(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 8 月 28 日(28.08.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/129393 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053433

(22) 国際出願日: 2014 年 2 月 14 日(14.02.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-030362 2013 年 2 月 19 日(19.02.2013) JP

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

(72) 発明者: 岩戸　薫(**IWATO, Kaoru**); 〒4210302 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 蔵田　昌俊, 外(**KURATA, Masatoshi** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目三番二号 勧銀不二屋ビル六階　鈴榮特許綜合事務所内 Tokyo (JP).

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

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

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

WO 2014/129393 A1

(54) **Title**: ACTIVE LIGHT SENSITIVE OR RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION, ACTIVE LIGHT SENSITIVE OR RADIATION SENSITIVE FILM, AND PATTERN FORMING METHOD

(54) 発明の名称 : 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、感活性光線性又は感放射線性膜及びパターン形成方法

(57) **Abstract**: This active light sensitive or radiation sensitive resin composition contains (A) a resin which contains an acid-decomposable repeating unit and has a polarity that is changed by the action of an acid, and (B) a compound which generates an acid when irradiated with active light or radiation. The acid generated from the compound (B), which generates an acid when irradiated with active light or radiation, has a Log P value of 3.0 or less and a molecular weight of 430 or more.

(57) 要約:　本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、　（Ａ）酸分解性繰り返し単位を含有し、酸の作用により極性が変化する樹脂と、　（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と　を含有し、前記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）から発生する酸のＬｏｇＰ値が３．０以下であり、且つ前記酸の分子量が４３０以上である。

明　細　書

発明の名称 ：

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、感活性光線性又は感放射線性膜及びパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、超ＬＳＩや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、該組成物を含む感活性光線性又は感放射線性膜及びパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] ＩＣやＬＳＩなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクオーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。電子線やＸ線、あるいはＥＵＶ光リソグラフィーは、次世代若しくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像性のレジスト組成物が望まれている。

[0003] 特にウェハー処理時間の短縮化のため、高感度化は非常に重要な課題であるが、高感度化を追求しようとすると、パターン形状や、限界解像線幅で表される解像性が低下してしまい、これらの特性を同時に満足するレジスト組成物の開発が強く望まれている。

[0004] 半導体素子等の製造にあたっては、種々の形状を有するパターン形成の要請に応えるためにはポジ型だけではなく、ネガ型の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の開発も行われている（例えば、特許文献１～３参照）。

[0005] しかしながら、特に電子線又は極紫外線露光によりパターンを形成する場合において、総合的に良好なパターンを形成できるレジスト組成物、現像液及びリンス液等の適切な組み合わせを見出すことが極めて困難であるのが実情であり、更なる改良が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００２－１４８８０６号公報

特許文献2：特開２００８－２６８９３５号公報

特許文献3：特開２０１２－２２０５７２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、解像性に優れ、且つラインウィズスラフネス（ＬＷＲ）及びトップラフネスに優れたパターンを形成可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することにある。また、本発明は、前記組成物を含む感活性光線性又は感放射線性膜、及びパターン形成方法を提供することも目的とする。さらに、本発明は、上記パターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法及び該方法により製造された電子デバイスを提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、例えば以下の通りである。

[0009] ［１］ （Ａ）酸分解性繰り返し単位を含有し、酸の作用により極性が変化する樹脂と、

（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と

を含有し、前記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）から発生する酸のＬｏｇＰ値が３．０以下であり、且つ前記酸の分子量が４３０以上である感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0010] ［２］ 前記樹脂（Ａ）が、更に、極性基を有する繰り返し単位を含む、［１］に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

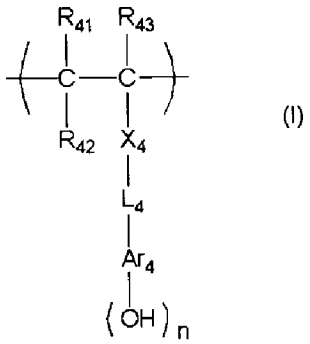
[0011] ［３］ 前記極性基が、ヒドロキシル基、シアノ基、ラクトン基、カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、スルホンアミド基、アンモニウム基、スルホニウム基及びこれらの２つ以上を組み合わせてなる基より選択される、［２］に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0012] ［４］　前記樹脂（Ａ）が、更に、酸性基を有する繰り返し単位を含む、［１］に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0013] ［５］　前記酸性基が、フェノール性ヒドロキシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、フッ素化アルコール基、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、又は、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基である、［４］に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0014] ［６］　前記樹脂（Ａ）は、下記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位を含む［１］～［５］のいずれか１に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物：

[化1]



(I)

[0015] 式中、

R_{41}、R_{42}及びR_{43}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、R_{42}はAr_4と結合して環を形成していてもよく、その場合のR_{42}は単結合又はアルキレン基を表し；

X_4は、単結合、－ＣＯＯ－、又は－ＣＯＮR_{64}－を表し、R_{64}は、水素原子又はアルキル基を表し；

L_4は、単結合又はアルキレン基を表し；

Ar_4は、（ｎ＋１）価の芳香環基を表し、R_{42}と結合して環を形成する場合には（ｎ＋２）価の芳香環基を表し；

ｎは、１～４の整数を表す。

[0016] ［７］　前記樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対する前記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位の含有量が４モル％以下である、［６］に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0017] ［８］　［１］～［７］のいずれか１に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を含む感活性光線性又は感放射線性膜。

[0018] ［９］　［１］～［７］のいずれか１に記載の組成物を含む膜を形成することと、該膜に活性光線又は放射線を照射することと、前記活性光線又は放射線を照射した膜を現像することとを含むパターン形成方法。

[0019] ［１０］　前記活性光線又は放射線の照射は、電子線または極紫外線を用いて行われる［９］に記載のパターン形成方法。

[0020] ［１１］　前記現像は、有機溶剤を含む現像液を用いて行われる［９］又は［１０］に記載のパターン形成方法。

[0021] ［１２］　半導体微細回路作成用である、［９］～［１１］のいずれか１に記載のパターン形成方法。

[0022] ［１３］　［９］～［１１］のいずれか１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。

[0023] ［１４］　［１３］に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、解像性に優れ、且つラインウィズスラフネス及びトップラフネスに優れたパターンを形成可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、前記組成物を含む感活性光線性又は感放射線性膜、及びパターン形成方法を提供することもできる。さらに、本発明によれば、上記パターン形成方法を含む電子デバイスの

製造方法及び該方法により製造された電子デバイスを提供することもできる。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明について詳細に説明する。

本明細書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。

[0026] 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、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、本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、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。本発明においては、電子線又は極紫外線を使用して露光することがより好ましい。

[0027] ＜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、「本発明の組成物」又は「本発明のレジスト組成物」とも称する）について説明する。

本発明の組成物は、ネガ型の現像（露光部がパターンとして残り、未露光部が除去される現像であって、有機溶剤を含む現像液を用いた現像）に用いてもよく、ポジ型の現像（露光部が除去され、未露光部がパターンとして残る現像であって、アルカリ現像液を用いた現像）に用いてもよい。

[0028] 本発明の組成物は、典型的にはレジスト組成物であり、ネガ型のレジスト組成物であることが、特に高い効果を得ることができることから好ましい。

また本発明の組成物は、典型的には化学増幅型のレジスト組成物である。本発明の組成物は、例えば「パターン形成方法」として後述する方法に従って、パターン形成用に使用することができ、ネガ型パターン形成方法に供される組成物であることが好ましい。

[0029] 本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、［１］酸分解性繰り返し単位を含有し、酸の作用により極性が変化する樹脂（以下、樹脂（Ａ）とも称する）と、［２］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（Ｂ）又は化合物（Ｂ）とも称する）とを含有する。上記酸発生剤（Ｂ）から発生する酸のＬｏｇＰ値は３．０以下であり、且つ上記化合物（Ｂ）から発生する酸の分子量（以下、Ｍｗとも称する）は４３０以上である。

本発明の組成物が含み得るさらなる成分としては、［３］溶剤、［４］塩基性化合物、［５］界面活性剤、及び［６］その他の添加剤が挙げられる。

[0030] 本発明の組成物は、解像性（特に、孤立スペース解像性）に優れ、且つラインウィズスラフネス及びトップラフネスに優れたパターンを形成することができる。その理由は、以下のように推測される。酸発生剤から発生する酸のサイズが小さく、疎水性が高い場合、その酸は、露光後加熱（ＰＥＢ）時の拡散によりレジスト表面や基板界面に偏在しやすく、膜中分布が不均一となりやすい。それに対して、本発明の酸発生剤（Ｂ）から生じる酸は、サイズ（すなわち、分子量）が大きく、疎水性が比較的低い。そのため、本発明の組成物を使用した場合、露光後加熱（ＰＥＢ）時の酸の拡散が均一になり、優れたパターンを形成できるものと推定される。

以下、上述した各成分について、順に説明する。

[0031] ［１］樹脂（Ａ）

本発明の組成物は、酸分解性繰り返し単位を含有し、酸の作用により極性が変化する樹脂（Ａ）を含む。樹脂（Ａ）は、活性光線又は放射線の照射によって発生する酸の作用により現像液に対する溶解性が変化（増減）する樹脂である。樹脂（Ａ）は、有機溶剤を含む現像液を用いたネガ型の現像を行

う場合には、酸の作用により極性が増大して、有機溶剤を含む現像液に対する溶解度が減少する樹脂であり、また、樹脂（Ａ）は、アルカリ現像液を用いたポジ型の現像を行う場合には、酸の作用により極性が増大してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂でもある。本発明において、樹脂（Ａ）は、活性光線又は放射線の照射によって発生する酸の作用により有機溶剤を含む現像液に対する溶解度が減少する樹脂であることが好ましい。以下、樹脂（Ａ）が含み得る繰り返し単位について説明する。

[0032] （ａ）酸分解性繰り返し単位

酸分解性繰り返し単位とは、例えば、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解する基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する繰り返し単位である。分解して生じる基は極性基であることが、有機溶剤を含む現像液との親和性が低くなり、不溶化又は難溶化（ネガ化）を進行するため好ましい。また、極性基は酸性基であることがより好ましい。極性基の定義は後述する繰り返し単位（ｂ）の項で説明する定義と同義であるが、酸分解性基が分解して生じる極性基の例としては、アルコール性水酸基、アミノ基、酸性基などが挙げられる。

[0033] 酸分解性基が分解して生じる極性基は、酸性基であることが好ましい。

現像液として有機系現像液を使用する場合、酸性基としては、有機溶剤を含む現像液中で不溶化する基であれば特に限定されない。具体的には、特開２０１２－２０８４４７号公報（ＷＯ２０１２－１３３９３９）の段落〔００３７〕にアルカリ可溶性基として例示されている基を挙げることができる。

[0034] 酸分解性基として好ましい基は、これらの基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

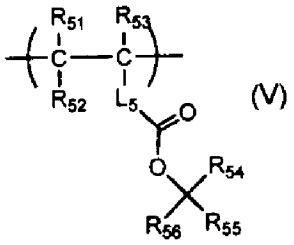
酸で脱離する基としては、例えば、特開２０１２－２０８４４７号公報の段落〔００４０〕～〔００４２〕に記載の基を挙げることができる。

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

しくは、第３級アルキルエステル基である。

繰り返し単位（ａ）としては、下記一般式（Ｖ）で表される繰り返し単位がより好ましい。

[化2]



(V)

[0035] 一般式（Ｖ）中、

R_{51}、R_{52}、及びR_{53}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はアルコキシカルボニル基を表す。R_{52}はL_5と結合して環を形成していてもよく、その場合のR_{52}はアルキレン基を表す。

L_5は、単結合又は２価の連結基を表し、R_{52}と環を形成する場合には３価の連結基を表す。

R_{54}はアルキル基を表し、R_{55}及びR_{56}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、１価の芳香環基、又はアラルキル基を表す。R_{55}及びR_{56}は互いに結合して環を形成してもよい。但し、R_{55}とR_{56}とが同時に水素原子であることはない。

R_{54}～R_{56}のアルキル基としては炭素数１～２０のものが好ましく、より好ましくは炭素数１～１０のものであり、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基などの炭素数１～４のものが特に好ましい。

R_{55}及びR_{56}で表されるシクロアルキル基としては、炭素数３～２０のものが好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環性のものであってもよいし、ノルボニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基、

テトラシクロドデカニル基、等の多環性のものであってもよい。

[0036] また、R_{55}及びR_{56}が互いに結合して形成される環としては、炭素数３～２０のものが好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環性のものであってもよいし、ノルボニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、等の多環性のものであってもよい。R_{55}及びR_{56}が互いに結合して環を形成する場合、R_{54}は炭素数１～３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い。

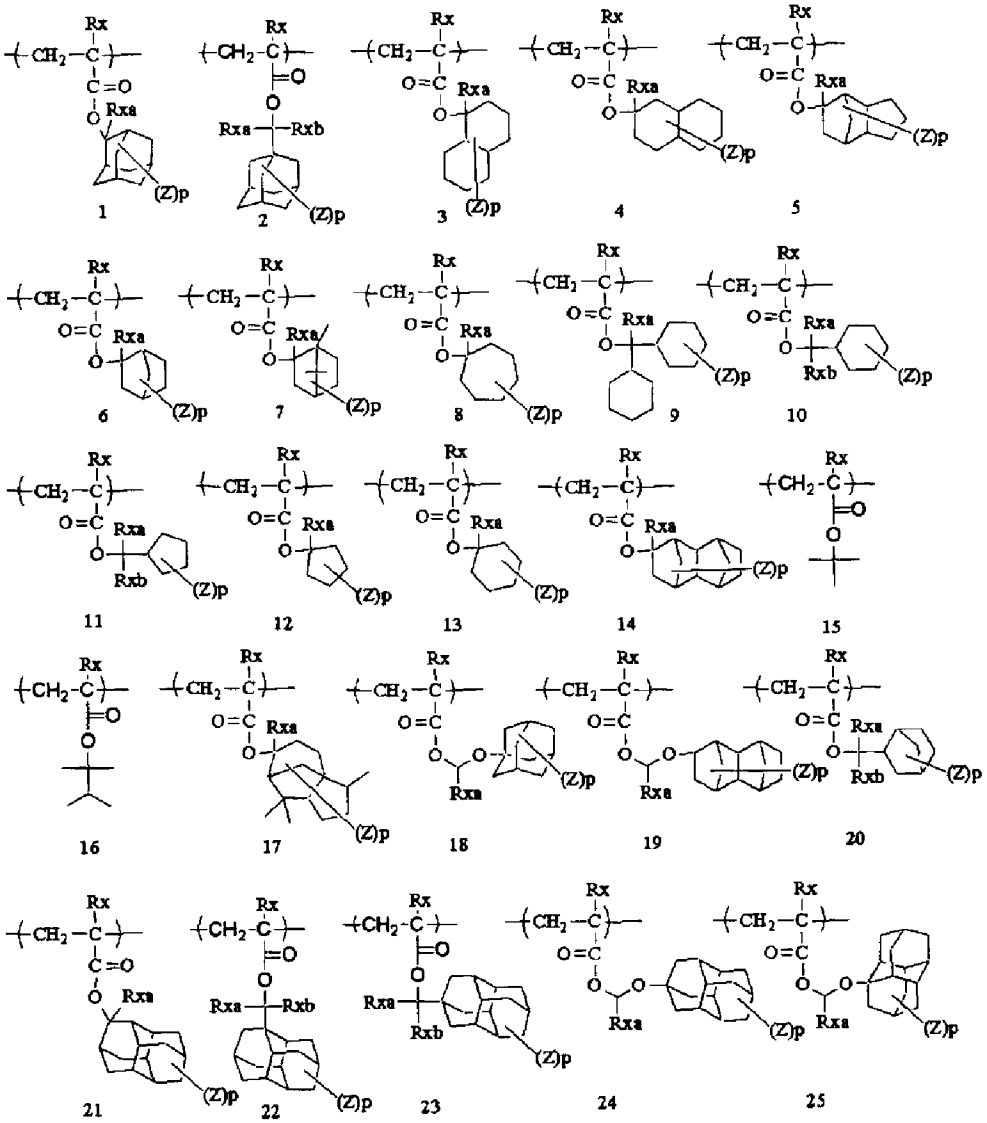
R_{55}及びR_{56}で表される１価の芳香環基としては、炭素数６～２０のものが好ましく、単環でも多環でもよく、置換基を有しても良い。例えば、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、４－メチルフェニル基、４－メトキシフェニル基等が挙げられる。R_{55}及びR_{56}のどちらか一方が水素原子の場合、他方は１価の芳香環基であることが好ましい。

R_{55}及びR_{56}で表されるアラルキル基としては、単環でも多環でもよく、置換基を有しても良い。好ましくは炭素数７～２１であり、ベンジル基、１－ナフチルメチル基等が挙げられる。

[0037] 以下に、一般式（Ｖ）で表される繰り返し単位（ａ）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。

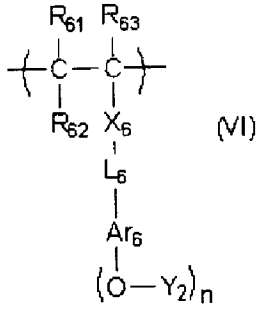
具体例中、Ｒｘ、Xa_1は、水素原子、CH_3、CF_3、又はCH_2OHを表す。Ｒｘａ、Ｒｘｂは、それぞれ独立して、炭素数１～４のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基、又は、炭素数７～１９のアラルキル基を表す。Ｚは、置換基を表す。ｐは０又は正の整数を表し、好ましくは０～２であり、より好ましくは０又は１である。

[化3]



[0038] また、樹脂（Ａ）は、繰り返し単位（ａ）として、下記一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位を含んでいてもよい。

[化4]



(VI)

[0039] 一般式（ＶＩ）中、

R_{61}、R_{62}及びR_{63}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、R_{62}はAr_6と結合して環を形成していてもよく、その場合のR_{62}は単結合又はアルキレン基を表す。

X_6は、単結合、－ＣＯＯ－、又は－ＣＯＮR_{64}－を表す。R_{64}は、水素原子又はアルキル基を表す。

L_6は、単結合又はアルキレン基を表す。

Ar_6は、（ｎ＋１）価の芳香環基を表し、R_{62}と結合して環を形成する場合には（ｎ＋２）価の芳香環基を表す。

Y_2は、ｎ≧２の場合には各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、Y_2の少なくとも１つは、酸の作用により脱離する基を表す。

ｎは、１～４の整数を表す。

[0040] X_6としては、単結合、－ＣＯＯ－、－ＣＯＮＨ－が好ましく、単結合、－ＣＯＯ－がより好ましい。

L_6におけるアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数１～８個のものが挙げられる。R_{62}とL_6とが結合して形成する環は、５又は６員環であることが特に好ましい。

Ar_6は、（ｎ＋１）価の芳香環基を表す。ｎが１である場合における２価の芳香環基は、置換基を有していても良く、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基などの炭素数６～１８のアリーレン基、あるいは、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む２価の芳香環基を好ましい例として挙げることができる。

[0041] ｎが２以上の整数である場合における（ｎ＋１）価の芳香環基の具体例としては、２価の芳香環基の上記した具体例から、（ｎ－１）個の任意の水素原子を除してなる基を好適に挙げることができる。

（ｎ＋１）価の芳香環基は、更に置換基を有していても良い。

[0042] ｎは１又は２であることが好ましく、１であることがより好ましい。

ｎ個のY_2は、各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す。但し、ｎ個中の少なくとも１つは、酸の作用により脱離する基を表す。

[0043] 酸の作用により脱離する基Y_2としては、例えば、$-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$、$-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$、$-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$、$-C(R_{01})(R_{02})-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$、$-CH(R_{36})(Ar)$等を挙げることができる。

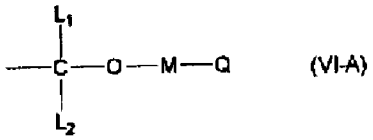
式中、R_{36}～R_{39}は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、１価の芳香環基、アルキレン基と１価の芳香環基を組み合わせた基又はアルケニル基を表す。R_{36}とR_{37}とは、互いに結合して環を形成してもよい。

R_{01}及びR_{02}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、１価の芳香環基、アルキレン基と１価の芳香環基とを組み合わせた基、又はアルケニル基を表す。

[0044] Ａｒは、１価の芳香環基を表す。

酸の作用により脱離する基Y_2としては、下記一般式（ＶＩ－Ａ）で表される構造がより好ましい。

[化5]



(VI-A)

[0045] ここで、L_1及びL_2は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、１価の芳香環基、又はアルキレン基と１価の芳香環基とを組み合わせた基を表す。

Ｍは、単結合又は２価の連結基を表す。

Ｑは、アルキル基、ヘテロ原子を含んでいてもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでいてもよい１価の芳香環基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基又はアルデヒド基を表す。

Ｑ、Ｍ、L_1の少なくとも２つが結合して環（好ましくは、５員もしくは６員環）を形成してもよい。

L_1及びL_2としてのアルキル基は、例えば炭素数１～８個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

L_1及びL_2としてのシクロアルキル基は、例えば炭素数３～１５個のシクロアルキル基であって、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等を好ましい例として挙げることができる。

[0046] L_1及びL_2としての１価の芳香環基は、例えば炭素数６～１５個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましい例として挙げることができる。

L_1及びL_2としてのアルキレン基と１価の芳香環基を組み合わせた基は、例えば、炭素数６～２０であって、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基が挙げられる。

Ｍとしての２価の連結基は、例えば、アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基など）、シクロアルキレン基（例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基など）、アルケニレン基（例えば、エチレン基、プロペニレン基、ブテニレン基など）、２価の芳香環基（例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基など）、－Ｓ－、－Ｏ－、－ＣＯ－、－SO_2－、－Ｎ（R_0）－、およびこれらの複数を組み合わせた２価の連結基である。R_0は、水素原子またはアルキル基（例えば炭素数１～８個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、オクチル基など）である。

[0047] Ｑとしてのアルキル基は、上述のL_1及びL_2としての各基と同様である。

Ｑとしてのヘテロ原子を含んでいてもよいシクロアルキル基及びヘテロ原子を含んでいてもよい１価の芳香環基に於ける、ヘテロ原子を含まない肪族炭化水素環基及びヘテロ原子を含まない１価の芳香環基としては、上述のL_1及びL_2としてのシクロアルキル基、及び１価の芳香環基などが挙げられ、好ましくは、炭素数３～１５である。

ヘテロ原子を含むシクロアルキル基及びヘテロ原子を含む１価の芳香環基としては、例えば、チイラン、シクロチオラン、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール、ピロリドン等のヘテロ環構造を有する基が挙げられるが、一般にヘテロ環と呼ばれる構造（炭素とヘテロ原子で形成される環、あるいはヘテロ原子にて形成される環）であれば、これらに限定されない。

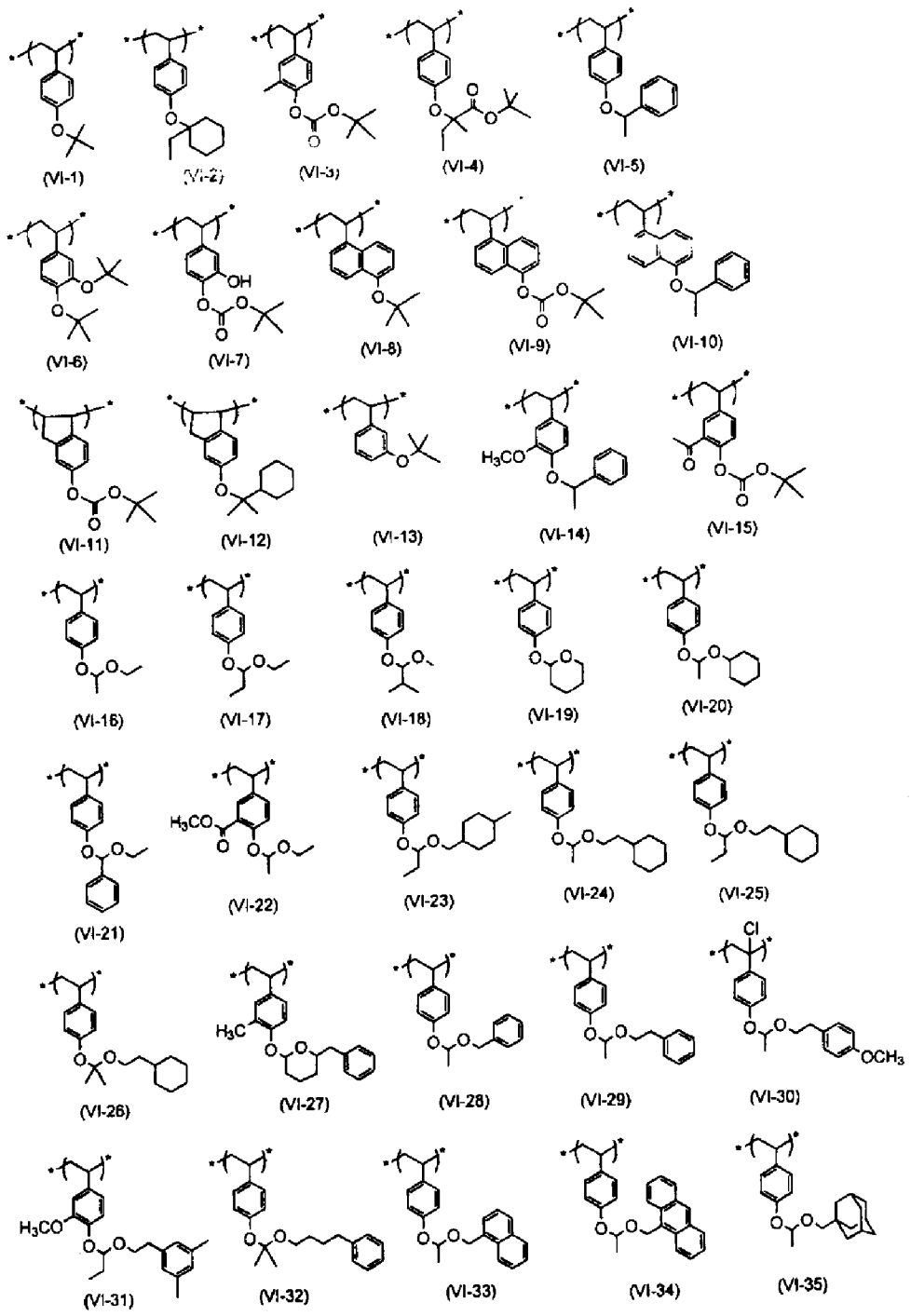
[0048] Ｑ、Ｍ、L_1の少なくとも２つが結合して形成してもよい環としては、Ｑ、Ｍ、L_1の少なくとも２つが結合して、例えば、プロピレン基、ブチレン基を形成して、酸素原子を含有する５員または６員環を形成する場合が挙げられる。

一般式（ＶＩ－Ａ）における$Ｌ_1$、$Ｌ_2$、Ｍ、Ｑで表される各基は、置換基を有していてもよく、置換基の炭素数は８以下が好ましい。

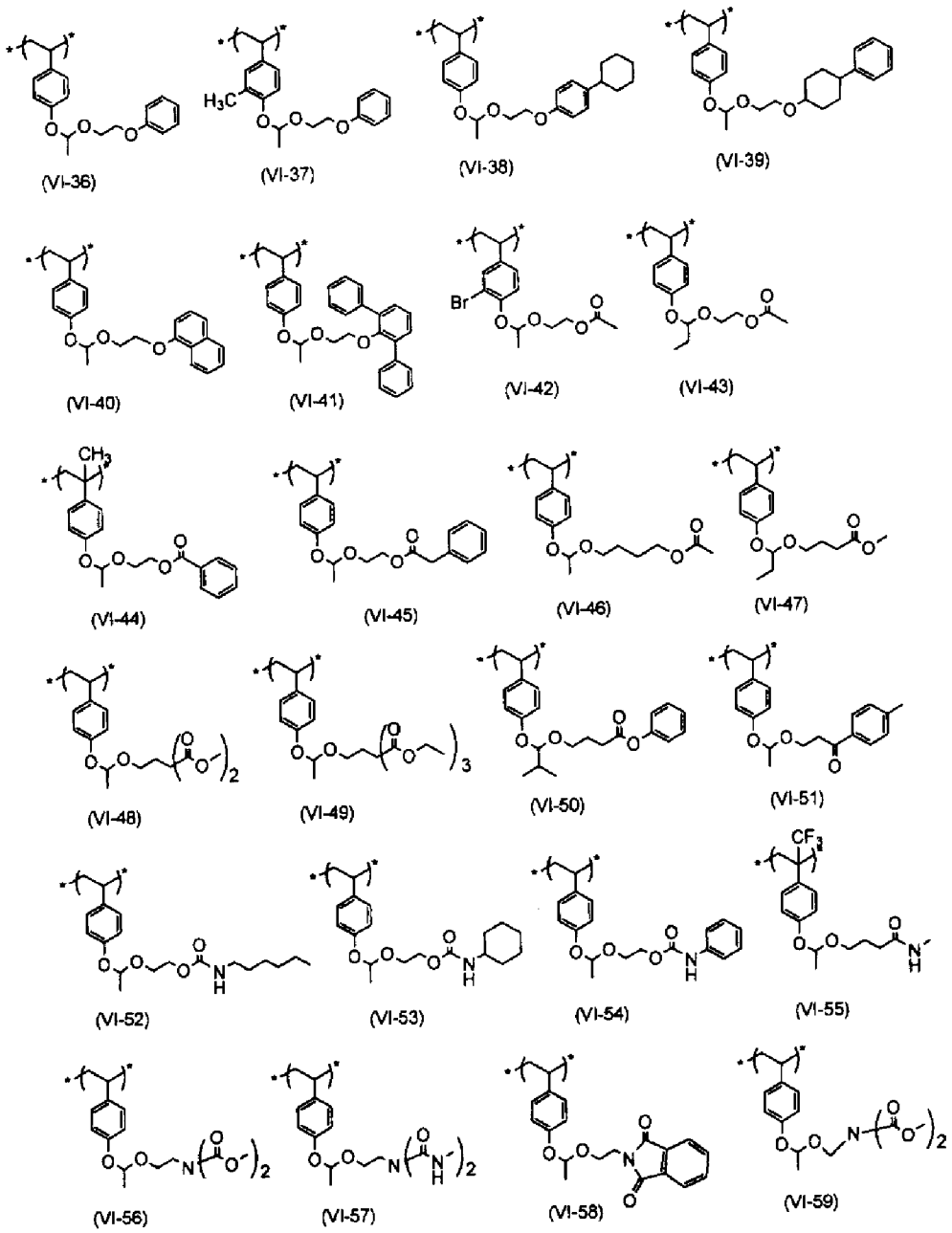
－Ｍ－Ｑで表される基として、炭素数１～３０個で構成される基が好ましく、炭素数５～２０個で構成される基がより好ましい。

[0049] 以下に繰り返し単位（ａ）の好ましい具体例として、一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[化6-1]


(VI-1)
(VI-2)
(VI-3)
(VI-4)
(VI-5)
(VI-6)
(VI-7)
(VI-8)
(VI-9)
(VI-10)
(VI-11)
(VI-12)
(VI-13)
(VI-14)
(VI-15)
(VI-16)
(VI-17)
(VI-18)
(VI-19)
(VI-20)
(VI-21)
(VI-22)
(VI-23)
(VI-24)
(VI-25)
(VI-26)
(VI-27)
(VI-28)
(VI-29)
(VI-30)
(VI-31)
(VI-32)
(VI-33)
(VI-34)
(VI-35)

[化6-2]



[0050] 一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位は、酸分解性基が分解することによりフェノール性の水酸基を生成する繰り返し単位であるが、この場合、露光部における樹脂の有機溶剤による溶解性が十分低くなりにくい傾向があり、解像度の点ではあまり加えない方が好ましい場合がある。この傾向は、ヒドロキシスチレン類に由来する繰り返し単位（すなわち、一般式（ＶＩ）に

おいて、X_6とL_6とがいずれも単結合である場合）により強く表れ、その原因は定かではないが、例えば主鎖の近傍にフェノール性水酸基が存在するためと推測される。そこで、本発明においては、酸分解性基が分解することによりフェノール性水酸基を生じる繰り返し単位（例えば、上記一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位であり、好ましくは、一般式（ＶＩ）で表される繰り返し単位であって、X_6とL_6とがいずれも単結合であるもの）の含有量は、樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対して、４モル％以下であることが好ましく、２モル％以下であることがより好ましく、０モル％である（すなわち、含有されない）ことが最も好ましい。

[0051] また、樹脂（Ａ）は、繰り返し単位（ａ）として、特開２０１２－２０８４４７号公報の段落〔０１０１〕に記載の一般式（ＢＺ）で表される繰り返し単位を含んでいてもよい。各基の定義及び具体例に関しても、特開２０１２－２０８４４７号公報の段落〔０１０１〕～〔０１３２〕と同様である。

[0052] また、上記で例示された繰り返し単位とは異なる酸分解性基を有する繰り返し単位の態様として、アルコール性水酸基を生じる繰り返し単位の態様であってもよい。この場合、特開２０１１－２４８０１９号公報（ＷＯ２０１１－１４９０３５）の段落〔０２３３〕に記載の一般式（Ｉ－１）乃至（Ｉ－１０）からなる群より選択される少なくとも１つにより表されることが好ましい。一般式（Ｉ－１）～（Ｉ－１０）における各基の定義及び具体例についても、特開２０１１－２４８０１９号公報の段落〔０２３３〕～〔０２５２〕と同様である。

[0053] 酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基は、特開２０１１－２４８０１９号公報の段落〔０２５３〕に記載の一般式（ＩＩ－１）～（ＩＩ－４）からなる群より選択される少なくとも１つにより表されることが好ましい。一般式（ＩＩ－１）～（ＩＩ－４）における各基の定義についても、特開２０１１－２４８０１９号公報の段落〔０２５３〕～〔０２５４〕と同様である。

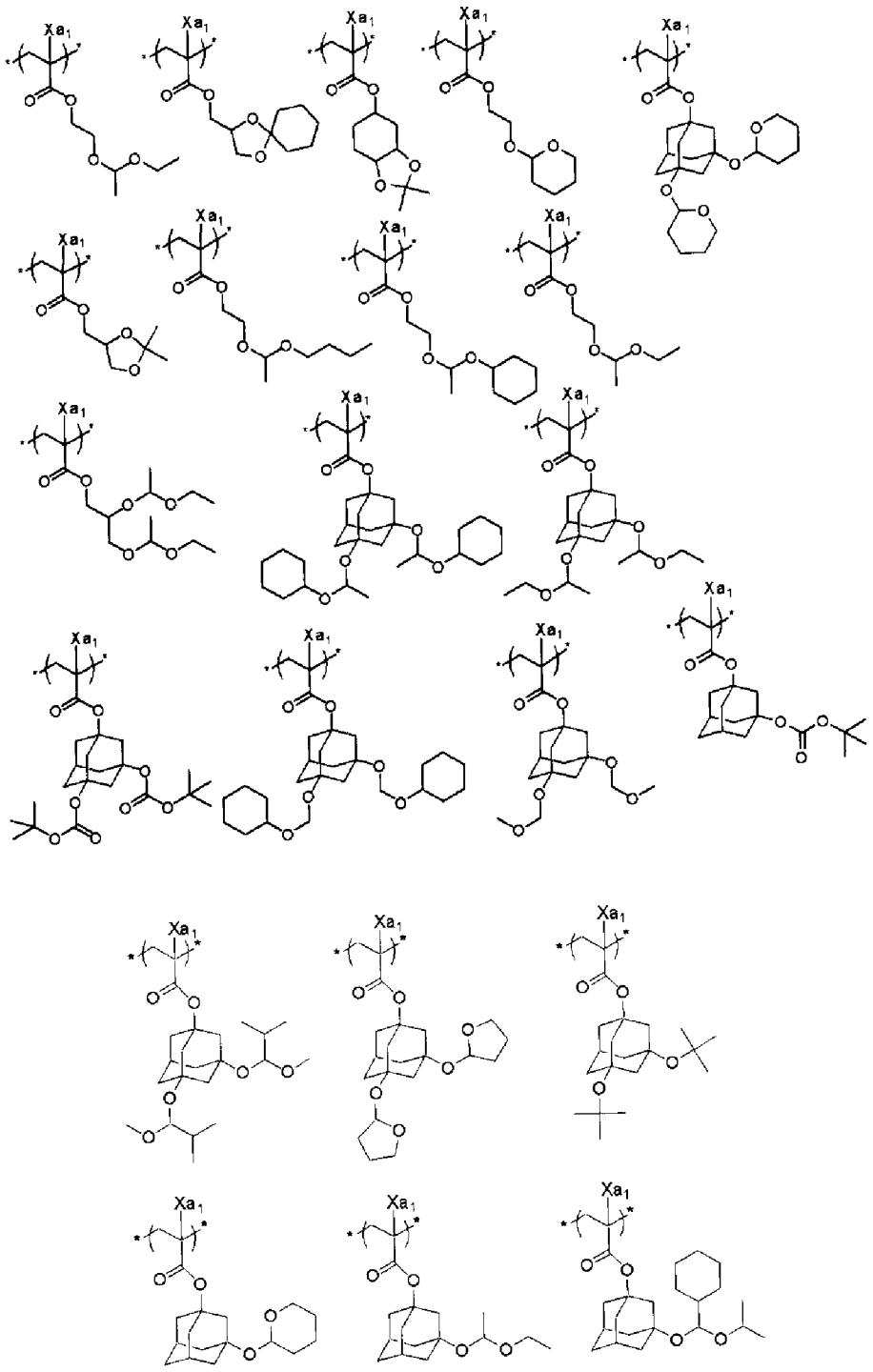
[0054] 酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基は、特開２

０１１－２４８０１９号公報の段落〔０２５５〕に記載の一般式（ＩＩ－５）～（ＩＩ－９）からなる群より選択される少なくとも１つにより表されることも好ましい。一般式（ＩＩ－５）～（ＩＩ－９）における各基の定義についても、特開２０１１－２４８０１９号公報の段落〔０２５６〕～〔０２６５〕と同様である。

酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基の具体例は、特開２０１１－２４８０１９号公報の段落〔０２６６〕～〔０２６７〕と同様である。

[0055] 以下に酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基を備えた繰り返し単位の具体例を示す。下記具体例中、Xa_1は、水素原子、CH_3、CF_3、又はCH_2OHを表す。

[化7]



[0056] 上記酸分解性基を有する繰り返し単位は、１種類であってもよいし、２種以上を併用してもよい。

樹脂（Ａ）における酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量（複数種類含有する場合はその合計）は、前記樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して５モル％以上８０モル％以下であることが好ましく、５モル％以上７５モル％以下であることがより好ましく、１０モル％以上６５モル％以下であることが更に好ましい。

[0057] （ｂ）極性基を有する繰り返し単位

樹脂（Ａ）は極性基を有する繰り返し単位（ｂ）を含むことが好ましい。繰り返し単位（ｂ）を含むことにより、例えば、樹脂を含んだ組成物の感度を向上させることができる。繰り返し単位（ｂ）は、非酸分解性の繰り返し単位であること（すなわち、酸分解性基を有さないこと）が好ましい。

繰り返し単位（ｂ）が含み得る「極性基」としては、例えば、以下の（１）～（４）が挙げられる。なお、以下において、「電気陰性度」とは、Ｐａｕｌｉｎｇによる値を意味している。

[0058] （１）酸素原子と、酸素原子との電気陰性度の差が１．１以上である原子とが、単結合により結合した構造を含む官能基

このような極性基としては、例えば、ヒドロキシ基などのＯ－Ｈにより表される構造を含んだ基が挙げられる。

（２）窒素原子と、窒素原子との電気陰性度の差が０．６以上である原子とが、単結合により結合した構造を含む官能基

このような極性基としては、例えば、アミノ基などのＮ－Ｈにより表される構造を含んだ基が挙げられる。

（３）電気陰性度が０．５以上異なる２つの原子が二重結合又は三重結合により結合した構造を含む官能基

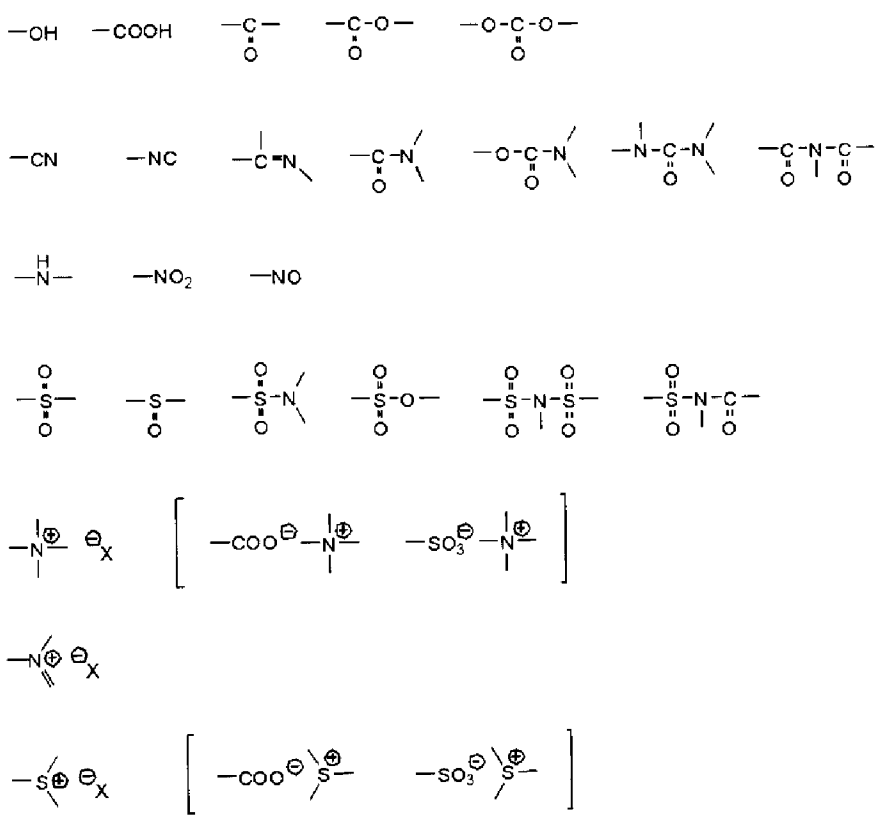
このような極性基としては、例えば、Ｃ≡Ｎ、Ｃ＝Ｏ、Ｎ＝Ｏ、Ｓ＝Ｏ又はＣ＝Ｎにより表される構造を含んだ基が挙げられる。

（４）イオン性部位を有する官能基

このような極性基としては、例えば、N^+又はS^+により表される部位を有する基が挙げられる。

[0059] 以下に、「極性基」が含み得る部分構造の具体例を挙げる。

[化8]



[0060] 繰り返し単位（ｂ）が含み得る「極性基」は、例えば、（Ｉ）ヒドロキシ基、（ＩＩ）シアノ基、（ＩＩＩ）ラクトン基、（ＩＶ）カルボン酸基又はスルホン酸基、（Ｖ）アミド基、スルホンアミド基又はこれらの誘導体に対応した基、（ＶＩ）アンモニウム基又はスルホニウム基、及び、これらの２以上を組み合わせてなる基からなる群より選択される少なくとも１つであることが好ましい。

[0061] この極性基は、ヒドロキシル基、シアノ基、ラクトン基、カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、スルホンアミド基、アンモニウム基、スルホニウム基及びこれらの２つ以上を組み合わせてなる基より選択されることが好ましく、アルコール性ヒドロキシ基、シアノ基、ラクトン基、又は、シアノラ

クトン構造を含んだ基であることが特に好ましい。

樹脂にアルコール性ヒドロキシ基を備えた繰り返し単位を更に含有させると、樹脂を含んだ組成物の露光ラチチュード（ＥＬ）を更に向上させることができる。

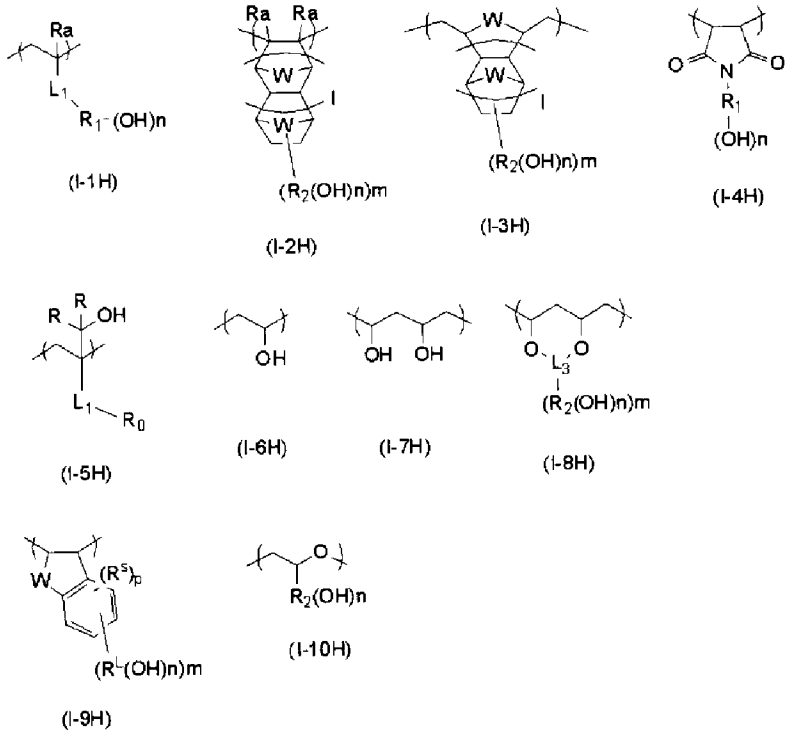
樹脂にシアノ基を備えた繰り返し単位を更に含有させると、樹脂を含んだ組成物の感度を更に向上させることができる。

[0062] 樹脂にラクトン基を備えた繰り返し単位を更に含有させると、有機溶剤を含んだ現像液に対する溶解コントラストを更に向上させることができる。また、こうすると、樹脂を含んだ組成物のドライエッチング耐性、塗布性、及び基板との密着性を更に向上させることも可能となる。

樹脂にシアノ基を有するラクトン構造を含んだ基を備えた繰り返し単位を更に含有させると、有機溶剤を含んだ現像液に対する溶解コントラストを更に向上させることができる。また、こうすると、樹脂を含んだ組成物の感度、ドライエッチング耐性、塗布性、及び基板との密着性を更に向上させることも可能となる。加えて、こうすると、シアノ基及びラクトン基のそれぞれに起因した機能を単一の繰り返し単位に担わせることが可能となり、樹脂の設計の自由度を更に増大させることも可能となる。

[0063] 繰り返し単位（ｂ）が有する極性基がアルコール性ヒドロキシ基である場合、下記一般式（Ｉ－１Ｈ）乃至（Ｉ－１０Ｈ）からなる群より選択される少なくとも１つにより表されることが好ましい。特には、下記一般式（Ｉ－１Ｈ）乃至（Ｉ－３Ｈ）からなる群より選択される少なくとも１つにより表されることがより好ましく、下記一般式（Ｉ－１Ｈ）により表されることが更に好ましい。

[化9]



[0064] 式中、Ｒａ、R_1、R_2、Ｗ、ｎ、ｍ、Ｉ、L_1、Ｒ、R_0、L_3、R^L、R^S及びｐは、特開２０１１－２４８０１９号公報の段落〔０２３３〕に記載の一般式（Ｉ－１）乃至（Ｉ－１０）における各々と同義である。

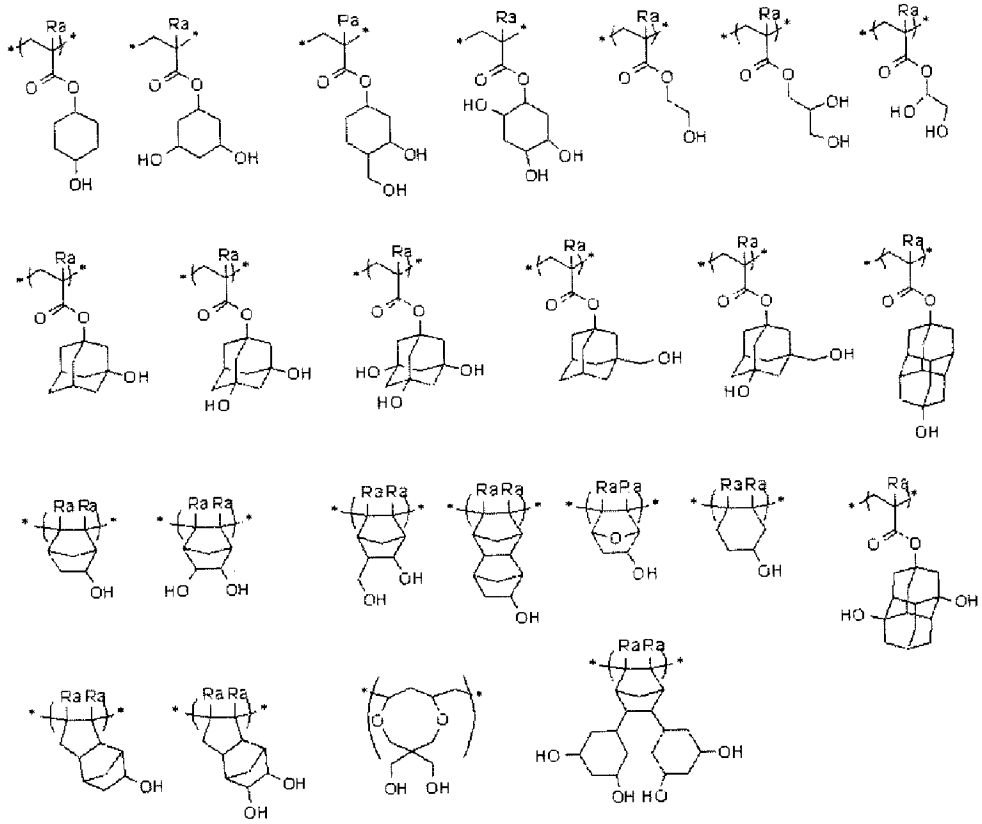
酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基を備えた繰り返し単位と、上記一般式（Ｉ－１Ｈ）乃至（Ｉ－１０Ｈ）からなる群より選択される少なくとも１つにより表される繰り返し単位とを併用すると、例えば、アルコール性ヒドロキシ基による酸拡散の抑制と、酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基による感度の増大とにより、他の性能を劣化させることなしに、露光ラチチュード（ＥＬ）を改良することが可能となる。

[0065] アルコール性ヒドロキシ基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１～６０ｍｏｌ％が好ましく、より好ましくは

３～５０ｍｏｌ％、更に好ましくは５～４０ｍｏｌ％である。

以下に、一般式（Ｉ－１Ｈ）乃至（Ｉ－１０Ｈ）の何れかにより表される繰り返し単位の具体例を示す。なお、具体例中、Ｒａは、一般式（Ｉ－１Ｈ）乃至（Ｉ－１０Ｈ）におけるものと同義である。

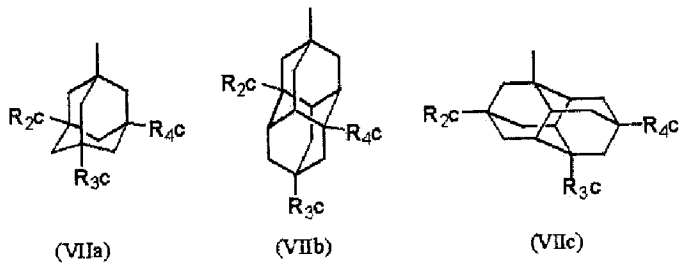
[化10]



[0066] 繰り返し単位（ｂ）が有する極性基がアルコール性ヒドロキシ基またはシアノ基である場合、好ましい繰り返し単位の一つの態様として、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが挙げられる。このとき、酸分解性基を有さないことが好ましい。水酸基またはシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアマンチル基、ノルボルナン基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式（ＶＩＩａ）～（ＶＩＩｃ）で表される部分構造が好ましい。これにより

基板密着性、及び現像液親和性が向上する。

[化11]

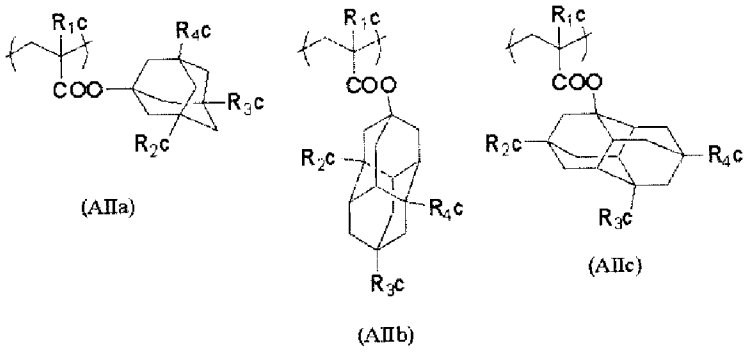


[0067] 一般式（ＶＩＩａ）～（ＶＩＩｃ）に於いて、

R_2c～R_4cは、各々独立に、水素原子又は水酸基又はシアノ基を表す。ただし、R_2c～R_4cの内の少なくとも１つは、水酸基を表す。好ましくは、R_2c～R_4cの内の１つ又は２つが、水酸基で、残りが水素原子である。一般式（ＶＩＩａ）に於いて、更に好ましくは、R_2c～R_4cの内の２つが、水酸基で、残りが水素原子である。

[0068] 一般式（ＶＩＩａ）～（ＶＩＩｃ）で表される部分構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式（ＡＩＩａ）～（ＡＩＩｃ）で表される繰り返し単位を挙げることができる。

[化12]



[0069] 一般式（ＡＩＩａ）～（ＡＩＩｃ）に於いて、

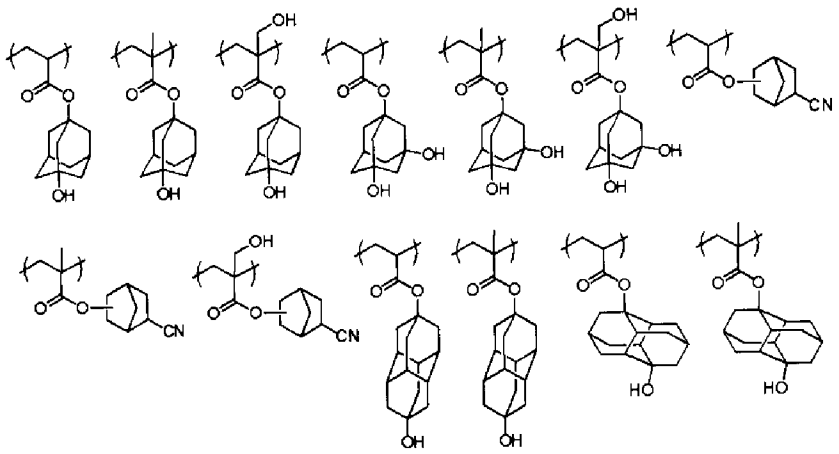
R_1cは、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

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

[0070] 樹脂（Ａ）は水酸基又はシアノ基を有する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、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１～６０モル％が好ましく、より好ましくは３～５０モル％、更に好ましくは５～４０モル％である。

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

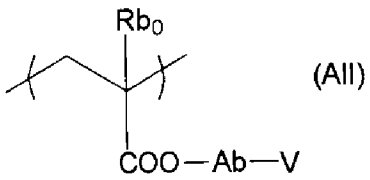
[化13]



[0071] 繰り返し単位（ｂ）は、極性基としてラクトン構造を有する繰り返し単位であってもよい。

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（ＡＩＩ）で表される繰り返し単位がより好ましい。

[化14]



[0072] 一般式（ＡＩＩ）中、

Rb_0は、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアルキル基（好ましくは炭素数１～４）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、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、沃素原子を挙げることができる。Rb_0として、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基であり、水素原子、メチル基が特に好ましい。

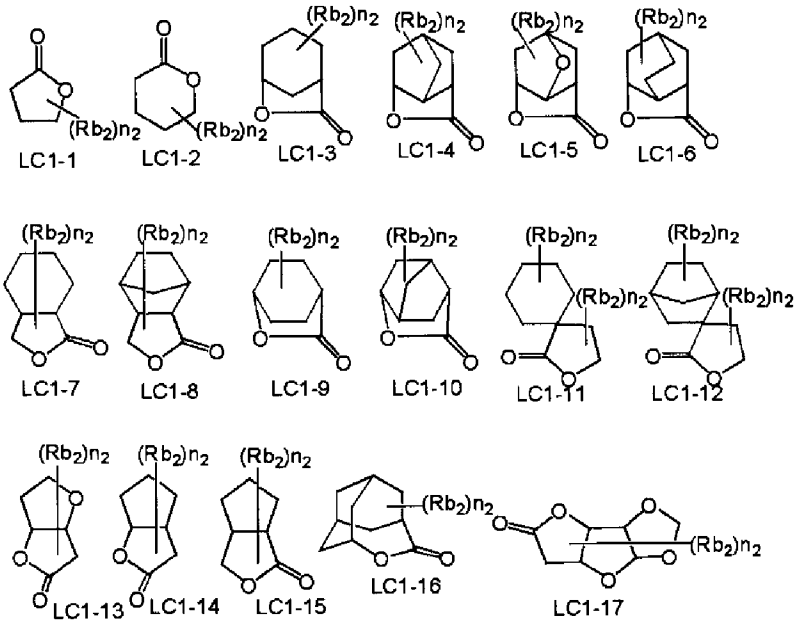
[0073] Ａｂは、単結合、アルキレン基、単環又は多環のシクロアルキル構造を有する２価の連結基、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、又はこれらを組み合わせた２価の連結基を表す。Ａｂは、好ましくは、単結合、$-Ab_1-CO_2-$で表される２価の連結基である。

Ab_1は、直鎖又は分岐アルキレン基、単環又は多環のシクロアルキレン基であり、好ましくはメチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、ノルボルニレン基である。

Ｖは、ラクトン構造を有する基を表す。

[0074] ラクトン構造を有する基としては、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、好ましくは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が好ましい。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を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては（ＬＣ１－１）、（ＬＣ１－４）、（ＬＣ１－５）、（ＬＣ１－６）、（ＬＣ１－８）、（ＬＣ１－１３）、（ＬＣ１－１４）である。

[化15]



[0075] ラクトン構造部分は、置換基（Ｒｂ$_2$）を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基（Ｒｂ$_2$）としては、炭素数１～８のアルキル基、炭素数４～７の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、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。より好ましくは炭素数１～４のアルキル基、シアノ基、酸分解性基である。ｎ$_2$は、０～４の整数を表す。ｎ$_2$が２以上の時、複数存在する置換基（Ｒｂ$_2$）は、同一でも異なっていてもよく、また、複数存在する置換基（Ｒｂ$_2$）同士が結合して環を形成してもよい。

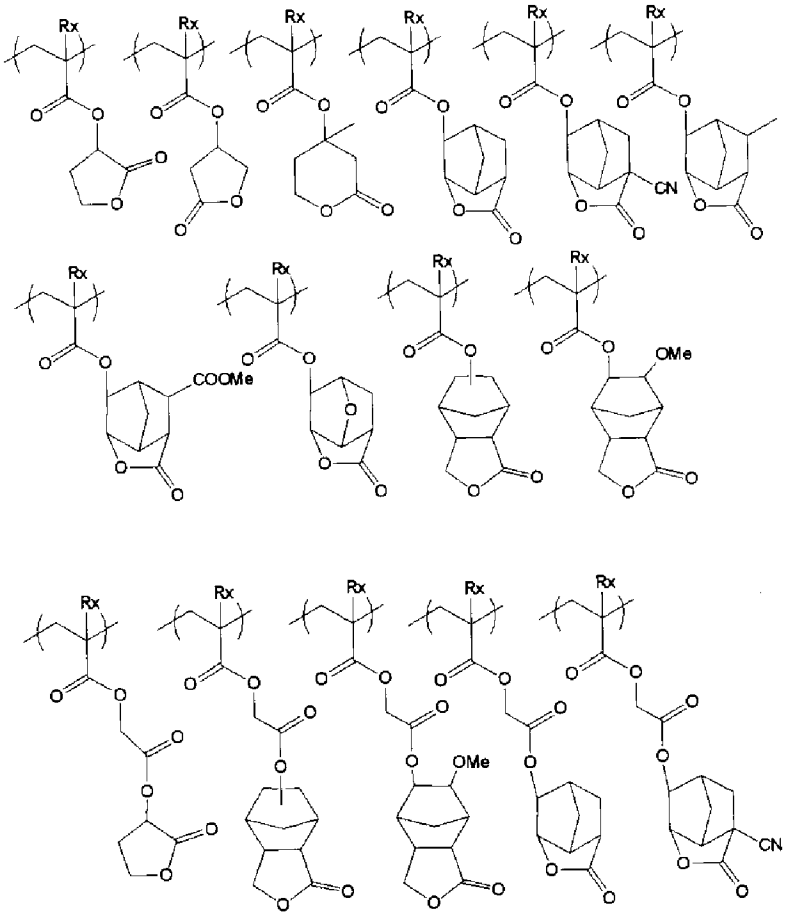
[0076] ラクトン基を有する繰り返し単位は、通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、１種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。１種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度（ｅｅ）が９０％以上のものが好ましく、より好まし

くは９５％以上である。

樹脂（Ａ）はラクトン構造を有する繰り返し単位を含有しても含有しなくてもよいが、ラクトン構造を有する繰り返し単位を含有する場合、樹脂（Ａ）中の前記繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、１～７０モル％の範囲が好ましく、より好ましくは３～６５モル％の範囲であり、更に好ましくは５～６０モル％の範囲である。

[0077] 以下に、樹脂（Ａ）中のラクトン構造を有する繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。式中、Ｒｘは、Ｈ，CH_3，CH_2OH，又はCF_3を表す。

[化16]



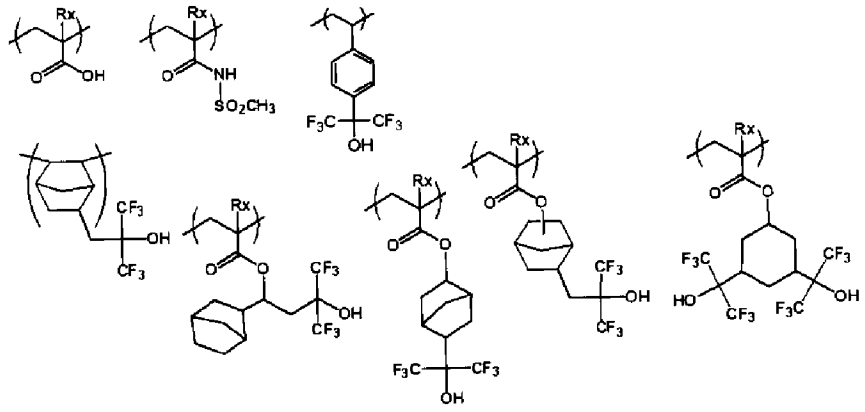
[0078] また、繰り返し単位（ｂ）が有しうる極性基が酸性基であることも特に好ましい態様の一つである。すなわち、樹脂（Ａ）は酸性基を有する繰り返し

単位を含むことが好ましい。好ましい酸性基としてはフェノール性ヒドロキシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、フッ素化アルコール基（例えばヘキサフロロイソプロパノール基）、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）メチレン基が挙げられる。なかでも繰り返し単位（ｂ）はカルボキシル基を有する繰り返し単位であることがより好ましい。酸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。酸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酸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酸性基が結合している繰り返し単位、更には酸性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入のいずれも好ましい。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。

[0079] 繰り返し単位（ｂ）が有しうる酸性基は、芳香環を含んでいてもいなくてもよいが、芳香環を有する場合はフェノール性水酸基以外の酸性基から選ばれることが好ましい。繰り返し単位（ｂ）が酸性基を有する場合、酸性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、３０モル％以下であることが好ましく、２０モル％以下であることがより好ましい。樹脂（Ａ）が酸性基を有する繰り返し単位を含有する場合、樹脂（Ａ）における酸性基を有する繰り返し単位の含有量は、通常、１モル％以上である。

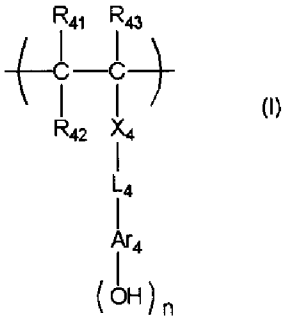
[0080] 酸性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。具体例中、ＲｘはＨ、CH_3、CH_2OH又はCF_3を表す。

[化17]



[0081] 本発明の樹脂（Ａ）は、フェノール性水酸基を有する、非酸分解性の繰り返し単位（ｂ）を有することができる。この場合の繰り返し単位（ｂ）としては、下記一般式（Ｉ）で表される構造がより好ましい。

[化18]



(I)

[0082] 式中、

R_{41}、R_{42}及びR_{43}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、R_{42}はAr_4と結合して環を形成していてもよく、その場合のR_{42}は単結合又はアルキレン基を表す。

X_4は、単結合、－ＣＯＯ－、又は－ＣＯＮR_{64}－を表し、R_{64}は、水素原子又はアルキル基を表す。

L_4は、単結合又はアルキレン基を表す。

Ar_4は、（ｎ＋１）価の芳香環基を表し、R_{42}と結合して環を形成する場合には（ｎ＋２）価の芳香環基を表す。

ｎは、１～４の整数を表す。

[0083] Ar_4は、（ｎ＋１）価の芳香環基を表す。ｎが１である場合における２価の芳香環基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基などの炭素数６～１８のアリーレン基、あるいは、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む芳香環基を好ましい例として挙げることができる。

[0084] ｎが２以上の整数である場合における（ｎ＋１）価の芳香環基の具体例としては、２価の芳香環基の上記した具体例から、（ｎ－１）個の任意の水素原子を除してなる基を好適に挙げることができる。

（ｎ＋１）価の芳香環基は、更に置換基を有していても良い。

[0085] 上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基及び（ｎ＋１）価の芳香環基が有し得る置換基としては、アルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェニル基等のアリール基が挙げられる。

X_4としては、単結合、－ＣＯＯ－、－ＣＯＮＨ－が好ましく、単結合、－ＣＯＯ－がより好ましい。

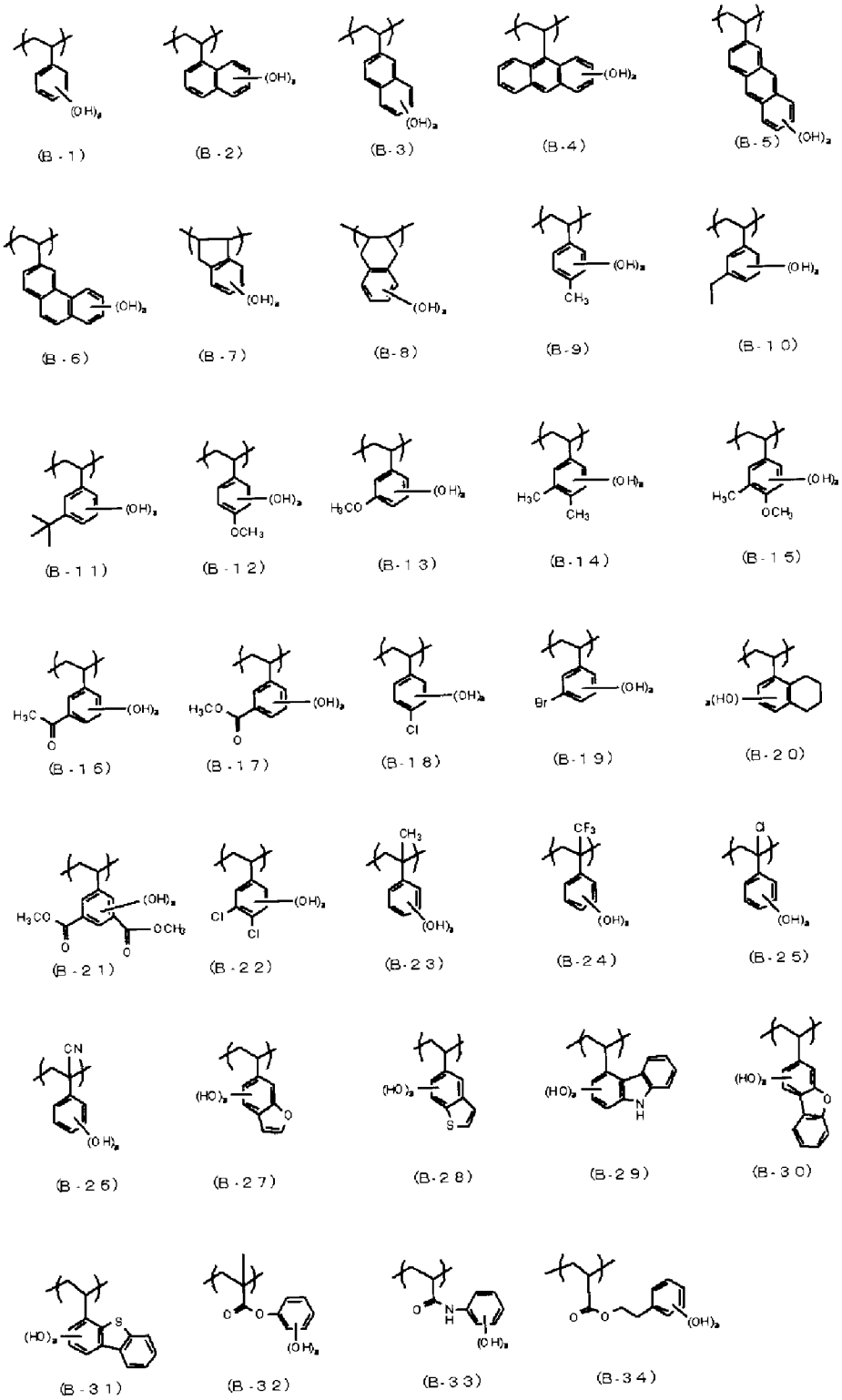
[0086] L_4におけるアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数１～８個のものが挙げられる。

Ar_4としては、置換基を有していても良い炭素数６～１８の芳香環基がより好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基、ビフェニレン環基が特に好ましい。

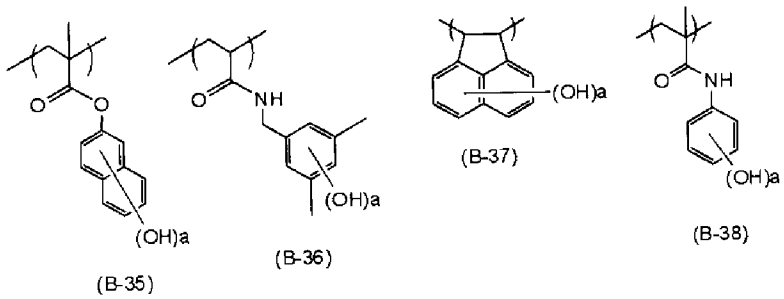
繰り返し単位（ｂ）は、ヒドロキシスチレン構造を備えていることが好ましい。即ち、Ａｒ$_4$は、ベンゼン環基であることが好ましい。

[0087] 以下に、一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位（ｂ）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。式中、ａは１又は２を表す。

[化19-1]


(B-1)
(B-2)
(B-3)
(B-4)
(B-5)
(B-6)
(B-7)
(B-8)
(B-9)
(B-10)
(B-11)
(B-12)
(B-13)
(B-14)
(B-15)
(B-16)
(B-17)
(B-18)
(B-19)
(B-20)
(B-21)
(B-22)
(B-23)
(B-24)
(B-25)
(B-26)
(B-27)
(B-28)
(B-29)
(B-30)
(B-31)
(B-32)
(B-33)
(B-34)

[化19-2]



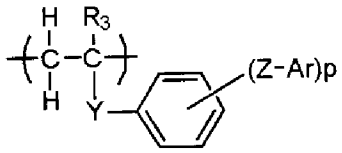
[0088] 樹脂（Ａ）は、一般式（ｌ）で表される繰り返し単位を２種類以上含んでいてもよい。

[0089] 一般式（ｌ）で表される繰り返し単位（ｂ）のように、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位は、樹脂（Ａ）の有機溶剤による溶解性を高くする傾向があり、解像度の点ではあまり加えない方が好ましい場合がある。この傾向は、ヒドロキシスチレン類に由来する繰り返し単位（すなわち、上記一般式（ｌ）において、X_4とL_4とがいずれも単結合である場合）により強く表れ、その原因は定かではないが、例えば主鎖の近傍にフェノール性水酸基が存在するためと推測される。そこで、本発明においては、一般式（ｌ）で表される繰り返し単位（好ましくは、一般式（ｌ）で表される繰り返し単位であって、X_4とL_4とがいずれも単結合であるもの）の含有量が、樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対して４モル％以下であることが好ましく、２モル％以下であることが好ましく、０モル％である（すなわち、含有されない）ことが最も好ましい。

[0090] （ｃ）複数の芳香環を有する繰り返し単位

樹脂（Ａ）は下記一般式（ｃ１）で表される複数の芳香環を有する繰り返し単位（ｃ）を有していても良い。

[化20]



(c1)

[0091] 一般式（ｃ１）中、

R_3は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表し；

Ｙは、単結合又は２価の連結基を表し；

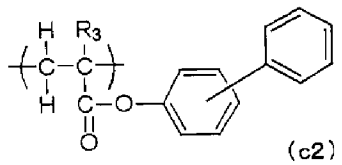
Ｚは、単結合又は２価の連結基を表し；

Ａｒは、芳香環基を表し；

ｐは１以上の整数を表す。

[0092] 繰り返し単位（ｃ）としてさらに好ましいのは以下の式（ｃ２）で表される繰り返し単位である。

[化21]



(c2)

[0093] 一般式（ｃ２）中、R_3は、水素原子又はアルキル基を表す。

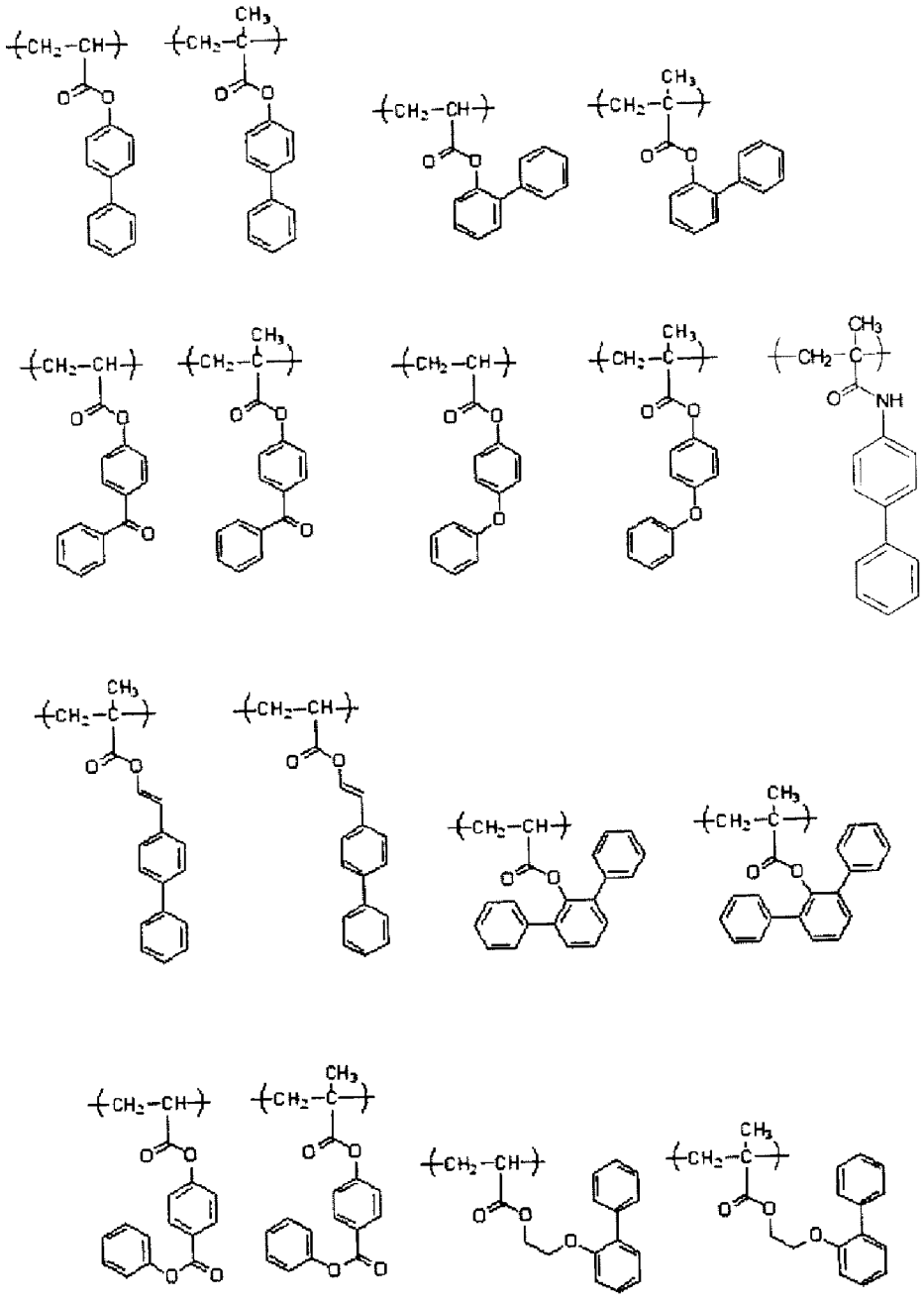
[0094] ここで、極紫外線（ＥＵＶ光）露光に関しては、波長１００～４００ｎｍの紫外線領域に発生する漏れ光（アウトオブバンド光）が表面ラフネスを悪化させ、結果、パターン間におけるブリッジや、パターンの断線によって、解像性及びＬＷＲ性能が低下する傾向となる。

しかしながら、繰り返し単位（ｃ）における芳香環は、上記アウトオブバンド光を吸収可能な内部フィルターとして機能する。よって、高解像及び低ＬＷＲの観点から、樹脂（Ａ）は、繰り返し単位（ｃ）を含有することが好ましい。

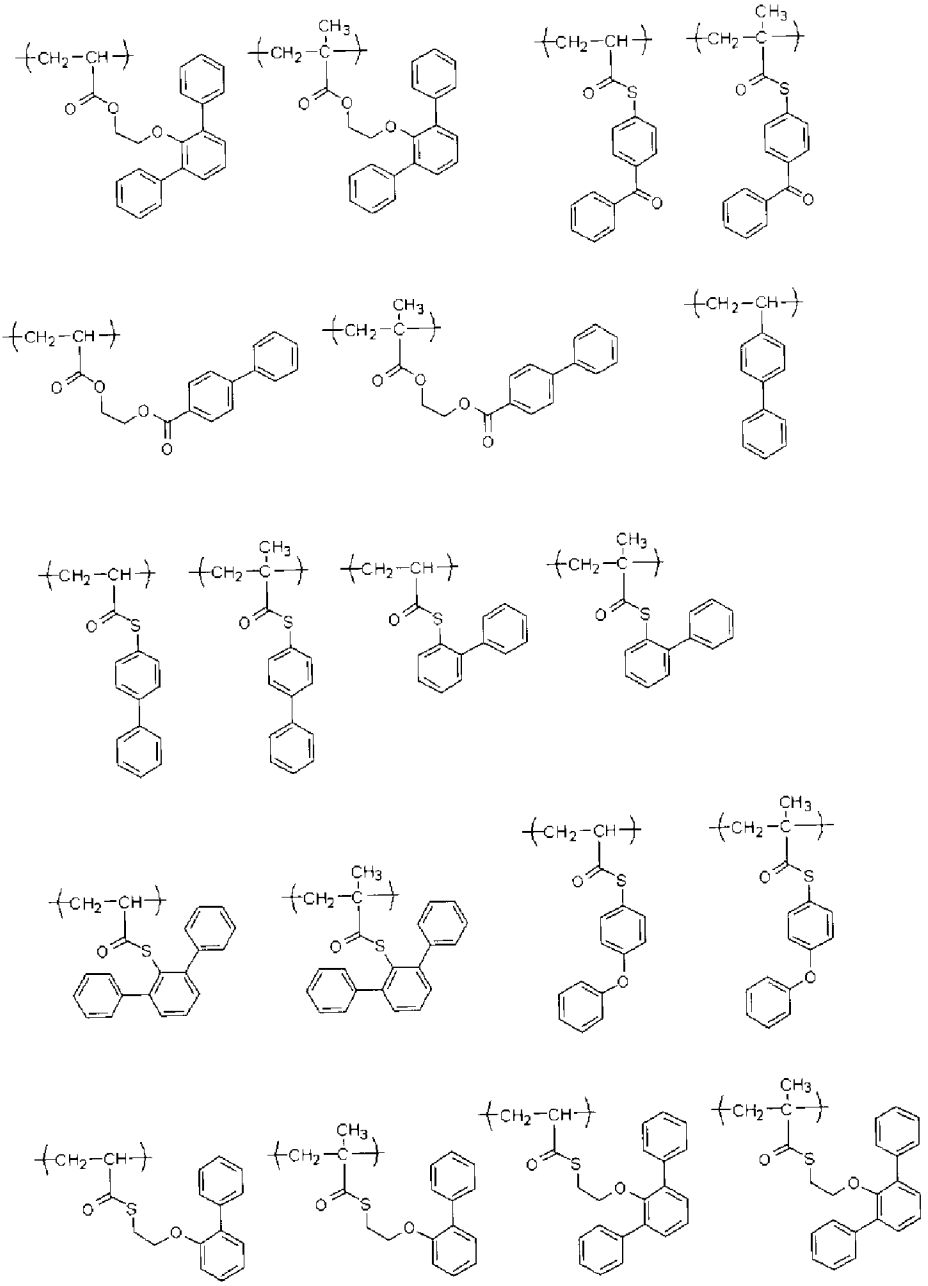
ここで、繰り返し単位（ｃ）は、高解像性を得る観点から、フェノール性水酸基（芳香環上に直接結合した水酸基）を有さないことが好ましい。

[0095] 繰り返し単位（ｃ）の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

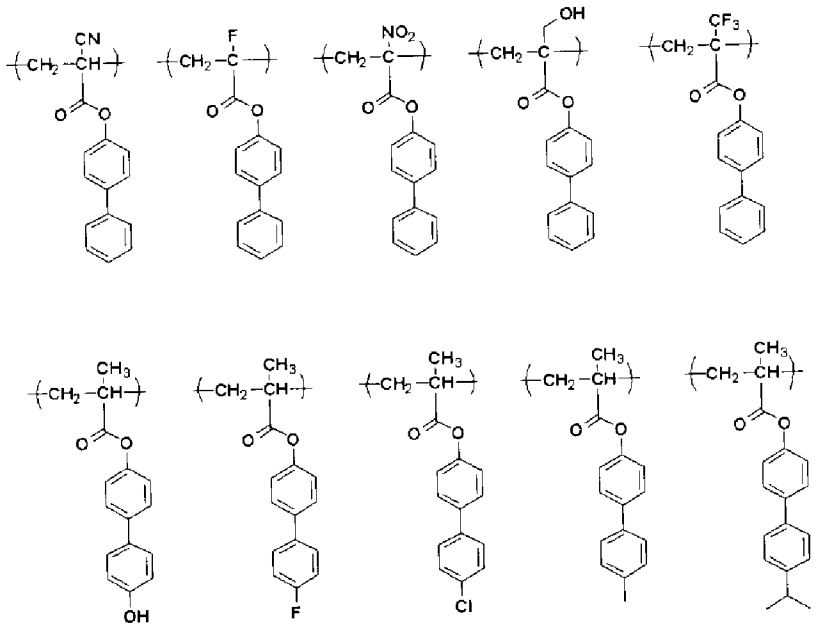
[化22-1]



[化22-2]



[化22-3]



[0096] 樹脂（Ａ）は、繰り返し単位（ｃ）を含有してもしなくても良いが、含有する場合、繰り返し単位（ｃ）の含有率は、樹脂（Ａ）全繰り返し単位に対して、１～３０モル％の範囲であることが好ましく、より好ましくは１～２０モル％の範囲であり、更に好ましくは１～１５モル％の範囲である。樹脂（Ａ）に含まれる繰り返し単位（ｃ）は２種類以上を組み合わせて含んでもよい。

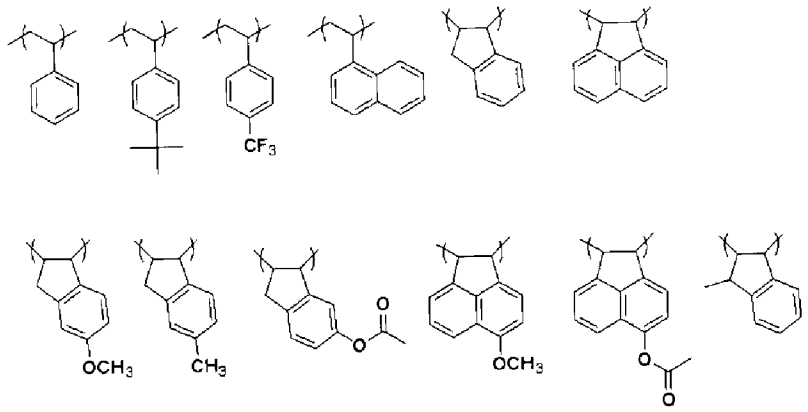
[0097] 本発明における樹脂（Ａ）は、前記繰り返し単位（ａ）～（ｃ）以外の繰り返し単位を適宜有していてもよい。そのような繰り返し単位の一例として、更に極性基（例えば、前記酸基、水酸基、シアノ基）を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有することができる。これにより、現像の際に樹脂の溶解性を適切に調整することができる。このような繰り返し単位としては、特開２０１１－２４８０１９号公報の段落〔０３３１〕に記載の一般式（ＩＶ）で表される繰り返し単位が挙げられる。一般式（ＩＶ）における各基の定義及び具体例についても、特開２０１１－２４８０１９号公報の段落〔０３３２〕～〔０３３９〕と同様である。

[0098] 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もしなくてもよいが、含有する場合、この繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、１～２０モル％が好ましく、より好ましくは５～１５モル％である。

[0099] また、樹脂（Ａ）は、Ｔｇの向上やドライエッチング耐性の向上、先述のアウトオブバンド光の内部フィルター等の効果を鑑み、下記のモノマー成分を含んでも良い。

[化23]



[0100] 本発明の組成物に用いられる樹脂（Ａ）において、各繰り返し構造単位の含有モル比は、レジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にはレジストの一般的な必要性能である解像性、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

[0101] 本発明の樹脂（Ａ）の形態としては、ランダム型、ブロック型、クシ型、スター型のいずれの形態でもよい。樹脂（Ａ）は、特開２０１２－２０８４４７号公報の段落〔０１７２〕～〔０１８３〕に記載の方法により製造することができる。

[0102] 本発明に係わる樹脂（Ａ）の分子量は、特に制限されないが、重量平均分子量が１０００～１０００００の範囲であることが好ましく、１５００～６００００の範囲であることがより好ましく、２０００～３００００の範囲であることが特に好ましい。重量平均分子量を１０００～１０００００の範囲とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ

、且つ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化することを防ぐことができる。ここで、樹脂の重量平均分子量は、ＧＰＣ（キャリア：ＴＨＦあるいはＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ））によって測定したポリスチレン換算分子量を示す。

[0103] また分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は、好ましくは１．００～５．００、より好ましくは１．０３～３．５０であり、更に好ましくは、１．０５～２．５０である。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、且つレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

[0104] 本発明の樹脂（Ａ）は、１種類単独で、又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。樹脂（Ａ）の含有率は、本発明の感電子線性または感極紫外線性樹脂組成物中の全固形分を基準にして、２０～９９質量％が好ましく、３０～８９質量％がより好ましく、４０～７９質量％が特に好ましい。

[0105] ［２］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」ともいう）を含有する。本発明の組成物に含まれる酸発生剤は、好ましくは、電子線又は極紫外線の照射により酸を発生する化合物である。本発明の組成物に含まれる酸発生剤から発生する酸のＬｏｇＰ値は３．０以下であり、且つ酸発生剤から発生する酸の分子量（以下、Ｍｗとも称する）は４３０以上である。

[0106] ここで、ＬｏｇＰ値とは、ｎ－オクタノール／水分配係数（Ｐ）の対数値であり、広範囲の化合物に対し、その親水性／疎水性を特徴づけることのできる有効なパラメータである。一般的には実験によらず計算によって分配係数は求められ、本発明においては、ＣｈｅｍＤｒａｗＰｒｏ１２により計算された値を示す。

[0107] 本発明の組成物に含まれる酸発生剤から発生する酸のＬｏｇＰ値は、好ましくは－３．０～３．０であり、より好ましくは－２．５～２．０であり、特に好ましくは－２．０～１．５である。発生酸のＬｏｇＰ値が上記のよう

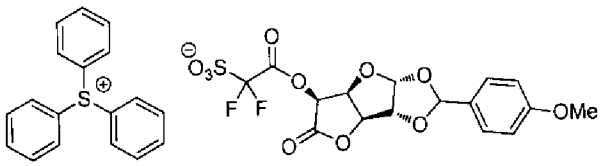
な範囲にある酸発生剤を使用することにより、露光後加熱（ＰＥＢ）時の酸拡散が均一になると推測される。その結果、良好なパターンを形成できる。また、発生酸のＬｏｇＰ値が上記のような範囲にある酸発生剤は、通常使用されるレジスト溶媒に問題なく溶解させることができる。

[0108] 本発明の組成物に含まれる酸発生剤から発生する酸の分子量は、好ましくは４３０～１０００、より好ましくは４５０～９００、特に好ましくは５００～８００である。パターン形成においては、酸発生剤からの発生酸の拡散性が低い、すなわち発生酸の分子量が大きい方が、より微細で良好なパターンを形成できる。これは、分子量が大きい方が、露光後加熱（ＰＥＢ）時の拡散性が低くなることにより酸潜像が維持され、その結果、解像性が高まるためであると考えられる。この効果は、特に電子線又は極紫外線により露光する場合に顕著である。 本発明の組成物は、上記のようなＬｏｇＰ値および分子量を有する酸発生剤を含むことにより、パターン形成時の解像性に優れる。また、本発明の組成物を使用すると、ラインウィズスラフネス及びトップラフネスが改善されたパターンを形成することができる。

[0109] 本発明における酸発生剤としては、活性光線又は放射線の照射により、有機酸、例えば、スルホン酸、ビス（アルキルスルホニル）イミド、又はトリス（アルキルスルホニル）メチドの少なくともいずれかを発生する化合物が好ましい。

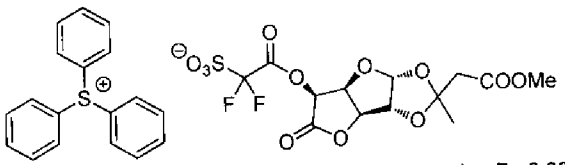
[0110] 本発明の組成物に含まれる酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。以下の具体例において、ＬｏｇＰの値は、その酸発生剤から発生する酸のＬｏｇＰ値を意味し、Ｍｗの値は、その酸発生剤から発生する酸の分子量を意味する。

[化24-1]



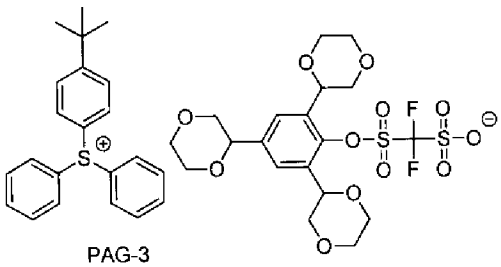
PAG-1

LogP: 1.33
Mw: 452.34



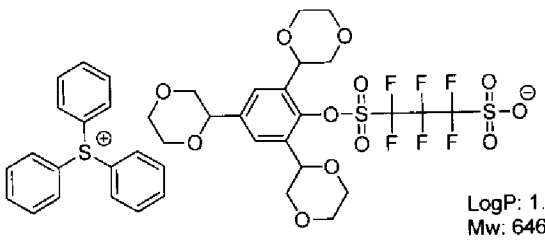
PAG-2

LogP: -0.09
Mw: 432.30



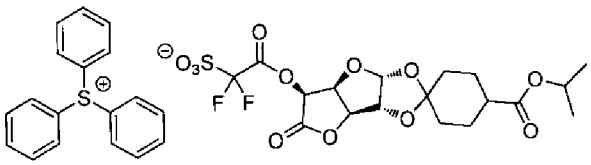
PAG-3

LogP: 0.53
Mw: 546.51



PAG-4

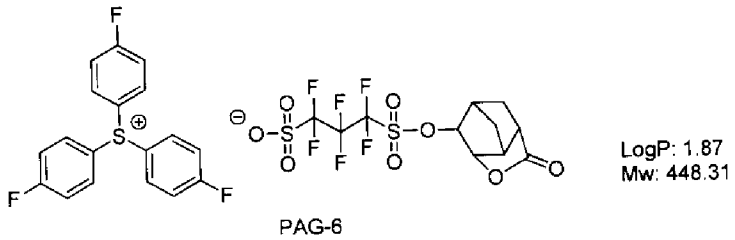
LogP: 1.46
Mw: 646.53



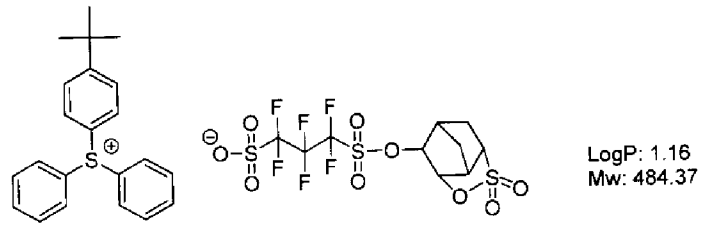
PAG-5

LogP: 1.31
Mw: 500.42

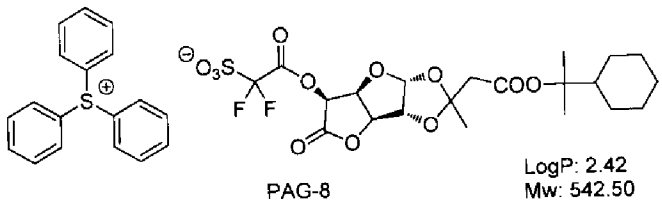
[化24-2]



PAG-6



PAG-7



PAG-8

[0111] 酸発生剤は、１種類単独で又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。

酸発生剤の組成物中の含有率は、組成物の全固形分を基準として、５質量％～７０質量％であることが好ましい。酸発生剤の含有率を上記範囲にすることで、解像性、ＬＷＲ及びトップラフネスの改善がより効果的になる。

酸発生剤の組成物中の含有率は、組成物の全固形分を基準として、より好ましくは１０質量％～７０質量％、さらに好ましくは２０質量％～６０質量％、特に好ましくは３０質量％～５０質量％である。

[0112] ［３］溶剤

組成物を調製する際に使用できる溶剤としては、各成分を溶解するものである限り特に限定されないが、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（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ；別名１－メトキシ－２－アセトキシプロパン）など）、アルキレングリコールモノアルキルエーテル（プロピレングリコールモノ

メチルエーテル（ＰＧＭＥ；１－メトキシ－２－プロパノール）など）、乳酸アルキルエステル（乳酸エチル、乳酸メチルなど）、環状ラクトン（γ－ブチロラクトンなど、好ましくは炭素数４～１０）、鎖状又は環状のケトン（２－ヘプタノン、シクロヘキサノンなど、好ましくは炭素数４～１０）、アルキレンカーボネート（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど）、カルボン酸アルキル（酢酸ブチルなどの酢酸アルキルが好ましい）、アルコキシ酢酸アルキル（エトキシプロピオン酸エチル）などが挙げられる。その他使用可能な溶媒として、例えば、米国特許出願公開第２００８／０２４８４２５Ａ１号明細書の［０２４４］以降に記載されている溶剤などが挙げられる。

上記のうち、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及びアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。

[0113] これら溶媒は、単独で用いても２種以上を混合して用いてもよい。２種以上を混合する場合、水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤とを混合することが好ましい。水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤との質量比は、１／９９～９９／１、好ましくは１０／９０～９０／１０、更に好ましくは２０／８０～６０／４０である。

水酸基を有する溶剤としてはアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好ましく、水酸基を有しない溶剤としてはアルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートが好ましい。

[0114] ［４］塩基性化合物

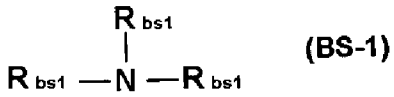
本願発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、塩基性化合物を含有することが好ましい。

塩基性化合物は、含窒素有機塩基性化合物であることが好ましい。

使用可能な化合物は特に限定されないが、例えば以下の（１）～（４）に分類される化合物が好ましく用いられる。

[0115] （１）下記一般式（ＢＳ－１）で表される化合物

[化25]



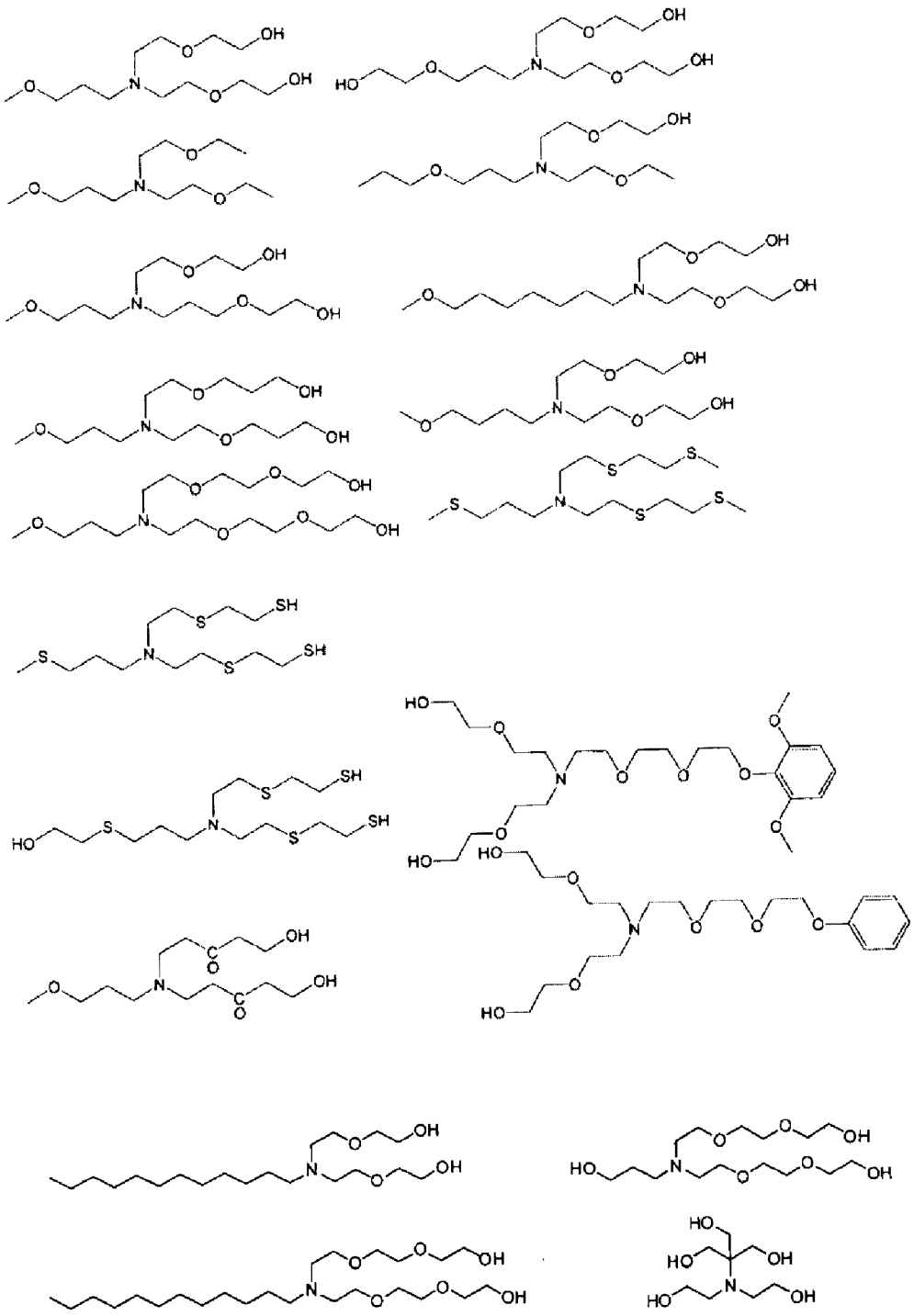
(BS-1)

[0116] 一般式（ＢＳ－１）中、

R_{bs1}は、各々独立に、水素原子、アルキル基（直鎖又は分岐）、シクロアルキル基（単環又は多環）、アリール基、アラルキル基の何れかを表す。但し、三つのR_{bs1}の全てが水素原子とはならない。

一般式（ＢＳ－１）で表される塩基性化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。

[化26]



[0117] （２）含窒素複素環構造を有する化合物

複素環構造としては、芳香族性を有していてもいなくてもよい。また、窒素原子を複数有していてもよく、更に、窒素以外のヘテロ原子を含有していてもよい。具体的には、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、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）、アンチピリン構造を有する化合物（アンチピリン、ヒドロキシアンチピリンなど）が挙げられる。

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１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］ノナ－５－エン、１，８－ジアザビシクロ〔５．４．０〕－ウンデカ－７－エンなどが挙げられる。

[0118] （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、アミン化合物のアルキル基の窒素原子と反対側の末端にフェノキシ基を有するものである。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、カルボキシル基、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、アリールオキシ基等の置換基を有していてもよい。

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つのアルキレンオキシ鎖を有する化合物である。１分子中のアルキレンオキシ鎖の数は、好ましくは３～９個、更に好ましくは４～６個である。アルキレンオキシ鎖の中でも－CH_2CH_2O－が好ましい。

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）］－アミンや、米国特許出願公開第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）などが挙げられる。

[0119] （４）アンモニウム塩

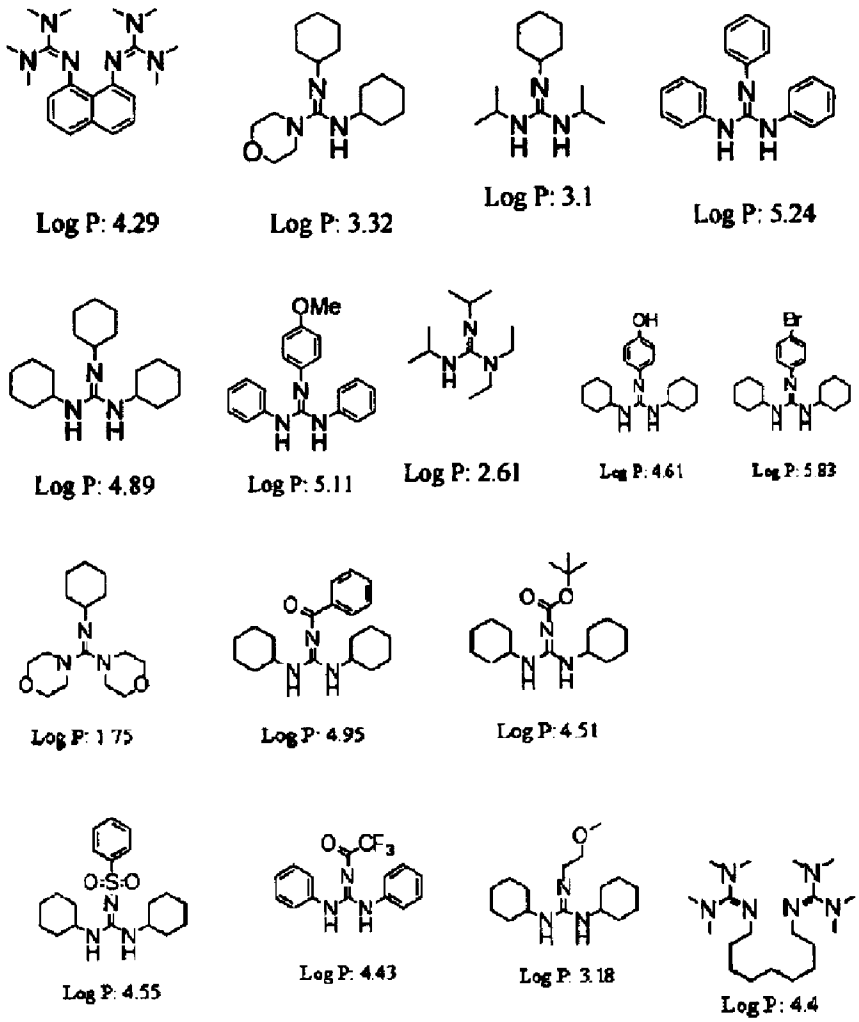
アンモニウム塩も適宜用いられる。好ましくはヒドロキシド又はカルボキシレートである。より具体的にはテトラブチルアンモニウムヒドロキシドに代表されるテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドが好ましい。これ以外にも上記（１）～（３）のアミンから誘導されるアンモニウム塩を使用可能である。

[0120] （５）グアニジン化合物

本発明の組成物は、グアニジン化合物を更に含有していてもよい。

以下、グアニジン化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[化27]

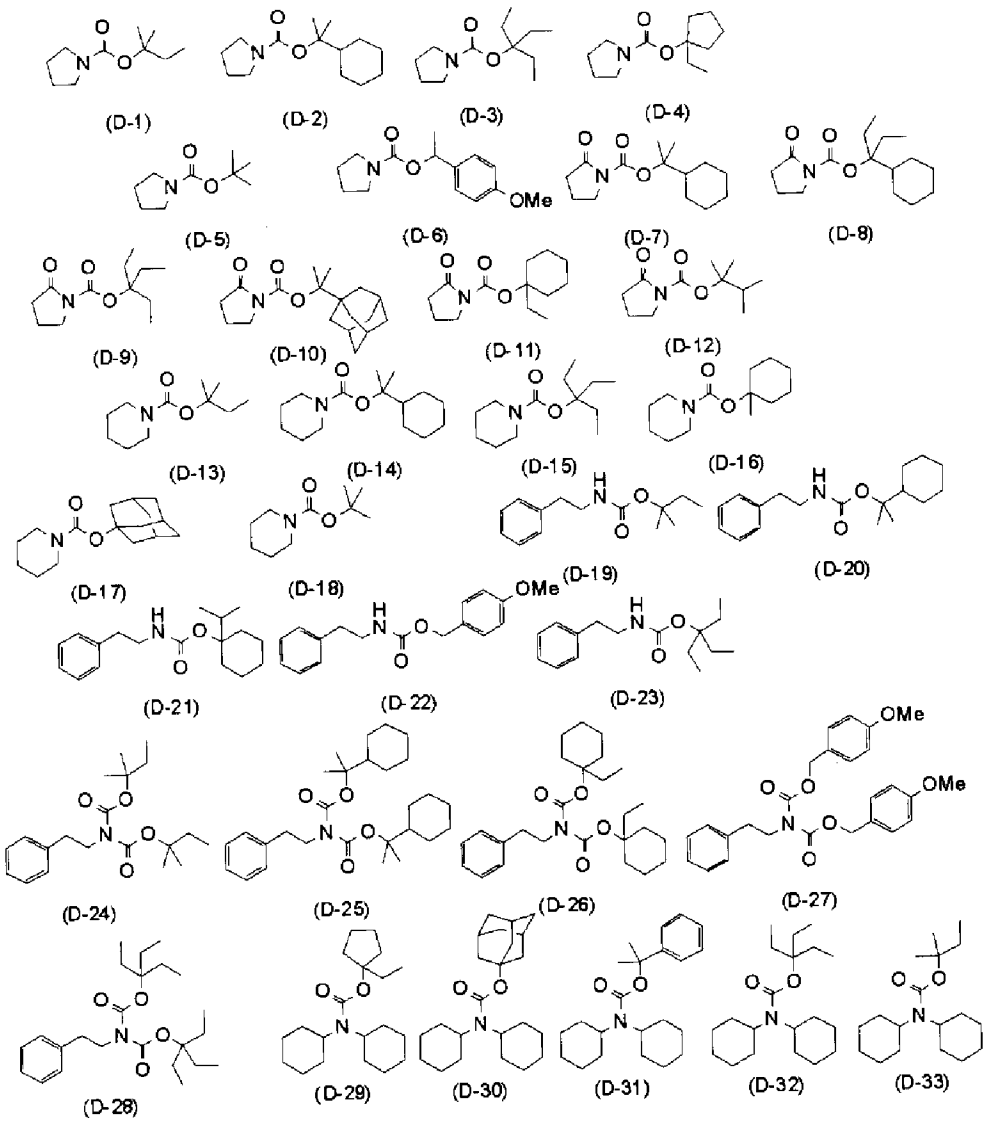


[0121] その他使用可能な塩基性化合物としては、特開２０１１－８５９２６号公報に記載の化合物、特開２００２－３６３１４６号公報の実施例で合成されている化合物、特開２００７－２９８５６９号公報の段落０１０８に記載の化合物なども使用可能である。

[0122] 本発明に係る組成物は、塩基性化合物として、窒素原子を有し且つ酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（以下において、「低分子化合物（Ｄ）」又は「化合物（Ｄ）」ともいう）を含んでいてもよい。

本発明における特に好ましい化合物（Ｄ）を具体的に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

[化28]



[0123] また、光分解性塩基性化合物（当初は塩基性窒素原子が塩基として作用して塩基性を示すが、活性光線あるいは放射線の照射により分解されて、塩基性窒素原子と有機酸部位とを有する両性イオン化合物を発生し、これらが分子内で中和することによって、塩基性が減少又は消失する化合物。例えば、特許第３５７７７４３号、特開２００１－２１５６８９号公報、特開２００

１－１６６４７６号公報、特開２００８－１０２３８３号公報に記載のオニウム塩）、光塩基発生剤（例えば、特開２０１０－２４３７７３号公報に記載の化合物）も適宜用いられる。

[0124] 塩基性化合物（化合物（Ｄ）を含む）は、単独であるいは２種以上併用して用いられる。

塩基性化合物の使用量は、組成物の固形分を基準として、通常、０．００１～１０質量％、好ましくは０．０１～５質量％である。

[0125] 酸発生剤／塩基性化合物のモル比は、２．５～３００であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が２．５以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から３００以下が好ましい。このモル比としてより好ましくは５．０～２００、更に好ましくは７．０～１５０である。

[0126] ［５］界面活性剤

本発明に係る組成物は、界面活性剤を更に含んでいてもよい。界面活性剤を含有することにより、波長が２５０ｎｍ以下、特には２２０ｎｍ以下の露光光源を使用した場合に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥のより少ないパターンを形成することが可能となる。

界面活性剤としては、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を用いることが特に好ましい。

具体的には、特開２０１１－２４８０１９号公報の段落〔０４９９〕～〔０５０５〕に記載の界面活性剤を使用することができる。

[0127] これら界面活性剤は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明に係る組成物が界面活性剤を含んでいる場合、その含有量は、組成物の全固形分を基準として、好ましくは０～２質量％、より好ましくは０．０００１～２質量％、更に好ましくは０．０００５～１質量％である。

[0128] ［６］その他の添加剤

本発明の組成物は、上記に説明した成分以外にも、カルボン酸、カルボン

酸オニウム塩、Ｐｒｏｃｅｅｄｉｎｇ ｏｆ ＳＰＩＥ， ２７２４，３５５ （１９９６）等に記載の分子量３０００以下の溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、酸化防止剤などを適宜含有することができる。

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

カルボン酸の含有量は、組成物の全固形分濃度中、０．０１～１０質量％が好ましく、より好ましくは０．０１～５質量％、更に好ましくは０．０１～３質量％である。

[0129] 本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、解像性向上の観点から、膜厚１０～２５０ｎｍで使用されることが好ましく、より好ましくは、膜厚２０～２００ｎｍで使用されることが好ましく、さらに好ましくは３０～１００ｎｍで使用されることが好ましい。組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

[0130] 本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分濃度は、通常１．０～１０質量％であり、好ましくは、２．０～５．７質量％、更に好ましくは２．０～５．３質量％である。固形分濃度を前記範囲とすることで、レジスト溶液を基板上に均一に塗布することができ、更にはラインウィズスラフネスに優れたレジストパターンを形成することが可能になる。その理由は明らかではないが、恐らく、固形分濃度を１０質量％以下、好ましくは５．７質量％以下とすることで、レジスト溶液中での素材、特には光酸発生剤の凝集が抑制され、その結果として、均一なレジスト膜が形成できたものと考えられる。

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

[0131] 本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、フィルター濾過した後

、所定の支持体（基板）上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは０．１μｍ以下、より好ましくは０．０５μｍ以下、更に好ましくは０．０３μｍ以下のポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。フィルター濾過においては、例えば特開２００２－６２６６７号公報のように、循環的な濾過を行ったり、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して濾過を行ったりしてもよい。また、組成物を複数回濾過してもよい。更に、フィルター濾過の前後で、組成物に対して脱気処理などを行ってもよい。

[0132] ＜用途＞

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

[0133] 本発明は、一態様において、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を含む感活性光線性又は感放射線性膜に関する。本発明による感活性光線性又は感放射線性膜は、特に、感電子線性又は感極紫外線性膜である。

[0134] ＜パターン形成方法＞

次に、本発明のパターン形成方法について説明する。

[0135] 本発明のパターン形成方法は、上記で説明した組成物を含む膜を形成することと、該膜に活性光線又は放射線を照射することと（以下、露光とも称する）、前記活性光線又は放射線を照射した膜を現像することとを含む。活性光線又は放射線の照射は、電子線または極紫外線を用いて行われることが好ましい。

[0136] また、本発明のパターン形成方法は、一態様において、

（Ａ）酸分解性繰り返し単位を含有し、酸の作用により有機溶剤を含む現像液に対する溶解度が減少する樹脂と、（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有し、前記活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物から発生する酸のＬｏｇＰ値が３．０以下であり、且つ前記酸の分子量が４３０以上である感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を含む膜を形成する工程と、

前記膜に電子線又は極紫外線を照射する工程と、

前記電子線又は極紫外線を照射した膜を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像して、ネガ型のパターンを形成する工程と

を含む。

[0137] 以下、パターン形成方法の各工程について順に説明する。

[0138] （１）製膜

本発明のレジスト膜は、上記した感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成される膜である。

より具体的には、レジスト膜の形成は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の後述する各成分を溶剤に溶解し、必要に応じてフィルター濾過した後、支持体（基板）に塗布して行うことができる。フィルターとしては、ポアサイズ０．１μｍ以下、より好ましくは０．０５μｍ以下、更に好ましくは０．０３μｍ以下のポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

[0139] 組成物は、集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン、二酸化シリコン被覆）上にスピンコーター等の適当な塗布方法により塗布される。その後乾燥し、感光性の膜を形成する。乾燥の段階では加熱（プリベーク）を行うことが好ましい。

[0140] 膜厚には特に制限はないが、好ましくは１０～５００ｎｍの範囲に、より好ましくは１０～２００ｎｍの範囲に、更により好ましくは１０～８０ｎｍの範囲に調整する。スピナーにより感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を塗布する場合、その回転速度は、通常５００～３０００ｒｐｍ、好ましく

は８００～２０００ｒｐｍ、より好ましくは１０００～１５００ｒｐｍである。

[0141] 加熱（プリベーク）の温度は６０～２００℃で行うことが好ましく、８０～１５０℃で行うことがより好ましく、９０～１４０℃で行うことが更に好ましい。

加熱（プリベーク）の時間は、特に制限はないが、３０～３００秒が好ましく、３０～１８０秒がより好ましく、３０～９０秒が更に好ましい。

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

[0142] 必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。更に感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の下層に反射防止膜を塗布して用いることもできる。反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のＤＵＶ３０シリーズや、ＤＵＶ－４０シリーズ、シプレー社製のＡＲ－２、ＡＲ－３、ＡＲ－５等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

[0143] （２）露光

露光源は特に限定されないが、極紫外線（ＥＵＶ光）又は電子線（ＥＢ）により行うことが好ましい。極紫外線（ＥＵＶ光）を露光源とする場合、形成した該膜に、所定のマスクを通してＥＵＶ光（１３ｎｍ付近）を照射することが好ましい。電子ビーム（ＥＢ）の照射では、マスクを介さない描画（直描）が一般的である。

[0144] （３）ベーク

露光後、現像を行う前にベーク（加熱）を行うことが好ましい。

加熱温度は６０～１５０℃で行うことが好ましく、８０～１５０℃で行うことがより好ましく、９０～１４０℃で行うことが更に好ましい。

加熱時間は特に限定されないが、３０～３００秒が好ましく、３０～１８

０秒がより好ましく、３０～９０秒が更に好ましい。

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

ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターンプロファイルが改善する。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。加熱温度及び加熱時間は上述の通りである。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。

[0145] （４）現像

現像液としては、有機溶剤を含む現像液（以下、有機系現像液とも称する）及びアルカリ現像液のいずれも使用することができるが、有機系現像液を使用することが好ましい。

有機溶剤を含有する現像液を用いて現像する場合、当該現像液としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができる。これらの溶剤の具体例としては、ＵＳ２００８／０１８７８６０Ａの０６３３段落～０６４１段落に記載の現像液が挙げられる。

[0146] 上記の溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤や水と混合し使用してもよい。但し、本発明の効果を十二分に奏するためには、現像液全体としての含水率が１０質量％未満であることが好ましく、実質的に水分を含有しないことがより好ましい。

現像液における有機溶剤（複数混合の場合は合計）の濃度は、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは７０質量％以上、更に好ましくは９０質量％以上である。特に好ましくは、実質的に有機溶剤のみからなる場合である。なお、実質的に有機溶剤のみからなる場合とは、微量の界面活性剤、酸化防止剤、安定剤、消泡剤などを含有する場合を含むものとする。

[0147] 有機系現像液としては、エステル系溶剤（酢酸ブチル、酢酸エチルなど）、ケトン系溶剤（２－ヘプタノン、シクロヘキサノンなど）、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用

いることが好ましく、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、及びアニソールの群から選ばれる１種以上を含有することがより好ましい。

有機系現像液は、エステル系溶剤を含むことがより好ましく、酢酸ブチルを含むことが特に好ましい。

[0148] 有機系現像液は、塩基性化合物を含んでいてもよい。有機系現像液が含み得る塩基性化合物の具体例としては、前述の、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が含みうる塩基性化合物として例示した化合物が挙げられる。

[0149] アルカリ現像液としては、通常、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドに代表される４級アンモニウム塩が用いられるが、これ以外にも無機アルカリ、１級アミン、２級アミン、３級アミン、アルコールアミン、環状アミン等のアルカリ水溶液も使用可能である。

[0150] ・界面活性剤

現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量含有させることができる。

界面活性剤としては、後述する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に用いられる界面活性剤と同様のものを用いることができる。

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

[0151] ・現像方法

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

また、現像を行う工程の後に、他の溶媒に置換しながら、現像を停止する

工程を実施してもよい。

現像時間は未露光部の樹脂が十分に溶解する時間であれば特に制限はなく、通常は１０秒～３００秒であり。好ましくは、２０秒～１２０秒である。

現像液の温度は０℃～５０℃が好ましく、１５℃～３５℃が更に好ましい。

[0152] （５）リンス

本発明のパターン形成方法では、現像工程（４）の後に、リンス液を用いて洗浄する工程（５）を含んでいてもよい。ここで使用するリンス液は、水系リンス液であっても、有機溶剤を含むリンス液であってもよい。

[0153] ・リンス液

現像後に用いるリンス液の蒸気圧（混合溶媒である場合は全体としての蒸気圧）は、２０℃に於いて０．０５ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下が好ましく、０．１ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下が更に好ましく、０．１２ｋＰａ以上、３ｋＰａ以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を０．０５ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下にすることにより、ウェハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウェハ面内の寸法均一性が良化する。

リンス液として有機溶剤を用いる場合、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも１種類の有機溶剤又は水を含有するリンス液を用いることが好ましい。

[0154] より好ましくは、現像の後に、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤又は炭化水素系溶剤から選択される少なくとも１種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。更により好ましくは、現像の後に、アルコール系溶剤又は炭化水素系溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。

特に好ましくは、一価のアルコール及び炭化水素系溶剤の群から選ばれる

少なくとも１種以上を含有するリンス液を用いる。

[0155] ここで、現像後のリンス工程で用いられる１価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状の１価アルコールが挙げられ、具体的には、１－ブタノール、２－ブタノール、３－メチル－１－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、１－ヘキサノール、１－ヘプタノール、１－オクタノール、２－ヘキサノール、２－ヘプタノール、２－オクタノール、３－ヘキサノール、３－ヘプタノール、３－オクタノール、４－オクタノール、３－メチル－３－ペンタノール、シクロペンタノール、２，３－ジメチル－２－ブタノール、３，３－ジメチル－２－ブタノール、２－メチル－２－ペンタノール、２－メチル－３－ペンタノール、３－メチル－２－ペンタノール、３－メチル－３－ペンタノール、４－メチル－２－ペンタノール、４－メチル－３－ペンタノール、シクロヘキサノール、５－メチル－２－ヘキサノール、４－メチル－２－ヘキサノール、４，５－ジメチル－２－ヘキサール、６－メチル－２－ヘプタノール、７－メチル－２－オクタノール、８－メチル－２－ノナール、９－メチル－２－デカノールなどを用いることができ、好ましくは、１－ヘキサノール、２－ヘキサノール、１－ペンタノール、３－メチル－１－ブタノール、３－メチル－２－ペンタノール、３－メチル－３－ペンタノール、４－メチル－２－ペンタノール、４－メチル－３－ペンタノールであり、最も好ましくは、１－ヘキサノール又は４－メチル－２－ペンタノールである。

炭化水素系溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0156] 前記リンス液は、１－ヘキサノール、４－メチル－２－ペンタノール、デカンの群から選ばれる１種以上を含有することがより好ましい。

前記各成分は、複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合し使用してもよい。上記溶剤は水と混合しても良いが、リンス液中の含水率は通常６０質量％以下であり、好ましくは３０質量％以下、更に好ましくは１０質量％以下、最も好ましくは５質量％以下である。含水率を６０質量％以下に

することで、良好なリンス特性を得ることができる。

[0157] リンス液には、界面活性剤を適当量含有させて使用することもできる。

界面活性剤としては、後述する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に用いられる界面活性剤と同様のものを用いることができ、その使用量はリンス液の全量に対して、通常０．００１～５質量％、好ましくは０．００５～２質量％、更に好ましくは０．０１～０．５質量％である。

[0158] ・リンス方法

リンス工程においては、現像を行ったウェハを前記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。

洗浄処理の方法は特に限定されないが、たとえば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつづける方法（回転吐出法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転吐出方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を２０００ｒｐｍ～４０００ｒｐｍの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。

リンス時間には特に制限はないが、通常は１０秒～３００秒であり。好ましくは１０秒～１８０秒であり、最も好ましくは２０秒～１２０秒である。

リンス液の温度は０℃～５０℃が好ましく、１５℃～３５℃が更に好ましい。

[0159] また、現像処理又はリンス処理の後に、パターン上に付着している現像液又はリンス液を超臨界流体により除去する処理を行うことができる。

更に、現像処理又はリンス処理又は超臨界流体による処理の後、パターン中に残存する溶剤を除去するために加熱処理を行うことができる。加熱温度は、良好なレジストパターンが得られる限り特に限定されるものではなく、通常４０℃～１６０℃である。加熱温度は５０℃以上１５０℃以下が好ましく、５０℃以上１１０℃以下が最も好ましい。加熱時間に関しては良好なレ

ジストパターンが得られる限り特に限定されないが、通常１５秒～３００秒であり、好ましくは、１５～１８０秒である。

[0160] ・アルカリ現像

本発明のパターン形成方法は、有機系現像液により現像した後に、更に、アルカリ水溶液を用いて現像を行い、レジストパターンを形成する工程（アルカリ現像工程）を含むことができる。これにより、より微細なパターンを形成することができる。

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

アルカリ現像は、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の前後どちらでも行うことが出来るが、有機溶剤現像工程の前に行うことがより好ましい。

[0161] アルカリ現像に使用しうるアルカリ水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液が挙げられる。

[0162] 更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常０．１～２０質量％である。

アルカリ現像液のｐＨは、通常１０．０～１５．０である。

特に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの２．３８質量％の水溶液が望ましい。

[0163] アルカリ現像時間は特に制限はなく、通常は１０秒～３００秒であり。好ましくは、２０秒～１２０秒である。

アルカリ現像液の温度は０℃～５０℃が好ましく、１５℃～３５℃が更に好ましい。

アルカリ水溶液による現像の後、リンス処理を行うことができる。リンス処理におけるリンス液としては、純水が好ましく、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

[0164] 更に、現像処理又はリンス処理の後、パターン中に残存する水分を除去するために加熱処理を行うこともできる。

また、加熱により、残存している現像液又はリンス液を除去する処理を行うことができる。加熱温度は、良好なレジストパターンが得られる限り特に限定されるものではなく、通常４０℃～１６０℃である。加熱温度は５０℃以上１５０℃以下が好ましく、５０℃以上１１０℃以下が最も好ましい。加熱時間に関しては良好なレジストパターンが得られる限り特に限定されないが、通常１５秒～３００秒であり、好ましくは、１５～１８０秒である。

[0165] 本発明の組成物から形成された膜について、電子線又は極紫外線の照射時に、膜とレンズの間に空気よりも屈折率の高い液体（液浸媒体）を満たして露光（液浸露光）を行ってもよい。これにより解像性を高めることができる。用いる液浸媒体としては空気よりも屈折率の高い液体であればいずれのものでも用いることができるが好ましくは純水である。

[0166] また、液浸液の屈折率を高めることにより、リソグラフィー性能を高めることが可能である。このような観点から、屈折率を高めるような添加剤を水に加えたり、水の代わりに重水（D_2O）を用いてもよい。

[0167] 本発明の組成物による膜と液浸液との間には、膜を直接、液浸液に接触させないために、液浸液難溶性膜（以下、「トップコート」ともいう）を設け

てもよい。トップコートに必要な機能としては、組成物膜上層部への塗布適正、液浸液難溶性である。トップコートは、組成物膜と混合せず、さらに組成物膜上層に均一に塗布できることが好ましい。

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

[0168] トップコートを剥離する際は、現像液を使用してもよいし、別途剥離剤を使用してもよい。剥離剤としては、膜への浸透が小さい溶剤が好ましい。剥離工程が膜の現像処理工程と同時にできるという点では、有機溶媒を含んだ現像液で剥離できることが好ましい。

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

[0169] トップコートは、膜と混合せず、さらに液浸液とも混合しないことが好ましい。この観点から、液浸液が水の場合には、トップコートに使用される溶剤は、本発明の組成物に使用される溶媒に難溶で、かつ非水溶性の媒体であることが好ましい。さらに、液浸液が有機溶剤である場合には、トップコートは水溶性であっても非水溶性であってもよい。

[0170] また、本発明は、上記した本発明のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法、及び、この製造方法により製造された電子デバイスにも関する。

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

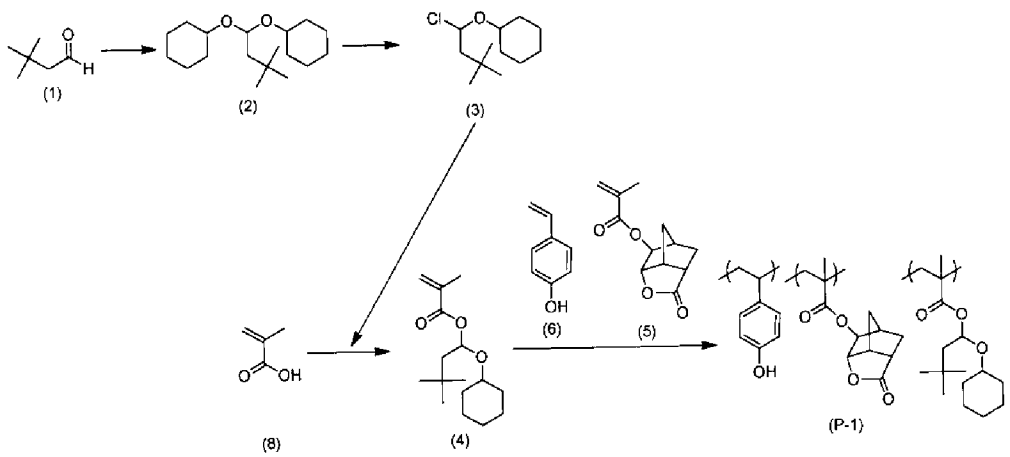
実施例

[0171] 以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

〔合成例１：樹脂（Ｐ－１）の合成〕

下記スキームに従って、樹脂（Ｐ－１）を合成した。

[化29]



[0172] ２０．００ｇの化合物（１）を１１３．３３ｇのｎ－ヘキサンに溶解させ、４２．００ｇのシクロヘキサノール、２０．００ｇの無水硫酸マグネシウム、２．３２ｇの１０－カンファースルホン酸を加えて、室温（２５℃）で７．５時間攪拌した。５．０５ｇのトリエチルアミンを加えて、１０分間攪拌した後、ろ過して固体を取り除いた。４００ｇの酢酸エチルを加えて、有機相を２００ｇのイオン交換水で５回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して、化合物（２）含有溶液を４４．８６ｇ得た。

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

[0173] ３．５７ｇの化合物（８）を２６．１８ｇの脱水テトラヒドロフランに溶解させ、３．５７ｇの無水硫酸マグネシウム、２９．３７ｇのトリエチルアミンを加えて、窒素雰囲気下で攪拌した。０℃に冷却し、２７．５４ｇの化合物（３）含有溶液を滴下し、室温で３．５時間攪拌した後、ろ過して固体

を取り除いた。４００ｇの酢酸エチルを加えて、有機相を１５０ｇのイオン交換水で５回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィーで単離精製し、８．６５ｇの化合物（４）を得た。

[0174] ２．５２ｇの化合物（６）のシクロヘキサノン溶液（５０．００質量％）と、０．７８ｇの化合物（５）と、５．６４ｇの化合物（４）と、０．３２ｇの重合開始剤Ｖ－６０１（和光純薬工業（株）製）とを、２７．０１ｇのシクロヘキサノンに溶解させた。反応容器中に１５．２２ｇのシクロヘキサノンを入れ、窒素ガス雰囲気下、８５℃の系中に４時間かけて滴下した。反応溶液を２時間に亘って加熱撹拌した後、これを室温まで放冷した。

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

[0175] 〔パターン形成；極紫外線（ＥＵＶ）露光〕

（１）感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の塗液調製及び塗設

下記表２に示した組成を有する固形分濃度２．５質量％の塗液組成物（実施例１～８及び比較例１～３）を、それぞれ０．０５μｍ孔径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（レジスト組成物）溶液を得た。

この感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を、予めヘキサメチルジシラザン（ＨＭＤＳ）処理を施した６インチＳｉウェハ上に東京エレクトロン製スピンコーターＭａｒｋ８を用いて塗布し、１００℃、６０秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚５０ｎｍのレジスト膜を得た。

続いて、同様のスピンコートにて、上層膜を形成した。

[0176] （２）ＥＵＶ露光及び現像

上記（１）で得られたレジスト膜の塗布されたウェハを、ＥＵＶ露光装置（Ｅｘｉｔｅｃｈ社製 Ｍｉｃｒｏ Ｅｘｐｏｓｕｒｅ Ｔｏｏｌ、ＮＡ０

．３、Ｘ－ｄｉｐｏｌｅ、アウターシグマ０．６８、インナーシグマ０．３６）を用い、露光マスク（ライン／スペース＝４／１）を使用して、パターン露光を行った。照射後、ホットプレート上で、１１０℃で６０秒間加熱した後、表２に記載の有機系現像液をパドルして３０秒間現像し、表２に記載のリンス液を用いてリンスした後、４０００ｒｐｍの回転数で３０秒間ウェハを回転させた後、９０℃で６０秒間ベークを行なうことにより、ライン／スペース＝４：１の孤立スペースのレジストパターンを得た。

[0177] （３）レジストパターンの評価

走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製Ｓ－９３８０ＩＩ）を用いて、得られたレジストパターンを下記の方法で、ラインウィズスラフネス、解像性及びトップラフネスについて評価した。

[0178] （３－１）ラインウィズスラフネス

線幅４０ｎｍのライン／スペース＝１：１のパターンを解像する時の照射エネルギーを感度（Ｅｏｐ）とした。この値が小さいほど性能が良好であることを示す。

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

[0179] （３－２）孤立スペースにおける解像性

前記Ｅｏｐにおける孤立スペース（ライン／スペース＝４：１）の限界解像力（ラインとスペースが分離解像する最小のスペース幅）を求めた。そして、この値を「解像性（ｎｍ）」とした。この値が小さいほど性能が良好であることを示す。

[0180] （３－３）トップラフネス

得られたレジストパターンの断面ＳＥＭ写真を取得し、（パターン側壁で

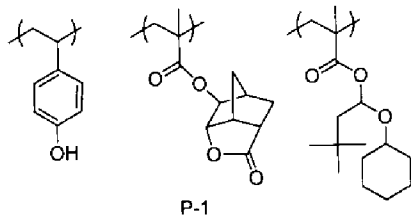
は無く）パターントップ表面の凹凸を目視にて観察した。表面の凹凸が小さい場合をＡ、大きい場合をＢとして評価した。

[0181] 以下に、実施例および比較例で使用した各成分について記載する。

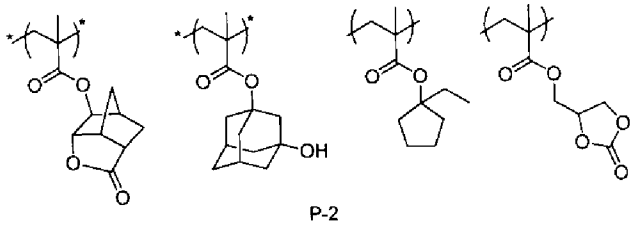
〔樹脂（Ａ）〕

上述した樹脂（Ｐ－１）と同様に、下記樹脂（Ｐ－２）～（Ｐ－６）を製造して、使用した。以下に、樹脂（Ｐ－１）～（Ｐ－６）の構造および各樹脂の組成（表１）を示す（各樹脂における各繰り返し単位の位置関係と、表１における組成比の数字の位置関係は対応する。）。表１において、Ｍｗは重量平均分子量を示し、Ｍｗ／Ｍｎは分散度を示す。

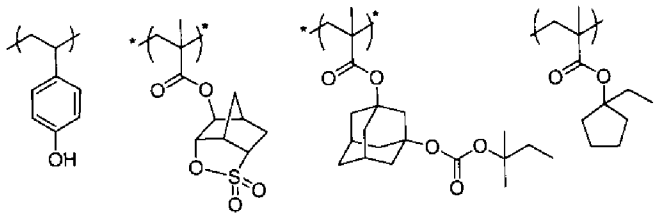
[化30-1]



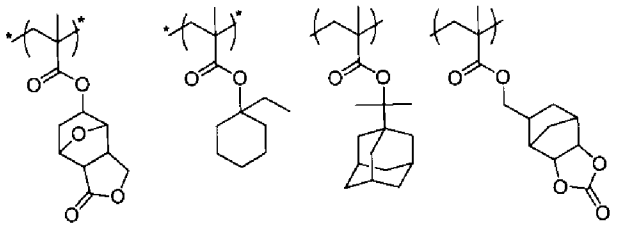
P-1



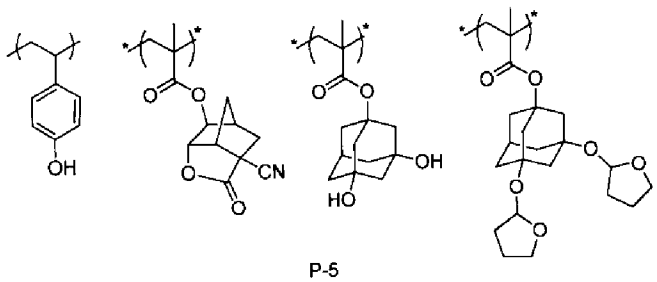
P-2



P-3

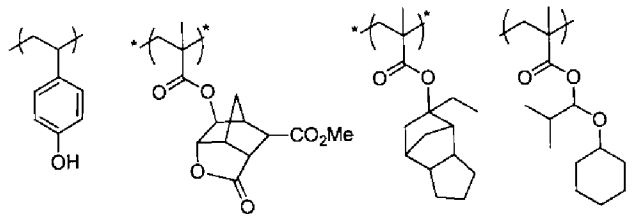


P-4



P-5

[化30-2]



P-6

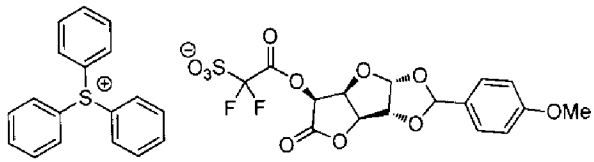
[表1]

樹脂	Mw	Mw/Mn	組成比			
P-1	11000	1.42	30	10	60	
P-2	10500	1.60	35	10	45	10
P-3	7200	1.55	35	15	20	30
P-4	11500	1.71	30	40	10	20
P-5	7100	1.56	40	10	5	45
P-6	11000	1.77	40	10	20	30

[0182] 〔酸発生剤（Ｂ）〕

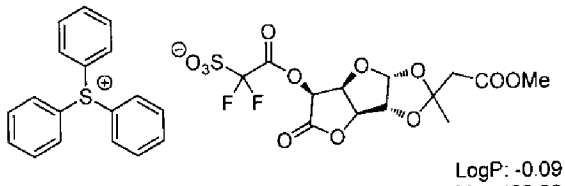
酸発生剤としては、下記化合物から１つ以上を適宜選択して用いた。以下において、ＬｏｇＰの値は、その酸発生剤から発生する酸のＬｏｇＰ値を意味し、Ｍｗの値は、その酸発生剤から発生する酸の分子量を意味する。

[化31-1]



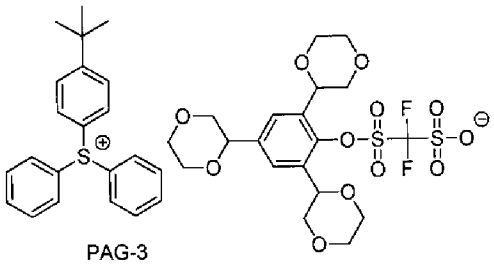
PAG-1

LogP: 1.33
Mw: 452.34



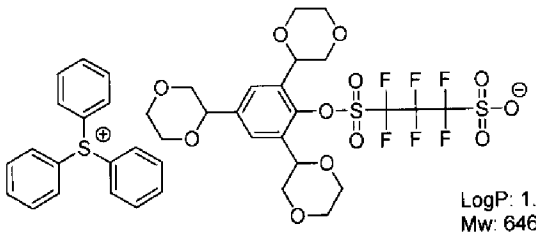
PAG-2

LogP: -0.09
Mw: 432.30



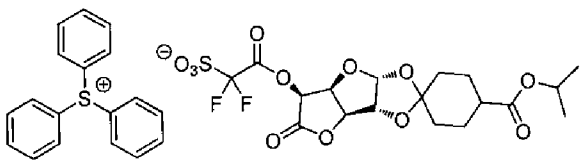
PAG-3

LogP: 0.53
Mw: 546.51



PAG-4

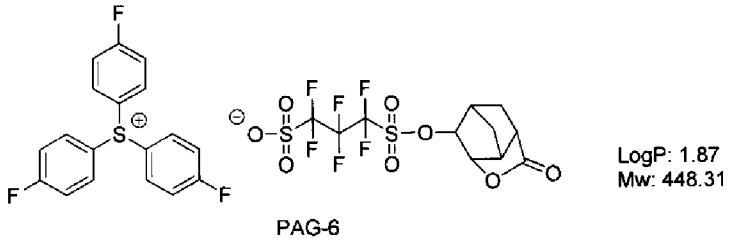
LogP: 1.46
Mw: 646.53



PAG-5

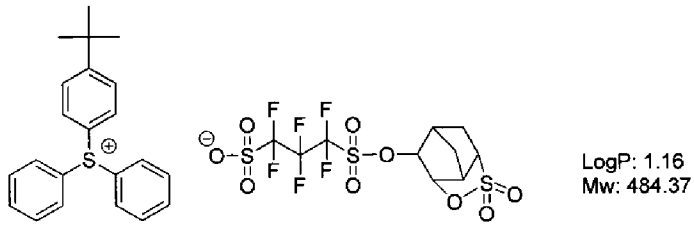
LogP: 1.31
Mw: 500.42

[化31-2]



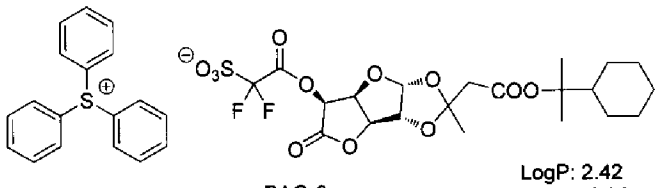
PAG-6

LogP: 1.87
Mw: 448.31



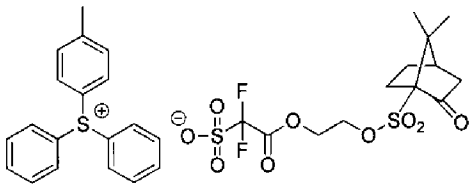
PAG-7

LogP: 1.16
Mw: 484.37



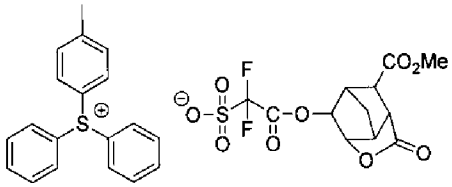
PAG-8

LogP: 2.42
Mw: 542.50



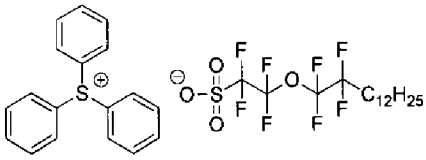
RP-1

LogP: 1.02
Mw: 420.40



RP-2

LogP: 0.02
Mw: 370.28



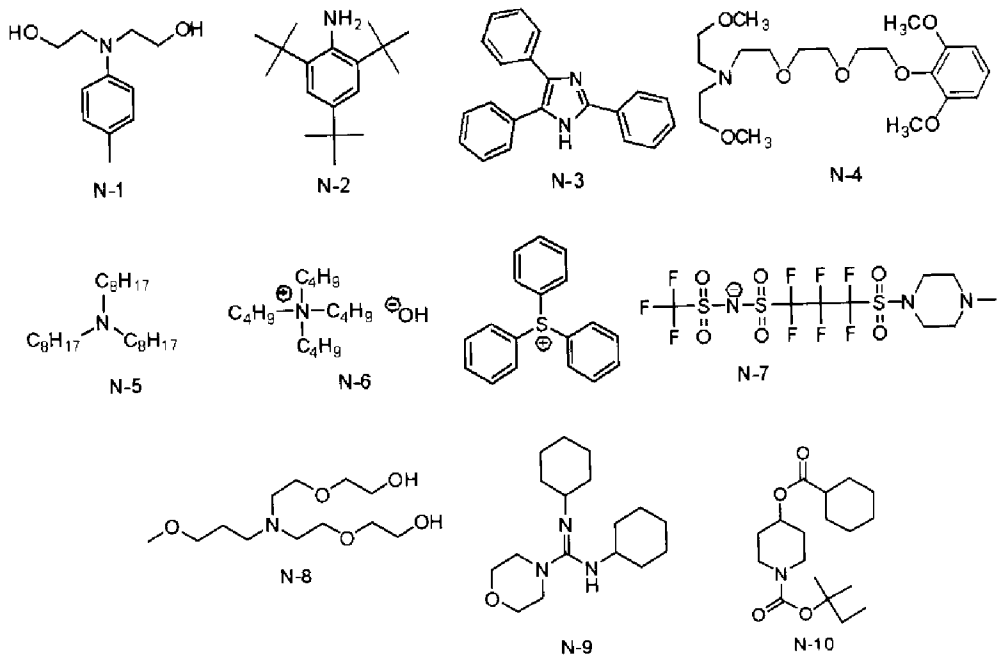
RP-3

LogP: 7.82
Mw: 466.43

[0183] 〔塩基性化合物〕

塩基性化合物としては、下記化合物Ｎ－１～Ｎ－１０の何れかを、単独で又は組み合わせて用いた。

[化32]



[0184] なお、上記化合物Ｎ－７は、特開２００６－３３００９８号公報の［０３５４］の記載に基づいて合成した。

[0185] 〔界面活性剤〕

界面活性剤としては、下記Ｗ－１～Ｗ－４を用いた。

[0186] Ｗ－１： メガファックＦ１７６（ＤＩＣ（株）製）（フッ素系）

Ｗ－２： メガファックＲ０８（ＤＩＣ（株）製）（フッ素及びシリコン系）

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

Ｗ－４： ＰＦ６３２０（ＯＭＮＯＶＡ（株）製）（フッ素系）

〔溶剤〕

溶剤としては、以下のものを用いた。

[0187] Ｓ１：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ

）

Ｓ２：プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）

Ｓ３：乳酸エチル

Ｓ４：シクロヘキサノン

Ｓ５：γ－ブチロラクトン

〔現像液〕

現像液としては、以下のものを用いた。

ＳＧ－３：酢酸ブチル

〔リンス液〕

リンス液として、以下のものを用いた。

[0188] ＳＲ－１：４－メチル－２－ペンタノール

ＳＲ－２：１－ヘキサノール

ＳＲ－３：メチルイソブチルカルビノール

本発明のレジスト組成物の評価結果を以下の表２に示す。

[表2-1]

	樹脂（A）			酸発生剤（B）			塩基性化合物				界面活性剤		溶剤					
	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	溶剤1	質量部	溶剤2	質量部	溶剤3	質量部
実施例1	P-1	77.99		PAG-1	20.0		N-6	2.00			W-1	0.01	S1	2340	S2	1170	S4	390
実施例2	P-1	77.99		PAG-2	20.0		N-6	2.00			W-1	0.01	S1	2340	S2	1170	S4	390
実施例3	P-2	64.69		PAG-8	15.0	PAG-2	18.0	N-1	1.50	N-3	0.80	W-2	0.01	S1	1800	S3	1100	S4	1000
実施例4	P-3	66.23		PAG-3	15.0	PAG-4	16.5	N-6	1.50	N-2	0.75	W-4	0.02	S1	2100	S3	800	S4	1000
実施例5	P-4	65.70		PAG-6	19.0	PAG-1	12.0	N-7	3.00	N-4	0.30			S1	2700	S3	1000	S5	200
実施例6	P-5	66.15		PAG-4	19.0	PAG-6	12.0	N-10	2.50	N-5	0.30	W-4	0.05	S1	2700	S3	1000	S5	200
実施例7	P-6	66.00		PAG-5	18.0	PAG-8	14.0	N-9	1.00	N-8	1.00			S1	2400	S2	1200	S5	300
実施例8	P-1	34.08	P-2	30.0	PAG-7	20.0	PAG-2	13.5	N-7	2.00	N-6	0.40	W-3	0.02	S1	2400	S2	1200	S5	300
比較例1	P-1	77.99			RP-1	20.0			N-6	2.00			W-1	0.01	S1	2340	S2	1170	S4	390
比較例2	P-1	77.99			RP-2	20.0			N-6	2.00			W-1	0.01	S1	2340	S2	1170	S4	390
比較例3	P-1	77.99			RP-3	20.0			N-6	2.00			W-1	0.01	S1	2340	S2	1170	S4	390

[表2-2]

表2（つづき）

	現像液	リンス液	性能評価結果		
			LWR (nm)	解像性 (nm)	トップラフネス
実施例1	SG-3		3.4	28	A
実施例2	SG-3		3.3	29	A
実施例3	SG-3		3.0	28	A
実施例4	SG-3	SR-3	2.8	26	A
実施例5	SG-3		3.2	29	A
実施例6	SG-3		2.8	27	A
実施例7	SG-3	SR-1	2.8	27	A
実施例8	SG-3	SR-2	3.0	29	A
比較例1	SG-3		4.7	35	B
比較例2	SG-3		4.5	36	B
比較例3	SG-3		5.2	33	B

[0189] 上記表２より、本発明のパターン形成方法によると、ＬＷＲ、解像性及びトップラフネスに優れたパターンを得られることが分かる。なお、露光源として電子線を使用した場合にも、ＥＵＶ露光の場合と同様の結果が得られた。

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）酸分解性繰り返し単位を含有し、酸の作用により極性が変化する樹脂と、

（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と

を含有し、前記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）から発生する酸のＬｏｇＰ値が３．０以下であり、且つ前記酸の分子量が４３０以上である感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項2] 前記樹脂（Ａ）が、更に、極性基を有する繰り返し単位を含む、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。

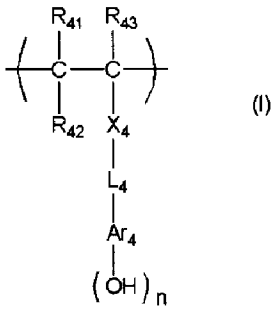
[請求項3] 前記極性基が、ヒドロキシル基、シアノ基、ラクトン基、カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、スルホンアミド基、アンモニウム基、スルホニウム基及びこれらの２つ以上を組み合わせてなる基より選択される、請求項２に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項4] 前記樹脂（Ａ）が、更に、酸性基を有する繰り返し単位を含む、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5] 前記酸性基が、フェノール性ヒドロキシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、フッ素化アルコール基、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、又は、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基である、請求項４に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項6] 前記樹脂（Ａ）は、下記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位を含む請求項１に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物：

[化1]



(I)

式中、

R_{41}、R_{42}及びR_{43}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、R_{42}はAr_4と結合して環を形成していてもよく、その場合のR_{42}は単結合又はアルキレン基を表し；

X_4は、単結合、－ＣＯＯ－、又は－ＣＯＮR_{64}－を表し、R_{64}は、水素原子又はアルキル基を表し；

L_4は、単結合又はアルキレン基を表し；

Ar_4は、（ｎ＋１）価の芳香環基を表し、R_{42}と結合して環を形成する場合には（ｎ＋２）価の芳香環基を表し；

ｎは、１～４の整数を表す。

[請求項7] 前記樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対する前記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位の含有量が４モル％以下である、請求項６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8] 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を含む感活性光線性又は感放射線性膜。

[請求項9] 請求項１に記載の組成物を含む膜を形成することと、該膜に活性光線又は放射線を照射することと、前記活性光線又は放射線を照射した膜を現像することとを含むパターン形成方法。

[請求項10] 前記活性光線又は放射線の照射は、電子線または極紫外線を用いて

行われる請求項９に記載のパターン形成方法。

[請求項11] 前記現像は、有機溶剤を含む現像液を用いて行われる請求項９に記載のパターン形成方法。

[請求項12] 半導体微細回路作成用である、請求項９に記載のパターン形成方法。

[請求項13] 請求項９に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

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

補正された請求の範囲
[2014年6月19日(19.06.2014)国際事務局受理]

[請求項１] （Ａ）酸分解性繰り返し単位を含有し、酸の作用により極性が変化する樹脂と、

（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と

を含有し、前記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）から発生する酸のＬｏｇＰ値が３．０以下であり、且つ前記酸の分子量が４３０以上である感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項２] 前記樹脂（Ａ）が、更に、極性基を有する繰り返し単位を含む、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。

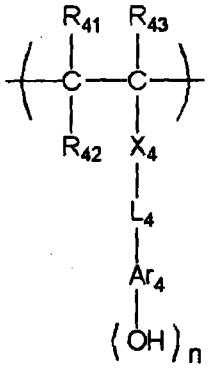
[請求項３] 前記極性基が、ヒドロキシル基、シアノ基、ラクトン基、カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、スルホンアミド基、アンモニウム基、スルホニウム基及びこれらの２つ以上を組み合わせてなる基より選択される、請求項２に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項４] 前記樹脂（Ａ）が、更に、酸性基を有する繰り返し単位を含む、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５] 前記酸性基が、フェノール性ヒドロキシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、フッ素化アルコール基、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、又は、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基である、請求項４に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項６] 前記樹脂（Ａ）は、下記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位を含む請求項１に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物：

[化１]



(I)

式中、

R_{41}、R_{42}及びR_{43}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、R_{42}はAr_4と結合して環を形成していてもよく、その場合のR_{42}は単結合又はアルキレン基を表し；

X_4は、単結合、－ＣＯＯ－、又は－ＣＯＮＲ$_{64}$－を表し、R_{64}は、水素原子又はアルキル基を表し；

L_4は、単結合又はアルキレン基を表し；

Ar_4は、（ｎ＋１）価の芳香環基を表し、R_{42}と結合して環を形成する場合には（ｎ＋２）価の芳香環基を表し；

ｎは、１～４の整数を表す。

[請求項７] 前記樹脂（Ａ）の全繰り返し単位に対する前記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位の含有量が４モル％以下である、請求項６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８]（追加） 前記化合物（Ｂ）から発生する酸のＬｏｇＰ値が－２．０～１．５である、請求項１に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項９]（補正後） 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を含む感活性光線性又は感放射線性膜。

[請求項１０]（補正後） 請求項１に記載の組成物を含む膜を形成することと、該膜に活性光線又は放射線を照射することと、前記活性光線又は放射線を照射した膜を現像することとを含むパターン形成方法。

[請求項１１]（補正後） 前記活性光線又は放射線の照射は、電子線または極紫外線を用いて行われる請求項１０に記載のパターン形成方法。

[請求項１２]（補正後） 前記現像は、有機溶剤を含む現像液を用いて行われる請求項１０に記載のパターン形成方法。

[請求項１３]（補正後） 半導体微細回路作成用である、請求項１０に記載のパターン形成方法。

[請求項１４]（補正後） 請求項１０に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

[請求項１５]（補正後） 請求項１４に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/053433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/004(2006.01)i, *G03F7/038*(2006.01)i, *G03F7/039*(2006.01)i, *H01L21/027*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/004, G03F7/038, G03F7/039, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/153110 A1 (Fujifilm Corp.), 18 December 2008 (18.12.2008), claims; paragraphs [0238] to [0242], [0375] to [0413] (examples 25, 26) & JP 2011-170381 A & JP 4783853 B & US 2010/0190106 A1 & EP 2157477 A1 & KR 10-2013-0070649 A & KR 10-2010-0017783 A	1-3,7-14
X	JP 2012-3249 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 05 January 2012 (05.01.2012), claims; paragraphs [0263] to [0584] (examples 78 to 83) & US 2011/0287362 A1 & KR 10-2011-0127601 A	1-5,7-10, 12-14

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 April, 2014 (11.04.14)	22 April, 2014 (22.04.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/053433

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/33145 A1 (JSR Corp.), 15 March 2012 (15.03.2012), claims; paragraphs [0278] to [0308] (examples 1 to 13) & US 2013/0183624 A1 & TW 201211081 A	1-10,12-14
X	WO 2012/53527 A1 (JSR Corp.), 26 April 2012 (26.04.2012), claims; paragraphs [0158] to [0185] (example 14) & US 2013/0230804 A1 & TW 201202842 A & TW 201229662 A	1-3,7-14
X	JP 2012-153680 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 16 August 2012 (16.08.2012), claims; paragraphs [0129] to [0145] (examples 1 to 3) (Family: none)	1-6,8-10, 12-14
X	US 2013/0017492 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.), 17 January 2013 (17.01.2013), claims; paragraphs [0182] to [0240] (Resists 5, 11, 13, 16 to 19) & JP 2013-37351 A & KR 10-2013-0009695 A & TW 201312278 A	1-3,7-14
P,X	JP 2013-126968 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 June 2013 (27.06.2013), claims; paragraphs [0150] to [0175] (examples 5 to 12) (Family: none)	1-6,8-10, 12-14
P,X	JP 2013-136559 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 11 July 2013 (11.07.2013), claims; paragraphs [0145] to [0163] (examples 4 to 9; comparative example 1) (Family: none)	1-6,8-10, 12-14
P,X	JP 2014-29507 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 13 February 2014 (13.02.2014), claims; paragraphs [0236] to [0319] (compositions 1 to 2, 4, 6 to 7, 12 to 14, 19 to 20) (Family: none)	1-3,7-9, 11-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５３４３３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

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

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2008/153110 A1 (富士フイルム株式会社) 2008.12.18, [特許請求の範囲], [0238]-[0242], [0375]-[0413] (実施例 25, 26) & JP 2011-170381 A & JP 4783853 B & US 2010/0190106 A1 & EP 2157477 A1 & KR 10-2013-0070649 A & KR 10-2010-0017783 A	1-3, 7-14
X	JP 2012-3249 A (東京応化工業株式会社) 2012.01.05, [特許請求の範囲], [0263]-[0584] (実施例 78-83) & US 2011/0287362 A1 & KR 10-2011-0127601 A	1-5, 7-10, 12-14

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

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１１．０４．２０１４	２２．０４．２０１４

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

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　３７０９
中村　博之
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2012/33145 A1 (ＪＳＲ株式会社) 2012.03.15, [特許請求の範囲], [0278]-[0308] (実施例 1-13) & US 2013/0183624 A1 & TW 201211081 A	1-10, 12-14
X	WO 2012/53527 A1 (ＪＳＲ株式会社) 2012.04.26, [特許請求の範囲], [0158]-[0185] (実施例 14) & US 2013/0230804 A1 & TW 201202842 A & TW 201229662 A	1-3, 7-14
X	JP 2012-153680 A (住友化学株式会社) 2012.08.16, [特許請求の範囲], [0129]-[0145] (実施例 1-3) (ファミリーなし)	1-6, 8-10, 12-14
X	US 2013/0017492 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 2013.01.17, claims, [0182]-[0240] (Resist 5, 11, 13, 16-19) & JP 2013-37351 A & KR 10-2013-0009695 A & TW 201312278 A	1-3, 7-14
P, X	JP 2013-126968 A (住友化学株式会社) 2013.06.27, [特許請求の範囲], [0150]-[0175] (実施例 5-12) (ファミリーなし)	1-6, 8-10, 12-14
P, X	JP 2013-136559 A (住友化学株式会社) 2013.07.11, [特許請求の範囲], [0145]-[0163] (実施例 4-9, 比較例 1) (ファミリーなし)	1-6, 8-10, 12-14
P, X	JP 2014-29507 A (住友化学株式会社) 2014.02.13, [特許請求の範囲], [0236]-[0319] (組成物 1-2, 4, 6-7, 12-14, 19-20) (ファミリーなし)	1-3, 7-9, 11-14