

(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  
2019年3月21日(21.03.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/054282 A1

- (51) 国際特許分類:  
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)  
G03F 7/039 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/033120
- (22) 国際出願日: 2018年9月7日(07.09.2018)
- (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 2017-178173 2017年9月15日(15.09.2017) JP  
特願 2018-158471 2018年8月27日(27.08.2018) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岡 宏哲 (OKA Hironori); 〒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). 川島 敬史 (KAWASHIMA Takashi); 〒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). 水野 明夫 (MIZUNO Akio); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4

000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 白川 三千紘 (SHIRAKAWA Michihiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 土村 智孝 (TSUCHIMURA Tomotaka); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 白石 康晴 (SHIRAISHI Yasuharu); 〒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: 中島 順子, 外 (NAKASHIMA Junko et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) Title: ACTINIC RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM, PATTERN FORMING METHOD, AND PRODUCTION METHOD FOR ELECTRONIC DEVICE

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

(57) Abstract: Provided are: an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition which has excellent storage stability and high sensitivity, and with which a pattern having excellent LWR is formed; a resist film; a pattern forming method; and a production method for an electronic device. This actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition contains an acid generation agent which, when irradiated with an actinic ray or a radiation, generates an acid, a resin the polarity of which increases due to an action of an acid, and a solvent, wherein the acid generation agent contains at least one selected from the group consisting of acid generation agents A containing cations having a lowest unoccupied orbital level of not less than -7.0 eV but less than -5.0 eV, acid generation agents B which generate imide compounds having a pKa of -3.0 to 5.0 as generated acids, and acid generation agents C which generate carboxylic acid group- or sulfonic acid group-containing compounds having a pKa of -3.0 to 3.5 as generated acids.

(57) 要約: 保存安定性に優れ、高感度であり、且つ、形成されるパターンがLWRに優れる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法を提供する。感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤と、酸の作用により極性が増大する樹脂と、溶剤と、を含み、上記酸発生剤が、最低空軌道準位が-7.0 eV以上-5.0 eV未満のカチオンを含む酸発生剤Aと、pKaが-3.0~5.0のイミド化合物を発生酸とする酸発生剤B、及びpKaが-3.0~3.5のカルボン酸基又はスルホン酸基含有化合物を発生酸とする酸発生剤Cからなる群より選ばれる1種以上と、を含む。

WO 2019/054282 A1

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

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

### 技術分野

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

### 背景技術

[0002] 従来、IC (Integrated Circuit、集積回路) 及びLSI (Large Scale Integrated circuit、大規模集積回路) 等の半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトリソグラフィによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域又は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g線からi線に、更にKrFエキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られる。更には、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線、X線、又はEUV (Extreme Ultra Violet、極紫外線) を用いたリソグラフィも開発が進んでいる。

[0003] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として、例えば、特許文献1には、EUV露光等に適用可能なレジスト組成物が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-137565号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、EUV (波長13.5nm) は、例えばArFエキシマレーザ

一光（波長193nm）と比較すると短波長であるため、レジスト膜の露光において、同じ感度としたときに入射光子数が少ない特徴がある。これにより、EUVによるリソグラフィーでは、確率的に光子の数がばらつく「光子ショットノイズ」の影響が大きく、LWR（Line Width Roughness）悪化の主要因となっている。また、電子線によるリソグラフィーにおいても同様である。

光子ショットノイズを減らすには、露光量を大きくして（言い換えると、低感度化して）入射光子数を増やすことが有効であるが、これは昨今の高感度化要求とトレードオフとなる。そこで、本発明者らは、感度を低下させずに光子ショットノイズを減らす方法として、最低空軌道（LUMO：Lowest Unoccupied Molecular Orbital）準位の低いカチオンを含む酸発生剤（言い換えると電子受容性の高いカチオンを含む酸発生剤）を用いる方法を検討した。上記LUMO準位の低いカチオンを含む酸発生剤は、EUV及び電子線等の高エネルギー線を利用する露光時に、樹脂等から発生する二次電子を効率良く吸収して酸を発生すると考えられ、この結果として、感度を低下させずにLWRを向上できると推測される。しかし、一方で、本発明者らは、酸発生剤はLUMO準位が低いほど保存安定性が悪いことも知見した。つまり、上記酸発生剤を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、酸発生剤の分解によって、長期期間の保管が困難であることを知見した。

[0006] そこで、本発明は、保存安定性に優れ、高感度であり、且つ、形成されるパターンがLWRに優れる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたレジスト膜、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法を提供することも課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、感活性光線性又

は感放射線性樹脂組成物が、酸発生剤として、LUMO準位が所定値であるカチオンを含む酸発生剤（酸発生剤A）と、所定範囲のpKaを有するイミド化合物を発生酸とする酸発生剤（酸発生剤B）及び所定範囲のpKaを有するカルボン酸基含有化合物又は所定範囲のpKaを有するスルホン酸基含有化合物を発生酸とする酸発生剤（酸発生剤C）から選ばれる1種以上と、を含むことで上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、以下の構成により上記目的を達成できることを見出した。

[0008] [1] 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤と、酸の作用により極性が増大する樹脂と、溶剤と、を含み、

上記酸発生剤が、

最低空軌道準位が $-7.0\text{ eV}$ 以上 $-5.0\text{ eV}$ 未満のカチオンを含む酸発生剤Aと、

pKaが $-3.0\sim 5.0$ のイミド化合物を発生酸とする酸発生剤B、及びpKaが $-3.0\sim 3.5$ のカルボン酸基又はスルホン酸基含有化合物を発生酸とする酸発生剤Cからなる群より選ばれる1種以上と、を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[2] 上記酸発生剤Aが、後述する一般式(Z1)で表されるカチオンを含む、[1]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[3] 上記R<sup>o</sup>のうち少なくとも1つが、フッ素原子を含む置換基である、[2]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[4] 上記一般式(Z1)で表されるカチオンが、後述する一般式(Z11)で表されるカチオンである、[2]又は[3]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[5] 上記酸発生剤Bの発生酸及び上記酸発生剤Cの発生酸のpKaが、上記酸発生剤Aから発生する発生酸のpKaよりも大きい、[1]～[4]のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[6] 上記酸発生剤B及び上記酸発生剤Cが、オニウム塩である、[1]～[5]のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔7〕 上記樹脂が、ハロゲン原子を含む、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔8〕 上記ハロゲン原子が、フッ素原子又はヨウ素原子である、〔7〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔9〕 〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成されたレジスト膜。

〔10〕 〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いてレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、

上記レジスト膜を露光する露光工程と、

露光された上記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、を含むパターン形成方法。

〔11〕 〔10〕に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

## 発明の効果

[0009] 本発明によれば、保存安定性に優れ、高感度であり、且つ、形成されるパターンがLWRに優れる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供できる。

また、本発明によれば、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたレジスト膜、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法を提供できる。

## 発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に制限されない。

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

る。

本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV）、及びX線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含む。

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

[0011] 本明細書において、（メタ）アクリレートは、アクリレート及びメタクリレートを表し、（メタ）アクリル酸は、アクリル酸及びメタクリル酸を表す。

[0012] 本明細書中における基（原子団）の表記について、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さない基と共に置換基を有する基をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含する。また、本明細書中における「有機基」とは、少なくとも1個の炭素原子を含む基をいう。

[0013] また、本明細書において、「置換基を有していてもよい」というときの置換基の種類、置換基の位置、及び置換基の数は特に制限されない。置換基の数は例えば、1つ、2つ、3つ、又はそれ以上であってもよい。置換基の例としては水素原子を除く1価の非金属原子団が挙げられ、例えば、以下の置換基群Tから選択できる。

（置換基T）

置換基Tとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基及びtert-ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基及びp-トリルオキシ基等のアリールオキシ基；メトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基及びフェノキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基及びベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；アセチル基、ベンゾイル基、イソブチ

リル基、アクリロイル基、メタクリロイル基及びメトキシリル基等のアシル基；メチルスルファニル基及びtert-ブチルスルファニル基等のアルキルスルファニル基；フェニルスルファニル基及びp-トリルスルファニル基等のアリールスルファニル基；アルキル基；シクロアルキル基；アリール基；ヘテロアリール基；水酸基；カルボキシ基；ホルミル基；スルホ基；シアノ基；アルキルアミノカルボニル基；アリールアミノカルボニル基；スルホンアミド基；シリル基；アミノ基；モノアルキルアミノ基；ジアルキルアミノ基；アリールアミノ基；並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

[0014] 〔感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物〕

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、「本発明の組成物」ともいう。）の特徴点としては、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤として、下記酸発生剤Aと、下記酸発生剤B又は下記酸発生剤Cと、を含む点が挙げられる。

酸発生剤A：最低空軌道準位（LUMO準位）が $-7.0\text{ eV}$ 以上 $-5.0\text{ eV}$ 未満のカチオンを含む酸発生剤

酸発生剤B： $pK_a$ （酸解離定数）が $3.0\sim 5.0$ のイミド化合物を発生酸とする酸発生剤

酸発生剤C： $pK_a$ （酸解離定数）が $3.0\sim 3.5$ のカルボン酸基又はスルホン酸基含有化合物を発生酸とする酸発生剤

本発明者らは、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の保存安定性について検討を行ったところ、低LUMO準位のカチオンを有する酸発生剤の分解が生じる理由として、組成物中に含まれるいわゆる酸拡散制御剤（主に塩基性化合物）による求核攻撃が原因の一つであることを明らかとした。酸拡散制御剤とは、露光時に酸発生剤等から発生する酸をトラップし、余分な発生酸による、未露光部における酸分解性樹脂の反応を抑制するクエンチャーとして作用する成分である。

本発明者らの検討の結果、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、酸発生剤Aと、クエンチャーとして、酸発生剤B及び酸発生剤Cのいずれか一

方とを含む場合、高感度でありながら、保存安定性にも優れることを明らかとした。また、上記組成物により形成されるパターンは、LWRも優れる。

[0015] 本発明の組成物が上記効果を発現する作用機序はこの限りではないが、下記のように推測される。例えば、 $X^+Y^-$ により表されるオニウム塩構造の酸発生剤Bを一例として説明する。酸発生剤Bは、その発生酸（活性光線又は放射線の照射により酸発生剤から生成される酸をいい、 $YH$ で表される。）の $pK_a$ が大きいほど求核性が強くなる。つまり、酸発生剤Bを構成するアニオン部である $Y^-$ の求核性がより強くなり、この結果として酸発生剤A中のカチオンが求核攻撃を受けやすくなる。今般、本発明者らは、酸発生剤（酸発生剤Aに該当）中のカチオンのLUMO準位が $-5.0\text{ eV}$ 未満であるとき、イミド化合物を発生酸とする酸発生剤（酸発生剤Bに該当）であれば上記発生酸の $pK_a$ が $5.0$ 以下の場合、得られる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は高感度でありながら、保存安定性にも優れることを明らかとしている。また、カルボン酸基又はスルホン酸基含有化合物を発生酸とする酸発生剤（酸発生剤Cに該当）であれば上記発生酸の $pK_a$ が $3.5$ 以下の場合、得られる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は高感度でありながら、保存安定性にも優れることを明らかとしている。なお、上記発生酸のクエンチャーとしての機能を担保する観点から、イミド化合物、カルボン酸基含有化合物、及びスルホン酸基含有化合物の $pK_a$ の下限值は、 $-3.0$ 程度である。また、酸発生剤A中のカチオンのLUMO準位の下限值は、通常、 $-7.0\text{ eV}$ 程度である。

更に、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は高感度であるため、得られるパターンはLWRにも優れる。

[0016] 以下、本発明の組成物に含まれる成分について詳述する。なお、本発明の組成物は、いわゆるレジスト組成物であり、ポジ型のレジスト組成物であっても、ネガ型のレジスト組成物であってもよい。また、アルカリ現像用のレジスト組成物であっても、有機溶剤現像用のレジスト組成物であってもよい。なかでも、ポジ型のレジスト組成物であり、アルカリ現像用のレジスト組

成物であることが好ましい。

本発明の組成物は、典型的には、化学増幅型のレジスト組成物である。

[0017] <酸発生剤>

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（酸発生剤）として、下記酸発生剤Aと、下記酸発生剤B又は下記酸発生剤Cとを含む。

酸発生剤A：最低空軌道準位（LUMO準位）が $-7.0\text{ eV}$ 以上 $-5.0\text{ eV}$ 未満のカチオンを含む酸発生剤

酸発生剤B： $\text{pKa}$ が $-3.0\sim 5.0$ のイミド化合物を発生酸とする酸発生剤

酸発生剤C： $\text{pKa}$ が $-3.0\sim 3.5$ のカルボン酸基又はスルホン酸基含有化合物を発生酸とする酸発生剤

[0018] レジスト膜（感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の塗膜）中において、酸発生剤Aから発生する酸（以下「発生酸A1」ともいう。）は、主として、酸分解性基を有する樹脂の脱保護に寄与する。

[0019] 酸発生剤Bから発生する酸（以下「発生酸B1」ともいう。）及び酸発生剤Cから発生する酸（以下「発生酸C1」ともいう。）は、主として、上記発生酸A1の中和剤として機能する。つまり、上記発生酸B1及び上記発生酸C1は、上記発生酸A1等による未露光部における酸分解性樹脂の反応を抑制するクエンチャーとして作用する。したがって、クエンチャーとしての機能に優れる点で、上記発生酸B1及び上記発生酸C1の $\text{pKa}$ は、上記発生酸A1の $\text{pKa}$ よりも大きい（言い換えると、上記発生酸B1及び上記発生酸C1は、上記発生酸A1よりも相対的に弱酸である）ことが好ましい。

以下に、酸発生剤A、酸発生剤B、及び酸発生剤Cについてそれぞれ説明する。

[0020] （酸発生剤A）

以下に、まず、酸発生剤Aについて説明する。

酸発生剤Aは、低分子化合物の形態であってもよく、重合体の一部に組み

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

酸発生剤Aが、低分子化合物の形態である場合、その分子量は、3000以下が好ましく、2000以下がより好ましく、1000以下が更に好ましい。

酸発生剤Aは、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、後述する樹脂(X)の一部に組み込まれてもよく、上記樹脂(X)とは異なる樹脂に組み込まれてもよい。

なかでも、酸発生剤Aは、低分子化合物の形態であることが好ましい。

酸発生剤Aとしては、最低空軌道準位(LUMO準位)が $-7.0\text{ eV}$ 以上 $-5.0\text{ eV}$ 未満のカチオンを含む酸発生剤であれば特に制限されず、活性光線又は放射線(好ましくは、EUV及び電子線)の照射により、有機酸を発生する化合物が好ましい。

上記有機酸としては、例えば、スルホン酸、ビス(アルキルスルホニル)イミド、及びトリス(アルキルスルホニル)メチドの少なくともいずれかが好ましい。

以下に、酸発生剤Aについて、カチオン部及びアニオン部に分けて説明する。

#### [0021] <<カチオン部>>

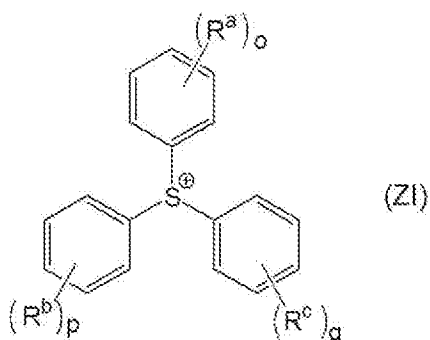
酸発生剤Aのカチオン部としては、LUMO準位が $-7.0\text{ eV}$ 以上 $-5.0\text{ eV}$ 未満であれば特に制限されず、例えば、下記一般式(Z1)で表されるカチオンであって、且つLUMO準位が $-7.0\text{ eV}$ 以上 $-5.0\text{ eV}$ 未満のものが挙げられる。

なお、本明細書中、酸発生剤AのLUMO準位は、量子化学計算プログラムGaussian09(米ガウシアン社製)を使用し、下記の条件で測定される値である。

- ・密度汎関数法
- ・汎関数：B3LYP

・基底関数：TZVP

[0022] [化1]



[0023] 一般式 (Z I) 中、 $R^a$ 、 $R^b$ 、及び $R^c$ は、各々独立に、置換基を表す。 $o$ 及び $p$ は、各々独立に0～5の整数を表す。 $q$ は、1～5の整数を表す。 $o$ が2以上の場合には、複数の $R^a$ は互いに同一でも異なってもよく、また、少なくとも2つの $R^a$ は互いに結合して環を形成してもよい。 $p$ が2以上の場合には、複数の $R^b$ は互いに同一でも異なってもよく、また、少なくとも2つの $R^b$ は互いに結合して環を形成してもよい。 $q$ が2以上の場合には、複数の $R^c$ は互いに同一でも異なってもよく、また、少なくとも2つの $R^c$ は互いに結合して環を形成してもよい。また、 $R^a$ と $R^b$ 、 $R^b$ と $R^c$ 、及び $R^a$ と $R^c$ は、各々互いに結合して環を形成してもよい。

[0024]  $R^a$ 、 $R^b$ 、及び $R^c$ で表される置換基としては、LUMO準位をより低くできる点、並びに、EUV及び電子線に対する吸収効率により優れる点で、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子、又はヨウ素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。）、アルキル基（好ましくは炭素数1～10であり、より好ましくは炭素数が1～6である。）、フッ素原子等のハロゲン原子で置換されたアルキル基（好ましくは炭素数1～10であり、より好ましくは炭素数が1～6である。また、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～10であり、より好ましくは炭素数が1～6である。）、シクロアルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～10であり、より好ましくは炭素数が1～6である。）、及びアルコキシ基（好ましくは炭素数1～10であり、より好ましくは炭素数

が1～6である。)等が挙げられる。

上記置換基としては、なかでもEUV及び電子線に対する吸収効率により優れる点で、ハロゲン原子(好ましくはフッ素原子、又はヨウ素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。)、又はフッ素原子等のハロゲン原子で置換されたアルキル基(好ましくは炭素数1～10であり、より好ましくは炭素数が1～6である。また、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。)が好ましく、フッ素原子等のハロゲン原子で置換されたアルキル基(好ましくは炭素数1～10であり、より好ましくは炭素数が1～6である。また、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。)がより好ましい。

[0025] 一般式(ZI)は、LUMO準位をより低くできる点で、置換基を少なくとも一つ含むトリフェニルスルホニウムカチオンであることが好ましい。つまり、一般式(ZI)中、上記qは、1～5の整数を表し、上記o及び上記pは、各々独立に、0～5の整数を表す。

また、一般式(ZI)中、置換基の少なくとも一つは、LUMO準位をより低くできる点、及びEUV及び電子線に対する吸収効率により優れる点で、フッ素原子を含む置換基であることが好ましい。つまり、一般式(ZI)中、R<sup>o</sup>で表される置換基のうち少なくとも一つが、フッ素原子を含む置換基であることが好ましい(つまり、一般式(ZI)中、qが1である場合、R<sup>o</sup>で表される置換基はフッ素原子を含む置換基を表し、qが2以上である場合、R<sup>o</sup>で表される置換基は、少なくとも一つがフッ素原子を含む置換基を表す意図である)。フッ素原子を含む置換基としては、フッ素原子、又はフッ素原子で置換されたアルキル基(好ましくは炭素数1～10であり、より好ましくは炭素数が1～6である。また、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。)が好ましい。

上記qは、LUMO準位をより低くできる点で、1～3が好ましい。

上記o、及び上記pは、LUMO準位をより低くできる点で、各々独立に、0～3が好ましく、1～3がより好ましい。

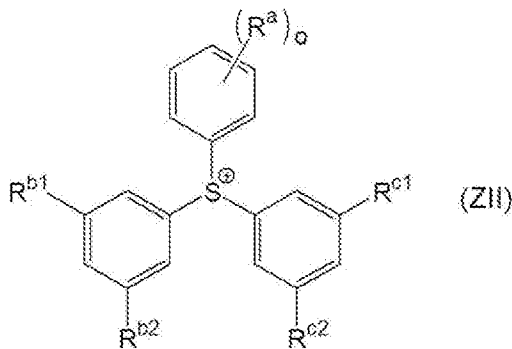
[0026] なお、 $\circ$ が2以上場合には、複数の $R^a$ は互いに同一でも異なっていてもよく、また、少なくとも2つの $R^a$ は互いに結合して環を形成してもよい。

また、 $p$ が2以上の場合には、複数の $R^b$ は互いに同一でも異なっていてもよく、また、少なくとも2つの $R^b$ は互いに結合して環を形成してもよい。

また、 $q$ が2以上の場合には、複数の $R^c$ は互いに同一でも異なっていてもよく、また、少なくとも2つの $R^c$ は互いに結合して環を形成してもよい。

[0027] 上記一般式 (Z I) で表されるカチオンとしては、LUMO準位をより低くできる点、及びEUV及び電子線に対する吸収効率により優れる点で、下記一般式 (Z I I) で表されるカチオンがより好ましい。

[0028] [化2]



[0029] 上記一般式 (Z I I) 中、 $R^a$ は、上記一般式 (Z I I) 中の $R^a$ と同義であり、好適態様も同じである。

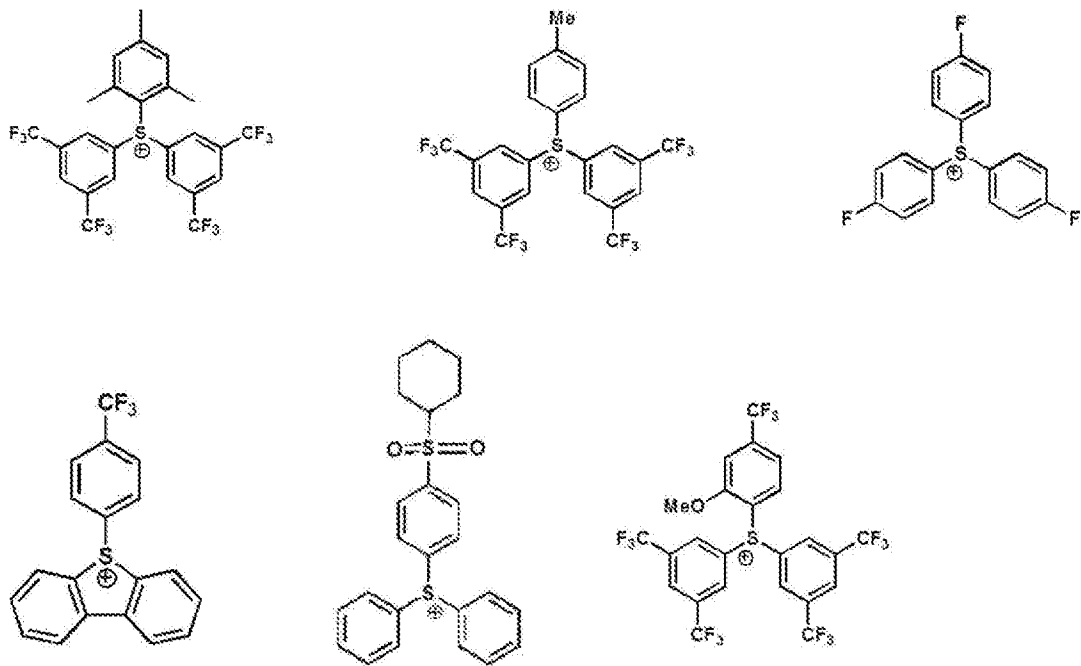
上記一般式 (Z I I) 中、 $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、 $R^{c1}$ 及び $R^{c2}$ は、各々独立に、フッ素原子を含む置換基である。フッ素原子を含む置換基としては、上述のとおりである。

上記一般式 (Z I I) 中、 $\circ$ は1～3の整数を表す。

[0030] 以下、上記一般式 (Z I) で表されるカチオンの具体例を例示するが、本発明はこれに制限されない。なお、本明細書中、「Me」は、メチル基を表す。

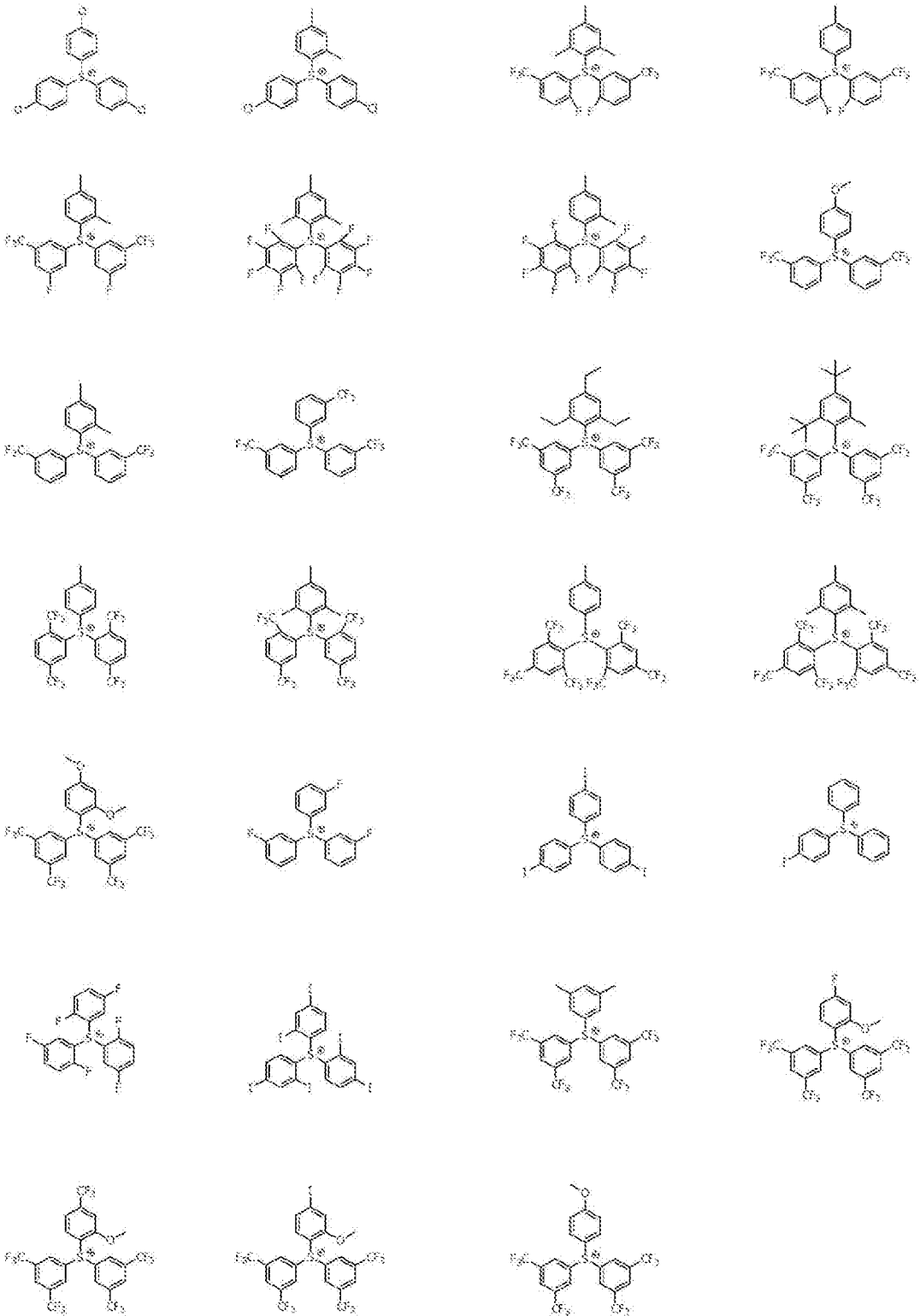
[0031]

[化3]



[0032]

## [化4]



## [0033] ‹‹アニオン部››

酸発生剤A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）を含むことが好ましい。

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、及びカンファースルホン酸アニオン等）、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、及びアラルキルカルボン酸アニオン等）、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、及びトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオン等が挙げられる。

[0034] 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、炭素数1～30の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、又は炭素数3～30のシクロアルキル基が好ましい。

[0035] 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アリール基としては、炭素数6～14のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、及びナフチル基が挙げられる。

[0036] 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。置換基としては特に制限されず、具体的には、ニトロ基、フッ素原子等のハロゲン原子、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～15）、アルキル基（好ましくは炭素数1～10）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数1～15）、及びアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数6～20）等が挙げられる。

[0037] 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、炭素数7～14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、ナフチルエチル基、及びナフチルブチル基が挙げられる。

[0038] 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が挙げ

られる。

[0039] ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、及びトリス（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としては、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、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、及びシクロアルキルアリールオキシスルホニル基が挙げられ、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。

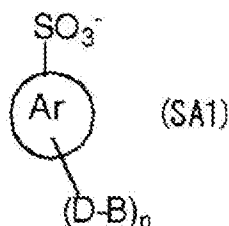
また、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンにおけるアルキル基は、互いに結合して環構造を形成してもよい。これにより、酸強度が増加する。

[0040] その他の非求核性アニオンとしては、例えば、フッ素化燐（例えば、 $\text{PF}_6^-$ ）、フッ素化ホウ素（例えば、 $\text{BF}_4^-$ ）、及びフッ素化アンチモン（例えば、 $\text{SbF}_6^-$ ）が挙げられる。

[0041] 酸強度の観点からは、発生酸の $\text{pK}_a$ が2.0以下であることが、感度向上のために好ましい。なお、発生酸の $\text{pK}_a$ の下限值は特に制限されず、例えば、-20程度である。発生酸の $\text{pK}_a$ は、後述する方法により測定することができる。

[0042] また、非求核性アニオンとしては、以下の一般式（SA1）で表されるアニオンも好ましい。

[0043] [化5]



[0044] 一般式（SA1）中、

Arは、アリール基を表し、スルホン酸アニオン及び-（D-B）基以外の置換基を更に有していてもよい。更に有してもよい置換基としては、フッ

素原子及び水酸基等が挙げられる。

[0045] nは、0以上の整数を表す。nとしては、1～4が好ましく、2～3がより好ましく、3が更に好ましい。

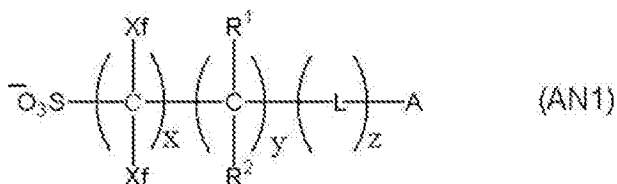
[0046] Dは、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、スルホキシド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、エステル基、及び、これらの2種以上の組み合わせからなる基等が挙げられる。

[0047] Bは、炭化水素基を表す。炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基が挙げられる。なかでも、脂肪族炭化水素基が好ましく、環状脂肪族炭化水素基がより好ましい。

D-B基としては、Dは単結合であり、かつ、Bは脂肪族炭化水素である基が好ましい。Bは、イソプロピル基又はシクロヘキシル基が好ましい。

[0048] 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。

[0049] [化6]



[0050] 式中、

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

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、各々独立に、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R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>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。

[0051] 一般式 (AN1) について、更に詳細に説明する。

X<sub>f</sub> 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の炭素数は、1～10が好ましく、1～4がより好ましい。また、X<sub>f</sub> のフッ素原子で置換されたアルキル基としては、パーフルオロアルキル基が好ましい。

X<sub>f</sub> としては、フッ素原子又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基が好ましい。X<sub>f</sub> の具体例としては、フッ素原子、CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、及びCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>等が挙げられ、中でも、フッ素原子、又はCF<sub>3</sub>が好ましい。特に、双方のX<sub>f</sub>がフッ素原子であることが好ましい。

[0052] R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>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、置換基中の炭素数は1～4が好ましい。置換基としては、炭素数1～4のパーフルオロアルキル基が好ましい。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>の置換基を有するアルキル基の具体例としては、CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>、C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>、CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、及びCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>等が挙げられ、中でも、CF<sub>3</sub>が好ましい。

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>としては、フッ素原子又はCF<sub>3</sub>が好ましい。

[0053] 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制限されず、-COO-、-OCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、及びこれらの複数が連結した連結基等が挙げられ、総炭素数12以下の連結基が好ましい。中でも、-COO-、-OCO-、-CO-、又は-O-が好ましく、-COO-、又は-OCO-がより好ましい。

[0054] 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制限されず、脂環基、芳香環基、及び複素環基（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、及びシクロオクチル基等の単環のシクロアルキル基が好ましく、その他にも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等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、及び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（Mask Error Enhancement Factor）向上の観点から好ましい。

芳香環基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナンスレン環、及びアントラセン環等が挙げられる。

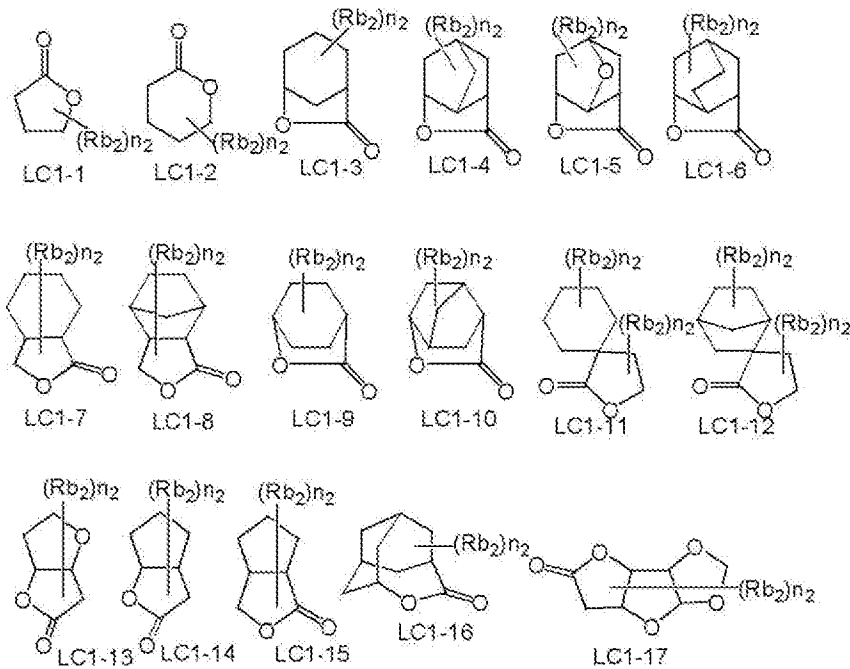
複素環基としては、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、及びピリジン環等由来のものが挙げられる。中でも、フラン環、チオフェン環、又はピリジン環由来のものが好ましい。

[0055] また、環状の有機基としては、ラクトン構造も挙げられ、具体例としては、下記一般式（LC1-1）～（LC1-17）で表されるラクトン構造が挙げられる。

なお、下記一般式（LC1-1）～（LC1-17）中、置換基（R<sub>b2</sub>）としては、炭素数1～8のアルキル基、炭素数4～7のシクロアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数2～8のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、及び酸分解性基等が挙げられ、炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、又は酸分解性基が好ましい。n<sub>2</sub>は、0～4の整数を表す。n<sub>2</sub>が2以上の時、複数存在する置換基（R<sub>b2</sub>）は、同一でも異なってもよい。また、複数存在する置換基（R<sub>b2</sub>）同士

が結合して環を形成してもよい。

[0056] [化7]



[0057] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよい。上記置換基としては、アルキル基（直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、炭素数1～12が好ましい。）、シクロアルキル基（単環、及び多環のいずれであってもよく、多環である場合スピロ環であってもよい。炭素数は3～20が好ましい。）、アリール基（炭素数6～14が好ましい。）、水酸基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及びスルホン酸エステル基等が挙げられる。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よい。

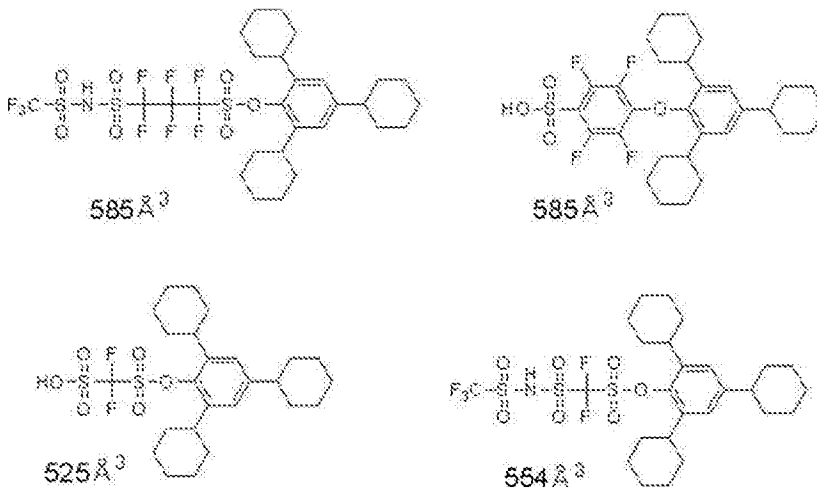
[0058] また、酸発生剤Aとしては、露光で発生した酸の非露光部への拡散を抑制して解像性をより良好にする点においては、EUV又は電子線の照射により、体積 $130 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物が好ましい。酸発生剤としては、なかでも、体積 $190 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物がより好ましく、体積 $270 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合

物が更に好ましく、体積 $400 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物が特に好ましい。ただし、感度又は塗布溶剤溶解性の観点においては、上記体積は $2000 \text{ \AA}^3$ 以下が好ましく、 $1500 \text{ \AA}^3$ 以下がより好ましい。なお、上記体積の値は、富士通株式会社製の「WinMOPAC」を用いて求められる。

体積の値の計算にあたっては、まず、各例に係る酸の化学構造を入力し、次に、この構造を初期構造としてMM (Molecular Mechanics) 3法を用いた分子力場計算により、各酸の最安定立体配座を決定し、その後、これら最安定立体配座についてPM (Parameterized Model) 3法を用いた分子軌道計算を行うことにより、各酸の「accessible volume」を計算できる。

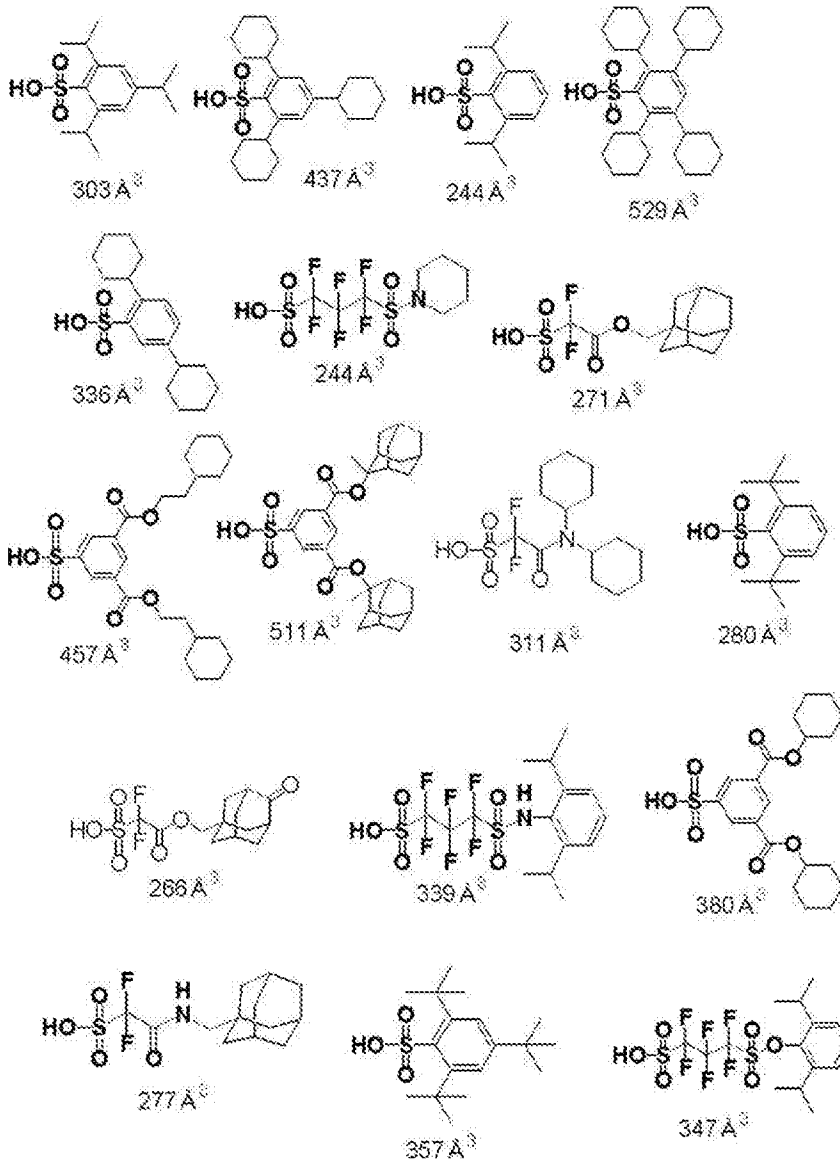
[0059] 以下に、酸発生剤Aにより発生する酸（アニオン部にプロトンが結合した酸）とその体積の具体例を示すが、本発明はこれに制限されない。なお、下記例示中に示される体積は計算値（単位 $\text{ \AA}^3$ ）である。また、 $1 \text{ \AA}$ は $1 \times 10^{-10} \text{ m}$ である。

[0060] [化8]



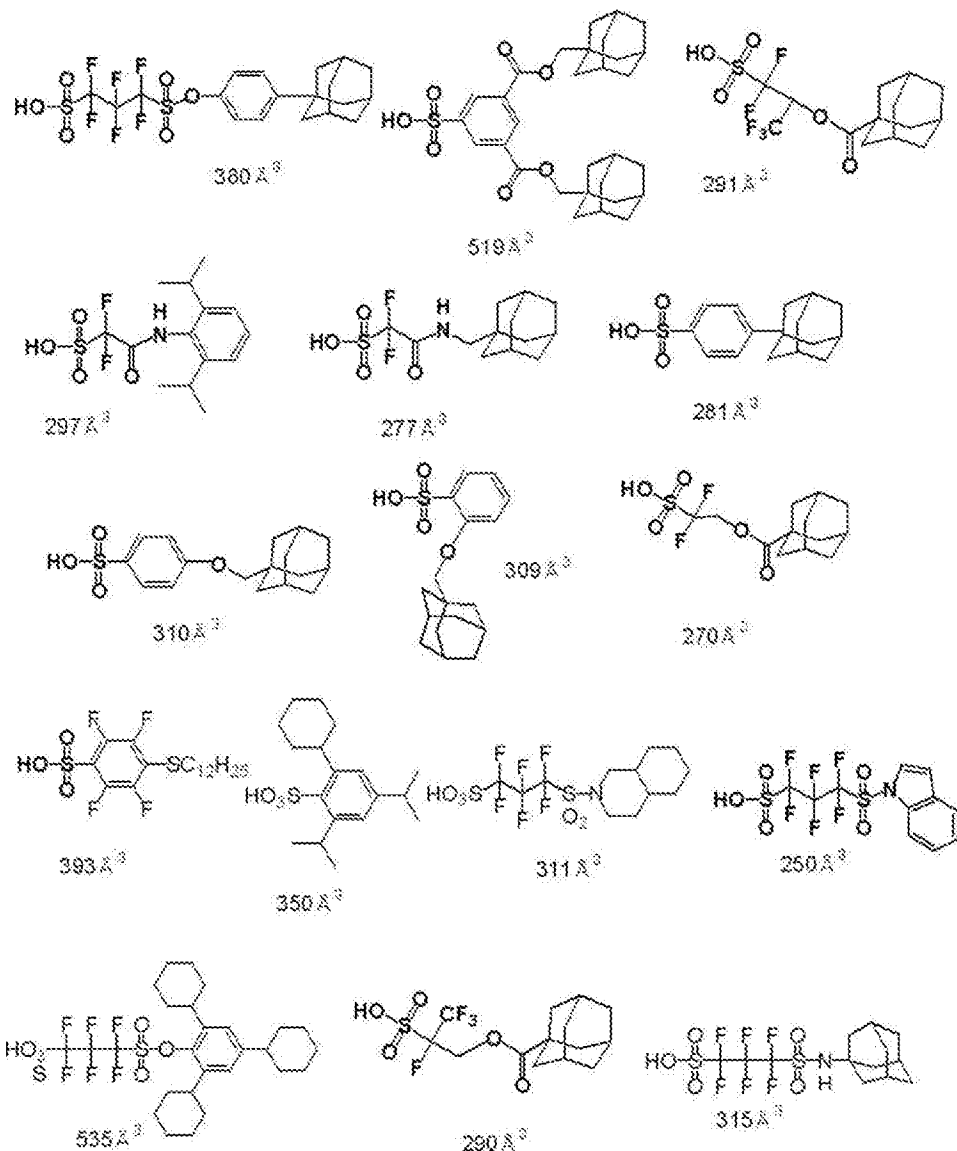
[0061]

[化9]

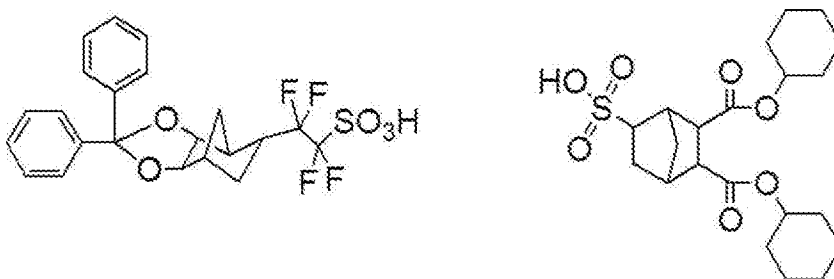


[0062]

[化10]



[0063] [化11]



[0064] 酸発生剤Aは、1種単独で使用してもよいし・BR>A 2種以上を併用してもよい。

本発明の組成物中、酸発生剤Aの含有量（複数種存在する場合はその合計

)は、組成物の全固形分に対して、0.1～50質量%が好ましく、5～40質量%がより好ましく、5～30質量%が更に好ましい。

[0065] (酸発生剤B)

次に、酸発生剤Bについて説明する。

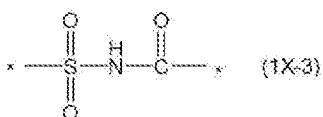
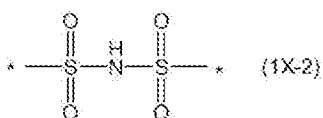
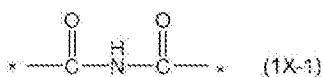
酸発生剤Bは、 $pK_a$ が-3.0～5.0のイミド化合物を発生酸とする酸発生剤である。

なお、本明細書において、酸解離定数 $pK_a$ とは、水溶液中での酸解離定数 $pK_a$ のことを表し、例えば、化学便覧(11)(改訂4版、1993年、日本化学会編、丸善株式会社)に記載のものであり、この値が低いほど酸強度が大きいことを示している。水溶液中での酸解離定数 $pK_a$ は、具体的には、無限希釈水溶液を用い、25℃での酸解離定数を測定することにより実測でき、また、下記ソフトウェアを用いて、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、このソフトウェアを用いて計算により求めた値を示している。

ソフトウェア: Advanced Chemistry Development (ACD/Labs)  $pK_a$  Database V8.0

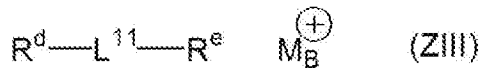
[0066] 酸発生剤Bの発生酸はイミド化合物である。本明細書中、イミド化合物とは、下記に示す(1X-1)～(1X-3)のいずれかで表される結合基を有する化合物を意図する。なお、(1X-1)～(1X-3)中、\*は結合位置を表す。

[0067] [化12]



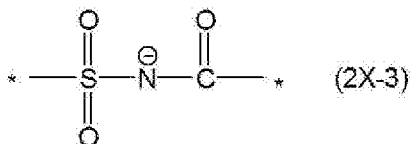
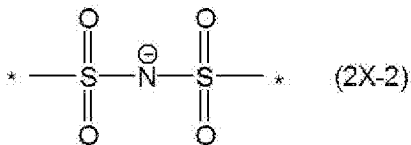
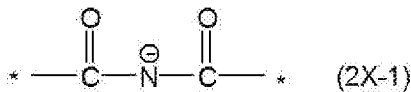
- [0068] 酸発生剤Bの発生酸のpKaは、-2.0~4.8が好ましい。
- [0069] 酸発生剤Bは低分子であることが好ましく、その分子量は、3000以下が好ましく、2000以下がより好ましく、1000以下が更に好ましい。
- [0070] 酸発生剤Bとしては、オニウム塩構造であることが好ましく、下記一般式(ZIII)で表される化合物、又は下記一般式(ZIV)で表される化合物が好ましい。

[0071] [化13]



- [0072] 一般式(ZIII)中、L<sup>11</sup>は、下記に示す(2X-1)~(2X-3)のいずれかで表される結合基を表す。なお、(2X-1)~(2X-3)中、\*は結合位置を表す。R<sup>d</sup>及びR<sup>e</sup>は、各々独立して、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。なお、R<sup>d</sup>及びR<sup>e</sup>は、互いに結合して環を形成してもよい。M<sub>B</sub><sup>+</sup>は、カチオンを表す。

[0073] [化14]



- [0074] R<sup>d</sup>及びR<sup>e</sup>で表される炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基のいずれであってもよい。

脂肪族炭化水素基としては特に制限されず、アルキル基(直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。)が好ましい。脂肪族炭化水素基の炭素数は特に制限されず、例えば、1~15が好ましく、1~10がより好

ましく、1～6が更に好ましい。

芳香族炭化水素基としては特に制限されず、その炭素数は、例えば、1～20であり、フェニル基が好ましい。

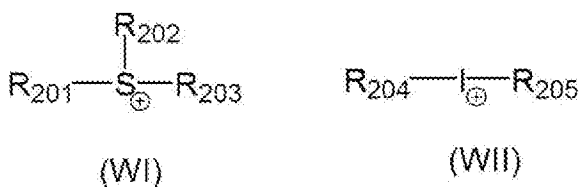
[0075]  $R^d$ 及び $R^e$ は、互いに結合して環を形成してもよい。上記環としては、芳香族性若しくは芳香族性を有していない炭化水素環、芳香族性若しくは芳香族性を有していない複素環、又は、これらの環が2つ以上組み合わせられてなる多環縮合環が挙げられる。上記環としては、3～10員環が挙げられ、4～8員環であることが好ましく、5又は6員環であることがより好ましい。

[0076]  $R^d$ 及び $R^e$ で表される炭化水素基、並びに、 $R^d$ 及び $R^e$ が互いに結合することにより形成される環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子）が挙げられる。但し、 $pK_a$ を所定範囲とする観点から、 $L^{11}$ が $(2X-2)$ で表される場合、 $R^d$ 及び $R^e$ で表される炭化水素基中の $L^{11}$ との連結位置である炭素原子は、置換基としてハロゲン原子を有さないことが好ましい。

[0077]  $M_B^+$ は、カチオンを表す。

$M_B^+$ としては特に制限されず、例えば、下記一般式(WI)で表されるカチオン、又は一般式(WII)で表されるカチオンが好ましい。

[0078] [化15]



[0079] 上記一般式(WI)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であり、好ましくは1～20である。

また、 $R_{201} \sim R_{203}$ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、又はカルボニル基を含んでいてもよい。 $R_{201} \sim R_{203}$ の内の2つが結合して形成する基としては、

アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）及び $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ が挙げられる。

[0080] 一般式 (W1) で表されるカチオンとしては、後述する一般式 (W1-1) で表されるカチオン、又は後述する一般式 (W1-2) で表されるカチオンが好ましい。

[0081] まず、一般式 (W1-1) で表されるカチオンについて説明する。

一般式 (W1-1) で表されるカチオンは、上記一般式 (W1) の  $R_{201} \sim R_{203}$  の少なくとも1つがアリール基であるアリールスルホニウムカチオンである。

アリールスルホニウムカチオンは、 $R_{201} \sim R_{203}$  の全てがアリール基でもよいし、 $R_{201} \sim R_{203}$  の一部がアリール基であり、残りがアルキル基又はシクロアルキル基であってもよい。

アリールスルホニウムカチオンとしては、例えば、トリアリールスルホニウムカチオン、ジアリールアルキルスルホニウムカチオン、アリールジアルキルスルホニウムカチオン、ジアリールシクロアルキルスルホニウムカチオン、及びアリールジシクロアルキルスルホニウムカチオンが挙げられる。

[0082] アリールスルホニウムカチオンに含まれるアリール基としては、フェニル基、又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。アリール基は、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、及びベンゾチオフェン残基等が挙げられる。なお、アリールスルホニウムカチオンが2つ以上のアリール基を有する場合、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

アリールスルホニウムカチオンが必要に応じて有しているアルキル基又はシクロアルキル基は、炭素数1~15の直鎖状アルキル基、炭素数3~15の分岐鎖状アルキル基、又は炭素数3~15のシクロアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチ

ル基、*t*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、及びシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0083]  $R_{201} \sim R_{203}$ で表されるアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基は、各々独立に、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～14）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、又はフェニルチオ基を置換基として有してもよい。

[0084] 次に、一般式(W1-2)で表されるカチオンについて説明する。

一般式(W1-2)で表されるカチオンは、一般式(W1)における $R_{201} \sim R_{203}$ が、各々独立に、芳香環を有さない有機基を表すカチオンである。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含む芳香族環も包含する。

$R_{201} \sim R_{203}$ としての芳香環を有さない有機基は、一般的に炭素数1～30であり、炭素数1～20が好ましい。

$R_{201} \sim R_{203}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリル基、又はビニル基が好ましく、直鎖状又は分岐鎖状の2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、又はアルコキシカルボニルメチル基がより好ましく、直鎖状又は分岐鎖状の2-オキソアルキル基が更に好ましい。

[0085]  $R_{201} \sim R_{203}$ で表されるアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数1～10の直鎖状アルキル基若しくは炭素数3～10の分岐鎖状アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びペンチル基）、又は炭素数3～10のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びノルボルニル基）が好ましい。

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

[0086] 次に、一般式(W11)で表されるカチオンについて説明する。

一般式(W11)中、 $R_{204}$ 、及び $R_{205}$ は、各々独立に、アリール基、アルキル基、又はシクロアルキル基を表す。

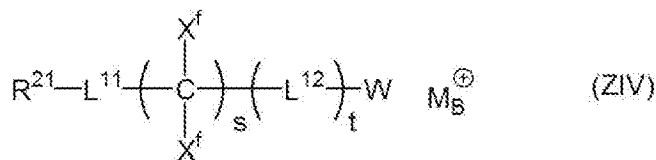
$R_{204}$ 及び $R_{205}$ で表されるアリール基としては、フェニル基、又はナフチ

ル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。R<sub>204</sub>及びR<sub>205</sub>で表されるアリール基は、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基の骨格としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、及びベンゾチオフェン等が挙げられる。

R<sub>204</sub>及びR<sub>205</sub>で表されるアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数1～10の直鎖状アルキル基若しくは炭素数3～10の分岐鎖状アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びペンチル基）、又は、炭素数3～10のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びノルボルニル基）が好ましい。

[0087] R<sub>204</sub>、及びR<sub>205</sub>で表されるアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基は、各々独立に、置換基を有していてもよい。R<sub>204</sub>、及びR<sub>205</sub>で表されるアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～15）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、及びフェニルチオ基等が挙げられる。

[0088] [化16]



[0089] 一般式(ZIV)中、R<sup>21</sup>は、アルキル基、又は少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。L<sup>11</sup>は、上述した一般式(ZIII)中のL<sup>11</sup>と同義である。X<sup>f</sup>は、フッ素原子、又は少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。L<sup>12</sup>は、2価の連結基を表す。Wは、環状構造を含む有機基を表す。sは、1～3の整数を表す。tは、0～10の整数を表す。

[0090] R<sup>21</sup>で表されるアルキル基は、置換基を有していてもよく、炭素数1～4

が好ましい。R<sup>21</sup>で表される少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基としては、炭素数1～4のパーフルオロアルキル基が好ましい。

[0091] X<sub>f</sub>は、フッ素原子、又は少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。このアルキル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～4がより好ましい。また、少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基としては、パーフルオロアルキル基が好ましく、CF<sub>3</sub>がより好ましい。

X<sub>f</sub>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ことが好ましく、フッ素原子又はCF<sub>3</sub>であることがより好ましい。特に、双方のX<sub>f</sub>がフッ素原子であることが更に好ましい。

[0092] L<sup>12</sup>は、2価の連結基を表す。L<sup>12</sup>が複数存在する場合、L<sup>12</sup>は、それぞれ同一でも異なってもよい。

2価の連結基としては、例えば、-COO-、-OCO-、-CONH-、-NHCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、アルキレン基（好ましくは炭素数1～6）、及び、炭素原子がヘテロ原子で置換されていてもよいシクロアルキレン基（好ましくは炭素数3～15）が挙げられる。

[0093] Wは、環状構造を含む有機基を表す。これらの中でも、環状の有機基であることが好ましい。

環状の有機基としては、例えば、脂環基、アリール基、及び複素環基が挙げられる。

脂環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。単環式の脂環基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロオクチル基等の単環のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環基としては、例えば、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が挙げられる。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の炭素数7以上の嵩高い構造を有する脂環基が好ましい。

[0094] アリール基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基及びアントリル基が挙げられる。

複素環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。多環式の方がより酸の拡散を抑制可能である。また、複素環基は、芳香族性を有していてもよいし、芳香族性を有していなくてもよい。芳香族性を有している複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、及びピリジン環が挙げられる。芳香族性を有していない複素環としては、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環、スルトン環、及びデカヒドロイソキノリン環が挙げられる。

[0095] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基（直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよく、炭素数1～12が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、及び、スピロ環のいずれであってもよく、炭素数3～20が好ましい）、アリール基（炭素数6～14が好ましい）、水酸基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及びスルホン酸エステル基が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であってもよい。

[0096] sは、1～3の整数を表す。

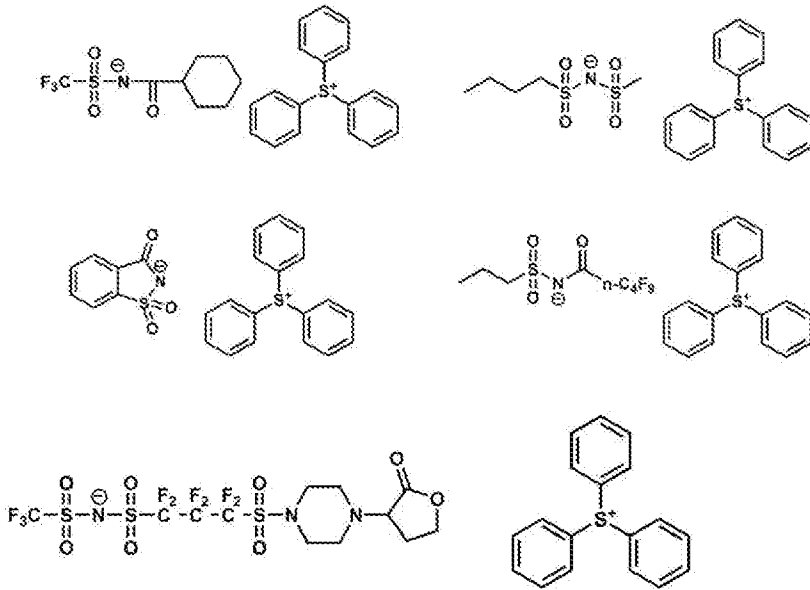
tは、0～10の整数を表し、1～5の整数が好ましい。

[0097] 酸発生剤Bは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0098] 以下、酸発生剤Bの具体例を例示するが、本発明はこれに制限されない。

[0099]

[化17]



[0100] (酸発生剤C)

次に、酸発生剤Cについて説明する。

酸発生剤Cは、pKaが−3.0～3.5のカルボン酸基又はスルホン酸基含有化合物を発生酸とする酸発生剤である。

なお、酸解離定数pKaの定義については、上述のとおりである。

[0101] 酸発生剤Cの発生酸のpKaは、LWRがより優れる点で、2.0～3.5が好ましい。

[0102] 酸発生剤Cは低分子であることが好ましく、その分子量は、3000以下が好ましく、2000以下がより好ましく、1000以下が更に好ましい。

[0103] 酸発生剤Cとしては、オニウム塩構造であることが好ましく、下記一般式(ZV)で表される化合物、又は下記一般式(ZVI)で表される化合物が好ましい。

[0104] [化18]



[0105] 一般式 (ZV) 中、R<sup>f</sup>は、置換基として電子求引性基を少なくとも1つ有する、炭化水素基を表す。

一般式 (ZVI) 中、R<sup>g</sup>は、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。

一般式 (ZV) 及び一般式 (ZVI) 中、M<sub>C</sub><sup>+</sup>は、カチオンを表す。

[0106] R<sup>f</sup>で表される炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基のいずれであってもよい。

脂肪族炭化水素基としては特に制限されず、アルキル基（直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。）が好ましい。脂肪族炭化水素基の炭素数は特に制限されず、例えば、1～15であり、1～10が好ましく、1～6が更に好ましい。

芳香族炭化水素基としては特に制限されず、その炭素数は、例えば、1～20であり、フェニル基が好ましい。

[0107] R<sup>f</sup>で表される炭化水素基は、pK<sub>a</sub>を所定の範囲に調整する観点から、置換基として電子求引性基を少なくとも1つ有する。上記電子求引性基としては特に制限されず、例えば、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子、ヨウ素原子、又は塩素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。）、フッ素原子等のハロゲン原子で置換されたアルキル基（好ましくは炭素数1～10であり、より好ましくは炭素数が1～6である。また、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。）、シアノ基、ニトロ基、及びカルボニル基等が挙げられる。上記電子求引性基としては、なかでも、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子又は塩素原子であり、より好ましくはフッ素原子である。）、又はフッ素原子等のハロゲン原子で置換されたアルキル基（好ましくは炭素数1～10であり、より好ましくは炭素数が1～6である。また、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。）が好ましい。

なお、R<sup>f</sup>で表される炭化水素基は、上記電子求引性基以外の置換基を有していてもよい。上記置換基としては、水酸基、アルコキシ基、及びアミノ基等が挙げられる。

[0108]  $R^g$ で表される炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基のいずれであってもよい。

脂肪族炭化水素基としては特に制限されず、アルキル基（直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。）が好ましい。脂肪族炭化水素基の炭素数は特に制限されず、例えば、1～15であり、1～10が好ましい。なお、脂肪族炭化水素基の炭素数はカルボニル炭素で置換されていてもよい。

芳香族炭化水素基としては特に制限されず、その炭素数は、例えば、1～20であり、フェニル基が好ましい。

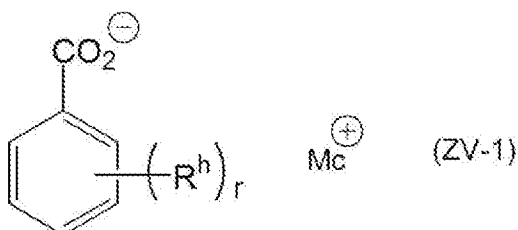
[0109]  $R^g$ で表される炭化水素基は置換基を有していてもよい。置換基としては特に制限されず、例えば、上述した置換基群Tに例示される基等が挙げられる。

[0110]  $M_C^+$ は、カチオンを表す。

$M_C^+$ としては、上述した $M_B^+$ と同義であり、好適態様も同じである。

[0111] 酸発生剤Cとしては、形成されるパターンのLWRがより優れる点で、なかでも、下記一般式（ZV-1）で表される化合物がより好ましい。

[0112] [化19]



[0113] 一般式（ZV-1）中、 $R^h$ は置換基を表す。 $r$ は、1～5の整数を表す。

$r$ が2以上の場合には、複数の $R^h$ は互いに同一でも異なってもよく、また、少なくとも2つの $R^h$ は互いに結合して環を形成してもよい。但し、 $R^h$ のうち少なくとも1つは、電子求引性基である。

[0114]  $R^h$ で表される置換基としては、上述した $R^f$ が有していてもよい置換基と同義であり、好適態様も同じである。また、 $R^h$ のうち少なくとも1つは、電子求引性基である。

rは、1～5の整数を表し、1～3が好ましい。

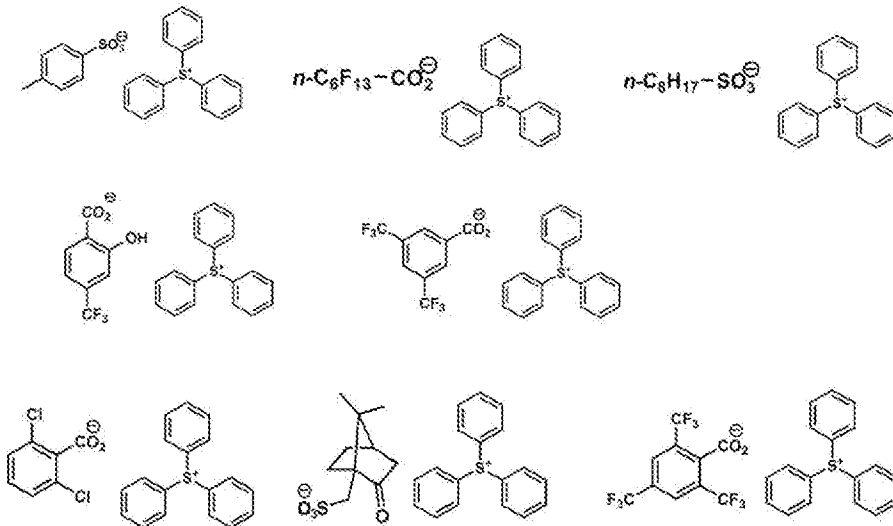
なお、rが2以上場合には、複数のR<sup>r</sup>は互いに同一でも異なってもよい。

なお、M<sub>c</sub><sup>+</sup>は、上述した通りである。

[0115] 酸発生剤Cは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0116] 以下、酸発生剤Cの具体例を例示するが、本発明はこれに制限されない。

[0117] [化20]



[0118] (酸発生剤B及び酸発生剤Cの含有量)

本発明の組成物中、酸発生剤B及び酸発生剤Cから選ばれる酸発生剤の含有量(複数種存在する場合はその合計)は、組成物の全固形分に対して、0.5～20質量%が好ましく、1.0～15質量%がより好ましく、2.0～10質量%が更に好ましい。

[0119] <樹脂>

本発明の組成物は、酸の作用により極性が増大する樹脂(以下、「樹脂(X)」ともいう。)を含む。

なお、樹脂(X)は、上述のとおり、酸の作用により極性が増大する樹脂である。したがって、後述する本発明のパターン形成方法において、典型的には、現像液としてアルカリ現像液を採用した場合には、ポジ型パターンが

好適に形成され、現像液として有機系現像液を採用した場合には、ネガ型パターンが好適に形成される。

[0120] 以下、樹脂（X）が有する繰り返し単位の好適態様について詳述する。

[0121]（酸分解性基を有する繰り返し単位）

上記樹脂（X）は、酸の作用により脱離する脱離基で極性基が保護された構造を有する繰り返し単位（以下、「酸分解性繰り返し単位」ともいう。）を有することが好ましい。つまり、樹脂（X）は、酸の作用により分解して極性基を生じる基（以下「酸分解性基」ともいう。）を有する繰り返し単位を有することが好ましい。この繰り返し単位を有する樹脂は、酸の作用により極性が増大してアルカリ現像液に対する溶解度が増大し、有機溶剤に対する溶解度が減少する。

酸の作用により脱離する脱離基で極性基が保護された構造（酸分解性基）を有する繰り返し単位における極性基としては、アルカリ可溶性基が好ましく、例えば、カルボキシ基、フェノール性水酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、及び、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基等の酸性基、並びに、アルコール性水酸基等が挙げられる。

なかでも、極性基としては、カルボキシ基、フェノール性水酸基、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基）、又は、スルホン酸基が好ましい。

[0122] 酸の作用により脱離する脱離基としては、例えば、式（Y1）～（Y4）で表される基が挙げられる。



式 (Y3) :  $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

式 (Y4) :  $-C(R_n)(H)(Ar)$

[0123] 式 (Y1) 及び式 (Y2) 中、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$  は、それぞれ独立に、アルキル基 (直鎖状若しくは分岐鎖状) 又はシクロアルキル基 (単環若しくは多環) を表す。なお、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$  の全てがアルキル基である場合、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$  のうち少なくとも2つはメチル基であることが好ましい。

なかでも、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$  は、それぞれ独立に、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表すことが好ましく、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$  は、それぞれ独立に、直鎖状のアルキル基を表すことがより好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$  の2つが結合して、単環又は多環を形成してもよい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$  のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、及び、*t*-ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基が好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$  のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びに、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$  の2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びに、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましく、炭素数5~6の単環のシクロアルキル基がより好ましい。

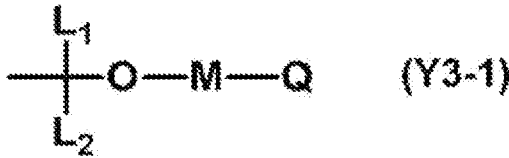
$R_{x_1} \sim R_{x_3}$  の2つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

式 (Y1) 又は式 (Y2) で表される基は、例えば、 $R_{x_1}$  がメチル基又はエチル基であり、 $R_{x_2}$  と  $R_{x_3}$  とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

[0124] 式 (Y3) 中、 $R_{36}$  及び  $R_{37}$  は、それぞれ独立に、水素原子又は 1 価の有機基を表す。 $R_{38}$  は、1 価の有機基を表す。 $R_{37}$  と  $R_{38}$  とは、互いに結合して環を形成してもよい。1 価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基等が挙げられる。 $R_{36}$  は水素原子であることも好ましい。

[0125] 式 (Y3) としては、下記式 (Y3-1) で表される基が好ましい。

[0126] [化21]



[0127] ここで、 $L_1$  及び  $L_2$  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、又は、これらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とアリール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、ヘテロ原子を含んでもよいアルキル基、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アリール基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基、アルデヒド基、又は、これらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）を表す。

アルキル基及びシクロアルキル基は、例えば、メチレン基の 1 つが、酸素原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

なお、 $L_1$  及び  $L_2$  のうち一方は水素原子であり、他方はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又は、アルキレン基とアリール基とを組み合わせた基であることが好ましい。

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

レジストパターンの微細化の点では、 $L_2$  が 2 級又は 3 級アルキル基である

ことが好ましく、3級アルキル基であることがより好ましい。2級アルキル基としては、イソプロピル基、シクロヘキシル基及びノルボルニル基が挙げられ、3級アルキル基としては、tert-ブチル基及びアダマンタン基が挙げられる。これらの態様では、T<sub>g</sub>（ガラス転移温度）及び活性化エネルギーが高くなるため、膜強度の担保に加え、かぶりの抑制ができる。

[0128] 式（Y4）中、Arは、芳香環基を表す。R<sub>n</sub>は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。R<sub>n</sub>とArとは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。Arは、アリール基が好ましい。

[0129] 樹脂（X）において、酸分解性繰り返し単位の含有量（酸分解性繰り返し単位が複数存在する場合はその合計）は、樹脂（X）の全繰り返し単位に対して例えば10質量%以上であり、20質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましい。また、その上限値は、例えば90質量%以下であり、70質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましく、50質量%以下が更に好ましく、40質量%以下が特に好ましい。酸分解性繰り返し単位の含有量（酸分解性繰り返し単位が複数存在する場合はその合計）は、樹脂（X）の全繰り返し単位に対して、例えば、10～90質量%であり、20～70質量%が好ましく、20～60質量%がより好ましく、30～60質量%が更に好ましい。

[0130] 以下において、酸分解性繰り返し単位の好適態様について詳述する。

樹脂（X）は、酸分解性繰り返し単位として、後述する繰り返し単位X1、後述する繰り返し単位X2、及び／又は後述する繰り返し単位X3を含むことが好ましい。

[0131] ≪フェノール性水酸基が酸の作用により分解して脱離する脱離基で保護された構造（酸分解性基）を有する繰り返し単位）

樹脂（X）としては特に制限されないが、酸分解性繰り返し単位として、フェノール性水酸基が酸の作用により分解して脱離する脱離基で保護された構造（酸分解性基）を有する繰り返し単位（以下、「繰り返し単位X1」ともいう。）を含むことが好ましい。なお、本明細書において、フェノール性

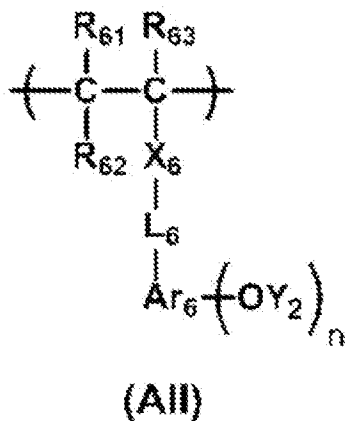
水酸基とは、芳香族炭化水素基の水素原子をヒドロキシル基で置換してなる基である。芳香族炭化水素基の芳香環は単環又は多環の芳香環であり、ベンゼン環及びナフタレン環等が挙げられる。

[0132] 酸の作用により分解して脱離する脱離基としては、例えば、上述した式（Y 1）～（Y 4）で表される基が挙げられる。

[0133] 繰り返し単位X 1としては、フェノール性水酸基における水素原子が式（Y 1）～（Y 4）で表される基によって保護された構造を有するものが好ましい。

[0134] 繰り返し単位X 1としては、下記一般式（A I I）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0135] [化22]



[0136] 一般式（A I 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、 $-COO-$ 、又は $-CONR_{64}-$ を表す。 $R_{64}$ は、水素原子又はアルキル基を表す。

$L_6$ は、単結合又はアルキレン基を表す。

$A r_6$ は、 $(n+1)$ 価の芳香族炭化水素基を表し、 $R_{62}$ と結合して環を形成する場合には $(n+2)$ 価の芳香族炭化水素基を表す。

$Y_2$ 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。 $Y_2$ としての酸の作用により脱離する基は、式(Y1)～(Y4)で表される基であることが好ましい。

$n$ は、1～4の整数を表す。

[0137] 一般式(A11)における $R_{61}$ 、 $R_{62}$ 及び $R_{63}$ で表されるアルキル基としては、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、及びドデシル基等の炭素数20以下のアルキル基が好ましく、炭素数8以下のアルキル基がより好ましく、炭素数3以下のアルキル基が更に好ましい。

[0138] 一般式(A11)における $R_{61}$ 、 $R_{62}$ 及び $R_{63}$ で表されるシクロアルキル基としては、単環でも、多環でもよい。置換基を有していてもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の炭素数3～8個で単環のシクロアルキル基が好ましい。

一般式(A11)における $R_{61}$ 、 $R_{62}$ 及び $R_{63}$ で表さ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等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

一般式(A11)における $R_{61}$ 、 $R_{62}$ 及び $R_{63}$ で表さ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 $R_{61}$ 、 $R_{62}$ 及び $R_{63}$ におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

[0139] 上記各基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基(炭素数1～4)、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基(炭素数1～4)、カルボキシ基、及びアルコキシカルボニル基(炭素数2～6)等が挙げられ、炭素数8以下のものが好ましい。

[0140]  $A r_6$ は、 $(n+1)$ 価の芳香族炭化水素基を表す。 $n$ が1である場合にお

ける2価の芳香族炭化水素基は、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、及びアントラセニレン基等の炭素数6~18のアリーレン基、又は、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、及びチアゾール等のヘテロ環を含む芳香族炭化水素基が好ましい。

[0141]  $n$ が2以上の整数である場合における $(n+1)$ 価の芳香族炭化水素基の具体例としては、2価の芳香族炭化水素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が好適に挙げられる。

$(n+1)$ 価の芳香族炭化水素基は、更に置換基を有していてもよい。

[0142] 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及び $(n+1)$ 価の芳香族炭化水素基が有し得る置換基としては、例えば、一般式(A11)における $R_{61}$ 、 $R_{62}$ 及び $R_{63}$ 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、及び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；等が挙げられる。

$X_6$ により表される $-CONR_{64}-$  ( $R_{64}$ は、水素原子又はアルキル基を表す)における $R_{64}$ のアルキル基としては、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、及びドデシル基等の炭素数20以下のアルキル基が好ましく、炭素数8以下のアルキル基がより好ましい。

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

[0143]  $L_6$ としてのアルキレン基としては、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、及びオクチレン基等の炭素数1~8のアルキレン基が好ましい。

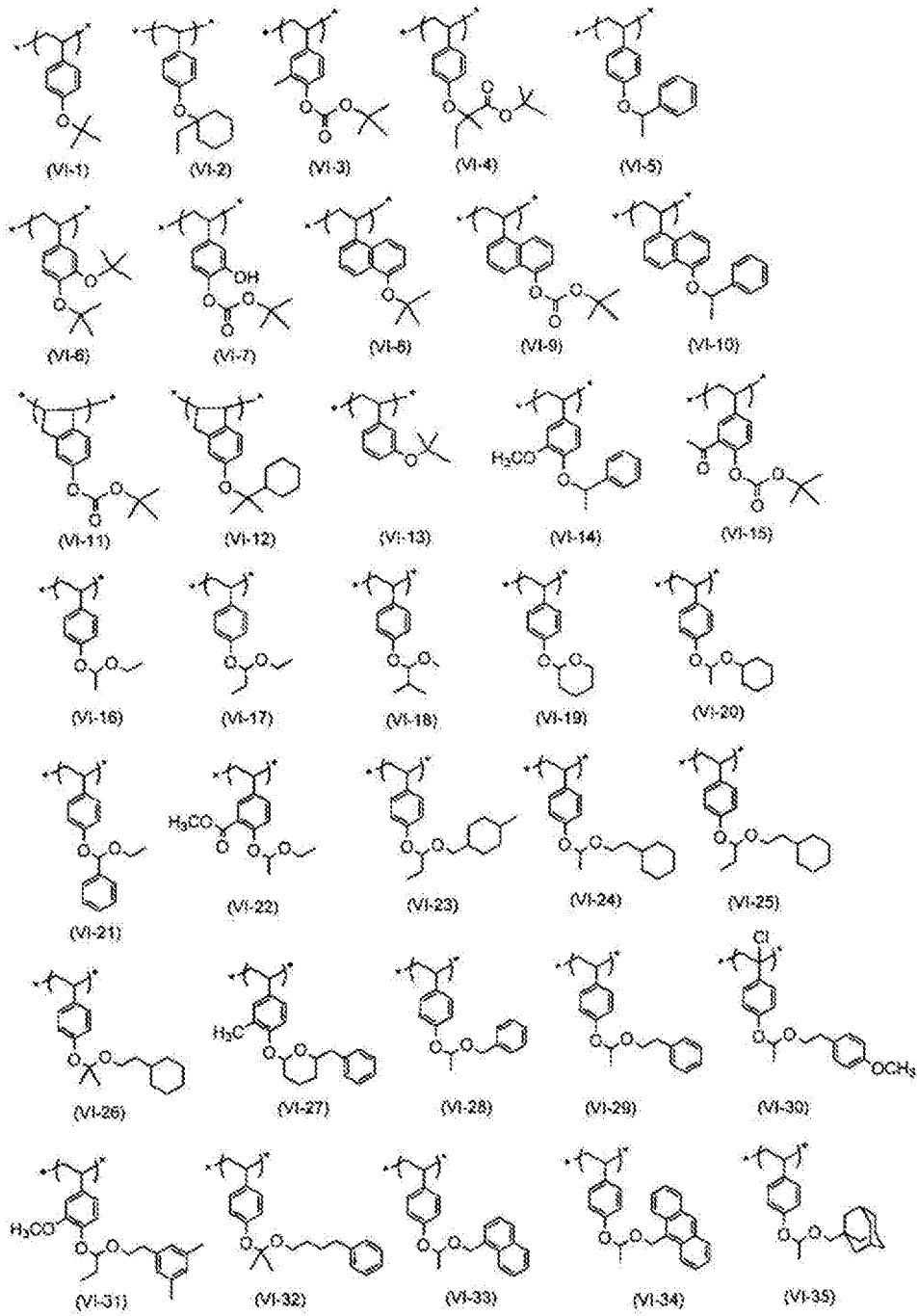
$Ar_{BRU}$ としては、置換基を有していてもよい炭素数6~18の芳香族炭化

水素基が好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基、又はビフェニレン環基がより好ましい。なかでも、一般式 (A | I) で表される繰り返し単位は、ヒドロキシスチレンに由来する繰り返し単位であることが好ましい。即ち、 $A r_6$  は、ベンゼン環基であることが好ましい。

[0144] 以下に繰り返し単位 X 1 に相当する繰り返し単位の具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に制限されない。

[0145]

[化23]



[0146]



を併用して含んでもよい。

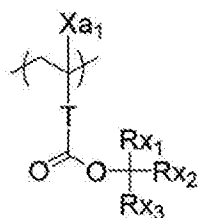
[0149] 樹脂 (X) において、繰返し単位 X 1 の含有量 (繰返し単位 X 1 が複数存在する場合はその合計) は、樹脂 (X) の全繰返し単位に対して例えば 10 質量%以上であり、20 質量%以上が好ましく、30 質量%以上がより好ましい。また、その上限値は、例えば 90 質量%以下であり、70 質量%以下が好ましく、60 質量%以下がより好ましく、50 質量%以下が更に好ましく、40 質量%以下が特に好ましい。繰返し単位 X 1 の含有量 (繰返し単位 X 1 が複数存在する場合はその合計) は、樹脂 (X) の全繰返し単位に対して、例えば、10~90 質量%であり、20~70 質量%が好ましく、20~60 質量%がより好ましく、30~60 質量%が更に好ましい。

[0150] ≪-COOH 基が脱離基で保護された構造 (酸分解性基) を有する繰返し単位≫

樹脂 (X) は、酸分解性繰返し単位として、-COOH 基が脱離基で保護された構造 (酸分解性基) を有する繰返し単位 X 2 を含んでいてもよい。

繰返し単位 X 2 としては、下記一般式 (A 1) で表される繰返し単位が好ましい。

[0151] [化26]



(A 1)

[0152] 一般式 (A 1) において、

X a<sub>1</sub> は、水素原子、ハロゲン原子、又は 1 価の有機基を表す。

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

$R \times_1 \sim R \times_3$ は、各々独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R \times_1 \sim R \times_3$ のいずれか2つが結合して環構造を形成してもよく、形成しなくてもよい。

[0153] Tの2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、 $-\text{COO}-R_t-$ 、及び $-\text{O}-R_t-$ 等が挙げられる。式中、 $R_t$ は、アルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表す。

Tは、単結合又は $-\text{COO}-R_t-$ が好ましい。 $R_t$ は、炭素数1~5の鎖状アルキレン基が好ましく、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、又は $-(\text{CH}_2)_3-$ がより好ましい。Tは、単結合であることがより好ましい。

[0154]  $X_{a_1}$ は、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。

$X_{a_1}$ のアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、水酸基、及びハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子）が挙げられる。

$X_{a_1}$ のアルキル基は、炭素数1~4が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基及びトリフルオロメチル基等が挙げられる。

$X_{a_1}$ のアルキル基は、メチル基であることが好ましい。

[0155]  $R \times_1$ 、 $R \times_2$ 及び $R \times_3$ のアルキル基としては、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよく、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、又は $t$ -ブチル基等が好ましい。アルキル基の炭素数としては、1~10が好ましく、1~5がより好ましく、1~3が更に好ましい。 $R \times_1$ 、 $R \times_2$ 及び $R \times_3$ のアルキル基は、炭素間結合の一部が二重結合であってもよい。

$R \times_1$ 、 $R \times_2$ 及び $R \times_3$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又はノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

[0156]  $R \times_1$ 、 $R \times_2$ 及び $R \times_3$ の2つが結合して形成する環構造としては、シクロペンチル環、シクロヘキシル環、シクロヘプチル環、及びシクロオクタン環

等の単環のシクロアルカン環、又はノルボルナン環、テトラシクロデカン環、テトラシクロドデカン環、及びアダマンタン環等の多環のシクロアルキル環が好ましい。なかでも、シクロペンチル環、シクロヘキシル環、又はアダマンタン環がより好ましい。R<sub>x1</sub>、R<sub>x2</sub>及びR<sub>x3</sub>の2つが結合して形成する環構造としては、下記に示す構造も好ましい。

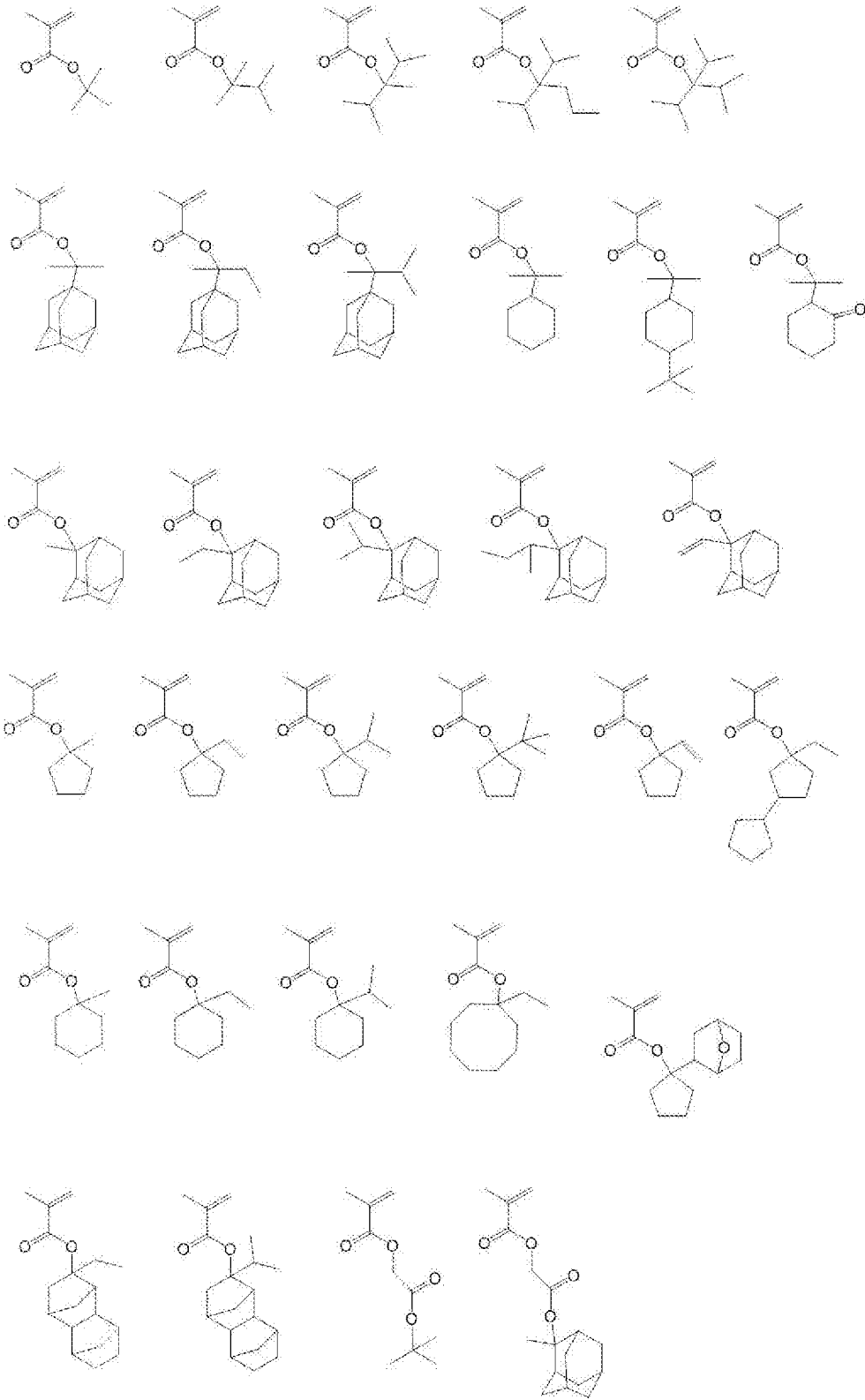
[0157] [化27]



[0158] 以下に一般式(A1)で表される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に制限されない。下記の具体例は、一般式(A1)におけるX<sub>a1</sub>がメチル基である場合に相当するが、X<sub>a1</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、又は1価の有機基に任意に置換することができる。

[0159]

[化28]



[0160] 樹脂 (X) は、繰り返し単位 X 2 として、米国特許出願公開 2016/0

070167A1号明細書の段落<0336>~<0369>に記載の繰り返し単位を有することも好ましい。

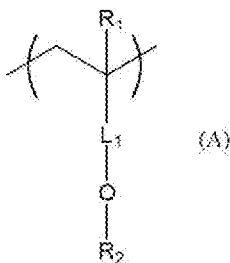
[0161] 樹脂(X)は、繰り返し単位X2を1種単独で有していてもよく、2種以上を併用して有していてもよい。

[0162] 樹脂(X)が繰り返し単位X2を含む場合、繰り返し単位X2の含有量(繰り返し単位X2が複数存在する場合はその合計)は、樹脂(X)中の全繰り返し単位に対して、例えば5質量%以上であり、10質量%以上が好ましい。その上限値は、例えば90質量%以下であり、60質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましく、40質量%以下が更に好ましい。繰り返し単位X2の含有量(繰り返し単位X2が複数存在する場合はその合計)は、樹脂(X)中の全繰り返し単位に対して、例えば、5~90質量%であり、5~60質量%が好ましく、10~40質量%がより好ましい。

[0163] ≪下記一般式(A)で表される酸分解性繰り返し単位≫

樹脂(X)としては、酸分解性繰り返し単位として、下記一般式(A)で表される酸分解性繰り返し単位(以下、「繰り返し単位X3」ともいう。)を含んでいてもよい。なお、繰り返し単位X3は、上述した繰り返し単位X1、及び繰り返し単位X2を含まない。

[0164] [化29]



[0165]  $L_1$ は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい2価の連結基を表し、 $R_1$ は水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基を表し、 $R_2$ は酸の作用によって脱離し、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい脱離基を表す。ただし、 $L_1$ 、 $R_1$ 、及び、 $R_2$ のうち少なくとも1つは、フッ素原子又はヨウ素原子を有

する。

$L_1$ は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい2価の連結基を表す。フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい2価の連結基としては、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい炭化水素基（例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基等）、及び、これらの複数が連結した連結基等が挙げられる。なかでも、 $L_1$ としては、 $-CO-$ 、又は、 $-アリーレン基-フッ素原子$ 若しくは $ヨウ素原子$ を有するアルキレン基が好ましい。

アリーレン基としては、フェニレン基が好ましい。

アルキレン基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。アルキレン基の炭素数は特に制限されないが、1~10が好ましく、1~3がより好ましい。

フッ素原子又はヨウ素原子を有するアルキレン基に含まれるフッ素原子及びヨウ素原子の合計数は特に制限されず、2以上が好ましく、2~10がより好ましく、3~6が更に好ましい。

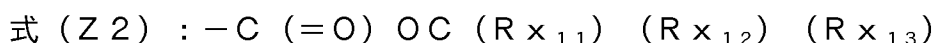
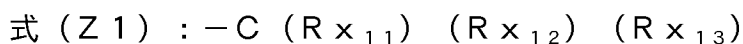
[0166]  $R_1$ は、水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子が有していてもよいアルキル基を表す。

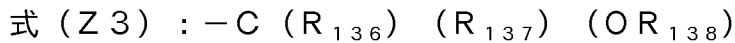
アルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。アルキル基の炭素数は特に制限されず、1~10が好ましく、1~3がより好ましい。

フッ素原子又はヨウ素原子を有するアルキル基に含まれるフッ素原子及びヨウ素原子の合計数は特に制限されず、1以上が好ましく、1~5がより好ましく、1~3が更に好ましい。

[0167]  $R_2$ は、酸の作用によって脱離し、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい脱離基を表す。

なかでも、脱離基としては、式(Z1)~(Z4)で表される基が挙げられる。





[0168] 式 (Z1)、(Z2) 中、 $\text{R}_{x11} \sim \text{R}_{x13}$  は、それぞれ独立に、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基（直鎖状又は分岐鎖状）、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基（単環又は多環）を表す。なお、 $\text{R}_{x11} \sim \text{R}_{x13}$  の全てがアルキル基（直鎖状又は分岐鎖状）である場合、 $\text{R}_{x11} \sim \text{R}_{x13}$  のうち少なくとも2つはメチル基であることが好ましい。

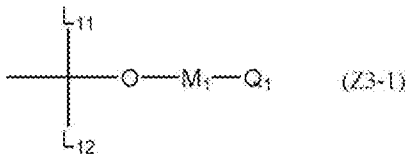
$\text{R}_{x11} \sim \text{R}_{x13}$  は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい点以外は、上述した (Y1) 及び (Y2) 中の  $\text{R}_{x1} \sim \text{R}_{x3}$  と同じであり、アルキル基及びシクロアルキル基の定義及び好適範囲と同じである。

[0169] 式 (Z3) 中、 $\text{R}_{136} \sim \text{R}_{137}$  は、それぞれ独立に、水素原子、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよい1価の有機基を表す。 $\text{R}_{138}$  は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよい1価の有機基を表す。 $\text{R}_{137}$  と  $\text{R}_{138}$  とは、互いに結合して環を形成してもよい。フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい1価の有機基としては、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいアラルキル基、及び、これらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）が挙げられる。

なお、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及び、アラルキル基には、フッ素原子及びヨウ素原子以外に、酸素原子等のヘテロ原子が含まれていてもよい。つまり、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及び、アラルキル基は、例えば、メチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

[0170] 式 (Z3) としては、下記式 (Z3-1) で表される基が好ましい。

[0171] [化30]



[0172] ここで、 $L_{11}$ 及び $L_{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいシクロアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいアリール基；又は、これらを組み合わせた基（例えば、フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよい、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）を表す。

$M_1$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

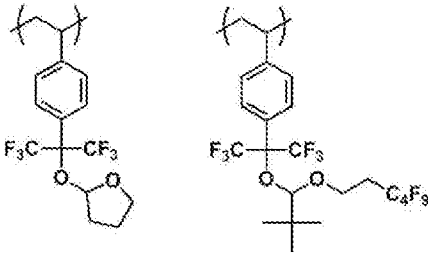
$Q_1$ は、フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいシクロアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるアリール基；アミノ基；アンモニウム基；メルカプト基；シアノ基；アルデヒド基；又は、これらを組み合わせた基（例えば、フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよい、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）を表す。

[0173] 式(Y4)中、 $Ar_1$ は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい芳香環基を表す。 $Rn_1$ は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基を表す。 $Rn_1$ と $Ar_1$ とは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。

[0174] 一般式(A)で表される繰り返し単位としては、例えば以下のものが挙げ

られる。

[0175] [化31]



[0176] 樹脂（X）が繰返し単位X3を含む場合、繰返し単位X3の含有量（繰返し単位X3が複数存在する場合はその合計）は、樹脂（X）中の全繰返し単位に対して、例えば5質量%以上であり、10質量%以上が好ましい。その上限値は、例えば90質量%以下であり、60質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましく、40質量%以下が更に好ましい。繰返し単位X3の含有量（繰返し単位X3が複数存在する場合はその合計）は、樹脂（X）中の全繰返し単位に対して、例えば、5～90質量%であり、5～60質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましい。

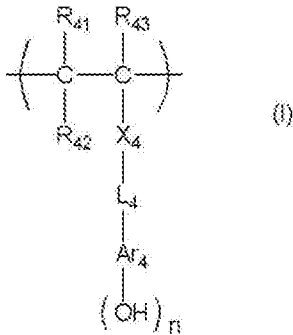
[0177] （フェノール性水酸基を有する繰返し単位）

樹脂（X）は、上述した酸分解性繰返し単位（繰返し単位X1、繰返し単位X2、又は繰返し単位X3）以外に、フェノール性水酸基を有する繰返し単位X4を含むことが好ましい。なお、繰返し単位X4は、酸分解性基を有さない。樹脂（X）は、繰返し単位X4を含むことにより、アルカリ現像時の溶解速度により優れる。

繰返し単位X4としては、ヒドロキシスチレン繰返し単位、又は、アクリレート系繰返し単位が挙げられる。繰返し単位X4としては、なかでも、下記一般式（1）で表される繰返し単位が好ましい。

[0178]

[化32]



[0179] 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、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、 $R_{42}$ 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、 $-\text{COO}-$ 、又は $-\text{CONR}_{64}-$ を表し、 $R_{64}$ は、水素原子又はアルキル基を表す。

$L_4$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

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

$n$ は、1～5の整数を表す。

一般式(1)で表される繰り返し単位を高極性化する目的では、 $n$ が2以上の整数、又は $X_4$ が $-\text{COO}-$ 、又は $-\text{CONR}_{64}-$ であることも好ましい。

[0180] 一般式(1)における $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 、及び $R_{43}$ で表されるアルキル基としては、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、及びドデシル基等の炭素数20以下のアルキル基が好ましく、炭素数8以下のアルキル基がより好ましく、炭素数3以下のアルキル基が更に好ましい。

[0181] 一般式(1)における $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 、及び $R_{43}$ で表されるシクロアルキル基としては、単環でも、多環でもよい。置換基を有していてもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の炭素数3~8個で単環のシクロアルキル基が好ましい。

一般式(1)における $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 、及び $R_{43}$ で表さ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等が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

一般式(1)における $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 、及び $R_{43}$ で表さ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 $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 、及び $R_{43}$ におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

[0182] 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、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、及びニトロ基等が挙げられ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

[0183]  $A_{r4}$ は、 $(n+1)$ 価の芳香族炭化水素基を表す。 $n$ が1である場合における2価の芳香族炭化水素基は、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、及びアントラセニレン基等の炭素数6~18のアリーレン基、又は、例えば、チオフエン、フラン、ピロール、ベンゾチオフエン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、及びチアゾール等のヘテロ環を含む芳香族炭化水素基が好ましい。

[0184]  $n$ が2以上の整数である場合における $(n+1)$ 価の芳香族炭化水素基の具体例としては、2価の芳香族炭化水素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が好適に挙げられる。

$(n+1)$ 価の芳香族炭化水素基は、更に置換基を有していてもよい。

[0185] 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及び $(n+1)$ 価の芳香族炭化水素基が有し得る置換基としては、例えば、一般式

(1) における  $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 、及び  $R_{43}$  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、及びブトキシ基等のアルコキシ基；フェニル基等のアリアル基；等が挙げられる。

$X_4$  により表される  $-\text{CONR}_{64}-$  ( $R_{64}$  は、水素原子又はアルキル基を表す) における  $R_{64}$  のアルキル基としては、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、及びドデシル基等の炭素数20以下のアルキル基が好ましく、炭素数8以下のアルキル基がより好ましい。

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

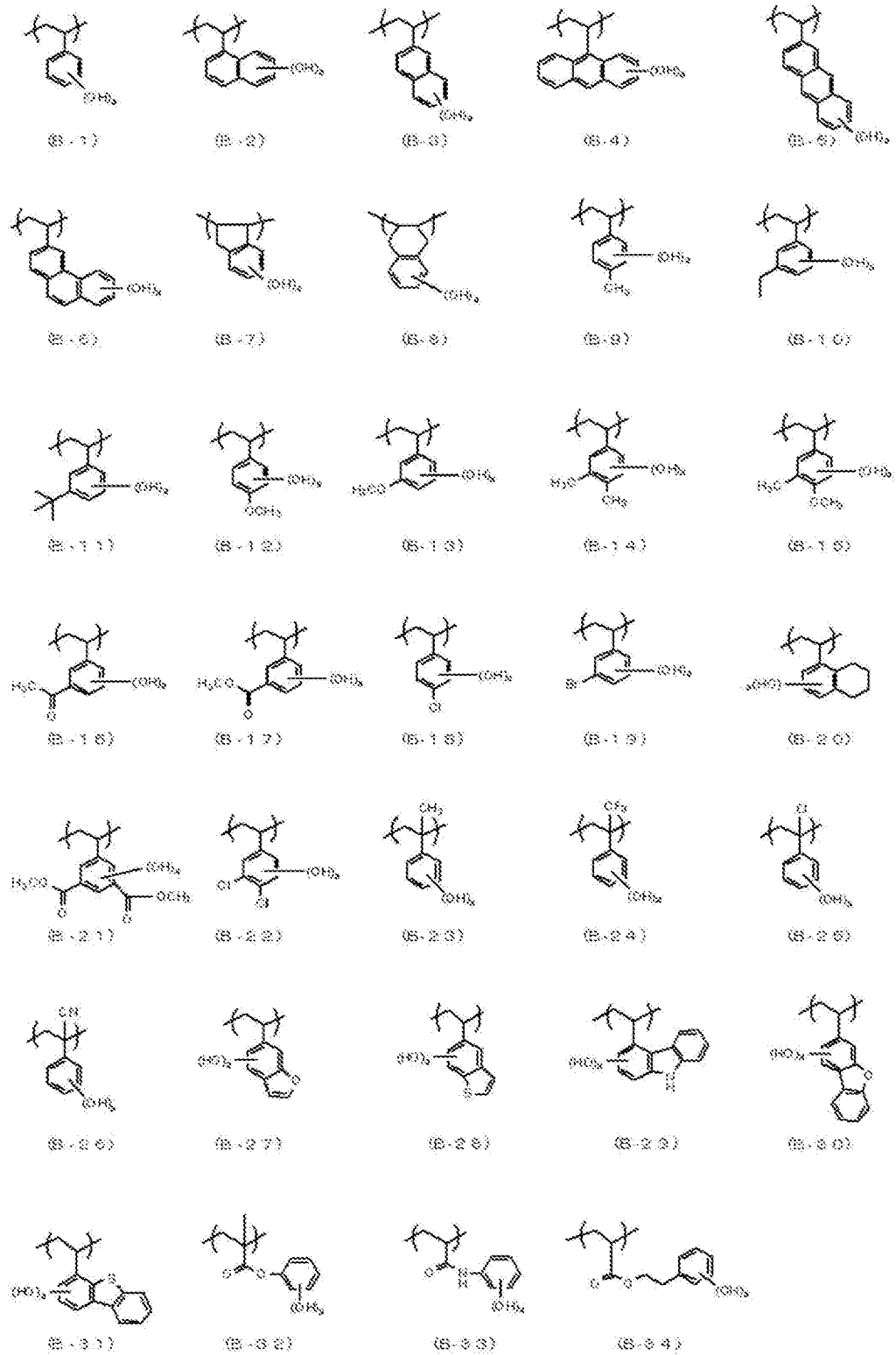
[0186]  $L_4$  としての2価の連結基としては、アルキレン基であることが好ましく、アルキレン基としては、置換基を有していてもよい、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、及びオクチレン基等の炭素数1~8のアルキレン基が好ましい。

$A_{r4}$  としては、置換基を有していてもよい炭素数6~18の芳香族炭化水素基が好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基、又はビフェニレン環基がより好ましい。なかでも、一般式(1)で表される繰り返し単位は、ヒドロキスチレンに由来する繰り返し単位であることが好ましい。即ち、 $A_{r4}$  は、ベンゼン環基であることが好ましい。

[0187] 以下、繰り返し単位X4の具体例を示すが、本発明は、これに制限されない。式中、*a*は1又は2を表す。

[0188]

[化33]



[0189] 樹脂 (X) は、繰り返し単位 X 4 を 1 種単独で有していてもよく、2 種以上を併用して有していてもよい。

[0190] 樹脂(X)が繰返し単位X4を含む場合、繰返し単位X4の含有量は、樹脂(X)中の全繰返し単位に対して、例えば5質量%以上であり、10質量%以上が好ましい。その上限値は、例えば90質量%以下であり、60質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましく、40質量%以下が更に好ましい。繰返し単位X4の含有量(繰返し単位X4が複数存在する場合はその合計)は、樹脂(X)中の全繰返し単位に対して、例えば、5~90質量%が好ましく、5~60質量%がより好ましく、10~40質量%が更に好ましく、10~30質量%以下が特に好ましい。

[0191] (側鎖にラクトン構造を有する繰返し単位)

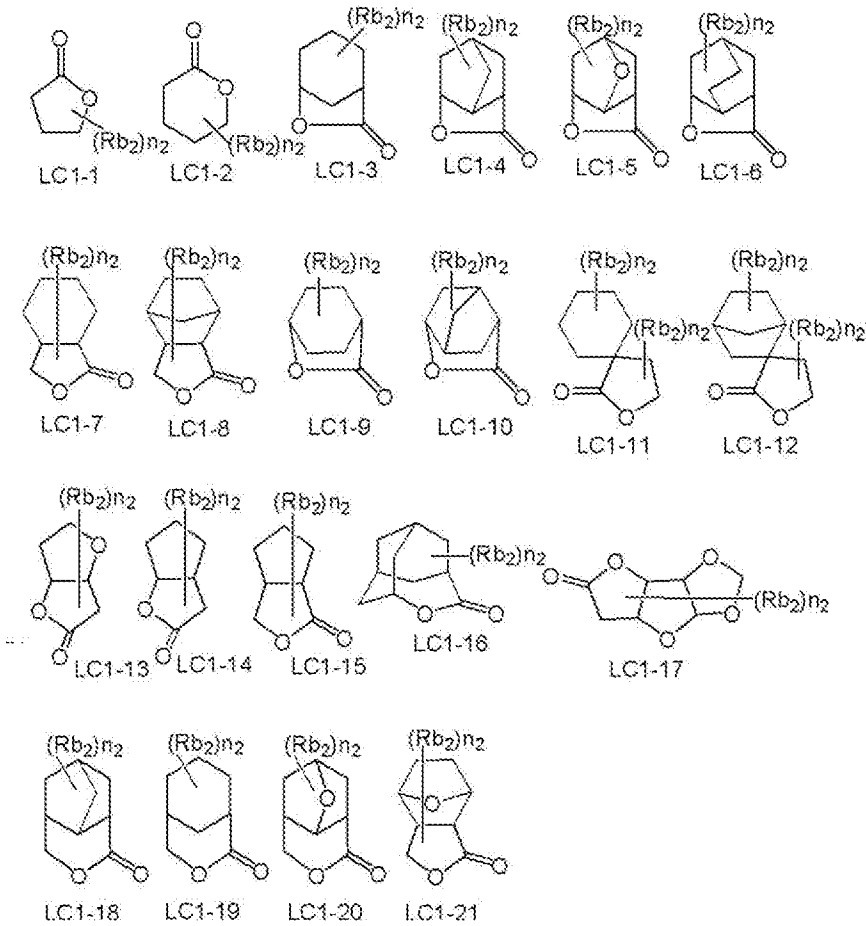
また、樹脂(X)は、側鎖にラクトン構造を有する繰返し単位(以下「繰返し単位X5」ともいう。)を含んでいることが好ましい。なお、繰返し単位X5は、上述した繰返し単位X1、繰返し単位X2、繰返し単位X3、及び繰返し単位X4を含まない。

[0192] ラクトン構造としては、5~7員環ラクトン構造が好ましい。なかでも、ビシクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で5~7員環ラクトン構造に他の環構造が縮環しているものがより好ましい。

樹脂(X)は、下記一般式(LC1-1)~(LC1-21)のいずれかで表されるラクトン構造を含むことが更に好ましい。好ましい構造としては、一般式(LC1-1)、一般式(LC1-4)、一般式(LC1-5)、一般式(LC1-8)、一般式(LC1-16)、若しくは一般式(LC1-21)で表されるラクトン構造が挙げられる。

[0193]

## [化34]

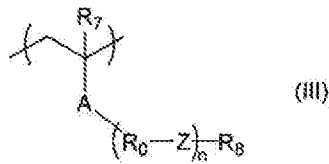


[0194] ラクトン構造部分は、置換基 ( $Rb_2$ ) を有していても、有していなくてもよい。好ましい置換基 ( $Rb_2$ ) としては、炭素数1～8のアルキル基、炭素数4～7のシクロアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数2～8のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、水酸基、及びシアノ基等が挙げられる。 $n_2$ は、0～4の整数を表す。 $n_2$ が2以上の時、複数存在する置換基 ( $Rb_2$ ) は、同一でも異なってもよい。また、複数存在する置換基 ( $Rb_2$ ) 同士が結合して環を形成してもよい。

[0195] 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 (I I I) で表される繰り返し単位が好ましい。

[0196]

[化35]



[0197] 上記一般式 ( I I I ) 中、

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

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

$\text{R}_0$ は、アルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表す。 $\text{R}_0$ が複数個ある場合、 $\text{R}_0$ は、各々独立に、アルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表す。

Zは、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合又はウレア結合を表す。Zが複数個ある場合には、Zは、各々独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合又はウレア結合を表す。

$\text{R}_8$ は、ラクトン構造を有する1価の有機基を表す。

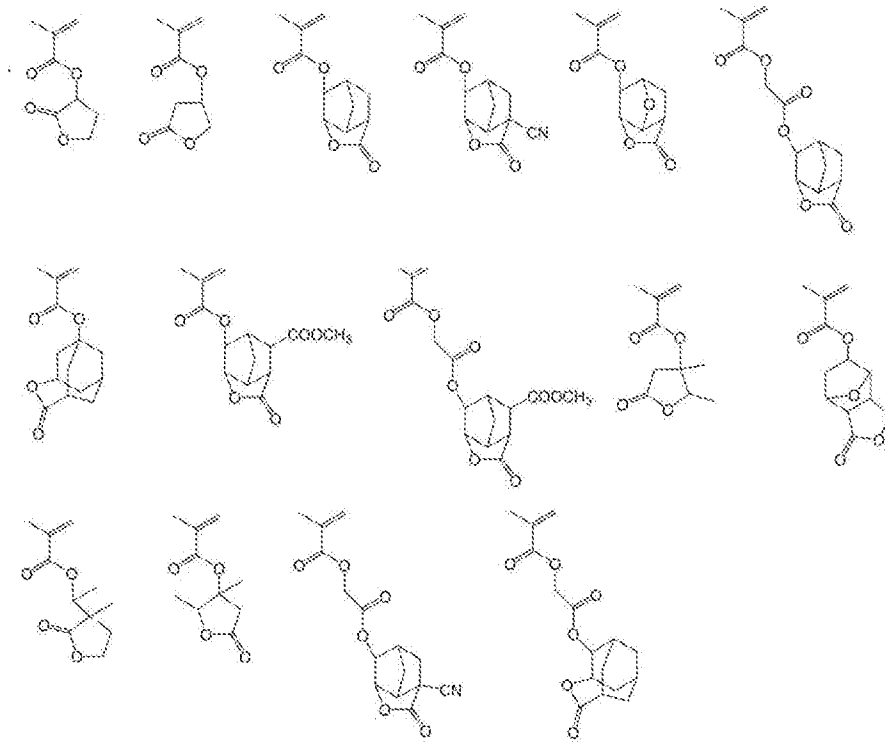
$\text{R}_7$ は、水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機基（好ましくはメチル基）を表す。

[0198]  $\text{R}_0$ のアルキレン基又はシクロアルキレン基は置換基を有してもよい。

Zとしては、エーテル結合、又はエステル結合が好ましく、エステル結合がより好ましい。

[0199] 以下に一般式 ( I I I ) で表される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に制限されない。下記の具体例は、一般式 ( I I I ) における $\text{R}_7$ がメチル基である場合に相当するが、 $\text{R}_7$ は、水素原子、ハロゲン原子、又は1価の有機基に任意に置換できる。

## [0200] [化36]



[0201] 樹脂（X）に含まれる繰り返し単位X5の含有量（繰り返し単位X5が複数存在する場合はその合計）は、樹脂（X）中の全繰り返し単位に対して、例えば5質量%以上であり、10質量%以上が好ましい。その上限値は、例えば60質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下が更に好ましい。繰り返し単位X5の含有量（繰り返し単位X5が複数存在する場合はその合計）は、樹脂（X）中の全繰り返し単位に対して、例えば5～60質量%が好ましい。

[0202] （酸基を有する他の繰り返し単位）

樹脂（X）は、酸基を有する他の繰り返し単位（以下、「繰り返し単位X6」ともいう。）を含むことが好ましい。なお、繰り返し単位X6は、繰り返し単位X1、繰り返し単位X2、繰り返し単位X3、繰り返し単位X4、及び繰り返し単位X5を含まない。

繰り返し単位X6が含む酸基としては、カルボン酸基、フッ素化アルコー

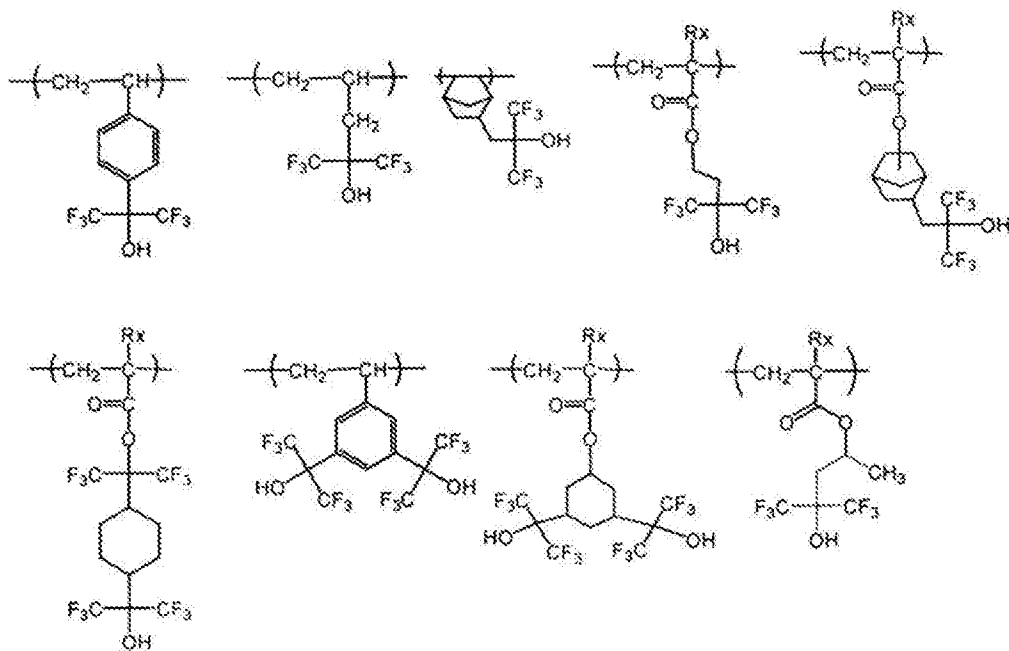
ル基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、及びトリス（アルキルスルホニル）メチレン基等が挙げられる。

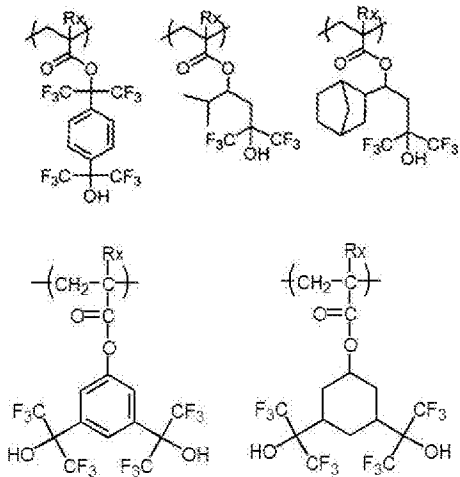
酸基としては、フッ素化アルコール基（ヘキサフルオロイソプロパノールが好ましい。）、スルホンイミド基、又はビス（アルキルカルボニル）メチレン基が好ましく、フッ素化アルコール基（ヘキサフルオロイソプロパノールが好ましい。）がより好ましい。

[0203] 繰り返し単位×6の骨格は特に制限されないが、（メタ）アクリレート系の繰り返し単位、又はスチレン系の繰り返し単位であることが好ましい。

[0204] 以下に、繰り返し単位×6の具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に制限されない。式中、R<sub>x</sub>は水素原子、CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、又は、CH<sub>2</sub>OHを表す。

[0205] [化37]





[0206] 樹脂（X）が繰り返し単位X6を含む場合、繰り返し単位X6の含有量は、樹脂（X）中の全繰り返し単位に対して、例えば5質量%以上であり、10質量%以上が好ましい。その上限値は、例えば90質量%以下であり、60質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましく、40質量%以下が更に好ましい。繰り返し単位X6の含有量（繰り返し単位X6が複数存在する場合はその合計）は、樹脂（X）中の全繰り返し単位に対して、例えば、例えば5～90質量%であり、20～80質量%が好ましく、20～60質量%がより好ましい。

[0207] （その他の繰り返し単位）

更に、樹脂（X）は、上述した繰り返し単位以外の更に他の繰り返し単位を含んでいてもよい。

[0208] 樹脂（X）は、発生酸の過剰な拡散又は現像時のレジストパターン崩壊を抑制できる観点から、ガラス転移温度（Tg）が高い方が好ましい。Tgは、90℃より大きいことが好ましく、100℃より大きいことがより好ましく、110℃より大きいことが更に好ましく、125℃より大きいことが特に好ましい。なお、現像液への溶解速度が良好である点で、Tgは400℃以下が好ましく、350℃以下がより好ましい。

なお、本明細書において、樹脂（X）のガラス転移温度（Tg）は、以下の方法で算出する。まず、樹脂（X）中に含まれる各繰り返し単位のみから

なるホモポリマーのT<sub>g</sub>を、B i c e r a n o法によりそれぞれ算出する。以後、算出されたT<sub>g</sub>を、「繰り返し単位のT<sub>g</sub>」という。次に、樹脂(X)中の全繰り返し単位に対する、各繰り返し単位の質量割合(%)を算出する。次に、各繰り返し単位のT<sub>g</sub>とその繰り返し単位の質量割合との積をそれぞれ算出して、それらを総和して、樹脂(X)のT<sub>g</sub>(°C)とする。

B i c e r a n o法はPrediction of polymer properties, Marcel Dekker Inc, New York (1993)等に記載されている。またB i c e r a n o法によるT<sub>g</sub>の算出は、ポリマーの物性概算ソフトウェアMDL Polymer (MDL Information Systems, Inc.)を用いて行うことができる。

[0209] 樹脂(X)のT<sub>g</sub>を90°Cより大きくするには、樹脂(X)の主鎖の運動性を低下させることが好ましい。樹脂(X)の主鎖の運動性を低下させる方法は、以下の(a)～(e)の方法が挙げられる。

- (a) 主鎖への嵩高い置換基の導入
- (b) 主鎖への複数の置換基の導入
- (c) 主鎖近傍への樹脂(X)間の相互作用を誘発する置換基の導入
- (d) 環状構造での主鎖形成
- (e) 主鎖への環状構造の連結

なお、樹脂(X)は、ホモポリマーのT<sub>g</sub>が130°C以上を示す繰り返し単位を有することが好ましい。

なお、ホモポリマーのT<sub>g</sub>が130°C以上を示す繰り返し単位の種類は特に制限されず、B i c e r a n o法により算出されるホモポリマーのT<sub>g</sub>が130°C以上である繰り返し単位であればよい。なお、後述する一般式(A)～一般式(E)で表される繰り返し単位中の官能基の種類によっては、ホモポリマーのT<sub>g</sub>が130°C以上を示す繰り返し単位に該当する。

[0210] 上記(a)の具体的な達成手段の一例としては、樹脂(X)に下記一般式(A)で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0211]

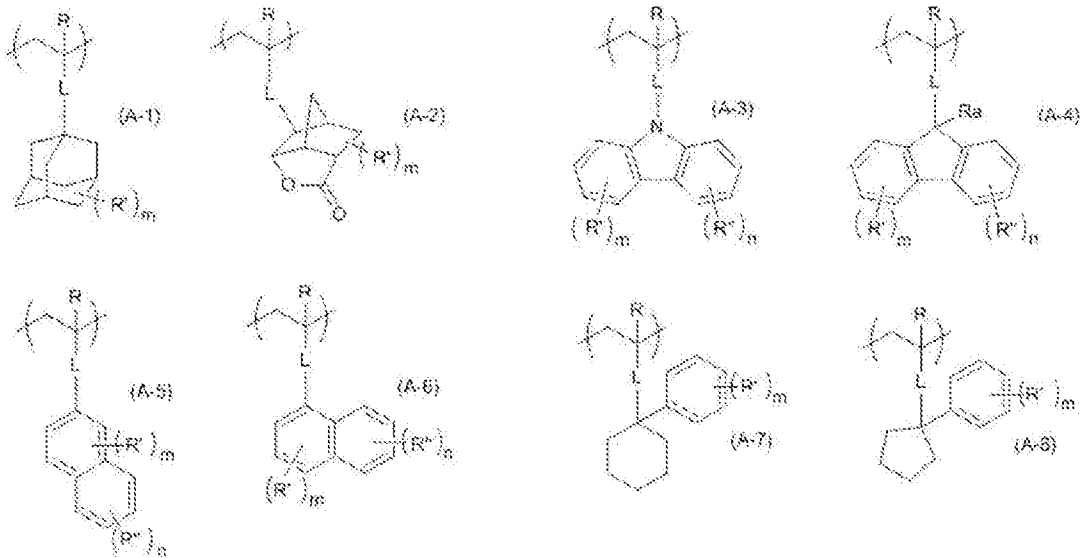
[化38]



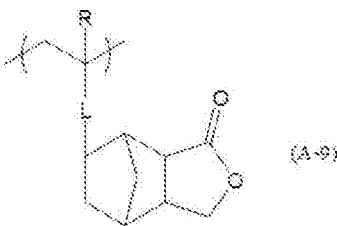
[0212] 一般式 (A) 中、R<sub>A</sub>は、多環構造を有する基を表す。R<sub>x</sub>は、水素原子、メチル基、又は、エチル基を表す。多環構造を有する基とは、複数の環構造を有する基であり、複数の環構造は縮合していても、縮合していなくてもよい。

一般式 (A) で表される繰り返し単位の具体例としては、下記繰り返し単位が挙げられる。

[0213] [化39]



[0214] [化40]



[0215] 上記式中、Rは、水素原子、メチル基又はエチル基を表す。

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、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（ $-\text{OCOR}'$  または  $-\text{COOR}'$ ）；R' は炭素数1～20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又は、カルボキシ基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び、上記アルケニル基は、それぞれ、置換機を有してもよい。また、R aで表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

また、R' 及びR'' は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（ $-\text{OCOR}'$  または  $-\text{COOR}'$ ）；R' は炭素数1～20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又は、カルボキシ基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び、上記アルケニル基は、それぞれ、置換機を有してもよい。また、R' 及びR'' で表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

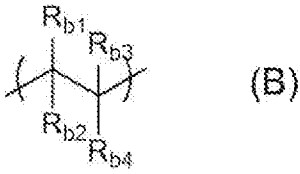
Lは、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、例えば、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、及び、これらの複数が連結した連結基等が挙げられる。

m及びnは、それぞれ独立に、0以上の整数を表す。m及びnの上限は特に制限されず、2以下の場合が多く、1以下の場合が多い。

[0216] 上記(b)の具体的な達成手段の一例としては、樹脂(X)に一般式(B)で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0217]

[化41]



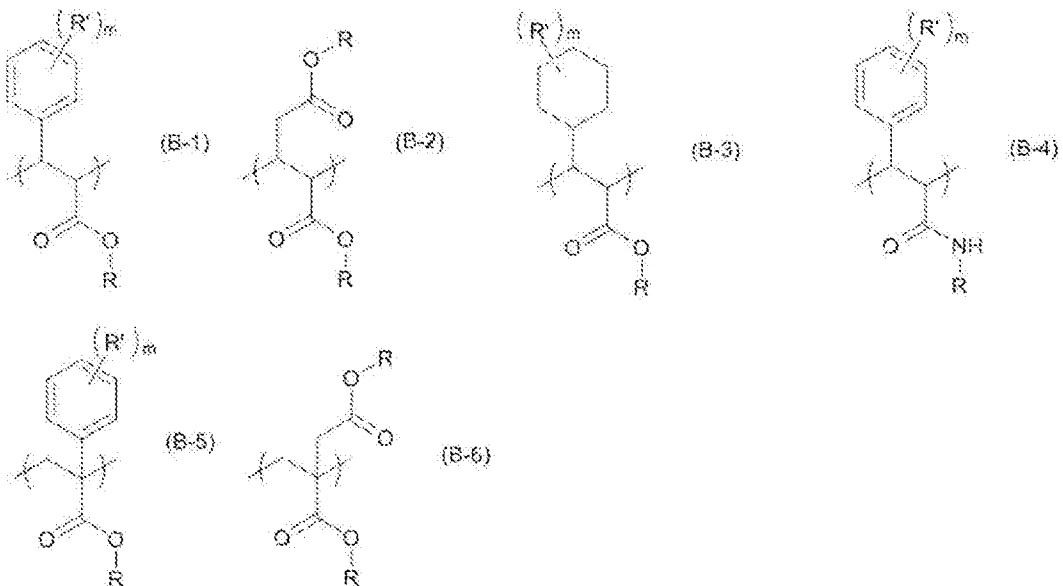
[0218] 一般式 (B) 中、 $R_{b1} \sim R_{b4}$  は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $R_{b1} \sim R_{b4}$  のうち少なくとも2つ以上が有機基を表す。

また、有機基の少なくとも1つが、繰り返し単位中の主鎖に直接環構造が連結している基である場合、他の有機基の種類は特に制限されない。

また、有機基のいずれも繰り返し単位中の主鎖に直接環構造が連結している基ではない場合、有機基の少なくとも2つ以上は、水素原子を除く構成原子の数が3つ以上である置換基である。

[0219] 一般式 (B) で表される繰り返し単位的具体例としては、下記繰り返し単位が挙げられる。

[0220] [化42]



[0221] 上記式中、R は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、置換機を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル

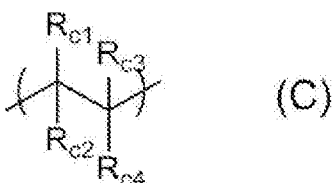
基、アラルキル基、及び、アルケニル基、等の有機基が挙げられる。

R' は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（ $-\text{O} \text{C} \text{O} \text{R}'$ ）又は $-\text{C} \text{O} \text{O} \text{R}'$ ）：R' は炭素数1～20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又は、カルボキシ基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び、上記アルケニル基は、それぞれ、置換機を有してもよい。また、R' で表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

mは0以上の整数を表す。mの上限は特に制限されず、2以下の場合が多く、1以下の場合が多い。

[0222] 上記(c)の具体的な達成手段の一例としては、樹脂(X)に一般式(C)で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0223] [化43]

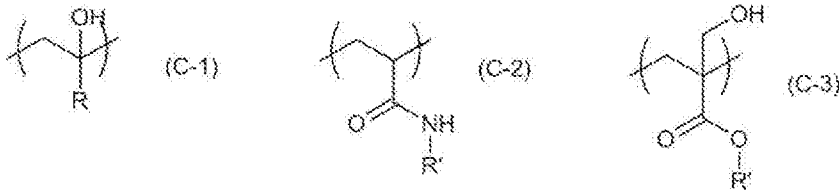


[0224] 一般式(C)中、 $R_{c1} \sim R_{c4}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $R_{c1} \sim R_{c4}$ のうち少なくとも1つが、主鎖炭素から原子数3以内に水素結合性の水素原子を有する基である。なかでも、樹脂(X)の主鎖間の相互作用を誘発するうえで、原子数2以内(より主鎖近傍側)に水素結合性の水素原子を有することが好ましい。

[0225] 一般式(C)で表される繰り返し単位的具体例としては、下記繰り返し単位が挙げられる。

[0226]

[化44]



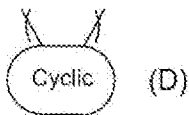
[0227] 上記式中、Rは有機基を表す。有機基

としては、置換機を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリー  
ル基、アラルキル基、アルケニル基、及び、エステル基（ $-\text{O-C-O-R}$ 又は $-\text{C-O-O-R}$ ：Rは炭素数1～20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）等が  
挙げられる。

R'は、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、アルキル基、シク  
ロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基等の有機基  
が挙げられる。なお、有機基中の水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で  
置換されていてもよい。

[0228] 上記(d)の具体的な達成手段の一例としては、樹脂(X)に一般式(D  
 )で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0229] [化45]

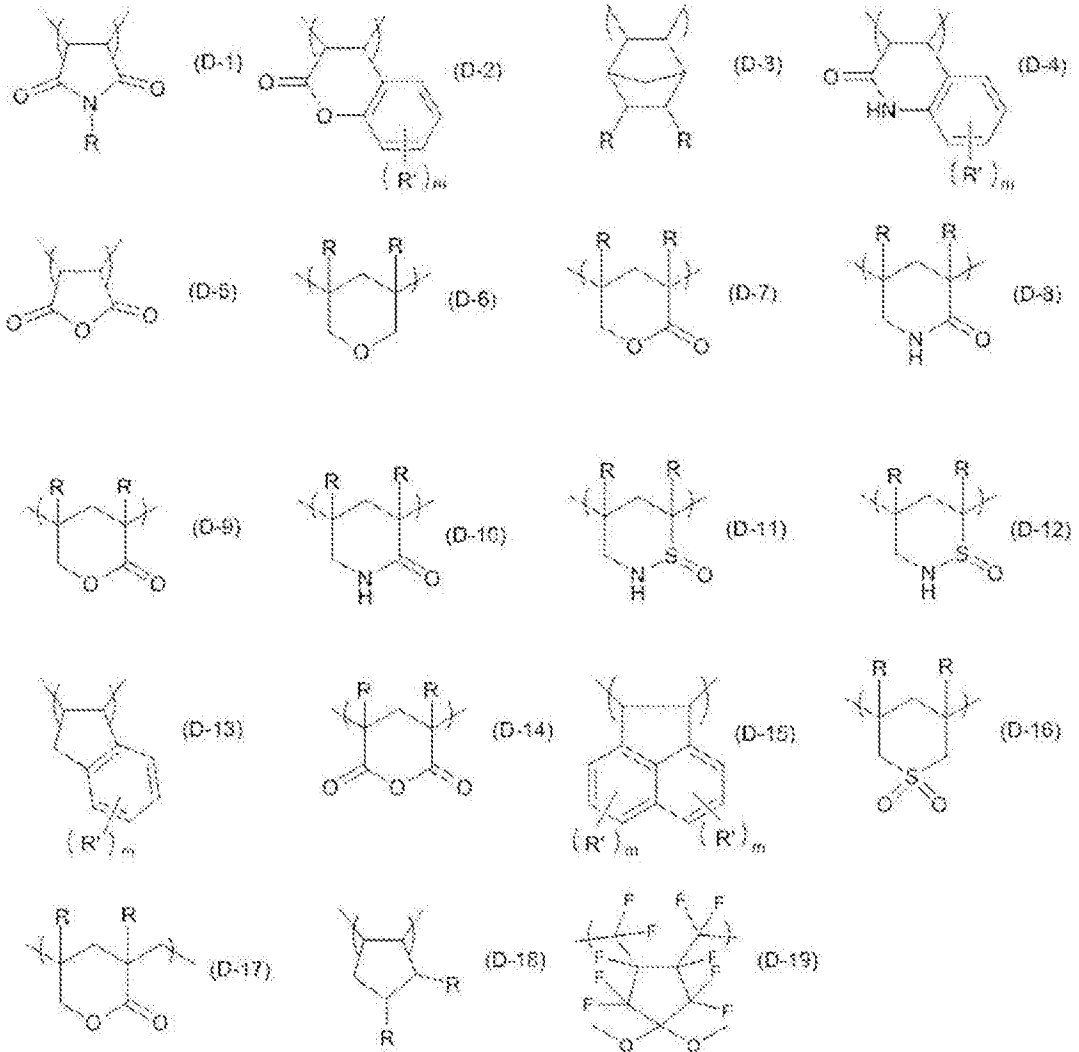


[0230] 一般式(D)中、「Cyclic」は、環状構造で主鎖を形成している基  
を表す。環の構成原子数は特に制限されない。

[0231] 一般式(D)で表される繰り返し単位的具体例としては、下記繰り返し単  
位が挙げられる。

[0232]

## [化46]



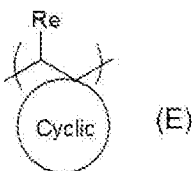
[0233] 上記式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（ $-\text{OCOR}'$  または  $-\text{COOR}'$  :  $\text{R}'$  は炭素数1~20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又は、カルボキシ基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び、上記アルケニル基は、それぞれ、置換機を有してもよい。また、Rで表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

上記式中、R' は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリーール基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（-OCOR'）又は-COOR' : R' は炭素数1~20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又は、カルボキシ基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリーール基、上記アラルキル基、及び、上記アルケニル基は、それぞれ、置換機を有してもよい。また、R' で表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

mは0以上の整数を表す。mの上限は特に制限されず、2以下の場合が多く、1以下の場合が多い。

[0234] 上記(e)の具体的な達成手段の一例としては、樹脂(X)に一般式(E)で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0235] [化47]



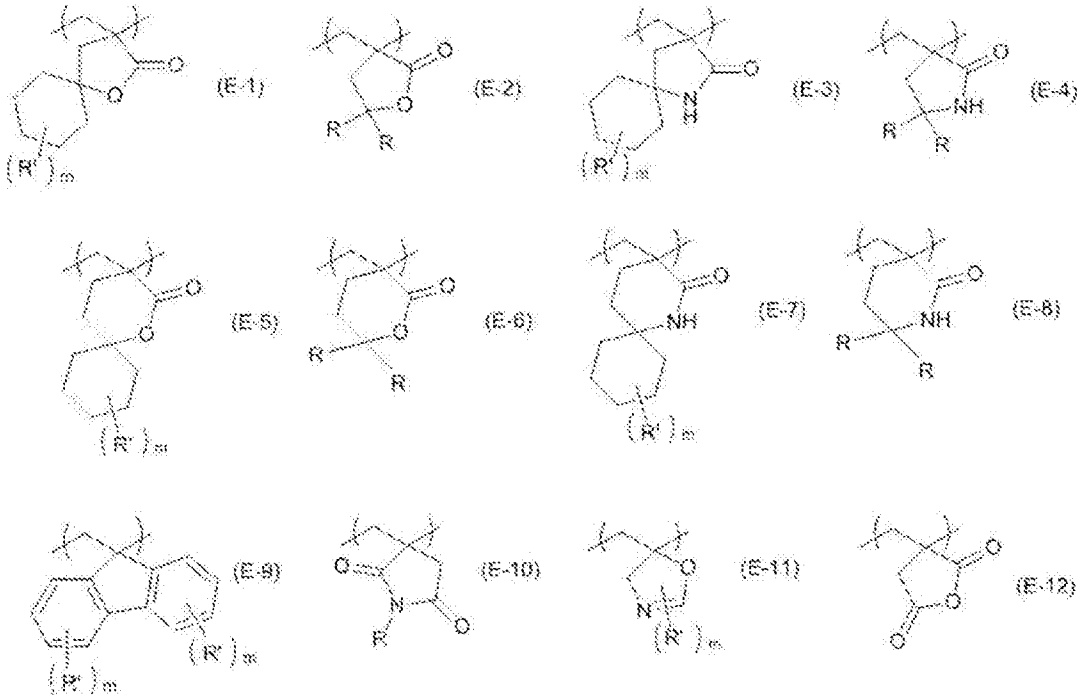
[0236] 一般式(E)中、Reは、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、置換機を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリーール基、アラルキル基、及び、アルケニル基等が挙げられる。

「Cyclic」は、主鎖の炭素原子を含む環状基である。環状基に含まれる原子数は特に制限されない。

[0237] 一般式(E)で表される繰り返し単位的具体例としては、下記繰り返し単位が挙げられる。

[0238]

## [化48]



[0239] 上記式中、R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、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（ $-\text{OCOR}'$  または  $-\text{COOR}'$  :  $\text{R}'$  は炭素数1~20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又は、カルボキシ基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び、上記アルケニル基は、それぞれ、置換機を有してもよい。また、Rで表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

$\text{R}'$  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、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（ $-\text{OCOR}'$  または  $-\text{COOR}'$  :  $\text{R}'$  は炭素数1~20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又は、カルボキシ基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び、上記ア

ルケニル基は、それぞれ、置換機を有してもよい。また、R' で表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

mは0以上の整数を表す。mの上限は特に制限されず、2以下の場合が多く、1以下の場合がより多い。

また、一般式(E-2)、一般式(E-4)、一般式(E-6)、及び、一般式(E-8)中、2つRは互いに結合して環を形成していてもよい。

[0240] 樹脂(X)は、常法(例えばラジカル重合)に従って合成できる。

[0241] 樹脂(X)の重量平均分子量は、2,500~30,000が好ましく、3,500~25,000がより好ましく、4,000~10,000が更に好ましく、4,000~8,000が特に好ましい。分散度( $M_w/M_n$ )は、通常1.0~3.0であり、1.0~2.5が好ましく、1.0~2.0がより好ましく、1.0~1.8が更に好ましい。なお、樹脂(X)の重量平均分子量は、GPC(Gel Permeation Chromatography)測定により測定されたポリスチレン換算値を意図する。

[0242] 樹脂(X)は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明の組成物中、樹脂(X)の含有量は、全固形分中に対して、一般的に30質量%以上の場合が多く、40質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、60質量%以上が更に好ましい。上限は特に制限されず、95質量%以下が好ましい。

なお、樹脂(X)は、感度がより優れ、且つ、LWRがより優れる点で、ハロゲン原子を含むことが好ましい。つまり、上記樹脂(X)は、上述した繰り返し単位X1~X6がハロゲン原子を含んでいてもよいし、これらの繰り返し単位以外に、更に、ハロゲン原子を含む繰り返し単位を含んでいてもよい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、又はヨウ素原子が好ましい。

[0243] <溶剤>

本発明の組成物は、溶剤を含む。

溶剤としては、下記成分（M1）及び下記成分（M2）のいずれか一方を少なくとも含むことが好ましく、なかでも、下記成分（M1）を含むことがより好ましい。

溶剤が下記成分（M1）を含む場合、溶剤は、実質的に成分（M1）のみからなるか、又は、成分（M1）及び成分（M2）を少なくとも含む混合溶剤であることが好ましい。

[0244] 以下に、成分（M1）及び成分（M2）を示す。

成分（M1）：プロピ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

成分（M2）：下記成分（M2-1）から選ばれる溶剤か、又は、下記成分（M2-2）から選ばれる溶剤

成分（M2-1）：プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸エステル、酢酸エステル、酪酸ブチル、アルコキシプロピオン酸エステル、鎖状ケトン、環状ケトン、ラクトン、又はアルキレンカーボネート

成分（M2-2）：引火点（以下、 $f_p$ ともいう）が $37^{\circ}\text{C}$ 以上である溶剤

[0245] 上記溶剤と上述した樹脂（X）とを組み合わせると、組成物の塗布性が向上し、且つ、現像欠陥数の少ないパターンが得られる。その理由は必ずしも明らかではないが、上記溶剤は、上述した樹脂（X）の溶解性、沸点及び粘度のバランスが良いため、レジスト膜の膜厚のムラ及びスピコート中の析出物の発生等を抑制できることに起因していると考えられる。

[0246] 上記成分（M1）としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、及びプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）がより好ましい。

[0247] 上記成分（M2-1）としては、以下のものが好ましい。

プロピレングリコールモノアルキルエーテルとしては、プロピレングリコ

ールモノメチルエーテル（PGME）、又はプロピレングリコールモノエチルエーテルが好ましい。

乳酸エステルとしては、乳酸エチル、乳酸ブチル、又は乳酸プロピルが好ましい。

酢酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、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、又は酢酸3-メトキシブチルが好ましい。

アルコキシプロピオン酸エステルとしては、3-メトキシプロピオン酸メチル（MMP）、又は3-エトキシプロピオン酸エチル（EEP）が好ましい。

鎖状ケトンとしては、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナン、2-ノナン、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、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、又はメチルアミルケトンが好ましい。

環状ケトンとしては、メチルシクロヘキサノン、イソホロン、又はシクロヘキサノンが好ましい。

ラクトンとしては、 $\gamma$ -ブチロラクトンが好ましい。

アルキレンカーボネートとしては、プロピレンカーボネートが好ましい。

[0248] 上記成分（M2-1）としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、乳酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、又はプロピレンカーボネートがより好ましい。

[0249] 上記成分（M2-2）としては、具体的に、プロピレングリコールモノメチルエーテル（f p : 47℃）、乳酸エチル（f p : 53℃）、3-エトキシプロピオン酸エチル（f p : 49℃）、メチルアミルケトン（f p : 42℃）、シクロヘキサノン（f p : 44℃）、酢酸ペンチル（f p : 45℃）

、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル (f p : 45°C)、 $\gamma$ -ブチロラクトン (f p : 101°C)、又はプロピレンカーボネート (f p : 132°C) が挙げられる。これらのうち、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル、酢酸ペンチル、又はシクロヘキサノンが好ましく、プロピレングリコールモノエチルエーテル、又は乳酸エチルがより好ましい。

なお、ここで「引火点」とは、東京化成工業株式会社又はシグマアルドリッチ社の試薬カタログに記載されている値を意味している。

[0250] 成分 (M1) と成分 (M2) との混合比 (質量比 : M1 / M2) は、現像欠陥数がより減少する点で、100 / 0 ~ 15 / 85 が好ましく、100 / 0 ~ 40 / 60 がより好ましく、100 / 0 ~ 60 / 40 が更に好ましい。

[0251] また、溶剤は、上記成分 (M1) 及び成分 (M2) 以外に更に他の溶剤を含んでいてもよい。この場合、成分 (M1) 及び (M2) 以外の他の溶剤の含有量は、溶剤全質量に対して、5 ~ 30 質量%であることが好ましい。

[0252] 他の溶剤としては、例えば、炭素数が7以上 (7 ~ 14 が好ましく、7 ~ 12 がより好ましく、7 ~ 10 が更に好ましい)、且つ、ヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤が挙げられる。なおここでいう、炭素数が7以上、且つ、ヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤には、上述した成分 (M2) に該当する溶剤は含まれない。

[0253] 炭素数が7以上、且つ、ヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤としては、酢酸アミル、酢酸2-メチルブチル、酢酸1-メチルブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、プロピオン酸ヘプチル、又はブタン酸ブチル等が好ましく、酢酸イソアミルが好ましい。

[0254] <その他の添加剤>

本発明の組成物は、酸発生剤 A 以外の酸発生剤、疎水性樹脂、酸発生剤 B 及び酸発生剤 C 以外の酸拡散制御剤、界面活性剤、溶解阻止化合物 (酸の作用により分解して有機系現像液中での溶解度が減少する化合物であり、分子量 3000 以下が好ましい。)、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び

／又は現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量1000以下のフェノール化合物、又はカルボキシ基を含んだ脂環族若しくは脂肪族化合物）を更に含んでもよい。

[0255] <調製方法>

本発明の組成物中、固形分濃度は、塗布性がより優れる点で、0.5～5.0質量%が好ましく、0.5～2.0質量%がより好ましい。固形分濃度とは、組成物の総質量に対する、溶剤を除く他のレジスト成分の質量の質量百分率である。

[0256] なお、本発明の組成物からなるレジスト膜（感活性光線性又は感放射線性膜）の膜厚は、解像力向上の観点から、一般的には200nm以下であり、100nm以下が好ましい。例えば線幅20nm以下の1：1ラインアンドスペースパターンを解像させるためには、形成されるレジスト膜の膜厚は80nm以下であることが好ましい。膜厚が80nm以下であれば、後述する現像工程を適用した際に、パターン倒れがより起こりにくくなり、より優れた解像性能が得られる。

膜厚の範囲としては、15～60nmがより好ましい。組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性又は製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

[0257] 本発明の組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは上記混合溶剤に溶解し、これを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以下が好ましく、0.05μm以下がより好ましく、0.03μm以下が更に好ましい。このフィルターは、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、又はナイロン製のものが好ましい。フィルター濾過においては、例えば日本国特許出願公開第2002-62667号明細書（特開2002-62667号公報）に開示されるように、循環的な濾過を行ってもよく、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

して脱気処理等を行ってもよい。

[0258] <用途>

本発明の組成物は、活性光線又は放射線の照射により反応して性質が変化する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、本発明の組成物は、IC等の半導体製造工程、液晶若しくはサーマルヘッド等の回路基板の製造、インプリント用モールド構造体の作製、その他のフォトリソグラフィケーション工程、又は平版印刷版、若しくは酸硬化性組成物の製造に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。本発明において形成されるパターンは、エッチング工程、イオンインプランテーション工程、バンプ電極形成工程、再配線形成工程、及びMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 等において使用できる。

[0259] [パターン形成方法]

本発明は上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたパターン形成方法にも関する。以下、本発明のパターン形成方法について説明する。また、パターン形成方法の説明と併せて、本発明のレジスト膜についても説明する。

[0260] 本発明のパターン形成方法は、

(i) 上述した感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によってレジスト膜 (感活性光線性又は感放射線性膜) を支持体上に形成する工程 (レジスト膜形成工程)、

(ii) 上記レジスト膜を露光する (活性光線又は放射線を照射する) 工程 (露光工程)、及び、

(iii) 上記露光されたレジスト膜を、現像液を用いて現像する工程 (現像工程)、

を有する。

[0261] 本発明のパターン形成方法は、上記 (i) ~ (iii) の工程を含んでいれば特に制限されず、更に下記の工程を有していてもよい。

本発明のパターン形成方法は、(ii) 露光工程における露光方法が、液

浸露光であってもよい。

本発明のパターン形成方法は、(i i) 露光工程の前に、(i v) 前加熱 (P B : PreBake) 工程を含むことが好ましい。

本発明のパターン形成方法は、(i i) 露光工程の後、かつ、(i i i) 現像工程の前に、(v) 露光後加熱 (P E B : Post Exposure Bake) 工程を含むことが好ましい。

本発明のパターン形成方法は、(i i) 露光工程を、複数回含んでいてもよい。

本発明のパターン形成方法は、(i v) 前加熱工程を、複数回含んでいてもよい。

本発明のパターン形成方法は、(v) 露光後加熱工程を、複数回含んでいてもよい。

[0262] 本発明のパターン形成方法において、上述した(i)成膜工程、(i i)露光工程、及び(i i i)現像工程は、一般的に知られている方法により行うことができる。

また、必要に応じて、レジスト膜と支持体との間にレジスト下層膜(例えば、S O G (Spin On Glass)、S O C (Spin On Carbon)、及び、反射防止膜)を形成してもよい。レジスト下層膜を構成する材料としては、公知の有機系又は無機系の材料を適宜使用できる。

レジスト膜の上層に、保護膜(トップコート)を形成してもよい。保護膜としては、公知の材料を適宜使用できる。例えば、米国特許出願公開第2007/0178407号明細書、米国特許出願公開第2008/0085466号明細書、米国特許出願公開第2007/0275326号明細書、米国特許出願公開第2016/0299432号明細書、米国特許出願公開第2013/0244438号明細書、国際特許出願公開第2016/157988A号明細書に開示された保護膜形成用組成物を好適に使用できる。

保護膜の膜厚は、10~200nmが好ましく、20~100nmがより好ましく、40~80nmが更に好ましい。

[0263] 支持体は、特に制限されず、IC等の半導体の製造工程、又は液晶若しくはサーマルヘッド等の回路基板の製造工程のほか、その他のフォトファブリケーションのリソグラフィ工程等で一般的に用いられる基板を使用できる。支持体の具体例としては、シリコン、 $\text{SiO}_2$ 、及び $\text{SiN}$ 等の無機基板等が挙げられる。

[0264] 加熱温度は、(iv)前加熱工程及び(v)露光後加熱工程のいずれにおいても、 $80\sim 150^\circ\text{C}$ が好ましく、 $80\sim 140^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $80\sim 130^\circ\text{C}$ が更に好ましい。

加熱時間は、(iv)前加熱工程及び(v)露光後加熱工程のいずれにおいても、 $30\sim 1000$ 秒が好ましく、 $60\sim 800$ 秒がより好ましく、 $60\sim 600$ 秒が更に好ましい。

加熱は、露光装置及び現像装置に備わっている手段で実施でき、ホットプレート等を用いて行ってもよい。

[0265] 露光工程に用いられる光源波長に制限はなく、例えば、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光(EUV)、X線、及び電子線等が挙げられる。これらの中でも遠紫外光が好ましく、その波長は $250\text{nm}$ 以下が好ましく、 $220\text{nm}$ 以下がより好ましく、 $1\sim 200\text{nm}$ が更に好ましい。具体的には、KrFエキシマレーザー( $248\text{nm}$ )、ArFエキシマレーザー( $193\text{nm}$ )、 $\text{F}_2$ エキシマレーザー( $157\text{nm}$ )、X線、EUV( $13\text{nm}$ )、又は電子線等であり、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV又は電子線が好ましい。

[0266] (iii)現像工程において用いられる現像液は、アルカリ現像液であっても、有機溶剤を含む現像液(以下、有機系現像液ともいう)であってもよいが、アルカリ現像液が好ましい。

[0267] アルカリ現像液に含まれるアルカリ成分としては、通常、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドに代表される4級アンモニウム塩が用いられる。

これ以外にも、無機アルカリ、1～3級アミン、アルコールアミン、及び環状アミン等のアルカリ成分を含むアルカリ水溶液も使用可能である。

更に、上記アルカリ現像液は、アルコール類、及び／又は界面活性剤を適当量含んでいてもよい。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。アルカリ現像液のpHは、通常10～15である。

アルカリ現像液を用いて現像を行う時間は、通常10～300秒である。

アルカリ現像液のアルカリ濃度、pH、及び現像時間は、形成するパターンに応じて、適宜調整できる。

[0268] 有機系現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、及び炭化水素系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤を含む現像液であるのが好ましい。

[0269] ケトン系溶剤としては、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、2-ヘプタノン（メチルアミルケトン）、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、及びプロピレンカーボネート等が挙げられる。

[0270] エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、ブタン酸ブチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、酢酸イソアミル、イソ酪酸イソブチル、及びプロピオン酸ブチル等が挙げられる。

[0271] 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

としては、米国特許出願公開2016/0070167A1号明細書の段落<0715>~<0718>に開示された溶剤を使用できる。

[0272] 上記の溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤又は水と混合してもよい。現像液全体としての含水率は、50質量%未満が好ましく、20質量%未満がより好ましく、10質量%未満が更に好ましく、実質的に水分を含まないことが特に好ましい。

有機系現像液に対する有機溶剤の含有量は、現像液の全量に対して、50~100質量%が好ましく、80~100質量%がより好ましく、90~100質量%が更に好ましく、95~100質量%が特に好ましい。

[0273] 有機系現像液は、必要に応じて公知の界面活性剤を適量含んでいてもよい。

[0274] 界面活性剤の含有量は現像液の全量に対して、通常0.001~5質量%であり、0.005~2質量%が好ましく、0.01~0.5質量%がより好ましい。

[0275] 現像方法としては、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、又は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）等が挙げられる。

[0276] アルカリ水溶液を用いて現像を行う工程（アルカリ現像工程）、及び有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程（有機溶剤現像工程）を組み合わせてもよい。これにより、中間的な露光強度の領域のみを溶解させずにパターン形成が行えるので、より微細なパターンを形成できる。

[0277] (iii) 現像工程の後に、リンス液を用いて洗浄する工程（リンス工程）を含むことが好ましい。

[0278] アルカリ現像液を用いた現像工程の後のリンス工程に用いるリンス液は、例えば純水を使用できる。純水は、界面活性剤を適量含んでいてもよい。

この場合、現像工程又はリンス工程の後に、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追加してもよい。更に、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水分を除去するために加熱処理を行ってもよい。

[0279] 有機溶剤を含む現像液を用いた現像工程の後のリンス工程に用いるリンス液は、パターンを溶解しないものであれば特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用できる。リンス液としては、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤を含むリンス液を用いることが好ましい。

炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、及びエーテル系溶剤の具体例としては、有機溶剤を含む現像液において説明したものと同様のものが挙げられる。

この場合のリンス工程に用いるリンス液としては、1価アルコールを含むリンス液がより好ましい。

[0280] 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、分岐鎖状、又は環状の1価アルコールが挙げられる。具体的には、1-ブタノール、2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、シクロペンタノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、及びメチルイソブチルカルピノールが挙げられる。炭素数5以上の1価アルコールとしては、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、及びメチルイソブチルカルピノール等が挙げられる。

[0281] 各成分は、複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合して使用してもよい。

リンス液中の含水率は、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下が更に好ましい。含水率を10質量%以下とすることで、良好な現像特性が得られる。

[0282] リンス液は、界面活性剤を適量含んでいてもよい。

リンス工程においては、有機系現像液を用いる現像を行った基板を、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制限されず、例えば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつつづける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、及び基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）等が挙げられる。中でも、回転塗布法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2,000～4,000rpmの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。また、リンス工程の後に加熱工程（Post Bake）を含むことも好ましい。この加熱工程によりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。リンス工程の後の加熱工程において、加熱温度は通常40～160℃であり、70～95℃が好ましく、加熱時間は通常10秒～3分であり、30～90秒が好ましい。

[0283] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、本発明のパターン形成方法において使用される各種材料（例えば、レジスト溶剤、現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、又はトップコート形成用組成物等）は、金属成分、異性体、及び残存モノマー等の不純物を含まないことが好ましい。上記の各種材料に含まれるこれらの不純物の含有量としては、1質量ppm以下が好ましく、100質量ppt以下がより好ましく、10質量ppt以下が更に好ましく、実質的に含まないこと（測定装置の検出限界以下であること）が特に好ましい。

[0284] 上記各種材料から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、フィルターを用いた濾過が挙げられる。フィルター孔径としては、ポアサイズ10nm以下が好ましく、5nm以下がより好ましく、3nm以下が更に好ましい。フィルターの材質としては、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチ

レン製、又はナイロン製のフィルターが好ましい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものをを用いてもよい。フィルター濾過工程では、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種類のフィルターを使用する場合は、孔径及び／又は材質が異なるフィルターを組み合わせ使用してもよい。また、各種材料を複数回濾過してもよく、複数回濾過する工程が循環濾過工程であってもよい。フィルターとしては、日本国特許出願公開第2016-201426号明細書（特開2016-201426号公報）に開示されるような溶出物が低減されたものが好ましい。

フィルター濾過のほか、吸着材による不純物の除去を行ってもよく、フィルター濾過と吸着材を組み合わせ使用してもよい。吸着材としては、公知の吸着材を使用でき、例えば、シリカゲル若しくはゼオライト等の無機系吸着材、又は活性炭等の有機系吸着材を使用できる。金属吸着材としては、例えば、日本国特許出願公開第2016-206500号明細書（特開2016-206500号公報）に開示されるものが挙げられる。

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

[0285] 上記の各種材料は、不純物の混入を防止するために、米国特許出願公開第2015/0227049号明細書、日本国特許出願公開第2015-123351号明細書（特開2015-123351号公報）等に記載された容器に保存されることが好ましい。

[0286] 本発明のパターン形成方法により形成されるパターンに、パターンの表面荒れを改善する方法を適用してもよい。パターンの表面荒れを改善する方法としては、例えば、米国特許出願公開第2015/0104957号明細書

に開示された、水素を含むガスのプラズマによってパターンを処理する方法が挙げられる。その他にも、日本国特許出願公開第2004-235468号明細書（特開2004-235468号公報）、米国特許出願公開第2010/0020297号明細書、Proc. of SPIE Vol. 8328 83280N-1 “EUV Resist Curing Technique for LWR Reduction and Etch Selectivity Enhancement” に記載されるような公知の方法を適用してもよい。

また、上記の方法によって形成されたパターンは、例えば日本国特許出願公開第1991-270227号明細書（特開平3-270227号公報）及び米国特許出願公開第2013/0209941号明細書に開示されたスペーサープロセスの芯材（Core）として使用できる。

[0287] [電子デバイスの製造方法]

また、本発明は、上記したパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法にも関する。本発明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は、電気電子機器（例えば、家電、OA（Office Automation）関連機器、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。

## 実施例

[0288] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更できる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されない。

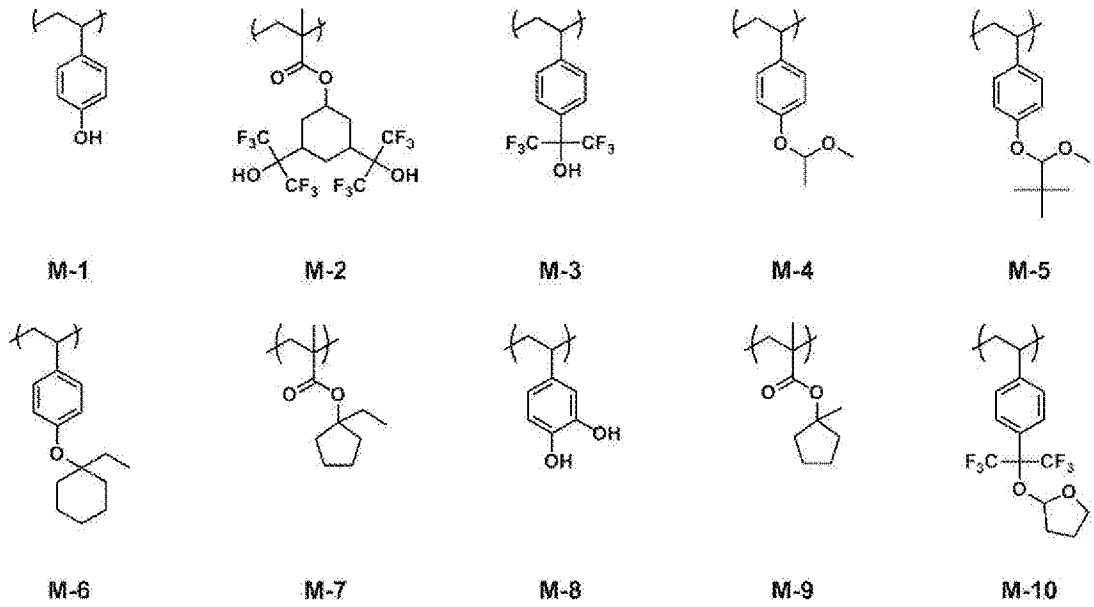
[0289] まず、第5表に示す感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に含まれる各種成分について述べる。

[0290] [樹脂]

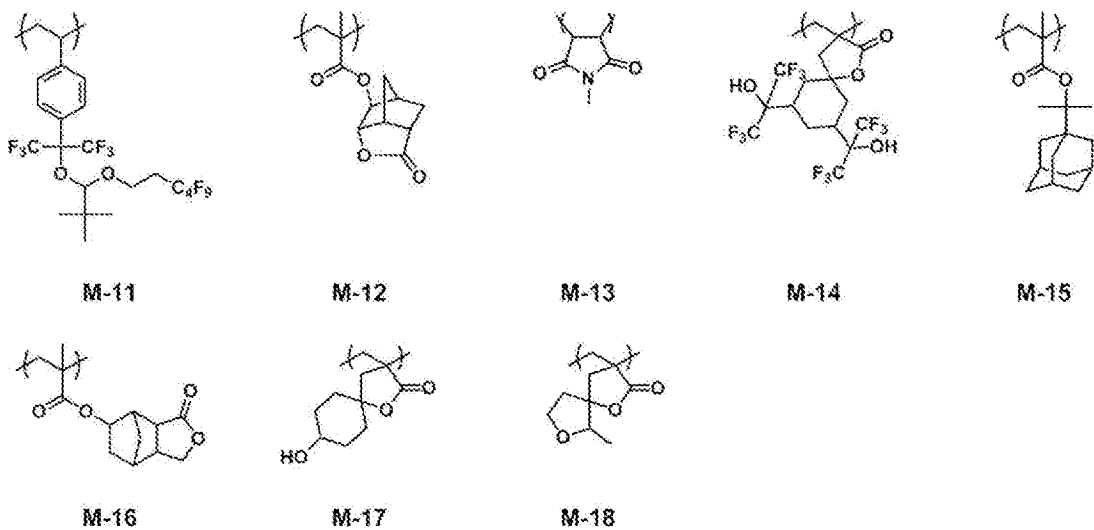
以下に、第5表に示される樹脂P-1～P-24中の各繰り返し単位を示す。また、下記第1表に、各樹脂の組成比（質量%）、重量平均分子量（M

w)、分散度 ( $M_w/M_n$ ) を示す。なお、樹脂 P-1~P-24 の重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び分散度 ( $M_w/M_n$ ) は GPC (キャリア:テトラヒドロフラン (THF)) により測定した (ポリスチレン換算値である)。また、樹脂 P-1~P-24 の組成比は、 $^{13}C$ -NMR (nuclear magnetic resonance) により測定した。

[0291] [化49]



[0292] [化50]



[0293]

[表1]

(第1表)

相違	モノマー-1		モノマー-2		モノマー-3		モノマー-4		モノマー-5		重量平均 分子量	分散度
	種類	組成 (質量%)	種類	組成 (質量%)	種類	組成 (質量%)	種類	組成 (質量%)	種類	組成 (質量%)		
P-1	M-1	50	M-4	50							5000	1.6
P-2	M-2	50	M-4	50							5000	1.6
P-3	M-3	50	M-4	50							5000	1.6
P-4	M-1	50	M-5	50							5000	1.6
P-5	M-1	50	M-6	50							5000	1.6
P-6	M-1	50	M-7	50							5000	1.6
P-7	M-3	10	M-2	20	M-10	50	M-15	20			7000	1.6
P-8	M-3	10	M-8	20	M-10	50	M-17	20			5000	1.5
P-9	M-3	10	M-8	20	M-10	50	M-18	20			5500	1.5
P-10	M-1	20	M-5	30	M-2	40	M-12	10			5000	1.4
P-11	M-3	40	M-8	15	M-9	30	M-13	15			5000	1.5
P-12	M-5	40	M-3	20	M-2	20	M-14	20			12000	1.7
P-13	M-1	50	M-11	50							5000	1.3
P-14	M-2	35	M-9	30	M-12	20	M-14	15			5000	1.4
P-15	M-3	30	M-8	20	M-11	35	M-17	15			5000	1.5
P-16	M-2	40	M-2	10	M-9	30	M-12	20			5000	1.4
P-17	M-5	30	M-3	20	M-8	20	M-14	30			5000	1.6
P-18	M-2	40	M-8	10	M-11	40	M-13	10			12000	1.5
P-19	M-2	50	M-9	35	M-17	15					12000	1.6
P-20	M-3	30	M-14	30	M-15	40					4000	1.3
P-21	M-2	25	M-9	25	M-11	25	M-12	25			5000	1.5
P-22	M-1	10	M-2	20	M-11	20	M-14	30	M-15	20	5500	1.7
P-23	M-1	10	M-5	40	M-13	10	M-14	40			5000	1.6
P-24	M-5	25	M-2	40	M-8	10	M-11	15	M-13	10	8000	1.5

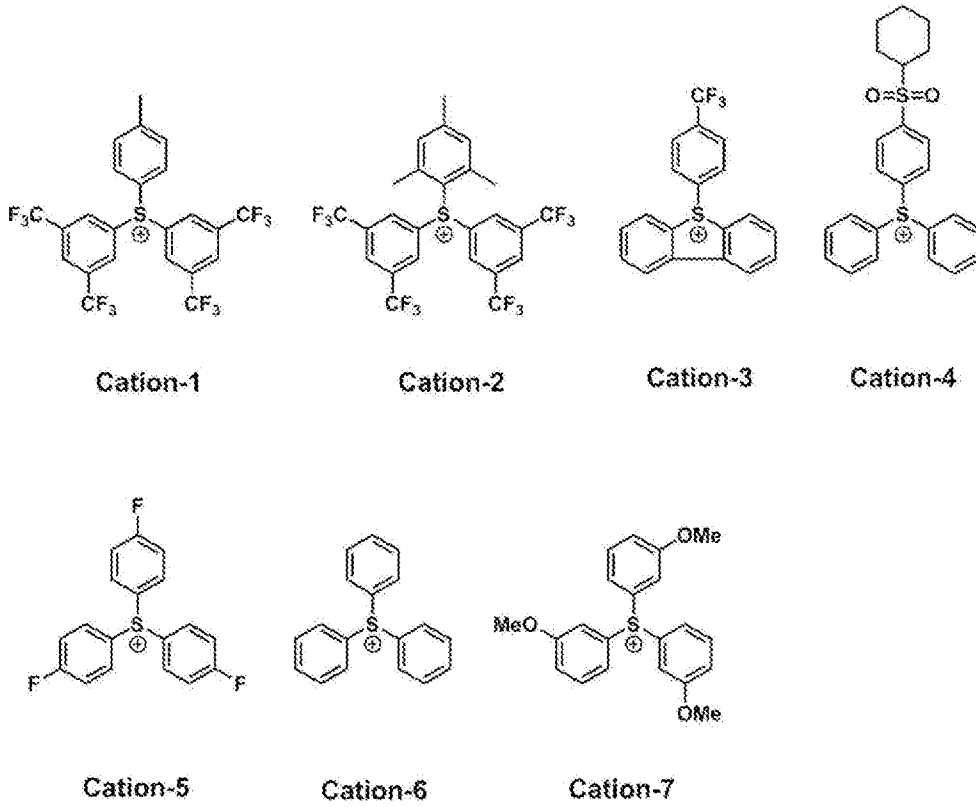
## [0294] [酸発生剤A]

下記第2表に、第5表に示される酸発生剤A (A-1~A-10) の構造を示す。また、第2表に、酸発生剤A (A-1~A-10) のカチオン部のLUMO (eV)、及び酸発生剤A (A-1~A-10) から発生する酸(発生酸)のpKaを示す。

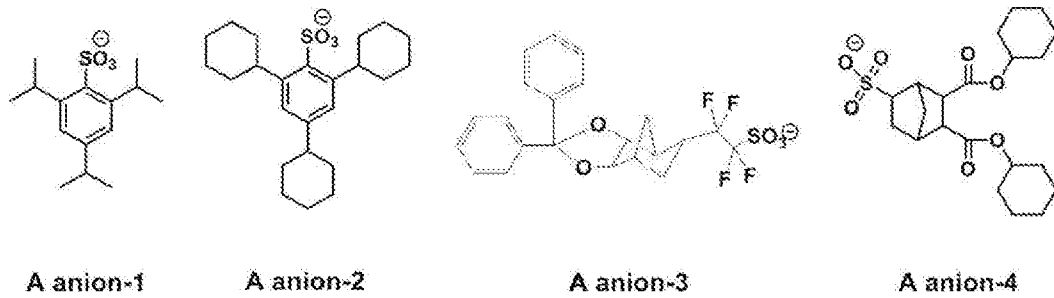
なお、酸発生剤A (A-1~A-10) のカチオン部のLUMO (eV)、及び発生酸のpKaの各値は、後述する測定方法により求めた。

## [0295]

[化51]



[0296] [化52]



[0297]

[表2]

(第2表)

酸発生剤A	構造		カチオン部の LUMO	発生酸の pKa
	カチオン部	アニオン部		
A-1	cation-1	A anion-1	-5.8	-0.2
A-2	cation-2	A anion-1	-5.7	-0.2
A-3	cation-3	A anion-1	-5.8	-0.2
A-4	cation-4	A anion-1	-5.3	-0.2
A-5	cation-5	A anion-1	-5.2	-0.2
A-6	cation-6	A anion-1	-5.0	-0.2
A-7	cation-7	A anion-1	-4.6	-0.2
A-8	cation-2	A anion-2	-5.7	-0.2
A-9	cation-2	A anion-3	-5.7	-2.8
A-10	cation-2	A anion-4	-5.7	1.8

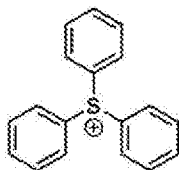
## [0298] [酸発生剤B]

下記第3表に、第5表に示される酸発生剤B (B-1~B-5) の構造を示す。また、第3表に、酸発生剤B (B-1~B-5) から発生する酸(発生酸)のpKaを示す。

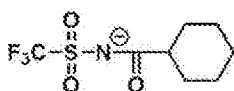
なお、発生酸のpKaは、後述する測定方法により求めた。

## [0299]

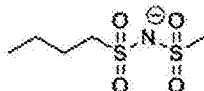
[化53]



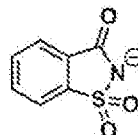
Cation-6



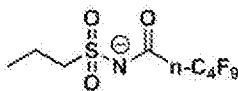
B anion-1



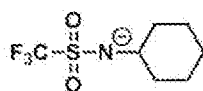
B anion-2



B anion-3



B anion-4



B anion-5

[0300] [表3]

(第3表)

酸発生剤B	構造		発生酸の pKa
	カチオン部	アニオン部	
B-1	cation-6	B anion-1	-1.6
B-2	cation-6	B anion-2	0.2
B-3	cation-6	B anion-3	1.6
B-4	cation-6	B anion-4	4.8
B-5	cation-6	B anion-5	6.9

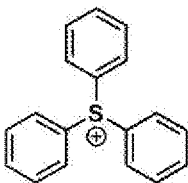
[0301] [酸発生剤C]

下記第4表に、第5表に示される酸発生剤C (C-1~C-6) の構造を示す。また、第4表に、酸発生剤C (C-1~C-6) から発生する酸(発生酸)のpKaを示す。

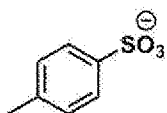
なお、発生酸のpKaは、後述する測定方法により求めた。

[0302]

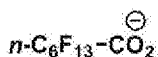
[化54]



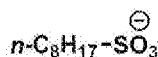
Cation-6



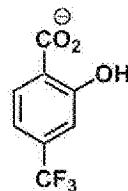
C anion-1



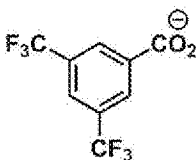
C anion-2



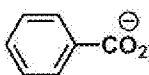
C anion-3



C anion-4



C anion-5



C anion-6

[0303] [表4]

(第4表)

酸発生剤C	構造		発生酸の pKa
	カチオン部	アニオン部	
C-1	cation-6	C anion-1	-0.4
C-2	cation-6	C anion-2	0.3
C-3	cation-6	C anion-3	1.8
C-4	cation-6	C anion-4	2.5
C-5	cation-6	C anion-5	3.3
C-6	cation-6	C anion-6	4.2

[0304] [溶剤]

PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

PGME : プロピレングリコールモノメチルエーテル

[0305] <感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の調製>

下記第5表に示す各成分を第5表に示す溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度1.2質量%の溶液を調製し、これを0.03 $\mu$ mのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過することにより、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、「レジスト組成物」ともいう。）（E-1）～（E-44）を調液した。なお、レジスト組成物において、固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。得られたレジスト組成物を、実施例及び比較例で使用した。

なお、以下の「樹脂」欄、「酸発生剤A」欄、及び「酸発生剤B又は酸発生剤C」欄に記載の各成分の含有量（質量%）は、全固形分に対する各成分の割合を表す。

[0306] [各種測定及び評価]

<酸発生剤Aの最低空軌道（LUMO）の測定>

酸発生剤Aの最低空軌道（LUMO）は、量子化学計算プログラムGaussian 09（米ガウシアン社製）を使用し、下記の条件で測定した。

- ・密度汎関数法
- ・汎関数：B3LYP
- ・基底関数：TZVP

[0307] <酸発生剤A、酸発生剤B、及び酸発生剤Cの発生酸のpKa測定>

酸発生剤A、酸発生剤B、及び酸発生剤Cの発生酸のpKaは、下記ソフトウェアにより求めた。

Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) pKa Database V8.0

[0308] <4℃にて9カ月間保管後の酸発生剤Aの残存率>

（加熱経時試験）

調液直後のレジスト組成物（E-1）～（E-44）について、HPLC（high performance liquid chromatography）を用いて、45℃、60℃、及び75℃での酸発生剤Aの初期含有量を各々測定した。

次に、45℃、60℃、及び75℃にて7日間保管後のレジスト組成物（

E-1) ~ (E-44) について、HPLCを用いて、各温度での酸発生剤Aの残存率（以下、「PAG残存率」ともいう。）を各々測定した。また、45℃、60℃、及び75℃にて14日間保管後のレジスト組成物（E-1) ~ (E-44) についても、同様に、各温度でのPAG残存率を各々測定した。

なお、PAG残存率は、HPLCにより得られたピーク面積値に基づいて、下記式から求められる。

$$\text{PAG残存率 (\%)} = (\text{所定期間保管後のレジスト組成物中における酸発生剤Aの残存量}) / (\text{レジスト組成物中における酸発生剤Aの初期含有量}) \times 100$$

[0309] (アレニウスプロットの作成)

上記加熱経時試験により得られた各PAG残存率を用いてアレニウスプロットを作成し、4℃にて9カ月間保管後の酸発生剤Aの残存率を求め、下記の評価基準により評価した。結果を第5表に示す。

[0310] (評価基準)

「A」：酸発生剤Aの残存率が80%以上である。

「B」：酸発生剤Aの残存率が40%以上、80%未満である。

「C」：酸発生剤Aの残存率が40%未満である。

[0311] [パターン形成及び評価]

(レジストパターンの形成)

《レジスト膜の形成》

シリコンウエハ上にAL412 (Brewer Science社製) を塗布し、200℃で60秒間ベークを行い、膜厚20nmのレジスト下層膜を形成した。その上に調液直後のレジスト組成物（E-1) ~ (E-44) を塗布し、100℃で60秒間ベーク (PB: Prebake) を行い、膜厚30nmのレジスト膜を形成した。

[0312] 《露光工程 (EUV露光) 》

このレジスト膜をEUV露光機 (ASML社製; NXE3350、NAO

． 33、Dipole 90°、アウターシグマ0.87、インナーシグマ0.35)を用い、ピッチが44nm且つ線幅が22nmの反射型マスクを介して露光した。その後、85℃にて60秒間加熱(PEB:Post Exposure Bake)した。次いで、2.38%TMAH(水酸化テトラメチルアンモニウム)水溶液にて30秒間現像し、水にて20秒間リンスした。続いて、2000rpmの回転数で40秒間ウエハを回転させることにより、ピッチが44nm、且つ線幅が22nmのラインアンドスペースのパターンを形成した。

[0313] (1) 感度評価

露光量を変化させながら、ラインアンドスペースパターンのライン幅を測定し、ライン幅が22nmとなる際の露光量(最適露光量)を求め、これを感度( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )とした。値が小さいほど、レジスト組成物が高感度であることを示す。結果を第5表に示す。

[0314] (2) LWR (Line Width Roughness) 評価

上記感度評価における最適露光量にて解像したラインアンドスペースのレジストパターンの観測において、測長走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope(日立ハイテクノロジーズ社製 CG-4100))にてパターン上部から観察する際、パターンの中心からエッジまでの距離を任意のポイントで観測し、その測定ばらつきを $3\sigma$ 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。結果を第5表に示す。

[0315]

[表5]

実施例	組成物番号	レジスト組成物組成				評価結果			
		樹脂	酸発生剤A		酸発生剤B 又は 酸発生剤C	溶剤	PAG残存率 24°C 9カ月	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	LWR (nm)
実施例1	E-1	P-8 (75wt%)	A-9 (20wt%) LUMO=-8.7eV pKa=-2.8		B-1 (5wt%) pKa=-1.8	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	27	2.58
実施例2	E-2	P-8 (75wt%)	A-9 (20wt%) LUMO=-5.7eV pKa=-2.8		B-2 (5wt%) pKa=0.2	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	27	2.58
実施例3	E-3	P-8 (75wt%)	A-9 (20wt%) LUMO=-5.7eV pKa=-2.8		B-3 (5wt%) pKa=1.6	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	27	2.58
実施例4	E-4	P-1 (75wt%)	A-2 (20wt%) LUMO=-6.7eV pKa=-0.2		B-4 (5wt%) pKa=4.8	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	27	2.8
実施例5	E-5	P-8 (75wt%)	A-5 (20wt%) LUMO=-5.7eV pKa=-2.8		C-1 (5wt%) pKa=-0.4	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	27	2.58
実施例6	E-6	P-8 (75wt%)	A-9 (20wt%) LUMO=-5.7eV pKa=-2.8		C-2 (5wt%) pKa=0.2	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	27	2.58
実施例7	E-7	P-8 (75wt%)	A-9 (20wt%) LUMO=-5.7eV pKa=-2.8		C-3 (5wt%) pKa=1.8	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	27	2.58
実施例8	E-8	P-1 (75wt%)	A-2 (20wt%) LUMO=-8.7eV pKa=-0.2		C-4 (5wt%) pKa=2.8	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	24	2.58
実施例9	E-9	P-1 (75wt%)	A-2 (20wt%) LUMO=-6.7eV pKa=-0.2		C-5 (5wt%) pKa=2.8	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	21	2.36
実施例10	E-10	P-1 (75wt%)	A-1 (20wt%) LUMO=-5.8eV pKa=-0.2		B-4 (5wt%) pKa=4.8	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	24	2.8
実施例11	E-11	P-1 (75wt%)	A-3 (20wt%) LUMO=-5.8eV pKa=-0.2		B-4 (5wt%) pKa=4.8	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	30	2.8
実施例12	E-12	P-1 (75wt%)	A-4 (20wt%) LUMO=-5.8eV pKa=-0.2		B-4 (5wt%) pKa=4.8	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	36	3.02
実施例13	E-13	P-1 (75wt%)	A-5 (20wt%) LUMO=-8.2eV pKa=-0.2		B-4 (5wt%) pKa=4.8	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	33	3.02
実施例14	E-14	P-1 (75wt%)	A-8 (20wt%) LUMO=-5.7eV pKa=-0.2		B-4 (5wt%) pKa=4.8	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	27	2.8
実施例15	E-15	P-1 (75wt%)	A-9 (20wt%) LUMO=-5.7eV pKa=-2.8		B-4 (5wt%) pKa=4.8	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	24	2.58
実施例16	E-16	P-1 (75wt%)	A-10 (20wt%) LUMO=-8.7eV pKa=1.8		B-4 (5wt%) pKa=4.8	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	24	2.58
実施例17	E-17	P-2 (75wt%)	A-2 (20wt%) LUMO=-5.7eV pKa=-0.2		B-4 (5wt%) pKa=4.8	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	21	2.58
実施例18	E-18	P-9 (75wt%)	A-2 (20wt%) LUMO=-5.7eV pKa=-0.2		B-4 (5wt%) pKa=4.8	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	24	2.58
実施例19	E-19	P-8 (75wt%)	A-2 (20wt%) LUMO=-5.7eV pKa=-0.2		B-4 (5wt%) pKa=4.8	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	27	2.8
実施例20	E-20	P-5 (75wt%)	A-9 (20wt%) LUMO=-5.7eV pKa=-2.8		B-4 (5wt%) pKa=4.8	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	30	2.58
実施例21	E-21	P-6 (75wt%)	A-9 (20wt%) LUMO=-5.7eV pKa=-2.8		B-4 (5wt%) pKa=4.8	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	27	2.58
比較例1	E-22	P-1 (75wt%)	A-2 (20wt%) LUMO=-8.7eV pKa=-0.2		B-5 (5wt%) pKa=6.8	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	C	27	2.8
比較例2	E-23	P-1 (75wt%)	A-2 (20wt%) LUMO=-5.7eV pKa=-0.2		C-8 (5wt%) pKa=4.2	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	B	37	2.8
比較例3	E-24	P-1 (75wt%)	A-6 (20wt%) LUMO=-6.0eV pKa=-0.2		B-4 (5wt%) pKa=4.8	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	48	3.46
比較例4	E-25	P-1 (75wt%)	A-7 (20wt%) LUMO=-4.8eV pKa=-0.2		B-4 (5wt%) pKa=4.8	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	60	3.68
比較例5	E-26	P-2 (75wt%)	A-7 (20wt%) LUMO=-4.8eV pKa=-0.2		B-4 (5wt%) pKa=4.8	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	54	3.46

[表6]

第5表 実施例	総成物 番号	レジスト組成物組成				評価結果			
		樹脂	酸発生剤A		酸発生剤B 又は 酸発生剤C	溶剤	PAG残存率 @4°C,9か月	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	LWR (nm)
実施例22	E-27 (75wt%)	P-7	A-2 (20wt%)		B-4 (5wt%)	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	26	2.53
			LUMO<-5.7eV	pKa<-0.2					
実施例23	E-28 (75wt%)	P-8	A-2 (20wt%)		B-4 (5wt%)	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	26	2.53
			LUMO<-5.7eV	pKa<-0.2					
実施例24	E-29 (75wt%)	P-9	A-2 (20wt%)		B-4 (5wt%)	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	26	2.53
			LUMO<-5.7eV	pKa<-0.2					
実施例25	E-30 (75wt%)	P-10	A-2 (20wt%)		B-4 (5wt%)	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	25	2.60
			LUMO<-5.7eV	pKa<-0.2					
実施例26	E-31 (75wt%)	P-11	A-2 (20wt%)		B-4 (5wt%)	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	28	2.60
			LUMO<-5.7eV	pKa<-0.2					
実施例27	E-32 (75wt%)	P-12	A-2 (20wt%)		B-4 (5wt%)	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	24	2.53
			LUMO<-5.7eV	pKa<-0.2					
実施例28	E-33 (75wt%)	P-13	A-2 (20wt%)		B-4 (5wt%)	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	24	2.57
			LUMO<-5.7eV	pKa<-0.2					
実施例29	E-34 (75wt%)	P-14	A-2 (20wt%)		B-4 (5wt%)	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	24	2.57
			LUMO<-5.7eV	pKa<-0.2					
実施例30	E-35 (75wt%)	P-15	A-2 (20wt%)		B-4 (5wt%)	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	24	2.51
			LUMO<-5.7eV	pKa<-0.2					
実施例31	E-36 (75wt%)	P-16	A-2 (20wt%)		B-4 (5wt%)	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	25	2.60
			LUMO<-5.7eV	pKa<-0.2					
実施例32	E-37 (75wt%)	P-17	A-2 (20wt%)		B-4 (5wt%)	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	25	2.57
			LUMO<-5.7eV	pKa<-0.2					
実施例33	E-38 (75wt%)	P-18	A-2 (20wt%)		B-4 (5wt%)	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	21	2.46
			LUMO<-5.7eV	pKa<-0.2					
実施例34	E-39 (75wt%)	P-19	A-2 (20wt%)		B-4 (5wt%)	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	24	2.57
			LUMO<-5.7eV	pKa<-0.2					
実施例35	E-40 (75wt%)	P-20	A-2 (20wt%)		B-4 (5wt%)	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	25	2.53
			LUMO<-5.7eV	pKa<-0.2					
実施例36	E-41 (75wt%)	P-21	A-2 (20wt%)		B-4 (5wt%)	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	24	2.57
			LUMO<-5.7eV	pKa<-0.2					
実施例37	E-42 (75wt%)	P-22	A-2 (20wt%)		B-4 (5wt%)	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	22	2.48
			LUMO<-5.7eV	pKa<-0.2					
実施例38	E-43 (75wt%)	P-23	A-2 (20wt%)		B-4 (5wt%)	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	25	2.60
			LUMO<-5.7eV	pKa<-0.2					
実施例39	E-44 (75wt%)	P-24	A-2 (20wt%)		B-4 (5wt%)	PGMEA/PGME (質量比:80/20)	A	24	2.55
			LUMO<-5.7eV	pKa<-0.2					

[0317] 第5表から、実施例の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、保存安定性に優れ、高感度であり、且つ、形成されるパターンがLWRに優れることが明らかである。

また、実施例4、実施例8、及び実施例9の結果から、クエンチャーとして、pKaが2.0~3.5のカルボキシ基含有化合物を発生酸とする酸発生剤（酸発生剤C：実施例8、9が該当）を使用した場合、LWRがより優れることが明らかである。また、実施例4、実施例8、及び実施例9の結果

から、クエンチャーとして、一般式 (ZV-1) で表される化合物を発生酸とする酸発生剤 (酸発生剤C : 実施例8、9が該当) を使用した場合、LWRがより優れることが明らかである。

また、実施例4、実施例10~16の結果から、酸発生剤Aとして、一般式 (Z11) で表されるカチオンを含む酸発生剤を使用した場合 (実施例4、実施例10、実施例14~16が該当)、感度がより優れる、又は、LWRがより優れることが明らかである。

また、実施例4、実施例17~19及び実施例22~39の結果から、樹脂がハロゲン原子を含む繰り返し単位を含む場合、感度がより優れ、且つ、LWRがより優れることが明らかである。

## 請求の範囲

[請求項1] 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する酸発生剤と、酸の作用により極性が増大する樹脂と、溶剤と、を含み、

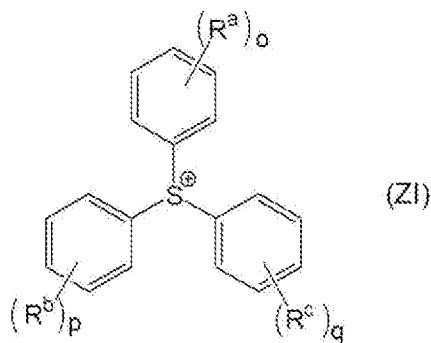
前記酸発生剤が、

最低空軌道準位が $-7.0\text{ eV}$ 以上 $-5.0\text{ eV}$ 未満のカチオンを含む酸発生剤Aと、

$\text{pK a}$ が $-3.0\sim 5.0$ のイミド化合物を発生酸とする酸発生剤B、及び $\text{pK a}$ が $-3.0\sim 3.5$ のカルボン酸基又はスルホン酸基含有化合物を発生酸とする酸発生剤Cからなる群より選ばれる1種以上と、を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項2] 前記酸発生剤Aが、下記一般式(ZI)で表されるカチオンを含む、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化1]



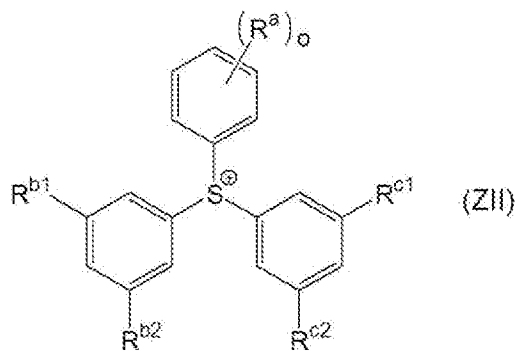
一般式(ZI)中、 $R^a$ 、 $R^b$ 、及び $R^c$ は、各々独立に、置換基を表す。 $o$ 及び $p$ は、各々独立に $0\sim 5$ の整数を表す。 $q$ は、 $1\sim 5$ の整数を表す。 $o$ が2以上の場合には、複数の $R^a$ は互いに同一でも異なってもよく、また、少なくとも2つの $R^a$ は互いに結合して環を形成してもよい。 $p$ が2以上の場合には、複数の $R^b$ は互いに同一でも異なってもよく、また、少なくとも2つの $R^b$ は互いに結合して環を形成してもよい。 $q$ が2以上の場合には、複数の $R^c$ は互いに同一でも異なってもよく、また、少なくとも2つの $R^c$ は互い

に結合して環を形成してもよい。また、 $R^a$ と $R^b$ 、 $R^b$ と $R^c$ 、及び $R^a$ と $R^c$ は、各々互いに結合して環を形成していてもよい。

[請求項3] 前記 $R^c$ のうち少なくとも1つが、フッ素原子を含む置換基である、請求項2に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項4] 前記一般式(Z1)で表されるカチオンが、下記一般式(Z11)で表されるカチオンである、請求項2又は3に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化2]



一般式(Z11)中、 $R^a$ は、置換基を表す。 $R^{b1}$ 、 $R^{b2}$ 、 $R^{c1}$ 及び $R^{c2}$ は、各々独立に、フッ素原子を含む置換基を表す。 $o$ は1～3の整数を表す。

[請求項5] 前記酸発生剤Bの発生酸及び前記酸発生剤Cの発生酸の $pK_a$ が、前記酸発生剤Aから発生する発生酸の $pK_a$ よりも大きい、請求項1～4のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項6] 前記酸発生剤B及び前記酸発生剤Cが、オニウム塩である、請求項1～5のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項7] 前記樹脂が、ハロゲン原子を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項8] 前記ハロゲン原子が、フッ素原子又はヨウ素原子である、請求項7

に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成されたレジスト膜。

[請求項10] 請求項1～8のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いてレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、  
前記レジスト膜を露光する露光工程と、  
露光された前記レジスト膜を、現像液を用いて現像する現像工程と、  
を含むパターン形成方法。

[請求項11] 請求項10に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/033120

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. G03F7/004 (2006.01) i, G03F7/039 (2006.01) i, G03F7/20 (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)

Int.Cl. G03F7/004, G03F7/039

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CAplus/REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2014-235248 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 15 December 2014, claims, paragraphs [0329]-[0370], examples 3-4, comparative example 3 & US 2014/0356787 A1 claims, paragraphs [0725]-[0834], examples 3-4, comparative example 3 & KR 10-2014-0141512 A & TW 201509890 A	1-3, 5-11 4
X A	JP 2017-015777 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 19 January 2017, claims, paragraphs [0002]-[0006], [0378]-[0401], examples 1-11, comparative examples 2-4 & US 2016/0376233 A1 claims, paragraphs [0005]-[0014], [0791]-[0825], examples 1-11, comparative examples 2-4 & KR 10-2017-0001616 A & TW 201716379 A	1-6, 9-11 7-8

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  
12 November 2018 (12.11.2018)

Date of mailing of the international search report  
20 November 2018 (20.11.2018)

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

Authorized officer  
  
Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/033120

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2015-197482 A (FUJIFILM CORP.) 09 November 2015, claims, paragraphs [0330]-[0347], examples 5-6 & US 2017/0003591 A1 claims, paragraphs [0395]-[0443], examples 5-6 & TW 201537293 A & CN 106133601 A & KR 10-2016-0126019 A	1-3, 5-6, 9-11 4, 7-8
X A	JP 2017-003917 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 05 January 2017, claims, paragraphs [0002]-[0005], [0255]-[0278], example 19 & US 2016/0363860 A1 claims, paragraphs [0004]-[0017], [0736]-[0834], example 19 & KR 10-2016-0147662 A & TW 201716857 A	1-3, 5-6, 9-11 4, 7-8

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野                  調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  Int.Cl. G03F7/004, G03F7/039</p>												
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2018年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2018年	日本国実用新案登録公報	1996-2018年	日本国登録実用新案公報	1994-2018年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2018年											
日本国実用新案登録公報	1996-2018年											
日本国登録実用新案公報	1994-2018年											
<p>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）                  CPlus/REGISTRY (STN)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2014-235248 A（東京応化工業株式会社）2014.12.15, [特許請求の範囲], [0329] - [0370], 実施例3-4, 比較例3 &amp; US 2014/0356787 A1 Claims, [0725]-[0834], Examples3-4, Comparative Example3 &amp; KR 10-2014-0141512 A &amp; TW 201509890 A</td> <td>1-3, 5-11 4</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2017-015777 A（東京応化工業株式会社）2017.01.19, [特許請求の範囲], [0002] - [0006], [0378] - [0401], 実施例1-11, 比較例2-4 &amp; US 2016/0376233 A1</td> <td>1-6, 9-11 7-8</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X A	JP 2014-235248 A（東京応化工業株式会社）2014.12.15, [特許請求の範囲], [0329] - [0370], 実施例3-4, 比較例3 & US 2014/0356787 A1 Claims, [0725]-[0834], Examples3-4, Comparative Example3 & KR 10-2014-0141512 A & TW 201509890 A	1-3, 5-11 4	X A	JP 2017-015777 A（東京応化工業株式会社）2017.01.19, [特許請求の範囲], [0002] - [0006], [0378] - [0401], 実施例1-11, 比較例2-4 & US 2016/0376233 A1	1-6, 9-11 7-8
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号										
X A	JP 2014-235248 A（東京応化工業株式会社）2014.12.15, [特許請求の範囲], [0329] - [0370], 実施例3-4, 比較例3 & US 2014/0356787 A1 Claims, [0725]-[0834], Examples3-4, Comparative Example3 & KR 10-2014-0141512 A & TW 201509890 A	1-3, 5-11 4										
X A	JP 2017-015777 A（東京応化工業株式会社）2017.01.19, [特許請求の範囲], [0002] - [0006], [0378] - [0401], 実施例1-11, 比較例2-4 & US 2016/0376233 A1	1-6, 9-11 7-8										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 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</p>		<p>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                  「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日                  12.11.2018</p>		<p>国際調査報告の発送日                  20.11.2018</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先                  日本国特許庁（ISA/J P）                  郵便番号100-8915                  東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官（権限のある職員）                  塚田 剛士                  電話番号 03-3581-1101 内線 3231</p>										

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	Claims, [0005]-[0014], [0791]-[0825], Examples1-11, Comparative Examples2-4 & KR 10-2017-0001616 A & TW 201716379 A	
X A	JP 2015-197482 A (富士フイルム株式会社) 2015. 11. 09, [特許請求の範囲], [0330] - [0347], 実施例5-6 & US 2017/0003591 A1 Claims, [0395]-[0443], Examples5-6 & TW 201537293 A & CN 106133601 A & KR 10-2016-0126019 A	1-3, 5-6, 9-11 4, 7-8
X A	JP 2017-003917 A (東京応化工業株式会社) 2017. 01. 05, [特許請求の範囲], [0002] - [0005], [0255] - [0278], 実施例19 & US 2016/0363860 A1 Claims, [0004]-[0017], [0736]-[0834], Example19 & KR 10-2016-0147662 A & TW 201716857 A	1-3, 5-6, 9-11 4, 7-8