

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年6月29日(29.06.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/110352 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/084672
- (22) 国際出願日: 2016年11月22日(22.11.2016)
- (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 2015-255192 2015年12月25日(25.12.2015) JP
特願 2016-179803 2016年9月14日(14.09.2016) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 富賀 敬充(TOMIGA Takamitsu); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 原田 憲一(HARADA Kenichi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 杉山 真一(SUGIYAMA Shinichi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 吉野 文博(YOSHINO Fumihito); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 平野 修史(HIRANO Shuji); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 高松 猛, 外(TAKAMATSU Takeshi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

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

(57) Abstract: Provided are: an active light-sensitive or radiation-sensitive resin composition that can simultaneously have an excellent resolution and an excellent exposure latitude at high levels when a pattern is formed from a thick resist film (having a thickness of at least 1 μ m, for example), and that can inhibit roughness, which may occur during etching, from occurring on lateral walls of a resist pattern, the composition containing a resin (A) having a glass transition temperature of 155°C or higher, a compound (B) having a glass transition temperature of 150°C or lower, and a solvent (C), wherein the solid content in the active light-sensitive or radiation-sensitive resin composition is at least 20 mass%, and a resist pattern formed with the active light-sensitive or radiation-sensitive resin composition has a softening point of 130-170°C; an active light-sensitive or radiation-sensitive film; a pattern forming method; and a method for producing an electronic device by using those.

(57) 要約: ガラス転移温度が155°C以上の樹脂(A)、ガラス転移温度が150°C以下の化合物(B)、及び溶剤(C)を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の固形分含有量が20質量%以上であり、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって形成されるレジストパターンの軟化点が130°C以上170°C以下である、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により、厚膜の(例えば1 μ m以上の厚さを有する)レジスト膜からパターンを形成する場合において、優れた解像性と、優れた露光ラチチュードとを高次元で両立するとともに、エッチング時に発生し得るレジストパターンの側壁におけるラフネスを抑制可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、感活性光線性又は感放射線性膜、及び、パターン形成方法、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法を提供する。

WO 2017/110352 A1

明 細 書

発明の名称：

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

技術分野

[0001] 本発明は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物及び感活性光線性又は感放射線性膜、並びに、これらを用いたパターン形成方法及び電子デバイスの製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、ＩＣ等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブリケーション工程、平版印刷版、酸硬化性組成物に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物及び感活性光線性又は感放射線性膜、並びに、これらを用いたパターン形成方法及び電子デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 化学増幅型レジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

[0003] 例えば、従来、特定のレジスト組成物を用いて膜厚 2 ～ 20 μm の厚膜レジスト膜を形成し、厚膜レジスト膜を選択的に露光後、厚膜レジスト膜を現像して、３次元構造のメモリを作成するためのレジストパターンを形成する方法が知られている（特許文献 1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1：日本国特開 2015-57638 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方、近年、各種電子デバイスの高機能化が求められており、それに伴い微細加工に使用されるレジストパターンのより一層の特性向上が求められている。

このようななか、本発明者らは、従来の厚膜レジスト膜形成用のレジスト組成物について検討したところ、解像性、露光ラチチュード等のリソグラフィ性能を損なうことなく、エッチング時に発生し得るレジストパターンの側壁におけるラフネスを抑制することが非常に難しいことが明らかになった。

[0006] 本発明は、上記課題を解決し、厚膜の（例えば $1\ \mu\text{m}$ 以上の厚さを有する）レジスト膜からパターンを形成する場合において、優れた解像性と、優れた露光ラチチュードとを高次元で両立するとともに、エッチング時に発生し得るレジストパターンの側壁におけるラフネスを抑制可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、感活性光線性又は感放射線性膜、及び、パターン形成方法、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0008] [1]

ガラス転移温度が 155°C 以上の樹脂（A）、
ガラス転移温度が 150°C 以下の化合物（B）、及び
溶剤（C）を含有する、

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の固形分含有量が $20\ \text{質量}\%$ 以上であり、

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって形成されるレジストパターンの軟化点が 130°C 以上 170°C 以下である、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔2〕

上記化合物（B）が樹脂である、〔1〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔3〕

上記化合物（B）としての樹脂の重量平均分子量が1000～18000である、〔2〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔4〕

上記樹脂（B）がヒドロキシスチレンに由来する繰り返し単位を有する、〔2〕又は〔3〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔5〕

化合物（B）がポリエーテル系化合物である、〔1〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔6〕

上記ポリエーテル系化合物の分子量が100～5000である、〔5〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔7〕

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の粘度が100～500 mPa・sである、〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔8〕

上記樹脂（A）のガラス転移温度が170℃以上である、〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔9〕

上記樹脂（A）の重量平均分子量が18000以上である、〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔10〕

上記樹脂（A）がヒドロキシスチレンに由来する繰り返し単位を有する、〔1〕～〔9〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組

成物。

〔11〕

〔1〕～〔10〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物より形成された感活性光線性又は感放射線性膜。

〔12〕

(i) 〔1〕～〔10〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって基板上に膜厚が1 μm 以上の感活性光線性又は感放射線性膜を形成する工程、

(ii) 上記感活性光線性又は感放射線性膜に活性光線又は放射線を照射する工程、及び、

(iii) 上記活性光線又は放射線が照射された感活性光線性又は感放射線性膜を、現像液を用いて現像する工程、を有するパターン形成方法。

〔13〕

〔12〕に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

発明の効果

[0009] 以下に示すように、本発明によれば、厚膜の（例えば1 μm 以上の厚さを有する）レジスト膜からパターンを形成する場合において、優れた解像性と、優れた露光ラチチュードとを高次元で両立するとともに、エッチング時に発生し得るレジストパターンの側壁におけるラフネスを抑制可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、感活性光線性又は感放射線性膜、及び、パターン形成方法、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

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

[0011] なお、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限值及び上限値として含む意味で使用される。

また、本明細書において、(メタ)アクリレートはアクリレート及びメタクリレートを表し、(メタ)アクリルはアクリル及びメタクリルを表す。

本明細書において、樹脂の重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)、及び分散度(M_w/M_n)は、GPC(Gel Permeation Chromatography)装置(東ソー製HLC-8120GPC)によるGPC測定(溶媒:テトラヒドロフラン、流量(サンプル注入量):10μl、カラム:東ソー社製TSK gel Multipore HXL-M(×4本)、カラム温度:40℃、流速:1.0mL/分、検出器:示差屈折率(RI)検出器)によるポリスチレン換算値として定義される。

また、本明細書において、ガラス転移温度は、ティー・エイ・インスツルメント社製熱分析装置DSC Q1000により測定されるものである。

また、本明細書において、粘度は、25.0℃における粘度であり、TOKI SANGYO製RE-85Lにより測定されるものである。

[0012] [感活性光線又は感放射線性樹脂組成物]

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物(以下、単に本発明の組成物とも言う)は、ガラス転移温度が155℃以上の樹脂(A)、ガラス転

移温度が150℃以下の化合物（B）、及び溶剤（C）を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の固形分含有量が20質量%以上であり、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって形成されるレジストパターンの軟化点が130℃以上170℃以下である。

本発明において、レジストパターンの軟化点とは、具体的には、スペース幅が10μm、ピッチ幅が100μm、レジスト膜部の厚さが7.5μmの孤立スペースパターンの軟化点を言う。

本発明は上記構成をとるため、厚膜の（例えば1μm以上の厚さを有する）レジスト膜からパターンを形成する場合において、優れた解像性と、優れた露光ラチチュードとを高次元で両立するとともに、エッチング時に発生し得るレジストパターンの側壁におけるラフネスを抑制できるものである。

その理由は明らかではないが、以下の通りと推測される。

[0013] 先ず、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の固形分含有量が20質量%以上であることにより、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の粘度が上昇するため、厚膜の（例えば1μm以上の厚さを有する）レジスト膜を塗工しやすくなる。

また、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、ガラス転移温度が155℃以上の樹脂（A）を含有している。これにより、レジスト膜の膜質が柔らかすぎないため、露光部において、酸発生剤より発生した酸が、未露光部に拡散し難く、その結果、優れた解像性が得られるものと推測される。

また、上記レジスト膜は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物がガラス転移温度が155℃以上の樹脂（A）を含有している等の理由により、レジストパターン（スペース幅が10μm、ピッチ幅が100μm、レジスト膜部の厚さが7.5μmの孤立スペースパターン）の軟化点が130℃以上となっている。これにより、得られる孤立スペースパターンの膜質は、ある程度以上の固さを有しているため、例えば、上記孤立スペースパターンよりも、より微細度が高い（スペース幅が短い）孤立スペースパターン等を形成

する場合においても、優れた露光ラチチュードが得られたものと推察される。

また、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、ガラス転移温度が 150°C 以下の化合物（B）を含有しており、これを主な理由として、レジストパターン（スペース幅が $10\mu\text{m}$ 、ピッチ幅が $100\mu\text{m}$ 、レジスト膜部の厚さが $7.5\mu\text{m}$ の孤立スペースパターン）の軟化点が 170°C 以下となっている。これにより、得られるパターンの膜質が、固すぎない（ある程度以上の柔軟性を有している）。その結果、例えば、上記パターンよりも、より微細度が高い（スペース幅が短い）孤立スペースパターン等を基板上に形成し、この基板をエッチングする場合においても、レジストパターンの側壁にラフネスが生じることを抑制できたものと推察される。ここで、上記軟化点を 170°C 以下とするためには、単純に、樹脂（A）のガラス転移温度を下げる手法も考えられるが、この場合は、樹脂（A）によってもたらされる優れた解像性や露光ラチチュードが失われる傾向となる。

しかしながら、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、ガラス転移温度が 155°C 以上の樹脂（A）を含有した上で、ガラス転移温度が 150°C 以下の化合物（B）を含有する等により、上記軟化点を 170°C 以下とするものであるため、優れた解像性と、優れた露光ラチチュードとを高次元で両立しながらも、エッチング時に発生し得るレジストパターンの側壁におけるラフネスを抑制できたものと考えられる。

[0014] レジストパターン（スペース幅が $10\mu\text{m}$ 、ピッチ幅が $100\mu\text{m}$ 、レジスト膜部の厚さが $7.5\mu\text{m}$ の孤立スペースパターン）の軟化点は、より具体的には、以下の手順で測定できる。

（１）感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物から形成された厚さが $7.5\mu\text{m}$ のレジスト膜に対して、パターン露光及び現像により、スペース幅が $10\mu\text{m}$ 、ピッチ幅が $100\mu\text{m}$ 、レジスト膜部の厚さが $7.5\mu\text{m}$ の孤立スペースパターンを形成する。

（２）上記において形成した孤立スペースパターンを有するチップを複数用

意し、ホットプレート上で100℃～200℃の範囲で5℃刻みに各々60秒間加熱処理した後（すなわち、例えば、サンプルAとしてのチップに対しては150℃、60秒間の加熱処理を行い、サンプルBとしてのチップに対しては155℃、60秒間の加熱処理を行い、サンプルCとしてのチップに対しては150℃、60秒間の加熱処理を行った後）、各チップを切断した。

（3）チップの切断面における、レジスト膜部とスペース部の界面を走査型電子顕微鏡（SEM）（株式会社日立ハイテクノロジーズ製938011）にて観察し、レジスト膜部の厚さ（スペース部の深さに相当）を100%とした場合に、レジスト膜部の表面（すなわち上面）から深さ20%の高さにおけるスペース部のスペース幅が、レジスト膜部の表面から深さ50%の高さにおけるスペース部のスペース幅に対して1.2倍以上となる状態までレジスト膜部の形状が変化した温度の最小値を軟化点（℃）とする。

[0015] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、KrF露光用であることが好ましい。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、アルカリ現像用のポジ型レジスト組成物であっても、有機溶剤現像用のネガ型レジスト組成物であってもよいが、アルカリ現像用のポジ型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。

[0016] <樹脂（A）>

本発明の組成物は、ガラス転移温度が155℃以上の樹脂（A）を含有する。

樹脂（A）は、典型的には、酸の作用によって分解し、現像液に対する溶解性が変化する樹脂であり、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大し、又は、酸の作用により有機溶剤を主成分とする現像液に対する溶解性が減少する樹脂であることが好ましく、樹脂の主鎖又は側鎖、又は、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、極性基を生じる基（以下、「

酸分解性基」ともいう)を有することが好ましい。

[0017] 酸分解性基は、酸の作用により分解し脱離する基で極性基が保護された構造を有することが好ましい。

極性基としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)メチレン基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルカルボニル)メチレン基、ビス(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルスルホニル)メチレン基、ビス(アルキルスルホニル)イミド基、トリス(アルキルカルボニル)メチレン基、トリス(アルキルスルホニル)メチレン基等の酸性基(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。

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。

[0018] 酸分解性基として好ましい基は、これらの極性基の水素原子を酸の作用により脱離する基で置換した基である。

酸の作用により脱離する基としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 又は $-CH(R_{36})(Ar)$ 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。

Ar は、アリール基を表す。

[0019] $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、又は R_{02} としてのアルキル基は、炭素数1～8のアル

キル基であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基及びオクチル基が挙げられる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、又は R_{02} としてのシクロアルキル基は、単環のシクロアルキル基であってもよく、多環のシクロアルキル基であってもよい。単環のシクロアルキル基としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基及びシクロオクチルが挙げられる。多環のシクロアルキル基としては、炭素数6～20のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピナニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基及びアンドロスタニル基が挙げられる。なお、シクロアルキル基中の炭素原子の一部は、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

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

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

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

[0020] R_{36} と R_{37} とが互いに結合して形成し得る環は、単環型であってもよく、多環型であってもよい。単環型としては、炭素数3～8のシクロアルカン構造が好ましく、例えば、シクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、シクロヘプタン構造及びシクロオクタン構造が挙げられる。多環型としては、炭素数6～20のシクロアルカン構造が好ましく、例えば、アダマンタン構造、ノルボルナン構造、ジシクロペン

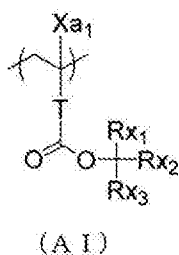
タン構造、トリシクロデカン構造及びテトラシクロドデカン構造が挙げられる。なお、環構造中の炭素原子の一部は、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

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

[0021] 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。

[0022] 樹脂(A)が含有し得る、酸分解性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(A I)で表される繰り返し単位が好ましい。

[0023] [化1]



[0024] 一般式(A I)に於いて、

Xa_1 は、水素原子、又は、アルキル基を表す。

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

$Rx_1 \sim Rx_3$ は、各々独立に、アルキル基(直鎖若しくは分岐)又はシクロアルキル基(単環若しくは多環)を表す。

$Rx_1 \sim Rx_3$ の2つが結合して、シクロアルキル基(単環若しくは多環)を形成してもよい。

[0025] Xa_1 により表されるアルキル基は、置換基を有しても有さなくてもよく、

例えば、メチル基又は $-\text{CH}_2-\text{R}_{11}$ で表される基が挙げられる。 R_{11} は、ハロゲン原子（フッ素原子など）、ヒドロキシル基又は1価の有機基を表し、例えば、炭素数5以下のアルキル基、炭素数5以下のアシル基が挙げられ、好ましくは炭素数3以下のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基である。 Xa_1 は、一態様において、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基等である。

Tの2価の連結基としては、アルキレン基、 $-\text{COO}-\text{R}_t-$ 基、 $-\text{O}-\text{R}_t-$ 基等が挙げられる。式中、 R_t は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

Tは、単結合又は $-\text{COO}-\text{R}_t-$ 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、 $-\text{CH}_2-$ 基、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 基、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 基がより好ましい。

[0026] $\text{Rx}_1 \sim \text{Rx}_3$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基などの炭素数1～4のものが好ましい。

$\text{Rx}_1 \sim \text{Rx}_3$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

$\text{Rx}_1 \sim \text{Rx}_3$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数5～6の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。

$\text{Rx}_1 \sim \text{Rx}_3$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

一般式(A1)で表される繰り返し単位は、例えば、 Rx_1 がメチル基又は

エチル基であり、 $R \times_2$ と $R \times_3$ とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

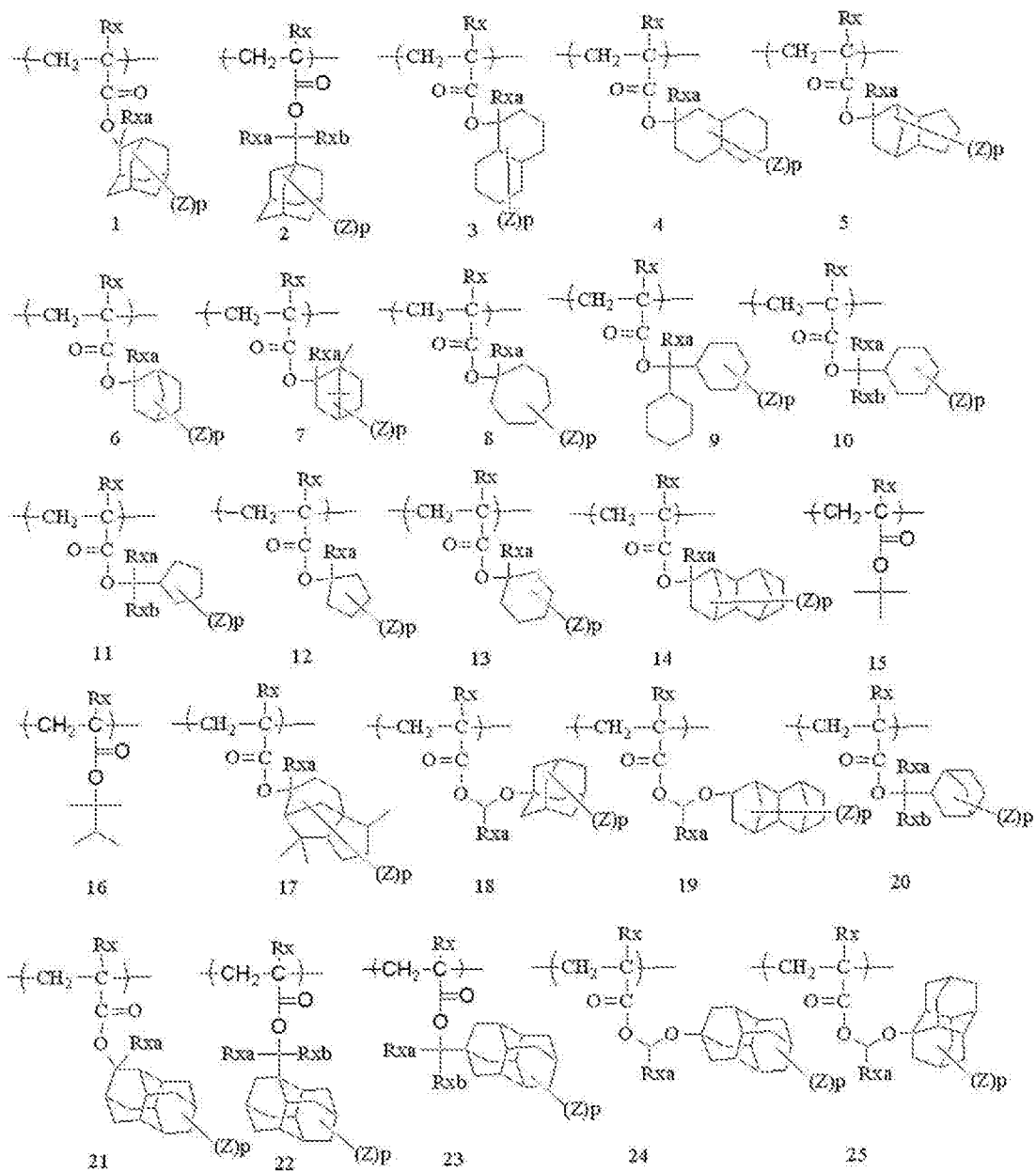
[0027] 上記各基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（炭素数2～6）などが挙げられ、炭素数8以下が好ましい。

[0028] 酸分解性基を有する繰り返し単位の好ましい具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

具体例中、 $R \times$ 、 $X a_1$ は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 $R \times a$ 、 $R \times b$ は各々炭素数1～4のアルキル基を表す。 Z は、極性基を含む置換基を表し、複数存在する場合は各々独立である。 p は0又は正の整数を表す。 Z により表される極性基を含む置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基又はスルホンアミド基を有する、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基が挙げられ、好ましくは、水酸基を有するアルキル基である。分岐状アルキル基としてはイソプロピル基が特に好ましい。

[0029]

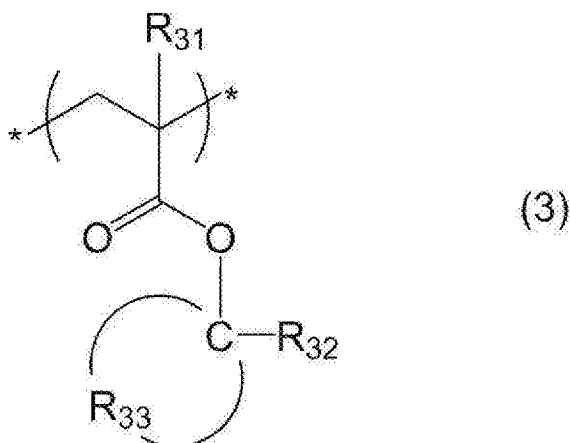
[化2]



[0030] 樹脂 (A) は、一般式 (A 1) で表される繰り返し単位として、例えば、一般式 (3) で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。

[0031]

[化3]



[0032] 一般式 (3) 中、

R_{31} は、水素原子又はアルキル基を表す。

R_{32} は、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、その具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

R_{33} は、 R_{32} が結合している炭素原子とともに単環の脂環炭化水素構造を形成するのに必要な原子団を表す。脂環炭化水素構造は、環を構成する炭素原子の一部が、ヘテロ原子、又は、ヘテロ原子を有する基で置換されているもよい。

[0033] R_{31} のアルキル基は、置換基を有していてもよく、該置換基としてはフッ素原子、水酸基などが挙げられる。 R_{31} は、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

R_{32} は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基又はシクロヘキシル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基又は *tert*-ブチル基であることがより好ましい。

R_{33} が炭素原子とともに形成する単環の脂環炭化水素構造は、3～8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。

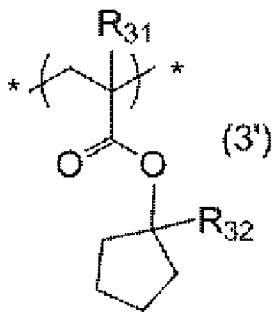
R_{33} が炭素原子とともに形成する単環の脂環炭化水素構造において、環を構成し得るヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子等が挙げられ、ヘテロ

原子を有する基としては、カルボニル基等が挙げられる。ただし、ヘテロ原子を有する基は、エステル基（エステル結合）ではないことが好ましい。

R_{33} が炭素原子とともに形成する単環の脂環炭化水素構造は、炭素原子と水素原子とのみから形成されることが好ましい。

[0034] 一般式（3）で表される繰り返し単位は、下記一般式（3'）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0035] [化4]

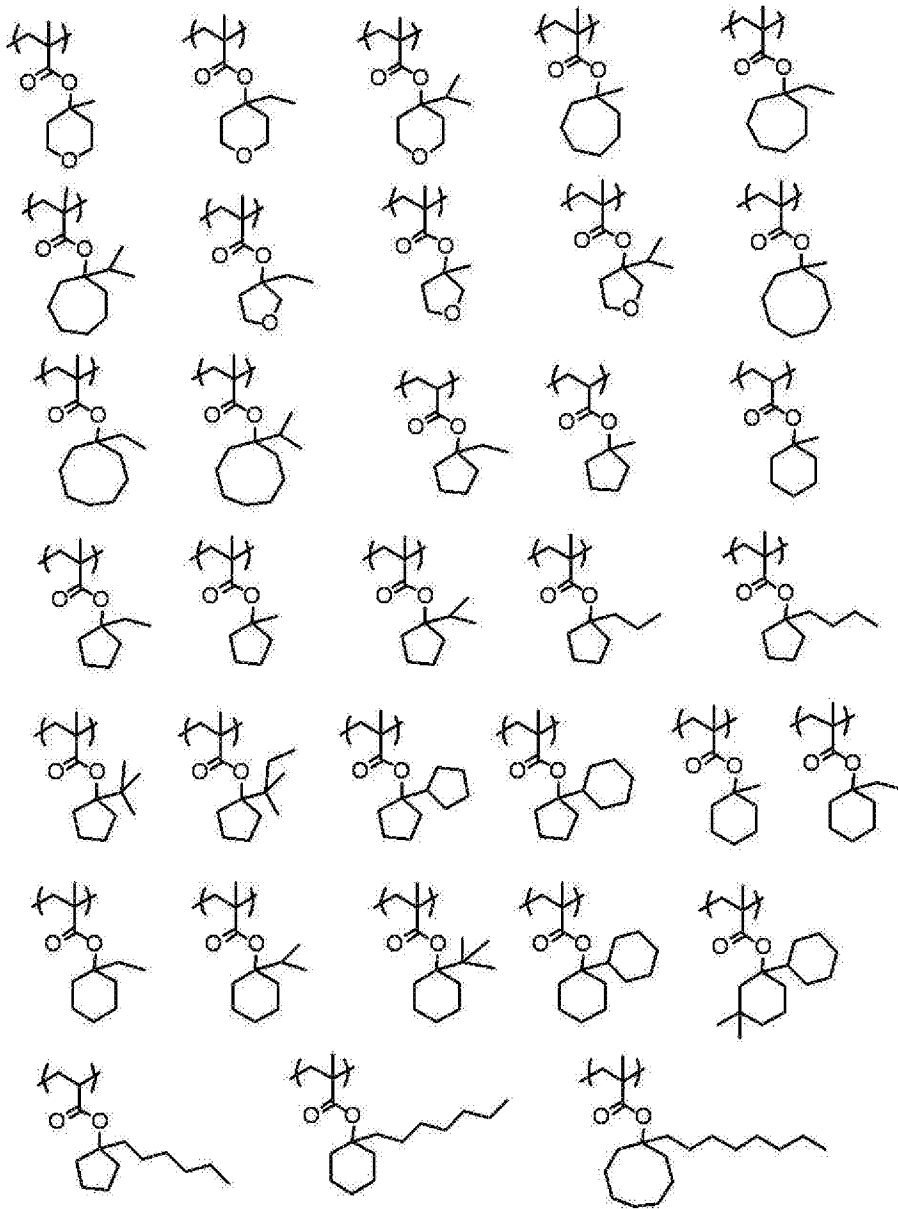


[0036] 一般式（3'）中、 R_{31} 及び R_{32} は、上記一般式（3）における各々と同義である。

一般式（3）で表される構造を有する繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

[0037]

[化5]

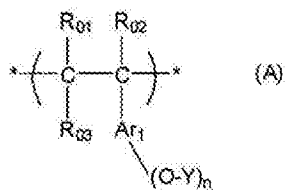


[0038] 一般式（３）で表される構造を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して２０～８０モル％であることが好ましく、２５～７５モル％であることがより好ましく、３０～７０モル％であることが更に好ましい。

[0039] また、酸分解性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（Ａ）で表される繰り返し単位であることも好ましい。

[0040]

[化6]



[0041] 式中、 R_{01} 、 R_{02} 及び R_{03} は、各々独立に、例えば、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。 Ar_1 は、芳香環基を表す。 R_{03} がアルキレン基を表し、 Ar_1 と結合して、 ---C---C--- 鎖と共に、5員又は6員環を形成していてもよい。

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

n は、1～4の整数を表し、1～2が好ましく、1がより好ましい。

[0042] $R_{01} \sim R_{03}$ としてのアルキル基は、例えば、炭素数20以下のアルキル基であり、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基又はドデシル基である。より好ましくは、これらアルキル基は、炭素数8以下のアルキル基である。なお、これらアルキル基は、置換基を有していてもよい。

アルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 $R_{01} \sim R_{03}$ におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

シクロアルキル基は、単環のシクロアルキル基であってもよく、多環のシクロアルキル基であってもよい。好ましくは、シクロプロピル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の炭素数3～8の単環のシクロアルキル基が挙げられる。なお、これらシクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子がより好ましい。

[0043] R_{03} がアルキレン基を表す場合、このアルキレン基としては、好ましくは

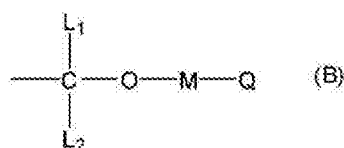
、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、又はオクチレン基等の炭素数 1 ～ 8 のものが挙げられる。

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

上記 Y の少なくとも 1 つとしての酸の作用により脱離する基は、上述したものを好適に挙げることできる。

[0044] 上記 Y の少なくとも 1 つとしての酸の作用により脱離する基は、下記一般式 (B) で表される構造であることがより好ましい。

[0045] [化7]



[0046] 式中、L₁及びL₂は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

Mは、単結合又は 2 価の連結基を表す。

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

Q、M、L₁の少なくとも 2 つが互いに結合して、5 員又は 6 員環を形成していてもよい。

[0047] L₁及びL₂としてのアルキル基は、例えば炭素数 1 ～ 8 のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基及びオクチル基が挙げられる。

L₁及びL₂としてのシクロアルキル基は、例えば炭素数 3 ～ 15 のシクロアルキル基であり、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基及びアダマンチル基が挙げられる。

L₁及びL₂としてのアリール基は、例えば炭素数 6 ～ 15 のアリール基で

あり、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基及びアントリル基が挙げられる。

L_1 及び L_2 としてのアラルキル基は、例えば炭素数6～20のアラルキル基であり、具体的には、ベンジル基及びフェネチル基が挙げられる。

[0048] Mとしての2価の連結基は、例えば、アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基又はオクチレン基）、シクロアルキレン基（例えば、シクロペンチレン基又はシクロヘキシレン基）、アルケニレン基（例えば、エチレン基、プロペニレン基又はブテニレン基）、アリーレン基（例えば、フェニレン基、トリレン基又はナフチレン基）、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R_0)-$ 、又は、これらの2以上の組み合わせである。ここで、 R_0 は、水素原子又はアルキル基である。 R_0 としてのアルキル基は、例えば炭素数1～8のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基及びオクチル基が挙げられる。

[0049] Qとしてのアルキル基及びシクロアルキル基は、上述した L_1 及び L_2 としての各基と同様である。

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

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

Q、M及び L_1 の少なくとも2つが互いに結合して形成し得る環構造としては、例えば、これらがプロピレン基又はブチレン基を形成してなる5員又は

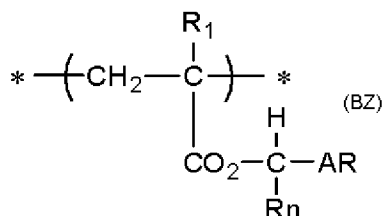
6員環構造が挙げられる。なお、この5員又は6員環構造は、酸素原子を含有している。

[0050] 一般式 (B) における L_1 、 L_2 、M及びQで表される各基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基及びニトロ基が挙げられる。これら置換基は、炭素数が8以下であることが好ましい。

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

[0051] また、樹脂 (A) は、酸分解性基を有する繰り返し単位として、下記一般式 (BZ) で表される繰り返し単位を含んでいてもよい。

[0052] [化8]



[0053] 一般式 (BZ) 中、ARは、アリール基を表す。R_nは、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。R_nとARとは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。

R₁は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキルオキシカルボニル基を表す。

[0054] ARのアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、又は、フルオレン基等の炭素数6～20のものが好ましく、炭素数6～15のものがより好ましい。

ARがナフチル基、アントリル基又はフルオレン基である場合、R_nが結合している炭素原子とARとの結合位置には、特に制限はない。例えば、ARがナフチル基である場合、この炭素原子は、ナフチル基のα位に結合して

いてもよく、 β 位に結合していてもよい。或いは、ARがアントリル基である場合、この炭素原子は、アントリル基の1位に結合していてもよく、2位に結合していてもよく、9位に結合していてもよい。

ARとしてのアリール基は、それぞれ、1以上の置換基を有していてもよい。このような置換基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基及びドデシル基等の炭素数が1～20の直鎖又は分岐鎖アルキル基、これらアルキル基部分を含んだアルコキシ基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等のシクロアルキル基、これらシクロアルキル基部分を含んだシクロアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、アリール基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェンメチルカルボニルオキシ基、及びピロリドン残基等のヘテロ環残基が挙げられる。この置換基としては、炭素数1～5の直鎖若しくは分岐鎖アルキル基、これらアルキル基部分を含んだアルコキシ基が好ましく、パラメチル基又はパラメトキシ基がより好ましい。

[0055] ARとしてのアリール基が、複数の置換基を有する場合、複数の置換基のうちの少なくとも2つが互いに結合して環を形成しても良い。環は、5～8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。また、この環は、環員に酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含むヘテロ環であってもよい。

更に、この環は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、 R_n が有していてもよい更なる置換基について後述するものと同様のものが挙げられる。

また、一般式(BZ)により表される繰り返し単位は、ラフネス性能の観点から、2個以上の芳香環を含有することが好ましい。この繰り返し単位が有する芳香環の個数は、通常、5個以下であることが好ましく、3個以下である

ことがより好ましい。

また、一般式 (B Z) により表される繰り返し単位において、ラフネス性能の観点から、A R は 2 個以上の芳香環を含有することがより好ましく、A R がナフチル基又はビフェニル基であることが更に好ましい。A R が有する芳香環の個数は、通常、5 個以下であることが好ましく、3 個以下であることがより好ましい。

[0056] R_n は、上述したように、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_n のアルキル基は、直鎖アルキル基であってもよく、分岐鎖アルキル基であってもよい。このアルキル基としては、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基及びドデシル基等の炭素数が 1 ~ 20 のものが挙げられる。R_n のアルキル基は、炭素数 1 ~ 5 のものが好ましく、炭素数 1 ~ 3 のものがより好ましい。

R_n のシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の炭素数が 3 ~ 15 のものが挙げられる。

R_n のアリール基としては、例えば、フェニル基、キシリル基、トリイル基、クメニル基、ナフチル基及びアントリル基等の炭素数が 6 ~ 14 のものが好ましい。

[0057] R_n としてのアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の各々は、置換基を更に有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、チオフェンメチルカルボニルオキシ基、及びピロリドン残基等のヘテロ環残基が挙げられる。中でも、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基及びスルホニルアミノ基が特に好ましい。

R_1 は、上述したように、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキルオキシカルボニル基を表す。

R_1 のアルキル基及びシクロアルキル基としては、例えば、先に R_n について説明したのと同様のものが挙げられる。これらアルキル基及びシクロアルキル基の各々は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、先に R_n について説明したのと同様のものが挙げられる。

[0058] R_1 が置換基を有するアルキル基又はシクロアルキル基である場合、特に好ましい R_1 としては、例えば、トリフルオロメチル基、アルキルオキシカルボニルメチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、ヒドロキシメチル基、及びアルコキシメチル基が挙げられる。

R_1 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。中でも、フッ素原子が特に好ましい。

R_1 のアルキルオキシカルボニル基に含まれるアルキル基部分としては、例えば、先に R_1 のアルキル基として挙げた構成を採用することができる。

R_n とARとが互いに結合して非芳香族環を形成することが好ましく、これにより、特に、ラフネス性能をより向上させることができる。

[0059] R_n とARとは互いに結合して形成しても良い非芳香族環としては、5～8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。

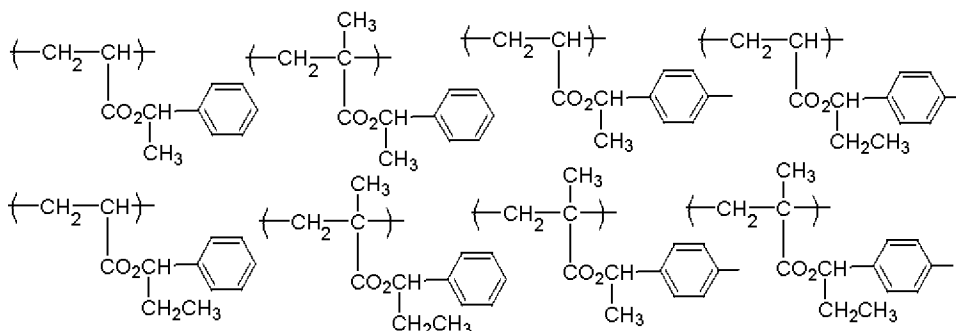
非芳香族環は、脂肪族環であっても、環員として酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含むヘテロ環であってもよい。

非芳香族環は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、 R_n が有していてもよい更なる置換基について先に説明したのと同様のものが挙げられる。

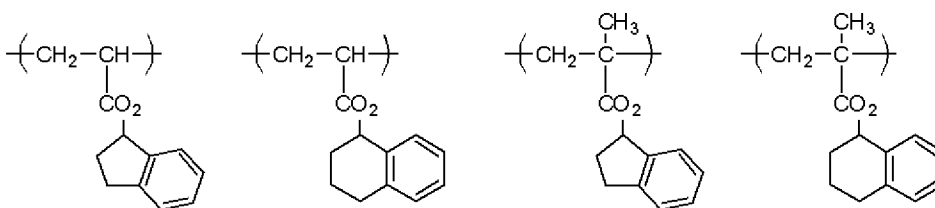
[0060] 以下に、一般式(BZ)により表される繰り返し単位の実例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0061]

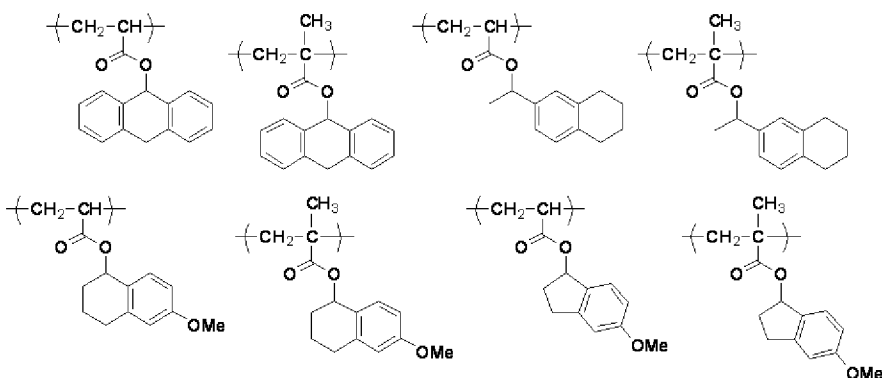
[化9]



[0062] [化10]



[0063] [化11]



[0064] 酸分解性基を有する繰り返し単位の合計としての含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対し、20～90mol%であることが好ましく、25～85mol%であることがより好ましく、30～80mol%であることが更に好ましい。

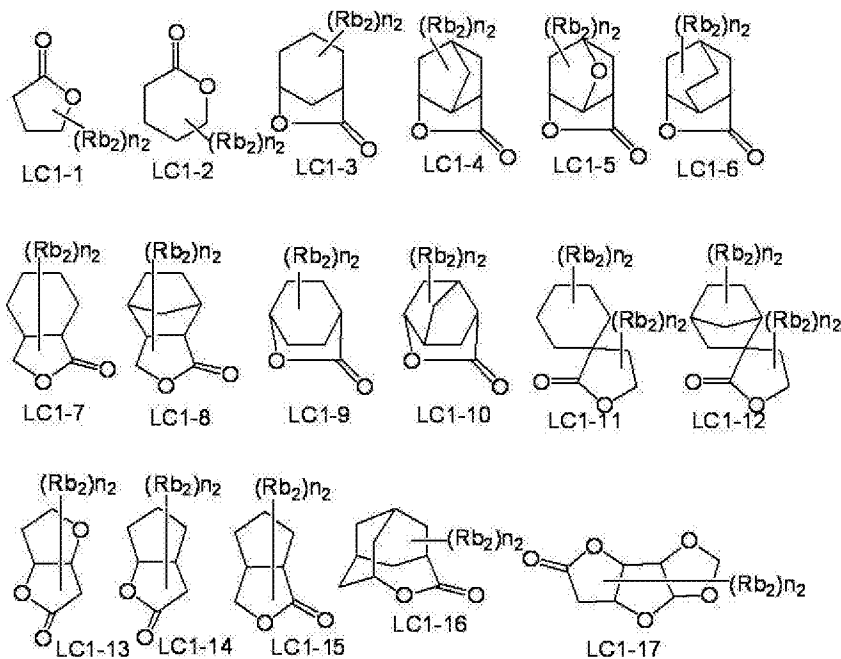
[0065] 樹脂（A）は、一態様において、環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。この環状炭酸エステル構造は、環を構成する原子群として $-O-C(=O)-O-$ で表される結合を含む環を有する構造である。環を構成する原子群として $-O-C(=O)-O-$ で表される結合を含む環は、5～7員環であることが好ましく、5員環であることが最も好ましい。このような環は、他の環と縮合し、縮合環を形成していてもよい。

。

[0066] また、樹脂（Ａ）は、ラクトン構造又はスルトン（環状スルホン酸エステル）構造を有する繰返し単位を含有していてもよい。

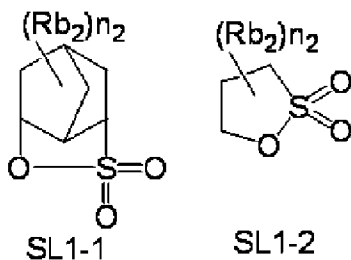
ラクトン基又はスルトン基としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは５～７員環のラクトン構造又はスルトン構造であり、５～７員環のラクトン構造又はスルトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）、（ＳＬ１－１）及び（ＳＬ１－２）のいずれかで表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する繰返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造又はスルトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造又はスルトン構造としては（ＬＣ１－１）、（ＬＣ１－４）、（ＬＣ１－５）、（ＬＣ１－８）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

[0067] [化12]



[0068]

[化13]

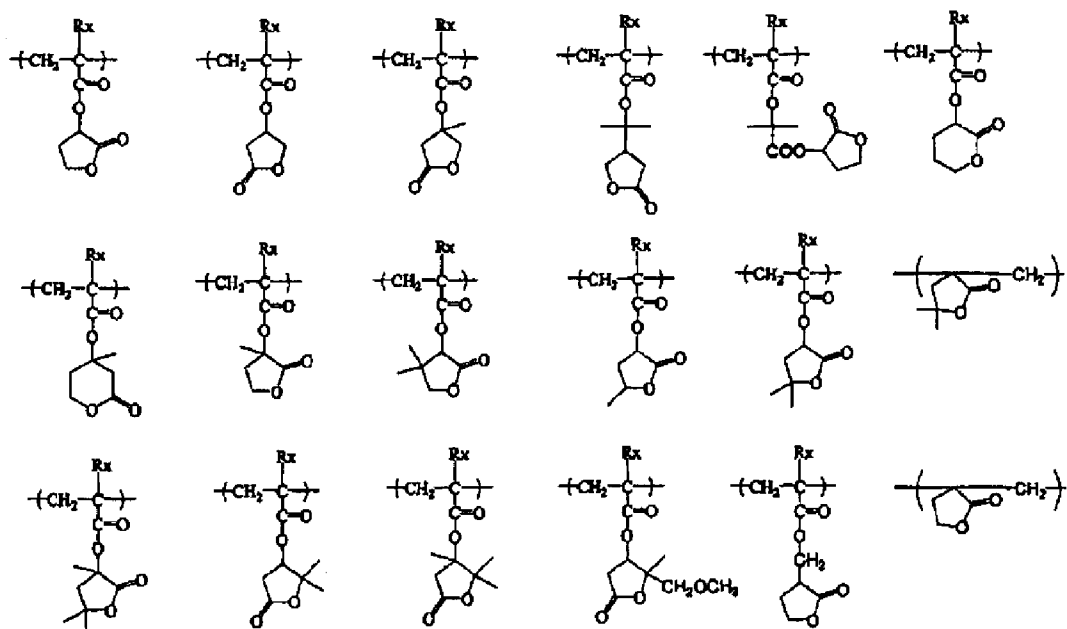


[0069] ラクトン構造部分又はスルトン構造部分は、置換基 (R_{b_2}) を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基 (R_{b_2}) としては、炭素数 1~8 のアルキル基、炭素数 4~7 のシクロアルキル基、炭素数 1~8 のアルコキシ基、炭素数 2~8 のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。より好ましくは炭素数 1~4 のアルキル基、シアノ基、酸分解性基である。 n_2 は、0~4 の整数を表す。 n_2 が 2 以上の時、複数存在する置換基 (R_{b_2}) は、同一でも異なってもよく、また、複数存在する置換基 (R_{b_2}) 同士が結合して環を形成してもよい。

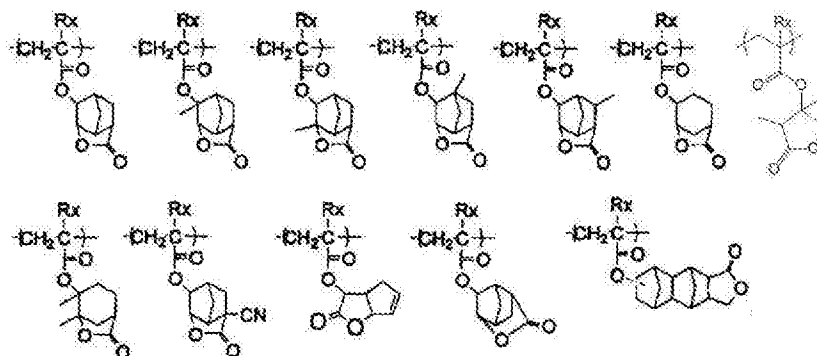
[0070] ラクトン構造又はスルトン（環状スルホン酸エステル）構造を有する繰返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0071] [化14]

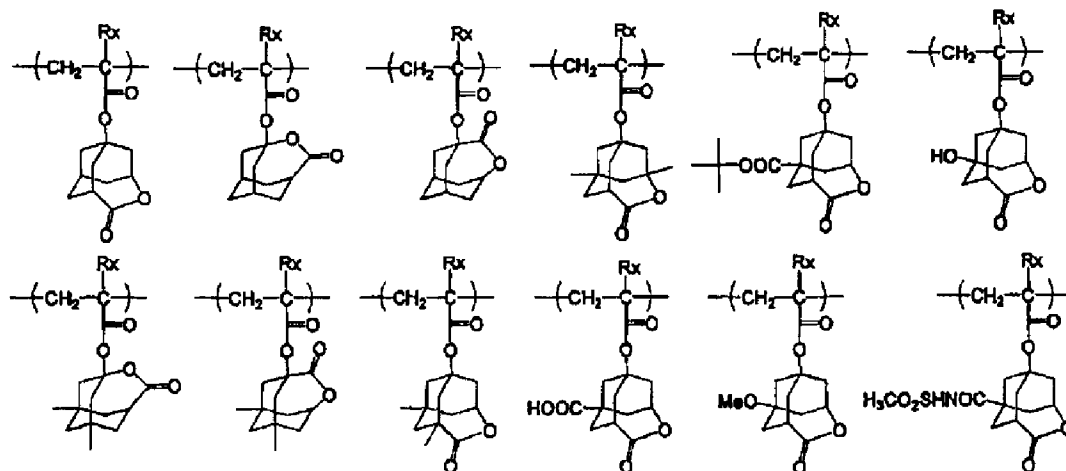
(式中R_xはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)



[0072] [化15]

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

[0073] [化16]

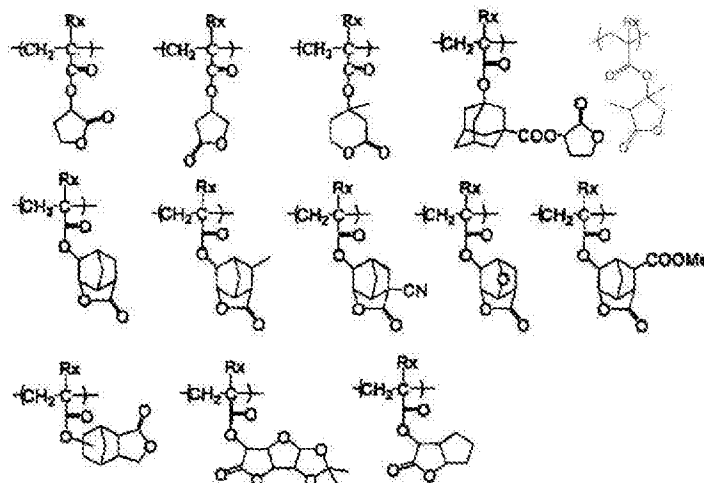
(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

[0074] 特に好ましい例としては、下記の繰り返し単位が挙げられる。最適なラクトン構造を選択することにより、パターンプロファイル、疎密依存性が良好となる。

[0075]

[化17]

(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

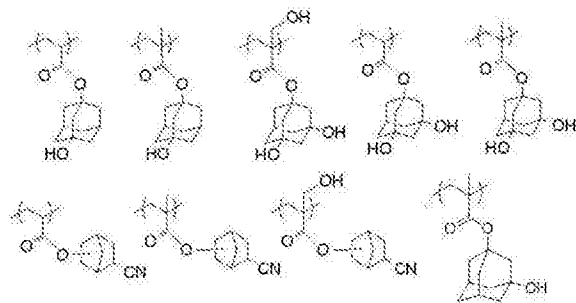


[0076] ラクトン基又はスルトン基を有する繰返し単位は、通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度（e e）が90%以上のものが好ましく、より好ましくは95%以上である。

[0077] 樹脂（A）は、一般式（A1）及び（3）以外の水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位を有することが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰返し単位であることが好ましく、酸分解性基を有さないことが好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアダマンチル基、ノルボルナン基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式で表される構造が好ましい。

[0078]

[化18]



[0079] 水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰返し単位に対し、5～40mol%が好ましく、より好ましくは5～30mol%、更に好ましくは10～25mol%である。

水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位の具体例としては、米国公開特許2012/0135348号公報の段落0340に開示された繰返し単位を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。

[0080] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に用いられる樹脂（A）は、アルカリ可溶性基を有する繰返し単位を有してもよい。アルカリ可溶性基としてはカルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビススルホニルイミド基、 α 位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール（例えばヘキサフロロイソプロパノール基）が挙げられ、カルボキシル基を有する繰返し単位を有することがより好ましい。アルカリ可溶性基を有する繰返し単位を含有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。アルカリ可溶性基を有する繰返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰返し単位、更にはアルカリ可溶性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましく、連結基は単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰返し単位である。

アルカリ可溶性基を有する繰返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰

り返し単位に対し、0～20mol%が好ましく、より好ましくは3～15mol%、更に好ましくは5～10mol%である。

アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位的具体例としては、米国公開特許2012/0135348号公報の段落0344に開示された繰り返し単位を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0081] また、樹脂(A)は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位として、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を有することが好ましく、ヒドロキシスチレンに由来する繰り返し単位を有することがより好ましい。

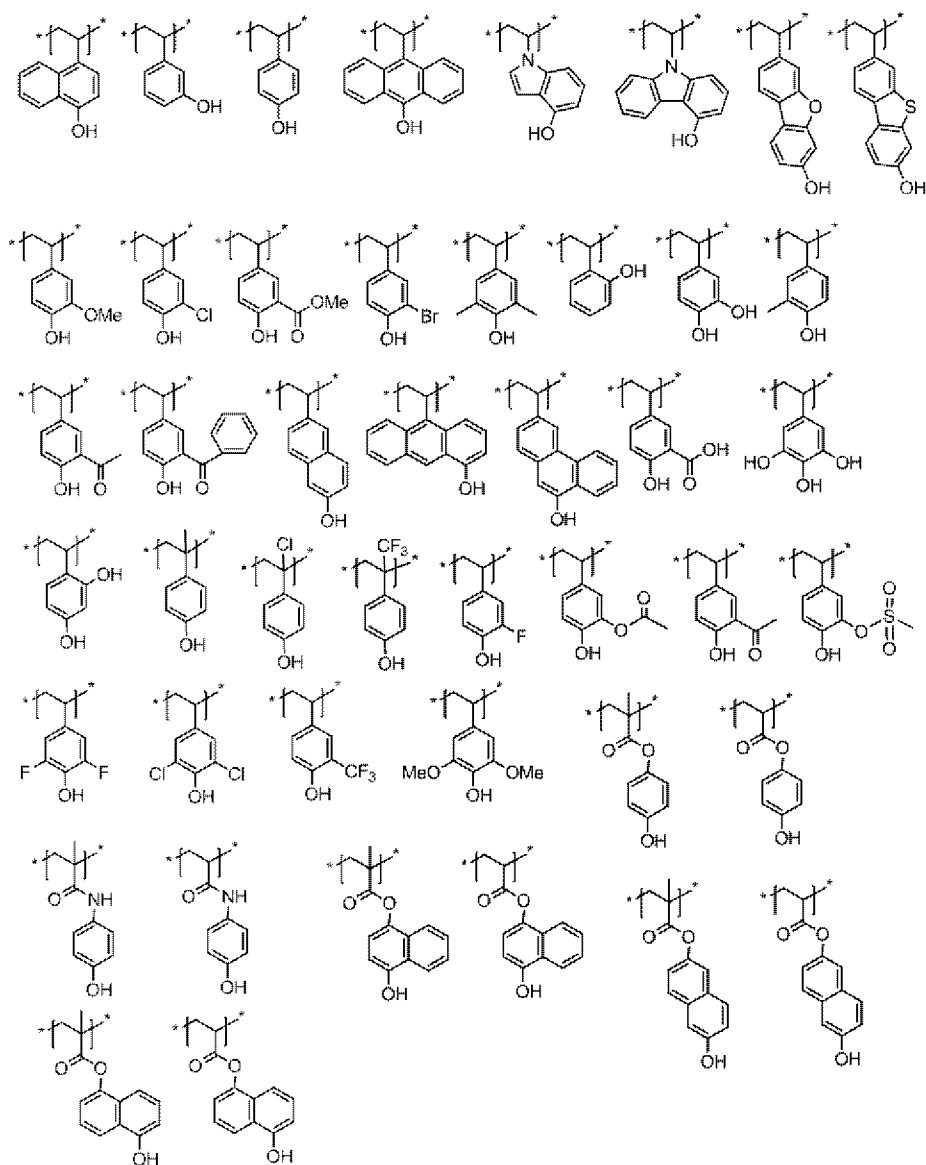
フェノール性水酸基とは、芳香環基の水素原子を水酸基で置換してなる基である。芳香環は単環又は多環の芳香環であり、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環などの炭素数6～18の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環等のヘテロ環を含む芳香環ヘテロ環を挙げることができる。なかでも、ベンゼン環、ナフタレン環が解像性の観点で好ましく、ベンゼン環が最も好ましい。

[0082] 樹脂(A)が、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を有する場合、フェノール性水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、30～90mol%が好ましく、より好ましくは35～85mol%、更に好ましくは40～80mol%である。

[0083] フェノール性水酸基を有する繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

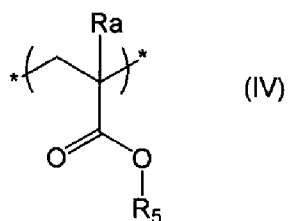
[0084]

[化19]



[0085] 本発明の樹脂（A）は、更に極性基（例えば、前記アルカリ可溶性基、水酸基、シアノ基等）を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有することができる。このような繰り返し単位としては、一般式（IV）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0086] [化20]



[0087] 上記一般式 (I V) 中、 R_5 は少なくとも一つの環状構造を有し、極性基を有さない炭化水素基を表す。

R_a は水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R_{a2}$ 基を表す。式中、 R_{a2} は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 R_a は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、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_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。

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-メタノー-5, 8-メタノナフタレン環などの 4 環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン (デカリン)、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、パーヒドロフェナレン環などの 5～8 員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

好ましい架橋環式炭化水素環として、ノルボルニル基、アダマンチル基、

ビスクロオクタニル基、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。

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、エチル、ブチル、*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。

上記水素原子が置換された基としては、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。

樹脂(A)は、極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を含有していても含有していなくてもよいが、含有する場合、この繰り返し単位の含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、1～40モル%が好ましく、より好ましくは2～20モル%である。

極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位の具体例としては、米国公開特許2012/0135348号公報の段

落〇３５４に開示された繰返し単位を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。

[0088] 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、更にレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰返し構造単位を有することができる。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。

これにより、本発明の組成物に用いられる樹脂に要求される性能、特に、（１）塗布溶剤に対する溶解性、（２）製膜性（ガラス転移点）、（３）アルカリ現像性、（４）膜べり（親疎水性、酸基選択）、（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。

[0089] このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を１個有する化合物等を挙げることができる。

その他にも、上記種々の繰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。

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

[0090] 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、なかでもこの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。

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。

[0091] 本発明の樹脂（A）の重量平均分子量は、18,000以上であることが好ましく、20,000以上であることがより好ましい。一方、樹脂（A）の重量平均分子量は、通常、200,000以下であり、100,000以下であることが好ましい。

樹脂（A）の重量平均分子量が上記範囲内であることにより、樹脂（A）のガラス転移温度を、より確実に、155℃以上としやすく、また、レジストパターン（スペース幅が10μm、ピッチ幅が100μm、レジスト膜部の厚さが7.5μmの孤立スペースパターン）の軟化点を、より確実に、130℃以上としやすくなる。

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 1.1～2.0 の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、且つレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

[0092] 樹脂（A）は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0093] 上記のように、樹脂（A）のガラス転移温度は、155℃以上であり、160℃以上であることが好ましく、165℃以上であることがより好ましく、170℃以上であることが更に好ましい。

また、樹脂（A）のガラス転移温度は、200℃以下であることが好ましく、195℃以下であることがより好ましく、190℃以下であることが更に好ましい。

ガラス転移温度の測定方法は、上述の通りである。

樹脂（A）は、ガラス転移温度が155℃以上であれば特に限定されず、このような樹脂は、上記の通り、樹脂（A）が有していても良い繰り返し単位（特にフェノール性水酸基を有する繰り返し単位）の含有量や、重量平均分子量などを上記した好適な範囲内とすることにより、好適に得ることができる。

樹脂（A）の組成物全体中の含有量は、組成物の全固形分に対して50～90質量%が好ましく、より好ましくは50～80質量%である。

樹脂（A）の含有量を上記範囲とすることにより、レジストパターン（スペース幅が10μm、ピッチ幅が100μm、レジスト膜部の厚さが7.5μmの孤立スペースパターン）の軟化点を、より確実に、130℃以上とすることができる。

[0094] <ガラス転移温度が150℃以下の化合物（B）>

本発明の組成物は、ガラス転移温度が150℃以下の化合物（B）を含有する。

[0095] 化合物（B）の好ましい一実施形態としては、樹脂を挙げることができる

。

化合物（Ｂ）としての樹脂（単に、以下、「樹脂（Ｂ）」ともいう）は、樹脂（Ａ）で挙げた繰返し単位を有する樹脂を挙げることができる。

樹脂（Ｂ）は、ガラス転移温度が１５０℃以下であれば、特に限定されないが、フェノール性水酸基を有する繰返し単位の含有量が、樹脂（Ｂ）の全繰返し単位に対して、５３ｍｏｌ％以下であることが好ましく、５０ｍｏｌ％以下であることがより好ましい。これにより、樹脂（Ｂ）のガラス転移温度を、好適に、１５０℃以下とすることができる。

樹脂（Ｂ）がフェノール性水酸基を有する繰返し単位を有する場合、その含有量は、樹脂（Ｂ）の全繰返し単位に対して、１０ｍｏｌ％以上であることが好ましく、２０ｍｏｌ％以上であることがより好ましい。

樹脂（Ｂ）は、フェノール性水酸基を有する繰返し単位としては、ヒドロキシスチレンに由来する繰返し単位を有することが好ましい。

[0096] また、樹脂（Ｂ）の重量平均分子量は、１，０００～１８，０００であることが好ましく、３，０００～１７，０００であることがより好ましく、５，０００～１６，０００であることが更に好ましい。これにより、樹脂（Ｂ）のガラス転移温度をより確実に１５０℃以下とでき、また、レジストパターン（スペース幅が１０μｍ、ピッチ幅が１００μｍ、レジスト膜部の厚さが７．５μｍの孤立スペースパターン）の軟化点を、より確実に、１７０℃以下とできる。

本発明の化合物（Ｂ）としての樹脂の分散度（分子量分布）の好ましい範囲は、樹脂（Ａ）において記載したものと同様である。

[0097] 化合物（Ｂ）の好ましい別の実施形態としては、ポリエーテル系化合物を挙げることができる。

ポリエーテル系化合物は、２個以上のエーテル結合を有する化合物である。ポリエーテル系化合物によれば、ガラス転移温度が１５０℃以下という要件を好適に達成できる。

ポリエーテル系化合物としては、下記一般式（１）で表される部分構造を

有する化合物が挙げられる。

[0098] [化21]



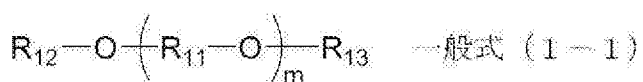
[0099] 上記一般式(1)中、 R_{11} は、置換基を有してもよいアルキレン基を表す。アルキレン基の炭素数は特に制限されないが、1～15であることが好ましく、2～8であることがより好ましく、2であることがさらに好ましい。置換基は特に制限されないが、アルキル基（好ましくは炭素数1～10）であることが好ましい。

上記一般式(1)中、 n は、2以上の整数を表す。なかでも、2～20の整数であることが好ましい。複数ある R_{11} は同一であっても異なってもよい。 n の平均値は、2～25であることが好ましく、2～10であることがより好ましく、4～8であることがさらに好ましい。

上記一般式(1)中、 $*$ は、結合手を表す。

[0100] 上記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物は、下記一般式(1-1)または下記一般式(1-2)で表される化合物であることが好ましい。

[0101] [化22]



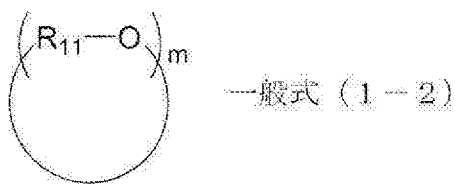
[0102] 上記一般式(1-1)中の R_{11} の定義、具体例および好適な態様は、上述した一般式(1)中の R_{11} と同じである。

上記一般式(1-1)中、 R_{12} および R_{13} は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。アルキル基の炭素数は特に制限されないが、1～15であることが好ましい。

上記一般式(1-1)中、 m は、2以上の整数を表す。 m は、2～20の整数であることが好ましく、そのなかでも、DOF (Depth of focus) がより大きくなる理由から、10以下であることがより好ましい。複数ある R_{11} は同一であっても異なってもよい。 m の平均値は、DOFが

より大きくなる理由から、上限は25以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、10以下であることがさらに好ましく、8以下であることが特に好ましく、6以下であることが最も好ましい。下限は、2以上であることが好ましく、4以上であることがより好ましい。より具体的には、mの平均値は、2～25であることが好ましく、2～15であることがより好ましく、2～8であることがさらに好ましく、4～8であることが特に好ましく、4～6であることが最も好ましい。

[0103] [化23]



[0104] 上記一般式(1-2)中の R_{11} の定義、具体例および好適な態様は、上述した一般式(1)中の R_{11} と同じである。

上記一般式(1-2)中のmの定義および好適な態様は、上述した一般式(1-1)中のmと同じである。

上記一般式(1-2)で表される化合物としては、例えば、クラウンエーテルが挙げられる。

[0105] 化合物(B)は、下記一般式(a)で表される基を有するポリエーテル系化合物であることが好ましい。

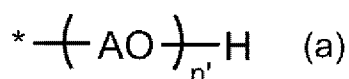
これにより、厚膜の(例えば $1\mu\text{m}$ 以上の厚さを有する)レジスト膜から得られたレジストパターンが、測長SEMの真空チャンバー内にて測定される際に、クラックが発生しにくくなる。その結果、レジストパターンの性能評価をより正確に実施できる。

上記効果が得られる理由は定かではないが、以下の通りと推測される。

[0106] 先ず、化合物(B)が、下記一般式(a)で表される基を有するポリエーテル系化合物であることにより、感活性光線性又は感放射線性膜が軟化する。これにより、感活性光線性又は感放射線性膜の形成時において、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の溶剤が、揮発しやすくなり、形成された

感活性光線性又は感放射線性膜中に残留する溶剤の量がより低減される。このような残留溶剤の量が低減された感活性光線性又は感放射線性膜から形成されたレジストパターンは、測長SEMによる計測時に、真空チャンバー内に収容されても、レジストパターンの中から溶剤が揮発しにくい。よって、レジストパターンの中から溶剤が揮発することに伴う応力変化が、レジストパターンには発生しにくく、レジストパターンにクラックがより発生しにくくなったものと推測される。

[0107] [化24]



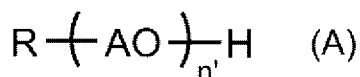
上記一般式（a）中、Aは、置換基を有してもよいアルキレン基を表す。複数のAは、互いに同一であっても、異なってもよい。n'は2以上の整数を示す。＊は、結合手を表す。

[0108] 上記一般式（a）におけるA及びn'の具体例および好適な態様は、それぞれ、上記一般式（1）におけるR₁₁及びnについて記載したものと同様である。

[0109] 上記一般式（a）で表される基を有するポリエーテル系化合物は、一般式（a）で表される基を1個有していても、2個以上有していてもよい。

[0110] 上記一般式（a）で表される基を有するポリエーテル系化合物は、下記一般式（A）で表されるポリエーテル系化合物であることが好ましい。

[0111] [化25]



[0112] 上記一般式（A）中、A及びn'は、上記一般式（a）におけるものと同義である。

Rは、水素原子又は水酸基を表す。

[0113] Rは水酸基であることが好ましい。

[0114] 一般式（a）で表される基を有するポリエーテル系化合物の沸点は、22

0℃以上であることが好ましく、300℃以上であることがより好ましく、350℃以上であることが更に好ましい。

一般式（a）で表される基を有するポリエーテル系化合物の沸点は、典型的には、550℃以下である。

[0115] また、一般式（a）で表される基を有するポリエーテル系化合物のClogP値は、-2.5~-0.3であることが好ましく、-2.5~-0.5であることがより好ましく、-2.5~-1.0であることが更に好ましい。

ここで、ClogP値とは、繰り返し単位に対応するモノマー（不飽和二重結合基を有する化合物）のClogP値であり、Chem Draw Ultra ver. 12.0.2.1076（Cambridge corporation社）による算出値である。

[0116] 一般式（a）で表される基を有するポリエーテル系化合物が、上記した沸点の好ましい範囲、及び、上記したClogP値の好ましい範囲を満たすことにより、クラックが発生しにくくなるという上記した効果がより得られやすい傾向となる。

[0117] 本発明の好適な一実施形態において、一般式（a）で表される基を有するポリエーテル系化合物は、一般式（A）で表される化合物であって、一般式（A）におけるRが水酸基であり、沸点が350℃以上である化合物である。

[0118] ポリエーテル系化合物の分子量は特に制限されないが、100~5000であることが好ましく、150~3000であることがより好ましく、200~2000であることがさらに好ましい。

[0119] ポリエーテル系化合物は、塩基性部位（例えば、アミノ基、後述するプロトンアクセプター性官能基）を含有しないことが好ましい。

[0120] ポリエーテル系化合物の共役酸のpKaが0以下であることが好ましく、-1以下であることがより好ましく、-2以下であることが更に好ましく、-3以下であることが特に好ましい。pKaの下限值は、例えば、-15以

上である。本発明において、 pK_a 値は、ACD/ChemSketch (ACD/Labs 8.00 Release Product Version: 8.08) で計算を行った値として表す。

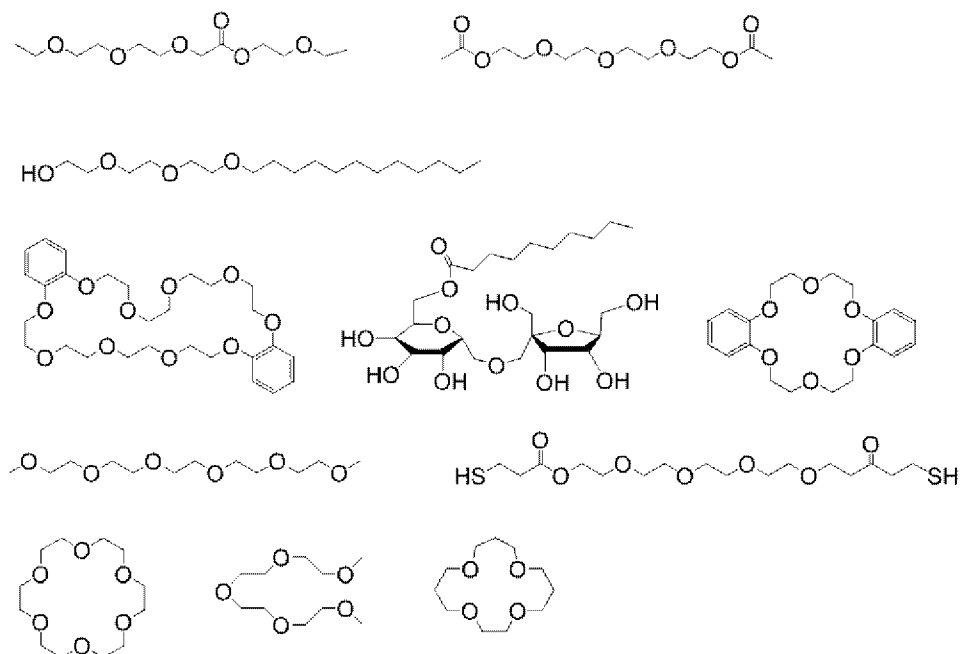
[0121] ポリエーテル系化合物は、 π 共役の寄与が少ない孤立電子対をもった窒素原子を有する官能基を有さないことが好ましい。 π 共役の寄与が少ない孤立電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記一般式に示す部分構造を有する窒素原子を挙げることができる。 π 共役の寄与が少ない孤立電子対をもった窒素原子を有する官能基を有する構造（化合物）としては、例えば、鎖式アミド、環式アミド、芳香族アミン、鎖式脂肪族アミン及び環式脂肪族アミンを挙げることができる。

[0122] [化26]

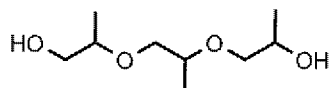
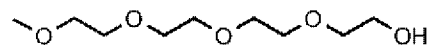
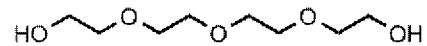
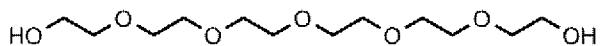


[0123] 以下に、ポリエーテル系化合物の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0124] [化27]



[0125] [化28]



[0126] 化合物 (B) は、1 種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0127] 上記のように、化合物（Ｂ）のガラス転移温度は、 150°C 以下である。

化合物（Ｂ）が樹脂である場合、そのガラス転移温度は、１００℃以上であることが好ましく、１２０℃以上であることがより好ましく、１３０℃以上であることが更に好ましい。

化合物（Ｂ）が樹脂（重合体）でない場合、そのガラス転移温度は、 -20°C 以上であることが好ましく、 -15°C 以上であることが好ましい。この場合、化合物（Ｂ）のガラス転移温度は、通常、 0°C 以下である。

ガラス転移温度の測定方法は、上述の通りである。

化合物（Ｂ）は、ガラス転移温度が１５０℃以下であれば特に限定されず、このような化合物が樹脂である場合は、上記の通り、樹脂（Ｂ）が有していても良い繰り返し単位（特にフェノール性水酸基を有する繰り返し単位）の含有量や、重量平均分子量などを上記した好適な範囲内とすることにより、また、化合物（Ｂ）が樹脂でない場合は、化合物の種類を適宜選択することにより（例えば、上記のように、ポリエーテル系化合物を選択することなどにより）、好適に得ることができる。

[0128] 本発明の組成物において、化合物（B）の含有量は、組成物の全固形分に対して1～50質量%であることが好ましく、5～50質量%であることが

より好ましく、15～50質量%であることが更に好ましい。

化合物（B）の含有量を上記範囲とすることにより、レジストパターン（スペース幅が10 μ m、ピッチ幅が100 μ m、レジスト膜部の厚さが7.5 μ mの孤立スペースパターン）の軟化点を、より確実に、170℃以下とすることができる。

[0129] 以上、樹脂（A）及び化合物（B）について説明したが、樹脂（A）のガラス転移温度と、化合物（B）のガラス転移温度との差は、50～60℃の範囲内であることが好ましく、40～50℃の範囲内であることがより好ましく、30～40℃の範囲内であることが更に好ましい。

[0130] 上記したように、本発明は、ガラス転移温度が155℃以上の樹脂（A）、ガラス転移温度が150℃以下の化合物（B）、及び溶剤（C）を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の固形分含有量が20質量%以上であり、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって形成されるレジストパターンの軟化点が130℃以上170℃以下である、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関するものであるが、本発明は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を好適に達成可能なものとして、ガラス転移温度が155℃以上の樹脂（A）、ガラス転移温度が150℃以下の化合物（B）、及び溶剤（C）を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の固形分含有量が20質量%以上であり、樹脂（A）の含有量が、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して50～90質量%であり、化合物（B）の含有量が、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して1～50質量%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。

[0131] <酸発生剤（活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物）>

本発明の組成物は、酸発生剤を含有することが好ましい。酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、「酸発生剤」とも言う）であれば特に制限されない。

酸発生剤は、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。

- [0132] 酸発生剤は、低分子化合物の形態であってもよく、重合体の一部に組み込まれた形態であってもよい。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態を併用してもよい。

酸発生剤が、低分子化合物の形態である場合、分子量が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。

酸発生剤が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、前述した樹脂(A)の一部に組み込まれてもよく、樹脂(A)とは異なる樹脂に組み込まれてもよい。酸発生剤が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合の具体例としては、例えば、特開2013-54196の段落<0191>~<0209>を挙げることができる。

- [0133] 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。

例えば、酸発生剤としては、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。

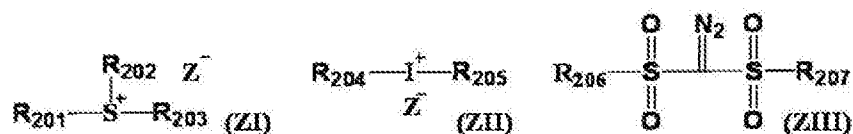
- [0134] 酸発生剤として、発生酸の pK_a が-2以上である酸発生剤が好ましい。なかでも、形成されるパターン間での厚みのバラツキがより小さい点で、 pK_a は-1.5以上が好ましく、-1以上がより好ましい。また、 pK_a の上限は特に制限されないが、1以下が好ましい。

pK_a (酸強度) とは、酸の強さを定量的に表すための指標のひとつであり、酸性度定数と同義である。酸から水素イオンが放出される解離反応を考え、その平衡定数 K_a をその負の常用対数 pK_a によって表したものである

。pKaが小さいほど強い酸であることを示す。本発明では、ACD (Advanced Chemistry Development) 社製解析ソフト、ACD/pKa DB V8.0を用いた計算により算出される。

[0135] 酸発生剤の内では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。

[0136] [化29]



[0137] 上記一般式 (Z I) において、

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃は、各々独立に、有機基を表す。

R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃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、R₂₀₁～R₂₀₃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。R₂₀₁～R₂₀₃の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

Z⁻は、非求核性アニオンを表す。

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

[0138] 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。これにより組成物の経時安定性が向上する。

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

カルボン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族カルボン酸アニオン、芳香

族カルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

[0139] 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が挙げられ、芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、好ましくは炭素数6～14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げるができる。

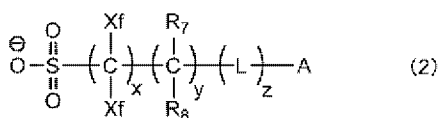
脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。

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^- ）を挙げるができる。

[0140] 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。

[0141] Z^- の非求核性アニオンは、一般式（2）で表されることが好ましい。この場合、発生酸の体積が大きく、酸の拡散が抑制される。

[0142] [化30]



[0143] 一般式（2）中、

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

R₇ 及び R₈ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又は、少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、複数存在する場合の R₇ 及び R₈ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

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

A は、環状構造を含む有機基を表す。

x は、1～20 の整数を表し、y は、0～10 の整数を表す。z は、0～10 の整数を表す。

[0144] 一般式 (2) のアニオンについて、更に詳しく説明する。

[0145] X_f は、上記の通り、フッ素原子、又は少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基であり、フッ素原子で置換されたアルキル基におけるアルキル基としては、炭素数 1～10 のアルキル基が好ましく、炭素数 1～4 のアルキル基がより好ましい。また、X_f 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 として、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。具体的には、フッ素原子、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉、CH₂CH₂C₄F₉ が挙げられ、中でもフッ素原子、CF₃ が好ましい。特に、双方の X_f がフッ素原子であることが好ましい。

[0146] R₇ 及び R₈ は、上記の通り、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又は、少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、アルキル基は、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。R₇ 及び R₈ の少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基の具体例としては、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C

F_5 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ が挙げられ、中でも CF_3 が好ましい。

[0147] Lは、2価の連結基を表し、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_i)-$ （式中、 R_i は水素原子又はアルキルを表す）、アルキレン基（好ましくは炭素数1～6のアルキル基、より好ましくは炭素数1～4のアルキル基、特に好ましくはメチル基又はエチル基、最も好ましくはメチル基）、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、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_i)-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_i)-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_i)-$ アルキレン基、 $-\text{N}(\text{R}_i)\text{CO}-$ アルキレン基、 $-\text{COO}-$ アルキレン基又は $-\text{OCO}-$ アルキレン基であることが好ましく、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ アルキレン基、 $-\text{OCO}-$ アルキレン基であることがより好ましい。 $-\text{CON}(\text{R}_i)-$ アルキレン基、 $-\text{N}(\text{R}_i)\text{CO}-$ アルキレン基、 $-\text{COO}-$ アルキレン基、 $-\text{OCO}-$ アルキレン基におけるアルキレン基としては、炭素数1～20のアルキレン基が好ましく、炭素数1～10のアルキレン基がより好ましい。複数存在する場合のLは同一でも異なってもよい。

R_i についてのアルキル基の具体例及び好ましい例としては、一般式（1）における $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ として前述した具体例及び好ましい例と同様のものが挙げられる。

[0148] Aの環状構造を含む有機基としては、環状構造を有するものであれば特に限定されず、脂環基、アリール基、複素環基（芳香属性を有するものだけでなく、芳香族性を有さないものも含み、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環構造、サルトン環構造も含む。）等が挙げられる。

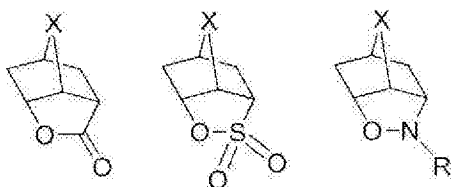
脂環基としては、単環でも多環でもよく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、ノルボルネン-1-イル基、トリシクロデカニル基（例えば、トリシクロ[5

、2, 1, 0^(2, 6)] デカニル基)、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、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く、アダマンチル基が特に好ましい。また、ピペリジン基、デカヒドロキノリン基、デカヒドロイソキノリン基等の窒素原子含有脂環基も好ましい。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、アダマンチル基、デカヒドロキノリン基、デカヒドロイソキノリン基といった炭素数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を抑制できる点から好ましい。中でも、アダマンチル基、デカヒドロイソキノリン基が特に好ましい。

アリール基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナンスレン環、アントラセン環が挙げられる。中でも193nmにおける光吸光度の観点から低吸光度のナフタレンが好ましい。

複素環基としては、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、ピリジン環が挙げられる。中でもフラン環、チオフェン環、ピリジン環が好ましい。その他の好ましい複素環基として、下記に示す構造を挙げることができる（式中、Xはメチレン基又は酸素原子を表し、Rは1価の有機基を表す）。

[0149] [化31]



[0150] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、アルキル基（直鎖、分岐、環状のいずれであっても良く、炭素数1～12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、スルホン酸エステル基等が挙げられる。

なお、環状構造を含む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。

[0151] x は 1 ～ 8 が好ましく、1 ～ 4 がより好ましく、1 が特に好ましい。 y は 0 ～ 4 が好ましく、0 又は 1 がより好ましく、1 が更に好ましい。 z は 0 ～ 8 が好ましく、0 ～ 4 がより好ましく、1 が更に好ましい。

[0152] 上記一般式 (2) 中のアニオンにおいて、A 以外の部分構造の組み合わせとして、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{OCO}-$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CHF} - \text{CH}_2 - \text{OCO}-$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{COO}-$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 -$ 、 $\text{SO}_3^- - \text{CF}_2 - \text{CH}(\text{CF}_3) - \text{OCO}-$ が好ましいものとして挙げられる。

[0153] また、本発明の他の態様において、 Z^- の非求核性アニオンは、ジスルホニルイミド酸アニオンであってもよい。

ジスルホニルイミド酸アニオンとしては、ビス (アルキルスルホニル) イミドアニオンであることが好ましい。

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。ビス (アルキルスルホニル) イミドアニオンが形成していてもよい上記の環構造としては、5 ～ 7 員環であることが好ましく、6 員環であることがより好ましい。

これらのアルキル基、及び 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、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

[0154] Z^- の非求核性アニオンは、(アニオン中に含まれる全フッ素原子の質量の合計) / (アニオン中に含まれる全原子の質量の合計) により表されるフッ素含有率が 0.25 以下であることが好ましく、0.20 以下であることが

より好ましく、0.15以下であることが更に好ましい。

[0155] 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(ZI-1)、(ZI-2)、(ZI-3)及び(ZI-4)における対応する基を挙げることができる。

なお、一般式(ZI)で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式(ZI)で表される化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つが、一般式(ZI)で表されるもうひとつの化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ 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。

[0156] 更に好ましい(ZI)成分として、以下に説明する化合物(ZI-1)、(ZI-2)、(ZI-3)及び(ZI-4)を挙げることができる。

[0157] 先ず、化合物(ZI-1)について説明する。

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

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

アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物、ジアリールシクロアルキルスルホニウム化合物、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。

[0158] アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、ベンゾチオフェン残基等が挙げられる。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2

つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

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

[0159] $R_{201} \sim R_{203}$ 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。

[0160] 次に、化合物（Z1-2）について説明する。

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

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

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

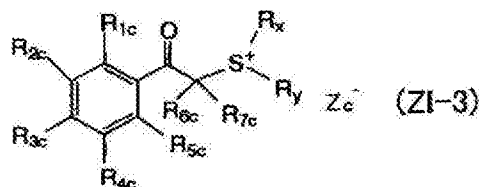
[0161] $R_{201} \sim R_{203}$ のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数 1 ～ 10 の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

[0162] 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。

[0163] [化32]



[0164] 一般式（Z I－3）中、

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

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

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

[0165] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{5c} と R_{6c} 、 R_{6c} と R_{7c} 、 R_{5c} と R_x 、及び R_x と R_y は、各々結合して環構造を形成してもよく、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、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。

[0166] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

Z^- は、非求核性アニオンを表し、一般式 (Z 1) 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。

[0167] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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、上記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基の具体例と同様である。

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

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

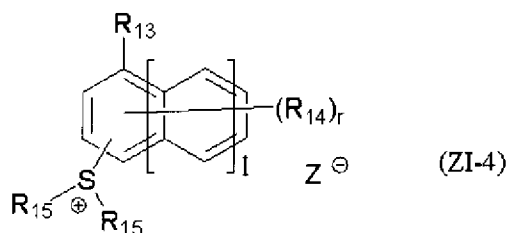
$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリールオキシ基及びアリールチオ基におけるアリール基の具体例は、上記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリール基の具体例と同様である。

[0168] 本発明における化合物 (Z 1-2) 又は (Z 1-3) におけるカチオンとしては、米国特許出願公開第 2012/0076996 号明細書の段落<0036>以降に記載のカチオンを挙げることができる。

[0169] 次に、化合物 (Z 1-4) について説明する。

化合物 (Z 1-4) は、下記一般式 (Z 1-4) で表される。

[0170] [化33]



[0171] 一般式 (Z I - 4) 中、

R₁₃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。

R₁₄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。

R₁₅は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基又はナフチル基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。2個のR₁₅が互いに結合して環を形成してもよい。2個のR₁₅が互いに結合して環を形成するとき、環骨格内に、酸素原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでもよい。一態様において、2個のR₁₅がアルキレン基であり、互いに結合して環構造を形成することが好ましい。

Iは0～2の整数を表す。

rは0～8の整数を表す。

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

[0172] 一般式 (Z I - 4) において、R₁₃、R₁₄及びR₁₅のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数1～10のものが好ましく、メチル基、エチル基、n-ブチル基、t-ブチル基等が好ましい。

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

[0173] 次に、一般式 (Z I I)、(Z I I I) について説明する。

一般式 (Z I I)、(Z I I I) 中、R₂₀₄～R₂₀₇は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

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

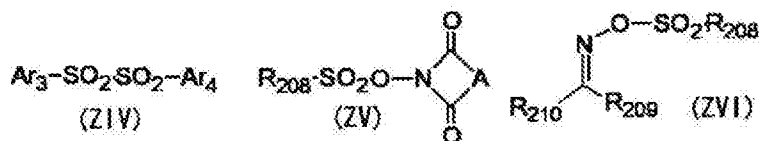
$R_{204} \sim R_{207}$ におけるアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数3～10のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。

[0174] $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。 $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～15）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

[0175] Z^- は、非求核性アニオンを表し、一般式（Z I）に於ける Z^- の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

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

[0176] [化34]



[0177] 一般式（Z I V）～（Z V I）中、
 Ar_3 及び Ar_4 は、各々独立に、アリール基を表す。

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

Aは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

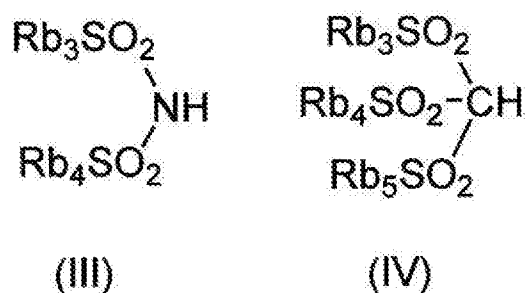
[0178] A_{r3} 、 A_{r4} 、 R_{208} 、 R_{209} 及び R_{210} のアリール基の具体例としては、上記化合物（Z I - 1）における R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としてのアリール基の具体例と同様のものを挙げることができる。

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、各々、上記化合物（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ができる。

[0179] Aのアルキレン基としては、炭素数1～12のアルキレン（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基など）を、Aのアルケニレン基としては、炭素数2～12のアルケニレン基（例えば、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基など）を、Aのアリーレン基としては、炭素数6～10のアリーレン基（例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基など）を、各々挙げるができる。

[0180] また、酸発生剤の他の態様としては、活性光線又は放射線の照射により、下記一般式（I I I）又は（I V）で表される酸を発生する化合物が挙げられる。

[0181] [化35]



[0182] 一般式 (I I I) 及び (I V) に於いて、

$Rb_3 \sim Rb_5$ 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。 Rb_3 と Rb_4 が結合して環構造を形成してもよい。

[0183] 一般式 (I I I) 及び (I V) に於いて、 $Rb_3 \sim Rb_5$ として、より好ましくは、1 位がフッ素原子又はフロロアルキル基で置換されたアルキル基、フッ素原子又はフロロアルキル基で置換されたアリール基（好ましくはフェニル基）である。フッ素原子又はフロロアルキル基を有することにより、光照射によって発生した酸の酸性度が上がり、感度が向上する。 $Rb_3 \sim Rb_5$ が、炭素原子を 5 個以上有する時、少なくとも 1 つの炭素原子は全ての水素原子がフッ素原子で置換されていないことが好ましく、水素原子の数がフッ素原子より多いことがより好ましい。炭素数 5 以上のパーフロロアルキル基を有さないことにより生態への毒性が軽減する。

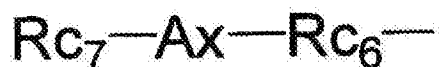
$Rb_3 \sim Rb_5$ として、好ましくは、炭素数 1 ～ 4 のパーフロロアルキル基であり、より好ましくは、炭素数 1 ～ 3 のパーフロロアルキル基である。

Rb_3 と Rb_4 が結合して形成される基としては、アルキレン基、アリーレン基が挙げられる。

Rb_3 と Rb_4 が結合して形成される基として、好ましくは、炭素数 2 ～ 4 のパーフロロアルキレン基であり、更に好ましくは、パーフロロプロピレン基である。 Rb_3 と Rb_4 が結合して環構造を形成することで環構造を形成しないものと比べて酸性度が向上し、組成物の感度が向上する。

[0184] $Rb_3 \sim Rb_5$ の特に好ましい様態として、下記一般式で表される基を挙げることができる。

[0185] [化36]



[0186] 上記一般式に於いて、

Rc_6 は、パーフロロアルキレン基を表し、より好ましくは、炭素数 2 ～ 4

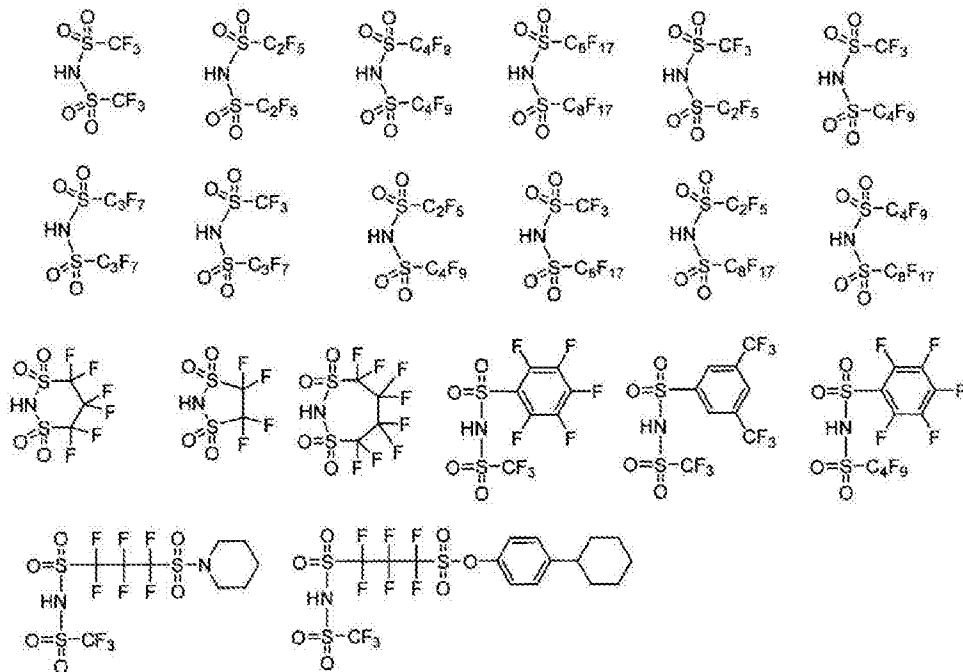
のパーフロロアルキレン基である。

A x は、単結合又は2価の連結基（好ましくは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_3-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{Rd}_1)-$ ）を表す。Rd₁は、水素原子又はアルキル基を表し、Rc₇と結合して環構造を形成してもよい。

Rc₇は、水素原子、フッ素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。Rc₇のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基は、置換基としてフッ素原子を有さないことが好ましい。

[0187] 一般式（Ⅲ）で表される酸の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

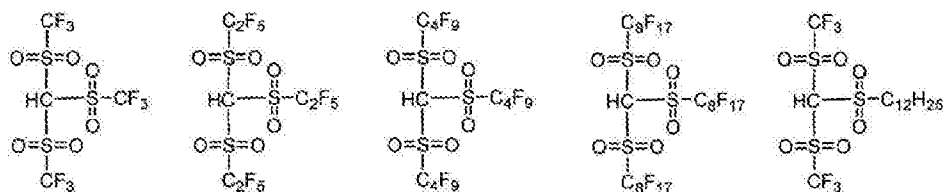
[0188] [化37]



[0189] 一般式（Ⅳ）で表される酸の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0190]

[化38]



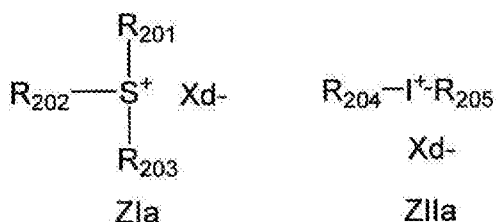
[0191] 活性光線又は放射線の照射により、一般式 (I I I) 又は (I V) で表される酸を発生する化合物としては、たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、o-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

[0192] また、活性光線又は放射線の照射により、一般式 (I I I) 又は (I V) で表される酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

[0193] 更に米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

[0194] 活性光線又は放射線の照射により、一般式 (I I I) 又は (I V) で表される酸を発生する化合物の中で好ましい化合物として、下記一般式 (Z I a)、(Z I I a) で表される化合物を挙げることができる。

[0195] [化39]



[0196] 一般式 (Z I a) において、

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

$X d^-$ は、一般式 (I I I) 又は (I V) で表される酸のアニオンを表す。

[0197] 一般式 (Z I a) に於ける、 R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} としての有機基の具体例としては、後述する化合物 (Z I - 1 a)、(Z I - 2 a)、(Z I - 3 a) における対応する基を挙げることができる。

[0198] $R_{201} \sim R_{203}$ のうち 2 つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。 $R_{201} \sim R_{203}$ の内の 2 つが結合して形成する基としては、アルキレン基 (例えば、ブチレン基、ペンチレン基) を挙げることができる。

[0199] 尚、一般式 (Z I a) で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式 (Z I a) で表される化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくともひとつが、一般式 (Z I a) で表されるもうひとつの化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくともひとつと結合した構造を有する化合物であってもよい。

[0200] 更に好ましい (Z I a) 成分として、以下に説明する化合物 (Z I - 1 a)、(Z I - 2 a)、及び (Z I - 3 a) を挙げることができる。

[0201] 化合物 (Z I - 1 a) は、上記一般式 (Z I a) の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも 1 つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

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

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

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、ナフチル基などのアリール基、インドール残基、ピロール残基、などのヘテロアリー

ル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基、インドール残基である。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基は、炭素数1～15の直鎖、分岐状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等を挙げることができる。

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シクロアルキル基は、炭素数3～15のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ 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、分岐状アルキル基、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、最も好ましくは炭素数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。

アリールスルホニウムカチオンとして、好ましくは、置換していてもよいトリフェニルスルホニウムカチオン、置換していてもよいナフチルテトラヒドロチオフェニウムカチオン、置換していてもよいフェニルテトラヒドロチオフェニウムカチオンである。

[0202] 次に、化合物（Z1-2a）について説明する。

化合物（Z1-2a）は、一般式（Z1a）における $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す場合の化合物である。ここで芳

香環とは、ヘテロ原子を有する芳香族環も包含するものである。

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

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

[0203] $R_{201} \sim R_{203}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）を挙げることができる。 $R_{201} \sim R_{203}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐状2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基であることがより好ましい。

$R_{201} \sim R_{203}$ としてのシクロアルキル基は、好ましくは、炭素数3～10のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。 $R_{201} \sim R_{203}$ としてのシクロアルキル基は、環状2-オキソアルキル基であることがより好ましい。

$R_{201} \sim R_{203}$ における直鎖、分岐、環状の2-オキソアルキル基は、好ましくは、上記のアルキル基、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。

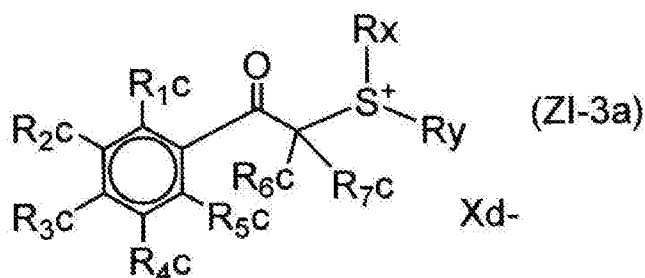
$R_{201} \sim R_{203}$ としてのアルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基）を挙げることができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ 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。

[0204] 化合物（Z1-3a）とは、以下の一般式（Z1-3a）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。

[0205]

[化40]



[0206] 一般式 (Z I - 3 a) 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、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。

R_{6c} 及び R_{7c} は、各々独立に、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

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、アリル基、又はビニル基を表す。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか 2 つ以上、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、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか 2 つ以上、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。

Xd^- は、一般式 (I I I) 又は (I V) で表される酸のアニオンを表し、一般式 (Z I a) に於ける、 Xd^- と同様のものである。

[0207] $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐状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 個の直鎖及び分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基）を挙げることができる。

$R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのシクロアルキル基は、例えば、炭素数 3 ～ 20 個のシクロアルキル基、好ましくは、炭素数 3 ～ 8 個のシクロアルキル基（例えば

、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）を挙げることができる。

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～10のアルコキシ基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖及び分岐アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基）、炭素数3～8の環状アルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基）を挙げることができる。

好ましくは $R_{1c} \sim R_{5c}$ のうちいずれかが直鎖、分岐状アルキル基、シクロアルキル基又は直鎖、分岐、環状アルコキシ基であり、更に好ましくは R_{1c} から 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。

[0208] R_x 及び R_y としてのアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。 R_x 及び R_y としてのアルキル基は、直鎖若しくは分岐状2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基であることがより好ましい。

R_x 及び R_y としてのシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのシクロアルキル基と同様のものを挙げることができる。 R_x 及び R_y としてのシクロアルキル基は、環状2-オキソアルキル基であることがより好ましい。

直鎖、分岐、環状2-オキソアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基、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。

アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。

R_x 、 R_y は、好ましくは炭素数4個以上のアルキル基であり、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である。

[0209] 一般式 (Z I I a) 中、

$R_{204} \sim R_{205}$ 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。

$R_{204} \sim R_{205}$ 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。

$R_{204} \sim R_{205}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）を挙げることができる。

$R_{204} \sim R_{205}$ としてのシクロアルキル基は、好ましくは、炭素数3～10のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。

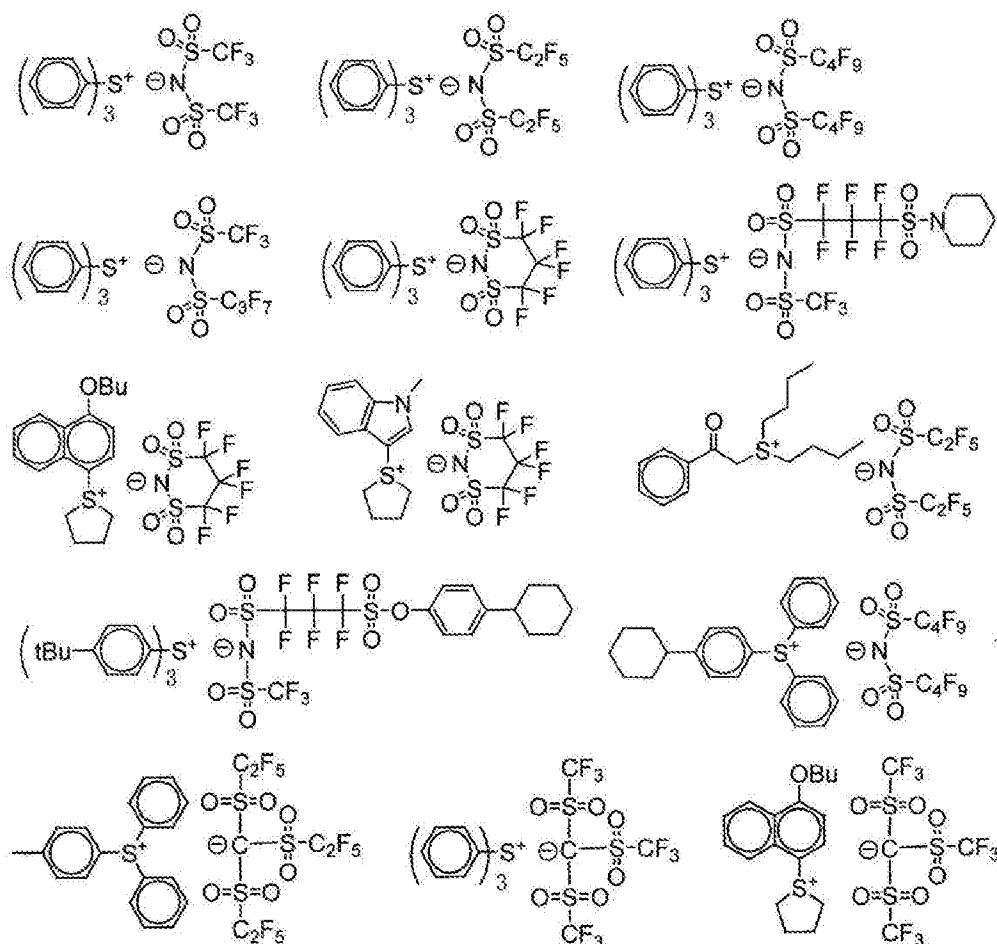
$R_{204} \sim R_{207}$ が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～15）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

[0210] 活性光線又は放射線の照射により、一般式（ⅠⅠⅠ）又は（ⅠⅤ）で表される酸を発生する化合物の内より好ましくは、一般式（ⅠⅠⅠ）又は（ⅠⅤ）で表される酸のアニオンを有するスルホニウム塩化合物又はヨードニウム塩化合物であり、更に好ましくは、一般式（ZⅠa）で表される化合物であり、特に好ましくは（ZⅠ-1a）～（ZⅠ-3a）で表される化合物である。

[0211] 一般式（ZⅠa）で表される化合物の中で、特に好ましいものの例を以下に挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0212]

[化41]



[0213] 酸発生剤の中で、特に好ましい例としては、US 2012/0207978 A1 <0143>に例示された化合物を挙げることができる。

酸発生剤は、公知の方法で合成することができ、例えば、特開2007-161707号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

酸発生剤は、1種類単独又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。

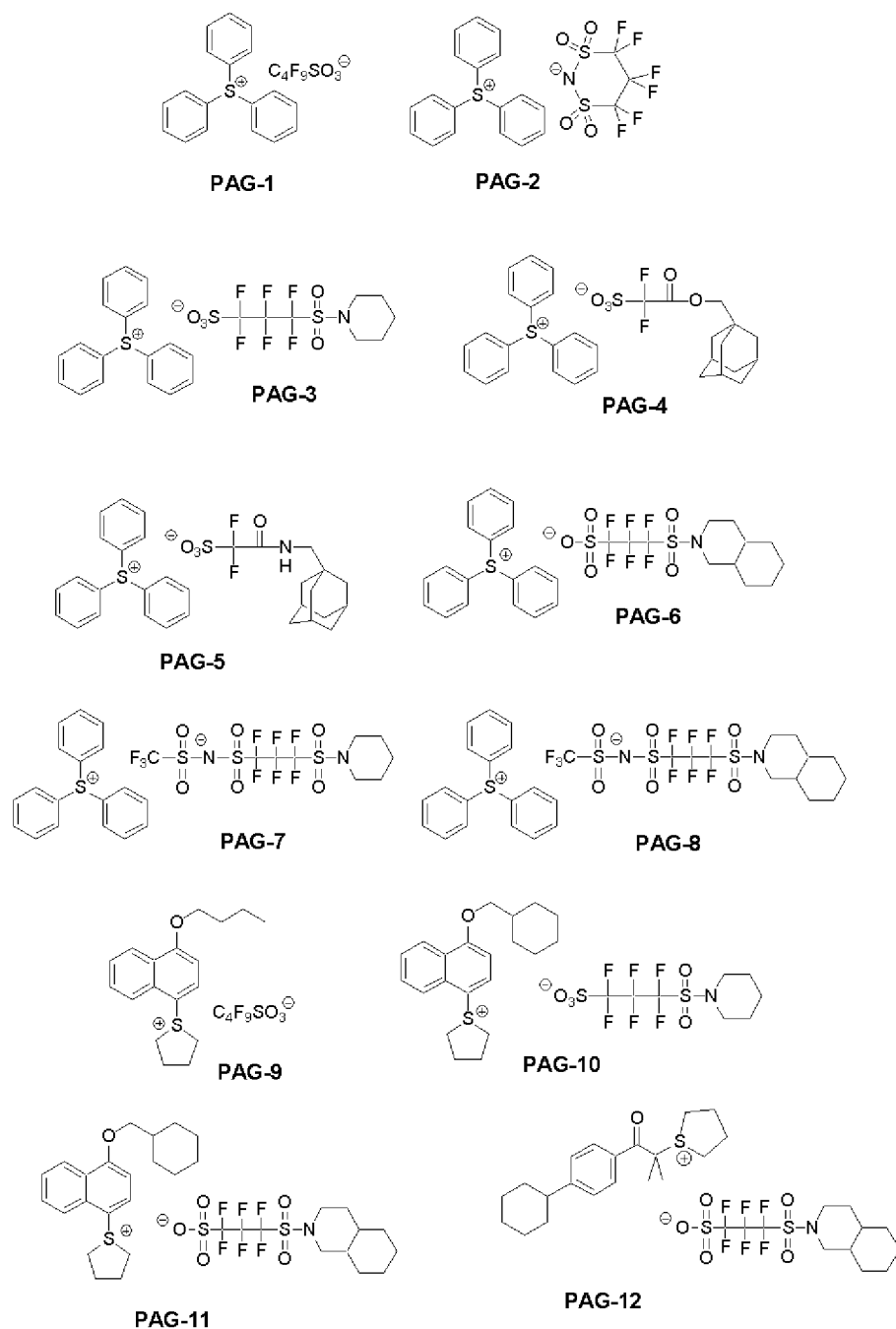
[0214] 酸発生剤の組成物中の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、組成物の全固形分を基準として、0.1～30質量%が好ましく、より好ましくは0.5～25質量%、更に好ましくは0.5～20質量%、特に好ましくは0.5～15質量%である。

また、酸発生剤が上記一般式（Z1-3）又は（Z1-4）により表され

る場合（複数種存在する場合はその合計）には、その含有量は、組成物の全固形分を基準として、0.1～35質量％が好ましく、0.5～30質量％がより好ましく、0.5～25質量％が特に好ましい。

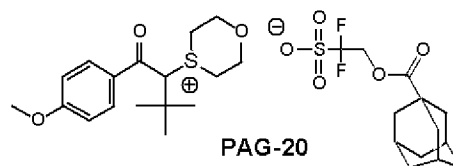
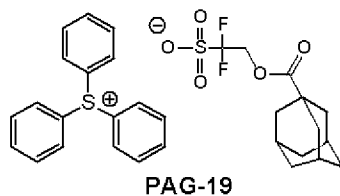
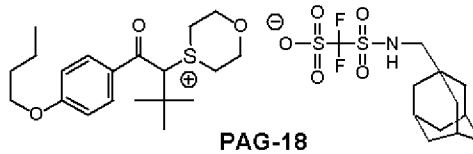
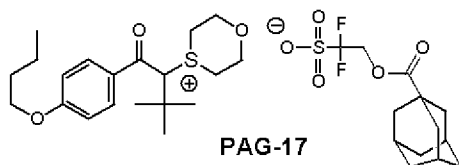
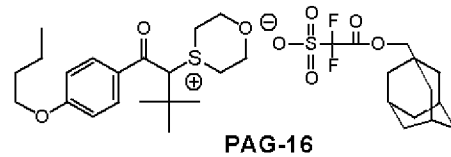
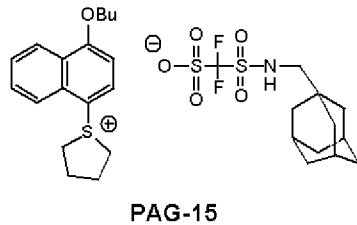
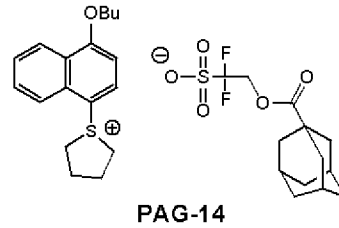
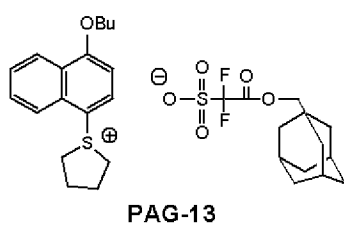
酸発生剤の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0215] [化42]



[0216]

[化43]



[0217] <疎水性樹脂>

本発明の組成物は、疎水性樹脂を含有してもよい。なお、疎水性樹脂は樹脂（A）とは異なることが好ましい。

疎水性樹脂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よい。

疎水性樹脂を添加することの効果として、アウトガスの抑制などを挙げることができる。

[0218] 疎水性樹脂は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“珪素原子”、及び、

“樹脂の側鎖部分に含有されたC H₃部分構造”のいずれか1種以上を有す

ることが好ましく、2種以上を有することがさらに好ましい。

疎水性樹脂が、フッ素原子及び／又は珪素原子を含む場合、疎水性樹脂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。

[0219] 疎水性樹脂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。

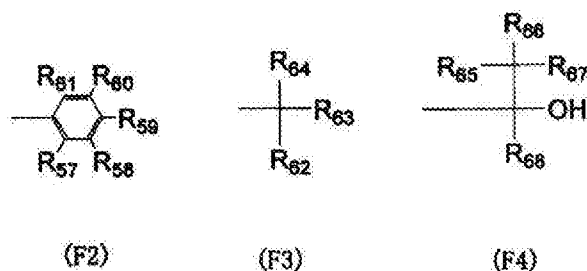
フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された単環又は多環のシクロアルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

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。

[0220] フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、及びフッ素原子を有するアリール基として、好ましくは、下記一般式（F2）～（F4）で表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0221]

[化44]



[0222] 一般式 (F 2) ~ (F 4) 中、

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

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

[0223] 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、US 2012/0251948 A1 [0500] に例示されたものを挙げる事が出来る。

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。

フッ素原子を含む部分構造は、主鎖に直接結合してもよく、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よい。

[0224] 疎水性樹脂は、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、特開2013-178370号公報の段落<0304>～<0307>に記載された部分構造などを挙げることができる。

フッ素原子又は珪素原子を有する繰り返し単位の例としては、US2012/0251948A1〔0519〕に例示されたものを挙げることが出来る。

[0225] また、上記したように、疎水性樹脂は、側鎖部分に CH_3 部分構造を含むことも好ましい。

ここで、疎水性樹脂中の側鎖部分が有する CH_3 部分構造は、エチル基、プロピル基等有する CH_3 部分構造を包含するものである。

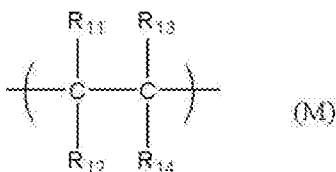
一方、疎水性樹脂の主鎖に直接結合しているメチル基（例えば、メタクリル酸構造を有する繰り返し単位の α -メチル基）は、主鎖の影響により疎水性樹脂の表面偏在化への寄与が小さいため、 CH_3 部分構造に包含されないものとする。

[0226] より具体的には、疎水性樹脂が、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 CH_3 「そのもの」である場合、その CH_3 は、本発明における側鎖部分が有する CH_3 部分構造には包含されない。

一方、 $\text{C}-\text{C}$ 主鎖から何らかの原子を介して存在する CH_3 部分構造は、本発明における CH_3 部分構造に該当するものとする。例えば、 R_{11} がエチル基

(CH_2CH_3)である場合、本発明における CH_3 部分構造を「1つ」有するものとする。

[0227] [化45]



[0228] 上記一般式 (M) 中、

$R_{11} \sim R_{14}$ は、各々独立に、側鎖部分を表す。

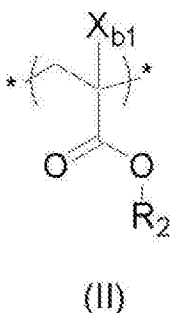
側鎖部分の $R_{11} \sim R_{14}$ としては、水素原子、1 価の有機基などが挙げられる。

$R_{11} \sim R_{14}$ 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。

[0229] 疎水性樹脂は、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) 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。

[0230] 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。

[0231] [化46]



[0232] 上記一般式 (I I) 中、 X_{b1} は水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロ

ゲン原子を表し、 R_2 は1つ以上の CH_3 部分構造を有する、酸に対して安定な有機基を表す。ここで、酸に対して安定な有機基は、より具体的には、樹脂(A)において説明した“酸分解性基”を有さない有機基であることが好ましい。

[0233] 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。

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

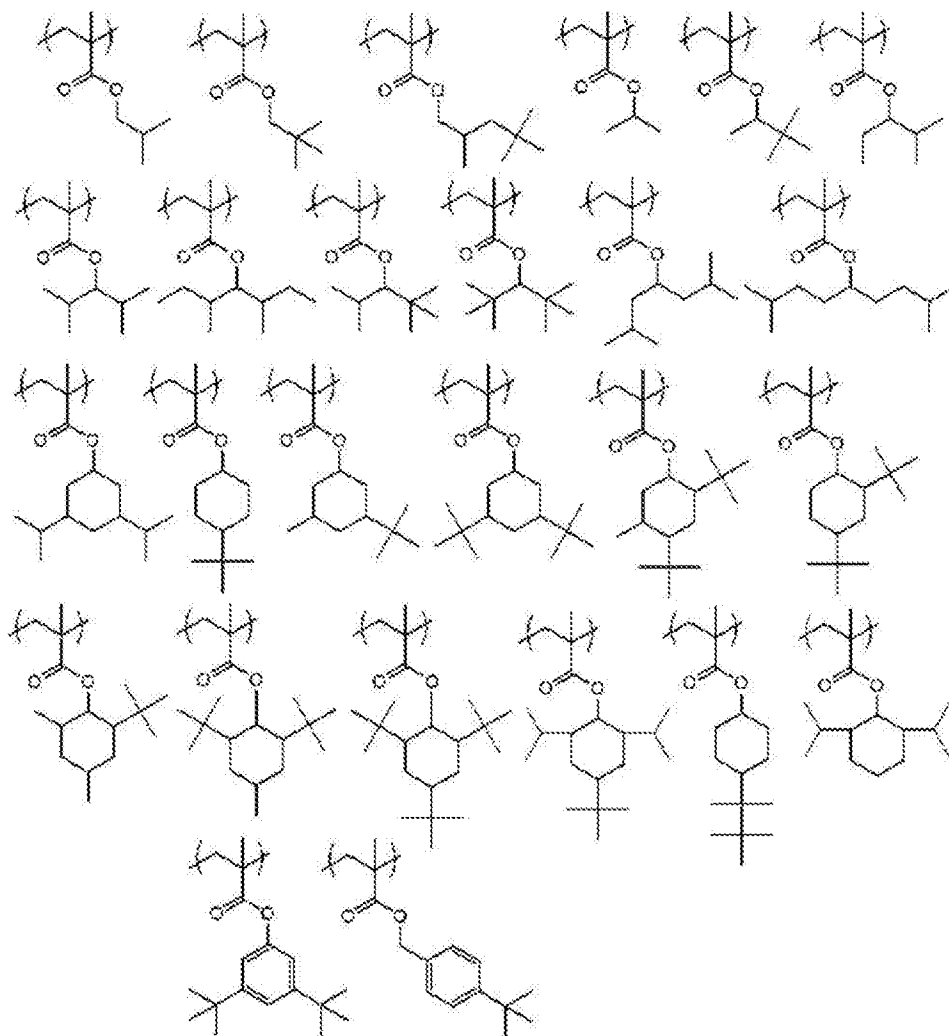
R_2 は、1つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基又はアルキル置換シクロアルキル基が好ましい。

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

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

[0234]

[化47]

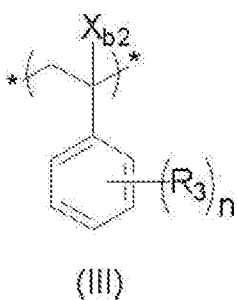


[0235] 一般式 (I I) で表される繰り返し単位は、酸に安定な（非酸分解性の）繰り返し単位であることが好ましく、具体的には、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有さない繰り返し単位であることが好ましい。

以下、一般式 (I I) で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

。

[0236] [化48]



[0237] 上記一般式 (I I I) 中、 X_{b2} は水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、 R_3 は1つ以上の CH_3 部分構造を有する、酸に対して安定な有機基を表し、 n は1から5の整数を表す。

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

X_{b2} は、水素原子であることが好ましい。

R_3 は、酸に対して安定な有機基であるため、より具体的には、上記樹脂 (A) において説明した“酸分解性基”を有さない有機基であることが好ましい。

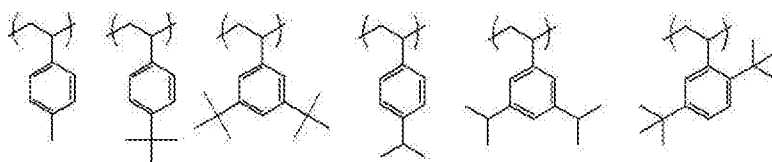
[0238] R_3 としては、1つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基が挙げられる。

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

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

[0239] 一般式 (I I I) で表される繰り返し単位の好ましい具体例を以下に挙げる。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

[0240] [化49]



[0241] 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。

[0242] 疎水性樹脂が、側鎖部分に CH_3 部分構造を含む場合であり、更に、特にフッ素原子及び珪素原子を有さない場合、一般式 (I I) で表される繰り返し

単位、及び、一般式 (I I I) で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位 (x) の含有量は、疎水性樹脂の全繰り返し単位に対して、90モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることがより好ましい。含有量は、疎水性樹脂の全繰り返し単位に対して、通常、100モル%以下である。

[0243] 疎水性樹脂が、一般式 (I I) で表される繰り返し単位、及び、一般式 (I I I) で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位 (x) を、疎水性樹脂の全繰り返し単位に対し、90モル%以上で含有することにより、疎水性樹脂の表面自由エネルギーが増加する。その結果として、疎水性樹脂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。

[0244] また、疎水性樹脂は、(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つ有していてもよい。

(x) 酸基、

(y) ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基、

(z) 酸の作用により分解する基

[0245] 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。

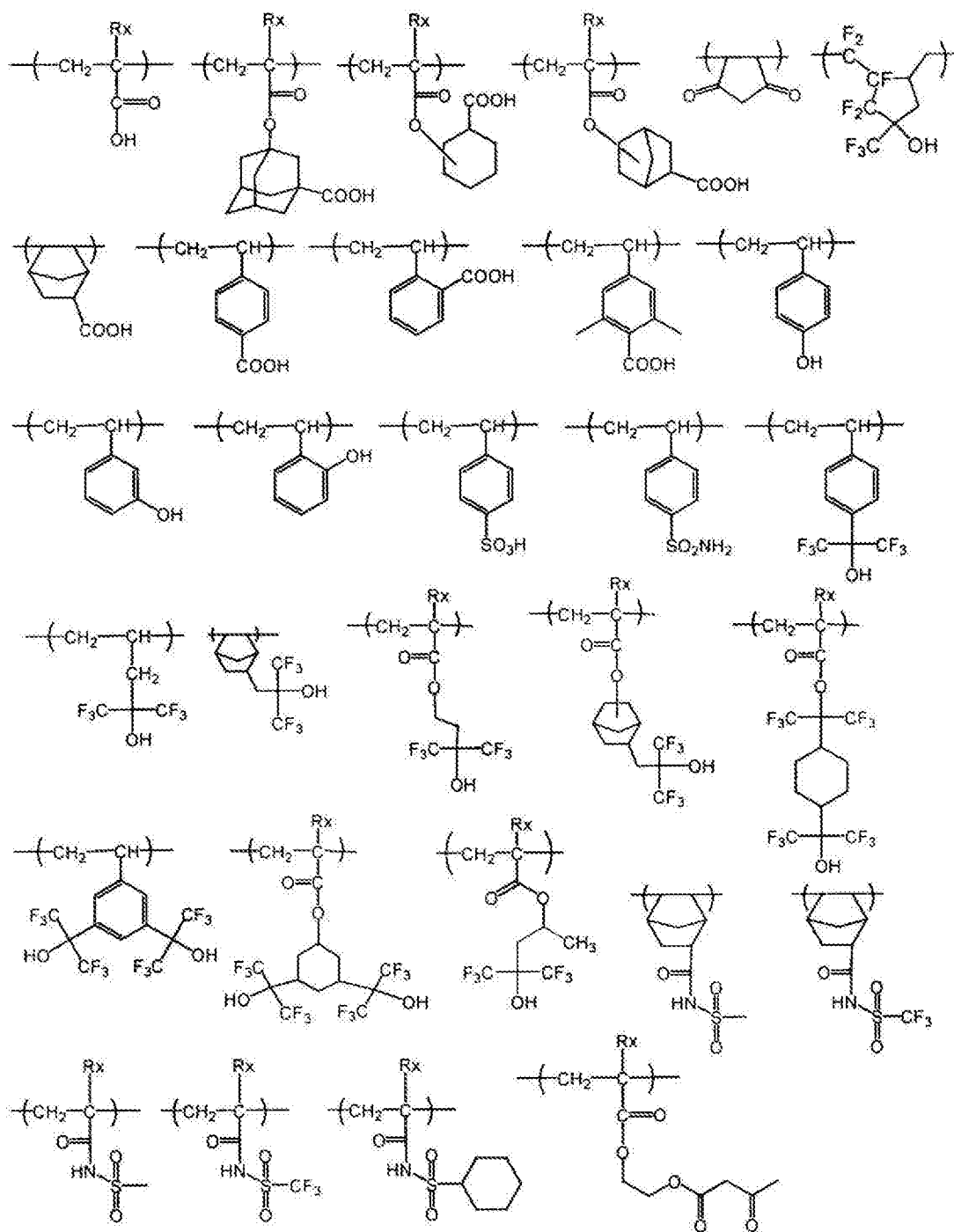
[0246] 酸基（ $\times$ ）を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に、直接、酸基が結合している繰り返し単位、或いは、連結基を介して樹脂の主鎖に酸基が結合している繰り返し単位などが挙げられ、更には酸基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入することもでき、いずれの場合も好ましい。酸基（ $\times$ ）を有する繰り返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していてもよい。

酸基（ $\times$ ）を有す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に対し、1～50モル%が好ましく、より好ましくは3～35モル%、更に好ましくは5～20モル%である。

酸基（ $\times$ ）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、 $R_{\times}$ は水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は、 CH_2OH を表す。

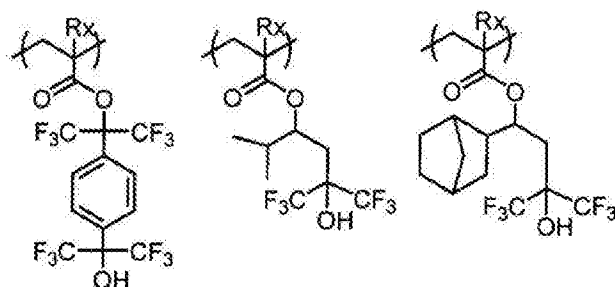
[0247]

[化50]



[0248]

[化51]



[0249] 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。

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

[0250] 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。

[0251] 疎水性樹脂に於ける、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よい。疎水性樹脂に於ける、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、疎水性樹脂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。

[0252] 疎水性樹脂がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有量は、疎水性樹脂の重量平均分子量に対し、5～80質量%であることが好ましく、10～80質量%であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位は、疎水性樹脂に含まれる全繰り返し単位中10～100モル%であることが好ましく、30～100モル%であることがより好ましい。

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

[0253] 一方、特に疎水性樹脂が側鎖部分に CH_3 部分構造を含む場合においては、疎水性樹脂が、フッ素原子及び珪素原子を実質的に含有しない形態も好ましい。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、疎水性樹脂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、疎水性樹脂は、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、疎水性樹脂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。

[0254] 疎水性樹脂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。

[0255] 疎水性樹脂は、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。

[0256] 疎水性樹脂は、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。

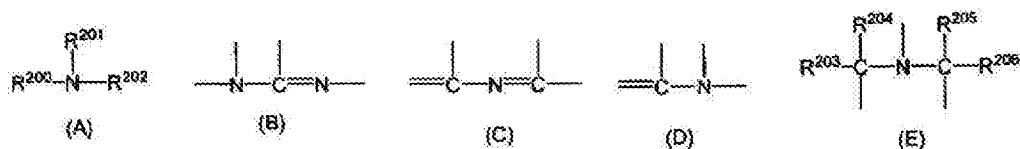
[0257] <酸拡散制御剤(D)>

本発明の組成物は、酸拡散制御剤(D)を含有することが好ましい。酸拡散制御剤(D)は、露光時に酸発生剤等から発生する酸をトラップし、余分な発生酸による、未露光部における酸分解性樹脂の反応を抑制するクエンチャーとして作用するものである。酸拡散制御剤(D)としては、塩基性化合物、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、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物、又は、酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩を使用することができる。

。

[0258] 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。

[0259] [化52]



[0260] 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（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。

[0261] 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。

[0262] 好ましい化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジン等を挙げることができ、更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

好ましい化合物の具体例としては、US 2012/0219913 A1 <0379>に例示された化合物を挙げることができる。

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。

[0263] アミン化合物は、1級、2級、3級のアミン化合物を使用することができる、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアミン化合物が好ましい。アミン化合物は、3級アミン化合物であることがより好ましい。アミン化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、更に好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{C}(\text{H}_2\text{O})-$ ）若しくはオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ）若しくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、更に好ましくはオキシエチレン基である。

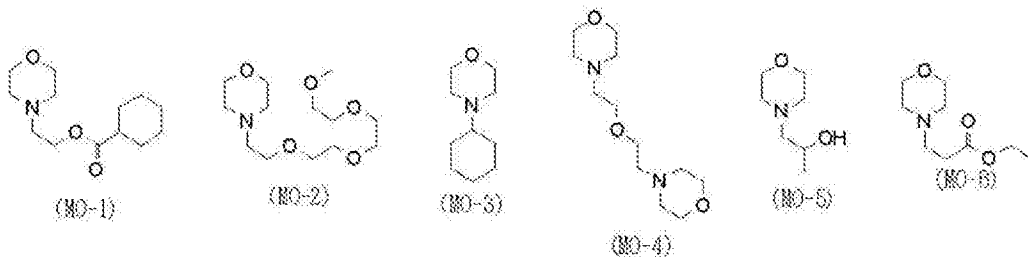
[0264] アンモニウム塩化合物は、1級、2級、3級又は4級のアンモニウム塩化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアンモニウム塩化合物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。アンモニウム塩化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、更に好ましくは4～6個で

ある。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 若しくはオキシプロピレン基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 若しくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) が好ましく、更に好ましくはオキシエチレン基である。

[0265] アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、フォスフェート等が挙げられるが、中でもハロゲン原子、スルホネートが好ましい。

また、下記化合物も塩基性化合物として好ましい。

[0266] [化53]



[0267] 塩基性化合物としては、上述した化合物のほかに、特開2011-22560号公報〔0180〕～〔0225〕、特開2012-137735号公報〔0218〕～〔0219〕、国際公開パンフレットWO2011/158687A1〔0416〕～〔0438〕に記載されている化合物等を使用することもできる。

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

[0268] 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、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（複数種類有する場合はその合計）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は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。

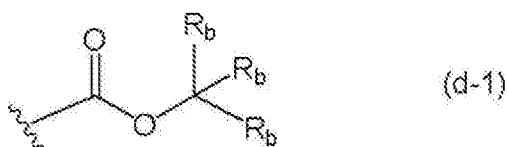
[0269] 窒素原子を有し酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（以下、「化合物（D-1）」ともいう。）は、酸の作用により脱離する基を窒素原子上に有するアミン誘導体であることが好ましい。

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

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

[0270] [化54]



[0271] 一般式（d-1）において、

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

R_bが示すアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は、ヒドロキシル基、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。

[0272] R_bとして好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキ

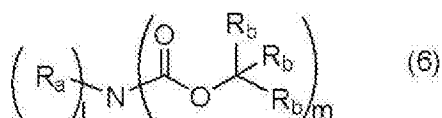
ル基、アリール基である。より好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基である。

2つのR_bが相互に連結して形成する環としては、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式炭化水素基若しくはその誘導体等が挙げられる。

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

[0273] 化合物(D-1)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。

[0274] [化55]



[0275] 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、上記一般式(d-1)におけるR_bと同義であり、好ましい例も同様である。

lは0~2の整数を表し、mは1~3の整数を表し、l+m=3を満たす。

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

[0276] 上記R_aのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基(これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、上記基で置換されていてもよい)の具体例としては、R_bについて前

述した具体例と同様な基が挙げられる。

本発明における特に好ましい化合物（D-1）の具体的としては、US 2012/0135348 A1 <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。

[0277] 一般式（6）で表される化合物は、特開2007-298569号公報、特開2009-199021号公報などにに基づき合成することができる。

本発明において、化合物（D-1）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。

本発明の組成物における化合物（D-1）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。

[0278] 活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物（以下、「化合物（PA）」ともいう。）は、プロトンアクセプター性官能基を有し、且つ、活性光線又は放射線の照射により分解して、プロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化する化合物である。

[0279] プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基或いは電子を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基や、 π 共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基を意味する。 π 共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0280] [化56]



[0281] プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル、アザクラウンエーテル、1～3級アミン、ピリジン、イミダゾール、ピラジン構造などを挙げることができる。

[0282] 化合物（P A）は、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する。ここでプロトンアクセプター性の低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性への変化とは、プロトンアクセプター性官能基にプロトンが付加することに起因するプロトンアクセプター性の変化であり、具体的には、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物（P A）とプロトンからプロトン付加体が生成する時、その化学平衡に於ける平衡定数が減少することを意味する。

プロトンアクセプター性は、pH測定を行うことによって確認することができる。

[0283] 本発明においては、活性光線又は放射線の照射により化合物（P A）が分解して発生する化合物の酸解離定数 pK_a が、 $pK_a < -1$ を満たすことが好ましく、より好ましくは $-1.3 < pK_a < -1$ であり、更に好ましくは $-1.3 < pK_a < -3$ である。

[0284] 本発明に於いて、酸解離定数 pK_a とは、水溶液中での酸解離定数 pK_a のことを表し、例えば、化学便覧（I I）（改訂4版、1993年、日本化学会編、丸善株式会社）に記載のものであり、この値が低いほど酸強度が大きいことを示している。水溶液中での酸解離定数 pK_a は、具体的には、無限希釈水溶液を用い、25℃での酸解離定数を測定することにより実測することができ、また、下記ソフトウェアパッケージ1を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を、計算により求めることもできる。本明細書中に記載した pK_a の値は、全て、このソフトウェアパッケージを用いて計算により求めた値を示している。

[0285] ソフトウェアパッケージ1： Advanced Chemistry Development（ACD/Labs）Software V8.14 for Solaris（1994-2007 ACD/Labs）。

[0286] 化合物（P A）は、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する上

記プロトン付加体として、例えば、下記一般式（PA-1）で表される化合物を発生する。一般式（PA-1）で表される化合物は、プロトンアクセプター性官能基とともに酸性基を有することにより、化合物（PA）に比べてプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物である。

[0287] [化57]



[0288] 一般式（PA-1）中、

Qは、 $-SO_3H$ 、 $-CO_2H$ 、又は $-W_1NHW_2R_f$ を表す。ここで、 R_f は、アルキル基（好ましくは炭素数1～20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～30）を表し、 W_1 及び W_2 は、各々独立に、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ を表す。

Aは、単結合又は2価の連結基を表す。

Xは、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ を表す。

nは、0又は1を表す。

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

Rは、プロトンアクセプター性官能基を有する1価の有機基を表す。

[0289] 一般式（PA-1）について更に詳細に説明する。

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

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

[0290] R_x における1価の有機基としては、好ましくは炭素数1～30の有機基であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げることができる。これら基は更に置換基を有していてもよい。

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

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

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

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

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

[0291] R_x が更に置換基を有する場合の置換基としては、例えばハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ヒドラジノ基及び、ヘテロ環基などが挙

げられる。

[0292] R_y における2価の有機基としては、好ましくはアルキレン基を挙げることができる。

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

[0293] R におけるプロトンアクセプター性官能基とは、上記の通りであり、アザクラウンエーテル、1～3級アミン、ピリジンやイミダゾールといった窒素を含む複素環式芳香族構造などを有する基が挙げられる。

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

[0294] R におけるプロトンアクセプター性官能基又はアンモニウム基を含むアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基に於けるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基は、上記 R_x として挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基と同様のものである。

[0295] B が $-N(R_x)R_y-$ の時、 R と R_x が互いに結合して環を形成していることが好ましい。環構造を形成することによって、安定性が向上し、これを用いた組成物の保存安定性が向上する。環を形成する炭素数は4～20が好ましく、単環式でも多環式でもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでいてもよい。

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

[0296] Q により表される $-W_1NHW_2R_f$ における R_f として、好ましくは炭素数1～6のフッ素原子を有してもよいアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である。また、 W_1 及び W_2 としては、少なくとも一方が $-SO_2-$ であることが好ましく、より好ましくは W_1 及び

W_2 の両方が $-SO_2-$ である場合である。

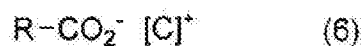
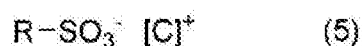
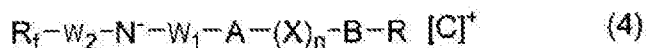
Qは、酸基の親水性の観点から、 $-SO_3H$ 又は $-CO_2H$ であることが特に好ましい。

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

[0297] 化合物(PA)は、イオン性化合物であることが好ましい。プロトンアクセプター性官能基はアニオン部、カチオン部のいずれに含まれていてもよいが、アニオン部位に含まれていることが好ましい。

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

[0298] [化58]



[0299] 一般式(4)～(6)において、A、X、n、B、R、 R_f 、 W_1 及び W_2 は、一般式(PA-1)における各々と同義である。

C^+ はカウンターカチオンを示す。

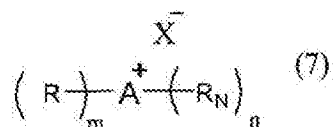
カウンターカチオンとしては、オニウムカチオンが好ましい。より詳しくは、酸発生剤において、一般式(ZI)における $S^+(R_{201})(R_{202})(R_{203})$ として説明されているスルホニウムカチオン、一般式(ZII)における $I^+(R_{204})(R_{205})$ として説明されているヨードニウムカチオンが好ましい例として挙げられる。

化合物(PA)の具体例としては、US2011/0269072A1

<0280>に例示された化合物を挙げることが出来る。

[0300] また、本発明においては、一般式（PA-1）で表される化合物を発生する化合物以外の化合物（PA）も適宜選択可能である。例えば、イオン性化合物であって、カチオン部にプロトンアクセプター部位を有する化合物を用いてもよい。より具体的には、下記一般式（7）で表される化合物などが挙げられる。

[0301] [化59]



[0302] 式中、Aは硫黄原子又はヨウ素原子を表す。

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

Rは、アリール基を表す。

R_Nは、プロトンアクセプター性官能基で置換されたアリール基を表す。X⁻は、対アニオンを表す。

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

R及びR_Nのアリール基の具体例としては、フェニル基が好ましく挙げられる。

[0303] R_Nが有するプロトンアクセプター性官能基の具体例としては、前述の式（PA-1）で説明したプロトンアクセプター性官能基と同様である。

以下に、カチオン部にプロトンアクセプター部位を有するイオン性化合物の具体例としては、US2011/0269072A1 <0291>に例示された化合物を挙げることが出来る。

なお、このような化合物は、例えば、特開2007-230913号公報及び特開2009-122623号公報などに記載の方法を参考にして合成できる。

[0304] 化合物（P A）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用いてもよい。

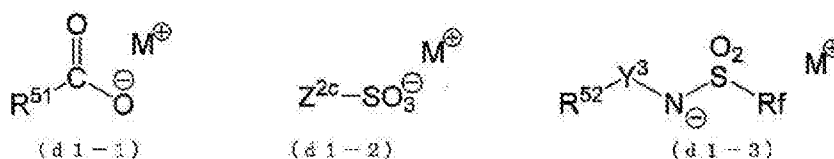
化合物（P A）の含有量は、組成物の全固形分を基準として、０．１～１０質量％が好ましく、１～８質量％がより好ましい。

[0305] 本発明の組成物では、酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩を酸拡散制御剤（D）として使用することができる。

酸発生剤と、酸発生剤から生じた酸に対して相対的に弱酸（好ましくは pK_a が－１超の弱酸）である酸を発生するオニウム塩を混合して用いた場合、活性光線性又は放射線の照射により酸発生剤から生じた酸が未反応の弱酸アニオンを有するオニウム塩と衝突すると、塩交換により弱酸を放出して強酸アニオンを有するオニウム塩を生じる。この過程で強酸がより触媒能の低い弱酸に交換されるため、見かけ上、酸が失活して酸拡散の制御を行うことができる。

[0306] 酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩としては、下記一般式（d 1 - 1）～（d 1 - 3）で表される化合物であることが好ましい。

[0307] [化60]



[0308] 式中、 R^{51} は置換基を有してもよい炭化水素基であり、 Z^{2c} は置換基を有してもよい炭素数１～３０の炭化水素基（ただし、Sに隣接する炭素にはフッ素原子は置換されていないものとする）であり、 R^{52} は有機基であり、 Y^3 は直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキレン基またはアリーレン基であり、 R^f はフッ素原子を含む炭化水素基であり、 M^+ は各々独立に、スルホニウム又はヨードニウムカチオンである。

[0309] M^+ として表されるスルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンの好ましい例としては、酸発生剤（Z 1）で例示したスルホニウムカチオン及び（

Z 1 1) で例示したヨードニウムカチオンを挙げることができる。

[0310] 一般式 (d 1 - 1) で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開 2 0 1 2 - 2 4 2 7 9 9 号公報の段落 [0 1 9 8] に例示された構造を挙げることが出来る。

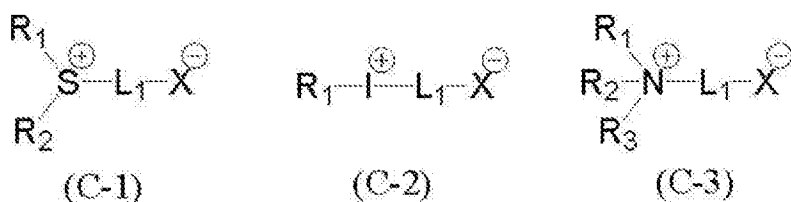
一般式 (d 1 - 2) で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開 2 0 1 2 - 2 4 2 7 9 9 号公報の段落 [0 2 0 1] に例示された構造を挙げることが出来る。

一般式 (d 1 - 3) で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開 2 0 1 2 - 2 4 2 7 9 9 号公報の段落 [0 2 0 9] 及び [0 2 1 0] に例示された構造を挙げることが出来る。

[0311] 酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩は、カチオン部位とアニオン部位を同一分子内に有し、かつ、該カチオン部位とアニオン部位が共有結合により連結している化合物（以下、「化合物 (D - 2)」ともいう。）であってもよい。

化合物 (D - 2) としては、下記一般式 (C - 1) ~ (C - 3) のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

[0312] [化61]



[0313] 一般式 (C - 1) ~ (C - 3) 中、

R_1 、 R_2 、 R_3 は、炭素数 1 以上の置換基を表す。

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

$-X^-$ は、 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-N^- - R_4$ から選択されるアニオン部位を表す。 R_4 は、隣接する N 原子との連結部位に、カルボニル基： $-C(=O)-$ 、スルホニル基： $-S(=O)_2-$ 、スルフィニル基： $-S(=O)-$ を有する 1 価の置換基を表す。

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

[0314] $R_1 \sim R_3$ における炭素数1以上の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、シクロアルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基などが挙げられる。好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。

[0315] 2価の連結基としての L_1 は、直鎖若しくは分岐鎖状アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、及びこれらの2種以上を組み合わせる基等が挙げられる。 L_1 は、より好ましくは、アルキレン基、アリーレン基、エーテル結合、エステル結合、及びこれらの2種以上を組み合わせる基である。

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

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

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

[0316] 酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩の含有量は、組成物の固形分基準で、0.5～10.0質量%であることが好ましく、0.5～8.0質量%であることがより好ましく、1.0～8.0質量%であることがさ

らに好ましい。

[0317] <溶剤>

本発明の組成物は、通常、溶剤を含有する。

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）、環を有してもよいモノケトン化合物（好ましくは炭素数4～10）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、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、及び、酢酸イソアミル、ブタン酸ブチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、イソ酪酸イソブチル、プロピオン酸ブチル等を挙げることができる。

[0318] 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、環を含有してもよいモノケトン化合物、環状ラクトン、酢酸アルキルなどが好ましく、これらの内でもプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA、別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート

、２－ヘプタノンが最も好ましい。

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比（質量）は、 $1/99 \sim 99/1$ 、好ましくは $10/90 \sim 90/10$ 、更に好ましくは $20/80 \sim 60/40$ 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単独溶剤、又は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有する2種類以上の混合溶剤であることが好ましい。

[0319] <その他添加剤>

本発明の組成物は、カルボン酸オニウム塩を含有してもしなくてもよい。このようなカルボン酸オニウム塩は、米国特許出願公開2008/0187860号明細書<0605>～<0606>に記載のものを挙げることができる。

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

[0320] 本発明の組成物がカルボン酸オニウム塩を含有する場合、その含有量は、組成物の全固形分に対し、一般的には0.1～20質量%、好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～7質量%である。

本発明の組成物には、必要に応じて更に、界面活性剤、酸増殖剤、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、アルカリ可溶性樹脂、溶解阻止剤及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量1000以下のフェノール化合物、カルボキシル基を有する脂環族、又は脂肪族化合物）等を含有させることができる。

[0321] このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4,916,210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において

容易に合成することができる。

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

[0322] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の感活性光線性又は感放射線性膜を形成するため組成物であることが好ましく、感活性光線性又は感放射線性膜の膜厚は、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。

また、感活性光線性又は感放射線性膜の膜厚は、通常、 $12\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

なお、本発明は、上記本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成された感活性光線性又は感放射線性膜にも関する。

[0323] 上記したように、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の主な用途は、厚膜の（例えば $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚さを有する）レジスト膜の形成用途である。

厚膜のレジスト膜を形成する際の塗工性等の観点から、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の粘度は、 $100\sim500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましく、 $120\sim480\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることがより好ましく、 $150\sim450\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが更に好ましい。

[0324] 本発明の組成物の固形分濃度は、 $20\sim60$ 質量%であることが好ましく、 $20\sim55$ 質量%であることがより好ましく、 $20\sim50$ 質量%であることが更に好ましい。これにより、上記範囲の粘度を有する組成物を、好適に調製できる。

固形分濃度とは、組成物の総質量に対する、溶剤を除く他のレジスト成分の質量の質量百分率である。

[0325] 本発明の組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは上記混合溶

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

[0326] [パターン形成方法]

次に、本発明のパターン形成方法について説明する。

本発明のパターン形成方法は、

(i) 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって基板上に膜厚が $1\ \mu\text{m}$ 以上の感活性光線性又は感放射線性膜（以下、単に膜とも言う）を形成（製膜）する工程、

(ii) 前記感活性光線性又は感放射線性膜に活性光線又は放射線を照射する工程（露光工程）、及び、

(iii) 前記活性光線又は放射線が照射された感活性光線性又は感放射線性膜を、現像液を用いて現像する工程（現像工程）、を有するパターン形成方法である。

[0327] 本発明のパターン形成方法は、(ii) 露光工程の後に、(iv) 加熱工程を含むことが好ましい。

本発明のパターン形成方法は、(ii) 露光工程を、複数回含んでもよい。

本発明のパターン形成方法は、(iv) 加熱工程を、複数回含んでもよい。

[0328] 本発明のパターン形成方法において、本発明の組成物を用いて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。

特に、膜を基板上に形成する工程としては、組成物を基板上に塗布する方法が挙げられ、塗布方法は一般的な従来の塗布シーケンス（例えば、レジスト組成物を滴下後、基板の回転数を増加させ、膜厚を決定する回転数で維持する方法）を用いることができる。また、厚膜レジスト膜を形成すべく、基板に高粘度を有する組成物を塗布する場合においては、通常の方法であると、レジスト膜の厚みのムラが生じる場合があり、以下の塗布方法によって改善することができる。その方法は、先ず、基板上にレジスト組成物を滴下した後、基板の回転数を第一の中速の回転数で維持し、その後、第二の低速の回転数で維持してレジスト組成物を段階的に塗り広げた後、膜厚を決定する回転数で維持する方法である。好ましくは、塗り広げのステップにおいて、第一の中速の回転のステップと、第二の低速の回転のステップとを交互に複数回繰り返すことがよい。また第一の中速の回転数は好ましくは300rpm～1000rpmであり、第二の低速の回転数は好ましくは、50rpm～200rpmである。

[0329] 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、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造工程、更にはその他のフォトファブリケーション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。

[0330] 上記の通り、本発明のパターン形成方法において感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成される膜の膜厚は1μm以上であり、2μm以上であることがより好ましく、3μm以上であることが更に好ましい。また、膜の膜厚は、通常、12μm以下である。

[0331] 製膜後、露光工程の前に、前加熱工程（PB；Prebake）を含むことも好ましい。

また、露光工程の後かつ現像工程の前に、露光後加熱工程（PEB；Po

st Exposure Bake) を含むことも好ましい。

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

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

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

ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターンプロファイルが改善する。

[0332] 本工程において使用され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(Extreme Ultraviolet)(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、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザーであることがより好ましい。つまり、露光光としてKrF光を用いることが好ましい。

[0333] 露光としては、グレースケール露光(グレイスケール露光)を実施することが好ましい。

グレースケール露光とは、所望の形状が得られるように、所定の光透過率を有するように所定の網点が形成されたマスクを介してレジスト膜に露光処理を施すものである。つまり、微小な開口をもつマスクに光を照射することにより、得られるパターン(レジストパターン)の高さに階調をもたせることができる露光処理である。

[0334] 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よい。この添加剤はウエハ上のレジスト膜を溶解させず、かつレンズ素子の下面の光学コートに対する影響が無視できるものが好ましい。

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

[0335] 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、レジスト膜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。

[0336] また、液浸液の屈折率を高めることにより、リソグラフィー性能を高める

ことが可能である。このような観点から、屈折率を高めるような添加剤を水に加えたり、水の代わりに重水 (D_2O) を用いたりしてもよい。

レジスト膜の後退接触角は温度 $23 \pm 3^\circ C$ 、湿度 $45 \pm 5\%$ において 70° 以上であることが好ましく、このような場合、液浸媒体を介して露光する場合に好適である。また、 75° 以上であることがより好ましく、 $75 \sim 85^\circ$ であることが更に好ましい。

[0337] 上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、後述する疎水性樹脂を組成物に含ませることが好ましい。あるいは、レジスト膜の上層に、疎水性樹脂により形成される液浸液難溶性膜（以下、「トップコート」ともいう）を設けてもよい。疎水性樹脂を含むレジスト膜の上層に、トップコートを設けてもよい。トップコートに必要な機能としては、レジスト膜上層部への塗布適正、液浸液難溶性である。トップコートは、レジスト膜と混合せず、更にレジスト膜上層に均一に塗布できることが好ましい。

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

[0338] トップコートを剥離する際は、現像液を使用してもよいし、別途剥離剤を使用してもよい。剥離剤としては、膜への浸透が小さい溶剤が好ましい。剥離工程が膜の現像工程と同時にできるという点では、有機溶剤を含んだ現像液で剥離できることが好ましい。

トップコートと液浸液との間には屈折率の差がない方が、解像力が向上する。液浸液として水を用いる場合には、トップコートは液浸液の屈折率に近いことが好ましい。屈折率を液浸液に近くするという観点からは、トップコ

ート中にフッ素原子を有することが好ましい。また、透明性・屈折率の観点から薄膜の方が好ましい。

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

トップコートの形成は、液浸露光の場合に限定されず、ドライ露光（液浸液を介さない露光）の場合に行ってもよい。トップコートを形成することにより、例えば、アウトガスの発生を抑制できる。

以下、トップコートの形成に用いられるトップコート組成物について説明する。

[0339] 本発明におけるトップコート組成物は溶剤が有機溶剤であることが好ましい。より好ましくはアルコール系溶剤である。

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

また、トップコート組成物用の樹脂としては、特開２００９－１３４１７号、特開２００９－９１７９８号に記載の酸性基を有する樹脂も、好ましく用いることができる。

樹脂の重量平均分子量は特に制限はないが、２０００から１００万が好ま

しく、より好ましくは5000から50万、更に好ましくは1万から10万である。ここで、樹脂の重量平均分子量は、GPC (Gel permeation chromatography) (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)) によって測定したポリスチレン換算分子量を示す。

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

トップコート組成物は、光酸発生剤及び含窒素塩基性化合物などの添加剤を含有してもよい。含窒素塩基性化合物を含有するトップコート組成物の例としては、米国公開特許公報US2013/0244438A号を挙げることができる。

[0340] トップコート組成物中の樹脂の濃度は、好ましくは0.1から10質量%、より好ましくは0.2から5質量%、更に好ましくは0.3から3質量%である。トップコート材料には樹脂以外の成分を含んでもよいが、トップコート組成物の固形分に占める樹脂の割合は、好ましくは80から100質量%であり、より好ましくは90から100質量%、更に好ましくは95から100質量%である。

本発明におけるトップコート組成物の固形分濃度は、0.1~10質量%であることが好ましく、0.2~6質量%であることがより好ましく、0.3~5質量%であることが更に好ましい。固形分濃度を上記範囲とすることで、トップコート組成物をレジスト膜上に均一に塗布することができる。

[0341] 本発明のパターン形成方法では、基板上に上記組成物を用いてレジスト膜を形成し得、レジスト膜上に上記トップコート組成物を用いてトップコートを形成し得ることもできる。このレジスト膜の膜厚は、好ましくは10~100nmであり、トップコートの膜厚は、好ましくは10~200nm、より好ましくは20~100nm、更に好ましくは40~80nmである。

トップコートを形成する方法は特に制限されないが、上記レジスト膜の形成方法と同様の手段によりトップコート組成物を塗布、乾燥し、トップコー

トを形成することができる。

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

[0342] 液浸露光工程に於いては、露光ヘッドが高速でウエハ上をスキャンし露光パターンを形成していく動きに追隨して、液浸液がウエ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る。このため、液滴が残存することなく、露光ヘッドの高速なスキャンに追隨する性能がレジストには求められる。

[0343] 本発明の組成物を用いて形成された膜を現像する工程において使用する現像液は特に限定しないが、例えば、アルカリ現像液または有機溶剤を含有する現像液（以下、有機系現像液とも言う）を用いることが出来る。なかでも、アルカリ現像液を用いるのが好ましい。

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、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリアミルアンモニウムヒドロキシド、ジブチルジペンチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム

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、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。アルカリ現像液のアルカリ濃度及びpHは、適宜調製して用いることができる。アルカリ現像液は、界面活性剤や有機溶剤を添加して用いてもよい。

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

[0344] 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。

[0345] 有機系現像液としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができ、これらの具体例としては特開2013-218223号公報の段落<0507>に記載された溶剤、及び酢酸イソアミル、ブタン酸ブチル、酪酸ブチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチルなどを挙げることができる。

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。

[0346] 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。

[0347] 有機系現像液の蒸気圧は、20℃に於いて、5kPa以下が好ましく、3

kPa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、ウエハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウエハ面内の寸法均一性が良化する。

[0348] 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。

[0349] 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。

[0350] 有機系現像液は、塩基性化合物を含んでいてもよい。本発明で用いられる有機系現像液が含む塩基性化合物の具体例及び好ましい例としては、酸拡散制御剤(D)として前述した、組成物が含む塩基性化合物におけるものと同様である。

[0351] 現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上

げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

- [0352] 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、レジスト膜及び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。

- [0353] 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、他の溶剤に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

- [0354] 本発明のパターン形成方法においては、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程（有機溶剤現像工程）、及び、アルカリ水溶液を用いて現像を行う工程（アルカリ現像工程）を組み合わせて使用してもよい。これにより、より微細なパターンを形成することができる。

本発明において、有機溶剤現像工程によって露光強度の弱い部分が除去さ

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

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

[0355] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後には、リンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。

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

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

[0356] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、より好ましくは、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、及び炭化水素系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、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。

[0357] 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。

リンス工程で用いられる炭化水素系溶剤としては、炭素数6～30の炭化水素化合物が好ましく、炭素数8～30の炭化水素化合物がより好ましく、炭素数7～30の炭化水素化合物が更に好ましく、炭素数10～30の炭化水素化合物が特に好ましい。中でも、デカン及び／又はウンデカンを含むリンス液を用いることにより、パターン倒れが抑制される。

[0358] 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。

[0359] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に用いるリンス液の蒸気圧は、20℃に於いて0.05kPa以上、5kPa以下が好ましく、0.1kPa以上、5kPa以下が更に好ましく、0.12kPa以上、3kPa以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を0.05kPa以上、5kPa以下にすることにより、ウエハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウエハ面内の寸法均一性が良化する。

[0360] リンス液には、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

リンス工程においては、有機溶剤を含む現像液を用いる現像を行ったウエハを上記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法

は特に限定されないが、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。

[0361] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、本発明のパターン形成方法において使用される各種材料（例えば、レジスト溶剤、現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、トップコート形成用組成物など）は、金属等の不純物を含まないことが好ましい。これら材料に含まれる不純物の含有量としては、1ppm以下が好ましく、10ppb以下がより好ましく、100ppt以下が更に好ましく、10ppt以下が特に好ましく、1ppt以下が最も好ましい。

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

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

フィルター濾過の他、吸着材による不純物の除去を行っても良く、フィルター濾過と吸着材を組み合わせ使用しても良い。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル、ゼオライトなどの無機系吸着材、活性炭などの有機系吸着材を使用することができる。

上記各種材料に含まれる金属等の不純物を低減するためには、製造工程における金属不純物の混入を防止することが必要である。製造装置から金属不純物が十分に除去されたかどうかは、製造装置の洗浄に使用された洗浄液中に含まれる金属成分の含有量を測定することで確認することができる。使用後の洗浄液に含まれる金属成分の含有量は、100ppt（parts per trillion）以下がより好ましく、10ppt以下が更に好ましく、1ppt以下が特に好ましい。

[0362] 本発明の方法により形成されるパターンに対して、パターンの表面荒れを改善する方法を適用しても良い。パターンの表面荒れを改善する方法としては、例えば、国際公開パンフレット2014/002808号に開示された水素を含有するガスのプラズマによってレジストパターンを処理する方法が挙げられる。その他にも、特開2004-235468、US公開特許公報2010/0020297号、特開2009-19969、Proc. of SPIE Vol. 8328 83280N-1 "EUV Resist Curing Technique for LWR Reduction and Etch Selectivity Enhancement" に記載されているような公知の方法を適用してもよい。

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

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

[0363] 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

[0364] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0365] <感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の調製>

表1に示す成分を溶剤に溶解させて、それぞれについてのレジスト溶液を調製し、これを3 μ mのポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過した。これにより、表1に記載の固形分濃度を有する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。

[0366] 以下、表1に評価に使用したレジスト組成物を示す。ここで、溶剤以外の各成分（ただし、樹脂（A）と化合物（B）については、これらの合計）の添加量（質量%）は溶剤を除いた固形分に対する質量%を意味する。樹脂（A）及び化合物（B）の欄における各成分の比率は、樹脂（A）及び化合物（B）の総和を100とした場合の重量比率である。酸発生剤、及び、酸拡散制御剤を2種類使用する例における、括弧内の数値は、当該化合物の組成物の全固形分を基準とした含有量（質量%）を示す。溶剤の欄における数値、メイン溶剤と補助溶剤との質量比を示す。

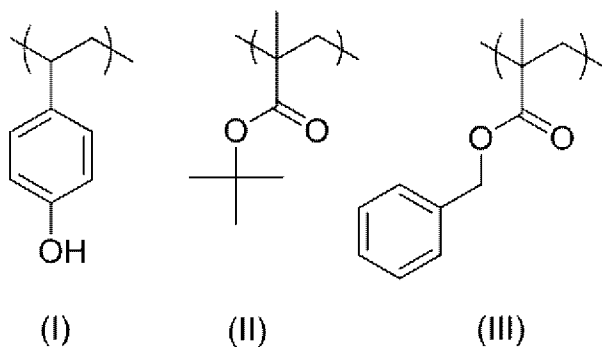
[0367] [表1]

	樹脂(A)		化合物(B)		樹脂(A)+化合物(B)		酸発生剤		錯拉酸制御剤		界面活性剤		溶剤		固形分 含有量%	粘度 mPa・s			
	樹脂	比率	添加樹脂	比率	添加剤	比率	重量%	化合物	重量%	化合物	重量%	化合物	重量%	メイン溶剤			補助溶剤		
実施例1	A-1	75	B-1	25	-	-	97.35	E-1	2.5	F-1	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	30	260
実施例2	A-1	70	B-2	30	-	-	97.35	E-3	2.5	F-1	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	32	271
実施例3	A-1	75	B-3	25	-	-	97.35	E-2	2.5	F-1	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	34	281
実施例4	A-2	60	B-1	40	-	-	97.35	E-1	2.5	F-1	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	35	287
実施例5	A-2	75	B-2	25	-	-	97.35	E-2	2.5	F-1	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	35	287
実施例6	A-2	70	B-3	30	-	-	97.35	E-2	2.5	F-1	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	35	287
実施例7	A-3	70	B-1	30	-	-	97.35	E-1	2.5	F-1	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	34	281
実施例8	A-3	70	B-2	30	-	-	97.35	E-3	2.5	F-1	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	35	287
実施例9	A-3	70	B-3	30	-	-	97.35	E-4	2.5	F-2	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	29	255
実施例10	A-1	80	-	-	0	10	97.35	E-1	2.5	F-3	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	32	290
実施例11	A-2	80	-	-	0	20	97.35	E-3	2.5	F-4	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	EEP	20	40	320
実施例12	A-3	80	-	-	0	20	97.35	E-1	2.5	F-5	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	32	305
実施例13	A-3	70	B-2	30	-	-	97.35	E-1(1.0)/E-3(1.5)	2.5	F-1	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	EL	20	42	324
実施例14	A-3	70	B-3	30	-	-	97.35	E-4	2.5	F-1(0.08)/F-2(0.02)	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	34	281
実施例15	A-3	70	B-3	30	-	-	97.35	E-1(1.0)/E-3(1.5)	2.5	F-1(0.08)/F-2(0.02)	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	32	271
実施例16	A-3	70	B-2	30	-	-	97.4	E-1(1.0)/E-3(1.5)	2.5	F-1	0.1	-	0	PGMEA	80	MAK	20	45	340
実施例17	A-1	90	B-1 /B-2	5/5	-	-	97.35	E-1	2.5	F-1	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	37	295
実施例18	A-1 /A-2	25/25	B-1	50	-	-	97.35	E-1	2.5	F-1	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	35	270
実施例19	A-1	90	-	-	0-1	10	97.35	E-1	2.5	F-1	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	33	295
実施例20	A-2	90	-	-	0-2	10	97.35	E-4	2.5	F-1(0.08)/F-2(0.02)	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	35	300
実施例21	A-3	90	-	-	0-3	10	97.35	E-3	2.5	F-1	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	33	285
実施例22	A-1	90	-	-	0-4	10	97.35	E-4	2.5	F-3	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	39	290
実施例23	A-2	90	-	-	0-5	10	97.35	E-2	2.5	F-5	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	34	294
実施例24	A-3	90	-	-	0-6	10	97.35	E-2	2.5	F-2	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	36	286
比較例1	A-1	100	-	-	-	-	97.35	E-1	2.5	F-2	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	32	300
比較例2	B-1	100	-	-	-	-	97.35	E-2	2.5	F-2	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	32	180
比較例3	B-2	100	-	-	-	-	97.35	E-2	2.5	F-3	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	33	190
比較例4	B-3	100	-	-	-	-	97.35	E-3	2.5	F-4	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	34	185
比較例5	D-1	100	-	-	-	-	97.35	E-5	2.5	F-1	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	35	100
比較例6	D-1	80	D-2	20	-	-	97.35	E-5	2.5	F-2	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	33	140
比較例7	D-3	100	-	-	-	-	97.35	E-4	2.5	F-1	0.1	W-1	0.05	PGMEA	80	PGME	20	33	110

[0368] 上記表1における成分及び略号は、次のとおりである。

[0369] 樹脂の構造は下記の通りである。

[0370] [化62]



A-1, A-2, A-3, B-1, B-2, B-3

[0371] 以下、上記した樹脂の組成比（モル比）、重量平均分子量（ M_w ）、分散度（ M_w/M_n ）を、表2に示す。ここで、繰り返し単位のモル比は、繰り返し単位の左から順に対応する。

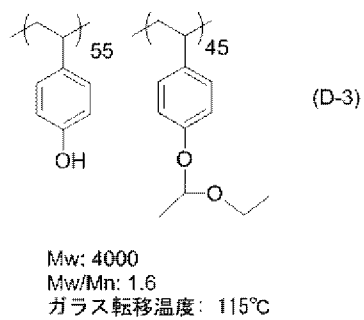
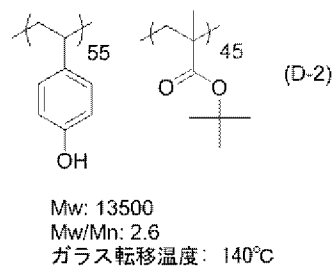
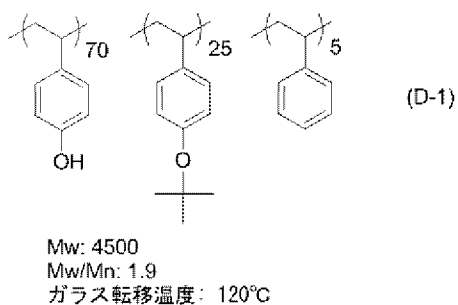
[0372] [表2]

樹脂	(I)	(II)	(III)	M_w	M_w/M_n	ガラス転移温度(°C)
A-1	65	25	10	21000	1.50	170
A-2	60	30	10	23000	1.52	175
A-3	65	23	12	20000	1.54	168
B-1	50	25	25	16000	1.52	140
B-2	45	25	30	14000	1.51	130
B-3	50	15	35	15000	1.50	135

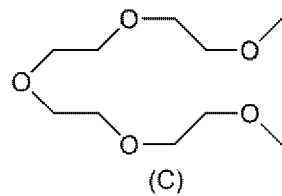
[0373] 以下の樹脂の各繰り返し単位の組成比はモル比で示した。

[0374]

[化63]



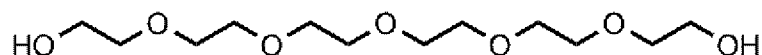
[0375] [化64]



分子量: 1000, ガラス転移温度: -10°C, ClogP: -0.5, 沸点: 268°C

[0376]

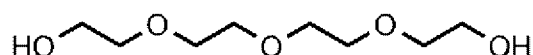
[化65]



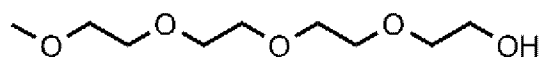
(C-1) 分子量：282，ガラス転移温度：-5℃，ClogP：-1.9，沸点：498℃



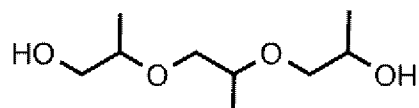
(C-2) 分子量：238，ガラス転移温度：-1℃，ClogP：-1.7，沸点：430℃



(C-3) 分子量：194，ガラス転移温度：-2℃，ClogP：-1.3，沸点：361℃



(C-4) 分子量：208，ガラス転移温度：-10℃，ClogP：-0.9，沸点：314℃



(C-5) 分子量：193，ガラス転移温度：-10℃，ClogP：-0.5，沸点：360℃



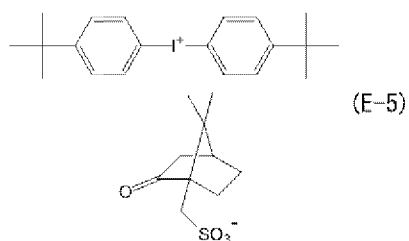
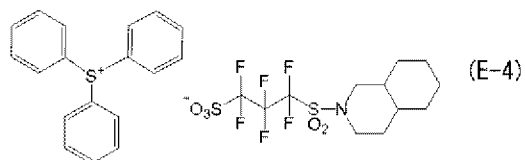
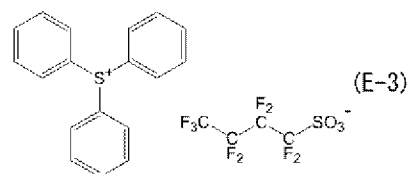
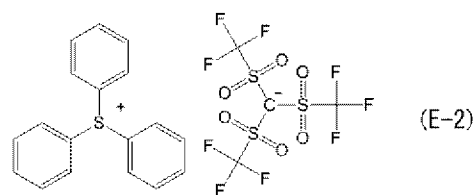
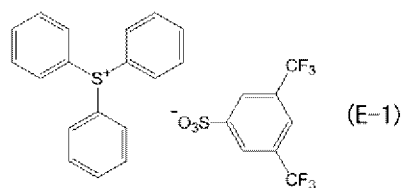
(C-6) 分子量：164，ガラス転移温度：-10℃，ClogP：-0.7，沸点：246℃

[0377] 上記樹脂A-1～A-3、B-1～B-3、D-1～D-3、化合物C、及び、化合物C-1～C-6のガラス転移温度は、ティー・エイ・インストルメント社製熱分析装置DSC Q1000により測定した。

[0378] 酸発生剤の構造は下記のとおりである。

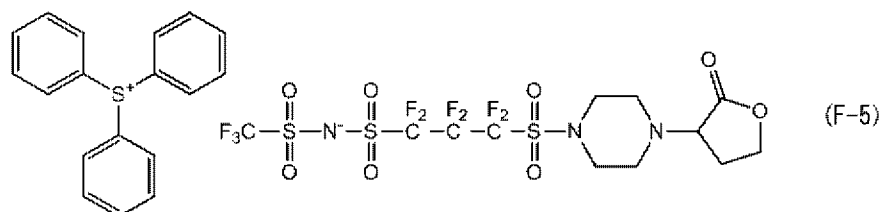
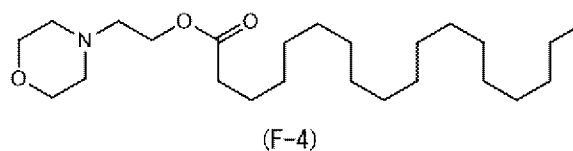
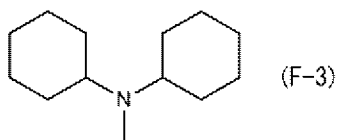
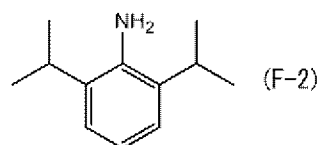
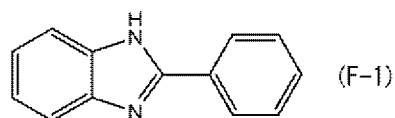
[0379]

[化66]



[0380] 酸拡散制御剤の構造は下記のとおりである。

[0381] [化67]



[0382] 添加剤の構造は下記のとおりである。

AS5500/850C波長248nm)を用いて、 $NA=0.68$ 、 $\sigma=0.60$ の露光条件でパターン露光した。照射後に130℃、60秒ベークし、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)水溶液を用いて60秒間浸漬した後、30秒間、純水でリンスして乾燥し、スペース幅が10 μ m、ピッチ幅が100 μ m、レジスト膜部の厚さが7.5 μ mの孤立スペースパターンを形成した。

上記において形成した孤立スペースパターンを有するチップを複数用意し、各チップに対して、100℃～200℃の範囲で5℃刻みに各々60秒間加熱処理した後、各チップを切断した。チップの切断面における、レジスト膜部とスペース部の界面を走査型電子顕微鏡(SEM)(株式会社日立ハイテクノロジーズ製938011)にて観察し、レジスト膜部の厚さ(スペース部の深さに相当)を100%とした場合に、レジスト膜部の表面(すなわち上面)から深さ20%の高さにおけるスペース部のスペース幅が、レジスト膜部の表面から深さ50%の高さにおけるスペース部のスペース幅に対して1.2倍以上となる状態までレジスト膜部の形状が変化した温度の最小値を軟化点(℃)とした。

結果を表3に示す。

[0387] <パターン形成及び評価>

東京エレクトロン製スピンコーターACT-8を利用して、ヘキサメチルジシラザン処理を施したSi基板(Advanced Materials Technology社製)上に、反射防止層を設けることなく、上記で調製したレジスト組成物を基板が静止した状態で滴下した。滴下した後、基板を回転し、その回転数を、3秒間500rpmで維持し、その後2秒間100rpmで維持し、さらに3秒間500rpmで維持し、再び2秒間100rpmで維持した後、膜厚設定回転数(1200rpm)に上げて60秒間維持した。その後、ホットプレート上で130℃で60秒間加熱乾燥を行い、膜厚7.5 μ mのポジ型レジスト膜を形成した。このレジスト膜に対し、縮小投影露光及び現像後に形成されるパターンのスペース幅が3 μ m、ピ

ッチ幅が $3.3\text{ }\mu\text{m}$ となるような、ラインアンドスペースパターンを有するマスクを介して、KrFエキシマレーザースキャナー（ASML製、PAS5500/850C波長 248 nm ）を用いて、 $\text{NA}=0.68$ 、 $\sigma=0.60$ の露光条件でパターン露光した。照射後に 130°C 、60秒ベークし、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液を用いて60秒間浸漬した後、30秒間、純水でリンスして乾燥して、スペース幅が $3\text{ }\mu\text{m}$ 、ピッチ幅が $3.3\text{ }\mu\text{m}$ の孤立スペースパターンを形成した。

上記パターン露光は、縮小投影露光後のスペース幅が $3\text{ }\mu\text{m}$ 、ピッチ幅が $3.3\text{ }\mu\text{m}$ となるような、ラインアンドスペースパターンを有するマスクを介する露光であり、露光量は、スペース幅が $3\text{ }\mu\text{m}$ 、ピッチ幅が $3.3\text{ }\mu\text{m}$ の孤立スペースパターンを形成する最適露光量（感度）（ mJ/cm^2 ）とした。上記感度の決定において、パターンのスペース幅の測定は走査型電子顕微鏡（SEM）（株式会社日立ハイテクノロジーズ製9380II）を用いた。

[0388] [解像性の評価方法]

上記パターン形成において使用したマスクを介して露光し、露光量を変化させた時に形成される孤立スペースパターンにおけるスペース幅の最小線幅を解像性とし、最小線幅が小さいほど、解像性が高いと判断した。スペース幅の測定は走査型電子顕微鏡（SEM）（株式会社日立ハイテクノロジーズ製9380II）を用いた。

[0389] [露光ラチチュードの評価方法]

上記感度において形成した孤立スペースパターンを有するウエハにおいて、スペース幅が10%変化する露光量を最適露光量で割った値（百分率）を露光ラチチュードとした。値が大きいほど露光量変化による性能変化が小さく、露光ラチチュードが良好である。

[0390] [レジスト側壁ラフネスの評価方法]

上記感度において形成した孤立スペースパターンを加工マスクとして、Si基板（8インチシリコンウエハ）をドライエッチング処理した。まず、フ

ッ素系ガスを使用したエッチングを行い、Si基板を加工した。ここで、1インチは25.4mmに相当する。エッチング条件としては、 $Ar : C_4F_6 : O_2$ を流量比にて25 : 1 : 2にて混合したガスを使用し、処理圧力4Pa、ソースパワー500W、ウェーハバイアス700W、アンテナバイアス600W、加工時間60秒の条件を適用した。続いて、酸素ガスを使用したエッチングを行い、レジストマスクパターンを加工した。エッチング条件としては、 $CF_4 : O_2$ を流量比にて1 : 24にて混合したガスを使用し、処理圧力0.5Pa、ソースパワー700W、アンテナバイアス100W、加工時間60秒の条件を適用した。

上記ドライエッチング処理を行った後に、ウェーハを切断し、レジストの側壁ラフネスを走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察し、ラフネスが殆ど見られないものをA、ラフネスがやや見られるものをB、ラフネスが大きいものをCで分類した。なお、ドライエッチング装置は株式会社日立ハイテクノロジーズ製 U-621を用いた。

[0391] [クラック性能の評価方法]

上記孤立スペースパターンを有するウェーハを、SEM（KLA-Tencor社製eCD2）内のチャンバーにて0.002Pa圧力下において、60秒間真空処理を行った。真空引き後のウェーハを光学顕微鏡（オリンパス株式会社製MX61L）により観察し、ウェーハ表面のひび割れ（クラック）を観察した。ひび割れが50個以上の多数の場合D、ひび割れが5個〜49個の場合C、ひび割れが1〜4個の場合B、ひび割れ0個の場合をAとして評価した。

[0392] 以上の各評価の結果を表3に示す。

[0393]

[表3]

	評価項目1 孤立スペースパターン の軟化点(°C)	評価項目2 解像性(nm)	評価項目3 露光ラチチュード(%)	評価項目4 側壁ラフネス	評価項目5 クラック性能
実施例1	150	2600	19.0	B	C
実施例2	145	2550	18.5	A	C
実施例3	150	2500	18.3	B	C
実施例4	140	2600	18.0	A	C
実施例5	155	2500	18.9	B	C
実施例6	150	2550	18.5	A	C
実施例7	145	2500	18.3	A	C
実施例8	150	2500	18.2	A	C
実施例9	155	2550	18.6	A	C
実施例10	150	2500	18.5	B	B
実施例11	145	2450	18.0	A	B
実施例12	145	2500	18.2	A	B
実施例13	150	2450	17.9	B	C
実施例14	145	2500	18.0	A	C
実施例15	140	2500	18.5	B	C
実施例16	155	2400	18.3	A	C
実施例17	168	2650	19.5	B	B
実施例18	132	2400	17.5	A	B
実施例19	150	2500	18.5	B	A
実施例20	150	2450	18.0	B	A
実施例21	145	2500	17.5	B	A
実施例22	155	2550	18.2	B	A
実施例23	140	2600	17.6	B	A
実施例24	150	2550	16.5	B	A
比較例1	180	2150	22.5	C	D
比較例2	125	2750	14.2	B	D
比較例3	120	2800	13.8	B	D
比較例4	120	2850	13.5	B	D
比較例5	120	2800	13.0	B	D
比較例6	115	2850	12.5	B	D
比較例7	115	2900	14.5	B	D

[0394] 以上の結果より、孤立スペースパターンの軟化点が170℃超過の比較例1は、パターンの側壁におけるラフネスが抑制されず、孤立スペースパターンの軟化点が130℃未満の比較例2～7は解像性及び露光ラチチュードの何れにも劣ることがわかった。

一方、本発明の要件を満たす実施例1～18は、何れも、優れた解像性と、優れた露光ラチチュードとを高次元で両立するとともに、エッチング時に発生し得るレジストパターンの側壁におけるラフネスを抑制できることが分

かった。

また、化合物（B）として、上述した一般式（a）で表される基を有するポリエーテル系化合物を使用した実施例 19～24 は、クラック性能により優れることが分かった。

産業上の利用可能性

[0395] 本発明によれば、厚膜の（例えば $1\ \mu\text{m}$ 以上の厚さを有する）レジスト膜からパターンを形成する場合において、優れた解像性と、優れた露光ラチチュードとを高次元で両立するとともに、エッチング時に発生し得るレジストパターンの側壁におけるラフネスを抑制可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、感活性光線性又は感放射線性膜、及び、パターン形成方法、並びに、これらを用いた電子デバイスの製造方法を提供できる。

[0396] 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、2015年12月25日出願の日本特許出願（特願2015-255192）、及び2016年9月14日出願の日本特許出願（特願2016-179803）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] ガラス転移温度が155℃以上の樹脂（A）、
 ガラス転移温度が150℃以下の化合物（B）、及び
 溶剤（C）を含有する、
 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、
 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の固形分含有量が20質量%以上であり、
 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって形成されるレジストパターンの軟化点が130℃以上170℃以下である、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記化合物（B）が樹脂である、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記化合物（B）としての樹脂の重量平均分子量が1000～18000である、請求項2に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記樹脂（B）がヒドロキシスチレンに由来する繰り返し単位を有する、請求項2又は3に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項5] 化合物（B）がポリエーテル系化合物である、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記ポリエーテル系化合物の分子量が100～5000である、請求項5に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の粘度が100～500 mPa・sである、請求項1～6のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項8] 前記樹脂（A）のガラス転移温度が170℃以上である、請求項1～7のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

- [請求項9] 前記樹脂（A）の重量平均分子量が18000以上である、請求項1～8のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項10] 前記樹脂（A）がヒドロキシスチレンに由来する繰り返し単位を有する、請求項1～9のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物より形成された感活性光線性又は感放射線性膜。
- [請求項12] （i）請求項1～10のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって基板上に膜厚が1 μ m以上の感活性光線性又は感放射線性膜を形成する工程、
（ii）前記感活性光線性又は感放射線性膜に活性光線又は放射線を照射する工程、及び、
（iii）前記活性光線又は放射線が照射された感活性光線性又は感放射線性膜を、現像液を用いて現像する工程、を有するパターン形成方法。
- [請求項13] 請求項12に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/084672

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/039(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/039, G03F7/004

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2009-063824 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 26 March 2009 (26.03.2009), claims; paragraphs [0102], [0116] to [0130]; examples 6, 16; paragraph [0134] (Family: none)	1-4, 8-13 7 5-6
X Y A	JP 2015-232607 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 December 2015 (24.12.2015), claims; paragraphs [0125] to [0126], [0129] to [0135], [0141] to [0142]; examples 13 to 18 & US 2015/0355543 A1 claims; examples 13 to 18 & EP 2955576 A1 & KR 10-2015-0141159 A & CN 105301905 A & TW 201612645 A	1-3, 10-13 7 4-6, 8-9

☒ 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

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 February 2017 (03.02.17)

Date of mailing of the international search report
14 February 2017 (14.02.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/084672

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 9-222724 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 26 August 1997 (26.08.1997), claims; paragraphs [0098], [0101] to [0111]; examples 5 to 6 (Family: none)	1-2, 5-6, 10-13 7 3-4, 8-9
X Y A	JP 2014-013381 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 23 January 2014 (23.01.2014), claims; paragraphs [0089], [0099], [0103] to [0111]; examples 1 to 7, 9 to 11 & US 2013/0330669 A1 claims; examples 1 to 7, 9 to 11 & KR 10-2013-0138129 A & CN 103488048 A & TW 201411278 A	1, 9-13 7 2-6, 8
Y	JP 2015-057638 A (JSR Corp.), 26 March 2015 (26.03.2015), claims & US 2015/0048051 A1 claims & KR 10-2015-0020083 A & TW 201513170 A	7
A	JP 2004-309777 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 04 November 2004 (04.11.2004), claims (Family: none)	1-13
A	JP 2001-281863 A (JSR Corp.), 10 October 2001 (10.10.2001), claims (Family: none)	1-13
A	JP 2006-330367 A (JSR Corp.), 07 December 2006 (07.12.2006), claims (Family: none)	1-13
A	JP 2015-127797 A (Fujifilm Corp.), 09 July 2015 (09.07.2015), claims & US 2016/0223905 A1 claims & WO 2015/080048 A1 & TW 201520688 A & CN 105637417 A & KR 10-2016-0058922 A	1-13
A	JP 2002-196496 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 12 July 2002 (12.07.2002), claims (Family: none)	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/084672

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-004092 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 06 January 2005 (06.01.2005), claims & US 2005/0042541 A1 claims & CN 1573552 A & TW I301561 B & KR 10-2004-0107413 A	1-13

Resin (A) according to the present invention includes any resins specified by glass transition temperature alone. However, only "a resin which is degraded by the action of an acid and shows a change in solubility in a developing solution" described in the description is exclusively disclosed under the provision of Article 5 of the PCT.

Taking the function mechanism of the present invention mentioned in [0013] of the description into consideration, it cannot be recognized that the aforesaid resin (A) can be expanded or generalized to resins other than "a resin which is degraded by the action of an acid and shows a change in solubility in a developing solution".

The actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition according to the present invention does not comprises, as an essential component, a compound generating an acid upon irradiation with actinic rays or radiation (hereinafter referred to as an acid generating agent).

Taking the statement in [0013] of the description into consideration, however, the technical meaning of specifying the glass transition temperature of resin (A) in such an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition containing no acid generating agent cannot be understood. Therefore, the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition containing no acid generating agent is not supported under the provision of Article 6 of the PCT.

Compound (B) according to the present invention includes any compounds specified by glass transition temperature alone. However, only "resins" and "polyether compounds" described in the description are exclusively disclosed under the provision of Article 5 of the PCT.

Among the compounds contained in the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin compositions, there are compounds having chemical structures or functions completely different therefrom (for example, the acid generating agents, acid diffusion inhibitors, surfactants, solvents, etc. employed in Examples).

Therefore, it cannot be recognized that the aforesaid compound (B) can be expanded or generalized, merely by specifying glass transition temperature, to such compounds having different chemical structures or different functions from the "resins" and "polyether compounds".

It appears that softening point of a resist pattern varies depending on formation method (for example, the polarity of resin (A) in a resist pattern developed with an alkali developer differs from the polarity thereof in a resist pattern developed with an organic solvent). Thus, the meaning of "the softening point of a resist pattern formed" appearing in claim 1 is unclear.

Therefore, the range of the invention of claim 1 and claims 2-13 dependent on claim 1 is unclear.

The search was made exclusively on actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin compositions that are supported by the description, i.e., actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin compositions containing resin (A), said resin (A) having a glass transition temperature of 155°C or higher, being degraded by the action of an acid and showing a change in solubility in a developing solution, a resin or polyether compound (B) having a glass transition temperature of 150°C or lower, a compound generating an acid upon irradiation with actinic rays or radiation, and solvent (C).

With regard to "the softening point of a resist pattern formed", the search was made on the assumption that softening points were evaluated in accordance with the method specifically described in [0386] of the description.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/039, G03F7/004

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2009-063824 A（東京応化工業株式会社）2009.03.26, [特許請求の範囲], [0102], [0116] - [0130] 実施例6, 16, [0134]（ファミリーなし）	1-4, 8-13 7 5-6
X Y A	JP 2015-232607 A（信越化学工業株式会社）2015.12.24, [特許請求の範囲], [0125] - [0126], [0129] - [0135], [0141] - [0142] 実施例13-18 & US 2015/0355543 A1, Claims, EXAMPLES 13-18 & EP 2955576 A1 & KR 10-2015-0141159 A & CN 105301905 A & TW 201612645 A	1-3, 10-13 7 4-6, 8-9

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

03.02.2017

国際調査報告の発送日

14.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

倉持 俊輔

2H

3209

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 9-222724 A (日本合成ゴム株式会社) 1997. 08. 26, [特許請求の範囲], [0098], [0101] - [0111] 実施例5-6 (ファミリーなし)	1-2, 5-6, 10-13 7 3-4, 8-9
X Y A	JP 2014-013381 A (住友化学株式会社) 2014. 01. 23, [特許請求の範囲], [0089], [0099], [0103] - [0111] 実施例1-7, 9-11 & US 2013/0330669 A1, Claims, EXAMPLES 1-7, 9-11 & KR 10-2013-0138129 A & CN 103488048 A & TW 201411278 A	1, 9-13 7 2-6, 8
Y	JP 2015-057638 A (J S R株式会社) 2015. 03. 26, [特許請求の範囲] & US 2015/0048051 A1, Claims & KR 10-2015-0020083 A & TW 201513170 A	7
A	JP 2004-309777 A (東京応化工業株式会社) 2004. 11. 04, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2001-281863 A (ジェイエスアール株式会社) 2001. 10. 10, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2006-330367 A (J S R株式会社) 2006. 12. 07, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2015-127797 A (富士フイルム株式会社) 2015. 07. 09, [特許請求の範囲] & US 2016/0223905 A1, Claims & WO 2015/080048 A1 & TW 201520688 A & CN 105637417 A & KR 10-2016-0058922 A	1-13
A	JP 2002-196496 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 07. 12, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2005-004092 A (東京応化工業株式会社) 2005. 01. 06, [特許請求の範囲] & US 2005/0042541 A1, Claims & CN 1573552 A & TW I301561 B & KR 10-2004-0107413 A	1-13

本願発明の樹脂（Ａ）は、ガラス転移温度のみによって特定されるあらゆる樹脂を包含するものであるが、PCT第５条の意味において開示されているのは、明細書に記載された、「酸の作用によって分解し、現像液に対する溶解性が変化する樹脂」のみである。

そして、明細書〔００１３〕に記載された本願発明の作用機構に照らして、「酸の作用によって分解し、現像液に対する溶解性が変化する樹脂」以外の樹脂まで一般化ないし拡張できるとは認められない。

また、本願発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、酸発生剤という。）を必須成分としていない。

しかしながら、明細書〔００１３〕の記載に照らして、酸発生剤を含まない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）のガラス転移温度を特定することの技術的意味を理解することができないから、酸発生剤を含まない感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、PCT第６条の意味で裏付けられていない。

本願発明の化合物（Ｂ）は、ガラス転移温度のみによって特定されるあらゆる化合物を包含するものであるが、PCT第５条の意味において開示されているのは、明細書に記載された、「樹脂」及び「ポリエーテル系化合物」のみである。

そして、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が含む化合物には、これらとは全く異なる化学構造ないし機能（例えば、実施例における酸発生剤、酸拡散制御剤、界面活性剤及び溶剤等）が存在する。

したがって、「樹脂」及び「ポリエーテル系化合物」とは異なる化学構造ないし機能を有する化合物までガラス転移温度のみによる特定により一般化ないし拡張できるとは認められない。

レジストパターンの形成方法が異なれば軟化点も異なる（例えば、アルカリ現像したレジストパターンと有機溶剤現像したレジストパターンとでは、レジストパターン中の樹脂（Ａ）の極性が異なっている。）ことが考えられるため、請求項１に記載の「形成されるレジストパターンの軟化点」の意味内容が不明瞭である。

したがって、請求項１及びこれに従属する請求項２－１３に係る発明の範囲は不明確である。

なお、調査は、明細書に裏付けられた、ガラス転移温度が１５５℃以上の酸の作用によって分解し、現像液に対する溶解性が変化する樹脂（Ａ）、ガラス転移温度が１５０℃以下の樹脂又はポリエーテル系化合物（Ｂ）、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び溶剤（Ｃ）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に限定して行った。

「形成されるレジストパターンの軟化点」は、明細書〔０３８６〕に記載された具体的な軟化点の評価方法に基づいたものと解して、調査を行った。