

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 9 月 18 日(18.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/141827 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/038 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
C08F 220/12 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053795
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 18 日(18.02.2014)
- (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 2013-052275 2013 年 3 月 14 日(14.03.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山口 修平(YAMAGUCHI Shuhei); 〒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). 伊藤 純一(ITO Junichi); 〒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). 高橋 秀知(TAKAHASHI Hidenori); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 高松 猛, 外(TAKAMATSU Takeshi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号

虎ノ門イーストビルディング 9 階 航栄特許事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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

(54) 発明の名称: パターン形成方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイス

(57) Abstract: Provided is a pattern forming method which comprises: (i) a step for forming a film using an active light-sensitive or radiation-sensitive resin composition that contains (A) a resin having a repeating unit (p) which has a structure wherein a polar group is protected by a leaving group that is decomposed and separated by the action of an acid and (B) a compound which generates an acid when irradiated with active light or radiation; (ii) a step for exposing the film; and (iii) a step for forming a negative pattern by developing the exposed film with use of a developer liquid that contains an organic solvent. In this pattern forming method, the repeating unit (p) contains a repeating unit (p1) which has a structure wherein a hydrogen atom in a carboxyl group is substituted by a leaving group that is decomposed and separated by the action of an acid, and the leaving group in the repeating unit (p1) has a polar group and a quaternary carbon atom that is directly bonded to a -COO- group in the carboxyl group. This pattern forming method has excellent roughness properties such as line width roughness, excellent uniformity of local pattern dimensions and excellent exposure latitude and is capable of suppressing decrease in the film thickness, namely film thinning of a patterned portion that is formed by development. Also provided are: an active light-sensitive or radiation-sensitive resin composition which is used in the pattern forming method; a method for manufacturing an electronic device, which uses the pattern forming method; and an electronic device.

(57) 要約: (ア) (A) 極性基が酸の作用により分解し脱離する脱離基で保護された構造を有する繰返し単位 (p) を有する樹脂と、(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する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって膜を形成する工程、(イ) 該膜を露光する工程、及び(ウ) 該露光された膜を、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を有するパターン形成方法であって、前記繰返し単位 (p) が、カルボキシル基における水素原子が酸の作用により分解し脱離する脱離基に置き換えられた構造を有する繰返し単位 (p1) を含有し、かつ、前記繰返し単位 (p1) における前記脱離基が、前記カルボキシル基における -COO- 基に直接的に結合する第 4 級炭素原子と、極性基と、を有する基である、パターン形成方法により、ラインウィズスラフネス等のラフネス性能、局所的なパターン寸法の均一性、及び、露光ラチチュードに優れ、現像により形成されるパターン部の膜厚低下、いわゆる膜ベリを抑制できるパターン形成方法、これに用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスを提供する。

WO 2014/141827 A1

明 細 書

発明の名称：

パターン形成方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイス

技術分野

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

背景技術

[0002] ＫｒＦエキシマレーザー（２４８ｎｍ）用レジスト以降、光吸収による感度低下を補うべく、化学増幅を利用したパターン形成方法が用いられている。例えば、ポジ型の化学増幅法では、まず、露光部に含まれる光酸発生剤が、光照射により分解して酸を発生する。そして、露光後のベーク（ＰＥＢ：Ｐｏｓｔ Ｅｘｐｏｓｕｒｅ Ｂａｋｅ）過程等において、発生した酸の触媒作用により、感光性組成物に含まれるアルカリ不溶性の基をアルカリ可溶性の基に変化させる。その後、例えばアルカリ溶液を用いて、現像を行う。これにより、露光部を除去して、所望のパターンを得る。

上記方法において、アルカリ現像液としては、種々のものが提案されている。例えば、このアルカリ現像液として、２．３８質量％ＴＭＡＨ（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）の水系アルカリ現像液が汎用的に

用いられている。

上記ポジ型の化学増幅法において解像性、ドライエッチング耐性向上、パターン形成性能の向上等の観点から、ポリマー主鎖に対してスペーサーとしての多環式炭化水素基を介して酸により分解される基を設けることが試みられている（例えば、特許文献 1 ～ 5）。

また、ポジ型の化学増幅法において、膨潤、パターン形状、LWR の観点から、環状エーテル構造を持つ特定の 3 級エステルユニットを含有する酸分解性樹脂を用いる方法が知られている（特許文献 6、7、8）。

[0003] 半導体素子の微細化のために、露光光源の短波長化及び投影レンズの高開口数（高 NA）化が進み、現在では、193 nm の波長を有する ArF エキシマレーザーを光源とする露光機が開発されている。解像力を更に高める技術として、投影レンズと試料との間に高屈折率の液体（以下、「液浸液」ともいう）を満たす方法（即ち、液浸法）が提唱されている。また、更に短い波長（13.5 nm）の紫外光で露光を行なう EUV リソグラフィも提唱されている。

[0004] しかしながら、総合的に優れた性能を有したパターンを形成するために必要なレジスト組成物、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は、極めて困難であるのが実情である。

[0005] 近年では、有機溶剤を含んだ現像液を用いたパターン形成方法も開発されている（例えば、特許文献 9 及び 10 参照）。例えば、特許文献 9 及び 10 には、基板上に、活性光線又は放射線の照射により、アルカリ現像液に対する溶解度が増大し、有機溶剤現像液に対する溶解度が減少するレジスト組成物を塗布する工程、露光工程、及び有機溶剤現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法が開示されている。この方法によると、高精度な微細パターンを安定的に形成することが可能となる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献 1：日本国特許 3390702 号公報

特許文献2：日本国特開2008-58538号公報

特許文献3：日本国特開2010-254639号公報

特許文献4：日本国特開2010-256873号公報

特許文献5：日本国特開2000-122295号公報

特許文献6：国際公開第2007/094473号パンフレット

特許文献7：日本国特開2010-102033号公報

特許文献8：日本国特開2012-181272号公報

特許文献9：日本国特開2008-292975号公報

特許文献10：日本国特開2010-197619号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記のパターン形成方法においては、ラフネス性能、局所的なパターン寸法の均一性、露光ラチチュード、現像時の膜ベリ抑制について、更なる改善が求められている。

[0008] 本発明の目的は、ラインウィズスラフネス等のラフネス性能、局所的なパターン寸法の均一性、及び、露光ラチチュードに優れ、現像により形成されるパターン部の膜厚低下、いわゆる膜ベリを抑制できるパターン形成方法、これに用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記課題が解決される。

[0010] [1]

(ア) (A) 極性基が酸の作用により分解し脱離する脱離基で保護された構造を有する繰り返し単位 (p) を有する樹脂と、(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する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって膜を形成する工程、(イ) 該膜を露光する工程、及び(

ウ) 該露光された膜を、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を有するパターン形成方法であって、

前記繰り返し単位 (p) が、カルボキシル基における水素原子が酸の作用により分解し脱離する脱離基に置き換えられた構造を有する繰り返し単位 (p 1) を含有し、かつ、前記繰り返し単位 (p 1) における前記脱離基が、前記カルボキシル基における $-COO-$ 基に直接的に結合する第 4 級炭素原子と、極性基と、を有する基である、パターン形成方法。

[2]

酸の作用により前記繰り返し単位 (p 1) から生じる脱離物の分子量が 250 以下である、上記 [1] に記載のパターン形成方法。

[3]

前記繰り返し単位 (p) の含有量が、前記樹脂 (A) の全繰り返し単位に対して 55 モル%以上である、上記 [1] 又は [2] に記載のパターン形成方法。

[4]

前記繰り返し単位 (p) の含有量が、前記樹脂 (A) の全繰り返し単位に対して 80 モル%以上である、上記 [1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

[5]

前記脱離基が有する極性基が、水酸基、ケト基、シアノ基、スルホキシド基、スルホニル基、スルホンアミド基、ニトロ基、アミド基、ウレタン基、カーボネート基、カルボン酸基、エーテル基、チオエーテル基、ラクトン環、サルトン環、又は、これらの複数を組み合わせてなる基である、上記 [1] ~ [4] のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

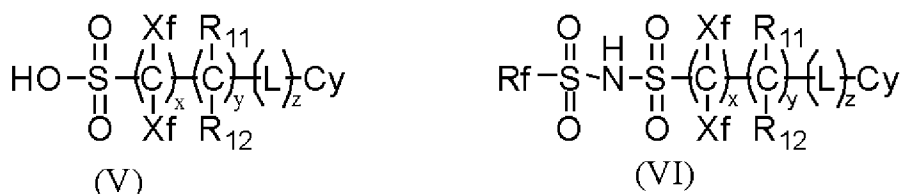
[6]

前記樹脂 (A) の重量平均分子量が、15,000 以上である、上記 [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

[7]

前記化合物（B）が、活性光線又は放射線の照射により下記一般式（V）又は（VI）で表される有機酸を発生する化合物である、上記〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

[化1]



上記一般式中、

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

L は、各々独立に、2価の連結基を表す。

R₁₁及びR₁₂は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表す。

C y は、環状の有機基を表す。

R f は、フッ素原子を含んだ基である。

x は、1～20の整数を表す。

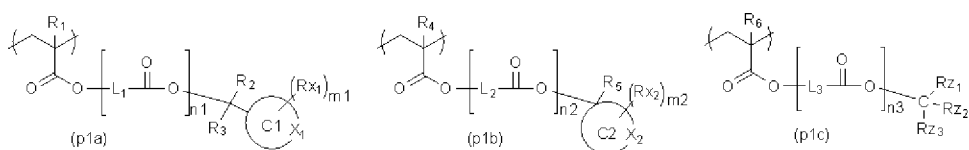
y は、0～10の整数を表す。

z は、0～10の整数を表す。

[8]

前記樹脂（A）が、前記繰り返し単位（p1）として、下記一般式（p1a）、（p1b）又は（p1c）で表される繰り返し単位を有する樹脂である、上記〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

[化2]



式（p1a）中、R₁は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルキルオキシカルボニル基を表す。R₂及びR₃は、それぞれ独立

して、アルキル基、又は、シクロアルキル基を表す。 L_1 は、一部の炭素原子がエーテル基に置き換えられていても良いアルキレン基を表し、 C_1 は、環状炭化水素基を表し、 X_1 は、該環状炭化水素基中の単結合、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、アミド基、スルホンアミド基、又は、ケト基を表す。

R_{x_1} は、前記繰り返し単位 (p_1) における前記脱離基が有する極性基として、水酸基、ケト基、シアノ基、スルホキシド基、スルホニル基、スルホンアミド基、ニトロ基、アミド基、ウレタン基、カーボネート基、カルボン酸基、エーテル基、チオエーテル基又はこれらの複数を組み合わせてなる基を有する1価の基を表す。

n_1 は0～3の整数を表す。

m_1 は0～3の整数を表す。ただし、 m_1 が0の場合、 X_1 は、前記繰り返し単位 (p_1) における前記脱離基が有する極性基として、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、アミド基、スルホンアミド基、又は、ケト基を表す。

式 ($p_1 b$) 中、 R_4 は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルキルオキシカルボニル基を表す。 R_5 は、アルキル基、又は、シクロアルキル基を表す。 L_2 は、一部の炭素原子がエーテル基に置き換えられていても良いアルキレン基を表し、 C_2 は、環状炭化水素基を表し、 X_2 は、該環状炭化水素基中の単結合、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、又は、ケト基を表す。

R_{x_2} は、前記繰り返し単位 (p_1) における前記脱離基が有する極性基として、水酸基、ケト基、シアノ基、スルホキシド基、スルホニル基、スルホンアミド基、ニトロ基、アミド基、ウレタン基、カーボネート基、カルボン酸基、エーテル基、チオエーテル基又はこれらの複数を組み合わせてなる基を有する1価の基を表す。

n_2 は0～3の整数を表す。

m_2 は0～3の整数を表す。ただし、 m_2 が0の場合、 X_2 は、前記繰り返し返

し単位（p 1）における前記脱離基が有する極性基として、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、アミド基、スルホンアミド基、又は、ケト基を表す。

式（p 1 c）中、 R_6 は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルキルオキシカルボニル基を表す。 R_5 は、アルキル基、又は、シクロアルキル基を表す。 L_3 は、一部の炭素原子がエーテル基に置き換えられていても良いアルキレン基を表し、 $R_{z1} \sim R_{z3}$ は、それぞれ独立して、アルキル基を表す。

ただし、 $R_{z1} \sim R_{z3}$ の少なくとも1つは、前記繰り返し単位（p 1）における前記脱離基が有する極性基として、水酸基、ケト基、シアノ基、スルホキシド基、スルホニル基、スルホンアミド基、ニトロ基、アミド基、ウレタン基、カーボネート基、カルボン酸基、エーテル基、又は、チオエーテル基を有する。

n_3 は0～3の整数を表す。

〔9〕

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、（N'）塩基性官能基又はアンモニウム基と、活性光線又は放射線の照射により酸性官能基を発生する基とを有する化合物を更に含有する、上記〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

〔10〕

前記現像液が、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、上記〔1〕～〔9〕のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

〔11〕

（A）極性基が酸の作用により分解し脱離する脱離基で保護された構造を有する繰り返し単位（p）を有する樹脂と、（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する、有機溶剤を含む現像液を用いて

現像してネガ型のパターンを形成する工程を有するパターン形成方法に用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

前記繰り返し単位（p）が、カルボキシル基における水素原子が酸の作用により分解し脱離する脱離基に置き換えられた構造を有する繰り返し単位（p 1）を含有し、かつ、前記繰り返し単位（p 1）における前記脱離基が、前記カルボキシル基における—C O O—基に直接的に結合する第4級炭素原子と、極性基と、を有する基である、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔1 2〕

上記〔1〕～〔1 0〕のいずれか1項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

〔1 3〕

上記〔1 2〕に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、ラインウィズスラフネス等のラフネス性能、局所的なパターン寸法の均一性、及び、露光ラチチュードに優れ、現像により形成されるパターン部の膜厚低下、いわゆる膜べりを抑制できるパターン形成方法、これに用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスを提供することが可能になる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

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

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

また、本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線、X線、EUV光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

[0013] 本発明のパターン形成方法は、

（ア）（A）極性基が酸の作用により分解し脱離する脱離基で保護された構造を有する繰り返し単位（p）を有する樹脂と、（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する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって膜を形成する工程、（イ）該膜を露光する工程、及び（ウ）該露光された膜を、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を有するパターン形成方法であって、

前記繰り返し単位（p）が、カルボキシル基における水素原子が酸の作用により分解し脱離する脱離基に置き換えられた構造を有する繰り返し単位（p1）を含有し、かつ、前記繰り返し単位（p1）における前記脱離基が、前記カルボキシル基における-COO-基に直接的に結合する第4級炭素原子と、極性基と、を有する基である。

[0014] 上記の本発明のパターン形成方法によって、ラインウィズスラフネス等のスラフネス性能、局所的なパターン寸法の均一性、及び、露光ラチチュードに優れ、現像により形成されるパターン部の膜厚低下、いわゆる膜ベリを抑制できるパターン理由は定かではないが、以下の様に推定される。

[0015] 一般に、有機溶剤を含む現像液（有機系現像液）を用いるネガ型パターン形成方法は、露光部と未露光部との現像液に対する溶解コントラストが低く、パターン境界部が部分的に溶解してしまい、局所的なパターン寸法の均一性及び露光ラチチュードが悪化しやすく、またパターン部の膜厚低下、いわ

ゆる膜べりも発生しやすい。

[0016] これに対し、本発明で用いる上記樹脂（A）は、カルボキシル基における水素原子が酸の作用により分解し脱離する脱離基に置き換えられた構造を有するとともに、この脱離基が、極性基を有する繰返し単位（p 1）を有している。この繰返し単位（p 1）は、通常用いられる酸分解性繰返し単位と比較して、有機溶剤を含む現像液に対して溶解性が低いことから、露光部において、繰返し単位（p 1）が分解せずに残存した場合や、露光により生じる酸で分解することにより、分解物として膜中に残存した場合に、露光部の有機系現像液に対する溶解速度を上昇させることが無いため、パターン部の膜べりを抑止することが可能になるものと考えられる。また、パターン境界部の部分的な溶解も抑止できることにより、ラフネス性能、局所的なパターン寸法の均一性及び露光ラチチュードが改良されるものと考えられる。

また、繰返し単位（p 1）における上記脱離基は、前記カルボキシル基における—C O O—基に直接的に結合する第4級炭素原子を有している。すなわち、樹脂（A）は、繰返し単位（p 1）が3級エステル型の酸分解性基を有しているため、例えば、アセタール型の酸分解性基を有する樹脂を用いる場合と比較して、弱露光領域において、樹脂（A）の酸分解反応（上記脱離基が脱離する反応）が進行しづらく、露光部と未露光部との現像液に対する溶解コントラストが低くなり、結果として、ラフネス性能、局所的なパターン寸法の均一性、及び、露光ラチチュードに優れ、膜べりを抑制できたものと考えられる。

[0017] 以下、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について説明する。

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、特に、ネガ型の現像（露光されると現像液に対して溶解性が減少し、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）に用いられる。即ち、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、有機溶剤を含む現像液を用いた

現像に用いられる有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物とすることができる。ここで、有機溶剤現像用とは、少なくとも、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程に供される用途を意味する。

よって、本発明は、（Ａ）極性基が酸の作用により分解し脱離する脱離基で保護された構造を有する繰返し単位（ p ）を有する樹脂と、（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する、有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型のパターンを形成する工程を有するパターン形成方法に用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、前記繰返し単位（ p ）が、カルボキシル基における水素原子が酸の作用により分解し脱離する脱離基に置き換えられた構造を有する繰返し単位（ $p1$ ）を含有し、かつ、前記繰返し単位（ $p1$ ）における前記脱離基が、前記カルボキシル基における $-COO-$ 基に直接的に結合する第４級炭素原子と、極性基と、を有する基である、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物にも関する。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、典型的にはレジスト組成物であり、ネガ型のレジスト組成物（即ち、有機溶剤現像用のレジスト組成物）であることが好ましい。また本発明に係る組成物は、典型的には化学増幅型のレジスト組成物である。

[0018] [1] （Ａ）極性基が酸の作用により分解し脱離する脱離基で保護された構造を有する繰返し単位（ p ）を有する樹脂

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、極性基が酸の作用により分解し脱離する脱離基で保護された構造（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する繰返し単位（ p ）を有する樹脂（Ａ）（以下、「酸分解性樹脂」ともいう）を含有する。

[0019] ここで、樹脂（Ａ）は、酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂である。また、樹脂（Ａ）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性が増大する樹脂でもある。

[0020] 極性基としては、有機溶剤を含む現像液中で難溶化又は不溶化する基であれば特に限定されないが、フェノール性水酸基、カルボキシル基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基等の酸性基（従来レジストの現像液として用いられている、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中で解離する基）、又はアルコール性水酸基等が挙げられる。

[0021] なお、アルコール性水酸基とは、炭化水素基に結合した水酸基であって、芳香環上に直接結合した水酸基（フェノール性水酸基）以外の水酸基をいい、水酸基として α 位がフッ素原子などの電子求引性基で置換された脂肪族アルコール（例えば、フッ素化アルコール基（ヘキサフルオロイソプロパノール基など））は除くものとする。アルコール性水酸基としては、 pK_a が12以上且つ20以下の水酸基であることが好ましい。

[0022] 好ましい極性基としては、カルボキシル基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、スルホン酸基が挙げられる。

[0023] 酸分解性基として好ましい基は、これらの基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

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

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

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

[0024] $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルキル基は、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のシクロアルキル基は、単環型でも、多環型でもよい。炭素数は 3 ～ 20 のものが好ましい。

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

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

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

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

[0025] 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。

[0026] 本発明において、酸分解性基を有する繰り返し単位（*p*）は、カルボキシル基における水素原子が酸の作用により分解し脱離する脱離基に置き換えら

れた構造を有する繰返し単位 (p 1) を含有している。すなわち、樹脂 (A) は、酸分解性基を有する繰返し単位 (p) として、上記の繰返し単位 (p 1) を有している。ここで、繰返し単位 (p 1) における脱離基は、前記カルボキシル基における —COO— 基に直接的に結合する第 4 級炭素原子と、極性基と、を有する基である。

[0027] 繰返し単位 (p 1) における脱離基が有する極性基は、特に限定されず、例えば、酸分解性基における極性基について上述したものを同様に挙げることもできるが、水酸基、ケト基、シアノ基、スルホキシド基、スルホニル基、スルホンアミド基、ニトロ基、アミド基、ウレタン基、カーボネート基、カルボン酸基、エーテル基、チオエーテル基、ラクトン環、サルトン環、又は、これらが組み合わされてなる基であることが好ましい。

[0028] 繰返し単位 (p 1) における脱離基としては、例えば、 $\text{—C(R}_{51}\text{)(R}_{52}\text{)(R}_{53}\text{)}$ 等を挙げることができる。

式中、 $\text{R}_{51} \sim \text{R}_{53}$ 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_{51} と R_{52} とは、互いに結合して環を形成してもよい。ただし、 R_{51} 、 R_{52} 、 R_{53} 、及び、 R_{51} と R_{52} とが互いに結合して環を形成する場合における当該環の少なくともいずれかは、極性基を有しており、その具体例及び好ましい例は上記したものと同様である。

[0029] $\text{R}_{51} \sim \text{R}_{53}$ のアルキル基は、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基が好ましく、その具体例は、 $\text{R}_{36} \sim \text{R}_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルキル基について説明したものと同様である。

$\text{R}_{51} \sim \text{R}_{53}$ のシクロアルキル基は、単環型でも、多環型でもよい。炭素数は 3 ～ 20 のものが好ましく、その具体例は、 $\text{R}_{36} \sim \text{R}_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のシクロアルキル基について説明したものと同様である。

$\text{R}_{51} \sim \text{R}_{53}$ のアリール基は、炭素数 6 ～ 10 のアリール基が好ましく、その具体例は、 $\text{R}_{36} \sim \text{R}_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアリール基について説明したものと同様である。

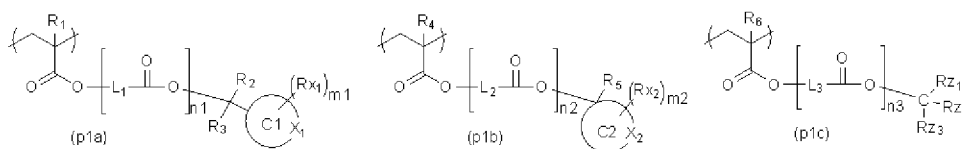
$R_{51} \sim R_{53}$ のアラルキル基は、炭素数7～12のアラルキル基が好ましく、その具体例は、 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアラルキル基について説明したものと同様である。

$R_{51} \sim R_{53}$ のアルケニル基は、炭素数2～8のアルケニル基が好ましく、その具体例は、 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルケニル基について説明したものと同様である。

R_{51} と R_{52} とが結合して形成される環としては、シクロアルキル基（単環若しくは多環）であることが好ましく、その具体例は、 R_{36} と R_{37} とが結合して形成される環について説明したものと同様である。

[0030] 樹脂（A）は、繰り返し単位（p1）として、下記一般式（p1a）、（p1b）又は（p1c）で表される繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましい。

[0031] [化3]



[0032] 式（p1a）中、 R_1 は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルキルオキシカルボニル基を表す。 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立して、アルキル基、又は、シクロアルキル基を表す。 L_1 は、一部の炭素原子がエーテル基に置き換えられていても良いアルキレン基を表し、 $C1$ は、環状炭化水素基を表し、 X_1 は、該環状炭化水素基中の単結合、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、アミド基、スルホンアミド基、又は、ケト基を表す。

R_{x1} は、前記繰り返し単位（p1）における前記脱離基が有する極性基として、水酸基、ケト基、シアノ基、スルホキシド基、スルホニル基、スルホンアミド基、ニトロ基、アミド基、ウレタン基、カーボネート基、カルボン酸基、エーテル基、チオエーテル基又はこれらの複数を組み合わせてなる基を有する1価の基を表す。

n_1 は 0～3 の整数を表す。

m_1 は 0～3 の整数を表す。ただし、 m_1 が 0 の場合、 X_1 は、前記繰返し単位 (p_1) における前記脱離基が有する極性基として、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、アミド基、スルホンアミド基、又は、ケト基を表す。

式 ($p_1 b$) 中、 R_4 は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルキルオキシカルボニル基を表す。 R_5 は、アルキル基、又は、シクロアルキル基を表す。 L_2 は、一部の炭素原子がエーテル基に置き換えられていても良いアルキレン基を表し、 C_2 は、環状炭化水素基を表し、 X_2 は、該環状炭化水素基中の単結合、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、又は、ケト基を表す。

R_{x_2} は、前記繰返し単位 (p_1) における前記脱離基が有する極性基として、水酸基、ケト基、シアノ基、スルホキシド基、スルホニル基、スルホンアミド基、ニトロ基、アミド基、ウレタン基、カーボネート基、カルボン酸基、エーテル基、チオエーテル基又はこれらの複数を組み合わせてなる基を有する 1 価の基を表す。

n_2 は 0～3 の整数を表す。

m_2 は 0～3 の整数を表す。ただし、 m_2 が 0 の場合、 X_2 は、前記繰返し単位 (p_1) における前記脱離基が有する極性基として、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、アミド基、スルホンアミド基、又は、ケト基を表す。

式 ($p_1 c$) 中、 R_6 は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルキルオキシカルボニル基を表す。 R_5 は、アルキル基、又は、シクロアルキル基を表す。 L_3 は、一部の炭素原子がエーテル基に置き換えられていても良いアルキレン基を表し、 $R_{z_1} \sim R_{z_3}$ は、それぞれ独立して、アルキル基を表す。

ただし、 $R_{z_1} \sim R_{z_3}$ の少なくとも 1 つは、前記繰返し単位 (p_1) における前記脱離基が有する極性基として、水酸基、ケト基、シアノ基、スル

ホキシド基、スルホニル基、スルホンアミド基、ニトロ基、アミド基、ウレタン基、カーボネート基、カルボン酸基、エーテル基、又は、チオエーテル基を有する。

n_3 は 0 ～ 3 の整数を表す。

[0033] R_1 、 R_4 及び R_6 としてのアルキル基は、置換基（例えば、フッ素原子など）を有していてもよい。 R_1 、 R_4 及び R_6 としてのアルキル基は、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

R_1 、 R_4 及び R_6 としてのハロゲン原子は、フッ素原子又は塩素原子であることが好ましく、フッ素原子であることがより好ましい。

R_1 、 R_4 及び R_6 としてのアルキルオキシカルボニル基は、置換基（例えば、フッ素原子など）を有していてもよい。 R_1 、 R_4 及び R_6 としてのアルキルオキシカルボニル基におけるアルキル基は、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であることが好ましく、メチル基であることがより好ましい。

[0034] R_2 、 R_3 及び R_5 としてのアルキル基は、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基であることが好ましく、その具体例は、 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルキル基について説明したものと同様である。

[0035] R_2 、 R_3 及び R_5 としてのシクロアルキル基は、単環型でも、多環型でもよい。炭素数は 3 ～ 20 のものが好ましい。

[0036] $R_{z1} \sim R_{z3}$ のアルキル基は、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基であることが好ましく、その具体例は、 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルキル基について説明したものと同様である。

[0037] $L_1 \sim L_3$ の一部の炭素原子がエーテル基に置き換えられていても良いアルキレン基は、炭素数が 1 ～ 6 のアルキレン基であることが好ましく、炭素数が 1 ～ 3 のアルキレン基であることがより好ましい。

[0038] n_1 、 n_2 及び n_3 は、それぞれ、0 又は 1 であることが好ましい。

[0039] C_1 及び C_2 としての環状炭化水素基は、炭素数 3 ～ 10 の環状炭化水素基であることが好ましく、炭素数 5 ～ 10 の環状炭化水素基であることがよ

り好ましい。

C 1 及び C 2 としての環状炭化水素基は、それぞれ、 $R \times_1$ 及び $R \times_2$ 以外の置換基を有していてもよく、このような置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数 1 ～ 4）、シクロアルキル基（炭素数 3 ～ 8）、ハロゲン原子などを挙げることができる。

[0040] $R \times_1$ 及び $R \times_2$ としての 1 価の基は、上記したように、水酸基、ケト基、シアノ基、スルホキシド基、スルホニル基、スルホンアミド基、ニトロ基、アミド基、ウレタン基、カーボネート基、カルボン酸基、エーテル基、チオエーテル基又はこれらの複数を組み合わせてなる基を有するものであり、水酸基、アルキルカルボニル基、シアノ基、アルキルスルホキシド基、アルキルスルホニル基、アルキルスルホンアミド基、ニトロ基、アルキルアミド基、アルキルカルバモイル基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、カルボン酸基、アルコキシ基、又は、アルキルチオ基であることが好ましい。アルキルカルボニル基、アルキルスルホキシド基、アルキルスルホニル基、アルキルスルホンアミド基、アルキルアミド基、アルキルカルバモイル基、アルキルオキシカルボニルオキシ基、アルコキシ基、及び、アルキルチオ基における炭素数は、1 ～ 6 であることが好ましく、1 ～ 3 であることがより好ましい。

[0041] $R \times_1$ 及び $R \times_2$ としての 1 価の基は、水酸基、ケト基、スルホキシド基、又は、スルホンアミド基を有する基であることが好ましく、この場合、水酸基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホキシド基、又は、アルキルスルホンアミド基であることが好ましい。

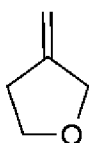
[0042] m_1 及び m_2 は、それぞれ、0 又は 1 であることが好ましい。

[0043] 酸の作用により前記繰り返し単位（p 1）から生じる脱離物の分子量（複数個の脱離物が生じる場合は、モル分率による分子量の加重平均値（以下、モル平均値ともいう））は、250 以下であることが好ましく、200 以下であることがより好ましく、150 以下であることが特に好ましい。これにより、ネガ型のパターンを形成する際に、露光部がパターンとして残るため

に、脱離物の分子量を小さくすることによりパターン部の膜厚低下をより防止することができる。

ここで、「酸の作用により繰り返し単位（p 1）から生じる脱離物」とは、酸の作用により分解し脱離する基に対応する、酸の作用により分解して脱離した物をいう。例えば、繰り返し単位（p 1）が後掲の例示における一番左上の繰り返し単位である場合、3-メチルテトラヒドロフラン部位が分解して生成するアルケン（具体的には下記式で示されるアルケン）のことをいう。

[0044] [化4]



[0045] また、酸分解性基が分解することにより生じる脱離物の分子量（複数種類の脱離物が生じる場合はそのモル平均値）についての下限としては特に制限はないが、酸分解性基がその機能を発揮する観点から、45以上であることが好ましく、55以上であることがより好ましい。

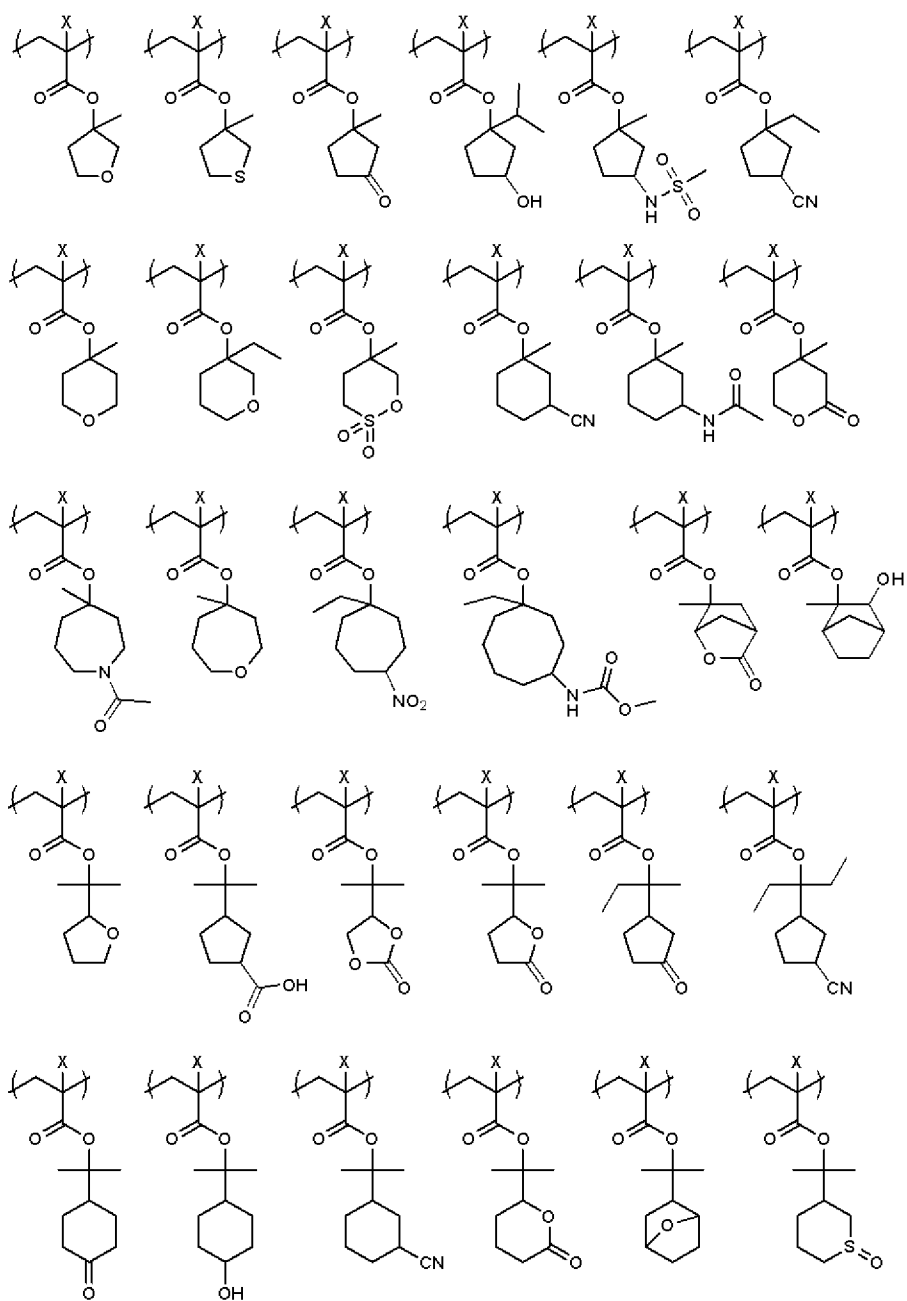
[0046] 繰り返し単位（p 1）は、1種類であってもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0047] 繰り返し単位（p 1）の含有量は、樹脂（A）の全繰り返し単位に対して10～100モル%であることが好ましく、30～98モル%であることがより好ましく、55～95モル%であることが更に好ましく、80～90モル%であることが特に好ましい。

[0048] 以下に、繰り返し単位（p 1）の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記具体例において、Xは、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルキルオキシカルボニル基を表す。

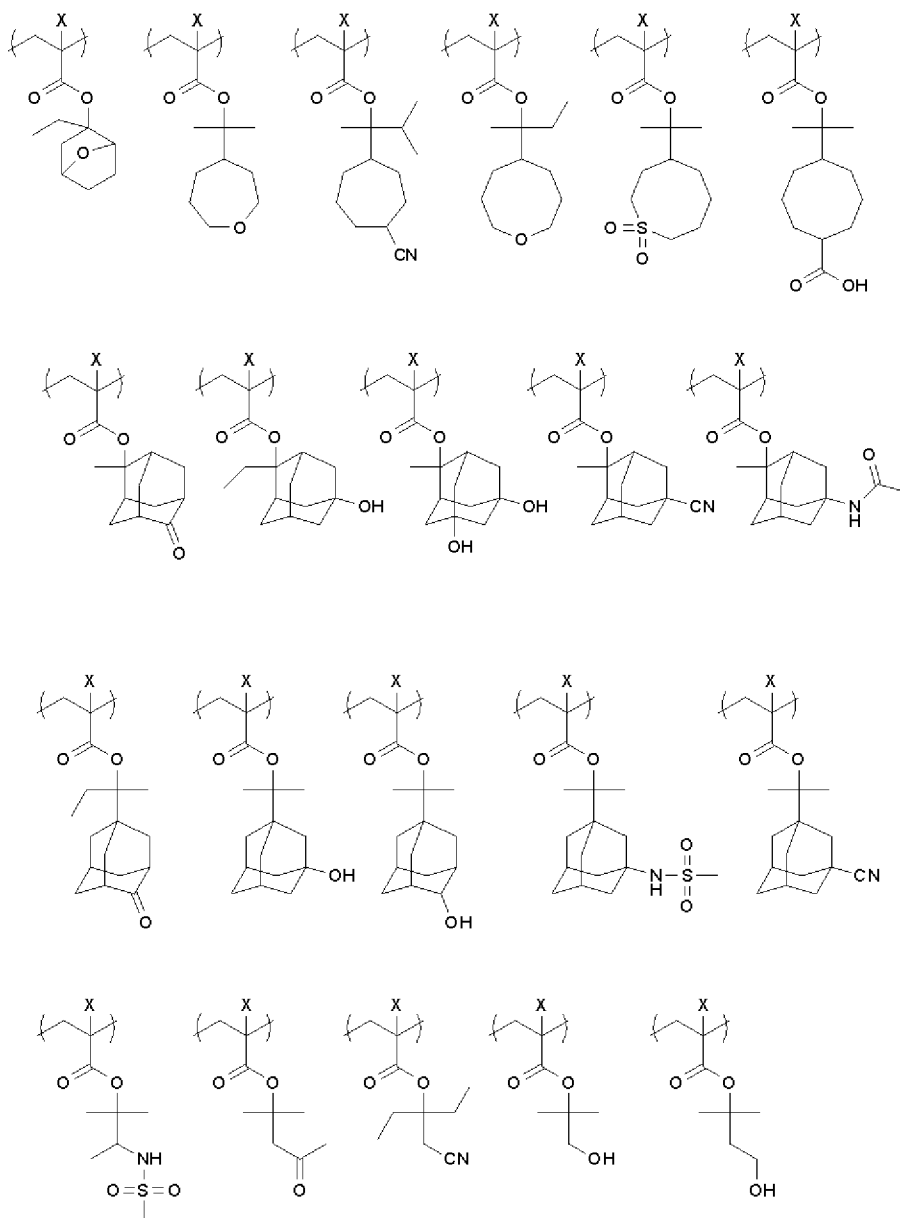
[0049]

[化5]

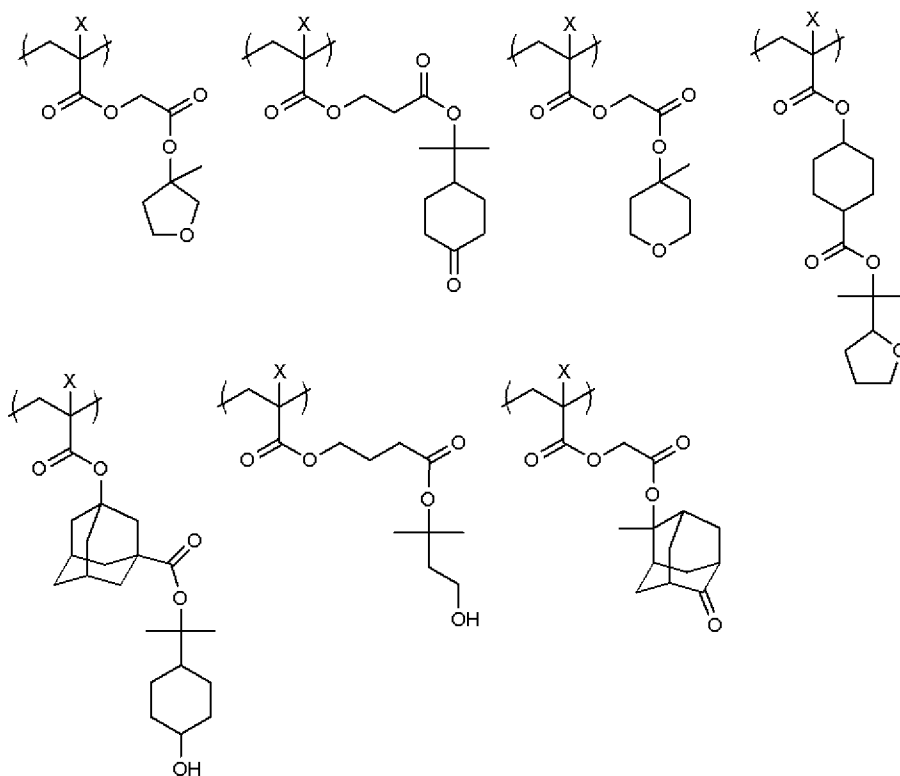


[0050]

[化6]



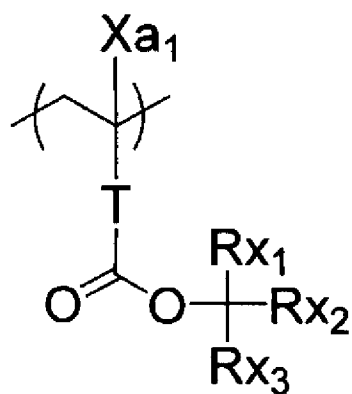
[化7]



[0052] また、樹脂（A）は、酸分解性基を有する繰返し単位（p）として、上記した繰返し単位（p 1）とは異なる繰返し単位（以下、「その他の酸分解性繰返し単位」とも言う）を有していてもよい。

その他の酸分解性繰返し単位としては、下記一般式（a 1）で表される繰返し単位を挙げることができる。

[0053] [化8]



（a 1）

[0054] 一般式（a 1）に於いて、

X_{a1} は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

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

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

[0055] Tの2価の連結基としては、アルキレン基、 $-COO-R_t-$ 基、 $-O-R_t-$ 基、フェニレン基等が挙げられる。式中、 R_t は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

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

[0056] X_{a1} のアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、水酸基、ハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子）が挙げられる。

X_{a1} のアルキル基は、炭素数1～4のものが好ましい。

X_{a1} は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0057] R_{x1} 、 R_{x2} 及び R_{x3} のアルキル基としては、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、炭素数1～4のものが好ましい。

R_{x1} 、 R_{x2} 及び R_{x3} のシクロアルキル基としては、単環のシクロアルキル基であっても、多環のシクロアルキル基であってもよい。

[0058] R_{x1} 、 R_{x2} 及び R_{x3} の2つが結合して形成する環構造としては、単環のシクロアルカン環であっても、多環のシクロアルキル基であってもよいが、炭素数5又は6の単環のシクロアルカン環が特に好ましい。

[0059] R_{x1} 、 R_{x2} 及び R_{x3} は、各々独立に、アルキル基であることが好ましく、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基であることがより好ましい。

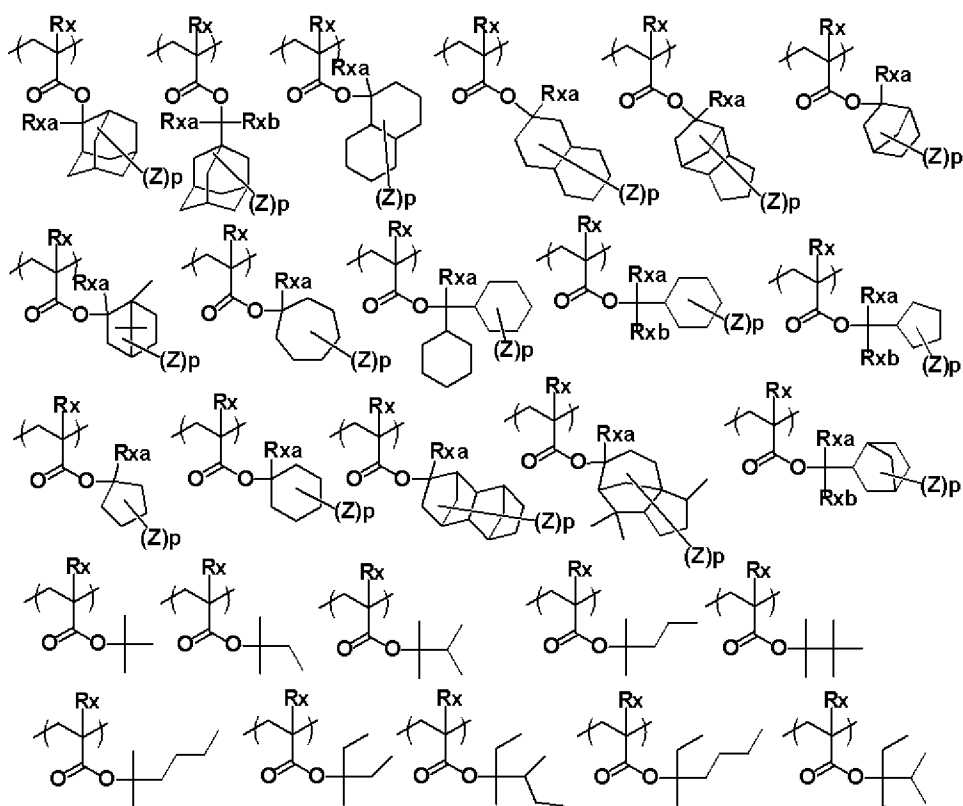
[0060] 上記各基は、極性基以外の置換基を有していてもよく、このような置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、シクロアルキル基（炭素数3～8）、ハロゲン原子などが挙げられ、炭素数8以下が好ましい。なか

でも、水素原子及び炭素原子のみからなる基であることが更に好ましく、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基であることが特に好ましい。

[0061] 以下に一般式 (a 1) で表される繰り返し単位 of 具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に限定されるものではない。

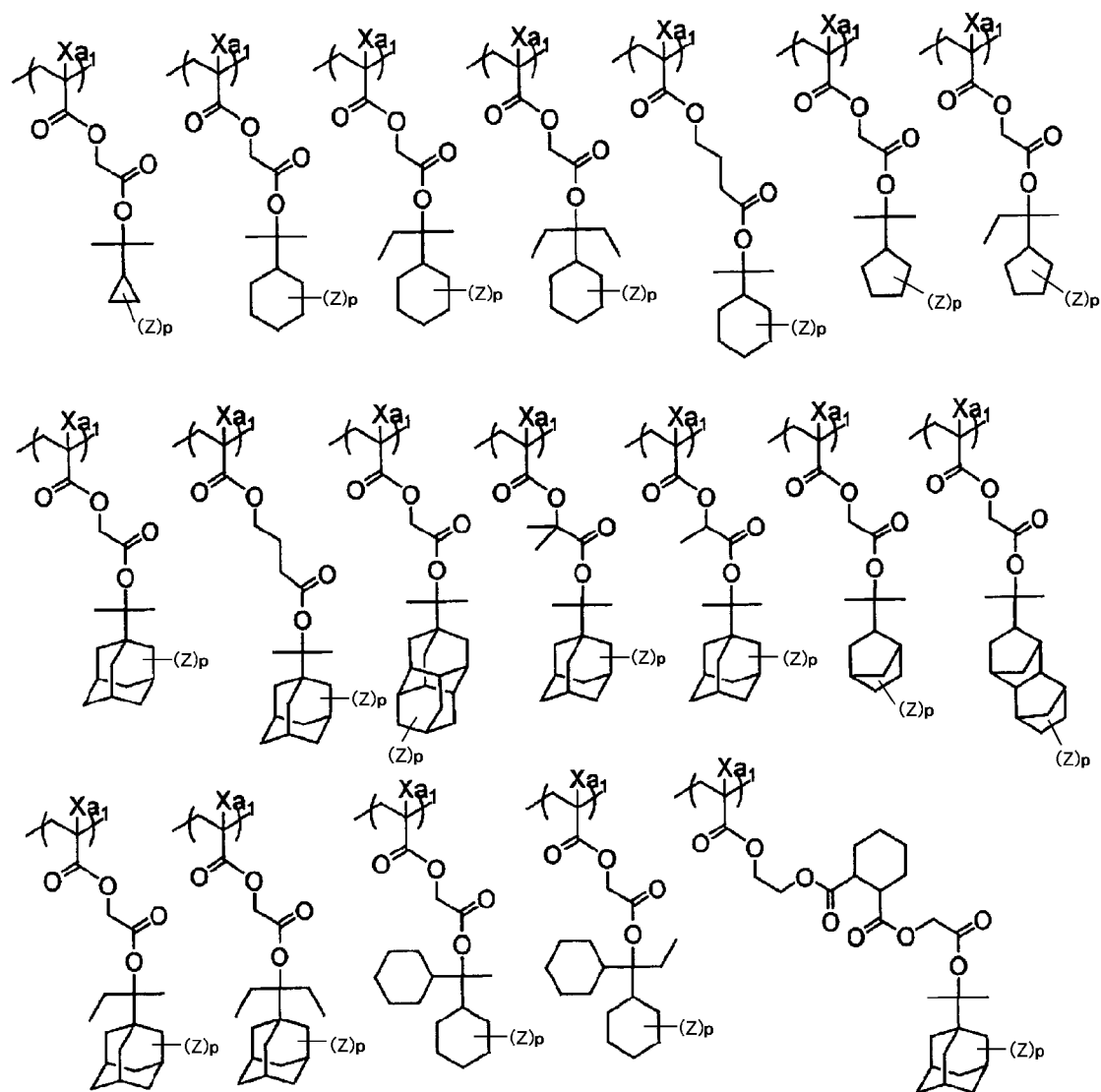
具体例中、 R_x は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 R_{xa} 、 R_{xb} はそれぞれ炭素数 1～4 のアルキル基を表す。 X_{a1} は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 Z は、極性基以外の置換基を表し、複数存在する場合、複数の Z は互いに同じであっても異なってもよい。 p は 0 又は正の整数を表す。 Z の具体例及び好ましい例は、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ などの各基が有し得る置換基の具体例及び好ましい例と同様である。

[0062] [化9]



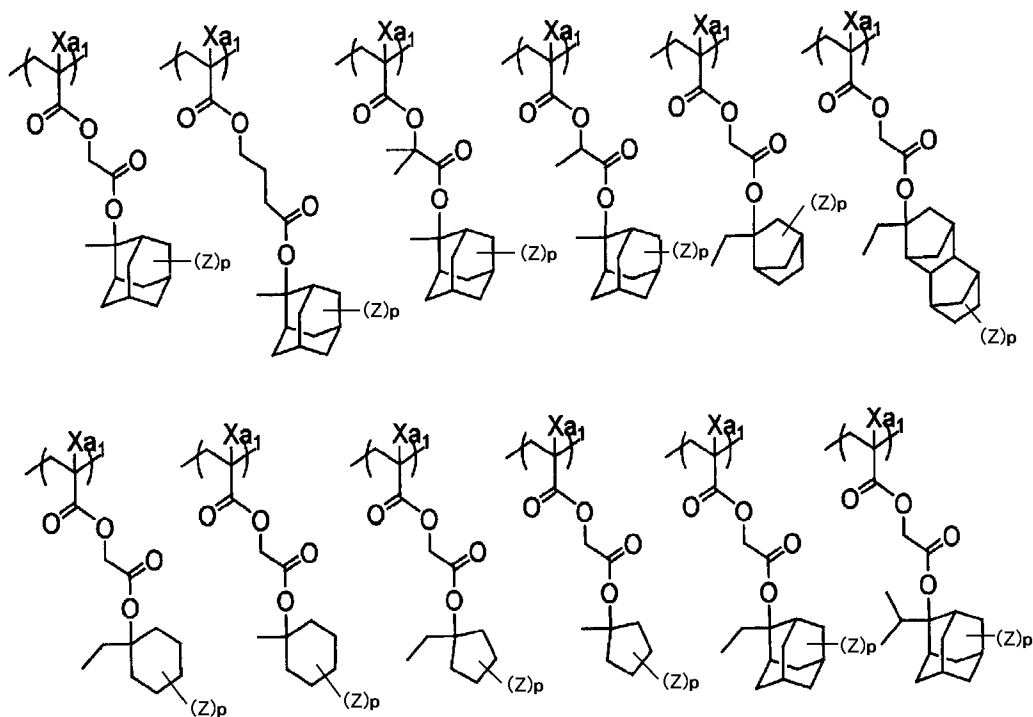
[0063]

[化10]



[0064]

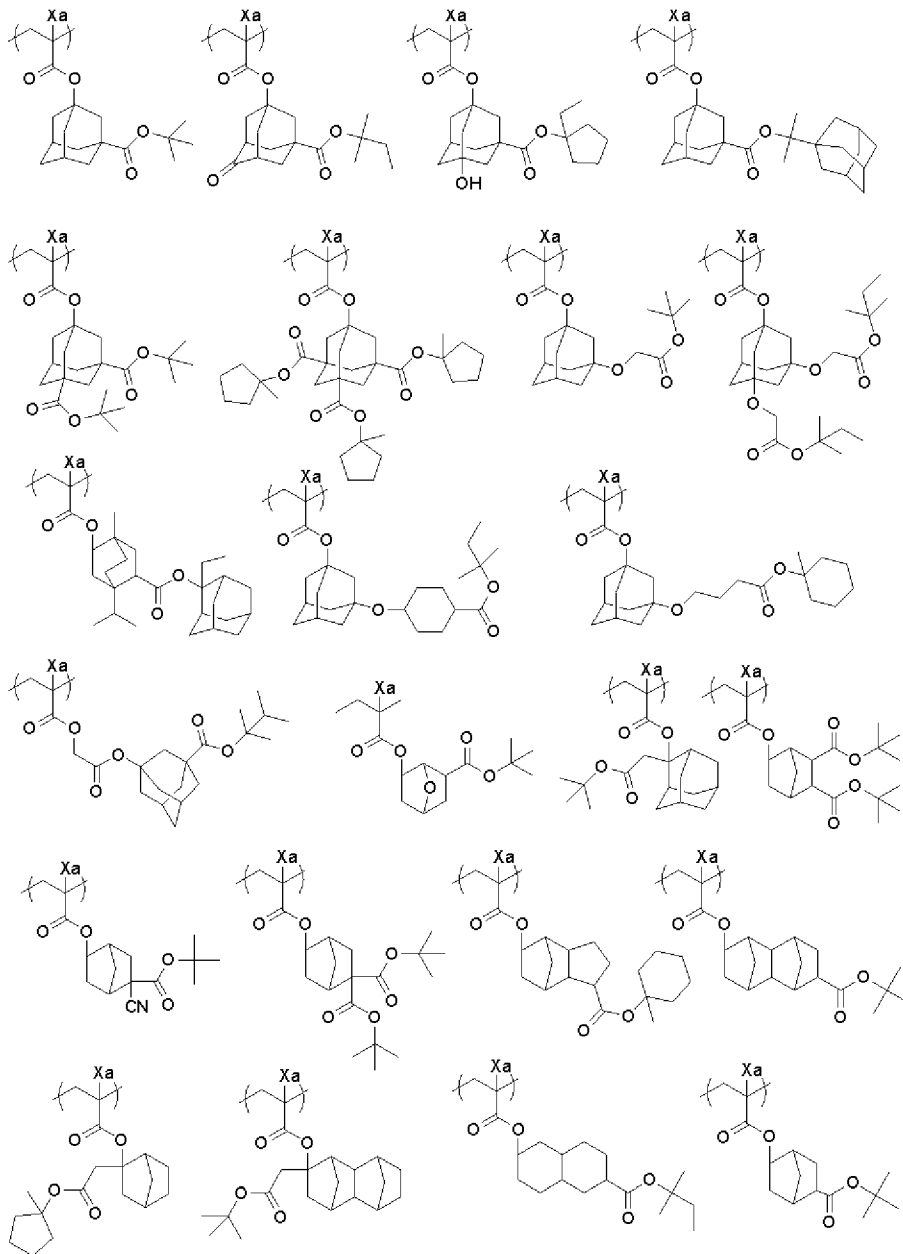
[化11]



[0065] 下記具体例において、 X_{a1} は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。

[0066]

[化12]

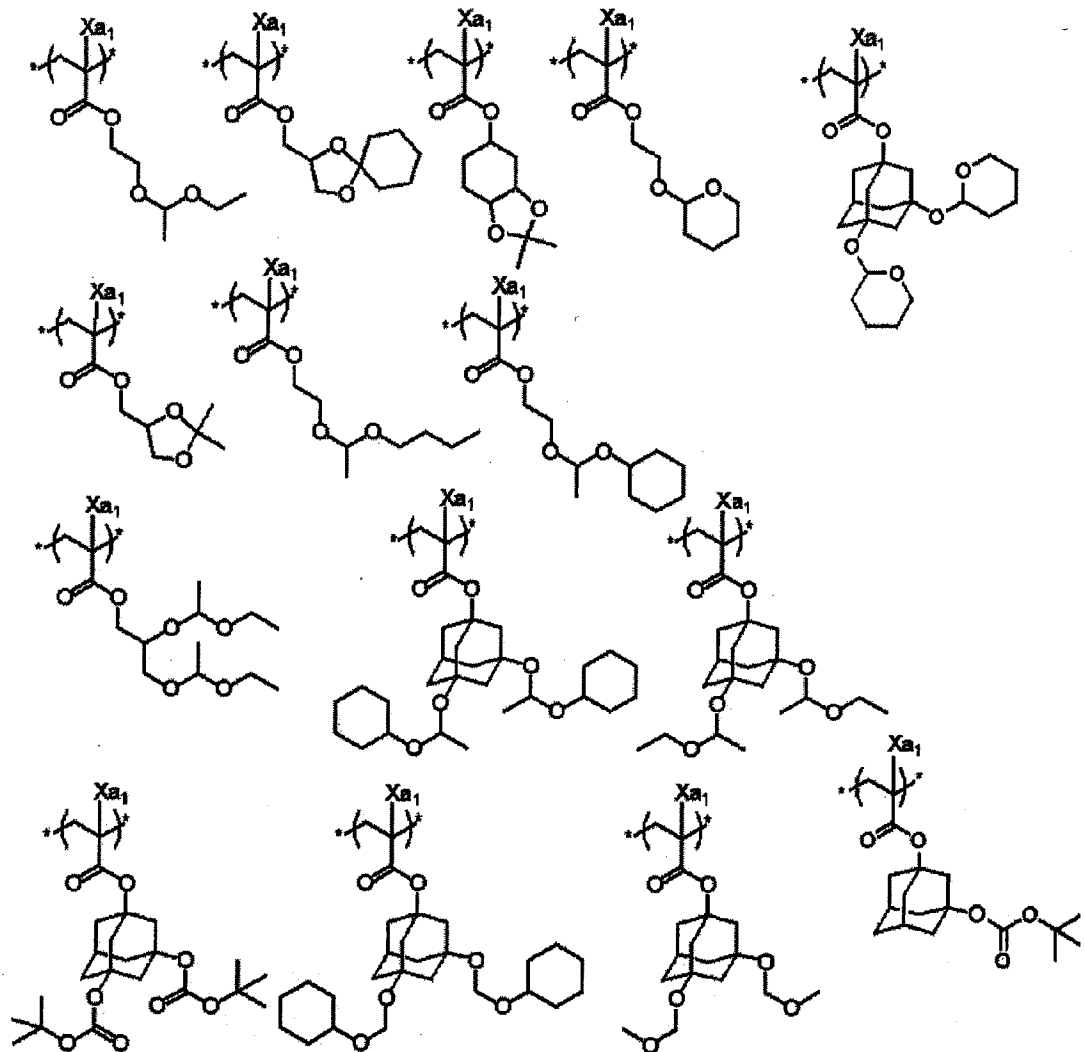


[0067] また、樹脂（A）は、その他の酸分解性繰り返し単位として、以下で表されるような、酸の作用により分解し、アルコール性水酸基を生じる繰り返し単位を有していてもよい。

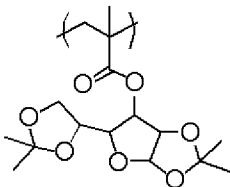
下記具体例中、 Xa_1 は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。

[0068]

[化13]



[0069] [化14]



[0070] その他の酸分解性繰返し単位は、1種類であってもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0071] 樹脂（A）に含まれる酸分解性基を有する繰返し単位（p）の含有量（酸分解性基を有する繰返し単位（p）が複数存在する場合はその合計）は、樹脂（A）の全繰返し単位に対して、15モル%以上であることが好ま

しく、20モル%以上であることがより好ましく、55モル%以上であることが更に好ましく、80モル%以上であることが特に好ましい。

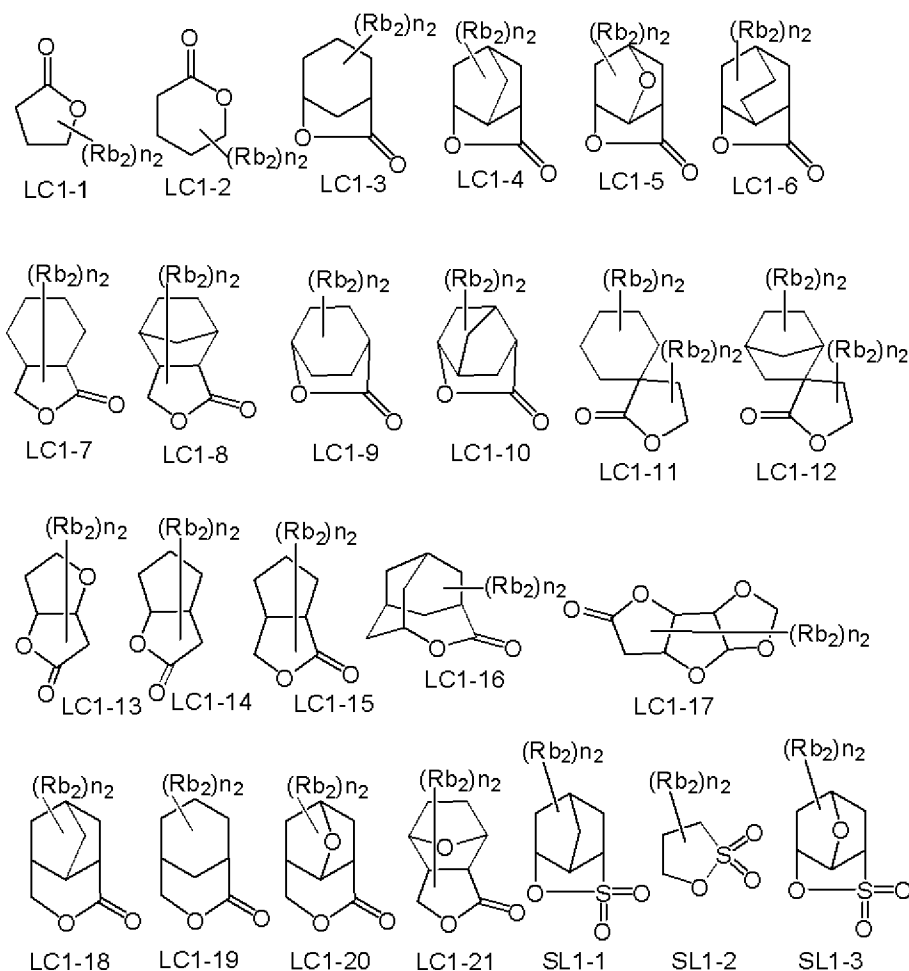
また、酸分解性基を有する繰返し単位（p）の含有量は、樹脂（A）の全繰返し単位に対して、100モル%以下であることが好ましく、95モル%以下であることが好ましく、90モル%以下であることがより好ましい。

[0072] 樹脂（A）は、ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰返し単位を含有していてもよい。

[0073] ラクトン構造又はスルトン構造としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは5～7員環ラクトン構造又は5～7員環スルトン構造であり、5～7員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているもの、又は、5～7員環スルトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているもの、がより好ましい。下記一般式（LC1-1）～（LC1-21）のいずれかで表されるラクトン構造、又は、下記一般式（SL1-1）～（SL1-3）のいずれかで表されるスルトン構造、を有する繰返し単位を有することがさらに好ましい。また、ラクトン構造又はスルトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては（LC1-1）、（LC1-4）、（LC1-5）、（LC1-6）、（LC1-13）、（LC1-14）、（LC1-17）であり、特に好ましいラクトン構造は（LC1-4）である。このような特定のラクトン構造を用いることでLER、現像欠陥が良好になる。

[0074]

[化15]



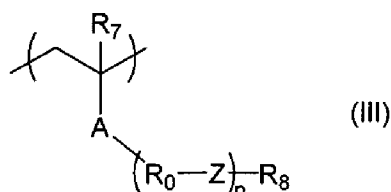
[0075] ラクトン構造部分又はスルトン構造部分は、置換基 (Rb_2) を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基 (Rb_2) としては、炭素数1～8のアルキル基、炭素数4～7のシクロアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数2～8のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。より好ましくは炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、酸分解性基である。 n_2 は、0～4の整数を表す。 n_2 が2以上の時、複数存在する置換基 (Rb_2) は、同一でも異なってもよい。また、複数存在する置換基 (Rb_2) 同士が結合して環を形成してもよい。

[0076] ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位は、通常、光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1種の

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

[0077] ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位は、下記一般式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0078] [化16]



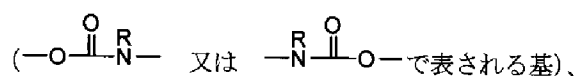
[0079] 上記一般式（ⅠⅠⅠ）中、

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

R_0 は、複数個ある場合にはそれぞれ独立にアルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表す。

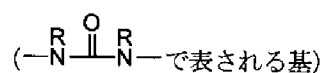
Zは、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合

[0080] [化17]



[0081] 又はウレア結合

[0082] [化18]



[0083] を表す。ここで、Rは、各々独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。

R_8 は、ラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基を表す。

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

R_7 は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

[0084] R_0 のアルキレン基、シクロアルキレン基は置換基を有してよい。

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

[0085] R_7 のアルキル基は、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

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

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

[0086] R_0 における好ましい鎖状アルキレン基としては炭素数が1～10の鎖状のアルキレンが好ましく、より好ましくは炭素数1～5であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。好ましいシクロアルキレン基としては、炭素数3～20のシクロアルキレン基であり、例えば、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基等が挙げられる。本発明の効果を発現するためには鎖状アルキレン基がより好ましく、メチレン基が特に好ましい。

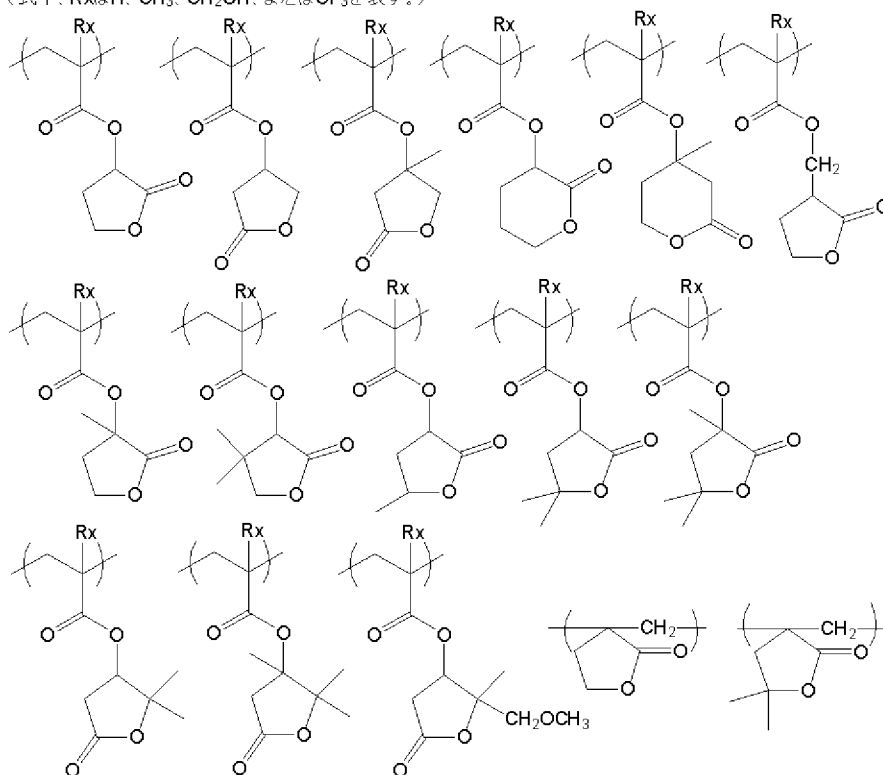
[0087] R_8 で表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基は、ラクトン構造又はスルトン構造を有していれば限定されるものではなく、具体例として一般式(LC1-1)～(LC1-21)及び、(SL1-1)～(SL1-3)の内のいずれかで表されるラクトン構造又はスルトン構造が挙げられ、これらのうち(LC1-4)で表される構造が特に好ましい。また、(LC1-1)～(LC1-21)における n_2 は2以下のものがより好ましい。

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

[0088] 以下にラクトン構造又はスルトン構造を有する基を有する繰り返し単位 of 具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0089] [化19]

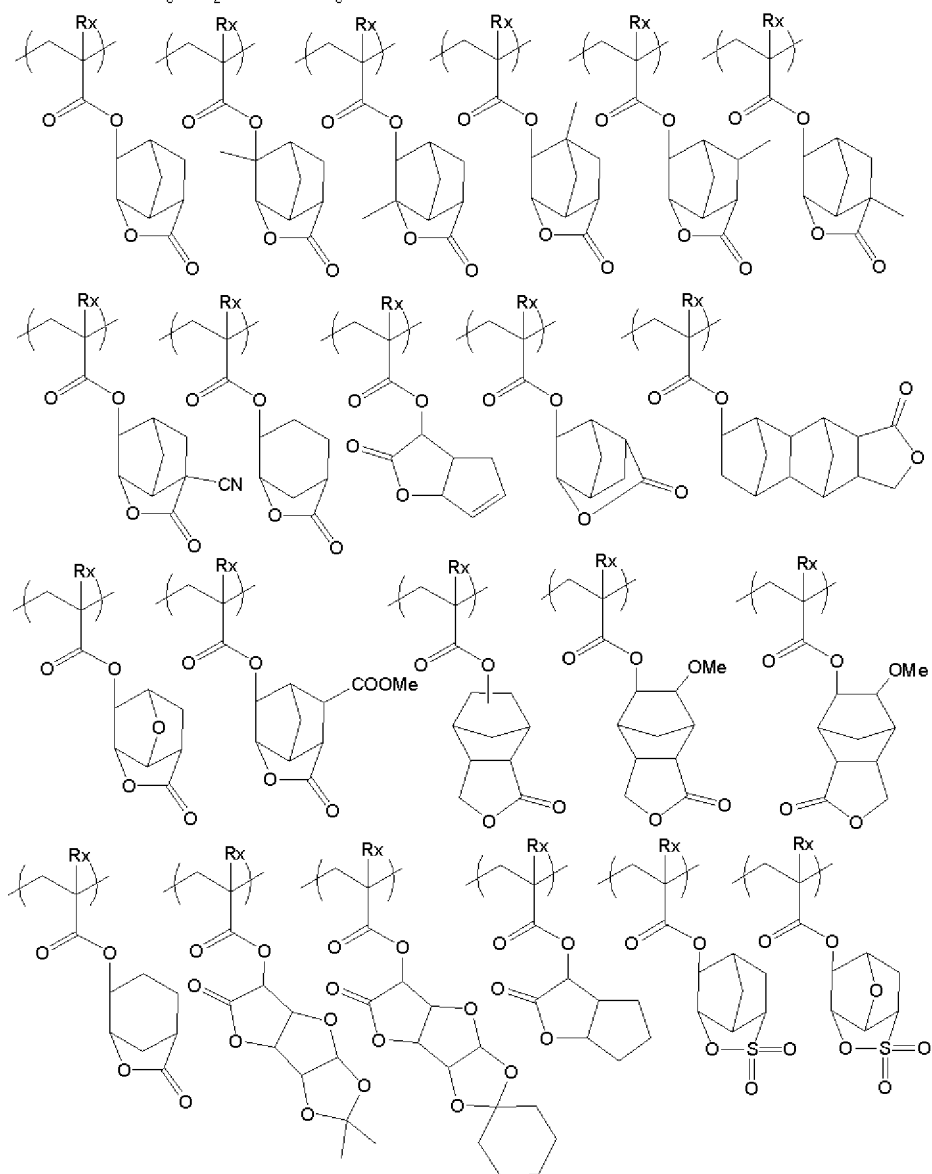
(式中、 R_x はH、 CH_3 、 CH_2OH 、または CF_3 を表す。)



[0090]

[化20]

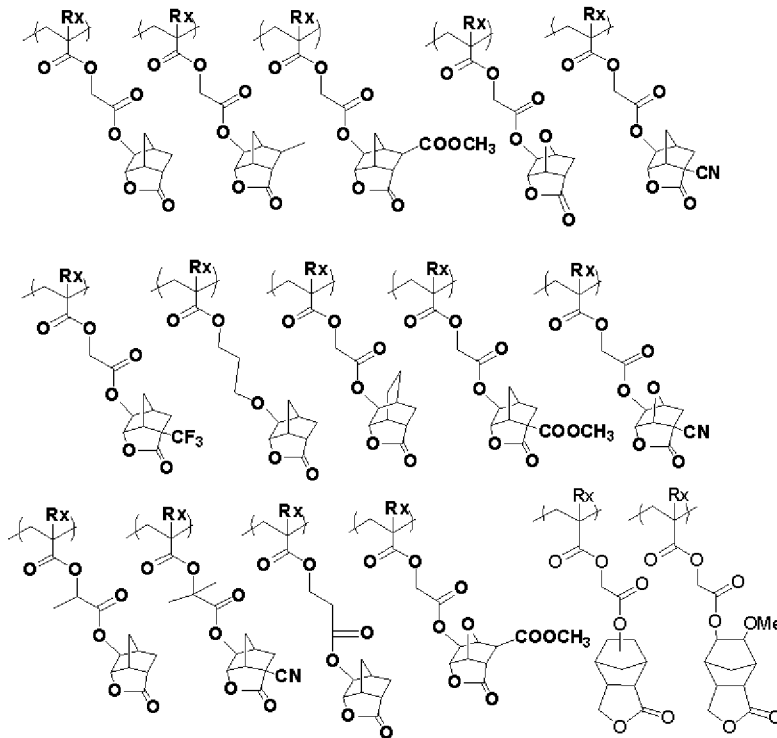
(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)



[0091]

[化21]

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)



[0092] 本発明の効果を高めるために、2種以上のラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を併用することも可能である。

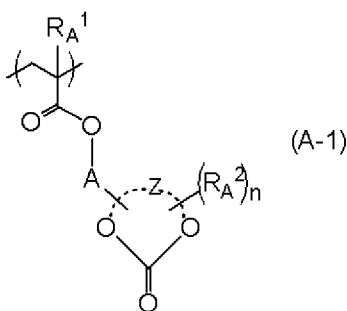
[0093] 樹脂(A)がラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を含有する場合、ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、5～60モル%が好ましく、より好ましくは5～55モル%、更に好ましくは10～50モル%である。

[0094] また、樹脂(A)は、環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位を有していてもよい。

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

[0095]

[化22]



[0096] 一般式 (A-1) 中、 R_A^1 は、水素原子又はアルキル基を表す。

R_A^2 は、 n が 2 以上の場合は各々独立して、置換基を表す。

A は、単結合、又は 2 価の連結基を表す。

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

n は 0 以上の整数を表す。

[0097] 一般式 (A-1) について詳細に説明する。

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

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

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

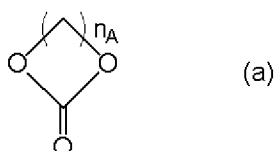
[0098] A により表される 2 価の連結基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、ウレタン結合、ウレア結合、又はその組み合わせ等が挙げられる。アルキレン基としては、炭素数 1～10 のアルキレン基が好ましく、炭素数 1～5 のアルキレン基がより好ましい。

本発明の一形態において、Aは、単結合、アルキレン基であることが好ましい。

[0099] Zにより表される、 $-O-C(=O)-O-$ を含む単環としては、例えば、下記一般式(a)で表される環状炭酸エステルにおいて、 $n_A = 2 \sim 4$ である5～7員環が挙げられ、5員環又は6員環($n_A = 2$ 又は3)であることが好ましく、5員環($n_A = 2$)であることがより好ましい。

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

[0100] [化23]



[0101] 樹脂(A)には、一般式(A-1)で表される繰り返し単位のうちの1種が単独に含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。

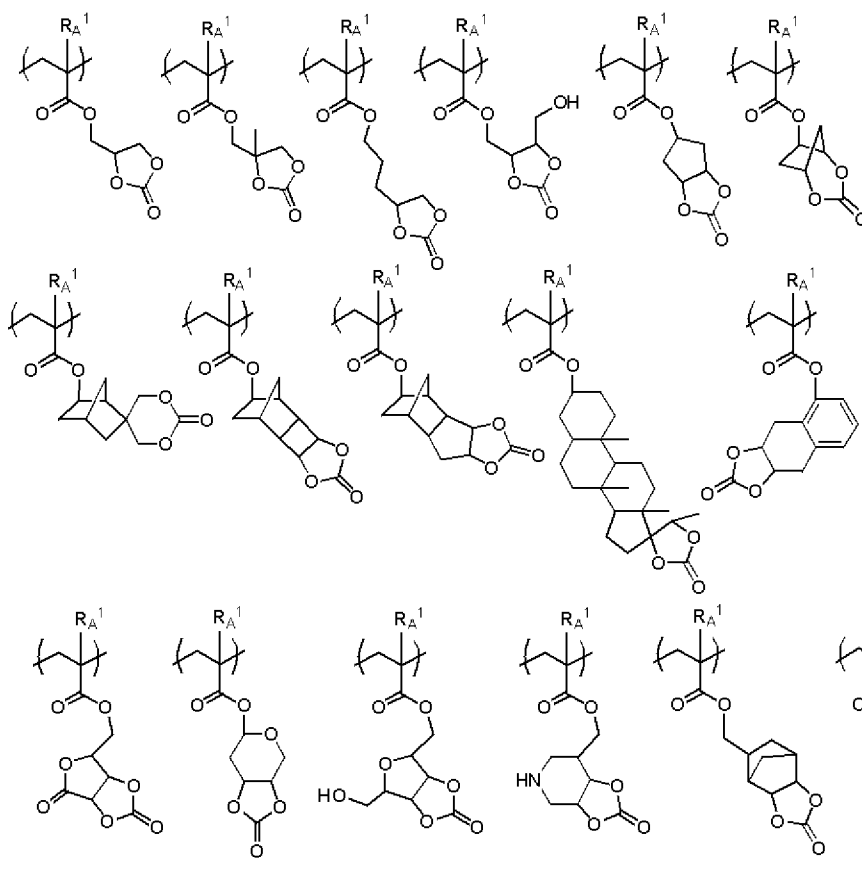
樹脂(A)において、環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位(好ましくは、一般式(A-1)で表される繰り返し単位)の含有率は、樹脂(A)を構成する全繰り返し単位に対して、3～80モル%であることが好ましく、3～60モル%であることが更に好ましく、3～50モル%であることが特に好ましい。このような含有率とすることによって、レジストとしての現像性、低欠陥性、低LWR、低PEB温度依存性、プロファイル等を向上させることができる。

[0102] 以下に、一般式(A-1)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

なお、以下の具体例中の R_{A1} は、一般式(A-1)における R_A と同義で

ある。

[0103] [化24]



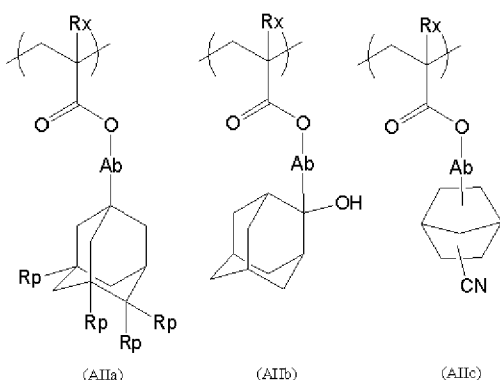
[0104] 樹脂（Ａ）は、水酸基、シアノ基又はカルボニル基を有する繰り返し単位を有していても良い。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。水酸基、シアノ基又はカルボニル基を有する繰り返し単位は、水酸基、シアノ基又はカルボニル基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましく、酸分解性基を有さないことが好ましい。

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

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

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

[0105] [化25]



[0106] 式中、 R_x は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、又は、トリフルオロメチル基を表す。

A_b は、単結合、又は2価の連結基を表す。

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

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

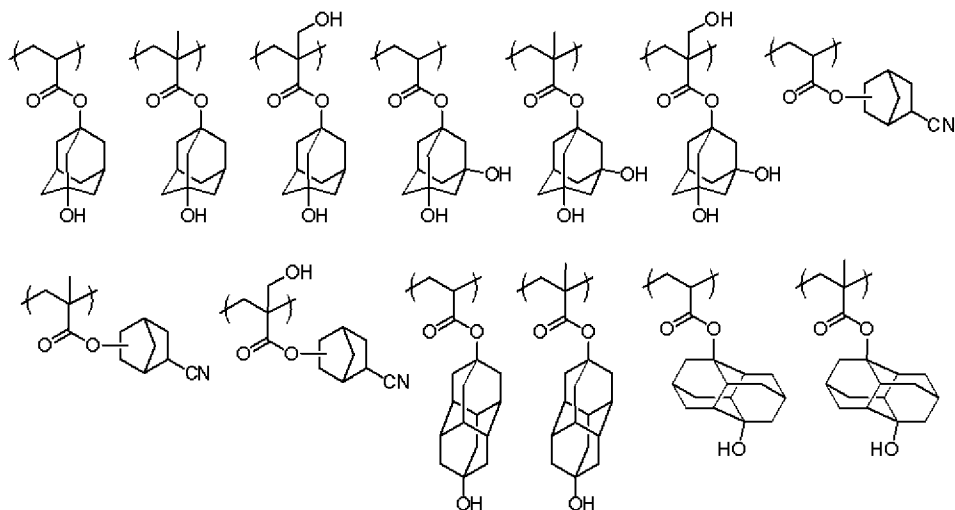
R_p は、水素原子、ヒドロキシ基、又は、ヒドロキシアルキル基を表す。複数の R_p は、同一でも異なっても良いが、複数の R_p の内の少なくとも1つは、ヒドロキシ基又はヒドロキシアルキル基を表す。

[0107] 樹脂(A)は、水酸基、シアノ基又はカルボニル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、樹脂(A)が水酸基、シアノ基又はカルボニル基を有する繰り返し単位を含有する場合、水酸基、シアノ基又はカルボニル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、1~40モル%が好ましく、より好ましくは3~30

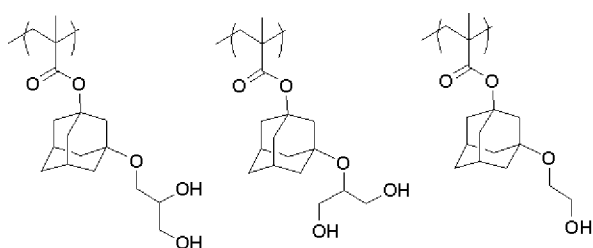
モル%、更に好ましくは5～25モル%である。

[0108] 水酸基、シアノ基又はカルボニル基を有する繰り返し単位 of 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。

[0109] [化26]

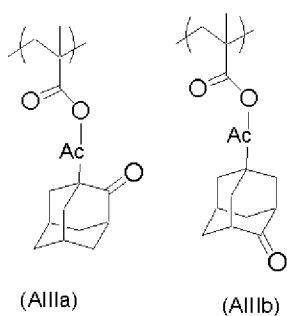


[0110] [化27]



[0111] より好ましくは、下記一般式 (A | | | a) 又は (A | | | b) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

[0112] [化28]

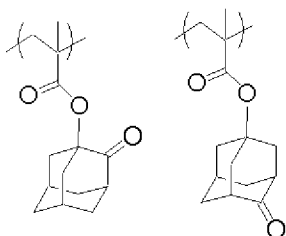


[0113] 上記一般式 (A | | | a) 及び (A | | | b) 中、A c は、単結合、又は 2 価の連結基を表し、好ましい範囲は、前述の一般式 (A | | | a) ~ (A |

l c) のいずれかで表される繰り返し単位における A b のものと同様である。

[0114] 一般式 (A l l l a) 又は (A l l l b) で表される繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0115] [化29]



[0116] その他、国際公開 2011/122336 号明細書の [0011] 以降に記載のモノマー又はこれに対応する繰り返し単位なども適宜使用可能である。

[0117] 樹脂 (A) は、酸基を有する繰り返し単位を有してもよい。酸基としてはカルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビススルホニルイミド基、ナフトール構造、 α 位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール基 (例えばヘキサフロロイソプロパノール基) が挙げられ、カルボキシル基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。酸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基が結合している繰り返し単位、更には酸基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましく、連結基は単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

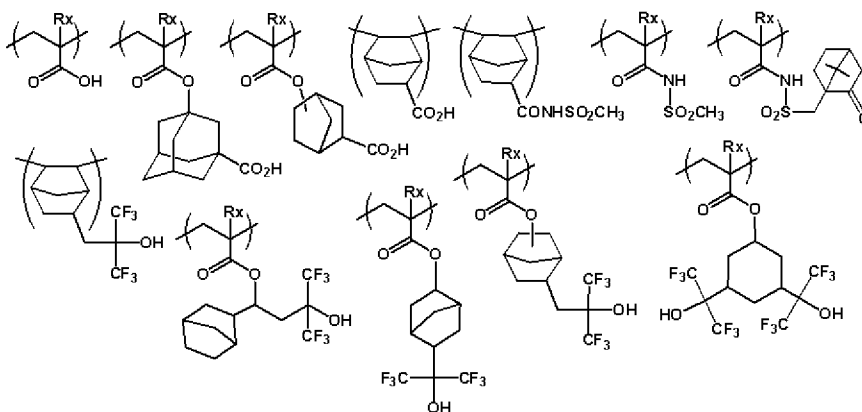
[0118] 樹脂 (A) は、酸基を有する繰り返し単位を含有してもしなくても良いが、含有する場合、酸基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、25 モル%以下であることが好ましく、20 モル%以

下であることがより好ましい。樹脂（A）が酸基を有する繰り返し単位を含有する場合、樹脂（A）における酸基を有する繰り返し単位の含有量は、通常、1モル％以上である。

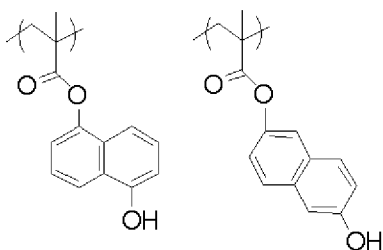
[0119] 酸基を有する繰り返し単位の詳細例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

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

[0120] [化30]



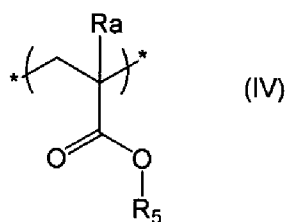
[0121] [化31]



[0122] 本発明における樹脂（A）は、更に極性基（例えば、前記酸基、ヒドロキシル基、シアノ基）を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有することができる。これにより、液浸露光時にレジスト膜から液浸液への低分子成分の溶出が低減できるとともに、有機溶剤を含む現像液を用いた現像の際に樹脂の溶解性を適切に調整することができる。このような繰り返し単位としては、一般式（I V）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0123]

[化32]



[0124] 一般式 (IV) 中、 R_5 は少なくとも 1 つの環状構造を有し、極性基を有さない炭化水素基を表す。

Ra は水素原子、アルキル基又は $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ra}_2$ 基を表す。式中、 Ra_2 は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 Ra は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

[0125] R_5 が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、たとえば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数 3～12 のシクロアルキル基、シクロヘキセニル基など炭素数 3～12 のシクロアルケニル基が挙げられる。好ましい単環式炭化水素基としては、炭素数 3～7 の単環式炭化水素基であり、より好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

[0126] 多環式炭化水素基には環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビスシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基などが含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビスシクロオクタン環（ビスシクロ [2. 2. 2] オクタン環、ビスシクロ [3. 2. 1] オクタン環等）などの 2 環式炭化水素環及び、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、トリシクロ [4. 3. 1. 1^{2, 5}] ウンデカン環などの 3 環式炭化水素環、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカン、パーヒドロ-1, 4-メタノ-5, 8-メタノナフタレン環などの 4 環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環

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

[0127] 好ましい架橋環式炭化水素環として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビスシクロオクタニル基、トリシクロ[5、2、1、0^{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、アダマンチル基が挙げられる。

[0128] これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していても良く、好ましい置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、水素原子が置換されたヒドロキシル基、水素原子が置換されたアミノ基などが挙げられる。好ましいハロゲン原子としては臭素、塩素、フッ素原子、好ましいアルキル基としてはメチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基が挙げられる。上記のアルキル基は更に置換基を有していても良く、更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、水素原子が置換されたヒドロキシル基、水素原子が置換されたアミノ基を挙げることができる。

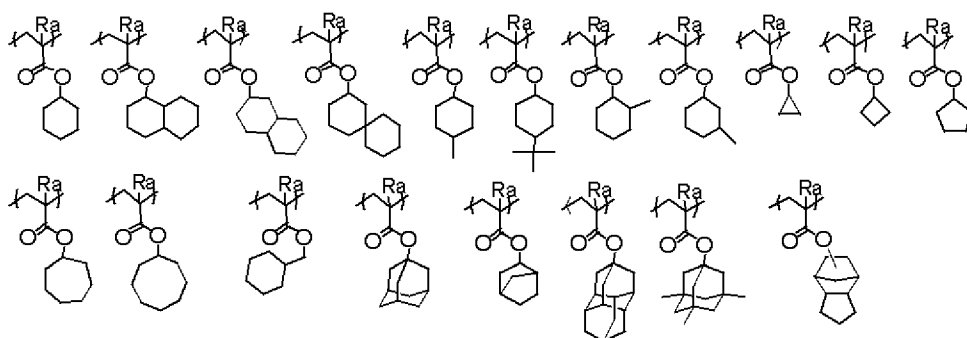
[0129] 上記水素原子の置換基としては、たとえばアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、置換メチル基、置換エチル基、アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基が挙げられる。好ましいアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基、好ましい置換メチル基としてはメトキシメチル、メトキシチオメチル、ベンジルオキシメチル、*t*-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル基、好ましい置換エチル基としては、1-エトキシエチル、1-メチルー1-メトキシエチル、好ましいアシル基としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル基などの炭素数1～6の脂肪族アシル基、アルコキシカルボニル基としては炭素数1～4のアルコキシカルボニル基などが挙げられる。

[0130] 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）中の全繰返し単位に対し、1～50モル％が好ましく、より好ましくは5～50モル％である。

極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、R_aは、H、CH₃、CH₂OH、又はCF₃を表す。

[0131] [化33]



[0132] 本発明の組成物に、KrFエキシマレーザー光、電子線、X線又は波長50nm以下の高エネルギー光線（例えば、EUV）を照射する場合には、この樹脂（A）は、ヒドロキシスチレン繰返し単位に代表されるような、芳香環を有する繰返し単位を有することも好ましい。

[0133] 本発明の組成物に用いられる樹脂（A）は、上記の繰返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更に感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰返し構造単位を有することができる。

[0134] このような繰返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

[0135] これにより、本発明に係る組成物に用いられる樹脂に要求される性能、特に、

- （1）塗布溶剤に対する溶解性、
- （2）製膜性（ガラス転移点）、
- （3）アルカリ現像性、

- (4) 膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、
- (5) 未露光部の基板への密着性、
- (6) ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。

[0136] このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

[0137] その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

[0138] 本発明の組成物に用いられる樹脂（A）において、各繰り返し構造単位の含有モル比は感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物のドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更には感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

[0139] 本発明の組成物が、ArF露光用であるとき、ArF光への透明性の点から本発明の組成物に用いられる樹脂（A）は実質的には芳香環を有さない（具体的には、樹脂中、芳香族基を有する繰り返し単位の比率が好ましくは5モル%以下、より好ましくは3モル%以下、理想的には0モル%、すなわち、芳香族基を有さない）ことが好ましく、樹脂（A）は単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

[0140] 本発明における樹脂（A）の形態としては、ランダム型、ブロック型、クシ型、スター型のいずれの形態でもよい。樹脂（A）は、例えば、各構造に対応する不飽和モノマーのラジカル、カチオン、又はアニオン重合により合成することができる。また各構造の前駆体に相当する不飽和モノマーを用いて重合した後に、高分子反応を行うことにより目的とする樹脂を得ることも可能である。

本発明の組成物が、後述する樹脂（D）を含んでいる場合、樹脂（A）は、樹脂（D）との相溶性の観点から、フッ素原子及びケイ素原子を含有しな

いことが好ましい。

[0141] 本発明の組成物に用いられる樹脂（A）として好ましくは、繰返し単位のすべてが（メタ）アクリレート系繰返し単位で構成されたものである。この場合、繰返し単位のすべてがメタクリレート系繰返し単位であるもの、繰返し単位のすべてがアクリレート系繰返し単位であるもの、繰返し単位のすべてがメタクリレート系繰返し単位とアクリレート系繰返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができるが、アクリレート系繰返し単位が全繰返し単位の50モル%以下であることが好ましい。

[0142] 本発明における樹脂（A）は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1～10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、更には後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンのような本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明の感光性組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

[0143] 重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス（2-メチ

ルプロピオネート)などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は5～50質量%であり、好ましくは10～30質量%である。反応温度は、通常10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、更に好ましくは60～100℃である。

[0144] 反応終了後、室温まで放冷し、精製する。精製は、水洗や適切な溶媒を組み合わせるにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈殿法や別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。

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

[0145] ポリマー溶液からの沈殿又は再沈殿操作の際に用いる溶媒（沈殿又は再沈殿溶媒）としては、該ポリマーの貧溶媒であればよく、ポリマーの種類に応じて、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトロ化合物、エーテル、ケトン、エステル、カーボネート、アルコール、カルボン酸、水、これらの溶媒を含む混合溶媒等の中から適宜選択して使用できる。これらの中でも、沈殿又は再沈殿溶媒として、少なくともアルコール（特に、メタノールなど）又は水を含む溶媒が好ましい。

[0146] 沈殿又は再沈殿溶媒の使用量は、効率や収率等を考慮して適宜選択できるが、一般には、ポリマー溶液100質量部に対して、100～10000質量部、好ましくは200～2000質量部、更に好ましくは300～1000質量部である。

[0147] 沈殿又は再沈殿する際の温度としては、効率や操作性を考慮して適宜選択できるが、通常0～50℃程度、好ましくは室温付近（例えば20～35℃程度）である。沈殿又は再沈殿操作は、攪拌槽などの慣用の混合容器を用い

、バッチ式、連続式等の公知の方法により行うことができる。

[0148] 沈殿又は再沈殿したポリマーは、通常、濾過、遠心分離等の慣用の固液分離に付し、乾燥して使用に供される。濾過は、耐溶剤性の濾材を用い、好ましくは加圧下で行われる。乾燥は、常圧又は減圧下（好ましくは減圧下）、30～100℃程度、好ましくは30～50℃程度の温度で行われる。

[0149] なお、一度、樹脂を析出させて、分離した後に、再び溶媒に溶解させ、該樹脂が難溶或いは不溶の溶媒と接触させてもよい。即ち、上記ラジカル重合反応終了後、該ポリマーが難溶或いは不溶の溶媒を接触させ、樹脂を析出させ（工程a）、樹脂を溶液から分離し（工程b）、改めて溶媒に溶解させ樹脂溶液Aを調製（工程c）、その後、該樹脂溶液Aに、該樹脂が難溶或いは不溶の溶媒を、樹脂溶液Aの10倍未満の体積量（好ましくは5倍以下の体積量）で、接触させることにより樹脂固体を析出させ（工程d）、析出した樹脂を分離する（工程e）ことを含む方法でもよい。

また、組成物の調製後に樹脂が凝集することなどを抑制する為に、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。

[0150] 本発明における樹脂（A）の重量平均分子量は、GPC法によるポリスチレン換算値として、4,000以上であることが好ましく、7,000以上であることがより好ましく、15,000以上であることが更に好ましい。これにより、未露光部の有機系現像液に対する溶解速度を適度に抑制でき、本発明の効果がより得られやすくなる傾向となる。

樹脂（A）の上記重量平均分子量は、好ましくは200,000以下であり、より好ましくは50,000以下であり、更により好ましくは40,000以下であり、特に好ましくは30,000以下である。

[0151] 分散度（分子量分布）は、通常1.0～3.0であり、好ましくは1.0～2.6、更に好ましくは1.0～2.0、特に好ましくは1.4～2.0の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジス

ト形状が優れ、かつ、レジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

[0152] ここで、樹脂の質量平均分子量及び分散度は、装置：TOSOH HLC-8120GPCにて、ガードカラム：TOSOH TSKguard column MP (XL) 6.0mm (ID) × 4.0cm (L)、カラム：TOSOH TSKgel Multipore HXL-M 7.8mm (ID) × 30.0cm (L)を3本連結し、キャリア：テトラヒドロフラン (THF) あるいはN-メチル-2-ピロリドン (NMP)、RI検出によって測定したポリスチレン換算分子量及びこれに基づく分散度を示す。

[0153] なお、樹脂 (A) における上述の各繰返し単位の含有量 (樹脂 (A) の全繰返し単位に対するモル分率) は、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR等の積分比に基づいて算出できるものである。

[0154] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物において、樹脂 (A) の組成物全体中の配合率は、全固形分中30～99質量%が好ましく、より好ましくは60～95質量%である。

また、本発明において、樹脂 (A) は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0155] [2] (A1) 繰返し単位 (p) を有するが、繰返し単位 (p) として繰返し単位 (p1) を有さない樹脂

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、前記酸分解性基を有する繰返し単位 (p) を有するが、前記繰返し単位 (p) として前記繰返し単位 (p1) を有さない樹脂 (A1) を含有してもよい。

[0156] 繰返し単位 (p) の含有量は、樹脂 (A1) の全繰返し単位に対し、20～70モル%が好ましく、より好ましくは30～65モル%である。

[0157] 樹脂 (A1) は、繰返し単位 (p) に加えて、樹脂 (A) が有していてもよい繰返し単位として説明した繰返し単位を含有してもよい。これらの繰返し単位の樹脂 (A1) 中の全繰返し単位に対する含有量の好ましい

範囲は、樹脂（Ａ）で記載したものと同様である。

また、樹脂（Ａ１）の各物性値（例えば、分子量、分散度）の好ましい範囲、及び、樹脂（Ａ１）の合成方法も、樹脂（Ａ）で説明したものと同様である。

[0158] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、樹脂（Ａ１）を含有してしなくてもよいが、含有する場合、樹脂（Ａ１）の組成物の全固形分に対する含有量は、５～５０質量％が好ましく、より好ましくは５～３０質量％である。

樹脂（Ａ）に対する樹脂（Ａ１）の含有率は１～９９質量％であることが好ましく、１～７０質量％であることがより好ましく、１～５０質量％であることが特に好ましい。

[0159] [３]（Ｂ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

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

[0160] 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）は、低分子化合物の形態であっても良く、重合体の一部に組み込まれた形態であっても良い。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態を併用しても良い。

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

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

本発明において、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（

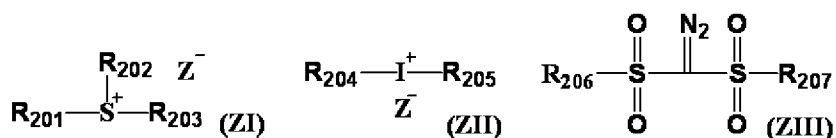
B) が、低分子化合物の形態であることが好ましい。

[0161] 酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

[0162] たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、*o*-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

[0163] 酸発生剤の中で好ましい化合物として、下記一般式 (Z I)、(Z I I)、(Z I I I) で表される化合物を挙げることができる。

[0164] [化34]



[0165] 上記一般式 (Z I) において、

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

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

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

Z^- は、非求核性アニオンを表す。

[0166] Z^- としての非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチルアニオン等を挙げることができる。

[0167] 非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。

。これによりレジスト組成物の経時安定性が向上する。

[0168] スルホン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

[0169] カルボン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

[0170] 脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数 1 ～ 30 のアルキル基及び炭素数 3 ～ 30 のシクロアルキル基を挙げることができる。

[0171] 芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、好ましくは炭素数 6 ～ 14 のアリール基を挙げることができる。

[0172] 脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ～ 15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ～ 15）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ～ 14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ～ 7）、アシル基（好ましくは炭素数 2 ～ 12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数 2 ～ 7）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数 1 ～ 15）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数 1 ～ 15）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数 1 ～ 15）、アリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数 6 ～ 20）、アルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数 7 ～ 20）、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数 10 ～ 20）、アルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数 5 ～ 20）、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキ

シ基（好ましくは炭素数8～20）等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基として更にアルキル基（好ましくは炭素数1～15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）を挙げることができる。

[0173] アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数7～12のアラルキル基を挙げることができる。

[0174] 脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、芳香族スルホン酸アニオンにおけるものと同様のハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

[0175] スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンを挙げることができる。

[0176] ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンにおけるアルキル基は、炭素数1～5のアルキル基が好ましい。

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

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

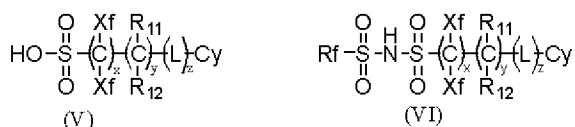
b F₆⁻) を挙げることができる。

[0177] Z⁻の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくともα位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくは炭素数4～8のパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3, 5-ビス（トリフロロメチル）ベンゼンスルホン酸アニオンである。

[0178] 酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により下記一般式（V）又は（V I）で表される有機酸を発生する化合物であることが好ましい。下記一般式（V）又は（V I）で表される酸を発生する化合物であることにより環状の有機基を有するので、解像性、及び、ラフネス性能をより優れたものにできる。

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

[0179] [化35]



[0180] 上記一般式中、

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

R₁₁及びR₁₂は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表す。

L は、各々独立に、2価の連結基を表す。

C y は、環状の有機基を表す。

R_f は、フッ素原子を含んだ基である。

x は、1～20の整数を表す。

y は、0～10の整数を表す。

z は、0～10の整数を表す。

[0181] X_f は、フッ素原子、又は、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。このアルキル基の炭素数は、1～10であることが好ましく、1～4であることがより好ましい。また、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

X_f は、好ましくは、フッ素原子又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基である。より具体的には、X_f は、フッ素原子、C₁F₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉、又はCH₂CH₂C₄F₉であることが好ましく、フッ素原子又はC₁F₃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。

[0182] R₁₁及びR₁₂は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基である。このアルキル基は、置換基（好ましくはフッ素原子）を有していてもよく、炭素数1～4のものが好ましい。更に好ましくは炭素数1～4のパーフルオロアルキル基である。R₁₁及びR₁₂の置換基を有するアルキル基の具体例としては、例えば、C₁F₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉、及びCH₂CH₂C₄F₉が挙げられ、中でもC₁F₃が好ましい。

[0183] Lは、2価の連結基を表す。この2価の連結基としては、例えば、—COO—、—OCO—、—CONH—、—NHCO—、—CO—、—O—、—S—、—SO—、—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、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ アルキレン基、 $-\text{OCO}-$ アルキレン基、 $-\text{CONH}-$ アルキレン基又は $-\text{NHCO}-$ アルキレン基が好ましく、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ アルキレン基又は $-\text{OCO}-$ アルキレン基がより好ましい。

[0184] Cyは、環状の有機基を表す。環状の有機基としては、例えば、脂環基、アリール基、及び複素環基が挙げられる。

[0185] 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。

[0186] 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。

[0187] 複素環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよいが、多環式の方がより酸の拡散を抑制可能である。また、複素環基は、芳香族性を有していてもよく、芳香族性を有していなくてもよい。芳香族性を有している複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、及びピリジン環が挙げられる。芳香族性を有していない複素環としては、例えば、テトラヒド

ロピラン環、ラクトン環又はスルトン環、及びデカヒドロイソキノリン環が挙げられる。複素環基における複素環としては、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、又はデカヒドロイソキノリン環が特に好ましい。また、ラクトン環又はスルトン環の例としては、前述の樹脂（A）において例示したラクトン構造又はスルトンが挙げられる。

[0188] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基（直鎖、分岐のいずれであっても良く、炭素数1～12が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれであっても良く、炭素数3～20が好ましい）、アリール基（炭素数6～14が好ましい）、水酸基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及びスルホン酸エステル基が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であっても良い。

[0189] x は1～8が好ましく、中でも1～4が好ましく、1が特に好ましい。 y は0～4が好ましく、0がより好ましい。 z は0～8が好ましく、中でも0～4が好ましい。

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

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

また、これらアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、フッ素原子を含んでいない置換基によって更に置換されていてもよい。この置換基と

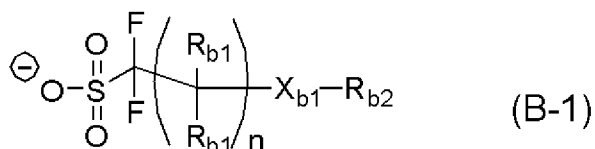
しては、例えば、先にC_yについて説明したもののうち、フッ素原子を含んでいないものを挙げることができる。

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

[0190] また前記非求核性アニオンは、下記一般式（B-1）～（B-3）のいずれかで表されるアニオンであることも好ましい。

まず、下記一般式（B-1）で表されるアニオンについて説明する。

[0191] [化36]



[0192] 上記一般式（B-1）中、

R_{b1}は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基（CF₃）を表す。

nは1～4の整数を表す。

nは1～3の整数であることが好ましく、1又は2であることがより好ましい。

X_{b1}は単結合、エーテル結合、エステル結合（-OCO-若しくは-COO-）又はスルホン酸エステル結合（-OSO₂-若しくは-SO₃-）を表す。

X_{b1}はエステル結合（-OCO-若しくは-COO-）又はスルホン酸エステル結合（-OSO₂-若しくは-SO₃-）であることが好ましい。

R_{b2}は炭素数6以上の置換基を表す。

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

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

[0193] R_{b2} についての炭素数6以上の脂環基としては、単環式であってもよく、多環式であってもよい。単環式の脂環基としては、例えば、シクロヘキシル基、及びシクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環基としては、例えば、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が挙げられる。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基などの炭素数7以上のかさ高い構造を有する脂環基が、PEB（露光後加熱）工程での膜中拡散性の抑制及びMEEF（Mask Error Enhancement Factor）の向上の観点から好ましい。

[0194] R_{b2} についての炭素数6以上のアリール基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基及びアントリル基が挙げられる。中でも、193 nmにおける光吸光度が比較的低いナフチル基が好ましい。

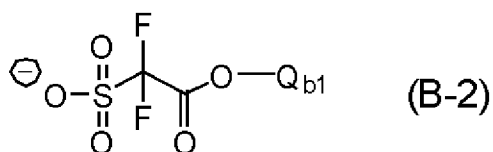
[0195] R_{b2} についての炭素数6以上の複素環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよいが、多環式の方がより酸の拡散を抑制可能である。また、複素環基は、芳香族性を有していてもよく、芳香族性を有していなくてもよい。芳香族性を有している複素環としては、例えば、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、及びジベンゾチオフェン環が挙げられ

る。芳香族性を有していない複素環としては、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環、及びデカヒドロイソキノリン環が挙げられる。複素環基における複素環としては、ベンゾフラン環又はデカヒドロイソキノリン環が特に好ましい。また、ラクトン環の例としては、前述の樹脂（P）において例示したラクトン構造が挙げられる。

[0196] 上記 R_{b2} についての炭素数 6 以上の置換基は、更に置換基を有していてもよい。この更なる置換基としては、例えば、アルキル基（直鎖、分岐のいずれであっても良く、炭素数 1 ～ 12 が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれであっても良く、炭素数 3 ～ 20 が好ましい）、アリール基（炭素数 6 ～ 14 が好ましい）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及びスルホン酸エステル基が挙げられる。なお、上述の脂環基、アリール基、又は複素環基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であっても良い。

[0197] 次に、下記一般式（B-2）で表されるアニオンについて説明する。

[0198] [化37]



[0199] 上記一般式（B-2）中、

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

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

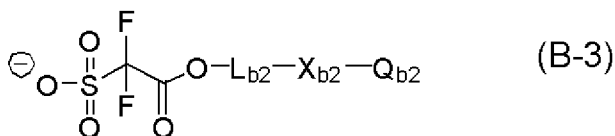
前記ラクトン構造又はスルトン構造が直接、上記一般式（B-2）中のエステル基の酸素原子と結合していてもよいが、前記ラクトン構造又はスルトン構造がアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基）を介してエステル基の酸素原子と結合していてもよい。その場合、前記ラクトン構造又はスルトン構造を有する基としては、前記ラクトン構造又はスルトン構造を置換基として有するアルキル基ということができる。

Q_{b1} についての環状カーボネート構造としては5～7員環の環状カーボネート構造であることが好ましい。

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

[0200] 次に、下記一般式（B-3）で表されるアニオンについて説明する。

[0201] [化38]



[0202] 上記一般式（B-3）中、

L_{b2} は炭素数1～6のアルキレン基を表し、炭素数1～4のアルキレン基であることが好ましい。

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

Q_{b2} は脂環基又は芳香環を含有する基を表す。

Q_{b2} についての脂環基としては、単環式であってもよく、多環式であってもよい。単環式の脂環基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環基としては、例えば、ノルボルニル基、トリシクロデカニル

基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が挙げられる。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基などの炭素数7以上のかさ高い構造を有する脂環基が好ましい。

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

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

[0203] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} により表される有機基としては、例えば、後述する化合物（Z1-1）、（Z1-2）、（Z1-3）及び（Z1-4）における対応する基を挙げることができる。

[0204] なお、一般式（Z1）で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式（Z1）で表される化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つが、一般式（Z1）で表されるもうひとつの化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも一つと、単結合又は連結基を介して結合した構造を有する化合物であってもよい。

[0205] 更に好ましい（Z1）成分として、以下に説明する化合物（Z1-1）、（Z1-2）、及び（Z1-3）及び（Z1-4）を挙げることができる。

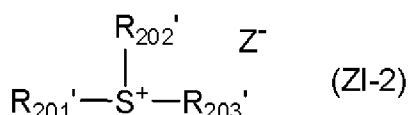
[0206] 化合物（Z1-1）は、上記一般式（Z1）の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

- [0207] 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。
- [0208] アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物、ジアリールシクロアルキルスルホニウム化合物、アリールジシクロアルキルスルホニウム化合物を挙げることができる。
- [0209] アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、ベンゾチオフェン残基等が挙げられる。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。
- [0210] 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い。
- [0211] $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～14）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数1～12の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～12の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、より好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基である。置換基は、3つの $R_{201} \sim R_{203}$ のうちのいずれか1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また、 $R_{201} \sim R_{203}$ がアリール基の場合に、置換基はアリール基のp-位に置換していることが好ましい。

[0212] 次に、化合物（Z I - 2）について説明する。

化合物（Z I - 2）は、下記一般式（Z I - 2）で表される化合物である。すなわち、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。

[0213] [化39]



[0214] 一般式（Z I - 2）中、

$R_{201}' \sim R_{203}'$ は、各々独立に、芳香環を有さない有機基を表す。

Z^- は、非求核性アニオンを表す。

[0215] $R_{201}' \sim R_{203}'$ 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。

[0216] $R_{201}' \sim R_{203}'$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖又は分岐の 2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、特に好ましくは直鎖又は分岐 2-オキソアルキル基である。

[0217] $R_{201}' \sim R_{203}'$ 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、炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくは 2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、2-オキソシクロアルキル基を挙げることができる。

[0218] 2-オキソアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基の 2 位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

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

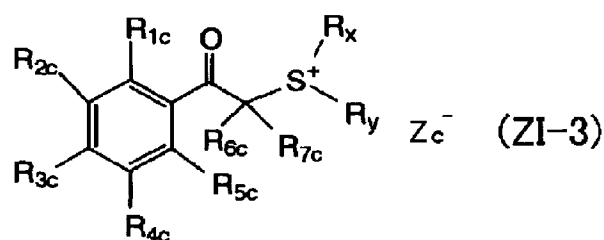
[0219] アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基を挙げることができる。

[0220] $R_{201}' \sim R_{203}'$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数 1 ～ 5）、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

[0221] 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。

[0222] [化40]



[0223] 一般式（Z I - 3）に於いて、

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

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

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

[0224] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか 2 つ以上、 R_{5c} と R_{6c} 、 R_{6c} と R_{7c} 、 R_{5c} と R_x 、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

上記環構造としては、芳香族若しくは非芳香族の炭化水素環、芳香族若し

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

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

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

[0225] Zc^- は、非求核性アニオンを表し、一般式(Z1)に於ける Z^- と同様の非求核性アニオンを挙げることができる。

[0226] $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、例えば炭素数1～20個のアルキル基、好ましくは炭素数1～12個の直鎖又は分岐アルキル基を挙げることができ、シクロアルキル基としては、例えば炭素数3～10個のシクロアルキル基を挙げることができる。

[0227] $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリール基は、好ましくは炭素数5～15であり、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

[0228] $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～10のアルコキシ基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖及び分岐アルコキシ基、炭素数3～10の環状アルコキシ基を挙げることができる。

[0229] $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシカルボニル基におけるアルコキシ基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基の具体例と同様である。

[0230] $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキルカルボニルオキシ基及びアルキルチオ基におけるアルキル基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基の具体例と同様である。

[0231] $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのシクロアルキルカルボニルオキシ基におけるシクロアルキル基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのシクロアルキル基の具体例と

同様である。

[0232] $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリールオキシ基及びアリールチオ基におけるアリール基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリール基の具体例と同様である。

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

[0233] $R_{1c} \sim R_{5c}$ のいずれか 2 つ以上が互いに結合して形成してもよい環構造としては、好ましくは 5 員又は 6 員の環、特に好ましくは 6 員の環（例えばフェニル環）が挙げられる。

[0234] R_{5c} 及び R_{6c} が互いに結合して形成してもよい環構造としては、 R_{5c} 及び R_{6c} が互いに結合して単結合又はアルキレン基（メチレン基、エチレン基等）を構成することにより、一般式（I）中のカルボニル炭素原子及び炭素原子と共に形成する 4 員以上の環（特に好ましくは 5 ～ 6 員の環）が挙げられる。

[0235] R_{6c} 及び R_{7c} としてのアリール基としては、好ましくは炭素数 5 ～ 15 であり、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

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

[0236] また、 R_{6c} と R_{7c} とが結合して環を形成する場合に、 R_{6c} と R_{7c} とが結合して形成する基としては、炭素数 2 ～ 10 のアルキレン基が好ましく、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基などを挙げることができる。また、 R_{6c} と R_{7c} とが結合して形成する環は、環内に酸素原子等のヘテロ原子を有していてもよい。

[0237] R_x 及び R_y としてのアルキル基及びシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ における同様のアルキル基及びシクロアルキル基を挙げることができる。

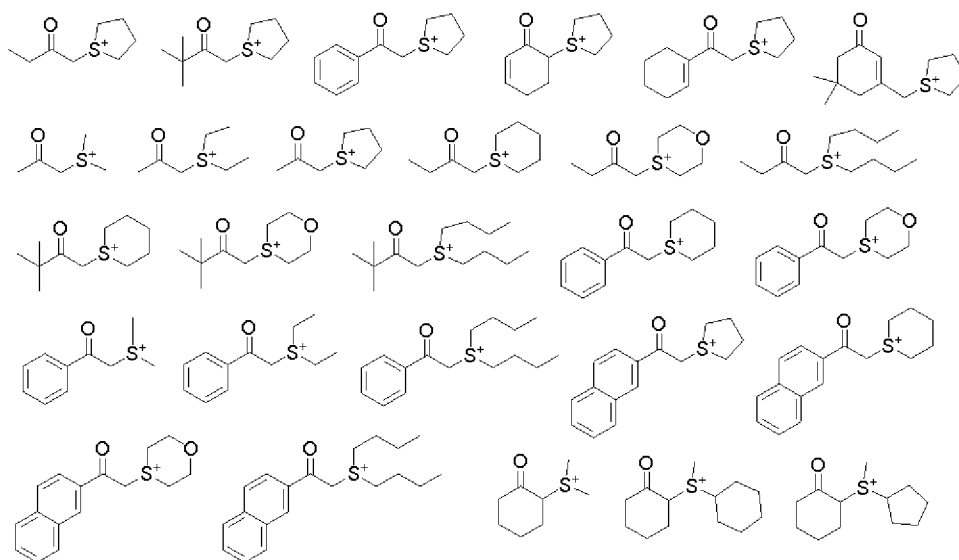
- [0238] R_x 及び R_y としての 2-オキソアルキル基及び 2-オキソシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基及びシクロアルキル基の 2 位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。
- [0239] R_x 及び R_y としてのアルコキシカルボニルアルキル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ おけると同様のアルコキシ基を挙げることができる、アルキル基については、例えば、炭素数 1～12 のアルキル基、好ましくは、炭素数 1～5 の直鎖のアルキル基を挙げることができる。
- [0240] R_x 及び R_y としてのアリル基としては、特に制限は無いが、無置換のアリル基、又は、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素数 3～10 のシクロアルキル基）で置換されたアリル基であることが好ましい。
- [0241] R_x 及び R_y としてのビニル基としては特に制限は無いが、無置換のビニル基、又は、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素数 3～10 のシクロアルキル基）で置換されたビニル基であることが好ましい。
- [0242] R_{5c} 及び R_x が互いに結合して形成してもよい環構造としては、 R_{5c} 及び R_x が互いに結合して単結合又はアルキレン基（メチレン基、エチレン基等）を構成することにより、一般式（I）中の硫黄原子とカルボニル炭素原子と共に形成する 5 員以上の環（特に好ましくは 5 員の環）が挙げられる。
- [0243] R_x 及び R_y が互いに結合して形成してもよい環構造としては、2 価の R_x 及び R_y （例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等）が一般式（Z1-3）中の硫黄原子と共に形成する 5 員又は 6 員の環、特に好ましくは 5 員の環（即ち、テトラヒドロチオフェン環）が挙げられる。
- [0244] R_x 及び R_y は、好ましくは炭素数 4 個以上のアルキル基又はシクロアルキル基であり、より好ましくは 6 個以上、更に好ましくは 8 個以上のアルキル基又はシクロアルキル基である。
- [0245] $R_{1c} \sim R_{7c}$ 、 R_x 及び R_y は、更に置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子）、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アリールカルボニル基、ア

ルコキシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

[0246] 上記一般式（Z I - 3）中、 R_{1c} 、 R_{2c} 、 R_{4c} 及び R_{5c} が、各々独立に、水素原子を表し、 R_{3c} が水素原子以外の基、すなわち、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表すことがより好ましい。

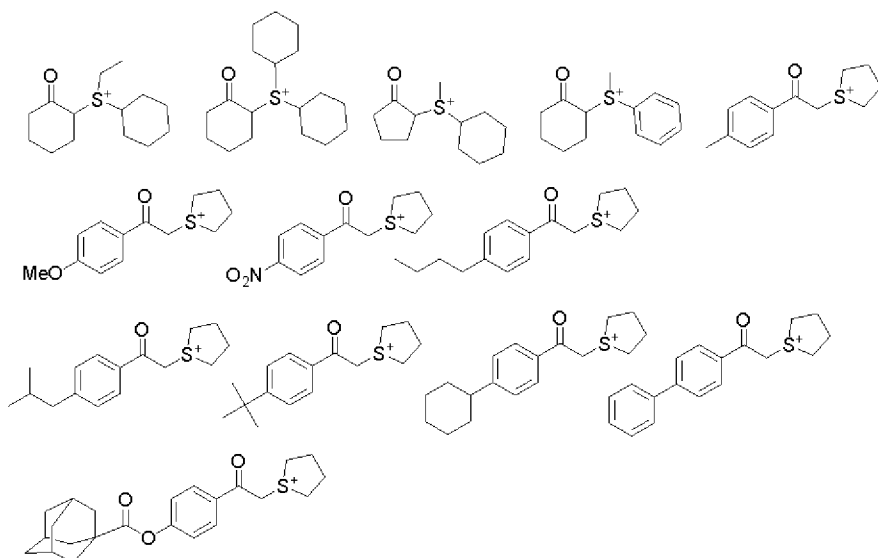
[0247] 本発明における一般式（Z I - 2）又は（Z I - 3）で表される化合物のカチオンとしては、以下の具体例が挙げられる。

[0248] [化41]

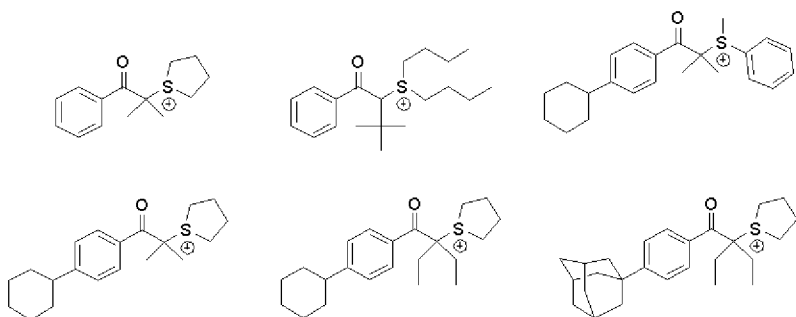


[0249]

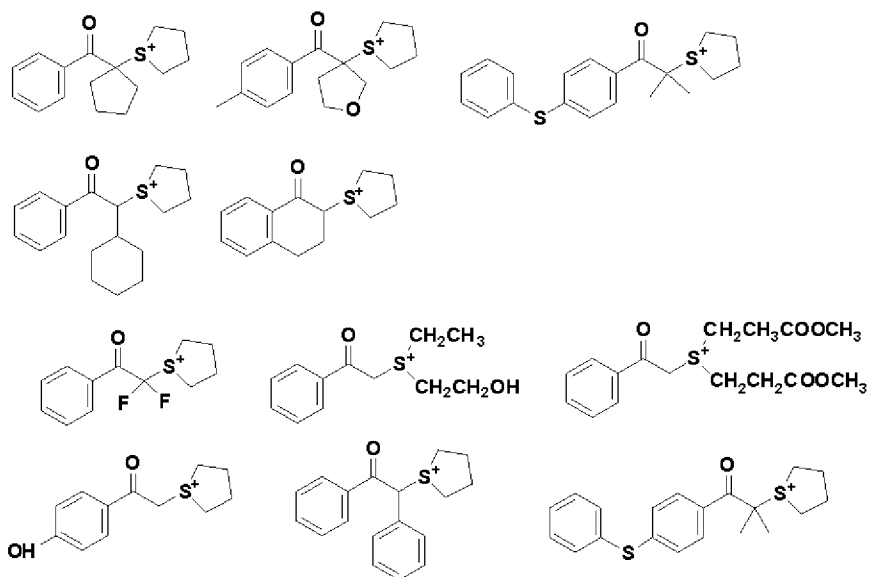
[化42]



[0250] [化43]

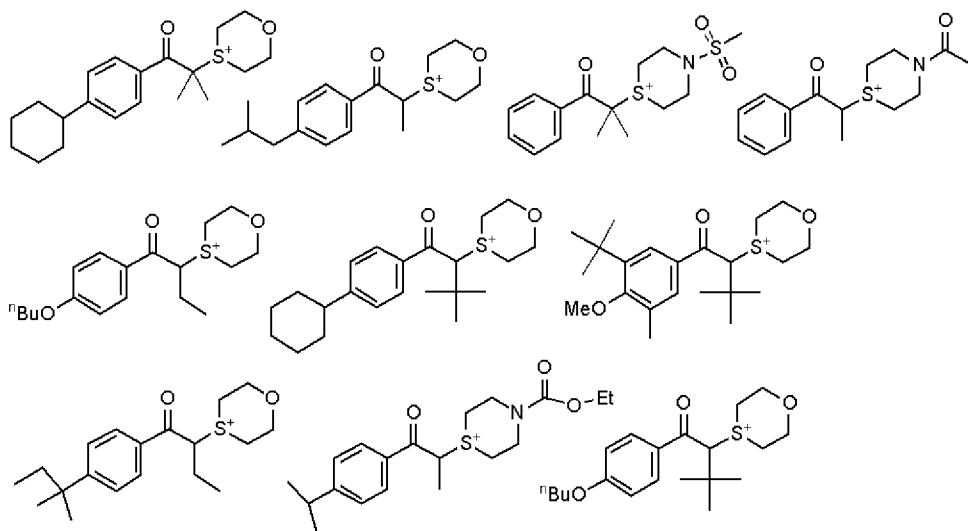


[0251] [化44]

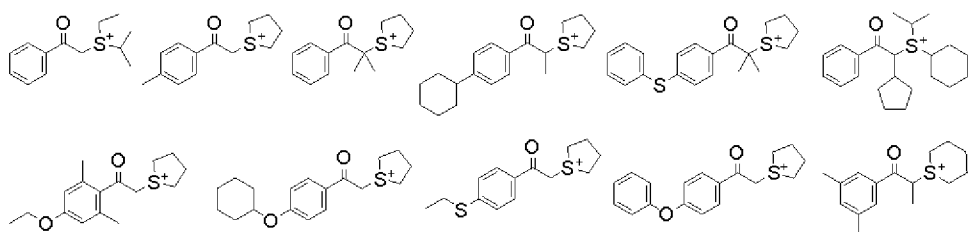


[0252]

[化45]



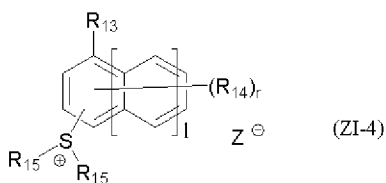
[0253] [化46]



[0254] 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。

[0255] [化47]



[0256] 一般式（Z I - 4）中、

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

R_{14} は複数存在する場合は各々独立して、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、又はシクロアルキ

ル基を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

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

l は0～2の整数を表す。

r は0～8の整数を表す。

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

[0257] 一般式 $(Z^- - 4)$ において、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数1～10のものが好ましい。

[0258] R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のシクロアルキル基としては、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素原子数3～20のシクロアルキル基）が挙げられる。

[0259] R_{13} 及び R_{14} のアルコキシ基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数1～10のものが好ましい。

[0260] R_{13} 及び R_{14} のアルコキシカルボニル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数2～11のものが好ましい。

[0261] R_{13} 及び R_{14} のシクロアルキル基を有する基としては、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素原子数3～20のシクロアルキル基）が挙げられ、例えば、単環若しくは多環のシクロアルキルオキシ基、及び、単環若しくは多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基が挙げられる。これら基は、置換基を更に有していてもよい。

[0262] R_{13} 及び R_{14} の単環若しくは多環のシクロアルキルオキシ基としては、総炭素数が7以上であることが好ましく、総炭素数が7以上15以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル基を有することが好ましい。

[0263] R_{13} 及び R_{14} の単環若しくは多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基としては、総炭素数が7以上であることが好ましく、総炭素数が7以上1

5以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基であることが好ましい。

[0264] R_{14} のアルキルカルボニル基のアルキル基としては、上述した $R_{13} \sim R_{15}$ としてのアルキル基と同様の具体例が挙げられる。

[0265] R_{14} のアルキルスルホニル基及びシクロアルキルスルホニル基としては、直鎖状、分岐状、環状であり、炭素原子数1～10のものが好ましい。

[0266] 上記各基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子）、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

[0267] 前記アルコキシ基としては、炭素原子数1～20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基等を挙げることができる。

[0268] 前記アルコキシアルキル基としては、炭素原子数2～21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシアルキル基等を挙げることができる。

[0269] 前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数2～21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

[0270] 前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数2～21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

[0271] 2個の R_{15} が互いに結合して形成してもよい環構造としては、2個の R_{15} が一般式(ZI-4)中の硫黄原子と共に形成する5員又は6員の環、特に好ましくは5員の環（即ち、テトラヒドロチオフェン環）が挙げられ、アリール基又はシクロアルキル基と縮環していてもよい。この2個の R_{15} は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。前記環構造に対する置換基は、複数個存在しても良く、また、それらが互いに結合して環（芳香族若しくは非芳香族の炭化水素

環、芳香族若しくは非芳香族の複素環、又はこれらの環が2つ以上組み合わされてなる多環縮合環など）を形成しても良い。

一般式（Z 1－4）における R_{15} としては、メチル基、エチル基、ナフチル基、2個の R_{15} が互いに結合して硫黄原子と共にテトラヒドロチオフェン環構造を形成する2価の基等が好ましい。

[0272] R_{13} 及び R_{14} が有し得る置換基としては、水酸基、アルコキシ基、又はアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子（特に、フッ素原子）が好ましい。

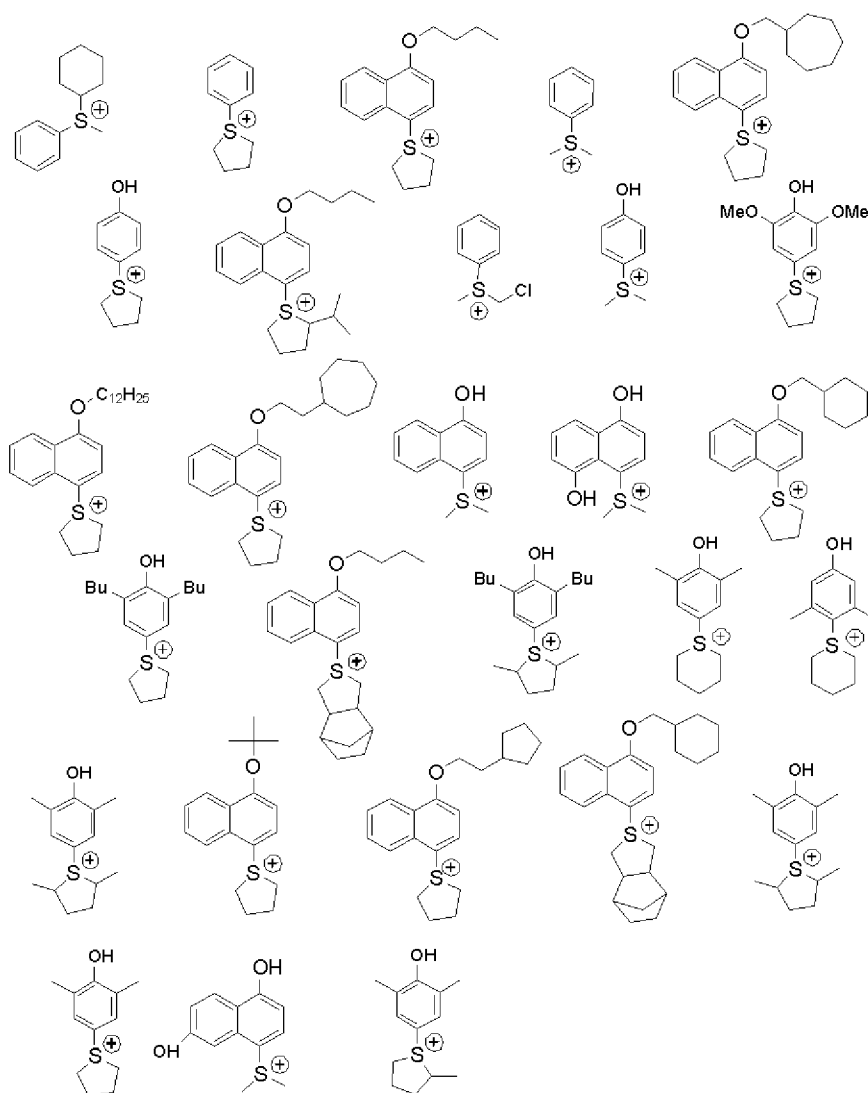
[0273] l としては、0又は1が好ましく、1がより好ましい。

r としては、0～2が好ましい。

[0274] 本発明における一般式（Z 1－4）で表される化合物のカチオンとしては以下の具体例が挙げられる。

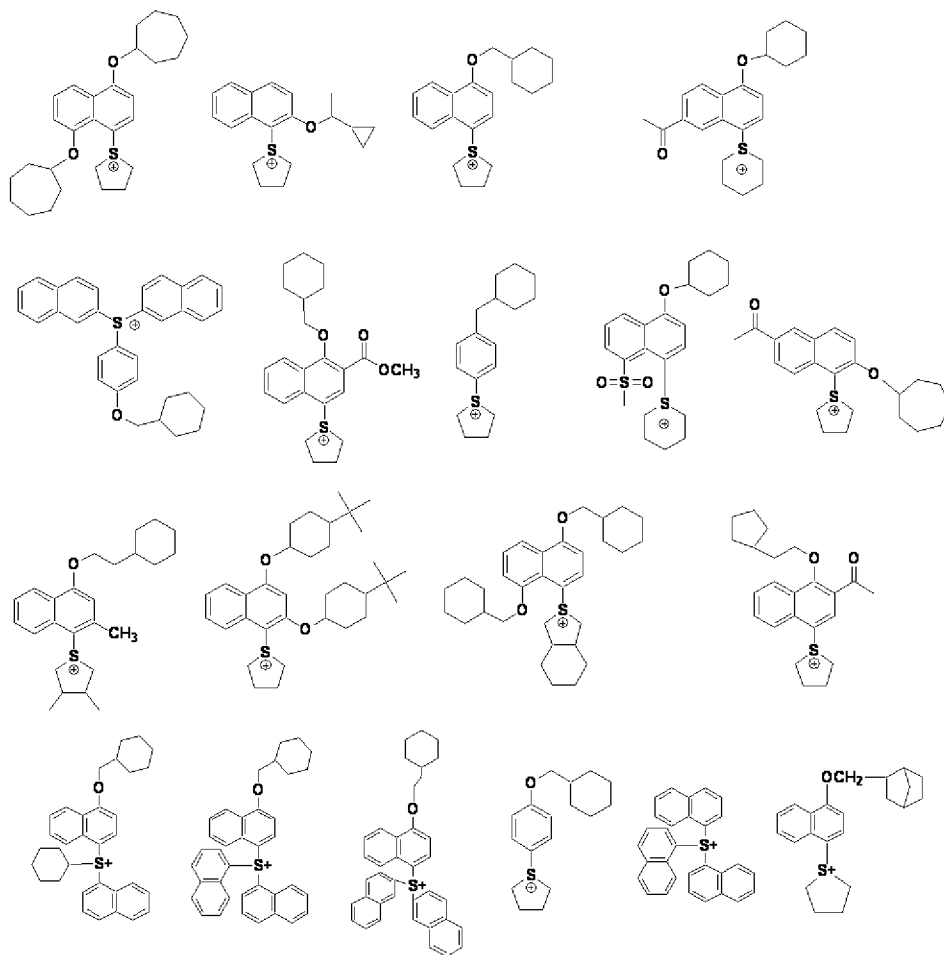
[0275]

[化48]



[0276]

[化49]



[0277] 次に、一般式 (Z I I)、(Z I I I) について説明する。

一般式 (Z I I)、(Z I I I) 中、

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

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

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

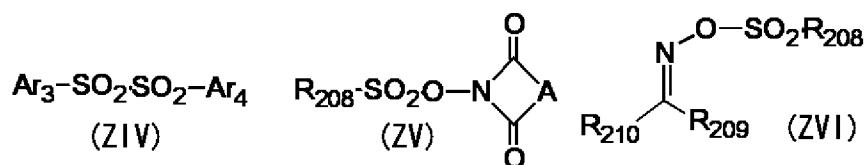
くは、炭素数 1 ～ 10 の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基を挙げることができる。

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

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

[0278] 酸発生剤として、更に、下記一般式 (Z I V)、(Z V)、(Z V I) で表される化合物も挙げられる。

[0279] [化50]



[0280] 一般式 (Z I V) ～ (Z V I) 中、

Ar_3 及び Ar_4 は、各々独立に、アリール基を表す。

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

A は、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

Ar_3 、 Ar_4 、 R_{208} 、 R_{209} 及び R_{210} のアリール基の具体例としては、上記一般式 (Z I - 1) における R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としてのアリール基の具体例と同様のものを挙げることができる。

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

Aのアルキレン基としては、炭素数1～12のアルキレンを、Aのアルケニレン基としては、炭素数2～12のアルケニレン基を、Aのアリーレン基としては、炭素数6～10のアリーレン基を、それぞれ挙げることができる。

[0281] 酸発生剤の内でもより好ましくは、一般式(Z1)～(Z111)で表される化合物である。

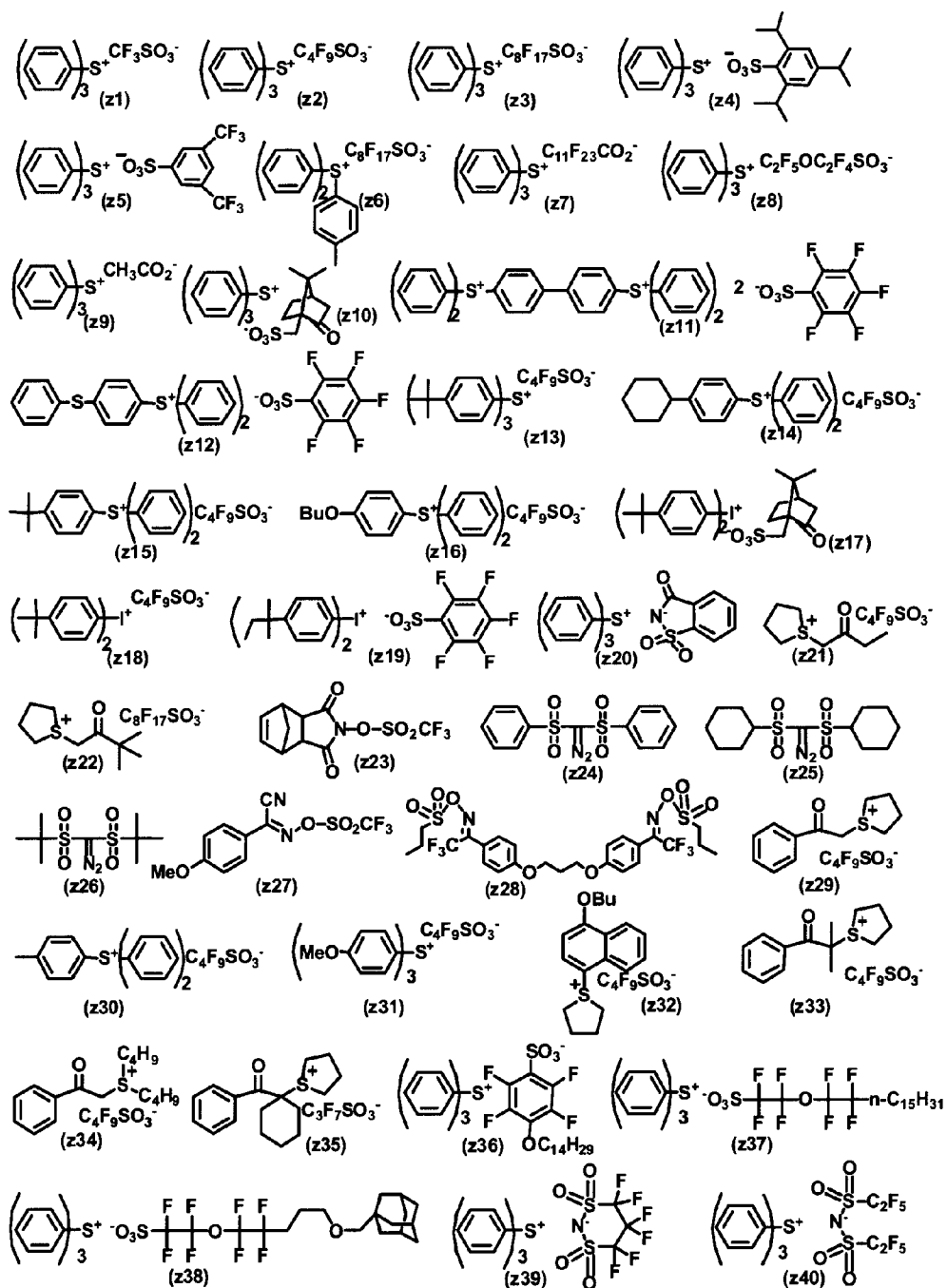
また、酸発生剤として、スルホン酸基又はイミド基を1つ有する酸を発生する化合物が好ましく、更に好ましくは1価のパーフルオロアルカンスルホン酸を発生する化合物、又は1価のフッ素原子若しくはフッ素原子を含有する基で置換された芳香族スルホン酸を発生する化合物、又は1価のフッ素原子若しくはフッ素原子を含有する基で置換されたイミド酸を発生する化合物であり、更により好ましくは、フッ化置換アルカンスルホン酸、フッ素置換ベンゼンスルホン酸、フッ素置換イミド酸又はフッ素置換メチド酸のスルホニウム塩である。使用可能な酸発生剤は、発生した酸のpKaが-1以下のフッ化置換アルカンスルホン酸、フッ化置換ベンゼンスルホン酸、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

[0282] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、酸発生剤として、上記一般式(Z1-2)、(Z1-3)又は(Z1-4)で表される化合物を含有することが好ましく、これにより、ラフネス性能、露光ラチチュード、及び、局所的なパターン寸法の均一性を、より優れたものにできる。

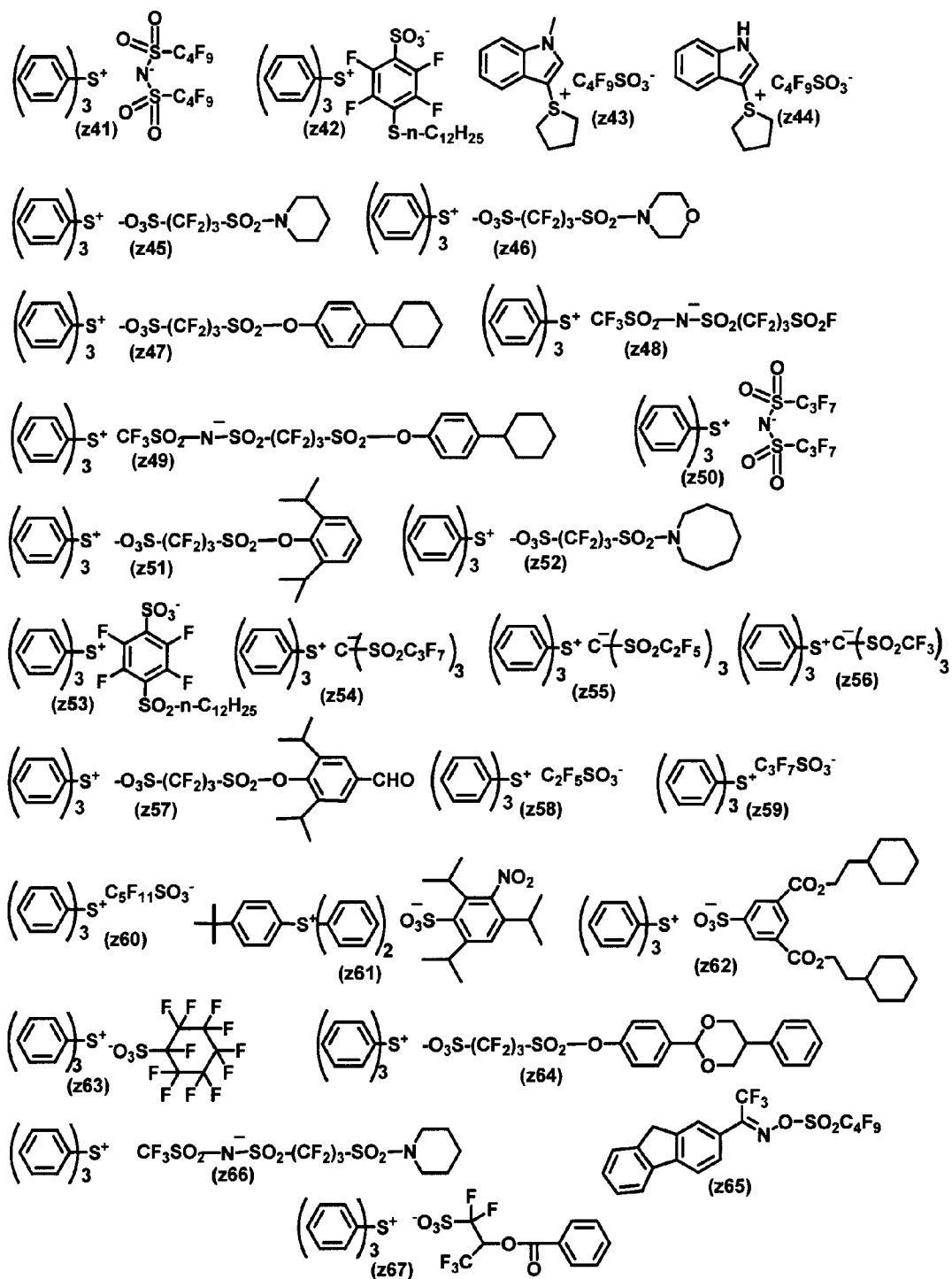
[0283] 酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

[0284]

[化51]

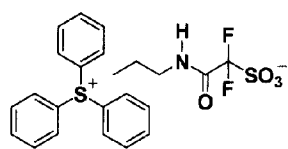


[化52]

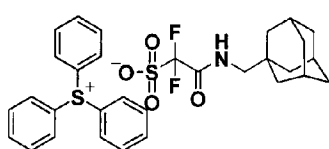


[0286]

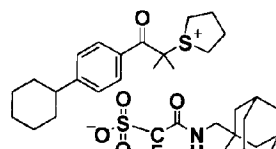
[化53]



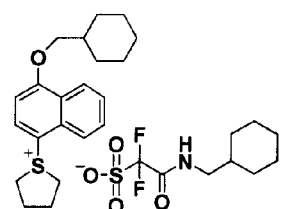
(z68)



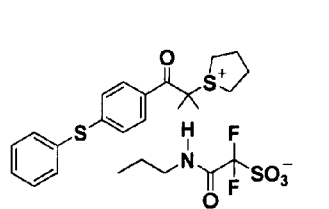
(z69)



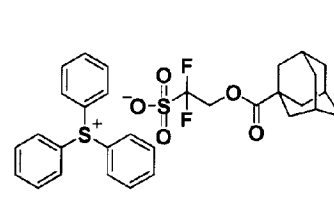
(z70)



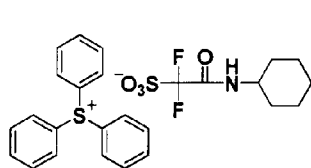
(z71)



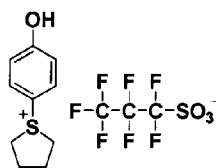
(z72)



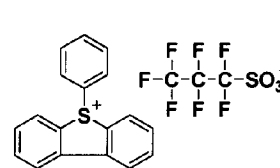
(z73)



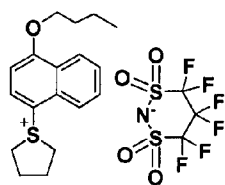
(z74)



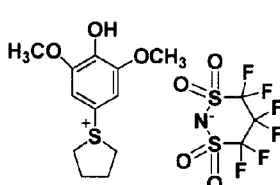
(z75)



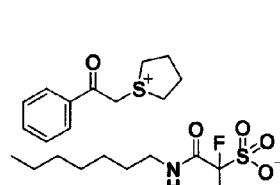
(z76)



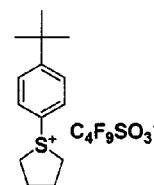
(z77)



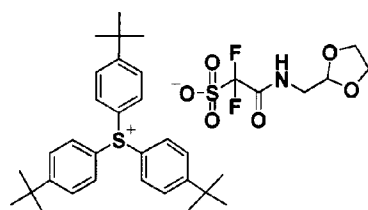
(z78)



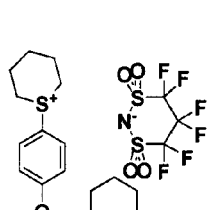
(z79)



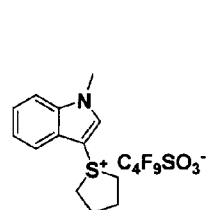
(z80)



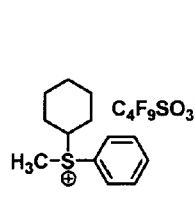
(z81)



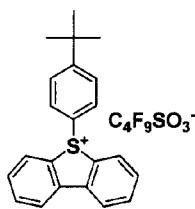
(z82)



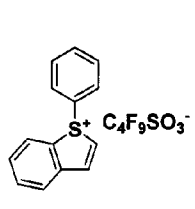
(z83)



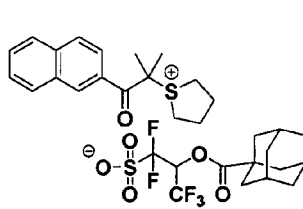
(z84)



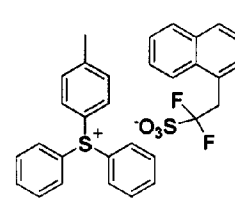
(z85)



(z86)



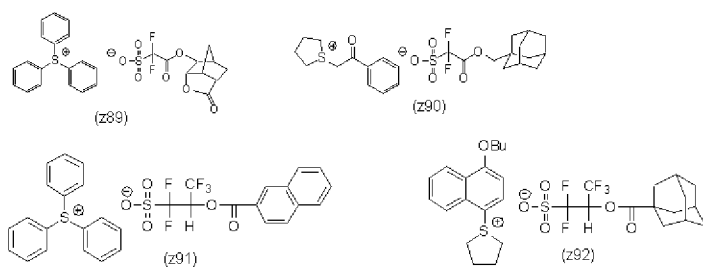
(z87)



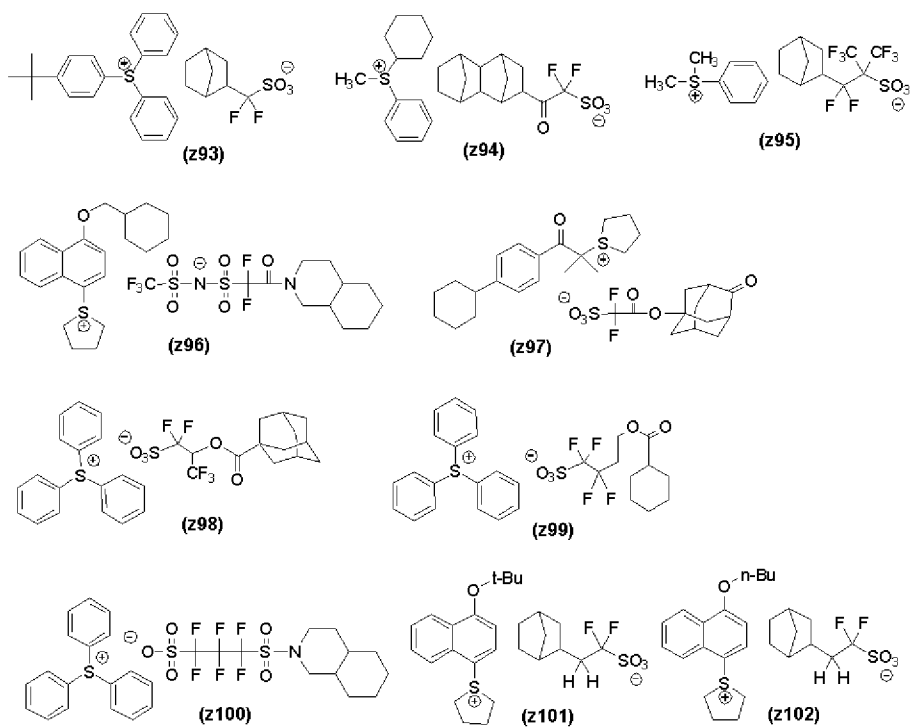
(z88)

[0287]

[化54]

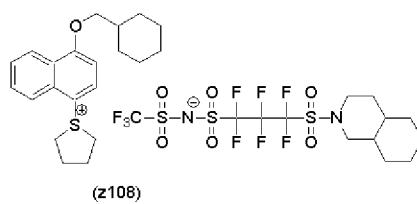
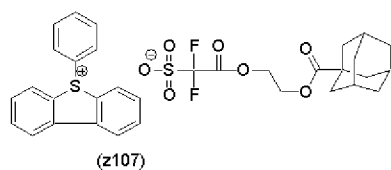
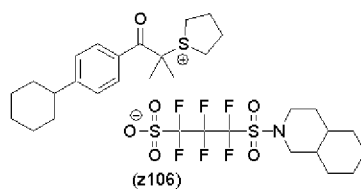
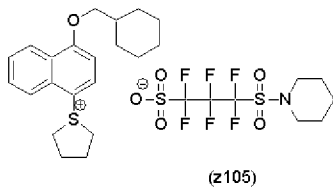
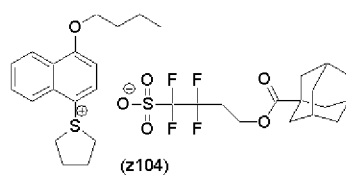
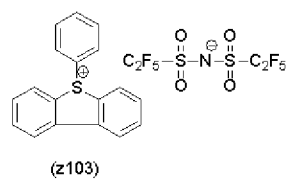


[0288] [化55]

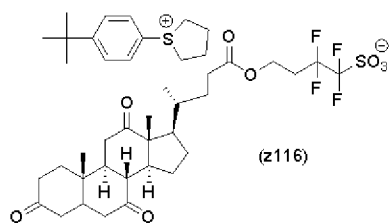
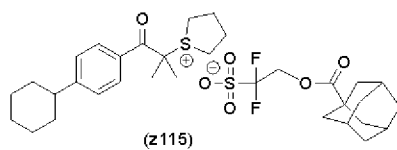
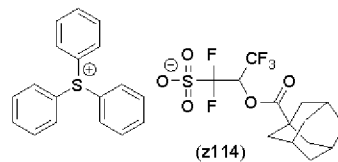
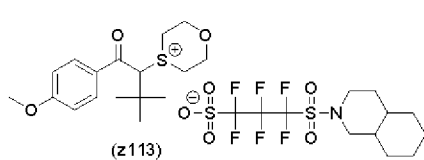
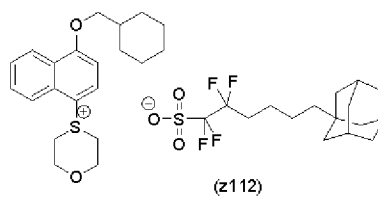
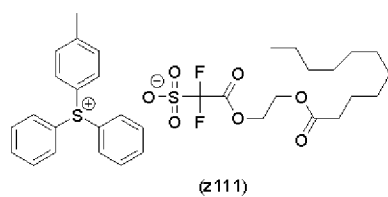
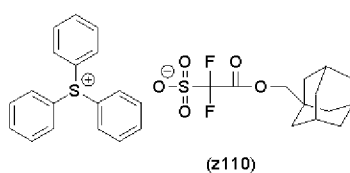
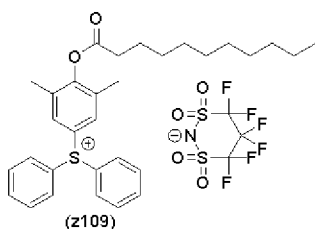


[0289]

[化56]



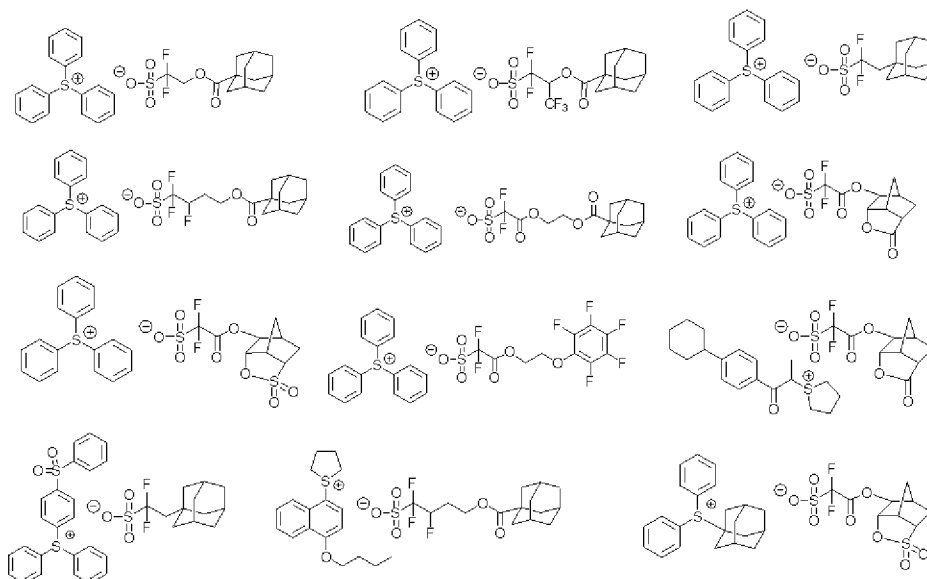
[0290] [化57]



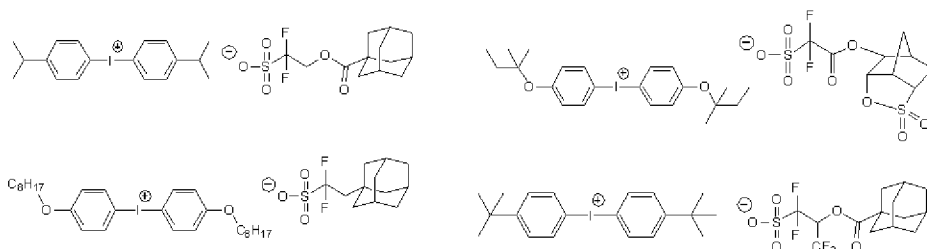
[0291] また、化合物（B）の内、上記一般式（B-1）～（B-3）のいずれか

で表されるアニオンを有するものとして、特に好ましい例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0292] [化58]



[0293] [化59]



[0294] 酸発生剤は、公知の方法で合成することができ、例えば、特開2007-161707号公報、特開2010-100595号公報の[0200]～[0210]、国際公開第2011/093280号の[0051]～[0058]、国際公開第2008/153110号の[0382]～[0385]、特開2007-161707号公報等に記載の方法に準じて合成することができる。

酸発生剤は、1種類単独又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（上記一般式（Z1-3）又は（Z1-4）で表される場合は除く。）の組成物中の含有量は、

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（１）の全固形分を基準として、０．１～３０質量％が好ましく、より好ましくは０．５～２５質量％、更に好ましくは３～２０質量％、特に好ましくは３～１５質量％である。

また、酸発生剤が上記一般式（Ｚ１－３）又は（Ｚ１－４）により表される場合には、その含有量は、組成物の全固形分を基準として、５～３５質量％が好ましく、８～３０質量％がより好ましく、９～３０質量％が更に好ましく、９～２５質量％が特に好ましい。

[0295] [４] (Ｄ) 疎水性樹脂

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、特に液浸露光に適用する際、疎水性樹脂（以下、「疎水性樹脂（Ｄ）」又は単に「樹脂（Ｄ）」ともいう）を含有してもよい。なお、疎水性樹脂（Ｄ）前記樹脂（Ａ）及び樹脂（Ａ１）とは異なることが好ましい。

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

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

[0296] 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。

[0297] 疎水性樹脂（Ｄ）が、フッ素原子及び／又は珪素原子を含む場合、疎水性樹脂（Ｄ）に於ける上記フッ素原子及び／又は珪素原子は、樹脂の主鎖中に含まれていてもよく、側鎖中に含まれていてもよい。

[0298] 疎水性樹脂（Ｄ）がフッ素原子を含んでいる場合、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であること

が好ましい。

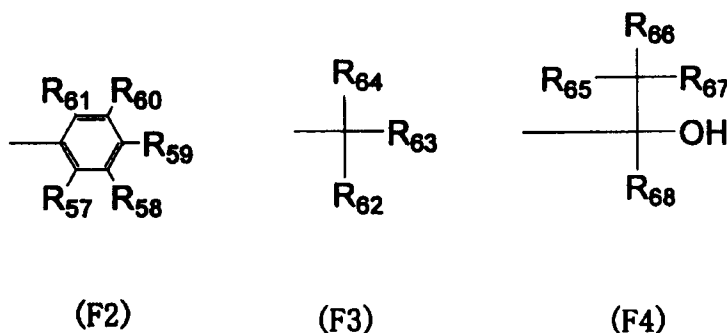
フッ素原子を有するアルキル基（好ましくは炭素数 1 ～ 10、より好ましくは炭素数 1 ～ 4）は、少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐アルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

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

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

[0299] フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、及びフッ素原子を有するアリール基として、好ましくは、下記一般式（F 2）～（F 4）で表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0300] [化60]



[0301] 一般式（F 2）～（F 4）中、

$R_{57} \sim R_{68}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基（直鎖若しくは分岐）を表す。但し、 $R_{57} \sim R_{61}$ 少なくとも 1 つ、 $R_{62} \sim R_{64}$ の少なくとも 1 つ、及び $R_{65} \sim R_{68}$ の少なくとも 1 つは、それぞれ独立に、

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

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

[0302] 一般式 (F 2) で表される基の具体例としては、例えば、p-フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ジ（トリフルオロメチル）フェニル基等が挙げられる。

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

一般式 (F 4) で表される基の具体例としては、例えば、 $-C(CF_3)_2OH$ 、 $-C(C_2F_5)_2OH$ 、 $-C(CF_3)(CH_3)OH$ 、 $-CH(CF_3)OH$ 等が挙げられ、 $-C(CF_3)_2OH$ が好ましい。

[0303] フッ素原子を含む部分構造は、主鎖に直接結合しても良く、更に、アルキレン基、フェニレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合及びウレイレン結合よりなる群か

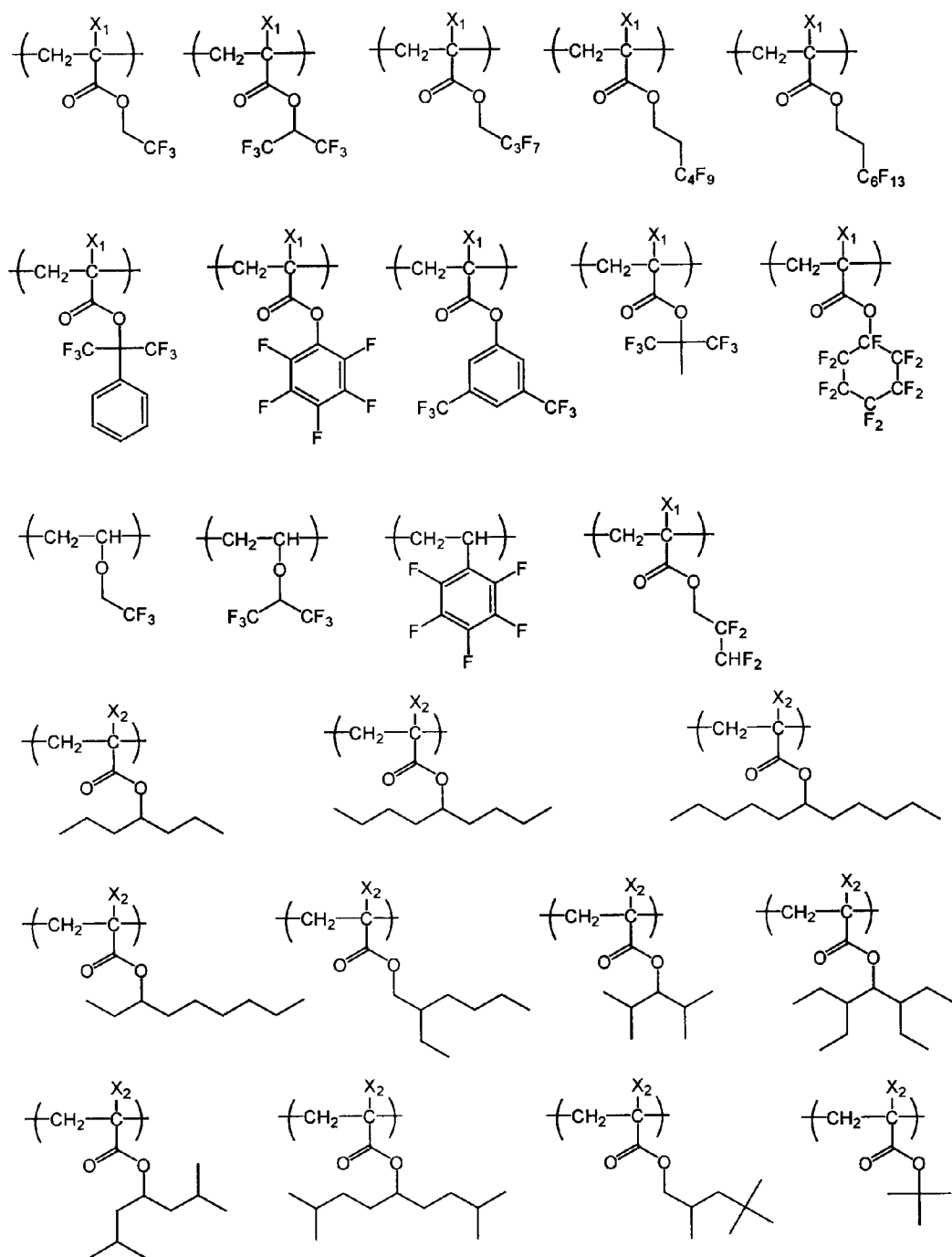
ら選択される基、或いはこれらの2つ以上を組み合わせた基を介して主鎖に結合しても良い。

[0304] 以下、フッ素原子を有する繰り返し単位の実例を示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

具体例中、 X_1 は、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。 X_2 は、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

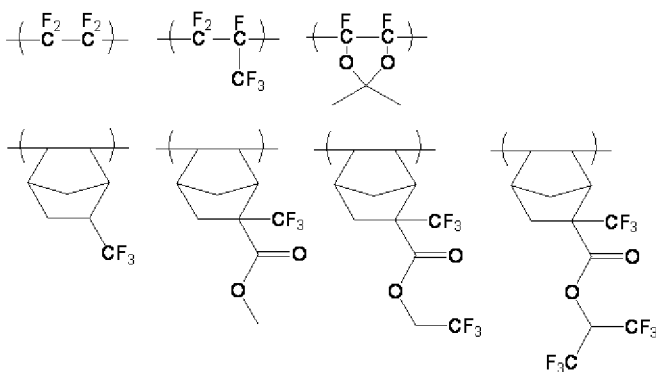
[0305]

[化61]



[0306]

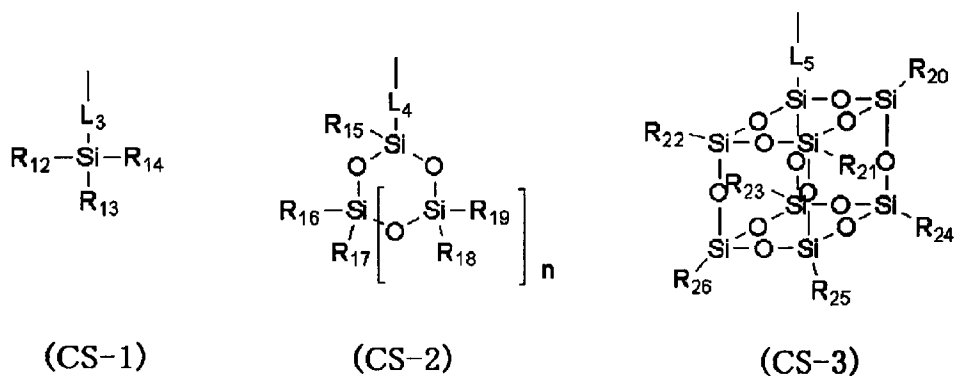
[化62]



[0307] 疎水性樹脂（D）は、珪素原子を含有してもよい。珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造（好ましくはトリアルキルシリル基）、又は環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

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

[0308] [化63]



[0309] 一般式（CS-1）～（CS-3）に於いて、

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

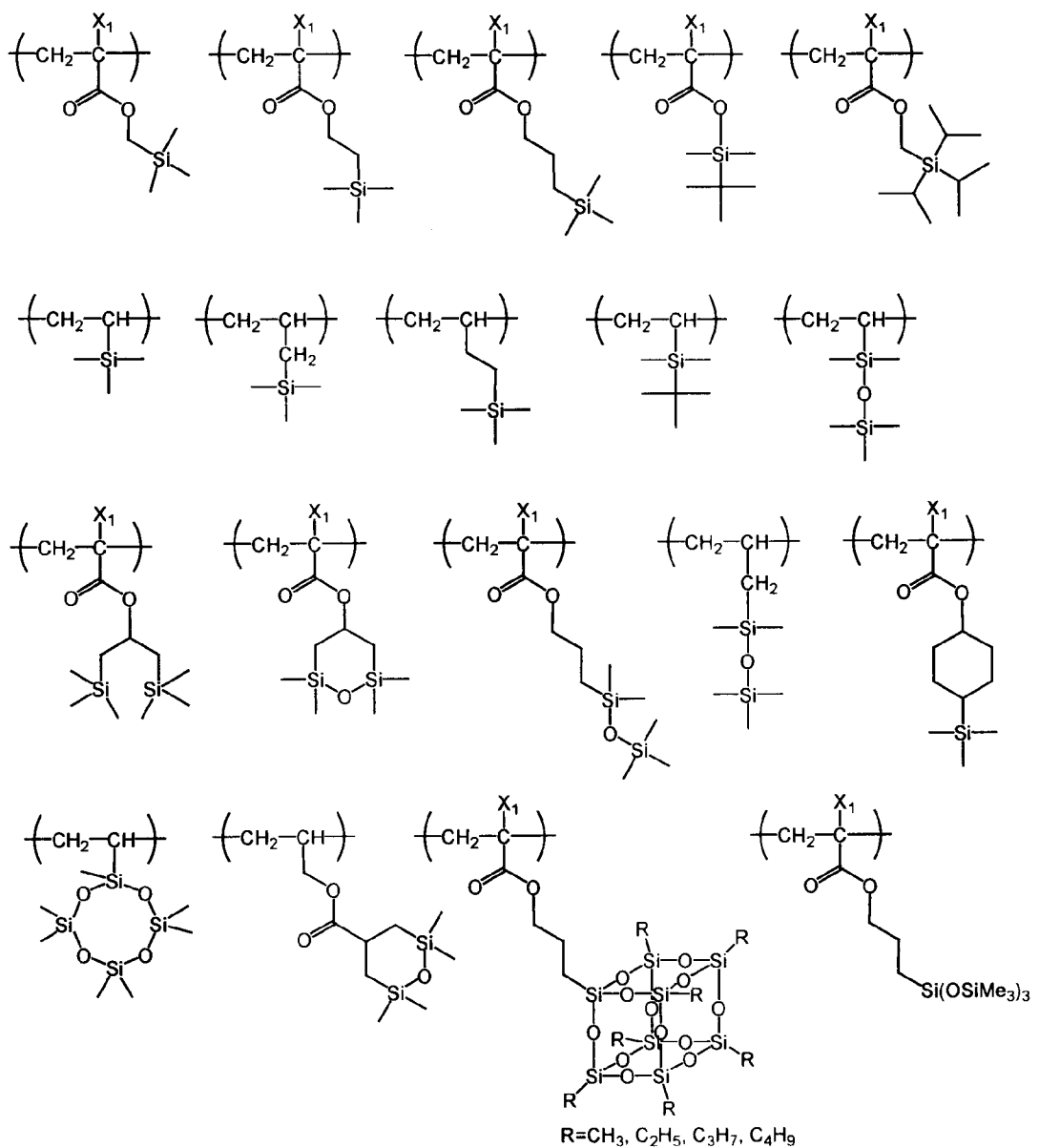
$L_3 \sim L_5$ は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、フェニレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、及びウレア結合よりなる群

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

nは、1～5の整数を表す。nは、好ましくは、2～4の整数である。

[0310] 以下、一般式（CS-1）～（CS-3）で表される基を有する繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、具体例中、 X_1 は、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表す。

[0311] [化64]



[0312] また、上記したように、疎水性樹脂（D）は、側鎖部分に CH_3 部分構造を

含むことも好ましい。

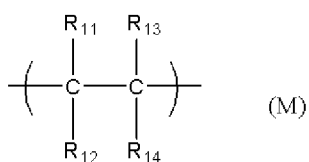
ここで、前記樹脂（D）中の側鎖部分が有する C H_3 部分構造（以下、単に「側鎖 C H_3 部分構造」ともいう）には、エチル基、プロピル基等が有する C H_3 部分構造を包含するものである。

一方、樹脂（D）の主鎖に直接結合しているメチル基（例えば、メタクリル酸構造を有する繰り返し単位の α -メチル基）は、主鎖の影響により樹脂（D）の表面偏在化への寄与が小さいため、本発明における C H_3 部分構造に包含されないものとする。

[0313] より具体的には、樹脂（D）が、例えば、下記一般式（M）で表される繰り返し単位などの、炭素-炭素二重結合を有する重合性部位を有するモノマーに由来する繰り返し単位を含む場合であって、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ が C H_3 「そのもの」である場合、その C H_3 は、本発明における側鎖部分が有する C H_3 部分構造には包含されない。

一方、 $\text{C}-\text{C}$ 主鎖から何らかの原子を介して存在する C H_3 部分構造は、本発明における C H_3 部分構造に該当するものとする。例えば、 R_{11} がエチル基（ $\text{C H}_2\text{C H}_3$ ）である場合、本発明における C H_3 部分構造を「1つ」有するものとする。

[0314] [化65]



[0315] 上記一般式（M）中、

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

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

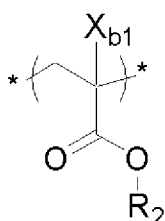
$\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ についての1価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、

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

[0316] 疎水性樹脂（D）は、側鎖部分に CH_3 部分構造を有する繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましく、このような繰り返し単位として、下記一般式（I I）で表される繰り返し単位、及び、下記一般式（I I I）で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位（x）を有していることがより好ましい。

[0317] 以下、一般式（I I）で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

[0318] [化66]



(II)

[0319] 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、前記樹脂（A）において説明した“酸の作用により分解して極性基を生じる基”を有さない有機基であることが好ましい。

[0320] X_{b1} のアルキル基は、炭素数1～4のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基又はトリフルオロメチル基等が挙げられるが、メチル基であることが好ましい。

X_{b1} は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0321] R_2 としては、1つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、及び、アラルキル基が挙げられる。上記のシクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、及び、アラルキル基は、更に、置換基としてアルキル基を有していても良い。

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

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

[0322] R_2 に於ける、1つ以上の CH_3 部分構造を有するアルキル基としては、炭素数3～20の分岐のアルキル基が好ましい。

[0323] R_2 に於ける、1つ以上の CH_3 部分構造を有するシクロアルキル基は、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6～30個が好ましく、特に炭素数7～25個が好ましい。

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

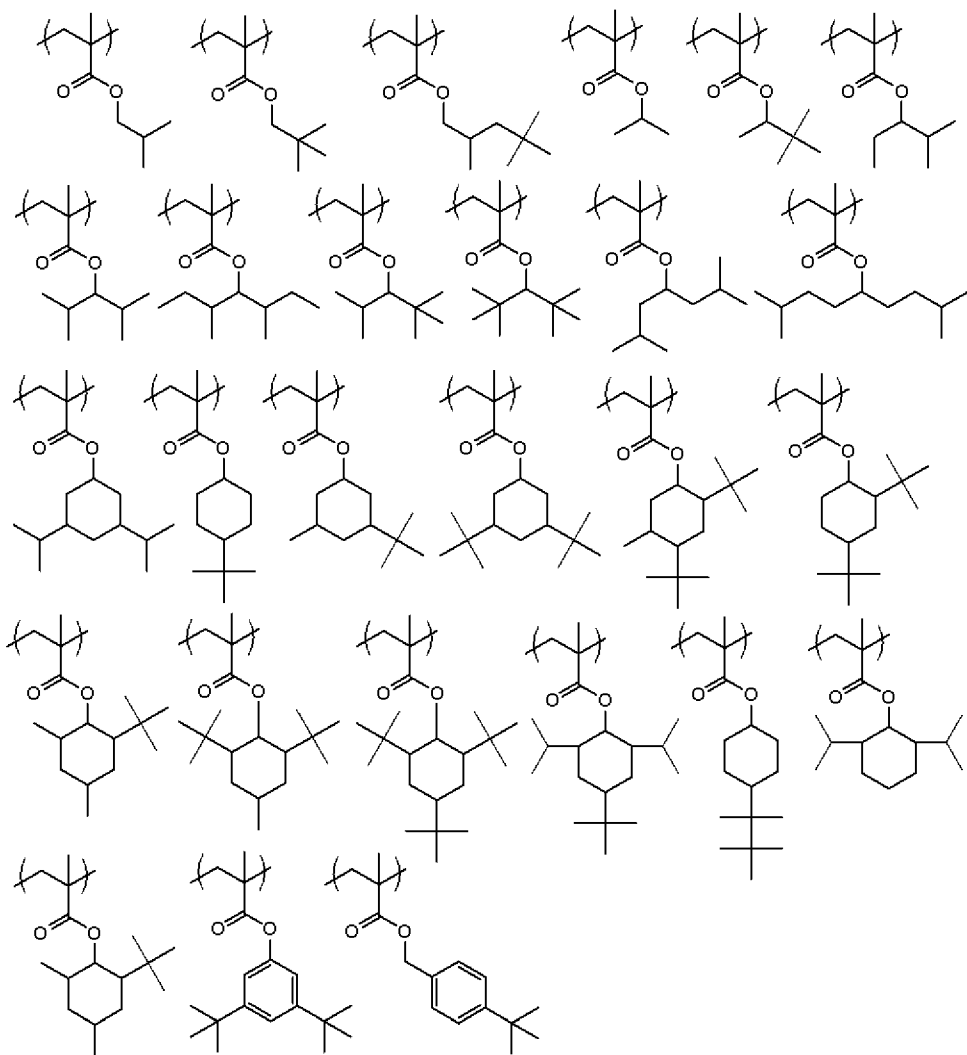
R_2 に於ける、1つ以上の CH_3 部分構造を有するアリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができ、好ましくはフェニル基である。

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

[0324] 一般式(11)で表される繰り返し単位の好ましい具体例を以下に挙げる。尚、本発明はこれに限定されるものではない。

[0325]

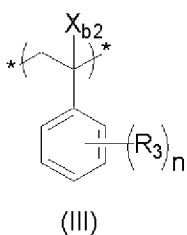
[化67]



[0326] 一般式(11)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。

[0327] 以下、一般式 (111) で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

[0328] [化68]



[0329] 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。

[0330] 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、水素原子であることが好ましい。

X_{b2} は、水素原子であることが好ましい。

[0331] R_3 は、酸に対して安定な有機基であるため、より具体的には、記樹脂 (A) において説明した“酸の作用により分解して極性基を生じる基”を有さない有機基であることが好ましい。

[0332] 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。

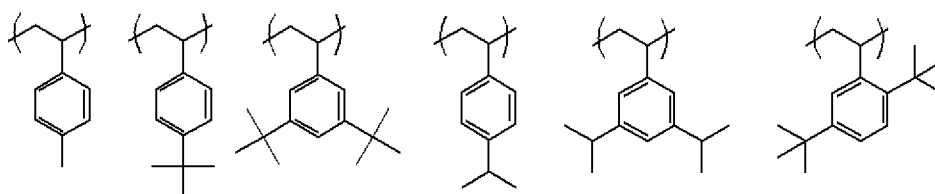
R_3 としての1つ以上の CH_3 部分構造を有する酸に安定な有機基は、 CH_3 部分構造を1個以上10個以下有することが好ましく、1個以上8個以下有することがより好ましく、1個以上4個以下有することが更に好ましい。

[0333] R_3 に於ける、1つ以上の CH_3 部分構造を有するアルキル基としては、炭素数3～20の分岐のアルキル基が好ましい。

[0334] 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。

[0335] 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。尚、本発明はこれに限定されるものではない。

[0336] [化69]



[0337] 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。

[0338] 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、樹脂（C）の全繰り返し単位に対して、90モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることがより好ましい。前記含有量は、樹脂（C）の全繰り返し単位に対して、通常、100モル%以下である。

[0339] 樹脂（D）が、一般式（I I）で表される繰り返し単位、及び、一般式（I I I）で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位（x）を、樹脂（D）の全繰り返し単位に対し、90モル%以上で含有することにより、樹脂（C）の表面自由エネルギーが増加する。その結果として、樹脂（D）がレジスト膜の表面に偏在しにくくなり、水に対するレジスト膜の静的／動的接触角を確実に向上させて、液浸液追従性を向上させることができる。

[0340] 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。これら基は、特に、本発明の組成物をアルカリ現像プロセスに用いる場合に好適に用いられる。

（x）酸基、

（y）ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基、

（z）酸の作用により分解する基

[0341] 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。

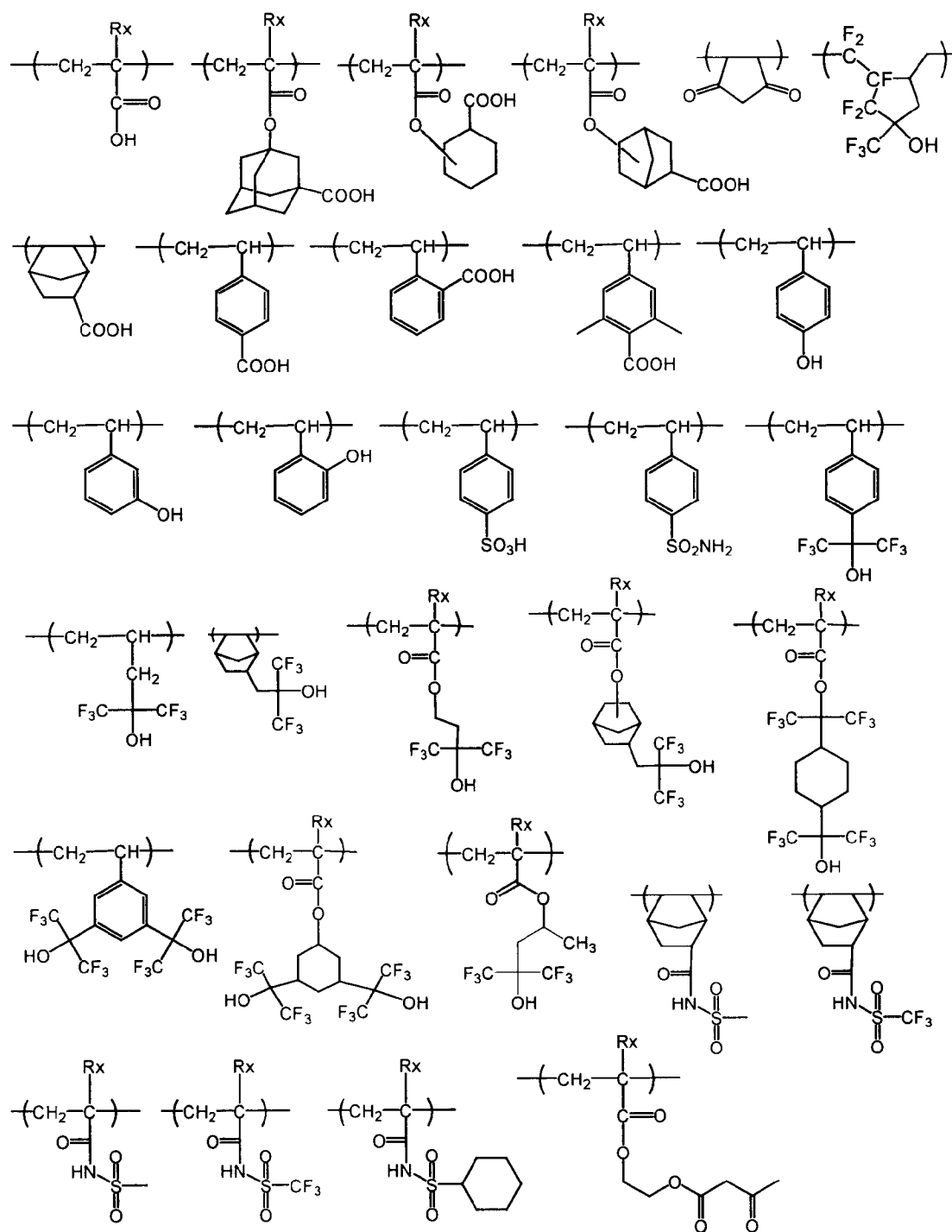
[0342] 酸基(x)を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に、直接、酸基が結合している繰り返し単位、或いは、連結基を介して樹脂の主鎖に酸基が結合している繰り返し単位などが挙げられ、更には酸基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入することもでき、いずれの場合も好ましい。酸基(x)を有する繰り返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していても良い。

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。

[0343] 酸基(x)を有する繰り返し単位の詳細例を以下に示すが、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、CH₃、CF₃、又は、CH₂OHを表す。

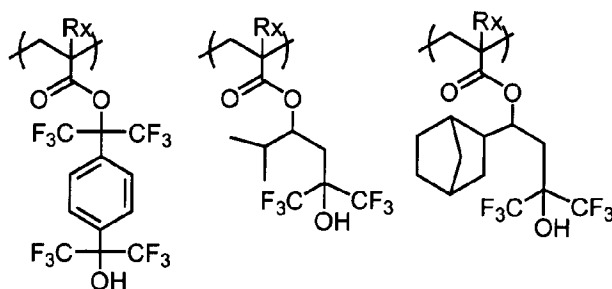
[0344]

[化70]



[0345]

[化71]



[0346] ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基（ y ）としては、ラクトン構造を有する基が特に好ましい。

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

[0347] ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、例えば、先に酸分解性樹脂（A）の項で説明したラクトン構造を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。また、米国特許出願公開第2012/0135348 A1号明細書の段落[0725]に開示されている繰り返し単位も好適に用いることができる。好ましいラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位の例としては、後掲のHR-66～HR-80が有する繰り返し単位などを挙げることができる。

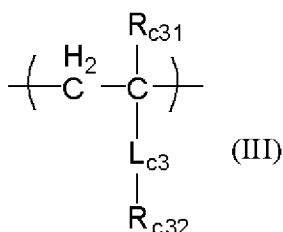
[0348] ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基を有する繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂（D）中の全繰り返し単位を基準として、1～100モル%であることが好ましく、3～98モル%であることがより好ましく、5～95モル%であることが更に好ましい。

[0349] 疎水性樹脂（D）に於ける、酸の作用により分解する基（ z ）を有する繰

り返し単位は、樹脂（Ａ）で挙げた酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。酸の作用により分解する基（ z ）を有する繰り返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していても良い。疎水性樹脂（Ｄ）に於ける、酸の作用により分解する基（ z ）を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ｄ）中の全繰り返し単位に対し、１～８０モル％が好ましく、より好ましくは１０～８０モル％、更に好ましくは２０～６０モル％である。

[0350] 疎水性樹脂（Ｄ）は、更に、下記一般式（Ⅲ）で表される繰り返し単位を有していてもよい。

[0351] [化72]



[0352] 一般式（Ⅲ）に於いて、

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

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

L_{c3} は、単結合又は２価の連結基を表す。

[0353] 一般式（Ⅲ）に於ける、 R_{c32} のアルキル基は、炭素数３～２０の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

シクロアルキル基は、炭素数３～２０のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数３～２０のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数 3 ～ 20 のシクロアルケニル基が好ましい。

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

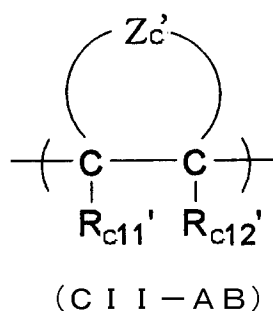
R_{c32} は無置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

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

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

[0354] 疎水性樹脂 (D) は、更に、下記一般式 (C I I - A B) で表される繰り返し単位を有することも好ましい。

[0355] [化73]



[0356] 式 (C I I - A B) 中、

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

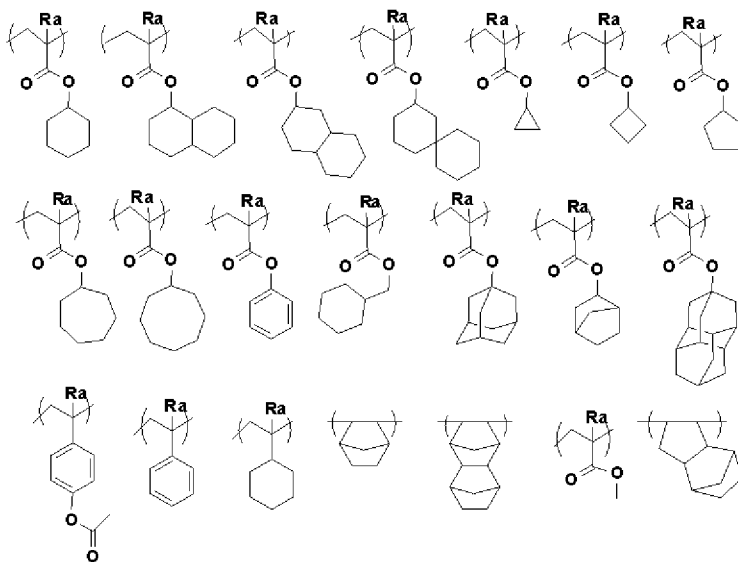
Zc' は、結合した 2 つの炭素原子 (C - C) を含み、脂環式構造を形成するための原子団を表す。

一般式 (C I I - A B) により表される繰り返し単位の含有量は、疎水性

樹脂中の全繰返し単位を基準として、１～１００モル％であることが好ましく、１０～９０モル％であることがより好ましく、３０～７０モル％であることが更に好ましい。

[0357] 以下に一般式（ⅠⅠⅠ）、（ＣⅠⅠ－ＡＢ）で表される繰返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、 R_a は、 H 、 CH_3 、 CH_2OH 、 CF_3 又は CN を表す。

[0358] [化74]



[0359] 疎水性樹脂（Ｄ）がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有量は、疎水性樹脂（Ｄ）の重量平均分子量に対し、５～８０質量％であることが好ましく、１０～８０質量％であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰返し単位は、疎水性樹脂（Ｄ）に含まれる全繰返し単位中１０～１００モル％であることが好ましく、３０～１００モル％であることがより好ましい。

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

[0360] 一方、特に樹脂（D）が側鎖部分に CH_3 部分構造を含む場合においては、樹脂（D）が、フッ素原子及び珪素原子を実質的に含有しない形態も好ましく、この場合、具体的には、フッ素原子又は珪素原子を有する繰り返し単位の含有量が、樹脂（D）中の全繰り返し単位に対して5モル%以下であることが好ましく、3モル%以下であることがより好ましく、1モル%以下であることが更に好ましく、理想的には0モル%、すなわち、フッ素原子及び珪素原子を含有しない。また、樹脂（D）は、炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれる原子のみによって構成された繰り返し単位のみで実質的に構成されることが好ましい。より具体的には、炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれる原子のみによって構成された繰り返し単位が、樹脂（D）の全繰り返し単位中95モル%以上であることが好ましく、97モル%以上であることがより好ましく、99モル%以上であることが更に好ましく、理想的には100モル%である。

[0361] 疎水性樹脂（D）の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは1,000～100,000で、より好ましくは1,000～50,000、更により好ましくは2,000～15,000である。

また、疎水性樹脂（D）は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

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

[0362] 疎水性樹脂（D）は、樹脂（A）同様、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が0.01～5質量%であることが好ましく、より好ましくは0.01～3質量%、0.05～1質量%が更により好ましい。それにより、液中異物や感度等の経時変化のない感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が得られる。また、解像度、レジスト形状、レジストパターンの側壁、ラフネスなどの点から、分子量分布（ M_w/M_n 、分散度ともいう）は、1～5の範囲が好ましく、より好ましくは1～3

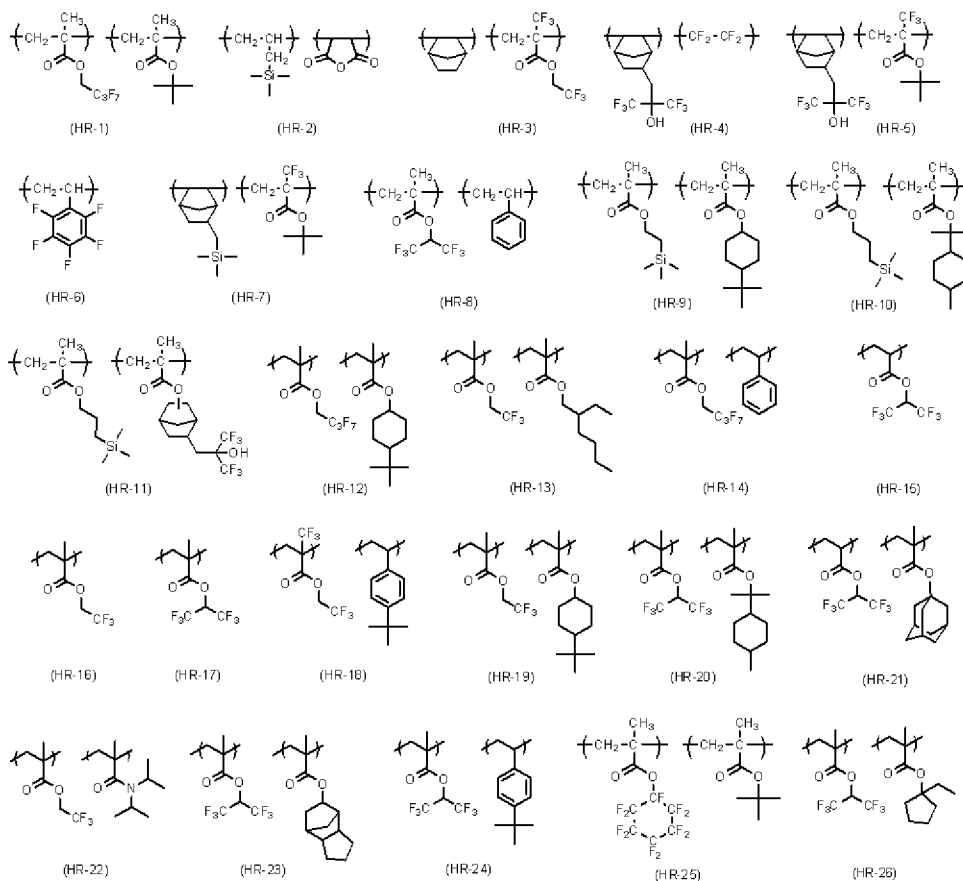
、更に好ましくは１～２の範囲である。

[0363] 疎水性樹脂（Ｄ）は、各種市販品を利用することもできるし、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を１～１０時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。

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

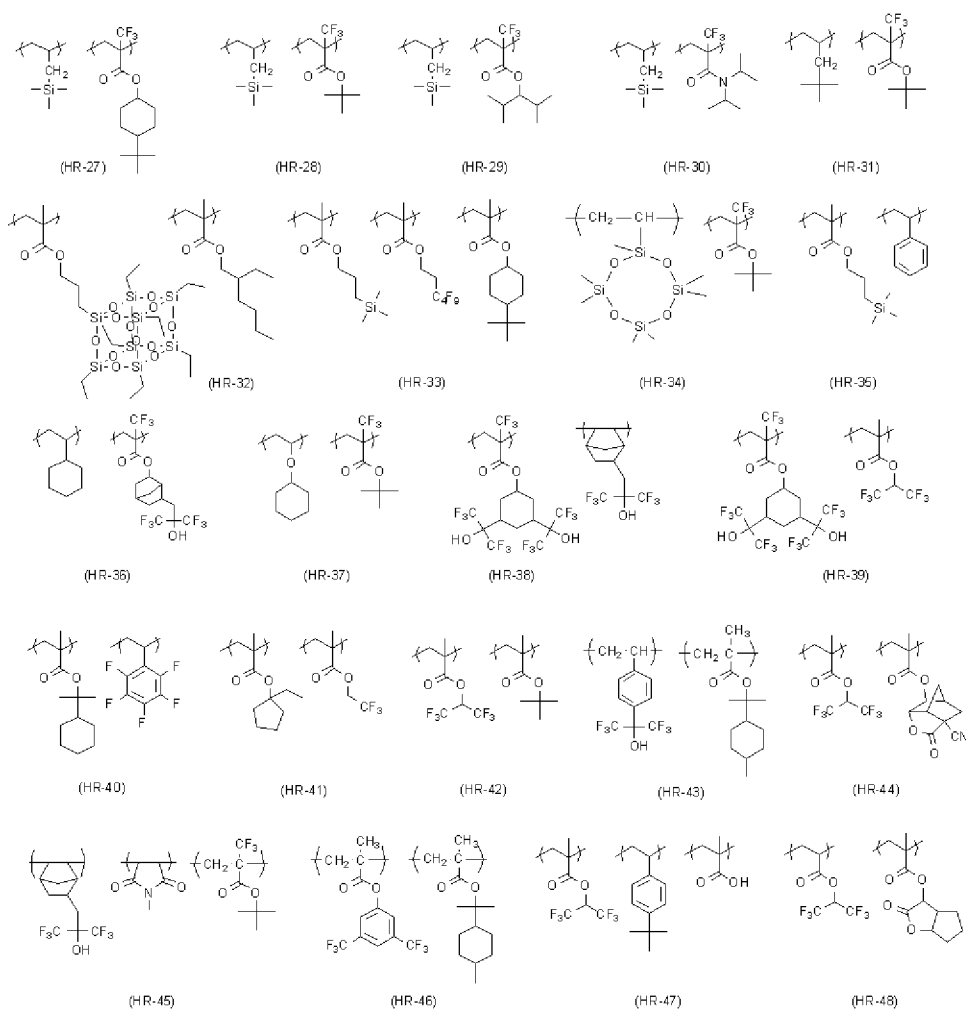
[0364] 以下に疎水性樹脂（Ｄ）の具体例を示す。また、下記表に、各樹脂における繰り返し単位のマール比（各繰り返し単位と左から順に対応）、重量平均分子量、分散度を示す。

[0365] [化75]



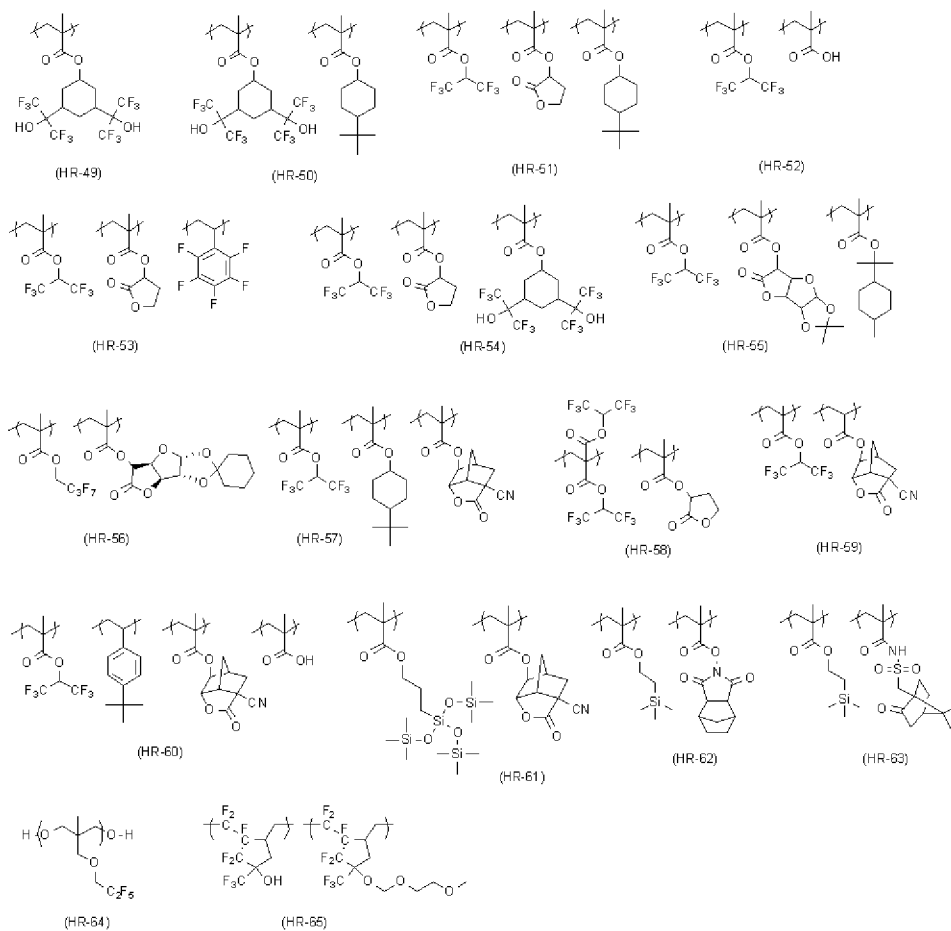
[0366]

[化76]



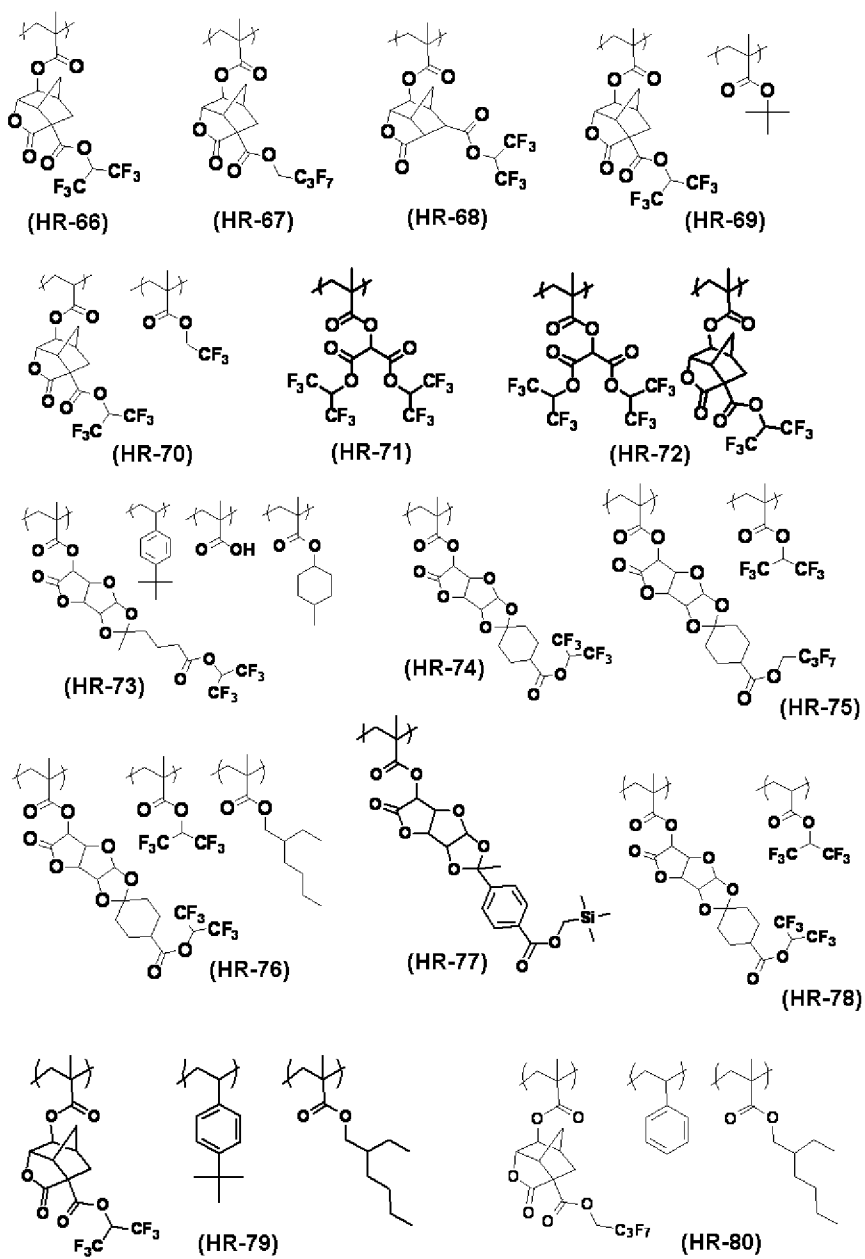
[0367]

[化77]



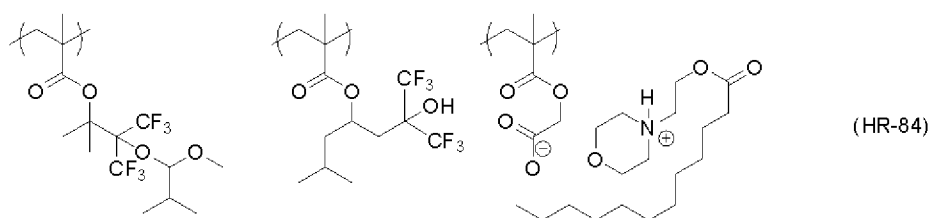
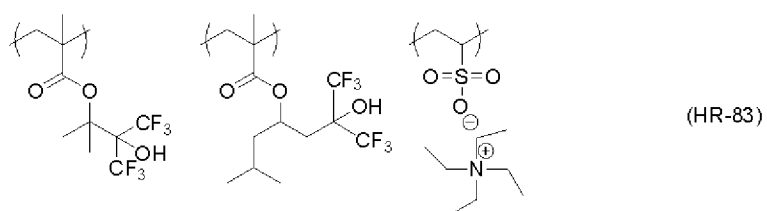
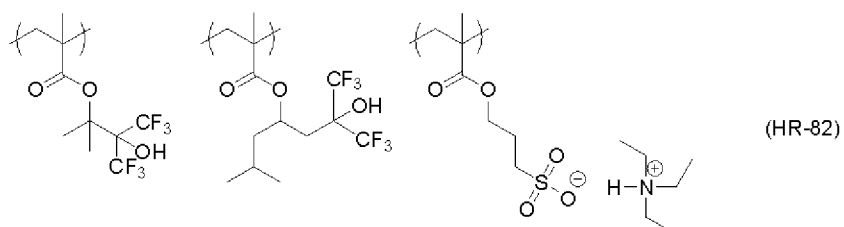
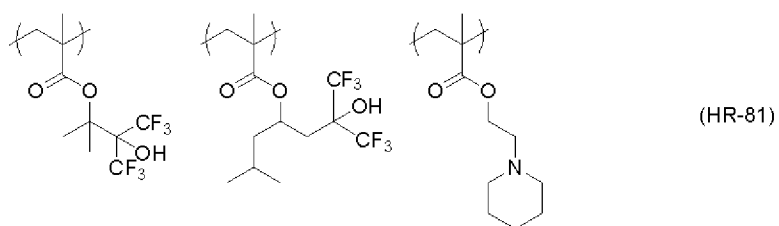
[0368]

[化78]



[0369]

[化79]



[0370]

[表1]

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

[0371]

[表2]

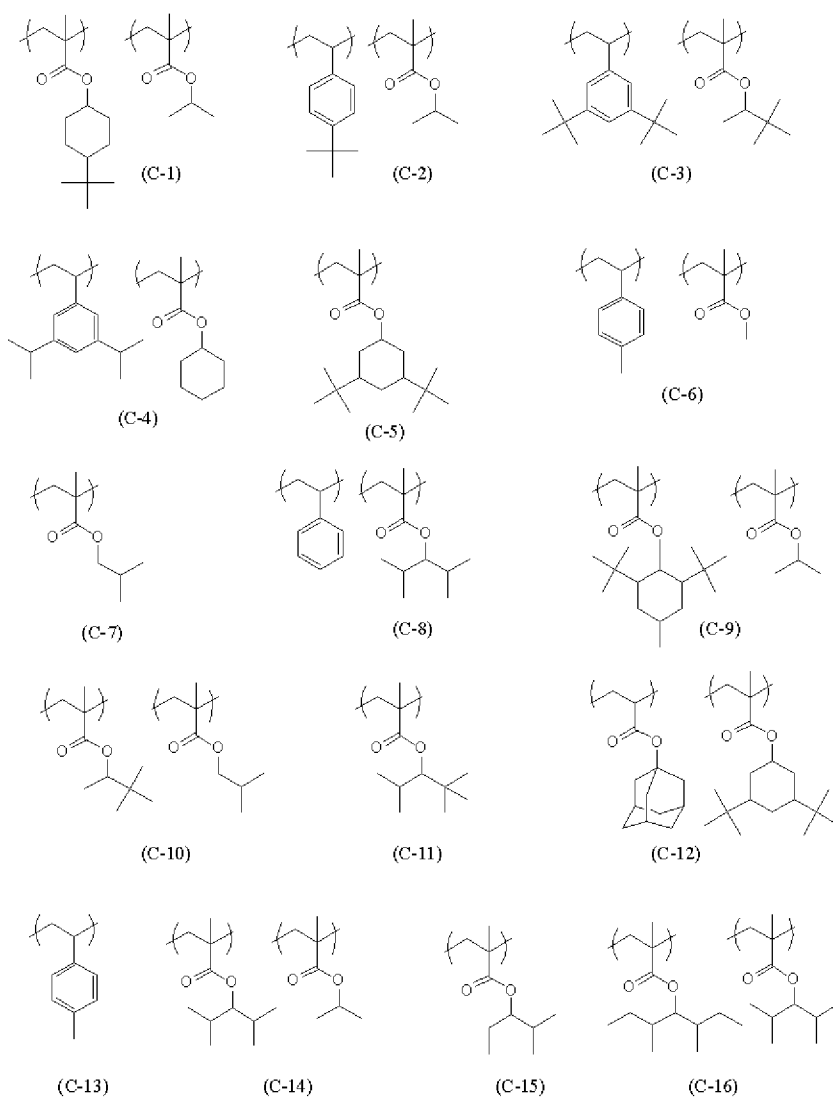
樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-66	100	6000	1.5
HR-67	100	6000	1.4
HR-68	100	9000	1.5
HR-69	60/40	8000	1.3
HR-70	80/20	5000	1.4
HR-71	100	9500	1.5
HR-72	40/60	8000	1.4
HR-73	55/30/5/10	8000	1.3
HR-74	100	13000	1.4
HR-75	70/30	8000	1.3
HR-76	50/40/10	9500	1.5
HR-77	100	9000	1.6
HR-78	80/20	3500	1.4
HR-79	90/8/2	13000	1.5
HR-80	85/10/5	5000	1.5

[0372] [表3]

樹脂	組成	Mw	Mw/Mn
HR-81	35/60/5	8600	1.99
HR-82	35/60/5	8700	1.71
HR-83	35/60/5	8100	1.81
HR-84	35/60/5	8900	1.89

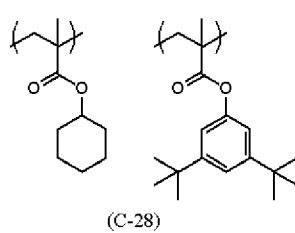
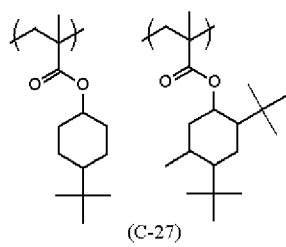
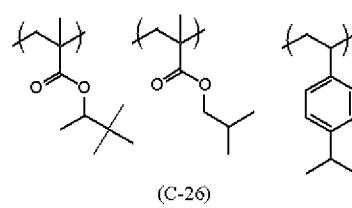
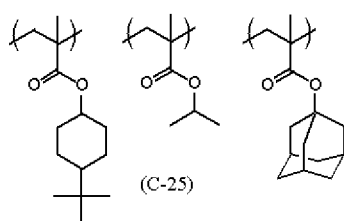
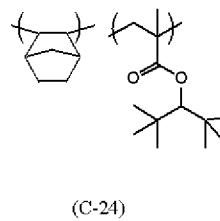
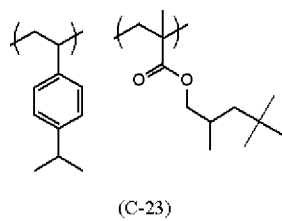
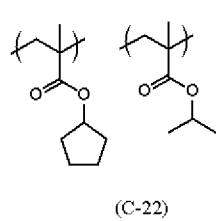
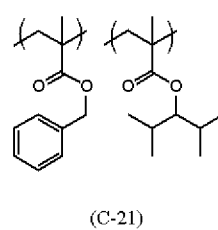
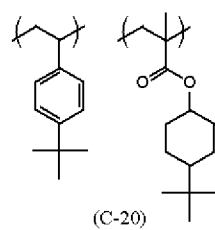
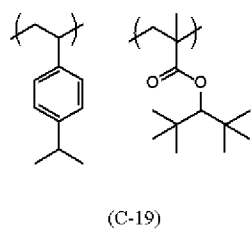
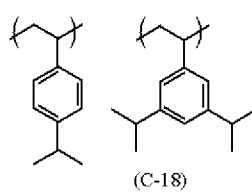
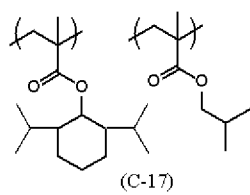
[0373]

[化80]



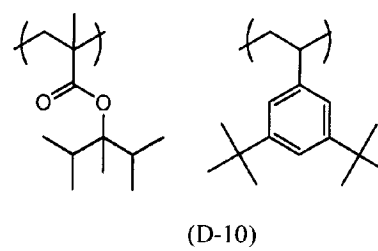
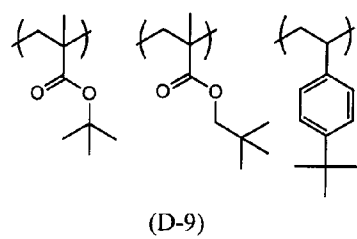
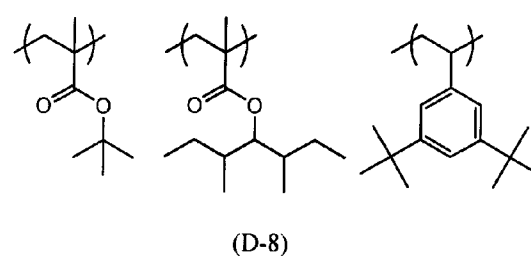
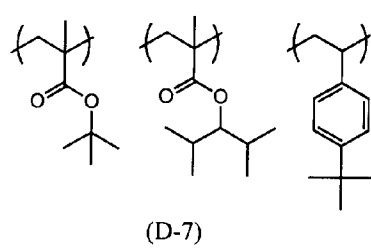
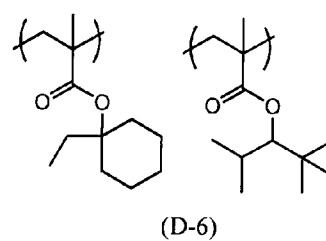
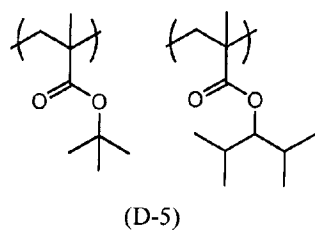
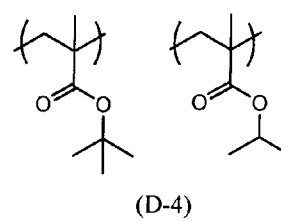
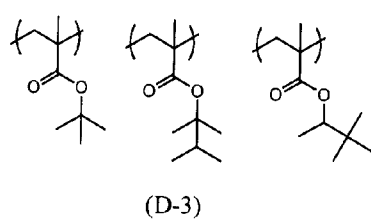
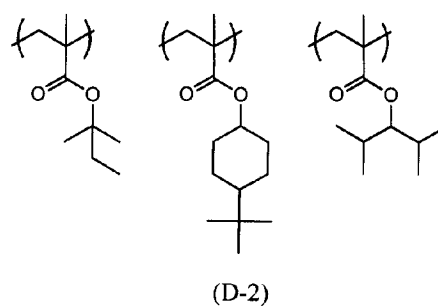
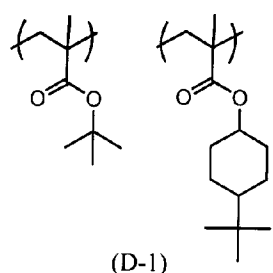
[0374]

[化81]



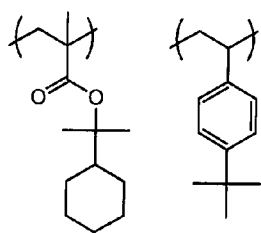
[0375]

[化82]

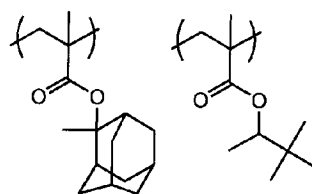


[0376]

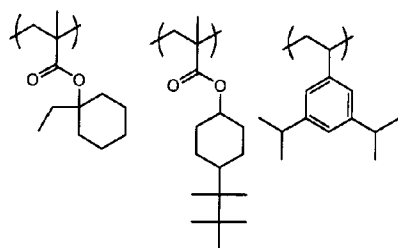
[化83]



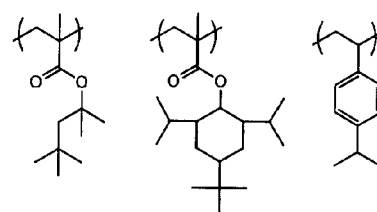
(D-11)



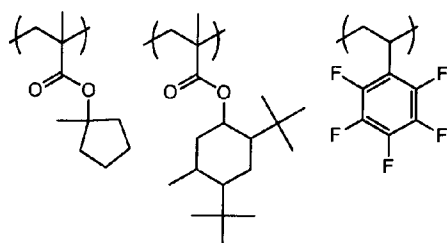
(D-12)



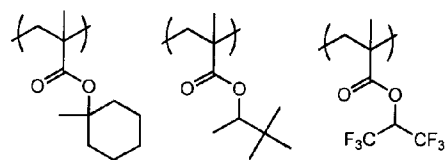
(D-13)



(D-14)



(D-15)



(D-16)

[0377]

[表4]

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

[0378]

[表5]

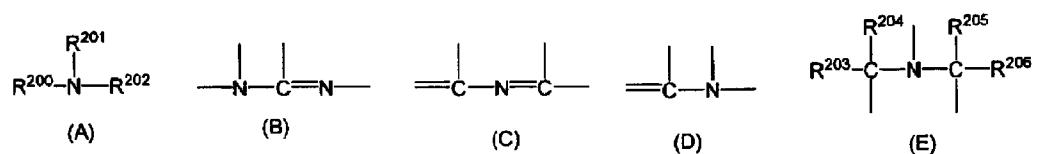
樹脂	組成	Mw	Mw / Mn
D-1	50 / 50	16500	1.72
D-2	10 / 50 / 40	18000	1.77
D-3	5 / 50 / 45	27100	1.69
D-4	20 / 80	26500	1.79
D-5	10 / 90	24700	1.83
D-6	10 / 90	15700	1.99
D-7	5 / 90 / 5	21500	1.92
D-8	5 / 60 / 35	17700	2.10
D-9	35 / 35 / 30	25100	2.02
D-10	70 / 30	19700	1.85
D-11	75 / 25	23700	1.80
D-12	10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

[0379] [5-1] (N) 塩基性化合物

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、塩基性化合物を含有することが好ましい。

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

[0380] [化84]



[0381] 一般式 (A) 及び (E) 中、

R^{200} 、 R^{201} 及び R^{202} は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 20）又はアリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 20）を表し、ここで、

R^{201} と R^{202} は、互いに結合して環を形成してもよい。

R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 及び R^{206} は、同一でも異なってもよく、炭素数1～20個のアルキル基を表す。

[0382] 上記アルキル基について、置換基を有するアルキル基としては、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基、又は炭素数1～20のシアノアルキル基が好ましい。

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

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

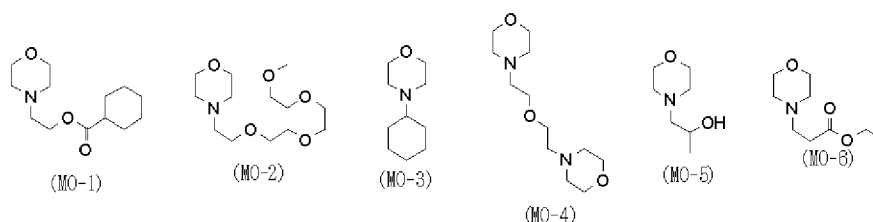
[0383] イミダゾール構造を有する化合物としてはイミダゾール、2、4、5-トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンゾイミダゾール等が挙げられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては1、4-ジアザビシクロ[2，2，2]オクタン、1、5-ジアザビシクロ[4，3，0]ノナ-5-エン、1、8-ジアザビシクロ[5，4，0]ウンデカ-7-エン等が挙げられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としてはテトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2-オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス(t-ブチルフェニル)スルホニウムヒドロキシド、ビス(t-ブチルフェニル)ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフエニウムヒドロキシド、2-オキソプロピルチオフエニウムヒドロキシド等

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

[0384] 好ましい塩基性化合物として、更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物を挙げることができる。これら化合物の例としては、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。

[0385] また、下記化合物も塩基性化合物として好ましい。

[0386] [化85]

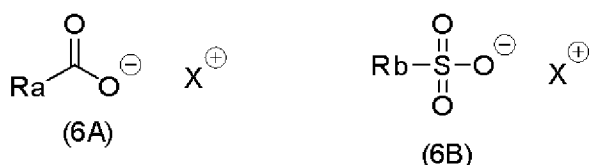


[0387] 塩基性化合物としては、上述した化合物のほかに、特開2011-22560号公報[0180]～[0225]、特開2012-137735号公報[0218]～[0219]、国際公開パンフレットWO2011/15

8687A1〔0416〕～〔0438〕に記載されている化合物等を使用することもできる。

[0388] また、本発明の化合物は、塩基性化合物として、下記一般式（6A）又は（6B）で表されるオニウム塩を含んでもよい。このオニウム塩は、レジスト組成物で通常用いられる光酸発生剤の酸強度との関係で、レジスト系中で、発生酸の拡散を制御することが期待される。

[0389] [化86]



[0390] 一般式（6A）中、

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

X⁺は、オニウムカチオンを表す。

一般式（6B）中、

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

X⁺はオニウムカチオンを表す。

[0391] Ra及びRbにより表される有機基は、式中のカルボン酸基又はスルホン酸基に直接結合する原子が炭素原子であることが好ましい。但し、この場合、上述した光酸発生剤から発生する酸よりも相対的に弱い酸とするために、スルホン酸基又はカルボン酸基に直接結合する炭素原子にフッ素原子が置換することはない。

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

上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及び複素

環基が有し得る置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、ラクトン基、アルキルカルボニル基等が挙げられる。

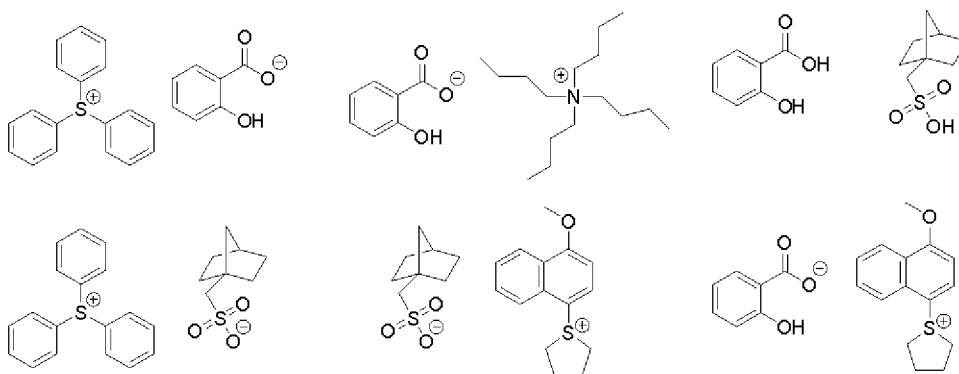
[0392] 一般式（６Ａ）及び（６Ｂ）中の X^+ により表されるオニウムカチオンとしては、スルホニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、ジアゾニウムカチオンなどが挙げられ、中でもスルホニウムカチオンがより好ましい。

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

スルホニウムカチオン及びヨードニウムカチオンの例としては、前述の化合物（Ｂ）としての、化合物（Ｚ１－１）、（Ｚ１－２）、（Ｚ１－３）及び（Ｚ１－４）におけるスルホニウムカチオン構造部位も好ましく挙げる事ができる。

[0393] 一般式（６Ａ）又は（６Ｂ）で表されるオニウム塩の具体的構造を以下に示す。

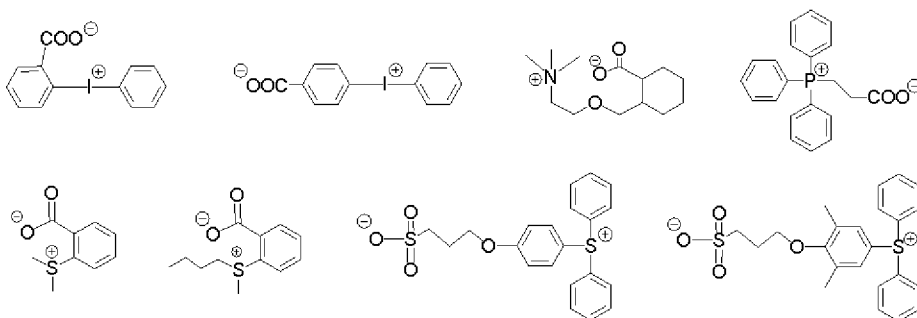
[0394] [化87]



[0395] 更に、本発明における化学増幅型レジスト組成物は、特開２０１２－１８９９７７号公報の式（１）に含まれる化合物、特開２０１３－６８２７号公報の式（１）で表される化合物、特開２０１３－８０２０号公報の式（１）で表される化合物、特開２０１２－２５２１２４号公報の式（１）で表される化合物などのような、１分子内にオニウム塩構造と酸アニオン構造の両方

を有する化合物（以下、ベタイン化合物ともいう）も好ましく用いることができる。このオニウム塩構造としては、スルホニウム、ヨードニウム、アンモニウム構造が挙げられ、スルホニウムまたはヨードニウム塩構造であることが好ましい。また、酸アニオン構造としては、スルホン酸アニオンまたはカルボン酸アニオンが好ましい。この化合物例としては、例えば以下が挙げられる。

[0396] [化88]



[0397] これらの塩基性化合物は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0398] 本発明の組成物は、塩基性化合物を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、塩基性化合物の含有率は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分を基準として、通常、0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。

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

[0399] [5-2] (N') 塩基性官能基又はアンモニウム基と、活性光線又は放射線の照射により酸性官能基を発生する基とを有する化合物

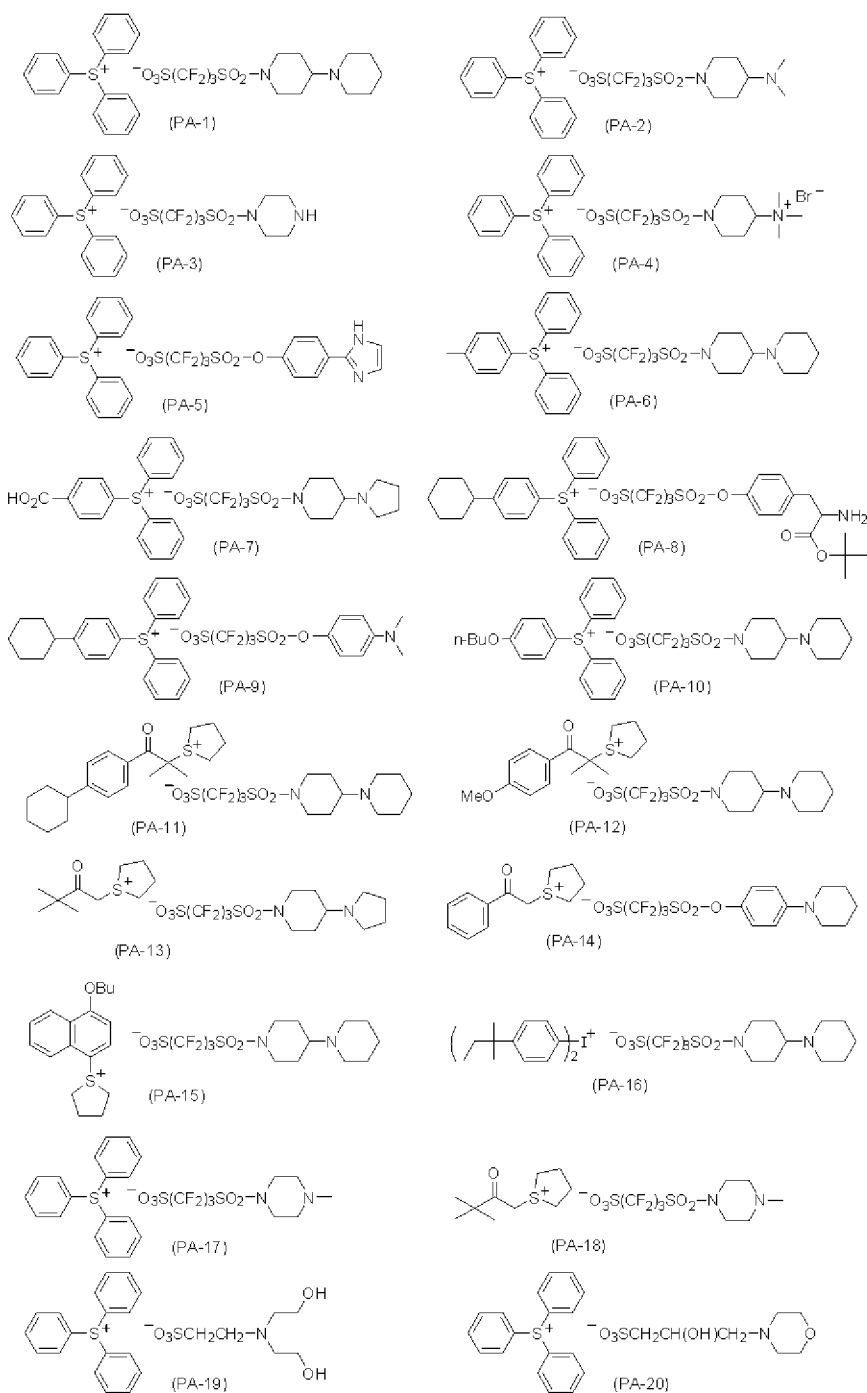
本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、塩基性官能基又はアンモニウム基と、活性光線又は放射線の照射により酸性官能基を発生

する基とを有する化合物（N'）を含有してもよく、化合物（N'）は、特開2006-330098号公報及び特開2011-100105号公報で説明されているような、典型的には窒素原子を含む塩基性官能基又はアンモニウム基と、活性光線又は放射線の照射により酸性官能基を発生する基とを有する化合物（N' - 1）であることが好ましい。すなわち、化合物（N'）は、塩基性官能基と活性光線若しくは放射線の照射により酸性官能基を発生する基とを有する塩基性化合物、又は、アンモニウム基と活性光線若しくは放射線の照射により酸性官能基を発生する基とを有するアンモニウム塩化合物である。

化合物（N'）の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

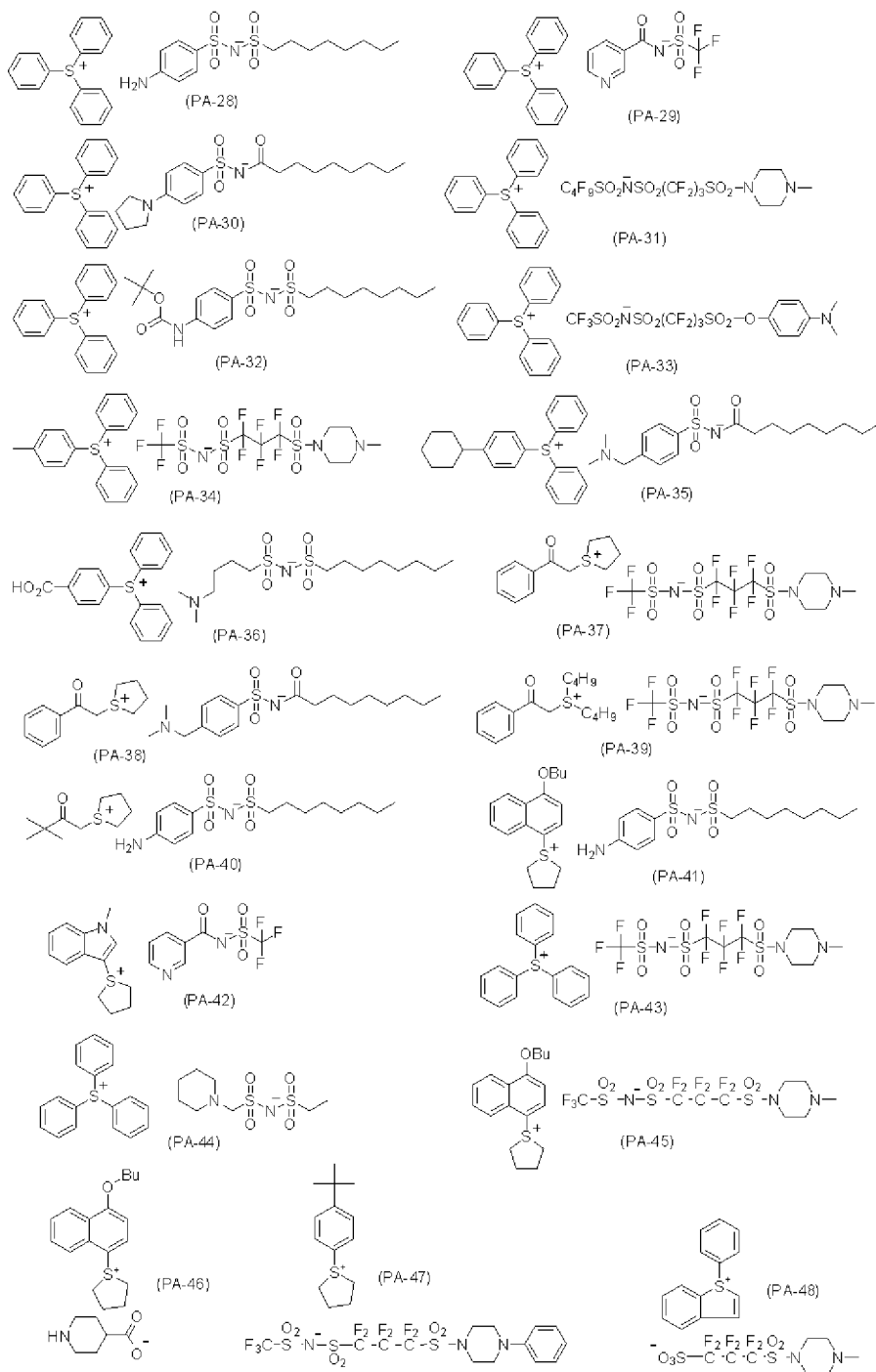
[0400]

[化89]



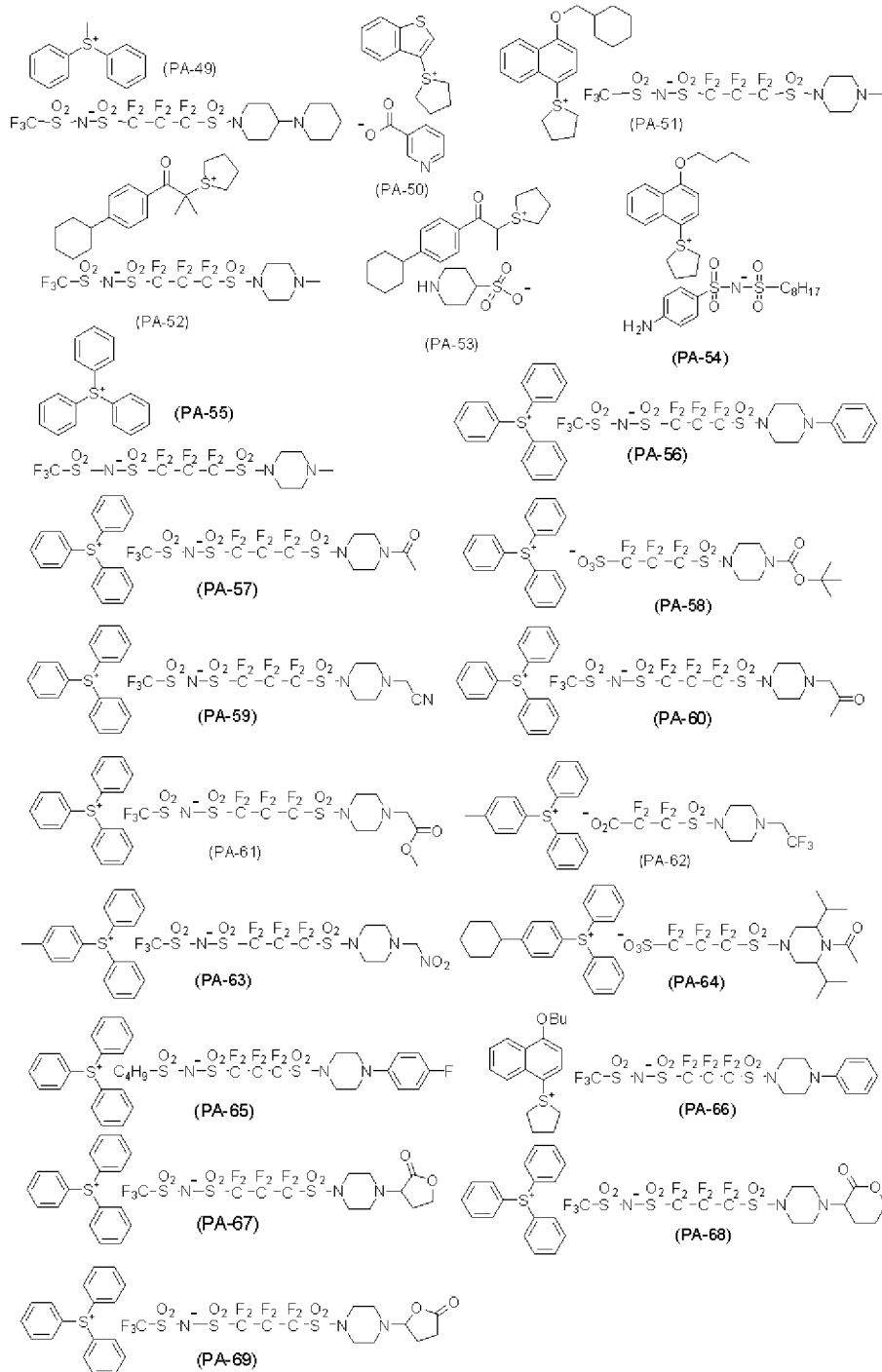
[0401]

[化91]



[0403]

[化92]



[0404] これらの化合物の合成は、特に、特開2006-330098号公報及び特開2011-100105号公報の合成例などに準ずることができる。

[0405] 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化合物（N'）を含有してもしていなくてもよいが、含有する場合、化合物（N'）の含有量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分を基準として、0.

1～20質量%が好ましく、より好ましくは0.1～10質量%である。

[0406] [5-3] (N'')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化合物（以下「化合物(N'')」ともいう）を含有してもよい。

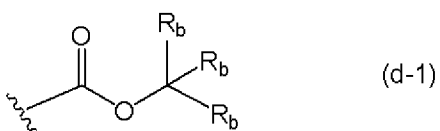
酸の作用により脱離する基としては特に限定されないが、アセタール基、カルボネート基、カルバメート基、3級エステル基、3級水酸基、ヘミアミナルエーテル基が好ましく、カルバメート基、ヘミアミナルエーテル基であることが特に好ましい。

酸の作用により脱離する基を有する化合物(N'')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(N'')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。

[0407] 化合物(N'')は、窒素原子上に保護基を有するカルバメート基を有しても良い。カルバメート基を構成する保護基としては、下記一般式(d-1)で表すことができる。

[0408] [化93]



[0409] 一般式(d-1)において、

Rb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。Rbは相互に連結して環を形成していてもよい。

[0410] Rb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、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。

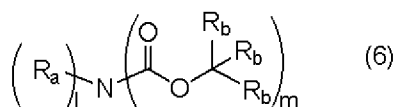
[0411] R_bとして好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。より好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基である。

[0412] 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。

[0413] 一般式(d-1)で表される基の具体的な構造としては、米国特許出願公開第2012/0135348A1号明細書の段落[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。

[0414] 化合物(N'')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。

[0415] [化94]



[0416] 一般式(6)において、R_aは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。lが2のとき、2つのR_aは同じでも異なってもよく、2つのR_aは相互に連結して式中の窒素原子と共に複素環を形成していてもよい。該複素環には式中の窒素原子以外のヘテロ原子を含んでいてもよい。

R_bは、前記一般式(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。

[0417] 一般式(6)において、R_aとしてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は、R_bとしてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基が置換されていてもよい基として前述した基と同様な基で置換されていてもよい。

前記 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）の好ましい例としては、R b について前述した好ましい例と同様な基が挙げられる。

また、前記 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-ジアザビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、1, 5, 7-トリアザビスシクロ[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。

[0418] 本発明における特に好ましい化合物 (N'') を具体的としては、米国特許出願公開第 2012/0135348 A1 号明細書の段落 [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。

[0419] 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、酸の作用により脱離する基を窒素原子上に有する低分子

化合物（N' '）は、一種単独でも又は２種以上を混合しても使用することができる。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物における化合物（N' '）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。

[0420] [6] 溶剤（E）

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

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

[0421] 本発明においては、有機溶剤として構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。

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

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

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

溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含むことが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)単独溶媒、又は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)を含有する2種類以上の混合溶剤であることが好ましい。混合溶剤の好ましい具体例としては、PGMEAとケトン系溶剤(シクロヘキサノン、2-ヘプタノンなど)を含む混合溶剤、PGMEAとラクトン系溶剤(γ -ブチロラクトンなど)を含む混合溶剤、PGMEAとPGMEを含む混合溶剤、PGMEA・ケトン系溶剤・ラクトン系溶剤の3種を含む混合溶剤、PGMEA・PGME・ラクトン系溶剤の3種を含む混合溶剤及びPGMEA・PGME・ケトン系溶剤の3種を含む混合溶剤等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

[0422] [7] (F) 界面活性剤

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

[0423] 本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用

時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0276]に記載の界面活性剤が挙げられ、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431、4430(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、R08(DIC(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106、KH-20(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)、GF-300、GF-150(東亜合成化学(株)製)、サーフロンS-393(セイミケミカル(株)製)、エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802、EF601((株)ジェムコ製)、PF636、PF656、PF6320、PF6520(OMNOVA社製)、FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、222D((株)ネオス製)等である。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

[0424] また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)若しくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

上記に該当する界面活性剤として、メガファックF178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472(DIC(株)製)、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート(又はメタクリレート)と(ポリ(オキシアル

キレン)) アクリレート (又はメタクリレート) との共重合体、 C_3F_7 基を有するアクリレート (又はメタクリレート) と (ポリ (オキシエチレン)) アクリレート (又はメタクリレート) と (ポリ (オキシプロピレン)) アクリレート (又はメタクリレート) との共重合体等を挙げることができる。

[0425] 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。

[0426] これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また、いくつかの組み合わせで使用してもよい。

[0427] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の使用量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物全量 (溶剤を除く) に対して、好ましくは0.0001～2質量%、より好ましくは0.0005～1質量%である。

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

[0428] 本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、解像力向上の観点から、膜厚30～250nmで使用されることが好ましく、より好ましくは、膜厚30～200nmで使用されることが好ましい。組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分濃度は、通常1.0～10質量%であり、好ましくは、2.0～5.7質量%、更に好ましくは2.0～5.3質量%である。固形分濃度を前記範囲とすることで、レジスト溶液を基板上に均一に塗布することができ、更にはラインウィズラフネスに優れたレジストパターンを形成することが可能になる。その理由は明らかではないが、恐らく、固形分濃度を10質量%以下、好ましく

は5.7質量%以下とすることで、レジスト溶液中での素材、特に光酸発生剤の凝集が抑制され、その結果として、均一なレジスト膜が形成できたものと考えられる。

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

[0429] 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0.1 μm 以下、より好ましくは0.05 μm 以下、更に好ましくは0.03 μm 以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。フィルター濾過においては、例えば特開2002-62667号公報のように、循環的な濾過を行ったり、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して濾過を行ったりしてもよい。また、組成物を複数回濾過してもよい。更に、フィルター濾過の前後で、組成物に対して脱気処理などを行ってもよい。

[0430] [8] パターン形成方法

次に、本発明に係るパターン形成方法について説明する。

本発明のパターン形成方法（ネガ型パターン形成方法）は、

（ア）本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって膜（レジスト膜）を形成する工程、

（イ）該膜に活性光線又は放射線を照射する（露光する）工程、及び

（ウ）有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型のパターンを形成する工程、

を少なくとも含む。

上記工程（イ）における露光は、液浸露光であってもよい。

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

[0431] 本発明のパターン形成方法は、（オ）アルカリ現像液を用いて現像する工

程を更に含んでいてもよい。この工程を含むことにより、US 8 2 2 7 1 8 3 B 2 号公報の F I G. 1 ~ F I G. 1 1 などで説明されているように、マスクの光学像の 1 / 2 のパターンを得ることが可能となる。なお、工程（ウ）と工程（オ）の順番は特に問わない。

本発明のパターン形成方法は、（イ）露光工程を、複数回含んでいてもよい。

本発明のパターン形成方法は、（エ）加熱工程を、複数回含んでいてもよい。

[0432] 本発明のレジスト膜は、上記した本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から形成されるものであり、より具体的には、基材に、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を塗布することにより形成される膜であることが好ましい。本発明のパターン形成方法に於いて、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物による膜を基板上に形成する工程、膜を露光する工程、及び現像工程は、一般的に知られている方法により行うことができる。

[0433] 製膜後、露光工程の前に、前加熱工程（P B ; P r e b a k e）を含むことも好ましい。

また、露光工程の後かつ現像工程の前に、露光後加熱工程（P E B ; P o s t E x p o s u r e B a k e）を含むことも好ましい。

加熱温度は P B、P E B 共に 7 0 ~ 1 3 0 ° C で行うことが好ましく、8 0 ~ 1 2 0 ° C で行うことがより好ましい。

加熱時間は 3 0 ~ 3 0 0 秒が好ましく、3 0 ~ 1 8 0 秒がより好ましく、3 0 ~ 9 0 秒が更に好ましい。

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

ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターンプロファイルが改善する。

[0434] 本発明における露光装置に用いられる光源波長に制限は無いが、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X線、電子線等を挙げることができ

、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下、特に好ましくは1～200nmの波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、EUV（13nm）、電子線等であり、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV又は電子線が好ましく、ArFエキシマレーザーであることがより好ましい。

[0435] また、本発明の露光を行う工程においては液浸露光方法を適用することができる。

液浸露光方法は、位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることが可能である。

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

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

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

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

[0436] 一方で、193nm光に対して不透明な物質や屈折率が水と大きく異なる不純物が混入した場合、レジスト上に投影される光学像の歪みを招くため、使用する水としては、蒸留水が好ましい。更にイオン交換フィルター等を通して濾過を行った純水を用いてもよい。

液浸液として用いる水の電気抵抗は、18.3MΩcm以上であることが望ましく、TOC（有機物濃度）は20ppb以下であることが望ましく、脱気処理をしていることが望ましい。

また、液浸液の屈折率を高めることにより、リソグラフィ性能を高めることが可能である。このような観点から、屈折率を高めるような添加剤を水に加えたり、水の代わりに重水（D₂O）を用いたりしてもよい。

[0437] 本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成したレジスト膜の後退接触角は温度23±3℃、湿度45±5%において70°以上であり、液浸媒体を介して露光する場合に好適であり、75°以上であることが好ましく、75～85°であることがより好ましい。

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

[0438] 液浸露光工程に於いては、露光ヘッドが高速でウェハ上をスキャンし露光パターンを形成していく動きに追従して、液浸液がウェハ上を動く必要があるので、動的な状態に於けるレジスト膜に対する液浸液の接触角が重要になり、液滴が残存することなく、露光ヘッドの高速なスキャンに追従する性能がレジストには求められる。

本発明において膜を形成する基板は特に限定されるものではなく、シリコン、SiN、SiO₂やSiN等の無機基板、SOG等の塗布系無機基板等、

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

[0439] 本発明のパターン形成方法が、アルカリ現像液を用いて現像する工程を更に有する場合、アルカリ現像液としては、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を使用することができる。

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。

[0440] アルカリ現像の後に行うリンス処理におけるリンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

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。

[0441] 有機溶剤を含有する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における当該現像液（以下、有機系現像液とも言う）としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶

剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができる。

ケトン系溶剤としては、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、2-ヘプタノン（メチルアミルケトン）、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート等を挙げることができる。

エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、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、酢酸シクロヘキシル、イソ酪酸イソブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチルー3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチルー3-メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等を挙げることができる。

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

コールエーテル系溶剤等を挙げることができる。

エーテル系溶剤としては、例えば、上記グリコールエーテル系溶剤の他、ジオキサン、テトラヒドロフラン、フェネトール、ジブチルエーテル等が挙げられる。

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

[0442] 炭化水素系溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

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

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

[0443] 特に、有機系現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有する現像液であるのが好ましい。

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

[0444] 有機系現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。

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

[0445] 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。

[0446] また、有機系現像液には、特開2013-11833号公報の特に[0032]～[0063]に記載されているように、含窒素化合物を含ませることもできる。

[0447] 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。

[0448] 上記各種の現像方法が、現像装置の現像ノズルから現像液をレジスト膜に向けて吐出する工程を含む場合、吐出される現像液の吐出圧（吐出される現像液の単位面積あたりの流速）は好ましくは $2\text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、よ

り好ましくは $1.5 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、更に好ましくは $1 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下である。流速の下限は特に無いが、スループットを考慮すると $0.2 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以上が好ましい。

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

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

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

[0449] 現像液の吐出圧を調整する方法としては、例えば、ポンプなどで吐出圧を調整する方法や、加圧タンクからの供給で圧力を調整することで変える方法などを挙げることができる。

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

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。

[0450] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後のリンス工程に用いるリンス液としては、レジストパターンを溶解しなければ特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用することができる。前記リンス液としては、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。

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

[0451] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、より好ましくは、ケ

トン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、更に好ましくは、アルコール系溶剤又はエステル系溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、特に好ましくは、1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、最も好ましくは、炭素数5以上の1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。

[0452] ここで、リンス工程で用いられる1価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状の1価アルコールが挙げられ、具体的には、1-ブタノール、2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、シクロペンタノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノールなどを用いることができ、特に好ましい炭素数5以上の1価アルコールとしては、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノールなどを用いることができる。

[0453] 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。

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

[0454] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に用いるリンス液の蒸気圧は、20℃に於いて0.05kPa以上、5kPa以下が好ましく、0.1kPa以上、5kPa以下が更に好ましく、0.12kPa以上、3kPa以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を0.05kPa以上、5kPa以下にすることにより、ウェハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウェハ面内の寸法均一性が良化する。

- [0455] 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。
- [0456] リンス工程においては、有機溶剤を含む現像液を用いる現像を行ったウェハを前記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、たとえば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつつける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2000rpm～4000rpmの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。また、リンス工程の後に加熱工程（Post Bake）を含むことも好ましい。ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。リンス工程の後の加熱工程は、通常40～160℃、好ましくは70～95℃で、通常10秒～3分、好ましくは30秒から90秒間行う。
- [0457] 本発明のパターン形成方法で得られたパターンは、一般には、半導体デバイスのエッチングマスク等として好適に用いられるが、その他の用途にも用いられる。その他の用途としては、例えば、DSA（Directed Self-Assembly）におけるガイドパターン形成（例えば、ACS Nano Vol. 4 No. 8 Page 4815-4823参照）、いわゆるスペーサープロセスの芯材（コア）としての使用（例えば特開平3-270227、特開2013-164509など参照）などがある。
- [0458] 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。

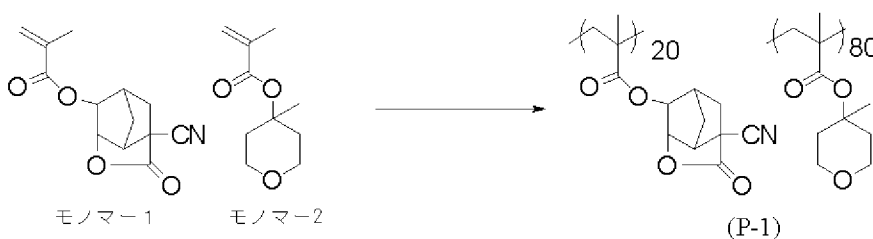
実施例

- [0459] （樹脂（P-1）の合成）

窒素気流下、シクロヘキサノン31.2gを3つ口フラスコに入れ、これ

を 80℃ に加熱した。次に、下記モノマー 1 (3.96 g) 及びモノマー 2 (11.79 g) を、シクロヘキサノン (58.0 g) に溶解させ、モノマー溶液を調製し、更に、重合開始剤 V-601 (和光純薬工業製) を、0.37 g (モノマーの合計量に対し 2.0 mol %) 加え、溶解させた溶液を、上記フラスコの中に 6 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に 80℃ で 2 時間反応させた。反応液を放冷後、ヘプタン 661 g / 酢酸エチル 73 g の混合溶媒に滴下し、析出した粉体をろ取及び乾燥して、12.1 g の樹脂 (P-1) を得た。得られた樹脂 (P-1) の GPC (キャリア: テトラヒドロフラン (THF)) から求めた重量平均分子量は 13800 であり、分散度 (M_w/M_n) は 1.72 であり、 ^{13}C -NMR により測定した組成比 (モル比) は 20 / 80 であった。

[0460] [化95]

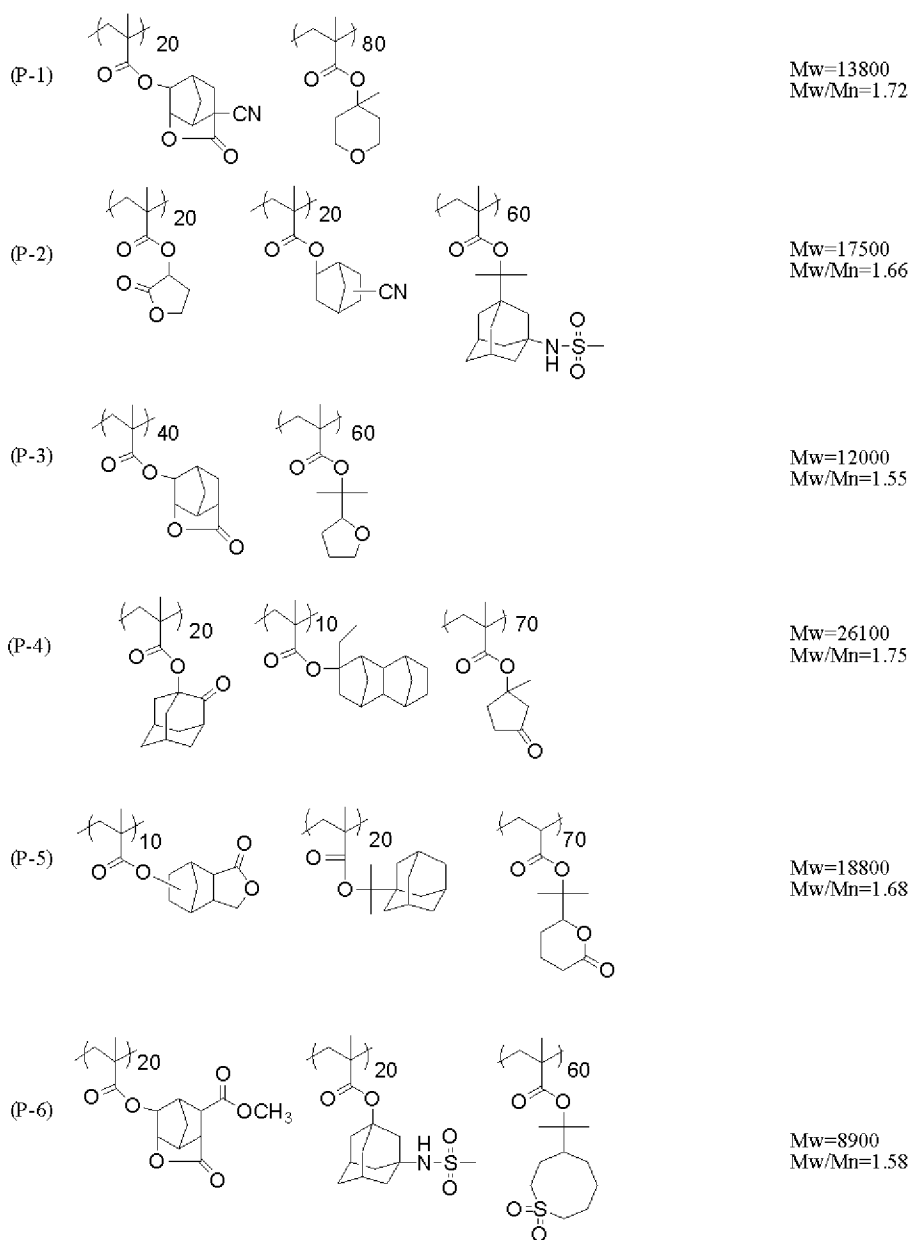


[0461] 以下、樹脂 (P-1) と同様にして、樹脂 (P-2) ~ (P-13) を合成した。

合成した樹脂の構造、繰り返し単位の組成比 (モル比)、重量平均分子量、及び、分散度を以下に示す。

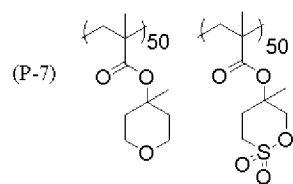
[0462]

[化96]

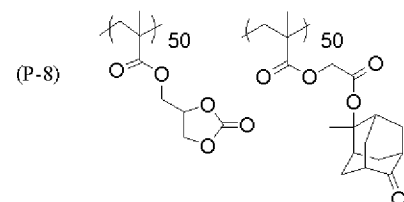


[0463]

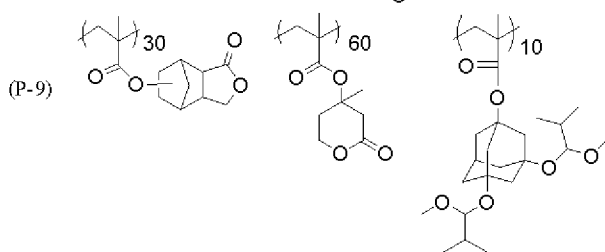
[化97]



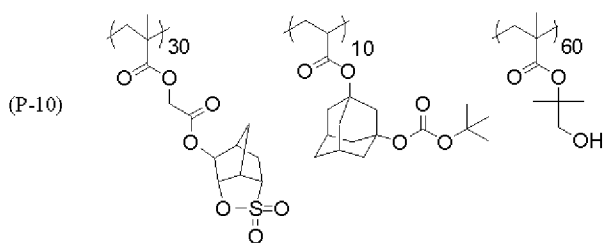
Mw=17300
Mw/Mn=1.83



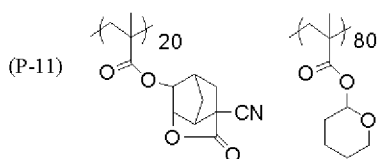
Mw=13200
Mw/Mn=1.56



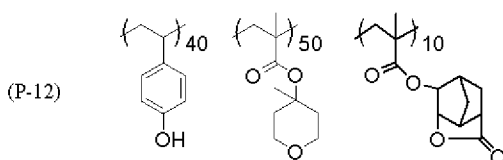
Mw=16100
Mw/Mn=1.80



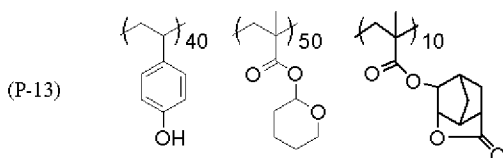
Mw=4700
Mw/Mn=1.55



Mw=14100
Mw/Mn=1.73



Mw=5800
Mw/Mn=1.35



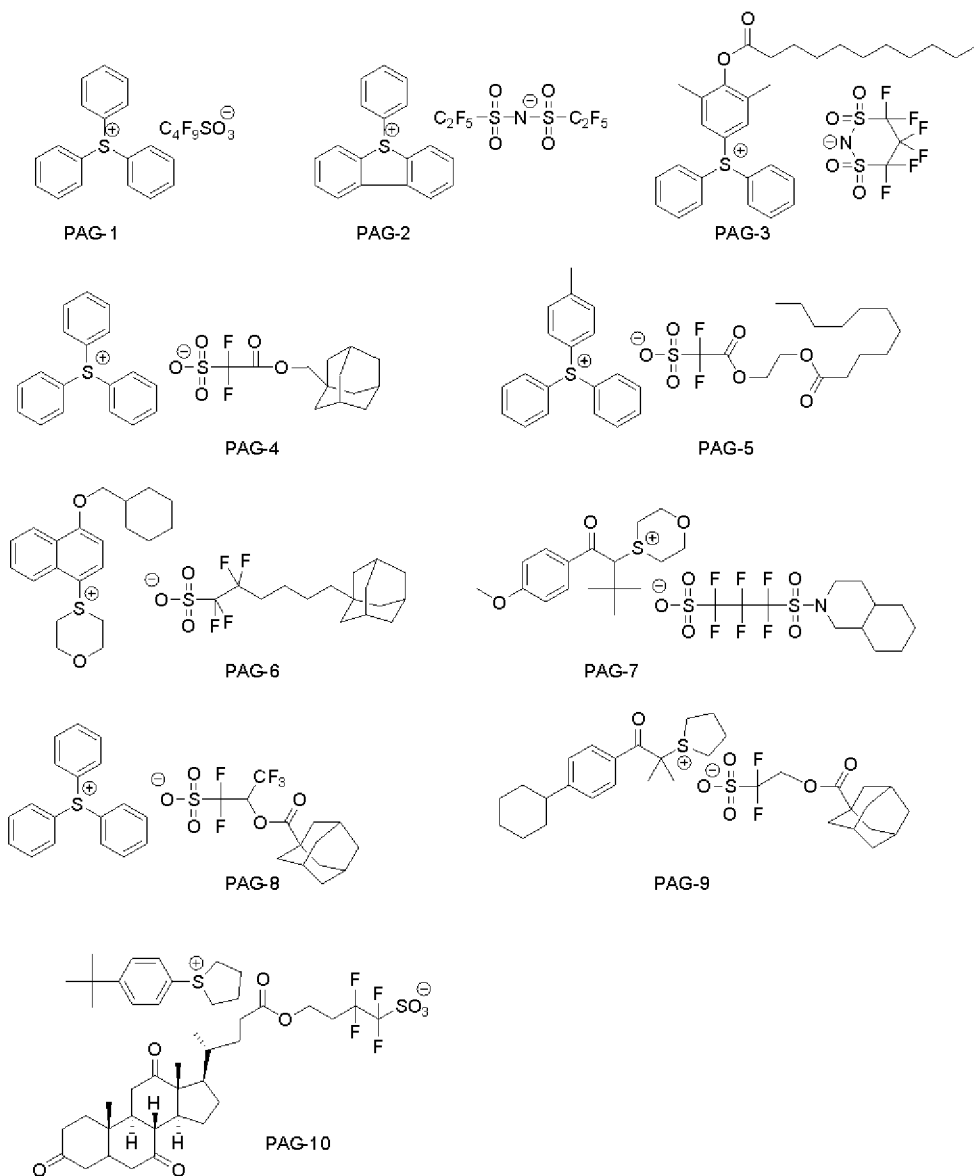
Mw=5800
Mw/Mn=1.33

[0464] <酸発生剤>

酸発生剤としては、以下の化合物を用いた。

[0465]

[化98]

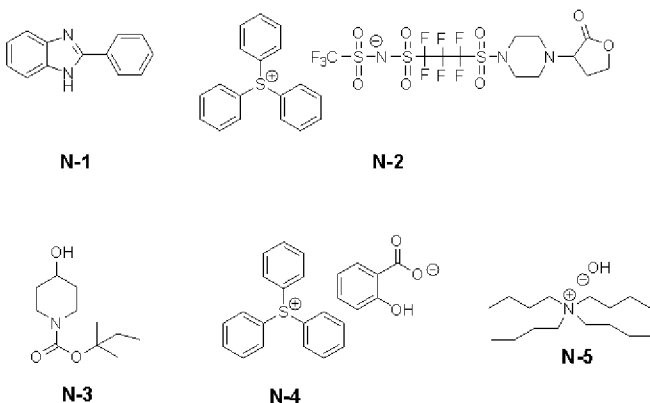


[0466] <塩基性化合物（N）、塩基性官能基又はアンモニウム基と、活性光線又は放射線の照射により酸性官能基を発生する基とを有する化合物（N'）、及び、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（N''）>

化合物（N）、化合物（N'）及び化合物（N''）として、以下の化合物を用いた。

[0467]

[化99]



[0468] <疎水性樹脂>

疎水性樹脂としては、先に挙げた樹脂（HR-1）～（HR-84）、（C-1）～（C-28）、（D-1）～（D-16）から、適宜選択して用いた。

[0469] <界面活性剤>

界面活性剤としては、以下のものを用いた。

W-1： メガファックF176（DIC（株）製；フッ素系）

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

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： トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）

W-5： KH-20（旭硝子（株）製）

[0470] <溶剤>

溶剤としては、以下のものを用いた。

（a群）

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： 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

SL-3： 2-ヘプタノン

(b群)

SL-4 : 乳酸エチル

SL-5 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)

SL-6 : シクロヘキサノン

(c群)

SL-7 : γ -ブチロラクトン

SL-8 : プロピレンカーボネート

[0471] <現像液>

現像液としては、以下のものを用いた。

SG-1 : 酢酸ブチル

SG-2 : ジイソブチルケトン

SG-3 : 酢酸シクロヘキシル

SG-4 : イソ酪酸イソブチル

SG-5 : 酢酸イソペンチル

SG-6 : フェネトール

SG-7 : ジブチルエーテル

SG-8 : 2-ノナノン

[0472] <リンス液>

リンス液として、以下のものを用いた。

SR-1 : 4-メチル-2-ペンタノール

SR-2 : 1-ヘキサノール

SR-3 : 酢酸ブチル

[0473] [実施例1～13及び比較例1]

<ArF液浸露光・有機溶剤現像>

(レジスト調製)

下記表6に示す成分を同表に示す溶剤に固形分で3.8質量%溶解させ、それぞれを0.03 μ mのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、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)を調製

した。シリコンウエハ（12インチ 300mmφ）上に有機反射防止膜ARC29SR（日産化学社製）を塗布し、205℃で60秒間ベークを行い、膜厚95nmの反射防止膜を形成した。その上に感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を塗布し、100℃で60秒間に亘ってベーク（PB: Prebake）を行い、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。

得られたウエハをArFエキシマレーザー液浸スキャナー（ASML社製；XT1700i、NA1.20、C-Quad、アウターシグマ0.900、インナーシグマ0.812、XY偏向）を用い、ホールサイズが45nmであり且つホール間のピッチが90nmである正方配列のハーフトーンマスク（ここではネガ画像形成のため、ホールに対応する部分が遮光されている）を介して、パターン露光を行った。液浸液としては超純水を用いた。その後、105℃で60秒間加熱（PEB: Post Exposure Bake）した。次いで、表1に記載の有機系現像液で30秒間パドルして現像し、下記表6に記載のリンス液で30秒間パドルしてリンスした（下表6において、リンス液の記載がない実施例については、リンス工程を実施しなかった）。続いて、4000rpmの回転数で30秒間ウエハを回転させることにより、孔径45nmのコンタクトホールパターンを得た。

[0474] [露光ラチチュード（EL、%）]

測長走査型電子顕微鏡（SEM（株）日立製作所S-9380II）によりホールサイズを観察し、ホールサイズが45nmのコンタクトホールパターンを解像する時の最適露光量を感度（ E_{opt} ）（ mJ/cm^2 ）とした。求めた最適露光量（ E_{opt} ）を基準とし、次いでホールサイズが目的の値である45nmの±10%（即ち、40.5nm及び49.5nm）となるときの露光量を求めた。そして、次式で定義される露光ラチチュード（EL、%）を算出した。ELの値が大きいほど、露光量変化による性能変化が小さく、良好である。

$$[EL(\%)] = [(\text{ホール径が} 40.5 \text{ nmとなる露光量}) - (\text{ホール径が} 49.5 \text{ nmとなる露光量})] / E_{opt}$$

[0475] [局所的なパターン寸法の均一性 (Local CDU、nm)]

露光ラチチュード評価における最適露光量で露光された1ショット内において、1 μ m 間隔で20箇所、各箇所では任意の25個、計500個のホールサイズを測定し、これらの標準偏差を求め、3 σ を算出した。値が小さいほど寸法のばらつきが小さく、良好な性能であることを示す。

[0476] [パターン部膜厚 (nm)]

上記の最適露光量における各パターンの断面形状を、走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-4800）を用いて観察した。ホールパターンにおけるレジスト残存部について、パターン高さを計測した。値が大きいほど膜減りが少なく良好である。

[0477] [ラインウィズスラフネス (LWR、nm)]

得られたウエハーに対し、ArFエキシマレーザー液浸スキャナー（ASM社製XT1700i、NA1.20）を用いて、線幅45nmの1:1ラインアンドスペースパターンの6%ハーフトーンマスクを通して露光した。液浸液としては、超純水を使用した。その後105℃で、60秒間加熱した後、次いで、下記表6に記載の有機溶剤系現像液で30秒間パドルして現像し、1000rpmの回転数でウェハを回転させながら、下記表6に記載のリンス液で30秒間パドルしてリンスした。得られた線幅45nmの1:1ラインアンドスペースのレジストパターンの観測において、測長走査型電子顕微鏡（SEM（（株）日立製作所S-9380II））にてパターン上部から観察する際、線幅を任意のポイントで観測し、その測定ばらつきを3 σ で評価した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

[0478]

[表6]

表6

例	樹脂	φ	脱離物の分子重	化合物 (B)	φ	化合物 (N), (N')	φ	疎水性樹脂 (E)	φ	溶剤	質量比	界面活性剤	φ	現像液	質量比	リソ液	質量比	Local ODU (nm)	EL (%)	ハレーション耐度 (nm)	LWR (nm)
実施例1	P-1	10	98.14	PAG-8	1.04	N-3	0.08	D-12	0.06	SL-1/SL-5	60/40	W-4	0.003	SG-1	100	SR-1	100	4.1	19.3	86	4.6
実施例2	P-2	10	269.40	PAG-1	1.50	N-1	0.13	HR-16	0.06	SL-1	100	W-1	0.003	SG-4	100	SR-1	100	5.5	17.7	76	5.2
実施例3	P-3	10	122.17	PAG-9	1.50	N-1	0.12	D-4	0.06	SL-1/SL-5	60/40	W-5	0.003	SG-7	100	SR-1	100	4.4	18.0	83	4.9
実施例4	P-4	10	96.13	PAG-3	1.28	N-3	0.08	HR-59	0.06	SL-1/SL-4	80/10	W-1	0.003	SG-1	100	SR-3	100	4.6	19.1	84	4.9
実施例5	P-5	10	140.18	PAG-10	1.50	N-1	0.15	O-10	0.06	SL-1/SL-5	60/40	W-1	0.003	SG-5	100	SR-1	100	4.3	18.4	85	4.7
実施例6	P-6	10	202.31	PAG-2	1.04	N-4	0.12	O-14	0.06	SL-1/SL-3	60/40	W-1	0.003	SG-1	100	SR-1	100	4.9	16.9	81	5.0
実施例7	P-7	10	148.18	PAG-2	0.51	N-1	0.12	HR-39	0.06	SL-1/SL-5	60/40	W-4	0.003	SG-6	100	SR-1	100	4.2	18.3	84	4.5
実施例8	P-8	10	162.23	PAG-4	2.39	N-2	0.41	HR-83	0.06	SL-1/SL-8	70/30	W-1	0.003	SG-2	100	SR-1	100	5.7	16.1	80	5.4
実施例9	P-9	10	112.13	PAG-3	1.28	N-2	0.45	HR-84	0.06	SL-1/SL-7	60/40	W-3	0.003	SG-5	100	SR-1	100	4.7	19.0	81	4.9
実施例10	P-10	10	72.11	PAG-4	2.39	N-1	0.12	HR-51	0.06	SL-5/SL-6	30/70	W-5	0.003	SG-6	100	SR-1/SR-3	90/10	4.6	16.6	81	5.0
実施例11	P-1	10	98.14	PAG-5	1.45	N-3	0.09	D-1	0.06	SL-1/SL-2	60/40	W-2	0.003	SG-3	100	SR-1	100	4.4	19.0	82	5.0
実施例12	P-1/P-5	5/5	98.14/140.18	PAG-6	1.04	N-1	0.11	D-4/O-10	0.04/0.02	SL-1/SL-5	60/40	W-2	0.003	SG-1	100	SR-2	100	4.4	19.0	84	5.0
実施例13	P-3	10	122.17	PAG-1/PAG-7	0.55/0.70	N-2	0.42	HR-61	0.06	SL-1/SL-5	60/40	W-1	0.003	SG-1/SG-4	50/50	SR-3	100	4.3	19.1	89	4.7
比較例1	P-11	10	84.12	PAG-8	1.04	N-3	0.08	D-12	0.06	SL-1/SL-5	60/40	W-4	0.003	SG-1	100	SR-1	100	6.4	15.5	71	6.3

[0479] 表6に示す結果から明らかなように、酸分解性基における脱離基が、カルボキシル基における —COO— 基に直接的に結合する第4級炭素原子を有さない樹脂を用いた比較例1と比較して、酸分解性基における脱離基が、極性基と、前記カルボキシル基におけるエステル基に直接的に結合する第4級炭素原子とを有する基である樹脂を用いた実施例1～13は、局所的なパターン寸法の均一性、露光ラチチュード、パターン部膜厚、及び、ラインウィズスラフネスのいずれにおいても、優れた結果が得られた。

また、酸分解性基を有する繰り返し単位(p)の含有量が、樹脂の全繰り返し単位に対して80モル%以上である樹脂を用いた実施例1、4、5、7及び12は、パターン部膜厚の結果がより優れることが分かった。

また、酸の作用により繰り返し単位(p1)から生じる脱離物の分子量が250以下である樹脂(A)を使用した実施例1、3～13は、パターン部膜厚の結果がより優れることが分かった。

[0480] [実施例14及び比較例2]

<EUV露光・有機溶剤現像>

(レジスト調製)

下記表7に示す成分を同表に示す溶剤に固形分で3.8質量%溶解させ、それぞれを $0.03\mu\text{m}$ のポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、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)を調製した以外は、実施例1と同様にして、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。

上記レジスト膜の塗布されたウェハを、EUV露光装置(Exitech社製 Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupole、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36)を用い、露光マスク(ライン/スペース=1/1)を使用して、パターン露光を行った。照射後、ホットプレート上で、 110°C で60秒間加熱した後、下表7に記載の現像液をパドルして30秒間現像し、下表7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、線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンのレジストパターンを得た。

[0481] [ラインウィズスラフネス (LWR、nm)]

上記の線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンを、走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-9380）を用いて観察した。そして、その長さ方向2μmに含まれる等間隔の50点について、エッジがあるべき基準線と実際のエッジとの間の距離を測定した。そして、この距離の標準偏差を求め、3σを算出した。そして、この3σを「LWR (nm)」とした。この値が小さい程、ラフネス特性は良好である。

[0482]

[表7]

表7

例	樹脂	(g)	脱離物 の分子量	化合物 (B)	(g)	化合物 (N), (N'), (N'')	(g)	溶剤	質量比	界面 活性剤	現像 液	質量比	リンス 液	質量比	LWR (nm)
実施例14	P-12	10	98.14	PAG-1	1.50	N-5	0.06	SL-1/SL-5	60/40	W-1	SG-1	100	SR-1	100	4.9
比較例2	P-13	10	84.12	PAG-1	1.50	N-5	0.06	SL-1/SL-5	60/40	W-1	SG-1	100	SR-1	100	6.3

[0483] 表7に示す結果から明らかなように、酸分解性基における脱離基が、カルボキシル基における —COO— 基に直接的に結合する第4級炭素原子を有さない樹脂を用いた比較例2と比較して、酸分解性基における脱離基が、極性基と、前記カルボキシル基におけるエステル基に直接的に結合する第4級炭

素原子とを有する基である樹脂を用いた実施例 14 は、局所的なラインウィズスラフネスにおいて、優れた結果が得られた。

[0484] 実施例 1 のレジストを用い、US 8, 227, 183 B の Example 7 などを参考に、ラインアンドスペースのマスクパターンを露光した後、アルカリ現像と酢酸ブチル現像の両方を行った。この評価では、マスクパターンの $1/2$ のピッチのパターンを形成することができた。

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

産業上の利用可能性

[0485] 本発明によれば、ラインウィズスラフネス等のラフネス性能、局所的なパターン寸法の均一性、及び、露光ラチチュードに優れ、現像により形成されるパターン部の膜厚低下、いわゆる膜ベリを抑制できるパターン形成方法、これに用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスを提供することが可能になる。

[0486] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2013 年 3 月 14 日出願の日本特許出願（特願 2013-052275）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

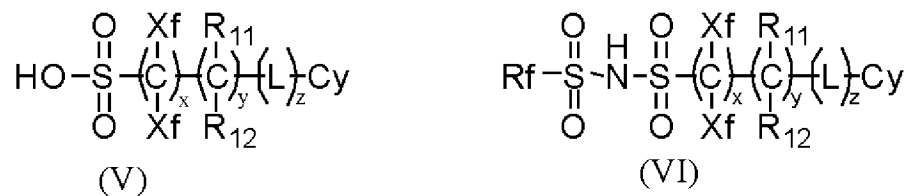
請求の範囲

- [請求項1] (ア) (A) 極性基が酸の作用により分解し脱離する脱離基で保護された構造を有する繰り返し単位 (p) を有する樹脂と、 (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する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって膜を形成する工程、 (イ) 該膜を露光する工程、及び (ウ) 該露光された膜を、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を有するパターン形成方法であって、
- 前記繰り返し単位 (p) が、カルボキシル基における水素原子が酸の作用により分解し脱離する脱離基に置き換えられた構造を有する繰り返し単位 (p 1) を含有し、かつ、前記繰り返し単位 (p 1) における前記脱離基が、前記カルボキシル基における $-COO-$ 基に直接的に結合する第4級炭素原子と、極性基と、を有する基である、パターン形成方法。
- [請求項2] 酸の作用により前記繰り返し単位 (p 1) から生じる脱離物の分子量が250以下である、請求項1に記載のパターン形成方法。
- [請求項3] 前記繰り返し単位 (p) の含有量が、前記樹脂 (A) の全繰り返し単位に対して55モル%以上である、請求項1又は2に記載のパターン形成方法。
- [請求項4] 前記繰り返し単位 (p) の含有量が、前記樹脂 (A) の全繰り返し単位に対して80モル%以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載のパターン形成方法。
- [請求項5] 前記脱離基が有する極性基が、水酸基、ケト基、シアノ基、スルホキシド基、スルホニル基、スルホンアミド基、ニトロ基、アミド基、ウレタン基、カーボネート基、カルボン酸基、エーテル基、チオエーテル基、ラクトン環、サルトン環、又は、これらの複数を組み合わせる基である、請求項1～4のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

[請求項6] 前記樹脂（A）の重量平均分子量が、15,000以上である、請求項1～5のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

[請求項7] 前記化合物（B）が、活性光線又は放射線の照射により下記一般式（V）又は（VI）で表される有機酸を発生する化合物である、請求項1～6のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

[化1]



上記一般式中、

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

Lは、各々独立に、2価の連結基を表す。

R₁₁及びR₁₂は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表す。

Cyは、環状の有機基を表す。

Rfは、フッ素原子を含んだ基である。

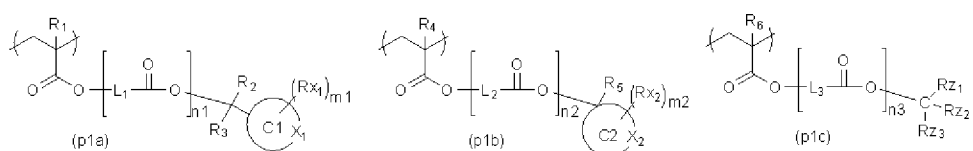
xは、1～20の整数を表す。

yは、0～10の整数を表す。

zは、0～10の整数を表す。

[請求項8] 前記樹脂（A）が、前記繰り返し単位（p1）として、下記一般式（p1a）、（p1b）又は（p1c）で表される繰り返し単位を有する樹脂である、請求項1～7のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

[化2]



式 (p 1 a) 中、 R_1 は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルキルオキシカルボニル基を表す。 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立して、アルキル基、又は、シクロアルキル基を表す。 L_1 は、一部の炭素原子がエーテル基に置き換えられていても良いアルキレン基を表し、 C_1 は、環状炭化水素基を表し、 X_1 は、該環状炭化水素基中の単結合、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、アミド基、スルホンアミド基、又は、ケト基を表す。

R_{x_1} は、前記繰返し単位 (p 1) における前記脱離基が有する極性基として、水酸基、ケト基、シアノ基、スルホキシド基、スルホニル基、スルホンアミド基、ニトロ基、アミド基、ウレタン基、カーボネート基、カルボン酸基、エーテル基、チオエーテル基又はこれらの複数を組み合わせてなる基を有する 1 価の基を表す。

n_1 は 0～3 の整数を表す。

m_1 は 0～3 の整数を表す。ただし、 m_1 が 0 の場合、 X_1 は、前記繰返し単位 (p 1) における前記脱離基が有する極性基として、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、アミド基、スルホンアミド基、又は、ケト基を表す。

式 (p 1 b) 中、 R_4 は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルキルオキシカルボニル基を表す。 R_5 は、アルキル基、又は、シクロアルキル基を表す。 L_2 は、一部の炭素原子がエーテル基に置き換えられていても良いアルキレン基を表し、 C_2 は、環状炭化水素基を表し、 X_2 は、該環状炭化水素基中の単結合、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、又は、ケト基を表す。

R_{x_2} は、前記繰返し単位 (p 1) における前記脱離基が有する極性基として、水酸基、ケト基、シアノ基、スルホキシド基、スルホニル基、スルホンアミド基、ニトロ基、アミド基、ウレタン基、カー

ボネート基、カルボン酸基、エーテル基、チオエーテル基又はこれらの複数を組み合わせてなる基を有する1価の基を表す。

n_2 は0～3の整数を表す。

m_2 は0～3の整数を表す。ただし、 m_2 が0の場合、 X_2 は、前記繰り返し単位 (p_1) における前記脱離基が有する極性基として、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、スルホン酸エステル基、アミド基、スルホンアミド基、又は、ケト基を表す。

式 (p_1c) 中、 R_6 は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルキルオキシカルボニル基を表す。 R_5 は、アルキル基、又は、シクロアルキル基を表す。 L_3 は、一部の炭素原子がエーテル基に置き換えられていても良いアルキレン基を表し、 $R_{z_1} \sim R_{z_3}$ は、それぞれ独立して、アルキル基を表す。

ただし、 $R_{z_1} \sim R_{z_3}$ の少なくとも1つは、前記繰り返し単位 (p_1) における前記脱離基が有する極性基として、水酸基、ケト基、シアノ基、スルホキシド基、スルホニル基、スルホンアミド基、ニトロ基、アミド基、ウレタン基、カーボネート基、カルボン酸基、エーテル基、又は、チオエーテル基を有する。

n_3 は0～3の整数を表す。

[請求項9] 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、(N') 塩基性官能基又はアンモニウム基と、活性光線又は放射線の照射により酸性官能基を発生する基とを有する化合物を更に含有する、請求項1～8のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

[請求項10] 前記現像液が、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、請求項1～9のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

[請求項11] (A) 極性基が酸の作用により分解し脱離する脱離基で保護された構造を有する繰り返し単位 (p) を有する樹脂と、(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する、有機溶剤を含む現像液を用いて現像してネガ型のパターンを形成する工程を有するパターン形成方法に用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

前記繰り返し単位（p）が、カルボキシル基における水素原子が酸の作用により分解し脱離する脱離基に置き換えられた構造を有する繰り返し単位（p 1）を含有し、かつ、前記繰り返し単位（p 1）における前記脱離基が、前記カルボキシル基における－C O O－基に直接的に結合する第4級炭素原子と、極性基と、を有する基である、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項12] 請求項1～10のいずれか1項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/038(2006.01)i, C08F220/12(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/00-7/42

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 Y	JP 2011-141494 A (Fujifilm Corp.), 21 July 2011 (21.07.2011), claims; paragraphs [0138], [0169] to [0171]; examples 6, 19 & US 2012/0282548 A1 & EP 2521941 A & WO 2011/083872 A1 & TW 201133143 A & SG 182354 A & KR 10-2012-0109543 A	1-10, 12-13 9
X Y	JP 5035466 B2 (JSR Corp.), 13 July 2012 (13.07.2012), claims; paragraph [0051]; examples 7, 8, 22; comparative example 7 & JP 2013-64785 A & JP 2013-64980 A & JP 2013-64981 A & US 2012/0202150 A1 & EP 2485090 A1 & KR 10-2012-0090821 A & KR 10-2012-0098566 A & TW 201237554 A	1-8, 10, 12-13 9

☒ 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
08 May, 2014 (08.05.14)

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

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053795

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	US 2012/0183903 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.), 19 July 2012 (19.07.2012), claims; paragraph [0116]; examples 1-6, 1-16 to 1-27 & JP 2013-64971 A & KR 10-2012-0082826 A & TW 201300954 A	1-8, 10, 12-13 9
X Y	JP 2013-011678 A (Fujifilm Corp.), 17 January 2013 (17.01.2013), claims; paragraph [0084]; example 19 & WO 2013/002295 A1 & TW 201303506 A	1-8, 10, 12-13 9
X Y	JP 2012-068628 A (Fujifilm Corp.), 05 April 2012 (05.04.2012), claims; paragraphs [0168], [0199] to [0200], [0421] to [0422]; examples 6, 20 & US 2013/0113082 A1 & EP 2609468 A & WO 2012/026622 A1 & TW 201211704 A	1-8, 10, 12-13 9
P, X	JP 2013-151592 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 08 August 2013 (08.08.2013), claims; paragraph [0134]; each example & US 2013/0189620 A1 & KR 2013-0086307 A & TW 201339134 A	1-10, 12-13
P, X	JP 2013-130735 A (JSR Corp.), 04 July 2013 (04.07.2013), claims; paragraphs [0066], [0074]; each example (Family: none)	1-10, 12-13
P, X	JP 2013-057925 A (JSR Corp.), 28 March 2013 (28.03.2013), claims; paragraphs [0084], [0103]; examples 8, 19, 29, 34 (Family: none)	1-10, 12-13
X A	JP 2012-181272 A (Fujifilm Corp.), 20 September 2012 (20.09.2012), claims; each example (Family: none)	13 1-10, 12
A	JP 2002-179731 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 June 2002 (26.06.2002), paragraph [0009] (Family: none)	1-10, 12-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053795

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-10 and 12-13

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053795

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The following two invention groups are set forth in claims.

It is considered that the technical feature, which is common to the group a and the group b, is relevant to pattern forming method set forth in claim 1.

a. claims 1-10 and 12-13

b. claim 11

However, the above-said technical feature does not make a contribution over the prior art, since the technical feature is disclosed in each of the following documents.

Consequently, it is not considered that the above-said technical feature is a special technical feature.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

JP 2011-141494 A (Fujifilm Corp.)

JP 5035466 B2 (JSR Corp.)

US 2012/0183903 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.)

JP 2013-011678 A (Fujifilm Corp.)

JP 2012-068628 A (Fujifilm Corp.)

The invention of claim 11 is not relevant to an invention which involves all of the matters to define the invention in claim 1 and which has a same category.

Further, as a result of the search which has been carried out with respect to claims classified into Invention a, claim 11 is not relevant to an invention on which it is substantially possible to carry out a search without an additional prior-art search and judgment, and there is no other reason for that it can be considered that it is efficient to carry out a search on claim 11 together with the claims classified into Invention a, and consequently, it is impossible to classify claim 11 into Invention a.

As said above, this international application does not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/038(2006.01)i, C08F220/12(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i,
G03F7/32(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/00-7/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2011-141494 A (富士フイルム株式会社) 2011.07.21, 特許請求の範囲, 【0138】, 【0169】 - 【0171】, 実施例6 & 19 & US 2012/0282548 A1 & EP 2521941 A & WO 2011/083872 A1 & TW 201133143 A & SG 182354 A & KR 10-2012-0109543 A	1-10, 12-13 9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 8 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官 (権限のある職員)

石附 直弥

2 H

4 0 0 6

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 5035466 B2 (J S R株式会社) 2012. 07. 13, 特許請求の範囲, 【0051】, 実施例7 & 8 & 22, 比較例7 & JP 2013-64785 A & JP 2013-64980 A & JP 2013-64981 A & US 2012/0202150 A1 & EP 2485090 A1 & KR 10-2012-0090821 A & KR 10-2012-0098566 A & TW 201237554 A	1-8, 10, 12-13 9
X Y	US 2012/0183903 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 2012. 07. 19, claims, [0116], Example 1-6&1-16~1-27 & JP 2013-64971 A & KR 10-2012-0082826 A & TW 201300954 A	1-8, 10, 12-13 9
X Y	JP 2013-011678 A (富士フイルム株式会社) 2013. 01. 17, 特許請求の範囲, 【0084】, 実施例19 & WO 2013/002295 A1 & TW 201303506 A	1-8, 10, 12-13 9
X Y	JP 2012-068628 A (富士フイルム株式会社) 2012. 04. 05, 特許請求の範囲, 【0168】, 【0199】-【0200】, 【0421】-【0422】, 実施例6 & 20 & US 2013/0113082 A1 & EP 2609468 A & WO 2012/026622 A1 & TW 201211704 A	1-8, 10, 12-13 9
P, X	JP 2013-151592 A (信越化学工業株式会社) 2013. 08. 08, 特許請求の範囲, 【0134】, 各実施例 & US 2013/0189620 A1 & KR 2013-0086307 A & TW 201339134 A	1-10, 12-13
P, X	JP 2013-130735 A (J S R株式会社) 2013. 07. 04, 特許請求の範囲, 【0066】, 【0074】, 各実施例 (ファミリーなし)	1-10, 12-13
P, X	JP 2013-057925 A (J S R株式会社) 2013. 03. 28, 特許請求の範囲, 【0084】, 【0103】, 実施例8 & 19 & 29 & 34 (ファミリーなし)	1-10, 12-13
X A	JP 2012-181272 A (富士フイルム株式会社) 2012. 09. 20, 特許請求の範囲, 各実施例 (ファミリーなし)	13 1-10, 12
A	JP 2002-179731 A (信越化学工業株式会社) 2002. 06. 26, 【0009】 (ファミリーなし)	1-10, 12-13

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

1-10, 12-13

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求の範囲には、次の２つの発明の区分が記載されている。下記発明の区分 a と b に共通の技術的特徴は、請求項 1 に係るパターン形成方法であるものと認められる。

- a. 請求項 1－1 0, 1 2－1 3
- b. 請求項 1 1

しかしながら、当該技術的特徴は、下記の文献のそれぞれに記載されており、先行技術に対する貢献をもたらすものではない。よって、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

JP 2011-141494 A (富士フイルム株式会社)
JP 5035466 B2 (J S R 株式会社)
US 2012/0183903 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.)
JP 2013-011678 A (富士フイルム株式会社)
JP 2012-068628 A (富士フイルム株式会社)

請求項 1 1 に係る発明は、請求項 1 の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。そして、請求項 1 1 は、発明 a に区分された請求項について調査した結果、実質的に追加的な先行技術調査や判断を必要とすることなく調査を行うことが可能である発明ではなく、発明 a に区分された請求項とまとめて調査を行うことが効率的であるといえる他の事情もないから、請求項 1 1 を発明 a に区分することはできない。

以上のとおりであるから、この国際出願は、発明の単一性の要件を満たしていない。