

(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 2014/141858 A1

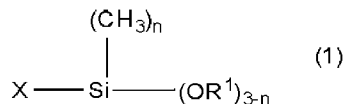
- (51) 国際特許分類:
G03F 7/075 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/054204
- (22) 国際出願日: 2014年2月21日(21.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-054397 2013年3月15日(15.03.2013) 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26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 丹呉 直紘(TANGO Naohiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 吉留 正洋(YOSHIDOME Masahiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 山本 慶(YAMAMOTO Kei); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 山本 長生(YAMAMOTO Hisao); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 片岡 祥平(KATAOKA Shohei); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 小田原 修一, 外(ODAHARA Shuichi et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 F F T P M O 棟6F Kanagawa (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ACTIVE LIGHT-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM USING ACTIVE LIGHT-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, PATTERN FORMING METHOD, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE, AND ELECTRONIC DEVICE

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



(57) Abstract: To make it possible to suppress pattern collapse and to improve the depth of focus (DOF) in a ultrafine region (for example, in a region having a line width of 50 nm or less). An active light-sensitive or radiation-sensitive resin composition which contains (A) a resin having a repeating unit that is decomposed by the action of an acid and produces a polar group, (B) a compound which generates an acid when irradiated with active light or radiation, and (F) a compound represented by general formula (1). In general formula (1), R^1 represents an alkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group or an acyl group, and if there are a plurality of R^1 moieties, each R^1 independently represents an alkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group or an acyl group; X represents an organic group that has at least one group selected from the group consisting of an amino group, a nitrogen-containing heterocyclic group, an epoxy group, a methacryloyl group, a vinyl group and a mercapto group, an alkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group or an alkoxy group; and n represents an integer of 0-3.

(57) 要約: 超微細領域 (例えば、線幅 50 nm 以下の領域) における、パターン倒れの抑制、及び、フォーカス余裕度 (DOF: Depth of Focus) の向上を可能とする。(A) 酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する繰り返し単位を有する樹脂、(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、及び (F) 下記一般式 (1) で表される化合物、を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。一般式 (1) 中、 R^1 は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアシル基を表す。 R^1 は、複数存在する場合は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアシル基を表す。X は、アミノ基、含窒素複素環基、エポキシ基、メタクリロイル基、ビニル基及びメルカプト基からなる群より選択される少なくとも 1 種を有する有機基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアルコキシ基を表す。n は、0~3 の整数を表す。



WO 2014/141858 A1

明 細 書

発明の名称：

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

技術分野

[0001] 本発明は、活性光線又は放射線の照射により反応して性質が変化する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、該組成物を用いて形成されたレジスト膜及び該組成物を用いたパターン形成方法、並びに、電子デバイスの製造方法及び電子デバイスに関する。更に詳しくは、本発明は、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、更にその他のフォトリソレーション工程、平版印刷版、酸硬化性組成物に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、該組成物を用いて形成されたレジスト膜及び該組成物を用いたパターン形成方法、並びに、電子デバイスの製造方法及び電子デバイスに関する。

背景技術

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

[0003] フォトリソレジスト組成物は、一般的に基板上にレジスト膜を形成するために用いられることが多いが、そのようなレジスト膜には、基板からのはがれを抑制するために、基板密着性が求められる。レジスト膜の基板密着性を向上させる方法として、例えば、レジスト組成物が含有する酸分解性樹脂中にラ

クトン骨格を有する繰り返し単位を導入することなどが知られている(非特許文献1)。

先行技術文献

非特許文献

- [0004] 非特許文献1：長谷川悦雄、外1名「ラクトン骨格を有するポリマーの研究開発動向」、高分子、2008年10月、第57巻、p850-855

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、近年では、特に線幅50nm以下の微細領域において、従来以上の基板密着性が要求されている。これは、加工寸法が小さくなるほど、現像時に生じる毛管吸引力が大きくなり、パターン倒れが大きくなるためである。

- [0006] 本発明の目的は、超微細領域（例えば、線幅50nm以下の領域）における、パターン倒れの抑制、及び、フォーカス余裕度（DOF：Depth of Focus）の向上を可能とする感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、該組成物を用いたレジスト膜、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法及び電子デバイスを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] すなわち本発明は以下の通りである。

- [0008] [1]

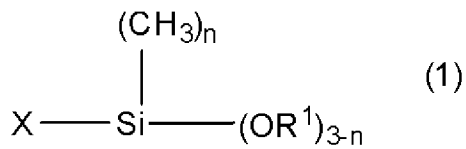
(A) 酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する繰り返し単位を有する樹脂、

(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、及び

(F) 下記一般式(1)で表される化合物、

を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化1]



一般式（１）中、

R¹は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアシル基を表す。

R¹は、複数存在する場合は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアシル基を表す。

Xは、アミノ基、含窒素複素環基、エポキシ基、メタクリロイル基、ビニル基、イソシアネート基、ウレイド基及びメルカプト基からなる群より選択される少なくとも１種を有する有機基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアルコキシ基を表す。

nは、０～３の整数を表す。

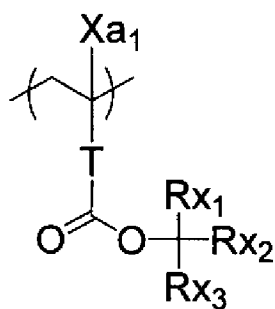
〔２〕

前記樹脂（Ａ）が、ラクトン構造及びスルトン構造の少なくとも１種を含む繰り返し単位を有する〔１〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔３〕

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〔１〕又は〔２〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化2]



(A I)

一般式 (A I) 中、

Xa_1 は、水素原子又はアルキル基を表す。

T は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

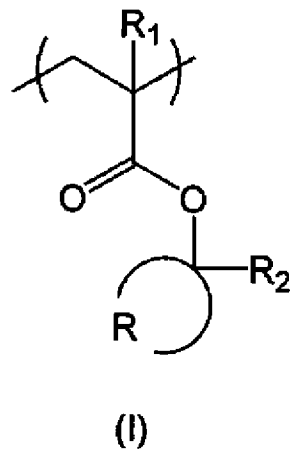
$\text{Rx}_1 \sim \text{Rx}_3$ は、それぞれ独立に、アルキル基又は単環若しくは多環のシクロアルキル基を表す。

$\text{Rx}_1 \sim \text{Rx}_3$ の 2 つが結合して、単環若しくは多環のシクロアルキル基を形成してもよい。

〔4〕

前記一般式 (A I) で表される繰り返し単位が、下記一般式 (I) で表される繰り返し単位である〔3〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化3]



一般式 (I) 中、

R_1 は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基又は $-CH_2-R_{11}$ で表される基を表す。 R_{11} は 1 価の有機基を表す。

R_2 は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R は、 R_2 が結合する炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。

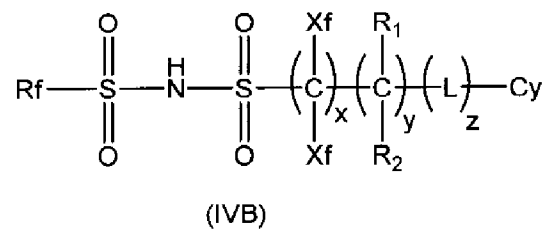
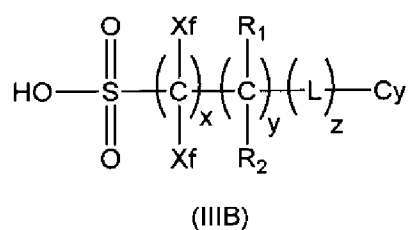
〔5〕

前記脂環構造が単環式の脂環構造である〔4〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔6〕

前記化合物 (B) が、活性光線又は放射線の照射により下記一般式 (IIB) 又は (IVB) で表される酸を発生する化合物を含む〔1〕～〔5〕のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化4]



上記一般式中、

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

R₁ 及び R₂ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

L は、各々独立に、2 価の連結基を表す。

C y は、環状の有機基を表す。

R f は、フッ素原子を含んだ基を表す。

x は、1 ～ 20 の整数を表す。

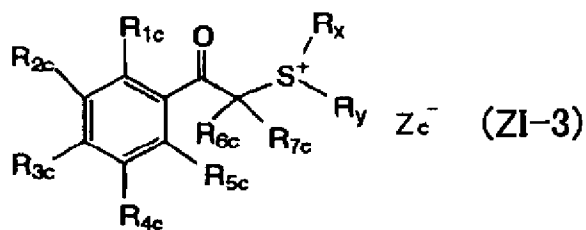
y は、0 ～ 10 の整数を表す。

z は、0 ～ 10 の整数を表す。

[7]

前記化合物 (B) が、下記一般式 (Z I - 3) 又は (Z I - 4) で表される化合物を含む [1] ～ [6] のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化5]



一般式 (Z I - 3) 中、

R_{1c} ～ R_{5c} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、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。

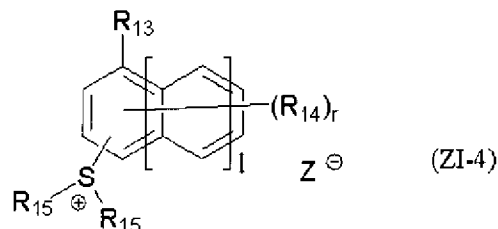
R_{6c} 及び R_{7c} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアリール基を表す。

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 - オキシ

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。

Z^- は、非求核性アニオンを表す。

[化6]



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。

R_{14} は、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。 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。

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。

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す。

[8]

更に、疎水性樹脂を含有する〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔 9 〕

〔 1 〕 ～ 〔 8 〕 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト膜。

〔 1 0 〕

〔 1 〕 ～ 〔 8 〕 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を含む膜を形成する工程、

該膜に活性光線又は放射線を用いて露光を行う工程、及び現像液を用いて前記露光を行った膜を現像する工程、を含むパターン形成方法。

〔 1 1 〕

前記露光が、A r F エキシマレーザーによる露光である〔 1 0 〕に記載のパターン形成方法。

〔 1 2 〕

前記露光が、液浸液を介して行われる〔 1 1 〕に記載のパターン形成方法。

〔 1 3 〕

前記現像が、有機溶剤を含有する現像液を用いて行われる〔 1 0 〕 ～ 〔 1 2 〕 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

〔 1 4 〕

〔 1 0 〕 ～ 〔 1 3 〕 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。

〔 1 5 〕

〔 1 4 〕 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

[0009] 本発明によれば、超微細領域（例えば、線幅 5 0 n m 以下の領域）における、パターン倒れの抑制、及び、フォーカス余裕度（D O F : D e p t h o f F o c u s）の向上を可能とする感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、該組成物を用いたレジスト膜、パターン形成方法、電子デバイスの製

造方法及び電子デバイスを提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] 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、置換基を有さない基（原子団）と共に置換基を有する基（原子団）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。

[0011] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、

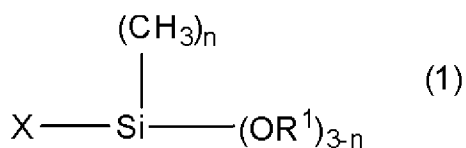
（A）酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する繰り返し単位を含む樹脂、

（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、及び

（F）下記一般式（1）で表される化合物（以下、「化合物（1）」ともいう。）、

を含有する。

[0012] [化7]



一般式（1）中、

R¹は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアシル基を表す。

R¹は、複数存在する場合は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアシル基を表す。

Xは、アミノ基、含窒素複素環基、エポキシ基、メタクリロイル基、ビニル基、イソシアネート基、ウレイド基及びメルカプト基からなる群より選択される少なくとも1種を有する有機基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアルコキシ基を表す。

nは、0～3の整数を表す。

[0013] 本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により、パターン倒れの抑制、及び、フォーカス余裕度（DOF : Depth of Focus）の向上が実現される。その理由は定かではないが、次のように推定される。

[0014] 先ず、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、上記化合物（1）を含有している。ここで、化合物（1）は、その骨格内にケイ素原子を有するため、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により基板上にレジスト膜を形成した場合、基板とレジスト膜との相互作用が強まり、結果として基板に対するレジスト膜の密着性が向上し、レジスト膜上に形成されたパターンの倒れが抑制される。

また、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、上記化合物（1）を含有しているため、パターン形成時における倒れ性能向上に伴い、プロセスマージンが向上し、特にフォーカス余裕度（DOF : Depth of Focus）が向上する。

[0015] 以下、本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物について詳細に説明する。

本発明の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、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）であってもポジ型のレジスト組成物であってもよい。また本発明に係る組成物は、典型的には化学増幅型のレジスト組成物である。

以下、本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が含有しうる成分について詳細に説明する。

[0016] 〔1〕一般式（1）で表される化合物（F）

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記一般式（1）で表される化合物を含有する。

[0017] R^1 としてのアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、1-エチルペンチル基及び2-エチルヘキシル基等が挙げられる。 R^1 としてのアルキル基は、置換基を有しても良く、有さなくても良い。置換基の例としてはメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基が挙げられる。

[0018] R^1 としてのシクロアルキル基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このシクロアルキル基としては、好ましくは、シクロプロピル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の炭素数3～8の単環のシクロアルキル基等が挙げられる。

[0019] R^1 としてのアリール基としては、例えば、フェニル基及びナフチル基等が挙げられる。

[0020] R^1 としてのアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、*n*-ブタノイル基、*i*-ブタノイル基、*n*-ヘプタノイル基、2-メチルブタノイル基、1-メチルブタノイル基、*t*-ヘプタノイル基を挙げることができる。アシル基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。

[0021] 一般式（1）中、 R^1 は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアシル基を表す。 R^1 は、複数存在する場合は各々独立に、アルキル基、アリール基又はアシル基を表し、複数存在する場合は互いに同一であっても、異なってもよい。

R^1 は、メチル基、エチル基、又は、メトキシ基で置換されたエチル基（たとえば、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ）を表すことが好ましく、メチル基又はエチル

基を表すことがより好ましく、メチル基を表すことが更に好ましい。

[0022] Xは、アミノ基、含窒素複素環基、エポキシ基、メタクリル基、ビニル基、イソシアネート基、ウレイド基及びメルカプト基からなる群より選択される基であってもよく、アミノ基、含窒素複素環基、エポキシ基、メタクリル基、ビニル基、イソシアネート基、ウレイド基及びメルカプト基からなる群より選択される基を少なくとも1つ含む有機基であってもよい。

Xとしての、アミノ基、含窒素複素環基、エポキシ基、メタクリル基、ビニル基、イソシアネート基、ウレイド基及びメルカプト基からなる群より選択される少なくとも1種を有する有機基における有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基又はアルコキシカルボニル基等が挙げられる。

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

[0023] Xにおける有機基としてのアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このアルキル基の炭素数は、1～50であることが好ましく、1～30であることがより好ましく、1～20であることが更に好ましい。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1-エチルペンチル基及び2-エチルヘキシル基等が挙げられる。

[0024] Xにおける有機基としてのシクロアルキル基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このシクロアルキル基としては、好ましくは、シクロプロピル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の炭素数3～8の単環のシクロアルキル基等が挙げられる。

[0025] Xにおける有機基としてのアルケニル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このアルケニル基の炭素数は、2～50であることが好ましく、2～30であることがより好ましく、3～20であることが更に

好ましい。このようなアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基及びスチリル基等が挙げられる。

[0026] Xにおける有機基としてのアリール基としては、炭素数6～14のものが好ましい。このような基としては、例えば、フェニル基及びナフチル基等が挙げられる。

[0027] Xにおける有機基としての複素環基は、炭素数5～20のものが好ましく、炭素数6～15のものがより好ましい。複素環基は、芳香族性を有していてもよく、芳香族性を有していなくてもよい。この複素環基は、芳香族性を有していることが好ましい。

[0028] 上述の基に含まれる複素環は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このような複素環としては、例えば、イミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、2H-ピロール環、3H-インドール環、1H-インダゾール環、プリン環、イソキノリン環、4H-キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、プテリジン環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、ペリミジン環、トリアジン環、ベンズイソキノリン環、チアゾール環、チアジアジン環、アゼピン環、アゾシン環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環及びベンゾチアゾール環が挙げられる。

[0029] Xにおける有機基としてのアルコキシカルボニル基におけるアルキル基としては、上述のXにおける有機基としてのアルキル基と同義であり、また好ましい範囲も同様である。

[0030] Xにおける有機基としてのアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基及びアルコキシカルボニル基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子、クロロ原子、臭素原子、ヨウ素原子）、直鎖、分岐または環状のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基など）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基

、カルバモイル基、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ヒドラジノ基及びヘテロ環基などが挙げられ、好ましくは、ハロゲン原子及びメチル基が挙げられる。また、これらの基によってさらに置換されていてもよい。

[0031] Xにおける有機基としてはアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基が好ましく、シクロアルキル基及びアルキル基がより好ましい。

[0032] Xとしてのアルキル基の具体例及び好ましい例は、上述したXにおける有機基としてのアルキル基におけるものと同様である。

[0033] Xとしてのシクロアルキル基の具体例及び好ましい例は、上述したXにおける有機基としてのシクロアルキル基におけるものと同様である。

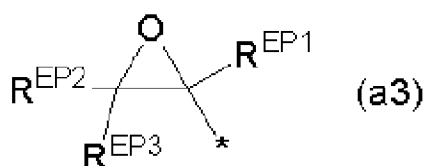
[0034] Xとしてのアリール基の具体例及び好ましい例は、上述したXにおける有機基としてのアリール基におけるものと同様である。

[0035] Xとしてのアルコキシ基におけるアルキル基の具体例及び好ましい例は、上述したXにおける有機基としてのアルコキシカルボニル基におけるアルキル基におけるものと同様である。

[0036] 上記一般式(1)中、Xは、好ましくはアミノ基を有する有機基、エポキシ基を有する有機基、ビニル基を有する有機基、アルキル基であり、より好ましくはエポキシ基を有する有機基を表す。

[0037] 「エポキシ基」としては、置換又は無置換のオキシラン基（エチレンオキシド基）が挙げられる。エポキシ基としては、例えば、下記一般式(a3)で表すことができる。

[0038] [化8]



[0039] 上記一般式(a3)中、

$R^{EP1} \sim R^{EP3}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子（好ましくはフッ素

原子)、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。 $R^{EP1} \sim R^{EP3}$ は、水素原子であることが好ましい。また、 R^{EP1} と R^{EP2} 、 R^{EP2} と R^{EP3} は、互いに結合して環構造を形成していてもよい。 $*$ は連結手を表す。

[0040] $R^{EP1} \sim R^{EP3}$ のアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このアルキル基の炭素数は、1～20であることが好ましい。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1-エチルペンチル基、及び、2-エチルヘキシル基等が挙げられ、メチル基であることが特に好ましい。

[0041] $R^{EP1} \sim R^{EP3}$ のシクロアルキル基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の炭素数3～8の単環のシクロアルキル基等が挙げられる。

[0042] R^{EP1} と R^{EP2} 、 R^{EP2} と R^{EP3} が互いに結合して形成してもよい環としては、脂肪族炭化水素環（好ましくは炭素数3～20）が挙げられ、好ましくは、シクロヘキサン環が挙げられる。

[0043] n は0又は1を表すことが好ましく、0を表すことがより好ましい。

[0044] X が含窒素複素環基を有する場合、含窒素複素環基は、芳香族性を有していてもよく、芳香族性を有していなくてもよい。また、この含窒素複素環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。含窒素複素環基としては、好ましくは、ピペリジン環、モルホリン環、ピリジン環、イミダゾール環、ピラジン環、ピロール環、又はピリミジン環を含んだ基が挙げられる。

[0045] 以下に、化合物(1)の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0046]

[化9]

$\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	(F-1)	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OPh})_3$	(F-21)
$\text{H}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	(F-2)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	(F-22)
$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	(F-3)	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	(F-23)
$\text{Ph-NHC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	(F-4)	$(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	(F-24)
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{CHCH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	(F-5)	$\text{iso-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	(F-25)
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{CHCH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$	(F-6)	$(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	(F-26)
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	(F-7)	$\text{iso-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	(F-27)
$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCOCH}_3)_3$	(F-8)	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	(F-28)
$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$	(F-9)	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	(F-29)
$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	(F-10)	$\text{cyc-C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	(F-30)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	(F-11)	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	(F-31)
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	(F-12)	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	(F-32)
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_3\text{H}_6\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$	(F-13)	$\text{PhSi}(\text{OCH}_3)_3$	(F-33)
$\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	(F-14)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	(F-34)
$\text{HSC}_3\text{H}_6\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$	(F-15)	 $\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$	(F-35)
$\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	(F-16)	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$	(F-36)
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	(F-17)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	(F-37)
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$	(F-18)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{C}(=\text{O})\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	(F-38)
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$	(F-19)	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$	(F-39)
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	(F-20)	$\text{H}_2\text{NC}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	(F-40)
		$\text{O}=\text{C}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	(F-41)
		$\text{O}=\text{C}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	(F-42)

[0047] 本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分量に対する、化合物(1)の含有量は、好ましくは0.01~10質量%であり、より好ましくは0.05~5質量%であり、更に好ましくは0.1~5質量%であり、特に好ましくは0.1~2.5質量%であり、最も好ましくは0.1~2.0質量%である。

化合物(1)は、1種単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

[0048] 上記化合物（１）の市販品としては、例えば、 $z-6610$ 、 $Z-6011$ 、 $Z-6020$ 、 $z-6040$ 、 $z-6075$ 、 $z-6030$ 及び $z-6062$ （東レダウコーニング社製）などが挙げられる。

[0049] 〔２〕酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する繰り返し単位を有する樹脂（Ａ）

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する繰り返し単位を有する樹脂（以下、「酸分解性樹脂」又は「樹脂（Ａ）」ともいう。）を含有する。

樹脂（Ａ）は、好ましくはアルカリ現像液に不溶又は難溶性であり、有機溶剤を含む現像液に可溶である。

酸の作用により分解して極性基を生じる基（以下、「酸分解性基」ともいう。）は、極性基が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。

樹脂（Ａ）は、酸の作用により極性が変化する樹脂でもあり、具体的には、酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解度が増大し、あるいは、有機溶剤を含有する現像液に対する溶解度が減少する樹脂でもある。

[0050] 極性基としては、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、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。

[0051] 酸分解性基として好ましい基は、これらの極性基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

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

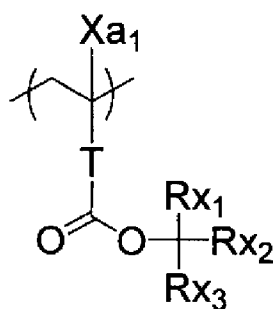
式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{36} と R_{37} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

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。

[0052] 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。

[0053] 樹脂(A)が含有し得る、酸分解性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(A I)で表される繰り返し単位が好ましい。

[0054] [化10]



(A I)

[0055] 一般式(A I)中、

Xa_1 は、水素原子、アルキル基を表す。

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（直鎖若しくは分岐）又はシクロアルキル基（単環若しくは多環）を表す。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の2つが結合して、シクロアルキル基（単環若しくは多環）を形成してもよい。

[0056] X_{a_1} により表されるアルキル基としては、置換基を有していてもよく、例えば、メチル基又は $-CH_2-R_{11}$ で表される基が挙げられる。 R_{11} は、ハロゲン原子（フッ素原子など）、ヒドロキシ基又は1価の有機基を表し、例えば、炭素数5以下のアルキル基、炭素数5以下のアシル基が挙げられ、好ましくは炭素数3以下のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基である。 X_{a_1} は、一態様において、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基等である。

[0057] 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。

[0058] $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基などの炭素数1～4のものが好ましい。

[0059] $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 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。

[0060] $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、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特に好ましい。

[0061] $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、

環を構成するメチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

[0062] 一般式 (A I) で表される繰り返し単位は、例えば、 $R \times_1$ がメチル基又はエチル基であり、 $R \times_2$ と $R \times_3$ とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

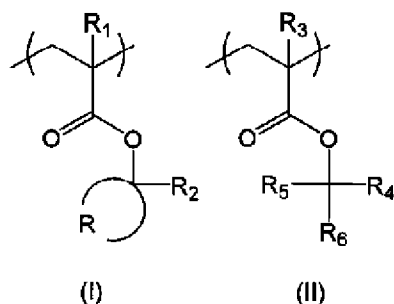
上記各基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（炭素数2～6）などが挙げられ、炭素数8以下が好ましい。

酸分解性基を有する繰り返し単位の合計としての含有量は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、20～80 mol %であることが好ましく、25～75 mol %であることがより好ましく、30～70 mol %であることが更に好ましい。

[0063] 具体的には、US 2012/0135348 A1 [0265] に開示されている具体例を利用できるが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0064] 樹脂 (A) は、一般式 (A I) で表される繰り返し単位として、例えば、一般式 (I) で表される繰り返し単位及び一般式 (II) で表される繰り返し単位の少なくともいずれかを有する樹脂であることがより好ましい。

[0065] [化11]



[0066] 式 (I) 及び (II) 中、

R_1 及び R_3 は、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基又は $-CH_2-R_{11}$ で表される基を表す。 R_{11} は1価の有機基を表す。

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

R は、 R_2 が結合する炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。

R_1 及び R_3 は、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。 R_{11} における1価の有機基の具体例及び好ましい例は、一般式(A1)の R_{11} に記載したものと同様である。

[0067] R_2 におけるアルキル基は、直鎖型でも分岐型でもよく、置換基を有していてもよい。

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

R_2 は好ましくはアルキル基であり、より好ましくは炭素数1～10、更に好ましくは炭素数1～5のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基などが挙げられる。

R は、炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。 R が該炭素原子とともに形成する脂環構造としては、好ましくは、単環の脂環構造であり、その炭素数は好ましくは3～7、より好ましくは5又は6である。

R_3 は好ましくは水素原子又はメチル基であり、より好ましくはメチル基である。

[0068] R_4 、 R_5 、 R_6 におけるアルキル基は、直鎖型でも分岐型でもよく、置換基を有していてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基などの炭素数1～4のものが好ましい。

[0069] R_4 、 R_5 、 R_6 におけるシクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、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。

[0070] 上記各基が有し得る置換基としては、一般式 (A 1) における各基が有し得る置換基として前述したものと同様の基が挙げられる。

[0071] 酸分解性樹脂は、一般式 (A 1) により表される繰り返し単位として、一般式 (1) により表される繰り返し単位を有する樹脂であることがより好ましく、一般式 (1) により表される繰り返し単位及び一般式 (1 1) により表される繰り返し単位を有する樹脂であることが更に好ましい。

[0072] また、他の形態において、一般式 (A 1) により表される繰り返し単位として、一般式 (1) により表される繰り返し単位の少なくとも 2 種を含んだ樹脂であることがより好ましい。一般式 (1) の繰り返し単位を 2 種以上含む場合は、R が炭素原子とともに形成する脂環構造が単環の脂環構造である繰り返し単位と、R が炭素原子とともに形成する脂環構造が多環の脂環構造である繰り返し単位とを両方含むことが好ましい。単環の脂環構造としては、炭素数 5 ~ 8 が好ましく、炭素数 5 若しくは 6 がより好ましく、炭素数 5 が特に好ましい。多環の脂環構造としては、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基が好ましい。

[0073] 樹脂 (A) が含有する酸分解性基を有する繰り返し単位は、1 種であってもよいし 2 種以上を併用していてもよい。併用する場合は US 2012/0135348 A1 [0287] に開示されている具体例を利用できるが、これに限定されるものではない。

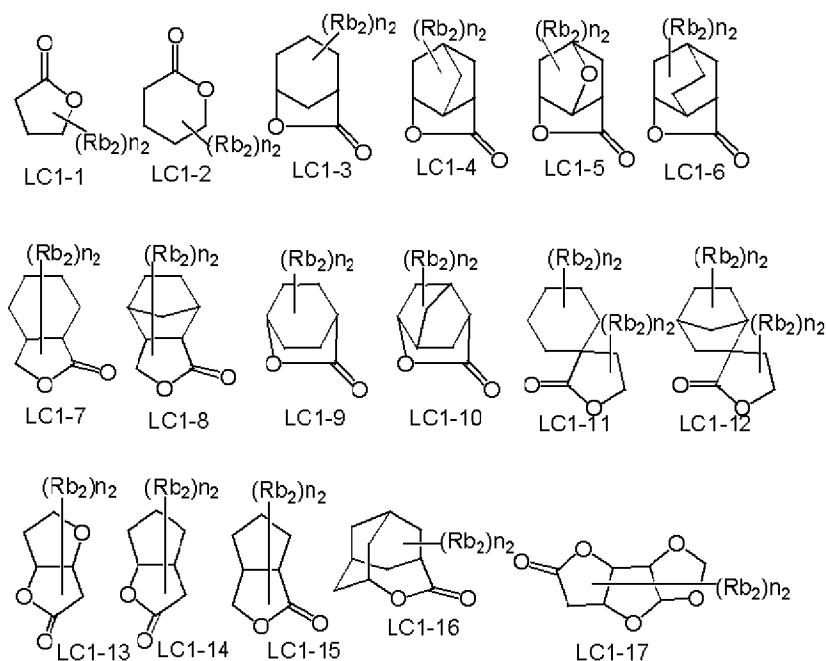
[0074] 樹脂 (A) は、一態様において、環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。この環状炭酸エステル構造は、環を構成する原子群として $-O-C(=O)-O-$ で表される結合を含む環を有する構造である。環を構成する原子群として $-O-C(=O)-O-$ で表される結合を含む環は、5 ~ 7 員環であることが好ましく、5 員環であることが最も好ましい。このような環は、他の環と縮合し、縮合環を形成していてもよい。

[0075] 樹脂 (A) は、ラクトン構造及びスルトン (環状スルホン酸エステル) 構

造のうち少なくとも１種を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

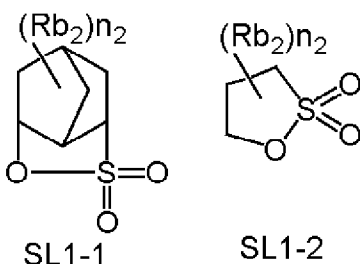
[0076] ラクトン基又はスルトン基としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは５～７員環のラクトン構造又はスルトン構造であり、５～７員環のラクトン構造又はスルトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。US 2012/0135348 A1 [0318]に開示された一般式(LC1-1)～(LC1-17)、及び下記一般式(SL1-1)及び(SL1-2)のいずれかで表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造又はスルトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造又はスルトン構造としては(LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-8)であり、(LC1-4)であることがより好ましい。特定のラクトン構造又はスルトン構造を用いることでラインウィズスラフネス(LWR)、現像欠陥が良好になる。

[0077] [化12]



[0078]

[化13]

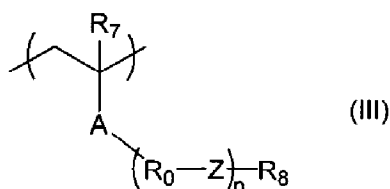


[0079] ラクトン構造部分又はスルトン構造部分は、置換基 (Rb_2) を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基 (Rb_2) としては、例えば、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 3～7 のシクロアルキル基、炭素数 1～8 のアルコキシ基、炭素数 2～8 のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基及び酸分解性基が挙げられる。

n_2 は、0～4 の整数を表す。 n_2 が 2 以上の整数である場合、複数存在する Rb_2 は、互いに同一であってもよく、互いに異なってもよい。また、この場合、複数存在する Rb_2 同士が互いに結合して、環構造を形成してもよい。

[0080] 樹脂 (A) は、下記一般式 (III) で表される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ことが好ましい。

[0081] [化14]



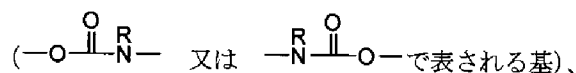
[0082] 式 (III) 中、

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

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。

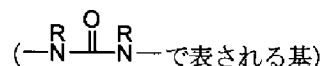
Z は、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合

[0083] [化15]



[0084] 又はウレア結合

[0085] [化16]



[0086] 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。

R₈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、—R₀—Z—で表される構造の繰り返し数であり、0～2の整数を表す。

R₇は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

R₀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。

[0087] R₇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。R₀のアルキレン基、シクロアルキレン基、R₇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、ヒドロキシ基、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。R₇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。

[0088] R₀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基が好ましく、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。

[0089] 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、具体例として上述した一般式(LC1-1)～(LC1-17)、(SL1-1)及び(SL1-2)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)～(LC1-17)、(SL1-1)及び(SL1-2)における n_2 は2以下のものがより好ましい。

[0090] 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)又はスルトン構造(シアノスルトン)を有する1価の有機基がより好ましい。

[0091] 一般式(III)において、 n が1又は2であることが好ましい。

[0092] A は、エステル結合であることが好ましい。

[0093] Z は、単結合であることが好ましい。

[0094] 一般式(III)で表される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的具体例としては、US2012/0135348 A1 [0305]に開示された繰り返し単位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。

[0095] 一般式(III)で表される繰り返し単位の含有量は、複数種類含有する場合は合計して樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、15～60mol%が好ましく、より好ましくは20～60mol%、更に好ましくは30～50mol%である。

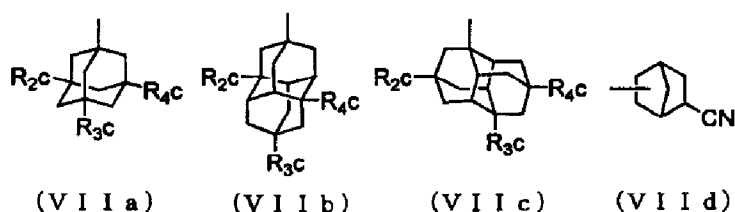
[0096] 樹脂(A)は、また、一般式(III)で表される単位以外にも、上述したラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を含有していてもよい。

ラクトン基又はスルトン基を有する繰返し単位の実例として、上記に挙げた具体例に加え、US 2012/0135348 A1 [0325]～[0328]に開示された繰返し単位を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。

[0097] 本発明の効果を高めるために、一般式(ⅠⅠⅠ)から選ばれる2種以上のラクトン又はスルトン繰返し単位を併用することも可能である。併用する場合には一般式(ⅠⅠⅠ)の内、 n が1であるラクトン又はスルトン繰返し単位から2種以上を選択し併用することが好ましい。

[0098] 樹脂(A)は、一般式(AⅠ)及び(ⅠⅠⅠ)以外の水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位を有することが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位は、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。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、ジアダマンチル基、ノルボルナン基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式(VⅠⅠa)～(VⅠⅠd)で表される部分構造が好ましい。

[0099] [化17]

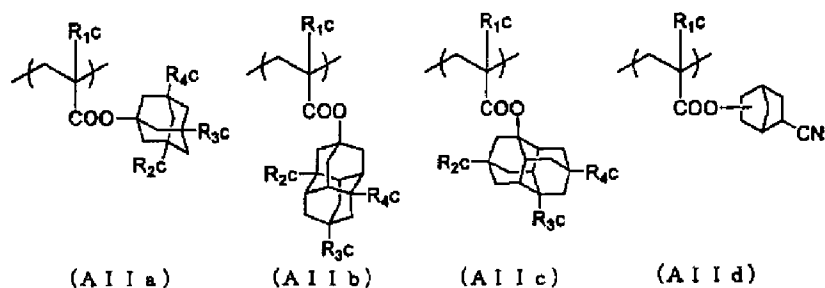


[0100] 一般式(VⅠⅠa)～(VⅠⅠc)に於いて、

$R_{2c} \sim R_{4c}$ は、各々独立に、水素原子、水酸基又はシアノ基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ の内の少なくとも1つは、水酸基又はシアノ基を表す。好ましくは、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ の内の1つ又は2つが、水酸基で、残りが水素原子である。一般式(VⅠⅠa)に於いて、更に好ましくは、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ の内の2つが、水酸基で、残りが水素原子である。

一般式 (V I I a) ~ (V I I d) で表される部分構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (A I I a) ~ (A I I d) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

[0101] [化18]



[0102] 一般式 (A I I a) ~ (A I I d) に於いて、

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

R_{2c} ~ R_{4c} は、一般式 (V I I a) ~ (V I I c) に於ける、R_{2c} ~ R_{4c} と同義である。

水酸基又はシアノ基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 ~ 40 mol % が好ましく、より好ましくは 5 ~ 30 mol %、更に好ましくは 10 ~ 25 mol % である。

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位的具体例としては、US 2012/0135348 A1 [0340] に開示された繰り返し単位を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。

[0103] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に用いられる樹脂 (A) は、極性基を有する繰り返し単位を有してもよい。極性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、 α 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り返し単位を有することがより好ましい。極性基を有する繰り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。極性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の

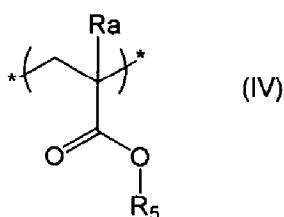
主鎖に直接極性基が結合している繰返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖に極性基が結合している繰返し単位、更には極性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましく、連結基は単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰返し単位である。

[0104] 極性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、0～20mol%が好ましく、より好ましくは3～15mol%、更に好ましくは5～10mol%である。

[0105] 極性基を有する繰返し単位的具体例としては、US2012/0135348 A1 [0344] に開示された繰返し単位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。

[0106] 本発明の樹脂（A）は、更に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有することができる。このような繰返し単位としては、一般式（IV）で表される繰返し単位が挙げられる。

[0107] [化19]



[0108] 上記一般式（IV）中、R₅は少なくとも一つの環状構造を有し、極性基を有さない炭化水素基を表す。

R_aは水素原子、アルキル基又は－CH₂－O－R_{a2}基を表す。式中、R_{a2}は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。R_a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。

R₅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は、たとえば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数3～12のシ

クロアルキル基、シクロヘキセニル基など炭素数3～12のシクロアルケニル基が挙げられる。好ましい単環式炭化水素基としては、炭素数3～7の単環式炭化水素基であり、より好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

[0109] 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、ビスクロオクタン環（ビスクロ[2.2.2]オクタン環、ビスクロ[3.2.1]オクタン環等）などの2環式炭化水素環及び、アダマンタン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、トリシクロ[4.3.1.1^{2,5}]ウンデカン環などの3環式炭化水素環などが挙げられる。

[0110] 好ましい架橋環式炭化水素環基として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビスクロオクタニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]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基としてノルボルニル基、アダマンチル基が挙げられる。

[0111] 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。

[0112] 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り返し単位を含有していても含有していなくてもよいが、含有する場合、この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、1～40モル%が好ましく、より好ましくは2～20モル%である。

[0113] 極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位の具体例としては、US2012/0135348 A1 [0354] に開示された繰り返し単位を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。

[0114] 本発明の組成物に用いられる樹脂(A)は、上記の繰り返し構造単位以外

に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有することができる。

[0115] このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0116] これにより、本発明の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、極性基選択）、(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。

[0117] 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。

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。

[0118] 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レジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

[0119] 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)は実質的には芳香族基を有さないことが好ましい。より具体的には、樹脂(A)の全繰り返し単位中、芳香族基を有する繰り返し単位が全体の5モル%以下であることが好ましく、3モル%以下であることがより好ましく、理想的には0モル%、すなわち芳香族基を有する繰り返し単位を有さないことが更に好ましい。また、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。

[0120] なお、樹脂(A)は、後述する疎水性樹脂との相溶性の観点から、フッ素原子及び珪素原子を含有しないことが好ましい。

[0121] 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50mol%以下であることが好ましい。また、酸分解性基を有する（メタ）アクリレート系繰返し単位20～50mol%、ラクトン基を有する（メタ）アクリレート系繰返し単位20～50mol%、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（メタ）アクリレート系繰返し単位5～30mol%、更にその他の（メタ）アクリレート系繰返し単位を0～20mol%含む共重合ポリマーも好ましい。

[0122] 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）合成することができる。具体的には、US2012/0164573 A1 [0126]～[0128]に開示されている合成法を利用できる。

[0123] 本発明の樹脂（A）の重量平均分子量（M_w）は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000～200,000であり、より好ましくは2,000～20,000、更により好ましくは3,000～15,000、特に好ましくは3,000～11,000である。重量平均分子量を、1,000～200,000とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、且つ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化したりすることを防ぐことができる。

分散度（分子量分布）（M_w/M_n）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、且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。詳細には、樹脂（A）の重量平均分子量（M_w）

及び数平均分子量 (M_n) は、例えば、HLC-8120 (東ソー (株) 製) を用い、カラムとしてTSK gel Multipore HXL-M (東ソー (株) 製、7.8 mm ID × 30.0 cm) を、溶離液としてTHF (テトラヒドロフラン) を用いることによって求めることができる。

[0124] 本発明において樹脂 (A) の組成物全体中の含有率は、全固形分中30～99質量%が好ましく、より好ましくは55～95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。

[0125] [3] 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (B)

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (B) (以下、「酸発生剤」又は「化合物 (B)」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。

[0126] 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。

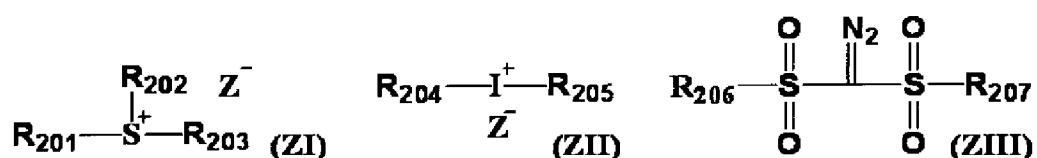
[0127] 酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそ

これらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

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ることができる。

[0128] 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ることができる。

[0129] [化20]



[0130] 上記一般式 (Z I) において、

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

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

また、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ 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。 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ 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）を挙げるることができる。

Z^- は、非求核性アニオンを表す。

Z^- 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ることができる。

[0131] 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。

[0132] スルホン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族スルホン酸アニオン、芳香

族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

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

[0133] 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、

[0134] 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。

[0135] 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。

[0136] 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、 PF_6^- ）、フッ素化硼素（例えば、 BF_4^- ）、フッ素化アンチモン等（例えば、 SbF_6^- ）を挙げることができる。

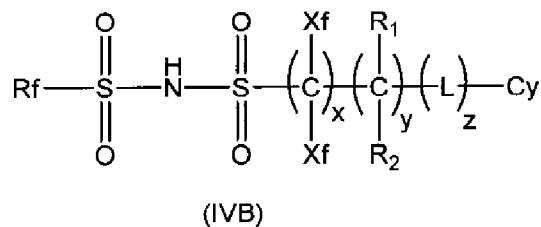
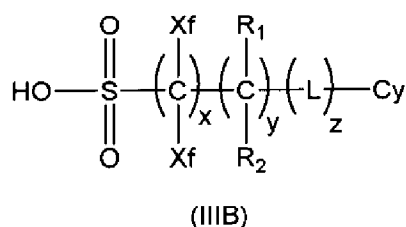
[0137] Z^- の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくとも α 位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくは炭素数4～8のパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3,5-ビス（トリフロロメチル）ベンゼンスルホン酸アニオンである。

[0138] 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（IIB）又は（IVB）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（IIB）又は（IVB）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

たものにてできる。

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

[0139] [化21]



[0140] 上記一般式中、

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

R₁ 及び R₂ は、各々独立に、水素原子、又は、アルキル基を表す。

L は、各々独立に、2 価の連結基を表す。

Cy は、環状の有機基を表す。

Rf は、フッ素原子を含んだ基を表す。

x は、1 ～ 20 の整数を表す。

y は、0 ～ 10 の整数を表す。

z は、0 ～ 10 の整数を表す。

[0141] 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。X f は、フッ素原子又は CF₃ であることがより好ましい。特に、双方の X f がフッ素原子であることが好ましい。

[0142] R₁ 及び R₂ は、各々独立に、水素原子、又は、アルキル基である。

R_1 及び R_2 としてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、炭素数 1 ~ 4 のものが好ましい。 R_1 及び R_2 は、好ましくは水素原子である。

[0143] L は、2 価の連結基を表す。この 2 価の連結基としては、例えば、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、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、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-COO-$ アルキレン基、 $-OCO-$ アルキレン基、 $-CONH-$ アルキレン基又は $-NHCO-$ アルキレン基が好ましく、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-COO-$ アルキレン基又は $-OCO-$ アルキレン基がより好ましい。

[0144] Cy は、環状の有機基を表す。環状の有機基としては、例えば、脂環基、アリール基、及び複素環基が挙げられる。

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。

[0145] 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。

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

[0146] 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。

[0147] x は1～8が好ましく、中でも1～4が好ましく、1が特に好ましい。 y は0～4が好ましく、0がより好ましい。 z は0～8が好ましく、0～4がより好ましく、1であることが更に好ましい。

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

[0148] 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_fが少なくとも1つのフッ素原子を有するシクロアルキル基又は少なくとも1つのフッ素原子を有するアリール基である場合、フッ素原子を含んだ他の置換基としては、例えば、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基が挙げられる。

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

[0149] R_fにより表される少なくとも1つのフッ素原子を有するアルキル基としては、例えば、X_fにより表される少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基として先に説明したのと同様のものが挙げられる。R_fにより表される少なくとも1つのフッ素原子を有するシクロアルキル基としては、例えば、パーフルオロシクロペンチル基、及びパーフルオロシクロヘキシル基が挙げられる。R_fにより表される少なくとも1つのフッ素原子を有するアリール基としては、例えば、パーフルオロフェニル基が挙げられる。

[0150] 上記一般式(ⅠⅠⅠB)又は(ⅠVB)中、特に好ましい態様は、xが1、2つのX_fがフッ素原子、yが0～4、全てのR₁およびR₂が水素原子で、zが1である態様である。このような態様は、フッ素原子が少なく、レジスト膜形成時に表面に偏在しにくく、レジスト膜中に均一に分散しやすい。

[0151] R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃により表される有機基としては、例えば、後述する化合物(ZⅠ-1)、(ZⅠ-2)、(ZⅠ-3)及び(ZⅠ-4)における対応する基を挙げるすることができる。

なお、一般式(ZⅠ)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(ZⅠ)で表される化合物のR₂₀₁～R₂₀₃の少なくとも1つが、一般式(ZⅠ)で表されるもうひとつの化合物のR₂₀₁～R₂₀₃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。

[0152] 更に好ましい(ZⅠ)成分として、以下に説明する化合物(ZⅠ-1)、

(Z I - 2)、及び (Z I - 3) 及び (Z I - 4) を挙げることができる。

[0153] 先ず、化合物 (Z I - 1) について説明する。

化合物 (Z I - 1) は、上記一般式 (Z I) 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。

[0154] 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。

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。

[0155] 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。

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、*t*-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。

[0156] $R_{201} \sim R_{203}$ 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。

[0157] 次に、化合物（Z I - 2）について説明する。

化合物（Z I - 2）は、式（Z I）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。

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

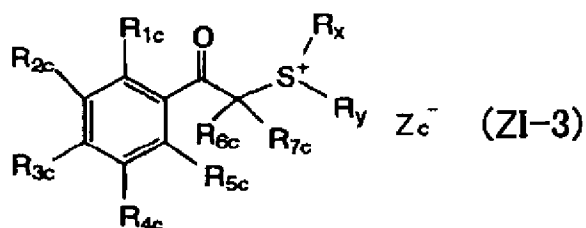
[0158] $R_{201} \sim R_{203}$ のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数3～10のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基）を挙げることができる。

[0159] $R_{201} \sim R_{203}$ 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。

[0160] 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。

[0161] [化22]



[0162] 一般式（Z I - 3）中、

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

[0163] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

[0164] 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。

[0165] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

Zc^- 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。

[0166] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基の具体例と同様である。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基の具体例と同様である。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 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、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのシクロアルキル基の具体例と同様である。

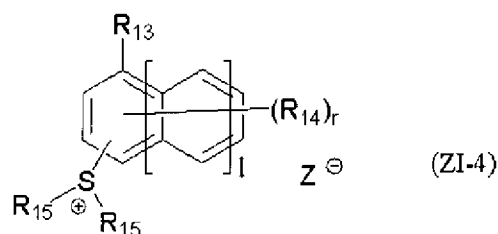
$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリールオキシ基及びアリールチオ基におけるアリール基の具体例は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリール基の具体例と同様である。

[0167] 本発明における化合物（Z I-2）又は（Z I-3）におけるカチオンとしては、米国特許出願公開第2012/0076996号明細書の段落[0036]以降に記載のカチオンを挙げることができる。

[0168] 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。

[0169] [化23]



[0170] 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、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。 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。これらの基は置換基を有してもよい。2個の R_{15} が互いに結合して環を形成してもよい。2個の R_{15} が互いに結合して環を形成するとき、環骨格内に、酸素原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでも良い。一態様において、2個の R_{15} がアルキレン基であり、互いに結合して環構造を形成することが好ましい。

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。

[0171] 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 -ブチル基等がより好ましい。

[0172] 本発明における一般式 $(Z\ I-4)$ で表される化合物のカチオンとしては、特開2010-256842号公報の段落[0121]、[0123]、[0124]、及び、特開2011-76056号公報の段落[0127]、[0129]、[0130]等に記載のカチオンを挙げることができる。

[0173] 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。

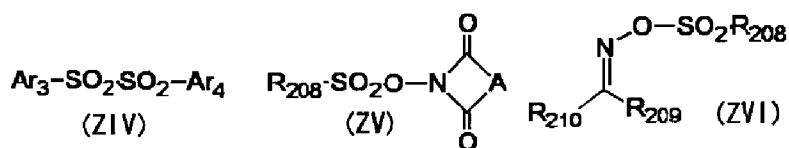
$R_{204} \sim R_{207}$ におけるアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数3～10のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基）を挙げることができる。

[0174] $R_{204} \sim R_{207}$ 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。

[0175] 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。

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。

[0176] [化24]



[0177] 一般式（Z I V）～（Z V I）中、

Ar_3 及び Ar_4 は、各々独立に、アリール基を表す。

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

Aは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

[0178] Ar_3 、 Ar_4 、 R_{208} 、 R_{209} 及び R_{210} のアリール基の具体例としては、上記一般式（Z I - 1）における R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としてのアリール

基の具体例と同様のものを挙げるができる。

R_{208} 、 R_{209} 及び R_{210} のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例としては、それぞれ、上記一般式（Z1-2）における R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としてのアルキル基及びシクロアルキル基の具体例と同様のものを挙げることができる。

[0179] 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、それぞれ挙げるができる。

[0180] 酸発生剤の中で、特に好ましい例としては、US2012/0207978A1 [0143] に例示された化合物を挙げることができる。

[0181] 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で使用することができる。

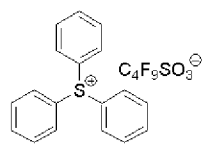
[0182] 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物の組成物中の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、0.1～30質量%が好ましく、より好ましくは0.5～25質量%、更に好ましくは3～20質量%、特に好ましくは3～15質量%である。

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（複数種存在する場合はその合計）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、8～30質量%がより好ましく、9～30質量%が更に好ましく、9～25質量%が特に好ましい。

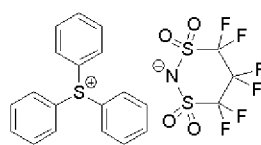
[0183] 酸発生剤の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

い。

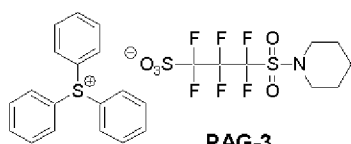
[0184] [化25]



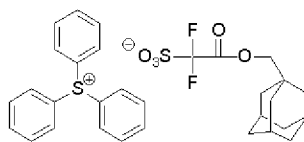
PAG-1



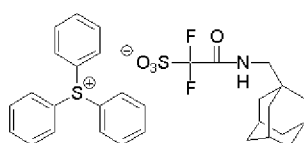
PAG-2



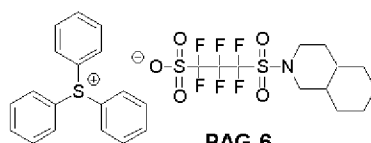
PAG-3



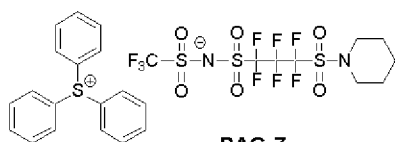
PAG-4



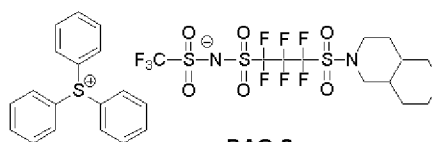
PAG-5



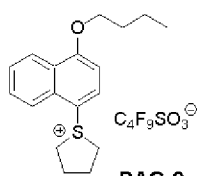
PAG-6



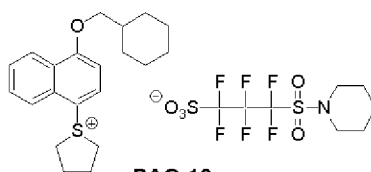
PAG-7



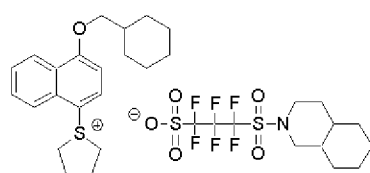
PAG-8



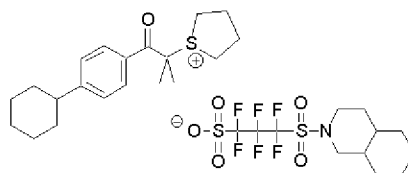
PAG-9



PAG-10



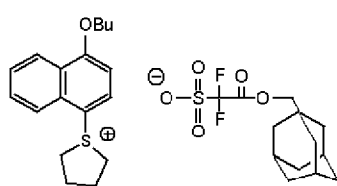
PAG-11



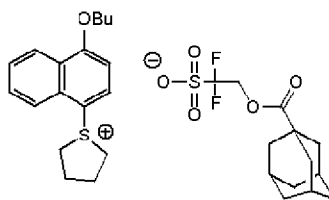
PAG-12

[0185]

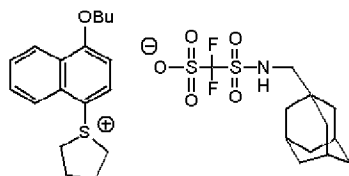
[化26]



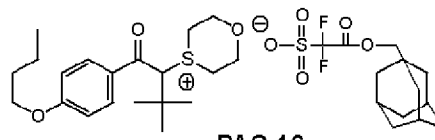
PAG-13



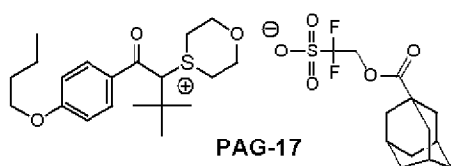
PAG-14



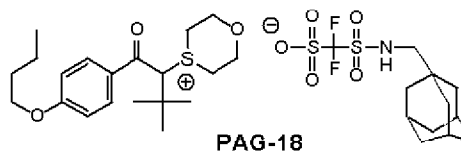
PAG-15



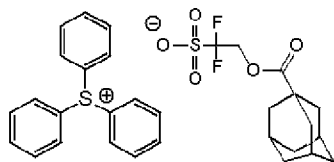
PAG-16



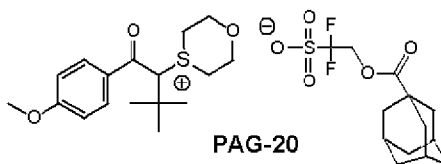
PAG-17



PAG-18



PAG-19



PAG-20

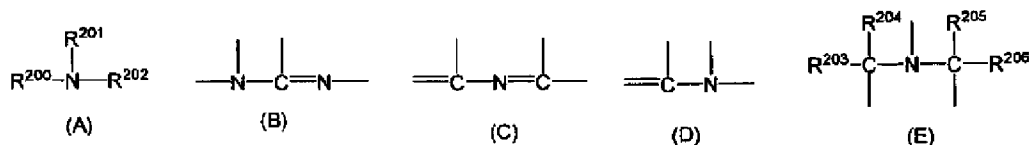
[0186]〔4〕酸拡散制御剤（C）

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、酸拡散制御剤を含有することが好ましい。酸拡散制御剤は、露光時に酸発生剤等から発生する酸をトラップし、余分な発生酸による、未露光部における酸分解性樹脂の反応を抑制するクエンチャーとして作用するものである。酸拡散制御剤としては、（i）塩基性化合物、（ii）窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物、（iii）活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物、又は、（iv）酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩、などを使用することができる。

[0187]（i）塩基性化合物としては、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。

[0188]

[化27]



[0189] 一般式 (A) 及び (E) 中、

R²⁰⁰、R²⁰¹及びR²⁰²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、R²⁰¹とR²⁰²は、互いに結合して環を形成してもよい。

R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵及びR²⁰⁶は、同一でも異なってもよく、炭素数1～20個のアルキル基を表す。

[0190] 上記アルキル基について、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) 及び (E) 中のアルキル基は、無置換であることがより好ましい。

[0191] 好ましい化合物として、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、更に好ましい化合物として、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。

[0192] 好ましい化合物の具体例としては、US 2012/0219913 A1

[0379] に例示された化合物を挙げることができる。

[0193] 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。

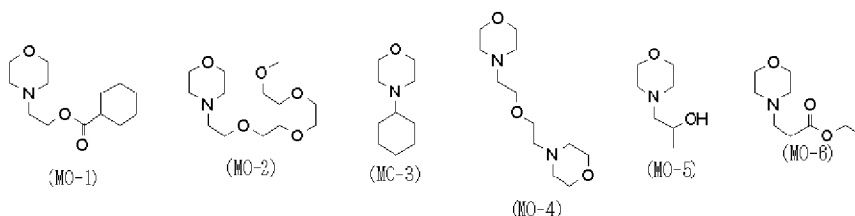
[0194] アミン化合物は、1級、2級、3級のアミン化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアミン化合物が好ましい。アミン化合物は、3級アミン化合物であることがより好ましい。アミン化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9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オキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）若しくはオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ）若しくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、更に好ましくはオキシエチレン基である。

[0195] アンモニウム塩化合物は、1級、2級、3級又は4級のアンモニウム塩化合物を使用することができ、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アンモニウム塩化合物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、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（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。アンモニウム塩化合物は、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オキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）若しくはオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ）若しくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、更に好ましくはオキシエチレン基である。

[0196] アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、フォスフェート等が挙げられるが、中でもハロゲン原子、スルホネートが好ましい。

また、下記化合物も塩基性化合物として好ましい。

[0197] [化28]



[0198] 塩基性化合物としては、上述した化合物のほかに、特開2011-22560号公報〔0180〕～〔0225〕、特開2012-137735号公報〔0218〕～〔0219〕、国際公開パンフレットWO2011/158687A1〔0416〕～〔0438〕に記載されている化合物等を使用することもできる。

これらの塩基性化合物は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0199] 本発明の組成物は、塩基性化合物を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、塩基性化合物の含有率は、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。

酸発生剤と塩基性化合物の組成物中の使用割合は、酸発生剤／塩基性化合物（モル比）＝2.5～300であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が2.5以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時によるレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から300以下が好ましい。酸発生剤／塩基性化合物（モル比）は、より好ましくは5.0～200、更に好ましくは7.0～150である。

[0200] (ii) 窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（以下、「化合物（C）」ともいう。）は、酸の作用により脱離する基を

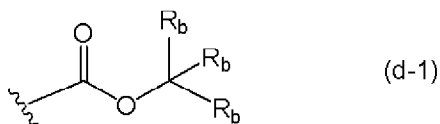
窒素原子上に有するアミン誘導体であることが好ましい。

酸の作用により脱離する基として、アセタール基、カルボネート基、カルバメート基、３級エステル基、３級水酸基、ヘミアミナルエーテル基が好ましく、カルバメート基、ヘミアミナルエーテル基であることが特に好ましい。

化合物（Ｃ）の分子量は、１００～１０００が好ましく、１００～７００がより好ましく、１００～５００が特に好ましい。

[0201] 化合物（Ｃ）は、窒素原子上に保護基を有するカルバメート基を有しても良い。カルバメート基を構成する保護基としては、下記一般式（ｄ－１）で表すことができる。

[0202] [化29]



[0203] 一般式（ｄ－１）において、

R bは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数１～１０）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～３０）、アリール基（好ましくは炭素数３～３０）、アラルキル基（好ましくは炭素数１～１０）、又はアルコキシアルキル基（好ましくは炭素数１～１０）を表す。R bは相互に連結して環を形成していてもよい。

R bが示すアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は、ヒドロキシ基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。R bが示すアルコキシアルキル基についても同様である。

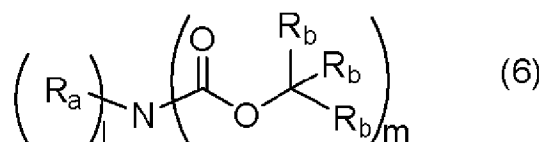
[0204] R bとして好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。より好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基である。

[0205] ２つのR bが相互に連結して形成する環としては、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等が挙げられる。

[0206] 一般式 (d-1) で表される基の具体的な構造としては、US 2012/0135348 A1 [0466] に開示された構造を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

[0207] 化合物 (C) は、下記一般式 (6) で表される構造を有するものであることが特に好ましい。

[0208] [化30]



[0209] 一般式 (6) において、 R_a は、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。 l が 2 のとき、2 つの R_a は同じでも異なってもよく、2 つの R_a は相互に連結して式中の窒素原子と共に複素環を形成していてもよい。該複素環には式中の窒素原子以外のヘテロ原子を含んでいてもよい。

R_b は、一般式 (d-1) における R_b と同義であり、好ましい例も同様である。

l は 0 ~ 2 の整数を表し、 m は 1 ~ 3 の整数を表し、 $l + m = 3$ を満たす。

[0210] 一般式 (6) において、 R_a としてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は、 R_b としてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基が置換されていてもよい基として前述した基と同様な基で置換されていてもよい。

[0211] R_a のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基（これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、上記基で置換されていてもよい）の具体例としては、 R_b について前述した具体例と同様な基が挙げられる。

[0212] 本発明における特に好ましい化合物 (C) の具体例としては、US 2012/0135348 A1 [0475] に開示された化合物を挙げるこ

ができるが、これに限定されるものではない。

[0213] 一般式(6)で表される化合物は、特開2007-298569号公報、特開2009-199021号公報などにに基づき合成することができる。

本発明において、酸の作用により脱離する基を窒素原子上に有する低分子化合物(C)は、一種単独でも又は2種以上を混合しても使用することができる。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物における化合物(C)の含有量は、組成物の全固形分を基準として、0.001~20質量%であることが好ましく、より好ましくは0.001~10質量%、更に好ましくは0.01~5質量%である。

[0214] (iii) 活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物(以下、「化合物(PA)」ともいう。)は、プロトンアクセプター性官能基を有し、且つ、活性光線又は放射線の照射により分解して、プロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化する化合物である。

[0215] プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基或いは電子を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基や、 π 共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基を意味する。 π 共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0216] [化31]



[0217] プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル、アザクラウンエーテル、1~3級アミン、ピリジン、イミダゾール、ピラジン構造などを挙げることができる。

[0218] 化合物(PA)は、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンア

クセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する。ここでプロトンアクセプター性の低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性への変化とは、プロトンアクセプター性官能基にプロトンが付加することに起因するプロトンアクセプター性の変化であり、具体的には、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物（PA）とプロトンからプロトン付加体が生成する時、その化学平衡に於ける平衡定数が減少することを意味する。

[0219] プロトンアクセプター性は、pH測定を行うことによって確認することができる。

[0220] 本発明においては、活性光線又は放射線の照射により化合物（PA）が分解して発生する化合物の酸解離定数 pK_a が、 $pK_a < -1$ を満たすことが好ましく、より好ましくは $-1.3 < pK_a < -1$ であり、更に好ましくは $-1.3 < pK_a < -3$ である。

[0221] 本発明に於いて、酸解離定数 pK_a とは、水溶液中での酸解離定数 pK_a のことを表し、例えば、化学便覧（I I）（改訂4版、1993年、日本化学会編、丸善株式会社）に記載のものであり、この値が低いほど酸強度が大きいことを示している。水溶液中での酸解離定数 pK_a は、具体的には、無限希釈水溶液を用い、25℃での酸解離定数を測定することにより実測することができ、また、下記ソフトウェアパッケージ1を用いて、ハメットの置換基定数および公知文献値のデータベースに基づいた値を、計算により求めることもできる。本明細書中に記載した pK_a の値は、全て、このソフトウェアパッケージを用いて計算により求めた値を示している。

[0222] ソフトウェアパッケージ1： Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris (1994-2007 ACD/Labs)。

[0223] 化合物（PA）は、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する上記プロトン付加体として、例えば、下記一般式（PA-1）で表される化

物を発生する。一般式 (PA-1) で表される化合物は、プロトンアクセプター性官能基とともに酸性基を有することにより、化合物 (PA) に比べてプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物である。

[0224] [化32]



[0225] 一般式 (PA-1) 中、

Qは、 $-SO_3H$ 、 $-CO_2H$ 、又は $-W_1NHW_2R_f$ を表す。ここで、 R_f は、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（好ましくは炭素数6～30）を表し、 W_1 及び W_2 は、各々独立に、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ を表す。

Aは、単結合又は2価の連結基を表す。

Xは、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ を表す。

nは、0又は1を表す。

Bは、単結合、酸素原子、又は $-N(R_x)R_y-$ を表す。ここで、 R_x は水素原子又は1価の有機基を表し、 R_y は単結合又は2価の有機基を表す。 R_x は、 R_y と結合して環を形成していてもよく、Rと結合して環を形成していてもよい。

Rは、プロトンアクセプター性官能基を有する1価の有機基を表す。

[0226] 一般式 (PA-1) について更に詳細に説明する。

Aにおける2価の連結基としては、好ましくは炭素数2～12の2価の連結基であり、例えば、アルキレン基、フェニレン基等が挙げられる。より好ましくは少なくとも1つのフッ素原子を有するアルキレン基であり、好ましい炭素数は2～6、より好ましくは炭素数2～4である。アルキレン鎖中に酸素原子、硫黄原子などの連結基を有していてもよい。アルキレン基は、特に水素原子数の30～100%がフッ素原子で置換されたアルキレン基が好ましく、Q部位と結合した炭素原子がフッ素原子を有することがより好まし

い。更にはパーフルオロアルキレン基が好ましく、パーフロロエチレン基、パーフロロプロピレン基、パーフロロブチレン基がより好ましい。

[0227] R_x における1価の有機基としては、好ましくは炭素数1～30の有機基であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げることができる。これら基は更に置換基を有していてもよい。

[0228] R_x におけるアルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1～20の直鎖及び分岐アルキル基であり、アルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有していてもよい。

[0229] R_x におけるシクロアルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数3～20の単環シクロアルキル基又は多環シクロアルキル基であり、環内に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有していてもよい。

[0230] R_x におけるアリール基としては、置換基を有してもよく、好ましくは炭素数6～14のものが挙げられ、例えば、フェニル基及びナフチル基等が挙げられる。

[0231] R_x におけるアラルキル基としては、置換基を有してもよく、好ましくは炭素数7～20のものが挙げられ、例えば、ベンジル基及びフェネチル基等が挙げられる。

[0232] R_x におけるアルケニル基は、置換基を有してもよく、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このアルケニル基の炭素数は、3～20であることが好ましい。このようなアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基及びスチリル基等が挙げられる。

[0233] R_x が更に置換基を有する場合の置換基としては、例えばハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ヒドラジノ基及び、ヘテロ環基などが挙

げられる。

[0234] R_y における2価の有機基としては、好ましくはアルキレン基を挙げることができる。

R_x と R_y が互いに結合して形成してもよい環構造としては、窒素原子を含む5～10員の環、特に好ましくは6員の環が挙げられる。

[0235] R におけるプロトンアクセプター性官能基とは、上記の通りであり、アザクラウンエーテル、1～3級アミン、ピリジンやイミダゾールといった窒素を含む複素環式芳香族構造などを有する基が挙げられる。

[0236] このような構造を有する有機基として、好ましい炭素数は4～30の有機基であり、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げることができる。

[0237] R におけるプロトンアクセプター性官能基又はアンモニウム基を含むアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基に於けるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基は、 R_x として挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基と同様のものである。

[0238] B が $-N(R_x)R_y-$ の時、 R と R_x が互いに結合して環を形成していることが好ましい。環構造を形成することによって、安定性が向上し、これを用いた組成物の保存安定性が向上する。環を形成する炭素数は4～20が好ましく、単環式でも多環式でもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでいてもよい。

[0239] 単環式構造としては、窒素原子を含む4員環、5員環、6員環、7員環、8員環等を挙げることができる。多環式構造としては、2又は3以上の単環式構造の組み合わせから成る構造を挙げることができる。

[0240] Q により表される $-W_1NHW_2R_f$ における R_f として、好ましくは炭素数1～6のフッ素原子を有してもよいアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である。また、 W_1 及び W_2 としては、少なくとも一方が $-SO_2-$ であることが好ましく、より好ましくは W_1 及び W_2

の両方が $-\text{SO}_2-$ である場合である。

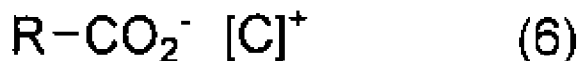
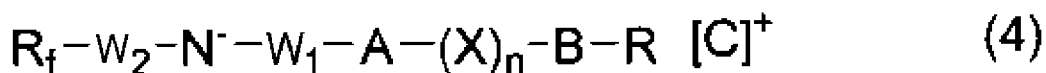
Qは、酸基の親水性の観点から、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 又は $-\text{CO}_2\text{H}$ であることが特に好ましい。

一般式(PA-1)で表される化合物の内、Q部位がスルホン酸である化合物は、一般的なスルホンアミド化反応を用いることで合成できる。例えば、ビススルホニルハライド化合物の一方のスルホニルハライド部を選択的にアミン化合物と反応させて、スルホンアミド結合を形成した後、もう一方のスルホニルハライド部分を加水分解する方法、あるいは環状スルホン酸無水物をアミン化合物と反応させ開環させる方法により得ることができる。

[0241] 化合物(PA)は、イオン性化合物であることが好ましい。プロトンアクセプター性官能基はアニオン部、カチオン部のいずれに含まれていてもよいが、アニオン部位に含まれていることが好ましい。

化合物(PA)として、好ましくは下記一般式(4)～(6)で表される化合物が挙げられる。

[0242] [化33]



[0243] 一般式(4)～(6)において、A、X、n、B、R、 R_f 、 W_1 及び W_2 は、一般式(PA-1)における各々と同義である。

C^+ はカウンターカチオンを示す。

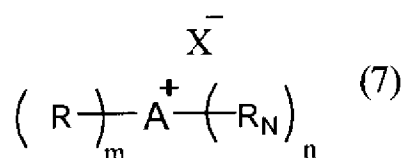
カウンターカチオンとしては、オニウムカチオンが好ましい。より詳しくは、後述の酸発生剤)における一般式(ZI)における S^+ (R_{201})(R_{202})(R_{203})として説明されているスルホニウムカチオン、一般式(ZII)における I^+ (R_{204})(R_{205})として説明されているヨードニウムカチ

オンが好ましい例として挙げられる。

化合物（PA）の具体例としては、US 2011/0269072 A1 [0280]に例示された化合物を挙げることが出来る。

[0244] また、本発明においては、一般式（PA-1）で表される化合物を発生する化合物以外の化合物（PA）も適宜選択可能である。例えば、イオン性化合物であって、カチオン部にプロトンアクセプター部位を有する化合物を用いてもよい。より具体的には、下記一般式（7）で表される化合物などが挙げられる。

[0245] [化34]



[0246] 式中、Aは硫黄原子又はヨウ素原子を表す。

mは1又は2を表し、nは1又は2を表す。但し、Aが硫黄原子の時、m + n = 3、Aがヨウ素原子の時、m + n = 2である。

Rは、アリール基を表す。

R_Nは、プロトンアクセプター性官能基で置換されたアリール基を表す。

X⁻は、対アニオンを表す。

X⁻の具体例としては、前述した酸発生剤のアニオンと同様のものを挙げることができる。

RおよびR_Nのアリール基の具体例としては、フェニル基が好ましく挙げられる。

[0247] R_Nが有するプロトンアクセプター性官能基の具体例としては、前述の式（PA-1）で説明したプロトンアクセプター性官能基と同様である。

以下に、カチオン部にプロトンアクセプター部位を有するイオン性化合物の具体例としては、US 2011/0269072 A1 [0291]に例示された化合物を挙げることが出来る。

[0248] なお、このような化合物は、例えば、特開2007-230913号公報

及び特開 2009-122623 号公報などに記載の方法を参考にして合成できる。

[0249] 化合物 (PA) は、1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以上を組み合わせて用いてもよい。

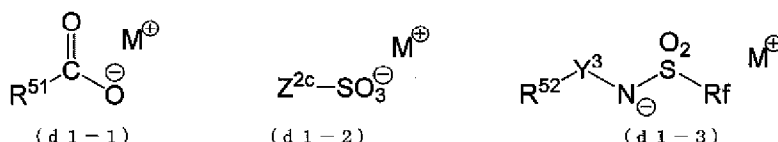
化合物 (PA) の含有量は、組成物の全固形分を基準として、0.1～10 質量%が好ましく、1～8 質量%がより好ましい。

[0250] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物では、酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩を酸拡散制御剤として使用することができる。

酸発生剤と、酸発生剤から生じた酸に対して相対的に弱酸である酸を発生するオニウム塩を混合して用いた場合、活性光線性又は放射線の照射により酸発生剤から生じた酸が未反応の弱酸アニオンを有するオニウム塩と衝突すると、塩交換により弱酸を放出して強酸アニオンを有するオニウム塩を生じる。この過程で強酸がより触媒能の低い弱酸に交換されるため、見かけ上、酸が失活して酸拡散の制御を行うことができる。

[0251] (iv) 酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩としては、下記一般式 (d1-1)～(d1-3) で表される化合物であることが好ましい。

[0252] [化35]



[0253] 式中、 R^{51} は置換基を有していてもよい炭化水素基であり、 Z^{2+} は置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基（ただし、Sに隣接する炭素にはフッ素原子は置換されていないものとする）であり、 R^{52} は有機基であり、 Y^3 は直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキレン基またはアリーレン基であり、 Rf はフッ素原子を含む炭化水素基であり、 M^+ はそれぞれ独立に、スルホニウム又はヨードニウムカチオンである。

[0254] M^+ として表されるスルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンの好ま

しい例としては、酸発生剤（Z 1）で例示したスルホニウムカチオン及び（Z 1 1）で例示したヨードニウムカチオンを挙げることができる。

[0255] 一般式（d 1-1）で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開2012-242799号公報の段落〔0198〕に例示された構造を挙げることが出来る。

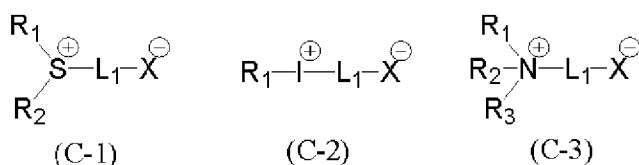
一般式（d 1-2）で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開2012-242799号公報の段落〔0201〕に例示された構造を挙げることが出来る。

一般式（d 1-3）で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開2012-242799号公報の段落〔0209〕及び〔0210〕に例示された構造を挙げることが出来る。

[0256] 酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩は、（C）カチオン部位とアニオン部位を同一分子内に有し、かつ、該カチオン部位とアニオン部位が共有結合により連結している化合物（以下、「化合物（C）」ともいう。）であってもよい。

[0257] 化合物（C）としては、下記一般式（C-1）～（C-3）のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

[0258] [化36]



[0259] 一般式（C-1）～（C-3）中、

R_1 、 R_2 、 R_3 は、炭素数1以上の置換基を表す。

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

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

=O) - を有する 1 価の置換基を表す。

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 L_1 は互いに結合して環構造を形成しても良い。また、(C-3) において、 $R_1 \sim R_3$ のうち 2 つを合わせて、N 原子と 2 重結合を形成しても良い。

[0260] $R_1 \sim R_3$ における炭素数 1 以上の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、シクロアルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基などが挙げられる。好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。

[0261] 2 価の連結基としての L_1 は、直鎖若しくは分岐鎖状アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、及びこれらの 2 種以上を組み合わせる基等が挙げられる。 L_1 は、より好ましくは、アルキレン基、アリーレン基、エーテル結合、エステル結合、及びこれらの 2 種以上を組み合わせる基である。

[0262] 一般式 (C-1) で表される化合物の好ましい例としては、特開 2013-6827 号公報の段落 [0037] ~ [0039] 及び特開 2013-8020 号公報の段落 [0027] ~ [0029] に例示された化合物を挙げることが出来る。

[0263] 一般式 (C-2) で表される化合物の好ましい例としては、特開 2012-189977 号公報の段落 [0012] ~ [0013] に例示された化合物を挙げることが出来る。

[0264] 一般式 (C-3) で表される化合物の好ましい例としては、特開 2012-252124 号公報の段落 [0029] ~ [0031] に例示された化合物を挙げることが出来る。

[0265] 酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩の含有量は、組成物の固形分基準で、0.5 ~ 10.0 質量%であることが好ましく、0.5 ~ 8.0

質量%であることがより好ましく、1.0～8.0質量%であることがさらに好ましい。

[0266]〔5〕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）は樹脂（A）とは異なることが好ましい。

疎水性樹脂（D）を含有することにより、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、液浸液追随性を向上させることができる。

[0267] 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。

[0268] 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 H₃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さらに好ましい。

[0269] 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。

[0270] 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。

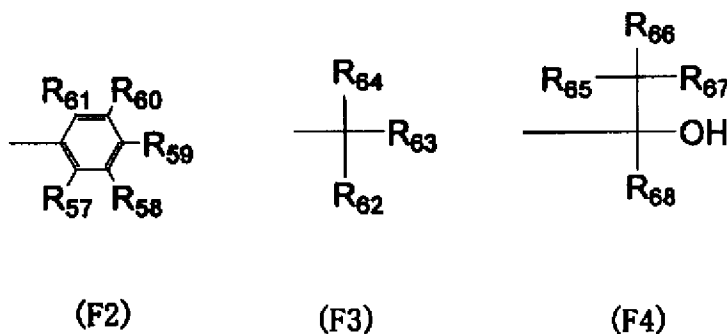
フッ素原子を有するアルキル基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～4）は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐アルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

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。

[0271] 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。

[0272] [化37]



[0273] 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、 $R_{57} \sim R_{61}$ の少なくとも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。R₆₂とR₆₃は、互いに連結して環を形成してもよい。

[0274] 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。

[0275] 一般式 (F 3) で表される基の具体例としては、US 2012/0251948 A1 [0500] に例示されたものを挙げる事が出来る。

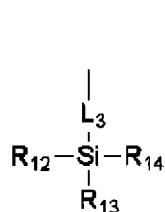
[0276] 一般式 (F 4) で表される基の具体例としては、例えば、-C(CF₃)₂OH、-C(C₂F₅)₂OH、-C(CF₃)(CH₃)OH、-CH(CF₃)OH等が挙げられ、-C(CF₃)₂OHが好ましい。

[0277] 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。

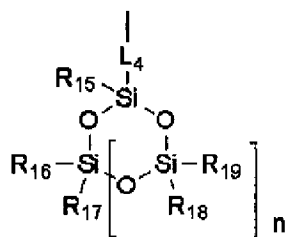
[0278] 疎水性樹脂 (D) は、珪素原子を含有してもよい。珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造 (好ましくはトリアルキルシリル基)、又は環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

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。

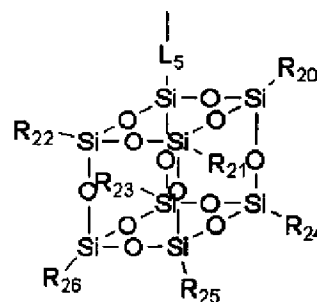
[0279] [化38]



(CS-1)



(CS-2)



(CS-3)

[0280] 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。

[0281] フッ素原子又は珪素原子を有する繰返し単位の例としては、US 2012/0251948 A1 [0519] に例示されたものを挙げることが出来る。

[0282] 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、樹脂 (D) 中の側鎖部分が有する CH_3 部分構造（以下、単に「側鎖 CH_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 CH_3 部分構造が包含されるものとする。

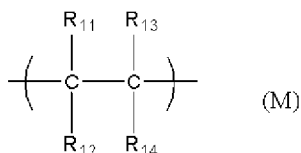
一方、樹脂 (D) の主鎖に直接結合しているメチル基（例えば、メタクリル酸構造を有する繰返し単位の α -メチル基）は、主鎖の影響により樹脂 (D) の表面偏在化への寄与が小さいため、本発明における CH_3 部分構造に包含されないものとする。

[0283] 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返し単位を含む場合であって、 $R_{11} \sim R_{14}$ が CH_3 「そのもの」である場合、その CH_3 は、本発明における側鎖部分が有する CH_3 部分構造には包含されない。

一方、C-C 主鎖から何らかの原子を介して存在する CH_3 部分構造は、本

発明における CH_3 部分構造に該当するものとする。例えば、 R_{11} がエチル基 (CH_2CH_3) である場合、本発明における CH_3 部分構造を「1つ」有するものとする。

[0284] [化39]



[0285] 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。

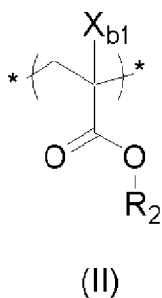
側鎖部分の $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ としては、水素原子、1価の有機基などが挙げられる。

$\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ 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。

[0286] 疎水性樹脂 (D) は、側鎖部分に 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。

[0287] 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。

[0288] [化40]



[0289] 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 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、樹脂 (A) において説明した“酸分解性基”を有さない有機基であることが好ましい。

[0290] 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。

[0291] R_2 としては、1 つ以上の 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。

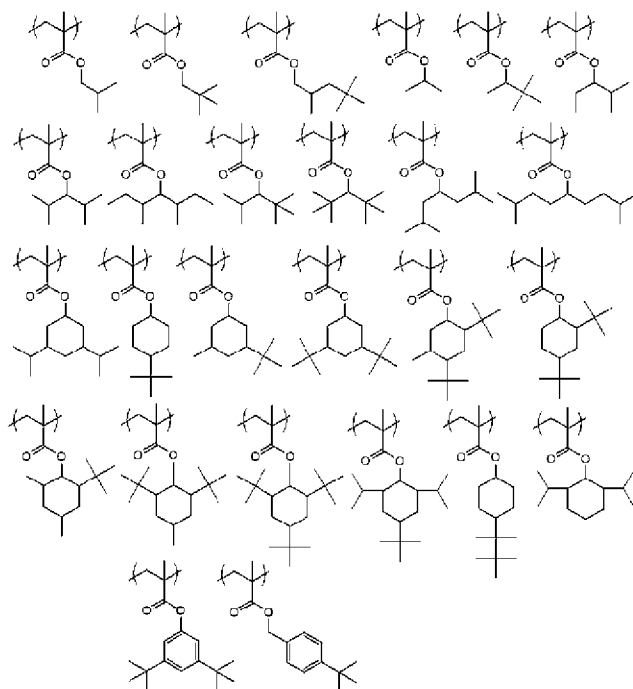
R_2 は、1 つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基又はアルキル置換シクロアルキル基が好ましい。

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。

[0292] 一般式 (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。尚、本発明はこれに限定されるものではない。

[0293]

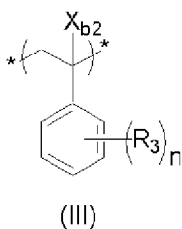
[化41]



[0294] 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。

[0295] 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。

[0296] [化42]



[0297] 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。

[0298] 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。

[0299] 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、樹脂（A）において説明した“酸分解性基”を有さない有機基であることが好ましい。

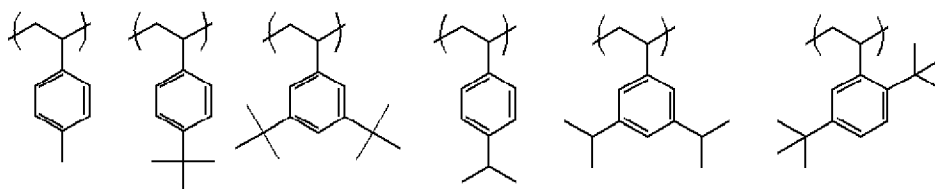
[0300] R_3 としては、1つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基が挙げられる。

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。

[0301] 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。

[0302] 一般式（ⅠⅠⅠ）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。尚、本発明はこれに限定されるものではない。

[0303] [化43]



[0304] 一般式（ⅠⅠⅠ）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。

[0305] 樹脂（D）が、側鎖部分に CH_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（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位、及び、一般式（ⅠⅠⅠ）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。この含有量は、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。

[0306] 樹脂（D）が、一般式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位、及び、一般式（ⅠⅠⅠ）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。

[0307] 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 CH_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

[0308] 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基）、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。

[0309] 酸基（x）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

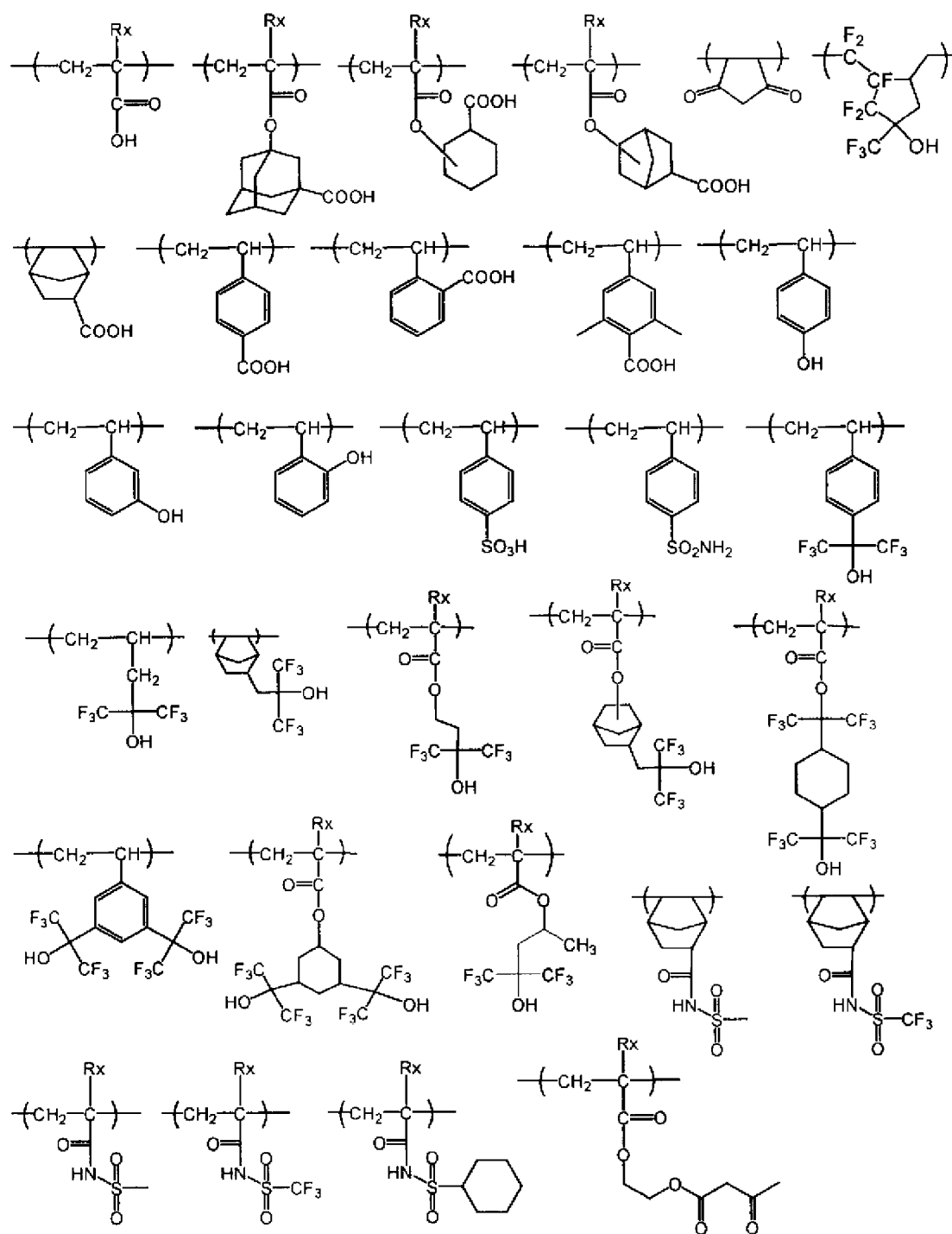
。酸基（ $\times$ ）を有する繰り返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していても良い。

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。

[0310] 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。

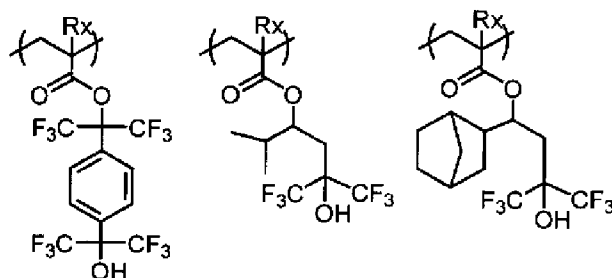
[0311]

[化44]



[0312]

[化45]



[0313] 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。

[0314] 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（B）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。

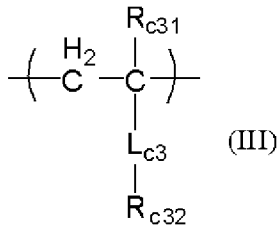
[0315] ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基（ y ）を有する繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂（D）中の全繰り返し単位を基準として、1～100モル%であることが好ましく、3～98モル%であることがより好ましく、5～95モル%であることが更に好ましい。

[0316] 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（B）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。

[0317] 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。

[0318] [化46]



[0319] 一般式(III)に於いて、

R_{c31} は、水素原子、アルキル基(フッ素原子等で置換されていても良い)、シアノ基又は $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_{ac2}$ 基を表す。式中、 R_{ac2} は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 R_{c31} は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

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

L_{c3} は、単結合又は2価の連結基を表す。

[0320] 一般式(III)に於ける、 R_{c32} のアルキル基は、炭素数3～20の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

シクロアルキル基は、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数3～20のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数3～20のシクロアルケニル基が好ましい。

アリール基は、炭素数6～20の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

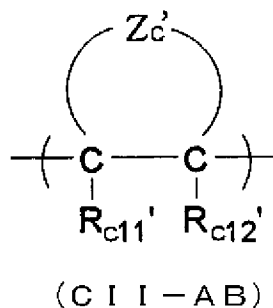
しい。

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。

[0321] 一般式（ⅠⅠⅠ）により表される繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂中の全繰り返し単位を基準として、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。

[0322] 疎水性樹脂（D）は、更に、下記一般式（CⅠⅠ－AB）で表される繰り返し単位を有することも好ましい。

[0323] [化47]



[0324] 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。

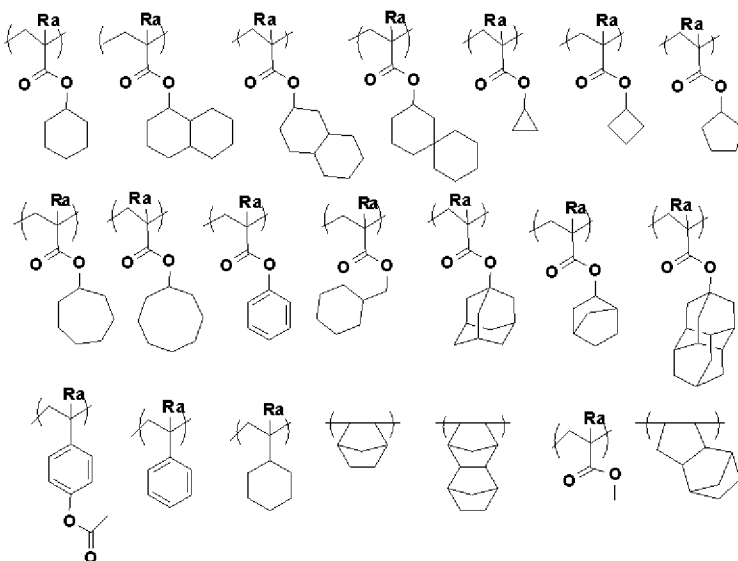
Zc' は、結合した2つの炭素原子（C－C）を含み、脂環式構造を形成するための原子団を表す。

[0325] 一般式（CⅠⅠ－AB）により表される繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂中の全繰り返し単位を基準として、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。

[0326] 以下に一般式（ⅠⅠⅠ）、（CⅠⅠ－AB）で表される繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、 R_a は、H

、 CH_3 、 CH_2OH 、 CF_3 又は CN を表す。

[0327] [化48]



[0328] 疎水性樹脂（D）がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有量は、疎水性樹脂（D）の重量平均分子量に対し、5～80質量%であることが好ましく、10～80質量%であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位は、疎水性樹脂（D）に含まれる全繰り返し単位中10～100モル%であることが好ましく、30～100モル%であることがより好ましい。

疎水性樹脂（D）が珪素原子を有する場合、珪素原子の含有量は、疎水性樹脂（D）の重量平均分子量に対し、2～50質量%であることが好ましく、2～30質量%であることがより好ましい。また、珪素原子を含む繰り返し単位は、疎水性樹脂（D）に含まれる全繰り返し単位中、10～100モル%であることが好ましく、20～100モル%であることがより好ましい。

[0329] 一方、特に樹脂（D）が側鎖部分に CH_3 部分構造を含む場合においては、樹脂（D）が、フッ素原子及び珪素原子を実質的に含有しない形態も好ましく、この場合、具体的には、フッ素原子又は珪素原子を有する繰り返し単位の含有量が、樹脂（D）中の全繰り返し単位に対して5モル%以下であることが好ましく、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。

[0330] 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。

[0331] 疎水性樹脂(D)は、樹脂(B)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、0.01~3質量%がより好ましく、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。

[0332] 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)合成することもできる。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

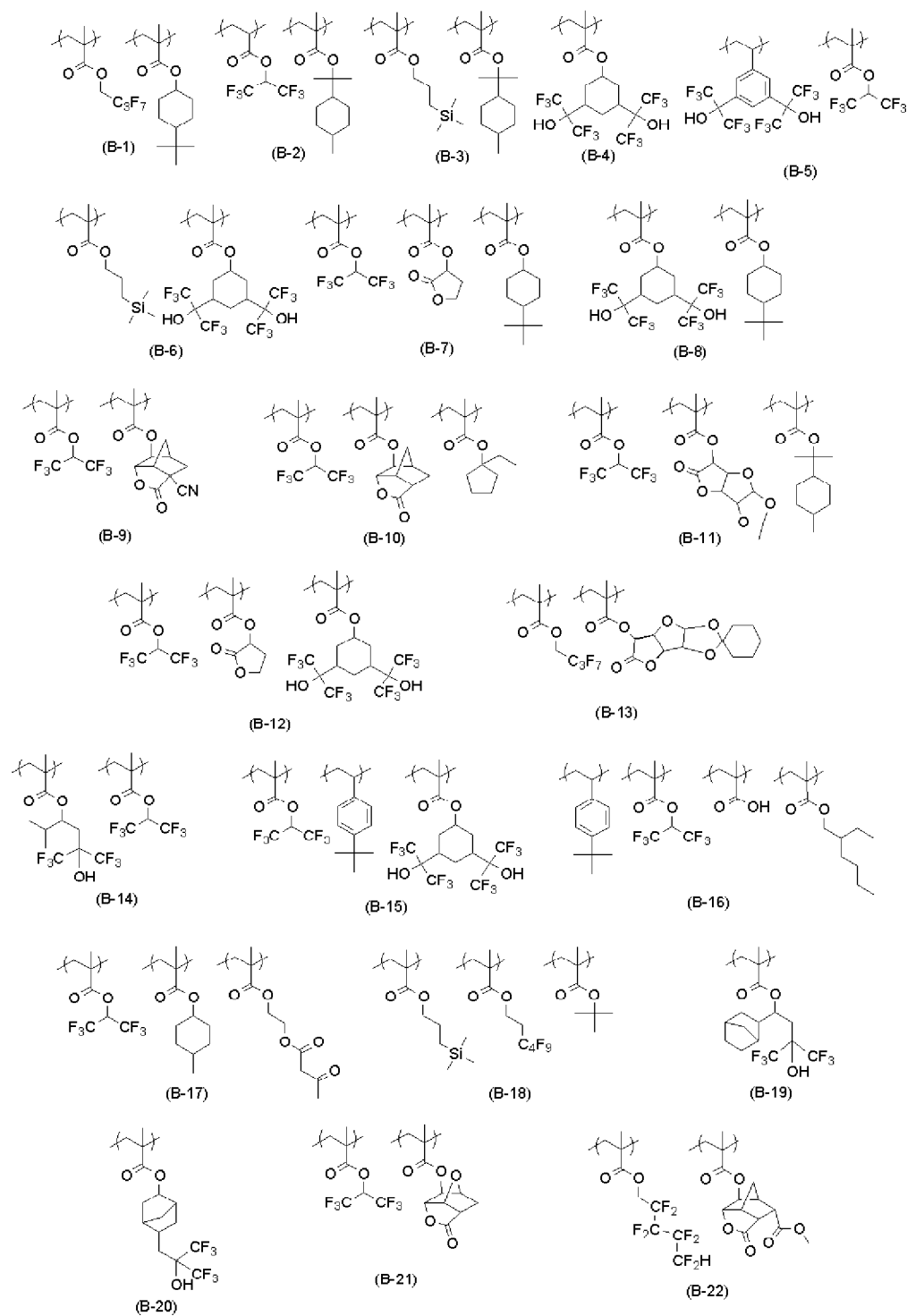
かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。

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（B）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。

[0333] 以下に疎水性樹脂（D）の具体例を示す。また、下記表1及び2に、各樹脂における繰り返し単位のリモル比（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。

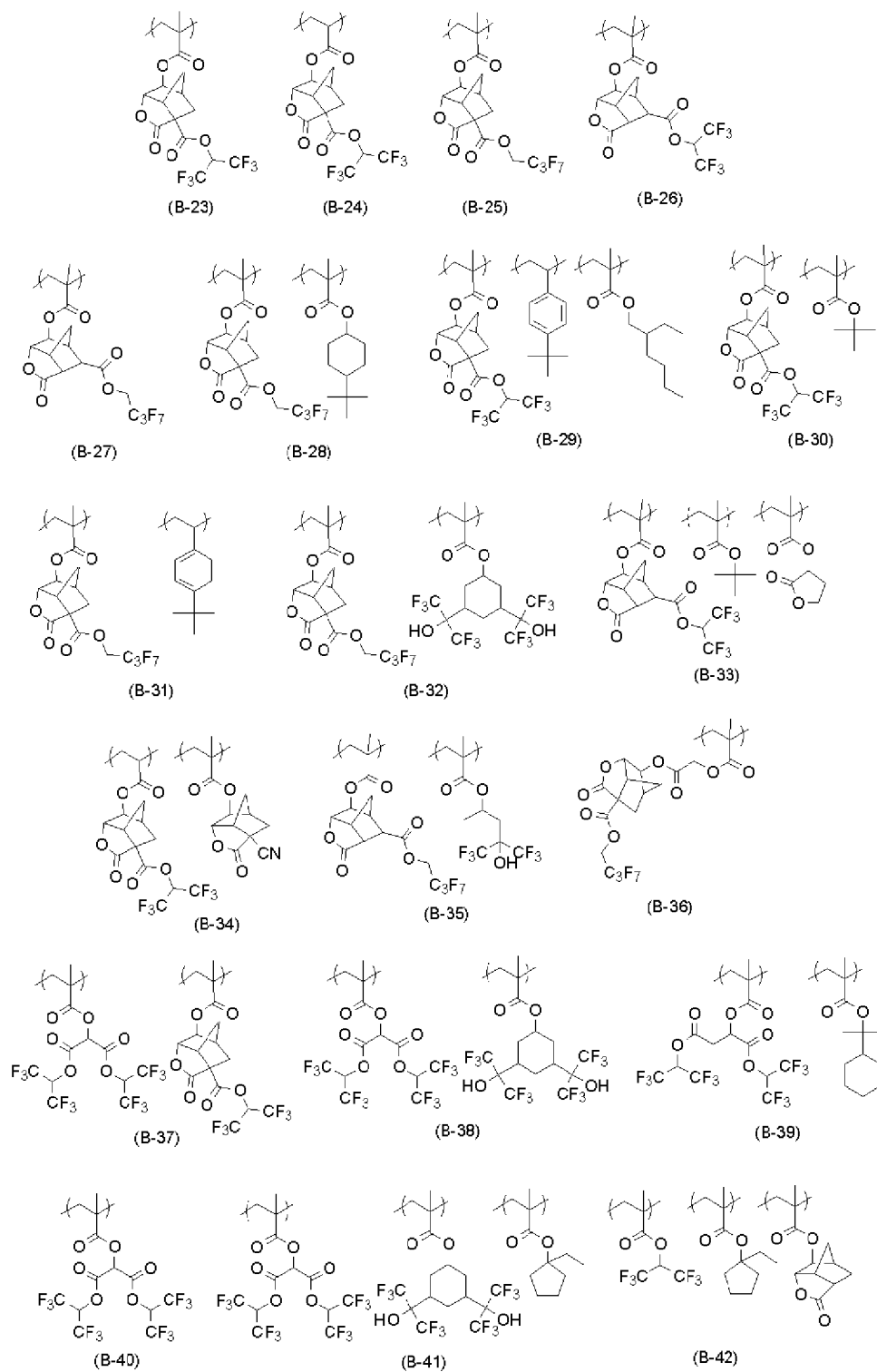
[0334]

[化49]



[0335]

[化50]



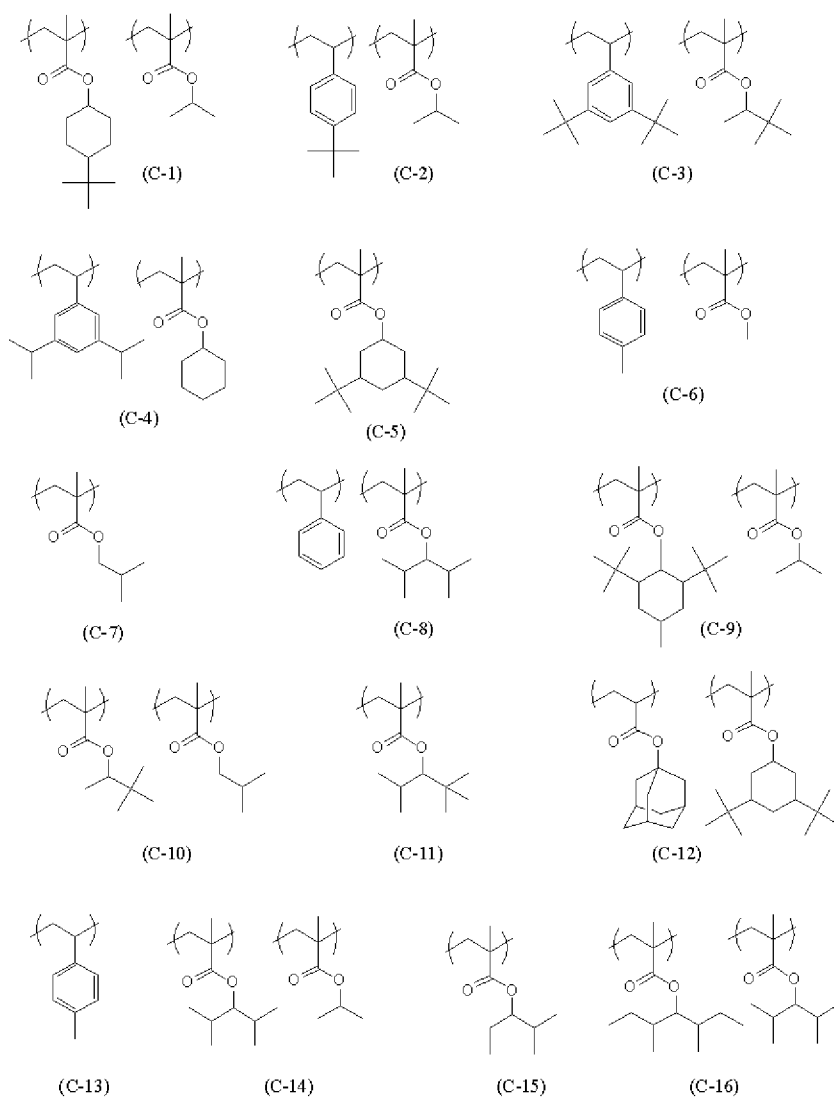
[0336]

[表1]

樹脂	組成比	分子量	分散度
B-1	50/50	4800	1.4
B-2	50/50	5100	2.1
B-3	40/60	6600	1.8
B-4	100	5500	1.7
B-5	45/55	4400	1.6
B-6	50/50	6000	1.5
B-7	40/10/50	6200	1.6
B-8	50/50	5800	1.5
B-9	80/20	4800	1.8
B-10	50/20/30	4900	1.9
B-11	50/10/40	5300	2.0
B-12	40/20/40	5500	1.4
B-13	60/40	5900	1.3
B-14	50/50	6200	1.5
B-15	40/15/45	6100	1.8
B-16	57/39/2/2	6000	1.6
B-17	45/20/35	6600	1.6
B-18	40/30/30	5500	1.7
B-19	100	4900	1.6
B-20	100	4400	1.8
B-21	60/40	4500	1.9
B-22	55/45	6200	1.3
B-23	100	5700	1.5
B-24	100	5800	2.0
B-25	100	6000	1.5
B-26	100	6000	1.6
B-27	100	6200	1.8
B-28	50/50	6500	1.7
B-29	90/8/2	6500	1.5
B-30	90/10	6900	1.7
B-31	95/5	4900	1.8
B-32	80/20	5200	1.9
B-33	75/15/10	5900	1.6
B-34	75/25	6000	1.5
B-35	80/20	5700	1.4
B-36	100	5300	1.7
B-37	20/80	5400	1.6
B-38	50/50	4800	1.6
B-39	70/30	4500	1.6
B-40	100	5500	1.5
B-41	40/40/20	5800	1.5
B-42	35/35/30	6200	1.4

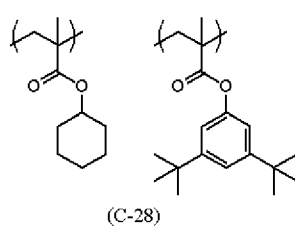
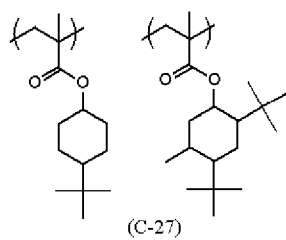
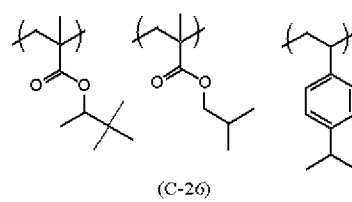
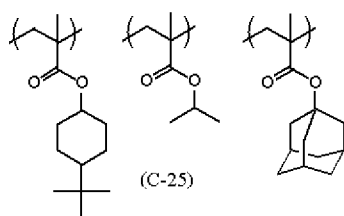
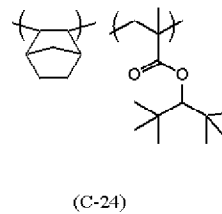
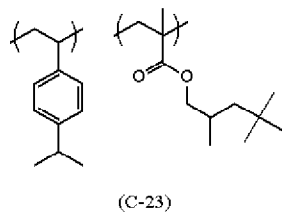
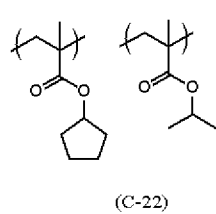
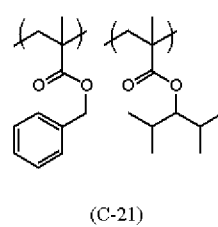
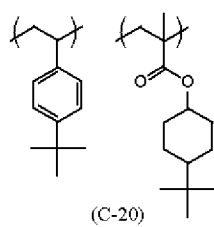
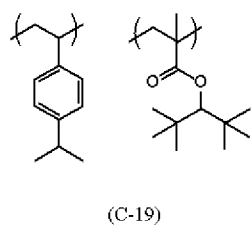
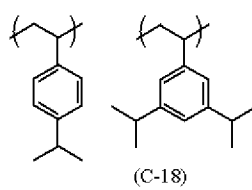
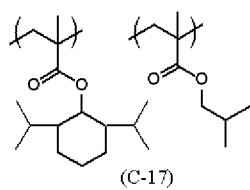
[0337]

[化51]



[0338]

[化52]



[0339]

[表2]

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

[0340] [6] (C) 溶剤

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、通常、溶剤 (C) を含有する

。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する際に使用することができる溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数4～10）、環を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（C）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。

[0341] 本発明においては、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、 γ -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（C）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むことが好ましく、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。

[0342]〔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。

[0343] 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又はアンモニウムヒドロキシドとカルボン酸とを適当な溶剤中、酸化銀と反応させることによって合成できる。

[0344] 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。

[0345] 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4,916,210、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。

[0346] 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80nm以下のレジスト膜を形成することが好ましい。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。固形分濃度をこの範囲とすることで、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。

[0347] 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、好ましくは混合溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、所定の支持体（基板）上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは0.1μm以下、より好ましくは0.05μm以下、更に好ましくは0.03μm以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。フィルター濾過においては、例えば特開2002-62667号公報のように、循環的な濾過を行ったり、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して濾過を行ったりしてもよい。また、

組成物を複数回濾過してもよい。更に、フィルター濾過の前後で、組成物に対して脱気処理などを行ってもよい。

[0348] 〔８〕パターン形成方法

次に、本発明に係るパターン形成方法について説明する。

本発明のパターン形成方法は、

（ａ）本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を含む膜（レジスト膜）を形成する工程、

（ｂ）該膜に活性光線又は放射線を用いて露光を行う工程、及び

（ｃ）現像液を用いて上記活性光線又は放射線を照射した膜を現像する工程、

を少なくとも含む。

[0349] 上記工程（ｂ）における露光は、液浸露光であってもよい。

本発明のパターン形成方法は、（ｂ）露光工程の後に、（ｄ）加熱工程を含むことが好ましい。

本発明のパターン形成方法は、（ｂ）露光工程を、複数回含んでいてもよい。

本発明のパターン形成方法は、（ｄ）加熱工程を、複数回含んでいてもよい。

[0350] 本発明のレジスト膜は、上記した本発明の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、基材に、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、膜を露光する工程、及び現像工程は、一般的に知られている方法により行うことができる。

[0351] 製膜後、（ｂ）露光工程の前に、前加熱工程（PB ; Prebake）を含むことも好ましい。

また、（ｂ）露光工程の後かつ（ｄ）現像工程の前に、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P B、P E B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。

[0352] 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）、F₂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。

[0353] また、本発明の露光を行う工程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。

[0354] 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。

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。

[0355] 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。このため、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。

[0356] 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（D₂O）を用いたりしてもよい。

[0357] 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±3℃、湿度45±5%において70°以上であり、液浸媒体を介して露光する場合に好適である。レジスト膜の後退接触角は、75°以上であることが好ましく、75～85°であることがより好ましい。

[0358] 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、疎水性樹脂（D）を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、レジスト膜の上層に、疎水性樹脂（D）により形成される液浸液難溶性膜（以下、「トップコート」ともいう）を設けてもよい。トップコートに必要な機能としては、レジスト膜上層部への塗布適性、液浸液難溶性である。トップコートは、組成物膜と混合せず、さらに組成物膜上層に均一に塗布できることが好ましい。

トップコートは、具体的には、炭化水素ポリマー、アクリル酸エステルポリマー、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、シリコン含有ポリマー、フッ素含有ポリマーなどが挙げられる。トップコートから液浸液へ不純物が溶出すると光学レンズを汚染するという観点からは、トップコートに含まれるポリマーの残留モノマー成分は少ない方が好ましい。

[0359] トップコートを剥離する際は、現像液を使用してもよいし、別途剥離剤を使用してもよい。剥離剤としては、膜への浸透が小さい溶剤が好ましい。剥離工程が膜の現像処理工程と同時にできるという点では、有機溶媒を含んだ現像液で剥離できることが好ましい。

トップコートと液浸液との間には屈折率の差がない方が、解像力が向上する。液浸液として水を用いる場合には、トップコートは、液浸液の屈折率に近いことが好ましい。屈折率を液浸液に近くするという観点からは、トップコート中にフッ素原子を有することが好ましい。また、透明性・屈折率の観点から薄膜の方が好ましい。

トップコートは、膜と混合せず、さらに液浸液とも混合しないことが好ましい。この観点から、液浸液が水の場合には、トップコートに使用される溶剤は、本発明の組成物に使用される溶媒に難溶で、かつ非水溶性の媒体であることが好ましい。さらに、液浸液が有機溶剤である場合には、トップコートは水溶性であっても非水溶性であってもよい。

以下、トップコート層の形成に用いられるトップコート組成物について説明する。

[0360] 本発明におけるトップコート組成物は溶媒が有機溶剤であることが好ましい。より好ましくはアルコール系溶剤である。

溶媒が有機溶剤である場合、レジスト膜を溶解しない溶剤であることが好ましい。使用しうる溶剤としては、アルコール系溶剤、フッ素系溶剤、炭化水素系溶剤を用いることが好ましく、非フッ素系のアルコール系溶剤を用いることが更に好ましい。アルコール系溶剤としては、塗布性の観点からは１級アルコールが好ましく、更に好ましくは炭素数４～８の１級アルコールである。炭素数４～８の１級アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状のアルコールを用いることができるが、好ましくは、例えば１－ブタノール、１－ヘキサノール、１－ペンタノールおよび３－メチル－１－ブタノール、２－エチルブタノール及びパーフルオロブチルテトラヒドロフラン等が挙げられる。

また、トップコート組成物用の樹脂としては、特開２００９－１３４１７７、特開２００９－９１７９８記載の酸性基を有する樹脂も、好ましく用いることができる。

水溶性樹脂の重量平均分子量は、特に制限はないが、２０００から１００万が好ましく、更に好ましくは５０００から５０万、特に好ましくは１万から１０万である。ここで、樹脂の重量平均分子量は、GPC（キャリア：THFあるいはN－メチル－２－ピロリドン（NMP））によって測定したポリスチレン換算分子量を示す。

[0361] トップコート組成物のpHは、特に制限はないが、好ましくは０～１０、更に好ましくは０～８、特に好ましくは１～７である。

[0362] トップコート組成物中の樹脂の濃度は、好ましくは０．１から１０質量％、さらに好ましくは０．２から５質量％、特に好ましくは０．３から３質量％である。

トップコート材料には樹脂以外の成分を含んでもよいが、トップコート組成物の固形分に占める樹脂の割合は、好ましくは８０から１００質量％であり、更に好ましくは９０から１００質量％、特に好ましくは９５から１００質量％である。

本発明におけるトップコート組成物の固形分濃度は、０．１～１０質量％

であることが好ましく、0.2～6質量%であることがより好ましく、0.3～5質量%であることが更に好ましい。固形分濃度をこの範囲とすることで、トップコート組成物をレジスト膜上に均一に塗布することができる。

[0363] 本発明のパターン形成方法では、基板上に上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いてレジスト膜を形成し得、該レジスト膜上に上記トップコート組成物を用いてトップコート層を形成し得る。このレジスト膜の膜厚は、好ましくは10～100nmであり、トップコート層の膜厚は、好ましくは10～200nm、更に好ましくは20～100nm、特に好ましくは40～80nmである。

基板上に感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を塗布する方法としては、スピン塗布が好ましく、その回転数は1000～3000rpmが好ましい。

例えば、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布、乾燥し、レジスト膜を形成する。なお、予め公知の反射防止膜を塗設することもできる。また、トップコート層の形成前にレジスト膜を乾燥することが好ましい。

次いで、得られたレジスト膜上に、上記レジスト膜の形成方法と同様の手段によりトップコート組成物を塗布、乾燥し、トップコート層を形成することができる。

トップコート層を上層に有するレジスト膜に、通常はマスクを通して、活性光線又は放射線を照射し、好ましくはベーク（加熱）を行い、現像する。これにより良好なパターンを得ることができる。

[0364] 液浸露光工程に於いては、露光ヘッドが高速でウエ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従して、液浸液がウエハ上を動く必要がある。このため、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従する性能がレジストには求められる。

[0365] 本発明において膜を形成する基板は特に限定されるものではなく、シリコン、 SiN 、 SiO_2 や SiN 等の無機基板、 SOG 等の塗布系無機基板等、 IC 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造工程、更にはその他のフォトファブ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。

[0366] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト膜を現像する工程において使用する現像液は特に限定しないが、例えば、アルカリ現像液又は有機溶剤を含有する現像液（以下、有機系現像液とも言う）を用いることができる。

[0367] 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%質量の水溶液が望ましい。また、アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。

アルカリ現像液の pH は、通常10.0～15.0である。

アルカリ現像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、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

[0368] 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。

[0369] 本発明のパターン形成方法が、有機溶剤を含有する現像液を用いて現像する工程を有する場合、当該現像液（以下、有機系現像液とも言う）としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができる。

[0370] 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。

[0371] エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、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、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、乳酸プロピル等を挙げることができる。

[0372] 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、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。

[0373] 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等が挙げられる。

[0374] 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。

[0375] 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。

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

すなわち、有機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。

[0376] 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い。

[0377] 有機系現像液の蒸気圧は、20℃に於いて、5 kPa以下が好ましく、3 kPa以下が更に好ましく、2 kPa以下が特に好ましい。有機系現像液の蒸気圧を5 kPa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、ウエハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウエハ面内の寸法均一性が良化する。

[0378] 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61-2267

45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。

[0379] 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。

[0380] 有機系現像液は、塩基性化合物を含んでいてもよい。本発明で用いられる有機系現像液が含む塩基性化合物の具体例及び好ましい例としては、後述する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が含む塩基性化合物におけるものと同様である。

[0381] 現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

[0382] 上記各種の現像方法が、現像装置の現像ノズルから現像液をレジスト膜に向けて吐出する工程を含む場合、吐出される現像液の吐出圧（吐出される現像液の単位面積あたりの流速）は好ましくは $2\text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、より好ましくは $1.5\text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、更に好ましくは $1\text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下である。流速の下限は特に無いが、スループットを考慮すると $0.2\text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以上が好ましい。

[0383] 吐出される現像液の吐出圧を上記の範囲とすることにより、現像後のレジスト残渣に由来するパターンの欠陥を著しく低減することができる。

[0384] このメカニズムの詳細は定かではないが、恐らくは、吐出圧を上記範囲とすることで、現像液がレジスト膜に与える圧力が小さくなり、レジスト膜・レジストパターンが不用意に削られたり崩れたりすることが抑制されるためと考えられる。

[0385] なお、現像液の吐出圧 ($\text{mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$) は、現像装置中の現像ノズル出口における値である。

[0386] 現像液の吐出圧を調整する方法としては、例えば、ポンプなどで吐出圧を調整する方法や、加圧タンクからの供給で圧力を調整することで変える方法などを挙げることができる。

[0387] 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。

[0388] 本発明のパターン形成方法においては、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程（有機溶剤現像工程）、及び、アルカリ水溶液を用いて現像を行う工程（アルカリ現像工程）を組み合わせ使用してもよい。これにより、より微細なパターンを形成することができる。

本発明において、有機溶剤現像工程によって露光強度の弱い部分が除去されるが、更にアルカリ現像工程を行うことによって露光強度の強い部分も除去される。このように現像を複数回行う多重現像プロセスにより、中間的な露光強度の領域のみを溶解させずにパターン形成が行えるので、通常より微細なパターンを形成できる（特開 2008-292975 号公報 [0077] と同様のメカニズム）。

本発明のパターン形成方法においては、アルカリ現像工程及び有機溶剤現像工程の順序は特に限定されないが、アルカリ現像を、有機溶剤現像工程の前に行うことがより好ましい。

[0389] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後には、リンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。

有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後のリンス工程に用いるリンス液としては、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。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。

[0390] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、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。

[0391] 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-ブタノール、2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、シクロペンタノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノールなどを用いることができ、特に好ましい炭素数5以上の1価アルコールとしては、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。

[0392] リンス工程で用いられる1価アルコールの各成分は、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。

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。

[0393] 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、ウエ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、ウエハ面内の寸法均一性が良化する。

[0394] リンス液には、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

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エハを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、例えば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつづける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、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る。洗浄処理の方法はこの中でも、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。

[0395] また、本発明は、上記した本発明のネガ型パターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法、及び、この製造方法により製造された電子デバイスにも関する。

本発明の電子デバイスは、電気電子機器（家電、OA・メディア関連機器

、光学用機器及び通信機器等）に、好適に、搭載されるものである。

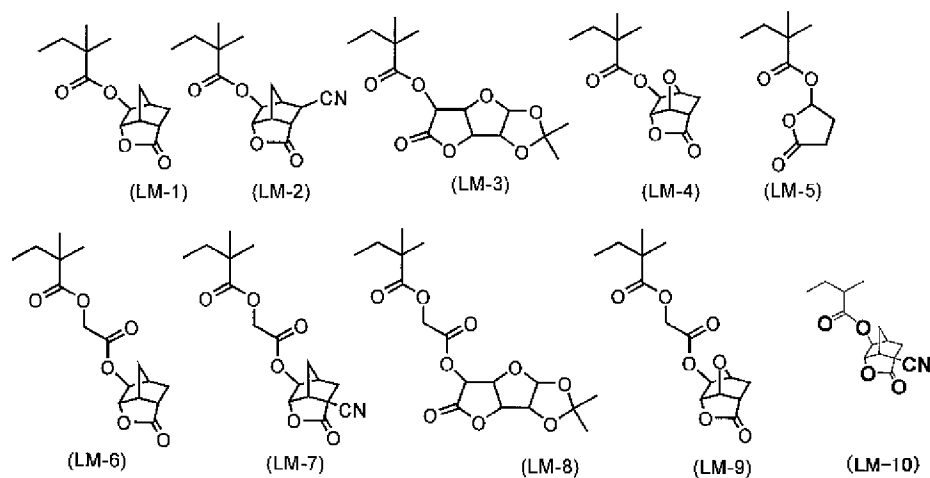
実施例

[0396] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0397] 公知の方法により、樹脂（A-1）～（A-18）を合成した。また、化合物（1）として、東レ・ダウコーニング（株）より購入したものを使用した。

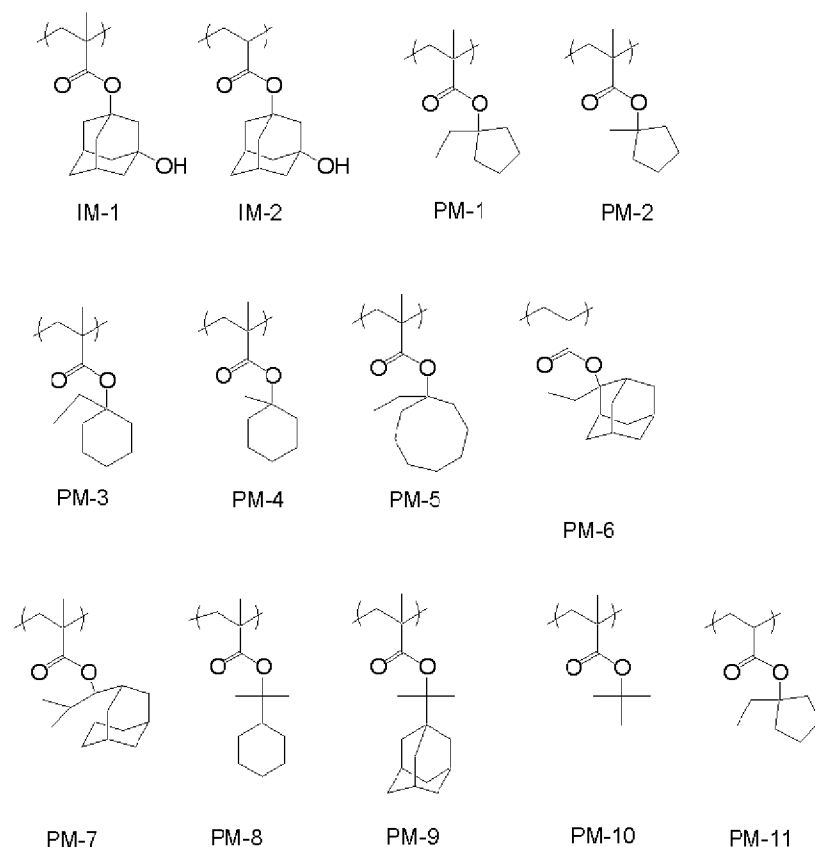
[0398] 樹脂（A-1）～（A-18）の構造、組成比（モル比）、重量平均分子量及び分散度を以下に示す。

[0399] [化53]



[0400]

[化54]



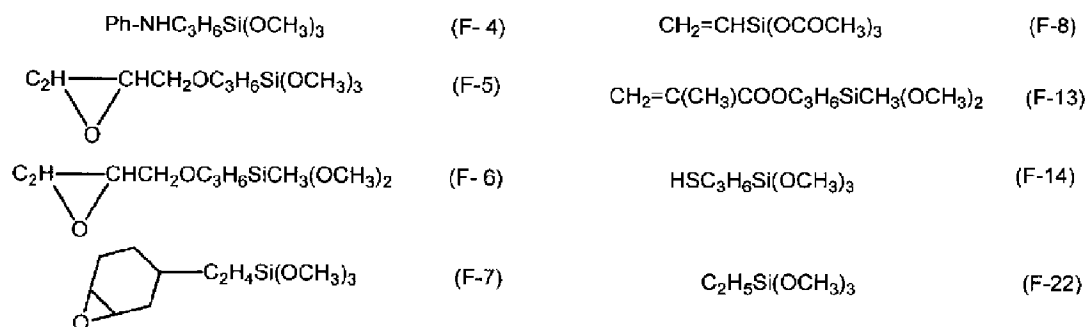
[0401] [表3]

樹脂	LM	IM	PM		組成比	分子量	分散度
A-1	LM-1	IM-1	PM-1	—	40/10/50	10200	1.53
A-2	LM-7	IM-1	PM-1	PM-3	40/10/35/15	9500	1.54
A-3	LM-1	IM-1	PM-2	PM-6	45/10/20/25	8400	1.52
A-4	LM-7	IM-1	PM-3	PM-9	45/10/25/20	10000	1.49
A-5	LM-1	IM-1	PM-4	—	40/10/50	9200	1.56
A-6	LM-1	IM-1	PM-5	PM-3	40/10/25/25	10500	1.51
A-7	LM-6	IM-1	PM-1	—	50/10/40	9300	1.53
A-8	LM-5	IM-1	PM-1	—	30/10/60	8700	1.60
A-9	LM-1	IM-1	PM-11	—	55/5/40	10300	1.52
A-10	LM-1	IM-1	PM-5	—	50/10/40	9200	1.55
A-11	LM-2	IM-1	PM-1	PM-3	40/10/25/25	9000	1.53
A-12	LM-10	—	PM-7	—	40/60	9700	1.56
A-13	LM-9	—	PM-10	—	40/60	10100	1.57
A-14	LM-5	—	PM-1	PM-3	50/25/25	9400	1.54
A-15	LM-8	—	PM-1	PM-5	40/40/20	9600	1.53
A-16	LM-3	—	PM-3	PM-8	40/45/15	11400	1.53
A-17	LM-4	IM-2	PM-10	—	40/10/50	9900	1.54
A-18	—	IM-1	PM-1	—	20/80	10500	1.60

[0402] [化合物(1)]

化合物(1)としては下記のものを用いた。

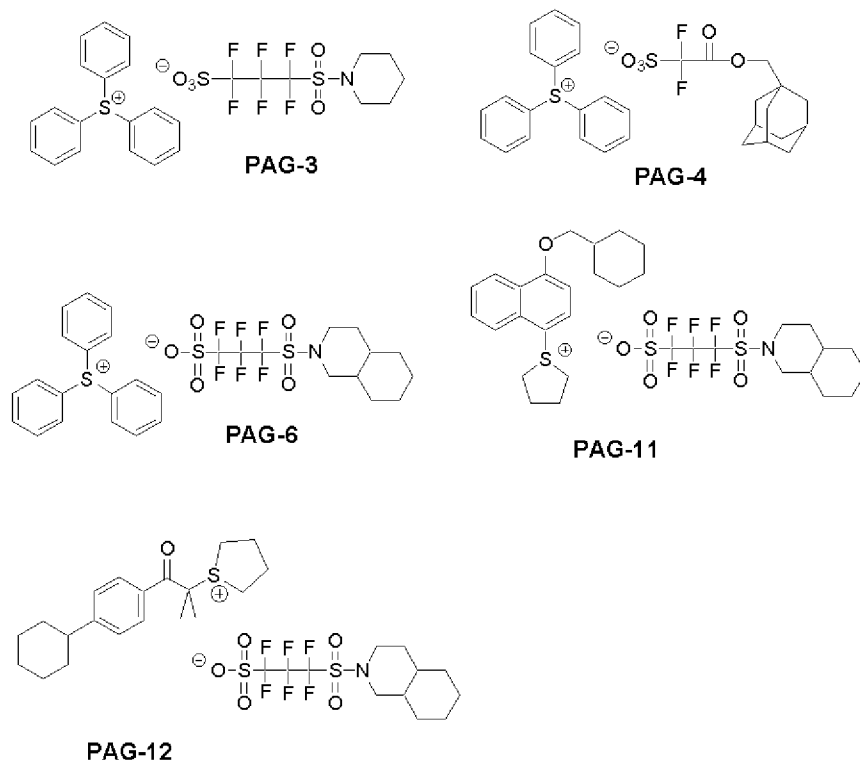
[0403] [化55]



[0404] [光酸発生剤]

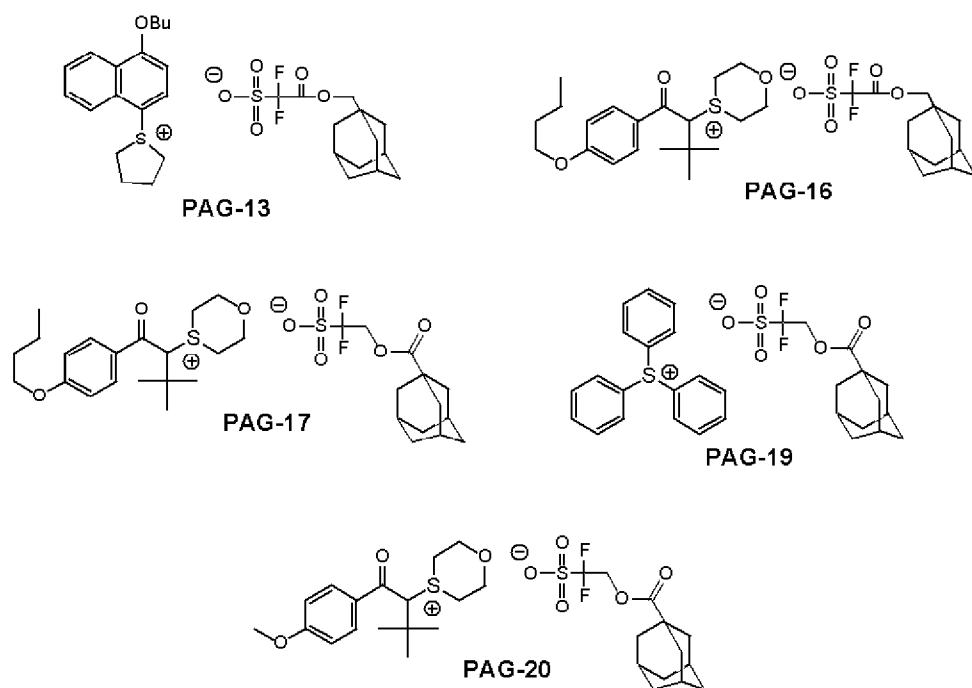
光酸発生剤としては下記のものを用いた。

[0405] [化56]



[0406]

[化57]

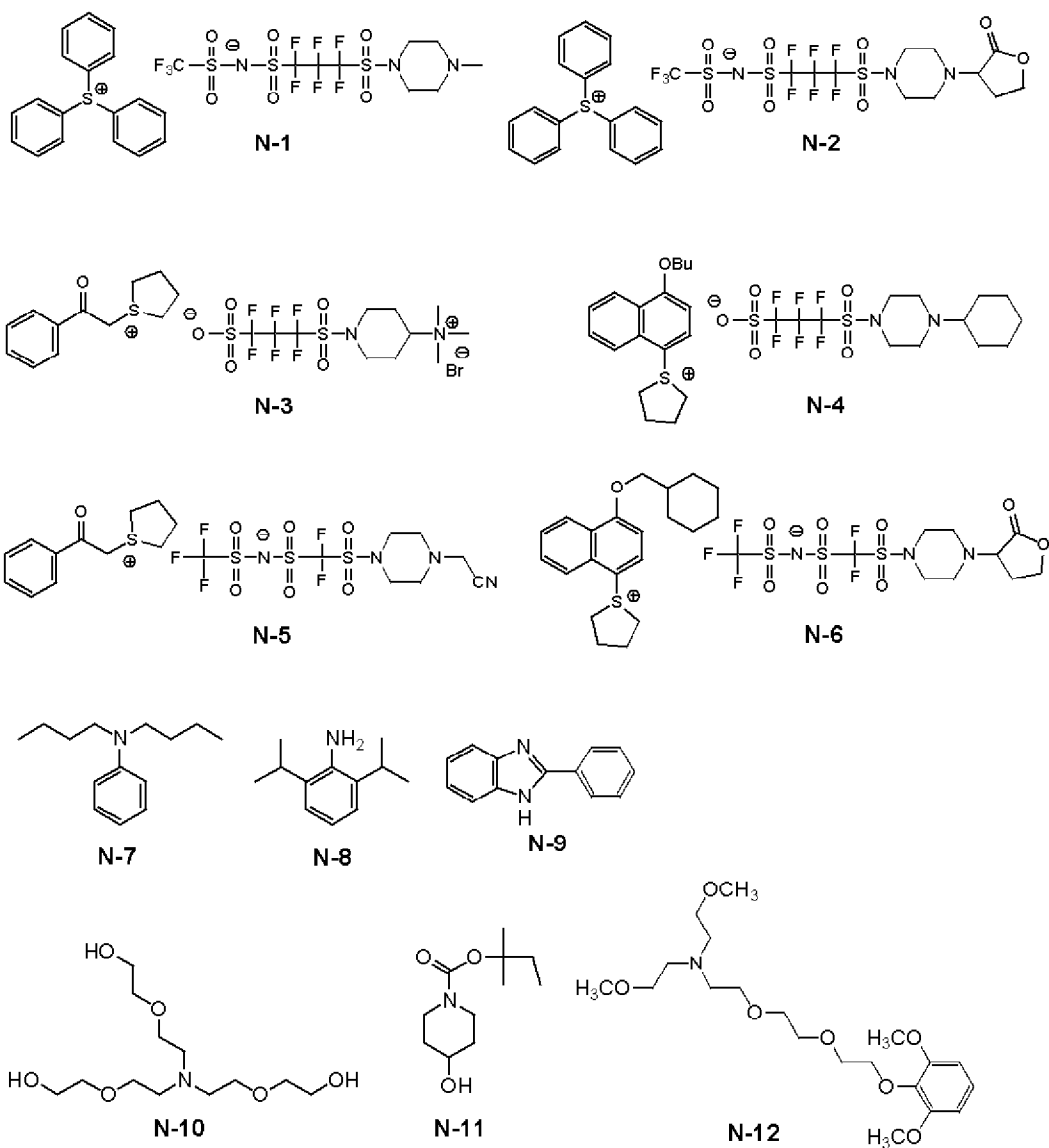


[0407] [塩基性化合物]

塩基性化合物としては、下記のものを用いた。

[0408]

[化58]

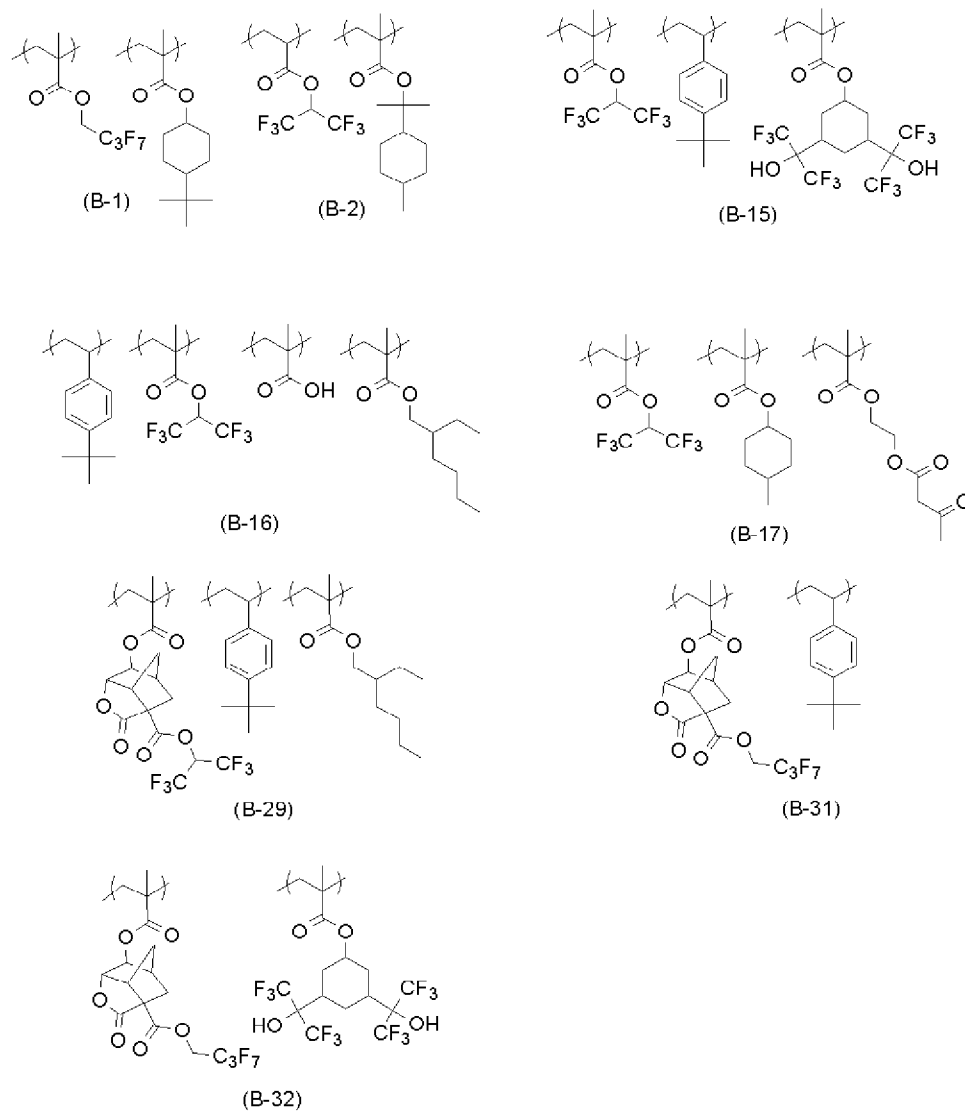


[0409] [疎水性樹脂]

疎水性樹脂としては、下記のものを用いた。疎水性樹脂の構造、組成比（モル比）、重量平均分子量及び分散度を以下に示す。

[0410]

[化59]



[0411] [表4]

樹脂	組成比	分子量	分散度
B-1	50/50	4800	1.4
B-2	50/50	5100	2.1
B-15	40/15/45	6100	1.8
B-16	57/39/2/2	6000	1.6
B-17	45/20/35	6600	1.6
B-29	90/8/2	6500	1.5
B-31	95/5	4900	1.8
B-32	80/20	5200	1.9

[0412] [界面活性剤]

界面活性剤としては、下記のものを用いた。

[0413] W-1 : PF6320 (OMNOVA社製、フッ素系)

W-2 : トロイゾル S-366 (トロイケミカル (株) 製)

W-3 : ポリシロキサンポリマー KP-341 (信越化学工業 (株) 製、シリコン系)

[0414] [溶剤]

溶剤としては、下記のものを用いた。

[0415] SL-1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)

SL-2 : シクロヘキサノン

SL-3 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)

SL-4 : γ -ブチロラクトン

SL-5 : プロピレンカーボネート

SL-6 : 2-エチルブタノール

SL-7 : パーフルオロブチルテトラヒドロフラン

[0416] [ポジ型レジスト組成物の調製]

下記表5に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度5.0質量%の溶液を調製し、これを0.03 μ mのポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過してポジ型パターン形成用組成物 (ポジ型レジスト組成物) を調製した。調製したポジ型レジスト組成物を下記の方法で評価し、結果を下記表5に示した。表5に於いて、感活性光線性又は感放射性樹脂組成物が疎水性樹脂を含有している場合、その添加形態を「添加」と表記した。これに対し、感活性光線性又は感放射性樹脂組成物が疎水性樹脂を含有せず、膜を形成後、その上層に疎水性樹脂を含有するトップコート保護膜を形成させた場合、その添加形態を「TC」と表記した。

[0417] <画像性能試験 (ポジ型、アルカリ現像)>

シリコンウエハ (12インチ口径) 上に反射防止膜形成用のSi-BARC (BSI社製) を塗布し、205℃で、60秒間ベークを行い、膜厚30nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したポジ型レジスト組成物を塗布し、100℃で、60秒間ベークを行い、膜厚75nmの感光性膜 (レジ

スト膜)を形成した。得られたウエハを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0.750、インナーシグマ0.650、XY偏向)を用い、線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンの6%ハーフトーンマスクを通して露光した。液浸液としては超純水を使用した。その後120℃で、60秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液(2.38質量%)で30秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥して線幅50nmの1:1ラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

実施例2及び比較例2においては(下記表5において、「添加形態」の欄が「TC」である実施例及び比較例においては)、疎水性樹脂を、「溶媒(TC)」の欄に記載した溶媒に溶解させ、固形分濃度3質量%の溶液を調製した以外は同様の方法により、膜厚50nmの保護膜を、上記レジスト膜の上に形成した。

[0418] <パターン倒れ>

上記線幅50nmのラインパターンを解像する露光量を最適露光量とし、最適露光量からさらに露光量を増大させて形成されるラインパターンの線幅を細らせた際に、パターンが倒れずに解像する線幅(nm)をもって倒れ性能を定義した。値が小さいほど、より微細なパターンが倒れずに解像することを表し、パターン倒れが発生しにくいことを示す。

[0419] <フォーカス余裕度(DOF:Depth of Focus)>

上記<画像性能試験>の露光・現像条件において線幅35nmのラインパターンを形成する露光量において、フォーカス方向に20nm刻みで、露光フォーカスの条件を変更して露光及び現像を行った。得られる各パターンのスペース線幅(CD)を線幅測長走査型電子顕微鏡SEM((株)日立製作所S-9380)を使用して測定し、上記の各CDをプロットして得られる曲線の極小値又は極大値に対応するフォーカスをベストフォーカスとした。このベストフォーカスを中心にフォーカスを変化させた際に、ライン幅が3

5 nm ± 10% を許容するフォーカスの変動幅、すなわち、フォーカス余裕度 (nm) を算出した。

[0420]

[表5]

	組成										試験結果	
	樹脂A (質量部)	酸養生剤 (質量部)	塩基性化合物 (質量部)	化合物(1) (質量部)	界面活性剤 (質量部)	疎水性樹脂 (質量部)	添加形態 (添加/TC)	溶媒 (TC)	溶剤 (質量部)	倒孔性能 (nm)	DOF (nm)	
実施例1	A-4 (77.900)	PAG-6/PAG-12 (8.0/12.0)	N-11 (1.0)	F-5 (0.6)		B-16 (0.5)	添加		SL-1/SL-2 (1140/760)	28.5	100	
実施例2	A-2 (82.600)	PAG-6 (13.5)	N-2 (3.0)	F-7 (0.9)		B-29 (0.6)	TC	SL-6	SL-1/SL-3 (1140/760)	29.8	80	
実施例3	A-3 (80.200)	PAG-3/PAG-12 (6.5/11.0)	N-5 (0.7)	F-8 (0.5)	W-2 (0.50)	B-16 (0.6)	添加		SL-1 (1900)	32.7	60	
実施例4	A-11 (73.700)	PAG-12 (24.0)	N-7 (1.2)	F-7 (0.4)		B-1 (0.7)	添加		SL-1/SL-2/SL-3 (1641/244/15)	30.2	75	
実施例5	A-15 (74.600)	PAG-17/PAG-20 (8.0/11.0)	N-9 (0.7)	F-5 (1.2)	W-1 (0.50)	B-29 (4.0)	添加		SL-1/SL-3/SL-4 (1438/442/20)	29.1	80	
実施例6	A-16 (85.400)	PAG-4/PAG-6 (4.0/8.0)	N-4 (1.5)	F-4 (0.6)	W-3 (0.50)	B-32 (2.0)	添加		SL-1 (1900)	31.9	60	
実施例7	A-7 (86.200)	PAG-4 (9.0)	N-12 (0.8)	F-22 (1.0)		B-31 (3.0)	添加		SL-1/SL-2/SL-5 (1354/531/15)	33.3	60	
実施例8	A-6 (77.400)	PAG-19/PAG-20 (10.0/10.0)	N-9 (0.8)	F-6 (0.6)	W-1 (0.50)	B-17 (0.7)	添加		SL-1/SL-2 (1140/760)	30.5	60	
実施例9	A-10 (73.700)	PAG-6/PAG-11 (1.0/19.0)	N-6/N-8 (2.0/0.2)	F-13 (0.6)	W-2 (0.50)	B-29 (3.0)	添加		SL-1/SL-3 (1140/760)	32.4	60	
実施例10	A-8 (68.700)	PAG-16 (23.5)	N-2 (4.0)	F-5 (0.8)		B-31 (3.0)	添加		SL-1/SL-3 (1140/760)	28.9	80	
実施例11	A-18 (84.600)	PAG-6 (10.0)	N-10 (1.0)	F-5 (0.4)		B-29 (4.0)	添加		SL-1/SL-3 (1140/760)	32.1	60	
実施例12	A-2/A-17 (40.900/30.000)	PAG-16 (24.0)	N-2 (4.0)	F-6 (0.3)		B-16 (0.8)	添加		SL-1/SL-3 (1140/760)	28.9	70	
実施例13	A-9 (70.5)	PAG-20 (22.5)	N-3 (2.6)	F-5/F-6 (0.2/0.2)		B-16/B-29 (0.5/3.5)	添加		SL-1/SL-3 (1140/760)	28.5	80	
比較例1	A-4 (78.500)	PAG-6/PAG-12 (8.0/12.0)	N-11 (1.0)			B-16 (0.5)	添加		SL-1/SL-2 (1140/760)	39.5	0	
比較例2	A-2 (86.500)	PAG-6 (10.5)	N-1 (2.5)		W-1 (0.50)	B-29 (0.5)	TC	SL-7	SL-1/SL-3 (1140/760)	37.9	0	

[0421] 上掲の表5に示した結果から明らかなように、本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を使用した実施例1～13は、化合物(1)を含有しない感活性光線性または感放射線性樹脂組成物を使用した比較例1及び2と比べて、パターン倒れが少なく、DOFが大きいことが分かる。また、ラクトン構造及びスルトン構造のうち少なくとも1種を有する樹脂、及び、一般式(1)においてXがエポキシ基である化合物を用いた実施例1、2、4、5、8及び10～13は、倒れ性能に特に優れることが分かる。

[0422] [ネガ型レジスト組成物の調製]

下記表6に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度5.0質量%の溶液を調製し、これを0.03 μ mのポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過してネガ型パターン形成用組成物(ネガ型レジスト組成物)を調製した。調製したネガ型レジスト組成物を下記の方法で評価し、結果を下記表に示した。

[0423] <画像性能試験(ネガ型、有機溶剤現像)>

シリコンウエハ(12インチ口径)上に反射防止膜形成用のSi-BARC(BSI社製)を塗布し、205℃で、60秒間ベークを行い、膜厚30nmの反射防止膜を形成した。その上に調製したネガ型レジスト組成物を塗布し、100℃で、60秒間ベークを行い、膜厚85nmの感光性膜(レジスト膜)を形成した。得られたウエハを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0.750、インナーシグマ0.650、XY偏向)を用い、線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンの6%ハーフトーンマスクを通して露光した。液浸液としては超純水を使用した。その後120℃で、60秒間加熱した後、酢酸ブチルで30秒間パドルして現像し、1000rpmの回転数でウエハを回転させながら、1-ヘキサノールで30秒間パドルしてリンスし、スピン乾燥して、線幅50nmの1:1のラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

[0424] <パターン倒れ>

上記線幅 50 nm のラインパターンを解像する露光量を最適露光量とし、最適露光量からさらに露光量を減少させて形成されるラインパターンの線幅を細らせた際に、パターンが倒れずに解像する線幅 (nm) をもって倒れ性能を定義した。値が小さいほど、より微細なパターンが倒れずに解像することを表し、パターン倒れが発生しにくいことを示す。

[0425] <フォーカス余裕度 (DOF : Depth of Focus) >

上記<画像性能試験>の露光・現像条件において線幅 40 nm のラインパターンを形成する露光量において、フォーカス方向に 20 nm 刻みで、露光フォーカスの条件を変更して露光及び現像を行った。得られる各パターンのスペース線幅 (CD) を線幅測長走査型電子顕微鏡 SEM ((株) 日立製作所 S-9380) を使用して測定し、上記の各 CD をプロットして得られる曲線の極小値又は極大値に対応するフォーカスをベストフォーカスとした。このベストフォーカスを中心にフォーカスを変化させた際に、ライン幅が $40\text{ nm} \pm 10\%$ を許容するフォーカスの変動幅、すなわち、フォーカス余裕度 (nm) を算出した。

[0426]

[表6]

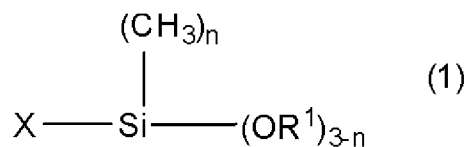
	組成							試験結果	
	樹脂A (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基性化合物 (質量部)	化合物(1) (質量部)	界面活性剤 (質量部)	疎水性樹脂 (質量部)	溶剤 (質量部)	倒れ前CD (nm)	DOF (nm)
実施例14	A-16 (87.800)	PAG-19 (10.5)	N-9 (0.6)	F-5 (0.6)		B-16 (0.5)	SL-1/SL-2 (1140/760)	34.8	100
実施例15	A-15 (76.850)	PAG-19/PAG-17 (10.0/10.0)	N-2 (2.0)	F-4 (0.6)		B-16 (0.55)	SL-1/SL-2/SL-3 (1641/244/15)	36.8	80
実施例16	A-12 (87.950)	PAG-6 (9.5)	N-11 (0.9)	F-6 (0.7)	W-2 (0.50)	B-16 (0.45)	SL-1 (1900)	34.8	100
実施例17	A-5 (77.300)	PAG-4/PAG-13 (3.0/17.0)	N-11 (1.1)	F-14 (1.2)		B-16 (0.40)	SL-1/SL-2/SL-3 (1641/244/15)	37.0	60
実施例18	A-1 (80.650)	PAG-20 (16.5)	N-9 (1.0)	F-5 (0.8)	W-1 (0.50)	B-16 (0.55)	SL-1 (1900)	34.7	80
実施例19	A-13/A-14 (37.450/37.450)	PAG-16 (22.0)	N-9 (1.9)	F-5 (0.3)		B-2 (0.9)	SL-1/SL-2 (1140/760)	34.9	80
実施例20	A-12 (82.600)	PAG-3 (11.0)	N-6 (5.0)	F-4 (0.6)		B-15 (0.8)	SL-1/SL-2 (1140/760)	35.5	70
比較例3	A-16 (88.400)	PAG-19 (10.5)	N-9 (0.6)			B-16 (0.5)	SL-1/SL-2 (1140/760)	43.2	0

[0427] 上掲の表 6 に示した結果から明らかなように、本発明に係る感活性光線性または感放射線性樹脂組成物を使用した実施例 14～20 は、化合物 (1) を含有しない感活性光線性または感放射線性樹脂組成物を使用した比較例 3 と比べて、パターン倒れが少なく、DOF が大きいことが分かる。また、一般式 (1) で表される化合物において、X がエポキシ基を有する有機基である化合物を使用した実施例 14、16、18 及び 19 は、倒れ性能に特に優れることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する繰り返し単位を有する樹脂、
- (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、及び
- (F) 下記一般式(1)で表される化合物、
- を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化1]



一般式(1)中、

R¹は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアシル基を表す。R¹は、複数存在する場合は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアシル基を表す。

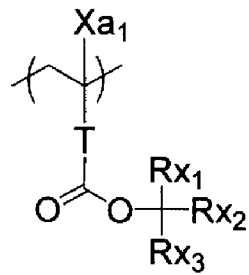
Xは、アミノ基、含窒素複素環基、エポキシ基、メタクリロイル基、ビニル基、イソシアネート基、ウレイド基及びメルカプト基からなる群より選択される少なくとも1種を有する有機基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアルコキシ基を表す。

nは、0～3の整数を表す。

- [請求項2] 前記樹脂(A)が、ラクトン構造及びスルトン構造の少なくとも1種を含む繰り返し単位を有する請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

- [請求項3] 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請求項1又は2に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化2]



(A I)

一般式 (A I) 中、

Xa_1 は、水素原子又はアルキル基を表す。

T は、単結合又は2価の連結基を表す。

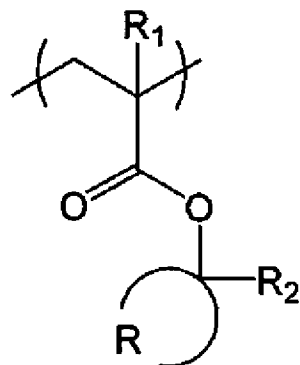
$\text{Rx}_1 \sim \text{Rx}_3$ は、それぞれ独立に、アルキル基又は単環若しくは多環のシクロアルキル基を表す。

$\text{Rx}_1 \sim \text{Rx}_3$ の2つが結合して、単環若しくは多環のシクロアルキル基を形成してもよい。

[請求項4]

前記一般式 (A I) で表される繰り返し単位が、下記一般式 (I) で表される繰り返し単位である請求項3に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化3]



(I)

一般式 (I) 中、

R_1 は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基又は $-CH_2-R_{11}$ で表される基を表す。 R_{11} は 1 価の有機基を表す。

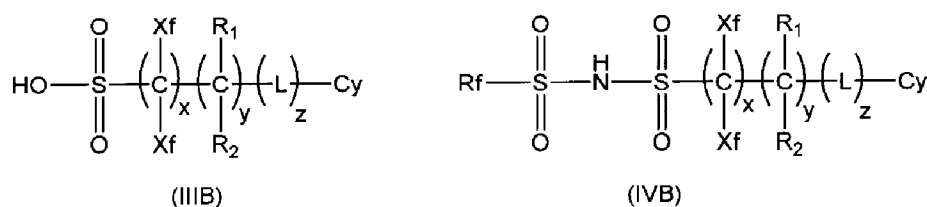
R_2 は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R は、 R_2 が結合する炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。

[請求項5] 前記脂環構造が単環式の脂環構造である請求項4に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項6] 前記化合物 (B) が、活性光線又は放射線の照射により下記一般式 (III B) 又は (IV B) で表される酸を発生する化合物を含む請求項1～5のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化4]



上記一般式中、

Xf 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_1 及び R_2 は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

L は、各々独立に、2 価の連結基を表す。

Cy は、環状の有機基を表す。

Rf は、フッ素原子を含んだ基を表す。

x は、1～20の整数を表す。

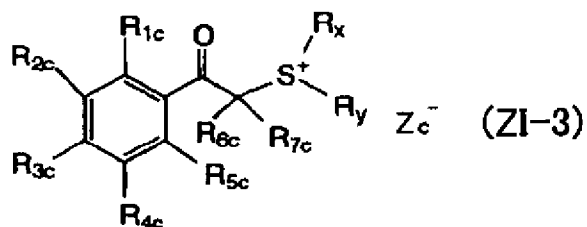
y は、0～10の整数を表す。

z は、0～10の整数を表す。

[請求項7] 前記化合物 (B) が、下記一般式 (Z I - 3) 又は (Z I - 4) で

表される化合物を含む請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化5]



一般式 (Z I - 3) 中、

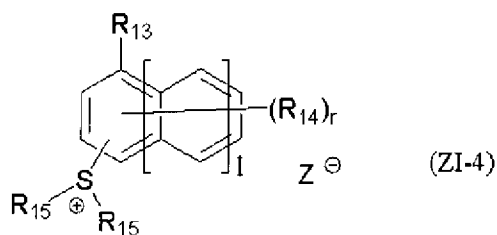
$R_{1c} \sim R_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表す。

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、アルコシカルボニルアルキル基、アリル基又はビニル基を表す。

Zc^- は、非求核性アニオンを表す。

[化6]



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。

R_{14} は、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。 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。

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。

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す。

[請求項8] 更に、疎水性樹脂を含有する請求項1～7のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト膜。

[請求項10] 請求項1～8のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を含む膜を形成する工程、

該膜に活性光線又は放射線を用いて露光を行う工程、及び

現像液を用いて前記露光を行った膜を現像する工程、

を含むパターン形成方法。

[請求項11] 前記露光が、ArFエキシマレーザーによる露光である請求項10に記載のパターン形成方法。

[請求項12] 前記露光が、液浸液を介して行われる請求項11に記載のパターン形成方法。

[請求項13] 前記現像が、有機溶剤を含有する現像液を用いて行われる請求項10～12のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

- [請求項14] 請求項10～13のいずれか1項に記載のパターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法。
- [請求項15] 請求項14に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/075(2006.01)i, C08F20/10(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(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)

G03F7/075, C08F20/10, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/039, 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	JP 2011-186432 A (Rohm and Haas Electronic Materials L.L.C.),	1-4, 7, 9-12, 14, 15
Y	22 September 2011 (22.09.2011), entire text & US 2011/0254133 A1 & EP 2336829 A1 & KR 10-2011-0068937 A & CN 102194673 A & TW 201140247 A	5-6, 8, 13
X	JP 2011-248331 A (JSR Corp.), 08 December 2011 (08.12.2011), claims; examples & WO 2011/135947 A1 & TW 201202738 A & CN 102870045 A & KR 10-2012-0140664 A	1, 7, 9, 10, 14, 15

☒ 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/JP2014/054204

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-209670 A (Fujifilm Corp.), 20 October 2011 (20.10.2011), claims; examples & KR 10-2011-0083539 A	1, 3, 7, 9, 10, 14, 15
Y	JP 2013-033161 A (JSR Corp.), 14 February 2013 (14.02.2013), entire text (Family: none)	5, 6, 8, 12
Y	JP 2012-189884 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 04 October 2012 (04.10.2012), entire text & TW 201245879 A	13
P, X	JP 2013-231868 A (Fujifilm Corp.), 14 November 2013 (14.11.2013), claims; examples (Family: none)	1, 9, 10, 14, 15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/075(2006.01)i, C08F20/10(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i,
G03F7/039(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. G03F7/075, C08F20/10, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/039, 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 カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-186432 A（ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ, エル. エル. シー.）2011.09.22, 全文 & US	1-4, 7, 9-12, 14, 15
Y	2011/0254133 A1 & EP 2336829 A1 & KR 10-2011-0068937 A & CN 102194673 A & TW 201140247 A	5-6, 8, 13
X	JP 2011-248331 A（J S R株式会社）2011.12.08, 請求項, 実施例 & WO 2011/135947 A1 & TW 201202738 A & CN 102870045 A & KR 10-2012-0140664 A	1, 7, 9, 10, 14, 15

☒ 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）

大瀧 真理

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

2 H

9 8 1 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-209670 A (富士フイルム株式会社) 2011. 10. 20, 請求項, 実施例 & KR 10-2011-0083539 A	1, 3, 7, 9, 10, 14, 15
Y	JP 2013-033161 A (J S R株式会社) 2013. 02. 14, 全文 (ファミリーなし)	5, 6, 8, 12
Y	JP 2012-189884 A (東京応化工業株式会社) 2012. 10. 04, 全文 & TW 201245879 A	13
P, X	JP 2013-231868 A (富士フイルム株式会社) 2013. 11. 14, 請求項, 実施例 (ファミリーなし)	1, 9, 10, 14, 15