ～ 20 が好ましい)、アリール基(炭素数 6 ～ 14 が好ましい)、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及びスルホン酸エステル基が挙げられる。なお、上述の脂環基、アリール基、又は複素環基を構成する炭素(環形成に寄与する炭素)はカルボニル炭素であっても良い。

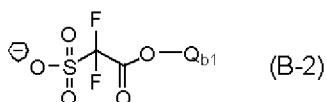
一般式(B-1)で表されるアニオンの具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0278] [化44]



[0279] 次に、下記一般式(B-2)で表されるアニオンについて説明する。

[0280] [化45]



[0281] 上記一般式(B-2)中、

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

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

で表されるスルトン構造が挙げられる。

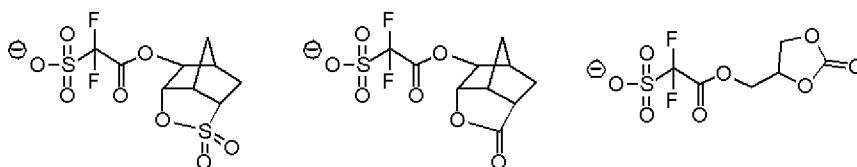
前記ラクトン構造又はスルトン構造が直接、上記一般式（B-2）中のエステル基の酸素原子と結合していてもよいが、前記ラクトン構造又はスルトン構造がアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基）を介してエステル基の酸素原子と結合していてもよい。その場合、前記ラクトン構造又はスルトン構造を有する基としては、前記ラクトン構造又はスルトン構造を置換基として有するアルキル基ということができる。

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

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

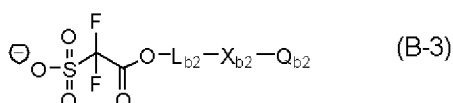
一般式（B-2）で表されるアニオンの具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0282] [化46]



[0283] 次に、下記一般式（B-3）で表されるアニオンについて説明する。

[0284] [化47]



[0285] 上記一般式（B-3）中、

$L_{b2}$  は炭素数1～6のアルキレン基を表し、例えば、メチレン基、エチレ

ン基、プロピレン基、ブチレン基などが挙げられ、炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基であることが好ましい。

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

$Q_{b2}$  は脂環基又は芳香環を含有する基を表す。

$Q_{b2}$  についての脂環基としては、単環式であってもよく、多環式であってもよい。単環式の脂環基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環基としては、例えば、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が挙げられる。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基などの炭素数 7 以上のかさ高い構造を有する脂環基が好ましい。

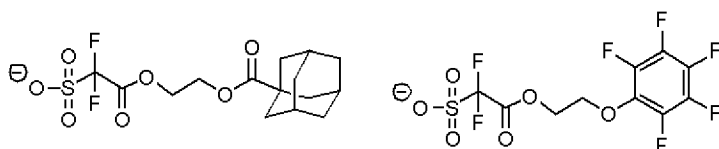
$Q_{b2}$  についての芳香環を含有する基における芳香環としては、炭素数 6 ～ 20 の芳香環であることが好ましく、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環などが挙げられ、ベンゼン環又はナフタレン環であることがより好ましい。前記芳香環としては、少なくとも 1 つのフッ素原子により置換されていてもよく、少なくとも 1 つのフッ素原子で置換された芳香環としては、パーフルオロフェニル基などが挙げられる。

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

一般式 (B-3) で表されるアニオン構造の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0286]

[化48]



[0287]  $R_{201}$ 、 $R_{202}$ 及び $R_{203}$ により表される有機基としては、例えば、後述する化合物（Z1-1）、（Z1-2）、（Z1-3）及び（Z1-4）における対応する基を挙げることができる。

[0288] なお、一般式（Z1）で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式（Z1）で表される化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つが、一般式（Z1）で表されるもうひとつの化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも一つと、単結合又は連結基を介して結合した構造を有する化合物であってもよい。

[0289] 更に好ましい（Z1）成分として、以下に説明する化合物（Z1-1）、（Z1-2）、及び（Z1-3）及び（Z1-4）を挙げることができる。

[0290] 化合物（Z1-1）は、上記一般式（Z1）の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

[0291] アリールスルホニウム化合物は、 $R_{201} \sim R_{203}$ の全てがアリール基でもよいし、 $R_{201} \sim R_{203}$ の一部がアリール基で、残りがアルキル基又はシクロアルキル基でもよい。

[0292] アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物、ジアリールシクロアルキルスルホニウム化合物、アリールジシクロアルキルスルホニウム化合物を挙げることができる。

[0293] アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、

インドール残基、ベンゾフラン残基、ベンゾチオフェン残基等が挙げられる。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

[0294] アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基又はシクロアルキル基は、炭素数1～15の直鎖又は分岐アルキル基及び炭素数3～15のシクロアルキル基が好ましく、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、*tert*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

[0295]  $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～14）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数1～12の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～12の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、より好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基である。置換基は、3つの $R_{201} \sim R_{203}$ のうちのいずれか1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また、 $R_{201} \sim R_{203}$ がアリール基の場合に、置換基はアリール基の*p*-位に置換していることが好ましい。

[0296] 次に、化合物（Z1-2）について説明する。

化合物（Z1-2）は、式（Z1）における $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を有さない有機基を表す化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。

[0297]  $R_{201} \sim R_{203}$ としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数1～30、好ましくは炭素数1～20である。

[0298]  $R_{201} \sim R_{203}$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖又は分岐の2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、

特に好ましくは直鎖又は分岐 2-オキソアルキル基である。

[0299]  $R_{201} \sim R_{203}$  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（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくは 2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、2-オキソシクロアルキル基を挙げることができる。

[0300] 2-オキソアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基の 2 位に  $>C=O$  を有する基を挙げることができる。

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

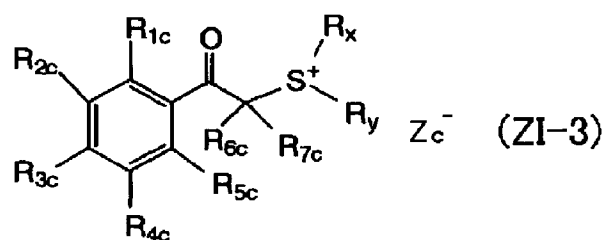
[0301] アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基）を挙げることができる。

[0302]  $R_{201} \sim R_{203}$  は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数 1 ～ 5）、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

[0303] 次に、化合物（Z I-3）について説明する。

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

[0304] [化49]



[0305] 一般式（Z I-3）に於いて、

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

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

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

[0306]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 $R_{5c}$ と $R_{6c}$ 、 $R_{6c}$ と $R_{7c}$ 、 $R_{5c}$ と $R_x$ 、及び $R_x$ と $R_y$ は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、アミド結合を含んでもよい。

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

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

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

[0307]  $Zc^-$ は、非求核性アニオンを表し、一般式(ZI)に於ける $Z^-$ と同様の非求核性アニオンを挙げることができる。

[0308]  $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、例えば炭素数1～20個のアルキル基、好ましくは炭素数1～12個の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピ

ル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基)を挙げることができる。シクロアルキル基としては、例えば炭素数3～10個のシクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基)を挙げることができる。

[0309]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリール基は、好ましくは炭素数5～15であり、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

[0310]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～10のアルコキシ基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖及び分岐アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基)、炭素数3～10の環状アルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基)を挙げることができる。

[0311]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシカルボニル基におけるアルコキシ基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基の具体例と同様である。

[0312]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキルカルボニルオキシ基及びアルキルチオ基におけるアルキル基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基の具体例と同様である。

[0313]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのシクロアルキルカルボニルオキシ基におけるシクロアルキル基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのシクロアルキル基の具体例と同様である。

[0314]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリールオキシ基及びアリールチオ基におけるアリール基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリール基の具体例と同様である。

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

[0315]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ のいずれか2つ以上が互いに結合して形成してもよい環構造と

しては、好ましくは5員又は6員の環、特に好ましくは6員の環（例えばフェニル環）が挙げられる。

[0316]  $R_{5c}$ 及び $R_{6c}$ が互いに結合して形成してもよい環構造としては、 $R_{5c}$ 及び $R_{6c}$ が互いに結合して単結合又はアルキレン基（メチレン基、エチレン基等）を構成することにより、一般式（Z1-3）中のカルボニル炭素原子及び炭素原子と共に形成する4員以上の環（特に好ましくは5～6員の環）が挙げられる。

[0317]  $R_{6c}$ 及び $R_{7c}$ としてのアリール基としては、好ましくは炭素数5～15であり、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

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

[0318] また、 $R_{6c}$ と $R_{7c}$ とが結合して環を形成する場合に、 $R_{6c}$ と $R_{7c}$ とが結合して形成する基としては、炭素数2～10のアルキレン基が好ましく、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基などを挙げることができる。また、 $R_{6c}$ と $R_{7c}$ とが結合して形成する環は、環内に酸素原子等のヘテロ原子を有していてもよい。

[0319]  $R_x$ 及び $R_y$ としてのアルキル基及びシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ におけると同様のアルキル基及びシクロアルキル基を挙げることができる。

[0320]  $R_x$ 及び $R_y$ としての2-オキソアルキル基及び2-オキソシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基及びシクロアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

[0321]  $R_x$ 及び $R_y$ としてのアルコキシカルボニルアルキル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ におけると同様のアルコキシ基を挙げることができる、アルキル基については、例えば、炭素数1～12のアルキル基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基）を挙げることができる。

[0322]  $R_x$ 及び $R_y$ としてのアリル基としては、特に制限は無いが、無置換のアリ

ル基、又は、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素数3～10のシクロアルキル基）で置換されたアリル基であることが好ましい。

[0323]  $R_x$  及び  $R_y$  としてのビニル基としては特に制限は無いが、無置換のビニル基、又は、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素数3～10のシクロアルキル基）で置換されたビニル基であることが好ましい。

[0324]  $R_{5c}$  及び  $R_x$  が互いに結合して形成してもよい環構造としては、 $R_{5c}$  及び  $R_x$  が互いに結合して単結合又はアルキレン基（メチレン基、エチレン基等）を構成することにより、一般式（Z1-3）中の硫黄原子とカルボニル炭素原子と共に形成する5員以上の環（特に好ましくは5員の環）が挙げられる。

[0325]  $R_x$  及び  $R_y$  が互いに結合して形成してもよい環構造としては、2価の  $R_x$  及び  $R_y$ （例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等）が一般式（Z1-3）中の硫黄原子と共に形成する5員又は6員の環、特に好ましくは5員の環（即ち、テトラヒドロチオフェン環）が挙げられる。

[0326]  $R_x$  及び  $R_y$  は、好ましくは炭素数4個以上のアルキル基又はシクロアルキル基であり、より好ましくは6個以上、更に好ましくは8個以上のアルキル基又はシクロアルキル基である。

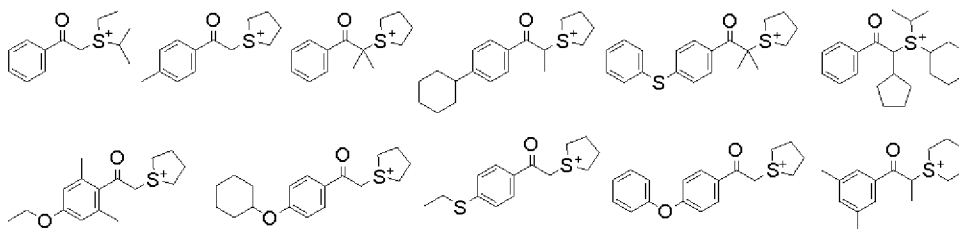
[0327]  $R_{1c} \sim R_{7c}$ 、 $R_x$  及び  $R_y$  は、更に置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子）、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アリールカルボニル基、アルコキシアルキル基、アリールオシキアルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールオシキカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオシキカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

[0328] 上記一般式（Z1-3）中、 $R_{1c}$ 、 $R_{2c}$ 、 $R_{4c}$  及び  $R_{5c}$  が、各々独立に、水素原子を表し、 $R_{3c}$  が水素原子以外の基、すなわち、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アルキルチオ基又はアリールチオ





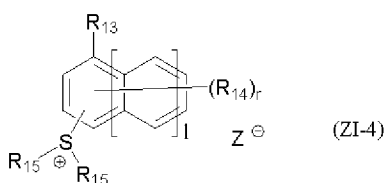
[化55]



[0336] 次に、化合物（Z I - 4）について説明する。

化合物（Z I - 4）は、下記一般式（Z I - 4）で表される。

[0337] [化56]



[0338] 一般式（Z I - 4）中、

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

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

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

$l$ は0～2の整数を表す。

$r$ は0～8の整数を表す。

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

[0339] 一般式（Z I - 4）において、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 及び $R_{15}$ のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数1～10のものが好ましく、メ

チル基、エチル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基等が好ましい。

[0340]  $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 及び $R_{15}$ のシクロアルキル基としては、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素原子数3～20のシクロアルキル基）が挙げられ、特にシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルが好ましい。

[0341]  $R_{13}$ 及び $R_{14}$ のアルコキシ基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数1～10のものが好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基等が好ましい。

[0342]  $R_{13}$ 及び $R_{14}$ のアルコキシカルボニル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数2～11のものが好ましく、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基等が好ましい。

[0343]  $R_{13}$ 及び $R_{14}$ のシクロアルキル基を有する基としては、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素原子数3～20のシクロアルキル基）が挙げられ、例えば、単環若しくは多環のシクロアルキルオキシ基、及び、単環若しくは多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基が挙げられる。これら基は、置換基を更に有していてもよい。

[0344]  $R_{13}$ 及び $R_{14}$ の単環若しくは多環のシクロアルキルオキシ基としては、総炭素数が7以上であることが好ましく、総炭素数が7以上15以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル基を有することが好ましい。総炭素数7以上の単環のシクロアルキルオキシ基とは、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、シクロドデカニルオキシ基等のシクロアルキルオキシ基に、任意にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ドデシル基、2-エチルヘキシル基、イソプロピル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*iso*-アミル基等のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキ

シ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシルオキシ基、カルボキシ基等の置換基を有する単環のシクロアルキルオキシ基であって、該シクロアルキル基上の任意の置換基と合わせた総炭素数が7以上のものを表す。

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

[0345]  $R_{13}$  及び  $R_{14}$  の単環若しくは多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基としては、総炭素数が7以上であることが好ましく、総炭素数が7以上15以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基であることが好ましい。総炭素数7以上の、単環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基とは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプトキシ、オクチルオキシ、ドデシルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、イソプロポキシ、sec-ブトキシ、t-ブトキシ、iso-アミルオキシ等のアルコキシ基に上述の置換基を有していてもよい単環シクロアルキル基が置換したものであり、置換基も含めた総炭素数が7以上のものを表す。たとえば、シクロヘキシルメトキシ基、シクロペンチルエトキシ基、シクロヘキシルエトキシ基等が挙げられ、シクロヘキシルメトキシ基が好ましい。

[0346] また、総炭素数が7以上の多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基としては、ノルボルニルメトキシ基、ノルボルニルエトキシ基、トリシクロデカニルメトキシ基、トリシクロデカニルエトキシ基、テトラシクロデカニルメトキシ基、テトラシクロデカニルエトキシ基、アダマンチルメトキシ基、アダマンチルエトキシ基等が挙げられ、ノルボルニルメトキシ基、ノルボルニルエトキシ基等が好ましい。

[0347]  $R_{14}$  のアルキルカルボニル基のアルキル基としては、上述した  $R_{13} \sim R_{15}$

としてのアルキル基と同様の具体例が挙げられる。

- [0348]  $R_{14}$ のアルキルスルホニル基及びシクロアルキルスルホニル基としては、直鎖状、分岐状、環状であり、炭素原子数1～10のものが好ましく、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、*n*-プロパンスルホニル基、*n*-ブタンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等が好ましい。
- [0349] 上記各基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子）、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。
- [0350] 前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素原子数1～20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基等を挙げることができる。
- [0351] 前記アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-エトキシエチル基等の炭素原子数2～21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシアルキル基等を挙げることができる。
- [0352] 前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素原子数2～21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。
- [0353] 前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、*n*-プロポキシカルボニルオキシ

シ基、i-プロポキシカルボニルオキシ基、n-ブトキシカルボニルオキシ基、t-ブトキシカルボニルオキシ基、シクロペンチルオキシカルボニルオキシ基、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ等の炭素原子数2～21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

[0354] 2個の $R_{15}$ が互いに結合して形成してもよい環構造としては、2個の $R_{15}$ が一般式(ZI-4)中の硫黄原子と共に形成する5員又は6員の環、特に好ましくは5員の環(即ち、テトラヒドロチオフェン環)が挙げられ、アリール基又はシクロアルキル基と縮環していてもよい。この2価の $R_{15}$ は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。前記環構造に対する置換基は、複数個存在しても良く、また、それらが互いに結合して環(芳香族若しくは非芳香族の炭化水素環、芳香族若しくは非芳香族の複素環、又はこれらの環が2つ以上組み合わされてなる多環縮合環など)を形成しても良い。

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

[0355]  $R_{13}$ 及び $R_{14}$ が有し得る置換基としては、水酸基、アルコキシ基、又はアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子(特に、フッ素原子)が好ましい。

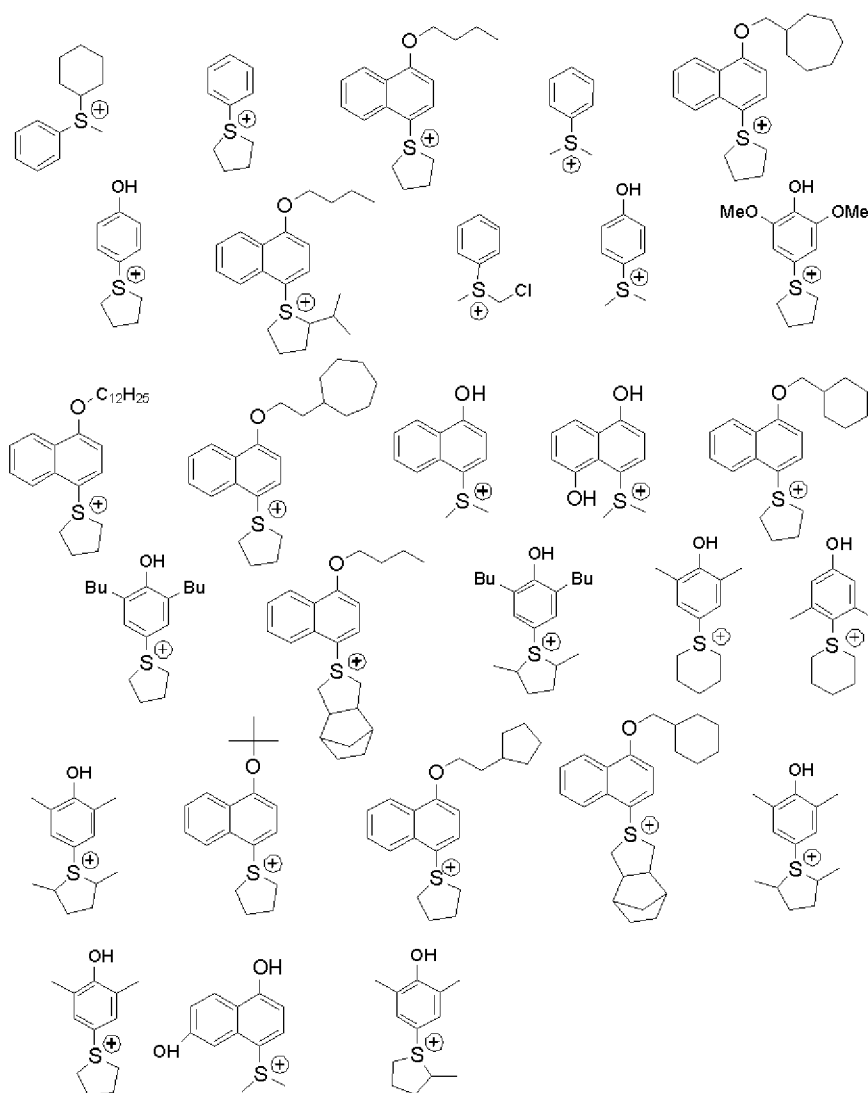
[0356]  $l$ としては、0又は1が好ましく、1がより好ましい。

$r$ としては、0～2が好ましい。

[0357] 本発明における一般式(ZI-4)で表される化合物のカチオンとしては以下の具体例が挙げられる。

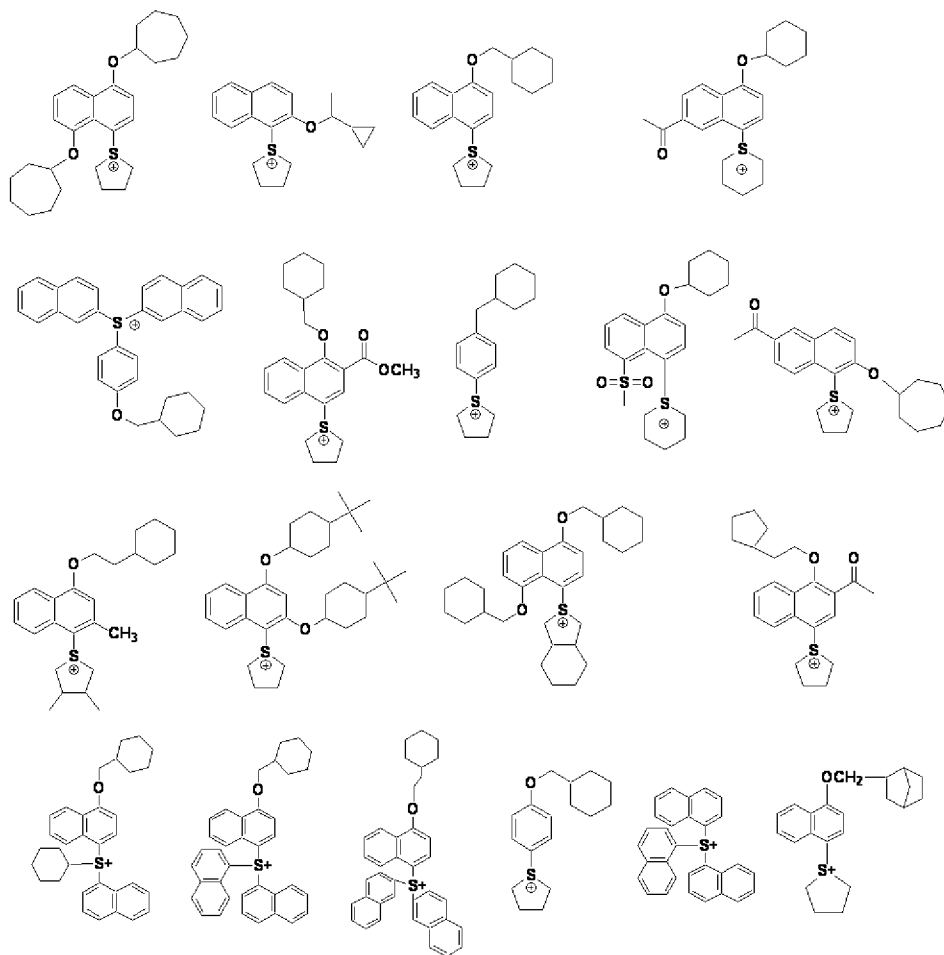
[0358]

[化57]



[0359]

[化58]



[0360] 次に、一般式 (Z I I)、(Z I I I) について説明する。

一般式 (Z I I)、(Z I I I) 中、

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

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

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

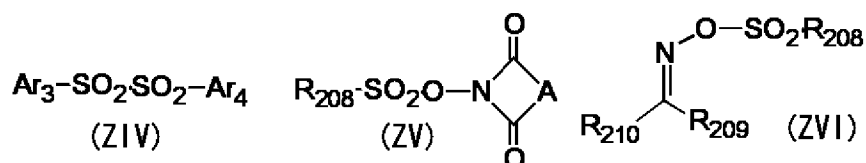
くは、炭素数 1 ～ 10 の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。

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

$Z^-$  は、非求核性アニオンを表し、一般式 (Z I) 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。

[0361] 酸発生剤として、更に、下記一般式 (Z I V)、(Z V)、(Z V I) で表される化合物も挙げられる。

[0362] [化59]



[0363] 一般式 (Z I V) ～ (Z V I) 中、

$\text{Ar}_3$  及び  $\text{Ar}_4$  は、各々独立に、アリール基を表す。

$\text{R}_{208}$ 、 $\text{R}_{209}$  及び  $\text{R}_{210}$  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。

$\text{Ar}_3$ 、 $\text{Ar}_4$ 、 $\text{R}_{208}$ 、 $\text{R}_{209}$  及び  $\text{R}_{210}$  のアリール基の具体例としては、上記一般式 (Z I - 1) における  $\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$  及び  $\text{R}_{203}$  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。

$\text{R}_{208}$ 、 $\text{R}_{209}$  及び  $\text{R}_{210}$  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 (Z I - 2) における  $\text{R}_{201}$ 、 $\text{R}_{202}$  及び  $\text{R}_{203}$

としてのアルキル基及びシクロアルキル基の具体例と同様のものを挙げることができる。

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

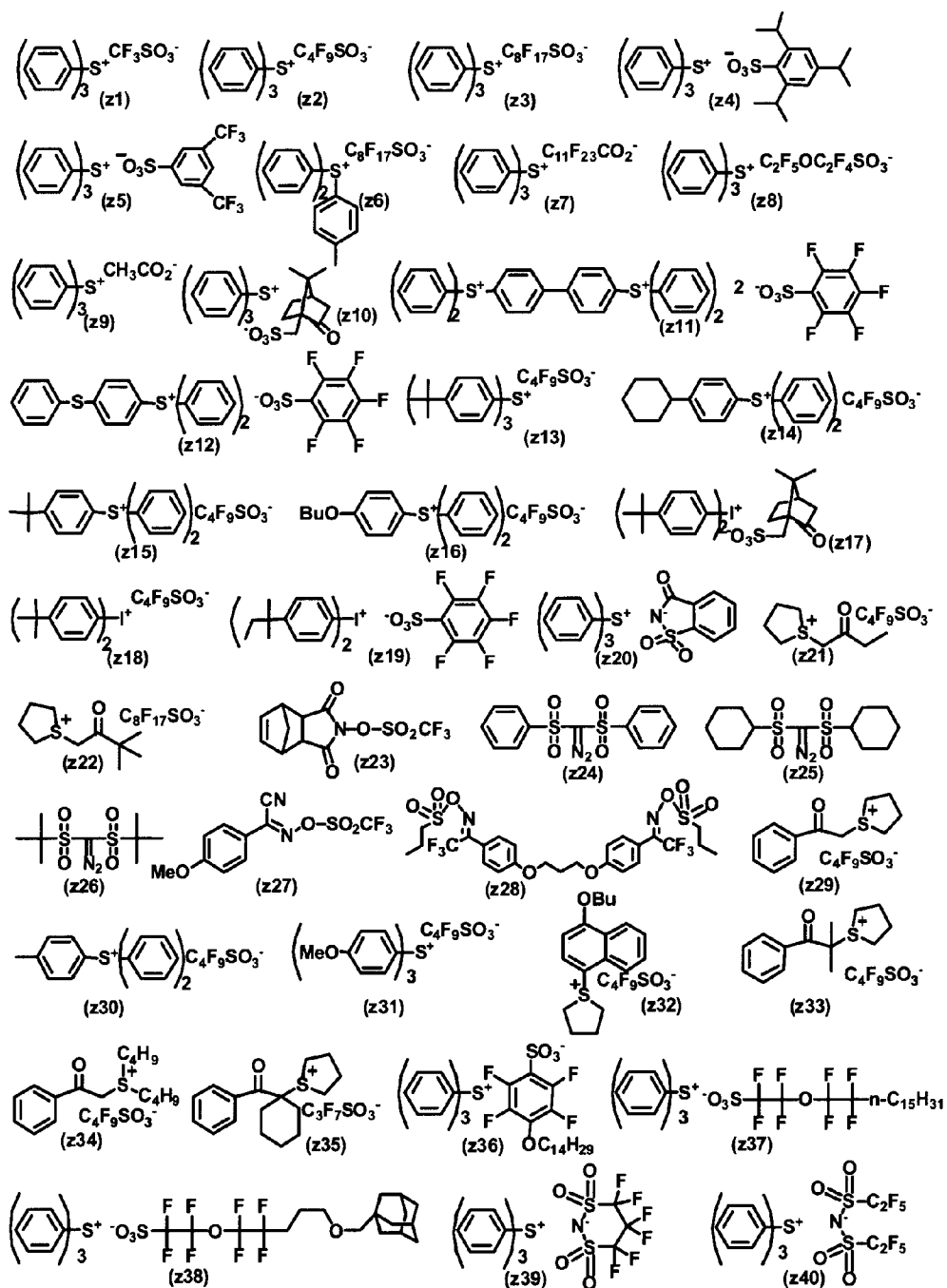
[0364] 酸発生剤の内でもより好ましくは、一般式 (Z I) ~ (Z I I I) で表される化合物である。

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

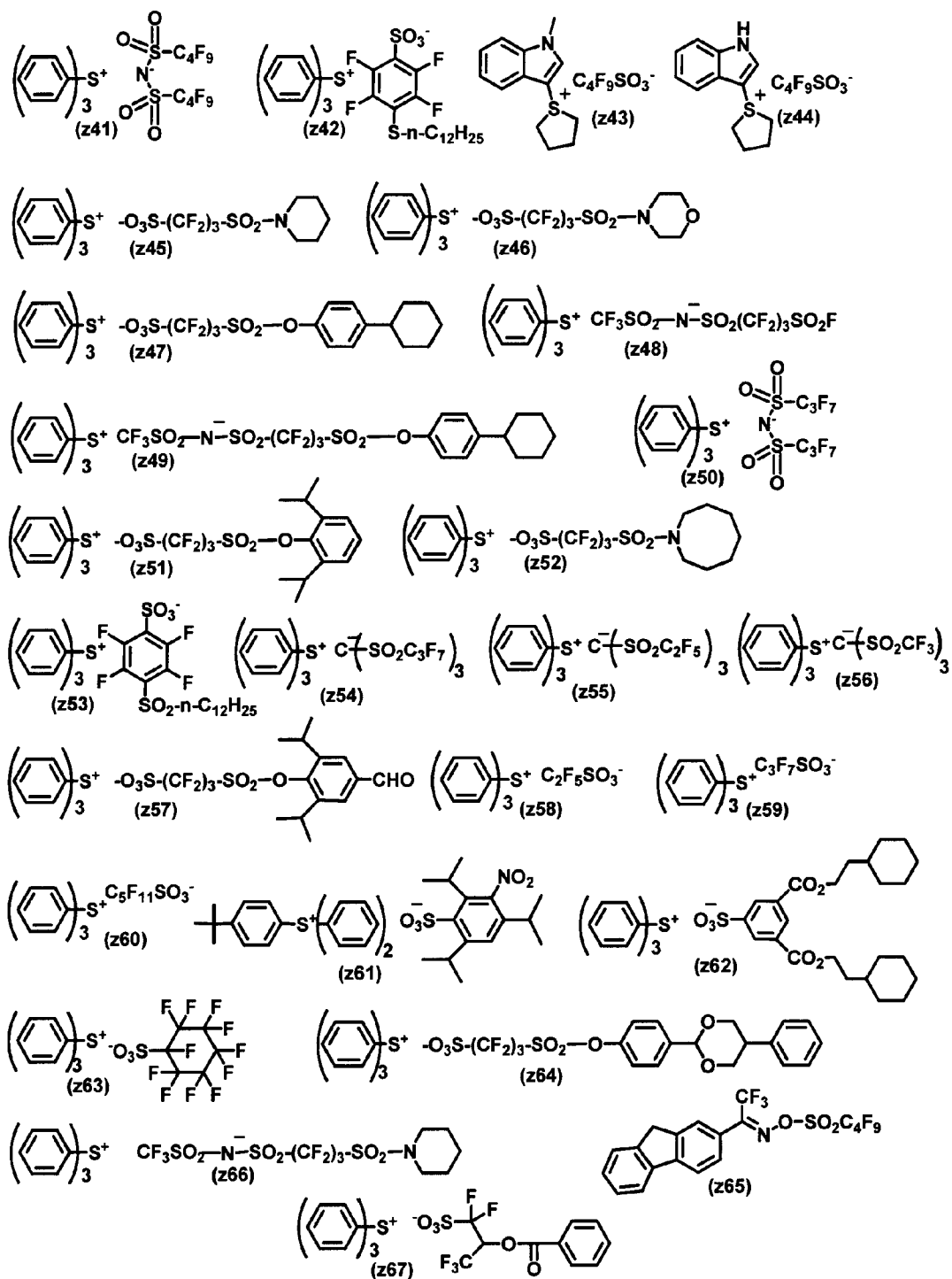
[0365] 酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

[0366]

[化60]

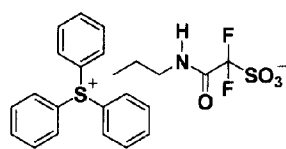


[化61]

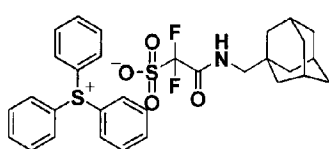


[0368]

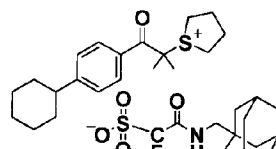
[化62]



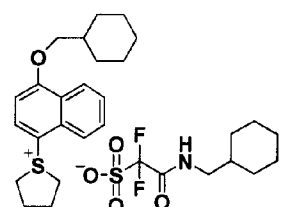
(z68)



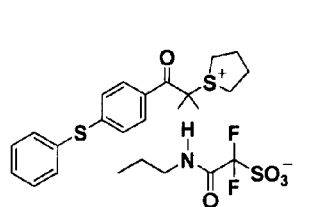
(z69)



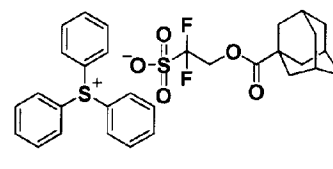
(z70)



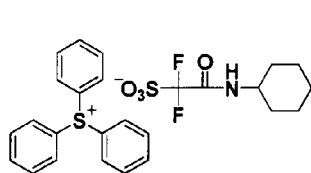
(z71)



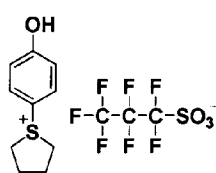
(z72)



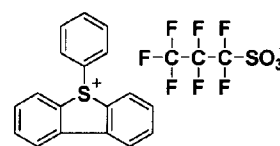
(z73)



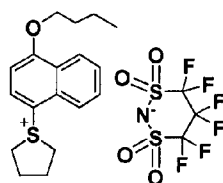
(z74)



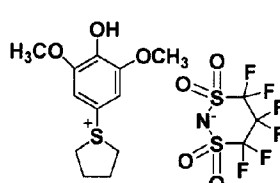
(z75)



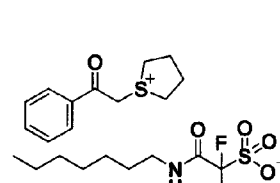
(z76)



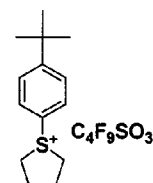
(z77)



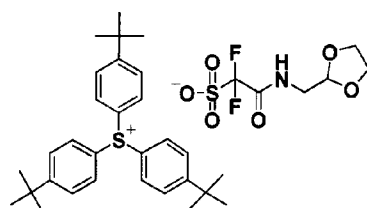
(z78)



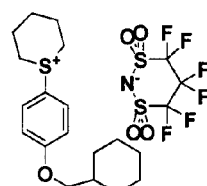
(z79)



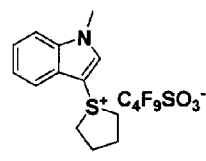
(z80)



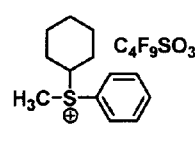
(z81)



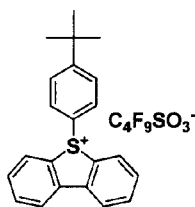
(z82)



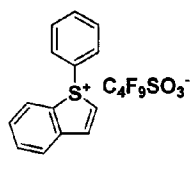
(z83)



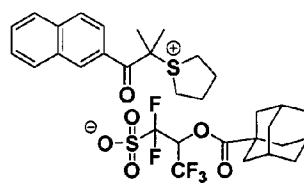
(z84)



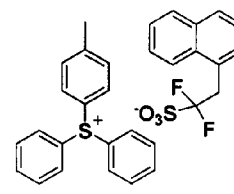
(z85)



(z86)



(z87)

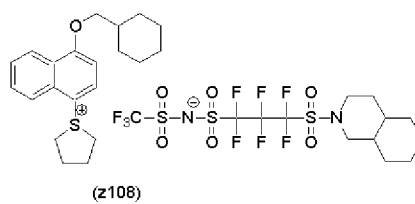
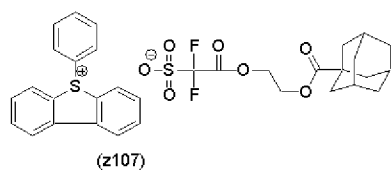
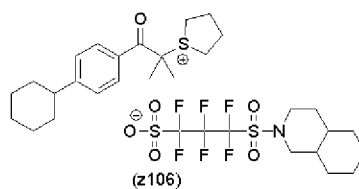
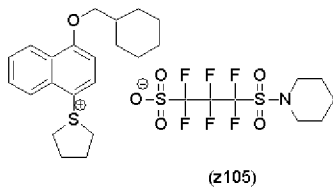
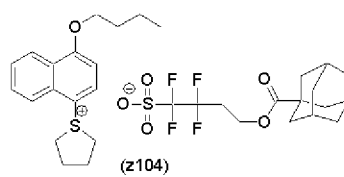
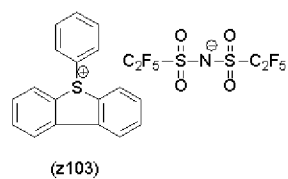


(z88)

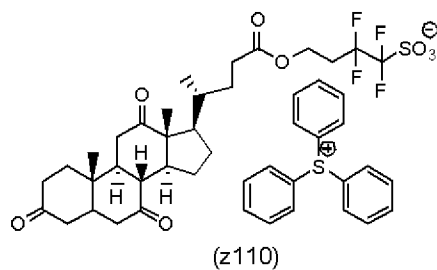
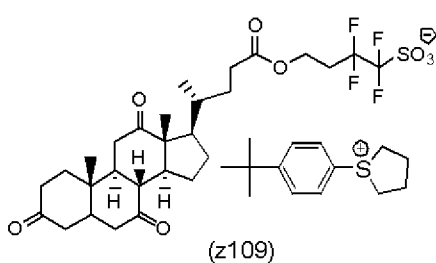
[0369]



## [化65]



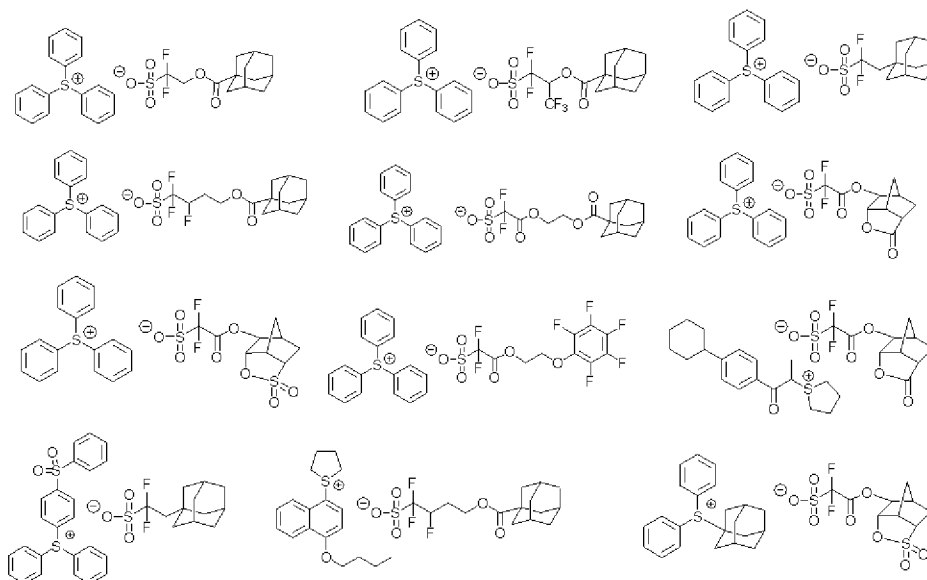
## [0372] [化66]



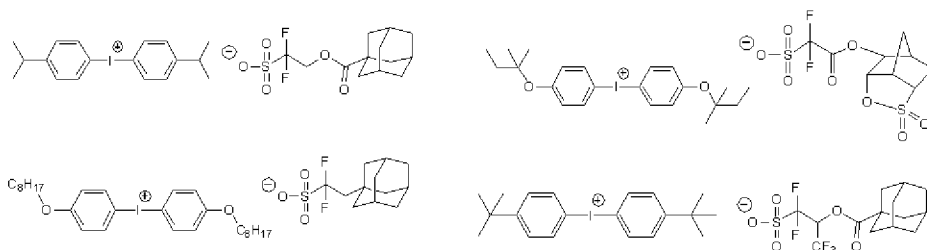
[0373] また、化合物（B）の内、上記一般式（B-1）～（B-3）のいずれかで表されるアニオンを有するものとして、特に好ましい例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0374]

## [化67]



## [0375] [化68]



[0376] 酸発生剤は、公知の方法で合成することができ、例えば、特開2007-161707号公報、特開2010-100595号公報の[0200]～[0210]、国際公開第2011/093280号の[0051]～[0058]、国際公開第2008/153110号の[0382]～[0385]、特開2007-161707号公報等に記載の方法に準じて合成することができる。

酸発生剤は、1種類単独又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（上記一般式（Z1-3）又は（Z1-4）で表される場合は除く。）の組成物中の含有量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、0.1～30質量%が好ましく、より好ましくは0.5～25質量%、更に好ましく

は3～20質量%、特に好ましくは3～15質量%である。

また、酸発生剤が上記一般式（Z1-3）又は（Z1-4）により表される場合には、その含有量は、組成物の全固形分を基準として、5～35質量%が好ましく、6～30質量%がより好ましく、6～25質量%が更に好ましい。

[0377] [3] (C2) 溶剤

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、溶剤（C2）を含有する。ただし、溶剤（C2）は、上記したように、上記溶剤（C1）とは異なる。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する際に使用することができる溶剤（C2）としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数4～10）、環を有しても良いモノケトン化合物（好ましくは炭素数4～10）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルビン酸アルキル等の有機溶剤を挙げることができる。

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

[0378] 本発明においては、溶剤（C2）として、有機溶剤として構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。

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

ノメチルエーテルアセテート（PGMEA、別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

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

溶剤（C2）は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有することが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート単独溶媒、又は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有する2種類以上の混合溶剤であることが好ましい。

#### [0379] [4] 疎水性樹脂（D）

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、特に液浸露光に適用する際、疎水性樹脂（以下、「疎水性樹脂（D）」又は単に「樹脂（D）」ともいう）を含有してもよい。なお、疎水性樹脂（D）前記樹脂（A）とは異なることが好ましい。

これにより、膜表層に疎水性樹脂（D）が偏在化し、液浸媒体が水の場合、水に対するレジスト膜表面の静的／動的な接触角を向上させ、液浸液追従性を向上させることができる。

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

[0380] 疎水性樹脂（D）は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“珪素原子”、及び、“樹脂の側鎖部分に含有されたC<sub>H</sub><sub>3</sub>部分構造”のいずれか1種以上を有することが好ましく、2種以上を有することが更に好ましい。

[0381] 疎水性樹脂（D）が、フッ素原子及び／又は珪素原子を含む場合、疎水性樹脂（D）に於ける上記フッ素原子及び／又は珪素原子は、樹脂の主鎖中に含まれていてもよく、側鎖中に含まれていてもよい。

[0382] 疎水性樹脂（D）がフッ素原子を含んでいる場合、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

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

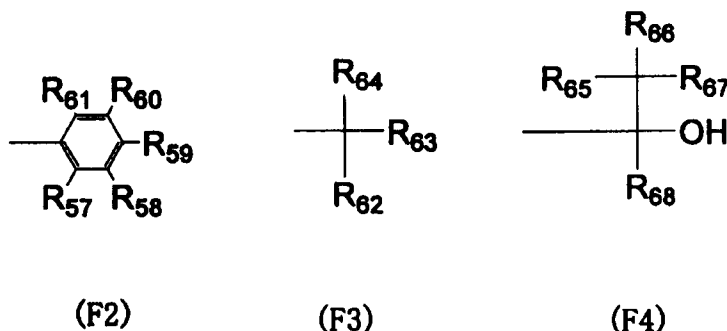
フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された単環又は多環のシクロアルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

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

[0383] フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、及びフッ素原子を有するアリール基として、好ましくは、下記一般式（F 2）～（F 4）で表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0384]

[化69]



[0385] 一般式 (F 2) ~ (F 4) 中、

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

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

[0386] 一般式 (F 2) 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 (F 3) で表される基の具体例としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロプロピル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロブチル基、ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ヘキサフルオロ（2-メチル）イソプロピル基、ノナフルオロブチル基、オクタフルオロイソブチル基、ノナフルオロヘキシル基、ノナフルオロ-tert-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-tert-ブチル基、パーフルオロイソペンチル基が好ましく、ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基が更に好ましい。

一般式（F4）で表される基の具体例としては、例えば、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)\text{OH}$ 、 $-\text{CH}(\text{CF}_3)\text{OH}$ 等が挙げられ、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ が好ましい。

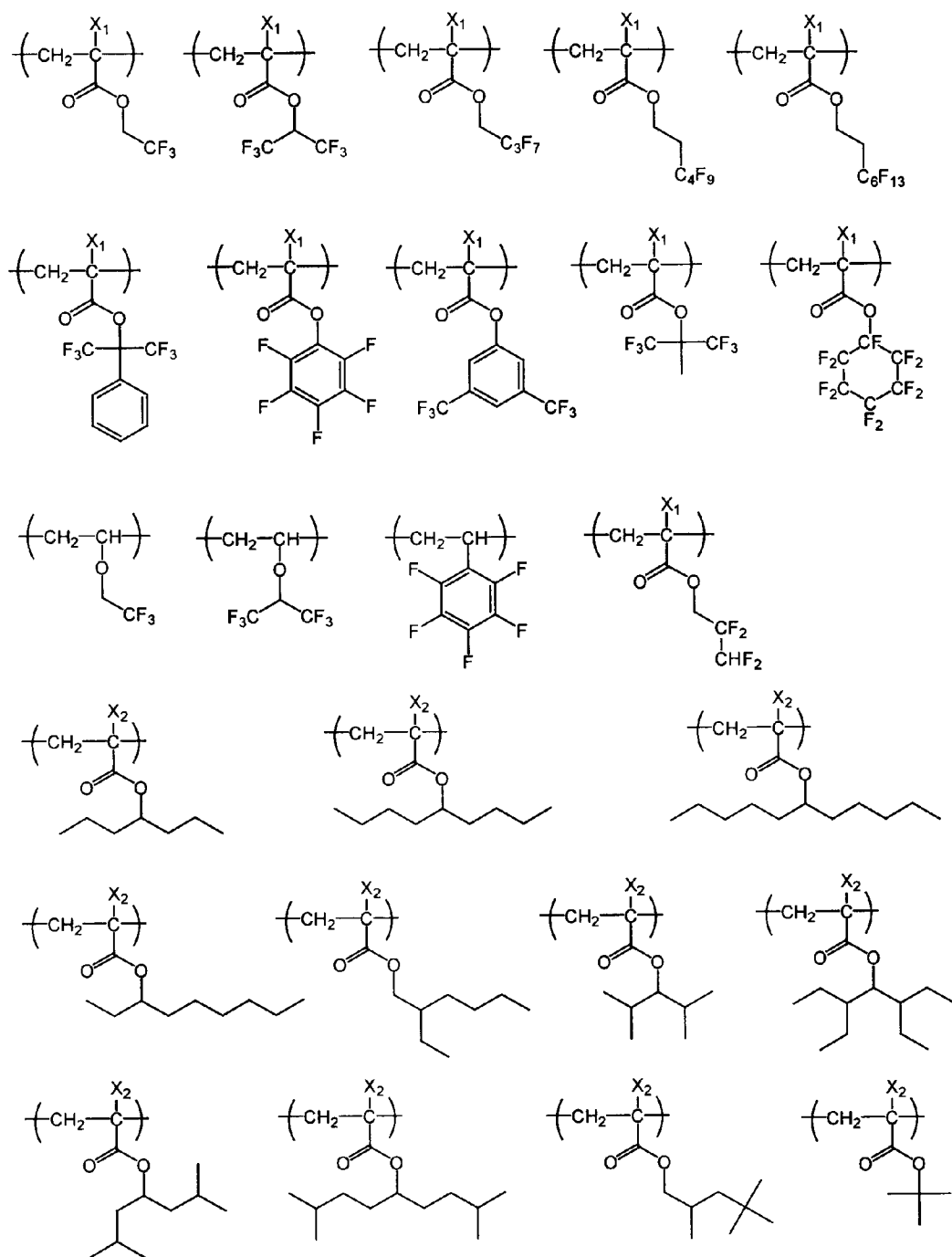
[0387] フッ素原子を含む部分構造は、主鎖に直接結合しても良く、更に、アルキレン基、フェニレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合及びウレイレン結合よりなる群から選択される基、或いはこれらの2つ以上を組み合わせた基を介して主鎖に結合しても良い。

[0388] 以下、フッ素原子を有する繰り返し単位 of 具体例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

具体例中、 $X_1$ は、水素原子、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{F}$ 又は $-\text{CF}_3$ を表す。 $X_2$ は、 $-\text{F}$ 又は $-\text{CF}_3$ を表す。

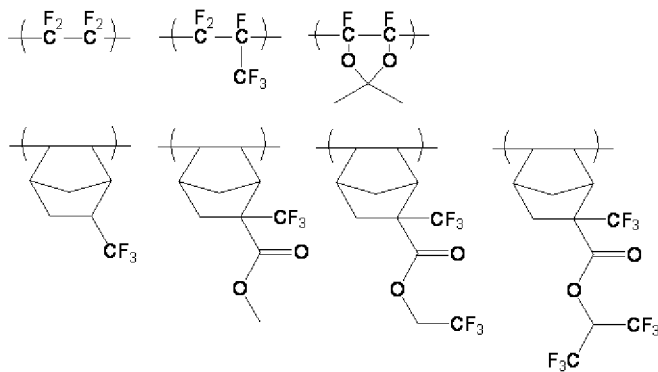
[0389]

[化70]



[0390]

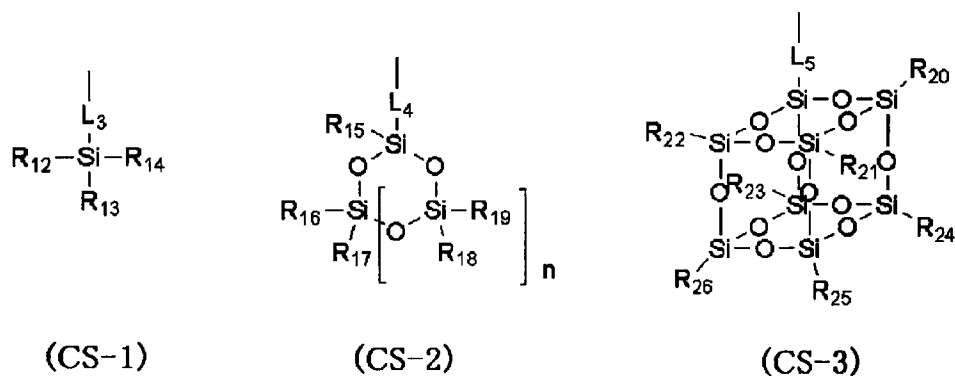
[化71]



[0391] 疎水性樹脂（D）は、珪素原子を含有してもよい。珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造（好ましくはトリアルキルシリル基）、又は環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

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

[0392] [化72]



[0393] 一般式（CS-1）～（CS-3）に於いて、

$R_{12} \sim R_{26}$ 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。

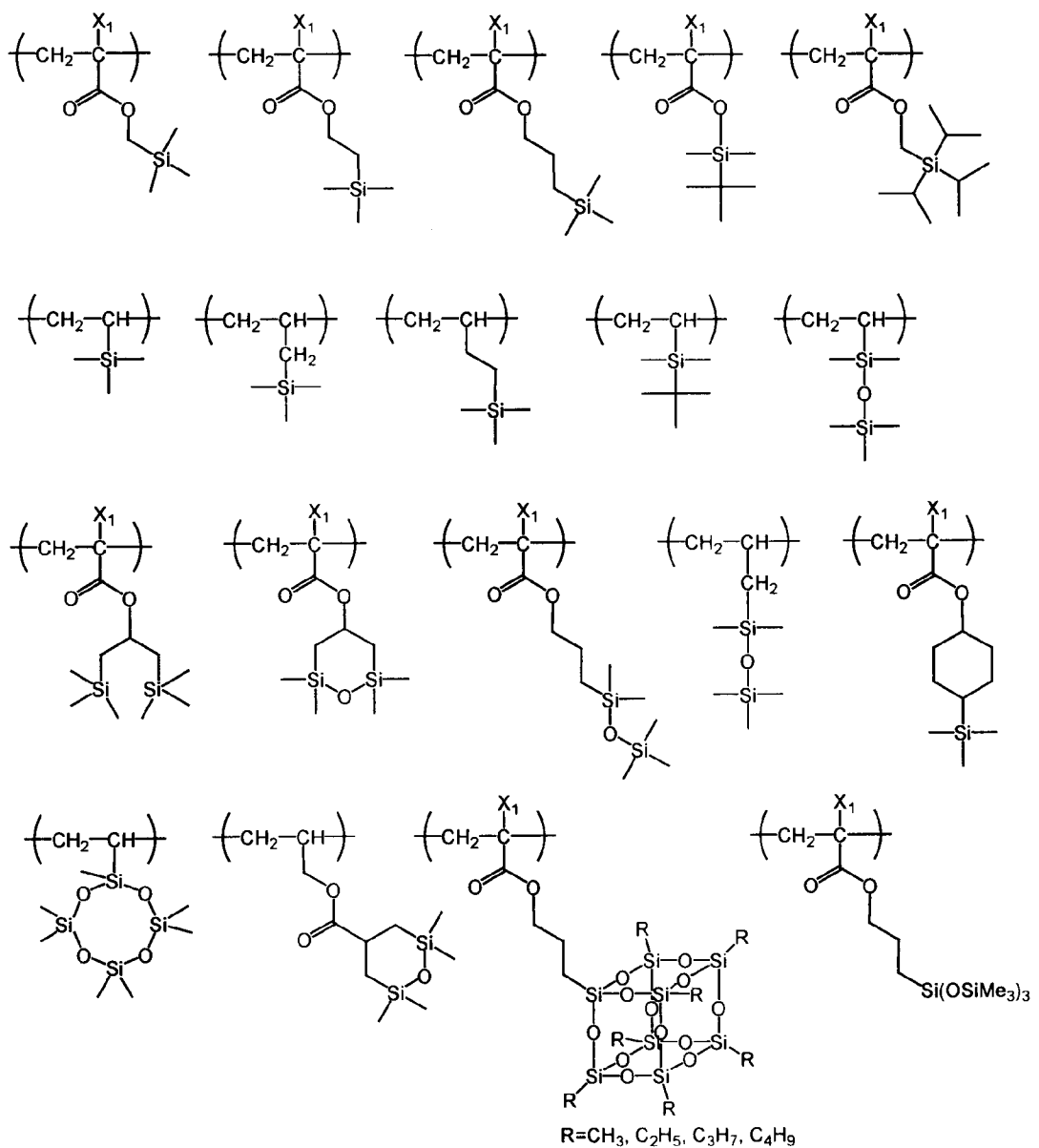
$L_3 \sim L_5$ は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、フェニレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、及びウレア結合よりなる群

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

$n$ は、1～5の整数を表す。 $n$ は、好ましくは、2～4の整数である。

[0394] 以下、一般式(CS-1)～(CS-3)で表される基を有する繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、具体例中、 $X_1$ は、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

[0395] [化73]



[0396] また、上記したように、疎水性樹脂(D)は、側鎖部分に $CH_3$ 部分構造を

含むことも好ましい。

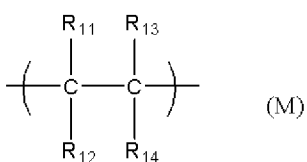
ここで、前記樹脂（D）中の側鎖部分が有する $\text{C H}_3$ 部分構造（以下、単に「側鎖 $\text{C H}_3$ 部分構造」ともいう）には、エチル基、プロピル基等が有する $\text{C H}_3$ 部分構造を包含するものである。

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

[0397] より具体的には、樹脂（D）が、例えば、下記一般式（M）で表される繰り返し単位などの、炭素-炭素二重結合を有する重合性部位を有するモノマーに由来する繰り返し単位を含む場合であって、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ が $\text{C H}_3$ 「そのもの」である場合、その $\text{C H}_3$ は、本発明における側鎖部分が有する $\text{C H}_3$ 部分構造には包含されない。

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

[0398] [化74]



[0399] 上記一般式（M）中、

$\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ は、各々独立に、側鎖部分を表す。

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

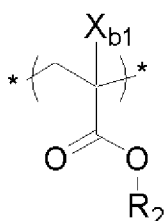
$\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ についての1価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、

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

[0400] 疎水性樹脂（D）は、側鎖部分に $\text{CH}_3$ 部分構造を有する繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましく、このような繰り返し単位として、下記一般式（I I）で表される繰り返し単位、及び、下記一般式（I I I）で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位（x）を有していることがより好ましい。

[0401] 以下、一般式（I I）で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

[0402] [化75]



(II)

[0403] 上記一般式（I I）中、 $X_{b1}$ は水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、 $R_2$ は1つ以上の $\text{CH}_3$ 部分構造を有する、酸に対して安定な有機基を表す。ここで、酸に対して安定な有機基は、より具体的には、前記樹脂（A）において説明した“酸の作用により分解して極性基を生じる基”を有さない有機基であることが好ましい。

[0404]  $X_{b1}$ のアルキル基は、炭素数1～4のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基又はトリフルオロメチル基等が挙げられるが、メチル基であることが好ましい。

$X_{b1}$ は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0405]  $R_2$ としては、1つ以上の $\text{CH}_3$ 部分構造を有する、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、及び、アラルキル基が挙げられる。上記のシクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、及び、アラルキル基は、更に、置換基としてアルキル基を有していても良い。

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

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

[0406]  $R_2$ に於ける、1つ以上の $CH_3$ 部分構造を有するアルキル基としては、炭素数3～20の分岐のアルキル基が好ましい。

[0407]  $R_2$ に於ける、1つ以上の $CH_3$ 部分構造を有するシクロアルキル基は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。

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

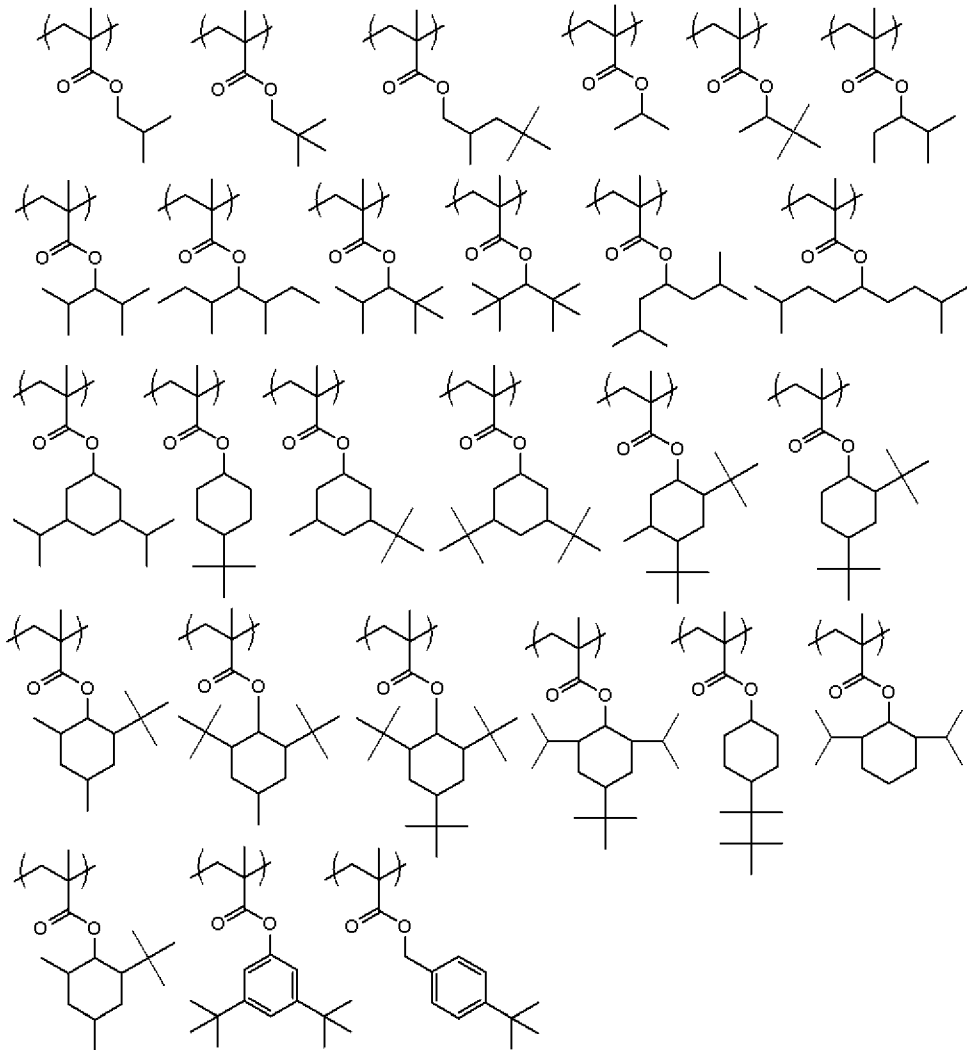
$R_2$ に於ける、1つ以上の $CH_3$ 部分構造を有するアリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができ、好ましくはフェニル基である。

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

[0408] 一般式(11)で表される繰り返し単位の好ましい具体例を以下に挙げる。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

[0409]

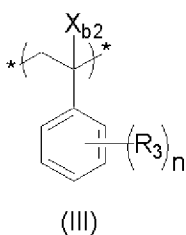
[化76]



[0410] 一般式 (I I) で表される繰り返し単位は、酸に安定な（非酸分解性の）繰り返し単位であることが好ましく、具体的には、酸の作用により分解して、極性基を生じる基を有さない繰り返し単位であることが好ましい。

[0411] 以下、一般式 (I I I) で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

[0412] [化77]



[0413] 上記一般式 (I I I) 中、 $X_{b2}$ は水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、 $R_3$ は1つ以上の $CH_3$ 部分構造を有する、酸に対して安定な有機基を表し、 $n$ は1から5の整数を表す。

[0414]  $X_{b2}$ のアルキル基は、炭素数1～4のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基又はトリフルオロメチル基等が挙げられるが、水素原子である事が好ましい。

$X_{b2}$ は、水素原子であることが好ましい。

[0415]  $R_3$ は、酸に対して安定な有機基であるため、より具体的には、記樹脂 (A) において説明した“酸の作用により分解して極性基を生じる基”を有さない有機基であることが好ましい。

[0416]  $R_3$ としては、1つ以上の $CH_3$ 部分構造を有する、アルキル基が挙げられる。

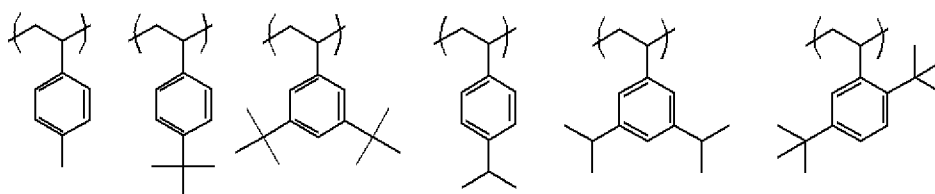
$R_3$ としての1つ以上の $CH_3$ 部分構造を有する酸に安定な有機基は、 $CH_3$ 部分構造を1個以上10個以下有することが好ましく、1個以上8個以下有することがより好ましく、1個以上4個以下有することが更に好ましい。

[0417]  $R_3$ に於ける、1つ以上の $CH_3$ 部分構造を有するアルキル基としては、炭素数3～20の分岐のアルキル基が好ましい。

[0418]  $n$ は1から5の整数を表し、1～3の整数を表すことがより好ましく、1又は2を表すことが更に好ましい。

[0419] 一般式 (I I I) で表される繰り返し単位の好ましい具体例を以下に挙げる。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

[0420] [化78]



[0421] 一般式 (I I I) で表される繰り返し単位は、酸に安定な（非酸分解性の）繰り返し単位であることが好ましく、具体的には、酸の作用により分解して、極性基を生じる基を有さない繰り返し単位であることが好ましい。

[0422] 樹脂（D）が、側鎖部分に $\text{C H}_3$ 部分構造を含む場合であり、更に、特にフッ素原子及び珪素原子を有さない場合、一般式（I I）で表される繰り返し単位、及び、一般式（I I I）で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位（x）の含有量は、樹脂（D）の全繰り返し単位に対して、90モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることがより好ましい。前記含有量は、樹脂（D）の全繰り返し単位に対して、通常、100モル%以下である。

[0423] 樹脂（D）が、一般式（I I）で表される繰り返し単位、及び、一般式（I I I）で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位（x）を、樹脂（D）の全繰り返し単位に対し、90モル%以上で含有することにより、樹脂（D）の表面自由エネルギーが増加する。その結果として、樹脂（D）がレジスト膜の表面に偏在しにくくなり、水に対するレジスト膜の静的／動的接触角を確実に向上させて、液浸液追従性を向上させることができる。

[0424] また、疎水性樹脂（D）は、（i）フッ素原子及び／又は珪素原子を含む場合においても、（i i）側鎖部分に $\text{C H}_3$ 部分構造を含む場合においても、下記（x）～（z）の群から選ばれる基を少なくとも1つを有していてもよい。

（x）酸基、

（y）ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基、

（z）酸の作用により分解する基

[0425] 酸基（x）としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基等が挙げら

れる。

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

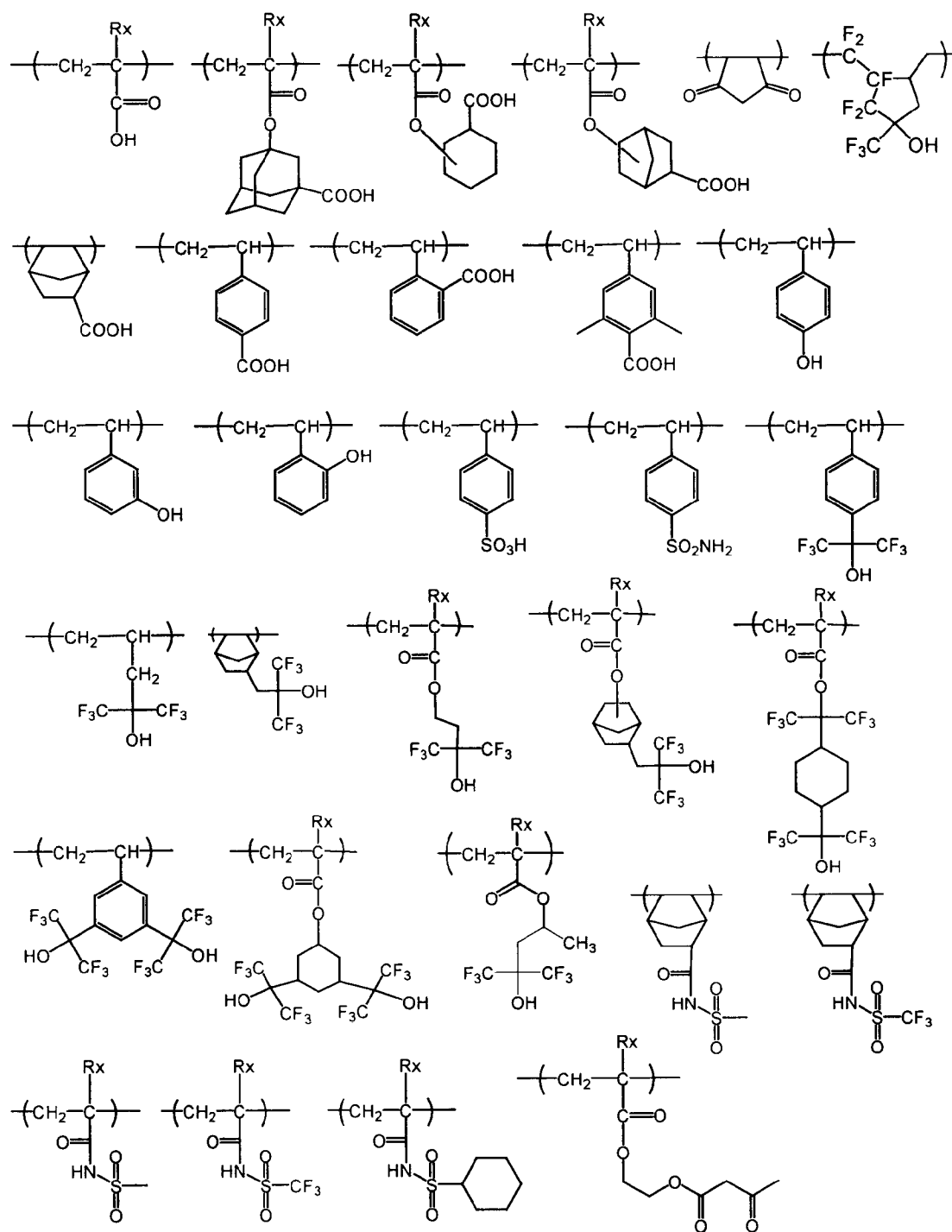
[0426] 酸基（ $\times$ ）を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に、直接、酸基が結合している繰り返し単位、或いは、連結基を介して樹脂の主鎖に酸基が結合している繰り返し単位などが挙げられ、更には酸基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入することもでき、いずれの場合も好ましい。酸基（ $\times$ ）を有する繰り返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していても良い。

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

[0427] 酸基（ $\times$ ）を有する繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。式中、 $R_{\times}$ は水素原子、 $CH_3$ 、 $CF_3$ 、又は、 $CH_2OH$ を表す。

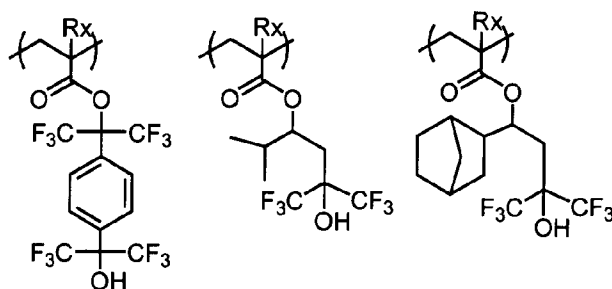
[0428]

[化79]



[0429]

[化80]



[0430] ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基（ $y$ ）としては、ラクトン構造を有する基が特に好ましい。

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

[0431] ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、例えば、先に酸分解性樹脂（A）の項で説明したラクトン構造を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。

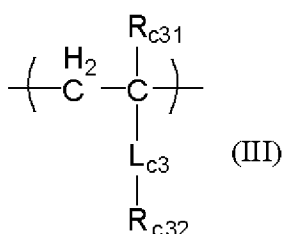
[0432] ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基を有する繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂（D）中の全繰り返し単位を基準として、1～100モル%であることが好ましく、3～98モル%であることがより好ましく、5～95モル%であることが更に好ましい。

[0433] 疎水性樹脂（D）に於ける、酸の作用により分解する基（ $z$ ）を有する繰り返し単位は、樹脂（A）で挙げた酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。酸の作用により分解する基（ $z$ ）を有する繰り返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していても良い。疎水性樹脂（D）に於ける、酸の作用により分解する基（ $z$ ）を有する繰り

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

[0434] 疎水性樹脂（D）は、更に、下記一般式（III）で表される繰り返し単位を有していてもよい。

[0435] [化81]



[0436] 一般式（III）に於いて、

$\text{R}_{c31}$ 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 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_{ac2}$ 基を表す。式中、 $\text{R}_{ac2}$ は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 $\text{R}_{c31}$ 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。

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

$\text{L}_{c3}$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

[0437] 一般式（III）に於ける、 $\text{R}_{c32}$ のアルキル基は、炭素数3～20の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

シクロアルキル基は、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数3～20のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数3～20のシクロアルケニル基が好ましい。

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

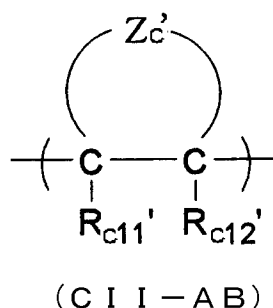
$R_{c32}$ は無置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

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

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

[0438] 疎水性樹脂（D）は、更に、下記一般式（CⅠⅠ－AB）で表される繰返し単位を有することも好ましい。

[0439] [化82]



[0440] 式（CⅠⅠ－AB）中、

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

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

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

[0441] 以下に一般式（ⅠⅠⅠ）、（CⅠⅠ－AB）で表される繰返し単位の具



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

[0445] 疎水性樹脂(D)の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは1,000~100,000で、より好ましくは1,000~50,000、更により好ましくは2,000~15,000である。

また、疎水性樹脂(D)は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

疎水性樹脂(D)の組成物中の含有量は、本発明の組成物中の全固形分に対し、0.01~10質量%が好ましく、0.05~8質量%がより好ましく、0.1~7質量%が更に好ましい。

[0446] 疎水性樹脂(D)は、樹脂(A)同様、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が0.01~5質量%であることが好ましく、より好ましくは0.01~3質量%、0.05~1質量%が更により好ましい。それにより、液中異物や感度等の経時変化のない感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が得られる。また、解像度、レジスト形状、レジストパターンの側壁、ラフネスなどの点から、分子量分布( $M_w/M_n$ 、分散度ともいう)は、1~5の範囲が好ましく、より好ましくは1~3、更に好ましくは1~2の範囲である。

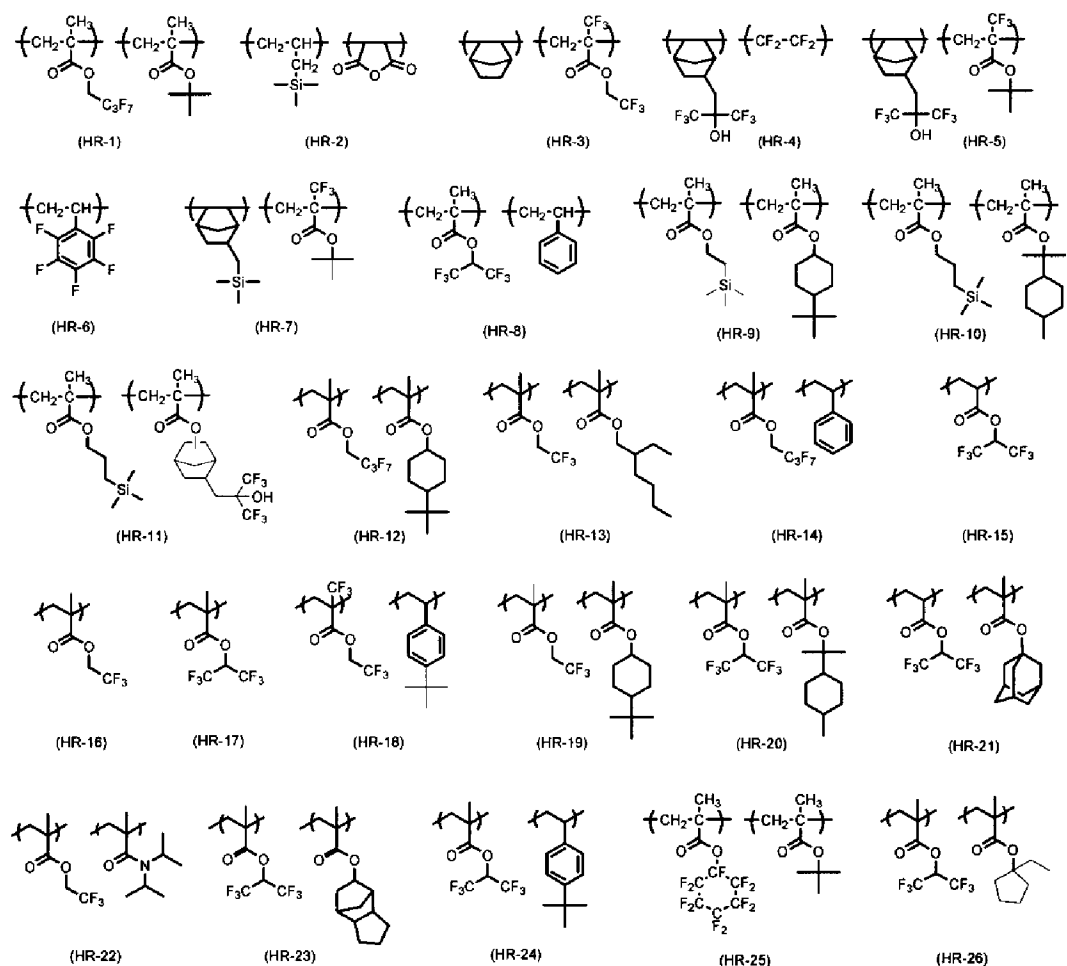
[0447] 疎水性樹脂(D)は、各種市販品を利用することもできるし、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重

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

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

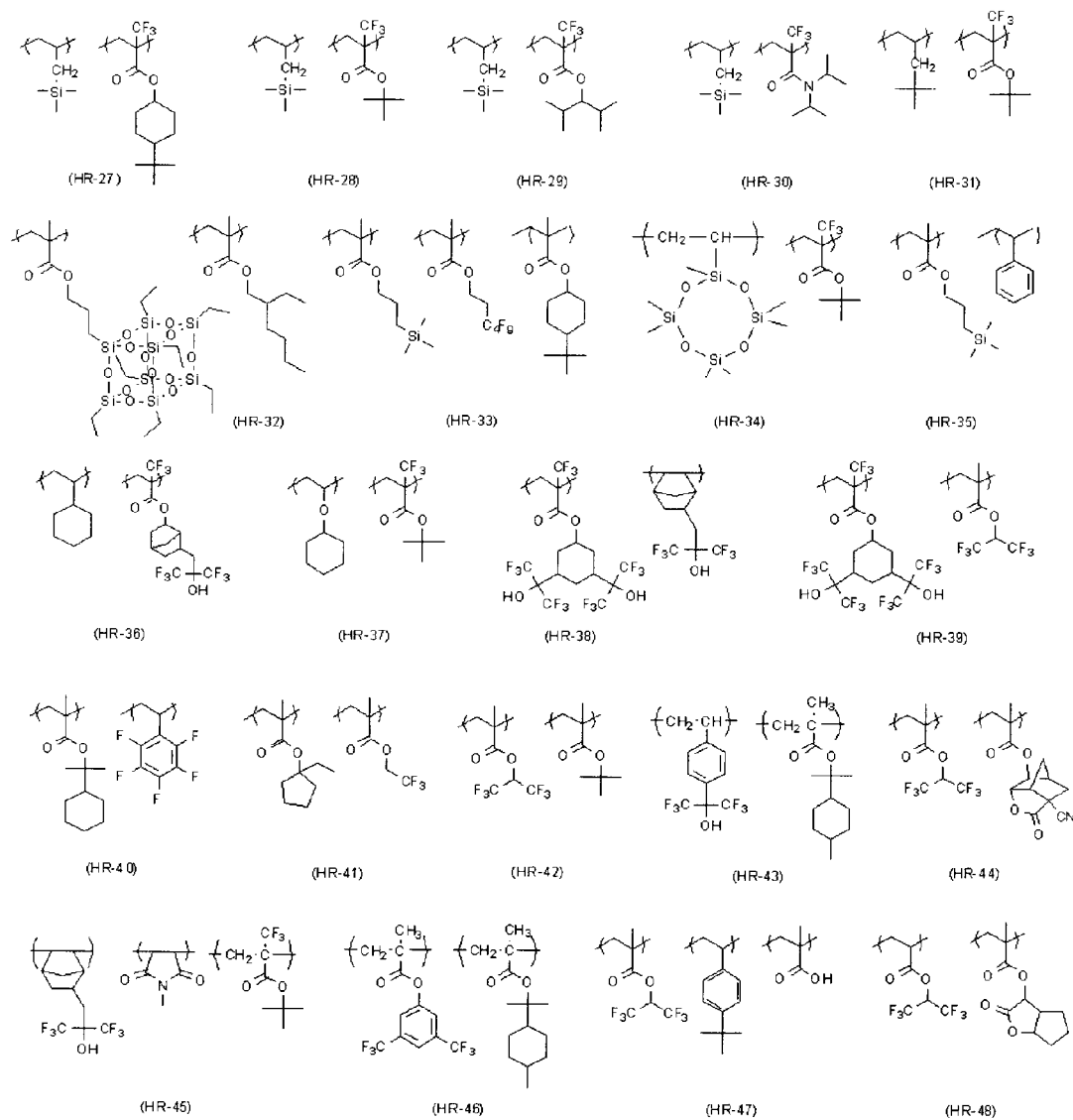
[0448] 以下に疎水性樹脂（D）の具体例を示す。また、下記表に、各樹脂における繰り返し単位の本数（各繰り返し単位と左から順に対応）、重量平均分子量、分散度を示す。

[0449] [化84]



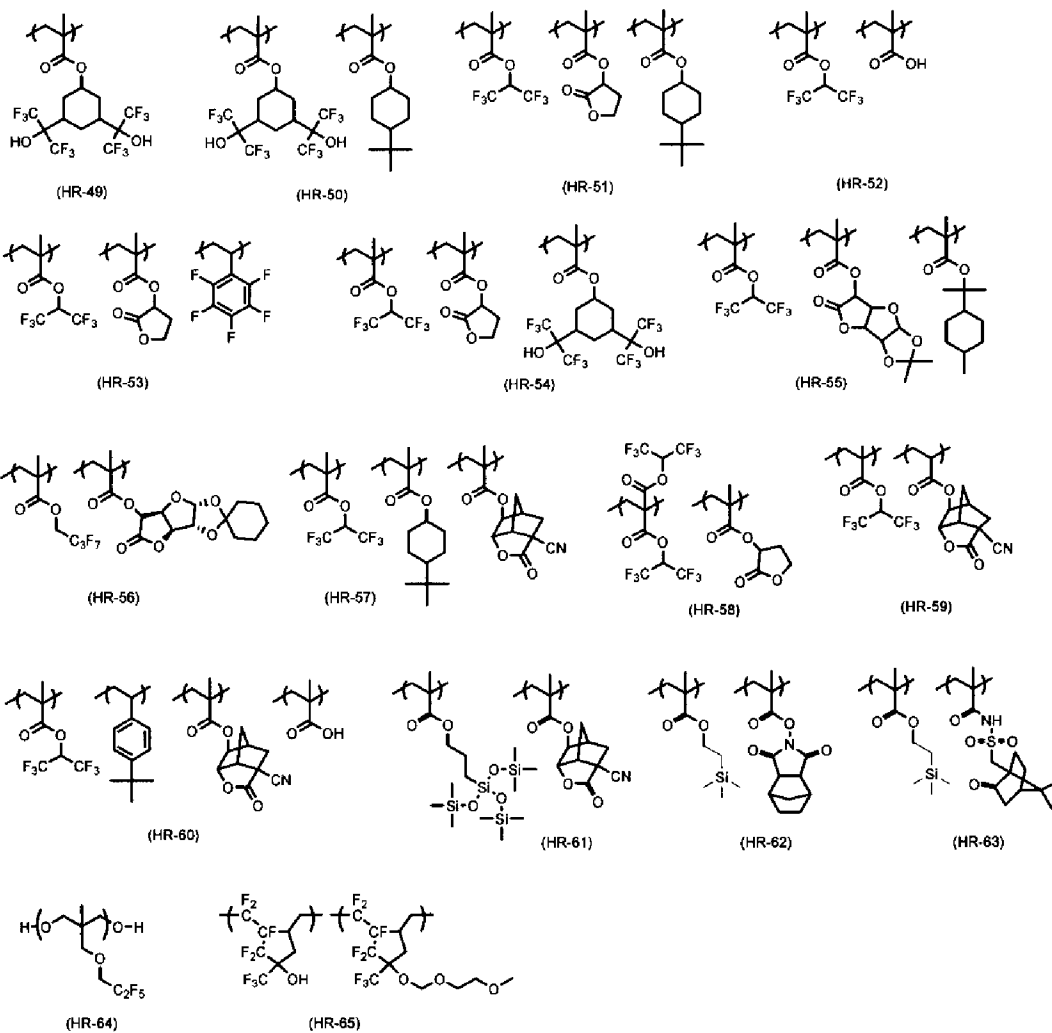
[0450]

## [化85]



[0451]

[化86]



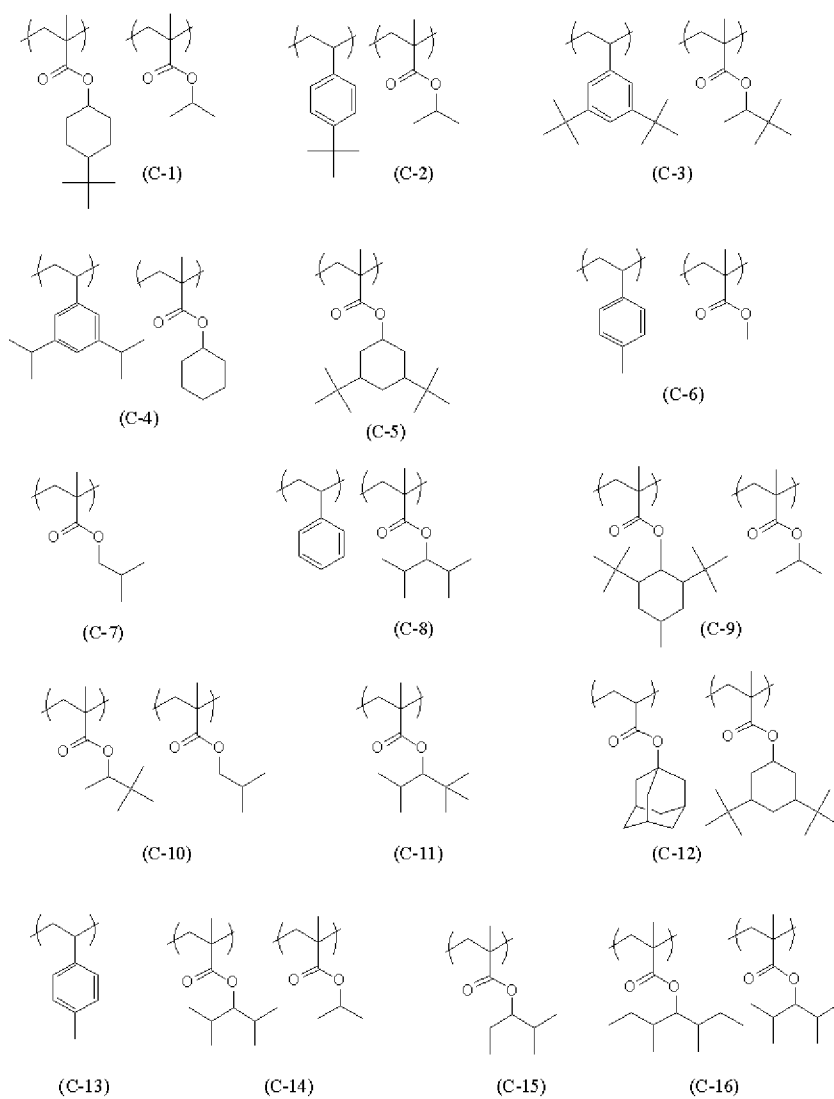
[0452]

[表2]

| 樹脂    | 組成         | Mw   | Mw/Mn |
|-------|------------|------|-------|
| HR-1  | 50/50      | 4900 | 1.4   |
| HR-2  | 50/50      | 5100 | 1.6   |
| HR-3  | 50/50      | 4800 | 1.5   |
| HR-4  | 50/50      | 5300 | 1.6   |
| HR-5  | 50/50      | 4500 | 1.4   |
| HR-6  | 100        | 5500 | 1.6   |
| HR-7  | 50/50      | 5800 | 1.9   |
| HR-8  | 50/50      | 4200 | 1.3   |
| HR-9  | 50/50      | 5500 | 1.8   |
| HR-10 | 40/60      | 7500 | 1.6   |
| HR-11 | 70/30      | 6600 | 1.8   |
| HR-12 | 40/60      | 3900 | 1.3   |
| HR-13 | 50/50      | 9500 | 1.8   |
| HR-14 | 50/50      | 5300 | 1.6   |
| HR-15 | 100        | 6200 | 1.2   |
| HR-16 | 100        | 5600 | 1.6   |
| HR-17 | 100        | 4400 | 1.3   |
| HR-18 | 50/50      | 4300 | 1.3   |
| HR-19 | 50/50      | 6500 | 1.6   |
| HR-20 | 30/70      | 6500 | 1.5   |
| HR-21 | 50/50      | 6000 | 1.6   |
| HR-22 | 50/50      | 3000 | 1.2   |
| HR-23 | 50/50      | 5000 | 1.5   |
| HR-24 | 50/50      | 4500 | 1.4   |
| HR-25 | 30/70      | 5000 | 1.4   |
| HR-26 | 50/50      | 5500 | 1.6   |
| HR-27 | 50/50      | 3500 | 1.3   |
| HR-28 | 50/50      | 6200 | 1.4   |
| HR-29 | 50/50      | 6500 | 1.6   |
| HR-30 | 50/50      | 6500 | 1.6   |
| HR-31 | 50/50      | 4500 | 1.4   |
| HR-32 | 30/70      | 5000 | 1.6   |
| HR-33 | 30/30/40   | 6500 | 1.8   |
| HR-34 | 50/50      | 4000 | 1.3   |
| HR-35 | 50/50      | 6500 | 1.7   |
| HR-36 | 50/50      | 6000 | 1.5   |
| HR-37 | 50/50      | 5000 | 1.6   |
| HR-38 | 50/50      | 4000 | 1.4   |
| HR-39 | 20/80      | 6000 | 1.4   |
| HR-40 | 50/50      | 7000 | 1.4   |
| HR-41 | 50/50      | 6500 | 1.6   |
| HR-42 | 50/50      | 5200 | 1.6   |
| HR-43 | 50/50      | 6000 | 1.4   |
| HR-44 | 70/30      | 5500 | 1.6   |
| HR-45 | 50/20/30   | 4200 | 1.4   |
| HR-46 | 30/70      | 7500 | 1.6   |
| HR-47 | 40/58/2    | 4300 | 1.4   |
| HR-48 | 50/50      | 6800 | 1.6   |
| HR-49 | 100        | 6500 | 1.5   |
| HR-50 | 50/50      | 6600 | 1.6   |
| HR-51 | 30/20/50   | 6800 | 1.7   |
| HR-52 | 95/5       | 5900 | 1.6   |
| HR-53 | 40/30/30   | 4500 | 1.3   |
| HR-54 | 50/30/20   | 6500 | 1.8   |
| HR-55 | 30/40/30   | 7000 | 1.5   |
| HR-56 | 60/40      | 5500 | 1.7   |
| HR-57 | 40/40/20   | 4000 | 1.3   |
| HR-58 | 60/40      | 3800 | 1.4   |
| HR-59 | 80/20      | 7400 | 1.6   |
| HR-60 | 40/40/15/5 | 4800 | 1.5   |
| HR-61 | 60/40      | 5600 | 1.5   |
| HR-62 | 50/50      | 5900 | 2.1   |
| HR-63 | 80/20      | 7000 | 1.7   |
| HR-64 | 100        | 5500 | 1.8   |
| HR-65 | 50/50      | 9500 | 1.9   |

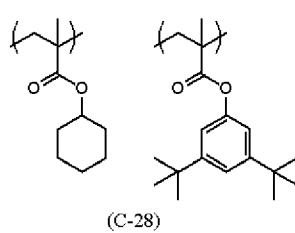
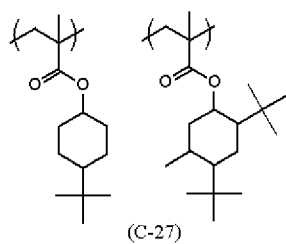
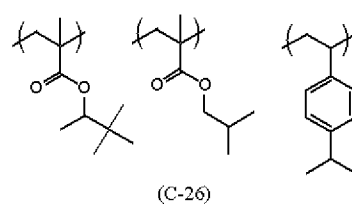
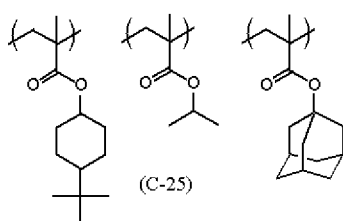
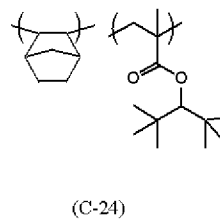
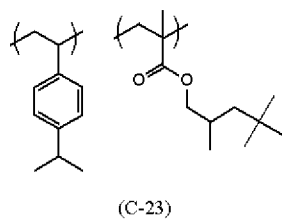
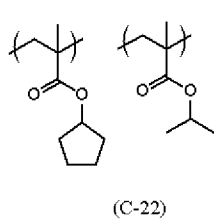
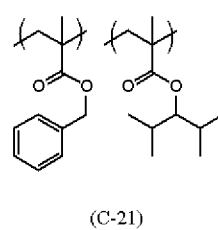
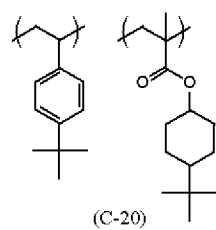
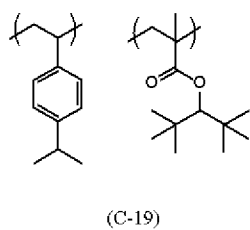
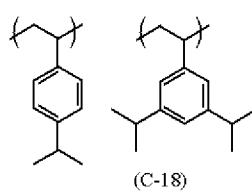
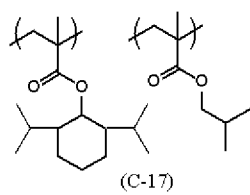
[0453]

## [化87]



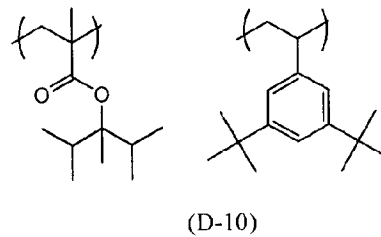
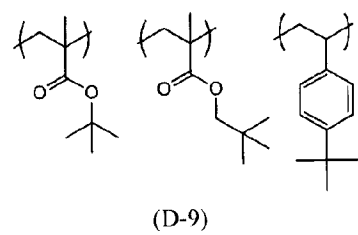
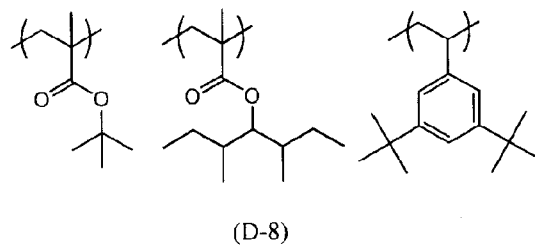
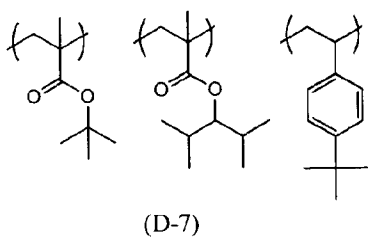
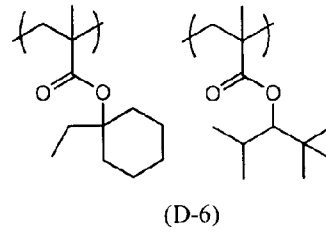
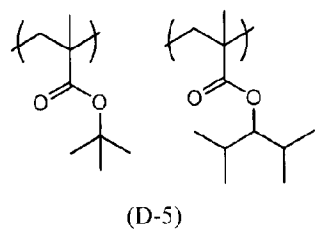
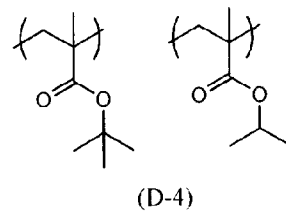
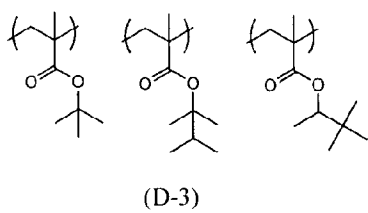
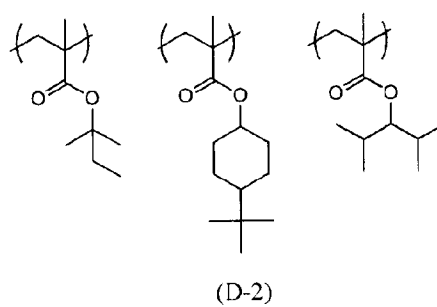
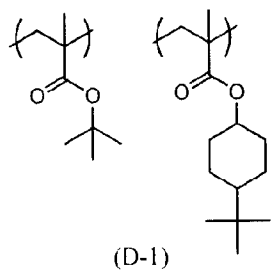
## [0454]

[化88]



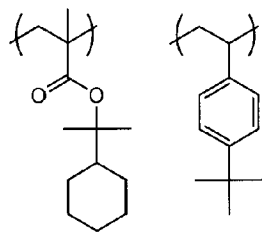
[0455]

[化89]

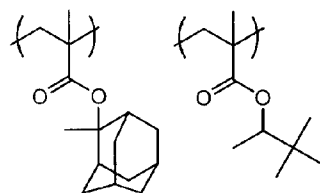


[0456]

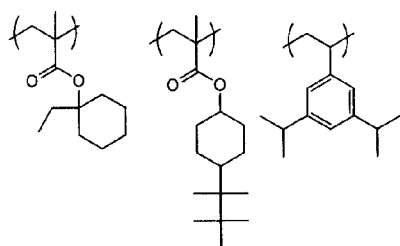
[化90]



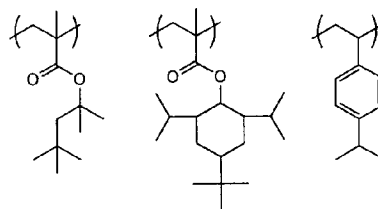
(D-11)



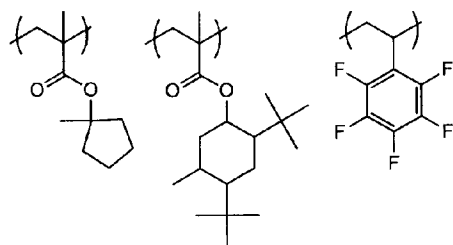
(D-12)



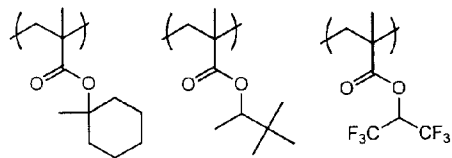
(D-13)



(D-14)



(D-15)



(D-16)

[0457]

[表3]

| 樹脂   | 組成       | Mw    | Mw/Mn |
|------|----------|-------|-------|
| C-1  | 50/50    | 9600  | 1.74  |
| C-2  | 60/40    | 34500 | 1.43  |
| C-3  | 30/70    | 19300 | 1.69  |
| C-4  | 90/10    | 26400 | 1.41  |
| C-5  | 100      | 27600 | 1.87  |
| C-6  | 80/20    | 4400  | 1.96  |
| C-7  | 100      | 16300 | 1.83  |
| C-8  | 5/95     | 24500 | 1.79  |
| C-9  | 20/80    | 15400 | 1.68  |
| C-10 | 50/50    | 23800 | 1.46  |
| C-11 | 100      | 22400 | 1.57  |
| C-12 | 10/90    | 21600 | 1.52  |
| C-13 | 100      | 28400 | 1.58  |
| C-14 | 50/50    | 16700 | 1.82  |
| C-15 | 100      | 23400 | 1.73  |
| C-16 | 60/40    | 18600 | 1.44  |
| C-17 | 80/20    | 12300 | 1.78  |
| C-18 | 40/60    | 18400 | 1.58  |
| C-19 | 70/30    | 12400 | 1.49  |
| C-20 | 50/50    | 23500 | 1.94  |
| C-21 | 10/90    | 7600  | 1.75  |
| C-22 | 5/95     | 14100 | 1.39  |
| C-23 | 50/50    | 17900 | 1.61  |
| C-24 | 10/90    | 24600 | 1.72  |
| C-25 | 50/40/10 | 23500 | 1.65  |
| C-26 | 60/30/10 | 13100 | 1.51  |
| C-27 | 50/50    | 21200 | 1.84  |
| C-28 | 10/90    | 19500 | 1.66  |

[0458]

[表4]

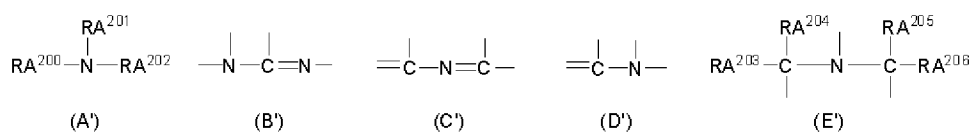
| 樹脂   | 組成       | Mw    | Mw/Mn |
|------|----------|-------|-------|
| D-1  | 50/50    | 16500 | 1.72  |
| D-2  | 10/50/40 | 18000 | 1.77  |
| D-3  | 5/50/45  | 27100 | 1.69  |
| D-4  | 20/80    | 26500 | 1.79  |
| D-5  | 10/90    | 24700 | 1.83  |
| D-6  | 10/90    | 15700 | 1.99  |
| D-7  | 5/90/5   | 21500 | 1.92  |
| D-8  | 5/60/35  | 17700 | 2.10  |
| D-9  | 35/35/30 | 25100 | 2.02  |
| D-10 | 70/30    | 19700 | 1.85  |
| D-11 | 75/25    | 23700 | 1.80  |
| D-12 | 10/90    | 20100 | 2.02  |
| D-13 | 5/35/60  | 30100 | 2.17  |
| D-14 | 5/45/50  | 22900 | 2.02  |
| D-15 | 15/75/10 | 28600 | 1.81  |
| D-16 | 25/55/20 | 27400 | 1.87  |

## [0459] [5] 塩基性化合物 (N)

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、塩基性化合物 (N) を含有していてもよい。

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

## [0460] [化91]



## [0461] 一般式 (A') と (E') において、

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

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

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

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

[0462] 塩基性化合物 (N) の好ましい具体例としては、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジン等を挙げることができ、更に好ましい具体例としては、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

[0463] イミダゾール構造を有する化合物としては、イミダゾール、2、4、5-トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等が挙げられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては、1、4-ジアザビシクロ [2, 2, 2] オクタン、1、5-ジアザビシクロ [4, 3, 0] ノナ-5-エン、1、8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] ウンデカ-7-エン等が挙げられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としては、トリアルールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2-オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス (t-ブチルフェニル) スルホニウムヒドロキシド、ビス (t-ブチルフェニル) ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフエニウムヒドロキシド、2-オキソプロピルチオフエニウムヒドロキシ

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

[0464] 好ましい塩基性化合物として、更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物を挙げることができる。

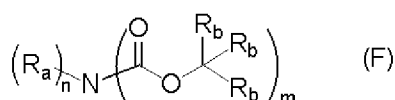
前記フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合していることが好ましい。また、前記アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、更に好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でも $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 若しくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ の構造が好ましい。

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

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

[0465] また、塩基性化合物の1種として、酸の作用により脱離する基を有する含窒素有機化合物を用いることもできる。この化合物の例として、例えば、下記一般式(F)で表される化合物を挙げることができる。なお、下記一般式(F)で表される化合物は、酸の作用により脱離する基が脱離することによって、系中での実効的な塩基性を発現する。

[0466] [化92]



[0467] 一般式(F)において、 $\text{R}_a$ は、独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示す。また、 $n=2$ のとき、2つの $\text{R}_a$ は同じでも異なってもよく、2つの $\text{R}_a$ は相互に結合して、2価の複素環式炭化水素基（好ましくは炭素数20以下）若しくはその誘導体を形成していてもよい。

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

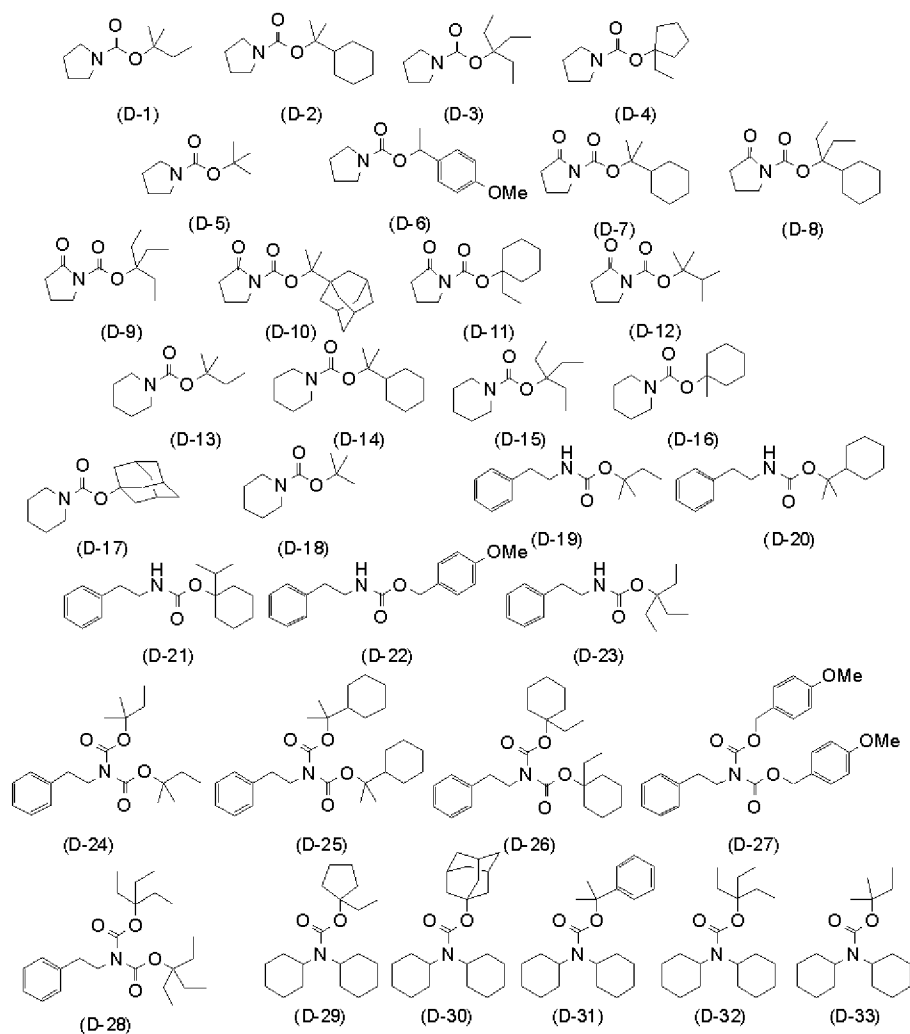
少なくとも2つの $\text{R}_b$ は結合して脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式炭化水素基若しくはその誘導体を形成していてもよい。

$n$ は0～2の整数を表し、 $m$ は1～3の整数をそれぞれ表し、 $n+m=3$ である。

[0468] 一般式(F)で表される化合物の具体例を以下に示す。

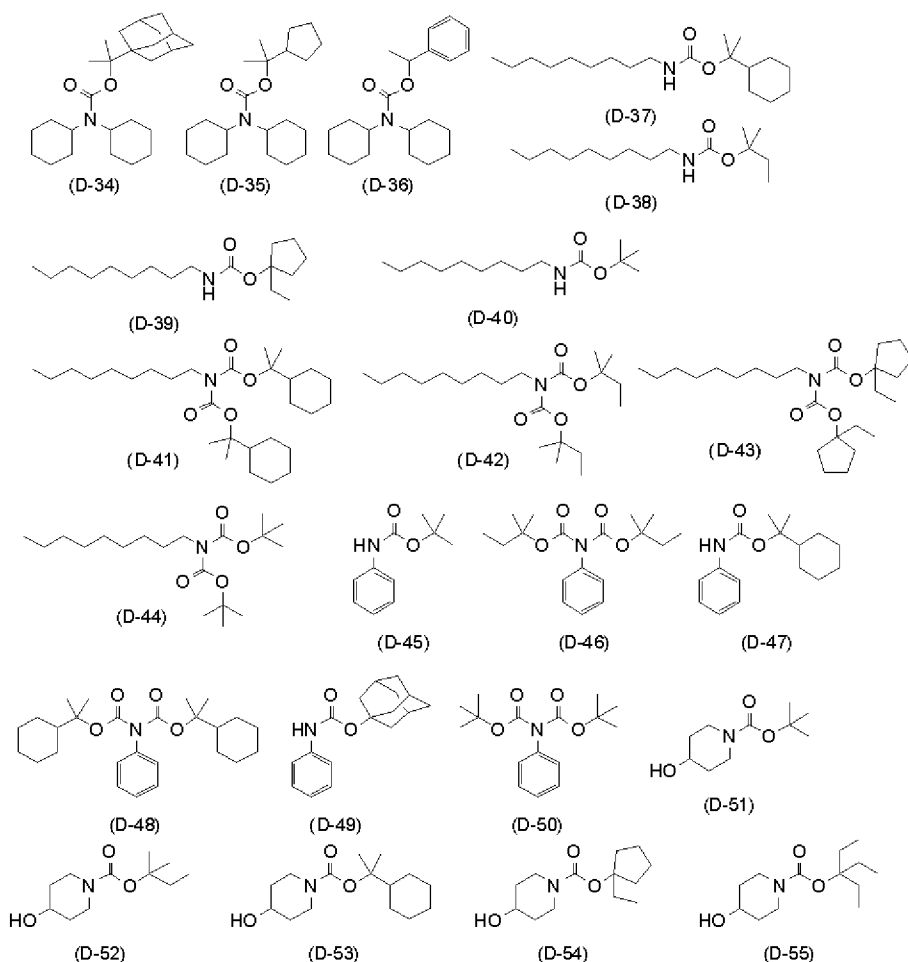
[0469]

[化93]



[0470]

## [化94]



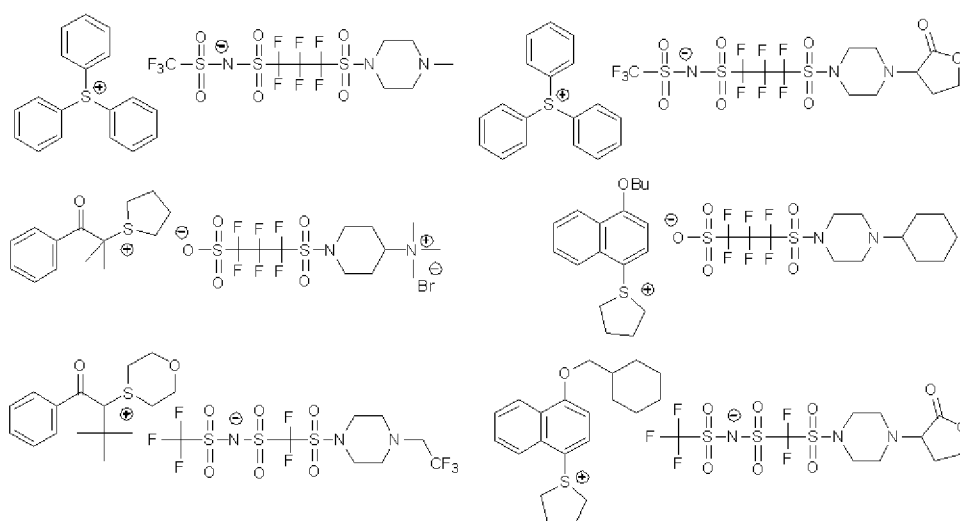
[0471] 上記一般式 (F) で表される化合物は、市販のものを用いても、市販のアミンから、Protective Groups in Organic Synthesis 第四版等に記載の方法で合成してもよい。もっとも一般的な方法としては、例えば、特開2009-199021号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

[0472] また、塩基性化合物 (N) としては、アミノオキシド構造を有する化合物も用いることもできる。この化合物の具体例としては、トリエチルアミンピリジン N-オキシド、トリブチルアミン N-オキシド、トリエタノールアミン N-オキシド、トリス (メトキシエチル) アミン N-オキシド、トリス (2- (メトキシメトキシ) エチル) アミン=オキシド、2, 2', 2''-ニトリロトリエチルプロピオネート N-オキシド、N-2- (2-メトキシエトキシ) メトキシエチルモルホリン N-オキシド、その他特開

2008-102383に例示されたアミノオキシド化合物が使用可能である。

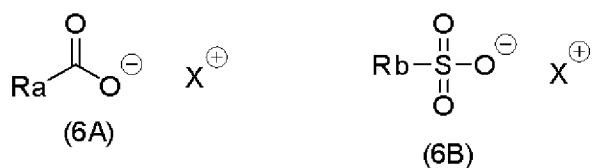
[0473] また、塩基性化合物（N）としては、US2010/0233629A号公報の（A-1）～（A-44）の化合物や、US2012/0156617A号公報の（A-1）～（A-23）の化合物のような、活性光線又は放射線の照射により分解して、分子中に塩基性構造と有する酸アニオンを発生する化合物も用いることができる。これらの化合物中、とりわけ好ましく用いられる化合物を以下に挙げる。

[0474] [化95]



[0475] また、本発明の化合物は、塩基性化合物として、下記一般式（6A）又は（6B）で表されるオニウム塩を含んでもよい。このオニウム塩は、レジスト組成物で通常用いられる光酸発生剤の酸強度との関係で、レジスト系中で、発生酸の拡散を制御することが期待される。

[0476] [化96]



[0477] 一般式（6A）中、

Raは、有機基を表す。但し、式中のカルボン酸基に直接結合する炭素原子にフッ素原子が置換しているものを除く。

$X^+$ は、オニウムカチオンを表す。

一般式（6 B）中、

$R^b$ は、有機基を表す。但し、式中のスルホン酸基に直接結合する炭素原子にフッ素原子が置換しているものを除く。

$X^+$ はオニウムカチオンを表す。

[0478]  $R^a$  及び  $R^b$  により表される有機基は、式中のカルボン酸基又はスルホン酸基に直接結合する原子が炭素原子であることが好ましい。但し、この場合、上述した光酸発生剤から発生する酸よりも相対的に弱い酸とするために、スルホン酸基又はカルボン酸基に直接結合する炭素原子にフッ素原子が置換することはない。

$R^a$  及び  $R^b$  により表される有機基としては、例えば、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 3～20 のシクロアルキル基、炭素数 6～30 のアリール基、炭素数 7～30 のアラルキル基又は炭素数 3～30 の複素環基等が挙げられる。これらの基は水素原子の一部又は全部が置換されていてもよい。

上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及び複素環基が有し得る置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、ラクトン基、アルキルカルボニル基等が挙げられる。

一般式（6 A）及び（6 B）中の  $X^+$  により表されるオニウムカチオンとしては、スルホニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、ジアゾニウムカチオンなどが挙げられ、中でもスルホニウムカチオンがより好ましい。

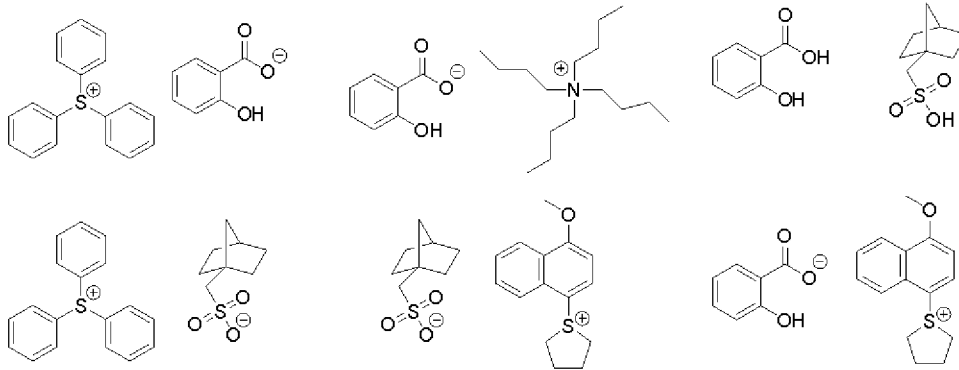
スルホニウムカチオンとしては、例えば、少なくとも 1 つのアリール基を有するアリールスルホニウムカチオンが好ましく、トリアリールスルホニウムカチオンがより好ましい。アリール基は置換基を有していてもよく、アリール基としては、フェニル基が好ましい。

スルホニウムカチオン及びヨードニウムカチオンの例としては、前述の化合物（B）としての、化合物（Z I-1）、（Z I-2）、（Z I-3）及び（Z I-4）におけるスルホニウムカチオン構造部位も好ましく挙げるこ

とができる。

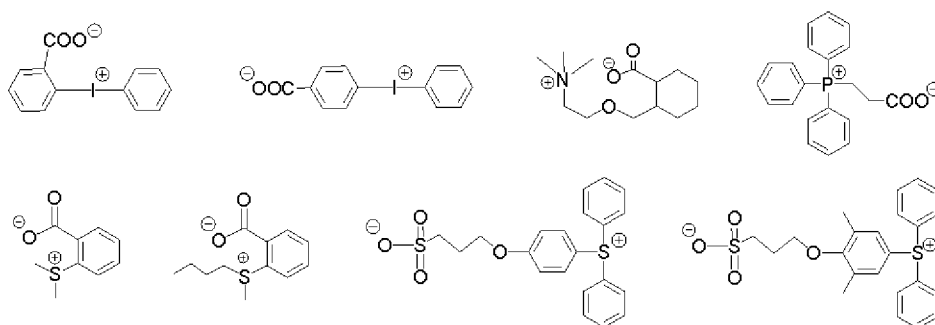
[0479] 一般式(6A)又は(6B)で表されるオニウム塩の具体的構造を以下に示す。

[0480] [化97]



[0481] 更に、本発明における化学増幅型レジスト組成物は、特開2012-189977号公報の式(1)に含まれる化合物、特開2013-6827号公報の式(1)で表される化合物、特開2013-8020号公報の式(1)で表される化合物、特開2012-252124号公報の式(1)で表される化合物などのような、1分子内にオニウム塩構造と酸アニオン構造の両方を有する化合物(以下、ベタイン化合物ともいう)も好ましく用いることができる。このオニウム塩構造としては、スルホニウム、ヨードニウム、アンモニウム構造が挙げられ、スルホニウム又はヨードニウム塩構造であることが好ましい。また、酸アニオン構造としては、スルホン酸アニオン又はカルボン酸アニオンが好ましい。この化合物例としては、例えば以下が挙げられる。

[0482] [化98]



[0483] 塩基性化合物（N）の分子量は、250～2000であることが好ましく、更に好ましくは400～1000である。LWRのさらなる低減及び局所的なパターン寸法の均一性の観点からは、塩基性化合物の分子量は、400以上であることが好ましく、500以上であることがより好ましく、600以上であることが更に好ましい。

[0484] 塩基性化合物（N）は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

[0485] 本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は塩基性化合物（N）を含有してもしていなくてもよいが、含有する場合、塩基性化合物（N）の使用量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分を基準として、通常、0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。

[0486] [6] 界面活性剤（F）

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、更に界面活性剤を含有してもしなくても良く、含有する場合、フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子とケイ素原子の両方を有する界面活性剤）のいずれか、あるいは2種以上を含有することがより好ましい。

[0487] 本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

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

旭硝子（株）製）、トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）、GF-300、GF-150（東亜合成化学（株）製）、サーフロンS-393（セイミケミカル（株）製）、エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802、EF601（（株）ジェムコ製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520（OMNOVA社製）、FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、222D（（株）ネオス製）等である。またポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

[0488] また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）若しくはオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

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

[0489] また、本発明では、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0280]に記載の、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。

[0490] 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。

[0491] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の使用量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.0005～1質量%である。

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

[0492] [7] その他添加剤（G）

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、カルボン酸オニウム塩を含有してもしなくても良い。このようなカルボン酸オニウム塩は、米国特許出願公開2008/0187860号明細書[0605]～[0606]に記載のものを挙げることができる。

[0493] これらのカルボン酸オニウム塩は、スルホニウムヒドロキシド、ヨードニウムヒドロキシド、アンモニウムヒドロキシドとカルボン酸を適当な溶剤中酸化銀と反応させることによって合成できる。

[0494] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物がカルボン酸オニウム塩を含有する場合、その含有量は、組成物の全固形分に対し、一般的には0.1～20質量%、好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～7質量%である。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて更に、後に詳述する組成物（11）において説明する酸増殖剤、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、アルカリ可溶性樹脂、溶解阻止剤及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量1000以下のフェノール化合物、カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物）等を含有させることができる。

[0495] このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4,916,21

0、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物の具体例としてはコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸などのステロイド構造を有するカルボン酸誘導体、アダマンタンカルボン酸誘導体、アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0496] 本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、解像力向上の観点から、膜厚30～250nmで使用されることが好ましく、より好ましくは、膜厚30～200nmで使用されることが好ましい。組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分濃度は、通常1.0～10質量%であり、好ましくは、2.0～5.7質量%、更に好ましくは2.0～5.3質量%である。固形分濃度を前記範囲とすることで、レジスト溶液を基板上に均一に塗布することができ、更にはラインウィズ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、特に光酸発生剤の凝集が抑制され、その結果として、均一なレジスト膜が形成できたものと考えられる。

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

[0497] 本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解して調製する。

なお、調製の際、イオン交換膜を用いて組成物中のメタル不純物をppbレベルに低減させる工程、適当なフィルターを用いて各種パーティクルなどの不純物をろ過する工程、脱気工程などを行ってもよい。これらの工程の具

体的なことについては、特開2012-88574号公報、特開2010-189563号公報、特開2001-12529号公報、特開2001-350266号公報、特開2002-99076号公報、特開平5-307263号公報、特開2010-164980号公報、WO2006/121162A、特開2010-243866号公報、特開2010-020297号公報などに記載されている。

特に、ろ過する工程で用いる適当なフィルターについては、ポアサイズは $0.1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.03\mu\text{m}$ 以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

また、本発明の組成物は、含水率が低いことが好ましい。具体的には、含水率は組成物の全重量中2.5質量%以下が好ましく、1.0質量%以下がより好ましく、0.3質量%以下であることが更に好ましい。

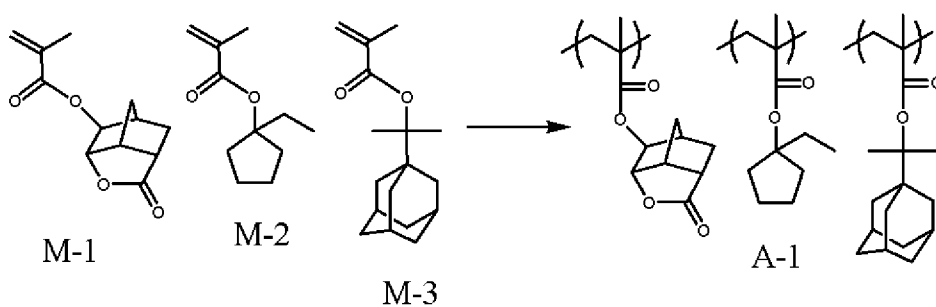
## 実施例

### [0498] <合成例（樹脂A-1の合成）>

シクロヘキサノン 102.3質量部を窒素気流下、 $80^{\circ}\text{C}$ に加熱した。この液を攪拌しながら、下記構造式M-1で表されるモノマー 22.2質量部、下記構造式M-2で表されるモノマー 22.8質量部、下記構造式M-3で表されるモノマー 6.6質量部、シクロヘキサノン 189.9質量部、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル〔V-601、和光純薬工業（株）製〕2.40質量部の混合溶液を5時間かけて滴下した。滴下終了後、 $80^{\circ}\text{C}$ で更に2時間攪拌した。反応液を放冷後、多量のヘキサン／酢酸エチル（質量比9：1）で再沈殿、ろ過し、得られた固体を真空乾燥することで、本発明の樹脂（A-1）を41.1質量部得た。

### [0499]

[化99]



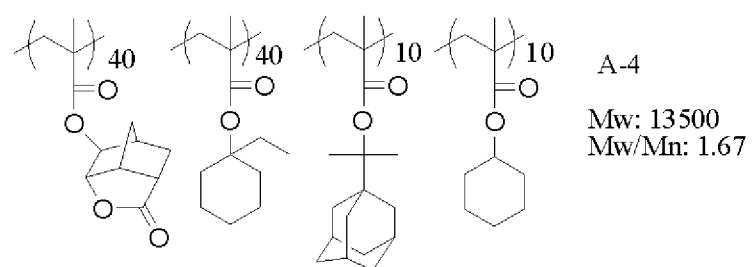
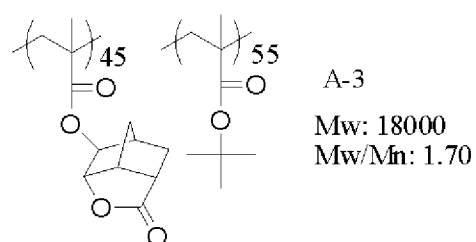
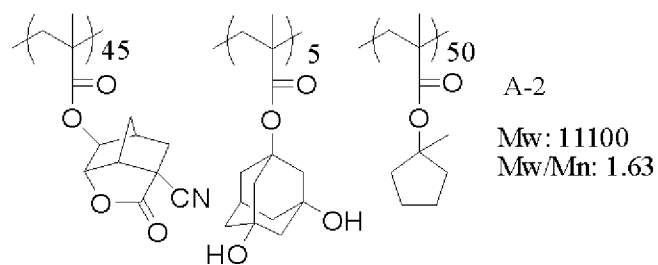
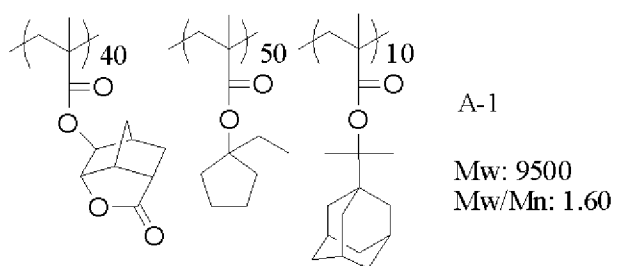
[0500] 得られた樹脂のGPC（キャリア：テトラヒドロフラン（THF））から求めた重量平均分子量（ $M_w$ ：ポリスチレン換算）は、 $M_w = 9500$ 、分散度は $M_w / M_n = 1.60$ であった。 $^{13}\text{C}$ -NMRにより測定した組成比（モル比）は40／50／10であった。

[0501] <樹脂（A）>

以下、同様に、樹脂A-2～A-9を合成した。以下、樹脂A-1も含めて、樹脂A-2～A-9における繰返し単位の組成比（モル比；左から順に対応）、重量平均分子量（ $M_w$ ）、分散度（ $M_w / M_n$ ）を以下に示す。

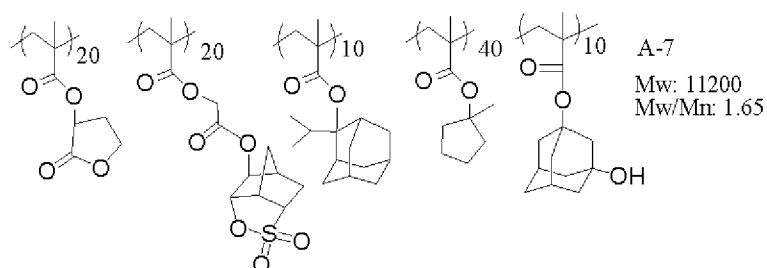
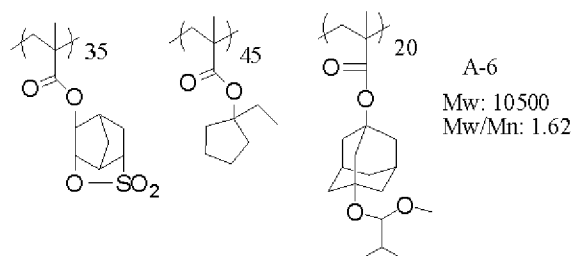
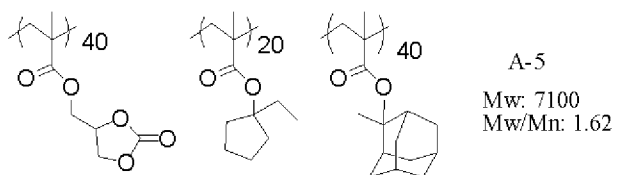
[0502]

[化100]

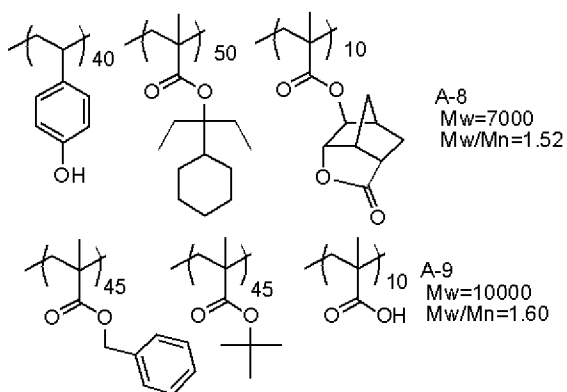


[0503]

## [化101]



## [0504] [化102]

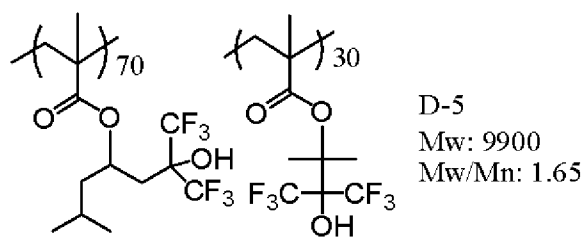
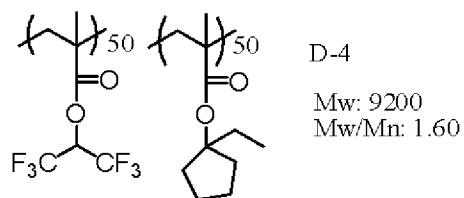
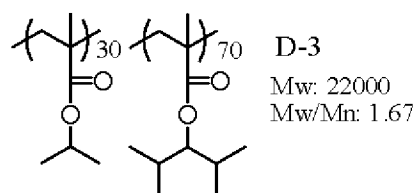
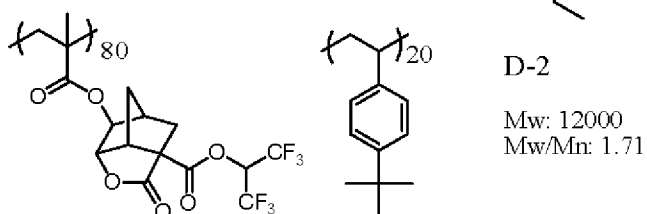
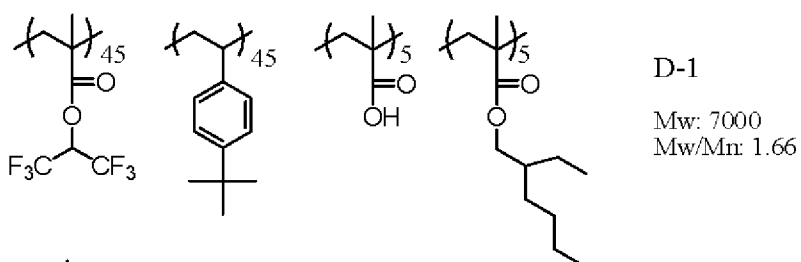


## [0505] &lt;疎水性樹脂&gt;

以下、同様にして、樹脂D-1～D-5を合成した。樹脂D-1～D-5における繰り返し単位の組成比（モル比；左から順に対応）、重量平均分子量（Mw）、分散度（Mw/Mn）を以下に示す。

## [0506]

[化103]

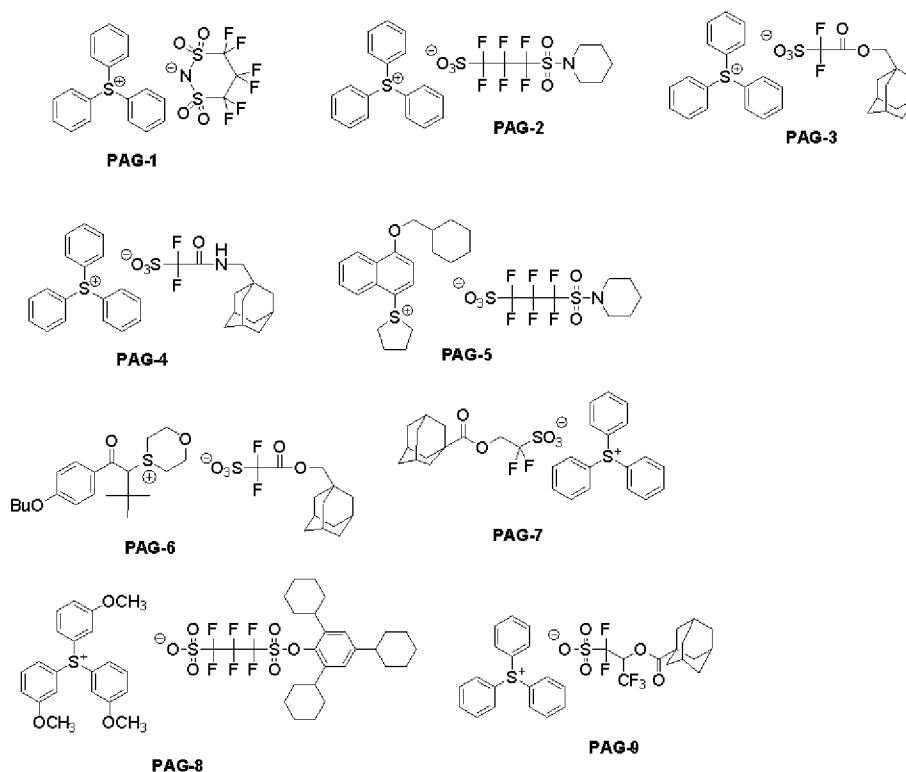


[0507] &lt;酸発生剤&gt;

酸発生剤としては、以下の化合物を用いた。

[0508]

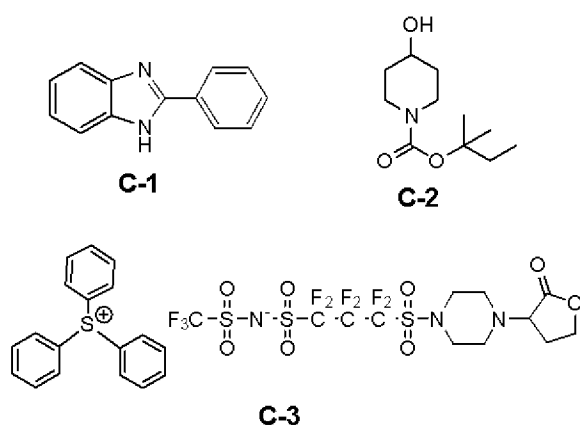
## [化104]



## [0509] &lt;塩基性化合物 (N)&gt;

塩基性化合物として、以下の化合物を用いた。

## [0510] [化105]



## [0511] &lt;界面活性剤&gt;

界面活性剤としては、以下のものを用いた。

W-1 : メガファック F176 (DIC (株) 製 ; フッ素系)

W-2 : PolyFox PF-6320 (OMNOVA Solutions Inc. 製 ; フッ素系)

## [0512] &lt;溶剤 (C 1)、溶剤 (C 2)、有機系現像液&gt;

溶剤 (C 1)、溶剤 (C 2) 及び有機系現像液としては、以下のものを用いた。

- SG-1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
- SG-2 : 乳酸エチル
- SG-3 : 酢酸ブチル
- SG-4 : 2-ヘプタノン (メチルアミルケトン)
- SG-5 : エチル-3-エトキシプロピオネート
- SG-6 : プロピレングリコールモノメチルエーテル
- SG-7 : メチル3-メトキシプロピオネート
- SG-8 : シクロヘキサノン
- SG-9 : 酢酸エチル
- SG-10 : 酢酸プロピル
- SG-11 : 酢酸イソプロピル
- SG-12 : 酢酸イソブチル
- SG-13 : 酢酸ペンチル、
- SG-14 : 酢酸イソペンチル
- SG-15 : メチル3-エトキシプロピオネート
- SG-16 : 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
- SG-17 :  $\gamma$ -ブチロラクトン
- SG-18 : 3-メトキシ-1-ブタノール

## [0513] &lt;リンス液&gt;

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

## [0514] [実施例 1 ~ 36 及び比較例 1 ~ 10]

## [0515] &lt;レジストパターンの形成及び評価&gt;

(樹脂の精製)

上記合成例により得られた表6及び表7に示す樹脂(A) 10質量部を、同表に示す溶剤(C1) 90質量部に溶解し、同表に示すフィルターにて、流速100 mL/分で濾過し、濾液に多量のヘキサンを加えることで、樹脂を再沈殿させ、濾過又は溶媒の留去により得られた固体を真空乾燥することにより、樹脂(A)を精製した。

なお、実施例36は、上記樹脂の精製を、フィルターの種類を変更して2回実施した。

#### [0516] (レジスト組成物の調製)

以上のようにして精製した樹脂(A)と表5に示す他の成分を同表に示す溶剤に全固形分で3.5質量%となるように溶解させ、それぞれを0.03  $\mu$ mのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、各々実施例及び比較例に示す、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)(1-1)～(1-7)を調製した。

#### [0517] (レジスト膜の形成)

シリコンウエハ上に有機反射防止膜ARC29SR(日産化学社製)を塗布し、205℃で60秒間ベークを行い、膜厚95 nmの反射防止膜を形成した。その上に感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物(1-1)～(1-7)をそれぞれ塗布し、100℃で60秒間に亘ってベーク(PB: Prebake)を行い、膜厚80 nmのレジスト膜を形成した。

#### [0518] (レジストパターンの形成)

このレジスト膜に、ArFエキシマレーザー液浸スキャナー(ASML社製; XT1700i、NA1.20、C-Quad、アウターシグマ0.950、インナーシグマ0.800、XY偏向)を用い、ピッチが100 nmかつマスクサイズが50 nmのラインアンドスペースパターンのハーフトーンマスクを介して、パターン露光を行った。液浸液としては超純水を用いた。その後、100℃で60秒間加熱(PEB: Post Exposure Bake)した。次いで、表6及び表7に示す現像液で30秒間パドルして現像し(表6及び表7においてリンス液が記載されている実施例について

は、更に、リンこのリンス液で30秒間パドルしてリンスし)、線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンを得た。

[0519] (レジストパターンの評価)

得られたそれぞれのパターンを、UVision3+ (AMAT社製)で、ウエハ上における欠陥分布を検出し、SEMVisionG4 (AMAT社製)を用いて、欠陥の形状を観察した。図1は、残渣欠陥のSEM画像の一例を示す図である。

300mm口径(12インチ口径)ウエハにおける図1に示すような残渣欠陥の個数をカウントすることにより、残渣欠陥を評価した。

[0520]

[表5]

表5

| 組成物 | 樹脂 (A) | 酸発生剤 (B)    | (g)       | 塩基性化合物 (N) | (g)       | 樹脂 (D)  | (g)       | 界面活性剤 | (g)   | 溶剤 (C2)         | モル比     |
|-----|--------|-------------|-----------|------------|-----------|---------|-----------|-------|-------|-----------------|---------|
| I-1 | A-1    | PAG-1       | 0.80      | C-2        | 0.17      | D-5     | 0.14      | W-1   | 0.003 | SG-1            | 100     |
| I-2 | A-2    | PAG-2/PAG-5 | 0.30/1.00 | C-1        | 0.14      | D-2     | 0.20      | なし    | -     | SG-16           | 100     |
| I-3 | A-3    | PAG-3       | 0.85      | C-2        | 0.14      | D-3     | 0.20      | W-2   | 0.003 | SG-1/SG-8       | 80/20   |
| I-4 | A-4    | PAG-7/PAG-6 | 0.25/1.00 | C-3        | 0.45      | D-3/D-4 | 0.10/0.30 | なし    | -     | SG-1/SG-6       | 90/10   |
| I-5 | A-5    | PAG-7       | 0.88      | C-1/C-3    | 0.06/0.25 | D-4     | 0.10      | W-1   | 0.003 | SG-2            | 100     |
| I-6 | A-6    | PAG-4       | 1.20      | C-1        | 0.16      | D-4     | 0.15      | W-1   | 0.003 | SG-1            | 100     |
| I-7 | A-7    | PAG-3       | 0.78      | C-2        | 0.17      | D-1     | 0.06      | なし    | -     | SG-1/SG-8/SG-17 | 85/10/5 |



[0522] [表7]

|       | 工程(1)        |           |            |                                              | 工程(2)                 |                              | 工程(3)                                        |      |                                              | リンス液 | 残留欠陥<br>(個) |
|-------|--------------|-----------|------------|----------------------------------------------|-----------------------|------------------------------|----------------------------------------------|------|----------------------------------------------|------|-------------|
|       | 組成物<br>構成(1) | 樹脂<br>(A) | 溶剤<br>(C1) | SP値<br>(cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> | フィルター                 | 溶剤<br>(C2)<br>(モル比)          | SP値<br>(cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> | 現像液  | SP値<br>(cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> |      |             |
| 実施例21 | I-5          | A-5       | SG-5       | 9.14                                         | Nylon 20nm            | SG-2                         | 12.13                                        | SG-3 | 8.73                                         | -    | 8           |
| 実施例22 | I-5          | A-5       | SG-3       | 8.73                                         | Nylon 40nm            | SG-2                         | 12.13                                        | SG-3 | 8.73                                         | -    | 2           |
| 実施例23 | I-5          | A-5       | SG-1       | 9.21                                         | PE 50nm               | SG-2                         | 12.13                                        | SG-3 | 8.73                                         | -    | 9           |
| 実施例24 | I-5          | A-5       | SG-16      | 9.08                                         | Nylon 40nm/イオンクリーニンSL | SG-2                         | 12.13                                        | SG-3 | 8.73                                         | -    | 12          |
| 実施例25 | I-5          | A-5       | SG-5       | 9.14                                         | Nylon 40nm            | SG-2                         | 12.13                                        | SG-5 | 8.14                                         | SR-1 | 4           |
| 比較例5  | I-5          | A-5       | SG-2       | 12.13                                        | PE 50nm               | SG-2                         | 12.13                                        | SG-3 | 8.73                                         | -    | 159         |
| 実施例26 | I-6          | A-6       | SG-10      | 8.84                                         | PE 10nm               | SG-1                         | 9.21                                         | SG-3 | 8.73                                         | -    | 17          |
| 実施例27 | I-6          | A-6       | SG-11      | 8.74                                         | Nylon 40nm/イオンクリーニンAN | SG-1                         | 9.21                                         | SG-3 | 8.73                                         | -    | 6           |
| 実施例28 | I-6          | A-6       | SG-3       | 8.73                                         | PE 50nm               | SG-1                         | 9.21                                         | SG-3 | 8.73                                         | -    | 2           |
| 実施例29 | I-6          | A-6       | SG-14      | 8.58                                         | Nylon 40nm/イオンクリーニンSL | SG-1                         | 9.21                                         | SG-3 | 8.73                                         | -    | 9           |
| 実施例30 | I-6          | A-6       | SG-16      | 9.08                                         | Nylon 20nm            | SG-1                         | 9.21                                         | SG-3 | 8.73                                         | -    | 21          |
| 比較例6  | I-6          | A-6       | SG-1       | 9.21                                         | PE 50nm               | SG-1                         | 9.21                                         | SG-3 | 8.73                                         | -    | 88          |
| 比較例7  | I-6          | A-6       | SG-6       | 11.52                                        | PE 50nm               | SG-1                         | 9.21                                         | SG-3 | 8.73                                         | -    | 92          |
| 比較例8  | I-6          | A-6       | SG-8       | 10.01                                        | Nylon 40nm            | SG-1                         | 9.21                                         | SG-3 | 8.73                                         | -    | 102         |
| 比較例9  | I-6          | A-6       | SG-18      | 11.00                                        | Nylon 20nm            | SG-1                         | 9.21                                         | SG-5 | 9.14                                         | -    | 105         |
| 実施例31 | I-7          | A-7       | SG-3       | 8.73                                         | Nylon 40nm/イオンクリーニンAN | SG-1/SG-8/SG-17<br>(85/10/5) | 9.33                                         | SG-3 | 8.73                                         | -    | 2           |
| 実施例32 | I-7          | A-7       | SG-4       | 8.77                                         | Nylon 20nm            | SG-1/SG-8/SG-17<br>(85/10/5) | 9.33                                         | SG-4 | 8.77                                         | -    | 3           |
| 実施例33 | I-7          | A-7       | SG-5       | 9.14                                         | PE 50nm               | SG-1/SG-8/SG-17<br>(85/10/5) | 9.33                                         | SG-3 | 8.73                                         | -    | 39          |
| 実施例34 | I-7          | A-7       | SG-12      | 8.65                                         | Nylon 40nm/イオンクリーニンSL | SG-1/SG-8/SG-17<br>(85/10/5) | 9.33                                         | SG-3 | 8.73                                         | -    | 8           |
| 実施例35 | I-7          | A-7       | SG-9       | 8.98                                         | Nylon 40nm/PE 10nm    | SG-1/SG-8/SG-17<br>(85/10/5) | 9.33                                         | SG-3 | 8.73                                         | -    | 28          |
| 実施例36 | I-7          | A-7       | SG-5       | 9.14                                         | PE 50nm               | SG-1/SG-8/SG-17<br>(85/10/5) | 9.33                                         | SG-3 | 8.73                                         | -    | 1           |
| 比較例10 | I-7          | A-7       | 無し         | -                                            | 無し                    | SG-1/SG-8/SG-17<br>(85/10/5) | 9.33                                         | SG-3 | 8.73                                         | -    | 96          |

[0523] 上記表 6 及び表 7 において、フィルターの詳細は下記の通りである。なお、上記表 6 及び表 7 において、2 種類のフィルターが記載されている実施例については、2 種類のフィルターが組み合わされてなる 2 段フィルターが使用されたことを意味する。

N y l o n 4 0 n m : 日本ポール (株) 社製のナイロン 6, 6 製フィルター (孔径 : 4 0 n m)

N y l o n 2 0 n m : 日本ポール (株) 社製のナイロン 6, 6 製フィルター (孔径 : 2 0 n m)

P E 5 0 n m : 日本インテグリス (株) 社製のポリエチレン系樹脂製フィルター (孔径 : 5 0 n m)

P E 1 0 n m : 日本インテグリス (株) 社製のポリエチレン系樹脂製フィルター (孔径 : 1 0 n m)

イオンクリーン A N : 日本ポール (株) 社製のアニオン交換基を有する多孔質膜ポリオレフィン膜のフィルター

イオンクリーン S L : 日本ポール (株) 社製のカチオン交換基を有する多孔質膜ポリオレフィン膜のフィルター

[0524] 現像液との溶解パラメータの差の絶対値が  $1.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  以下であり、かつ、レジスト組成物に使用される溶剤 (C 2) とは異なる溶剤 (C 1) を用いて予め樹脂をフィルターにより濾過することで、残渣欠陥が大きく低減されることが分かった。

これは、レジスト組成物に使用される溶剤 (C 2) に対し難溶解な成分と、溶剤 (C 1) に対し難溶解な成分が異なるため、異なる溶剤で予め濾過することで、残渣成分となりうる多種の成分が除去されたためと考えられる。

また、溶剤 (C 1) として、現像液との溶解パラメータの差の絶対値が  $1.0 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  以下の溶剤を使用することにより、残渣成分となりうる、現像液に対し難溶解な成分も除去されたためと考えられる。

更に、溶剤 (C 1) と溶剤 (C 2) の溶解パラメータの差の絶対値が  $0.40 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  以上であると、残渣欠陥が更に低減されることが

分かった。

[0525] 実施例1において、US 8, 227, 183 BのExample 7などを参考に、ラインアンドスペースのマスクパターンを露光した後、アルカリ現像と酢酸ブチルの両方で現像を行ったところ、マスクパターンの1/2のピッチのパターンを形成することができた。

実施例1において、工程(6)の現像液(酢酸ブチル)に、トリn-オクチルアミンを少量加えた以外は同様にして評価を行った。この例においても、良好なパターン形成を行うことができた。

[0526] [実施例37～40及び比較例11, 12]

[0527] <レジストパターンの形成及び評価>

(樹脂の精製)

上記合成例により得られた表9に示す樹脂(A) 10質量部を、同表に示す溶剤(C1) 90質量部に溶解し、同表に示すフィルターにて、流速100 mL/分で濾過し、濾液に多量のヘキサンを加えることで、樹脂を再沈殿させ、濾過又は溶媒の留去により得られた固体を真空乾燥することにより、樹脂(A)を精製した。

[0528] (レジスト組成物の調製)

以上のようにして精製した樹脂(A)と表8に示す他の成分を同表に示す溶剤に全固形分で1.6質量%となるように溶解させ、それぞれを0.05  $\mu$ mのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、各々実施例及び比較例に示す、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)(I-8)及び(I-9)を調製した。

[0529] (レジスト膜の形成)

この感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物溶液を、予めヘキサメチルジシラザン(HMDS)処理を施した8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Mark 8を用いて塗布し、100℃、60秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚50 nmのレジスト膜を得た。

[0530] (レジストパターンの形成)

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60秒間加熱した後、下表9に記載の有機系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パターンのレジストパターンを得た。

[0531]（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の形状について評価することにより線幅50nmの1：1ラインアンドスペースパターンを解像する時の照射エネルギーを求め、この照射エネルギーによる露光、及び、上述の現像を経た後に、観察箇所を1ミクロンずつずらしながら、1000枚の写真撮影を行い、パターン上の残渣欠陥を検査した。150mm口径（8インチ口径）ウェハにおける図1に示すような残渣欠陥の個数をカウントし、この値が小さいほど性能が良好であることを示す。

[0532] [表8]

表8

| 組成物 | 樹脂<br>(A) | (g) | 酸発生剤<br>(B) | (g)  | 塩基性化合物<br>(N) | (g)  | 界面<br>活性剤 | (g)   | 溶剤<br>(C2) | モル比   |
|-----|-----------|-----|-------------|------|---------------|------|-----------|-------|------------|-------|
| I-8 | A-8       | 10  | PAG-8       | 3.00 | C-3           | 0.90 | W-1       | 0.003 | SG-1/SG-6  | 60/40 |
| I-9 | A-9       | 10  | PAG-9       | 3.00 | C-3           | 0.90 | W-1       | 0.003 | SG-1/SG-6  | 60/40 |

[0533]

[表9]

|       | 組成物<br>構成(1) | 工程(1)     |            |                                              | 工程(2)      |                      | 工程(6)                                        |      |                                              |                                                                                |                                                                                 |             |
|-------|--------------|-----------|------------|----------------------------------------------|------------|----------------------|----------------------------------------------|------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-------------|
|       |              | 樹脂<br>(A) | 溶剤<br>(C1) | SP値<br>(cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> | フィルター      | 溶剤<br>(C2)<br>(モル比)  | SP値<br>(cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> | 現像液  | SP値<br>(cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> | SP <sub>C1</sub> - SP <sub>C2</sub>  <br>(cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> | SP <sub>C1</sub> - SP <sub>Dev</sub>  <br>(cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> | 残渣欠陥<br>(個) |
| 実施例37 | I-8          | A-8       | SG-3       | 8.73                                         | Nylon 40nm | SG-1/SG-6<br>(60/40) | 10.13                                        | SG-3 | 8.73                                         | 1.40                                                                           | 0.00                                                                            | 3           |
| 実施例38 | I-8          | A-8       | SG-11      | 8.74                                         | Nylon 40nm | SG-1/SG-6<br>(60/40) | 10.13                                        | SG-3 | 8.73                                         | 1.39                                                                           | 0.01                                                                            | 2           |
| 比較例11 | I-8          | A-8       | 無し         | -                                            | 無し         | SG-1/SG-6<br>(60/40) | 10.13                                        | SG-3 | 8.73                                         | *                                                                              | *                                                                               | 9           |
| 実施例39 | I-9          | A-9       | SG-3       | 8.73                                         | PE 50nm    | SG-1/SG-6<br>(60/40) | 10.13                                        | SG-3 | 8.73                                         | 1.40                                                                           | 0.00                                                                            | 1           |
| 実施例40 | I-9          | A-9       | SG-12      | 8.65                                         | Nylon 20nm | SG-1/SG-6<br>(60/40) | 10.13                                        | SG-3 | 8.73                                         | 1.49                                                                           | 0.09                                                                            | 2           |
| 比較例12 | I-9          | A-9       | 無し         | -                                            | 無し         | SG-1/SG-6<br>(60/40) | 10.13                                        | SG-3 | 8.73                                         | *                                                                              | *                                                                               | 8           |

[0534] 上記表9において、フィルターの詳細は上記した通りである。

[0535] 現像液との溶解パラメータの差の絶対値が  $1.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  以下であり、かつ、レジスト組成物に使用される溶剤 (C2) とは異なる溶剤 (C1) を用いて予め樹脂をフィルターにより濾過することで、残渣欠陥が大きく低減されることが分かった。

これは、レジスト組成物に使用される溶剤 (C2) に対し難溶解な成分と、溶剤 (C1) に対し難溶解な成分が異なるため、異なる溶剤で予め濾過することで、残渣成分となりうる多種の成分が除去されたためと考えられる。

また、溶剤 (C1) として、現像液との溶解パラメータの差の絶対値が  $1.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  以下の溶剤を使用することにより、残渣成分となりうる、現像液に対し難溶解な成分も除去されたためと考えられる。

### 産業上の利用可能性

[0536] 本発明によれば、残渣欠陥を低減できる、有機系現像液を用いて現像を行うパターン形成方法、これに用いられる有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物及びその製造方法、電子デバイスの製造方法、並びに、電子デバイスを提供できる。

[0537] 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3月15日出願の日本特許出願（特願2013-053283）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

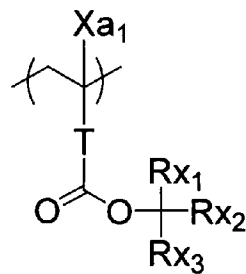
- [請求項1]      (1) (A) 酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂と、(C 1) 溶剤とを含有する樹脂溶液を、フィルターを用いて濾過する工程、(2) 前記工程(1)における濾液により得られる前記樹脂(A)と、前記溶剤(C 1)とは異なる(C 2) 溶剤とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する工程、
- (3) 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を、フィルターを用いて濾過する工程、
- (4) 前記工程(3)により得られる濾液を用いて膜を形成する工程、
- (5) 前記膜を露光する工程、及び、
- (6) 有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型のパターンを形成する工程を有するパターン形成方法であって、
- 前記溶剤(C 1)の溶解パラメータ( $SP_{C1}$ )と前記現像液の溶解パラメータ( $SP_{DEV}$ )との差の絶対値( $|SP_{C1} - SP_{DEV}|$ )が $1.00 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下である、パターン形成方法。
- [請求項2]      前記絶対値( $|SP_{C1} - SP_{DEV}|$ )が $0.40 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下である、請求項1に記載のパターン形成方法。
- [請求項3]      前記溶剤(C 1)と前記現像液が同一である、請求項1又は2に記載のパターン形成方法。
- [請求項4]      前記工程(1)を1回有する場合、前記溶剤(C 1)の溶解パラメータ( $SP_{C1}$ )と前記溶剤(C 2)の溶解パラメータ( $SP_{C2}$ )との差の絶対値( $|SP_{C1} - SP_{C2}|$ )が $0.40 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上であり、
- 前記工程(1)を2回以上有する場合、2回以上の前記工程(1)の少なくとも1回において、前記溶剤(C 1)の溶解パラメータ( $SP_{C1}$ )と前記溶剤(C 2)の溶解パラメータ( $SP_{C2}$ )との差の絶

対値 ( $|SP_{C1} - SP_{C2}|$ ) が  $0.40 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  以上である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

[請求項5] 前記溶剤 (C1) が、酢酸ブチル、メチルアミルケトン、エチル 3-エトキシプロピオネート、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、及び、メチル 3-メトキシプロピオネートからなる群より選択される 1 種以上の溶剤である、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] 前記樹脂 (A) が下記一般式 (A1) で表される繰り返し単位を有する樹脂である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

[化1]



(A1)

一般式 (A1) に於いて、

$\text{Xa}_1$  は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。

T は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

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

$\text{Rx}_1 \sim \text{Rx}_3$  の 2 つが結合して、環構造を形成してもよい。

[請求項7] 前記工程 (1) におけるフィルターが、ポリアミド系樹脂フィルタ

ー又はポリエチレン系樹脂フィルターを含有するフィルターである、請求項1～6のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

[請求項8] 前記工程(1)におけるフィルターの孔径が、 $0.1\mu\text{m}$ 以下である、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] (A)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と、(C2)溶剤とを含有する、有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

前記樹脂(A)が、前記樹脂(A)と、前記溶剤(C2)とは異なる(C1)溶剤とを含有する樹脂溶液を、フィルターを用いて濾過することにより得られる濾液から得られた樹脂である、有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項10] 前記溶剤(C1)が、酢酸ブチル、メチルアミルケトン、エチルー3-エトキシプロピオネート、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、及び、メチル3-メトキシプロピオネートからなる群より選択される1種以上の溶剤である、請求項9に記載の有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項11] (1)(A)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と、(C1)溶剤とを含有する樹脂溶液を、フィルターを用いて濾過する工程、

(2)前記工程(1)における濾液により得られる前記樹脂(A)と、前記溶剤(C1)とは異なる(C2)溶剤とを含有する有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する工程、及び、

(3)前記有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を、フィルターを用いて濾過する工程を有する、有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法。

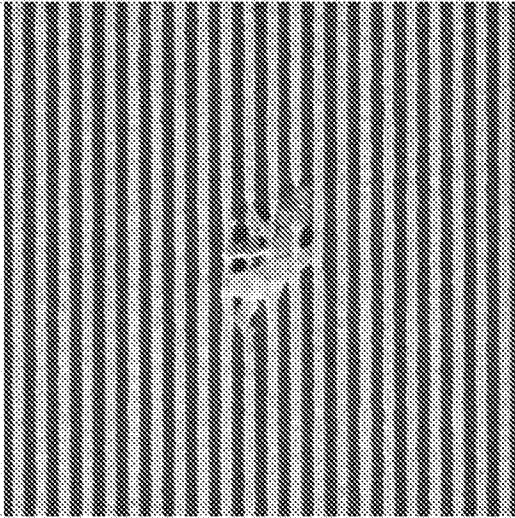
[請求項12] 前記溶剤(C1)が、酢酸ブチル、メチルアミルケトン、エチルー

3-エトキシプロピオネート、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、及び、メチル3-メトキシプロピオネートからなる群より選択される1種以上の溶剤である、請求項11に記載の有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造方法。

[請求項13]       請求項1～8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14]       請求項13に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054560

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/26(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/26, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/039, G03F7/32, 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<br>A    | JP 2004-326092 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.),<br>18 November 2004 (18.11.2004),<br>claims; paragraphs [0103] to [0120]<br>& US 2004/0191674 A1 & KR 10-2004-0084850 A<br>& CN 1550894 A | 9-12, 14<br>1-8, 13         |
| X<br>A    | JP 2013-45086 A (JSR Corp.),<br>04 March 2013 (04.03.2013),<br>claims; paragraphs [0093] to [0110]<br>(Family: none)                                                                      | 9-10, 14<br>1-8, 11-13      |
| X<br>A    | JP 56-54434 A (Kohjin Co., Ltd.),<br>14 May 1981 (14.05.1981),<br>claims; examples 1 to 2<br>(Family: none)                                                                               | 9, 11, 14<br>1-8, 10, 12-13 |

☒ 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  
09 May, 2014 (09.05.14)

Date of mailing of the international search report  
20 May, 2014 (20.05.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/054560

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                           | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>A    | JP 2012-208431 A (Fujifilm Corp.),<br>25 October 2012 (25.10.2012),<br>claims; paragraphs [0430] to [0462]<br>(Family: none)                                                 | 14<br>1-13            |
| X<br>A    | JP 2007-34049 A (Fujifilm Corp.),<br>08 February 2007 (08.02.2007),<br>claims; paragraphs [0255] to [0269]<br>& US 2007/0026343 A1 & EP 1748318 A2<br>& KR 10-2007-0015055 A | 14<br>1-13            |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/26(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i,  
G03F7/32(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/26, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/039, G03F7/32, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                   | 関連する<br>請求項の番号         |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| X<br>A          | JP 2004-326092 A（住友化学工業株式会社）2004. 11. 18,<br>[特許請求の範囲], [0103]-[0120]<br>& US 2004/0191674 A1 & KR 10-2004-0084850 A & CN 1550894 A | 9-12, 14<br>1-8, 13    |
| X<br>A          | JP 2013-45086 A（J S R株式会社）2013. 03. 04,<br>[特許請求の範囲], [0093]-[0110]（ファミリーなし）                                                        | 9-10, 14<br>1-8, 11-13 |

☒ 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

0 9 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中村 博之

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

2 H

3 7 0 9

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                       |                                |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                     | 関連する<br>請求項の番号                 |
| X<br>A                | JP 56-54434 A (株式会社興人) 1981. 05. 14,<br>特許請求の範囲, 実施例 1-2 (ファミリーなし)                                                                    | 9, 11, 14<br>1-8, 10,<br>12-13 |
| X<br>A                | JP 2012-208431 A (富士フイルム株式会社) 2012. 10. 25,<br>[特許請求の範囲], [0430]-[0462] (ファミリーなし)                                                     | 14<br>1-13                     |
| X<br>A                | JP 2007-34049 A (富士フイルム株式会社) 2007. 02. 08,<br>[特許請求の範囲], [0255]-[0269]<br>& US 2007/0026343 A1 & EP 1748318 A2 & KR 10-2007-0015055 A | 14<br>1-13                     |