

(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
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/169626 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/009461
- (22) 国際出願日: 2017 年 3 月 9 日(09.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-068013 2016 年 3 月 30 日(30.03.2016) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 後藤 研由(GOTO Akiyoshi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 西尾 亮(NISHIO Ryo); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 浅川 大輔(ASAKAWA Daisuke); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 土村 智孝(TSUCHIMURA Tomotaka); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 白川 三千紘(SHIRAKAWA Michihiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 3 番 3 号 友泉岩本町ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ACTIVE LIGHT SENSITIVE OR RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION, PATTERN FORMING METHOD AND METHOD FOR MANUFACTURING 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、パターン形成方法、及び、電子デバイスの製造方法

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide: an active light sensitive or radiation sensitive resin composition which is capable of forming a pattern that has excellent dry etching resistance and excellent collapse resistance; a pattern forming method which uses this active light sensitive or radiation sensitive resin composition; and a method for manufacturing an electronic device. An active light sensitive or radiation sensitive resin composition according to the present invention contains a resin (A) containing a repeating unit (a1) that has a group represented by general formula (1) and a compound (B) which generates an acid upon irradiation of active light or radiation. $*-L_1-W-(L_2-R_2)_n$ (1) In general formula (1), L_1 represents a single bond or a divalent linking group; W represents an $(n+1)$ -valent alicyclic hydrocarbon group or an $(n+1)$ -valent aromatic group; L_2 represents a divalent linking group; R_2 represents a specific substituent; and n represents an integer of 1 or more. In cases where n is 2 or more, the plurality of L_2 moieties may be the same as or different from each other, and the plurality of R_2 moieties may be the same as or different from each other.

(57) 要約: 本発明の課題は、ドライエッチング耐性及び耐倒れ性に優れたパターンを形成することができる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、ならびに、これを用いたパターン形成方法及び電子デバイスの製造方法を提供することである。本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、一般式(1)で表される基を有する繰り返し単位(a1)を含む樹脂(A)と、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、を含有する。 $*-L_1-W-(L_2-R_2)_n$ (1) 一般式(1)中、 L_1 は単結合又は2価の連結基、Wは $n+1$ 価の脂環式炭化水素基又は $n+1$ 価の芳香族基、 L_2 は2価の連結基、 R_2 は特定の置換基、nは1以上の整数を表す。nが2以上の場合には、複数の L_2 は互いに同一でも異なってもよく、複数の R_2 は互いに同一でも異なってもよい。



WO 2017/169626 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、パターン形成方法、及び、電子デバイスの製造方法

技術分野

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

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

背景技術

[0002] レジスト組成物を用いた微細加工では、集積回路の高集積化に伴って、超微細パターンの形成が要求されている。それゆえ、露光波長についても、g線からi線に、さらにはKrFエキシマレーザーからArFエキシマレーザーにというように短波長化の傾向が見られ、現在では例えば、電子線を用いたリソグラフィー技術の開発が進んでいる。

[0003] このようなレジスト組成物として、例えば特許文献1には、ナフタレン環を有する繰り返し単位を含む高分子化合物（樹脂）を含有するネガ型のレジスト組成物が開示されている（請求項1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-170316号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記のレジスト組成物（感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物）を用いて微細パターンを形成するためには、レジスト膜を用いて得られるパターンのドライエッチング耐性が求められる。

[0006] 本発明者らが、上記特許文献1に記載されているようなナフタレン環を有する繰り返し単位を含む樹脂について検討したところ、ナフタレン環を有することにより、ドライエッチング耐性が向上することを知見している。

しかしながら、本発明者らがさらに検討を進めたところ、ナフタレン環の置換基の種類によっては、露光後のレジスト膜の現像液（特に、有機溶剤を含む現像液）に対する溶解性が高すぎて、形成されたパターンが膨潤して、パターン倒れが生じることを見出した（耐倒れ性の低下）。

[0007] そこで、本発明は、ドライエッチング耐性及び耐倒れ性に優れたパターンを形成することができる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、ならびに、これを用いたパターン形成方法及び電子デバイスの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

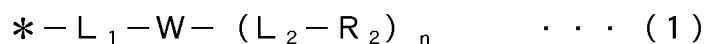
[0008] 本発明者は、上記課題について鋭意検討した結果、特定構造の基を有する繰り返し単位（a1）を含む樹脂を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いることによって、ドライエッチング耐性及び耐倒れ性に優れたパターンを形成することができることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明者は、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0009] [1]

一般式（1）で表される基を有する繰り返し単位（a1）を含む樹脂（A）と、

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、
を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。



上記一般式（1）中、 L_1 は、単結合又は2価の連結基を表す。

Wは、 $n + 1$ 価の脂環式炭化水素基又は $n + 1$ 価の芳香族基を表す。

L_2 は、2 価の連結基を表す。

R_2 は、ラクトン構造を有する基、スルホン構造を有する基、炭酸エステル基、スルホンアミド基、アミド基及びカルボン酸基からなる群より選択される少なくとも1つの基を有する置換基を表す。

nは、1 以上の整数を表す。

nが2 以上の場合には、複数の L_2 は互いに同一でも異なってもよく、複数の R_2 は互いに同一でも異なってもよい。

*は、他の原子との結合位置を示す。

[2]

さらに、上記樹脂(A)が、酸分解性基を有する繰返し単位(a 2)を含む、上記[1]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[3]

上記樹脂(A)中の上記繰返し単位(a 1)の含有量が、上記樹脂(A)の全繰返し単位100モル%に対して、10～60モル%である、上記[1]又は[2]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[4]

上記一般式(1)におけるWが、 $n + 1$ 価の多環式芳香族基である、上記[1]～[3]のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[5]

上記[1]～[4]のいずれか1つ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、基板上に樹脂膜を形成する工程と、

上記樹脂膜に活性光線又は放射線を照射する工程と、

現像液を用いて、活性光線又は放射線が照射された上記樹脂膜の現像を行う工程と、

を有する、パターン形成方法。

[6]

上記現像液が、有機溶剤を含有する、上記〔５〕に記載のパターン形成方法。

〔７〕

上記〔５〕又は〔６〕に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

発明の効果

〔００１０〕 以下に示すように、本発明によれば、ドライエッチング耐性及び耐倒れ性に優れたパターンを形成することができる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、ならびに、これを用いたパターン形成方法及び電子デバイスの製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔００１１〕 以下に、本発明について説明する。

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

また、本発明において、１ Å（オングストローム）は、０．１ nmに相当する。

また、本発明における基及び原子団の表記において、置換又は無置換を明示していない場合は、置換基を有さないものと置換基を有するものの双方が含まれるものとする。例えば、置換又は無置換を明示していない「アルキル基」は、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含することとする。

また、本発明において「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、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、及び、イオンビーム等の粒子線等を意味する。また、本発明において「光」とは、活性光線又は放射線を意味する。

また、本発明における「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、Ｘ線、極紫外線（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含まれるも

のとする。

また、本発明における「(メタ) アクリレート」とは、「アクリレート及びメタクリレートの少なくとも1種」を意味する。また、「(メタ) アクリル酸」とは、「アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも1種」を意味する。

[0012] [感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物]

まず、本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、「組成物」又は「レジスト組成物」ともいう。）について説明する。

本発明の組成物は、後述する一般式（1）で表される基を有する繰り返し単位（a 1）を含む樹脂（A）と、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、を含有する。

[0013] 本発明の組成物によれば、ドライエッチング耐性及び耐倒れ性に優れたパターンを形成することができる。この理由の詳細は以下の理由によるものと推測される。

本発明の組成物に含まれる樹脂（A）は、後述する一般式（1）で表される基を有する繰り返し単位（a 1）を含む。繰り返し単位（a 1）は、 $n + 1$ 価の脂環式炭化水素基又は $n + 1$ 価の芳香族基を有するため（一般式（1）の「W」）、樹脂（A）を用いて得られるパターンのドライエッチング耐性が優れたものになったと推測される。

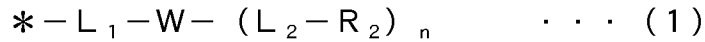
さらに、一般式（1）で表される基の末端（一般式（1）の「 R_2 」）には、ラクトン構造を有する基、スルトン構造を有する基、炭酸エステル基、スルホンアミド基、アミド基及びカルボン酸基からなる群より選択される少なくとも1つの基を有する置換基を有する。このように、一般式（1）の「 R_2 」が特定の極性基であるため、樹脂（A）を用いて形成された露光後のレジスト膜を有機溶剤によって現像した場合、得られるパターンの有機溶剤による膨潤が抑制される。これにより、樹脂（A）を用いて得られるパターンの耐倒れ性が優れたものになったと推測される。

[0014] <樹脂（A）>

本発明の組成物は、樹脂（A）を含有する。

[0015] （一般式（1）で表される繰り返し単位（a 1））

樹脂（A）は、下記一般式（1）で表される基を有する繰り返し単位（a 1）を含む。



上記一般式（1）中、 L_1 は、単結合又は2価の連結基を表す。 W は、 $n + 1$ 価の脂環式炭化水素基又は $n + 1$ 価の芳香族基を表す。 L_2 は、2価の連結基を表す。 R_2 は、ラクトン構造を有する基、スルホン構造を有する基、炭酸エステル基、スルホンアミド基、アミド基及びカルボン酸基からなる群より選択される少なくとも1つの基を有する置換基を表す。 n は、1以上の整数を表す。 n が2以上の場合には、複数の L_2 は互いに同一でも異なってもよく、複数の R_2 は互いに同一でも異なってもよい。 $*$ は、他の原子との結合位置を示す。

[0016] 上記一般式（1）中、 L_1 は、単結合又は2価の連結基を表す。

一般式（1）の L_1 が2価の連結基である場合、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、これらの基を複数組み合わせた基などが挙げられ、総炭素数12以下であることが好ましい。アルキレン基、シクロアルキレン基、及び、アルケニレン基は、置換基を有していてもよく、この置換基としてはアルキル基（好ましくは炭素数1～4）等が挙げられる。

L_1 は、単結合、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-$ アルキレン基 $-COO-$ 、 $-$ アルキレン基 $-OCO-$ 、 $-$ アルキレン基 $-CONH-$ 、 $-$ アルキレン基 $-NHCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、又は、 $-$ アルキレン基 $-O-$ が好ましく、単結合、 $-COO-$ 、又は、 $-CONH-$ がより好ましい。

なお、上記連結基の具体例において、左端の結合手「—」は一般式（１）中の「＊」側の結合手を意味し、右側の結合手「—」は一般式（１）中の「W」側の結合手を意味する。

[0017] 上記一般式（１）中、Wは、 $n + 1$ 価の脂環式炭化水素基又は $n + 1$ 価の芳香族基を表す。

脂環式炭化水素基は、 $n + 1$ 価である。 n の好適範囲は後段で詳述するが、脂環式炭化水素基は、 $2 \sim 3$ 価であることが好ましく、 2 価であることがより好ましい。

脂環式炭化水素基は、炭素数が 4 以上であることが好ましく、 6 以上であることがより好ましい。また、脂環式炭化水素基は、炭素数が 25 以下であることが好ましく、 20 以下であることがより好ましい。

脂環式炭化水素基は、単環の脂環式炭化水素基であっても、多環の脂環式炭化水素基であってもよいが、ドライエッチング耐性がより向上するという観点から、多環の脂環式炭化水素基であることが好ましい。

単環の脂環式炭化水素基の炭素数は、 $4 \sim 12$ であることが好ましい。このような単環の脂環式炭化水素基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、及び、シクロオクタジエニル基等が挙げられ、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及び、シクロオクチル基が好ましい。

多環の脂環式炭化水素基の炭素数は、 $7 \sim 20$ であることが好ましい。このような多環の脂環式炭化水素基としては、ビスクロ〔 $4, 3, 0$ 〕ノナニル基、デカヒドロナフタレニル基、 $1, 2, 3, 4$ -テトラヒドロナフタレニル基、トリシクロ〔 $5, 2, 1, 0(2, 6)$ 〕デカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ボルニル基、イソボルニル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、 $1, 7, 7$ -トリメチルトリシクロ〔 $2, 2, 1, 0^{2, 6}$ 〕ヘプタニル基、及び、 $3, 7, 7$ -トリメチルビスクロ〔 $4, 1, 0$ 〕ヘプタニル基等が挙げられ、ノルボルニ

ル基、アダマンチル基、及び、ノルアダマンチル基が好ましい。

[0018] 一般式(1)のWにおける上記芳香族基は、 $n+1$ 価である。 n の好適範囲は後段で詳述するが、芳香族基は、2～3価であることが好ましく、2価であることがより好ましい。

芳香族基は、単環であってもよいし、多環（多環式芳香族基）であってもよいが、耐倒れ性及びドライエッチング耐性がより向上するという観点から、多環式芳香族基であることが好ましい。

芳香族基としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フルオレン及びフェナントレンなどの炭素数6～18の芳香族炭化水素基、ならびに、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール及びチアゾール等の複素環を含む芳香環複素環基を挙げることができる。これらの中でも、ドライエッチング耐性がより向上するという観点から、炭素数6～18の芳香族炭化水素基が好ましく、炭素数10～18の多環式芳香族炭化基がより好ましい。

[0019] 上記一般式(1)中、 L_2 は、2価の連結基を表す。

L_2 を表す2価の連結基の具体例は、上述した L_1 で挙げた連結基と同様である。

[0020] R_2 は、ラクトン構造を有する基、スルトン構造を有する基、炭酸エステル基、スルホンアミド基、アミド基及びカルボン酸基からなる群より選択される少なくとも1つの基を有する置換基を表す。

[0021] R_2 において、ラクトン構造を有する基としては、ラクトン構造のみからなる基であってもよいし、ラクトン構造とラクトン構造以外の環とが縮環した基（例えば、ラクトン構造を含むビシクロ構造、及びラクトン構造を含むスピロ構造など）であってもよい。

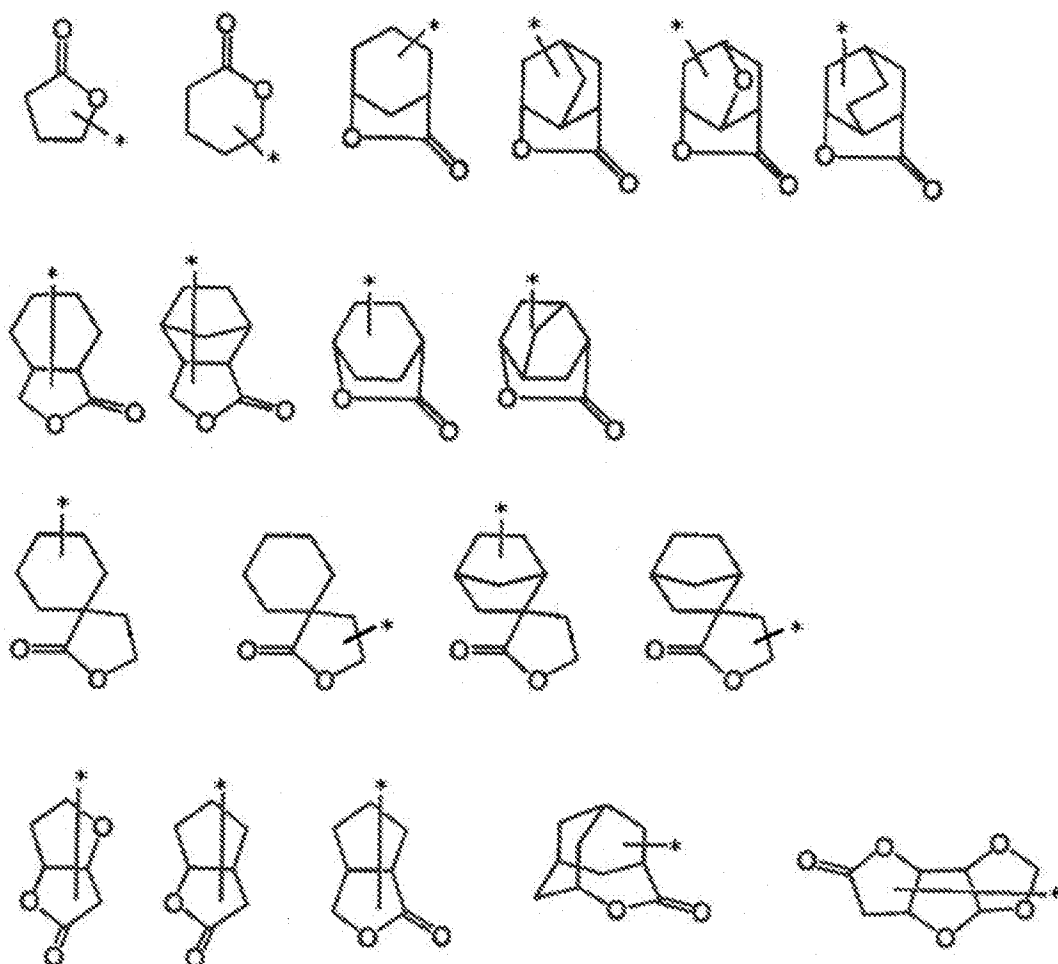
ラクトン構造を有する基におけるラクトン構造は、5～7員環のラクトン構造であることが好ましい。

また、ラクトン構造を有する基は、置換基を有していてもよい。このよう

な置換基としては、炭数1～8のアルキル基、炭素数4～7の1価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、カルボキシ基、ハロゲン原子、水酸基、及び、シアノ基などが挙げられ、これらの中でもシアノ基が好ましい。

ラクトン構造を有する基の具体例を以下に示す。以下の具体例において、「*」は、 L_2 との結合位置を示す。

[0022] [化1]



[0023] R_2 において、スルトン構造を有する基としては、スルトン構造のみからなる基であってもよいし、スルトン構造とスルトン構造以外の環とが縮環した基（例えば、スルトン構造を含むビスクロ構造、及びスルトン構造を含むスピロ構造など）であってもよい。

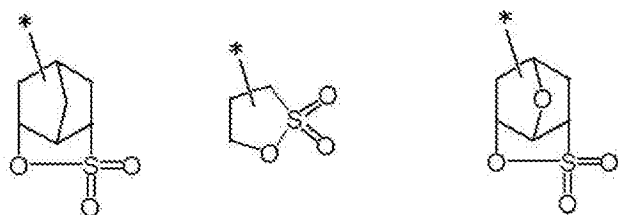
スルトン構造を有する基におけるスルトン構造は、4～7員環のスルトン

構造であることが好ましい。

また、スルトン構造を有する基は、置換基を有していてもよく、置換基の具体例は、上記ラクトン構造を有する基が有していてもよい置換基と同様である。

スルトン構造を有する基の具体例を以下に示す。以下の具体例において、「*」は、 L_2 との結合位置を示す。

[0024] [化2]



[0025] R_2 において、炭酸エステル基 ($-O-CO-O-$) を有する基としては、環状であっても、非環状であってもよいが、環状であることが好ましい。炭酸エステル基を有する基は、置換基を有してもよく、置換基の具体例は、上記ラクトン構造を有する基が有していてもよい置換基と同様である。

炭酸エステル基を有する基の具体例を以下に示す。以下の具体例において、「*」は、 L_2 との結合位置を示す。

[0026] [化3]

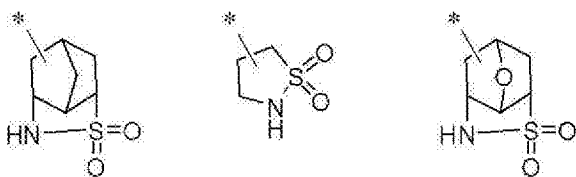


[0027] R_2 において、スルホンアミド基 ($-SO_2-NH-$) を有する基としては、環状であってもよいし、非環状であってもよい。スルホンアミド基を有する基は、置換基を有してもよく、置換基の具体例は、上記ラクトン構造を有する基が有していてもよい置換基と同様である。

スルホンアミド基を有する基の具体例を以下に示す。以下の具体例において、「*」は、 L_2 との結合位置を示す。

[0028]

[化4]



[0029] R_2 において、アミド基 ($-\text{CO}-\text{NH}-$) を有する基としては、環状であってもよいし、非環状であってもよい。アミド基を有する基は、置換基を有してもよく、置換基の具体例は、上記ラクトン構造を有する基が有していてもよい置換基と同様である。

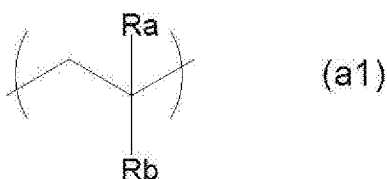
[0030] 一般式 (1) 中、 n は、1 以上の整数を表し、1～3であることが好ましく、1～2であることがより好ましい。

n が 2 以上の場合には、複数の L_2 は互いに同一でも異なってもよく、複数の R_2 は互いに同一でも異なってもよい。

* は、他の原子との結合位置を示す。

[0031] 一般式 (1) で表される基を有する繰り返し単位 (a 1) は、下記一般式 (a 1) で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0032] [化5]



[0033] 一般式 (a 1) 中、 R_a は、水素原子又はアルキル基を表す。 R_b は、上述した一般式 (1) で表される基を表す。

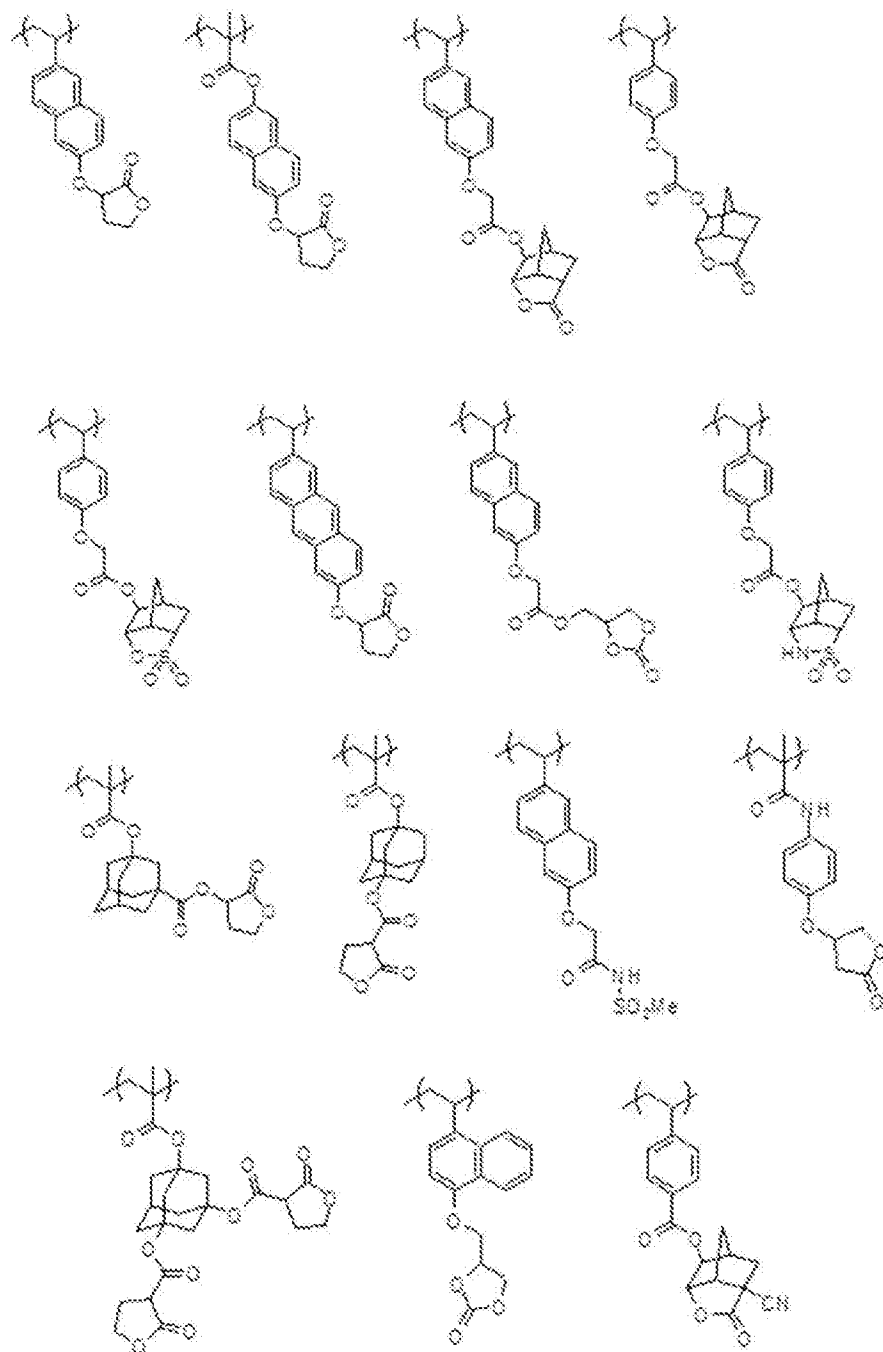
[0034] R_a のアルキル基は、炭素数 1～4 のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。 R_a のアルキル基は置換されていてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子等）、アルコキシ基（例えば、メルカプト基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、 t -ブトキシ基及びベンジルオキシ基等）、及び、アセトキシ基（例えば、アセチル基及びプロピオニル基等）などが挙げられる。これらの中でも、 R_a は、

水素原子及びメチル基が好ましい。

[0035] R b は、上述した一般式（１）で表される基を表すので、その説明を省略する。

[0036] 以下に一般式（１）で表される基を有する繰り返し単位（a 1）の具体例を示す。下記の具体例において「Me」はメチル基を表す。

[0037] [化6]



[0038] 樹脂（A）中の繰り返し単位（a 1）の含有量は、樹脂（A）の全繰り返し単位100モル%に対して、10～60モル%であることが好ましく、15～60モル%であることがより好ましく、20～60モル%であることがさらに好ましい。繰り返し単位（a 1）の含有量が10モル%以上であることにより、耐倒れ性及びドライエッチング耐性により優れたパターンが得られる。また、繰り返し単位（a 1）の含有量が60モル%以下であることにより、高い溶解コントラストを発現することができる。

樹脂（A）は、上記繰り返し単位（a 1）を1種単独で含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。上記繰り返し単位（a 1）を2種以上含む場合には、樹脂（A）中の繰り返し単位（a 1）の含有量の合計が上記範囲内であることが好ましい。

[0039] （酸分解性基を有する繰り返し単位（a 2））

樹脂（A）は、酸分解性基を有する繰り返し単位（a 2）を含むことが好ましい。酸分解性基とは、酸の作用により分解して、アルカリ可溶性基を生じる基である。

樹脂（A）は、樹脂（A）の主鎖若しくは側鎖の一方、又は、主鎖及び側鎖の両方に、酸分解性基を有する繰り返し単位（a 2）を含む。

以下、酸分解性基を有する繰り返し単位（a 2）を、単に「酸分解性繰り返し単位」という場合がある。

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る。

[0040] 酸分解性基は、アルカリ可溶性基を酸の作用により分解し脱離する基で保護された構造を有することが好ましい。

[0041] アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボキシ基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキ

ルカルボニル) メチレン基、及び、トリス (アルキルスルホニル) メチレン基等が挙げられる。

[0042] 好ましいアルカリ可溶性基としては、カルボキシ基、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)、及び、スルホン酸基が挙げられる。

[0043] 酸分解性基として好ましい基は、これらのアルカリ可溶性基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

[0044] 酸で脱離する基としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、及び、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等を挙げることができる。

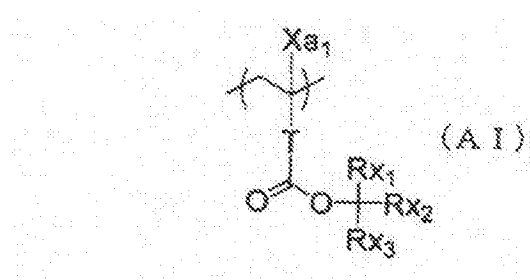
式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{36} と R_{37} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

$R_{01} \sim R_{02}$ 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。

[0045] 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、又は、第3級のアルキルエステル基等である。さらに好ましくは、第3級アルキルエステル基である。

[0046] 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。

[0047] [化7]



[0048] 一般式 (A I) において、

Xa_1 は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基又は $-CH_2-R_9$

で表される基を表す。R₉は、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、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、より好ましくはメチル基である。X_{a1}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。

[0049] Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

R_{x1}～R_{x3}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_{x1}～R_{x3}の少なくとも2つが結合して、シクロアルキル基（単環若しくは多環）を形成してもよい。

[0050] Tの2価の連結基としては、アルキレン基、 $\text{—COO—R}_t\text{—}$ 基、及び、 $\text{—O—R}_t\text{—}$ 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 $\text{—COO—R}_t\text{—}$ 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、 $\text{—CH}_2\text{—}$ 基、 $\text{—(CH}_2\text{)}_3\text{—}$ 基がより好ましい。

R_{x1}～R_{x3}のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、及び、t-ブチル基などの炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

[0051] R_{x1}～R_{x3}のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ならびに、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

R_{x1}～R_{x3}の少なくとも2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ならびに、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数5～6の単環のシクロアルキル基がより好ましい。

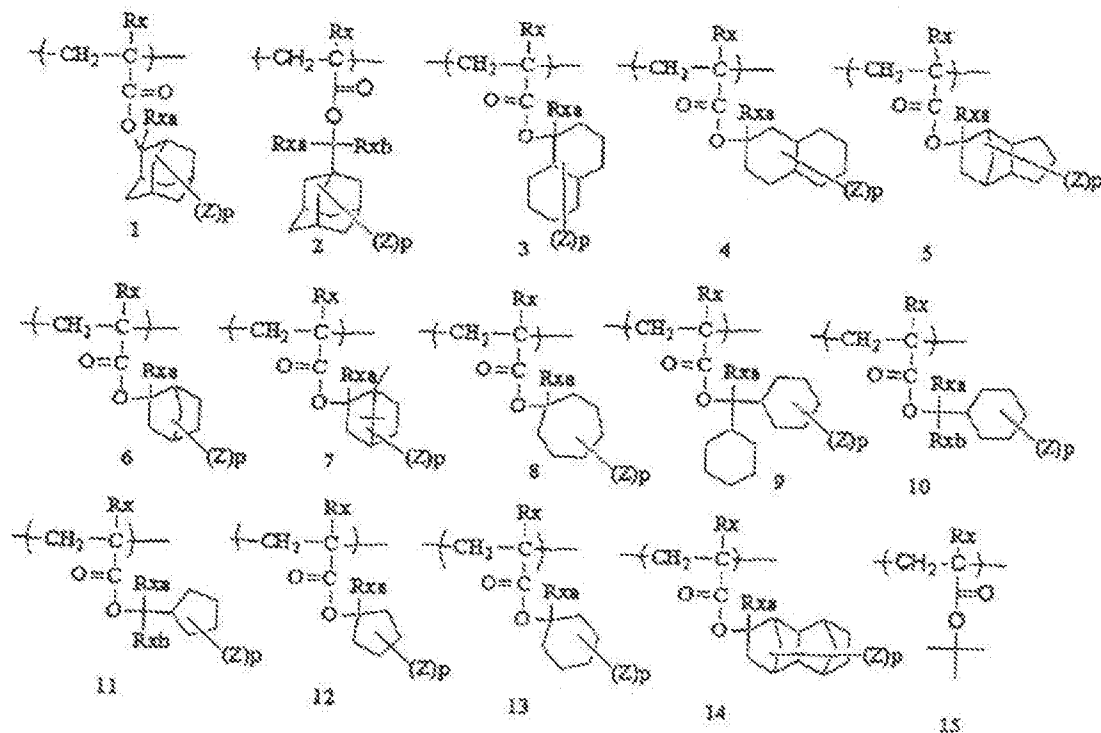
Rx_1 がメチル基又はエチル基であり、 Rx_2 と Rx_3 とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

[0052] 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）、カルボキシ基、及び、アルコシカルボニル基（炭素数2～6）などが挙げられ、炭素数8以下が好ましい。

[0053] 好ましい酸分解性基を有する繰り返し単位を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

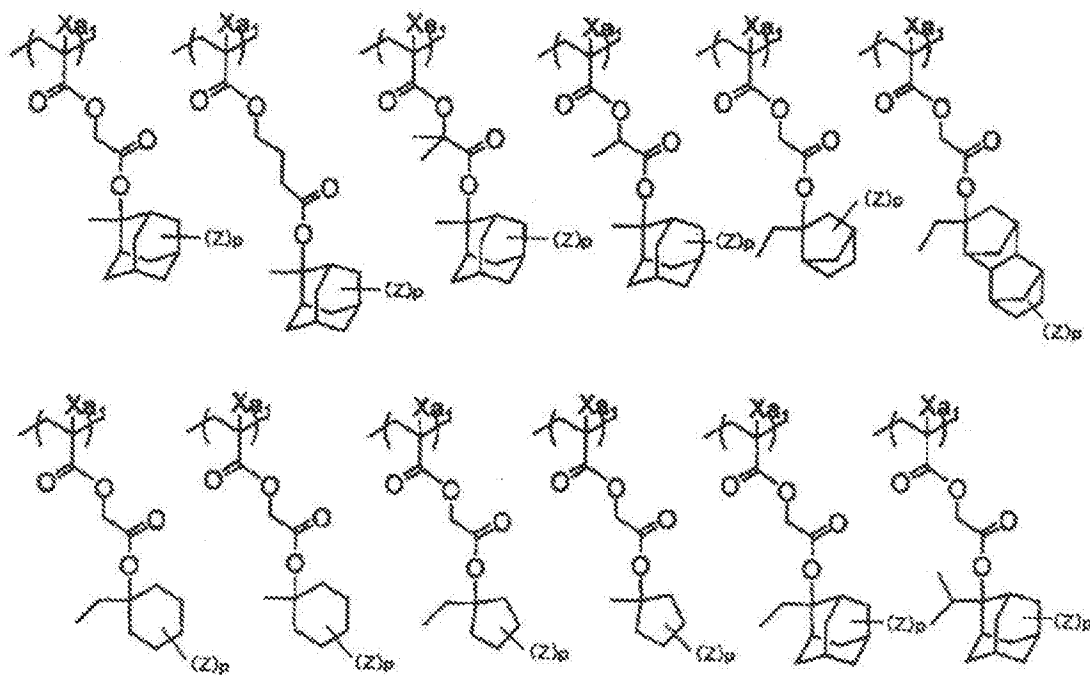
具体例中、 Rx 、 Xa_1 は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 Rxa 、 Rxb はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基を表す。 Z は、極性基を含む置換基を表し、複数存在する場合は各々独立である。 p は0又は正の整数を表す。

[0054] [化8]



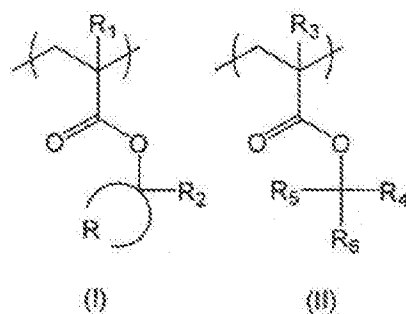
[0055]

[化9]



[0056] 樹脂（A）は、一般式（A I）で表される繰り返し単位として、一般式（I）で表される繰り返し単位及び一般式（I I）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。

[0057] [化10]



[0058] 式（I）及び（I I）中、

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

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

R は、炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。

R_1 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。

[0059] 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、さらに好ましくは炭素数1～5のものであり、例えばメチル基及びエチル基が挙げられる。

[0060] R は、炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。 R が形成する脂環構造としては、好ましくは、単環の脂環構造であり、その炭素数は好ましくは、8以下であり、より好ましくは、3～7であり、さらに好ましくは5又は6である。

[0061] 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。

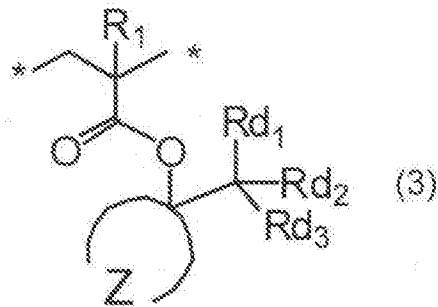
[0062] R_4 、 R_5 、 R_6 におけるアルキル基は、直鎖型でも分岐型でもよく、置換基を有していてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、及び、 t -ブチル基などの炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

[0063] 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、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ならびに、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基及びアダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

[0064] 一般式(1)により表される繰り返し単位としては、例えば、下記一般式(3)により表される繰り返し単位が挙げられる。

[0065]

[化11]



[0066] 一般式 (3) 中、

R_1 は、式 (1) の R_1 と同義である。

$Rd_1 \sim Rd_3$ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

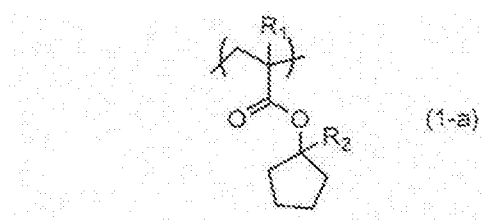
Z は、単環構造を表す。

[0067] $Rd_1 \sim Rd_3$ のアルキル基は、例えば、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基が挙げられる。 $Rd_1 \sim Rd_3$ の炭素数 1 ～ 4 のアルキル基は、メチル基であることが好ましい。

[0068] Z の単環構造は、例えば、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基が挙げられる。単環のシクロアルキル基は、炭素数 8 以下であることが好ましい。 Z の炭素数 8 以下の単環のシクロアルキル基は、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基であることが好ましい。

[0069] また、一般式 (1) により表される繰り返し単位としては、例えば、下記一般式 (1-a) により表される繰り返し単位が挙げられる。

[0070] [化12]

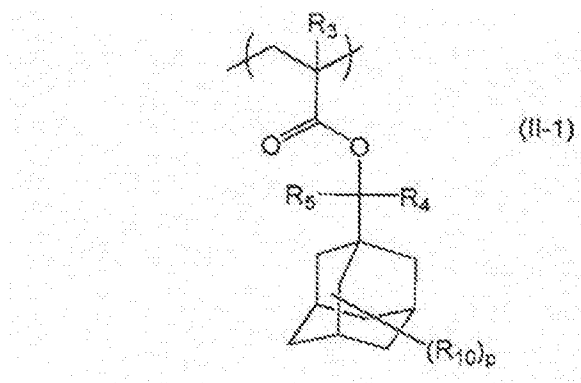


[0071] 式中、 R_1 及び R_2 は、一般式 (1) における各々と同義である。

一般式 (11) で表される繰り返し単位が、以下の一般式 (11-1) で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0072]

[化13]



[0073] 式 (11-1) 中、

$R_3 \sim R_5$ は、一般式 (11) におけるものと同義である。

R₁₀は極性基を含む置換基を表す。R₁₀が複数存在する場合、互いに同じでも異なってもよい。極性基を含む置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基又はスルホンアミド基を有する、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基が挙げられ、好ましくは、水酸基を有するアルキル基である。分岐状アルキル基としてはイソプロピル基が特に好ましい。

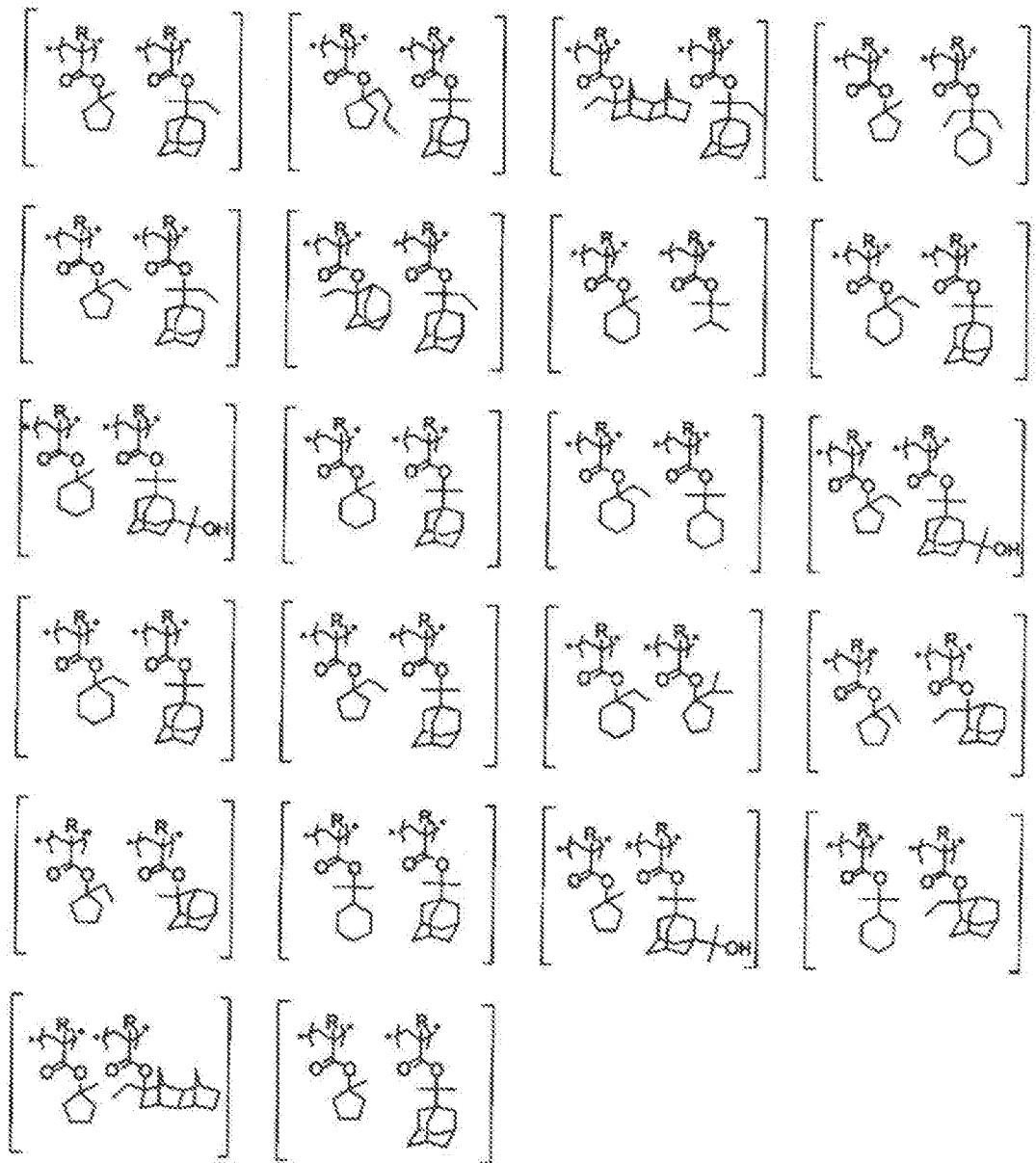
pは、0～15の整数を表す。pは、好ましくは0～2、より好ましくは0又は1である。

[0074] 樹脂（A）は、一般式（1）により表される繰り返し単位及び一般式（1）により表される繰り返し単位の少なくとも一方を含んだ樹脂であることがより好ましい。また、他の形態において、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。

[0075] 樹脂（Ａ）が酸分解性繰返し単位を併用する場合の、好ましい組み合わせとしては、以下に挙げるものが好ましい。下式において、Ｒは、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。

[0076]

[化14]



[0077] 樹脂（Ａ）中の繰り返し単位（a 2）の含有量は、樹脂（Ａ）の全繰り返し単位１００モル％に対して、４０～９０モル％であることが好ましく、４０～８０モル％であることがより好ましく、４０～７０モル％であることがさらに好ましい。繰り返し単位（a 2）の含有量が４０モル％以上であることにより、高い溶解コントラストを発現することができる。また、繰り返し単位（a 2）の含有量が９０モル％以下であることにより、耐倒れ性及びドライエッチング耐性により優れたパターンが得られる。

樹脂（Ａ）は、上記繰り返し単位（a 2）を１種単独で含んでいてもよい

し、2種以上含んでいてもよい。上記繰返し単位（a 2）を2種以上含む場合には、樹脂（A）中の繰返し単位（a 2）の含有量の合計が上記範囲内であることが好ましい。

[0078] （他の繰返し単位）

樹脂（A）は、上述した繰返し単位以外の他の繰返し単位を含んでいてもよい。他の繰返し単位としては、ラクトン構造又はスルトン構造を含む繰返し単位（a 3）が挙げられる。

ここで、上述した繰返し単位（a 1）がラクトン構造又はスルトン構造を有する場合、以下に説明するラクトン構造又はスルトン構造を含む繰返し単位（a 3）は、上述した繰返し単位（a 1）とは異なる繰返し単位である。

[0079] （（ラクトン構造又はスルトン構造を含む繰返し単位（a 3）））

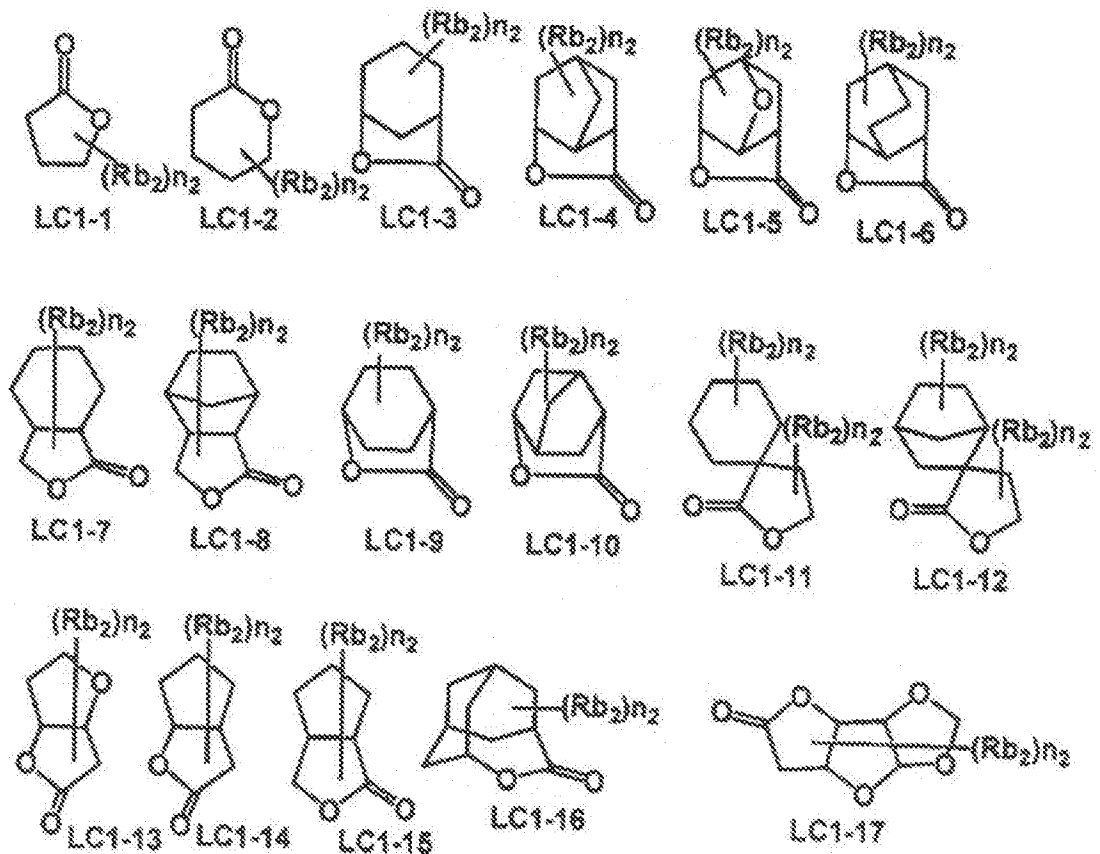
ラクトン構造又はスルトン構造を含む繰返し単位（a 3）のうち、ラクトン構造を有する繰返し単位（a 3）（以下、単に「ラクトン構造を有する繰返し単位」ともいう。）としては、ラクトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましいラクトン構造は5～7員環ラクトン構造であり、5～7員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものも好ましく用いることができる。

上記ラクトン構造は、下記一般式（LC1-1）～（LC1-17）のいずれかで表されるラクトン構造であることが好ましい。また、ラクトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。

ラクトン構造としては、下記一般式（LC1-1）、（LC1-4）、（LC1-5）、（LC1-6）、（LC1-13）、（LC1-14）及び（LC1-17）であることがより好ましい。このようなラクトン構造を用いることにより、LWR（Line Width Roughness）及び現像欠陥の抑制がより良好になる。

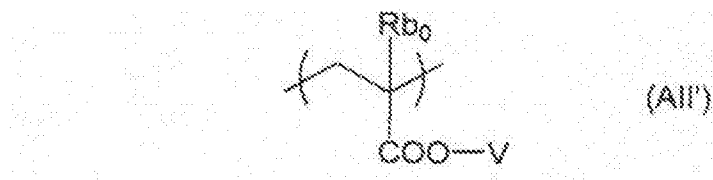
[0080]

[化15]



[0081] ラクトン構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (A I I') で表される繰り返し単位が好ましい。

[0082] [化16]



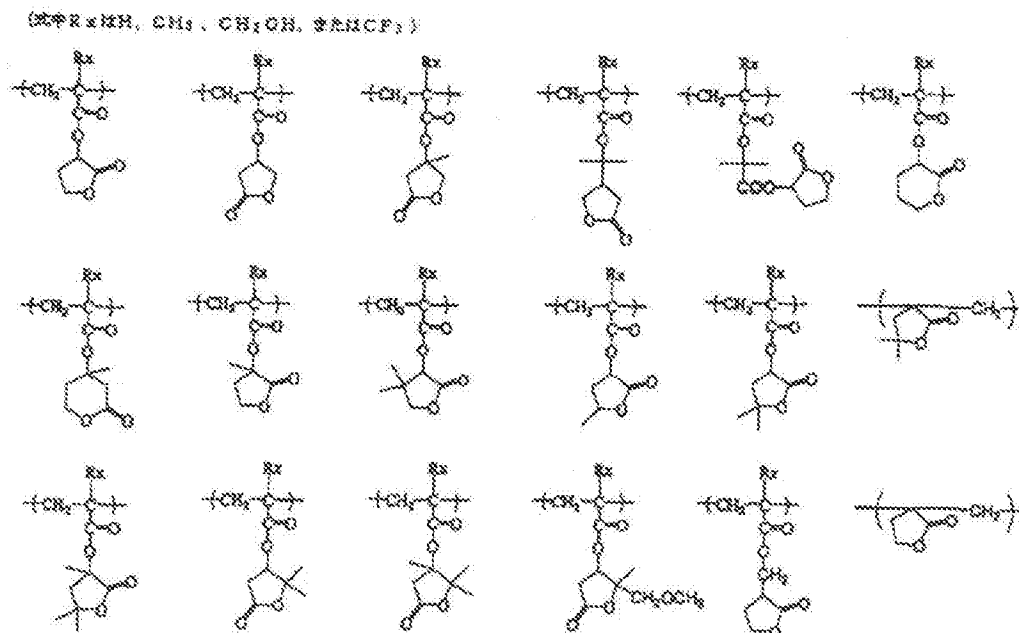
[0083] 一般式 (A I I') 中、

Rb_0 は、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を表す。
 Rb_0 のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基及びハロゲン原子が挙げられる。 Rb_0 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨ素原子を挙げることができる。好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基及びトリフルオロメチル基であり、水素原子及びメチル基がより好ましい。

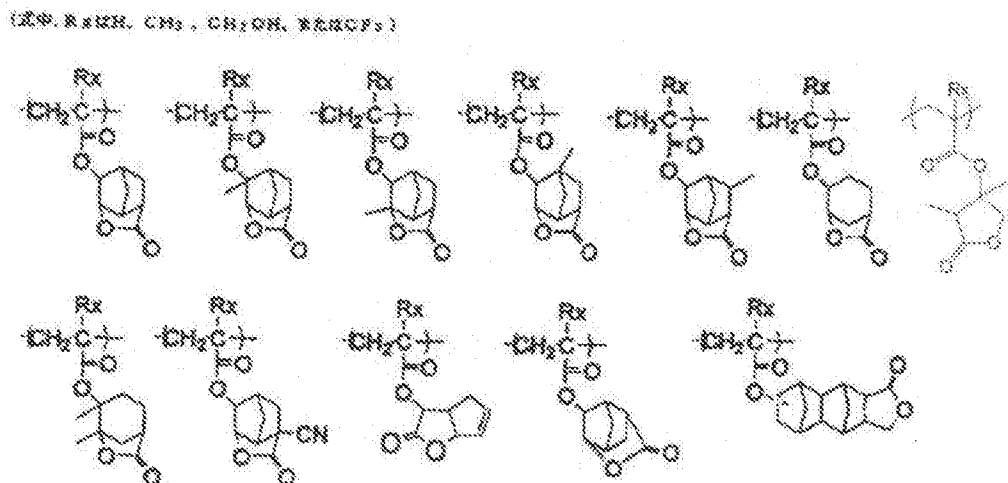
[0084] Vは、上記一般式（LC1-1）～（LC1-17）の内のいずれかで示される構造を有する基を表す。

ラクトン構造を有する繰り返し単位の実例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0085] [化17]

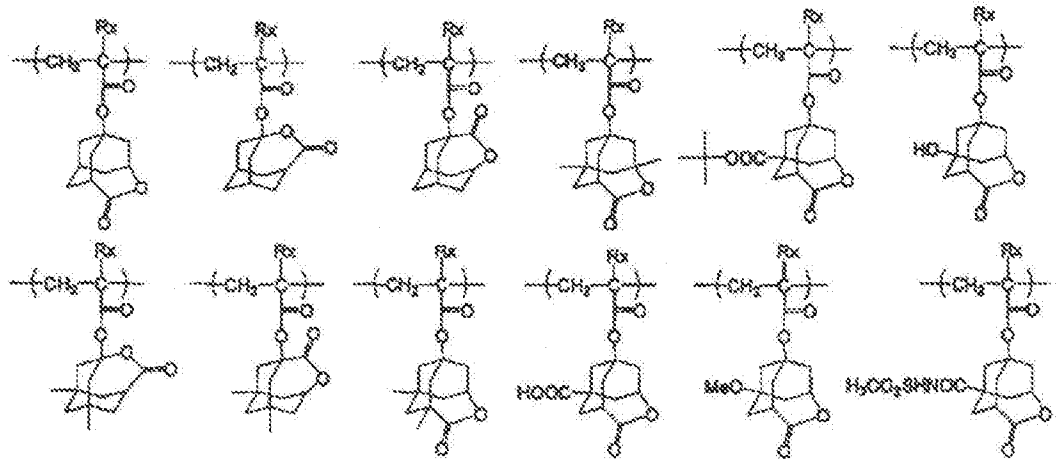


[0086] [化18]



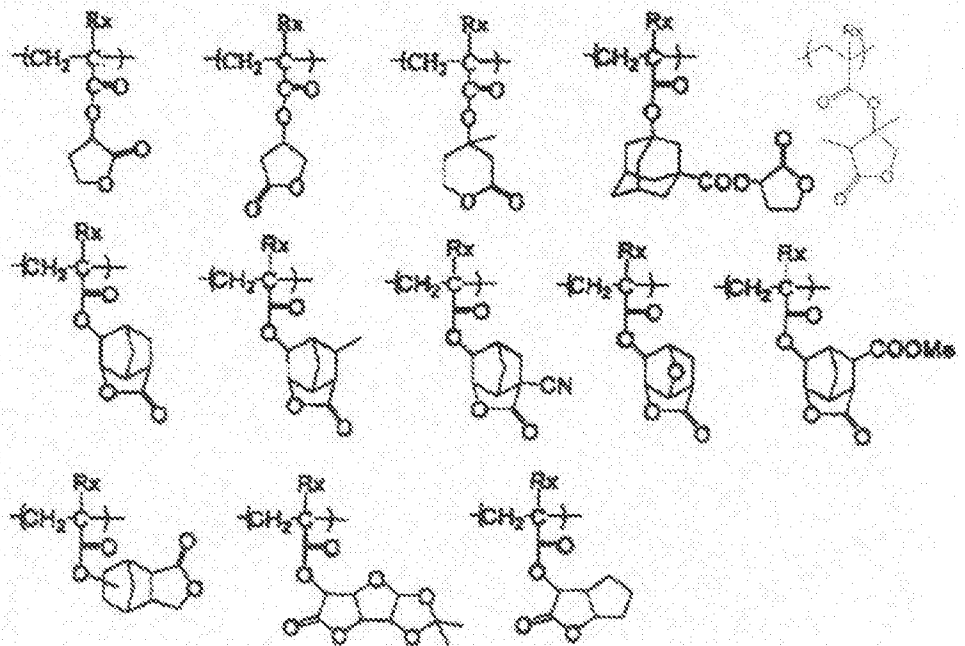
[0087]

[化19]

(式中RはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

[0088] 特に好ましいラクトン構造を有する繰り返し単位としては、下記の繰り返し単位が挙げられる。最適なラクトン構造を選択することにより、パターンプロファイル、疎密依存性が良好となる。

[0089] [化20]

(式中RはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

[0090] ラクトン構造を有する繰り返し単位は、通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1種の光学異性体を主に用

いる場合、その光学純度（ $e e$ ）が90%以上のものが好ましく、より好ましくは95%以上である。

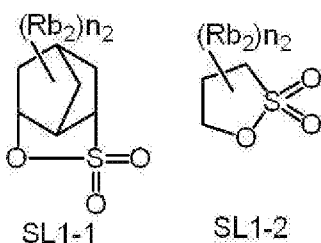
ラクトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）の全繰り返し単位100モル%に対して、15～60モル%が好ましく、20～50モル%がより好ましい。

ラクトン構造を有する繰り返し単位を2種類以上含有する場合は、ラクトン構造を有する繰り返し単位の合計の含有量が上述の範囲となることが好ましい。

[0091] ラクトン構造又はスルトン構造を含む繰り返し単位（a3）のうち、スルトン構造を有する繰り返し単位（a3）（以下、単に「スルトン構造を有する繰り返し単位」ともいう。）としては、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員環のスルトン構造であり、5～7員環の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。

具体的には、下記一般式（SL1-1）及び（SL1-2）のいずれかで表されるスルトン構造を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、スルトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。下記のスルトン構造を有する繰り返し単位を有することでLWRおよび現像欠陥が良好になる。

[0092] [化21]



[0093] （（水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位））

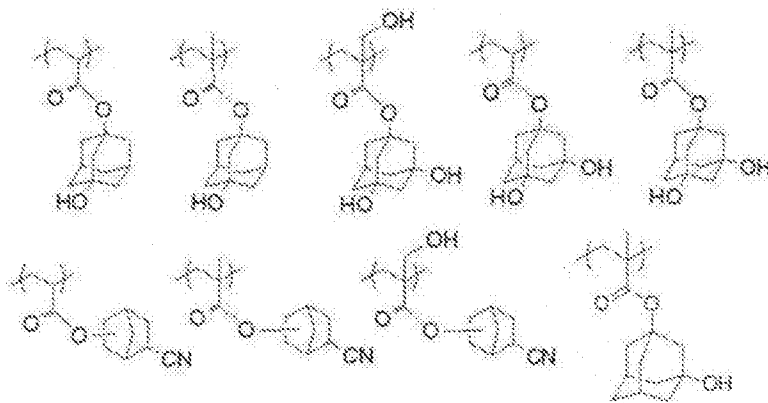
樹脂（A）は、上述した繰り返し単位（a1）～（a3）以外の水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有してもよい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換

された脂環炭化水素構造を有する繰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おける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアマンチル基、又は、ノルボルナン基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位としては、下記一般式で表される繰返し単位が好ましい。

[0094] [化22]



[0095] 水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位を含有する場合、水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位の含有量は、樹脂（A）の全繰返し単位１００モル％に対して、５～４０モル％であることが好ましく、５～３０モル％であることがより好ましく、１０～２５モル％であることがさらに好ましい。

水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位は、１種単独で用いてもよいし、２種以上併用してもよい。

[0096] 水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位的具体例としては、米国公開特許２０１２／０１３５３４８号公報の段落０３４０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] （（アルカリ可溶性基を有する繰返し単位））

樹脂（A）は、アルカリ可溶性基を有する繰返し単位を有してもよい。アルカリ可溶性基を有する繰返し単位は、上述した各繰返し単位とは異なる繰返し単位である。

アルカリ可溶性基としてはカルボキシ基、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、及び、 α 位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール（例えばヘキサフロロイソプロパノール基）が挙げられ、カルボキシ基が好ましい。アルカリ可溶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。アルカリ可溶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アルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位が挙げられる。また、アルカリ可溶性基を有する、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アルカリ可溶性基を導入することも好ましい。なお、上記連結基は、単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

[0098] アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）の全繰り返し単位100モル%に対して、0～20モル%であることが好ましく、3～15モル%であることがより好ましく、5～10mol%であることがさらに好ましい。

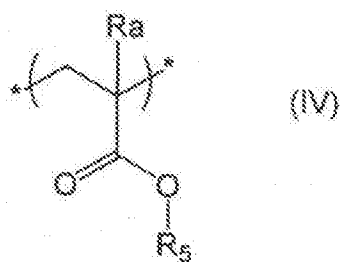
アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位は、1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

[0099] アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位的具体例としては、米国公開特許2012/0135348号公報の段落0344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。

[0100] （（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））

樹脂（A）は、さらに、極性基（例えば、上記アルカリ可溶性基、水酸基、シアノ基等）を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有することができる。このような繰り返し単位としては、一般式（IV）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0101] [化23]



[0102] 上記一般式 (I V) 中、 R_5 は少なくとも一つの環状構造を有し、極性基を有さない炭化水素基を表す。

[0103] R_a は水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R_{a2}$ 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又はトリフルオロメチル基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましい。

[0104] R_5 が有する環状構造には、単環式炭化水素基又は多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基及びシクロオクチル基などの炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基、ならびに、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、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基が挙げられる。

[0105] 多環式炭化水素基には環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビスシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基などが含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン及びビスシクロオクタン環 (ビスシクロ [2. 2. 2] オクタン環、ビスシクロ [3. 2. 1] オクタン環等) などの 2 環式炭化水素環、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン及びトリシクロ [4. 3. 1. 1^{2, 5}] ウンデカン環などの 3 環式炭化水素環、ならびに、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカン及びパーヒドロ-1, 4-メタノー-5, 8-メタノナフタレン環などの 4

環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン（デカリン）、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、及び、パーヒドロフェナレン環などの5～8員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

[0106] 好ましい架橋環式炭化水素環として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビスクロオクタニル基、及び、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としてノルボニル基及びアダマンチル基が挙げられる。

[0107] これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよく、好ましい置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基の水素原子が置換基により置換された基、水素原子が置換されたアミノ基などが挙げられる。好ましいハロゲン原子としては、臭素原子、塩素原子及びフッ素原子が挙げられ、好ましいアルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基及び t -ブチル基が挙げられる。上記のアルキル基はさらに置換基を有していてもよく、さらに有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基の水素原子が置換基により置換された基、及び、水素原子が置換されたアミノ基を挙げることができる。

[0108] ヒドロキシ基の水素原子を置換する置換基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、置換メチル基、置換エチル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、及び、アラルキルオキシカルボニル基が挙げられる。好ましいアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基、好ましい置換メチル基としてはメトキシメチル基、メトキシチオメチル基、ベンジルオキシメチル基、 t -ブトキシメチル基、及び、2-メトキシエトキシメチル基、好ましい置換エチル基としては、1-エトキシエチル基及び1-メチル-1-メトキシエチル基、好ましいアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、及び、ピバロイル基などの炭素数1～6の脂肪族アシル基、アルコキシカルボニ

ル基としては炭素数 1 ～ 4 のアルコシカルボニル基などが挙げられる。

[0109] 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）の全繰り返し単位 100 モル％に対して、1 ～ 40 モル％が好ましく、より好ましくは 2 ～ 20 モル％である。

極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位は、1 種単独で用いてもよいし、2 種以上併用してもよい。

[0110] 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、米国公開特許 2012/0135348 号公報の段落 0354 に開示された繰り返し単位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。

[0111] （（単量体に相当する繰り返し単位））

樹脂（A）は、上記の繰り返し単位以外に、ドライエッチング耐性、標準現像液適性、基板密着性、及び、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、及び、感度等を調節する目的で様々な繰り返し単位を有することができる。

このような繰り返し単位としては、後述する単量体に相当する繰り返し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。これにより、各種性能の微調整が可能となる。

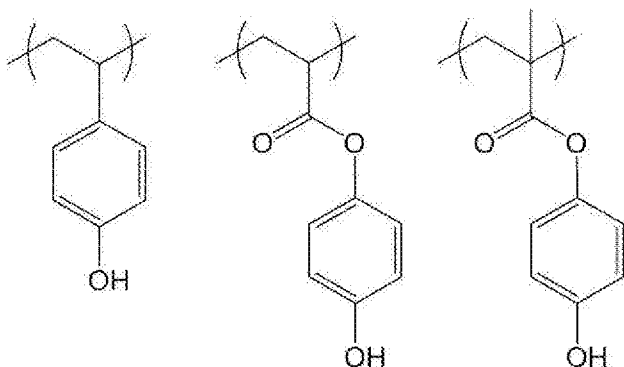
[0112] このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類及びビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を 1 個有する化合物等を挙げることができる。

[0113] その他にも、上記種々の繰り返し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。

[0114] KrF エキシマレーザー光、電子線、X 線、又は、波長 50 nm 以下の高エネルギー光線（EUV 等）をレジスト膜に照射する場合には、樹脂（A）

は、芳香族炭化水素基を有する繰り返し単位を含むことが好ましく、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を含むことがより好ましい。フェノール性水酸基を有する繰り返し単位としては、下記に示す繰り返し単位が特に好ましい。

[0115] [化24]



[0116] 樹脂（A）は、S i 原子を有する繰り返し単位を有していてもよい。

S i 原子を有する繰り返し単位は、S i 原子を有すれば特に制限されない。例えば、シラン系繰り返し単位（ $-SiR_2-:R_2$ は有機基）、シロキサン系繰り返し単位（ $-SiR_2-O-:R_2$ は有機基）、S i 原子を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位、および、S i 原子を有するビニル系繰り返し単位などが挙げられる。

[0117] S i 原子を有する繰り返し単位は、シルセスキオキサン構造を有するのが好ましい。なお、シルセスキオキサン構造を主鎖に有しても、側鎖に有してもよいが、側鎖に有するのが好ましい。シルセスキオキサン構造を側鎖に有することにより、樹脂（A）の保存安定性が向上する。

シルセスキオキサン構造としては、例えば、カゴ型シルセスキオキサン構造、はしご型シルセスキオキサン構造（ラダー型シルセスキオキサン構造）、ランダム型シルセスキオキサン構造などが挙げられる。なかでも、カゴ型シルセスキオキサン構造が好ましい。

ここで、カゴ型シルセスキオキサン構造とは、カゴ状骨格を有するシルセスキオキサン構造である。カゴ型シルセスキオキサン構造は、完全カゴ型シルセスキオキサン構造であっても、不完全カゴ型シルセスキオキサン構造で

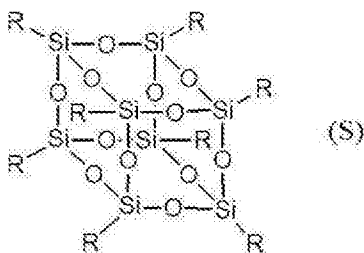
あってもよいが、完全カゴ型シルセスキオキサン構造であることが好ましい。

また、はしご型シルセスキオキサン構造とは、はしご状骨格を有するシルセスキオキサン構造である。

また、ランダム型シルセスキオキサン構造とは、骨格がランダムなシルセスキオキサン構造である。

[0118] 上記カゴ型シルセスキオキサン構造は、下記式 (S) で表されるシロキサン構造であることが好ましい。

[0119] [化25]



[0120] 上記式 (S) 中、R は、1 価の有機基を表す。複数ある R は、同一であっても、異なってもよい。

上記有機基は特に制限されないが、具体例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アミノ基、メルカプト基、ブロック化メルカプト基（例えば、アシル基でブロック（保護）されたメルカプト基）、アシル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、シリル基、ビニル基、ヘテロ原子を有してもよい炭化水素基、（メタ）アクリル基含有基およびエポキシ基含有基などが挙げられる。

上記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

上記ヘテロ原子を有してもよい炭化水素基のヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子などが挙げられる。

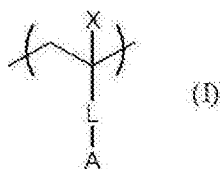
上記ヘテロ原子を有してもよい炭化水素基の炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、またはこれらを組み合わせた基などが挙げられる。

上記脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。上記脂肪族炭化水素基の具体例としては、直鎖状または分岐状のアルキル基（特に、炭素数 1 ～ 30）、直鎖状または分岐状のアルケニル基（特に、炭素数 2 ～ 30）、直鎖状または分岐状のアルキニル基（特に、炭素数 2 ～ 30）などが挙げられる。

上記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などの炭素数 6 ～ 18 の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

[0121] Si 原子を有する繰り返し単位は、下記式 (1) で表されるのが好ましい。

[0122] [化26]



[0123] 上記式 (1) 中、L 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、 $-\text{COO}-\text{Rt}-$ 基、 $-\text{O}-\text{Rt}-$ 基等が挙げられる。式中、Rt は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

L は、単結合又は $-\text{COO}-\text{Rt}-$ 基が好ましい。Rt は、炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基が好ましく、 $-\text{CH}_2-$ 基、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 基、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 基がより好ましい。

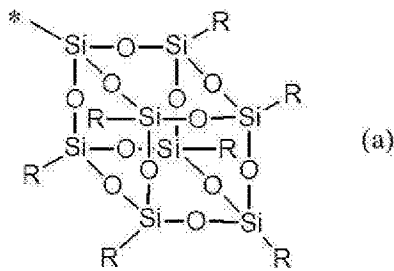
上記式 (1) 中、X は、水素原子又は有機基を表す。

有機基としては、例えば、フッ素原子、水酸基などの置換基を有していてもよいアルキル基が挙げられ、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。

上記式 (1) 中、A は、Si 含有基を表す。なかでも、下記式 (a) または (b) で表される基が好ましい。

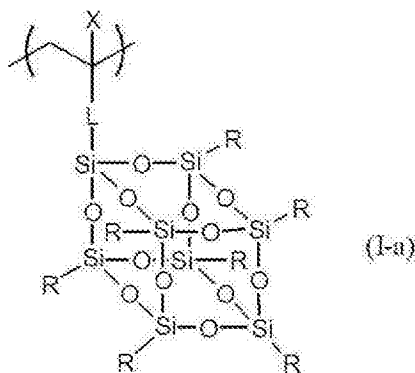
[0124]

[化27]

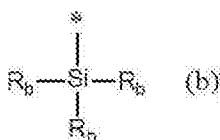


[0125] 上記式 (a) 中、R は、1 価の有機基を表す。複数ある R は、同一であっても、異なってもよい。R の具体例および好適な態様は上述した式 (S) と同じである。なお、上記式 (I) 中の A が上記式 (a) で表される基である場合、上記式 (I) は下記式 (I-a) で表される。

[0126] [化28]



[0127] [化29]



[0128] 上記式 (b) 中、R_b は、ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基を表す。ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基の具体例および好適な態様は、上述した式 (S) 中の R と同じである。

[0129] 樹脂 (A) が Si 原子を有する繰り返し単位を含む場合には、Si 原子を有する繰り返し単位が 1 種含まれていてもよいし、2 種以上含まれていてもよい。

[0130] 樹脂 (A) において、各繰り返し単位の含有モル比は所望の性能に応じて適宜設定される。

各繰り返し単位は、1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

[0131] (樹脂 (A) の合成方法)

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。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1～10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン及びジイソプロピルエーテルなどのエーテル類、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミドなどのアミド系溶剤、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、及び、シクロヘキサノンのような本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明の組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

[0132] 重合反応は窒素及びアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤 (アゾ系開始剤、パーオキサイドなど) が用いられる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、又は、カルボキシ基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、及び、ジメチル2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に反応液に投入して、粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は5～50質量%であり、好ましくは10～30質量%である。反応温度は、通常10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、さらに好ましくは60～100℃である。

[0133] また、組成物の調製後に樹脂が凝集することなどを抑制するために、例えば、特開2009-037108号公報に記載のように、合成された樹脂を溶剤に溶解して溶液とし、その溶液を30℃～90℃程度で30分～4時間程度加熱するような工程を加えてもよい。

[0134] 樹脂（A）の重量平均分子量は、GPC（Gel permeation chromatography）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、さらにより好ましくは3,000～15,000、特に好ましくは3,000～10,000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をより向上できたり、現像性を向上できたり、粘度上昇による製膜性の低下を抑制できる。

[0135] 樹脂（A）の分散度（分子量分布）は、通常1～3であり、好ましくは1～2.6、より好ましくは1～2、さらに好ましくは1.4～2.0である。分子量分布の小さい樹脂ほど、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。

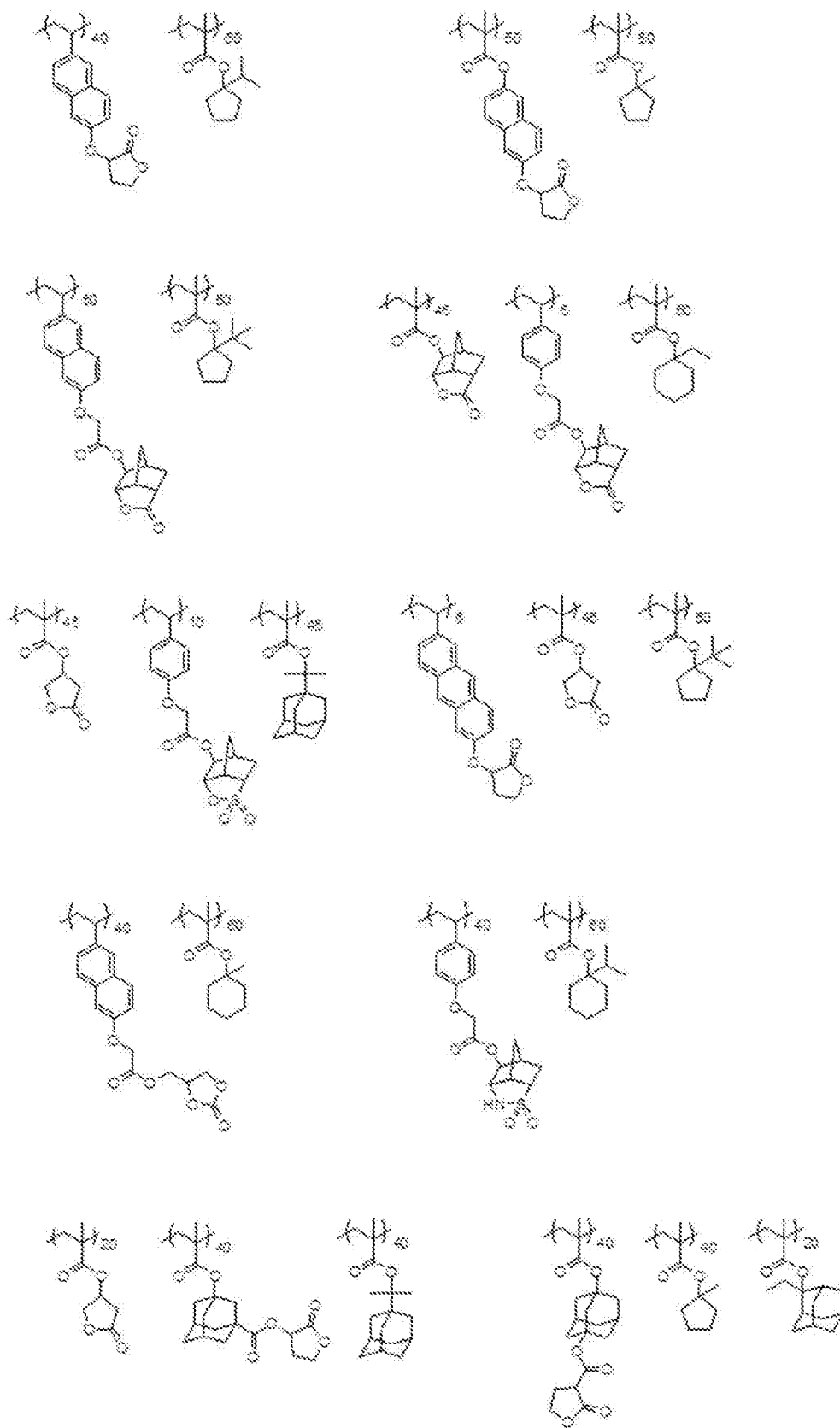
[0136] 樹脂（A）は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

樹脂（A）の含有量は、組成物の全固形分に対して、30～99質量%が好ましく、より好ましくは60～95質量%である。

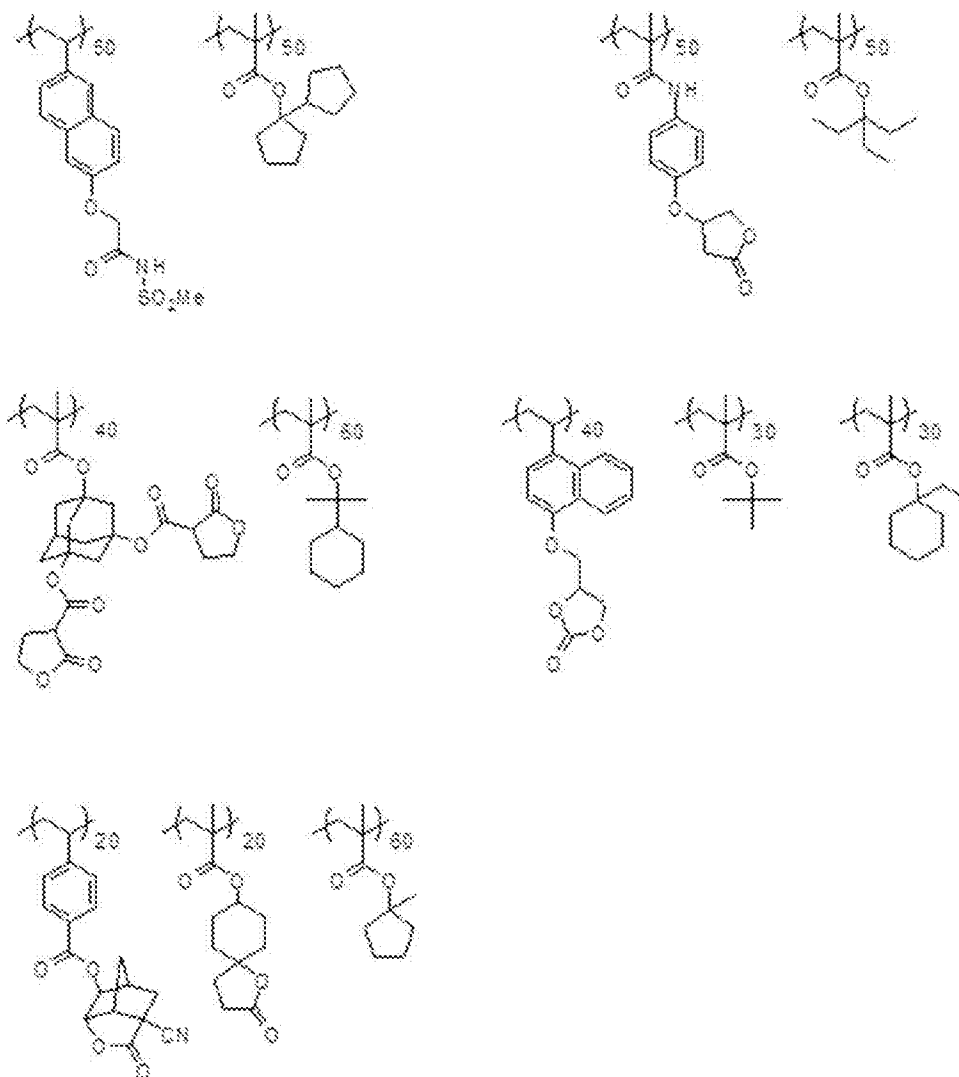
[0137] 以下に、樹脂（A）の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。なお、下記具体例において「Me」はメチル基を表す。

[0138]

[化30]



[0139] [化31]



[0140] <活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）>

本発明の組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、「酸発生剤」とも言う）を含有するのが好ましい。酸発生剤としては、特に限定されないが、活性光線又は放射線の照射により有機酸を発生する化合物であることが好ましい。

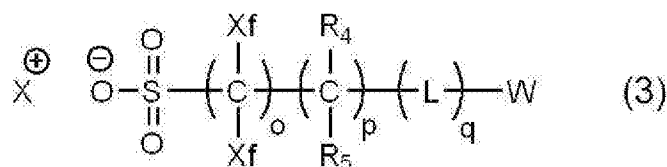
酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができ、例えば、特開2010

－ 6 1 0 4 3 号公報の段落 [0 0 3 9] ～ [0 1 0 3] に記載されている化合物、特開 2 0 1 3 － 4 8 2 0 号公報の段落 [0 2 8 4] ～ [0 3 8 9] に記載されている化合物などが挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

例えば、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、及び、*o*－ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

[0141] 本発明の組成物に含有される酸発生剤としては、例えば、下記一般式 (3) で表され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 (特定酸発生剤) を好適に挙げることができる。

[0142] [化32]



[0143] (アニオン)

一般式 (3) 中、

X f は、各々独立に、フッ素原子、又は、少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R₄ 及び R₅ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又は、少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、複数存在する場合の R₄、R₅ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

L は、2 価の連結基を表し、複数存在する場合の L は同一でも異なってもよい。

W は、環状構造を含む有機基を表す。

o は、1 ～ 3 の整数を表す。p は、0 ～ 1 0 の整数を表す。q は、0 ～ 1 0 の整数を表す。

[0144] 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 ～ 1 0 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。

[0145] R₄及びR₅は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又は、少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、複数存在する場合のR₄、R₅は、それぞれ同一でも異なってもよい。

R₄及びR₅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。R₄及びR₅は、好ましくは水素原子である。

少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基の具体例及び好適な態様は一般式(3)中のX_fの具体例及び好適な態様と同じである。

[0146] Lは、2価の連結基を表し、複数存在する場合のLは同一でも異なってもよい。

2価の連結基としては、例えば、-COO-(-C(=O)-O-)、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、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-、-SO₂-、-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-、-SO₂-、-COO-アルキレン基-又は-OCO-アルキレン基-がより好ましい。

[0147] Wは、環状構造を含む有機基を表す。なかでも環状の有機基であることが好ましい。

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。

[0148] アリール基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基及びアントリル基が挙げられる。中でも、193nmにおける光吸光度が比較的低いナフチル基が好ましい。

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好ましい。また、ラクトン環及びスルトン環の例としては、上述の樹脂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。

[0149] 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（直鎖及び分岐のいずれであってもよく、炭素数1～1

2が好ましい)、シクロアルキル基(単環、多環、及び、スピロ環のいずれであってもよく、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よい。

[0150] oは、1~3の整数を表す。pは、0~10の整数を表す。qは、0~10の整数を表す。

一態様において、一般式(3)中のoが1~3の整数であり、pが1~10の整数であり、qが0であることが好ましい。Xfは、フッ素原子であることが好ましく、R₄及びR₅は共に水素原子であることが好ましく、Wは多環式の炭化水素基であることが好ましい。oは1又は2であることがより好ましく、1であることがさらに好ましい。pが1~3の整数であることがより好ましく、1又は2であることがさらに好ましく、1が特に好ましい。Wは多環のシクロアルキル基であることがより好ましく、アダマンチル基又はジアママンチル基であることがさらに好ましい。

[0151] 上記一般式(3)において、W以外の部分構造の組み合わせとして、SO₃-CF₂-CH₂-OCO-、SO₃-CF₂-CHF-CH₂-OCO-、SO₃-CF₂-COO-、SO₃-CF₂-CF₂-CH₂-、SO₃-CF₂-CH(CF₃)-OCO-が好ましいものとして挙げられる。

[0152] (カチオン)

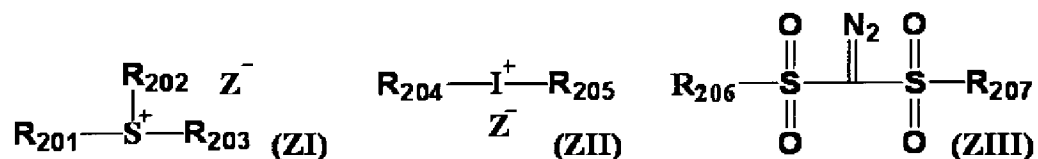
一般式(3)中、X⁺は、カチオンを表す。

X⁺は、カチオンであれば特に制限されないが、好適な態様としては、例えば、後述する一般式(ZI)、(ZII)又は(ZIII)中のカチオン(Z-以外の部分)が挙げられる。

[0153] (好適な態様)

特定酸発生剤の好適な態様としては、例えば、下記一般式(ZI)、(ZII)又は(ZIII)で表される化合物が挙げられる。

[0154] [化33]



[0155] 上記一般式（Z I）において、

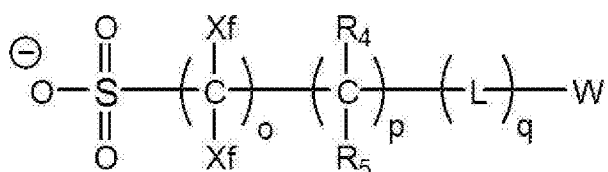
R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} は、各々独立に、有機基を表す。

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、又は、カルボニル基を含んでいてもよい。 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ 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）を挙げることができる。

Z^- は、一般式（3）中のアニオンを表し、具体的には、下記のアニオンを表す。

[0156] [化34]



[0157] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} により表される有機基としては、例えば、後述する化合物（Z I-1）、（Z I-2）、（Z I-3）及び（Z I-4）における対応する基を挙げることができる。

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

[0158] さらに好ましい (Z I) 成分として、以下に説明する化合物 (Z I-1)、(Z I-2)、(Z I-3) 及び (Z I-4) を挙げることができる。

[0159] 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。

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、及び、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。

[0160] 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、より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、又は、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、及び、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、及び、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

[0161] $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、及び、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、又は、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。

[0162] 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、又は、ビニル基であり、より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、又は、アルコキシカルボニルメチル基であり、さらに好ましくは直鎖又は分岐 2-オキソアルキル基である。

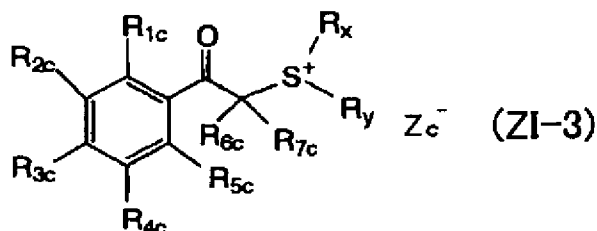
[0163] $R_{201} \sim R_{203}$ のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数 1 ～ 10 の直鎖又は分岐アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及び、ペンチル基)、炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基 (シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及び、ノルボニル基) を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ 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、又は、ニトロ基によってさらに置換されていてもよい。

[0164] 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。

[0165] [化35]



[0166] 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。

[0167] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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、各々結合して環構造を形成してもよく、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、又は、アミド結合を含んでもよい。

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

[0168] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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、一般式 (3) 中のアニオンを表し、具体的には、上述のとおりである。

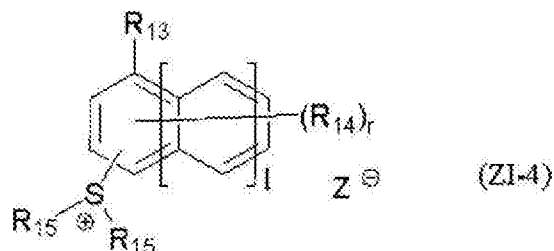
[0169] 本発明における化合物 (Z I - 2) 又は (Z I - 3) におけるカチオンとしては、米国特許出願公開第2012/0076996号明細書の段落 [0

036] 以降に記載のカチオンを挙げることができる。

[0170] 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。

[0171] [化36]



[0172] 一般式 (Z I - 4) 中、

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

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

R_{15} は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基又はナフチル基を表す。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よい。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、一般式 (3) 中のアニオンを表し、具体的には、上述のとおりである。

[0173] 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、炭素数1～10のものが好ましく、メチル基、エチル基、n-ブチル基、又は、t-ブチル基等が好ましい。

本発明における一般式(ZI-4)で表される化合物のカチオンとしては、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。

[0174] 次に、一般式(ZI1)、(ZI11)について説明する。

一般式(ZI1)、(ZI11)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、より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、又は、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、及び、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、及び、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、及び、ノルボニル基）を挙げることができる。

[0175] $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、及び、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、及び、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、及び、フェニルチオ基等を挙げることができる。

Z⁻は、一般式(3)中のアニオンを表し、具体的には、上述のとおりであ

る。

[0176] 酸発生剤（特定酸発生剤を含む。以下同様。）は、低分子化合物の形態であってもよく、重合体の一部に組み込まれた形態であってもよい。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よい。

酸発生剤が、低分子化合物の形態である場合、分子量は580以上であることが好ましく、600以上であることがより好ましく、620以上であることがさらに好ましく、640以上であることが特に好ましい。上限は特に制限されないが、3000以下が好ましく、2000以下がより好ましく、1000以下がさらに好ましい。

酸発生剤が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、上述した樹脂の一部に組み込まれてもよく、樹脂とは異なる樹脂に組み込まれてもよい。

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使用することができる。

酸発生剤の組成物中の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、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%、さらに好ましくは3～20質量%、特に好ましくは3～15質量%である。

酸発生剤として、上記一般式（Z1-3）又は（Z1-4）により表される化合物を含む場合、組成物中に含まれる酸発生剤の含有量（複数種存在する場合はその合計）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%がさらに好ましく、9～25質量%が特に好ましい。

[0177] <酸拡散制御剤（C）>

本発明の組成物は、酸拡散制御剤（C）を含有してもよい。酸拡散制御剤（C）は、露光により酸発生剤から生じた酸をトラップするクエンチャーとして作用するものであり、被膜中における酸の拡散現象を制御する役割を果

たす。

[0178] 酸拡散制御剤（C）は、例えば、塩基性化合物であってもよい。塩基性化合物は、好ましくは、フェノールと比較して塩基性がより強い化合物である。また、この塩基性化合物は、有機塩基性化合物であることが好ましく、含窒素塩基性化合物であることがより好ましい。使用可能な含窒素塩基性化合物は特に限定されないが、例えば、以下の（１）～（５）に分類される化合物を用いることができる。

[0179] また、本発明の組成物は、他の形態において、酸拡散制御剤として、例えば、以下の（６）に分類されるイオン性化合物を含んでもよい。

また、本発明の組成物は、酸拡散制御剤として、以下の（７）に分類される窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物を含んでもよい。

[0180] （１）親水性官能基を有する塩基性化合物（C １）

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

[0181] [化37]



[0182] 一般式（B S－１）中、

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

[0183] Rとしてのアルキル基の炭素数は、特に限定されないが、通常１～２０であり、好ましくは１～１２である。

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

Rとしてのアリール基の炭素数は、特に限定されないが、通常６～２０で

あり、好ましくは6～10である。具体的には、フェニル基及びナフチル基等が挙げられる。

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

[0184] Rとしてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、水素原子が置換基により置換されていてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基及びアルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。

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

[0185] 一般式(BS-1)により表される化合物の具体例としては、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-デシルアミン、トリイソデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、ジデシルアミン、メチルオクタデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、N, N-ジメチルドデシルアミン、メチルジオクタデシルアミン、N, N-ジブチルアニリン、N, N-ジヘキシルアニリン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、及び2, 4, 6-トリ(*t*-ブチル)アニリンが挙げられる。

[0186] また、一般式(BS-1)により表される塩基性化合物は、3つのRのうち少なくとも1つが、親水性基を有するアルキル基である塩基性化合物であることが好ましく、これにより、解像性を向上させると共に良好なパターン形状を形成することができる。

[0187] 親水性基を有するアルキル基は、炭素数が1～8であることが好ましく、炭素数が1～6であることがより好ましい。

[0188] 親水性基を有するアルキル基としては、例えば、ヒドロキシ基又はメルカ

プト基を有するアルキル基が挙げられる。このようなアルキル基を有する塩基性化合物としては、具体的には、例えば、トリエタノールアミン及びN，N－ジヒドロキシエチルアニリンが挙げられる。

[0189] また、上記の親水性基を有するアルキル基としては、アルキル鎖中に、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基を有するアルキル基も挙げられる。即ち、Rとしてのアルキル基は、その部分構造としてオキシアルキレン基、チオアルキレン基又はケトアルキレン基を含んでいても良い。オキシアルキレン鎖としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ が好ましい。具体的には、例えば、トリス（メトキシエトキシエチル）アミン、及び、US 6 0 4 0 1 1 2号明細書のコラム3の60行目以降に例示されている化合物が挙げられる。

[0190] 上記の親水性基を有するアルキル基は、置換基としてヒドロキシ基又はメルカプト基を有するとともに、アルキル鎖中に、酸素原子、硫黄原子又はカルボニル基を有するアルキル基であってもよい。

[0191] 上記の親水性基を有するアルキル基は、さらに置換基を有していてもよく、そのような更なる置換基としては、置換又は無置換のアリール基などを挙げることができる。このアリール基が、置換アリール基である場合、置換アリール基における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基及びアリール基などが挙げられる。

[0192] （2）含窒素複素環構造を有する化合物

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

[0193] また、環構造を2つ以上有する化合物も好適に用いられる。具体的には、例えば、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン及び1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-ウンデカ-7-エンが挙げられる。

[0194] (3) フェノキシ基を有するアミン化合物

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

[0195] この化合物は、より好ましくは、フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも1つのオキシアルキレン鎖を有している。1分子中のオキシアルキレン鎖の数は、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン鎖の中でも $-CH_2CH_2O-$ が特に好ましい。

[0196] 具体例としては、2-[2-{2-(2, 2-ジメトキシ-フェノキシエトキシ)エチル}-ビス-(2-メトキシエチル)]-アミン、及び、US 2007/0224539A1号明細書の段落[0066]に例示されている化合物(C1-1)～(C3-3)が挙げられる。

[0197] フェノキシ基を有するアミン化合物は、例えば、以下の方法により得ることができる。具体的には、フェノキシ基を有する1級又は2級アミンとハロアルキルエーテルとを加熱して反応させ反応液を得た後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及びテトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を反応液に添加し、酢酸エチル及びクロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより、フェノキシ基を有するアミン化合物が得られる。また、フェノキシ基を有するアミン化合物は、1級又は2級アミンと、末端にフェノキシ基を有するハロアルキルエーテルとを加熱して反応させ反応液を得た後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及びテトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を反応液に添加し、酢酸エチル及びクロロホルム等の有機溶剤で抽出す

ることによって得ることもできる。

[0198] (4) アンモニウム塩

塩基性化合物として、アンモニウム塩も適宜用いることができる。

アンモニウム塩のアニオンとしては、例えば、ハライド、スルホネート、ボレート及びフォスフェートが挙げられる。これらのうち、ハライド及びスルホネートが好ましい。

[0199] ハライドとしては、クロライド、ブロマイド及びアイオダイドが好ましい。

[0200] スルホネートとしては、炭素数 1 ～ 20 の有機スルホネートが好ましい。
有機スルホネートとしては、例えば、炭素数 1 ～ 20 のアルキルスルホネート及びアリールスルホネートが挙げられる。

[0201] アルキルスルホネートに含まれるアルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アルコキシ基、アシル基及びアリール基が挙げられる。アルキルスルホネートとして、具体的には、メタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、ベンジルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート及びノナフルオロブタンスルホネートが挙げられる。

[0202] アリールスルホネートに含まれるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基及びアントリル基が挙げられる。これらアリール基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、炭素数 1 ～ 6 の直鎖若しくは分岐鎖アルキル基及び炭素数 3 ～ 6 のシクロアルキル基が好ましい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基及びシクロヘキシル基が好ましい。他の置換基としては、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基及びアシロキシ基が挙げられる。

[0203] このアンモニウム塩は、ヒドロキシド又はカルボキシレートであってもよ

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

[0204] 好ましい塩基性化合物としては、例えば、グアニジン、アミノピリジン、アミノアルキルピリジン、アミノピロリジン、インダゾール、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、プリン、イミダゾリン、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルフォリン及びアミノアルキルモルフォリンが挙げられる。これらは、置換基をさらに有していてもよい。好ましい置換基としては、例えば、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基及びシアノ基が挙げられる。

[0205] (5) プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物 (PA)

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

[0206] 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、又は、 π 共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基を意味する。 π 共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記一般式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0207]

[化38]



[0208] 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、及び、ピラジン構造などを挙げることができる。

[0209] 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)とプロトンとからプロトン付加体が生成する時、その化学平衡における平衡定数が減少することを意味する。

[0210] 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。

[0211] 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、さらに好ましくは $-1.3 < pK_a < -3$ である。

[0212] 本発明において、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(11)(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る。また、下記ソフトウェアパッケージ1を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を、計算により求めることもできる。本明細書中に記載した pK_a の値は、全て、このソフトウ

エ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。

[0213] 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)

[0214] 化合物(PA)は、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する上記プロトン付加体として、例えば、下記一般式(PA-1)で表される化合物を発生する。一般式(PA-1)で表される化合物は、プロトンアクセプター性官能基とともに酸性基を有することにより、化合物(PA)に比べてプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物である。

[0215] [化39]



[0216] 一般式(PA-1)中、

Qは、 $-SO_3H$ 、 $-CO_2H$ 、又は $-X_1NHX_2R_f$ を表す。ここで、 R_f は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、 X_1 及び X_2 は各々独立に、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ を表わす。

Aは、単結合又は2価の連結基を表す。

Xは、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ を表す。

nは、0又は1を表す。

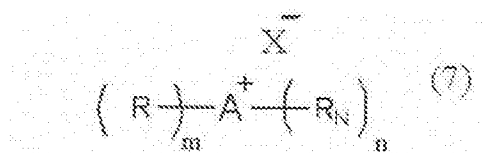
Bは、単結合、酸素原子又は $-N(R_x)R_y-$ を表す。 R_x は、水素原子又は1価の有機基を表し、 R_y は単結合又は2価の有機基を表す。 R_x は、 R_y と結合して環を形成してもよく、又は、Rと結合して環を形成してもよい。

Rは、プロトンアクセプター性官能基を有する1価の有機基を表す。

[0217] 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。

[0218] [化40]



[0219] 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。

[0220] X^- の具体例としては、上述した一般式（Z1）における X^- と同様のものが挙げられる。

[0221] R及び 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。

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、上述の式（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。

[0222] 化合物（PA）を含有する場合、化合物（PA）の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1～10質量%が好ましく、1～8質量%がより好ましい。

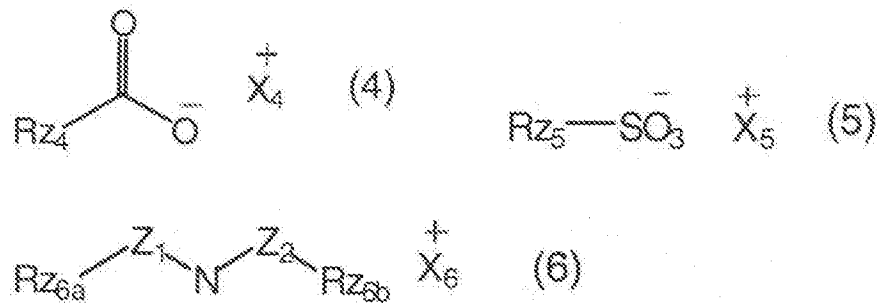
[0223] （6）イオン性化合物

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

されるため、見かけ上、酸が失活して酸拡散の制御を行うことができる。

[0224] 酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩としては、下記一般式（４）、（５）及び（６）で表される化合物であることが好ましい。

[0225] [化41]



[0226] 一般式（４）中、

X_4^+ は、カチオンを表す。

Rz_4 は、環式基、アルキル基又はアルケニル基を表す。

[0227] 一般式（５）中、

X_5^+ は、カチオンを表す。

Rz_5 は、環式基、アルキル基又はアルケニル基を表す。ただし、S原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子が結合していないものとする。

[0228] 一般式（６）中、

X_6^+ は、カチオンを表す。

Rz_{6a} 及び Rz_{6b} は、各々独立に、環式基、アルキル基又はアルケニル基を表す。

Z_1 及び Z_2 は、各々独立に、単結合又は２価の連結基を表す。ただし、 Z_1 及び Z_2 がともに $-\text{SO}_2-$ である場合を除く。

[0229] 以下に、一般式（４）について説明する。

X_4^+ は、カチオンを表す。

Rz_4 は、環式基、アルキル基又はアルケニル基を表す。 Rz_4 の環式基、アルキル基及びアルケニル基は、各々、置換基を有していてもよい。

X_4^+ のカチオンは、例えば、スルホニウム又はヨードニウムカチオンが挙げられる。 X_4^+ 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、一般式（Z 1）で例示したスルホニウムカチオンを挙げることができる。

[0230] R_{z4} の環式基は、例えば、アリール基及びシクロアルキル基が挙げられる。 R_{z4} の環式基は、単環であっても、多環であってもよい。 R_{z4} の環式基が有していてもよい置換基は、例えば、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、フッ素原子などのハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、及び、ニトロ基等が挙げられる。

[0231] R_{z4} のアルキル基は、例えば、炭素数1～30であることが好ましく、炭素数3～10であることがより好ましい。 R_{z4} のアルキル基が有していてもよい置換基は、例えば、水酸基、アルキル基、フッ素原子などのハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、及び、ニトロ基等が挙げられる。

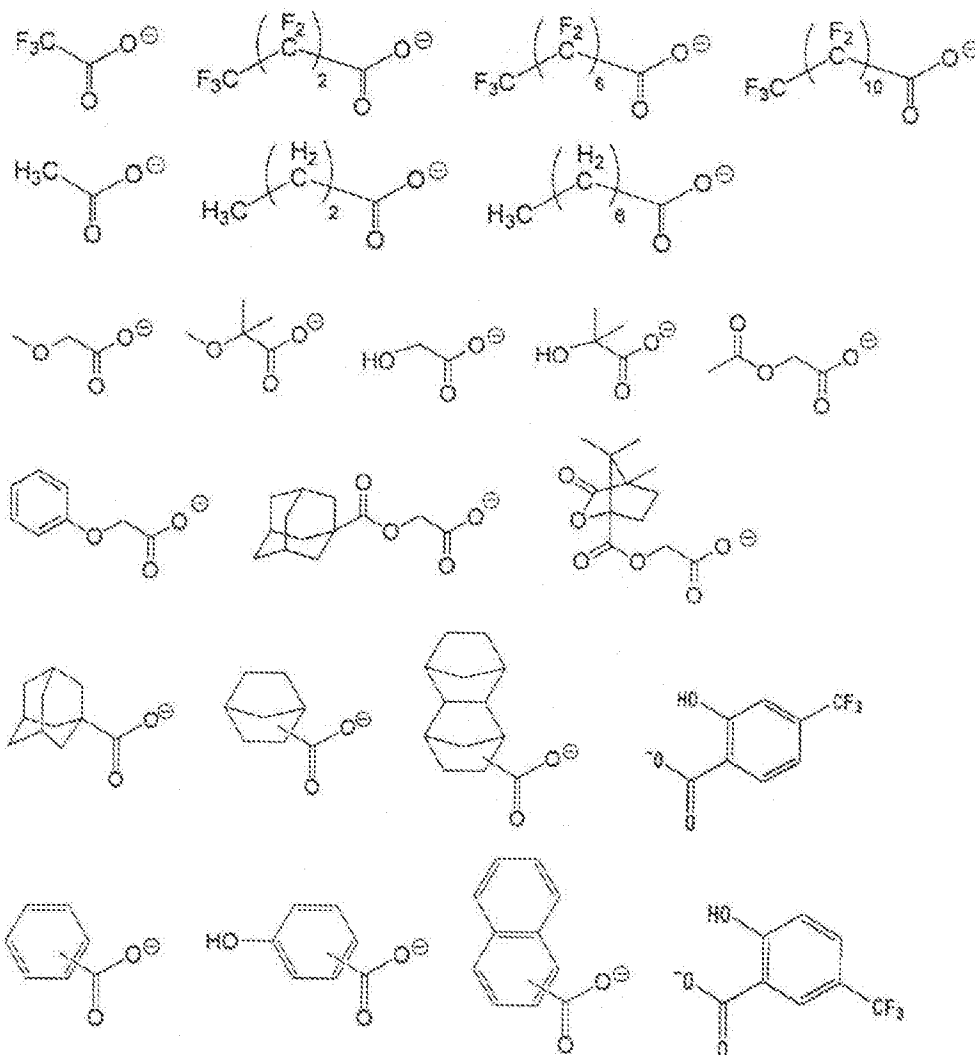
[0232] R_{z4} のアルケニル基は、例えば、炭素数2～10であるアルケニル基が挙げられ、直鎖状であっても分岐状であってもよい。 R_{z4} のアルケニル基は、炭素数が2～4の直鎖状アルケニル基が好ましい。炭素数が2～4の直鎖状アルケニル基は、ビニル基、又はプロペニル基が好ましい。 R_{z4} のアルケニル基が有していてもよい置換基は、例えば、水酸基、アルキル基、フッ素原子などのハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、及び、ニトロ基等が挙げられる。

[0233] 一般式（4）で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開2012-242799号公報の段落〔0198〕に例示された構造を挙げることができる。

[0234] 以下に一般式（4）で表される化合物のアニオン部の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0235]

[化42]



[0236] 以下に、一般式（5）について説明する。

X_5^+ は、カチオンを表す。

R_{z5} は、環式基、アルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{z5} の環式基、アルキル基及びアルケニル基は、各々、置換基を有していてもよい。ただし、S原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子が結合していないものとする。

[0237] X_5^+ のカチオンは、例えば、スルホニウム又はヨードニウムカチオンが挙げられる。 X_5^+ 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、一般式（Z1）で例示したスルホニウムカチオン及び一般式（Z11）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。

[0238] R_{z5} の環式基は、例えば、アリール基及びシクロアルキル基が挙げられる。 R_{z5} の環式基は、単環であっても、多環であってもよい。 R_{z5} の環式基が有していてもよい置換基は、例えば、水酸基、アルキル基、フッ素原子などのハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、及び、ニトロ基等が挙げられる。

[0239] R_{z5} のアルキル基は、例えば、炭素数1～30であることが好ましく、炭素数3～10であることがより好ましい。 R_{z5} のアルキル基が有していてもよい置換基は、例えば、水酸基、アルキル基、フッ素原子などのハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、及び、ニトロ基等が挙げられる。

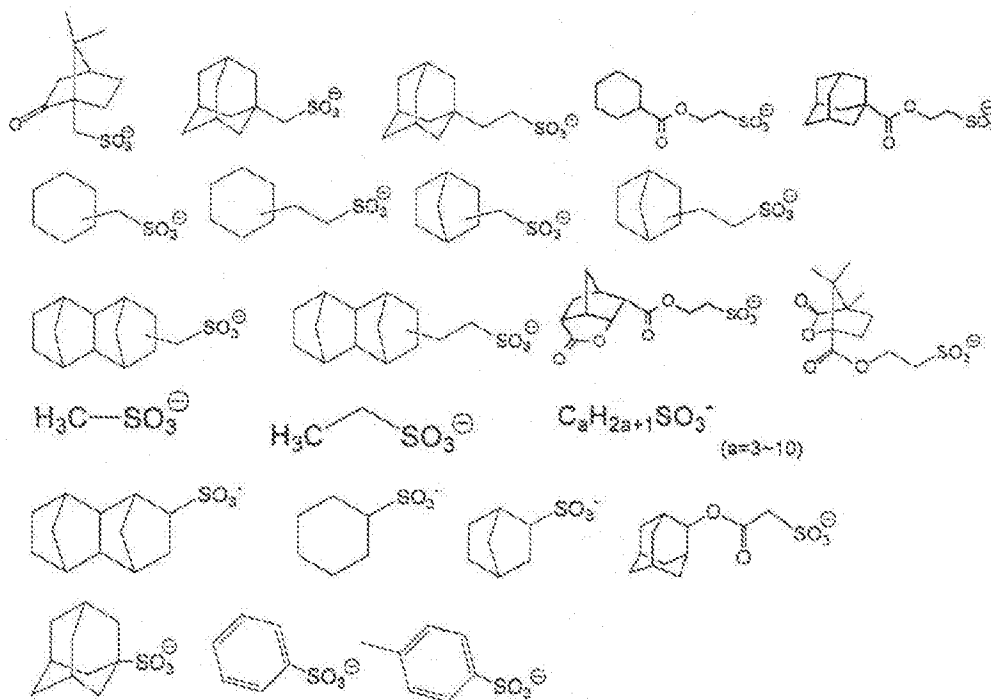
[0240] R_{z5} のアルケニル基は、例えば、炭素数2～10であるアルケニル基が挙げられ、直鎖状であっても分岐状であってもよい。 R_{z4} のアルケニル基は、炭素数が2～4の直鎖状アルケニル基が好ましい。炭素数が2～4の直鎖状アルケニル基は、ビニル基、又はプロペニル基が好ましい。 R_{z5} のアルケニル基が有していてもよい置換基は、例えば、水酸基、アルキル基、フッ素原子などのハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、及び、ニトロ基等が挙げられる。

[0241] 一般式(5)で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開2012-242799号公報の段落〔0201〕に例示された構造を挙げることができる。

[0242] 以下に一般式(5)で表される化合物のアニオン部の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0243]

[化43]



[0244] 以下に、一般式(6)について説明する。

X_6^+ は、カチオンを表す。

$R_{z_{6a}}$ 及び $R_{z_{6b}}$ は、各々独立に、環式基、アルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{z_{6a}}$ 及び $R_{z_{6b}}$ の環式基、アルキル基及びアルケニル基は、各々、置換基を有していてもよい。

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

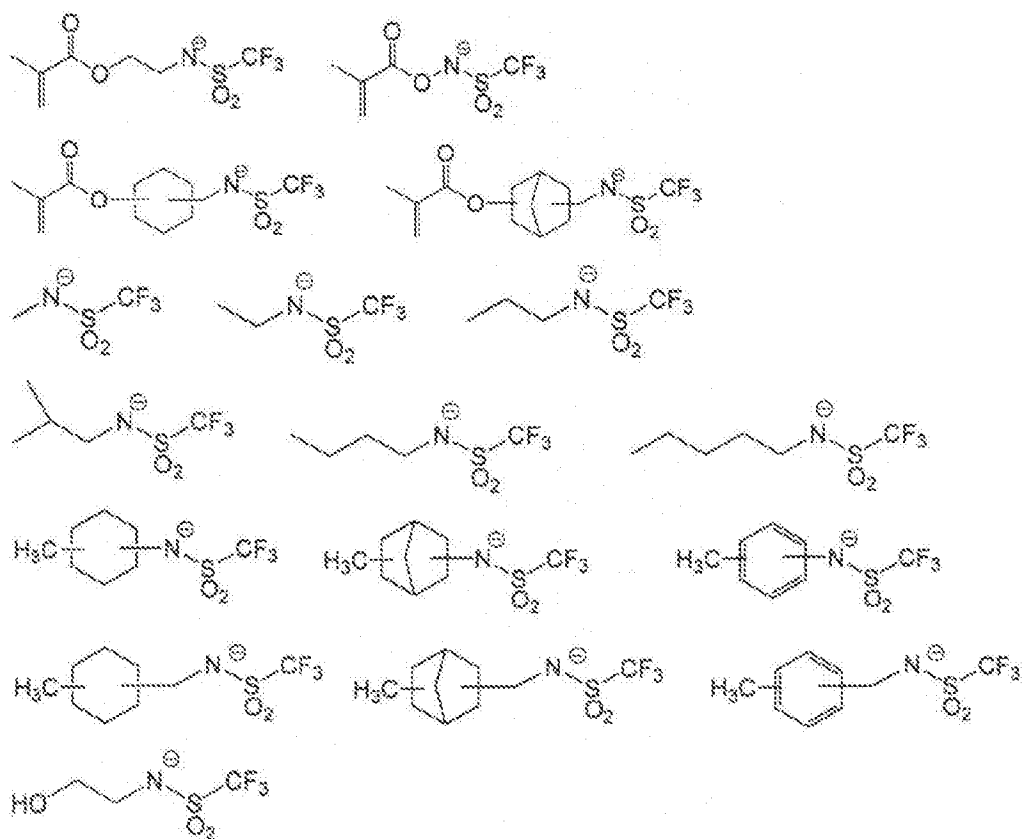
[0245] X_6^+ として表されるスルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンの好ましい例としては、一般式（Z 1）で例示したスルホニウムカチオン及び一般式（Z 1 1）で例示したヨードニウムカチオンを挙げることができる。

[0246] $R_{z_{6a}}$ 及び $R_{z_{6b}}$ の環式基は、例えば、アリール基及びシクロアルキル基が挙げられる。 $R_{z_{6a}}$ 及び $R_{z_{6b}}$ の環式基は、単環であっても、多環であってもよい

R_{z6a}及びR_{z6b}のアルキル基は、例えば、炭素数1～30であることが好ましく、炭素数3～10であることがより好ましい。

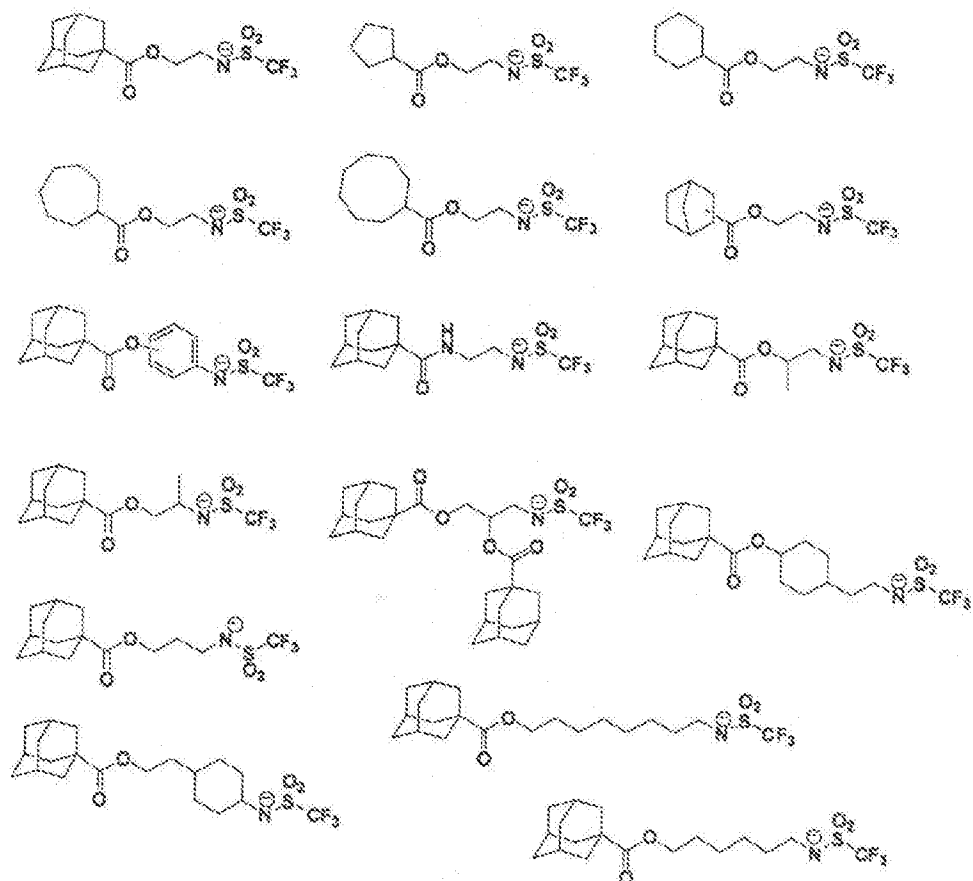
- [0247] $R_{z_{6a}}$ 及び $R_{z_{6b}}$ のアルケニル基は、例えば、炭素数 2 ～ 10 であるアルケニル基が挙げられ、直鎖状であっても分岐状であってもよい。 R_{z_4} のアルケニル基は、炭素数が 2 ～ 4 の直鎖状アルケニル基が好ましい。炭素数が 2 ～ 4 の直鎖状アルケニル基は、ビニル基、又はプロペニル基が好ましい。
- [0248] $R_{z_{6a}}$ 及び $R_{z_{6b}}$ の環式基、アルキル基及びアルケニル基が各々有していてもよい置換基は、例えば、水酸基、アルキル基、フッ素原子などのハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、及びニトロ基等が挙げられる。
- [0249] Z_1 及び Z_2 の 2 価の連結基は、例えば、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基（脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基）、及び、ヘテロ原子を含む 2 価の連結基等が挙げられる。置換基としてはフッ素原子、フッ素原子で置換された炭素数 1 ～ 5 のフッ素化アルキル基、及び、カルボニル基等が挙げられる。また Z_1 及び Z_2 の 2 価の連結基は、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、アルキレン基又はこれらの組み合わせであることが好ましい。アルキレン基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基であることがより好ましく、メチレン基又はエチレン基であることがさらに好ましい。
- [0250] 一般式（6）で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開 2012-242799 号公報の段落〔0209〕及び〔0210〕に例示された構造を挙げることができる。
- [0251] 以下に一般式（6）で表される化合物のアニオン部の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。
- [0252]

[化44]



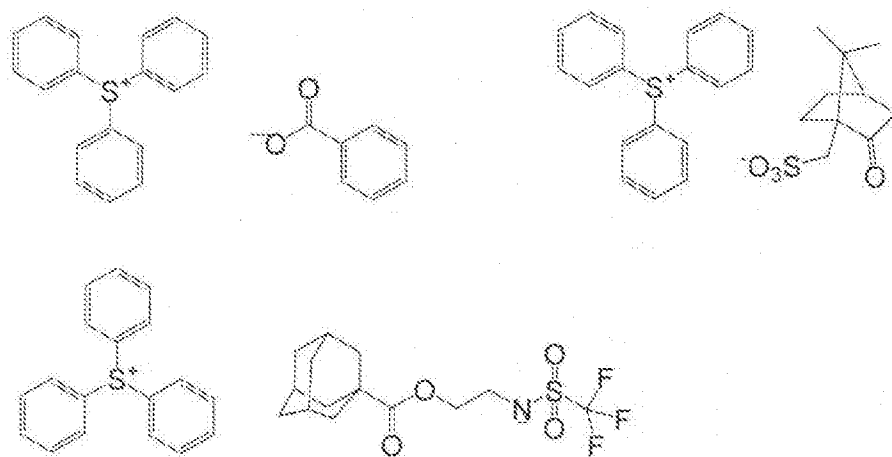
[0253]

[化45]



[0254] 以下に一般式（４）～（６）で表される化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0255] [化46]

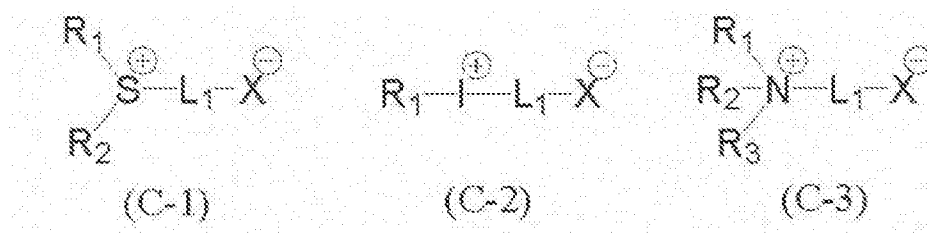


[0256] 酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩は、（Ｃ）カチオン部位とアニオン部位を同一分子内に有し、かつ、上記カチオン部位とアニオン部

位が共有結合により連結している化合物（以下、「化合物（C A）」ともいう。）であってもよい。

[0257] 化合物（C A）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47]



[0259] 一般式（C-1）～（C-3）中、

R₁、R₂、R₃は、炭素数1以上の置換基を表す。

L₁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⁻、—SO₃⁻、—SO₂⁻、及び、—N⁻—R₄から選択されるアニオン部位を表す。R₄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—、又は、スルフィニル基：—S(=O)—を有する1価の置換基を表す。

R₁、R₂、R₃、R₄、及び、L₁は、互いに結合して環構造を形成してもよい。また、（C-3）において、R₁～R₃のうち2つを合わせて、N原子と2重結合を形成してもよい。

[0260] R₁～R₃における炭素数1以上の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、シクロアルキルアミノカルボニル基、及び、アリールアミノカルボニル基などが挙げられる。好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、及び、アリール基である。

[0261] 2価の連結基としてのL₁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てなる基等が挙げられる。L₁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てなる基である。

[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できる。

[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できる。

[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できる。

[0265] (7) 窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物
本発明の組成物は、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物(以下「化合物(C)」ともいう)を含有してもよい。

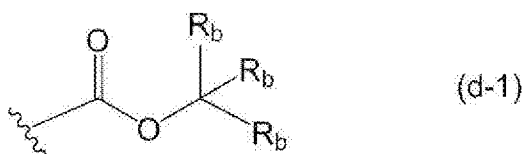
酸の作用により脱離する基としては特に限定されないが、アセタール基、カルボネート基、カルバメート基、3級エステル基、3級水酸基、ヘミアミナルエーテル基が好ましく、カルバメート基、ヘミアミナルエーテル基であることが特に好ましい。

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。

化合物(C)としては、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が好ましい。

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よい。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。

[0266] [化48]



[0267] 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。

上記R_b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）としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン等の直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基、これらのアルカンに由来する基を、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、ノルボルナン、アダマンタン、ノルアダマンタン等のシクロアルカンに由来する基、これらのシクロアルカンに由来する基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の直鎖状、分岐状のアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等の芳

香族化合物に由来する基、これらの芳香族化合物に由来する基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の直鎖状、分岐状のアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、インドール、インドリン、キノリン、パーヒドロキノリン、インダゾール、ベンズイミダゾール等の複素環化合物に由来する基、これらの複素環化合物に由来する基を直鎖状、分岐状のアルキル基或いは芳香族化合物に由来する基の1種以上或いは1個以上で置換した基、直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基もしくはシクロアルカンに由来する基をフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等の芳香族化合物に由来する基の1種以上或いは1個以上で置換した基等或いは上記の置換基がヒドロキシル基、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で置換されている基等が挙げられる。

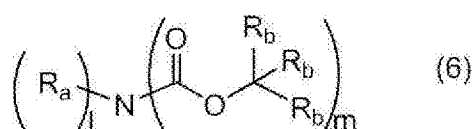
R_bとして好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。より好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基である。

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。

一般式(d-1)で表される基の具体的な構造としては、米国特許出願公開2012/0135348の段落[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。

[0268] 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。

[0269] [化49]



[0270] 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。上記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、上記一般式 (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。

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上述した基と同様な基で置換されていてもよい。

上記 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 について上述した具体例と同様な基が挙げられる。

また、上記 R a が相互に連結して形成する複素環としては、好ましくは炭素数 20 以下であり、例えば、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジン、ホモピペラジン、4-アザベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、5-アザベンゾトリアゾール、1H-1, 2, 3-トリアゾール、1, 4, 7-トリアザシクロノナン、テトラゾール、7-アザインドール、インダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾ [1, 2-a] ピリジン、(1S, 4S) - (+) - 2, 5-ジアザビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、1, 5, 7-トリアザビシクロ [4. 4. 0] デック-5-エン、インドール、インドリン、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン、パーヒドロキノリン、1, 5, 9-トリアザシクロドデカン等の複素環式化合物に由来する基、これらの複素環式化合物に由来

する基を直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基、シクロアルカンに由来する基、芳香族化合物に由来する基、複素環化合物に由来する基、ヒドロキシル基、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の１種以上或いは１個以上で置換した基等が挙げられる。

[0271] 本発明における特に好ましい化合物（Ｃ）を具体的としては、米国特許出願公開２０１２／０１３５３４８の段落〔０４７５〕に開示された化合物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。

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

本発明において、化合物（Ｃ）は、１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が化合物（Ｃ）を含有する場合、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。

[0272] その他、本発明に係る組成物に使用可能な酸拡散制御剤（Ｃ）としては、特開２００２－３６３１４６号公報の実施例で合成されている化合物、及び特開２００７－２９８５６９号公報の段落０１０８に記載の化合物等が挙げられる。

[0273] 酸拡散制御剤（Ｃ）として、感光性の塩基性化合物を用いてもよい。感光性の塩基性化合物としては、例えば、特表２００３－５２４７９９号公報、及び、*J. Photopolym. Sci & Tech.*, Vol. 8, P. 543-553 (1995) 等に記載の化合物を用いることができる。

[0274] 酸拡散制御剤（Ｃ）の分子量（ただし、上記化合物（Ｃ）を除く）は、通常は１００～１５００であり、好ましくは１５０～１３００であり、より好ましくは２００～１０００である。

[0275] これらの酸拡散制御剤（Ｃ）は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以

上を組み合わせてもよい。

[0276] 本発明に係る組成物が酸拡散制御剤（C）を含んでいる場合、その含有量は、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、0.001～10質量%であることがより好ましく、0.01～8.0質量%であることがさらに好ましく、0.1～5.0質量%であることが特に好ましく、0.2～4.0質量%であることが最も好ましい。

[0277] 酸拡散制御剤（C）の酸発生剤（B）に対するモル比は、好ましくは0.01～10とし、より好ましくは0.05～5とし、さらに好ましくは0.1～3とする。このモル比を過度に大きくすると、感度及び／又は解像度が低下する場合がある。このモル比を過度に小さくすると、露光と加熱（ポストバーク）との間において、パターンの細りを生ずる可能性がある。

[0278] <疎水性樹脂（D）>

本発明の組成物は、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。

疎水性樹脂（D）は、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よい。

疎水性樹脂を添加することの効果として、水に対するレジスト膜表面の静的／動的な接触角の制御、液浸液追従性の向上、アウトガスの抑制などを挙げることができる。

[0279] 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 CH_3 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。

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）にお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。

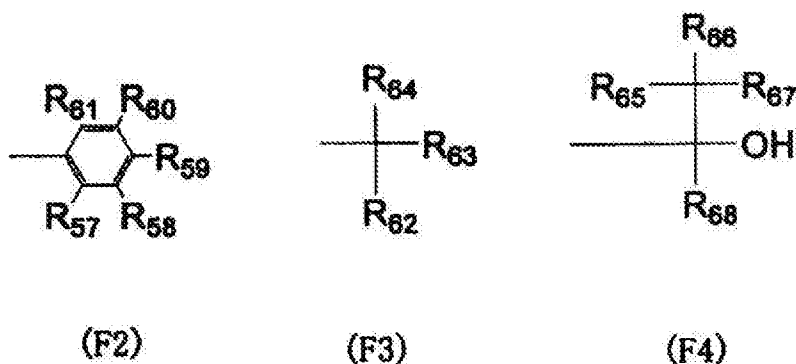
[0280] 疎水性樹脂（D）がフッ素原子を含んでいる場合、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

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及びフッ素原子を有するアリール基は、それぞれ、1つの水素原子がフッ素原子で置換されたシクロアルキル基及びフッ素原子を有するアリール基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

[0281] 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（F2）～（F4）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。

[0282] [化50]



[0283] 一般式（F2）～（F4）中、

R₅₇～R₆₈は、各々独立に、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、各々独立に、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基(好ましくは炭素数1~4)を表す。

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

[0284] 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。

フッ素原子又は珪素原子を有する繰り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。

[0285] 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、疎水性樹脂(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 部分構造を包含するものである。

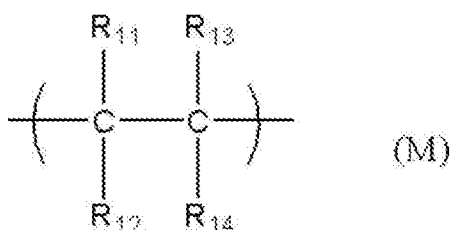
一方、疎水性樹脂(D)の主鎖に直接結合しているメチル基(例えば、メタクリル酸構造を有する繰り返し単位の α -メチル基)は、主鎖の影響により疎水性樹脂(D)の表面偏在化への寄与が小さいため、本発明における CH_3 部分構造に包含されないものとする。

[0286] より具体的には、疎水性樹脂(D)が、例えば、下記一般式(M)で表される繰り返し単位などの、炭素-炭素二重結合を有する重合性部位を有するモノマーに由来する繰り返し単位を含む場合であって、 $R_{11} \sim R_{14}$ 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

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CH₃部分構造は、本発明におけるCH₃部分構造に該当するものとする。例えば、R₁₁がエチル基(CH₂CH₃)である場合、本発明におけるCH₃部分構造を「1つ」有するものとする。

[0287] [化51]



[0288] 上記一般式(M)中、

R₁₁~R₁₄は、各々独立に、側鎖部分を表す。

側鎖部分のR₁₁~R₁₄としては、水素原子、1価の有機基などが挙げられる。

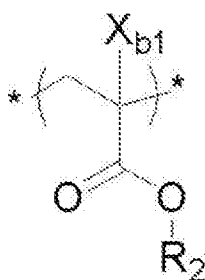
R₁₁~R₁₄についての1価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、シクロアルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基などが挙げられ、これらの基は、更に置換基を有していてもよい。

[0289] 疎水性樹脂(D)は、側鎖部分にCH₃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(ⅠⅠ)で表される繰り返し単位、及び、下記一般式(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)を有していることがより好ましい。

[0290] 以下、一般式(ⅠⅠ)で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

[0291]

[化52]



(II)

[0292] 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、酸分解性基（酸の作用により分解してカルボキシ基などの極性基を生じる基）を有さない有機基であることが好ましい。

[0293] X_{b1} 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、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。

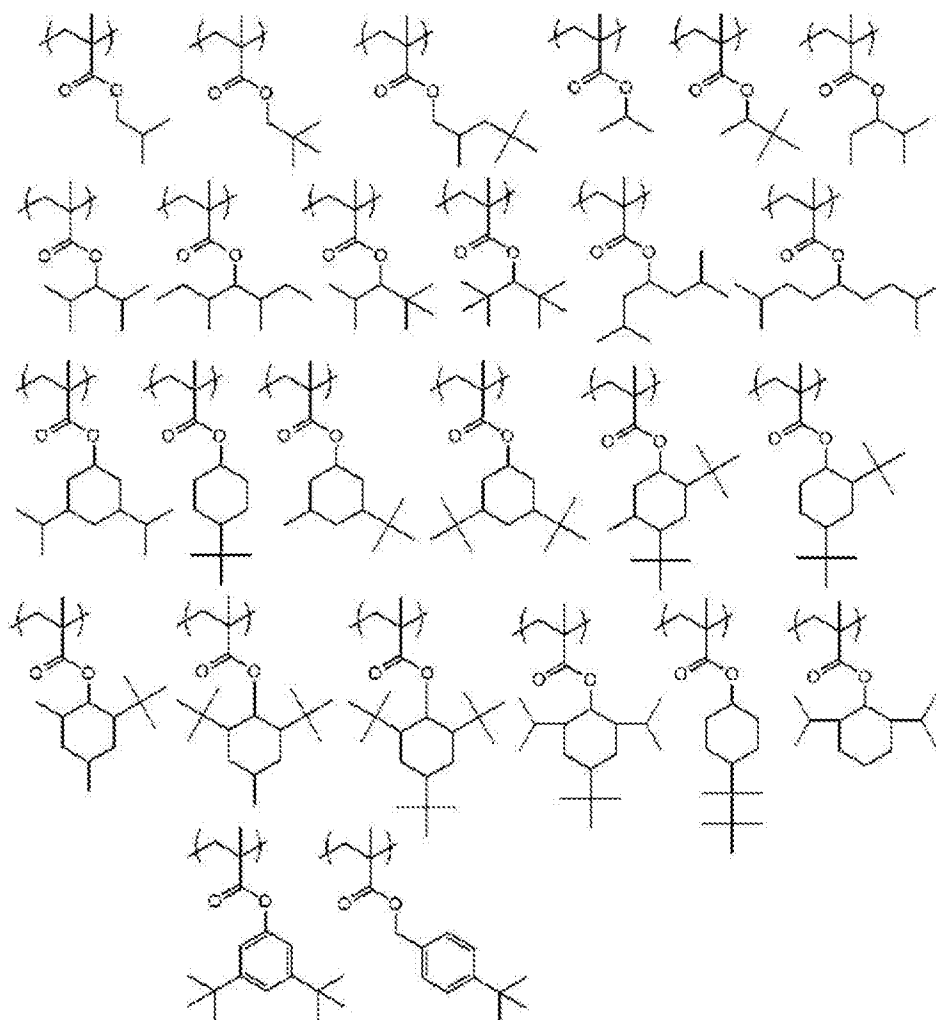
R_2 としては、1 つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、及び、アラルキル基が挙げられる。上記のシクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、及び、アラルキル基は、更に、置換基としてアルキル基を有していてもよい。

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。

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。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

[0294] [化53]

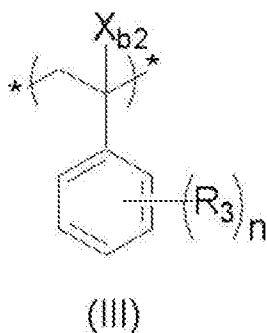


[0295] 一般式 (I I) で表される繰り返し単位は、酸に安定な（非酸分解性の）繰り返し単位であることが好ましく、具体的には、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有さない繰り返し単位であることが好ましい。

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54]



[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。

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。

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、酸分解性基を有さない有機基であることが好ましい。

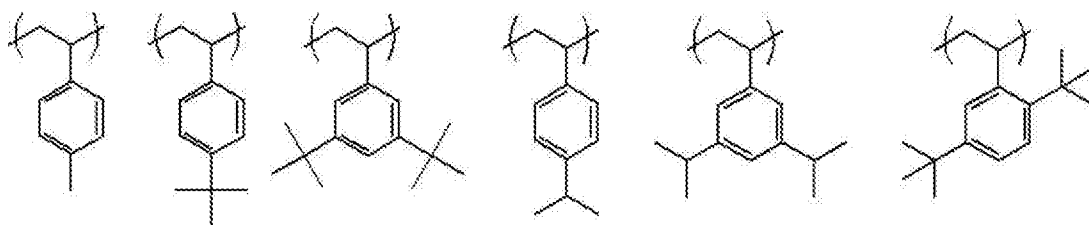
[0298] R_3 としては、1つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基が挙げられる。

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。

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。

[0299] 一般式 (I I I) で表される繰り返し単位の好ましい具体例を以下に挙げる。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

[0300] [化55]



[0301] 一般式 (I I I) で表される繰り返し単位は、酸に安定な（非酸分解性の）繰り返し単位であることが好ましく、具体的には、酸の作用により分解して、極性基を生じる基を有さない繰り返し単位であることが好ましい。

[0302] 疎水性樹脂 (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 (I I) で表される繰

り返し単位、及び、一般式 (I I I) で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位 (x) の含有量は、疎水性樹脂 (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。含有量は、疎水性樹脂 (D) の全繰り返し単位に対して、通常、100モル%以下である。

[0303] 疎水性樹脂 (D) が、一般式 (I I) で表される繰り返し単位、及び、一般式 (I I I) で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位 (x) を、疎水性樹脂 (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、疎水性樹脂 (D) の表面自由エネルギーが増加する。その結果として、疎水性樹脂 (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、液浸液追随性を向上させることができる。

[0304] 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) アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基（以下、極性変換基ともいう）、

(z) 酸の作用により分解する基

[0305] 酸基 (x) としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、(アルキルスルホニル) (アルキルカルボニル) メチレン基、(アルキルスルホニル) (アルキルカルボニル) イミド基、ビス (アルキルカルボニル) メチレン基、ビス (アルキルカルボニル) イミド基、ビス (アルキルスルホニル) メチレン基、ビス (アルキルスルホニル) イミド基、トリス (アルキルカルボニル) メチレン基、トリス (アルキルスルホニル) メチレン基等が挙げられる。

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

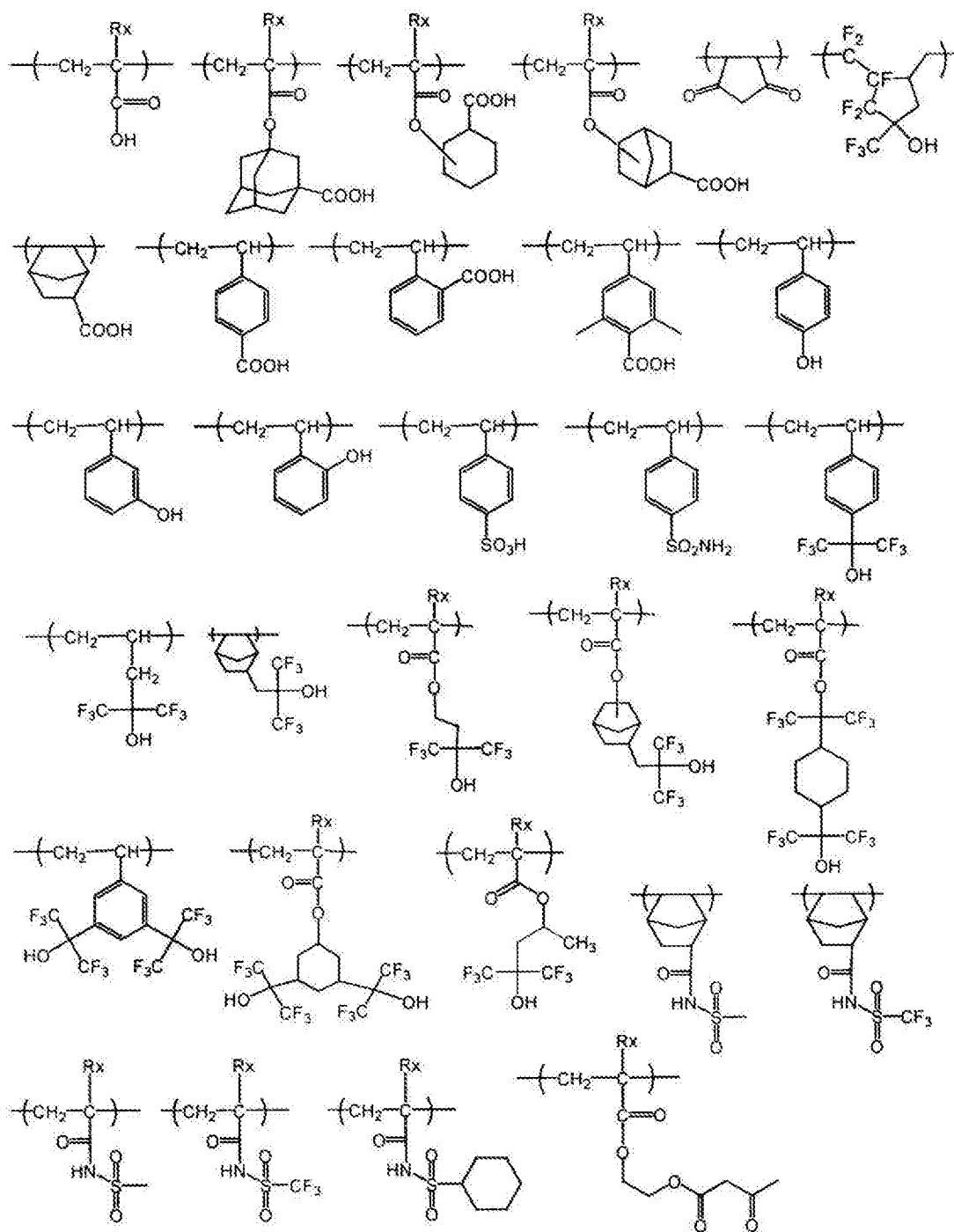
[0306] 酸基（ x ）を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に、直接、酸基が結合している繰り返し単位、或いは、連結基を介して樹脂の主鎖に酸基が結合している繰り返し単位などが挙げられ、更には酸基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入することもでき、いずれの場合も好ましい。酸基（ x ）を有する繰り返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していてもよい。

酸基（ x ）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。

酸基（ x ）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_x は水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は、 CH_2OH を表す。

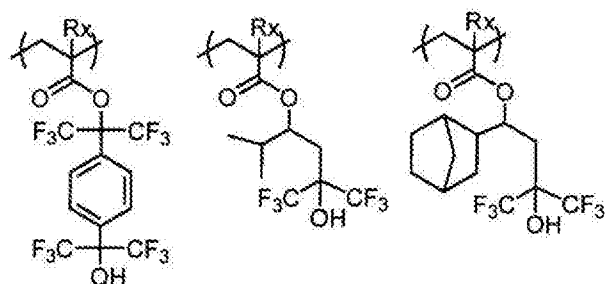
[0307]

[化56]



[0308]

[化57]



[0309] アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基（ y ）としては、ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基が好ましく、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。

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、先に樹脂（A）の項で説明したラクトン構造を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。

[0310] アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基（ 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。

[0311] 疎水性樹脂（D）における、酸の作用により分解する基（ z ）を有する繰り返し単位は、樹脂（A）で挙げた酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。酸の作用により分解する基（ z ）を有する繰り返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していてもよい。

疎水性樹脂（D）における、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。

疎水性樹脂（D）は、更に、上述した繰り返し単位とは別の繰り返し単位を有していてもよい。

[0312] 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％が好ましく、30～100モル％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％が好ましく、20～100モル％がより好ましい。

[0313] 一方、特に疎水性樹脂（D）が側鎖部分に CH_3 部分構造を含む場合においては、疎水性樹脂（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い。また、疎水性樹脂（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。

[0314] 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％がより好ましい。

[0315] 疎水性樹脂（D）は、残留単量体やオリゴマー成分が0.01～5質量％であることが好ましく、より好ましくは0.01～3質量％である。また、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の範囲である。

[0316] 疎水性樹脂（D）は、各種市販品を利用することもできるし、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。

[0317] <溶剤>

本発明に係る組成物は、溶剤を含有してもよい。

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

[0318] 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としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（Propylene glycol monomethyl ether acetate：PGMEA；別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、及び、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートが好ましく挙げられる。

[0319] アルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル（Propylene glycol monomethyl ether：PGME；別名1-メトキシ-2-プロパノール）、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、及びエチレングリコールモノエチルエーテルが挙げられる。

- [0320] 乳酸アルキルエステルとしては、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル及び乳酸ブチルが挙げられる。
- [0321] アルコキシプロピオン酸アルキルとしては、例えば、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチル及び3-メトキシプロピオン酸エチルが挙げられる。
- [0322] 環状ラクトンとしては、例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、 β -メチル- γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -オクタノイックラクトン及び α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトンが挙げられる。
- [0323] 環を含有していてもよいモノケトン化合物としては、例えば、2-ブタノン、3-メチルブタノン、ピナコロン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-メチル-3-ペンタノン、4,4-ジメチル-2-ペンタノン、2,4-ジメチル-3-ペンタノン、2,2,4,4-テトラメチル-3-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、5-メチル-3-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-メチル-3-ヘプタノン、5-メチル-3-ヘプタノン、2,6-ジメチル-4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、2-ノナノン、3-ノナノン、5-ノナノン、2-デカノン、3-デカノン、4-デカノン、5-ヘキセン-2-オン、3-ペンテン-2-オン、シクロペンタノン、2-メチルシクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、2,2-ジメチルシクロペンタノン、2,4,4-トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン、4-エチルシクロヘキサノン、2,2-ジメチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、2,2,6-トリメチルシクロヘキサノン、シクロヘプタノン、2-メチルシクロヘプタノン及び3-メチルシクロヘプタノンが挙げられる。
- [0324] アルキレンカーボネートとしては、例えば、プロピレンカーボネート、ビ

ニレンカーボネート、エチレンカーボネート及びブチレンカーボネートが挙げられる。

[0325] アルコキシ酢酸アルキルとしては、例えば、酢酸－２－メトキシエチル、酢酸－２－エトキシエチル、酢酸－２－（２－エトキシエトキシ）エチル、酢酸－３－メトキシ－３－メチルブチル、及び酢酸－１－メトキシ－２－プロピルが挙げられる。

[0326] ピルビン酸アルキルとしては、例えば、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル及びピルビン酸プロピルが挙げられる。

[0327] 溶剤としては、常温常圧下における沸点が１３０℃以上であるものを用いることが好ましい。具体的には、例えば、シクロペンタノン、γ－ブチロラクトン、シクロヘキサノン、乳酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、PGMEA、３－エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸－２－エトキシエチル、酢酸－２－（２－エトキシエトキシ）エチル及びプロピレンカーボネートが挙げられる。

[0328] これら溶剤は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を混合して用いてもよい。後者の場合、水酸基を含んだ溶剤と水酸基を含んでいない溶剤との混合溶剤を使用することが好ましい。

[0329] 水酸基を含んだ溶剤としては、例えば、２－エチルブタノール、エチレングリコール、エチ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、PGME、プロピレングリコールモノエチルエーテル及び乳酸エチル等が挙げられる。これらのうち、PGME及び乳酸エチルが好ましい。

[0330] 水酸基を含んでいない溶剤としては、例えば、PGMEA、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、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、酢酸ブチル、N－メチルピロリドン、N，N－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、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、γ－ブチロラ

トン、シクロヘキサノン、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン及び酢酸ブチルが好ましく挙げられる。これらのうち、PGMEA、エチルエトキシプロピオネート及び2-ヘプタノンがより好ましい。

[0331] 水酸基を含んだ溶剤と水酸基を含んでいない溶剤との混合溶剤を使用する場合、これらの質量比は、好ましくは1/99～99/1とし、より好ましくは10/90～90/10とし、さらに好ましくは20/80～60/40とする。

[0332] なお、水酸基を含んでいない溶剤を50質量%以上含んだ混合溶剤を用いると、特に優れた塗布均一性を達成し得る。また、溶剤は、PGMEAと他の1種以上の溶剤との混合溶剤であることが特に好ましい。

[0333] 本発明の組成物中における溶剤の含有率は、所望の膜厚等に応じて適宜調整可能であるが、一般的には組成物の全固形分濃度が0.5～30質量%、好ましくは1.0～20質量%、より好ましくは1.5～10質量%となるように調整される。

[0334] <界面活性剤>

本発明の組成物は、界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤を含有する場合、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子とケイ素原子の両方を有する界面活性剤）のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。

[0335] 本発明の組成物が上記界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

[0336] フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0276]に記載の界面活性剤が挙げられ、例えばエフトップEF301、EF303、（新秋田化成(株)製）、フロラードFC430、431、4430（住友スリーエム(株)製）、メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、R08（大日本インキ化学工業(株)製）、サーフロンS

－382、SC101、102、103、104、105、106（旭硝子（株）製）、トロイゾルS－366（トロイケミカル（株）製）、GF－300、GF－150（東亜合成化学（株）製）、サーフロンS－393（セイケミカル（株）製）、エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802、EF601（（株）ジェムコ製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520（OMNOVA社製）、FTX－204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、222D（（株）ネオス製）等である。またポリシロキサンポリマーKP－341（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

[0337] また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）又はオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることができる。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002－90991号公報に記載された方法によって合成することができる。

[0338] フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート及び／又は（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、ポリ（オキシブチレン）基などが挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）など同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。さらに、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる

2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマーや、異なる2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）などを同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

[0339] 例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（大日本インキ化学工業（株）製）、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_3F_7 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体等を挙げることができる。

[0340] また、本発明では、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0280]に記載の、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。

これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また、いくつかの組みわせて使用してもよい。

界面活性剤の含有率は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分量（溶剤を除く全量）に対して、好ましくは0～2質量%、より好ましくは0～1.5質量%、さらに好ましくは0～1質量%である。

[0341] ＜カルボン酸オニウム塩＞

本発明の組成物は、カルボン酸オニウム塩を含有してもよい。カルボン酸オニウム塩としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が好ましい。アニオン部としては、炭素数1～30の直鎖、分岐、単環又は多環環状アルキルカルボン酸アニオンが好ましい。より好ましくは、これらのアルキル基の一部又は全てがフッ素置換されたカルボン酸のアニオンが好ましい。アルキル鎖中に酸素原子を含んでいてもよい。これにより220nm以下の光に対する透明性が確保され、感度、解像力が向上し、疎密依存性、露光マージンが改良される。

[0342] フッ素置換されたカルボン酸のアニオンとしては、フロロ酢酸、ジフロロ酢酸、トリフロロ酢酸、ペンタフロロプロピオン酸、ヘプタフロロ酪酸、ノナフロロペンタン酸、パーフロロドデカン酸、パーフロロトリデカン酸、パーフロロシクロヘキサンカルボン酸、及び、2, 2-ビストリフロロメチルプロピオン酸のアニオン等が挙げられる。

[0343] カルボン酸オニウム塩の組成物中の含有率は、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%、より好ましくは1～7質量%である。

カルボン酸オニウム塩は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0344] <酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物>

本発明の組成物は、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する、分子量3000以下の溶解阻止化合物（以下、「溶解阻止化合物」ともいう）を含有していてもよい。溶解阻止化合物としては、220nm以下の透過性を低下させないため、Proceeding of SPIE, 2724, 355 (1996)に記載されている酸分解性基を含むコール酸誘導体の様な、酸分解性基を含有する脂環族又は脂肪族化合物が好ましい。酸分解性基、脂環式構造としては、樹脂（A）について説明したものと同様のものが挙げられる。

[0345] なお、本発明の組成物をKrFエキシマレーザーで露光するか、或いは電子線で照射する場合には、溶解阻止化合物としてはフェノール化合物のフェノール性水酸基を酸分解基で置換した構造を含有するものが好ましい。フェノール化合物としてはフェノール骨格を1～9個含有するものが好ましく、より好ましくは2～6個含有するものである。

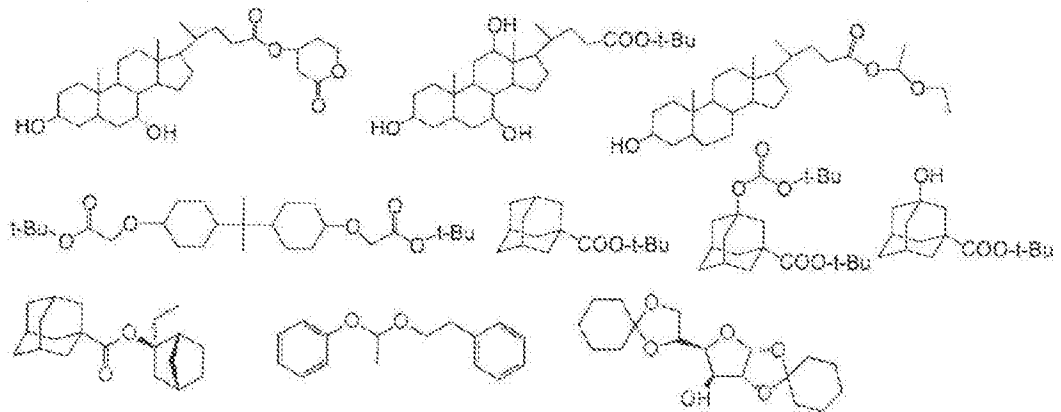
[0346] 溶解阻止化合物の添加量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対し、好ましくは3～50質量%であり、より好ましくは5～40質量%である。

溶解阻止化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用しても

よい。

以下に溶解阻止化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0347] [化58]



[0348] <その他の添加剤>

本発明の組成物には、必要に応じてさらに染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量1000以下のフェノール化合物、カルボキシ基を有する脂環族、又は脂肪族化合物）等を含むことができる。

[0349] 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号公報、特開平2-28531号公報、米国特許第4,916,210号明細書、及び、欧州特許第219294号明細書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。

[0350] 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、及び、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。

[0351] [パターン形成方法]

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

具体的には、本発明のパターン形成方法は、上述した感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を基板上に付着させて、樹脂膜を形成する工程（以下、「工程（１）」又は「塗布工程」ともいう。）と、上記樹脂膜に活性光線又は放射線を照射する工程（以下、「工程（２）」又は「露光工程」ともいう。）と、現像液を用いて活性光線又は放射線が照射された上記樹脂膜の現像を行う工程（以下、「工程（３）」又は「露光工程」ともいう。）と、を有する。

以下に、各工程について詳細に説明する。

[0352] <工程（１）：塗布工程>

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

[0353] 上記基板としては特に制限されず、シリコン、 SiN 、 SiO_2 及び TiN などの無機基板、 SOG （ Spin on Glass ）等の塗布系無機基板、ならびに、 IC 等の半導体製造工程、液晶及びサーマルヘッド等の回路基板の製造工程、及び、その他のフォトリソグラフィケーションのリソグラフィ工程において一般的に用いられる基板を用いることができる。

さらに、必要に応じて、樹脂膜と基板との間に反射防止膜を形成してもよい。反射防止膜としては、公知の有機系又は無機系の反射防止膜を適宜用いることができる。また、本発明のパターン形成方法は、例えば特開2008-083384号公報に開示されたような2層レジストプロセスと組み合わせてもよく、国際公開第2011/122336号パンフレットに開示されたような露光及び現像を複数回有するプロセスと組み合わせてもよい。本発明と国際公開第2011/122336号パンフレットに開示されたプロセスを組み合わせる場合、本発明のパターン形成方法を国際公開第2011/122336号パンフレットの請求項1における第2のネガ型パターン形成方法として適用するのが好ましい。

[0354] (樹脂膜)

樹脂膜（本発明において、「レジスト膜」ともいう。）の厚みは、特に制限されないが、より高精度な微細パターンを形成することができる理由から、 $1 \sim 500 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $1 \sim 100 \text{ nm}$ であることがより好ましい。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、塗布性又は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容易になる。

[0355] <工程（２）：露光工程>

工程（２）は、工程（１）で形成された樹脂膜に活性光線又は放射線を照射する露光工程である。

[0356] 露光（照射）に使用される光は、特に制限されないが、例えば、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X線、及び、電子線等を挙げることができる。好ましくは 250 nm 以下、より好ましくは 220 nm 以下、さらに好ましくは $1 \sim 200 \text{ nm}$ の波長の遠紫外光が挙げられる。

[0357] より具体的には、露光に使用される光としては、KrFエキシマレーザー（ 248 nm ）、ArFエキシマレーザー（ 193 nm ）、F₂エキシマレーザー（ 157 nm ）、X線、EUV（ 13 nm ）、及び、電子線等が挙げられ、なかでも、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV又は電子線であることが好ましく、ArFエキシマレーザーであることがより好ましい。

[0358] 露光工程においては液浸露光処理を適用することができる。液浸露光処理は、位相シフト法又は変形照明法などの超解像技術と組み合わせることが可能である。液浸露光処理は、例えば、特開2013-242397号公報の段落[0594]～[0601]に記載された方法に従って行うことができる。

[0359] なお、本発明の組成物を用いて形成された樹脂膜の後退接触角が小さすぎると、液浸媒体を介して露光する場合に好適に用いることができず、かつ水残り（ウォーターマーク）欠陥低減の効果を十分に発揮することができない

場合がある。

好ましい後退接触角を実現するためには、上記の疎水性樹脂（D）を組成物に含ませることが好ましい。あるいは、樹脂膜の上層に、上記の疎水性樹脂（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。疎水性樹脂（D）を含む樹脂膜上にトップコートを設けてもよい。トップコートに必要な機能としては、樹脂膜上部に対する塗布適正及び液浸液難溶性である。トップコートは、樹脂膜と混合せず、さらに樹脂膜上部に均一に塗布できることが好ましい。

[0360] トップコートについては、特に限定されず、従来公知のトップコートを従来公知の方法によって形成でき、例えば、特開2014-059543号公報の段落[0072]～[0082]の記載に基づいてトップコートを形成できる。

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

[0361] （トップコート組成物）

トップコートは、例えば、トップコート組成物を用いて形成できる。トップコート組成物は、一般的に、溶剤及び上述した疎水性樹脂を含む。

[0362] 使用しうる溶剤としては、後述する化合物を溶解し、レジスト膜を溶解しない限りは特に制限はないが、例えば、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、フッ素系溶剤、炭化水素系溶剤などが好適に挙げられ、非フッ素系のアルコール系溶剤を用いることが更に好ましい。これにより、レジスト膜に対する非溶解性がさらに向上し、トップコート組成物をレジスト膜上に塗布した際に、レジスト膜を溶解することなく、より均一に、トップコートを形成できる。溶剤の粘度としては、5 cP（センチポアズ）以下が好ましく、3 cP以下がより好ましく、2 cP以下が更に好ましく、1 cP以下が特に好ましい。なお、センチポアズからパスカル秒へは、次式で換算できる。

$$1000 \text{ cP} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

[0363] これらの溶剤は一種単独で又は複数を混合して用いてもよい。

[0364] トップコート組成物は、さらに、下記（A 1）～（A 3）からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含有することが好ましい。

（A 1）酸拡散制御剤

（A 2）エーテル結合、チオエーテル結合、ヒドロキシル基、チオール基、カルボニル結合及びエステル結合からなる群より選択される結合又は基を含有する化合物

（A 3）ラジカルトラップ基を有する化合物

[0365] （（A 1）酸拡散制御剤）

トップコート組成物は、さらに、酸拡散制御剤を含有することが好ましい。トップコート組成物が含みうる酸拡散制御剤は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が含みうる酸拡散制御剤として挙げたものと同様である。

[0366] （酸拡散制御剤の含有量）

トップコート組成物における酸拡散制御剤の含有量は、トップコート組成物の固形分を基準として、0.01～20質量%が好ましく、0.1～10質量%がより好ましく、1～5質量%が更に好ましい。

[0367] （（A 2）エーテル結合、チオエーテル結合、ヒドロキシル基、チオール基、カルボニル結合及びエステル結合からなる群より選択される結合又は基を含有する化合物）

エーテル結合、チオエーテル結合、ヒドロキシル基、チオール基、カルボニル結合及びエステル結合からなる群より選択される基又は結合を少なくとも一つ含む化合物（以下、化合物（A 2）とも呼ぶ）について、以下に説明する。

[0368] 上記の通り、化合物（A 2）は、エーテル結合、チオエーテル結合、ヒドロキシル基、チオール基、カルボニル結合及びエステル結合からなる群より選択される基又は結合を少なくとも一つ含む化合物である。これら基又は結合に含まれる酸素原子又は硫黄原子は、非共有電子対を有するため、感活性光線性又は感放射線性膜から拡散してきた酸との相互作用により、酸をトラ

ップすることができる。

[0369] トップコート組成物の一形態において、化合物（A 2）は、上記群から選択される基又は結合を2つ以上有することが好ましく、3つ以上有することがより好ましく、4つ以上有することが更に好ましい。この場合、化合物（A 2）に複数含まれるエーテル結合、チオエーテル結合、ヒドロキシル基、チオール基、カルボニル結合及びエステル結合から選択される基又は結合は、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

[0370] 化合物（A 2）は、分子量が3000以下であることが好ましく、2500以下であることがより好ましく、2000以下であることが更に好ましく、1500以下であることが特に好ましい。

[0371] また、化合物（A 2）に含まれる炭素原子数は、8個以上であることが好ましく、9個以上であることがより好ましく、10個以上であることが更に好ましい。

また、化合物（A 2）に含まれる炭素原子数は、30個以下であることが好ましく、20個以下であることがより好ましく、15個以下であることが更に好ましい。

[0372] また、化合物（A 2）は、沸点が200℃以上の化合物であることが好ましく、沸点が220℃以上の化合物であることがより好ましく、沸点が240℃以上の化合物であることが更に好ましい。

[0373] また、化合物（A 2）は、エーテル結合を有する化合物であることが好ましく、エーテル結合を2つ以上有することが好ましく、3つ以上有することがより好ましく、4つ以上有することが更に好ましい。

トップコート組成物において、化合物（A 2）は、下記一般式（1）で表されるオキシアルキレン構造を含有する繰り返し単位を含有することが更に好ましい。

[0374] [化59]



[0375] 式中、

R_{11} は、置換基を有してもよいアルキレン基を表し、

n は、2以上の整数を表し、

$*$ は、結合手を表す。

[0376] 一般式(1)中の R_{11} により表されるアルキレン基の炭素数は特に制限されないが、1～15であることが好ましく、1～5であることがより好ましく、2又は3であることが更に好ましく、2であることが特に好ましい。このアルキレン基が置換基を有する場合、置換基は特に制限されないが、例えばアルキル基（好ましくは炭素数1～10）であることが好ましい。

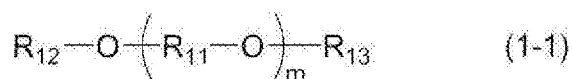
n は、2～20の整数であることが好ましく、そのなかでも、DOFがより大きくなる理由から、10以下であることがより好ましい。

n の平均値は、DOFがより大きくなる理由から、20以下であることが好ましく、2～10であることがより好ましく、2～8であることがさらに好ましく、4～6であることが特に好ましい。ここで、「 n の平均値」とは、化合物(A2)の重量平均分子量をGPCによって測定し、得られた重量平均分子量と一般式が整合するように決定される n の値を意味する。 n が整数でない場合は、四捨五入した値とする。

複数ある R_{11} は同一であっても異なってもよい。

[0377] また、上記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物は、DOFがより大きくなる理由から、下記一般式(1-1)で表される化合物であることが好ましい。

[0378] [化60]



[0379] 式中、

R_{11} の定義、具体例および好適な態様は、上述した一般式(1)中の R_{11} と同じである。

R_{12} および R_{13} は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。ア

ルキル基の炭素数は特に制限されないが、1～15であることが好ましい。

R_{12} および R_{13} は、互いに結合して環を形成してもよい。

m は、1以上の整数を表す。 m は、1～20の整数であることが好ましく、そのなかでも、DOFがより大きくなる理由から、10以下であることがより好ましい。

m の平均値は、DOFがより大きくなる理由から、20以下であることが好ましく、1～10であることがより好ましく、1～8であることがさらに好ましく、4～6であることが特に好ましい。ここで、「 m の平均値」は、上述した「 n の平均値」と同義である。

m が2以上である場合、複数ある R_{11} は同一であっても異なってもよい。

[0380] トップコート組成物において、一般式(1)で表される部分構造を有する化合物は、少なくとも2つのエーテル結合を含むアルキレングリコールであることが好ましい。

[0381] 化合物(A2)は、市販品を使用してもよく、公知の方法によって合成してもよい。

[0382] 以下に、化合物(A2)の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0383]

[0385] 化合物（A2）の含有率は、上層膜（トップコート）中の全固形分を基準として、0.1～30質量%が好ましく、1～25質量%がより好ましく、2～20質量%が更に好ましく、3～18質量%が特に好ましい。

[0386] （（A3）ラジカルトラップ基を有する化合物）

（A3）ラジカルトラップ基を有する化合物を化合物（A3）ともいう。

ラジカルトラップ基は、活性ラジカルを捕捉し、ラジカル反応を停止させる基である。このようなラジカルトラップ基としては、例えば、活性ラジカルと反応し、安定フリーラジカルへと変換される基、及び、安定フリーラジカルを有する基が挙げられる。

このようなラジカルトラップ基を有する化合物としては、例えば、ヒドロキノン、カテコール、ベンゾキノン、ニトロキシルラジカル化合物、芳香族ニトロ化合物、N-ニトロソ化合物、ベンゾチアゾール、ジメチルアニリン、フェノチアジン、ビニルピレン、及び、これらの誘導体などが挙げられる。

また、塩基性を有さないラジカルトラップ基としては、具体的には、例えば、ヒンダードフェノール基、ヒドロキノン基、N-オキシルフリーラジカル基、ニトロソ基、および、ニトロン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基が好適に挙げられる。

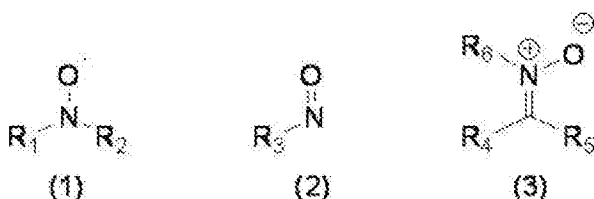
[0387] 化合物（A3）が有するラジカルトラップ基の数としては特に限定はないが、化合物（A3）が高分子化合物以外の化合物である場合、ラジカルトラップ基は1分子中1～10個が好ましく、1～5個がより好ましく、1～3個が更に好ましい。

[0388] 一方、化合物（A3）が繰り返し単位を有する高分子化合物である場合、ラジカルトラップ基を有する繰り返し単位が1～5個のラジカルトラップ基を有することが好ましく、1～3個のラジカルトラップ基を有することがより好ましい。また上記高分子化合物中のラジカルトラップ基を有する繰り返し単位の組成比は、1～100モル%であることが好ましく、10～100モル%がより好ましく、30～100モル%が更に好ましい。

[0389] ラジカルトラップ基を有する化合物（A3）としては、窒素酸素結合を有する化合物が好ましく、下記一般式（1）～（3）のいずれかで表される化合物がより好ましい。

[0390] なお、下記一般式（1）で表される化合物が、N-オキシフリーラジカル基を有する化合物に相当し、下記一般式（2）で表される化合物が、ニトロソ基を有する化合物に相当し、下記一般式（3）で表される化合物が、ニトロン基を有する化合物に相当する。

[0391] [化63]



[0392] 一般式（1）～（3）中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。式（1）において R_1 及び R_2 が結合して環を形成していてもよく、式（3）において $\text{R}_4 \sim \text{R}_6$ の少なくとも二つが結合して環を形成していてもよい。

$\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ が表すアルキル基、シクロアルキル基、及び、アリール基、 R_1 及び R_2 が結合して形成していてもよい環、並びに、 $\text{R}_4 \sim \text{R}_6$ の少なくとも二つが結合して形成していてもよい環は、置換基を有していてもよい。

[0393] $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ が表すアルキル基としては、例えば、直鎖状または分岐状である炭素数1～10のアルキル基が挙げられ、その具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基などが挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基が好ましい。

[0394] $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ が表すシクロアルキル基としては、例えば、炭素数3～15のシクロアルキル基が挙げられ、その具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などが好適に挙げられる。

。

[0395] $R_1 \sim R_6$ が表すアリール基としては、例えば、炭素数6～14のアリール基が挙げられ、その具体例としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基などが好適に挙げられる。

[0396] R_1 及び R_2 が形成していてもよい環、及び、 $R_4 \sim R_6$ が形成していてもよい環としては、好ましくは5～10員環であり、より好ましくは5又は6員環である。

[0397] $R_1 \sim R_6$ が表すアルキル基、シクロアルキル基、及び、アリール基、 R_1 及び R_2 が結合して形成していてもよい環、並びに、 $R_4 \sim R_6$ の少なくとも二つが結合して形成していてもよい環が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子）、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、オキシ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アシルアミド基（ $RCONH-$ ：Rは、置換若しくは無置換のアルキル基又はフェニル基）、 $-SO_2Na$ 、 $-P(=O)(OC_2H_5)_2$ 等を挙げることができる。

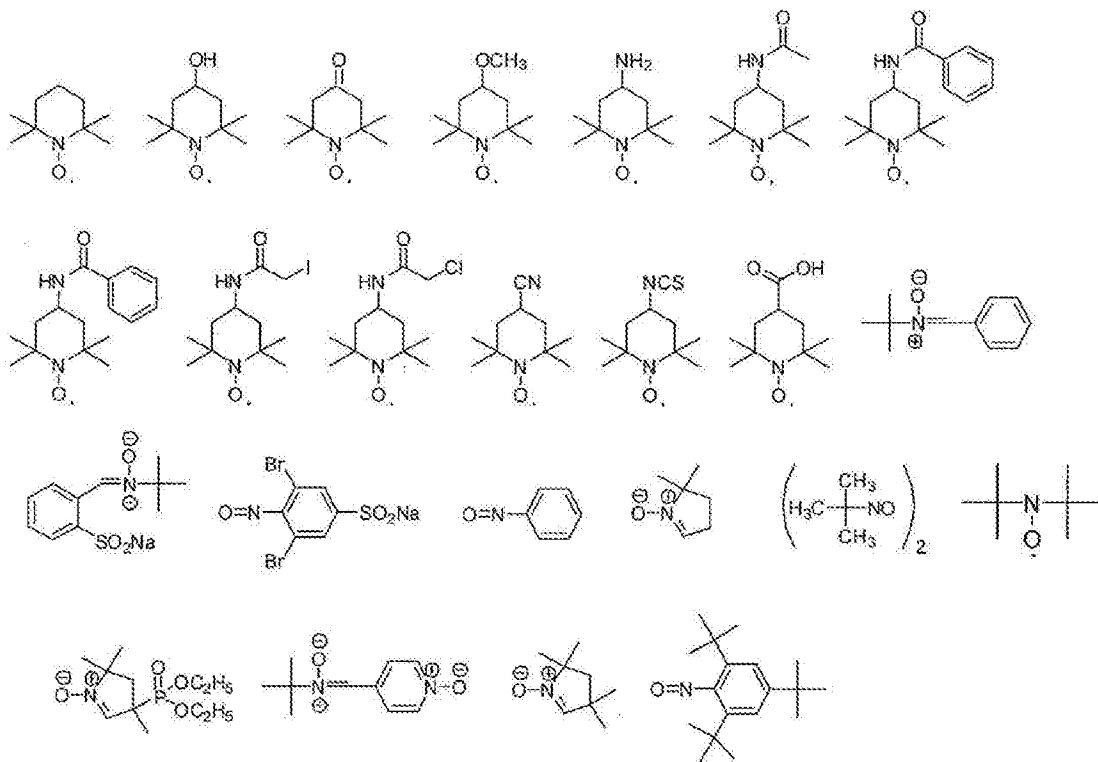
$R_1 \sim R_6$ が表すシクロアルキル基、及び、アリール基が有していてもよい置換基としては、更に、アルキル基を挙げることができる。

[0398] なお、一般式（1）～（3）のいずれかで表される化合物は、樹脂の形態であってもよく、この場合、 $R_1 \sim R_6$ の少なくとも一つが、樹脂の主鎖又は側鎖へ結合していてもよい。

[0399] 以下に、ラジカルトラップ基を有する化合物（A3）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。

[0400]

[化64]



[0401] ラジカルトラップ基を有する化合物（A 3）が低分子化合物である場合、その分子量は特に限定されず、分子量 100～5000 であることが好ましく、100～2000 であることがより好ましく、100～1000 であることが更に好ましい。

また、ラジカルトラップ基を有する化合物（A 3）が、繰り返し単位を有する高分子化合物である場合、その重量平均分子量は、5000～20000 が好ましく、5000～10000 がより好ましい。

[0402] ラジカルトラップ基を有する化合物（A 3）としては、市販品の化合物を使用してもよいし、公知の方法で合成した化合物を使用してもよい。なお、化合物（A 3）は、市販のラジカルトラップ基を有する低分子化合物と、エポキシ基、ハロゲン化アルキル基、酸ハライド基、カルボキシル基、イソシアネート基などの反応性基を有する高分子化合物との反応によって合成してもよい。

[0403] ラジカルトラップ基を有する化合物（A 3）の含有量は、トップコート組

成物の全固形分を基準として、通常、0.001～10質量%であり、好ましくは0.01～5質量%である。

[0404] トップコート組成物は、(A1)～(A3)からなる群より選択される1種の化合物を複数含んでも良い。例えば、互いに区別される2種以上の化合物(A1)を含んでも良い。

また、トップコート組成物は、(A1)～(A3)からなる群より選択される2種以上の化合物を含有しても良い。例えば、化合物(A1)及び化合物(A2)の両方を含有しても良い。

トップコート組成物が、(A1)～(A3)からなる群より選択される化合物を複数含む場合、それら化合物の含有量の合計は、トップコート組成物の全固形分を基準として、通常、0.001～20質量%であり、好ましくは0.01～10質量%であり、より好ましくは1～8質量%である。

ラジカルトラップ基を有する化合物(A3)は、1種類単独又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

[0405] 液浸露光処理以外によって露光を行う場合であっても、樹脂膜上にトップコートを形成してもよい。

[0406] 工程(2)の後であって後述する工程(3)の前に、工程(2)において活性光線又は放射線が照射された樹脂膜に加熱処理(PEB: Post Exposure Bake)を施してもよい。本工程により樹脂膜の露光部分の反応が促進される。加熱処理(PEB)は複数回行ってもよい。

[0407] 加熱処理の温度は、70～130℃であることが好ましく、80～120℃であることがより好ましい。

加熱処理の時間は、30～300秒が好ましく、30～180秒がより好ましく、30～90秒がさらに好ましい。

[0408] 加熱処理は通常の露光・現像機に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いて行ってもよい。

[0409] <工程(3): 現像工程>

本発明のパターン形成工程は、現像工程を有する。現像液としては、特に

限定されず、例えば、アルカリ現像液及び有機溶剤を含む現像液が挙げられる。

[0410] 工程（３）は、工程（２）で活性光線又は放射線が照射された膜を、アルカリ現像液を用いて現像する工程であってもよい。

[0411] アルカリ現像液は、アルカリを含むアルカリ水溶液を用いることが好ましい。アルカリ水溶液の種類は特に制限されないが、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドに代表される４級アンモニウム塩、無機アルカリ、１級アミン、２級アミン、３級アミン、アルコールアミン、又は、環状アミン等を含むアルカリ水溶液などが挙げられる。なかでも、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）に代表される４級アンモニウム塩の水溶液であることが好ましい。アルカリ現像液には、アルコール類、界面活性剤等を適量添加してもよい。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常、０．１～２０質量％である。また、アルカリ現像液のｐＨは、通常、１０．０～１５．０である。

[0412] また、工程（３）は、工程（２）で活性光線又は放射線が照射された膜を、有機溶剤を含む現像液（以下、「有機溶剤現像液」とも言う）を用いて現像する工程であることが好ましい。有機溶剤を含む現像液を用いた現像は、トップコートの剥離と現像を同時に行えるという利点がある。

また、本発明の組成物を用いて得られた露光後の樹脂膜（露光部分）は、有機溶剤によって膨潤しにくいので、有機溶剤現像液を用いた現像を行うことにより、本発明の効果がより顕著に発現する。

[0413] 有機溶剤現像液としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、及び、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができる。

[0414] 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、イソホロン及びプロピレンカーボネート等を挙げることができる。

[0415] 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-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、イソ酪酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、ブタン酸ブチル及び酢酸イソアミル等を挙げることができる。

[0416] 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、及び、*n*-デカノール等のアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、及び、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤、ならびに、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、及び、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が挙げられる。

[0417] 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、ジオキサン及びテトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0418] 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及び1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン等が挙げられる。

[0419] 炭化水素系溶剤としては、例えば、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ならびに、ペンタン、ヘキサン、オクタン及びデカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0420] 上記の溶剤は、複数混合しても用いてもよい。また、上記溶剤と、上記以外の溶剤及び／又は水と、を混合した混合溶剤を使用してもよい。ただし、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（具体的には、現像液中の含水率が1質量%以下であること）がより好ましい。

[0421] 有機溶剤現像液中の有機溶剤の含有量は、有機溶剤現像液の全質量に対して、90～100質量%であることが好ましく、95～100質量%であることがより好ましい。

[0422] 有機溶剤現像液は、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。

[0423] 有機溶剤現像液の蒸気圧は、20℃において、5kPa以下が好ましく、3kPa以下がより好ましく、2kPa以下がさらに好ましい。有機溶剤現像液の蒸気圧を5kPa以下にすることにより、現像液が基板上あるいは現像カップ内で蒸発することを抑制でき、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。

[0424] 有機溶剤現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。

[0425] 界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、イオン性又は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61－226

745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、及び、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好ましい。

[0426] 有機溶剤現像液が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、有機溶剤現像液の全質量に対して、通常0.001～5質量%、好ましくは0.005～2質量%、より好ましくは0.01～0.5質量%である。

[0427] 有機溶剤現像液は、塩基性化合物を含有してもよい。有機溶剤現像液が含有し得る塩基性化合物の具体例及び好ましい例としては、上述した酸拡散制御剤の項における塩基性化合物と同様である。

[0428] 現像方法としては、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、及び、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などが挙げられる。なお、吐出される現像液の吐出圧の好適範囲、及び、現像液の吐出圧を調整する方法等については、特に限定されないが、例えば、特開2013-242397号公報の段落[0631]～[0636]に記載された範囲及び方法を用いることができる。

[0429] 本発明のパターン形成方法の一態様においては、有機溶剤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。

[0430] アルカリ現像の後に行うリンス処理におけるリンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

[0431] 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、さら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）。

[0432] 本発明のパターン形成方法の一態様においては、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。

[0433] 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。

[0434] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後のリンス工程に用いるリンス液としては、パターン（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。

[0435] 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。

[0436] 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、及び、炭化水素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、さらに好ましくは、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。

[0437] 炭化水素系溶剤を含有するリンス液としては、炭素数6～30の炭化水素化合物が好ましく、炭素数8～30の炭化水素化合物がより好ましく、炭素数10～30の炭化水素化合物がさらに好ましい。中でも、デカン及び／又はウンデカンを含むリンス液を用いることにより、パターン倒れがより抑制される。

[0438] 有機溶剤としてエステル系溶剤を用いる場合には、エステル系溶剤（1種又は2種以上）に加えて、グリコールエーテル系溶剤を用いてもよい。この場合の具体例としては、エステル系溶剤（好ましくは、酢酸ブチル）を主成分として、グリコールエーテル系溶剤（好ましくはプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME））を副成分として用いることが挙げられる。これにより、残渣欠陥がより抑制される。

[0439] 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、分岐状及び環状の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-オクタノール及び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（メチルイソブチルカルビノール：MIBC）、1-ペンタノール及び3-メチル-1-ブタノールなどを用いることができる。

[0440] 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て使用してもよい。

[0441] 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。リンス液中の含水率を10質量%以下にすることで、良好な現像特性を得ることができる。

[0442] 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℃において、0.05 kPa以上、5 kPa以下が好ましく、0.1 kPa以上、5 kPa以下がより好ましく、0.12 kPa以上、3 kPa以下がさらに好ましい。リンス液の蒸気圧を0.05 kPa以上、5 kPa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、さらにはリンス液の浸透に起因したパターンの膨潤がより抑制され、ウエハ面内の寸法均一性が良化する。

[0443] 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。

[0444] 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上記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、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つける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、及び、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2000 rpm～4000 rpm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。

[0445] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、本発明のパターン形成方法において使用される各種材料（例えば、レジスト溶剤、現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、トップコート形成用組成物など）は、金属等の不純物を含まないことが好ましい。これら材料に含まれる不純物の含有量としては、1 ppm以下が好ましく、10 ppb以下がより好ましく、100 ppt以下がさらに好ましく、10 ppt以下が特に好ましく、1

p p t 以下が最も好ましい。ここで、金属不純物としては、Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W、Zn等を挙げることができる。

[0446] 上記各種材料から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、フィルターを用いた濾過を挙げることができる。フィルター孔径としては、ポアサイズ10nm以下が好ましく、5nm以下がより好ましく、3nm以下がさらに好ましい。フィルターの材質としては、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製又はナイロン製のフィルターが好ましい。フィルターは、これらの材質とイオン交換メディアを組み合わせた複合材料であってもよい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものをを用いてもよい。フィルター濾過工程では、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種類のフィルターを使用する場合は、孔径及び／又は材質が異なるフィルターを組み合わせ使用してもよい。また、各種材料を複数回濾過してもよく、複数回濾過する工程が循環濾過工程であっても良い。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の製造においては、樹脂、光酸発生剤等の各成分をレジスト溶剤に溶解させた後、素材が異なる複数のフィルターを用いて循環ろ過を行なうことが好ましい。例えば、孔径50nmのポリエチレン製フィルター、孔径10nmのナイロン製フィルター、孔径3nmのポリエチレン製フィルターを順列に接続し、10回以上循環ろ過を行なうことが好ましい。フィルター間の圧力差は小さい程好ましく、一般的には0.1MPa以下であり、0.05MPa以下であることが好ましく、0.01MPa以下であることが更に好ましい。フィルターと充填ノズルの間の圧力差も小さい程好ましく、一般的には0.5MPa以下であり、0.2MPa以下であることが好ましく、0.1MPa以下であることが更に好ましい。

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

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

[0447] また、上記各種材料に含まれる金属等の不純物を低減する方法としては、各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する、各種材料を構成する原料に対してフィルター濾過を行う、及び、装置内をテフロン（登録商標）でライニングする等して、コンタミネーションを可能な限り抑制した条件下にて蒸留を行う等の方法を挙げることができる。各種材料を構成する原料に対して行うフィルター濾過における好ましい条件は、上述した条件と同様である。

[0448] フィルター濾過の他、吸着材による不純物の除去を行ってもよく、フィルター濾過と吸着材を組み合わせ使用してもよい。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル及びゼオライトなどの無機系吸着材、ならびに、活性炭などの有機系吸着材を使用することができる。上記各種材料に含まれる金属等の不純物を低減するためには、製造工程における金属不純物の混入を防止することが必要である。製造装置から金属不純物が十分に除去されたかどうかは、製造装置の洗浄に使用された洗浄液中に含まれる金属成分の含有量を測定することで確認することができる。使用後の洗浄液に含まれる金属成分の含有量は、100ppt（parts per trillion）以下がより好ましく、10ppt以下がさらに好ましく、1ppt以下が特に好ましい。

[0449] 現像液、リンス液等の有機系処理液は、静電気の帯電、引き続き生じる静電気放電に伴う薬液配管や各種パーツ（フィルター、Ｏーリング及びチューブなど）の故障を防止するため、導電性の化合物を添加してもよい。導電性

の化合物としては特に制限されないが、例えば、メタノールが挙げられる。添加量は特に制限されないが、好ましい現像特性及びリンス特性を維持する観点で、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。薬液配管の部材に関しては、SUS（ステンレス鋼）、又は、帯電防止処理の施されたポリエチレン、ポリプロピレン若しくはフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、パーフロオロアルコキシ樹脂など）によって被膜された各種配管を用いることができる。フィルター及びＯーリングに関しても同様に、帯電防止処理の施されたポリエチレン、ポリプロピレン、又はフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン及びパーフロオロアルコキシ樹脂など）を用いることができる。

上記各種材料を保存する容器の内壁面は、金属などの不純物が溶出しないように処理をされていることが好ましい。容器の内壁面としては、電解研磨処理されたステンレス鋼からなる面、ガラスライニングされた面、含フッ素樹脂でコーティングされた面がより好ましい。

[0450] 本発明の方法により形成されるパターンに対して、パターンの表面荒れを改善する方法を適用してもよい。パターンの表面荒れを改善する方法としては、例えば、国際公開第2014/002808号に開示された水素を含有するガスのプラズマによってレジストパターンを処理する方法が挙げられる。その他にも、特開2004-235468号公報、米国特許出願公開第2010/0020297号明細書、特開2008-83384号公報、及び、Proc. of SPIE Vol. 8328 83280N-1 "EUV Resist Curing Technique for LWR Reduction and Etch Selectivity Enhancement" に記載されているような公知の方法を適用してもよい。

[0451] 本発明のパターン形成方法は、DSA (Directed Self-Assembly) におけるガイドパターン形成（例えば、ACS Nano Vol. 4 No. 8 Page 4815-4823 参照）にも用いることができる。

[0452] また、上記の方法によって形成されたレジストパターンは、例えば特開平 3-270227 号公報及び特開 2013-164509 号公報に開示されたスペーサープロセスの芯材（コア）として使用できる。

[0453] [電子デバイス]

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

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

実施例

[0454] 以下、実施例を用いて、本発明について詳細に説明する。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。

[0455] [合成例 1：樹脂 A-1 の合成]

窒素気流下、シクロヘキサノン 105 g を 3 つ口フラスコに入れ、これを 85℃ に加熱した。そして、重合開始剤 V-601（和光純薬製、3.4 g）、ならびに、後掲の樹脂 A-1 の各繰返し単位に相当するモノマーを左から順に 34.1 g 及び 40.74 g をシクロヘキサノン 195 g に溶解させた溶液を、3 つ口フラスコに 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 85℃ で 3 時間反応させて、反応液を得た。得られた反応液を放冷後、得られた反応液をメタノール及び水の混合液に 20 分かけて滴下し、析出した粉体をろ取、乾燥すると、酸分解性樹脂である下記樹脂 A-1（76 g）が得られた。

NMR（Nuclear Magnetic Resonance；核磁気共鳴）法から求めた、樹脂 A-1 の繰返し単位の組成は、後掲の樹脂 A-1 の構造における各繰返し単位において左から順に、40 モル%、60 モル%であった。得られた樹脂 A-1 の重量平均分子量は上述した条件下における標準ポリスチレン換算において 10000 であり、樹脂 A-1 の分散

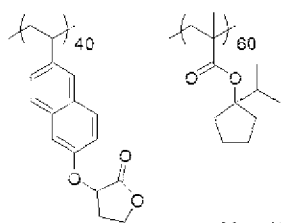
度 (M_w/M_n = 重量平均分子量 / 数平均分子量) は 1.7 であった。

[0456] 上記合成例 1 と同様の操作を行い、後掲の樹脂 A-2 ~ A-23 を合成した。なお、樹脂 A-2 ~ A-23 において、各繰り返し単位の組成 (モル%)、重量平均分子量 (M_w) 及び分散度 (M_w/M_n) は、上述した樹脂 A-1 と同様の方法により求めた。

[0457]

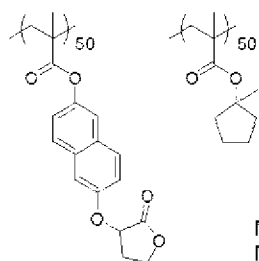
[化65]

A-1



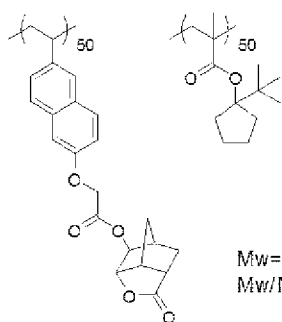
Mw=10000
Mw/Mn=1.7

A-2



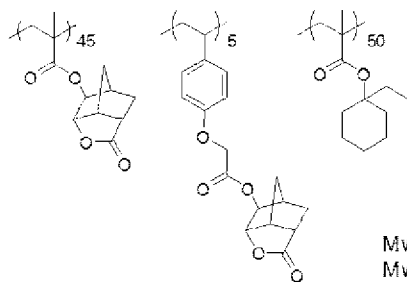
Mw=9500
Mw/Mn=1.6

A-3



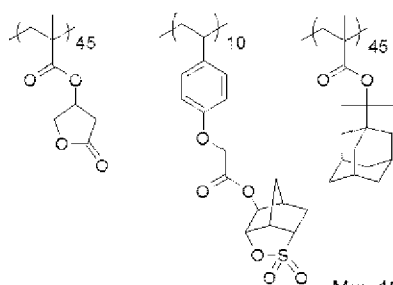
Mw=18000
Mw/Mn=1.5

A-4



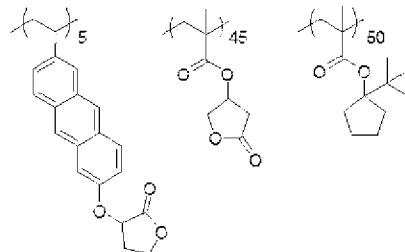
Mw=9000
Mw/Mn=1.6

A-5



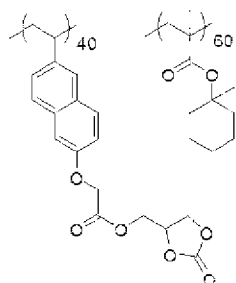
Mw=12000
Mw/Mn=1.6

A-6



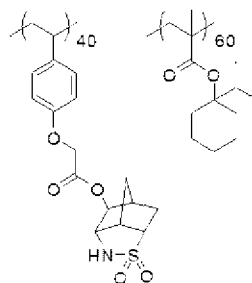
Mw=10000
Mw/Mn=1.6

A-7



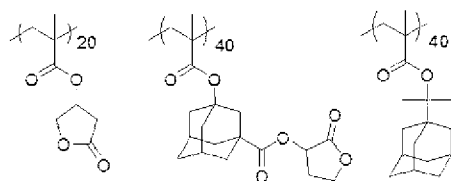
Mw=14000
Mw/Mn=1.7

A-8



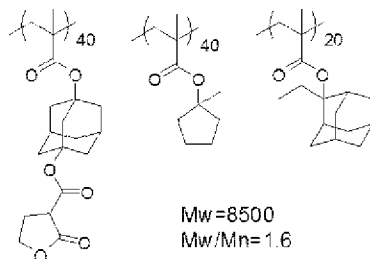
Mw=12000
Mw/Mn=1.6

A-9



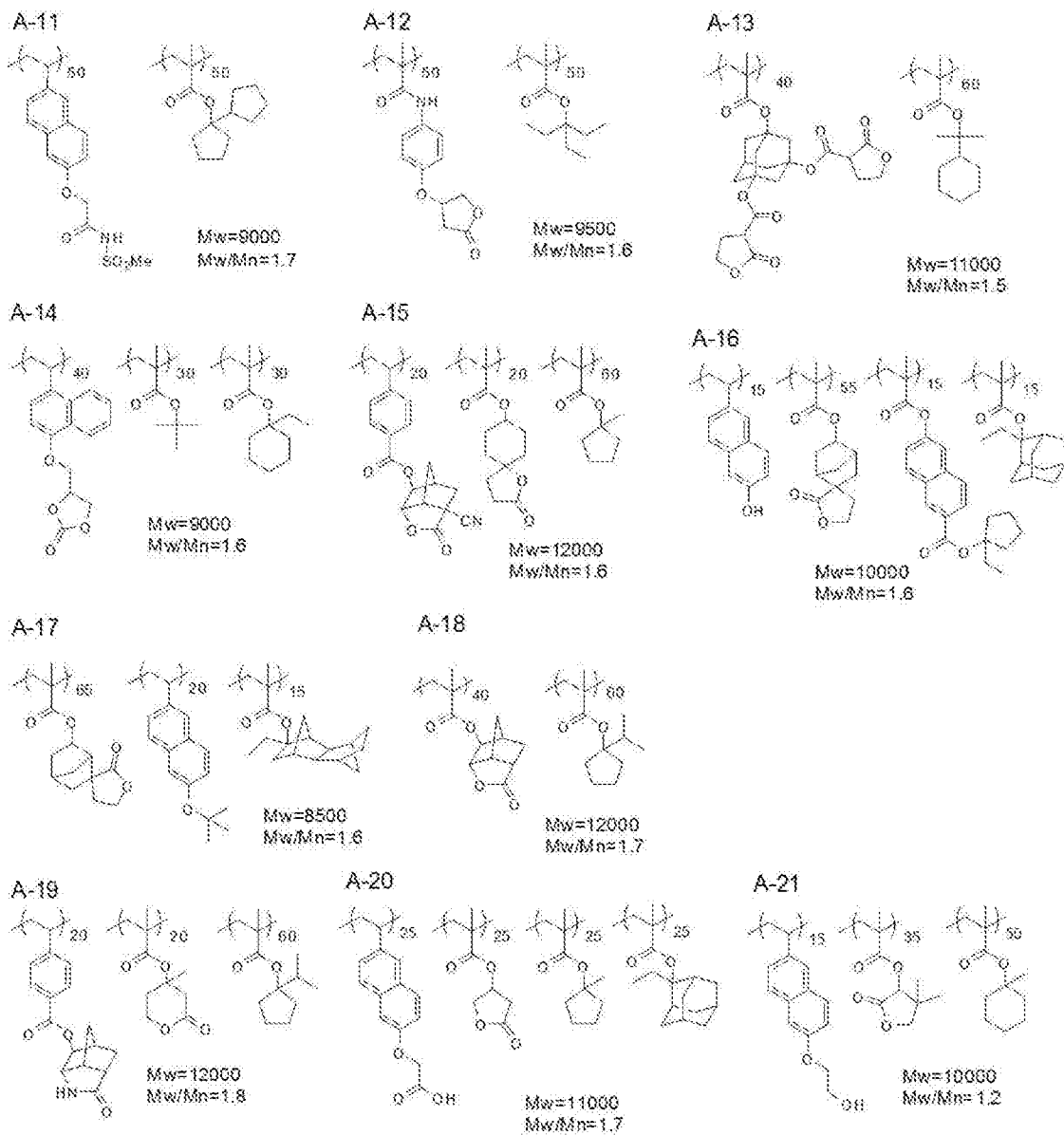
Mw=10000
Mw/Mn=1.7

A-10

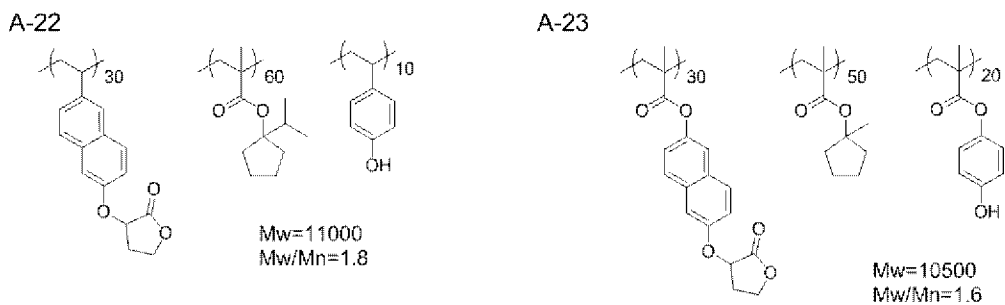


Mw=8500
Mw/Mn=1.6

[0458] [化66]



[0459] [化67]



[0460] [レジスト組成物の調製]

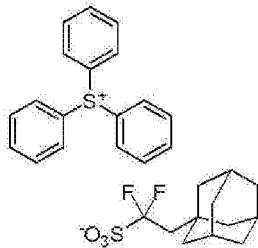
下記第1表に示す成分を同表に示す含有量（全固形分中の含有量（質量％

)) になるように同表に示す溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度 4.9 質量%の溶液を調製した。次いで、得られた溶液を 0.1 μm のポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過することで、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（レジスト組成物）を調製した。

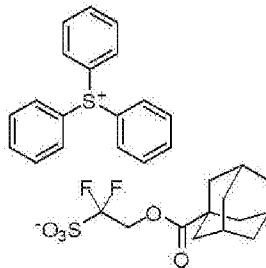
[0461] 第 1 表中、酸発生剤の構造は下記のとおりである。

[0462] [化68]

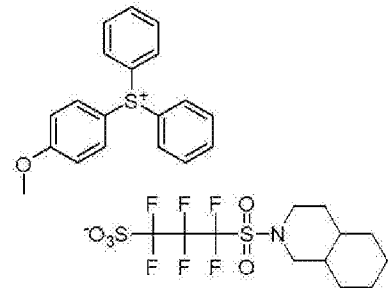
B-1



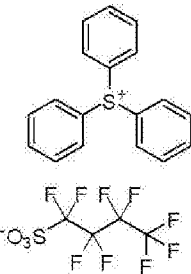
B-2



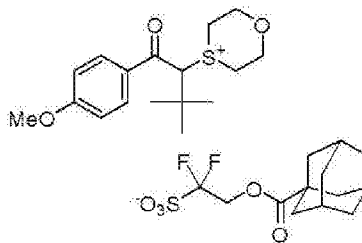
B-3



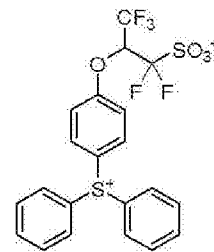
B-4



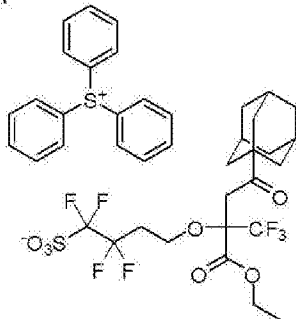
B-5



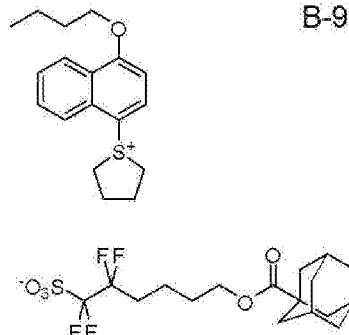
B-6



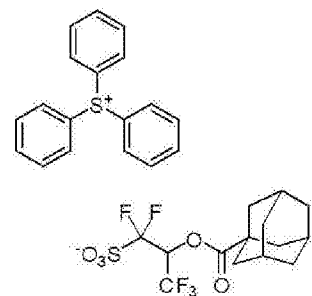
B-7



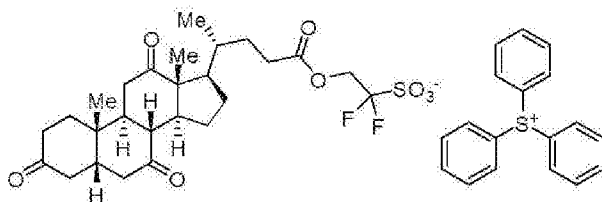
B-8



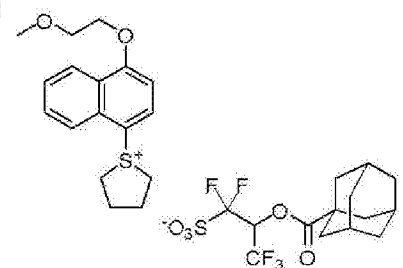
B-9



B-10

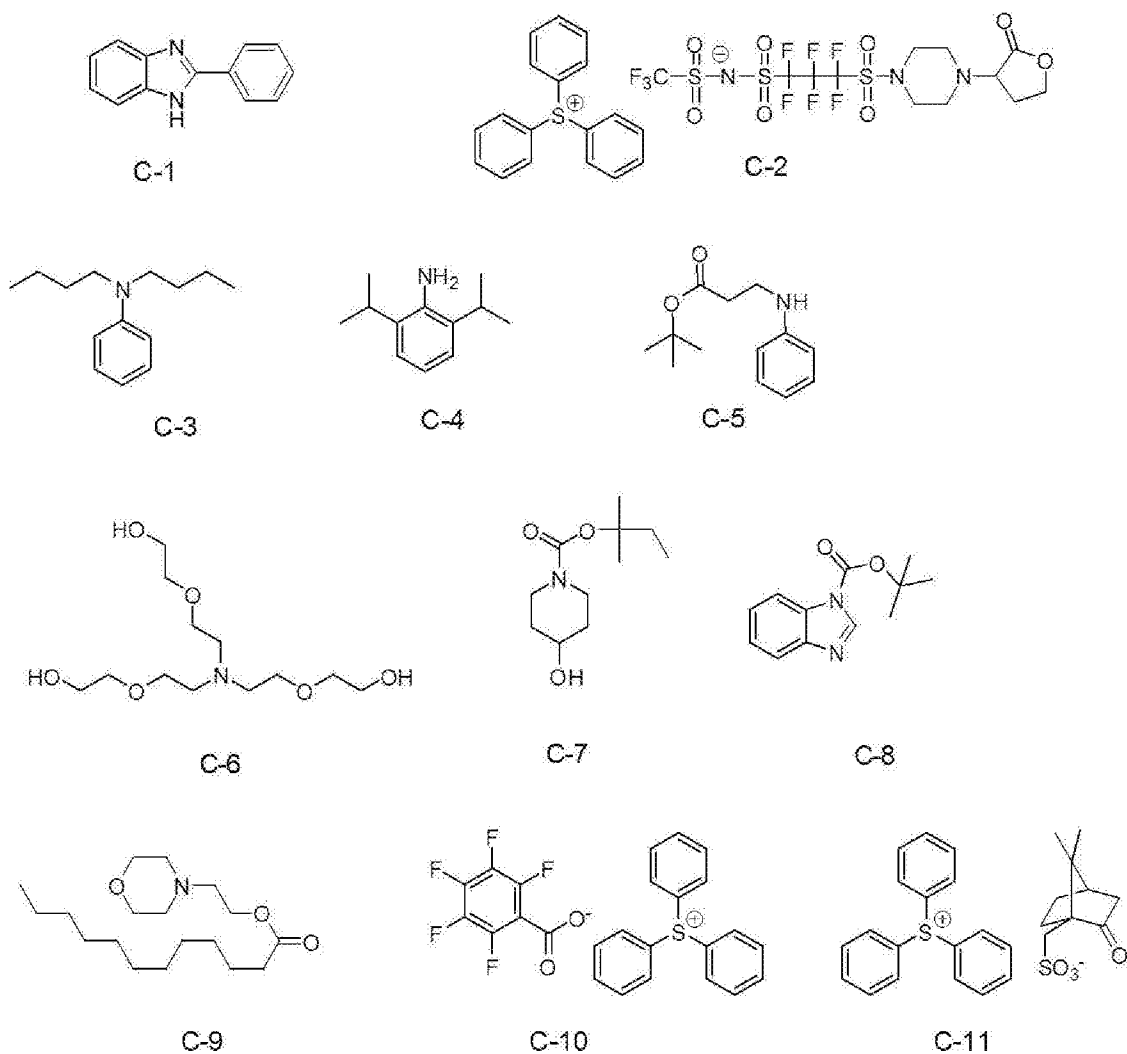


B-11



[0463] 第1表中、酸拡散制御剤の構造は下記のとおりである。

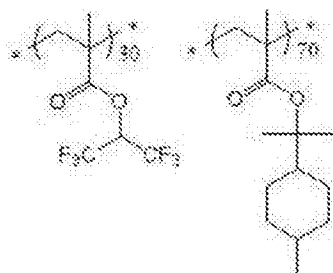
[0464] [化69]



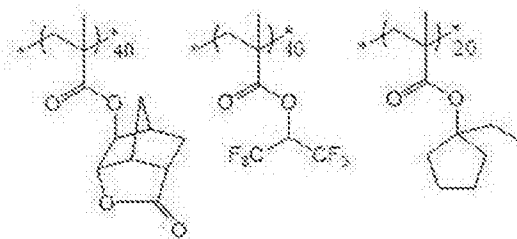
[0465] 第1表中、疎水性樹脂の構造は下記のとおりである。ここで、繰り返し単位の組成比はモル比（モル％）である。

[0466]

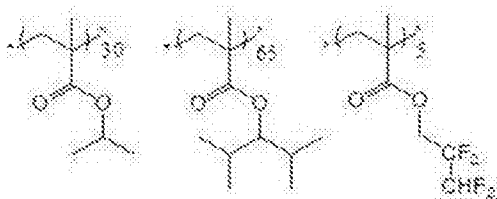
[化70]



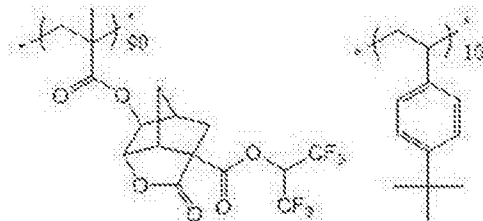
HR-1



HR-2



HR-3



HR-4

[0467] 第1表中、溶剤については以下のとおりである。

- ・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
- ・SL-8：乳酸エチル

[0468] [評価]

<レジストパターンの形成>

シリコンウエハ上に有機反射防止膜形成用組成物ARC29SR（日産化学社製）を塗布し、得られたシリコンウエハを205℃で60秒間ベークし、膜厚95nmの反射防止膜を形成した。得られた反射防止膜上に上記のレ

ジスト組成物を塗布し、100℃で60秒間に亘ってベーク（PB：Prebake）を行い、膜厚100nmのレジスト膜（樹脂膜）を形成した。

反射防止膜及びレジスト膜の形成されたシリコンウエハを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0.900、インナーシグマ0.812、XY偏向）を用い、ピッチ90nm及びスペース幅35nmの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用いた。

その後、得られたシリコンウエハを105℃で60秒間加熱（PEB：Post Exposure Bake）した。次いで、有機溶剤現像液（酢酸ブチル）で30秒間パドルして現像し、リンス液〔メチルイソブチルカルビノール（Methyl isobutyl carbinol：MIBC）〕で30秒間パドルしてリンスした。続いて、4000rpmの回転数で30秒間シリコンウエハを回転させることにより、ピッチ90nm及びスペース幅35nmのラインアンドスペースのパターンを形成した。

[0469] <耐倒れ性の評価>

上記レジストパターンの形成の露光及び現像条件においてピッチ90nm及びスペース幅35nmのマスクパターンを再現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限界最大のスペース幅を、耐倒れ性を示す値（nm）として定義した。第1表に結果を示す。

耐倒れ性を示す値が大きいほど、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く、解像力が高いことを示す。より具体的には、耐倒れ性は、45nm以上であることが好ましく、50nm以上であることがより好ましく、55nm以上であることがさらに好ましい。

[0470] <ドライエッチング耐性の評価>

得られたピッチ90nm、スペース幅35nmのラインアンドスペースのパターンをプラズマエッチング装置（日立ECRプラズマエッチング装置U

ー621)を用いてドライエッチングし、そのドライエッチング速度を求めた(プラズマ条件:Ar 500ml/分、N₂ 500ml/分、O₂ 10ml/分)。なお、ドライエッチング速度は、プラズマの安定化を鑑みて、以下のとおりドライエッチングを開始してから10秒間でドライエッチングされた膜厚と、ドライエッチングを開始してから5秒間でドライエッチングされた膜厚との差から求めた。このように求められたドライエッチング速度(Å/sec)によって、ドライエッチング耐性の評価を行った。結果を第1表に示す。

なお、実用上、ドライエッチング速度は、8.0 Å/sec(秒)以下であることが好ましく、5.5 Å/sec以下であることがより好ましく、2.5 Å/sec以下であることがさらに好ましい。

(ドライエッチング速度)={ (10秒間でドライエッチングされた膜厚) − (5秒間でドライエッチングされた膜厚) } / 5

[0471] <評価結果>

以上の評価試験の結果を下記第1表に示す。

[0472]

[表1]

表 1	樹脂		酸発生剤		酸拡散制御剤		疎水性樹脂		溶剤 (質量比)	評価	
	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)		ドライエッチング 耐性 (A/sec)	耐倒れ性 (nm)
実施例1	A-1	85.1	B-1	10.2	C-1	1.7	HR-3	3	SL-1/SL-2(70/30)	1.2	55
実施例2	A-2	83.9	B-2	11.4	C-1	1.7	HR-4	3	SL-1/SL-2(70/30)	1.5	56
実施例3	A-3	83.2	B-3	7.4	C-2	6.4	HR-3	3	SL-1/SL-4(90/10)	1.1	55
実施例4	A-4	85.4	B-4	8.5	C-3	2.1	HR-1	4	SL-6/SL-8(50/50)	6.8	46
実施例5	A-5	79.5	B-2/B-5	5.3/7.0	C-9	3.2	HR-3	5	SL-2(100)	4.5	50
実施例6	A-6	86.1	B-6	9.2	C-5	2.2	HR-2	2.5	SL-1/SL-4(80/20)	4.8	51
実施例7	A-7	80.1	B-7	12.5	C-6	3.4	HR-2	4	SL-3/SL-5(80/20)	1.4	56
実施例8	A-8	83.7	B-8	11.8	C-7	1.5	HR-4	3	SL-1/SL-3(80/20)	4.6	52
実施例9	A-9	85.8	B-9	10.6	C-8	1.6	HR-3	2	SL-2/SL-4(90/10)	5.3	50
実施例10	A-10	73.9	B-10	18.6	C-9	2.5	HR-1	5	SL-1/SL-3(80/20)	5.1	51
実施例11	A-11	76.1	B-11	15.2	C-10	5.7	HR-2/HR-4	1/2	SL-1/SL-6(70/30)	1.1	56
実施例12	A-12	80.6	B-5	12.0	C-1/C-2	4.7/0.7	HR-4	2	SL-2/SL-7(95/5)	4.2	50
実施例13	A-13	80.5	B-1	11.2	C-11	5.3	HR-1	3	SL-3/SL-4(80/20)	5.1	51
実施例14	A-14	83.8	B-2	10.0	C-9	2.2	HR-3	4	SL-1/SL-2/SL-4(70/20/10)	2.1	57
実施例15	A-15	83.0	B-7	13	C-6	2	HR-3	2	SL-1(100)	4.2	50
実施例16	A-1/A-2	40.3/40.3	B-9	11.2	C-10	5.2	HR-1	3	SL-2/SL-7(95/5)	1.2	56
実施例17	A-2	84.9	B-2	10.4	C-1	1.7	HR-3	3	SL-1/SL-2(70/30)	1.5	57
実施例18	A-2	83.2	B-1	7.4	C-2	6.4	HR-3	3	SL-1/SL-2(70/30)	1.4	55
実施例19	A-2	85.1	B-1	10.2	C-1	1.7	HR-2	3	SL-1/SL-2(70/30)	1.6	54
実施例20	A-2	85.1	B-1	10.2	C-1	1.7	HR-3	3	SL-1/SL-3(80/20)	1.1	56
実施例21	A-19	79.2	B-2	11.4	C-2	6.4	HR-4	3	SL-1/SL-2(70/30)	4.3	51
実施例22	A-20	88.5	B-3	7.4	C-3	2.1	HR-3	2	SL-6/SL-8(50/50)	2.2	56
実施例23	A-22	85.1	B-1	10.2	C-1	1.7	HR-3	3	SL-1/SL-2(70/30)	1.3	56
実施例24	A-23	83.9	B-2	11.4	C-1	1.7	HR-4	3	SL-1/SL-2(70/30)	1.6	57
比較例1	A-16	81.6	B-1	10.2	C-5	2.2	HR-3	6	SL-1/SL-6(70/30)	4.1	42
比較例2	A-17	79.2	B-2	11.4	C-6	3.4	HR-3	6	SL-1/SL-3(80/20)	4	43
比較例3	A-18	80.0	B-3	12.5	C-7	1.5	HR-3	6	SL-3/SL-8(95/5)	10.2	41
比較例4	A-21	79.6	B-9	11.2	C-10	5.2	HR-1	4	SL-1/SL-2(70/30)	7.5	41

[0473] 第1表に示すように、上述した一般式(1)で表される基を有する繰り返し単位(a1)を含む樹脂(A)と、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、を含有するレジスト組成物を用いると、耐倒れ性及びドライエッチング耐性に優れたパターンを形成できることが示された(実施例1～24)。

また、実施例1～24の対比から、上記一般式(1)におけるWが2価の多環式芳香族基である樹脂(A)を用いること、及び、樹脂(A)中の繰り返し単位(a1)の含有量が樹脂(A)の全繰り返し単位100モル%に対して10～60モル%であること、の少なくとも一方を満たすことにより、耐倒れ性及びドライエッチング耐性により優れたパターンを形成できることが示された(実施例1～3、5～24)。

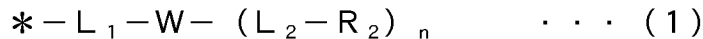
さらに、上記一般式(1)におけるWが2価の多環式芳香族基である樹脂(A)を用いること、及び、樹脂(A)中の繰り返し単位(a1)の含有量が樹脂(A)の全繰り返し単位100モル%に対して10～60モル%であること、の両方を満たすことにより、耐倒れ性及びドライエッチング耐性により一層優れたパターンを形成できることが示された(実施例1～3、7、11、14、16～20、22～24)。

[0474] 一方、上述した一般式(1)で表される基を有していない樹脂を用いると、得られるパターンの耐倒れ性及びドライエッチング耐性の少なくとも一方が劣ることが示された(比較例1～4)。

請求の範囲

[請求項1] 一般式（１）で表される基を有する繰り返し単位（a 1）を含む樹脂（A）と、

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、
を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。



前記一般式（１）中、 L_1 は、単結合又は２価の連結基を表す。

W は、 $n + 1$ 価の脂環式炭化水素基又は $n + 1$ 価の芳香族基を表す。

。

L_2 は、２価の連結基を表す。

R_2 は、ラクトン構造を有する基、スルホン構造を有する基、炭酸エステル基、スルホンアミド基、アミド基及びカルボン酸基からなる群より選択される少なくとも１つの基を有する置換基を表す。

n は、１以上の整数を表す。

n が２以上の場合には、複数の L_2 は互いに同一でも異なってもよく、複数の R_2 は互いに同一でも異なってもよい。

$*$ は、他の原子との結合位置を示す。

[請求項2] さらに、前記樹脂（A）が、酸分解性基を有する繰り返し単位（a 2）を含む、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）中の前記繰り返し単位（a 1）の含有量が、前記樹脂（A）の全繰り返し単位１００モル％に対して、１０～６０モル％である、請求項１又は２に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項4] 前記一般式（１）における W が、 $n + 1$ 価の多環式芳香族基である、請求項１～３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5] 請求項１～４のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性

樹脂組成物を用いて、基板上に樹脂膜を形成する工程と、
前記樹脂膜に活性光線又は放射線を照射する工程と、
現像液を用いて、活性光線又は放射線が照射された前記樹脂膜の現像を行う工程と、
を有する、パターン形成方法。

[請求項6] 前記現像液が、有機溶剤を含有する、請求項5に記載のパターン形成方法。

[請求項7] 請求項5又は6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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/009461

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/039(2006.01)i, G03F7/038(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)

G03F7/039, G03F7/038

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2007-010748 A (Fujifilm Holdings Corp.), 18 January 2007 (18.01.2007), claims; paragraphs [0001] to [0006], [0201] to [0231]; example 14; chemical formula 39 & US 2011/0104610 A1 claims; paragraphs [0001] to [0012], [0302] to [0351]; example 14 & EP 1739483 A2 & KR 10-2007-0001016 A & TW 201324054 A	1-3, 5-7 7 4
X Y A	JP 2013-092736 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 16 May 2013 (16.05.2013), claims; paragraphs [0001] to [0007], [0351] to [0400]; examples 1 to 24; tables 1, 2; chemical formulae 94 to 98 (Family: none)	1-3, 5-6 7 4

☒ 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

"I" 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
19 May 2017 (19.05.17)

Date of mailing of the international search report
30 May 2017 (30.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/009461

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2016-035570 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 17 March 2016 (17.03.2016), claims; paragraphs [0001] to [0007], [0232] to [0284]; examples 3 to 5, 8 to 10, 12, 13 (Family: none)	1-3, 5, 6 7 4
X Y A	JP 2015-102838 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 04 June 2015 (04.06.2015), claims; paragraphs [0001] to [0010], [0070] to [0091]; examples 1 to 12; chemical formula 26 & US 2015/0147698 A1 claims; paragraphs [0001] to [0009], [0074] to [0180]; examples 1 to 12	1, 3, 5, 7 7 2, 4, 6
X Y	JP 2012-073398 A (Fujifilm Corp.), 12 April 2012 (12.04.2012), claims; paragraphs [0001] to [0013], [0336] to [0339], [0405] to [0431]; examples 1, 2, 4, 12, 13, 29; chemical formulae 89, 91, 93 (Family: none)	1-7 7
X Y A	JP 2013-083959 A (Fujifilm Corp.), 09 May 2013 (09.05.2013), claims; paragraphs [0001] to [0010], [0214] to [0253]; example 22; chemical formula 51 & US 2014/0212797 A1 claims; paragraphs [0001] to [0007], [0346] to [0404]; example 22 & WO 2013/047895 A1 & KR 10-2014-0082675 A	1-3, 5-7 7 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/009461

The invention of claim 1 relates to an active light sensitive or radiation sensitive resin composition which contains a resin (A) that contains a repeating unit (1a) having a group represented by general formula (1) and a compound (B) that generates an acid upon irradiation of active light or radiation.

However, even if a resin composition satisfies the configuration requirements of claim 1, a pattern cannot be formed by means of light exposure without inclusion of an acid reactive substance such as a repeating unit (a2) having an acid-decomposable group in the resin composition. Consequently, it cannot be considered that a means for solving the problem is disclosed.

Therefore, this international search has been carried out only on resin compositions which contain a resin (A) that comprises a repeating unit (a2) having an acid-decomposable group.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/039, G03F7/038

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2007-010748 A (富士フイルムホールディングス株式会社) 2007.01.18, [特許請求の範囲], [0001]-[0006], [0201]-[0231], 実施例14, [化39] & US 2011/0104610 A1 claims, [0001]-[0012], [0302]-[0351], Example 14 & EP 1739483 A2 & KR 10-2007-0001016 A & TW 201324054 A	1-3, 5-7 7 4
X Y A	JP 2013-092736 A (東京応化工業株式会社) 2013.05.16, [特許請求 の範囲], [0001]-[0007], [0351]-[0400], 実施 例1-24, [表1], [表2], [化94]-[化98] (ファミリーな	1-3, 5-6 7 4

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

19.05.2017

国際調査報告の発送日

30.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

倉持 俊輔

2H

8359

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	し)	
X Y A	JP 2016-035570 A (住友化学株式会社) 2016.03.17, [特許請求の範囲], [0001]–[0007], [0232]–[0284], 実施例3–5, 8–10, 12, 13 (ファミリーなし)	1-3, 5, 6 7 4
X Y A	JP 2015-102838 A (信越化学工業株式会社) 2015.06.04, [特許請求の範囲], [0001]–[0010], [0070]–[0091], 実施例1–12, [化26] & US 2015/0147698 A1 claims, [0001]–[0009], [0074]–[0180], Examples 1-12	1, 3, 5, 7 7 2, 4, 6
X Y	JP 2012-073398 A (富士フイルム株式会社) 2012.04.12, [特許請求の範囲], [0001]–[0013], [0336]–[0339], [0405]–[0431], 実施例1, 2, 4, 12, 13, 29, [化89], [化91], [化93] (ファミリーなし)	1-7 7
X Y A	JP 2013-083959 A (富士フイルム株式会社) 2013.05.09, [特許請求の範囲], [0001]–[0010], [0214]–[0253], 実施例22, [化51] & US 2014/0212797 A1 claims, [0001]–[0007], [0346]–[0404], Example 22 & WO 2013/047895 A1 & KR 10-2014-0082675 A	1-3, 5-7 7 4

請求項1に係る発明は、一般式(1)で表される基を有する繰り返し単位(a1)を含む樹脂(A)と、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、を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関するものである。しかしながら、樹脂組成物が請求項1の構成要件を満たしていたとしても、当該樹脂組成物が酸分解性基を有する繰り返し単位(a2)のような酸反応性物質を含有していなければ、露光によってもパターンを形成することはできないため、課題を解決するための手段が開示されているとはいえない。したがって、調査は、樹脂(A)に酸分解性基を有する繰り返し単位(a2)を含有するものに限定しておこなった。