

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年5月30日(30.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/080835 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/40 (2006.01) **G03F 7/039** (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) **G03F 7/32** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080837
- (22) 国際出願日: 2013年11月14日(14.11.2013)
- (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 2012-257845 2012年11月26日(26.11.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩戸 薫(IWATO Kaoru); 〒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). 武田 隆信(TAKEDA Takanobu); 〒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). 滝沢 裕雄(TAKIZAWA Hiroo); 〒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).

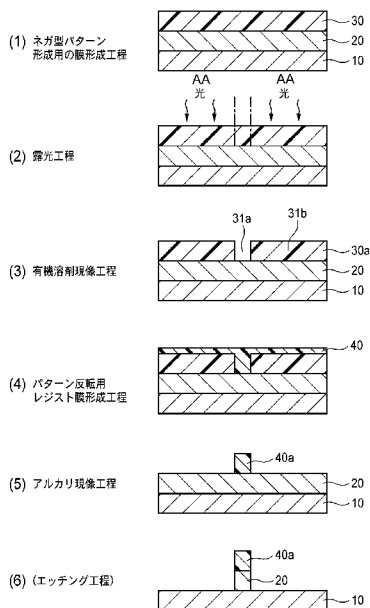
- (74) 代理人: 高松 猛, 外(TAKAMATSU Takeshi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング9階 航栄特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: PATTERN-FORMING METHOD, RESIST PATTERN FORMED USING SAME, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE USING SAME AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: パターン形成方法、それにより形成されたレジストパターン、並びに、これらを用いる電子デバイスの製造方法、及び電子デバイス

FIG. 1



- (1) A STEP OF FORMING A FILM FOR FORMING A NEGATIVE PATTERN
(2) AN EXPOSURE STEP
(3) AN ORGANIC SOLVENT DEVELOPMENT STEP
(4) A STEP OF FORMING A RESIST FILM FOR REVERSING THE PATTERN
(5) ALKALINE DEVELOPMENT STEP
(6) (ETCHING STEP)
AA LIGHT

(57) Abstract: The present invention provides a pattern-forming method, a resist pattern formed using same, a method for manufacturing an electronic device using same, and an electronic device. The pattern-forming method is capable of forming a fine pattern that is difficult to form with a method for forming a positive pattern of the prior art, and is capable of solving the dilemma between line thinning and the development of etching resistance by using a resist film for reversing a specific pattern, the pattern-forming method being capable of forming a fine pattern capable of sufficiently withstanding etching. The pattern-forming method includes the following steps (1) to (5): (1) a step of forming a film using an active ray-sensitive or radioactive ray-sensitive resin composition containing a resin (A) that increases in polarity due to the action of an acid and thus decreases in solubility in a developing solution containing an organic solvent, (2) a step of exposing the film, (3) a step of forming a negative pattern having a space section obtained by removing a part of the exposed film by developing the film using the developing solution containing the organic solvent and a residual film section that is not removed by the development, (4) a step of forming a resist film for pattern reverse on the negative pattern so as to fill the space section on the negative pattern, and (5) a step of converting the negative pattern to a positive pattern by removing the residual film section on the negative pattern using an alkaline etching solution.

(57) 要約:

[続葉有]



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))

従来のポジ型のパターン形成方法では形成が困難な微細な孤立ラインパターン、微細なドットパターン等の微細なパターンを形成することができ、特定のパターン反転用レジスト膜を用いることにより、細線化とエッチング耐性の発現とのジレンマを解消し得、パターンが微細であっても、エッチングに十分に耐え得るパターンを形成することができるパターン形成方法、それにより形成されたレジストパターン、並びにこれらを用いる電子デバイスの製造方法及び電子デバイスを提供する。 下記工程 (1) ~ (5) を有するパターン形成方法。(1) 酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂 (A) を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって膜を形成する工程、(2) 該膜を露光する工程、(3) 該露光された膜を有機溶剤を含む現像液を用いて現像することにより該膜の一部が除去されてなる空間部と、該現像により除去されない残膜部とを有するネガ型のパターンを形成する工程、(4) 該ネガ型のパターン上に、該ネガ型のパターンにおける該空間部に埋設するようにパターン反転用レジスト膜を形成する工程、及び(5) アルカリ性ウェットエッチング液を用いて該ネガ型のパターンにおける該残膜部を除去することにより該ネガ型のパターンからポジ型のパターンに反転させる工程

明 細 書

発明の名称：

パターン形成方法、それにより形成されたレジストパターン、並びに、これらを用いる電子デバイスの製造方法、及び電子デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、パターン形成方法、それにより形成されたレジストパターン、並びにこれらを用いる電子デバイスの製造方法及び電子デバイスに関する。より詳細には、本発明は、超L S I及び高容量マイクロチップの製造プロセス、ナノインプリント用モールド作成プロセス並びに高密度情報記録媒体の製造プロセス等に適用可能な超マイクロリソグラフィプロセス、並びにその他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるパターン形成方法、それにより形成されたレジストパターン、並びにこれらを用いる電子デバイスの製造方法及び電子デバイスに関する。

背景技術

[0002] K r Fエキシマレーザー（248nm）用レジスト以降、光吸収による感度低下を補うためにレジストの画像形成方法として化学増幅という画像形成方法が用いられている。ポジ型の化学増幅の画像形成方法を例に挙げ説明すると、露光で露光部の酸発生剤が分解し酸を生成させ、露光後のベーク（P E B : P o s t E x p o s u r e B a k e）でその発生酸を反応触媒として利用してアルカリ不溶の基をアルカリ可溶基に変化させ、アルカリ現像により露光部を除去する画像形成方法である。この化学増幅機構を用いたポジ型の画像形成方法は、現在、主流となっている。

[0003] しかしながら、以上のようなポジ型の画像形成方法では、孤立のスペースや微細なホールパターンを形成した場合には、パターンの形状が劣化しやすい。

このような問題を解決する観点などから、まず露光と現像によってポジ型パターンを形成し、その後該ポジ型パターンをアルカリ可溶にした後、その

上に反転用膜を塗布し、アルカリエッチングによって前記ポジ型パターンを溶解させてネガ型パターンに反転させることでネガ型のレジストパターンを形成する方法が知られているが（特許文献 1、2 参照）、反転用膜の塗布前に、ポジ型のパターンをアルカリ可溶に変換することが要求されるなど工程が煩雑であるという問題があった。

一方、近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長も短波長化の傾向が見られ、現在では、電子線や X 線、あるいは E U V 光を用いたリソグラフィーも開発が進んでいる。

これら電子線や X 線、あるいは E U V 光リソグラフィーは、次世代若しくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、超微細パターンの形成方法の開発が行われ、更なる細線化が追求されている。

このような細線化の観点から、有機溶剤を含んだ現像液（有機系現像液）を用いたパターン形成方法も開発されつつある（例えば、特許文献 3 参照）。この方法によると、高精度な微細パターンを安定的に形成することが可能になるとされている。

しかしながら、上述のように細線化を追求すればするほど、パターン倒れが生じ易くなり、そのようなパターン倒れを防ぐ観点からレジスト膜の薄膜化が要求される。

しかしながら、細線化を追求する結果としてレジスト膜の薄膜化が進行するほど、レジスト膜のエッチング耐性がなくなりレジスト膜としての機能を果せなくなってくるというジレンマが生じ得る。

[0004] 以上のように、細線化と、レジスト膜の機能としてのエッチング耐性とはトレードオフの関係にあり、これを如何にして同時に満足させるかが重要である。

[0005] また、ポジ型の画像形成方法では、孤立のラインやドットパターンは良好に形成できると言われているものの、線幅 25～30 nm 程度の微細な孤立ラインパターンの形成、微細なドット径（例えば、25～30 nm 程度）を

有するドットパターンの形成は困難であるのが現状である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特許第4 8 2 6 8 4 6 号公報

特許文献2：日本国特開2 0 0 9－3 0 1 0 0 7 号公報

特許文献3：日本国特開2 0 1 0－2 1 7 8 8 4 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、従来のポジ型のパターン形成方法では形成が困難な微細な孤立ラインパターン、微細なドットパターン等の微細なパターンを形成することができ、特定のパターン反転用レジスト膜を用いることにより、細線化とエッチング耐性の発現とのジレンマを解消し得、パターンが微細であっても、ラインウィズスラフネス（LWR）等のラフネス性能よく、エッチングに十分に耐え得るパターンを形成することができるパターン形成方法、それにより形成されたレジストパターン、並びにこれらを用いる電子デバイスの製造方法及び電子デバイスを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] すなわち本発明は以下の通りである。

[1]

下記工程（1）～（5）を有するパターン形成方法。

（1）酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂（A）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって膜を形成する工程、

（2）該膜を露光する工程、

（3）該露光された膜を有機溶剤を含む現像液を用いて現像することにより該膜の一部が除去されてなる空間部と、該現像により除去されない残膜部とを有するネガ型のパターンを形成する工程、

(4) 該ネガ型のパターン上に、該ネガ型のパターンにおける該空間部に埋設するようにパターン反転用レジスト膜を形成する工程、及び

(5) アルカリ性ウェットエッチング液を用いて該ネガ型のパターンにおける該残膜部を除去することにより該ネガ型のパターンからポジ型のパターンに反転させる工程

〔2〕

樹脂(A)が、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する繰り返し単位を有する樹脂である、〔1〕に記載のパターン形成方法。

〔3〕

工程(4)において、パターン反転用レジスト膜が、シロキサン結合を有する有機珪素化合物を含有する組成物により形成される、〔1〕又は〔2〕に記載のパターン形成方法。

〔4〕

前記露光がX線、電子線又はEUVを用いて行われる、〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

〔5〕

〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載のパターン形成方法により形成されたレジストパターン。

〔6〕

〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

〔7〕

〔6〕に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、従来のポジ型のパターン形成方法では形成が困難な微細な孤立ラインパターン、微細なドットパターン等の微細なパターンを形成することができ、特定のパターン反転用レジスト膜を用いることにより、細線化とエッチング耐性の発現とのジレンマを解消し得、パターンがどんなに微

細であっても、LWR等のラフネス性能よく、エッチングに十分に耐え得るパターンを形成することができるパターン形成方法、それにより形成されたレジストパターン、並びにこれらを用いる電子デバイスの製造方法及び電子デバイスを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明のパターン形成方法を説明する概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

なお、本明細書に於ける基（原子団）の表記において、置換又は無置換を明示していない表記は、置換基を有していないものと置換基を有しているものの双方が含まれることとする。例えば、置換又は無置換を明示していない「アルキル基」は、置換基を有していないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有しているアルキル基（置換アルキル基）をも包含することとする。

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（EUV）線、X線又は電子線（EB）を意味している。また、本発明において「光」とは、活性光線又は放射線を意味している。

[0012] また、本発明における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線及びEUV光等による露光のみならず、電子線及びイオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

[0013] 本発明のパターン形成方法は、下記工程（１）～（５）を有する。

（１）下記酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂（A）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって膜を形成する工程、

（２）該膜を露光する工程、

（３）該露光された膜を有機溶剤を含む現像液を用いて現像することにより該膜の一部が除去されてなる空間部と、該現像により除去されない残膜部と

を有するネガ型のパターンを形成する工程、

(4) 該ネガ型のパターン上に、該ネガ型のパターンにおける該空間部に埋設するようにパターン反転用レジスト膜を形成する工程、及び

(5) アルカリ性ウェットエッチング液を用いて該ネガ型のパターンにおける該残膜部を除去することにより該ネガ型のパターンからポジ型のパターンに反転させる工程

[0014] 本発明のパターン形成方法は、図1(1)に示すように、基板10の被加工層20上にネガ型のパターン形成用の膜30を形成する。次に、図1(2)に示すように露光を行う。図1(3)に示すように有機溶剤現像により該膜30の一部が除去されてなる空間部31aと、該現像により除去されない残膜部31bとを有するネガ型のパターン30aを形成する。図1(4)に示すように、ネガ型のパターン30a上に、該ネガ型のパターン30aにおける該空間部31aに埋設するようにパターン反転用レジスト膜40を形成する。図1(5)に示すように、アルカリ性ウェットエッチング液を用いて該ネガ型のパターン30aにおける該残膜部31bを除去することにより該ネガ型のパターン30aからポジ型のレジストパターン40aに反転させる。

その後、図1(6)に示すように、ポジ型のレジストパターン40aに従って、被加工層20をエッチングすることができる。

従来のポジ型のパターン形成方法では細線化とエッチング耐性の発現とのジレンマにより微細な孤立ラインパターン、微細なドットパターン等の微細なパターンを形成することが困難であったが、本発明のパターン形成方法によれば、特定のパターン反転用レジスト膜を用いることにより、細線化とエッチング耐性の発現とのジレンマを解消し得、パターンが微細であっても、LWR等のラフネス性能よく、エッチングに十分に耐え得るパターンを形成することができる。

また、従来の有機溶剤現像によるネガ型のパターン形成方法では、微細な孤立スペースパターン、微細なホールパターン等は良好に形成し得るものの

、微細な孤立ラインパターン、微細なドットパターン等の形成は困難であったが、本発明のパターン形成方法によれば、特定のパターン反転用レジスト膜を用いてパターンを反転することにより、微細な孤立ラインパターン、微細なドットパターン等を形成することができる。

[0015] (1) ネガ型のパターン形成用の製膜工程

本発明のパターン形成方法は、工程(1)において、後記で詳述する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によってネガ型のパターン形成用の膜を形成する。

より具体的には、ネガ型のパターン形成用の膜の形成は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の後述する各成分を溶剤に溶解し、必要に応じてフィルター濾過した後、支持体(基板)に塗布して行うことができる。

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

膜厚には特に制限はないが、好ましくは10～500nmの範囲に、より好ましくは10～200nmの範囲に、更により好ましくは10～80nmの範囲に調整する。スピナーにより感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を塗布する場合、その回転速度は、通常500～3000rpm、好ましくは800～2000rpm、より好ましくは1000～1500rpmである。

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

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

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

必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。更に感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の下層に反射防止膜を塗布して用いることもできる。反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。また、有機反射防止膜として、ブリュワーサイエンス社製のD U V 3 0シリーズや、D U V - 4 0シリーズ、シプレー社製のA R - 2、A R - 3、A R - 5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

[0016] [1] 工程(1)におけるネガ型のパターン形成用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物

工程(1)におけるネガ型のパターン形成用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、ネガ型の現像(露光されると現像液に対して溶解性が減少し、露光部がパターンとして残り、未露光部が除去される現像)に用いられる。即ち、本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、有機溶剤を含む現像液を用いた現像に用いられる有機溶剤現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物とすることができる。ここで、有機溶剤現像用とは、少なくとも、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程に供される用途を意味する。

工程(1)におけるネガ型のパターン形成用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、典型的にはレジスト組成物であることが、特に高い効果を得ることができることから好ましい。また本発明に係る組成物は、典型的には化学増幅型のレジスト組成物である。

[0017] 本発明で使用する組成物は、酸の作用により有機溶剤を含む現像液に対する溶解度が減少する樹脂(A)を含有する。以下、樹脂(A)について説明する。

[0018] [1] (A) 樹脂

(a) 酸分解性基を有する繰り返し単位

樹脂(A)は、酸の作用により有機溶剤を含む現像液に対する溶解度が減

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

[0019] 酸分解性基が分解して生じる極性基は、酸性基であることが好ましい。

酸性基としては、有機溶剤を含む現像液中で不溶化する基であれば特に限定されないが、好ましくは、フェノール性ヒドロキシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、フッ素化アルコール基、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）メチレン基であり、より好ましくは、カルボン酸基、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）、フェノール性ヒドロキシル基、スルホン酸基等の酸性基（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）が挙げられる。

[0020] 酸分解性基として好ましい基は、これらの基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

酸で脱離する基としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等を挙げ

ることができる。

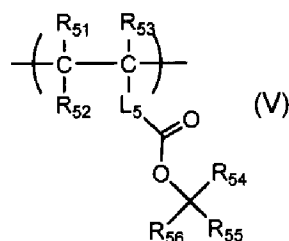
式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、1価の芳香環基、アルキレン基と1価の芳香環基とを組み合わせさせた基、又はアルケニル基を表す。 R_{36} と R_{37} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

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

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

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

[0021] [化1]



[0022] 一般式(V)中、

R_{51} 、 R_{52} 、及び R_{53} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はアルコキシカルボニル基を表す。

R_{52} は L_5 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{52} はアルキレン基を表す。

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

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

[0023] 一般式 (V) について、更に詳細に説明する。

一般式 (V) における $R_{51} \sim R_{53}$ のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良いメチル基、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、ドデシル基など炭素数20以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数8以下のアルキル基、特に好ましくは炭素数3以下のアルキル基が挙げられる。

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 $R_{51} \sim R_{53}$ におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

シクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよい。好ましくは置換基を有していても良いシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個で単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

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、フッ素原子が特に好ましい。

[0024] 上記各基における好ましい置換基としては、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、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

[0025] また R_{52} がアルキレン基であり L_5 と環を形成する場合、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、オクチレン基等の炭素数1～8のアルキレン基が挙げられる。炭素数1～4のアルキレン基がより好ましく、炭素数1～2のアルキレン基が特に好ましい。 R_{52} と L_5 とが結合して形成する環は、5又は6員環であることが特に好ましい。

[0026] 式 (V) における R_{51} 及び R_{53} としては、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子がより好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基 ($-CF_3$)、ヒドロキシメチル基 ($-CH_2-OH$)、クロロメチル基

($-\text{CH}_2-\text{Cl}$)、フッ素原子 ($-\text{F}$) が特に好ましい。R₅₂としては、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルキレン基 (L₅と環を形成) がより好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基 ($-\text{CF}_3$)、ヒドロキシメチル基 ($-\text{CH}_2-\text{OH}$)、クロロメチル基 ($-\text{CH}_2-\text{Cl}$)、フッ素原子 ($-\text{F}$)、メチレン基 (L₅と環を形成)、エチレン基 (L₅と環を形成) が特に好ましい。

[0027] L₅で表される2価の連結基としては、アルキレン基、2価の芳香環基、 $-\text{COO}-\text{L}_1-$ 、 $-\text{O}-\text{L}_1-$ 、これらの2つ以上を組み合わせ形成される基等が挙げられる。ここで、L₁はアルキレン基、シクロアルキレン基、2価の芳香環基、アルキレン基と2価の芳香環基を組み合わせた基を表す。

L₅は、単結合、 $-\text{COO}-\text{L}_1-$ で表される基又は2価の芳香環基が好ましい。L₁は炭素数1~5のアルキレン基が好ましく、メチレン、プロピレン基がより好ましい。2価の芳香環基としては、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,2-フェニレン基、1,4-ナフチレン基が好ましく、1,4-フェニレン基がより好ましい。

L₅がR₅₂と結合して環を形成する場合における、L₅で表される3価の連結基としては、L₅で表される2価の連結基の上記した具体例から1個の任意の水素原子を除してなる基を好適に挙げるができる。

R₅₄~R₅₆のアルキル基としては炭素数1~20のものが好ましく、より好ましくは炭素数1~10のものであり、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基などの炭素数1~4のものが特に好ましい。

R₅₅及びR₅₆で表されるシクロアルキル基としては、炭素数3~20のものが好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環性のものであってもよいし、ノルボニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、等の多環性のものであってもよい。

[0028] また、R₅₅及びR₅₆が互いに結合して形成される環としては、炭素数3~20のものが好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環性の

ものであってもよいし、ノルボニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、等の多環性のものであってもよい。 R_{55} 及び R_{56} が互いに結合して環を形成する場合、 R_{54} は炭素数1～3のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。

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

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

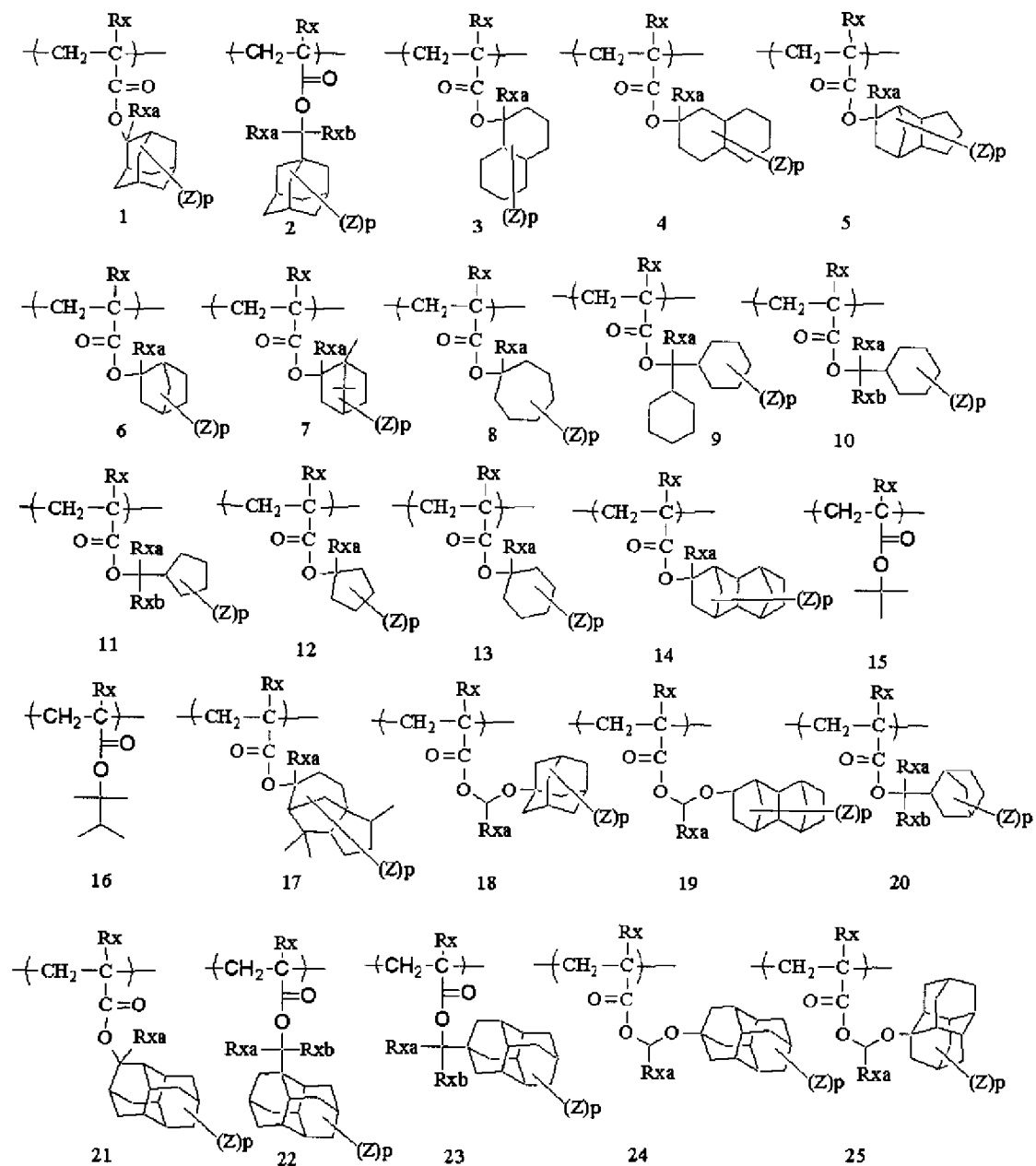
[0029] 一般式(V)で表される繰り返し単位に相当するモノマーの合成方法としては、一般的な重合性基含有エステルの合成法を適用することが可能であり、特に限定されることはない。

以下に、一般式(V)で表される繰り返し単位(a)の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

具体例中、 R_x 、 X_{a1} は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 R_{xa} 、 R_{xb} は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～18のアリール基、又は、炭素数7～19のアラルキル基を表す。 Z は、置換基を表す。 p は0又は正の整数を表し、好ましくは0～2であり、より好ましくは0又は1である。 Z が複数存在する場合、互いに同じでも異なってもよい。 Z としては、酸分解前後での有機溶剤を含有する現像液に対する溶解コントラストを増大させる観点から、水素原子及び炭素原子のみからなる基が好適に挙げられ、例えば、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基であることが好ましい。

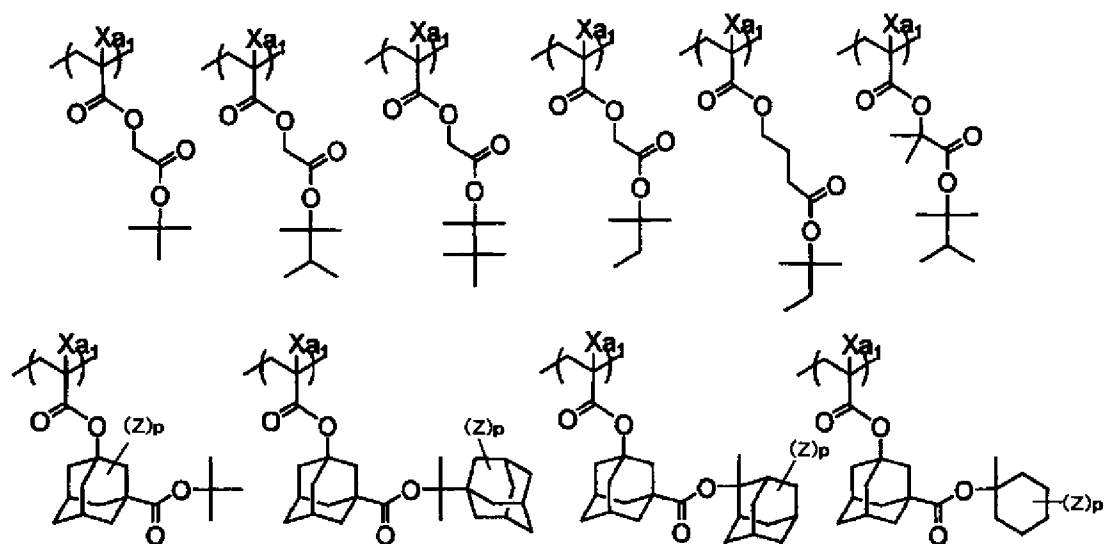
[0030]

[化2]



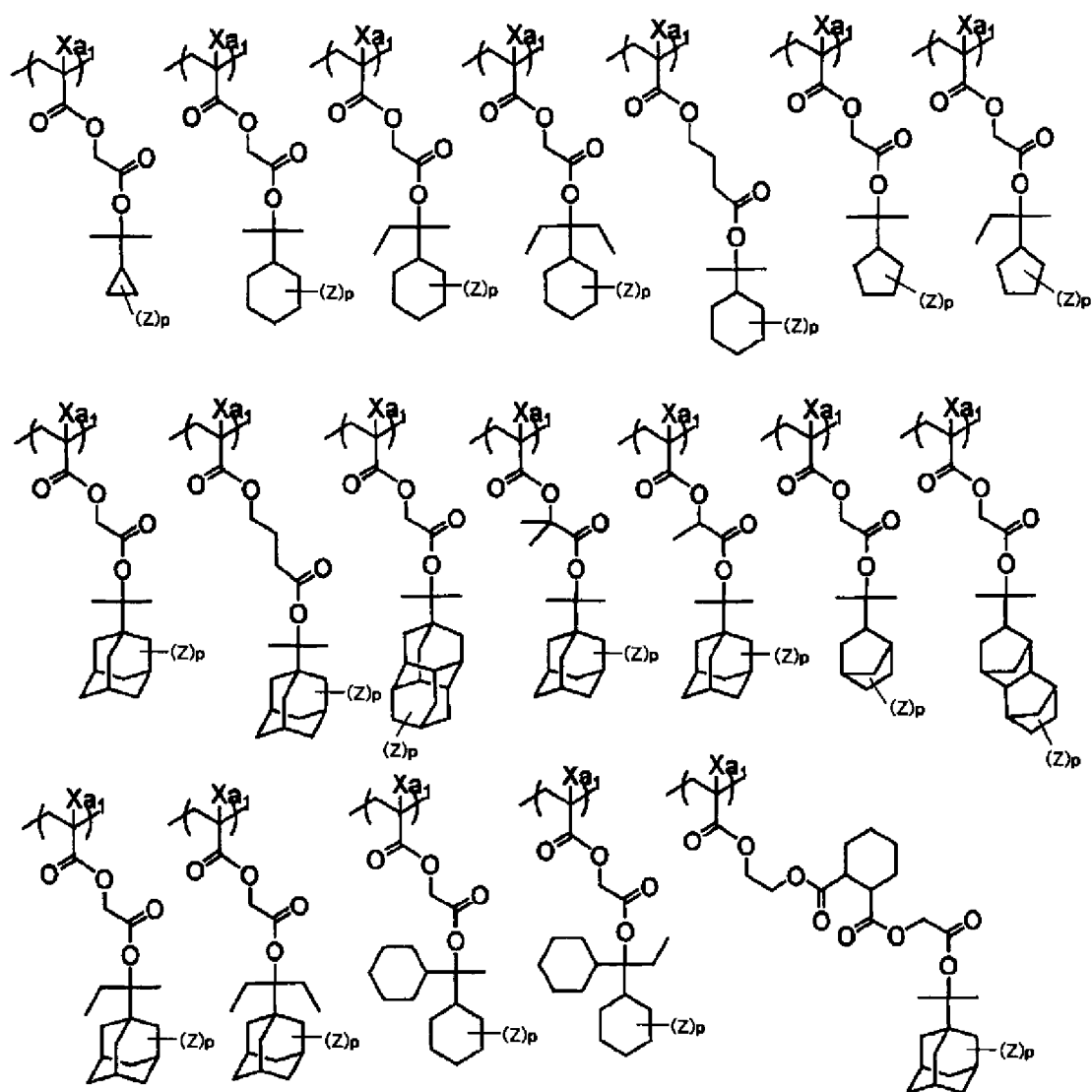
[0031]

[化3]



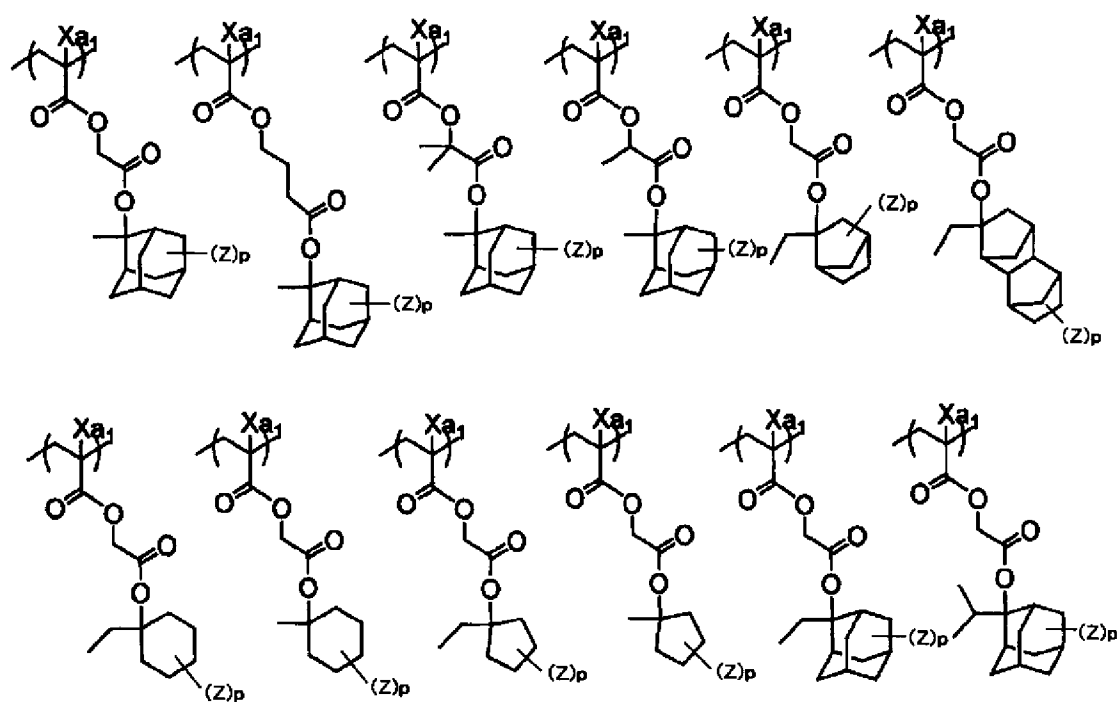
[0032]

[化4]

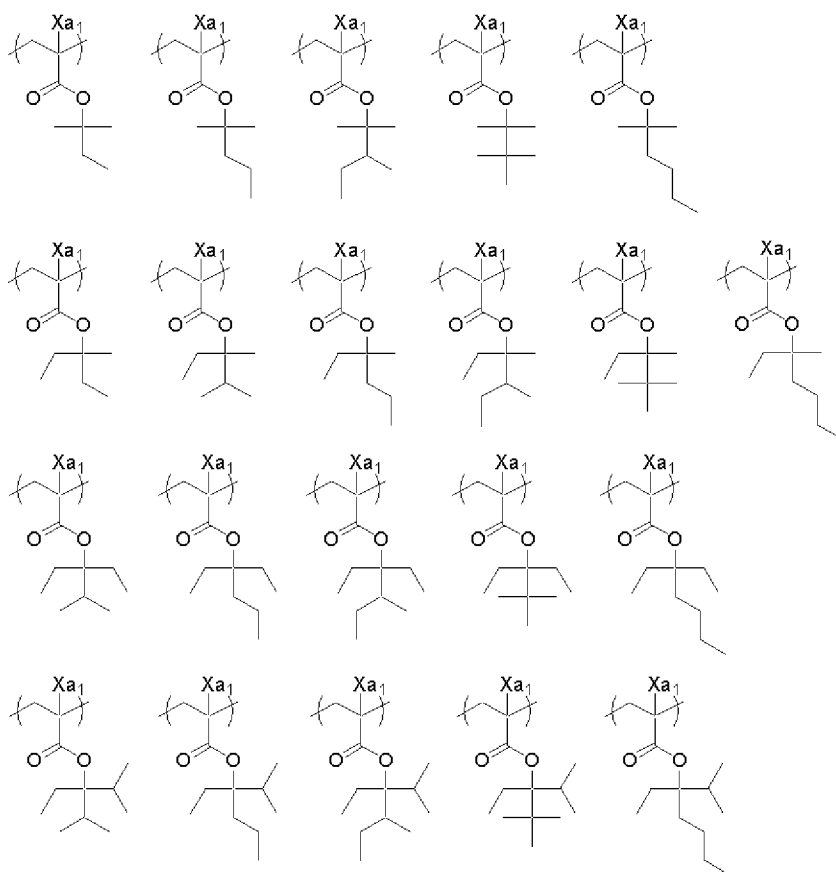


[0033]

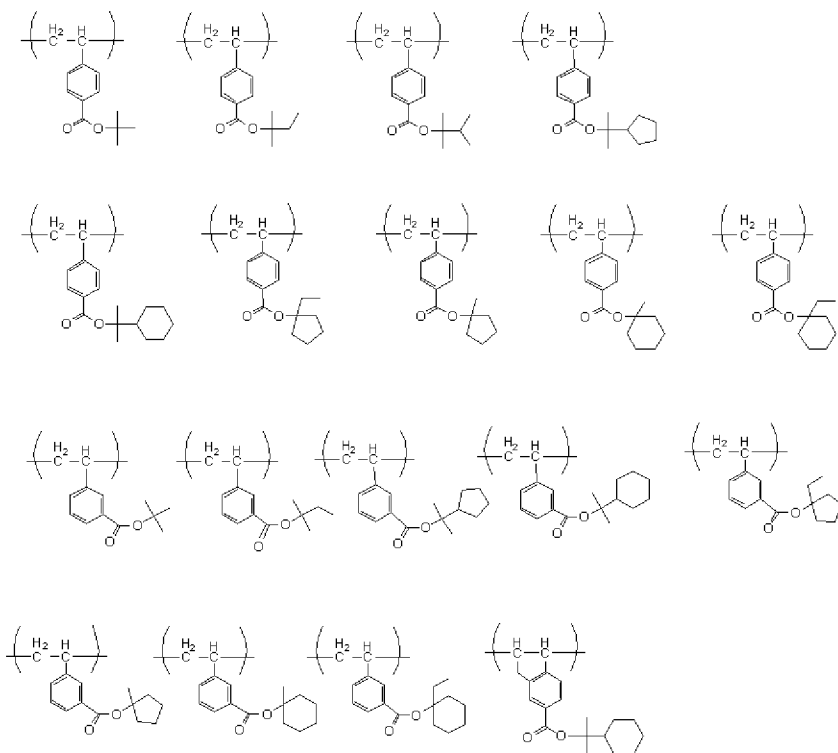
[化5]



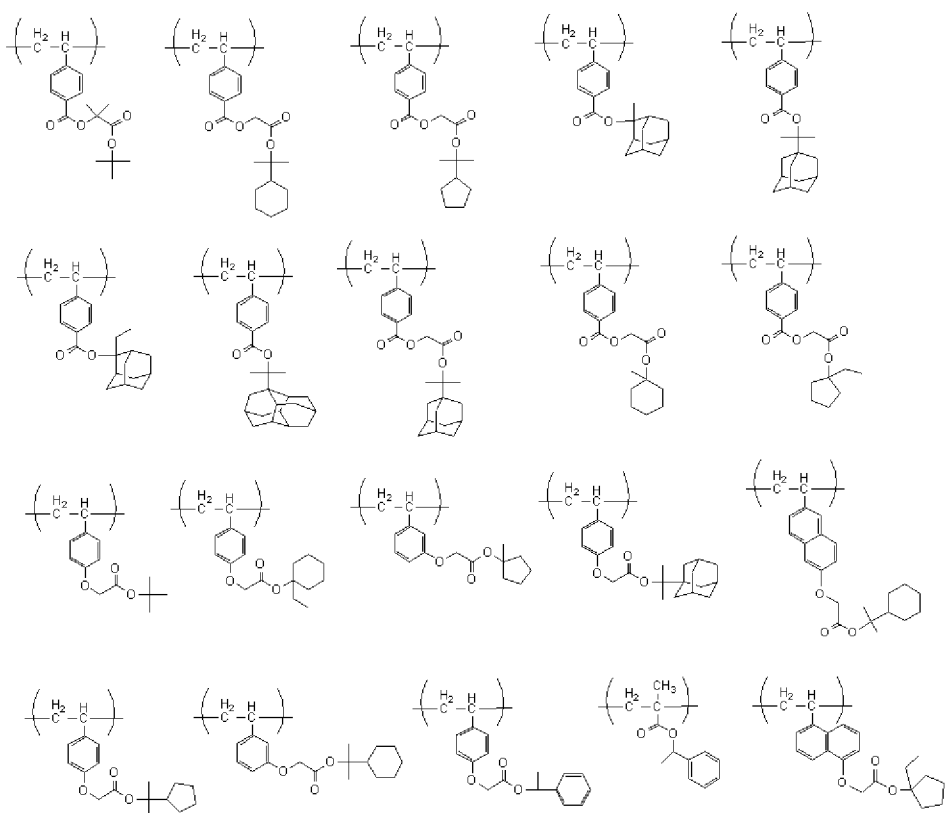
[0034] [化6]



[0035] [化7]

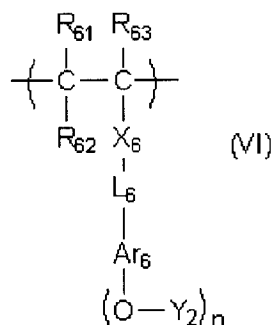


[0036] [化8]



[0037] また、樹脂（A）は、繰り返し単位（a）として、下記一般式（V I）で表される繰り返し単位を含んでいてもよい。

[0038] [化9]



[0039] 一般式（V I）中、

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

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

L_6 は、単結合又はアルキレン基を表す。

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

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

n は、1～4の整数を表す。

[0040] 一般式（V I）について更に詳細に説明する。

一般式（V I）における $R_{61} \sim R_{63}$ のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチル基、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、ドデシル基など炭素数20以下のアルキル基が挙げられ、より

好ましくは炭素数8以下のアルキル基が挙げられる。

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 $R_{61} \sim R_{63}$ におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

シクロアルキル基としては、単環型でも多環型でもよく、好ましくは置換基を有していても良いシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個の単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

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。

[0041] R_{62} がアルキレン基を表す場合、アルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8個のものが挙げられる。

X_6 により表わされる $-CONR_{64}-$ (R_{64} は、水素原子、アルキル基を表す)における R_{64} のアルキル基としては、 $R_{61} \sim R_{63}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

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

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

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

[0042] n が2以上の整数である場合における $(n+1)$ 価の芳香環基の具体例と

しては、2価の芳香環基の上記した具体例から、 $(n-1)$ 個の任意の水素原子を除してなる基を好適に挙げることができる。

$(n+1)$ 価の芳香環基は、更に置換基を有していても良い。

[0043] 上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基及び $(n+1)$ 価の芳香環基が有し得る置換基としては、上述した一般式(V)における $R_{51} \sim R_{53}$ により表わされる各基が有し得る置換基と同様の具体例が挙げられる。

n は1又は2であることが好ましく、1であることがより好ましい。

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

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

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

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

[0044] Ar は、1価の芳香環基を表す。

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

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のシクロアルキル基は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、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、シクロオクチル基等を挙げるができる。多環型としては、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 -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。なお、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が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。

[0045] $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、 R_{02} 及び A_r の1価の芳香環基は、炭素数6～10の1価の芳香環基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む2価の芳香環基を挙げることができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルキレン基と1価の芳香環基とを組み合わせた基としては、炭素数7～12のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

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

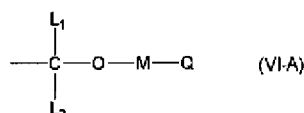
[0046] R_{36} と R_{37} とが、互いに結合して形成する環は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数3～8のシクロアルキル構造が好ましく、例えば、シクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、シクロヘプタン構造、シクロオクタン構造等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6～20のシクロアルキル構造が好ましく、例えば、アダマンタン構造、ノルボルナン構造、ジシクロペンタン構造、トリシクロデカン構造、テトラシクロドデカン構造等を挙げることができる。なお、シクロアルキル構造中の炭素原子の一部が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、 R_{02} 、及び A_r としての上記各基は、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、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、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。置換基の炭素数は8以下が好ましい。

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

[0047] [化10]



[0048] ここで、 L_1 及び L_2 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、1価の芳香環基、又はアルキレン基と1価の芳香環基とを組み合わせた基を表す。

M は、単結合又は2価の連結基を表す。

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

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

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

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

[0049] L_1 及び L_2 としての1価の芳香環基は、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましい例として挙げることができる。

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

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

[0050] Q としてのアルキル基は、上述の L_1 及び L_2 としての各基と同様である。

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

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

[0051] Q、M、 L_1 の少なくとも 2 つが結合して形成してもよい環としては、Q、M、 L_1 の少なくとも 2 つが結合して、例えば、プロピレン基、ブチレン基を

形成して、酸素原子を含有する 5 員又は 6 員環を形成する場合が挙げられる。
。

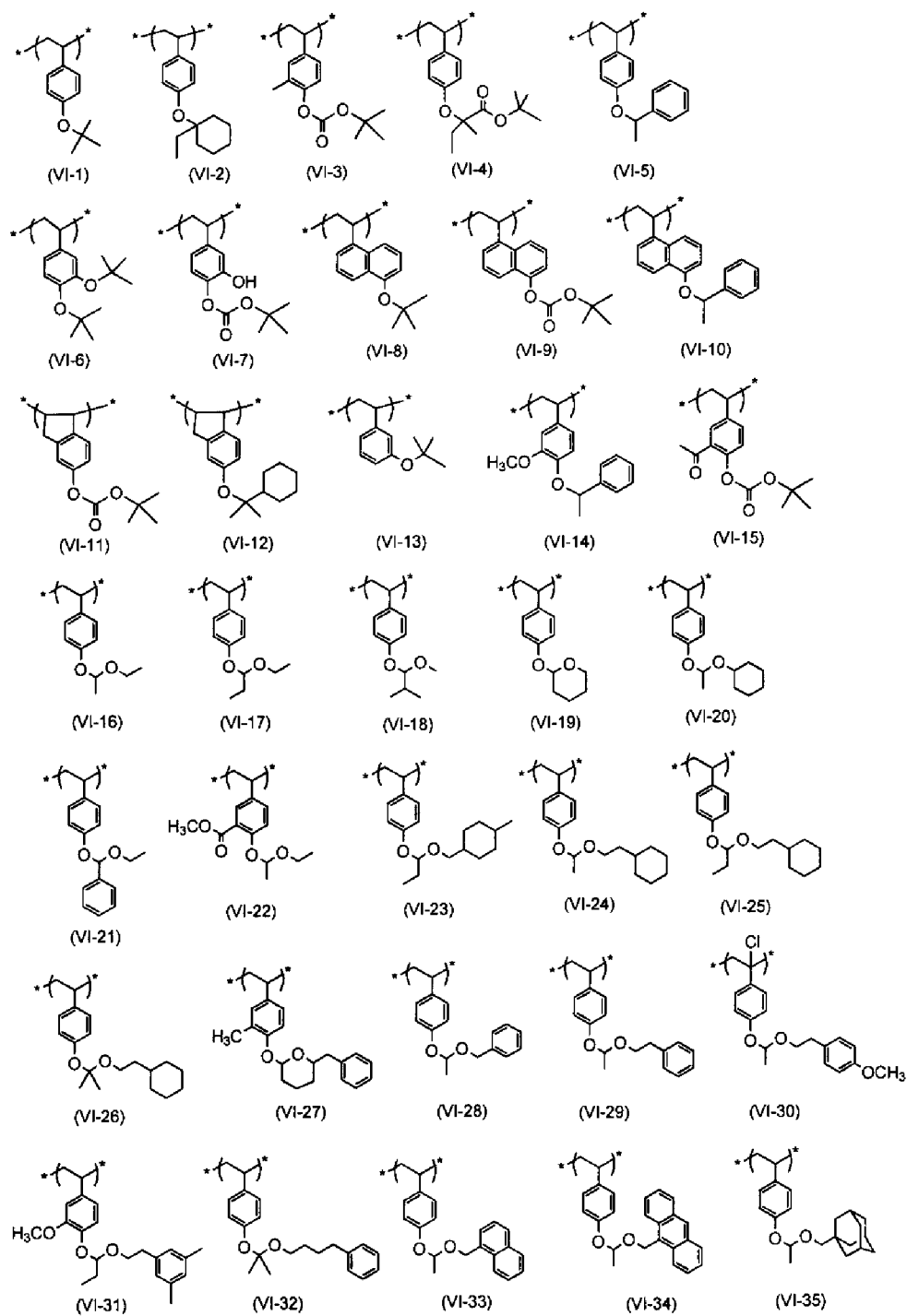
一般式 (V I - A) における L_1 、 L_2 、M、Q で表される各基は、置換基を有していてもよく、例えば、前述の $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、 R_{02} 、及び A_r が有してもよい置換基として説明したものが挙げられ、置換基の炭素数は 8 以下が好ましい。

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

[0052] 以下に繰り返し単位 (a) の好ましい具体例として、一般式 (V I) で表される繰り返し単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

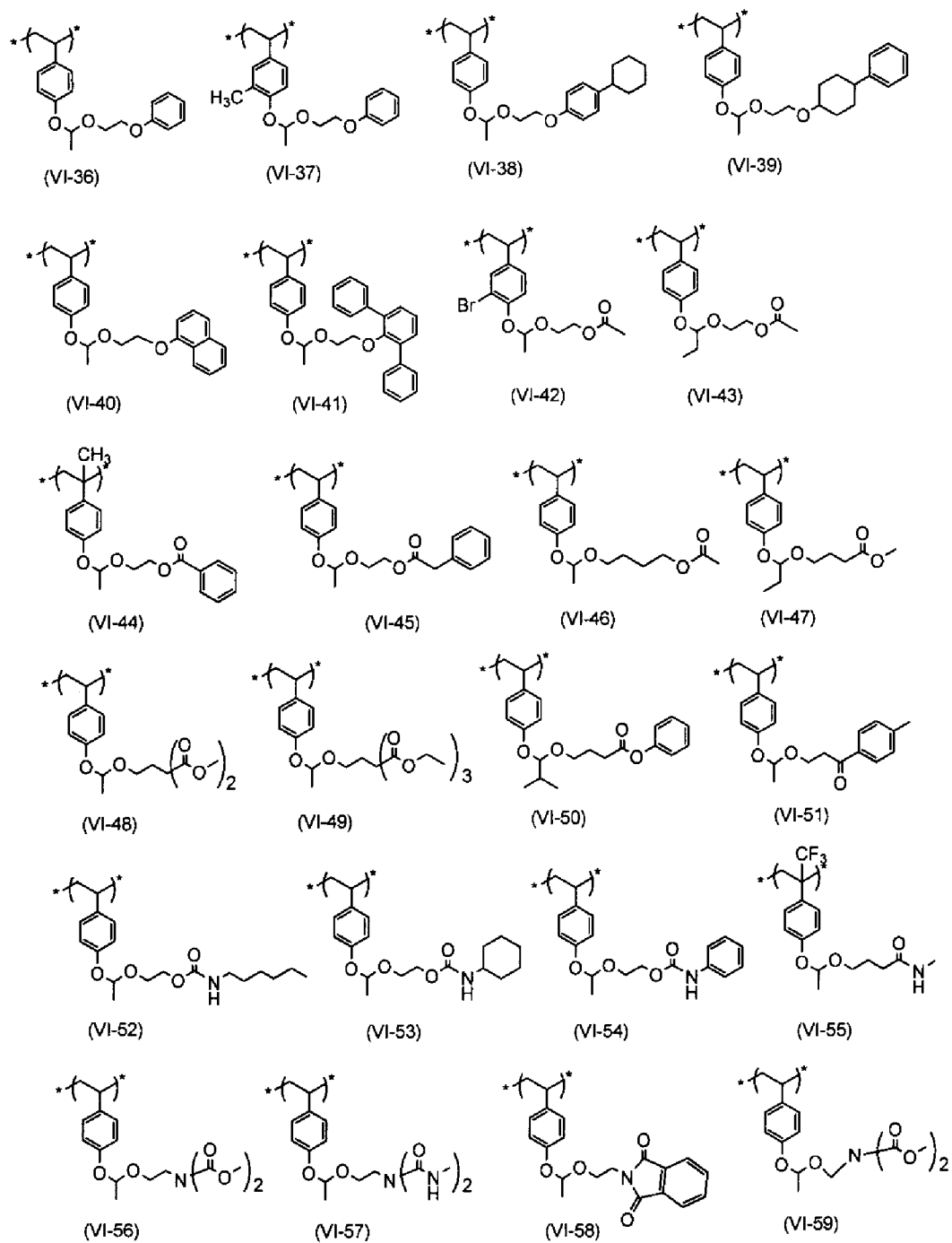
[0053]

[化11]



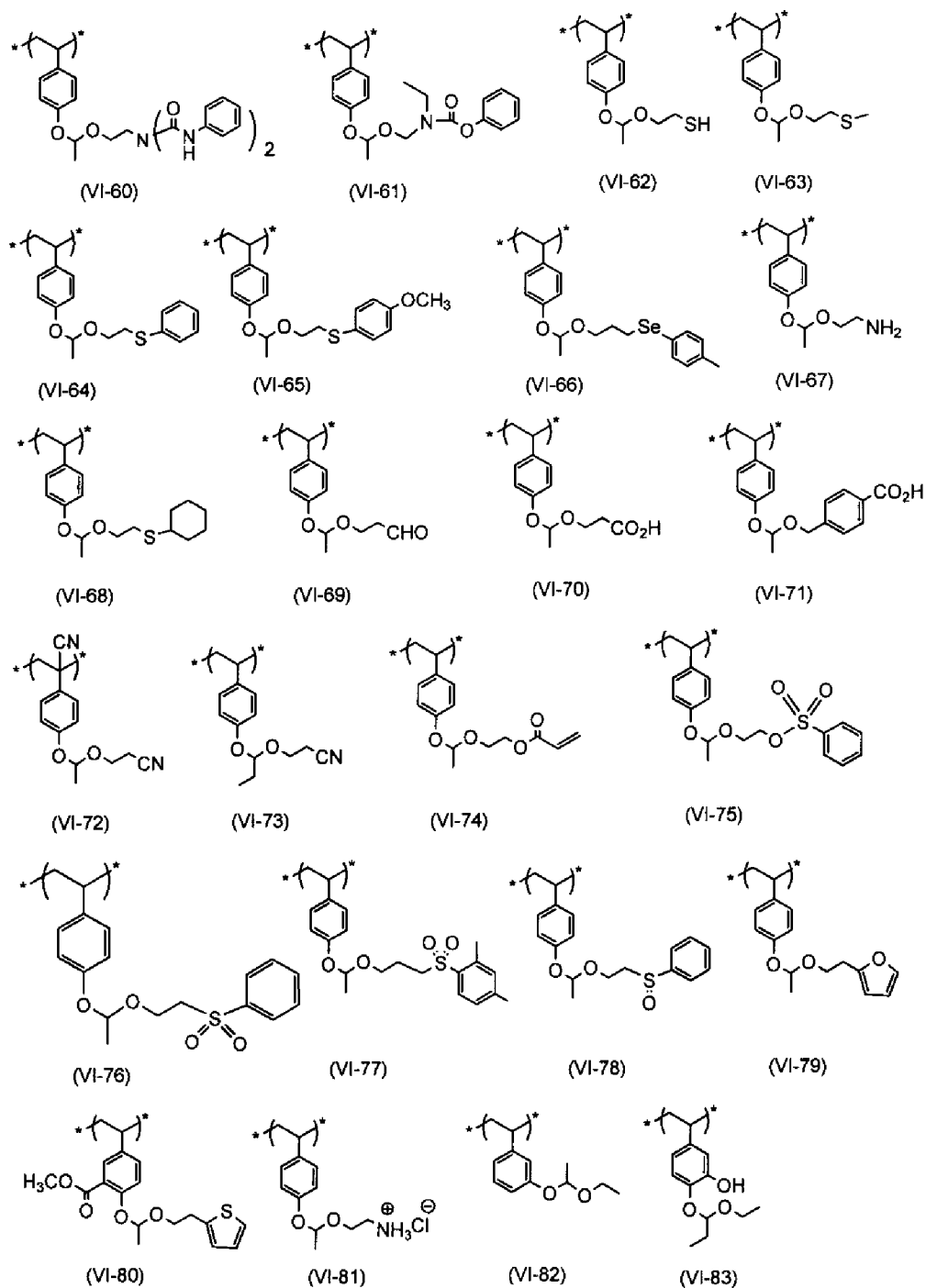
[0054]

[化12]



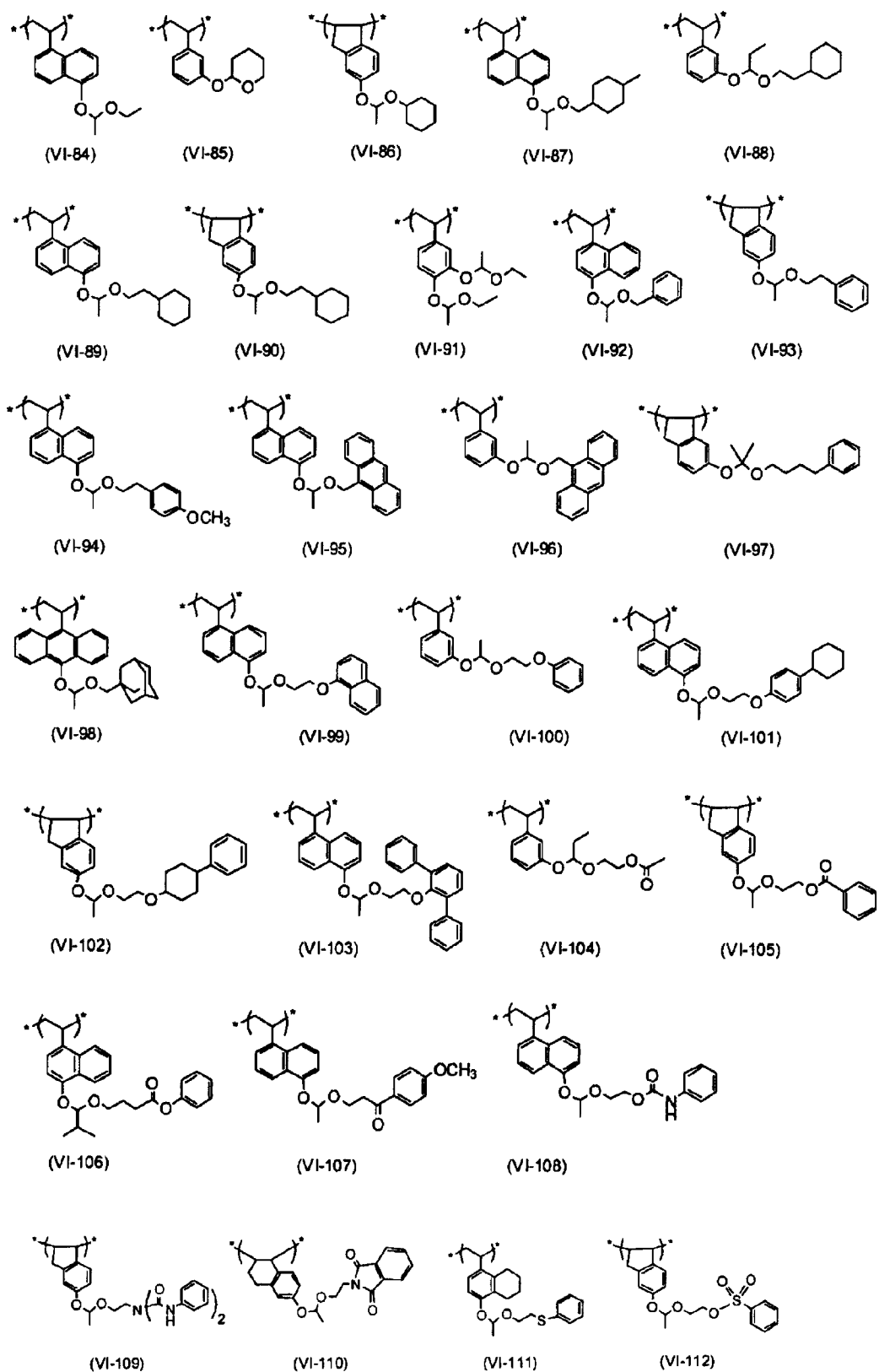
[0055]

[化13]

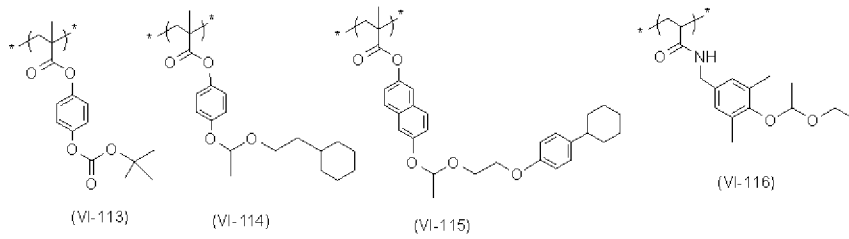


[0056]

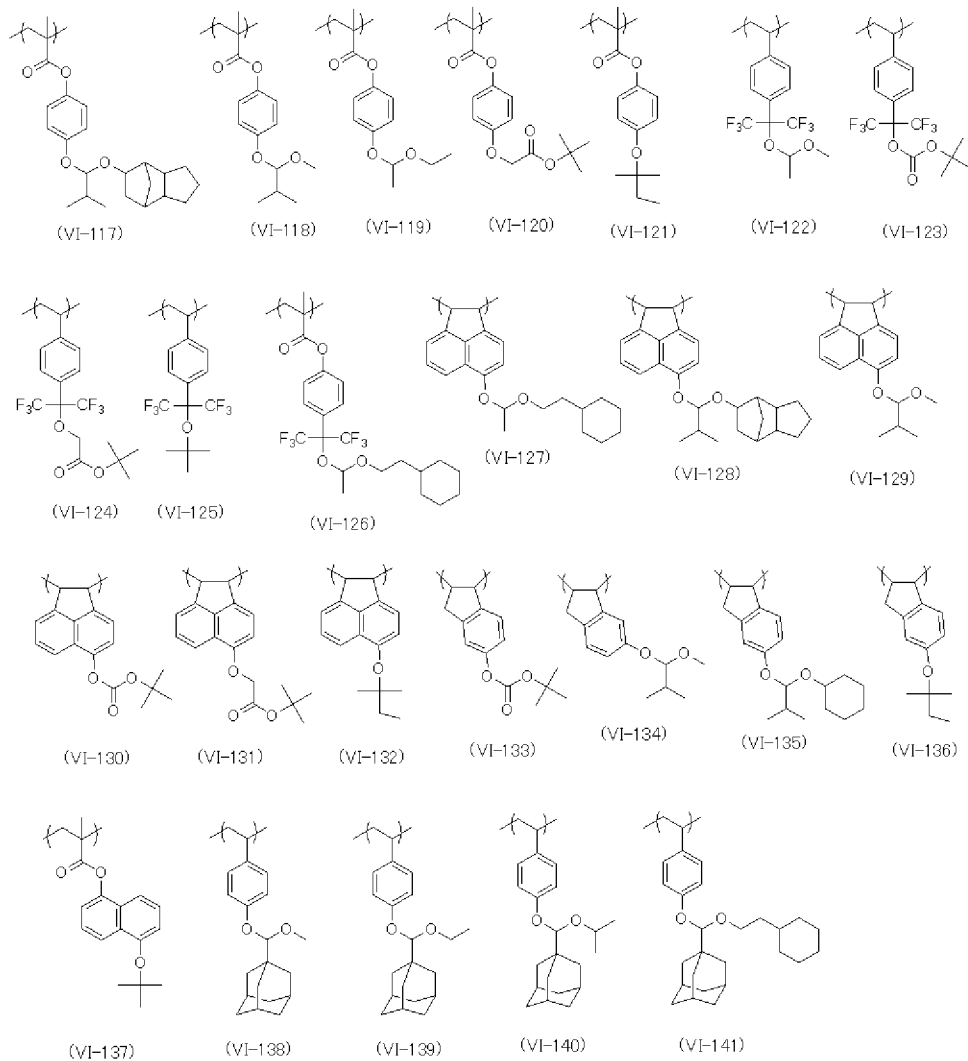
[化14]



[0057] [化15]



[0058] [化16]



[0059] 上記酸分解性基を有する繰り返し単位は、1種類であってもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0060] 樹脂（A）における酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量（複数種類含有する場合はその合計）は、前記樹脂（A）中の全繰り返し単位に対して5モル%以上80モル%以下であることが好ましく、5モル%以上75モル

%以下であることがより好ましく、10モル%以上65モル%以下であることが更に好ましい。

[0061] (b) 極性基を有する繰り返し単位

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

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

[0062] (1) 酸素原子と、酸素原子との電気陰性度の差が1.1以上である原子とが、単結合により結合した構造を含む官能基

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

(2) 窒素原子と、窒素原子との電気陰性度の差が0.6以上である原子とが、単結合により結合した構造を含む官能基

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

(3) 電気陰性度が0.5以上異なる2つの原子が二重結合又は三重結合により結合した構造を含む官能基

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

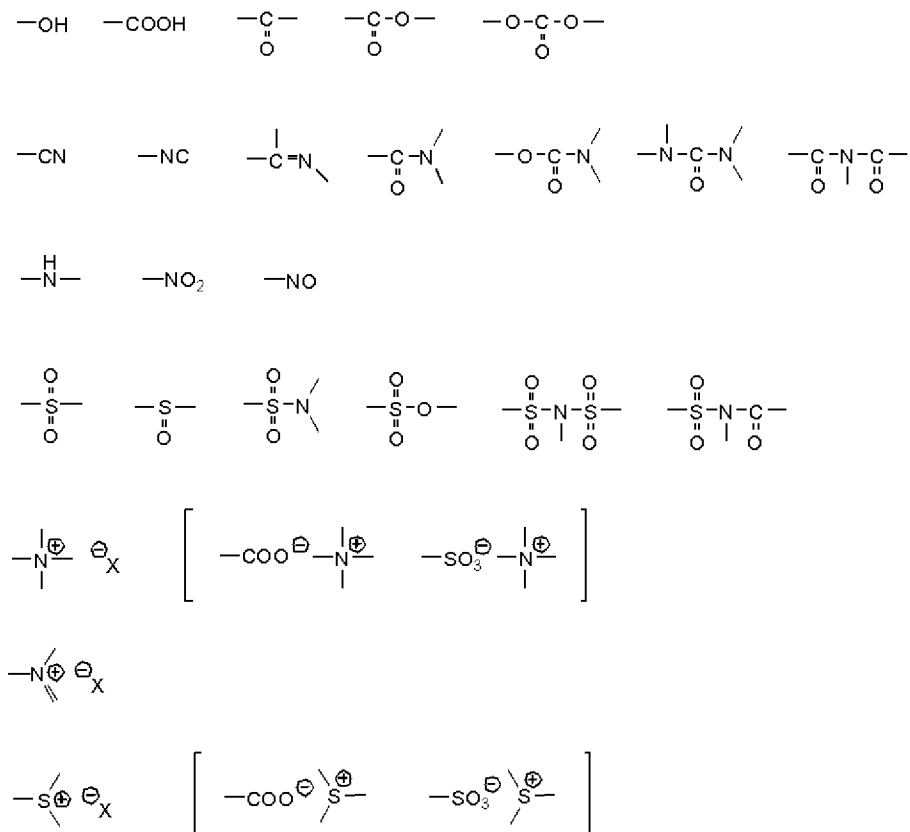
(4) イオン性部位を有する官能基

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

以下に、「極性基」が含み得る部分構造の具体例を挙げる。以下の具体例において、 X^- は対アニオンを表す。

[0063]

[化17]



[0064] 繰り返し単位 (b) が含み得る「極性基」は、例えば、(I) ヒドロキシ基、(II) シアノ基、(III) ラクトン基、(IV) カルボン酸基又はスルホン酸基、(V) アミド基、スルホンアミド基又はこれらの誘導体に対応した基、(VI) アンモニウム基又はスルホニウム基、及び、これらの2以上を組み合わせてなる基からなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましい。

[0065] この極性基は、ヒドロキシ基、シアノ基、ラクトン基、カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、スルホンアミド基、アンモニウム基、スルホニウム基及びこれらの2つ以上を組み合わせてなる基より選択されることが好ましく、アルコール性ヒドロキシ基、シアノ基、ラクトン基、又は、シアノラクトン構造を含んだ基であることが特に好ましい。

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

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

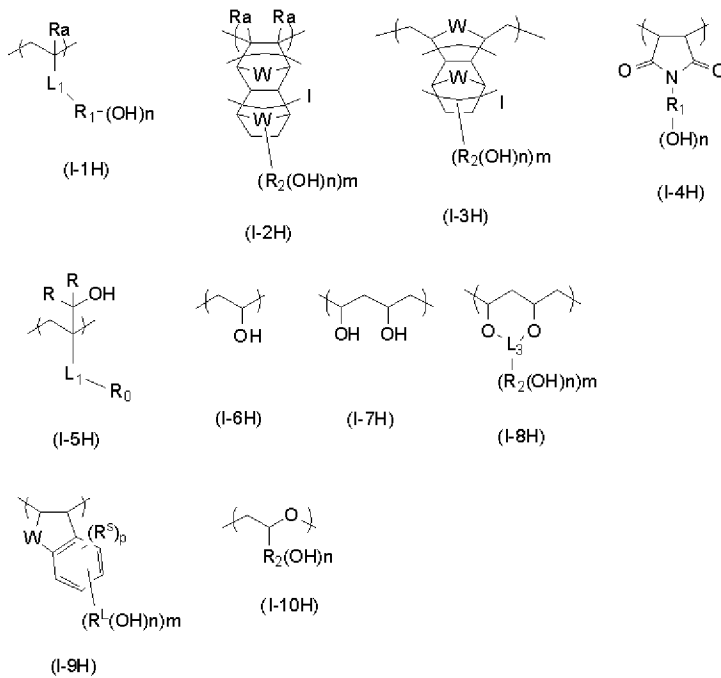
樹脂にラクトン基を備えた繰り返し単位を更に含有させると、有機溶剤を含んだ現像液に対する溶解コントラストを更に向上させることができる。また、こうすると、樹脂を含んだ組成物の塗布性、及び基板との密着性を更に向上させることも可能となる。

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

[0066] 繰り返し単位 (b) が有する極性基がアルコール性ヒドロキシ基である場合、下記一般式 (I-1H) ~ (I-1OH) のいずれかにより表されることが好ましい。特には、下記一般式 (I-1H) ~ (I-3H) のいずれかにより表されることがより好ましく、下記一般式 (I-1H) により表されることが更に好ましい。

[0067]

[化18]



[0068] 式中、

Ra は、各々独立に、水素原子、アルキル基又は $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ra}_2$ により表される基を表す。ここで、 Ra_2 は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

R_1 は、 $(n+1)$ 価の有機基を表す。

R_2 は、 $m \geq 2$ の場合は各々独立に、単結合又は $(n+1)$ 価の有機基を表す。

W は、メチレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

n 及び m は、1以上の整数を表す。なお、一般式 (I-2)、(I-3) 又は (I-8) において R_2 が単結合を表す場合、 n は1である。

I は、0以上の整数を表す。

L_1 は、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{Ar}-$ 、 $-\text{SO}_3-$ 又は $-\text{SO}_2\text{NH}-$ により表される連結基を表す。ここで、 Ar は、2価の芳香環基を表す。

R は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

R_0 は、水素原子又は有機基を表す。

L_3 は、 $(m+2)$ 価の連結基を表す。

R^L は、 $m \geq 2$ の場合は各々独立に、 $(n+1)$ 価の連結基を表す。

R^S は、 $p \geq 2$ の場合は各々独立に、置換基を表す。 $p \geq 2$ の場合、複数の R^S は、互いに結合して環を形成していてもよい。

p は、 $0 \sim 3$ の整数を表す。

[0069] R_a は、水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R_{a2}$ により表される基を表す。 R_a は、水素原子又は炭素数が $1 \sim 10$ のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましい。

W は、メチレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。 W は、メチレン基又は酸素原子であることが好ましい。

R_1 は、 $(n+1)$ 価の有機基を表す。 R_1 は、好ましくは、非芳香族性の炭化水素基である。この場合、 R_1 は、鎖状炭化水素基であってもよく、脂環状炭化水素基であってもよい。 R_1 は、より好ましくは、脂環状炭化水素基である。

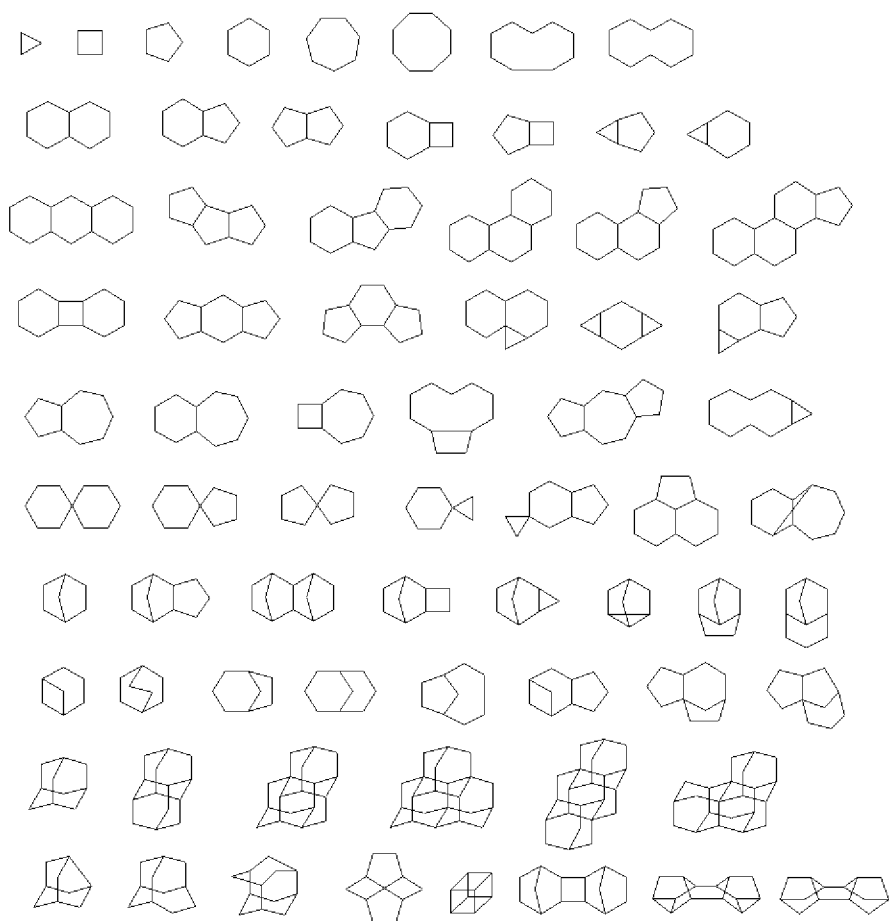
R_2 は、単結合又は $(n+1)$ 価の有機基を表す。 R_2 は、好ましくは、単結合又は非芳香族性の炭化水素基である。この場合、 R_2 は、鎖状炭化水素基であってもよく、脂環状炭化水素基であってもよい。

R_1 及び $/$ 又は R_2 が鎖状炭化水素基である場合、この鎖状炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。また、この鎖状炭化水素基の炭素数は、 $1 \sim 8$ であることが好ましい。例えば、 R_1 及び $/$ 又は R_2 がアルキレン基である場合、 R_1 及び $/$ 又は R_2 は、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基、 n -ブチレン基、イソブチレン基又は sec -ブチレン基であることが好ましい。

R_1 及び $/$ 又は R_2 が脂環状炭化水素基である場合、この脂環状炭化水素基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。この脂環状炭化水素基は、例えば、モノシクロ、ビシクロ、トリシクロ又はテトラシクロ構造を備えている。この脂環状炭化水素基の炭素数は、通常は 5 以上であり、 $6 \sim 30$ であることが好ましく、 $7 \sim 25$ であることがより好ましい。

[0070] この脂環状炭化水素基としては、例えば、以下に列挙する部分構造を備えたものが挙げられる。これら部分構造の各々は、置換基を有していてもよい。また、これら部分構造の各々において、メチレン基 ($-\text{CH}_2-$) は、酸素原子 ($-\text{O}-$)、硫黄原子 ($-\text{S}-$)、カルボニル基 [$-\text{C}(=\text{O})-$]、スルホニル基 [$-\text{S}(=\text{O})_2-$]、スルフィニル基 [$-\text{S}(=\text{O})-$]、又はイミノ基 [$-\text{N}(\text{R})-$] (R は水素原子若しくはアルキル基) によって置換されていてもよい。

[0071] [化19]



[0072] 例えば、 R_1 及び／又は R_2 がシクロアルキレン基である場合、 R_1 及び／又は R_2 は、アダマンチレン基、ノルアダマンチレン基、デカヒドロナフチレン基、トリシクロデカニレン基、テトラシクロデカニレン基、ノルボルニレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロデカニレン基、又はシクロドデカニレン基である。

ことが好ましく、アダマンチレン基、ノルボルニレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、テトラシクロドデカニレン基又はトリシクロデカニレン基であることがより好ましい。

R_1 及び／又は R_2 の非芳香族性の炭化水素基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、炭素数 1～4 のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、カルボキシ基、及び炭素数 2～6 のアルコキシカルボニル基が挙げられる。上記のアルキル基、アルコキシ基及びアルコキシカルボニル基は、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、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、及びアルコキシ基が挙げられる。

L_1 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ 、 $-Ar-$ 、 $-SO_3-$ 又は $-SO_2NH-$ により表される連結基を表す。ここで、 Ar は、2 価の芳香環基を表す。 L_1 は、好ましくは $-COO-$ 、 $-CONH-$ 又は $-Ar-$ により表される連結基であり、より好ましくは $-COO-$ 又は $-CONH-$ により表される連結基である。

R は、水素原子又はアルキル基を表す。アルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このアルキル基の炭素数は、好ましくは 1～6 であり、より好ましくは 1～3 である。 R は、好ましくは水素原子又はメチル基であり、より好ましくは水素原子である。

[0073] R_0 は、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキニル基、及びアルケニル基が挙げられる。 R_0 は、好ましくは、水素原子又はアルキル基であり、より好ましくは、水素原子又はメチル基である。

L_3 は、 $(m+2)$ 価の連結基を表す。即ち、 L_3 は、3 価以上の連結基を表す。このような連結基としては、例えば、後掲の具体例における対応した基が挙げられる。

R^L は、 $(n+1)$ 価の連結基を表す。即ち、 R^L は、2 価以上の連結基を表す。このような連結基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレ

ン基及び後掲の具体例における対応した基が挙げられる。 R^L は、互いに結合して又は下記 R^S と結合して、環構造を形成していてもよい。

R^S は、置換基を表す。この置換基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコシカルボニル基、及びハロゲン原子が挙げられる。

n は、1以上の整数である。 n は、1～3の整数であることが好ましく、1又は2であることがより好ましい。また、 n を2以上とすると、有機溶剤を含んだ現像液に対する溶解コントラストを更に向上させることが可能となる。従って、こうすると、限界解像力及びラフネス特性を更に向上させることができる。

m は、1以上の整数である。 m は、1～3の整数であることが好ましく、1又は2であることがより好ましい。

l は、0以上の整数である。 l は、0又は1であることが好ましい。

p は、0～3の整数である。

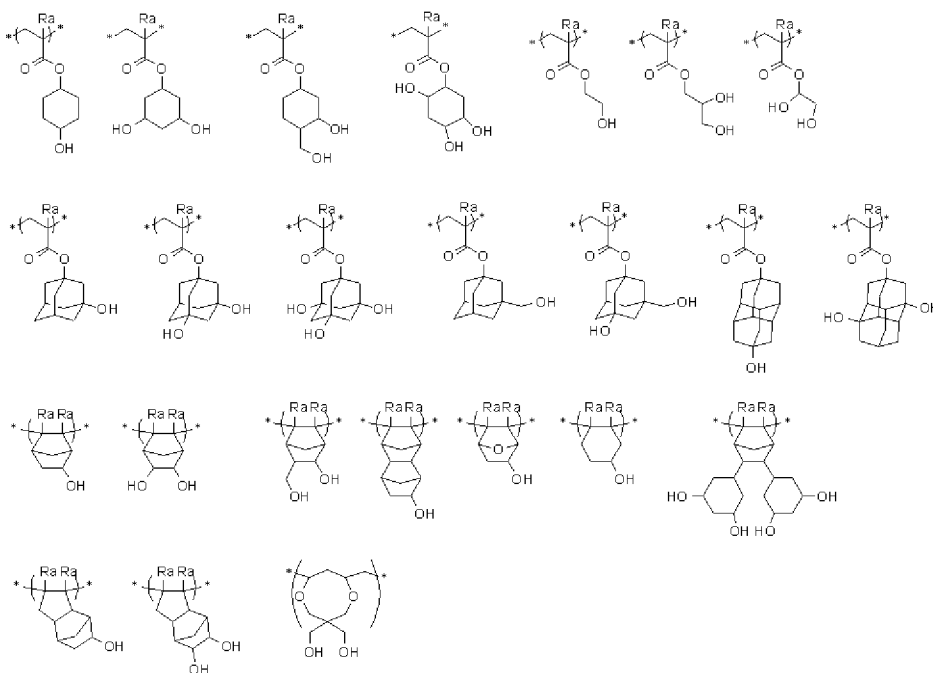
酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基を備えた繰り返し単位と、上記一般式 $(I-1H) \sim (I-1OH)$ のいずれかにより表される繰り返し単位とを併用すると、例えば、アルコール性ヒドロキシ基による酸拡散の抑制と、酸の作用により分解してアルコール性ヒドロキシ基を生じる基による感度の増大とにより、他の性能を劣化させることなしに、露光ラチチュード(EL)を改良することが可能となる。

アルコール性ヒドロキシ基を有する繰り返し単位の含有率は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、1～60mol%が好ましく、より好ましくは3～50mol%、更に好ましくは5～40mol%である。

以下に、一般式 $(I-1H) \sim (I-1OH)$ の何れかにより表される繰り返し単位的具体例を示す。なお、具体例中、 R_a は、一般式 $(I-1H) \sim (I-1OH)$ におけるものと同義である。

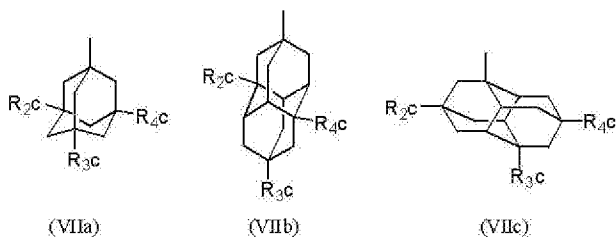
[0074]

[化20]



[0075] 繰り返し単位 (b) が有する極性基がアルコール性ヒドロキシ基又はシアノ基である場合、好ましい繰り返し単位の一つの態様として、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが挙げられる。このとき、酸分解性基を有さないことが好ましい。水酸基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、ジアママンチル基、ノルボルナン基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式 (VIIa) ~ (VIIc) で表される部分構造が好ましい。これにより基板密着性、及び現像液親和性が向上する。

[0076] [化21]



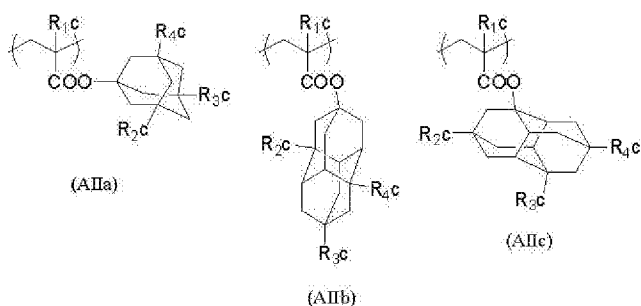
[0077] 一般式 (VIIa) ~ (VIIc) に於いて、

$R_2c \sim R_4c$ は、各々独立に、水素原子又は水酸基又はシアノ基を表す。

ただし、 $R_2c \sim R_4c$ の内の少なくとも1つは、水酸基を表す。好ましくは、 $R_2c \sim R_4c$ の内の1つ又は2つが、水酸基で、残りが水素原子である。一般式 (V I I a) に於いて、更に好ましくは、 $R_2c \sim R_4c$ の内の2つが、水酸基で、残りが水素原子である。

[0078] 一般式 (V I I a) $\sim$ (V I I c) で表される部分構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (A I I a) $\sim$ (A I I c) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

[0079] [化22]



[0080] 一般式 (A I I a) $\sim$ (A I I c) に於いて、

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

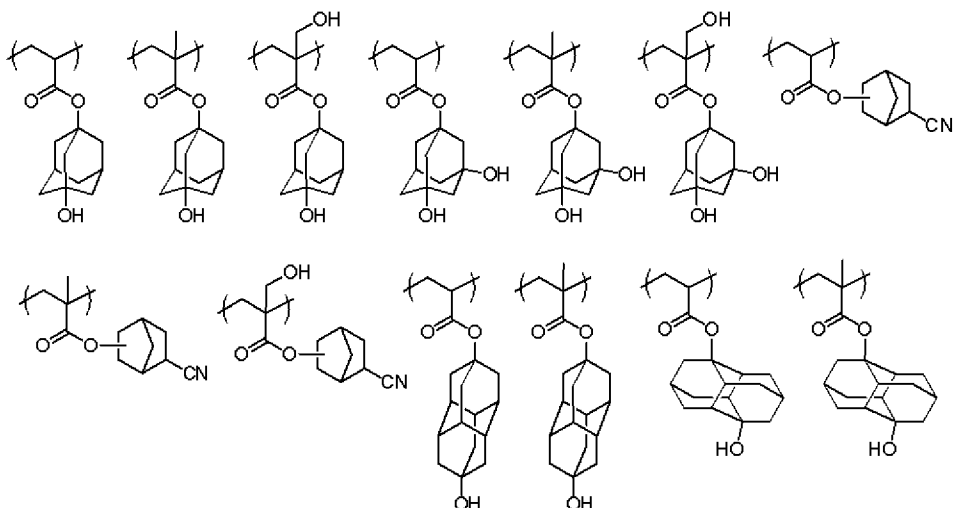
[0081] $R_2c \sim R_4c$ は、一般式 (V I I a) $\sim$ (V I I c) に於ける、 $R_2c \sim R_4c$ と同義である。

[0082] 樹脂 (A) は水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を含有していても含有していなくてもよいが、含有する場合、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、1 $\sim$ 60 モル%が好ましく、より好ましくは3 $\sim$ 50 モル%、更に好ましくは5 $\sim$ 40 モル%である。

[0083] 水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位的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。

[0084]

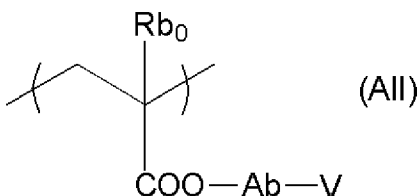
[化23]



[0085] 繰り返し単位 (b) は、極性基としてラクトン構造を有する繰り返し単位であってもよい。

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

[0086] [化24]



[0087] 一般式 (A I I) 中、

Rb_0 は、水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 4）を表す。

Rb_0 のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。 Rb_0 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 Rb_0 として、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基であり、水素原子、メチル基が特に好ましい。

[0088] Ab は、単結合、アルキレン基、単環又は多環のシクロアルキル構造を有する 2 価の連結基、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、又はこれ

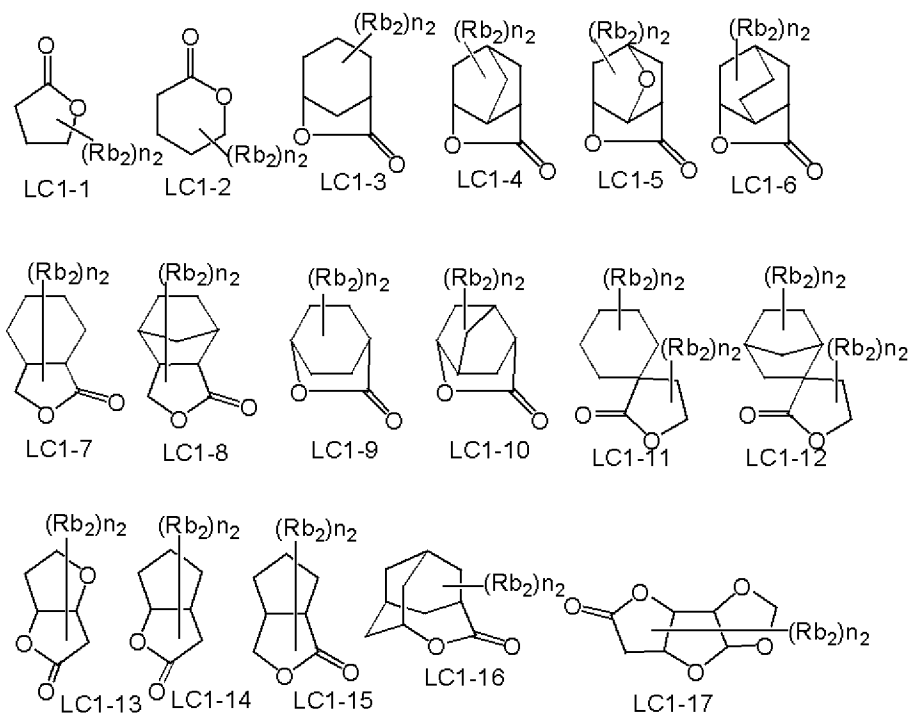
らを組み合わせた2価の連結基を表す。A bは、好ましくは、単結合、 $-A b_1-CO_2-$ で表される2価の連結基である。

A b₁は、直鎖又は分岐アルキレン基、単環又は多環のシクロアルキレン基であり、好ましくはメチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、ノルボルニレン基である。

Vは、ラクトン構造を有する基を表す。

[0089] ラクトン構造を有する基としては、ラクトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは5～7員環ラクトン構造であり、5～7員環ラクトン構造にビスシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式(LC1-1)～(LC1-17)のいずれかで表されるラクトン構造を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては(LC1-1)、(LC1-4)、(LC1-5)、(LC1-6)、(LC1-8)、(LC1-13)、(LC1-14)である。

[0090] [化25]



[0091] ラクトン構造部分は、置換基(Rb_2)を有していても有していなくてもよ

い。好ましい置換基 (R_{b2}) としては、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 4～7 の 1 価のシクロアルキル基、炭素数 1～8 のアルコキシ基、炭素数 2～8 のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。より好ましくは炭素数 1～4 のアルキル基、シアノ基、酸分解性基である。 n_2 は、0～4 の整数を表す。 n_2 が 2 以上の時、複数存在する置換基 (R_{b2}) は、同一でも異なってもよく、また、複数存在する置換基 (R_{b2}) 同士が結合して環を形成してもよい。

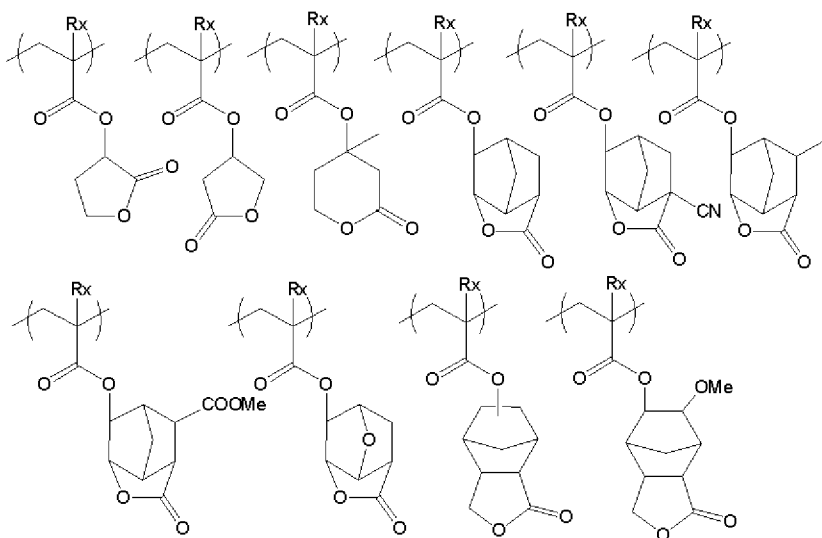
[0092] ラクトン基を有する繰返し単位は、通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1 種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1 種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度 (ee) が 90% 以上のものが好ましく、より好ましくは 95% 以上である。

[0093] 樹脂 (A) はラクトン構造を有する繰返し単位を含有しても含有しなくてもよいが、ラクトン構造を有する繰返し単位を含有する場合、樹脂 (A) 中の前記繰返し単位の含有量は、全繰返し単位に対して、1～70 モル% の範囲が好ましく、より好ましくは 3～65 モル% の範囲であり、更に好ましくは 5～60 モル% の範囲である。

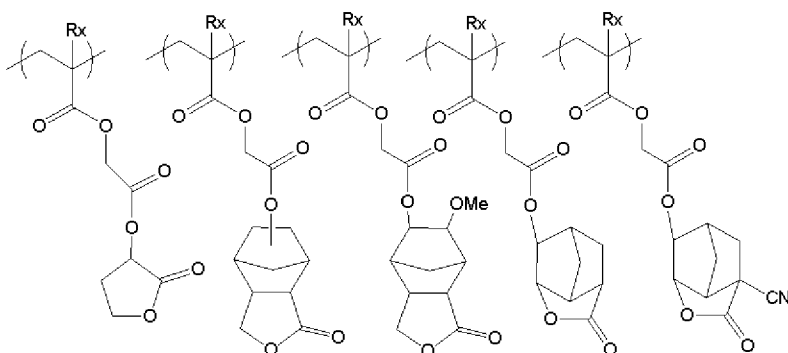
以下に、樹脂 (A) 中のラクトン構造を有する繰返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。式中、 R_x は、H, CH_3 , CH_2OH , 又は CF_3 を表す。

[0094]

[化26]



[0095] [化27]



[0096] また、繰り返し単位（b）が有しうる極性基が酸性基であることも特に好ましい態様の一つである。好ましい酸性基としてはフェノール性ヒドロキシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、フッ素化アルコール基（例えばヘキサフルオロイソプロパノール基）、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基が挙げられる。なかでも繰り返し単位（b）はカルボキシル基を有する繰り返し単位であることがより好ましい。酸性基を有する繰り返し単位を含有すること

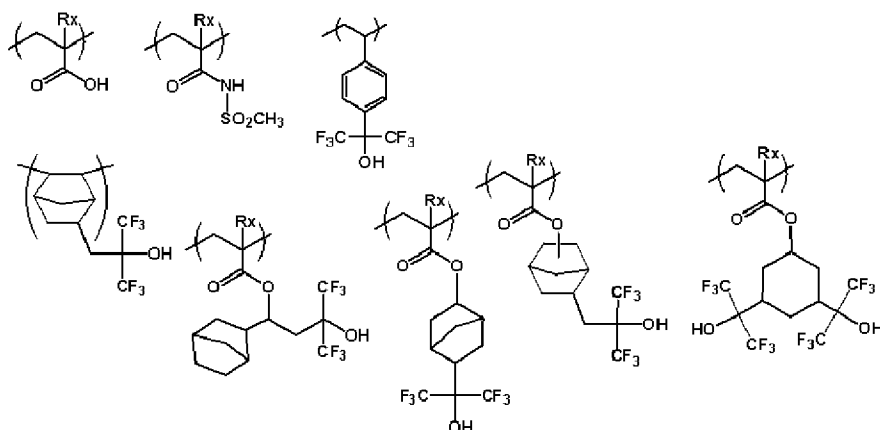
によりコンタクトホール用途での解像性が増す。酸性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接酸性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖に酸性基が結合している繰り返し単位、更には酸性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入のいずれも好ましい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

[0097] 繰り返し単位（b）が有しうる酸性基は、芳香環を含んでいてもいなくてもよいが、芳香環を有する場合はフェノール性水酸基以外の酸性基から選ばれることが好ましい。繰り返し単位（b）が酸性基を有する場合、酸性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対し、30モル％以下であることが好ましく、20モル％以下であることがより好ましい。樹脂（A）が酸性基を有する繰り返し単位を含有する場合、樹脂（A）における酸性基を有する繰り返し単位の含有量は、通常、1モル％以上である。

酸性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。

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

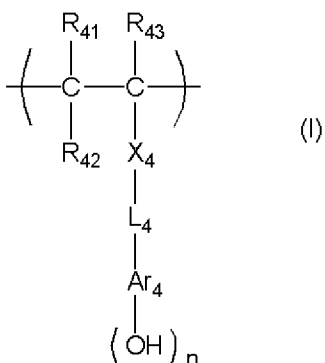
[0098] [化28]



[0099] 本発明の樹脂（A）は、フェノール性水酸基を有する、非酸分解の繰り返し単位（b）を有することができる。この場合の繰り返し単位（b）として

は、下記一般式（I）で表される構造がより好ましい。

[0100] [化29]



[0101] 式中、

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

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

L_4 は、単結合又はアルキレン基を表す。

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

n は、1～4の整数を表す。

[0102] 式（I）における R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} のアルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、及びこれらの基が有し得る置換基の具体例としては、上記一般式（V）における R_{51} 、 R_{52} 、及び R_{53} により表される各基について説明した具体例と同様である。

Ar_4 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表す。 n が1である場合における2価の芳香環基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基などの炭素数6～18のアリーレン基、あるいは、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイ

ミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む芳香環基を好ましい例として挙げることができる。

[0103] n が 2 以上の整数である場合における $(n+1)$ 価の芳香環基の具体例としては、2 価の芳香環基の上記した具体例から、 $(n-1)$ 個の任意の水素原子を除してなる基を好適に挙げることができる。

$(n+1)$ 価の芳香環基は、更に置換基を有していても良い。

[0104] 上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基及び $(n+1)$ 価の芳香環基が有し得る置換基としては、一般式 (V) における $R_{51} \sim R_{53}$ で挙げたアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェニル基等のアリール基が挙げられる。

X_4 により表わされる $-\text{CONR}_{64}-$ (R_{64} は、水素原子、アルキル基を表す) における R_{64} のアルキル基としては、 $R_{61} \sim R_{63}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

X_4 としては、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ が好ましく、単結合、 $-\text{COO}-$ がより好ましい。

[0105] L_4 におけるアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数 1 ~ 8 個のものが挙げられる。

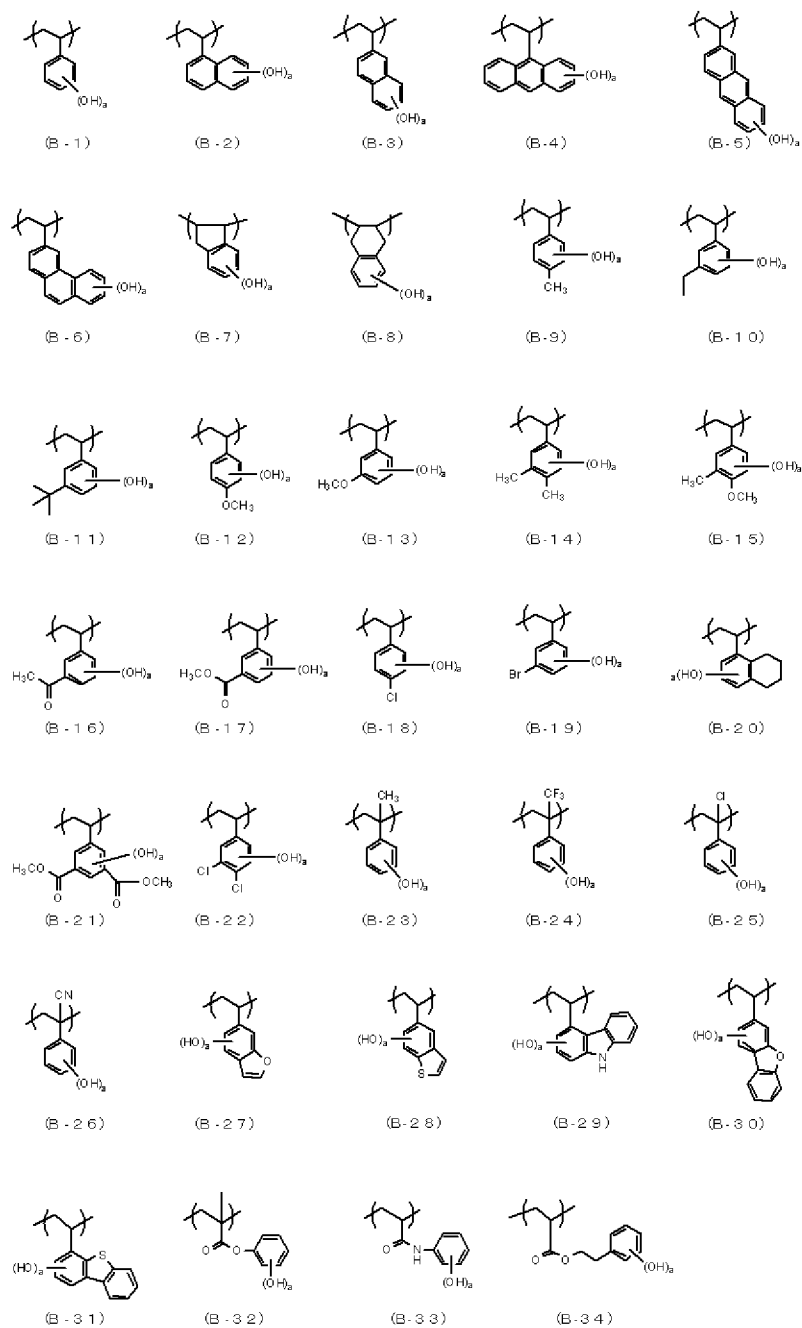
A_{r4} としては、置換基を有していても良い炭素数 6 ~ 18 の芳香環基がより好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基、ビフェニレン環基が特に好ましい。

繰り返し単位 (b) は、ヒドロキシスチレン構造を備えていることが好ましい。即ち、 A_{r4} は、ベンゼン環基であることが好ましい。

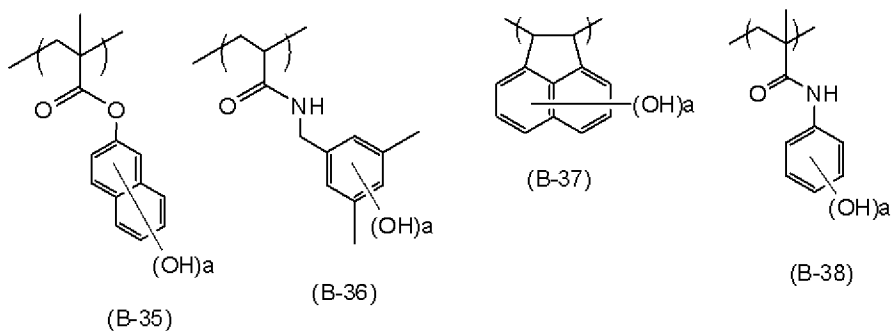
[0106] 以下に、一般式 (I) で表される繰り返し単位 (b) の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。式中、 a は 1 又は 2 の整数を表す。

[0107]

[化30]



[0108] [化31]



[0109] 樹脂（Ａ）は、一般式（１）で表される繰り返し単位を２種類以上含んでいてもよい。

また、樹脂（Ａ）は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基を有する繰り返し単位を含有していてもよい。

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基を有する繰り返し単位としては、例えば、後記の樹脂（Ａ）の具体例の樹脂Ｐ－６５～Ｐ－７０に各々含有される、オニウムカチオンを有する繰り返し単位などが挙げられる。

[0110] 本発明の組成物に用いられる樹脂（Ａ）において、各繰り返し構造単位の含有モル比は、レジストの標準現像液適性、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。

[0111] 本発明の樹脂（Ａ）の形態としては、ランダム型、ブロック型、クシ型、スター型のいずれの形態でもよい。

樹脂（Ａ）は、例えば、各構造に対応する不飽和モノマーのラジカル、カチオン、又はアニオン重合により合成することができる。また各構造の前駆体に相当する不飽和モノマーを用いて重合した後に、高分子反応を行うことにより目的とする樹脂を得ることも可能である。

例えば、一般的合成方法としては、不飽和モノマー及び重合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、加熱溶剤に不飽和モノマーと重合開始剤の溶液を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。

[0112] 重合に使用される溶媒としては、例えば、後述の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製する際に使用することができる溶剤等を挙げることができ、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。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキ

サイドなど)を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。必要に応じて連鎖移動剤(例えば、アルキルメルカプタンなど)の存在下で重合を行ってもよい。

[0113] 反応の濃度は5~70質量%であり、好ましくは10~50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40~100℃である。

反応時間は、通常1~48時間であり、好ましくは1~24時間、更に好ましくは1~12時間である。

反応終了後、室温まで放冷し、精製する。精製は、水洗や適切な溶媒を組み合わせるにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法やろ別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。例えば、上記樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒(貧溶媒)を、該反応溶液の10倍以下の体積量、好ましくは10~5倍の体積量で、接触させることにより樹脂を固体として析出させる。

[0114] ポリマー溶液からの沈澱又は再沈澱操作の際に用いる溶媒(沈澱又は再沈澱溶媒)としては、該ポリマーの貧溶媒であればよく、ポリマーの種類に応じて、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトロ化合物、エーテル、ケトン、エステル、カーボネート、アルコール、カルボン酸、水、これらの溶媒を含む混合溶媒等の中から適宜選択して使用できる。これらの中でも、沈澱又は再沈澱溶媒として、少なくともアルコール(特に、メタノールなど)又は水を含む溶媒が好ましい。

沈澱又は再沈澱溶媒の使用量は、効率や収率等を考慮して適宜選択できる

が、一般には、ポリマー溶液１００質量部に対して、１００～１００００質量部、好ましくは２００～２０００質量部、更に好ましくは３００～１０００質量部である。

沈殿又は再沈殿する際の温度としては、効率や操作性を考慮して適宜選択できるが、通常０～５０℃程度、好ましくは室温付近（例えば２０～３５℃程度）である。沈殿又は再沈殿操作は、攪拌槽などの慣用の混合容器を用い、バッチ式、連続式等の公知の方法により行うことができる。

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

[0115] なお、一度、樹脂を析出させて、分離した後に、再び溶媒に溶解させ、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒と接触させてもよい。即ち、上記ラジカル重合反応終了後、該ポリマーが難溶あるいは不溶の溶媒を接触させ、樹脂を析出させ（工程 a）、樹脂を溶液から分離し（工程 b）、改めて溶媒に溶解させ樹脂溶液 A を調製（工程 c）、その後、該樹脂溶液 A に、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒を、樹脂溶液 A の 10 倍未満の体積量（好ましくは 5 倍以下の体積量）で、接触させることにより樹脂固体を析出させ（工程 d）、析出した樹脂を分離する（工程 e）ことを含む方法でもよい。

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

くは10～30質量%である。反応温度は、通常10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、更に好ましくは60～100℃である。

[0116] 本発明に係わる樹脂(A)の分子量は、特に制限されないが、重量平均分子量が1000～100000の範囲であることが好ましく、1500～60000の範囲であることがより好ましく、2000～30000の範囲であることが特に好ましい。重量平均分子量を1000～100000の範囲とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、かつ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化することを防ぐことができる。ここで、樹脂の重量平均分子量は、GPC（キャリア：THFあるいはN-メチル-2-ピロリドン（NMP））によって測定したポリスチレン換算分子量を示す。

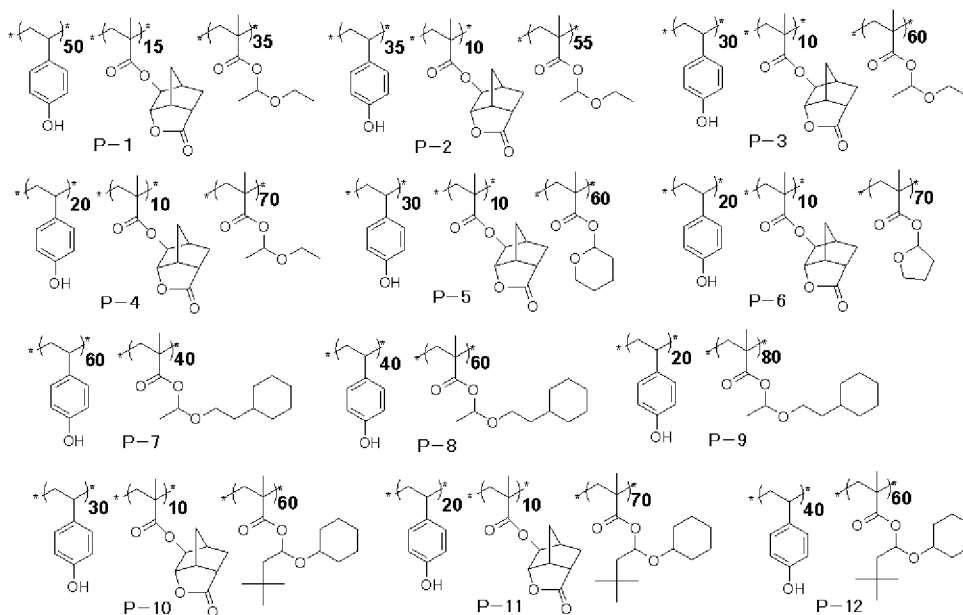
[0117] また分散度（ M_w/M_n ）は、好ましくは1.00～5.00、より好ましくは1.03～3.50であり、更に好ましくは、1.05～2.50である。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、かつレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

[0118] 本発明の樹脂(A)は、1種類単独で、又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。樹脂(A)の含有率は、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分を基準にして、20～99質量%が好ましく、30～89質量%がより好ましく、40～79質量%が特に好ましい。

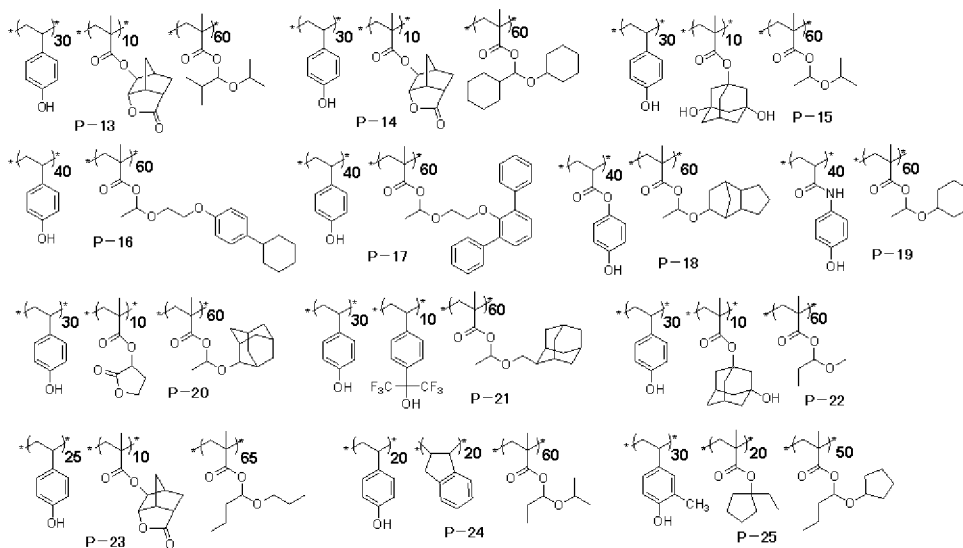
[0119] 以下に、樹脂(A)の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、下記ポリマー構造の各繰り返し単位の組成比はモル比である。

[0120]

[化32]

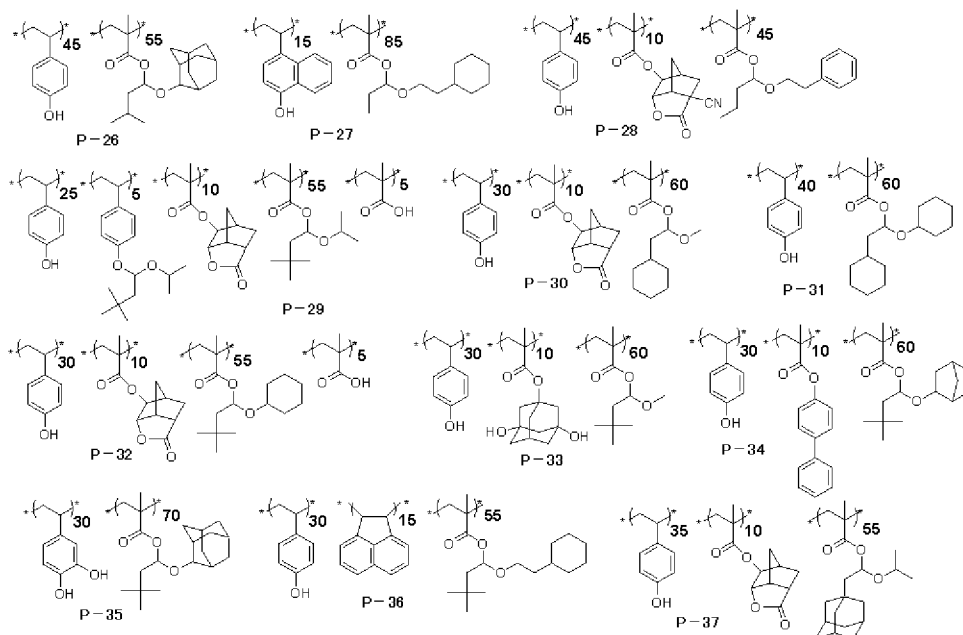


[0121] [化33]

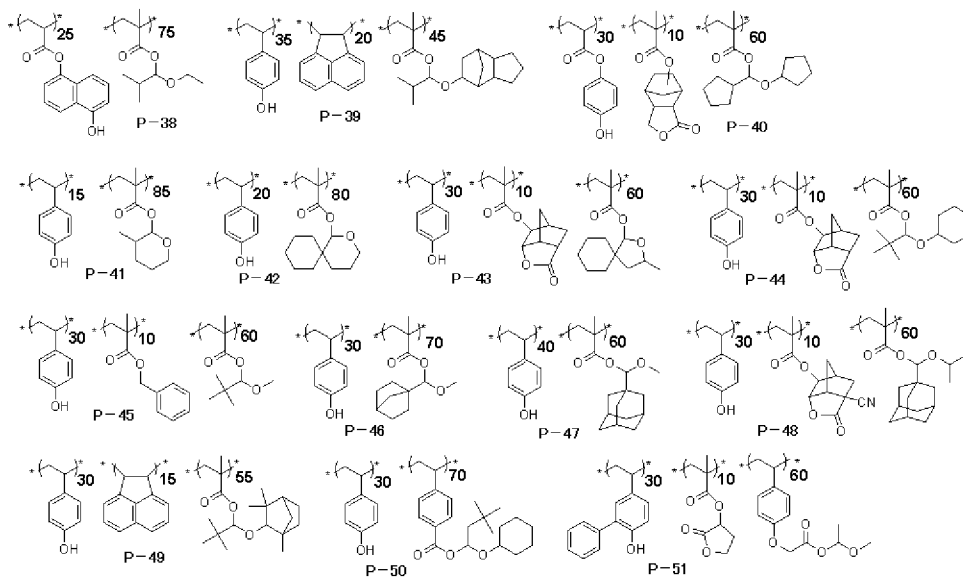


[0122]

[化34]

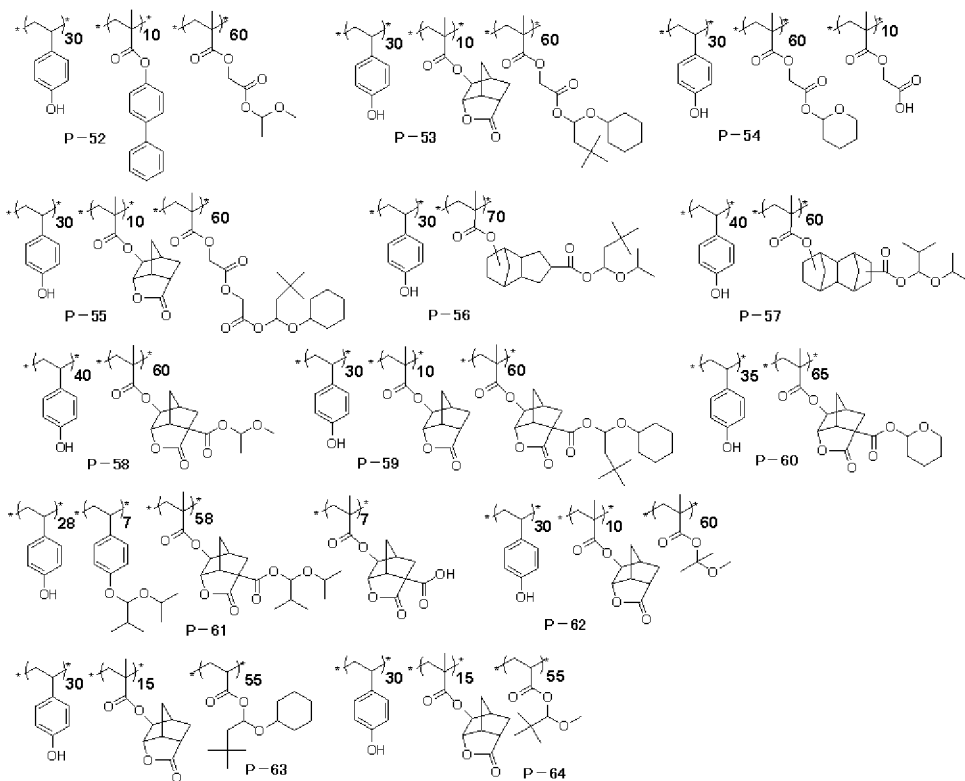


[0123] [化35]

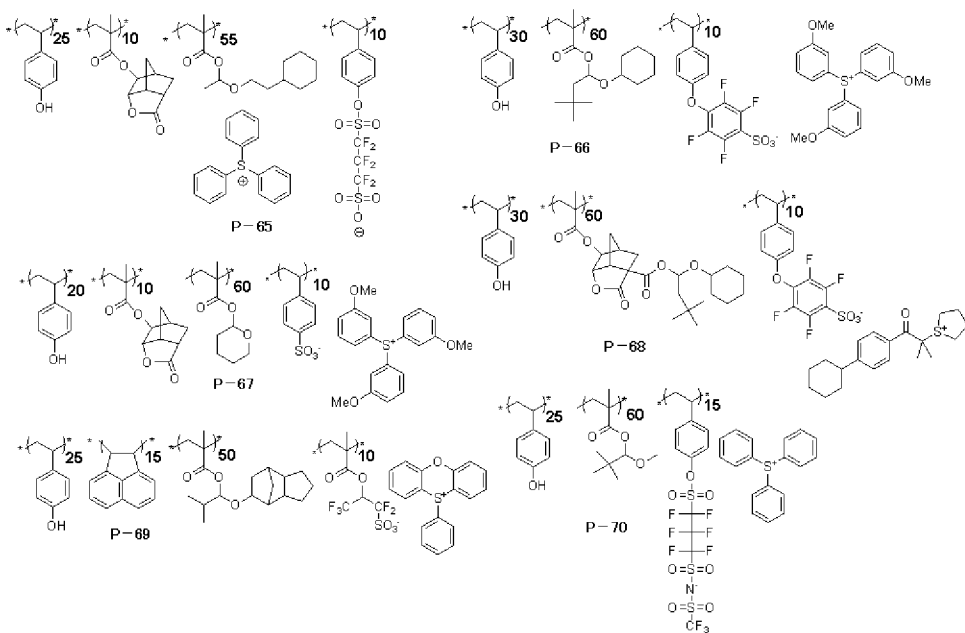


[0124]

[化36]



[0125] [化37]



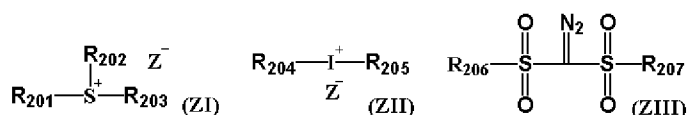
[0126] [2] 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明の組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、「酸発生剤」ともいう）を含有することが好ましい。

酸発生剤としては、公知のものであれば特に限定されないが、活性光線又は放射線の照射により、有機酸、例えば、スルホン酸、ビス（アルキルスルホニル）イミド、又はトリス（アルキルスルホニル）メチドの少なくともいずれかを発生する化合物が好ましい。

より好ましくは下記一般式（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。

[0127] [化38]



[0128] 上記一般式（Z I）において、

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

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

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

Z^- は、非求核性アニオン（求核反応を起こす能力が著しく低いアニオン）を表す。

[0129] 非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン（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）、カルボン酸アニオン（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）、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）メチドアニオン等を挙げられる。

[0130] 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の直鎖又は分岐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る。

[0131] 芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、好ましくは炭素数6～14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

[0132] 上記で挙げたアルキル基、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。この具体例としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数2～15）、アリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数6～20）、アルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数7～20）、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数10～20）、アルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数5～20）、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数8～20）等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基として更にアルキル基（好ましくは炭素数1～15）を挙げることができる。

[0133] アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数7～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルブチル基等を挙げることができる。

[0134] スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンを挙げることができる。

[0135] ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンにおけるアルキル基は、炭素数1～5のアルキル基が好

ましい。これらのアルキル基の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、アルキルオキシルスルホニル基、アリールオキシルスルホニル基、シクロアルキルアリールオキシル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。

また、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、互いに結合して環構造を形成してもよい。これにより、酸強度が増加する。

[0136] その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐（例えば、 PF_6^- ）、弗素化硼素（例えば、 BF_4^- ）、弗素化アンチモン（例えば、 SbF_6^- ）等を挙げることができる。

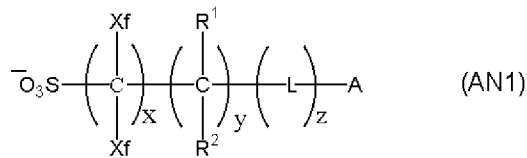
[0137] 非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくとも α 位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくはパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン（更に好ましくは炭素数4～8）、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペ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

[0138] 酸強度の観点からは、発生酸の pK_a が-1以下であることが、感度向上のために好ましい。

[0139] また、非求核性アニオンとしては、以下の一般式（AN1）で表されるアニオンも好ましい態様として挙げられる。

[0140]

[化39]



[0141] 式中、

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

R¹、R²は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表し、複数存在する場合のR¹、R²は、それぞれ同一でも異なってもよい。

Lは、二価の連結基を表し、複数存在する場合のLは同一でも異なってもよい。

Aは、環状の有機基を表す。

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

[0142] 一般式 (AN1) について、更に詳細に説明する。

X f の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、好ましくは炭素数1～10であり、より好ましくは炭素数1～4である。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。X f の具体的としては、フッ素原子、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、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。

[0143] R¹、R²のアルキル基は、置換基（好ましくはフッ素原子）を有していてもよく、炭素数1～4のものが好ましい。更に好ましくは炭素数1～4のパ

フルオロアルキル基である。R¹、R²の置換基を有するアルキル基の具体例としては、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉、CH₂CH₂C₄F₉が挙げられ、中でもCF₃が好ましい。

R¹、R²としては、好ましくはフッ素原子又はCF₃である。

[0144] xは1～10が好ましく、1～5がより好ましい。

yは0～4が好ましく、0がより好ましい。

zは0～5が好ましく、0～3がより好ましい。

Lの2価の連結基としては特に限定されず、—COO—、—OCO—、—CO—、—O—、—S—、—SO—、—SO₂—、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基又はこれらの複数が連結した連結基などを挙げることができ、総炭素数12以下の連結基が好ましい。このなかでも—COO—、—OCO—、—CO—、—O—が好ましく、—COO—、—OCO—がより好ましい。

[0145] Aの環状の有機基としては、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（芳香族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、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、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。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、アダマンチル基等の炭素数7以上のかさ高い構造を有する脂環基が、露光後加熱工程での膜中拡散性を抑制でき、MEEF向上の観点から好ましい。

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。

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、ピリジン環由来のものが挙げられる。中でもフラン環、チオフェン環、ピリジン環由来のものが好ましい。

[0146] また、環状の有機基としては、ラクトン構造も挙げることができ、具体例としては、前述の樹脂（A）が有していてもよい一般式（LC1-1）～（LC1-17）で表されるラクトン構造を挙げることができる。

[0147] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、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）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれであっても良く、炭素数3～20が好ましい）、アリール基（炭素数6～14が好ましい）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、スルホン酸エステル基等が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であっても良い。

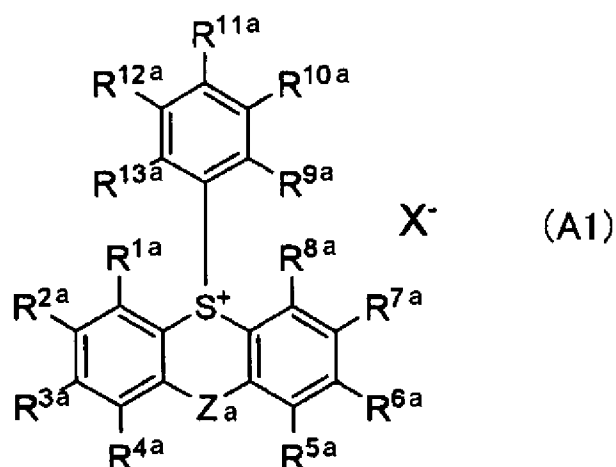
[0148] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} の有機基としては、アリール基、アルキル基、シクロアルキル基などが挙げられる。

R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} のうち、少なくとも1つがアリール基であることが好ましく、三つ全てがアリール基であることがより好ましい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの他に、インドール残基、ピロール残基などのヘテロアリール基も可能である。 R_{201} ～ R_{203} のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基等を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等を挙げることができる。これらの基は更に置換基を有していてもよい。その置換基としては、ニトロ基、フ

ッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0149] また、 $R_{201} \sim R_{203}$ のうち2つが結合して環構造を形成する場合、以下の一般式（A1）で表される構造であることが好ましい。

[0150] [化40]



[0151] 一般式（A1）中、

$R^{1a} \sim R^{13a}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を表す。

$R^{1a} \sim R^{13a}$ のうち、1～3つが水素原子でないことが好ましく、 $R^{9a} \sim R^{13a}$ のいずれか1つが水素原子でないことがより好ましい。

Z_a は、単結合又は2価の連結基である。

X^- は、一般式（Z1）における Z^- と同義である。

[0152] $R^{1a} \sim R^{13a}$ が水素原子でない場合の具体例としては、ハロゲン原子、直鎖、分岐、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、複素環基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオ

キシ基、アミノ基（アニリノ基を含む）、アンモニオ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、ウレイド基、ボロン酸基（ $-B(OH)_2$ ）、ホスファト基（ $-OP(O)(OH)_2$ ）、スルファト基（ $-OSO_3H$ ）、その他の公知の置換基が例として挙げられる。

$R^{1a} \sim R^{13a}$ が水素原子でない場合としては、水酸基で置換された直鎖、分岐、環状のアルキル基であることが好ましい。

[0153] Z^a の2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基、スルホニルアミド基、エーテル結合、チオエーテル結合、アミノ基、ジスルフィド基、 $-(CH_2)_n-CO-$ 、 $-(CH_2)_n-SO_2-$ 、 $-CH=CH-$ 、アミノカルボニルアミノ基、アミノスルホニルアミノ基等が挙げられる（ n は1～3の整数）。

[0154] なお、 R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} のうち、少なくとも1つがアリール基でない場合の好ましい構造としては、特開2004-233661号公報の段落0046、0047、0048、特開2003-35948号公報の段落0040～0046、米国特許出願公開第2003/0224288A1号明細書に式(1-1)～(1-70)として例示されている化合物、米国特許出願公開第2003/0077540A1号明細書に式(1A-1)～(1A-54)、式(1B-1)～(1B-24)として例示されている化合物等のカチオン構造を挙げることができる。

[0155] 一般式 (Z I I)、(Z I I I) 中、

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

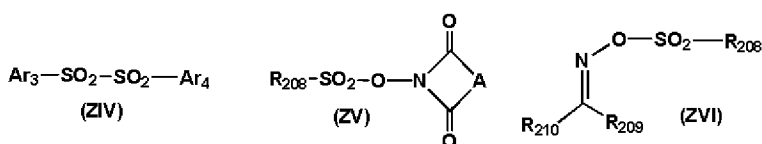
[0156] $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基としては、前述の化合物 (Z I) における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基として説明したアリール基と同様である。

$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としても、前述の化合物 (Z I) における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよいものが挙げられる。

[0157] 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ができる。

[0158] 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。

[0159] [化41]



[0160] 一般式 (Z I V) ~ (Z V I) 中、

Ar_3 及び Ar_4 は、各々独立に、アリール基を表す。

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

A は、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

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

R_{208} 、 R_{209} 及び R_{210} のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例としては、それぞれ、上記一般式 (Z I) における R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} とし

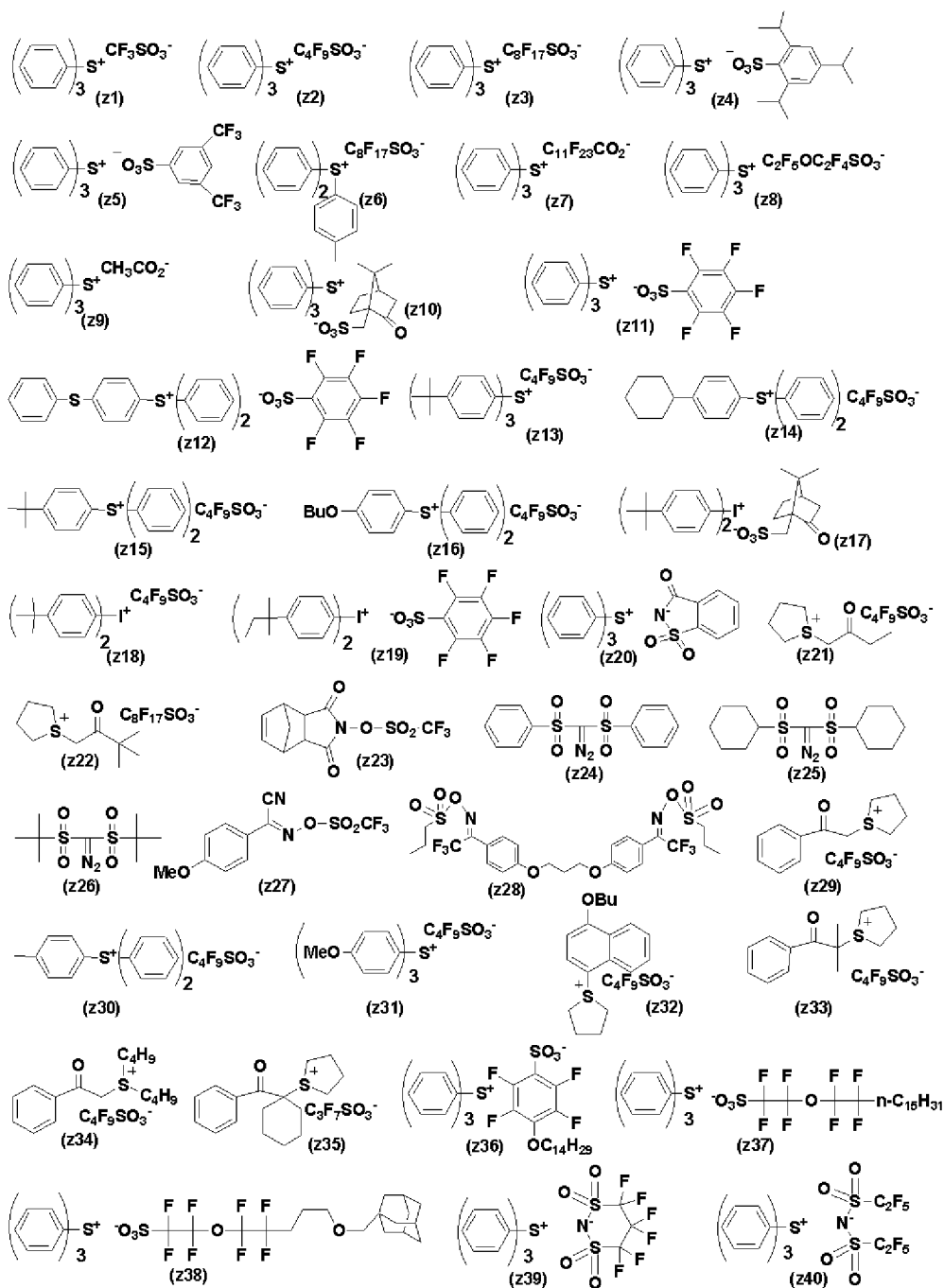
てのアルキル基及びシクロアルキル基の具体例と同様のものを挙げるができる。

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

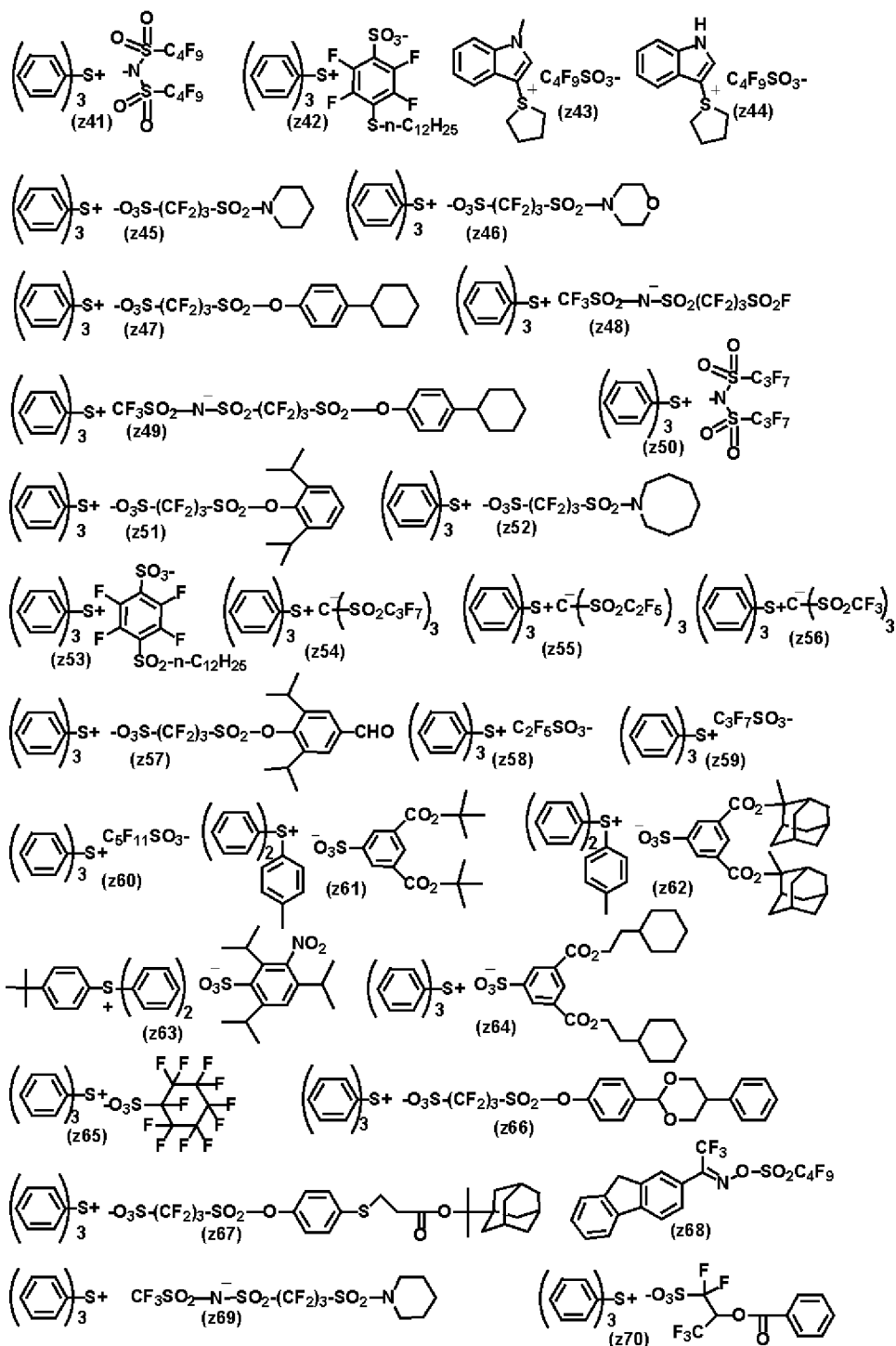
[0161] 酸発生剤の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

[0162]

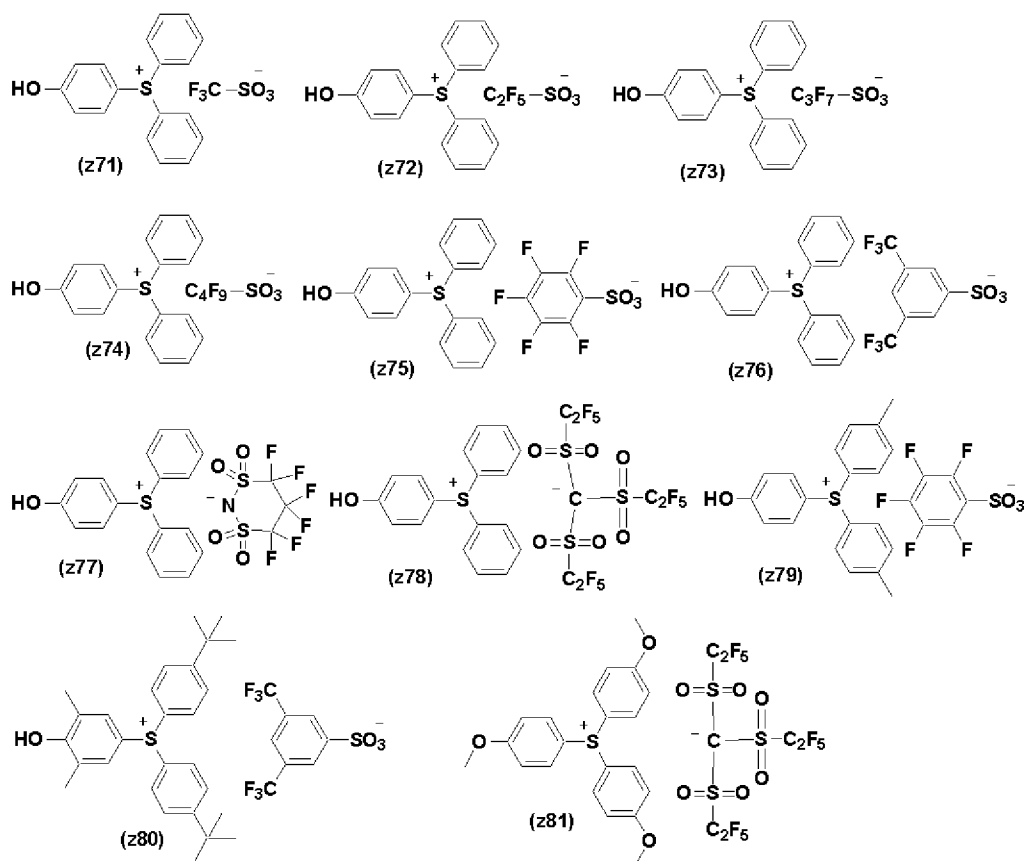
[化42]



[化43]

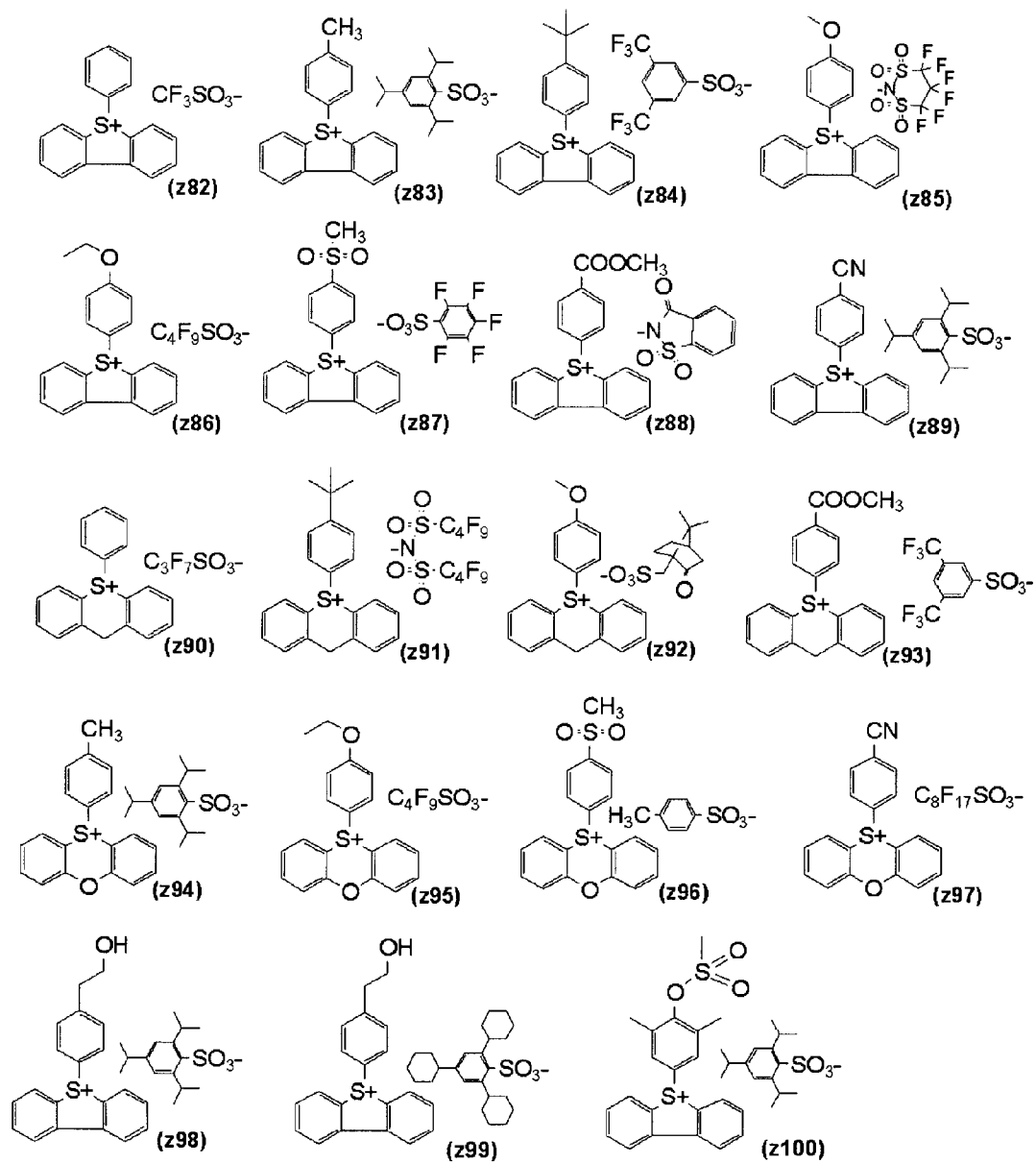


[化44]



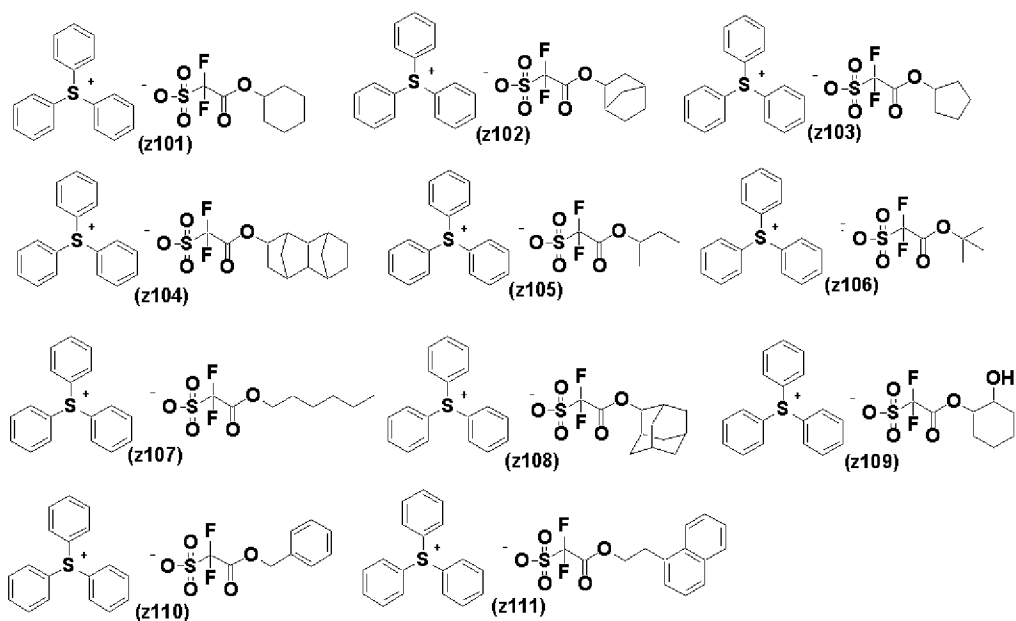
[0165]

[化45]

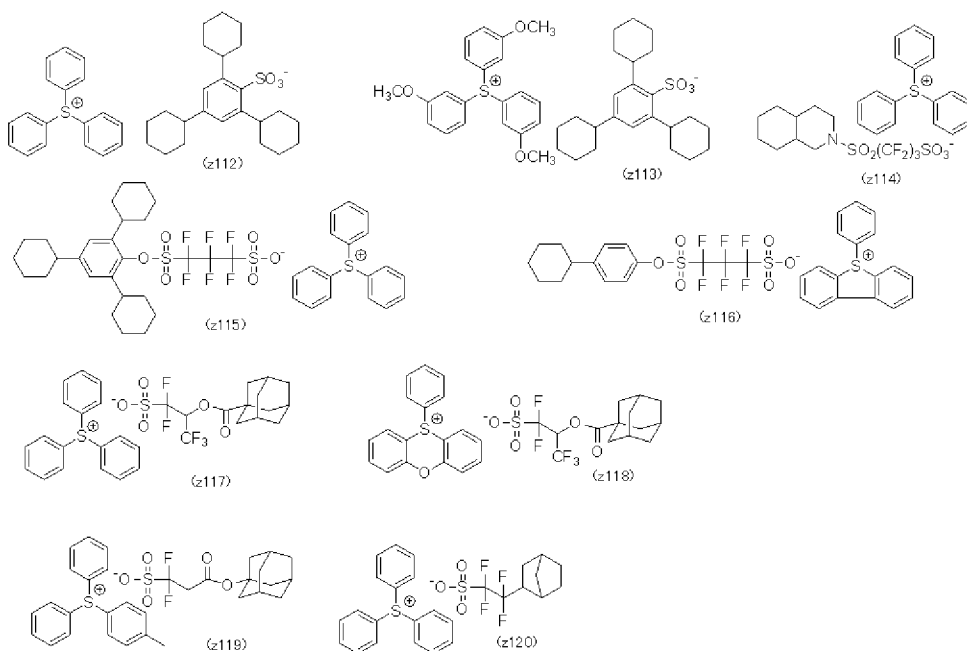


[0166]

[化46]

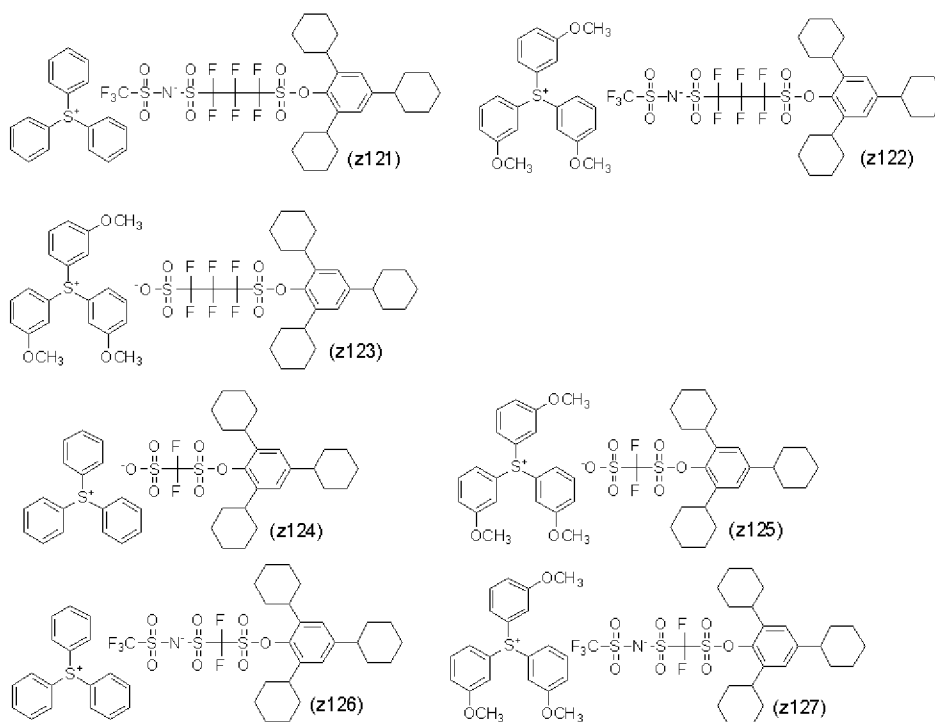


[0167] [化47]



[0168]

[化48]



[0169] 酸発生剤は、1種類単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

また、光酸発生剤の含量は、組成物の全固形分を基準として、好ましくは0.1～50質量%であり、より好ましくは0.5～45質量%であり、更に好ましくは1～40質量%である。

[3] 溶剤（塗布溶媒）

組成物を調製する際に使用できる溶剤としては、各成分を溶解するものである限り特に限定されないが、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA；別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）など）、アルキレングリコールモノアルキルエーテル（プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME；1-メトキシ-2-プロパノール）など）、乳酸アルキルエステル（乳酸エチル、乳酸メチルなど）、環状ラクトン（γ-ブチロラクトンなど、好ましくは炭素数4～10）、鎖状又は環状のケトン（2-ヘプタノン、シクロヘキサノンなど、好ましくは炭素数4～10）、

アルキレンカーボネート（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど）、カルボン酸アルキル（酢酸ブチルなどの酢酸アルキルが好ましい）、アルコキシ酢酸アルキル（エトキシプロピオン酸エチル）などが挙げられる。その他使用可能な溶媒として、例えば、米国特許出願公開第2008/0248425A1号明細書の[0244]以降に記載されている溶剤などが挙げられる。

[0170] 上記のうち、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート及びアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。

[0171] これら溶媒は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。2種以上を混合する場合、水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤とを混合することが好ましい。水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤との質量比は、1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、更に好ましくは20/80～60/40である。

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

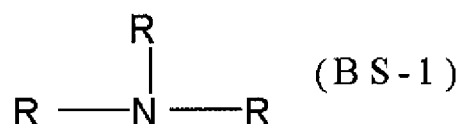
[0172] [4] 塩基性化合物

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性組成物は、塩基性化合物を更に含んでいてもよい。塩基性化合物は、好ましくは、フェノールと比較して塩基性がより強い化合物である。また、この塩基性化合物は、有機塩基性化合物であることが好ましく、含窒素塩基性化合物であることが更に好ましい。

[0173] 使用可能な含窒素塩基性化合物は特に限定されないが、例えば、以下の（ア）～（キ）に分類される化合物を用いることができる。

[0174] （ア）一般式（BS-1）により表される化合物

[0175] [化49]



[0176] 一般式 (BS-1) 中、

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

[0177] Rとしてのアルキル基の炭素数は、特に限定されないが、通常1～20であり、好ましくは1～12である。

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

[0178] Rとしてのアリール基の炭素数は、特に限定されないが、通常6～20であり、好ましくは6～10である。具体的には、フェニル基及びナフチル基等が挙げられる。

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

[0179] Rとしてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、水素原子が置換基により置換されていてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニルオキシ基及びアルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。

[0180] なお、一般式 (BS-1) により表される化合物では、Rのうち少なくとも2つが有機基であることが好ましい。

[0181] 一般式 (BS-1) により表される化合物の具体例としては、トリー n-ブチルアミン、トリー n-ペンチルアミン、トリー n-オクチルアミン、トリー n-デシルアミン、トリイソデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、ジデシルアミン、メチルオクタデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、N, N-ジメチルドデシルアミン、メチルジオクタデシ

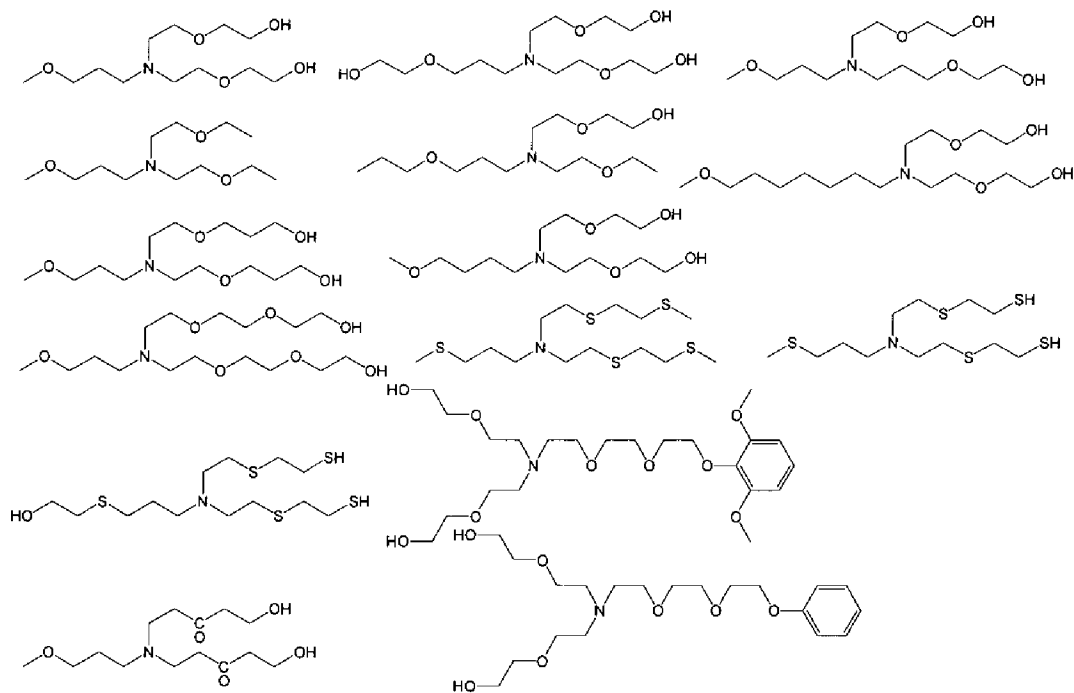
ルアミン、N，N－ジブチルアニリン、N，N－ジヘキシルアニリン、2，6－ジイソプロピルアニリン、及び2，4，6－トリ（t－ブチル）アニリンが挙げられる。

[0182] また、一般式（BS－1）により表される好ましい塩基性化合物として、少なくとも1つのRがヒドロキシ基で置換されたアルキル基であるものが挙げられる。具体的には、例えば、トリエタノールアミン及びN，N－ジヒドロキシエチルアニリンが挙げられる。

[0183] なお、Rとしてのアルキル基は、アルキル鎖中に酸素原子を有していてもよい。即ち、オキシアルキレン鎖が形成されていてもよい。オキシアルキレン鎖としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ が好ましい。具体的には、例えば、トリス（メトキシエトキシエチル）アミン、及び、US 6 0 4 0 1 1 2号明細書のカラム3の60行目以降に例示されている化合物が挙げられる。

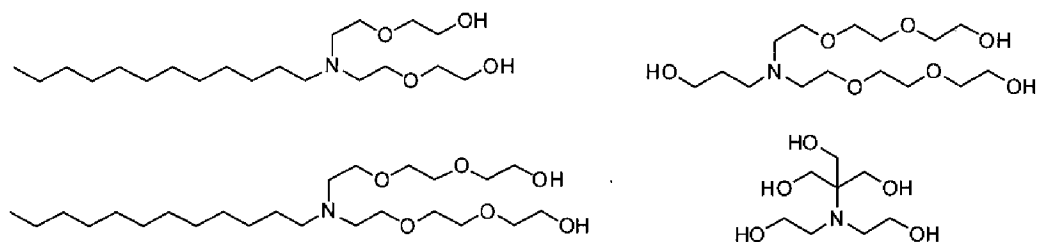
[0184] 一般式（BS－1）で表される塩基性化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。

[0185] [化50]



[0186]

[化51]



[0187] (イ) 含窒素複素環構造を有する化合物

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

[0188] また、環構造を2つ以上有する化合物も好適に用いられる。具体的には、例えば、1, 5-ジアザビシクロ〔4. 3. 0〕ノナ-5-エン及び1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕-ウンデカー7-エンが挙げられる。

[0189] (ウ) フェノキシ基を有するアミン化合物

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

[0190] この化合物は、より好ましくは、フェノキシ基と窒素原子との間に、少なくとも1つのオキシアルキレン鎖を有している。1分子中のオキシアルキレ

ン鎖の数は、好ましくは3～9個、更に好ましくは4～6個である。オキシアルキレン鎖の中でも $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ が特に好ましい。

[0191] 具体例としては、 $2-[2-\{2-(2, 2\text{-ジメトキシフェノキシエトキシ})\text{エチル}\}-\text{ビス}(2\text{-メトキシエチル})]-\text{アミン}$ 、及び、US 2007/0224539 A1号明細書の段落[0066]に例示されている化合物(C1-1)～(C3-3)が挙げられる。

[0192] フェノキシ基を有するアミン化合物は、例えば、フェノキシ基を有する1級又は2級アミンとハロアルキルエーテルとを加熱して反応させ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及びテトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル及びクロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得られる。また、フェノキシ基を有するアミン化合物は、1級又は2級アミンと、末端にフェノキシ基を有するハロアルキルエーテルとを加熱して反応させ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及びテトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル及びクロロホルム等の有機溶剤で抽出することによって得ることもできる。

[0193] (エ) アンモニウム塩

塩基性化合物として、アンモニウム塩も適宜用いることができる。アンモニウム塩のアニオンとしては、例えば、ハライド、スルホネート、ボレート及びフォスフェートが挙げられる。これらのうち、ハライド及びスルホネートが特に好ましい。

[0194] ハライドとしては、クロライド、ブロマイド及びアイオダイドが特に好ましい。

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

[0195] アルキルスルホネートに含まれるアルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アルコキシ基、アシル基及びアリール基が挙げられる。アルキルスルホネートと

して、具体的には、メタンスルホネート、エタンスルホネート、ブタンスルホネート、ヘキサンスルホネート、オクタンスルホネート、ベンジルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ペンタフルオロエタンスルホネート及びノナフルオロブタンスルホネートが挙げられる。

[0196] アリールスルホネートに含まれるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基及びアントリル基が挙げられる。これらアリール基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖アルキル基及び炭素数3～6のシクロアルキル基が好ましい。具体的には、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ヘキシル及びシクロヘキシル基が好ましい。他の置換基としては、炭素数1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、アシル基及びアシロキシ基が挙げられる。

[0197] このアンモニウム塩は、ヒドロキシド又はカルボキシレートであってもよい。この場合、このアンモニウム塩は、炭素数1～8のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド及びテトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-（*n*-ブチル）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であることが特に好ましい。

[0198] 好ましい塩基性化合物としては、例えば、グアニジン、アミノピリジン、アミノアルキルピリジン、アミノピロリジン、インダゾール、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、プリン、イミダゾリン、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルフォリン及びアミノアルキルモルフォリンが挙げられる。これらは、置換基を更に有していてもよい。

[0199] 好ましい置換基としては、例えば、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基及びシアノ基が挙げられる。

[0200] 特に好ましい塩基性化合物としては、例えば、グアニジン、1, 1-ジメ

チルグアニジン、1, 1, 3, 3, -テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン及びN-(2-アミノエチル)モルフォリンが挙げられる。

[0201] (オ) プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物 (PA)

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

[0202] 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、下記一般式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0203] [化52]



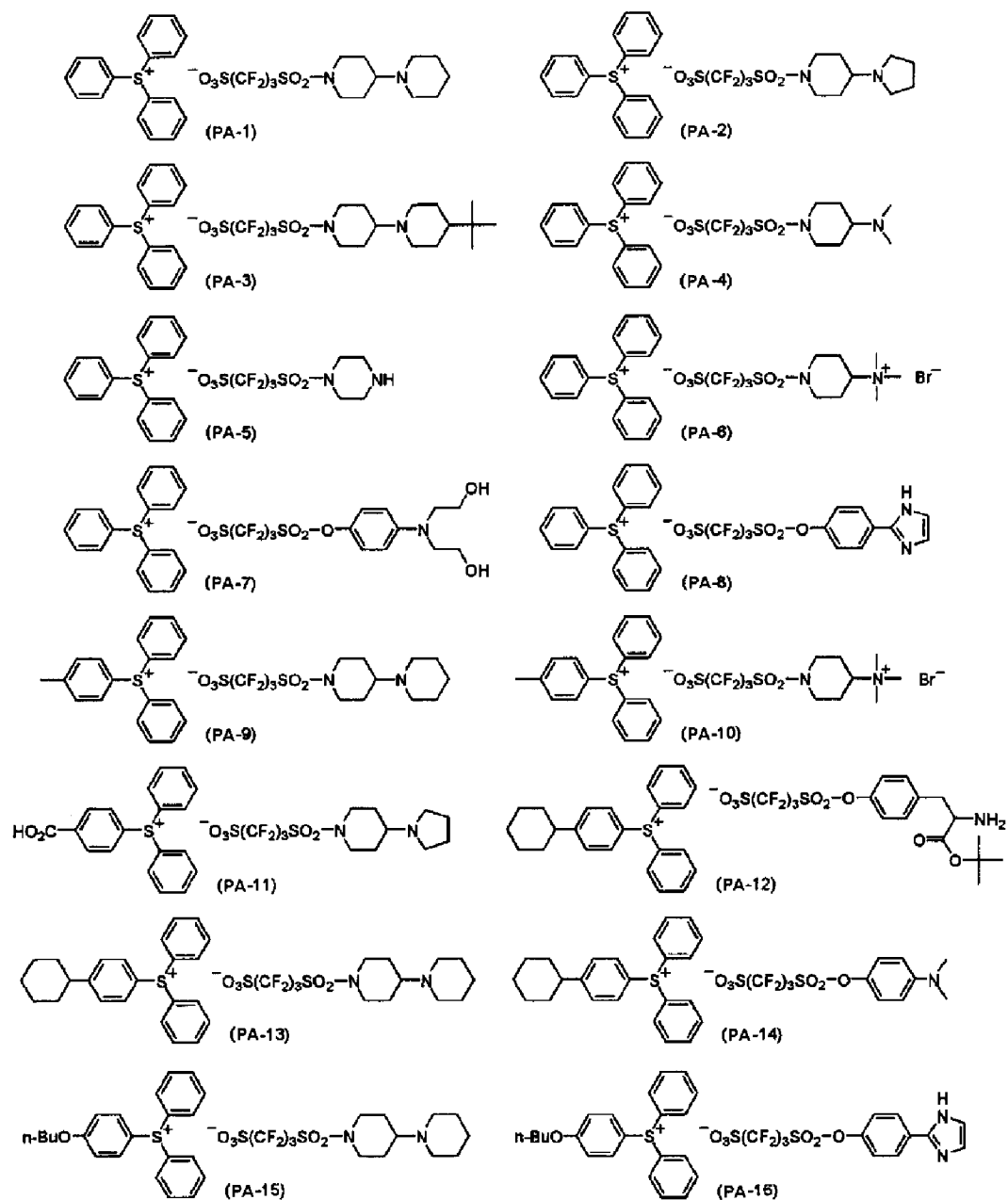
[0204] プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル、アザクラウンエーテル、1～3級アミン、ピリジン、イミダゾール、ピラジン構造などを挙げることができる。

[0205] 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。

[0206] 以下、化合物（P A）の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

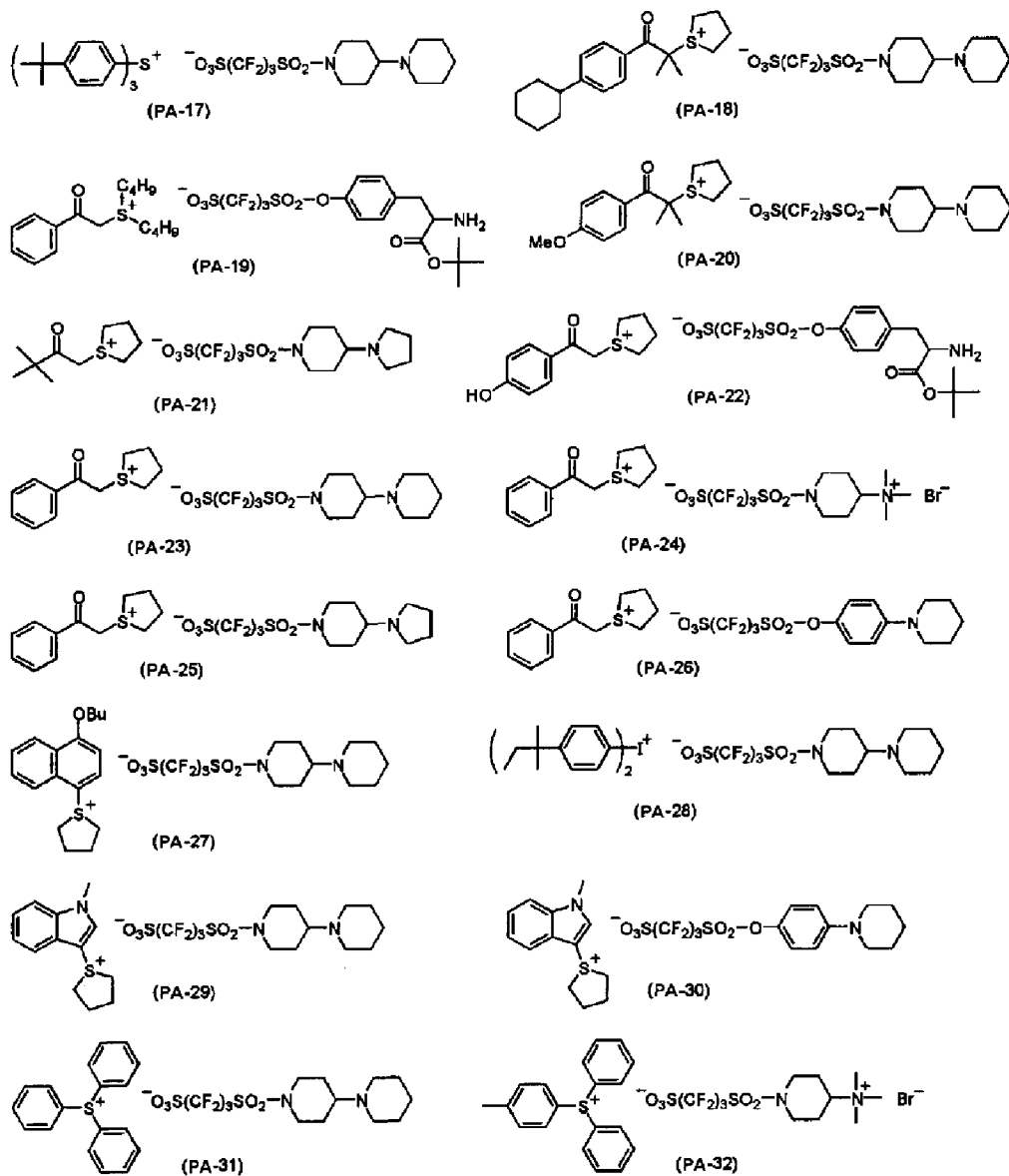
[0207]

[化53]



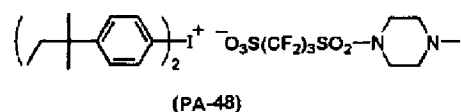
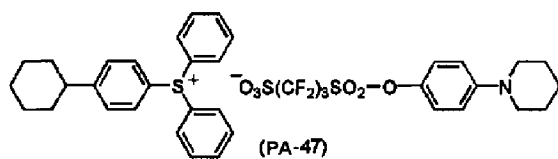
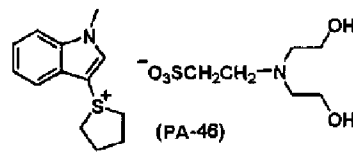
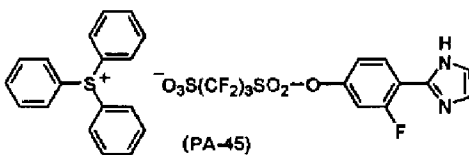
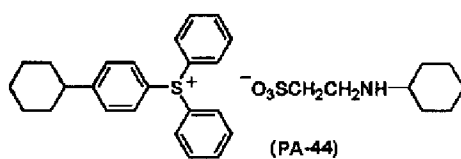
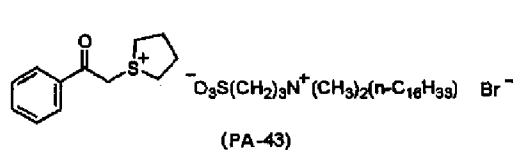
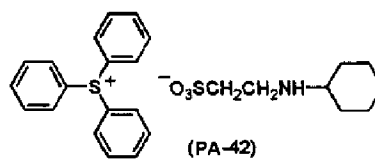
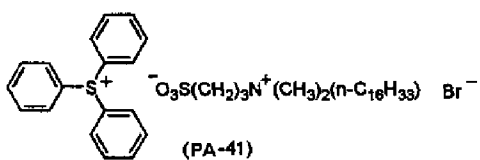
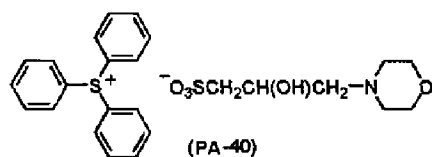
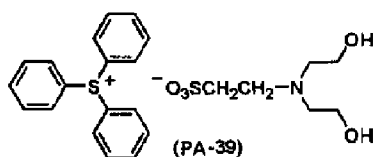
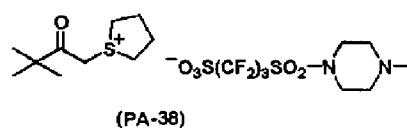
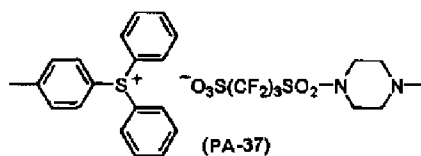
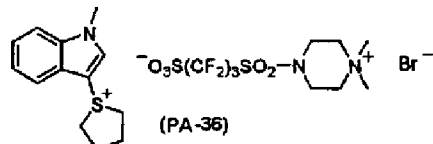
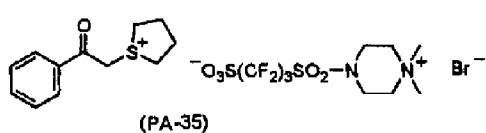
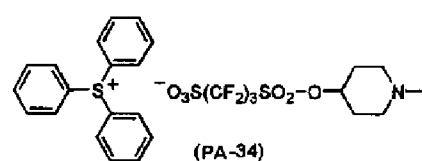
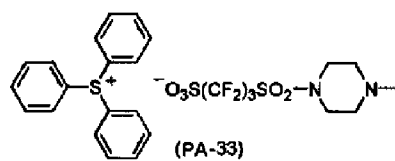
[0208]

[化54]



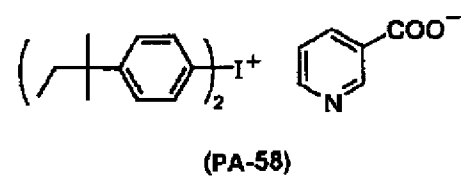
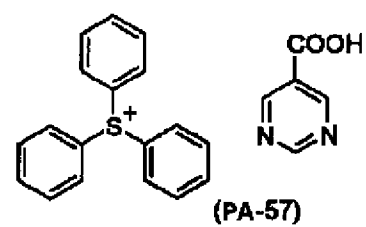
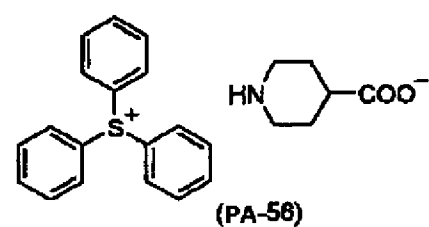
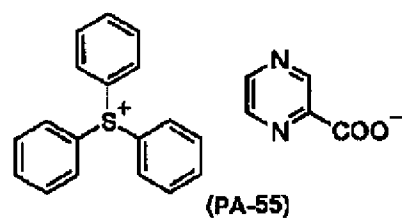
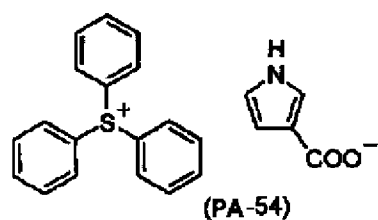
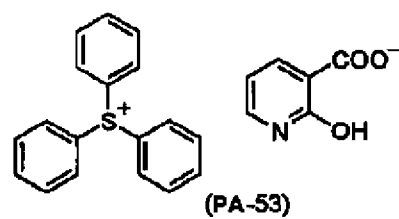
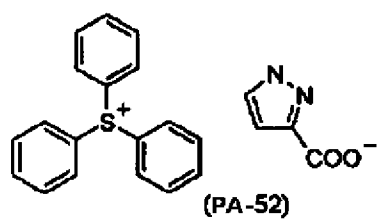
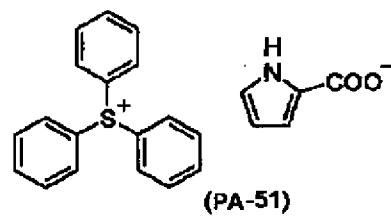
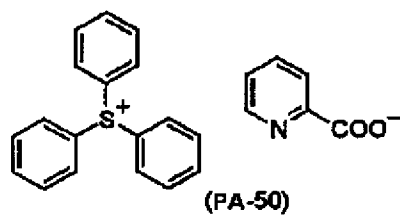
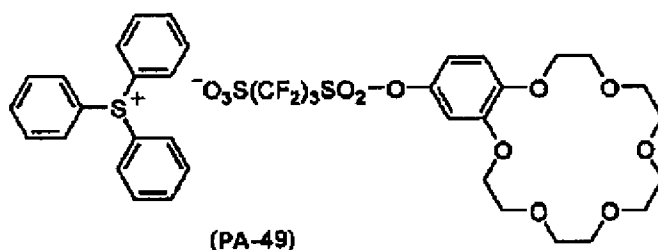
[0209]

[化55]



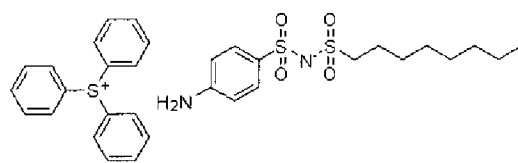
[0210]

[化56]

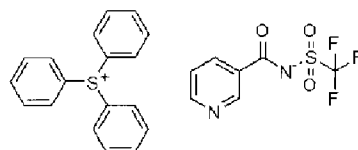


[0211]

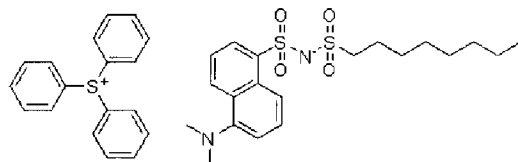
[化57]



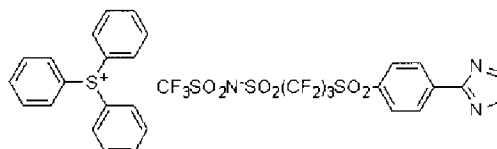
(PA-59)



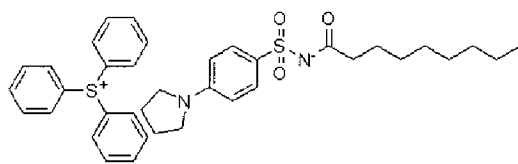
(PA-60)



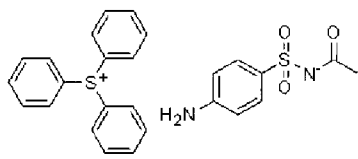
(PA-61)



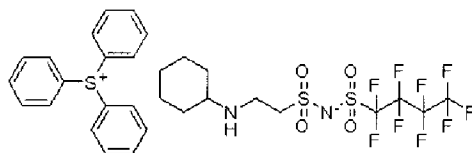
(PA-62)



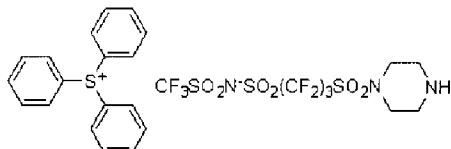
(PA-63)



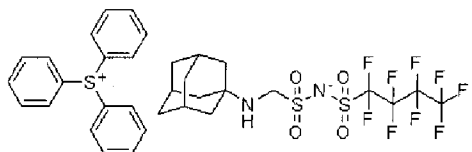
(PA-64)



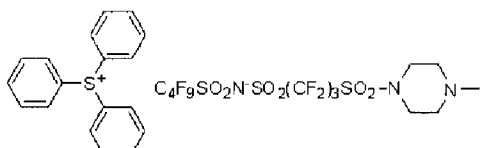
(PA-65)



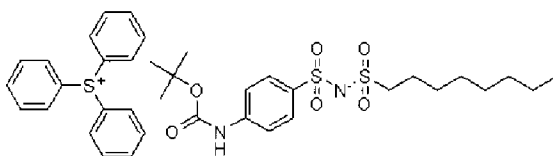
(PA-66)



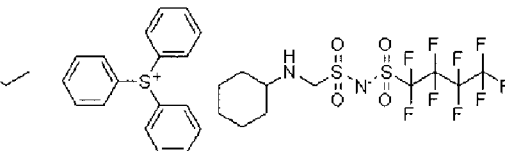
(PA-67)



(PA-68)



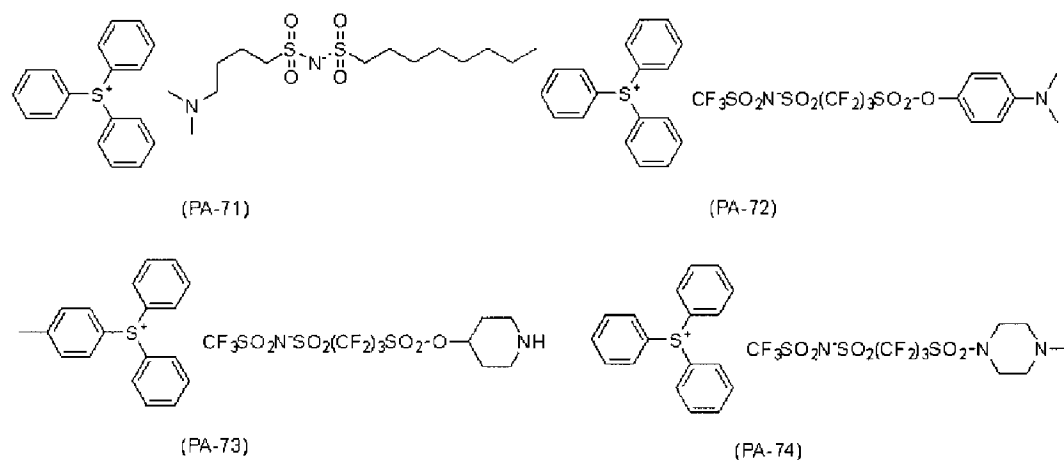
(PA-69)



(PA-70)

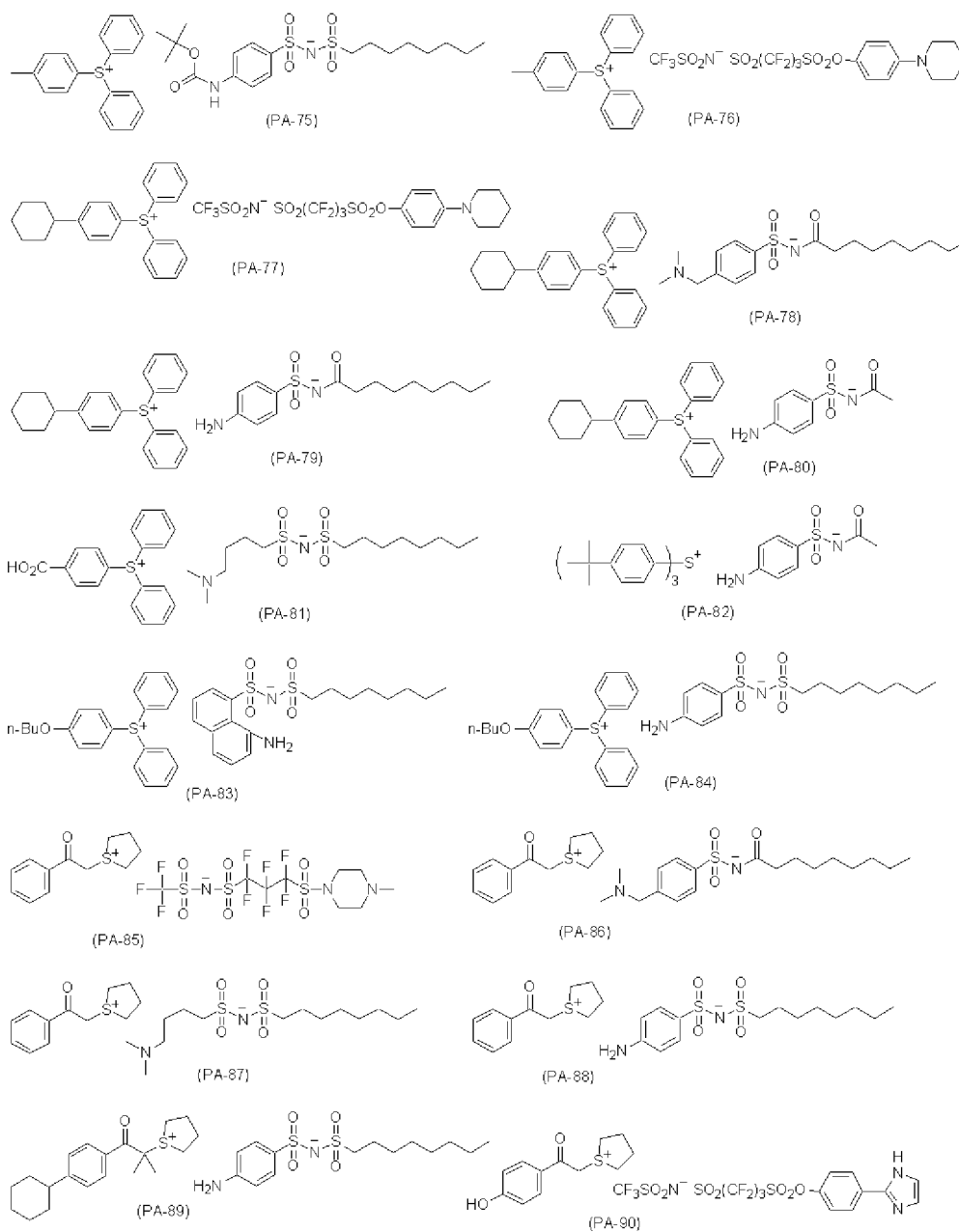
[0212]

[化58]



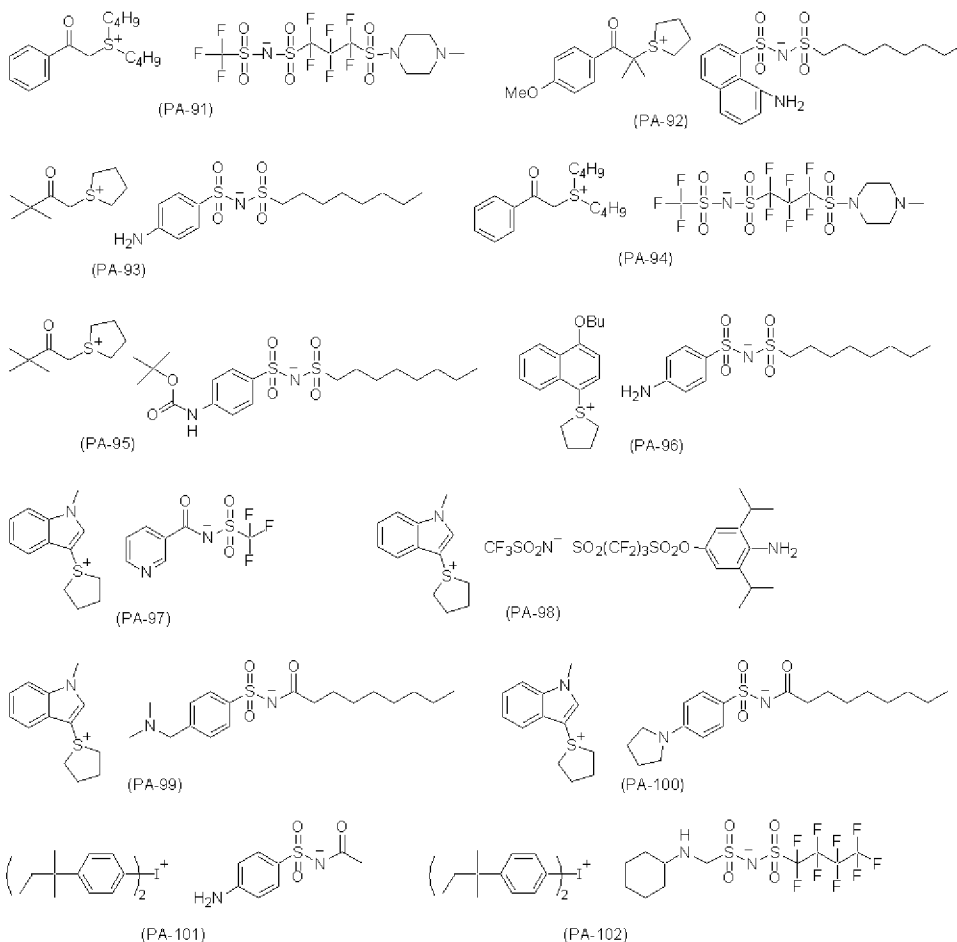
[0213]

[化59]



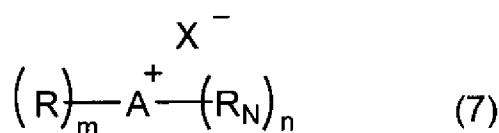
[0214]

[化60]



[0215] 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。

[0216] [化61]



[0217] 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。

[0218] X⁻の具体例としては、上述した一般式（Z 1）におけるX⁻と同様のものが挙げられる。

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。

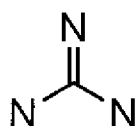
[0219] R_Nが有するプロトンアクセプター性官能基の具体例としては、前述の式（P A - 1）で説明したプロトンアクセプター性官能基と同様である。

[0220] 本発明の組成物において、化合物（P A）の組成物全体中の配合率は、全固形分中0.1～10質量%が好ましく、より好ましくは1～8質量%である。

[0221] （カ）グアニジン化合物

本発明の組成物は、下式で表される構造を有するグアニジン化合物を更に含有していてもよい。

[0222] [化62]



[0223] グアニジン化合物は3つの窒素によって共役酸のプラスの電荷が分散安定化されるため、強い塩基性を示す。

本発明のグアニジン化合物（A）の塩基性としては、共役酸のpK_aが6.0以上であることが好ましく、7.0～20.0であることが酸との中和反応性が高く、ラフネス特性に優れるため好ましく、8.0～16.0であることがより好ましい。

[0224] このような強い塩基性のため、酸の拡散性を抑制し、優れたパターン形状の形成に寄与することができる。

[0225] なお、ここで「pK_a」とは、水溶液中での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 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。

[0226] 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)。

[0227] 本発明において、 $\log P$ とは、 n -オクタノール／水分配係数（ P ）の対数値であり、広範囲の化合物に対し、その親水性／疎水性を特徴づけることのできる有効なパラメータである。一般的には実験によらず計算によって分配係数は求められ、本発明においては、CSCHEMDRAW Ultra Ver. 8.0 software package (Crippen's fragmentation method) により計算された値を示す。

[0228] また、グアニジン化合物（A）の $\log P$ が10以下であることが好ましい。上記値以下であることによりレジスト膜中に均一に含有させることができる。

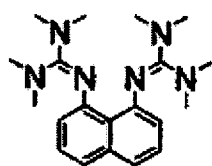
[0229] 本発明におけるグアニジン化合物（A）の $\log P$ は2～10の範囲であることが好ましく、3～8の範囲であることがより好ましく、4～8の範囲であることが更に好ましい。

[0230] また、本発明におけるグアニジン化合物（A）はグアニジン構造以外に窒素原子を有さないことが好ましい。

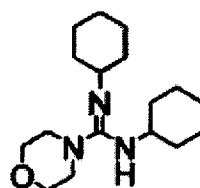
[0231] 以下、グアニジン化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0232]

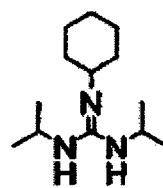
[化63]



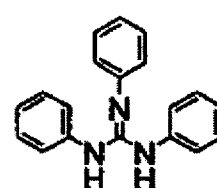
Log P: 4.29



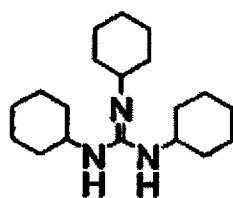
Log P: 3.32



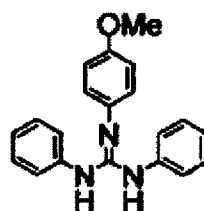
Log P: 3.1



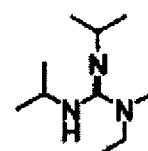
Log P: 5.24



Log P: 4.89

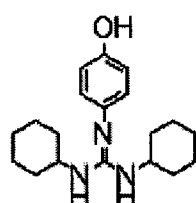


Log P: 5.11

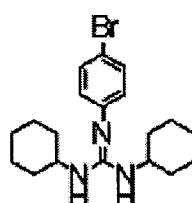


Log P: 2.61

[0233] [化64]

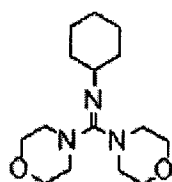


Log P: 4.61

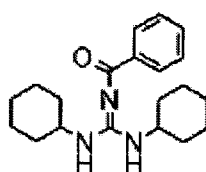


Log P: 5.83

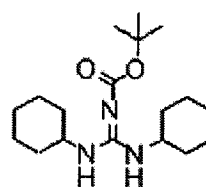
[0234] [化65]



Log P: 1.75



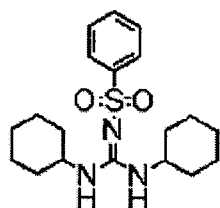
Log P: 4.95



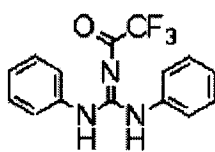
Log P: 4.51

[0235]

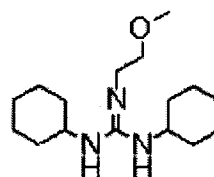
[化66]



Log P: 4.55

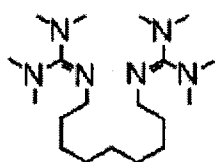


Log P: 4.43



Log P: 3.18

[0236] [化67]



Log P: 4.4

[0237] (キ) 窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物

本発明の組成物は、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（以下において、「低分子化合物（D）」又は「化合物（D）」ともいう）を含有することができる。低分子化合物（D）は、酸の作用により脱離する基が脱離した後は、塩基性を有することが好ましい。

[0238] 酸の作用により脱離する基としては特に限定されないが、アセタール基、カルボネート基、カルバメート基、3級エステル基、3級水酸基、ヘミアミナルエーテル基が好ましく、カルバメート基、ヘミアミナルエーテル基であることが特に好ましい。

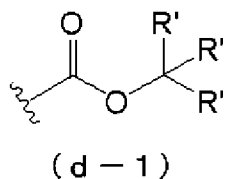
[0239] 酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（D）の分子量は、100～1000が好ましく、100～700がより好ましく、100～500が特に好ましい。

[0240] 化合物（D）としては、酸の作用により脱離する基を窒素原子上に有するアミン誘導体が好ましい。

[0241] 化合物（D）は、窒素原子上に保護基を有するカルバメート基を有しても良い。カルバメート基を構成する保護基としては、下記一般式（d-1）で

表すことができる。

[0242] [化68]



[0243] 一般式 (d - 1) において、

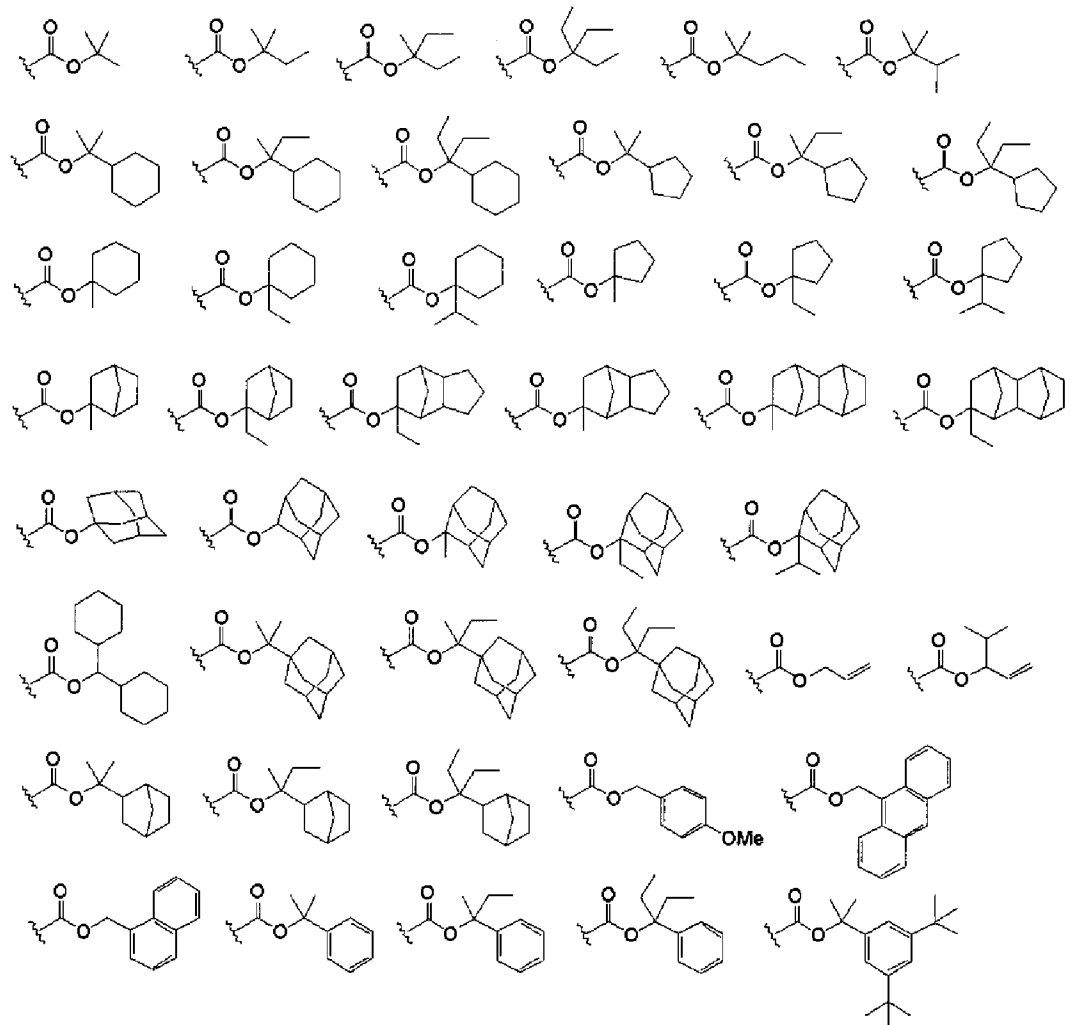
R' は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖状又は分岐状アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアルコキシアルキル基を表す。R' は相互に結合して環を形成していても良い。

[0244] R' 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。

このような基の具体的な構造を以下に示す。

[0245]

[化69]

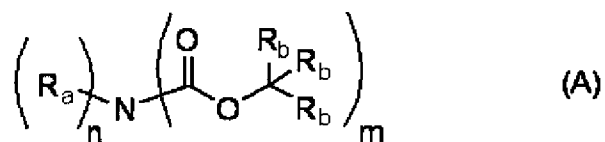


[0246] 化合物（D）は、塩基性化合物と一般式（d-1）で表される構造を任意に組み合わせることで構成することも出来る。

[0247] 化合物（D）は、下記一般式（A）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。

[0248] なお、化合物（D）は、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物であるかぎり、前記の塩基性化合物に相当するものであってもよい。

[0249] [化70]



[0250] 一般式 (A) 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示す。また、 $n = 2$ 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は相互に結合して、2価の複素環式炭化水素基（好ましくは炭素数20以下）若しくはその誘導体を形成していてもよい。

[0251] R_bは、それぞれ独立に、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、アルコキシアルキル基を示す。但し、 $-C(R_b)(R_b)(R_b)$ において、1つ以上のR_bが水素原子のとき、残りのR_bの少なくとも1つはシクロプロピル基、1-アルコキシアルキル基又はアリール基である。

[0252] 少なくとも2つのR_bが結合して脂環式炭化水素基、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を形成していてもよい。

[0253] n は0～2の整数を表し、 m は1～3の整数を表し、 $n + m = 3$ である。

[0254] 一般式 (A) において、R_a及びR_bが示すアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は、ヒドロキシ基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい。R_bが示すアルコキシアルキル基についても同様である。

[0255] 前記R_a及び／又はR_bのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基（これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、上記官能基、アルコキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい）としては、

例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン等の直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基、これらのアルカンに由来する基を、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基、

シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シク

ロオクタン、ノルボルナン、アダマンタン、ノラダマンタン等のシクロアルカンに由来する基、これらのシクロアルカンに由来する基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の直鎖状、分岐状のアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基、

ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族化合物に由来する基、これらの芳香族化合物に由来する基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の直鎖状、分岐状のアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基、

ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、インドール、インドリン、キノリン、パーヒドロキノリン、インダゾール、ベンズイミダゾール等の複素環化合物に由来する基、これらの複素環化合物に由来する基を直鎖状、分岐状のアルキル基或いは芳香族化合物に由来する基の1種以上或いは1個以上で置換した基、直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基・シクロアルカンに由来する基をフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等の芳香族化合物に由来する基の1種以上或いは1個以上で置換した基等或いは前記の置換基がヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基で置換された基等が挙げられる。

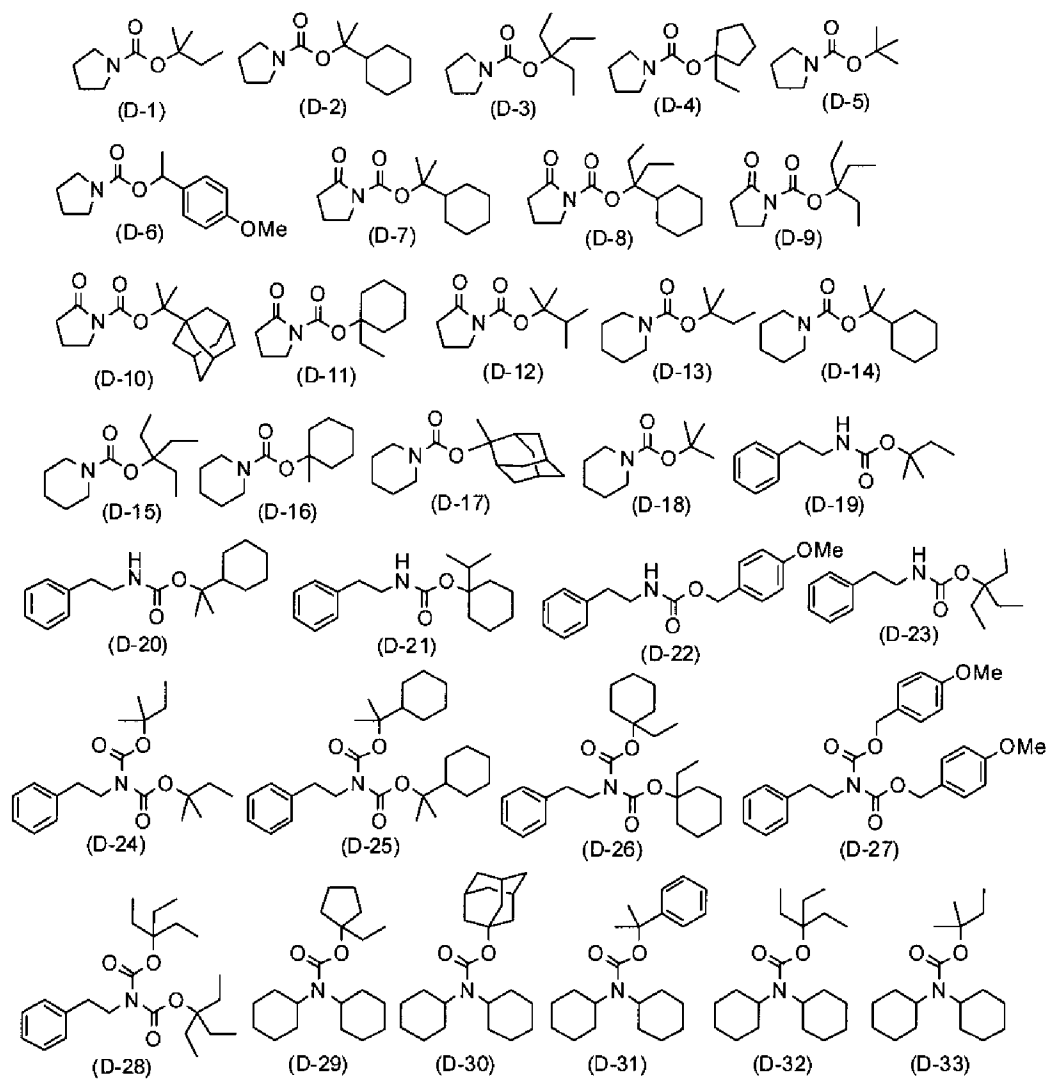
[0256] また、前記R^aが相互に結合して、形成する2価の複素環式炭化水素基（好ましくは炭素数1～20）若しくはその誘導体としては、例えば、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、1,2,3,6-テトラヒドロピリジン、ホモピペラジン、4-アザベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、5-アザベンゾトリアゾール、1H-1,2,3-トリアゾール、1,4,7-トリアザシクロノナン、テトラゾール、7-アザインドール、インダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾ[1,2-*a*]ピリジン、（1

S, 4 S) - (+) - 2, 5 - ジアザビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、1, 5, 7 - トリアザビシクロ [4. 4. 0] デック-5-エン、インドール、インドリン、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロキノキサリン、パーヒドロキノリン、1, 5, 9 - トリアザシクロドデカン等の複素環式化合物に由来する基、これらの複素環式化合物に由来する基を直鎖状、分岐状のアルカンに由来する基、シクロアルカンに由来する基、芳香族化合物に由来する基、複素環化合物に由来する基、ヒドロキシ基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基の1種以上或いは1個以上で置換した基等が挙げられる。

[0257] 本発明における特に好ましい化合物 (D) を具体的に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

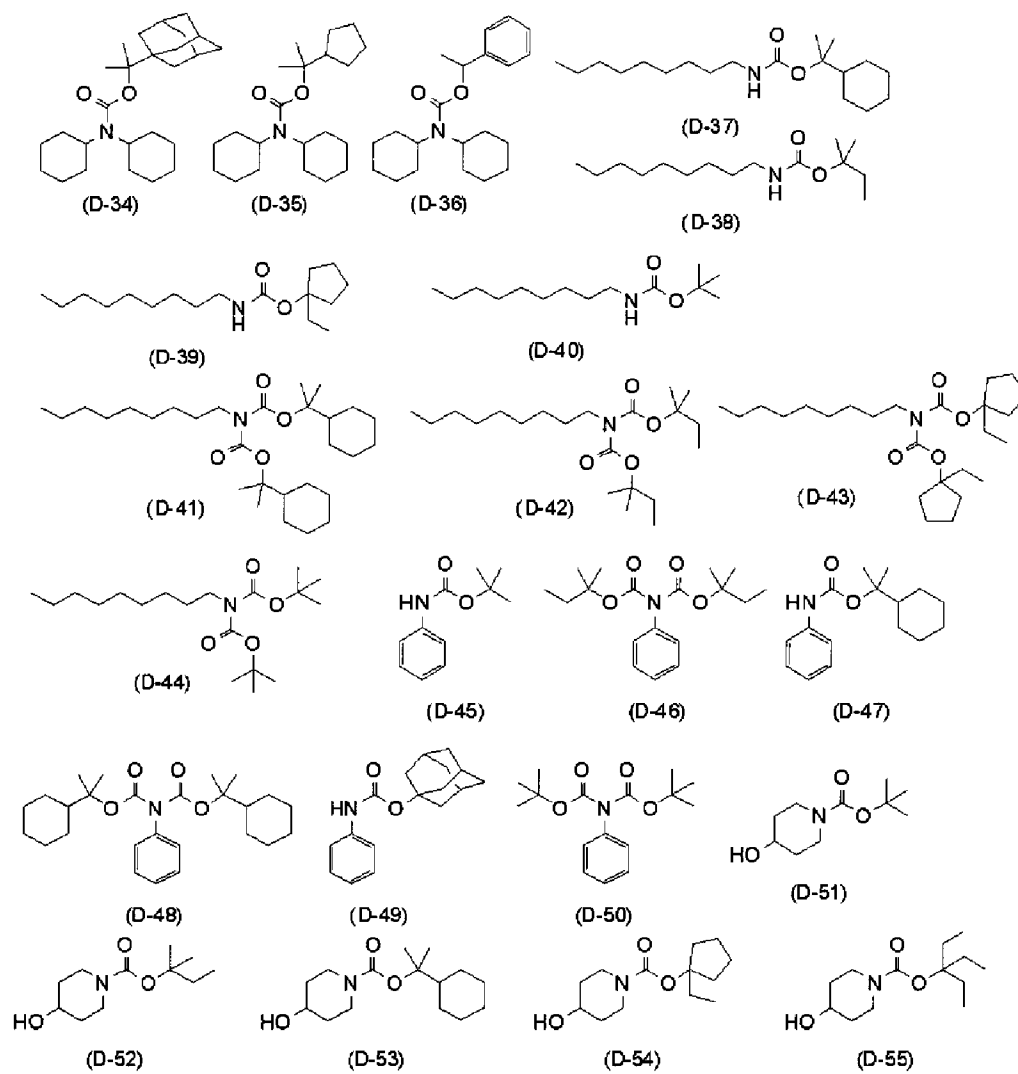
[0258]

[化71]



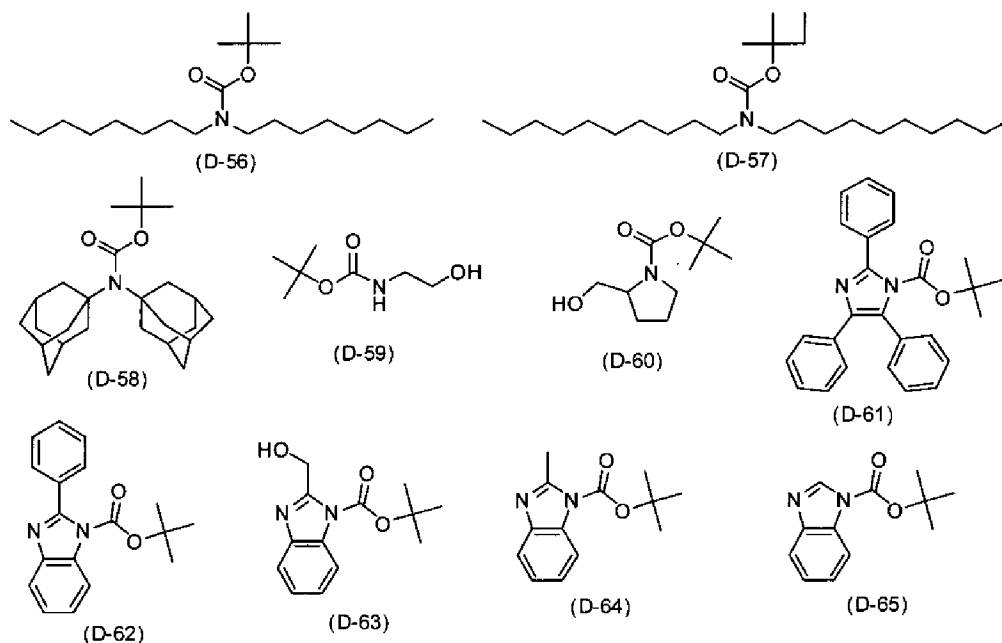
[0259]

[化72]



[0260]

[化73]



[0261] 一般式（A）で表される化合物は、特開2007-298569号公報、特開2009-199021号公報などに基づき合成することができる。

本発明において、低分子化合物（D）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。

[0262] 本発明の組成物は、低分子化合物（D）を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、化合物（D）の含有量は、上述した塩基性化合物と合わせた組成物の全固形分を基準として、通常、0.001～20質量%、好ましくは0.001～10質量%、より好ましくは0.01～5質量%である。

[0263] また、本発明の組成物が酸発生剤を含有する場合、酸発生剤と化合物（D）の組成物中の使用割合は、酸発生剤／〔化合物（D）＋下記塩基性化合物〕（モル比）＝2.5～300であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が2.5以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時での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／〔化合物（D）＋上記塩基性化合物〕（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。

[0264] その他、本発明に係る組成物に使用可能なものとして、特開2002-3

63146号公報の実施例で合成されている化合物、及び特開2007-298569号公報の段落0108に記載の化合物等が挙げられる。

[0265] 塩基性化合物として、感光性の塩基性化合物を用いてもよい。感光性の塩基性化合物としては、例えば、特表2003-524799号公報、及び、*J. Photopolym. Sci & Tech.*, Vol. 8, P. 543-553 (1995) 等に記載の化合物を用いることができる。

[0266] 塩基性化合物の分子量は、通常は100~1500であり、好ましくは150~1300であり、より好ましくは200~1000である。

[0267] 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] 本発明に係る組成物が塩基性化合物を含んでいる場合、その含有量は、組成物の全固形分を基準として、0.01~8.0質量%であることが好ましく、0.1~5.0質量%であることがより好ましく、0.2~4.0質量%であることが特に好ましい。

[0269] 塩基性化合物の光酸発生剤に対するモル比は、好ましくは0.01~10とし、より好ましくは0.05~5とし、更に好ましくは0.1~3とする。このモル比を過度に大きくすると、感度及び／又は解像度が低下する場合がある。このモル比を過度に小さくすると、露光と加熱（ポストバーク）との間において、パターンの細りを生ずる可能性がある。より好ましくは0.05~5、更に好ましくは0.1~3である。

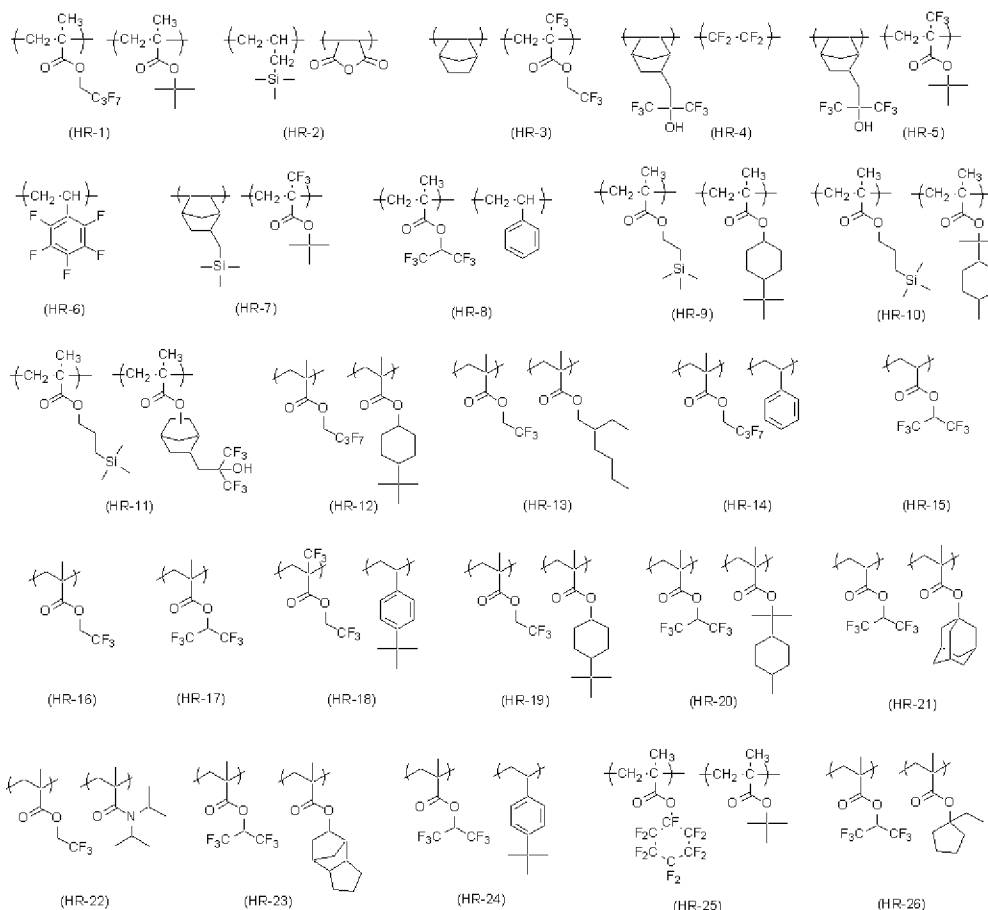
[0270] [5] 疎水性樹脂（HR）

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記樹脂（A）とは別に疎水性樹脂（HR）を有していてもよい。

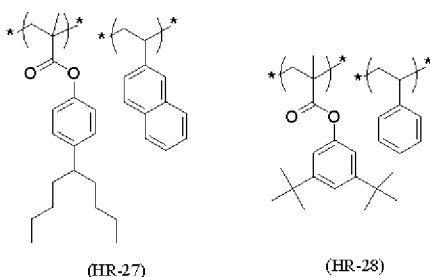
上記疎水性樹脂（HR）は、膜表面に偏在するために、フッ素原子を有する基、珪素原子を有する基、又は炭素数5以上の炭化水素基を含有することが好ましい。これらの基は樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。以下に疎水性樹脂（HR）の具体例を示す。

[0271]

[化74]



[0272] [化75]



[0273] なお、疎水性樹脂としてはこの他にも特開２０１１－２４８０１９号公報、特開２０１０－１７５８５９号公報、特開２０１２－０３２５４４号公報に記載のものも好ましく用いることができる。

[6] 界面活性剤

本発明に係る感活性光線性又は感放射線性組成物は、界面活性剤を更に含んでいてもよい。この界面活性剤としては、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤が特に好ましい。

[0274] フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、例えば、大日本インキ化学工業（株）製のメガファックF 1 7 6及びメガファックR 0 8、OMNOVA社製のPF 6 5 6及びPF 6 3 2 0、トロイケミカル（株）製のトロイゾルS－3 6 6、住友スリーエム（株）製のフロラードFC 4 3 0、並びに、信越化学工業（株）製のポリシロキサンポリマーKP－3 4 1が挙げられる。

[0275] フッ素系及び／又はシリコン系以外の界面活性剤を使用してもよい。この界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類及びポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類等のノニオン系界面活性剤が挙げられる。

[0276] その他、公知の界面活性剤を適宜使用することができる。使用可能な界面活性剤としては、例えば、米国特許2 0 0 8／0 2 4 8 4 2 5 A 1号明細書の[0 2 7 3]以降に記載の界面活性剤が挙げられる。

[0277] 界面活性剤は、1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

本発明に係る組成物が界面活性剤を更に含んでいる場合、その使用量は、組成物の全固形分を基準として、好ましくは0. 0 0 0 1～2質量%とし、より好ましくは0. 0 0 1～1質量%とする。

[0278] [7] その他の添加剤

本発明の組成物は、上記に説明した成分以外にも、カルボン酸、カルボン酸オニウム塩、Proceeding of SPIE, 2 7 2 4, 3 5 5 (1 9 9 6)等に記載の分子量3 0 0 0以下の溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、酸化防止剤などを適宜含有することができる。

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

カルボン酸の含有量は、組成物の全固形分濃度中、0. 0 1～1 0質量%が好ましく、より好ましくは0. 0 1～5質量%、更に好ましくは0. 0 1

～3質量%である。

[0279] 本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、解像力向上の観点から、膜厚10～250nmで使用されることが好ましく、より好ましくは、膜厚20～200nmで使用されることが好ましく、更に好ましくは30～100nmで使用されることが好ましい。組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分濃度は、通常1.0～10質量%であり、好ましくは、2.0～5.7質量%、更に好ましくは2.0～5.3質量%である。固形分濃度を前記範囲とすることで、レジスト溶液を基板上に均一に塗布することができ、更にはラインウィズラフネスに優れたレジストパターンを形成することが可能になる。その理由は明らかではないが、恐らく、固形分濃度を10質量%以下、好ましくは5.7質量%以下とすることで、レジスト溶液中での素材、特に光酸発生剤の凝集が抑制され、その結果として、均一なレジスト膜が形成できたものと考えられる。

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

[0280] 本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、所定の支持体（基板）上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは0.1μm以下、より好ましくは0.05μm以下、更に好ましくは0.03μm以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。フィルター濾過においては、例えば特開2002-62667号公報のように、循環的な濾過を行ったり、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して濾過を行ったりしてもよい。また、組成物を複数回濾過してもよい。更に、フィルター濾過の前後で、組成物に対して脱気処理などを行ってもよい。

[0281] (2) 露光工程

本発明における露光装置に用いられる光源波長に制限は無いが、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光（EUV光）、X線、電子線（EB）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光（13nm）、電子線（EB）等であり、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、X線、EUV光又は電子線が好ましく、電子線、X線又はEUV光であることがより好ましい。

極紫外線（EUV光）などを露光源とする場合、形成した該膜に、所定のマスクを通してEUV光（13nm付近）を照射することが好ましい。電子ビーム（EB）の照射では、マスクを介さない描画（直描）が一般的である。

[0282] 本発明に係るレジスト組成物から形成された膜について、活性光線又は放射線の照射時に、膜とレンズの間に空気よりも屈折率の高い液体（液浸媒体）を満たして露光（液浸露光）を行ってもよい。これにより解像性を高めることができる。用いる液浸媒体としては空気よりも屈折率の高い液体であればいずれのものでも用いることができるが好ましくは純水である。

[0283] 液浸露光する際に使用する液浸液について、以下に説明する。

液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつレジスト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、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。

また、更に屈折率が向上できるという点で屈折率1.5以上の媒体を用いることもできる。この媒体は、水溶液でもよく有機溶剤でもよい。

液浸液として水を用いる場合、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ために、ウェ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添加剤（液体）を僅かな割合で添加しても良い。その添加剤としては水とほぼ等しい屈折率を有する脂肪族系のアルコールが好ましく、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。水とほぼ等しい屈折率を有するアルコールを添加することにより、水中のアルコール成分が蒸発して含有濃度が変化しても、液体全体としての屈折率変化を極めて小さくできるといった利点が得られる。一方で、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。

[0284] 水の電気抵抗は、 $18.3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが望ましく、TOC（有機物濃度）は 20 ppb 以下であることが望ましく、脱気処理をしていることが望ましい。

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

[0285] 本発明の組成物による膜と液浸液との間には、膜を直接、液浸液に接触させないために、液浸液難溶性膜（以下、「トップコート」ともいう）を設けてもよい。トップコートに必要な機能としては、組成物膜上層部への塗布適性、液浸液難溶性である。トップコートは、組成物膜と混合せず、更に組成物膜上層に均一に塗布できることが好ましい。

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

[0286] トップコートを剥離する際は、現像液を使用してもよいし、別途剥離剤を使用してもよい。剥離剤としては、膜への浸透が小さい溶剤が好ましい。剥

離工程が膜の現像処理工程と同時にできるという点では、有機溶媒を含んだ現像液で剥離できることが好ましい。

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

トップコートは、膜と混合せず、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媒に難溶で、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。

[0287] (ベーク)

露光後、現像を行う前にベーク（加熱）を行うことが好ましい。

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

加熱時間は特に限定されないが、30～300秒が好ましく、30～180秒がより好ましく、30～90秒が更に好ましい。

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

ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターンプロファイルが改善する。また、リンス工程の後に加熱工程（Post Bake）を含むことも好ましい。加熱温度及び加熱時間は上述の通りである。ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。

[0288] (3) 有機溶剤現像工程

有機溶剤現像工程において、該露光された膜を有機溶剤を含む現像液を用いて現像することにより該膜の一部が除去されてなる空間部と、該現像により除去されない残膜部とを有するネガ型のパターンを形成することができる。

。

・ 現像液

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

現像液に用いられる有機溶剤としては、種々の有機溶剤が広く使用されるが、たとえば、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤等の溶剤を用いることができる。

[0289] 本発明において、エステル系溶剤とは分子内にエステル基を有する溶剤のことであり、ケトン系溶剤とは分子内にケトン基を有する溶剤のことであり、アルコール系溶剤とは分子内にアルコール性水酸基を有する溶剤のことであり、アミド系溶剤とは分子内にアミド基を有する溶剤のことであり、エーテル系溶剤とは分子内にエーテル結合を有する溶剤のことである。これらの中には、1分子内に上記官能基を複数種類有する溶剤も存在するが、その場合は、その溶剤の有する官能基を含むいずれの溶剤種にも該当するものとする。例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテルは、上記分類中の、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤いずれにも該当するものとする。また、炭化水素系溶剤とは置換基を有さない炭化水素溶剤のことである。

特に、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも1種類の溶剤を含有する現像液であることが好ましい。

[0290] エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA；別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコー

ルモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート等を挙げることができる。

[0291] ケトン系溶剤としては、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、

メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等を挙げることができる。

[0292] アルコール系溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、2-ヘキシルアルコール、*n*-ヘプチルアルコール、*n*-オクチルアルコール、*n*-デカノール、3-メトキシ-1-ブタノール等のアルコールや、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME；別名1-メトキシ-2-プロパノール）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等の水酸基を含有するグリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。これらの中でもグリコールエーテル系溶剤を用いることが好ましい。

[0293] エーテル系溶剤としては、例えば、上記水酸基を含有するグリコールエーテル系溶剤の他、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等の水酸基を含有しないグリコールエーテル系溶剤、アニソール、フェネトール等の芳香族エーテル溶剤、ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、パーフルオロ-2-ブチルテ

トラヒドロフラン、パーフルオロテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等が挙げられる。好ましくは、グリコールエーテル系溶剤、又はアニソールなどの芳香族エーテル溶剤を用いる。

[0294] アミド系溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が使用できる。

[0295] 炭化水素系溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、2, 2, 3-トリメチルヘキサン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶剤、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、1-メチルプロピルベンゼン、2-メチルプロピルベンゼン、ジメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、エチルメチルベンゼン、トリメチルベンゼン、エチルジメチルベンゼン、ジプロピルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶剤が挙げられる。これらの中でも、芳香族炭化水素系溶剤が好ましい。

[0296] 上記の溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤や水と混合し使用してもよい。但し、本発明の効果を十二分に奏するためには、現像液全体としての含水率が10質量%未満であることが好ましく、実質的に水分を含有しないことがより好ましい。

現像液における有機溶剤（複数混合の場合は合計）の濃度（含有量）は、現像液の全量に対して、好ましくは50質量%以上100質量%以下、より好ましくは70質量%以上100質量%以下、更に好ましくは90質量%以上100質量%以下である。特に好ましくは、実質的に有機溶剤のみからなる場合である。なお、実質的に有機溶剤のみからなる場合とは、微量の界面活性剤、酸化防止剤、安定剤、消泡剤などを含有する場合を含むものとする。

[0297] 上記溶剤のうち、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、及びアニソールの群から選

ばれる１種以上を含有することがより好ましい。

現像液として用いる有機溶剤としては、エステル系溶剤を好適に挙げることができる。

エステル系溶剤としては、後述する一般式（Ｓ１）で表される溶剤又は後述する一般式（Ｓ２）で表される溶剤を用いることがより好ましく、一般式（Ｓ１）で表される溶剤を用いることが更により好ましく、酢酸アルキルを用いることが特に好ましく、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチルを用いることが最も好ましい。

[0298] $R-C(=O)-O-R'$ 一般式（Ｓ１）

[0299] 一般式（Ｓ１）に於いて、

R及びR'は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。R及びR'は、互いに結合して環を形成してもよい。

R及びR'についてのアルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基の炭素数は、１～１５の範囲であることが好ましく、シクロアルキル基の炭素数は、３～１５であることが好ましい。

R及びR'としては水素原子又はアルキル基が好ましく、R及びR'についてのアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基、及びRとR'とが互いに結合して形成する環は、水酸基、カルボニル基を含む基（例えば、アシル基、アルデヒド基、アルコキシカルボニル等）、シアノ基などで置換されていても良い。

[0300] 一般式（Ｓ１）で表される溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プ

ロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等を挙げることができる。

[0301] これらの中でも、R 及び R' が無置換のアルキル基であることが好ましい。

一般式 (S 1) で表される溶剤としては、酢酸アルキルであることが好ましく、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチルであることがより好ましい。

[0302] 一般式 (S 1) で表される溶剤は他の有機溶剤 1 種以上と併用して用いても良い。この場合の併用溶剤としては、一般式 (S 1) で表される溶剤に分離することなく混合できれば特に制限は無く、一般式 (S 1) で表される溶剤同士を併用して用いても良いし、一般式 (S 1) で表される溶剤を他のエステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤及び炭化水素系溶剤から選択される溶剤に混合して用いても良い。併用溶剤は 1 種以上用いることができるが、安定した性能を得る上では、1 種であることが好ましい。併用溶剤 1 種を混合して用いる場合の、一般式 (S 1) で表される溶剤と併用溶剤の混合比は、質量比で通常 20 : 80 ~ 99 : 1、好ましくは 50 : 50 ~ 97 : 3、より好ましくは 60 : 40 ~ 95 : 5、最も好ましくは 60 : 40 ~ 90 : 10 である。

[0303] $R'' - C(=O) - O - R''' - O - R''''$ 一般式 (S 2)

[0304] 一般式 (S 2) に於いて、

R'' 及び R''' 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、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。R'' 及び R''' は、互いに結合して環を形成してもよい。

R'' 及び R''' は、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。R'' 及び R''' についてのアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基の炭素数は、1 ~ 15 の範囲であることが好ましく、シクロアルキル基の炭素数は、3 ~ 15 であることが好ましい。

R' ' ' は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。R' ' ' は、アルキレン基であることが好ましい。R' ' ' についてのアルキレン基の炭素数は、1～10の範囲であることが好ましい。R' ' ' についてのシクロアルキレン基の炭素数は、3～10の範囲であることが好ましい。

R' ' 及びR' ' ' ' についてのアルキル基、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、R' ' ' についてのアルキレン基、シクロアルキレン基、及びR' ' とR' ' ' ' とが互いに結合して形成する環は、水酸基、カルボニル基を含む基（例えば、アシル基、アルデヒド基、アルコキシカルボニル等）、シアノ基などで置換されていても良い。

[0305] 一般式（S2）に於ける、R' ' ' についてのアルキレン基は、アルキレン鎖中にエーテル結合を有していてもよい。

[0306] 一般式（S2）で表される溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、メチルー3-メトキシプロピオネート、エチルー3-メトキシプロピオネート、エチルー3-エトキシプロピオネート、プロピルー3-メトキシプロピオネート、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、3-メチルー3-メトキシブチルアセテート、3-エチルー3-メトキシブチルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルア

セテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート等が挙げられ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであることが好ましい。

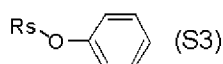
これらの中でも、 R' 、 R'' 及び R' 、 R'' 、 R''' が無置換のアルキル基であり、 R' 、 R'' 、 R''' が無置換のアルキレン基であることが好ましく、 R' 、 R'' 及び R' 、 R'' 、 R''' がメチル基及びエチル基のいずれかであることがより好ましく、 R' 、 R'' 及び R' 、 R'' 、 R''' がメチル基であることが更により好ましい。

[0307] 一般式 (S2) で表される溶剤は他の有機溶剤1種以上と併用して用いても良い。この場合の併用溶剤としては、一般式 (S2) で表される溶剤に分離することなく混合できれば特に制限は無く、一般式 (S2) で表される溶剤同士を併用して用いても良いし、一般式 (S2) で表される溶剤を他のエステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤及び炭化水素系溶剤から選択される溶剤に混合して用いても良い。併用溶剤は1種以上用いることができるが、安定した性能を得る上では、1種であることが好ましい。併用溶剤1種を混合して用いる場合の、一般式 (S2) で表される溶剤と併用溶剤の混合比は、質量比で通常20:80~99:1、好ましくは50:50~97:3、より好ましくは60:40~95:5、最も好ましくは60:40~90:10である。

また、現像液として用いる有機溶剤としては、エーテル系溶剤も好適に挙げることができる。

用いることができるエーテル系溶剤としては、前述のエーテル系溶剤が挙げられ、このなかでも芳香環を一つ以上含むエーテル系溶剤が好ましく、下記一般式 (S3) で表される溶剤がより好ましく、最も好ましくはアニソールである。

[0308] [化76]



[0309] 一般式 (S3) に於いて、

R_s は、アルキル基を表す。アルキル基としては炭素数 1～4 が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましく、メチル基であることが最も好ましい。

本発明において、現像液の含水率は、通常 10 質量%以下であり、5 質量%以下であることが好ましく、1 質量%以下であることがより好ましく、実質的に水分を含有しないことが最も好ましい。

[0310] ・界面活性剤

有機溶剤を含む現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量含有させることができる。

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

界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、通常 0.001～5 質量%、好ましくは 0.005～2 質量%、更に好ましくは 0.01～0.5 質量%である。

[0311] ・現像方法

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

また、現像を行う工程の後に、他の溶媒に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

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

現像液の温度は 0℃～50℃が好ましく、15℃～35℃が更に好ましい。

[0312] (リンス)

本発明のパターン形成方法では、現像工程（３）の後に、有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄する工程を含んでいてもよい。

[0313] ・リンス液

現像後に用いるリンス液の蒸気圧（混合溶媒である場合は全体としての蒸気圧）は、 20°C に於いて 0.05 kPa 以上、 5 kPa 以下が好ましく、 0.1 kPa 以上、 5 kPa 以下が更に好ましく、 0.12 kPa 以上、 3 kPa 以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を 0.05 kPa 以上、 5 kPa 以下にすることにより、ウェハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウェハ面内の寸法均一性が良化する。

[0314] 前記リンス液としては、種々の有機溶剤が用いられるが、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤から選択される少なくとも１種類の有機溶剤又は水を含有するリンス液を用いることが好ましい。

[0315] より好ましくは、現像の後に、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤又は炭化水素系溶剤から選択される少なくとも１種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。更により好ましくは、現像の後に、アルコール系溶剤又は炭化水素系溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。

特に好ましくは、一価のアルコール及び炭化水素系溶剤の群から選ばれる少なくとも１種以上を含有するリンス液を用いる。

[0316] ここで、現像後のリンス工程で用いられる１価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状の１価アルコールが挙げられ、具体的には、１－ブタノール、２－ブタノール、３－メチル－１－ブタノール、*tert*－ブチルアルコール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、１－ヘキサノール、１－ヘプタノール、１－オクタノール、２－ヘキサノール、２－ヘプタノール、２－オクタノール、３－ヘキサノール、３－ヘプタノール、３－オクタノール

、4-オクタノール、3-メチル-3-ペンタノール、シクロペンタノール、2,3-ジメチル-2-ブタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-3-ペンタノール、シクロヘキサノール、5-メチル-2-ヘキサノール、4-メチル-2-ヘキサノール、4,5-ジメチル-2-ヘキサノール、6-メチル-2-ヘプタノール、7-メチル-2-オクタノール、8-メチル-2-ノナール、9-メチル-2-デカノールなどを用いることができ、好ましくは、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-3-ペンタノールであり、最も好ましくは、1-ヘキサノール又は4-メチル-2-ペンタノールである。

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

[0317] 前記リンス液は、1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、デカンの群から選ばれる1種以上を含有することがより好ましい。

[0318] 前記各成分は、複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合し使用してもよい。上記溶剤は水と混合しても良いが、リンス液中の含水率は通常60質量%以下であり、好ましくは30質量%以下、更に好ましくは10質量%以下、最も好ましくは5質量%以下である。含水率を60質量%以下にすることで、良好なリンス特性を得ることができる。

[0319] リンス液には、界面活性剤を適当量含有させて使用することもできる。

界面活性剤としては、後述する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に用いられる界面活性剤と同様のものを用いることができ、その使用量はリンス液の全量に対して、通常0.001～5質量%、好ましくは0.005～2質量%、更に好ましくは0.01～0.5質量%である。

[0320] ・リンス方法

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

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

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

リンス液の温度は0℃～50℃が好ましく、15℃～35℃が更に好ましい。

[0321] また、現像処理又はリンス処理の後に、パターン上に付着している現像液又はリンス液を超臨界流体により除去する処理を行うことができる。

更に、現像処理又はリンス処理又は超臨界流体による処理の後、パターン中に残存する溶剤を除去するために加熱処理を行うことができる。加熱温度は、良好なレジストパターンが得られる限り特に限定されるものではなく、通常40℃～160℃である。加熱温度は50℃以上150℃以下が好ましく、50℃以上110℃以下が最も好ましい。加熱時間に関しては良好なレジストパターンが得られる限り特に限定されないが、通常15秒～300秒であり、好ましくは、15～180秒である。

[0322] （４）前記ネガ型のパターン上に、前記ネガ型のパターンにおける空間部に埋設するようにパターン反転用レジスト膜を形成する工程

工程（４）において、パターン反転用レジスト膜としては、シロキサン結合を有する有機珪素化合物を含有するパターン反転用レジスト膜形成組成物を用いて形成されることが好ましい。このパターン反転用レジスト膜形成組成物には、Ⅲ族、Ⅳ族及びⅤ族の元素で珪素を除く元素の酸化物が配

合されても良い。

パターン反転用レジスト膜形成組成物は、前記ネガ型のパターン上に、前記ネガ型のパターンにおける空間部に埋設するように、スピンコーター等の適当な塗布方法により塗布される。その後乾燥し、パターン反転用レジスト膜を形成する。乾燥の段階では加熱を行うことが好ましい。

膜厚には特に制限はないが、好ましくは10～500 nmの範囲に、より好ましくは10～200 nmの範囲に、更により好ましくは10～80 nmの範囲に調整する。

加熱の温度は60～200℃で行うことが好ましく、80～150℃で行うことがより好ましく、90～160℃で行うことが更に好ましい。

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

加熱は、ホットプレート等を用いて行っても良い。

後述の反転工程（5）に用いるアルカリ性ウエットエッチング液（アルカリ現像液）に対する溶解速度が0.02 nm/秒以上2 nm/秒以下、好ましくは0.05 nm/秒以上1 nm/秒以下のパターン反転用レジスト膜であることが好ましい。溶解速度が0.02 nm/秒より遅いと、前記ネガ型のパターンの上部表面を覆う部分までパターン反転用レジスト膜が溶解しないために、長時間を要したり、パターンの反転が行われなかったり、反転したレジストパターンの表層が頭張りになったりする可能性がある。2 nm/秒より早いと、パターン反転用レジスト膜の残膜が少なくなったり反転されたレジストパターンのドット寸法が大きくなったりするという不利が生じる可能性がある。

[0323] この場合、特に、アルカリ現像時に膜表面を適当に溶解させ孤立ライン等のパターンを形成するためには、アルカリ溶解速度を0.05 nm/秒以上1 nm/秒以下の範囲の溶解速度に調整することが好ましい。これよりも早い溶解速度であれば現像時の膜減りが大きくなってしまい、溶解速度が遅い場合、膜表面が溶解せずに孤立ライン等のパターンが形成されなくなってし

まう可能性がある。適度な溶解速度の調整のためにアルカリ溶解速度が1 nm/秒以上のユニットと0.05 nm/秒以下のユニットとを共重合し、共重合比率を最適化することによって最適な溶解速度の材料にすることができる。

[0324] 本態様のパターン形成方法に用いられるアルカリ現像液に0.02 nm/秒以上2 nm/秒以下の範囲の溶解速度を持つ膜（パターン反転用レジスト膜）は、少なくともシロキサン結合を有する有機珪素化合物を含有し、ⅠⅠⅠ族、ⅠⅤ族、及びⅤ族の元素で珪素を除く元素の酸化物を含んでも良いパターン反転用レジスト膜形成組成物から形成することが出来る。

このような組成物に用いられるシロキサン結合を有する有機珪素化合物は、モノマーを加水分解縮合して得られる。好ましい製造方法として以下の方法が例示できるが、この方法に限られるものではない。

[0325] この珪素含有有機化合物のモノマーは、下記一般式（11）で表すことができる。 $R^{41}_{m1} R^{42}_{m2} R^{43}_{m3} Si (OR^{40})_{(4-m1-m2-m3)}$ (11)

（式中、 R^{40} は水素原子、炭素数1～6、特に1～3のアルキル基であり、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～30の1価の有機基であり、 $m1$ 、 $m2$ 、 $m3$ は0又は1である。 $m1+m2+m3$ は0～3の整数であり、特に0又は1が好ましい。）

[0326] ここで、有機基は炭素を含む基の意味であり、更に水素を含み、また窒素、酸素、硫黄、ケイ素、フッ素等を含んでもよい。 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} の有機基としては、水素原子、直鎖状、分岐状、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、アラルキル基等の非置換の1価炭化水素基、及びこれらの基の水素原子の1個又はそれ以上がエポキシ基、アルコキシ基、ヒドロキシル基等で置換された基や、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCOO-$ が介在された基、ヘキサフルオロイソプロパノール基、カルボキシル基、フェノール性水酸基、ケイ素-ケイ素結合を含む有機基等を挙げることができる。

[0327] 一般式（11）で示されるモノマーの R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} として好ましいも

のは、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*so-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*so-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2-エチルブチル基、3-エチルブチル基、2, 2-ジエチルプロピル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、エチニル基等のアルキニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニチル基等のアラルキル基が挙げられる。

[0328] 例えば、 $m_1 = 0$ 、 $m_2 = 0$ 、 $m_3 = 0$ であるテトラアルコキシシランとして、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*so-プロポキシシランをモノマーとして例示できる。好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランである。

[0329] 例えば、 $m_1 = 1$ 、 $m_2 = 0$ 、 $m_3 = 0$ であるトリアルコキシシランとして、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ-*n*-プロポキシシラン、トリ-*i*so-プロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-プロポキシシラン、メチルトリ-*i*so-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-*n*-プロポキシシラン、エチルトリ-*i*so-プロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ-*n*-プロポキシシラン、ビニルトリ-*i*so-プロポキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリ-*n*-プロポキシシラン、*n*-プロピルトリ-*i*so-プロポキシシラン、*i*-プロピルトリメトキシシラン、*i*-プロピルトリエトキシシラン、*i*-プロピルトリ-*n*-プロポキシシラン、*i*-プロピルトリ-*i*so-プロポキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリ-*n*-プロポキシシラン、*n*-ブチルトリ-*i*so-プロポキシシラン、*sec*-ブチルトリメトキシシラン、*sec*-ブチルトリエトキシシラン、*sec*-ブチルトリ-*n*-プロポキシシラン、*sec*-ブチルトリ-*i*so-プロポキシシラン、*t*-ブチルトリメ

トキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリー*n*-プロポキシシラン、*t*-ブチルトリー*i s o*-プロポキシシラン、シクロプロピルトリメトキシシラン、シクロプロピルトリエトキシシラン、シクロプロピル-*トリー n*-プロポキシシラン、シクロプロピル-*トリー i s o*-プロポキシシラン、シクロブチルトリメトキシシラン、シクロブチルトリエトキシシラン、シクロブチル-*トリー n*-プロポキシシラン、シクロブチル-*トリー i s o*-プロポキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、シクロペンチル-*トリー n*-プロポキシシラン、シクロペンチル-*トリー i s o*-プロポキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、シクロヘキシル-*トリー n*-プロポキシシラン、シクロヘキシル-*トリー i s o*-プロポキシシラン、シクロヘキセニルトリメトキシシラン、シクロヘキセニルトリエトキシシラン、シクロヘキセニル-*トリー n*-プロポキシシラン、シクロヘキセニル-*トリー i s o*-プロポキシシラン、シクロヘキセニルエチルトリメトキシシラン、シクロヘキセニルエチルトリエトキシシラン、シクロヘキセニルエチル-*トリー n*-プロポキシシラン、シクロヘキセニルエチル-*トリー i s o*-プロポキシシラン、シクロオクタニルトリメトキシシラン、シクロオクタニルトリエトキシシラン、シクロオクタニル-*トリー n*-プロポキシシラン、シクロオクタニル-*トリー i s o*-プロポキシシラン、シクロペンタジエニルプロピルトリメトキシシラン、シクロペンタジエニルプロピルトリエトキシシラン、シクロペンタジエニルプロピル-*トリー n*-プロポキシシラン、シクロペンタジエニルプロピル-*トリー i s o*-プロポキシシラン、ビスクロヘプテニルトリメトキシシラン、ビスクロヘプテニルトリエトキシシラン、ビスクロヘプテニル-*トリー n*-プロポキシシラン、ビスクロヘプテニル-*トリー i s o*-プロポキシシラン、ビスクロヘプチルトリメトキシシラン、ビスクロヘプチルトリエトキシシラン、ビスクロヘプチル-*トリー n*-プロポキシシラン、ビスクロヘプチル-*トリー i s o*-プロポキシシラン、アダマンチルトリメトキシシラン、アダマンチルトリエトキシシラン、

アダマンチルトリ-*n*-プロポキシシラン、アダマンチルトリ-*iso*-プロポキシシラン等を例示できる。また、芳香族基含有モノマーとして、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-*n*-プロポキシシラン、フェニルトリ-*iso*-プロポキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、ベンジルトリ-*n*-プロポキシシラン、ベンジルトリ-*iso*-プロポキシシラン、トリルトリメトキシシラン、トリルトリエトキシシラン、トリルトリ-*n*-プロポキシシラン、トリルトリ-*iso*-プロポキシシラン、フェネチルトリメトキシシラン、フェネチルトリエトキシシラン、フェネチルトリ-*n*-プロポキシシラン、フェネチルトリ-*iso*-プロポキシシラン、ナフチルトリメトキシシラン、ナフチルトリエトキシシラン、ナフチルトリ-*n*-プロポキシシラン、ナフチルトリ-*iso*-プロポキシシラン等を例示できる。

[0330] 例えば、 $m_1 = 1$ 、 $m_2 = 1$ 、 $m_3 = 0$ であるジアルコキシシランとして、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、ジメチル-*geo*-*n*-プロポキシシラン、ジメチル-*iso*-*n*-プロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチル-*geo*-*n*-プロポキシシラン、ジエチル-*iso*-*n*-プロポキシシラン、*geo*-*n*-プロピルジメトキシシラン、*geo*-*n*-プロピルジエトキシシラン、*geo*-*n*-プロピル-*geo*-*n*-プロポキシシラン、*geo*-*n*-プロピル-*iso*-*n*-プロポキシシラン、*geo*-*iso*-*n*-プロピルジメトキシシラン、*geo*-*iso*-*n*-プロピルジエトキシシラン、*geo*-*iso*-*n*-プロピル-*geo*-*n*-プロポキシシラン、*geo*-*iso*-*n*-プロピル-*iso*-*n*-プロポキシシラン、*geo*-*n*-ブチルジメトキシシラン、*geo*-*n*-ブチルジエトキシシラン、*geo*-*n*-ブチル-*geo*-*n*-プロポキシシラン、*geo*-*n*-ブチル-*iso*-*n*-プロポキシシラン、*geo*-*sec*-ブチルジメトキシシラン、*geo*-*sec*-ブチルジエトキシシラン、*geo*-*sec*-ブチル-*geo*-*n*-プロポキシシラン、*geo*-*sec*-ブチル-*iso*-*n*-プロポキシシラン、*geo*-*t*-ブチルジメトキシシラン、*geo*-*t*-ブチル

エトキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-*n*-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチルジ-iso-プロポキシシラン、ジシクロプロピルジメトキシシラン、ジシクロプロピルジエトキシシラン、ジシクロプロピルジ-*n*-プロポキシシラン、ジシクロプロピルジ-iso-プロポキシシラン、ジシクロブチルジメトキシシラン、ジシクロブチルジエトキシシラン、ジシクロブチルジ-*n*-プロポキシシラン、ジシクロブチルジ-iso-プロポキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、ジシクロペンチルジ-*n*-プロポキシシラン、ジシクロペンチルジ-iso-プロポキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジエトキシシラン、ジシクロヘキシルジ-*n*-プロポキシシラン、ジシクロヘキシルジ-iso-プロポキシシラン、ジシクロヘキセニルジメトキシシラン、ジシクロヘキセニルジエトキシシラン、ジシクロヘキセニルジ-*n*-プロポキシシラン、ジシクロヘキセニルジ-iso-プロポキシシラン、ジシクロヘキセニルエチルジメトキシシラン、ジシクロヘキセニルエチルジエトキシシラン、ジシクロヘキセニルエチルジ-*n*-プロポキシシラン、ジシクロヘキセニルエチルジ-iso-プロポキシシラン、ジシクロオクタニルジメトキシシラン、ジシクロオクタニルジエトキシシラン、ジシクロオクタニルジ-*n*-プロポキシシラン、ジシクロオクタニルジ-iso-プロポキシシラン、ジシクロペンタジエニルプロピルジメトキシシラン、ジシクロペンタジエニルプロピルジエトキシシラン、ジシクロペンタジエニルプロピルジ-*n*-プロポキシシラン、ジシクロペンタジエニルプロピルジ-iso-プロポキシシラン、ビス-ビシクロヘプテニルジメトキシシラン、ビス-ビシクロヘプテニルジエトキシシラン、ビス-ビシクロヘプテニルジ-*n*-プロポキシシラン、ビス-ビシクロヘプテニルジ-iso-プロポキシシラン、ビス-ビシクロヘプチルジメトキシシラン、ビス-ビシクロヘプチルジエトキシシラン、ビス-ビシクロヘプチルジ-*n*-プロポキシシラン、ビス-ビシクロヘプチルジ-iso-プロポキシシラン、ビス-アダマンチルジメトキシシラン、ビス-アダマ

ンチルジエトキシシラン、ビスーアダマンチルージー n -プロポキシシラン、ビスーアダマンチルージー i s o -プロポキシシラン等を例示できる。また、芳香族基含有モノマーとして、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、ジフェニルージー n -プロポキシシラン、ジフェニルージー i s o -プロポキシシラン等を例示できる。

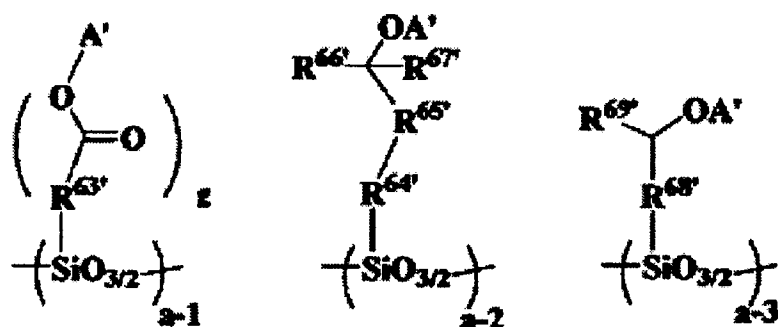
[0331] 例えば、 $m_1 = 1$ 、 $m_2 = 1$ 、 $m_3 = 1$ であるモノアルコキシシランとして、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルエチルメトキシシラン、ジメチルエチルエトキシシラン等を例示できる。また、芳香族基含有モノマーとして、ジメチルフェニルメトキシシラン、ジメチルフェニルエトキシシラン、ジメチルベンジルメトキシシラン、ジメチルベンジルエトキシシラン、ジメチルフェネチルメトキシシラン、ジメチルフェネチルエトキシシラン等を例示できる。

[0332] 珪素を含有するパターン反転用レジスト膜は、アルカリ現像液に対して僅かな溶解性を示すことが好ましい。アルカリ溶解性の制御のためには、シラノール基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、フェノール性水酸基、 α -トリフルオロメチルヒドロキシル基、ラクトン環などの親水性基を有することが好ましい。シラノール基は、一般式(11)中の R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} のいずれかあるいは全てが水素原子である場合、アルカリ水中で水素ガスを発生しながらシラノールに変化する。また、モノマーの加水分解縮合を部分的に進行させ、部分的にシロキサン結合で結合させることによってポリマー中にシラノールを発生させることも出来る。

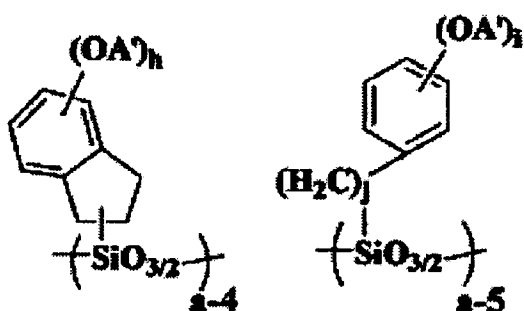
カルボキシル基、 α -トリフルオロメチルヒドロキシル基、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位は下記一般式(11-a)に示すことが出来る。

[0333]

[化77]



(11-a)

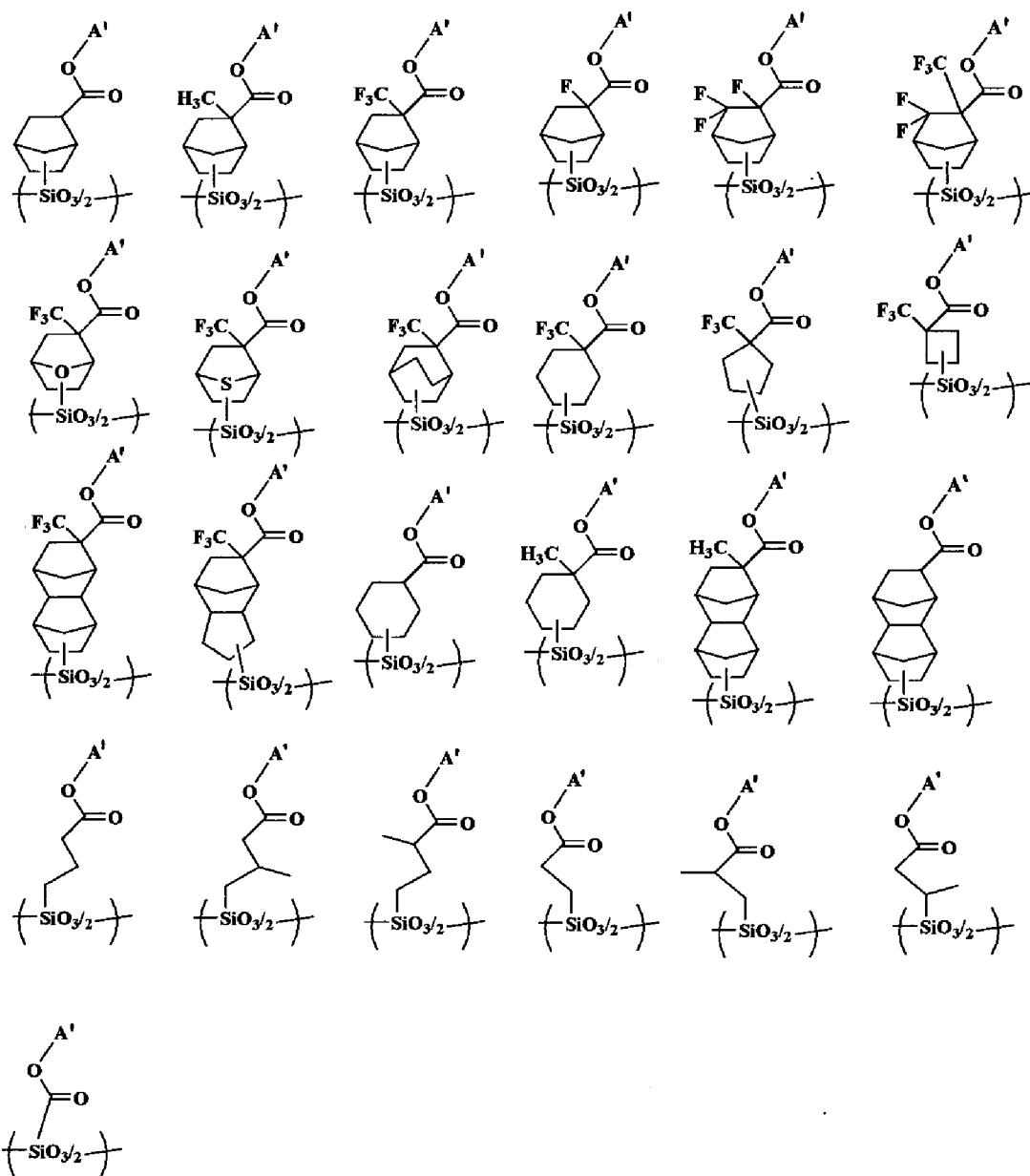


[0334] ここで $R^{63'}$ 、 $R^{64'}$ 、 $R^{68'}$ は炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基でありフッ素原子、トリフルオロメチル基で置換されていても良い。 $R^{65'}$ は単結合、炭素数1～6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基である。 $R^{66'}$ 、 $R^{67'}$ は水素原子、フッ素原子、炭素数1～4の直鎖状、分岐状のアルキル基、フッ素化されたアルキル基であり、 $R^{66'}$ と $R^{67'}$ の少なくともどちらか一方に1個以上のフッ素原子を含む。 $R^{69'}$ はフッ素原子、トリフルオロメチル基である。 A' は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、又は酸分解性基であり、 g 、 h 、 i は1又は2であり、 j は0～4の整数である。

繰り返し単位 $a-1$ は下記に例示することが出来る。

[0335]

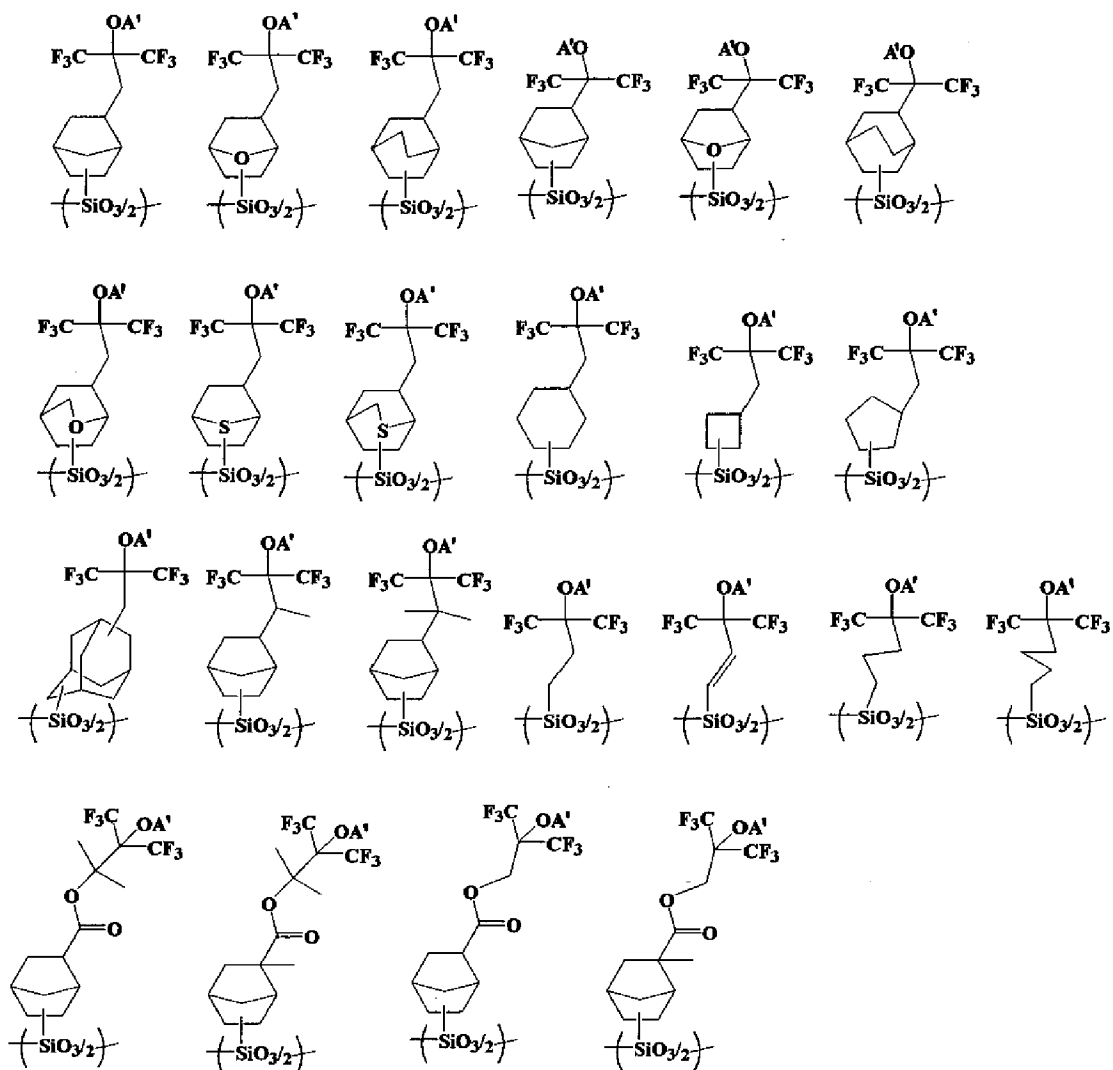
[化78]



[0336] 次に、くり返し単位 a-2 は下記に例示することができる。

[0337]

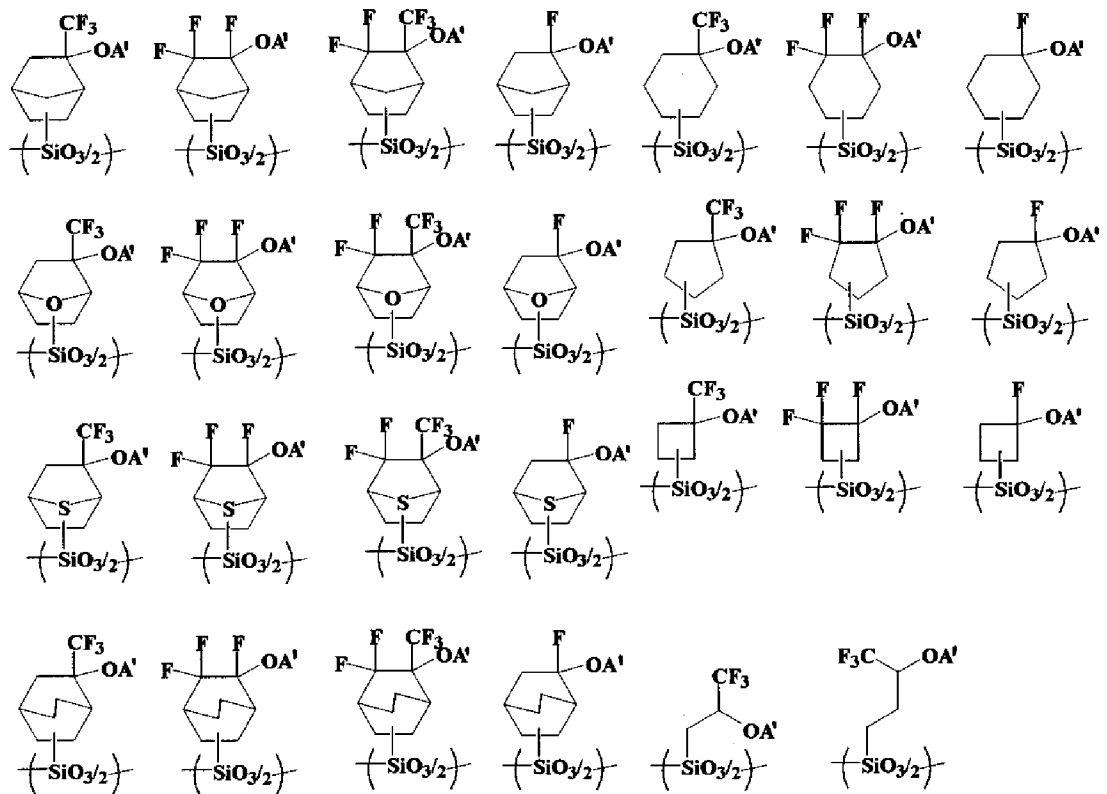
[化79]



[0338] 次に、くり返し単位 a-3 は下記に例示することができる。

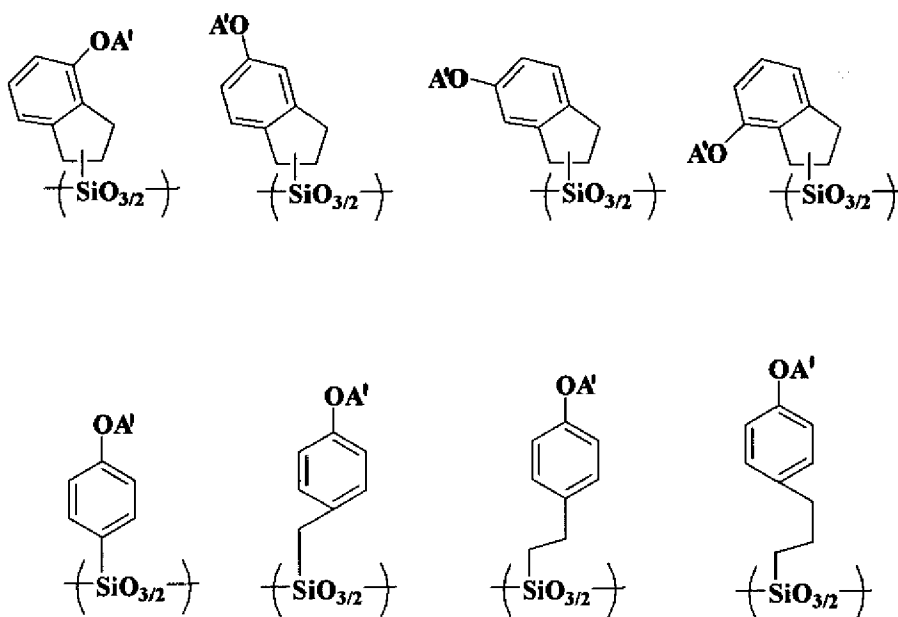
[0339]

[化80]



[0340] くり返し単位 a-4、a-5 は次に例示することができる。

[0341] [化81]

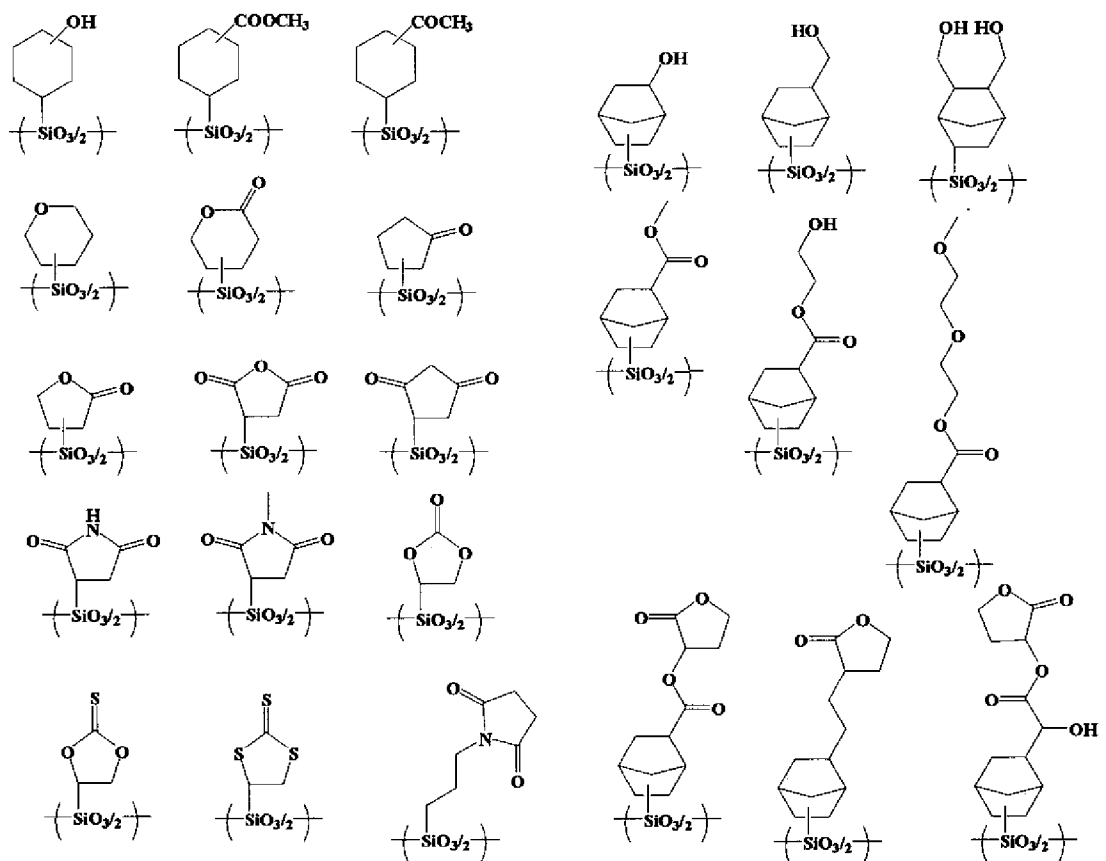


[0342] 本発明におけるパターン反転レジスト膜用ポリシルセスキオキサンは、一般式(11)で示される酸によってアルカリ溶解性が向上する繰返し単位

の他に親水性基を有する密着性の繰り返し単位を共重合することが出来る。
密着性基としては、アルコール基、カルボキシル基、エーテル基、エステル基、アセチル基、ホルミル基、カーボネート基、ラクトン環、スルホンアミド基、シアノ基、カルボン酸無水物などの酸素原子を主成分とする。

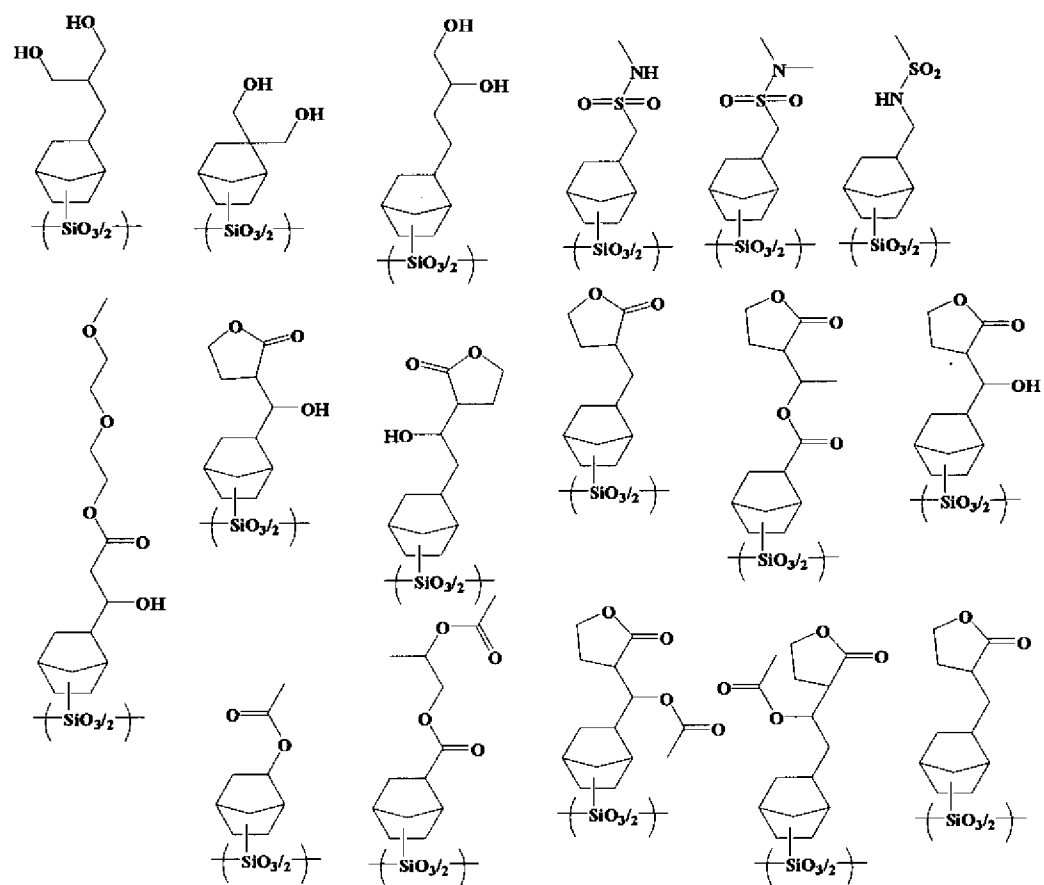
具体的には下記に例示することが出来る。

[0343] [化82]



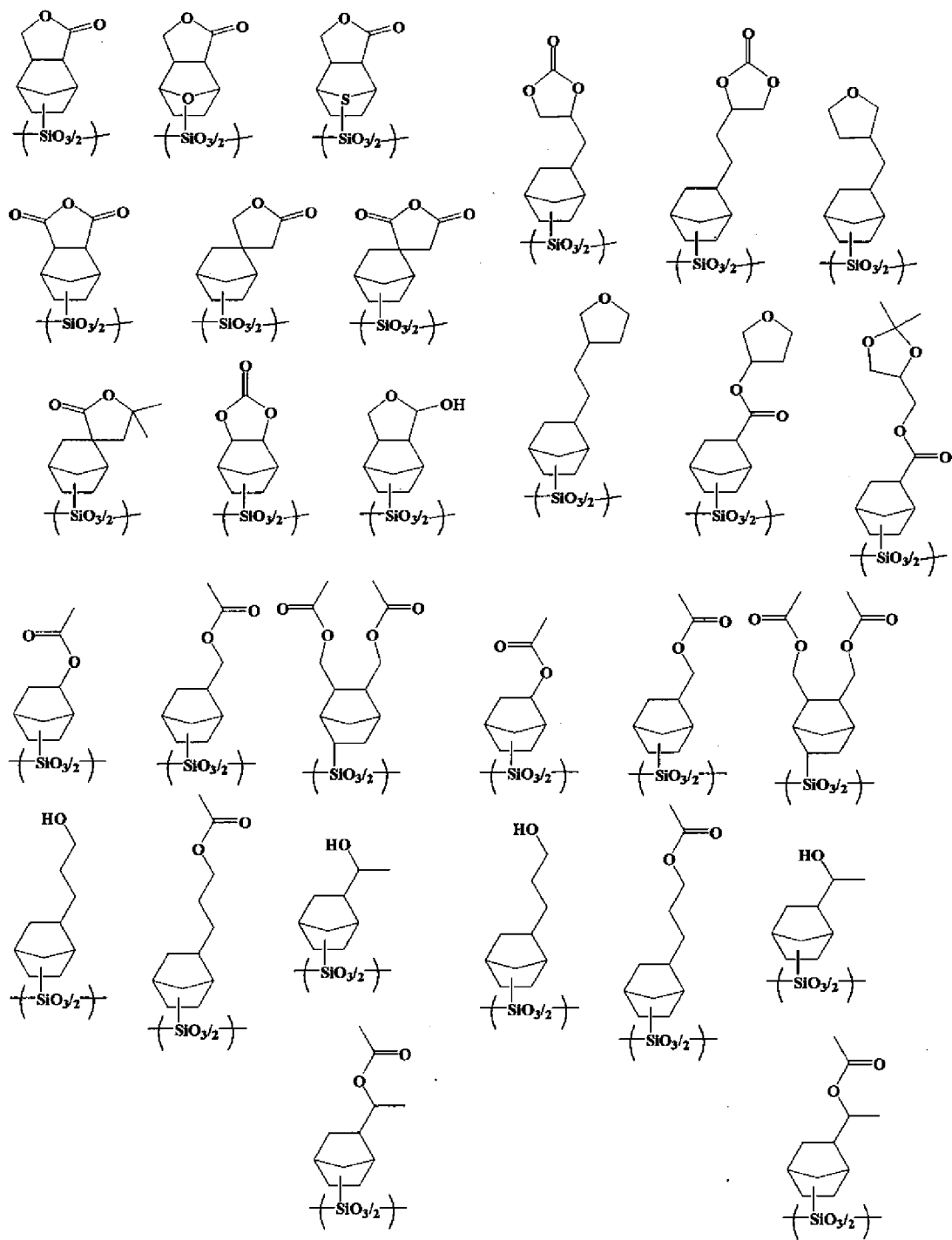
[0344]

[化83]



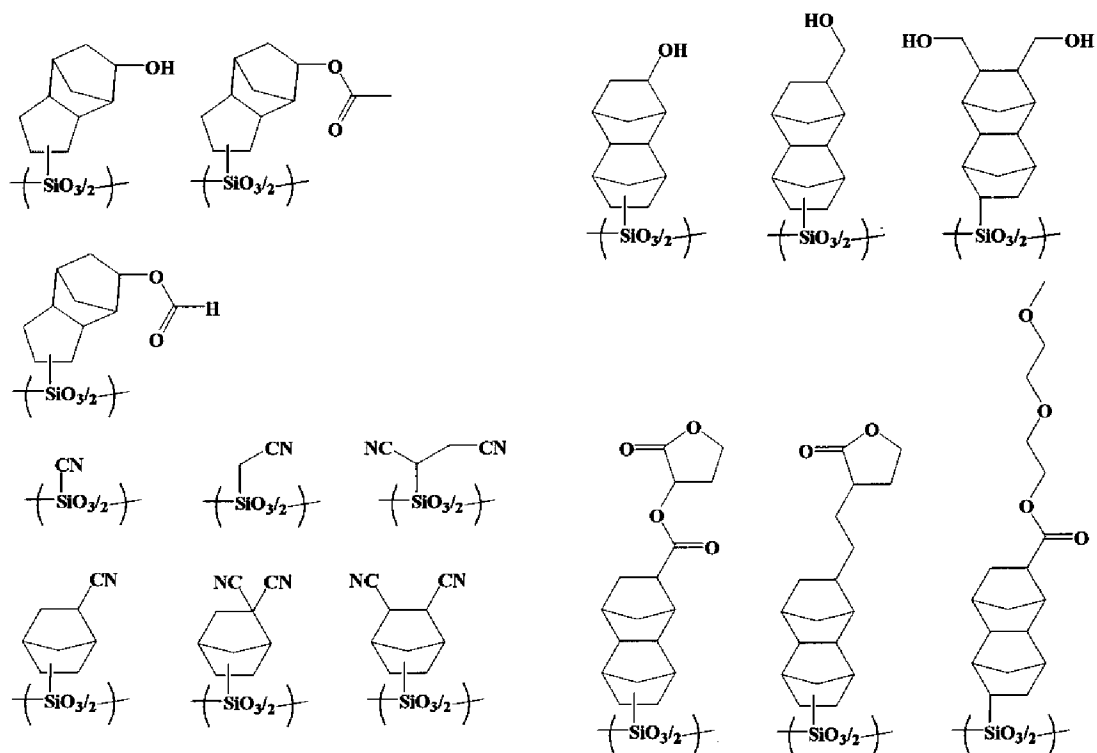
[0345]

[化84]



[0346]

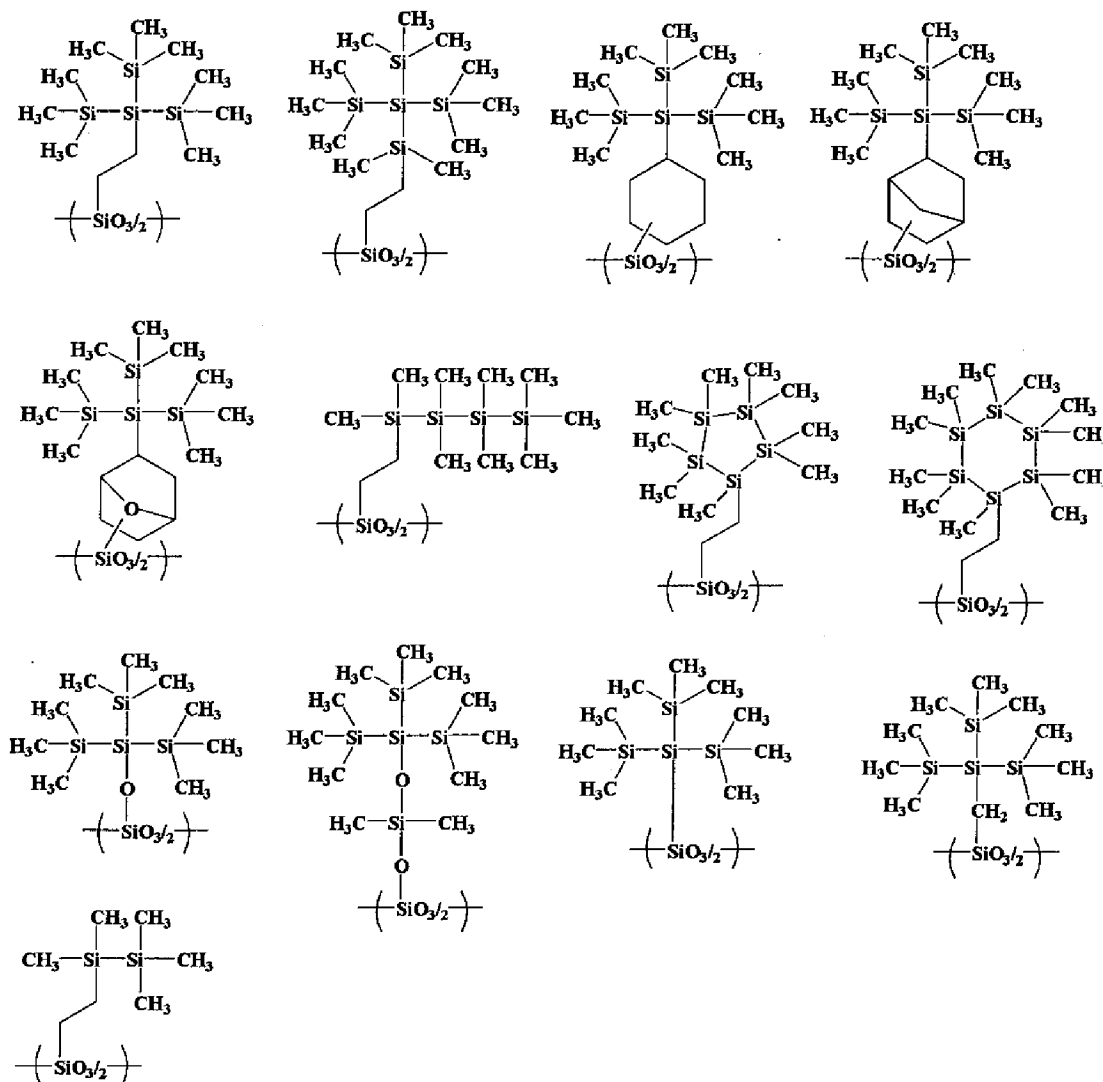
[化85]



[0347] また、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} の有機基の例として、ケイ素－ケイ素結合を含む有機基を用いることもできる。具体的には下記の繰り返し単位を挙げることができる。

[0348]

[化86]



[0349] 有機珪素化合物とⅠⅠⅠ族、ⅠⅤ族、及びⅤ族の元素で珪素を除く元素の酸化物を含むパターン反転用レジスト膜形成組成物の上記珪素以外の反応原料（モノマー）は、下記一般式（12）で表すことができる。



（式中、 R^{44} 、 R^{45} は炭素数1～30の有機基であり、 $m4 + m5$ はUの種類により決まる価数であり、 $m4$ 、 $m5$ は0以上の整数、Uは周期律表のⅠⅠ族、ⅠⅤ族、又はⅤ族の元素で、ケイ素を除くものである。）

[0350] ここで、有機基は炭素を含む基の意味であり、更に水素を含み、また窒素、酸素、硫黄、ケイ素等を含んでもよい。 R^{44} 、 R^{45} としては、直鎖状、分

岐状、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、アラルキル基等の非置換の1価炭化水素基、及びこれらの基の水素原子の1個又はそれ以上がエポキシ基、アルコキシ基、ヒドロキシル基等で置換された基や、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCOO-$ が介在された基等を挙げることができる。

[0351] Uがホウ素の場合、式(12)で示される化合物として、ボロンメトキシド、ボロンエトキシド、ボロンプロポキシド、ボロンブトキシド、ボロンアミロキシド、ボロンヘキシロキシド、ボロンシクロペントキシド、ボロンシクロヘキシロキシド、ボロンアリロキシド、ボロンフェノキシド、ボロンメトキシエトキシドなどをモノマーとして例示できる。

[0352] Uがアルミニウムの場合、式(12)で示される化合物として、アルミニウムメトキシド、アルミニウムエトキシド、アルミニウムプロポキシド、アルミニウムブトキシド、アルミニウムアミロキシド、アルミニウムヘキシロキシド、アルミニウムシクロペントキシド、アルミニウムシクロヘキシロキシド、アルミニウムアリロキシド、アルミニウムフェノキシド、アルミニウムメトキシエトキシド、アルミニウムエトキシエトキシド、アルミニウムジプロポキシエチルアセトアセテート、アルミニウムジブトキシエチルアセトアセテート、アルミニウムプロポキシビスエチルアセトアセテート、アルミニウムブトキシビスエチルアセトアセテート、アルミニウム2,4-ペンタンジオネート、アルミニウム2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネートなどをモノマーとして例示できる。

[0353] Uがガリウムの場合、式(12)で示される化合物として、ガリウムメトキシド、ガリウムエトキシド、ガリウムプロポキシド、ガリウムブトキシド、ガリウムアミロキシド、ガリウムヘキシロキシド、ガリウムシクロペントキシド、ガリウムシクロヘキシロキシド、ガリウムアリロキシド、ガリウムフェノキシド、ガリウムメトキシエトキシド、ガリウムエトキシエトキシド、ガリウムジプロポキシエチルアセトアセテート、ガリウムジブトキシエチルアセトアセテート、ガリウムプロポキシビスエチルアセトアセテート、ガ

リウムブトキシビスエチルアセトアセテート、ガリウム 2, 4-ペンタンジオネート、ガリウム 2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネートなどをモノマーとして例示できる。

[0354] Uがイットリウムの場合、式(12)で示される化合物として、イットリウムメトキシド、イットリウムエトキシド、イットリウムプロポキシド、イットリウムブトキシド、イットリウムアミロキシド、イットリウムヘキシロキシド、イットリウムシクロペントキシド、イットリウムシクロヘキシロキシド、イットリウムアリロキシド、イットリウムフェノキシド、イットリウムメトキシエトキシド、イットリウムエトキシエトキシド、イットリウムジプロポキシエチルアセトアセテート、イットリウムジブトキシエチルアセトアセテート、イットリウムプロポキシビスエチルアセトアセテート、イットリウムブトキシビスエチルアセトアセテート、イットリウム 2, 4-ペンタンジオネート、イットリウム 2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネートなどをモノマーとして例示できる。

[0355] Uがゲルマニウムの場合、式(12)で示される化合物として、ゲルマニウムメトキシド、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムプロポキシド、ゲルマニウムブトキシド、ゲルマニウムアミロキシド、ゲルマニウムヘキシロキシド、ゲルマニウムシクロペントキシド、ゲルマニウムシクロヘキシロキシド、ゲルマニウムアリロキシド、ゲルマニウムフェノキシド、ゲルマニウムメトキシエトキシド、ゲルマニウムエトキシエトキシドなどをモノマーとして例示できる。

[0356] Uがチタンの場合、式(12)で示される化合物として、チタンメトキシド、チタンエトキシド、チタンプロポキシド、チタンブトキシド、チタンアミロキシド、チタンヘキシロキシド、チタンシクロペントキシド、チタンシクロヘキシロキシド、チタンアリロキシド、チタンフェノキシド、チタンメトキシエトキシド、チタンエトキシエトキシド、チタンジプロポキシビスエチルアセトアセテート、チタンジブトキシビスエチルアセトアセテート、チタンジプロポキシビス 2, 4-ペンタンジオネート、チタンジブトキシビス

2、4-ペンタンジオネートなどをモノマーとして例示できる。

[0357] Uがハフニウムの場合、式(12)で示される化合物として、ハフニウムメトキシド、ハフニウムエトキシド、ハフニウムプロポキシド、ハフニウムブトキシド、ハフニウムアミロキシド、ハフニウムヘキシロキシド、ハフニウムシクロペントキシド、ハフニウムシクロヘキシロキシド、ハフニウムアリロキシド、ハフニウムフェノキシド、ハフニウムメトキシエトキシド、ハフニウムエトキシエトキシド、ハフニウムジプロポキシビスエチルアセトアセテート、ハフニウムジブトキシビスエチルアセトアセテート、ハフニウムジプロポキシビス2、4-ペンタンジオネート、ハフニウムジブトキシビス2、4-ペンタンジオネートなどをモノマーとして例示できる。

[0358] Uがスズの場合、式(12)で示される化合物として、メトキシスズ、エトキシスズ、プロポキシスズ、ブトキシスズ、フェノキシスズ、メトキシエトキシスズ、エトキシエトキシスズ、スズ2、4-ペンタンジオネート、スズ2，2，6，6-テトラメチルー3，5-ヘプタンジオネートなどをモノマーとして例示できる。

[0359] Uがヒ素の場合、式(12)で示される化合物として、メトキシヒ素、エトキシヒ素、プロポキシヒ素、ブトキシヒ素、フェノキシヒ素などをモノマーとして例示できる。

[0360] Uがアンチモンの場合、式(12)で示される化合物として、メトキシアンチモン、エトキシアンチモン、プロポキシアンチモン、ブトキシアンチモン、フェノキシアンチモン、酢酸アンチモン、プロピオン酸アンチモンなどをモノマーとして例示できる。

[0361] Uがニオブの場合、式(12)で示される化合物として、メトキシニオブ、エトキシニオブ、プロポキシニオブ、ブトキシニオブ、フェノキシニオブなどをモノマーとして例示できる。

[0362] Uがタンタルの場合、式(12)で示される化合物として、メトキシタンタル、エトキシタンタル、プロポキシタンタル、ブトキシタンタル、フェノキシタンタルなどをモノマーとして例示できる。

- [0363] Uがビスマスの場合、式(12)で示される化合物として、メトキシビスマス、エトキシビスマス、プロポキシビスマス、ブトキシビスマス、フェノキシビスマスなどをモノマーとして例示できる。
- [0364] Uがリンの場合、式(12)で示される化合物として、トリメチルフォスファイト、トリエチルフォスファイト、トリプロピルフォスファイト、トリメチルフォスフェイト、トリエチルフォスフェイト、トリプロピルフォスフェイトなどをモノマーとして例示できる。
- [0365] Uがバナジウムの場合、式(12)で示される化合物として、バナジウムオキシドビス(2,4-ペンタンジオネート)、バナジウム2,4-ペンタンジオネート、バナジウムトリブトキシドオキシド、バナジウムトリプロポキシドオキシドなどをモノマーとして例示できる。
- [0366] Uがジルコニウムの場合、式(12)で示される化合物として、メトキシジルコニウム、エトキシジルコニウム、プロポキシジルコニウム、ブトキシジルコニウム、フェノキシジルコニウム、ジルコニウムジブトキシドビス(2,4-ペンタンジオネート)、ジルコニウムジプロポキシドビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネート)などをモノマーとして例示できる。
- [0367] Uが鉛の場合、式(12)で示される化合物として、ジメトキシ鉛、ジエトキシ鉛、ジプロポキシ鉛、ジブトキシ鉛、ジフェノキシ鉛、メトキシフェノキシ鉛などをモノマーとして例示できる。
- [0368] Uがスカンジウムの場合、式(12)で示される化合物として、トリメトキシスカンジウム、トリエトキシスカンジウム、トリプロポキシスカンジウム、トリブトキシスカンジウム、トリフェノキシスカンジウム、メトキシジフェノキシスカンジウムなどをモノマーとして例示できる。
- [0369] Uがインジウムの場合、式(12)で示される化合物として、トリメトキシインジウム、トリエトキシインジウム、トリプロポキシインジウム、トリブトキシインジウム、トリフェノキシインジウム、メトキシジフェノキシインジウムなどをモノマーとして例示できる。

[0370] Uがタリウムの場合、式(12)で示される化合物として、テトラメトキシタリウム、テトラエトキシタリウム、テトラプロポキシタリウム、テトラブトキシタリウム、テトラフェノキシタリウムなどをモノマーとして例示できる。

[0371] これらのモノマーから一般式(11)で示されるものを1種又は2種以上あるいは、一般式(12)で示されるものを1種又は2種以上を選択して、反応前又は反応中に混ぜてシロキサン結合を有する有機珪素化合物を含む、あるいはこれにIII族、IV族、及びV族の元素で珪素を除く元素の酸化物を含むパターン反転用レジスト膜形成組成物を形成する反応原料とすることができる。

[0372] パターン反転用レジスト膜形成組成物に含有される珪素含有有機化合物及び珪素以外の金属酸化物含有化合物は、式(11)及び式(12)のモノマーを好ましくは無機酸、脂肪族スルホン酸及び芳香族スルホン酸から選ばれる一種以上の化合物を酸触媒あるいは塩基触媒を用いて、加水分解縮合を行うことで製造することができる。

このとき使用される酸触媒は、フッ酸、塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、リン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、塩基触媒としてはアンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、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、コリンヒドロキシド1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネノン(DBN)、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムを挙げることができる。

触媒の使用量は、ケイ素モノマー1モルに対して 10^{-6} ~10モル、好ましくは 10^{-5} ~5モル、より好ましくは 10^{-4} ~1モルである。

[0373] これらのモノマーから加水分解縮合により珪素含有有機化合物及び金属酸化物含有化合物を得るときの水の量は、モノマーに結合している加水分解性置換基1モル当たり0.01~100モル、より好ましくは0.05~50

モル、更に好ましくは0.1～30モルを添加することが好ましい。100モルを超える添加は、反応に使用する装置が過大になるだけで不経済である。

[0374] 操作方法として、触媒水溶液にモノマーを添加して加水分解縮合反応を開始させる。このとき、触媒水溶液に有機溶剤を加えてもよいし、モノマーを有機溶剤で希釈しておいてもよいし、両方行ってもよい。反応温度は0～100℃、好ましくは5～80℃である。モノマーの滴下時に5～80℃に温度を保ち、その後20～80℃で熟成させる方法が好ましい。

[0375] 触媒水溶液に加えることのできる、又はモノマーを希釈することのできる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、トルエン、ヘキサン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン、ブタンジオールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ブタンジオールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート、γ-ブチラクトン及びこれらの混合物等が好ましい。

[0376] これらの溶剤の中で好ましいものは水可溶性のものである。例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール、ブタンジオールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ブタンジオールモノエチルエー

テル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ブタンジオールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル等の多価アルコール縮合物誘導体、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。この中で特に好ましいのは、沸点が100℃以下のものである。

[0377] なお、有機溶剤の使用量は、モノマー1モルに対して0～1,000ml、特に0～500mlが好ましい。有機溶剤の使用量が多いと反応容器が過大となり不経済である。

[0378] その後、必要であれば触媒の中和反応を行い、加水分解縮合反応で生成したアルコールを減圧除去し、反応混合物水溶液を得る。このとき、中和に使用することのできる酸、あるいはアルカリ性物質の量は、触媒で使用された酸あるいは塩基に対して0.1～2当量が好ましい。このアルカリ性物質は水中で酸性、あるいはアルカリ性を示すものであれば、任意の物質でよい。

[0379] 続いて、反応混合物から加水分解縮合反応で生成したアルコールなどの副生物を取り除くことが好ましい。このとき反応混合物を加熱する温度は、添加した有機溶剤と反応で発生したアルコールなどの種類によるが、好ましくは0～100℃、より好ましくは10～90℃、更に好ましくは15～80℃である。またこのときの減圧度は、除去すべき有機溶剤及びアルコールなどの種類、排気装置、凝縮装置及び加熱温度により異なるが、好ましくは大気圧以下、より好ましくは絶対圧で80kPa以下、更に好ましくは絶対圧で50kPa以下である。この際除去されるアルコール量を正確に知ることが難しいが、生成したアルコールなどのおよそ80質量%以上が除かれることが望ましい。

[0380] 次に、反応混合物から加水分解縮合に使用した酸あるいは塩基触媒を除去してもよい。酸あるいは塩基触媒を除去する方法として、水と珪素含有有機化合物及び珪素以外の金属酸化物含有化合物を混合し、珪素含有有機化合物及び珪素以外の金属酸化物含有化合物を有機溶剤で抽出する。このとき使用

する有機溶剤としては、珪素含有有機化合物及び珪素以外の金属酸化物含有化合物を溶解でき、水と混合させると2層分離するものが好ましい。例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、トルエン、ヘキサン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン、ブタンジオールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ブタンジオールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ブタンジオールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート、γ-ブチラクトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンチルメチルエーテル等及びこれらの混合物を挙げることができる。

[0381] 更に、水溶性有機溶剤と水難溶性有機溶剤の混合物を使用することも可能である。例えばメタノール+酢酸エチル、エタノール+酢酸エチル、1-プロパノール+酢酸エチル、2-プロパノール+酢酸エチル、ブタンジオールモノメチルエーテル+酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル+酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル+酢酸エチル、ブタンジオールモノエチルエーテル+酢酸エチル、プロピレングリコールモノエチルエーテル+酢酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテル+酢酸エチル、ブタンジオールモノプロピルエーテル+酢酸エチル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル+酢酸エチル、エチレングリコールモノプロピルエーテル+酢酸エチル、メタノール+メチルイソブチルケトン、エタノール+メチ

ルイソブチルケトン、1-プロパノール+メチルイソブチルケトン、2-プロパノール+メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル+メチルイソブチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル+メチルイソブチルケトン、エチレングリコールモノエチルエーテル+メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノプロピルエーテル+メチルイソブチルケトン、エチレングリコールモノプロピルエーテル+メチルイソブチルケトン、メタノール+シクロペンチルメチルエーテル、エタノール+シクロペンチルメチルエーテル、1-プロパノール+シクロペンチルメチルエーテル、2-プロパノール+シクロペンチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル+シクロペンチルメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル+シクロペンチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル+シクロペンチルメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル+シクロペンチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル+シクロペンチルメチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル+シクロペンチルメチルエーテル、メタノール+プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、エタノール+プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、1-プロパノール+プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、2-プロパノール+プロピレングリコール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+プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテル+プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル+プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル+プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテル+プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテル+プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等組み合わせが好ましいが、組み合わせはこれらに限定されることはない。

[0382] なお、水溶性有機溶剤と水難溶性有機溶剤との混合割合は、適宜選定されるが、水難溶性有機溶剤 100 質量部に対して、水溶性有機溶剤 0.1 ~ 1, 000 質量部、好ましくは 1 ~ 500 質量部、更に好ましくは 2 ~ 100 質量部である。

[0383] 続いて、中性水で洗浄する。この水は、通常脱イオン水や超純水と呼ばれているものを使用すればよい。この水の量は、珪素含有有機化合物及び珪素以外の金属酸化物含有化合物の溶液 1 L に対して、0.01 ~ 100 L、好ましくは 0.05 ~ 50 L、より好ましくは 0.1 ~ 5 L である。この洗浄の方法は、両方を同一の容器にいれ掻き混ぜた後、静置して水層を分離すればよい。洗浄回数は、1 回以上あればよいが、10 回以上洗浄しても洗浄しただけの効果は得られないため、好ましくは 1 ~ 5 回程度である。

その他に酸触媒を除去する方法として、イオン交換樹脂による方法や、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のエポキシ化合物で中和したのち除去する方法を挙げることができる。これらの方法は、反応に使用された酸触媒に合わせて適宜選択することができる。

なお、上記の触媒除去操作において、触媒が実質的に除去されたとは、反応に使用された触媒が珪素含有有機化合物及び珪素以外の金属酸化物含有化合物中反応開始時に添加した量に対して 10 質量%以下、好ましくは 5 質量%以下程度残存しているものは許容されることを意味する。

[0384] このときの水洗操作により、珪素含有有機化合物及び珪素以外の金属酸化物含有化合物の一部が水層に逃げ、実質的に分画操作と同等の効果が得られている場合があるため、水洗回数や洗浄水の量は触媒除去効果と分画効果を鑑みて適宜選択すればよい。

[0385] 触媒が残留している有機珪素化合物及び金属酸化物含有化合物及び触媒が除去された有機珪素化合物及び金属酸化物含有化合物溶液、いずれの場合においても、最終的な溶剤を加え、減圧で溶剤交換することで有機珪素化合物及び金属酸化物含有化合物溶液を得る。このときの溶剤交換の温度は、除去すべき反応溶剤や抽出溶剤の種類によるが、好ましくは 0 ~ 100 °C、より

好ましくは10～90℃、更に好ましくは15～80℃である。またこのときの減圧度は、除去すべき抽出溶剤の種類、排気装置、凝縮装置及び加熱温度により異なるが、好ましくは大気圧以下、より好ましくは絶対圧で80 kPa以下、更に好ましくは絶対圧で50 kPa以下である。

[0386] このとき、溶剤が変わることにより珪素含有有機化合物及び珪素以外の金属酸化物含有化合物が不安定になる場合がある。これは最終的な溶剤と珪素含有有機化合物及び珪素以外の金属酸化物含有化合物との相性により発生するが、これを防止するため、安定剤として後述する成分を加えてもよい。加える量としては溶剤交換前の溶液中の珪素含有有機化合物及び珪素以外の金属酸化物含有化合物100質量部に対して0～25質量部、好ましくは0～15質量部、より好ましくは0～5質量部であるが、添加する場合は0.5質量部以上が好ましい。溶剤交換前の溶液に必要であれば、前記安定剤成分を添加して溶剤交換操作を行えばよい。

[0387] 本発明のパターン形成方法に用いられるシロキサン結合を有する有機珪素化合物を含むパターン反転用レジスト膜形成組成物において用いられる、ケイ素含有化合物を安定化させるため、安定剤として炭素数が1～30の1価又は2価以上の有機酸を添加することが出来る。このとき添加する酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、サリチル酸、トリフルオロ酢酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、プロピルマロン酸、ブチルマロン酸、ジメチルマロン酸、ジエチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、クエン酸等を例示することができる。シュウ酸、マレイン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、クエン酸等が好ましい。また、安定性を保つため、2種類以上の酸を混合して使用してもよい。添加量は組成物に含まれる珪素含有有機化合物の総量100質量部に対して0.001

～25質量部、好ましくは0.01～15質量部、より好ましくは0.1～5質量部である。あるいは、上記有機酸を組成物のpHに換算して、好ましくは $0 \leq \text{pH} \leq 7$ 、より好ましくは、 $0.3 \leq \text{pH} \leq 6.5$ 、更に好ましくは $0.5 \leq \text{pH} \leq 6$ となるように配合することがよい。

[0388] 本発明の珪素含有有機化合物を含有するパターン反転用レジスト膜形成組成物には、前記ケイ素含有化合物の製造時に使用したものと同様の有機溶剤、好ましくは水溶性有機溶剤、特にエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール等アルキレングリコールのモノアルキルエーテルを使用する。具体的には、ブタンジオールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ブタンジオールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ブタンジオールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテルなどから選ばれる有機溶剤を使用する。

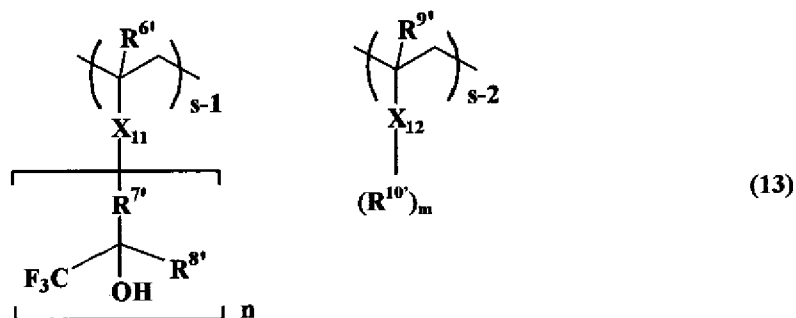
[0389] 本発明ではパターン反転用レジスト膜形成組成物に水を添加してもよい。水を添加すると、珪素含有有機化合物が水和されるため、安定性が向上する。組成物の溶剤成分における水の含有率は0質量%を超え50質量%未満であり、特に好ましくは0.3～30質量%、更に好ましくは0.5～20質量%である。それぞれの成分は、添加量が多すぎると、塗布膜の均一性が悪くなり、最悪の場合はじきが発生してしまう可能性がある。

[0390] シロキサン結合を有する有機珪素化合物を含むパターン反転用レジスト膜形成用の有機化合物の分子量は、モノマーの選択だけでなく、重合時の反応条件制御により調整することができるが、重量平均分子量が100,000を超えるものを用いると、ケースによっては異物の発生や塗布斑が生じることがあり、100,000以下、より好ましくは200～50,000、更には300～30,000のものを用いることが好ましい。なお、上記重量

平均分子量に関するデータは、検出器として RI を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、標準物質としてポリスチレンを用いて、ポリスチレン換算で分子量を表したものである。

[0391] 本態様のパターン反転用レジスト膜の表面だけのアルカリ溶解性を向上させることは、酸の作用により極性基が生じアルカリ可溶に変質したネガ型パターンの表面を覆ったパターン反転用レジスト膜の溶解をスムーズにし、ネガ型パターンを変換した孤立ラインパターンやドットパターンの寸法制御性向上のために有効である。パターン反転用レジスト膜の表面のアルカリ溶解性を向上させるためにアルカリ可溶の界面活性剤、特にフッ素系界面活性剤を添加することができる。フッ素系界面活性剤としては少なくとも下記一般式(13)中、繰り返し単位 $s-1$ 、 $s-2$ のいずれか一方又は両方を有することができる。

[0392] [化87]



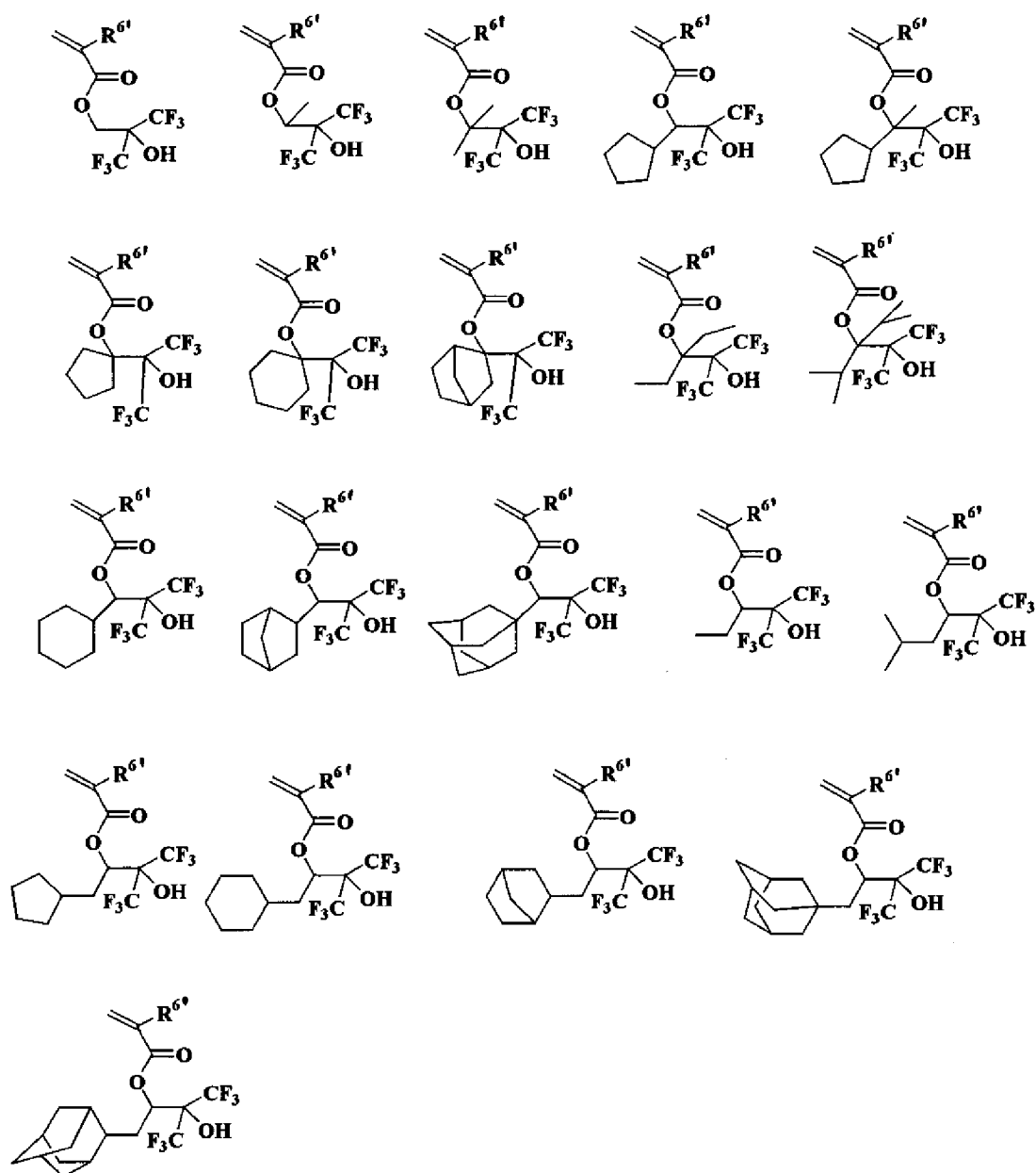
[0393] 式中、 $R^{6'}$ 、 $R^{9'}$ はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示す。 n は 1 又は 2 であり、 $n = 1$ の場合、 X_{11} はフェニレン基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-R^{12'}$ 又は $-C(=O)-NH-R^{12'}$ であり、 $R^{12'}$ は単結合、又は炭素数 1 ～ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、エステル基又はエーテル基を有していてもよい。 $n = 2$ の場合、 X_{11} はフェニレン基、 $-C(=O)-O-R^{81'}$ 又は $-C(=O)-NH-R^{81'}$ であり、 $R^{81'}$ は炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基から水素原子が 1 個脱離した基であり、エステル基又はエーテル基を有していてもよい。 $R^{7'}$ は単結合、炭素数 1 ～ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり

、 $R^{8'}$ は水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はジフルオロメチル基、又は $R^{7'}$ と結合してこれらが結合する炭素原子と共に炭素数3～10の環（但し芳香環を除く）を形成してもよく、環の中にエーテル基、フッ素で置換されたアルキレン基又はトリフルオロメチル基を有していてもよい。 X_{12} はフェニレン基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-O-R^{11'}$ 又は $-C(=O)-NH-R^{11'}$ であり、 $R^{11'}$ は単結合、又は炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、エステル基又はエーテル基を有していてもよい。 $R^{10'}$ はフッ素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、少なくとも1個のフッ素原子で置換されていて、エーテル基、エステル基又はスルホンアミド基を有していてもよい。 X_{12} がフェニレン基の場合 m は1～5の整数であり、 X_{12} がそれ以外の場合 m は1である。）

$s-1$ を得るためのモノマーは具体的には下記に例示することができる。

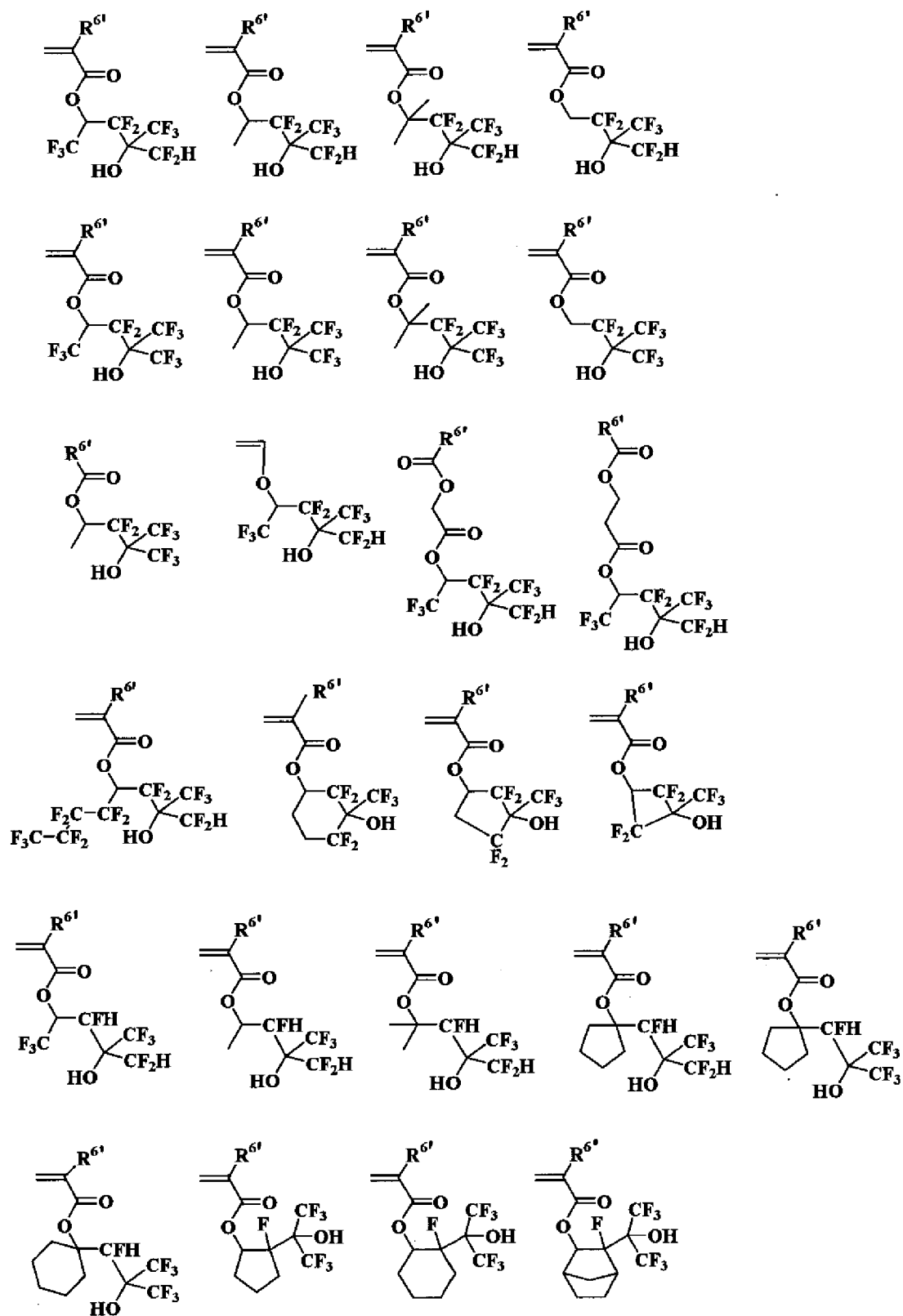
[0394]

[化88]



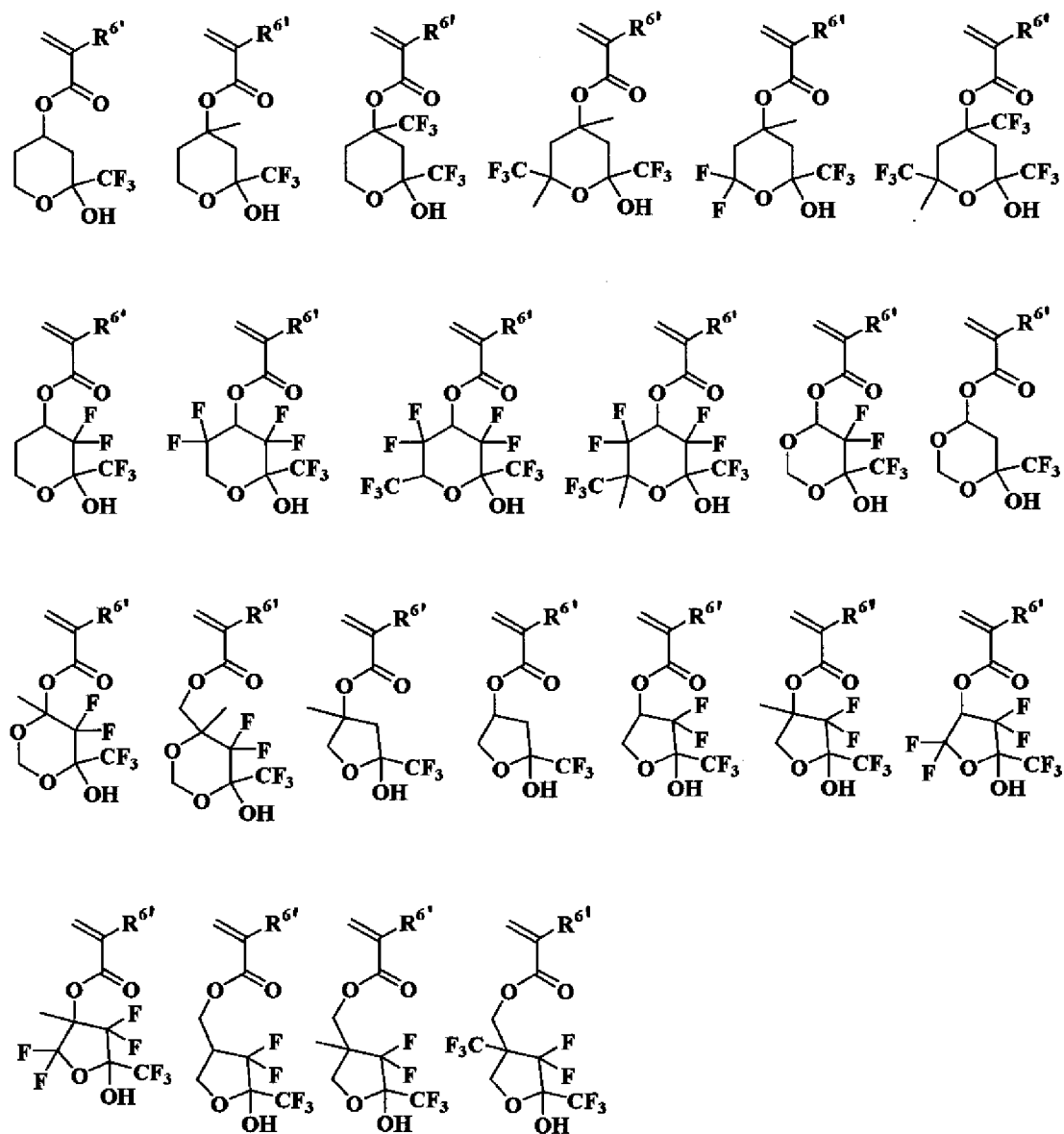
[0395]

[化89]



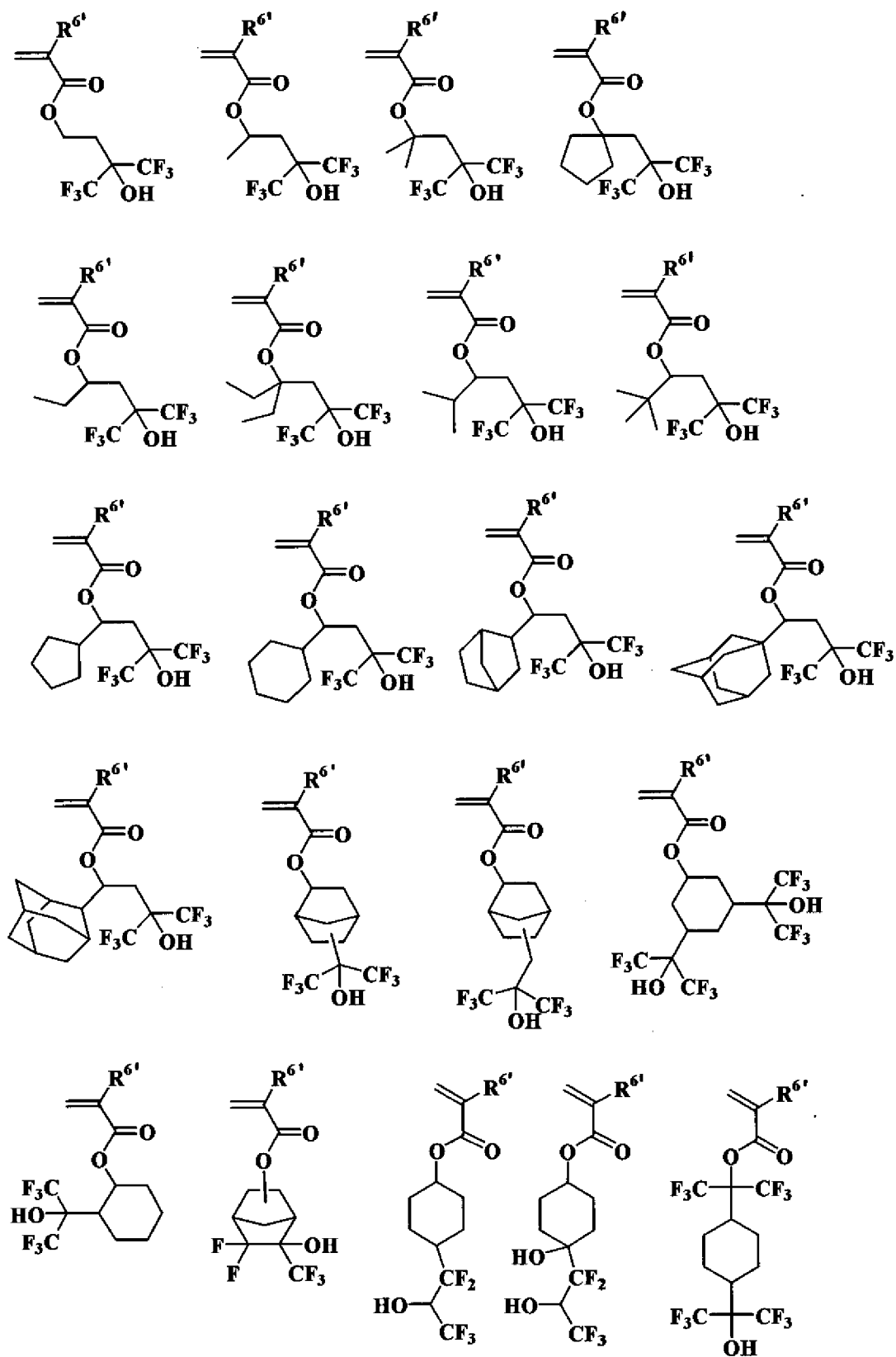
[0396]

[化90]



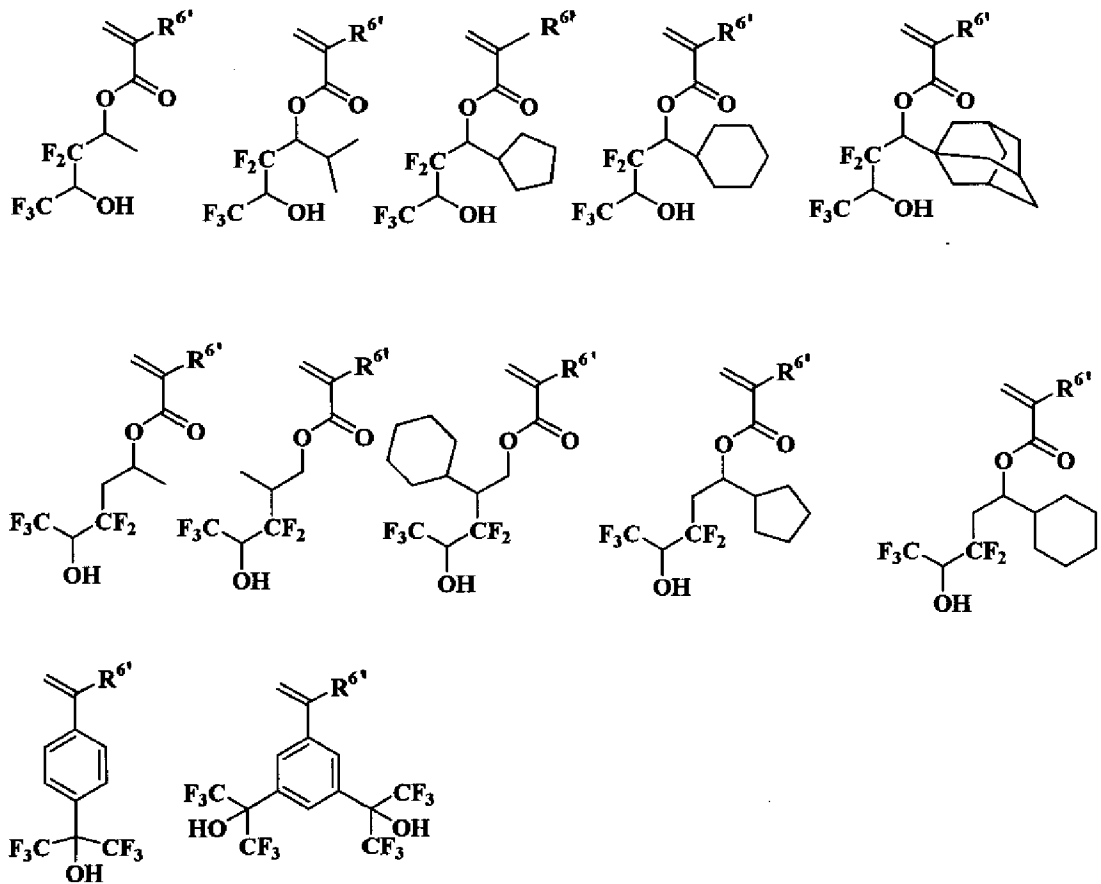
[0397]

[化91]



[0398]

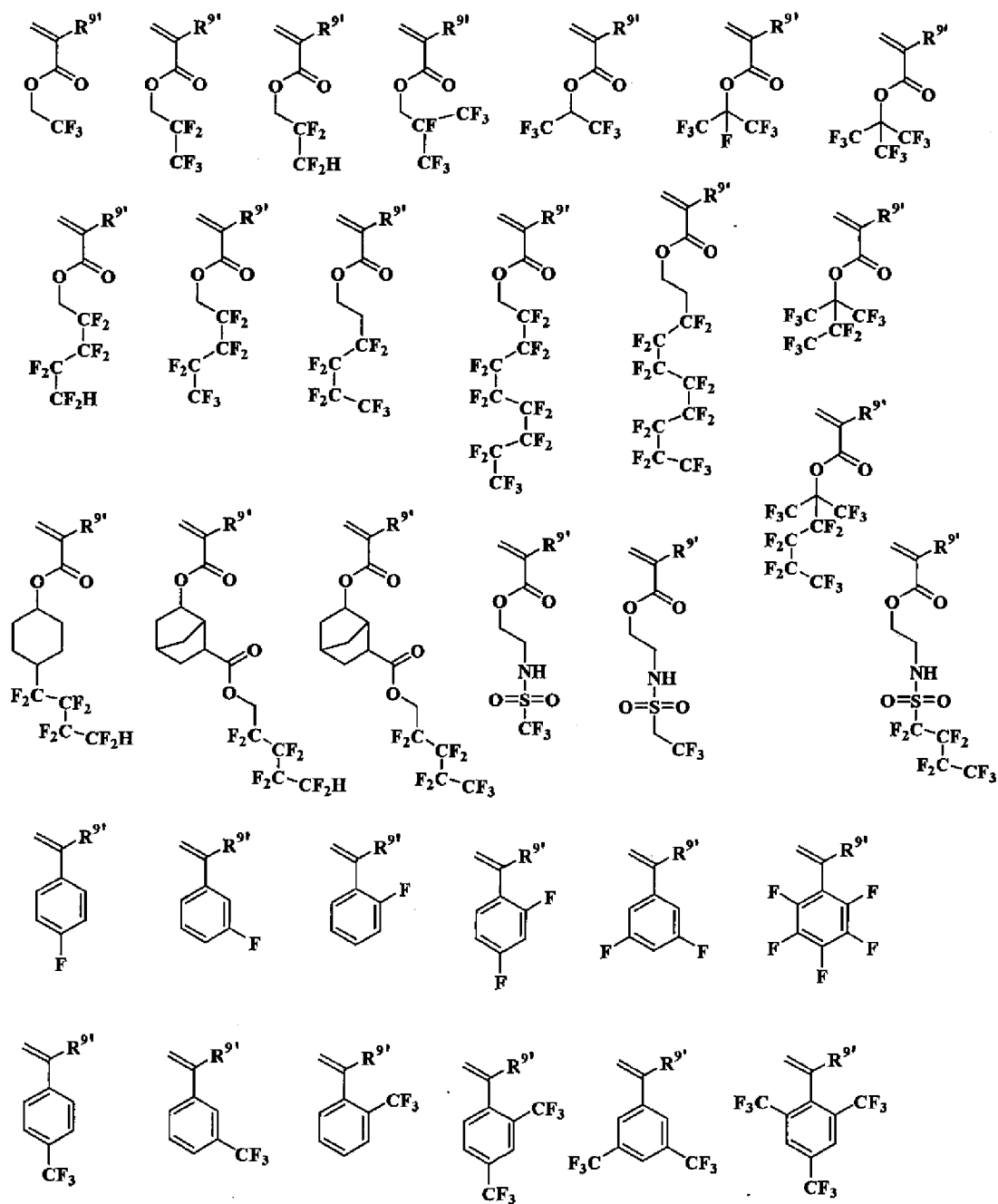
[化92]

[0399] (式中、 $R^{6'}$ は前述と同様である。)

更に、上記一般式(13)中のs-2で示されるフッ素で置換されたアルキル基を有する繰り返し単位s-2を得るためのモノマーとしては、下記の具体例を挙げることができる。

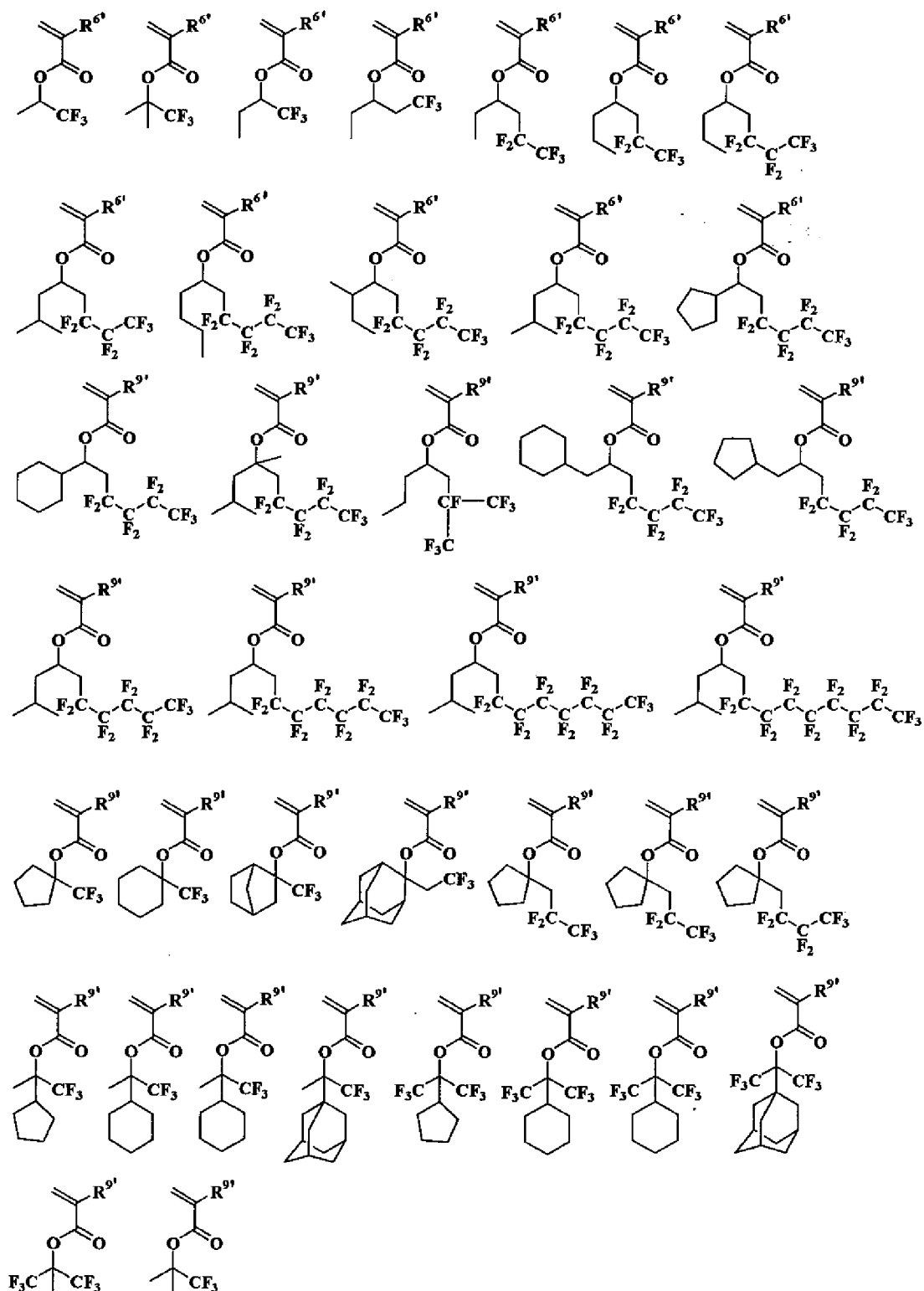
[0400]

[化93]



[0401]

[化94]

[0402] (式中、R^{9'} は前述と同様である。)

s-1、s-2の繰り返し単位は、前述のフェノール基やカルボキシル基

を有するアルカリ溶解性の繰り返し単位や、アルカリ難溶解性の繰り返し単位と共重合することができる。

[0403] 上記アルカリ可溶界面活性剤の添加量は、パターン反転用レジスト膜形成組成物の固形分に対して0～50質量%であることが好ましく、0～20質量%であることがより好ましい。多すぎると、膜減り量が多くなりすぎたり、エッチング耐性が低下したりする場合が生じる。なお、配合する場合は、1質量%以上とすることが好ましい。

[0404] パターン反転用レジスト膜形成組成物に添加する塩基クエンチャーとしては、前述した塩基性化合物と同様の塩基性化合物を用いることができる。即ち、本発明のパターン形成方法に用いるパターン反転用レジスト膜には、現像後のレジストパターンからの酸拡散を防止するために塩基化合物を添加することができる。

[0405] 上記塩基性化合物（塩基クエンチャー）の配合量は、パターン反転用レジスト膜形成組成物の固形分に対して、0～10質量%、特に0～5質量%が好ましい。なお、配合する場合は、0.1質量%以上であることが好ましい。

[0406] 本発明のパターン形成方法に用いられるパターン反転用レジスト膜形成組成物に用いられる有機溶媒としては、例えば、シクロヘキサノン、メチルー2-*n*-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチルー3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、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エチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸*tert*-ブチル、プロピオン酸*tert*-ブチル、*p*-

ロピレングリコールモノ *tert*-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、 γ -ブチルラクトン等のラクトン類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

また、前記ネガ型のレジストパターンとのミキシングを防止するために炭素数3～10のアルコール、炭素数8～12のエーテルを用いることもできる。具体的には *n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、*tert*-アミルアルコール、ネオペンチルアルコール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-3-ペンタノール、シクロペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2,3-ジメチル-2-ブタノール、3,3-ジメチル-1-ブタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、2-ジエチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-3-ペンタノール、シクロヘキサノール、1-オクタノールが挙げられる。

[0407] 炭素数8～12のエーテル化合物としては、ジ-*n*-ブチルエーテル、ジ-イソブチルエーテル、ジ-*sec*-ブチルエーテル、ジ-*n*-ペンチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジ-*sec*-ペンチルエーテル、ジ-*tert*-アミルエーテル、ジ-*n*-ヘキシルエーテルから選ばれる1種以上の溶媒が挙げられる。

本発明におけるパターン反転用レジスト膜形成組成物の固形分濃度は、0.5～10質量%であることが好ましく、1.0～5.7質量%であることがより好ましく、1.2～5.3質量%であることが更に好ましい。

[0408] (5) アルカリ性ウェットエッチング液を用いて該ネガ型のパターンにおけ

る残膜部を除去することにより該ネガ型のパターンからポジ型のパターンに反転させる工程

上記アルカリ現像液（ウエットエッチング液）を用いて上記パターン反転用レジスト膜の表面部分を溶解して上記ネガ型のレジストパターンを露呈させ、これによりこのネガ型のレジストパターンの上記アルカリ現像液に対する溶解速度がパターン反転用レジスト膜の溶解速度より速いので、ネガ型のレジストパターンが選択的に溶解され、これが溶解消失することで、パターン反転用レジスト膜に上記ネガ型のレジストパターンが反転した反転パターンが形成される。この場合、ネガ型のレジストパターンがホールパターンであると、反転パターンとしてドットパターンが形成され、ネガ型のレジストパターンが孤立スペースパターンであると、反転パターンとして孤立ラインパターンが形成される。

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

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

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。

特に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38質量%の水溶液が望ましい。

アルカリ現像時間は特に制限はなく、通常は10秒～300秒であり、好

ましくは、20秒～120秒である。

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

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

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

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

[0409] なお、本発明に係る組成物を用いてインプリント用モールドを作製してもよく、その詳細については、例えば、特許第4109085号公報、特開2008-162101号公報、及び「ナノインプリントの基礎と技術開発・応用展開—ナノインプリントの基板技術と最新の技術展開—編集：平井義彦（フロンティア出版）」を参照されたい。

[0410] 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。

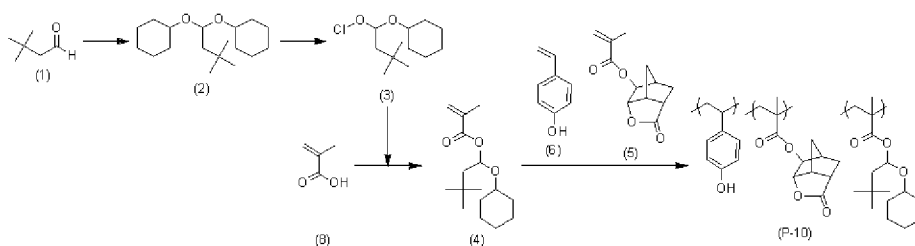
実施例

[0411] 以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、重量平均分子量（M_w）はGPCによるポリスチレン換算重量平均分子量を示す。

[0412] 合成例 1 (樹脂 (P-10) の合成)

下記スキームに従って合成した。

[0413] [化95]



[0414] 20.00 gの化合物(1)を113.33 gのn-ヘキサンに溶解させ、42.00 gのシクロヘキサノール、20.00 gの無水硫酸マグネシウム、2.32 gの10-カンファースルホン酸を加えて、室温(25℃)で7.5時間攪拌した。5.05 gのトリエチルアミンを加えて、10分間攪拌した後、ろ過して固体を取り除いた。400 gの酢酸エチルを加えて、有機相を200 gのイオン交換水で5回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去して、化合物(2)含有溶液を44.86 g得た。

化合物(2)含有溶液23.07 gに、4.52 gの塩化アセチルを加えて、室温で2時間攪拌して、化合物(3)含有溶液を27.58 g得た。

3.57 gの化合物(8)を26.18 gの脱水テトラヒドロフランに溶解させ、3.57 gの無水硫酸マグネシウム、29.37 gのトリエチルアミンを加えて、窒素雰囲気下で攪拌した。0℃に冷却し、27.54 gの化合物(3)含有溶液を滴下し、室温で3.5時間攪拌した後、ろ過して固体を取り除いた。400 gの酢酸エチルを加えて、有機相を150 gのイオン交換水で5回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。カラムクロマトグラフィーで単離精製し、8.65 gの化合物(4)を得た。

2.52 gの化合物(6)のシクロヘキサノン溶液(50.00質量%)と、0.78 gの化合物(5)と、5.64 gの化合物(4)と、0.32 gの重合開始剤V-601(和光純薬工業(株)製)とを、27.01 gのシクロヘキサノンに溶解させた。反応容器中に15.22 gのシクロヘキサ

ノンを入れ、窒素ガス雰囲気下、85℃の系中に4時間かけて滴下した。反応溶液を2時間に亘って加熱攪拌した後、これを室温まで放冷した。

上記反応溶液を、400gのヘプタン中に滴下し、ポリマーを沈殿させ、ろ過した。200gのヘプタンを用いて、ろ過した固体のかけ洗いを行なった。その後、洗浄後の固体を減圧乾燥に供して、2.98gの樹脂（P-10）を得た。

[0415] 以下、同様にして、樹脂P-1～P-9、P-11、P-12を合成した。合成したポリマー構造は具体例として前掲の通りである。

また、前述のように合成し、後述の実施例で使用する各樹脂の重量平均分子量（M_w）、分散度（M_w/M_n）を下表に示す。

[0416] [表1]

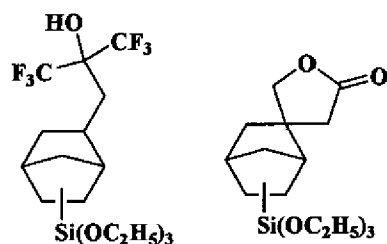
樹脂	重量平均分子量	分散度
P-1	10000	1.55
P-2	12000	1.52
P-3	11000	1.50
P-4	11500	1.48
P-5	14000	1.58
P-6	17000	1.62
P-7	12000	1.53
P-8	11000	1.51
P-9	11000	1.50
P-10	11000	1.42
P-11	11000	1.38
P-12	10000	1.37

[0417] 合成例2（反転用材料ポリマー1の合成）

反転用膜に用いる高分子化合物として、下記モノマー1及びモノマー2（モル比30：70）を用いて含水エタノール中で酢酸触媒を用いて共縮合反応を行い、有機層が中性となるまで水洗を繰り返した後に濃縮してオリゴマーを得た。

[0418]

[化96]



Monomer 1

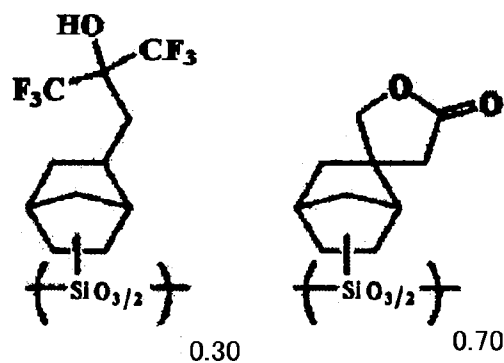
Monomer 2

[0419] これをトルエンで希釈し水酸化カリウムを加えて加熱還流し、冷却後反応液をメチルイソブチルケトンで希釈し、有機層が中性となるまで水洗を繰り返した後に濃縮して下記のようなポリマー 1 を得た。

[0420] ポリマー 1 重量平均分子量 (M_w) = 2, 800

分散度 (M_w/M_n) = 1.88

[0421] [化97]



ポリマー 1

[0422] [光酸発生剤]

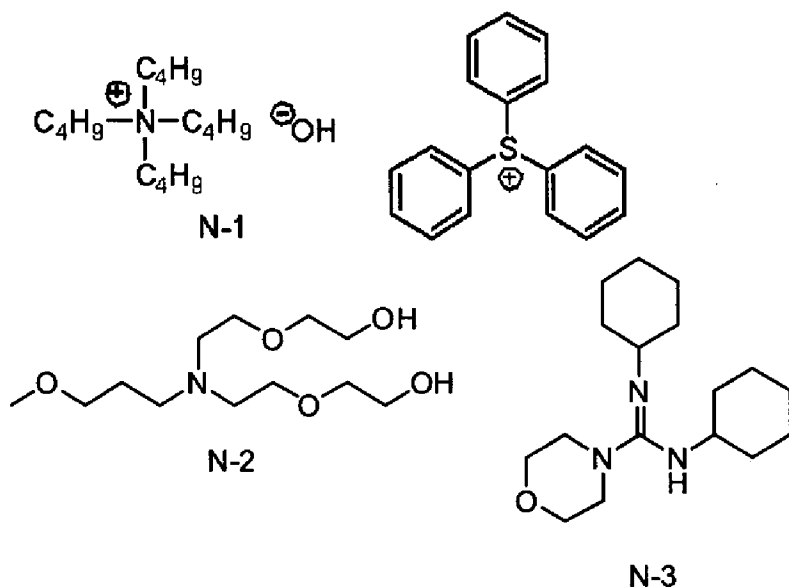
光酸発生剤としては、具体例として前掲の化合物を適宜選択して用いた。

[0423] [塩基性化合物]

塩基性化合物としては、下記化合物 (N-1) ~ (N-10) の何れかを
用いた。

[0424]

[化98]



[0425] [界面活性剤]

界面活性剤としては、下記W-1～W-4を用いた。

W-1： メガファックF176（大日本インキ化学工業（株）製）（フッ素系）

W-2： メガファックR08（大日本インキ化学工業（株）製）（フッ素及びシリコン系）

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

W-4： PF6320（OMNOVA（株）製）（フッ素系）

[0426] <塗布溶剤>

塗布溶剤としては、以下のものを用いた。

S1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）

S2：プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）

<現像液>

現像液としては、以下のものを用いた。

SG-1：2-ノナノン

S G - 2 : メチルアミルケトン (2 - ヘプタノン)

S G - 3 : 酢酸ブチル

[0427] < リンス液 >

リンス液として、以下のものを用いた。

S R - 1 : 4 - メチル - 2 - ペンタノール

S R - 2 : 1 - ヘキサノール

S R - 3 : メチルイソブチルカルビノール

[0428] [実施例 1 ~ 1 2 極紫外線 (E U V) 露光、孤立ライン評価]

(1) 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の塗液調製及び塗設

下表に示した組成を有する固形分濃度 2 . 5 質量 % の塗液組成物を 0 . 0 5 μ m 孔径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物 (レジスト組成物) 溶液を得た。

この感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を、予めヘキサメチルジシラン (H M D S) 処理を施した 6 インチ S i ウェハ上に東京エレクトロン製スピンコーター M a r k 8 を用いて塗布し、 1 0 0 ° C 、 6 0 秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚 5 0 n m のレジスト膜を得た。

[0429] (2) E U V 露光及び現像

上記 (1) で得られたレジスト膜の塗布されたウェハを、E U V 露光装置 (E x i t e c h 社製 M i c r o E x p o s u r e T o o l 、 N A 0 . 3 、 X - d i p o l e 、 アウターシグマ 0 . 6 8 、 インナーシグマ 0 . 3 6) を用い、露光マスク (ライン / スペース = 4 / 1) を使用して、パターン露光を行った。照射後、ホットプレート上で、 1 1 0 ° C で 6 0 秒間加熱した後、下表に記載の有機系現像液をパドルして 3 0 秒間現像し、下表に記載のリンス液を用いてリンスした後、 4 0 0 0 r p m の回転数で 3 0 秒間ウェハを回転させた後、 9 0 ° C で 6 0 秒間ベークを行なうことにより、ライン / スペース = 4 : 1 の孤立スペースのレジストパターンを得た。

[0430] (3) レジストパターンの評価

走査型電子顕微鏡 ((株) 日立製作所製 S - 9 3 8 0 I I) を用いて、得

られたレジストパターンを下記の方法で、感度、解像力について評価した。

[0431] (3-1) 感度

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

[0432] (3-2) 孤立スペースにおける解像力

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

[0433] [表2]

	樹脂	光酸発生剤	塩基性化合物	溶剤	界面活性剤	現像液	リンス液	感度	孤立スペース 解像力
	(質量%)	(質量%)	(質量%)	(質量比)	(質量%)			(mJ/cm ²)	(nm)
実施例1	P-1	z115	N-1	S1/S2	W-4	SG-3	—	24.8	25
	77.99	20	2	80/20	0.01				
実施例2	P-2	z115	N-1	S1/S2	W-4	SG-3	—	21.6	21
	77.99	20	2	80/20	0.01				
実施例3	P-3	z115	N-1	S1/S2	W-4	SG-3	—	13.8	19
	77.99	20	2	80/20	0.01				
実施例4	P-4	z115	N-1	S1/S2	W-1	SG-3	—	14.4	20
	77.99	20	2	80/20	0.01				
実施例5	P-5	z112	N-2	S1/S2	W-2	SG-3	—	17.8	18
	77.99	20	2	80/20	0.01				
実施例6	P-6	z113	N-3	S1/S2	W-3	SG-3	—	18.3	22
	77.99	20	2	60/40	0.01				
実施例7	P-7	z108	N-3	S1/S2	W-4	SG-3	SR-1	21.1	24
	87.99	10	2	80/20	0.01				
実施例8	P-8	z108	N-3	S1/S2	W-4	SG-3	SR-2	13.6	20
	77.99	20	2	80/20	0.01				
実施例9	P-9	z108	N-3	S1/S2	W-4	SG-1	SR-3	13.9	18
	77.99	20	2	80/20	0.01				
実施例10	P-10	z115	N-2	S1/S2	W-4	SG-2	—	10.8	20
	77.99	20	2	80/20	0.01				
実施例11	P-11	z115	N-2	S1/S2	W-4	SG-3	—	10.9	22
	77.99	20	2	80/20	0.01				
実施例12	P-11/12=1:1 (質量比)	z121	N-2	S1/S2	W-4	SG-3	—	11	18
	77.99	20	2	80/20	0.01				

[0434] (4) パターンの反転及び評価

上記ポリマー1（100質量部）に溶媒（PGMEA：3000質量部）を加えてパターン反転用レジスト膜形成組成物を調製した。溶媒には100ppmのフッ素系界面活性剤FC-4430（住友スリーエム（株）製）を添加した。

孤立スペースパターン上に前記パターン反転用レジスト膜形成組成物を5

0 nmの膜厚になるように塗布し、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で30秒間現像を行い（アルカリ現像条件1）、下記表に記載の加熱条件でポストベークを行った。孤立スペースパターンが孤立ラインパターンに反転されているかどうかを日立製作所製TDSEM（S-9380）で観察し、反転後の線幅とLWRで評価した（LWR（nm））。

孤立ラインパターンの観察において、日立製作所製TDSEM（S-9380）にてパターン上部から観察する際、線幅を任意のポイントで観測し、その測定ばらつきを3 σ で評価した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

結果を下記表に示す。

[0435] [表3]

実施例	ポストベーク	反転材料	アルカリ現像	反転後の線幅 (nm)	LWR (nm)
1	120℃ 60 秒	ポリマー1	1	2.1	3.0
2	150℃ 60 秒	ポリマー1	1	1.8	3.2
3	90℃ 60 秒	ポリマー1	1	1.6	3.0
4	150℃ 60 秒	ポリマー1	1	1.6	3.1
5	120℃ 60 秒	ポリマー1	1	1.6	3.2
6	150℃ 60 秒	ポリマー1	1	1.8	3.0
7	150℃ 60 秒	ポリマー1	1	2.0	3.4
8	150℃ 60 秒	ポリマー1	1	1.7	3.2
9	100℃ 60 秒	ポリマー1	1	1.6	3.1
10	150℃ 60 秒	ポリマー1	1	1.7	3.4
11	160℃ 60 秒	ポリマー1	1	2.0	3.0
12	130℃ 60 秒	ポリマー1	1	1.5	3.2

[0436] 上記表に示した結果から明らかなように、実施例1～12のパターン形成方法により、孤立スペースパターンが孤立ラインパターンに反転されていた。通常のポジ型のパターン形成方法では形成が困難な線幅の良好な孤立ラインパターンがLWRよく、形成できた。

符号の説明

[0437] 10 基板

20 被加工層

3 0 ネガ型のパターン形成用の膜

3 0 a ネガ型のパターン

3 1 a ネガ型のパターンにおける空間部

3 1 b ネガ型のパターンにおける残膜部

4 0 パターン反転用レジスト膜

4 0 a 反転されてなるポジ型のレジストパターン

産業上の利用可能性

[0438] 本発明によれば、従来のポジ型のパターン形成方法では形成が困難な微細な孤立ラインパターン、微細なドットパターン等の微細なパターンを形成することができ、特定のパターン反転用レジスト膜を用いることにより、細線化とエッチング耐性の発現とのジレンマを解消し得、パターンがどんなに微細であっても、LWR等のラフネス性能よく、エッチングに十分に耐え得るパターンを形成することができるパターン形成方法、それにより形成されたレジストパターン、並びにこれらを用いる電子デバイスの製造方法及び電子デバイスを提供することができる。

[0439] 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、2012年11月26日出願の日本特許出願（特願2012-257845）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。

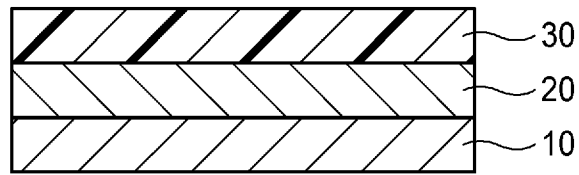
請求の範囲

- [請求項1] 下記工程（１）～（５）を有するパターン形成方法。
- （１）酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂（Ａ）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって膜を形成する工程、
- （２）該膜を露光する工程、
- （３）該露光された膜を有機溶剤を含む現像液を用いて現像することにより該膜の一部が除去されてなる空間部と、該現像により除去されない残膜部とを有するネガ型のパターンを形成する工程、
- （４）該ネガ型のパターン上に、該ネガ型のパターンにおける該空間部に埋設するようにパターン反転用レジスト膜を形成する工程、及び
- （５）アルカリ性ウェットエッチング液を用いて該ネガ型のパターンにおける該残膜部を除去することにより該ネガ型のパターンからポジ型のパターンに反転させる工程
- [請求項2] 樹脂（Ａ）が、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有する繰り返し単位を有する樹脂である、請求項１に記載のパターン形成方法。
- [請求項3] 工程（４）において、パターン反転用レジスト膜が、シロキサン結合を有する有機珪素化合物を含有する組成物により形成される、請求項１又は２に記載のパターン形成方法。
- [請求項4] 前記露光がＸ線、電子線又はＥＵＶを用いて行われる、請求項１～３のいずれか１項に記載のパターン形成方法。
- [請求項5] 請求項１～４のいずれか１項に記載のパターン形成方法により形成されたレジストパターン。
- [請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。
- [請求項7] 請求項６に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

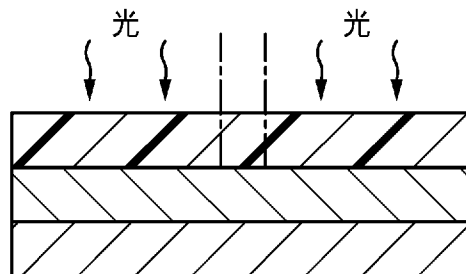
[図1]

FIG. 1

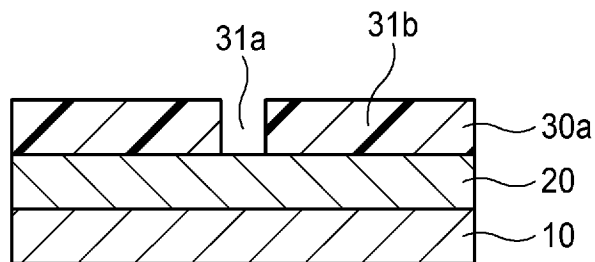
(1) ネガ型パターン
形成用の膜形成工程



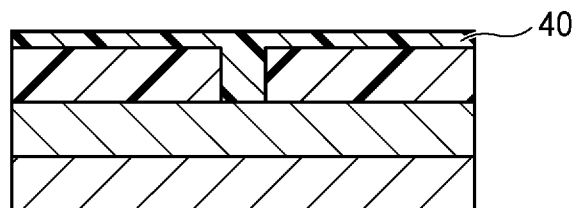
(2) 露光工程



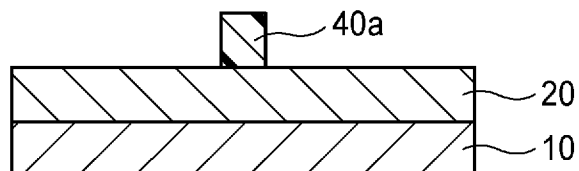
(3) 有機溶剤現像工程



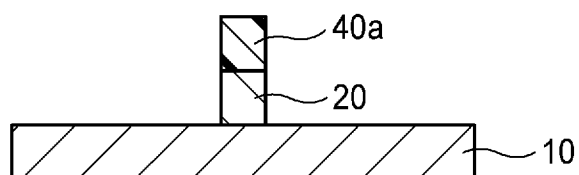
(4) パターン反転用
レジスト膜形成工程



(5) アルカリ現像工程



(6) (エッチング工程)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080837

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/40(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/32(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)

G03F7/40, G03F7/038, G03F7/039, G03F7/32

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A X	JP 2009-301007 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 December 2009 (24.12.2009), claims; fig. 1 & US 2009/0286188 A1 & KR 10-2009-0119721 A & TW 201009515 A	1-4, 6 5, 7
A X	JP 2011-197628 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), claims; fig. 1, 2 (Family: none)	1-4, 6 5, 7
A X	JP 2012-137698 A (Fujifilm Corp.), 19 July 2012 (19.07.2012), claims; paragraph [0423] (Family: none)	1-6 7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 December, 2013 (04.12.13)

Date of mailing of the international search report
17 December, 2013 (17.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/40(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/40, G03F7/038, G03F7/039, G03F7/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
A X	JP 2009-301007 A（信越化学工業株式会社）2009. 12. 24, 【特許請求の範囲】、【図 1】 & US 2009/0286188 A1 & KR 10-2009-0119721 A & TW 201009515 A	1-4, 6 5, 7
A X	JP 2011-197628 A（東京応化工業株式会社）2011. 10. 06, 【特許請求の範囲】、【図 1】、【図 2】（ファミリーなし）	1-4, 6 5, 7
A X	JP 2012-137698 A（富士フイルム株式会社）2012. 07. 19, 【特許請求の範囲】、【0 4 2 3】（ファミリーなし）	1-6 7

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

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

0 4 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官（権限のある職員）

倉持 俊輔

2 H

3 2 0 9

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