

(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
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/045876 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/073959
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 10 日(10.09.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-200599 2013 年 9 月 26 日(26.09.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山口 修平(YAMAGUCHI Shuhei); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 高松 猛, 外(TAKAMATSU Takeshi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 9 階 航栄特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ACTIVE LIGHT SENSITIVE OR RADIATION SENSITIVE COMPOSITION, AND RESIST FILM, PATTERN FORMING METHOD, RESIST-COATED MASK BLANK, METHOD FOR PRODUCING PHOTOMASK, PHOTOMASK, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE, AND ELECTRONIC DEVICE, EACH OF WHICH USES SAID ACTIVE LIGHT SENSITIVE OR RADIATION SENSITIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 感活性光線性又は感放射線性組成物、並びに、これを用いた、レジスト膜、パターン形成方法、レジスト塗布マスクブランク、フォトマスクの製造方法、フォトマスク、電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイス

(57) Abstract: The present invention provides: an active light sensitive or radiation sensitive composition which contains (A) a compound that generates an acid by irradiation of active light or radiation, (P) a compound, the solubility of which in alkaline developer liquids is increased by the action of an acid and (N) at least one compound selected from the group consisting of compounds [N-A], [N-B] and [N-C], and which enables the formation of an ultrafine pattern (for example, one having a line width of 50 nm or less) that satisfies high resolution, excellent pattern shape and low line width roughness (LWR) at the same time at high levels; and a resist film, a pattern forming method, a resist-coated mask blank, a method for producing a photomask, a photomask, a method for manufacturing an electronic device, and an electronic device, each of which uses this active light sensitive or radiation sensitive composition. [N-A] Resins, the solubility of which in alkaline developer liquids is decreased by the action of an acid, active light, radiation or an activated species [N-B] Compounds which generates an acid by irradiation of active light or radiation, and the solubility of which in alkaline developer liquids is decreased by the action of an acid, active light, radiation or an activated species [N-C] Low-molecular-weight compounds, the solubility of which in alkaline developer liquids is decreased by the action of an acid, active light, radiation or an activated species

(57) 要約: 本発明は、(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(P) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物、及び、(N) 下記〔N-A〕、〔N-B〕及び〔N-C〕からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物を含有する感活性光線性又は感放射線性組成物により、極微細 (例えば、線幅 50 nm 以下) なパターンの形成において、高い解像力、優れたパターン形状及び低いラインウィズスラフネス (LWR) を同時に高次元で満足できる感活性光線性又は感放射線性組成物、並びに、これを用いた、レジスト膜、パターン形成方法、レジスト塗布マスクブランク、フォトマスクの製造方法、フォトマスク、電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスを提供する。〔N-A〕 酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する樹脂 〔N-B〕 活性光線又は放射線の照射により酸を発生し、かつ酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する化合物 〔N-C〕 酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する低分子化合物

WO 2015/045876 A1

明 細 書

発明の名称：

感活性光線性又は感放射線性組成物、並びに、これを用いた、レジスト膜、パターン形成方法、レジスト塗布マスクブランクス、フォトマスクの製造方法、フォトマスク、電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイス技術分野

[0001] 本発明は、感活性光線性又は感放射線性組成物、並びに、これを用いた、これを用いたレジスト膜、パターン形成方法、レジスト塗布マスクブランクス、フォトマスクの製造方法、フォトマスク、電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスに関する。特に本発明は、超ＬＳＩ及び高容量マイクロチップの製造プロセス、ナノインプリント用モールド作成プロセス及び高密度情報記録媒体の製造プロセス等に適用可能な超マイクロリソグラフィプロセス、及び、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられる感活性光線性又は感放射線性組成物、並びに、これを用いた、レジスト膜、パターン形成方法、レジスト塗布マスクブランクス、フォトマスクの製造方法、フォトマスク、電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスに関する。更に詳しくは、本発明は、電子線又はＥＵＶ光を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いることができる感活性光線性又は感放射線性組成物、並びに、これを用いた、レジスト膜、パターン形成方法、レジスト塗布マスクブランクス、フォトマスクの製造方法、フォトマスク、電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスに関する。

背景技術

[0002] 従来、ＩＣやＬＳＩなどの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィー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、サブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長も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、電子線やEUV光を用いたリソグラフィーも開発が進んでいる。

[0003] これら電子線やEUV光リソグラフィーは、次世代若しくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像性のレジスト組成物が望まれている。

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

[0004] 高感度と、高解像性、良好なパターン形状はトレードオフの関係にあり、これを如何にして同時に満足させるかが非常に重要である。

かかる電子線あるいはEUV光を用いたリソグラフィープロセスに適した感活性光線性又は感放射線性組成物としては、高感度化の観点から主に酸触媒反応を利用した化学増幅型ポジ型レジスト組成物が検討されている。

[0005] 一方、半導体素子等の製造にあたってはライン、トレンチ、ホール、など種々の形状を有するパターン形成の要請がある。種々の形状を有するパターン形成の要請に応えるためにはポジ型だけではなく、ネガ型の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の開発も行われている（例えば、特許文献1、2参照）。

[0006] また、レジスト組成物による微細加工は、直接に集積回路の製造に用いられるだけでなく、近年ではいわゆるインプリント用モールド構造体の作製等にも適用されている（例えば、特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開2002-148806号公報

特許文献2：日本国特開2008-268935号公報

特許文献3：日本国特開2002-6500号公報

特許文献4：日本国特許3723671号

特許文献5：日本国特開平7－261392号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] そのため、これらの用途に十分に対応すべく、電子線又はEUV光リソグラフィにおいて、極微細（例えば、線幅50nm以下）のパターンを、各種性能（特に、解像性、パターン形状及びラフネス性能）を同時に満足した状態で形成できることが重要な課題となってきた。

しかしながら、レジストとしての総合性能の観点から、使用される樹脂、光酸発生剤、塩基性化合物、添加剤、溶剤等の適切な組み合わせを見出すことは極めて困難であり、特に、極微細（例えば、線幅50nm以下）のパターンを高性能で形成するという昨今の要請を鑑みると、未だ十分とはいえないのが実情である。

なお、例えば、特許文献4は、ヒドロキシ基の10%～30%が保護されたポリヒドロキシスチレン又はこれとポリヒドロキシスチレンの混合物と、架橋剤とを含有するネガ型フォトリソレジスト組成物を開示し、特許文献5は、基材樹脂の側鎖に酸によって切断される疎水性の原子団を有する化学増幅レジスト基材樹脂と、架橋剤とを含有する化学増幅レジストを開示しているが、いずれの文献においても、極微細（例えば、線幅50nm以下）のパターンの形成、及び、その性能向上については全く意図されていない。

本発明の目的は、極微細（例えば、線幅50nm以下）なパターンの形成において、高い解像力、優れたパターン形状及び低いラインウィズスラフネス（LWR）を同時に高次元で満足できる感活性光線性又は感放射線性組成物を提供することにある。

本発明の別の目的は、上記感活性光線性又は感放射線性組成物を用いたレジスト膜、パターン形成方法、レジスト塗布マスクブランクス、フォトマスクの製造方法、フォトマスク、電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

[0010] [1]

(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、

(P) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物、及び

(N) 下記〔N-A〕、〔N-B〕及び〔N-C〕からなる群より選択される少なくとも1種の化合物

〔N-A〕 酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する樹脂

〔N-B〕 活性光線又は放射線の照射により酸を発生し、かつ酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する化合物

〔N-C〕 酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する低分子化合物を含有する感活性光線性又は感放射線性組成物。

[2]

前記感活性光線性又は感放射線性組成物が、アルカリ現像型電子線露光用又はEUV露光用感活性光線性又は感放射線性組成物である、上記〔1〕に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

[3]

前記化合物(N)の含有量が前記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して10質量%以上であり、ネガ型の感活性光線性又は感放射線性組成物である、上記〔1〕又は〔2〕に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

[4]

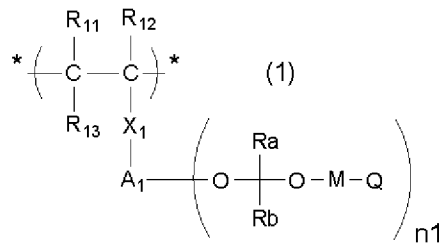
前記化合物(P)が、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂である、上記〔3〕に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物

。

〔5〕

前記化合物（P）が、下記一般式（1）で表される繰り返し単位を有する樹脂である、上記〔4〕に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

〔化1〕



上記一般式（1）中、

X_1 は、単結合又は2価の連結基を表す。

A_1 は、ケト基又は $(n_1 + 1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

R_{13} は、 A_1 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{13} はアルキレン基を表す。

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、又はヘテロ環基を表し、 R_b 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、又はヘテロ環基を表す。

M は、単結合又は2価の連結基を表す。 Q は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表す。 R_a 及び R_b が結合して環を形成してもよい。 R_a 、 M 及び Q の少なくとも2つが結合して環を形成していてもよい。

A_1 がケト基のとき、 n_1 は1を表し、 A_1 が $(n + 1)$ 価の芳香族基のとき、 n_1 は、1～4の整数を表す。 n_1 が2以上のとき、複数の R_a 、複数の R_b 、複数の M 、及び複数の Q は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

〔6〕

前記化合物（N）として、分子量が500以上の化合物を含有する、上記〔3〕～〔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組成物。

〔7〕

前記化合物（N）として、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する化合物（N-1）を含有する、上記〔3〕～〔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組成物。

〔8〕

前記化合物（A）が、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する部位を有する繰り返し単位を含有する樹脂である、上記〔3〕～〔7〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

〔9〕

（C）活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する、塩基性化合物又はアンモニウム塩化合物を更に含有する、上記〔3〕～〔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組成物。

〔10〕

前記化合物（C）が、カチオン上に窒素原子を有するスルホニウム塩である、上記〔9〕に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

〔11〕

前記化合物（N）の含有量が前記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して1質量%以上であり、ポジ型の感活性光線性又は感放射線性組成物である、上記〔1〕又は〔2〕に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

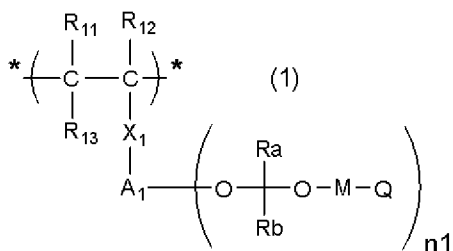
〔12〕

前記化合物（P）が、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂である、上記〔11〕に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

〔13〕

前記化合物（P）が、下記一般式（1）で表される繰り返し単位を有する樹脂である、上記〔12〕に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

[化2]



上記一般式（1）中、

X_1 は、単結合又は2価の連結基を表す。

A_1 は、ケト基又は $(n1 + 1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

R_{13} は、 A_1 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{13} はアルキレン基を表す。

Ra 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、又はヘテロ環基を表し、 Rb 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、又はヘテロ環基を表す。

M は、単結合又は2価の連結基を表す。 Q は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表す。 Ra 及び Rb が結合して環を形成してもよい。 Ra 、 M 及び Q の少なくとも2つが結合して環を形成していてもよい。

A_1 がケト基のとき、 $n1$ は1を表し、 A_1 が $(n + 1)$ 価の芳香族基のとき、 $n1$ は、1～4の整数を表す。 $n1$ が2以上のとき、複数の Ra 、複数の Rb 、複数の M 、及び複数の Q は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

[14]

前記化合物（N）として、分子量が500以上の化合物を含有する、上記〔11〕～〔13〕のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性組

成物。

〔 1 5 〕

前記化合物（N）として、前記酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する化合物（N－1）を含有する、上記〔 1 1 〕～〔 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組成物。

〔 1 6 〕

前記化合物（A）が、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する部位を有する繰り返し単位を含有する樹脂である、上記〔 1 1 〕～〔 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組成物。

〔 1 7 〕

（C）活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する塩基性化合物又はアンモニウム塩化合物を更に含有する、上記〔 1 1 〕～〔 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組成物。

〔 1 8 〕

前記化合物（C）が、カチオン上に窒素原子を有するスルホニウム塩である、上記〔 1 7 〕に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

〔 1 9 〕

上記〔 1 〕～〔 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組成物を用いて形成されるレジスト膜。

〔 2 0 〕

（ア）上記〔 1 〕～〔 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組成物によって膜を形成する工程、

（イ）膜を露光する工程、及び

（ウ）露光された膜を、アルカリ現像液を用いて現像する工程を含むパターン形成方法。

〔 2 1 〕

上記〔 1 〕～〔 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組成物を塗布したレジスト塗布マスクブランク。

〔 2 2 〕

上記〔 2 1 〕に記載のレジスト塗布マスクブランクスを電子線又はEUV光によって露光する工程、及び、露光されたマスクブランクスをアルカリ現像液によって現像する工程を含むフォトマスクの製造方法。

〔 2 3 〕

上記〔 2 2 〕に記載のフォトマスク製造方法によって得られるフォトマスク。

〔 2 4 〕

上記〔 2 0 〕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。

〔 2 5 〕

上記〔 2 4 〕に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、極微細（例えば、線幅50nm以下）なパターンの形成において、高い解像力、優れたパターン形状、及び、低いラインウィズスラフネス（LWR）を同時に高次元で満足できる感活性光線性又は感放射線性組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、上記感活性光線性又は感放射線性組成物を用いたレジスト膜、パターン形成方法、レジスト塗布マスクブランクス、フォトマスクの製造方法、フォトマスク、電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

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

本発明において「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、電子線、イオンビーム等の粒子線等を意味する。また、本発明において「光」とは、活性光線又は放射線を意味する。

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

[0013] 本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、

(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、

(P) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物、及び

(N) 下記〔N-A〕、〔N-B〕及び〔N-C〕からなる群より選択される少なくとも1種の化合物（以下、纏めて、「化合物（N）」ともいう）

〔N-A〕 酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する樹脂

〔N-B〕 活性光線又は放射線の照射により酸を発生し、かつ酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する化合物

〔N-C〕 酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する低分子化合物
を含有する感活性光線性又は感放射線性組成物である。

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、好ましくはアルカリ現像型電子線露光用又はEUV露光用感活性光線性又は感放射線性組成物である。つまり、本発明の組成物は、該組成物を用いて形成された膜を、電子線又はEUV光によって露光し、アルカリ現像液で現像するパターン形成方法に使用されることが好ましい。

[0014] 本発明により、極微細（例えば、線幅50nm以下）なパターンの形成に

において、高い解像力、優れたパターン形状、及び、低いラインウィズスラフネス（LWR）を同時に高次元で満足できる感活性光線性又は感放射線性組成物を提供できる理由は定かではないが、以下のように推定される。

[0015] 本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、上記したように、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物と、酸、活性光線若しくは放射線、又は活性種の作用によりアルカリ水溶液に対する溶解性が減少する化合物とを含有する。すなわち、本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、目的の画像とは真逆、すなわちネガ画像を目的とする場合はポジ画像を、ポジ画像を目的とする場合はネガ画像を構成する化合物を含有している。このような逆の形式の画像を形成する作用が、特に、電子線露光における前方散乱及び後方散乱、並びに、EUV露光におけるフレア光及びアウトオブバンド光（波長100～400nmの紫外光領域に発生する漏れ光）等による未露光部での望まない画像形成を打ち消すため、上記の効果が得られると考えられる。

[0016] 本発明に係る感活性光線性又は感放射線性組成物は、代表的にはポジ型又はネガ型の組成物である。また本発明に係る感活性光線性又は感放射線性組成物は、典型的には化学増幅型のレジスト組成物である。以下、この組成物の構成を説明する。

[0017] [1] (P) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物（P）を含有している。

本発明の、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物としては、特に限定されないが、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂〔P-A〕、活性光線又は放射線の照射により酸を発生し、かつ酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物〔P-B〕、及び、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する低分子化合物〔P-C〕等が挙げられる。

[0018] [P-A] 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂

酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂 [P-A] としては、特に限定されないが、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有する樹脂であることが好ましい。

[0019] 酸分解性基は、アルカリ可溶性基を酸の作用により分解し脱離する基で保護された構造を有することが好ましい。

アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基等が挙げられる。

[0020] 好ましいアルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボキシル基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、スルホン酸基が挙げられる。

[0021] 酸分解性基として好ましい基は、これらのアルカリ可溶性基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

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

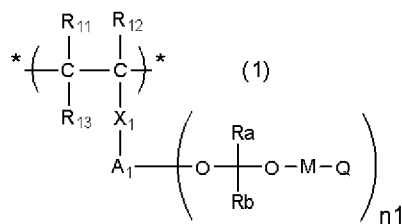
式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{36} と R_{37} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

[0022] R_{01} 及び R_{02} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。

[0023] 酸分解性基としては好ましくは、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、第3級のアルキルエステル基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基である。

[0024] 樹脂〔P-A〕が酸分解性基を有する樹脂である場合、樹脂〔P-A〕は、酸分解性基を有する繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましく、下記一般式（1）又は（V）で表される繰り返し単位を有する樹脂であることがより好ましく、下記一般式（1）で表される繰り返し単位を有する樹脂であることが更に好ましい。

[0025] [化3]



[0026] 上記一般式（1）中、

X_1 は、単結合又は2価の連結基を表す。

A_1 は、ケト基、又は $(n_1 + 1)$ 価の芳香環基を表す。

R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

R_{13} は、 A_1 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{13} はアルキレン基を表す。

Ra 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、又はヘテロ環基を表し、 Ra は炭素数2以上の基であることが好ましい、 Rb 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、又はヘテロ環基を表す。

M は、単結合又は2価の連結基を表す。 Q は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表す。 Ra 及び Rb が結合して環を形成してもよい。 Ra 、 M 及び Q の少なくとも2つが結合して環を形成していてもよい。

A_1 がケト基のとき、 n_1 は1を表し、 A_1 が $(n+1)$ 価の芳香族基のとき、 n_1 は、1～4の整数を表す。 n_1 が2以上のとき、複数の R_a 、複数の R_b 、複数の M 、及び複数の Q は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

[0027] 一般式(1)における $R_{11} \sim R_{13}$ のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数20以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数8以下のアルキル基が挙げられる。

アルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 $R_{11} \sim R_{13}$ におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

シクロアルキル基としては、単環型でも多環型でもよく、好ましくは置換基を有していても良いシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～10個の単環型のシクロアルキル基が挙げられる。

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

[0028] 上記各基における好ましい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

[0029] また R_{13} がアルキレン基であり A_1 と環を形成する場合、アルキレン基としては、好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数1～8のアルキレン基が挙げられる。炭素数1～4のアルキレン基がより好ましく、炭素数1～2のアルキレン基が特に好ましい。 R_{13} と A_1 とが結合して形成する環は、5又は6員環であることが特に好ましい。

[0030] 式(1)における R_{11} 及び R_{12} としては、水素原子、アルキル基、ハロゲ

ン原子がより好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基 ($-\text{CF}_3$)、ヒドロキシメチル基 ($-\text{CH}_2-\text{OH}$)、クロロメチル基 ($-\text{CH}_2-\text{Cl}$)、フッ素原子 ($-\text{F}$) が特に好ましい。 R_{13} としては、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルキレン基 (L_5 と環を形成) がより好ましく、水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基 ($-\text{CF}_3$)、ヒドロキシメチル基 ($-\text{CH}_2-\text{OH}$)、クロロメチル基 ($-\text{CH}_2-\text{Cl}$)、フッ素原子 ($-\text{F}$)、メチレン基 (A_1 と環を形成)、エチレン基 (A_1 と環を形成) が特に好ましい。

[0031] X_1 で表される 2 価の連結基としては、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}_{14}-$ (R_{14} は、水素原子、アルキル基を表す)、アルキレン基、これらの 2 つ以上を組み合わせて形成される基等が挙げられる。ここで、 R_{14} のアルキル基としては、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{13}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

X_1 としては、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ が好ましく、単結合、 $-\text{COO}-$ がより好ましく、単結合であることが更に好ましい。

A_1 は、ケト基、又は $(n+1)$ 価の芳香環基を表し、 $(n+1)$ 価の芳香環基であることが好ましい。

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

[0032] n が 2 以上の整数である場合における $(n+1)$ 価の芳香環基の具体例としては、2 価の芳香環基の上記した具体例から、 $(n-1)$ 個の任意の水素原子を除してなる基を好適に挙げるができる。

$(n+1)$ 価の芳香環基は、更に置換基を有していても良い。

上述した $(n+1)$ 価の芳香環基が有し得る置換基としては、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{13}$ により表わされる各基が有し得る置換基と同様の具体例が挙げられる。

A_1 が、 $(n_1 + 1)$ 価の芳香環基のとき、 n_1 は1又は2であることが好ましく、1であることがより好ましい。

[0033] R_a としてのアルキル基は、例えば炭素数2～8個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基を好ましく挙げることができる。

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

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

[0034] R_a 及び R_b としてのアリール基は、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましい例として挙げることができる。

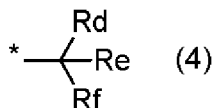
R_a 及び R_b としてのアラルキル基は、炭素数6～20のアラルキル基であることが好ましく、炭素数7～12のアラルキル基であることより好ましい。 R_a 及び R_b のアラルキル基の具体例としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。

R_a 及び R_b としてのヘテロ環基は、炭素数6～20のヘテロ環基であることが好ましく、炭素数6～12のヘテロ環基であることがより好ましい。 R_a 及び R_b のヘテロ環基の具体例としては、例えば、ピリジル基、ピラジル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロチオフェン基、ピペリジル基、ピペラジル基、フラニル基、ピラニル基、クロマニル基等が挙げられる。

[0035] 前記一般式(1)において、酸分解性基の適度な安定性と適度な酸分解反

応性の観点から、R a は、炭素数 2 以上のアルキル基、又は、下記一般式（4）で表される基であることがより好ましい。また、R b は水素原子であることが好ましい。

[0036] [化4]



[0037] 上記一般式（4）中、

R d はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、R e 及び R f は各々独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。R d は R e 及び R f のいずれか、又は全てと結合し、環構造を形成していてもよい。

R d、R e、及び R f のアルキル基としては、R b としてのアルキル基として前述したアルキル基と同様のものが挙げられる。

R d、R e、及び R f のシクロアルキル基、アリール基としては、R a 及び R b としてのシクロアルキル基、アリール基として前述したシクロアルキル基、アリール基と同様のものが挙げられる。

[0038] M としての 2 価の連結基は、例えば、アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基など）、シクロアルキレン基（例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基など）、アルケニレン基（例えば、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基など）、2 価の芳香環基（例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基など）、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_0)-$ 、及びこれらの複数を組み合わせた 2 価の連結基である。R₀ は、水素原子又はアルキル基（例えば炭素数 1～8 個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基など）である。

Q としてのアルキル基の具体例及び好ましい例は、例えば、上述した R b としてのアルキル基について記載したものと同様である。

[0039] Qとしてのシクロアルキル基は、単環型であってもよく、多環型であってもよい。このシクロアルキル基の炭素数は、好ましくは3～10とする。このシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、1-ノルボルニル基、2-ノルボルニル基、ボルニル基、イソボルニル基、4-テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデシル基、8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、2-ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル基が挙げられる。中でも、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-アダマンチル基、8-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、2-ビスシクロ[2.2.1]ヘプチル基が好ましい。

Qとしてのアリール基の具体例及び好ましい例は、例えば、上述したR_aとしてのアリール基について説明したものと同様である。

Qとしてのヘテロ環基の具体例及び好ましい例は、例えば、上述したR_aとしてのヘテロ環基について説明したものと同様である。

Qとしてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びヘテロ環基は、置換基を有していてもよく、R₁₁～R₁₃により表わされる各基が有し得る置換基と同様の具体例が挙げられる。

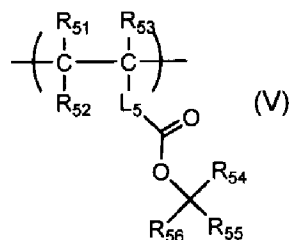
[0040] Q、M、R_aの少なくとも2つが結合して環（好ましくは、5員若しくは6員環）を形成してもよい。

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

一般式(1)におけるR_a、R_b、M、Qで表される各基は、置換基を有していてもよく、例えば、R₁₁～R₁₃により表わされる各基が有し得る置換基と同様の具体例が挙げられ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

[0041]

[化5]



[0042] 一般式 (V) 中、

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

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

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

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

[0043] 一般式 (V) について、更に詳細に説明する。

一般式 (V) における $R_{51} \sim R_{53}$ のアルキル基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子の具体例、好ましい例としては、一般式 (1) における $R_{11} \sim R_{13}$ のアルキル基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子の具体例、好ましい例と同様のものが挙げられる。

[0044] L_5 で表される2価の連結基としては、アルキレン基、2価の芳香環基、 $-COO-L_1-$ 、 $-O-L_1-$ 、これらの2つ以上を組み合わせ形成される基等が挙げられる。ここで、 L_1 はアルキレン基、シクロアルキレン基、2価の芳香環基、アルキレン基と2価の芳香環基を組み合わせた基を表す。

L_5 は、単結合、 $-COO-L_1-$ で表される基又は2価の芳香環基が好ましい。 L_1 は炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、メチレン、プロピレン

基がより好ましい。2価の芳香環基としては、1, 4-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 2-フェニレン基、1, 4-ナフチレン基が好ましく、1, 4-フェニレン基がより好ましい。

L_5 が R_{52} と結合して環を形成する場合における、 L_5 で表される3価の連結基としては、 L_5 で表される2価の連結基の上記した具体例から1個の任意の水素原子を除してなる基を好適に挙げることができる。

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

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

[0045] また、 R_{55} 及び R_{56} が互いに結合して形成される環としては、炭素数3～20のものが好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環性のものであってもよいし、ノルボニル基、アダマンチル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、等の多環性のものであってもよい。 R_{55} 及び R_{56} が互いに結合して環を形成する場合、 R_{54} は炭素数1～3のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。

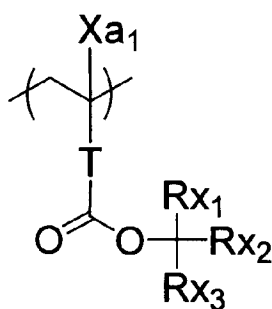
R_{55} 及び R_{56} で表されるアリール基としては、炭素数6～20のものが好ましく、単環でも多環でもよく、置換基を有しても良い。例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基等が挙げられる。 R_{55} 及び R_{56} のどちらか一方が水素原子の場合、他方はアリール基であることが好ましい。

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

[0046] 一般式 (V) で表される繰り返し単位に相当するモノマーの合成方法としては、一般的な重合性基含有エステルの合成法を適用することが可能であり、特に限定されることはない。

[0047] 樹脂〔P-A〕が酸分解性基を有する樹脂である場合、樹脂〔P-A〕は、下記一般式 (A I) で表される繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましい。

[0048] [化6]



(A I)

[0049] 一般式 (A I) に於いて、

Xa_1 は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基又は $-CH_2-R_9$ で表される基を表す。 R_9 は、水酸基又は 1 価の有機基を表す。1 価の有機基としては、例えば、炭素数 5 以下のアルキル基、アシル基が挙げられ、好ましくは炭素数 3 以下のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基である。 Xa_1 は好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

T は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

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

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

[0050] Tの2価の連結基としては、アルキレン基、 $-\text{COO}-\text{R}_t-$ 基、 $-\text{O}-\text{R}_t-$ 基等が挙げられる。式中、 R_t は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

Tは、単結合が好ましい。 R_t は、炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、 $-\text{CH}_2-$ 基がより好ましい。

$\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ のアルキル基としては、炭素数1～5の直鎖又は分岐状のものが好ましい。

$\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ のシクロアルキル基としては、炭素数3～8の単環のシクロアルキル基、炭素数7～20の多環のシクロアルキル基が好ましい。 $\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ のシクロアルキル基はスピロ環でもよい。

$\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ 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、炭素数3～8の単環のシクロアルキル基、炭素数7～20の多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数5～6の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。 $\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基は、スピロ環でもよい。

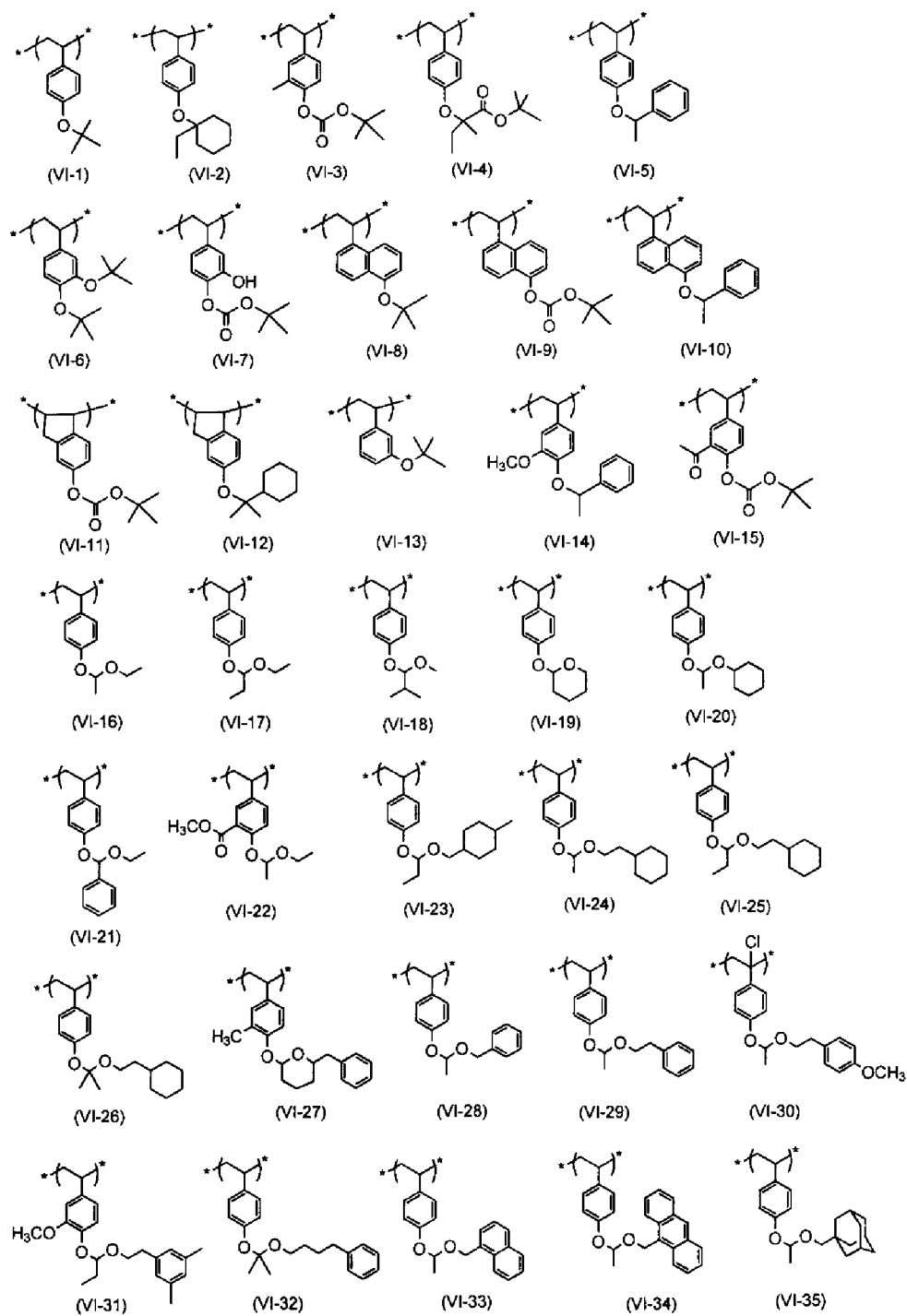
R_{x_1} がメチル基、エチル基、イソプロピル基であり、 R_{x_2} と R_{x_3} とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

[0051] 以下に、酸分解性基を有する繰り返し単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

具体例中、 R_x 、 X_{a_1} は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 R_{x_a} 、 R_{x_b} は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基、炭素数6～18のアリール基、又は、炭素数7～19のアラルキル基を表す。 Z は、置換基を表す。 p は0又は正の整数を表し、好ましくは0～2であり、より好ましくは0又は1である。 Z が複数存在する場合、互いに同じでも異なってもよい。 Z としては、水素原子及び炭素原子のみからなる基が好適に挙げられ、例えば、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基であることが好ましい。

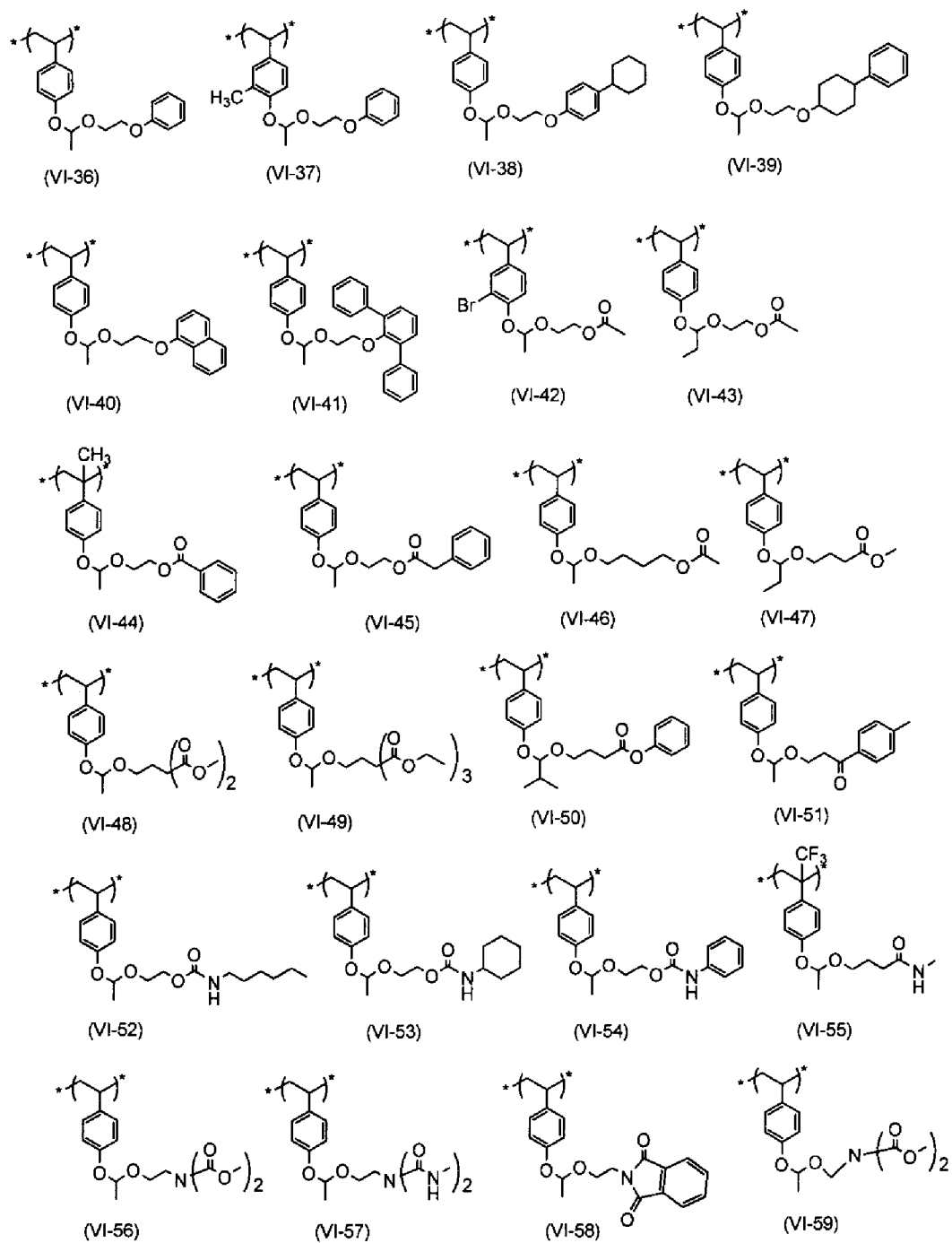
[0052]

[化7]



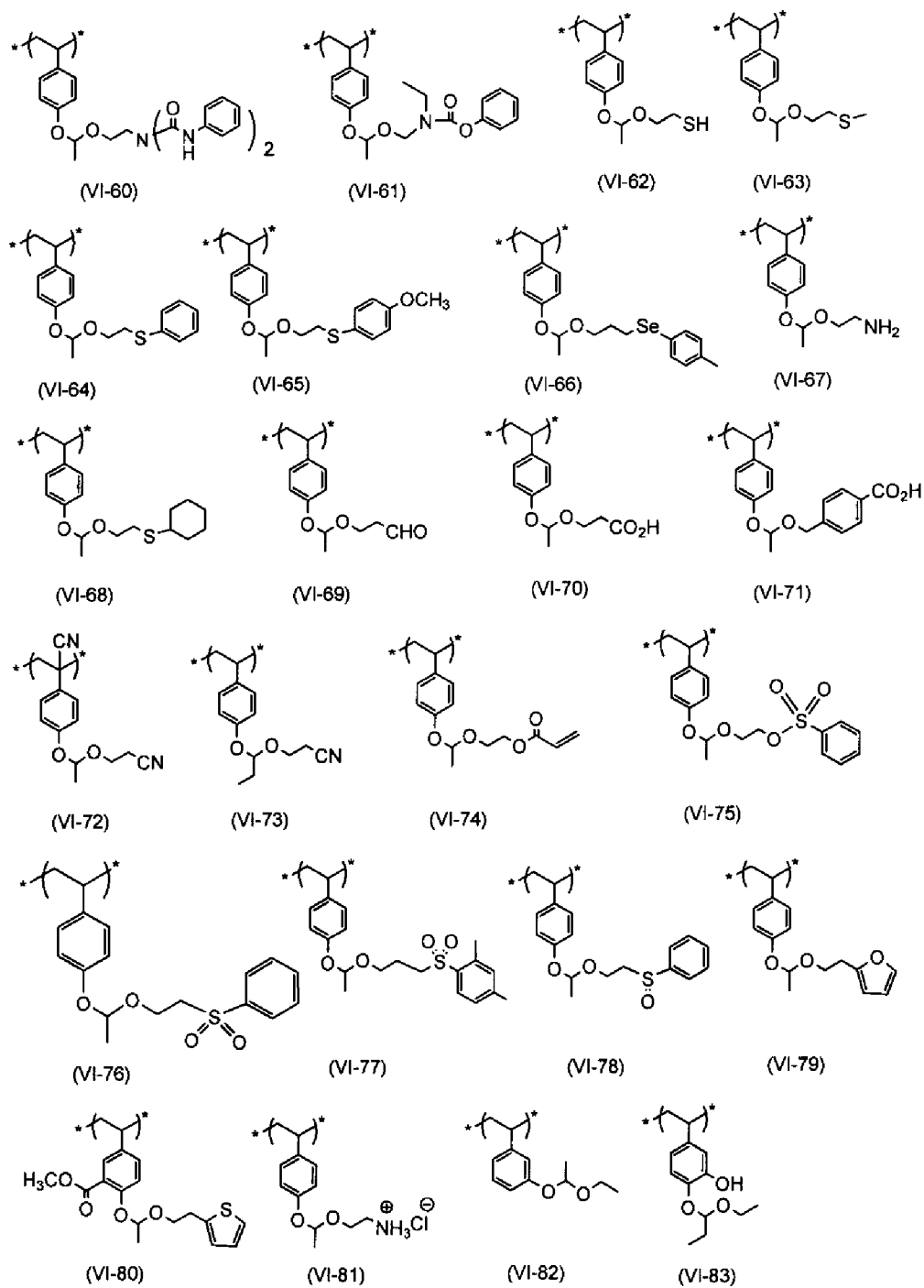
[0053]

[化8]



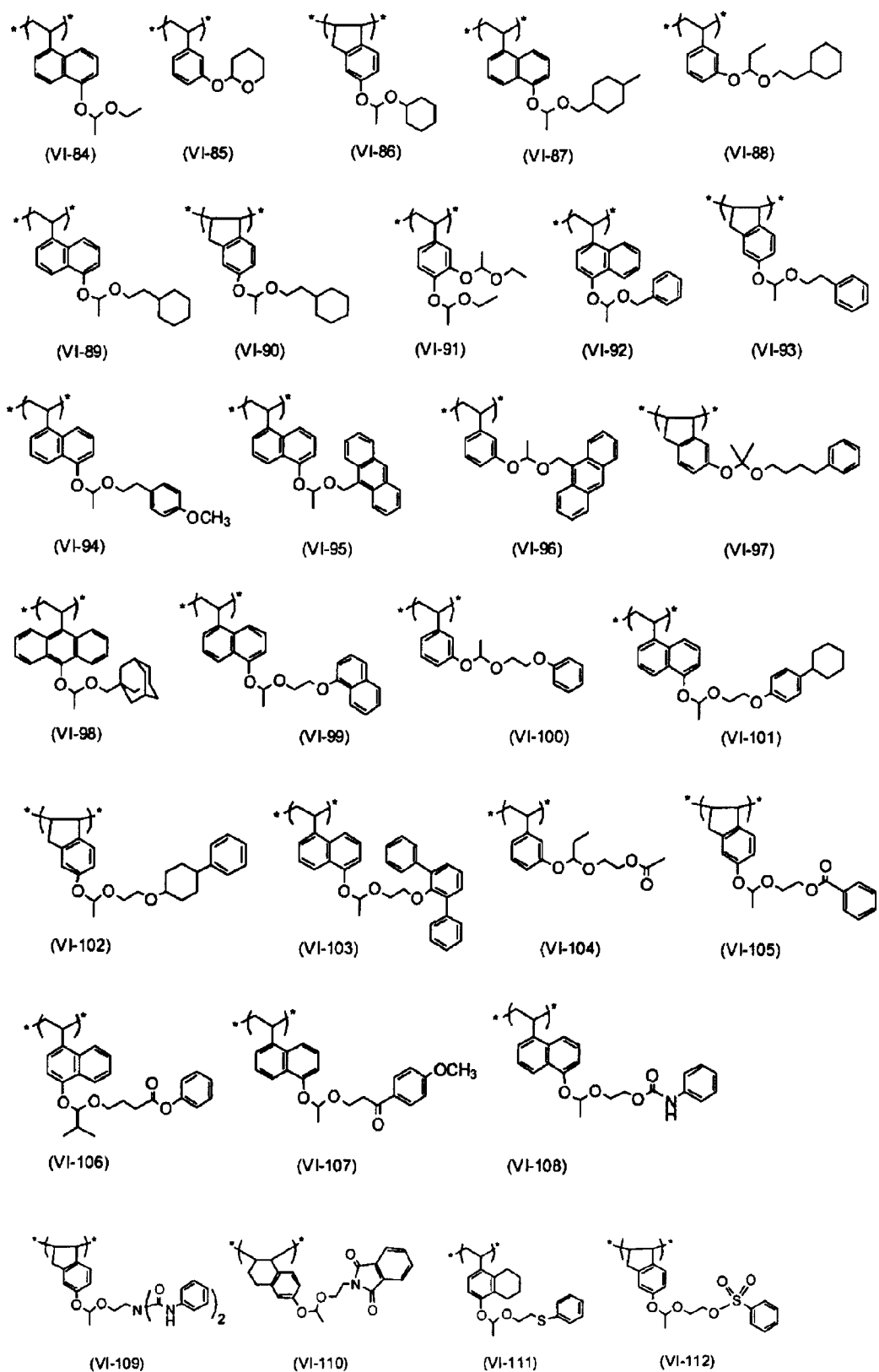
[0054]

[化9]

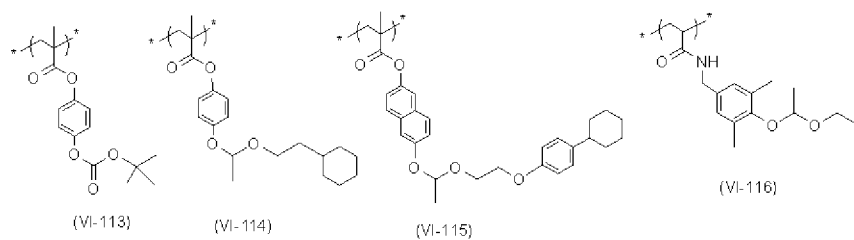


[0055]

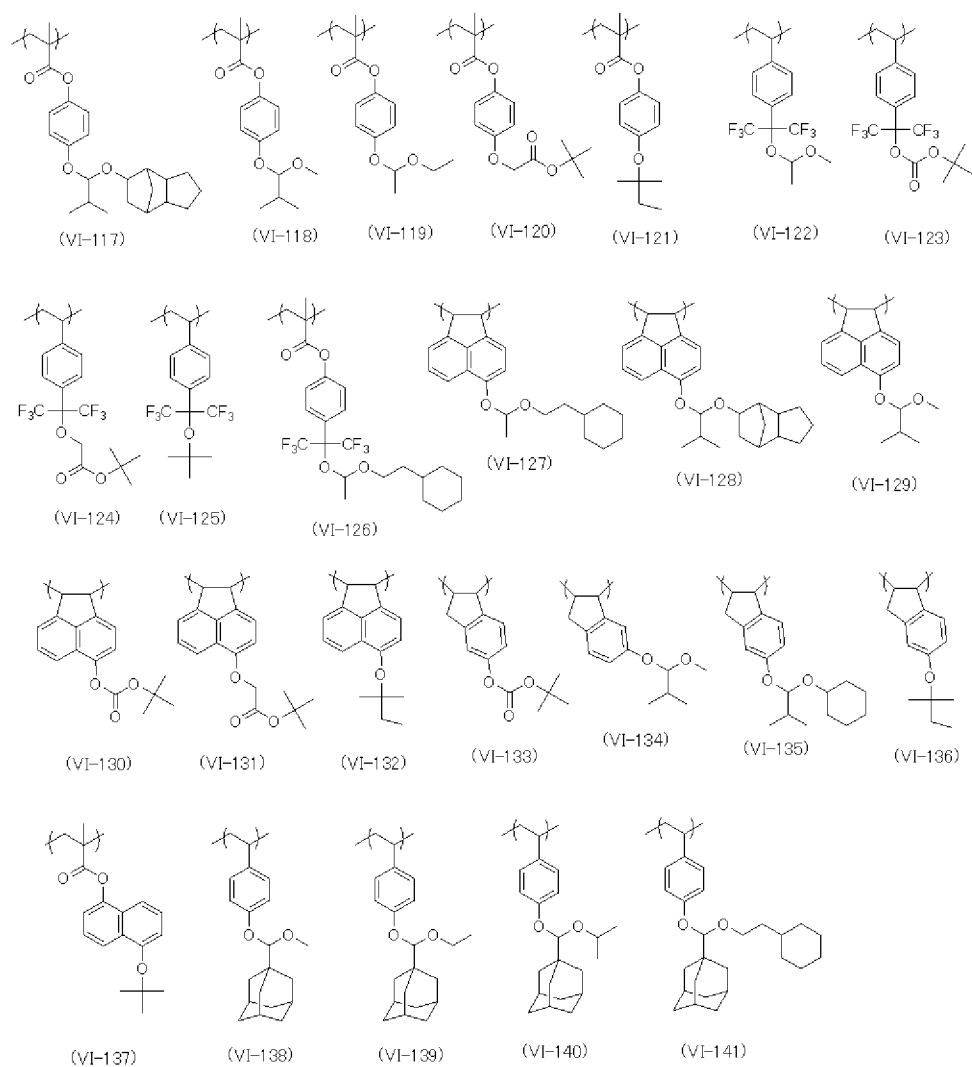
[化10]



[0056] [化11]

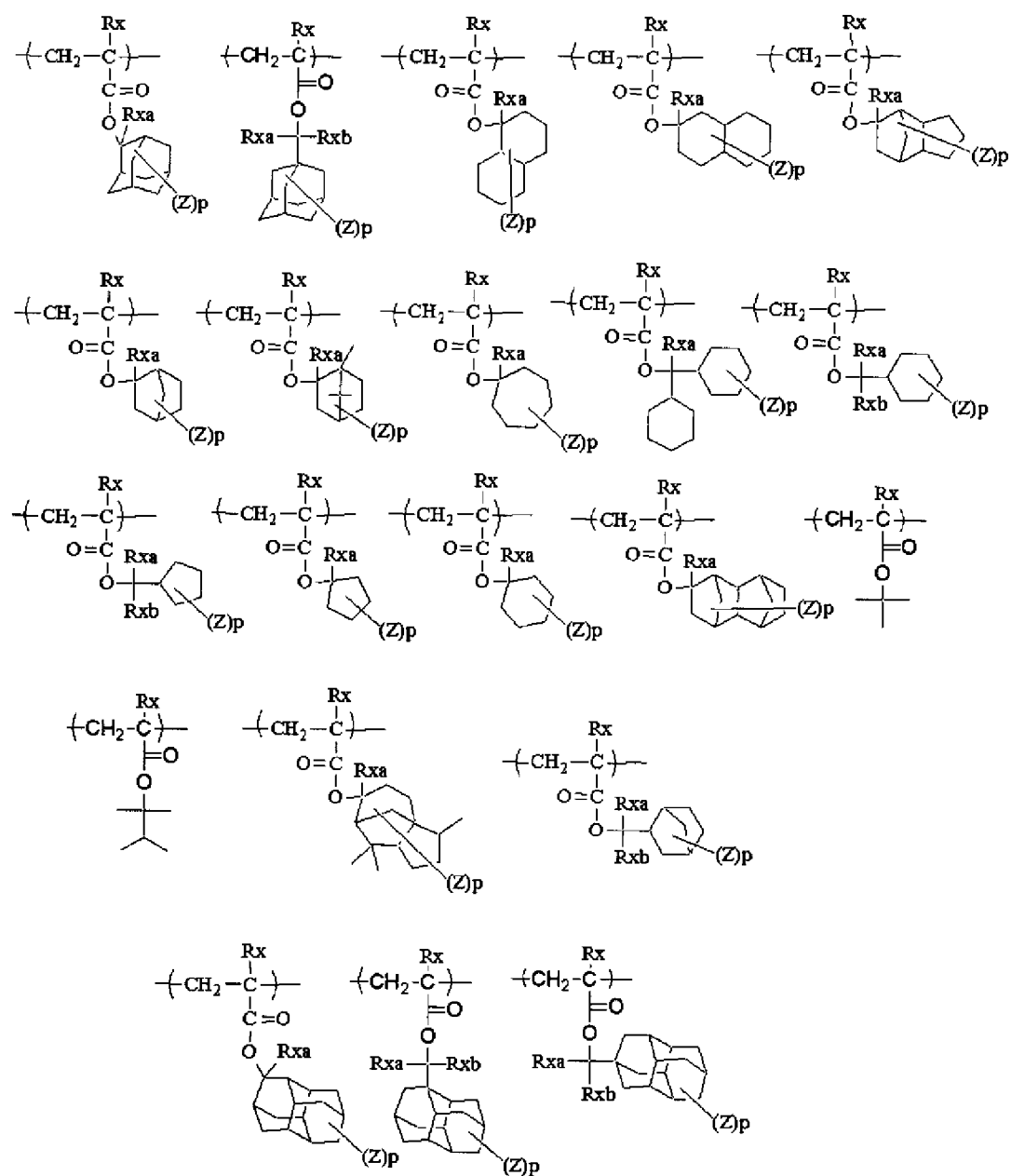


[0057] [化12]



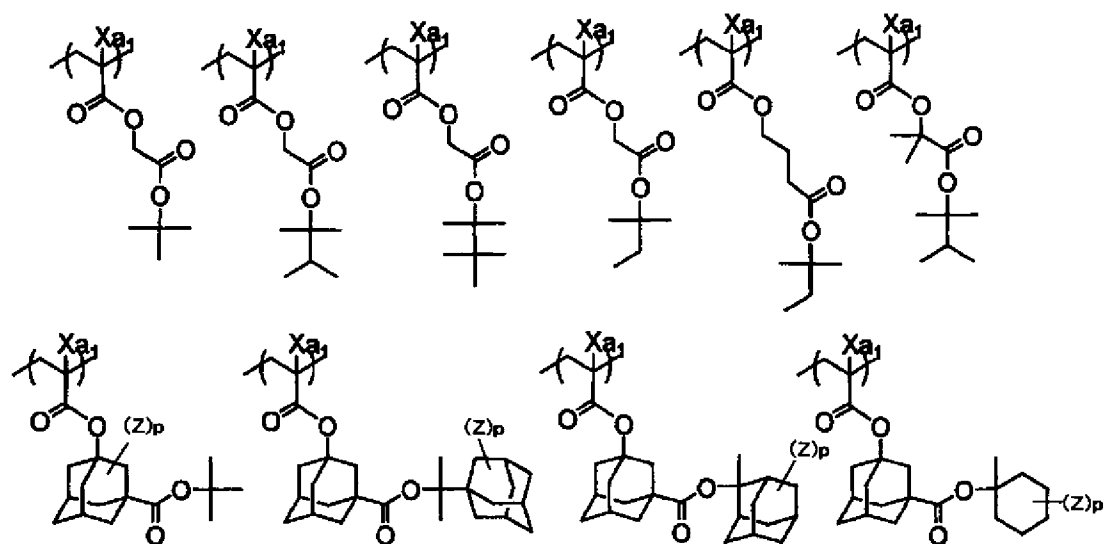
[0058]

[化13]



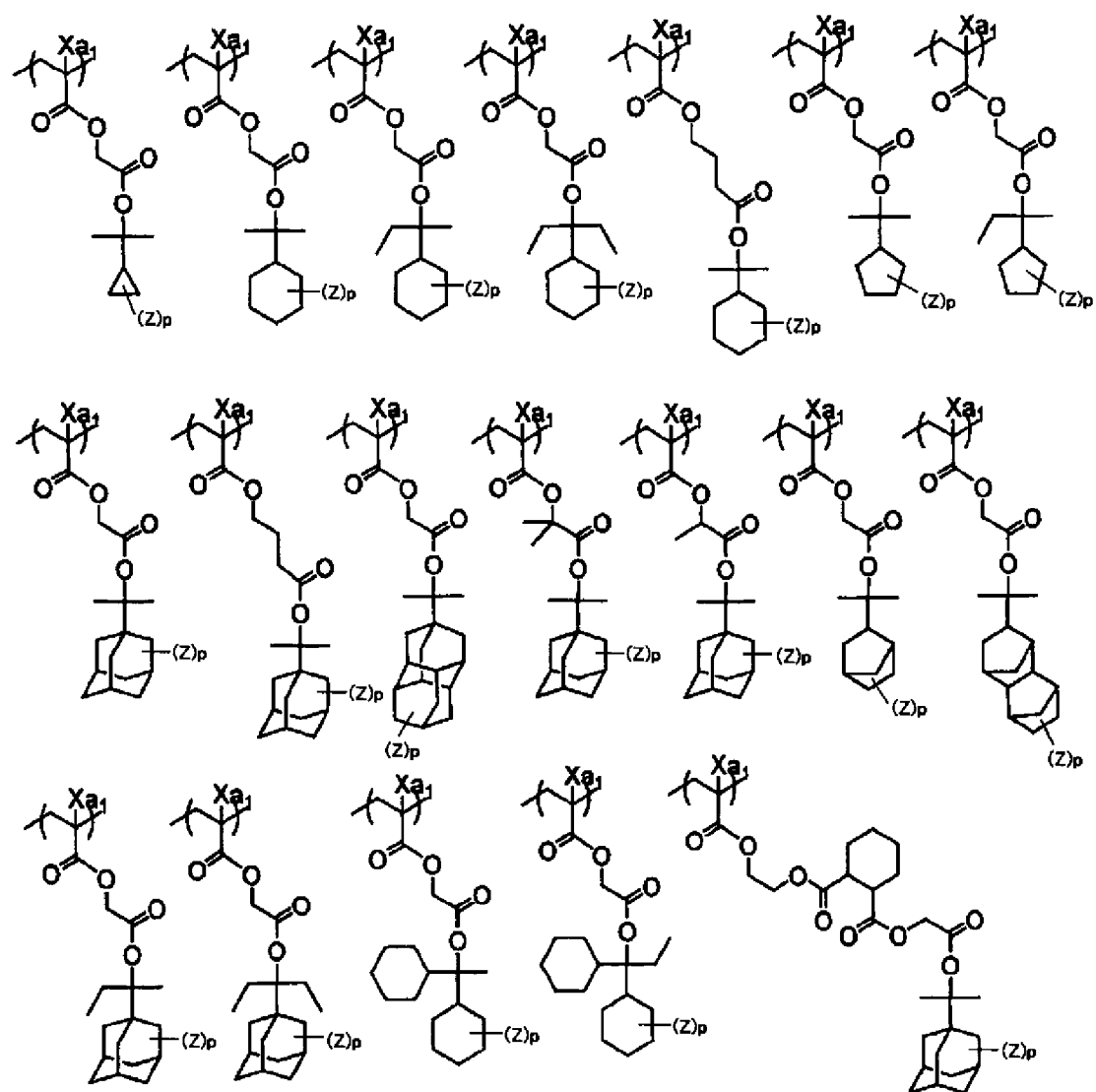
[0059]

[化14]



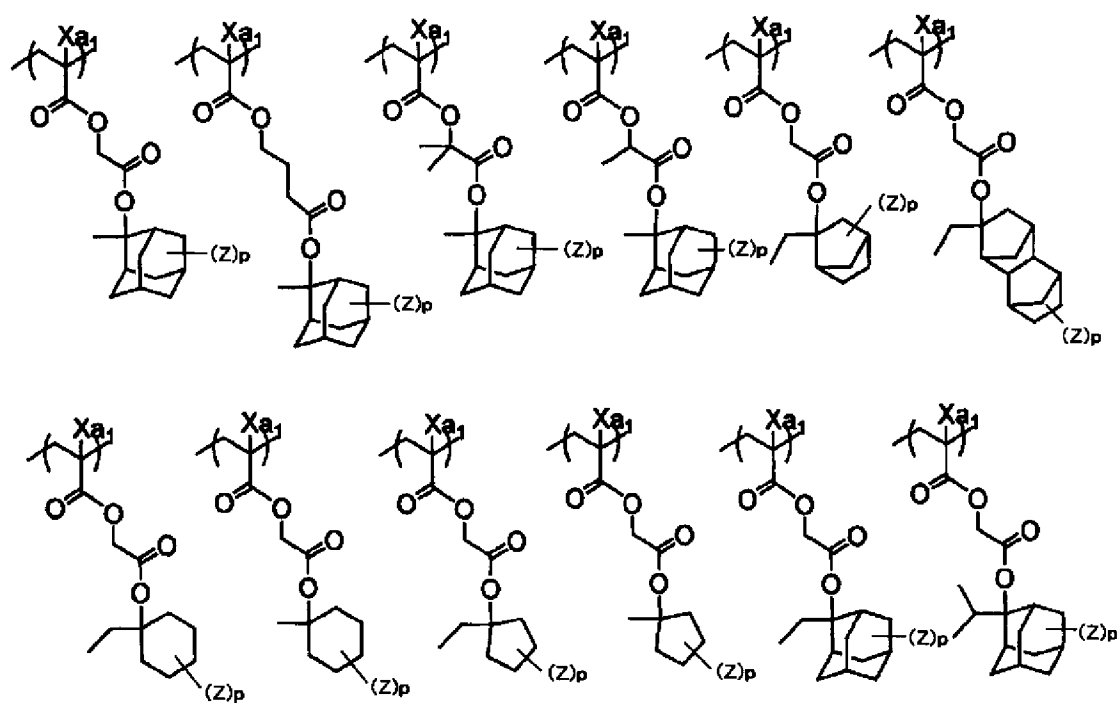
[0060]

[化15]



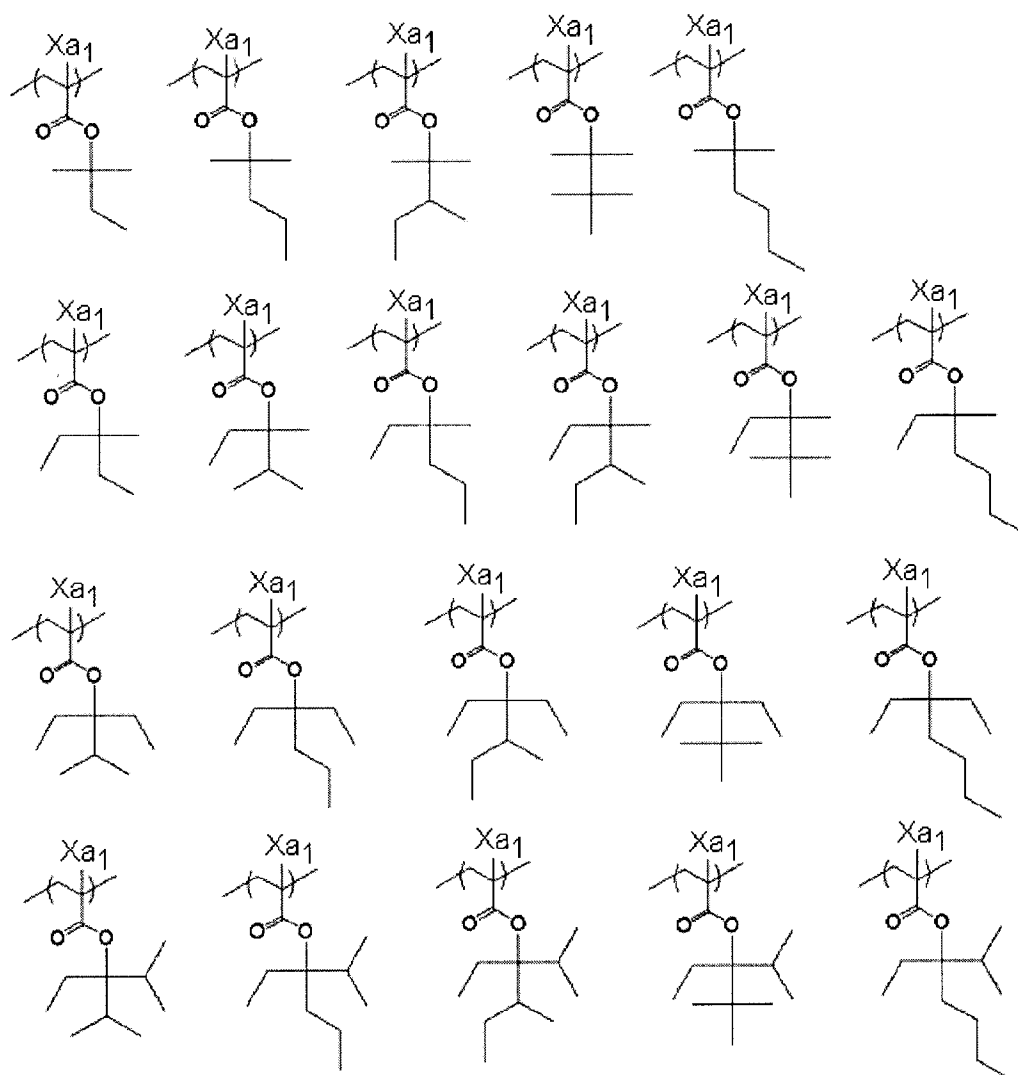
[0061]

[化16]

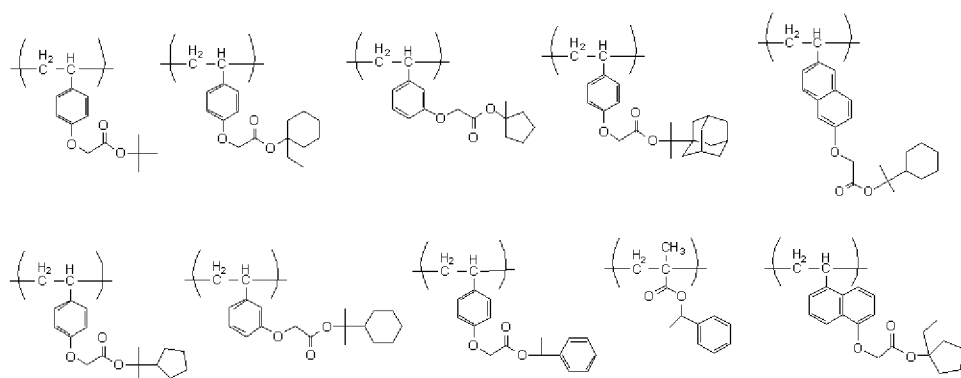


[0062]

[化17]



[0063] [化18]



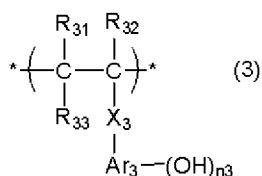
[0064] 樹脂〔P-A〕において、酸分解性基を有する繰返し単位は1種であつ

てもよいし2種以上を併用していてもよい。

アルカリ現像によってポジ画像を形成する場合（すなわち、感活性光線性又は感放射線性組成物が、ポジ型の感活性光線性又は感放射線性組成物である場合）、樹脂〔P－A〕に含まれる酸分解性基を有する繰返し単位の含有量は、樹脂〔P－A〕中の全繰返し単位に対して5モル%以上70モル%以下であることが好ましく、5モル%以上60モル%以下であることがより好ましく、10モル%以上50モル%以下が特に好ましい。アルカリ現像によってネガ画像を形成する場合（すなわち、感活性光線性又は感放射線性組成物が、ネガ型の感活性光線性又は感放射線性組成物である場合）、樹脂〔P－A〕に含まれる酸分解性基を有する繰返し単位の含有量は、樹脂〔P－A〕中の全繰返し単位に対して0.1モル%以上50モル%以下が好ましく、1モル%以上40モル%以下がより好ましく、3モル%以上30モル%以下が特に好ましい。

[0065] 樹脂〔P－A〕は、下記一般式（3）で表される繰返し単位を有することが好ましい。

[0066] [化19]



[0067] 上記一般式（3）中、

R_{31} 、 R_{32} 及び R_{33} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。 R_{33} は Ar_3 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{33} はアルキレン基を表す。

X_3 は、単結合又は2価の連結基を表す。

Ar_3 は、 $(n_3 + 1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{33} と結合して環を形成する場合には $(n_3 + 2)$ 価の芳香環基を表す。

n_3 は、1～4の整数を表す。

[0068] 式(3)における R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} のアルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、及びこれらの基が有し得る置換基の具体例としては、上記一般式(1)における R_{11} 、 R_{12} 、及び R_{13} により表される各基について説明した具体例と同様である。

[0069] A_{r3} は、 $(n3 + 1)$ 価の芳香環基を表す。 $n3$ が1である場合における2価の芳香環基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基などの炭素数6～18のアリーレン基、あるいは、例えば、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール等のヘテロ環を含む芳香環基を好ましい例として挙げる事ができる。

[0070] $n3$ が2以上の整数である場合における $(n3 + 1)$ 価の芳香環基の具体例としては、2価の芳香環基の上記した具体例から、 $(n3 - 1)$ 個の任意の水素原子を除してなる基を好適に挙げる事ができる。

$(n3 + 1)$ 価の芳香環基は、更に置換基を有していても良い。

[0071] 上述したアルキレン基及び $(n3 + 1)$ 価の芳香環基が有し得る置換基としては、一般式(V)における $R_{51} \sim R_{53}$ で挙げたアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェニル基等のアリール基が挙げられる。

[0072] X_3 の2価の連結基としては、 $-COO-$ 又は $-CONR_{64}-$ が挙げられる。

X_3 により表わされる $-CONR_{64}-$ (R_{64} は、水素原子、アルキル基を表す)における R_{64} のアルキル基としては、 $R_{61} \sim R_{63}$ のアルキル基と同様のものが挙げられる。

X_3 としては、単結合、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ が好ましく、単結合、 $-COO-$ がより好ましい。

[0073] A_{r3} としては、置換基を有していても良い炭素数6～18の芳香環基がよ

り好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基、ビフェニレン環基が特に好ましい。

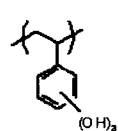
繰り返し単位 (b) は、ヒドロキシスチレン構造を備えていることが好ましい。即ち、 $A r_3$ は、ベンゼン環基であることが好ましい。

[0074] n_3 は 1 ～ 4 の整数を表し、1 又は 2 を表すことが好ましく、1 を表すことがより好ましい。

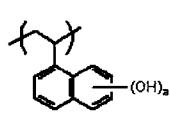
[0075] 以下に、一般式 (3) で表される繰り返し単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。式中、 a は 1 又は 2 を表す。

[0076]

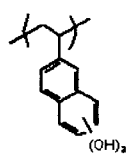
[化20]



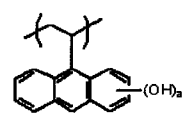
(B-1)



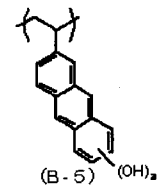
(B-2)



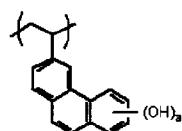
(B-3)



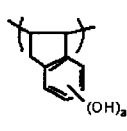
(B-4)



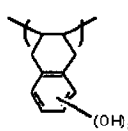
(B-5)



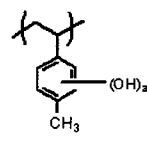
(B-6)



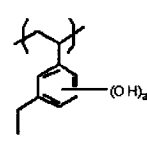
(B-7)



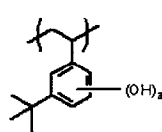
(B-8)



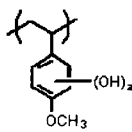
(B-9)



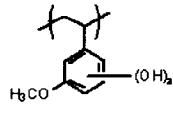
(B-10)



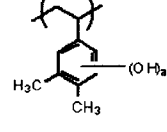
(B-11)



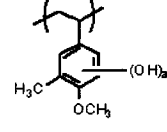
(B-12)



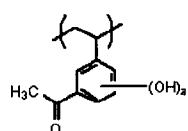
(B-13)



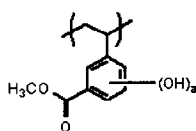
(B-14)



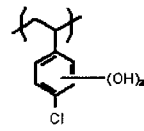
(B-15)



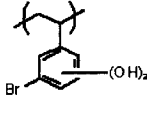
(B-16)



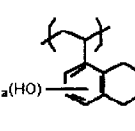
(B-17)



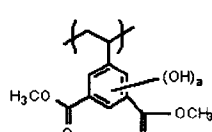
(B-18)



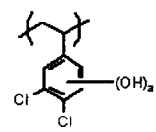
(B-19)



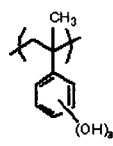
(B-20)



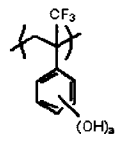
(B-21)



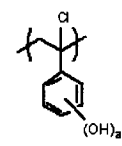
(B-22)



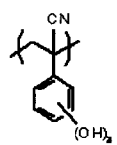
(B-23)



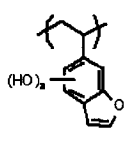
(B-24)



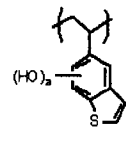
(B-25)



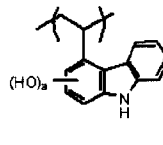
(B-26)



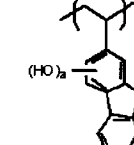
(B-27)



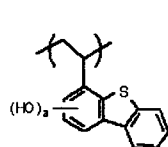
(B-28)



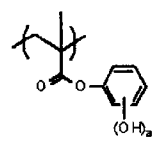
(B-29)



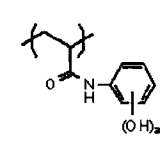
(B-30)



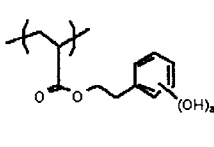
(B-31)



(B-32)

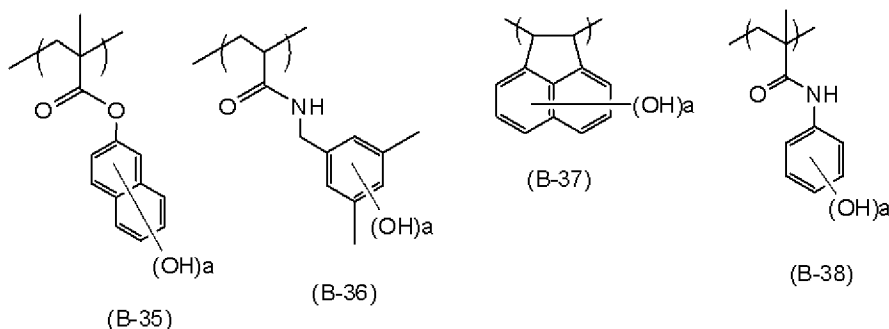


(B-33)



(B-34)

[0077] [化21]



[0078] 樹脂〔P-A〕は、一般式（3）で表される繰り返し単位を2種類以上含んでいてもよい。

[0079] 一般式（3）で表される繰り返し単位の含有量（複数種含有する際はその合計）は、樹脂〔P-A〕中の全繰り返し単位に対して、3～98モル%の範囲内であることが好ましく、10～80モル%の範囲内であることがより好ましく、25～70モル%の範囲内であることが更に好ましい。

[0080] 樹脂〔P-A〕は、一般式（3）で表される繰り返し単位とは異なる、極性基を有する繰り返し単位（c）を含んでいても良い。繰り返し単位（c）を含むことにより、例えば、樹脂を含んだ組成物の感度を向上させることができる。繰り返し単位（c）は、非酸分解性の繰り返し単位であること（すなわち、酸分解性基を有さないこと）が好ましい。

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

[0081] （1）酸素原子と、酸素原子との電気陰性度の差が1.1以上である原子とが、単結合により結合した構造を含む官能基

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

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

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

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

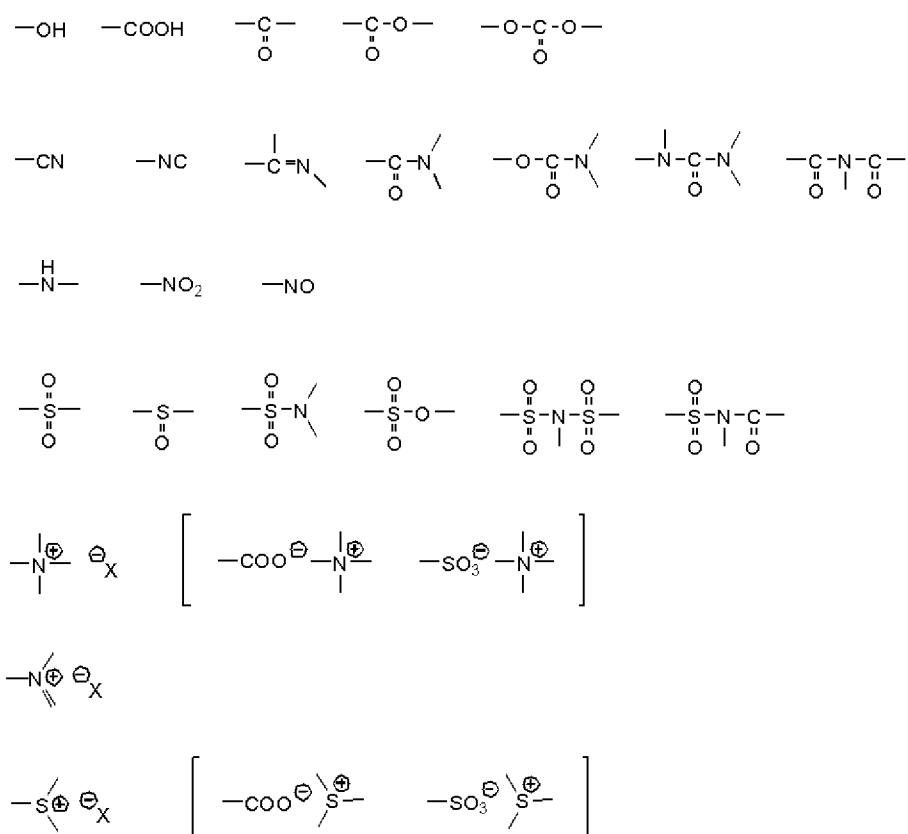
このような極性基としては、例えば、 $C \equiv N$ 、 $C=O$ 、 $N=O$ 、 $S=O$ 又は $C=N$ により表される構造を含んだ基が挙げられる。

(4) イオン性部位を有する官能基

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

以下に、「極性基」が含み得る部分構造の具体例を挙げる。

[0082] [化22]



[0083] 極性基は、ヒドロキシ基、シアノ基、ラクトン基、スルトン基、カルボン酸基、スルホン酸基、アミド基、スルホンアミド基、アンモニウム基、スルホニウム基及びこれらの2つ以上を組み合わせる基より選択されることが好ましく、アルコール性ヒドロキシ基、シアノ基、ラクトン基、スルトン基、又は、シアノラクトン構造を含んだ基であることが特に好ましい。

樹脂にアルコール性ヒドロキシ基を備えた繰り返し単位を更に含有させる

と、樹脂を含んだ組成物の露光ラチチュード（EL）を更に向上させることができる。

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

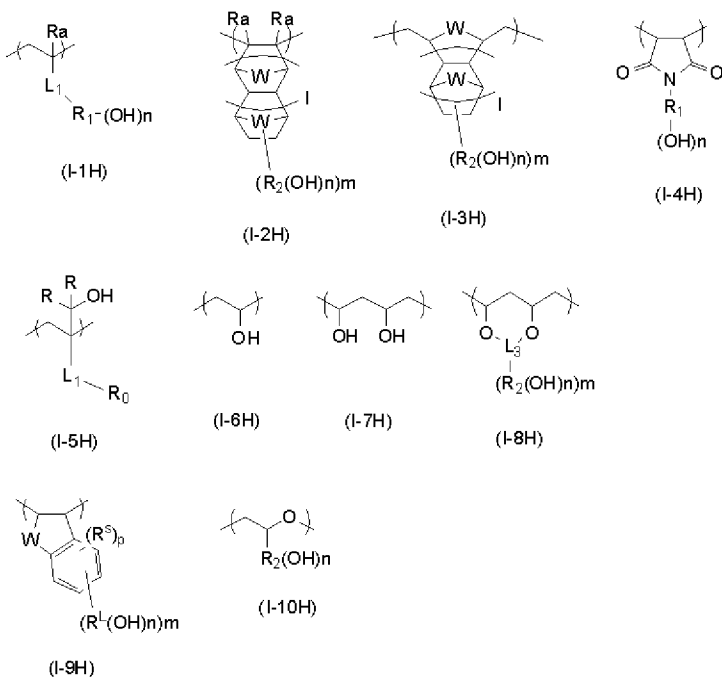
樹脂にラクトン基を備えた繰り返し単位を更に含有させると、樹脂を含んだ組成物のドライエッチング耐性、塗布性、及び基板との密着性を更に向上させることも可能となる。

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

[0084] 繰り返し単位（c）が有する極性基がアルコール性ヒドロキシ基である場合、下記一般式（I-1H）～（I-1OH）からなる群より選択される少なくとも1つにより表されることが好ましい。特に、下記一般式（I-1H）～（I-3H）からなる群より選択される少なくとも1つにより表されることがより好ましく、下記一般式（I-1H）により表されることが更に好ましい。

[0085]

[化23]



[0086] 式中、

R_a は、各々独立に、水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R_{a2}$ により表される基を表す。ここで、 R_{a2} は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

R_1 は、 $(n+1)$ 価の有機基を表す。

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

W は、メチレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

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

l は、0以上の整数を表す。

L_1 は、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ 、 $-Ar-$ 、 $-SO_3-$ 又は $-SO_2NH-$ により表される連結基を表す。ここで、 Ar は、2価の芳香環基を表す。

R は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

R_0 は、水素原子又は有機基を表す。

L_3 は、 $(m+2)$ 価の連結基を表す。

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

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

p は、 $0 \sim 3$ の整数を表す。

[0087] R_a は、水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R_{a2}$ により表される基を表す。 R_a は、水素原子又は炭素数が $1 \sim 10$ のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましい。

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

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

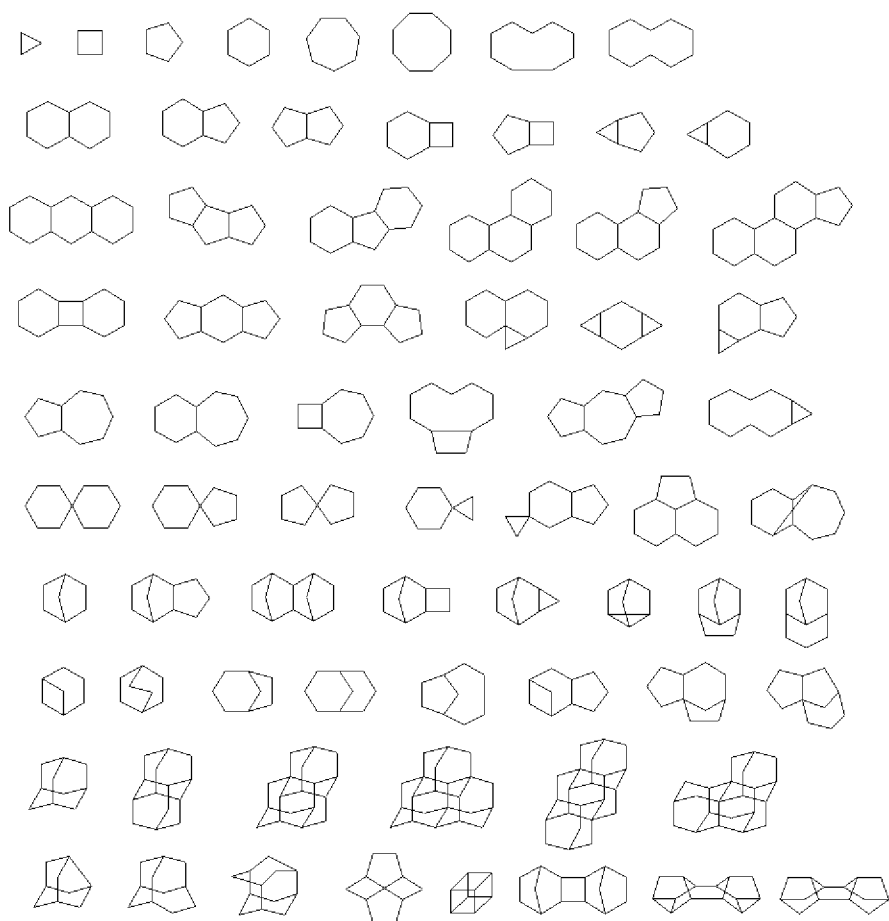
R_2 は、単結合又は $(n+1)$ 価の有機基を表す。 R_2 は、好ましくは、単結合又は非芳香族性の炭化水素基である。この場合、 R_2 は、鎖状炭化水素基であってもよく、脂環状炭化水素基であってもよい。

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

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

[0088] この脂環状炭化水素基としては、例えば、以下に列挙する部分構造を備えたものが挙げられる。これら部分構造の各々は、置換基を有していてもよい。また、これら部分構造の各々において、メチレン基 ($-\text{CH}_2-$) は、酸素原子 ($-\text{O}-$)、硫黄原子 ($-\text{S}-$)、カルボニル基 [$-\text{C}(=\text{O})-$]、スルホニル基 [$-\text{S}(=\text{O})_2-$]、スルフィニル基 [$-\text{S}(=\text{O})-$]、又はイミノ基 [$-\text{N}(\text{R})-$] (R は水素原子若しくはアルキル基) によって置換されていてもよい。

[0089] [化24]



[0090] 例えば、 R_1 及び／又は R_2 がシクロアルキレン基である場合、 R_1 及び／又は R_2 は、アダマンチレン基、ノルアダマンチレン基、デカヒドロナフチレン基、トリシクロデカニレン基、テトラシクロデカニレン基、ノルボルニレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロデカニレン基、又はシクロドデカニレン基である。

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

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

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

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

[0091] R_0 は、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキニル基、及びアルケニル基が挙げられる。 R_0 は、好ましくは、水素原子又はアルキル基であり、より好ましくは、水素原子又はメチル基である。

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

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

ン基及び後掲の具体例における対応した基が挙げられる。R¹は、互いに結合して又は下記R^sと結合して、環構造を形成していてもよい。

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

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

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

lは、0以上の整数である。lは、0又は1であることが好ましい。

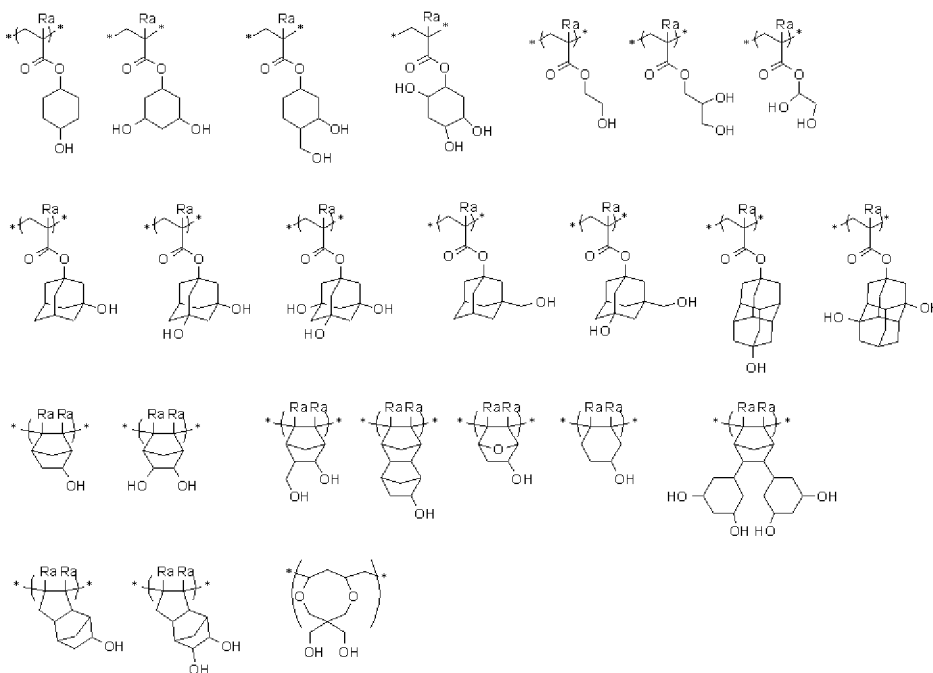
pは、0～3の整数である。

[0092] アルコール性ヒドロキシ基を有する繰返し単位の含有率は、樹脂〔P-A〕中の全繰返し単位に対し、1～60モル%が好ましく、より好ましくは3～50モル%、更に好ましくは5～40モル%である。

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

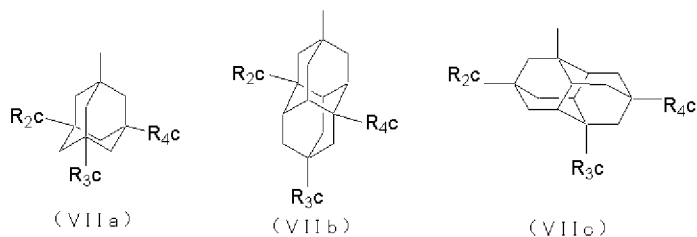
[0093]

[化25]



[0094] 繰り返し単位（c）が有する極性基がアルコール性ヒドロキシ基又はシアノ基である場合、好ましい繰り返し単位の一つの態様として、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが挙げられる。このとき、酸分解性基を有さないことが好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアママンチル基、ノルボルナン基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式（VⅠⅠa）～（VⅠⅠc）で表される部分構造が好ましい。これにより基板密着性、及び現像液親和性が向上する。

[0095] [化26]



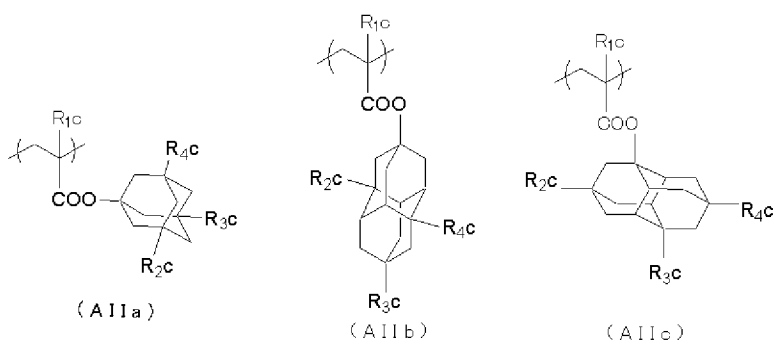
[0096] 一般式（VⅠⅠa）～（VⅠⅠc）に於いて、

R_{2c}～R_{4c}は、各々独立に、水素原子又は水酸基又はシアノ基を表す。

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

[0097] 一般式 (V I I a) $\sim$ (V I I c) で表される部分構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (A I I a) $\sim$ (A I I c) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

[0098] [化27]



[0099] 一般式 (A I I a) $\sim$ (A I I c) に於いて、

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

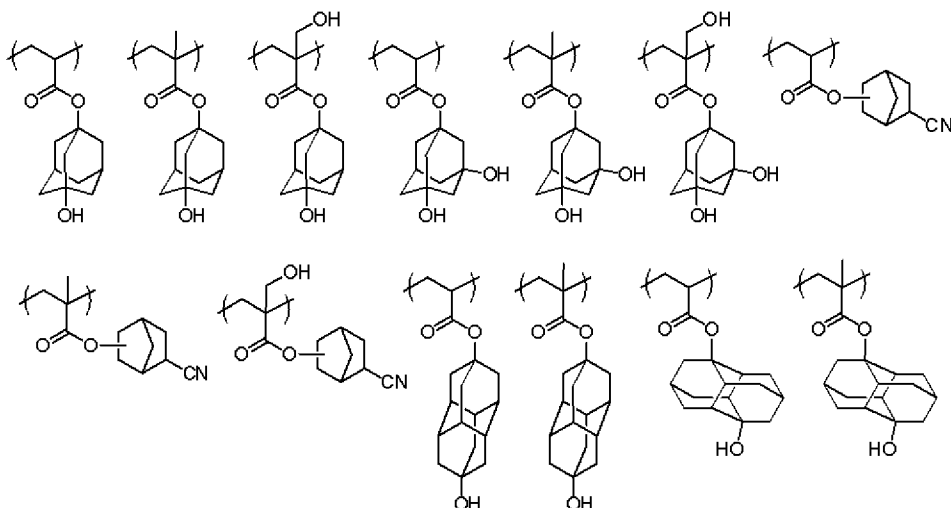
[0100] $R_2c \sim R_4c$ は、一般式 (V I I a) $\sim$ (V I I c) に於ける、 $R_2c \sim R_4c$ と同義である。

[0101] 樹脂 [P-A] は水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を含有していても含有していなくてもよいが、含有する場合、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂 [P-A] 中の全繰り返し単位に対し、1 $\sim$ 60 モル%が好ましく、より好ましくは 3 $\sim$ 50 モル%、更に好ましくは 5 $\sim$ 40 モル%である。

[0102] 水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位的具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0103]

[化28]

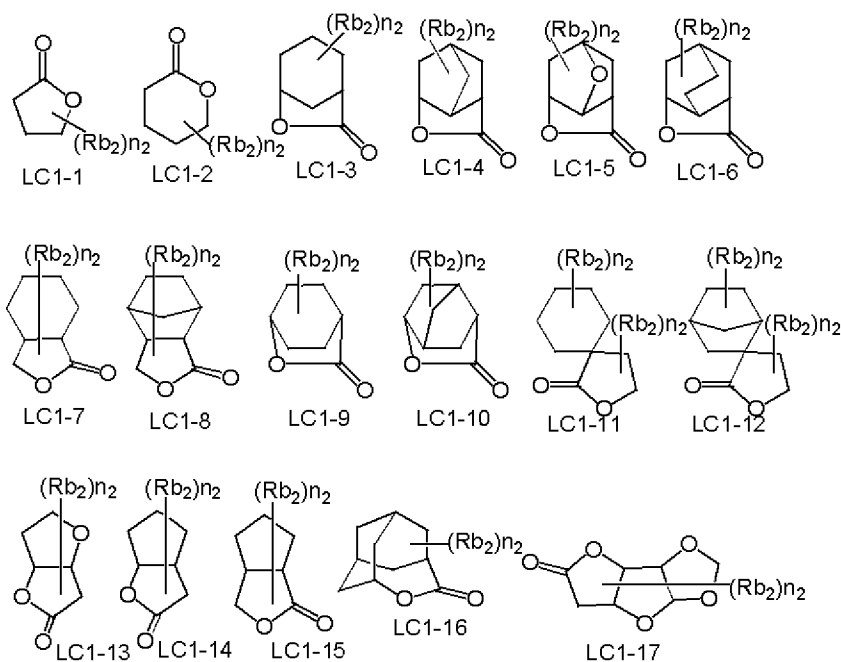


[0104] 繰り返し単位（c）は、極性基としてラクトン構造又はスルトン（環状スルホン酸エステル）構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

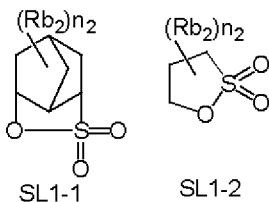
ラクトン基又はスルトン基としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは5～7員環のラクトン構造又はスルトン構造であり、5～7員環のラクトン構造又はスルトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式（LC1-1）～（LC1-17）、（SL1-1）及び（SL1-2）のいずれかで表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造又はスルトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造又はスルトン構造としては（LC1-1）、（LC1-4）、（LC1-5）、（LC1-8）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

[0105]

[化29]



[0106] [化30]

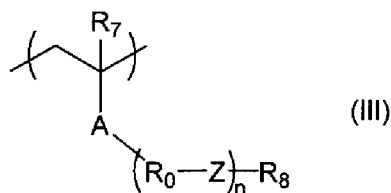


[0107] ラクトン構造部分又はスルトン構造部分は、置換基 (Rb_2) を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基 (Rb_2) としては、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 4～7 のシクロアルキル基、炭素数 1～8 のアルコキシ基、炭素数 2～8 のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。より好ましくは炭素数 1～4 のアルキル基、シアノ基、酸分解性基である。 n_2 は、0～4 の整数を表す。 n_2 が 2 以上の時、複数存在する置換基 (Rb_2) は、同一でも異なってもよく、また、複数存在する置換基 (Rb_2) 同士が結合して環を形成してもよい。

樹脂〔P-A〕は、下記一般式 (I I I) で表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

[0108]

[化31]



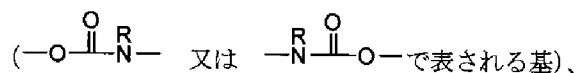
[0109] 式 (III) 中、

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

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

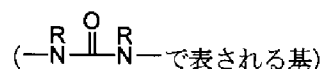
Zは、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合

[0110] [化32]



[0111] 又はウレア結合

[0112] [化33]



[0113] を表す。ここで、Rは、各々独立して水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R_8 は、ラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基を表す。

nは、 $\text{---R}_0\text{---Z---}$ で表される構造の繰り返し数であり、0～2の整数を表す。

R_7 は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

R_0 のアルキレン基、シクロアルキレン基は置換基を有してよい。

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

R_7 のアルキル基は、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基、エ

チル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。R₀のアルキレン基、シクロアルキレン基、R₇におけるアルキル基は、各々、置換されていてもよく、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子やメルカプト基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等のアセトキシ基が挙げられる。R₇は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基が好ましい。

R₀における好ましい鎖状アルキレン基としては炭素数が1～10の鎖状のアルキレンが好ましく、より好ましくは炭素数1～5であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。好ましいシクロアルキレン基としては、炭素数3～20のシクロアルキレン基であり、例えば、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基等が挙げられる。本発明の効果を発現するためには鎖状アルキレン基がより好ましく、メチレン基が特に好ましい。

R₈で表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基は、ラクトン構造又はスルトン構造を有していれば限定されるものではなく、具体例として上述した一般式(LC1-1)～(LC1-17)、(SL1-1)及び(SL1-2)で表されるラクトン構造又はスルトン構造が挙げられ、これらのうち(LC1-4)で表される構造が特に好ましい。また、(LC1-1)～(LC1-17)、(SL1-1)及び(SL1-2)におけるn₂は2以下のものがより好ましい。

また、R₈は無置換のラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基、或いはメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を置換基として有するラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基が好ましく、シアノ基を置換基として有するラクトン構造(シアノラクトン)又はスルトン構造(シアノスルトン)を有する1価の有機基がより好ましい。

一般式(III)において、nが1又は2であることが好ましい。

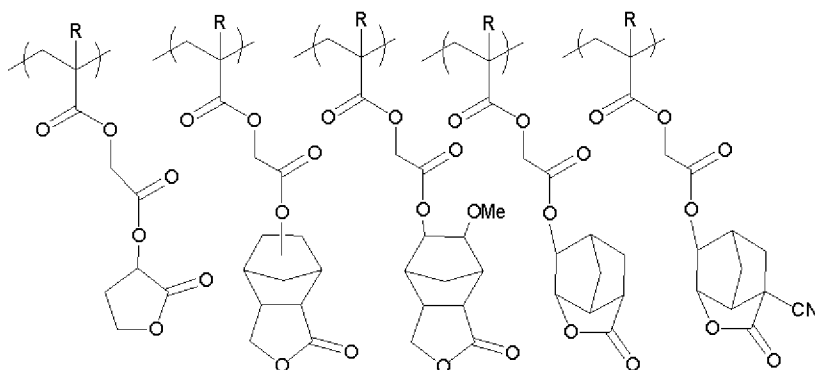
以下に一般式(III)で表されるラクトン構造又はスルトン構造を有す

る基を有する繰り返し単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

下記具体例中、Rは、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基又はハロゲン原子を表し、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、アセトキシメチル基を表す。

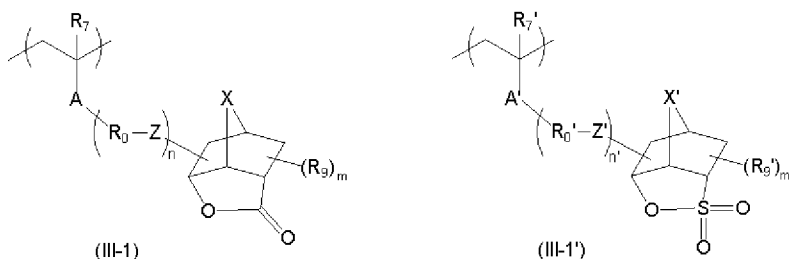
下記式中、Meはメチル基を表す。

[0114] [化34]



[0115] ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式(III-1)又は(III-1')で表される繰り返し単位がより好ましい。

[0116] [化35]



[0117] 一般式(III-1)及び(III-1')に於いて、

R_7 、A、 R_0 、Z、及びnは、上記一般式(III)と同義である。

R_7' 、 A' 、 R_0' 、 Z' 及び n' は、上記一般式(III)における R_7 、A、 R_0 、Z及びnとそれぞれ同義である。

R_9 は、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、水酸基又はアルコキシ基を表し、複数個ある場合には2つの R_9 が結合し、環を形成していてもよい。

R_9' は、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、水酸基又はアルコキシ基を表し、複数個ある場合には2つの R_9' が結合し、環を形成していてもよい。

X及びX' は、それぞれ独立にアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

m及びm' は、置換基数であって、それぞれ独立に0～5の整数を表す。
m及びm' はそれぞれ独立に0又は1であることが好ましい。

R_9 及び R_9' のアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、がより好ましく、メチル基が最も好ましい。シクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル基を挙げることができる。アルコキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。これらの基は置換基を有していてもよく、該置換基としてはヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、シアノ基、フッ素原子などのハロゲン原子を挙げることができる。 R_9 及び R_9' はメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基であることがより好ましく、シアノ基であることが更に好ましい。

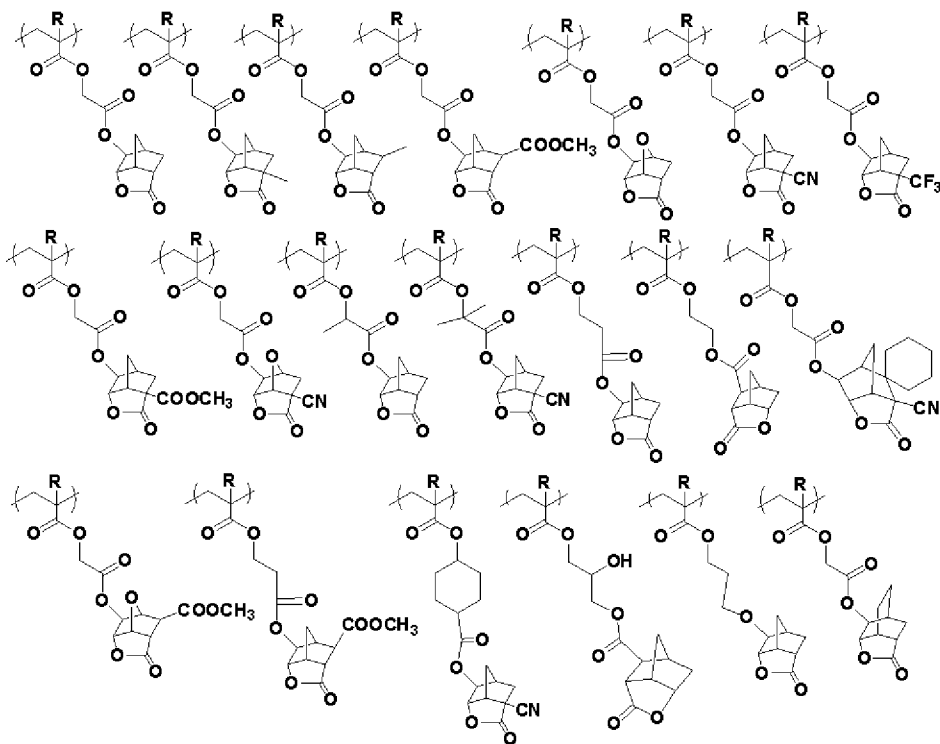
X及びX' のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基等が挙げられる。X及びX' は酸素原子又はメチレン基であることが好ましく、メチレン基であることが更に好ましい。

m及びm' が1以上である場合、少なくとも1つの R_9 及び R_9' はラク톤のカルボニル基の α 位又は β 位に置換することが好ましく、特に α 位に置換することが好ましい。

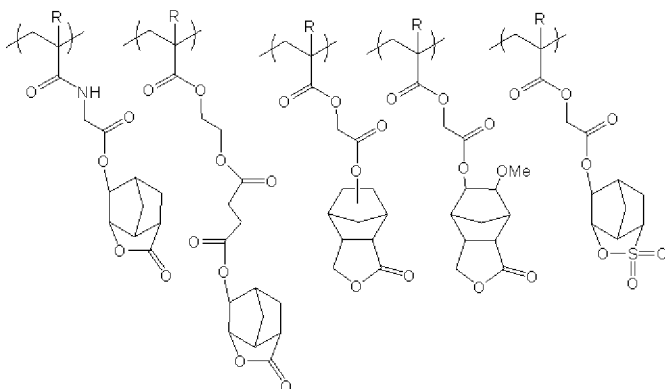
一般式(111-1)又は(111-1')で表されるラクトン構造を有する基、又はスルトン構造を有する繰り返し単位的具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。下記具体例中、Rは、水素原子、置換基

を有していてもよいアルキル基又はハロゲン原子を表し、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、アセトキシメチル基を表す。

[0118] [化36]



[0119] [化37]



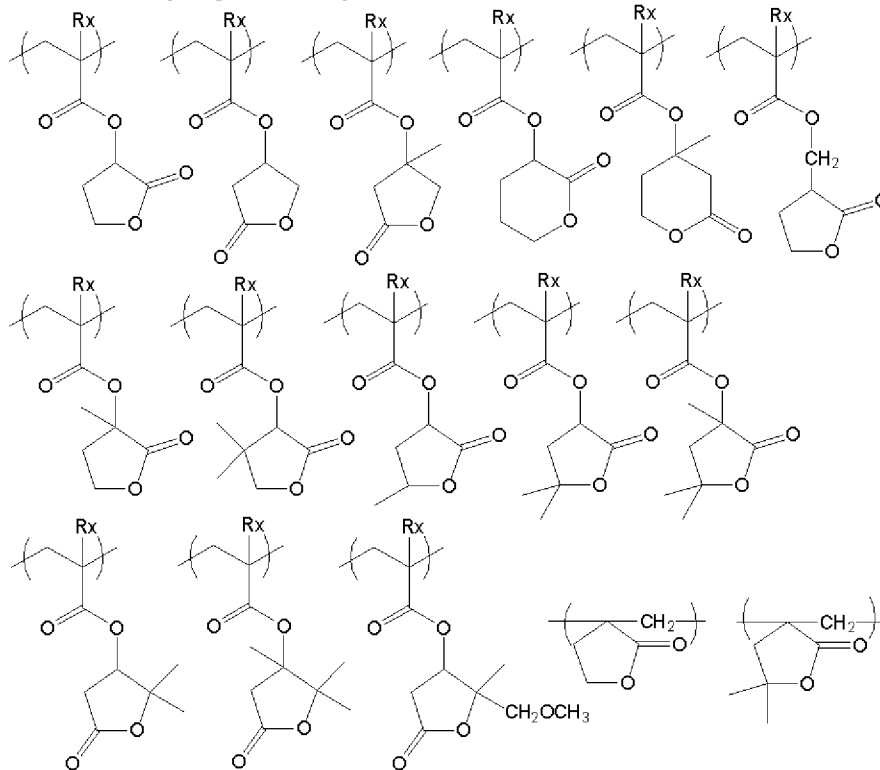
[0120] 樹脂〔P-A〕は、ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰返し単位を1種で有していても2種以上で有していてもよい。

ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰返し単位の含有量は、複数種類含有する場合は合計して樹脂〔P-A〕中の全繰返し単位に対し、1～50mol%が好ましく、より好ましくは3～40mol%、更に好ましくは5～30mol%である。

ラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位の実例として、上記に挙げた具体例に加え、以下を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0121] [化38]

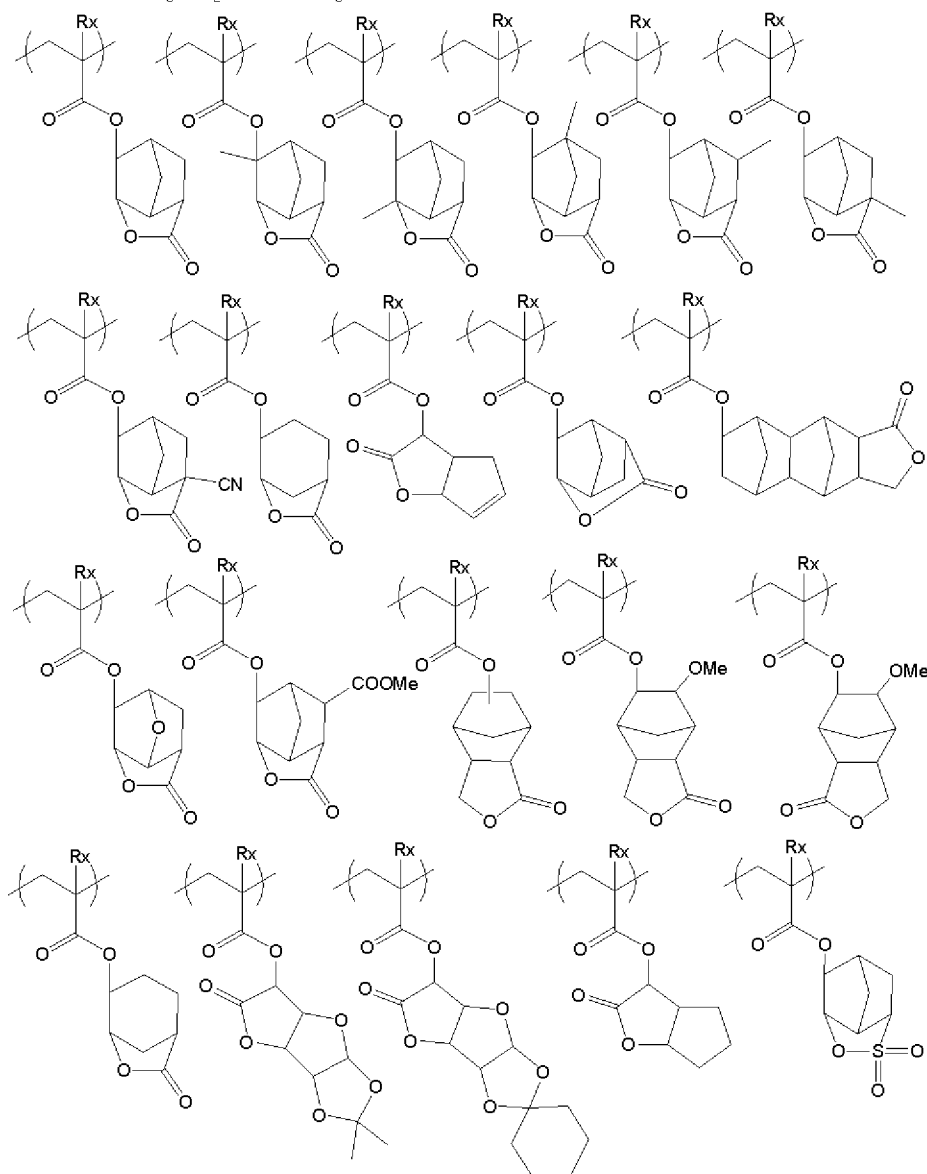
(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)



[0122]

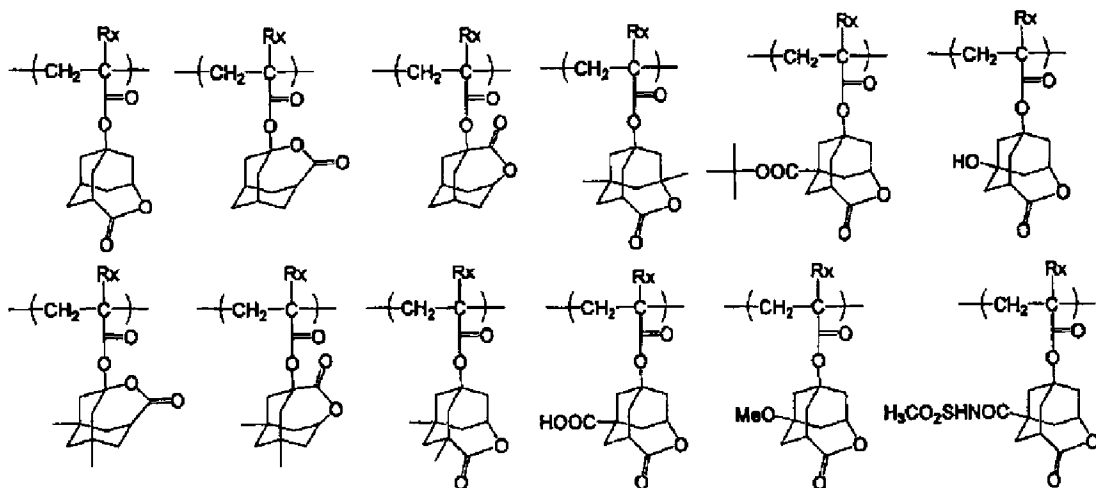
[化39]

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)



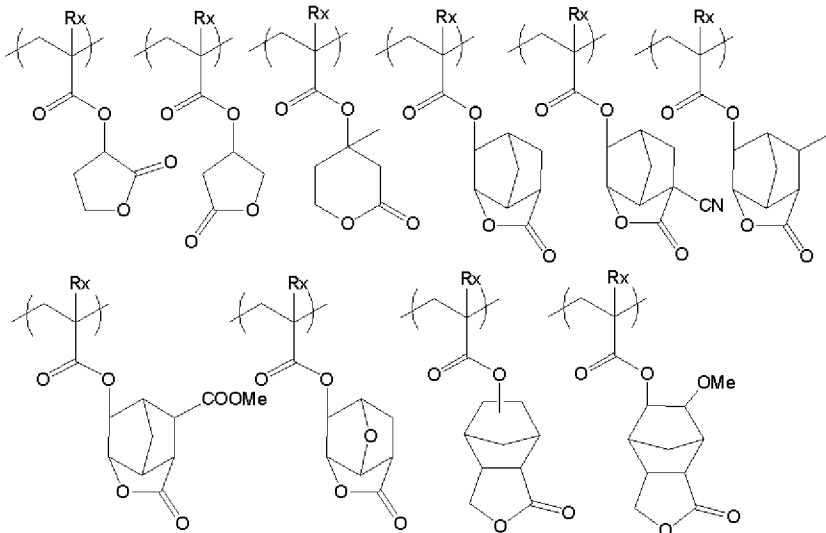
[0123]

[化40]

(式中RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

[0124] 上記具体例の中で特に好ましい繰り返し単位としては、下記の繰り返し単位が挙げられる。最適なラクトン基又はスルトン基を選択することにより、パターンプロファイル、疎密依存性が良好となる。

[0125] [化41]

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)

[0126] ラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位は、通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度（e e）が90%以上のものが好ましく、より好ましくは95%以上である。

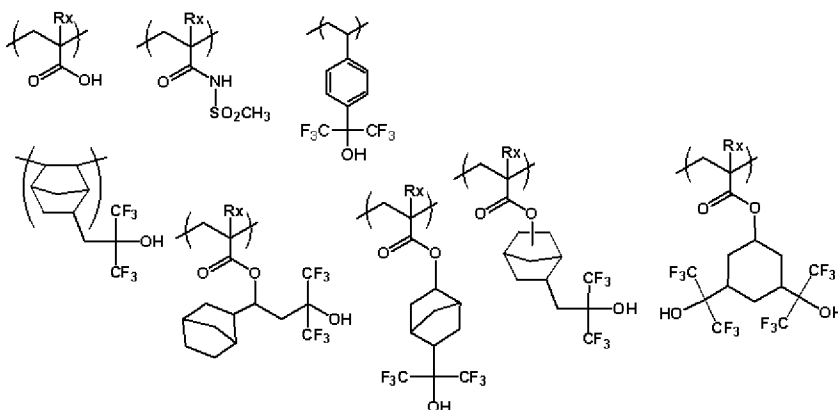
[0127] また、繰り返し単位（c）が有しうる極性基が酸性基であることも特に好ましい態様の一つである。好ましい酸性基としてはフェノール性ヒドロキシル基、カルボン酸基、スルホン酸基、フッ素化アルコール基（例えばヘキサフロロイソプロパノール基）、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基が挙げられる。なかでも繰り返し単位（c）はカルボキシル基を有する繰り返し単位であることがより好ましい。酸性基を有する繰り返し単位を含有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。酸性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接酸性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖に酸性基が結合している繰り返し単位、更には酸性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入のいずれも好ましい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

[0128] 繰り返し単位（c）が有しうる酸性基は、芳香環を含んでいてもいなくてもよいが、芳香環を有する場合はフェノール性水酸基以外の酸性基から選ばれることが好ましい。繰り返し単位（c）が酸性基を有する場合、酸性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂〔P-A〕中の全繰り返し単位に対し、30モル%以下であることが好ましく、20モル%以下であることがより好ましい。樹脂〔P-A〕が酸性基を有する繰り返し単位を含有する場合、樹脂〔P-A〕における酸性基を有する繰り返し単位の含有量は、通常、1モル%以上である。

酸性基を有する繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

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

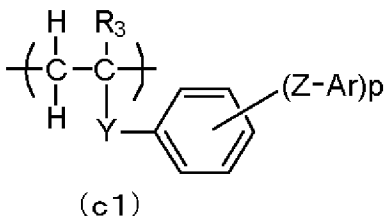
[0129] [化42]



[0130] (d) 複数の芳香環を有する繰り返し単位

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

[0131] [化43]



[0132] 一般式(c1)中、

R_3 は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基を表し、

Y は、単結合又は2価の連結基を表し、

Z は、単結合又は2価の連結基を表し、

Ar は、芳香環基を表し、

p は1以上の整数を表す。

[0133] R_3 としてのアルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デカニル基、 i -ブチル基があげられ、更に置換基を有していても良く、好ましい置換基としては、アル

コキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基等があげられ、中でも置換基を有するアルキル基としては、 CF_3 基、アルキルオキシカルボニルメチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基等が好ましい。

[0134] R_3 としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が特に好ましい。

Yは、単結合又は2価の連結基を表し、2価の連結基としては、例えば、エーテル基（酸素原子）、チオエーテル基（硫黄原子）、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルフィド基、スルホン基、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{OCF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{SS}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{COCH}_2-$ 、 $-\text{COCF}_2\text{CO}-$ 、 $-\text{COCO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{OSO}_2\text{O}-$ 、アミノ基（窒素原子）、アシル基、アルキルスルホニル基、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、アミノカルボニルアミノ基、アミノスルホニルアミノ基、若しくはこれらの組み合わせからなる基があげられる。Yは、炭素数15以下が好ましく、炭素数10以下がより好ましい。

[0135] Yは、好ましくは単結合、 $-\text{COO}-$ 基、 $-\text{COS}-$ 基、 $-\text{CONH}-$ 基、より好ましくは $-\text{COO}-$ 基、 $-\text{CONH}-$ 基であり、特に好ましくは $-\text{COO}-$ 基である。

Zは、単結合又は2価の連結基を表し、2価の連結基としては、例えば、エーテル基（酸素原子）、チオエーテル基（硫黄原子）、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルフィド基、スルホン基、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、アミノ基（窒素原子）、アシル基、アルキルスルホニル基、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、アミノカルボニルアミノ基、アミノスルホニルアミノ基、若しくはこれらの組み合わせからなる基があげられる。

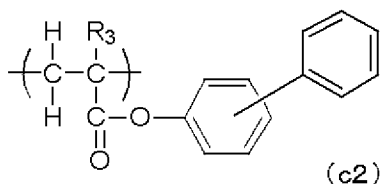
Zは、好ましくは単結合、エーテル基、カルボニル基、 $-\text{COO}-$ であり、更に好ましくは単結合、エーテル基であり、特に好ましくは単結合である。

[0136] Arは、芳香環基を表し、具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、キノリニル基、フラニル基、チオフェニル基、フルオレニル-9-オン-イル基、アントラキノニル基、フェナントラキノニル基、ピロール基等が挙げられ、フェニル基であることが好ましい。これらの芳香環基は更に置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、フェニル基等のアリール基、アリールオキシ基、アリールカルボニル基、ヘテロ環残基などが挙げられ、これらの中でも、フェニル基が、アウトバンド光に起因した露光ラチチュードやパターン形状の悪化を抑制する観点から好ましい。

pは、1以上の整数であり、1～3の整数であることが好ましい。

[0137] 繰り返し単位(d)として更に好ましいのは以下の式(c2)で表される繰り返し単位である。

[0138] [化44]



[0139] 一般式(c2)中、R₃は、水素原子又はアルキル基を表す。R₃としてのアルキル基として好ましいものは、一般式(c1)と同様である。

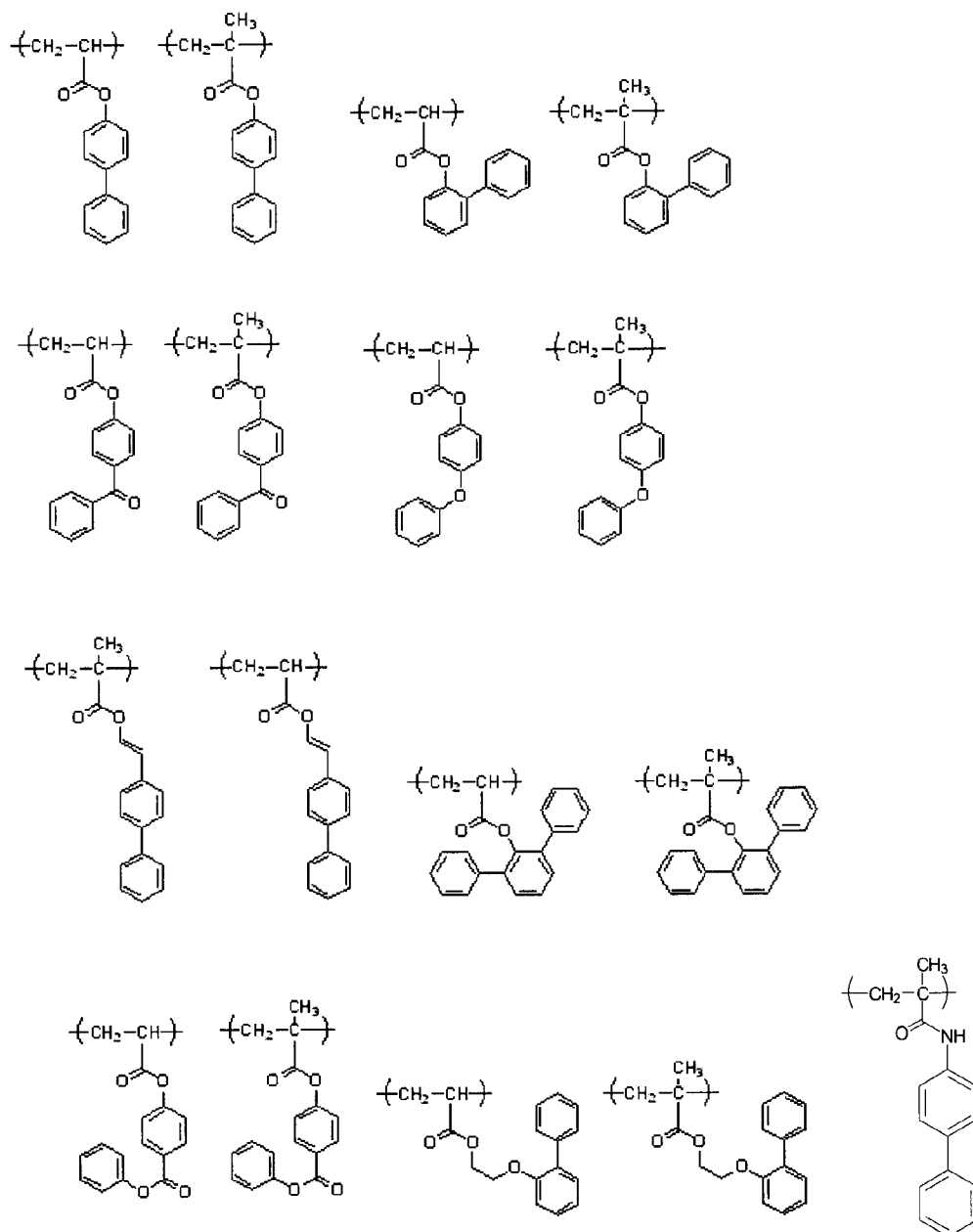
[0140] ここで、極紫外線(EUV光)露光に関しては、波長100～400nmの紫外線領域に発生する漏れ光(アウトオブバンド光)が表面ラフネスを悪化させ、結果、パターン間におけるブリッジや、パターンの断線によって、解像性及びLWR性能が低下する傾向となる。

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

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

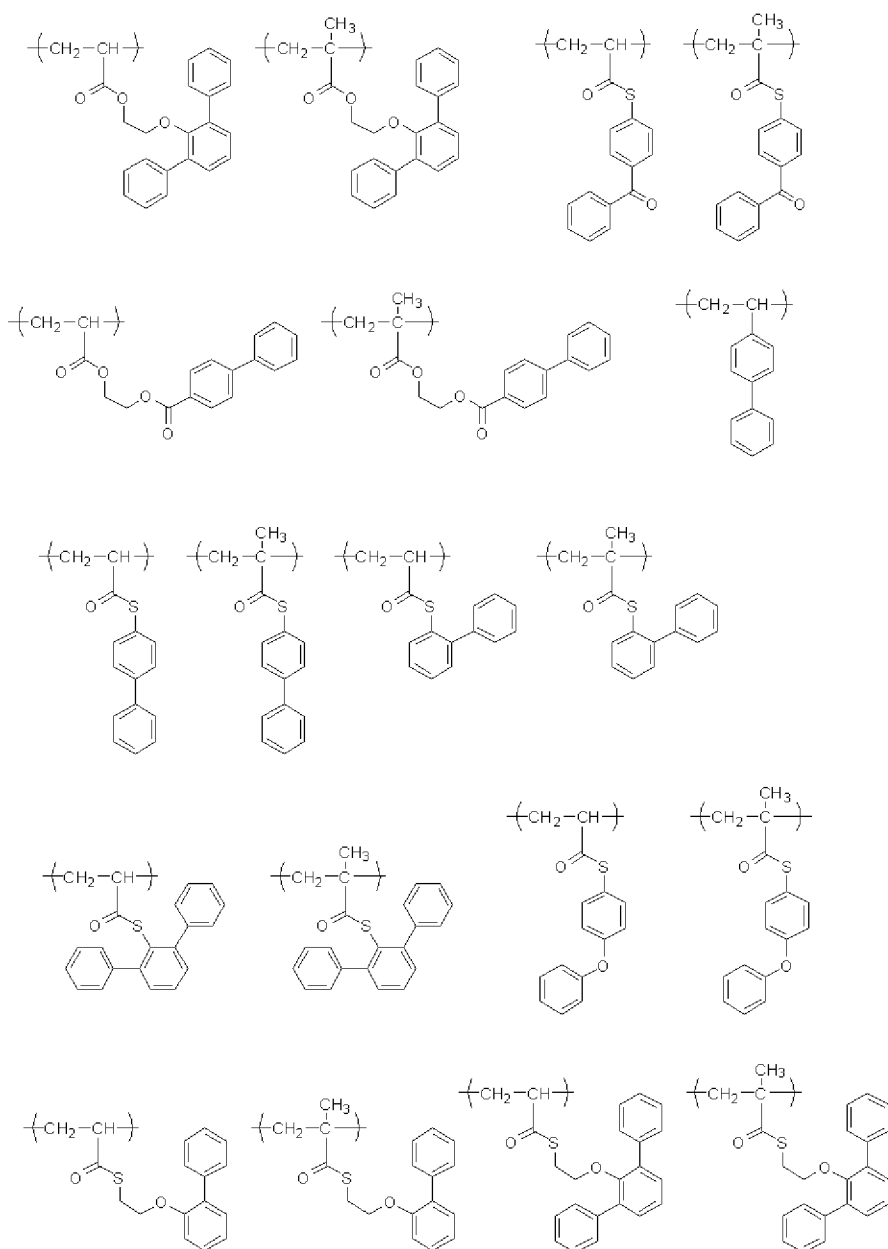
[0141] 繰り返し単位（d）の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

[0142] [化45]



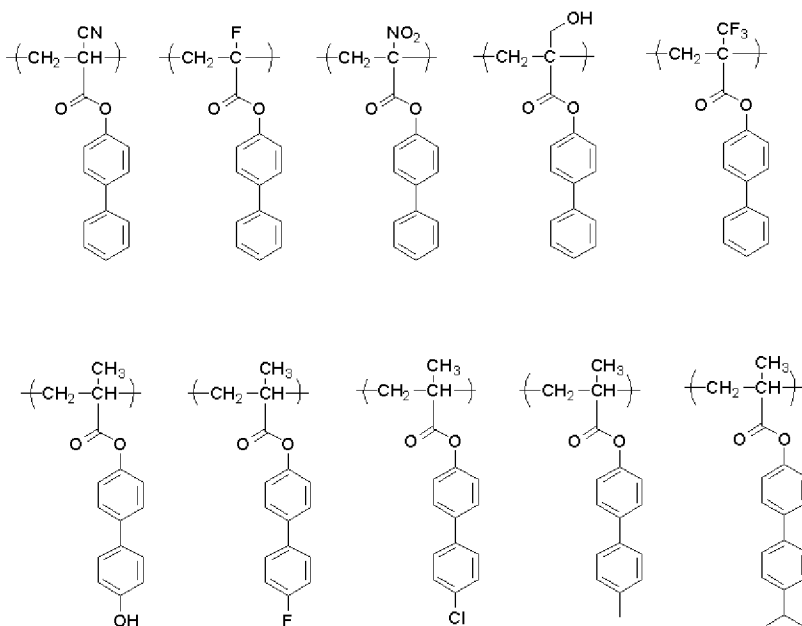
[0143]

[化46]

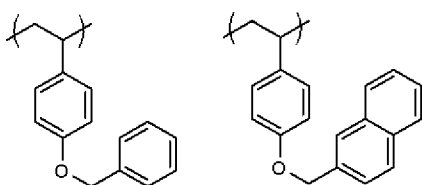


[0144]

[化47]



[0145] [化48]

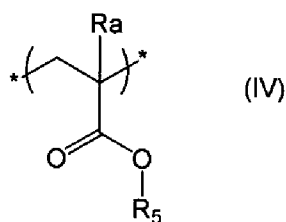


[0146] 樹脂〔P-A〕は、繰返し単位（d）を含有してもしなくても良いが、含有する場合、繰返し単位（d）の含有率は、樹脂〔P-A〕の全繰返し単位に対して、1～30モル%の範囲であることが好ましく、より好ましくは1～20モル%の範囲であり、更に好ましくは1～15モル%の範囲である。樹脂〔P-A〕に含まれる繰返し単位（d）は2種類以上を組み合わせ含んでもよい。

[0147] 本発明における樹脂〔P-A〕は、上記した繰返し単位以外の繰返し単位（以下、「その他の繰返し単位」ともいう）を適宜有していてもよい。そのような繰返し単位の一例として、更に極性基（例えば、前記酸基、水酸基、シアノ基）を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰返し単位を有することができる。このようなその他の繰返し単位としては、一般式（I V）で表される繰返し単位が挙げられる。

[0148]

[化49]



[0149] 一般式 (IV) 中、 R_5 は少なくとも 1 つの環状構造を有し、極性基を有さない炭化水素基を表す。

R_a は水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R_{a2}$ 基を表す。式中、 R_{a2} は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 R_a は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

[0150] R_5 が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、たとえば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数 3～12 のシクロアルキル基、シクロヘキセニル基など炭素数 3～12 のシクロアルケニル基が挙げられる。好ましい単環式炭化水素基としては、炭素数 3～7 の単環式炭化水素基であり、より好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

[0151] 多環式炭化水素基には環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビスシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基などが含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビスシクロオクタン環（ビスシクロ [2, 2, 2] オクタン環、ビスシクロ [3, 2, 1] オクタン環等）などの 2 環式炭化水素環及び、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ [5, 2, 1, 0^{2,6}] デカン、トリシクロ [4, 3, 1, 1^{2,5}] ウンデカン環などの 3 環式炭化水素環、テトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] ドデカン、パーヒドロ-1, 4-メタノ-5, 8-メタノナフタレン環などの 4 環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環

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

[0152] 好ましい架橋環式炭化水素環として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビスシクロオクタニル基、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカニル基、などが挙げられる。より好ましい架橋環式炭化水素環としてノルボニル基、アダマンチル基が挙げられる。

[0153] これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していても良く、好ましい置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、水素原子が置換されたヒドロキシル基、水素原子が置換されたアミノ基などが挙げられる。好ましいハロゲン原子としては臭素、塩素、フッ素原子、好ましいアルキル基としてはメチル、エチル、ブチル、*t*-ブチル基が挙げられる。上記のアルキル基は更に置換基を有していても良く、更に有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、水素原子が置換されたヒドロキシル基、水素原子が置換されたアミノ基を挙げることができる。

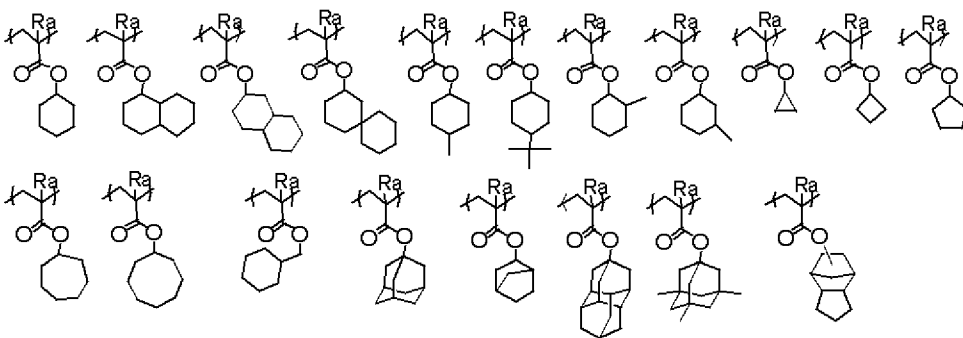
[0154] 上記水素原子の置換基としては、たとえばアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、置換メチル基、置換エチル基、アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基が挙げられる。好ましいアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基、好ましい置換メチル基としてはメトキシメチル、メトキシチオメチル、ベンジルオキシメチル、*t*-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル基、好ましい置換エチル基としては、1-エトキシエチル、1-メチルー1-メトキシエチル、好ましいアシル基としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル基などの炭素数1～6の脂肪族アシル基、アルコキシカルボニル基としては炭素数1～4のアルコキシカルボニル基などが挙げられる。

[0155] 樹脂〔P-A〕は、極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、こ

の繰返し単位の含有量は、樹脂〔P-A〕中の全繰返し単位に対し、1～20モル%が好ましく、より好ましくは5～15モル%である。

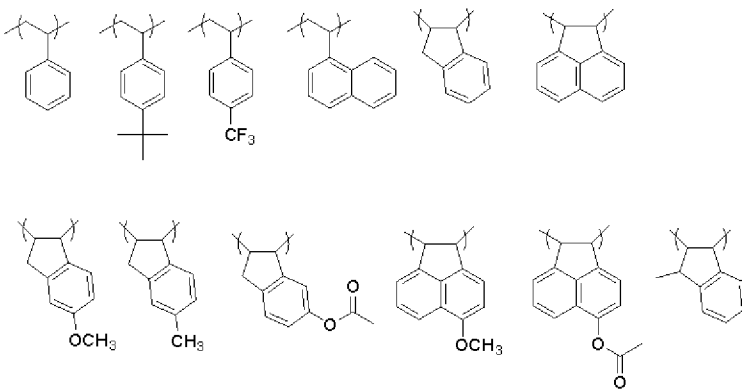
極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、R_aは、H、CH₃、CH₂OH、又はCF₃を表す。

[0156] [1750]

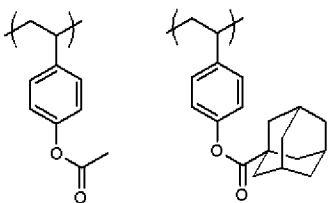


[0157] また、樹脂〔P-A〕は、T_gの向上やドライエッチング耐性の向上、先述のアウトオブバンド光の内部フィルター等の効果を鑑み、下記のモノマー成分を含んでも良い。

[0158] [1751]



[0159] [1752]



[0160] 本発明の組成物に用いられる樹脂〔P-A〕において、各繰り返し構造単

位の含有モル比は、レジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

[0161] 本発明の樹脂〔P-A〕の形態としては、ランダム型、ブロック型、クシ型、スター型のいずれの形態でもよい。

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

例えば、一般的合成方法としては、不飽和モノマー及び重合開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤に不飽和モノマーと重合開始剤の溶液を1～10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。

[0162] 重合に使用される溶媒としては、例えば、後述の感活性光線性又は感放射線性組成物を調製する際に使用することができる溶剤等を挙げることができ、より好ましくは本発明の組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）などが挙げられる。必要に応じて連鎖移動剤（例えば、アルキルメルカプタンなど）の存在下で重合を行ってもよい。

[0163] 反応の濃度は5～70質量%であり、好ましくは10～50質量%である。反応温度は、通常10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃

、更に好ましくは40～100℃である。

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

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

[0164] ポリマー溶液からの沈殿又は再沈殿操作の際に用いる溶媒（沈殿又は再沈殿溶媒）としては、該ポリマーの貧溶媒であればよく、ポリマーの種類に応じて、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトロ化合物、エーテル、ケトン、エステル、カーボネート、アルコール、カルボン酸、水、これらの溶媒を含む混合溶媒等の中から適宜選択して使用できる。これらの中でも、沈殿又は再沈殿溶媒として、少なくともアルコール（特に、メタノールなど）又は水を含む溶媒が好ましい。

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

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

沈殿又は再沈殿したポリマーは、通常、濾過、遠心分離等の慣用の固液分

離に付し、乾燥して使用に供される。濾過は、耐溶剤性の濾材を用い、好ましくは加圧下で行われる。乾燥は、常圧又は減圧下（好ましくは減圧下）、30～100℃程度、好ましくは30～50℃程度の温度で行われる。

[0165] なお、一度、樹脂を析出させて、分離した後に、再び溶媒に溶解させ、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒と接触させてもよい。即ち、上記ラジカル重合反応終了後、該ポリマーが難溶あるいは不溶の溶媒を接触させ、樹脂を析出させ（工程a）、樹脂を溶液から分離し（工程b）、改めて溶媒に溶解させ樹脂溶液Aを調製（工程c）、その後、該樹脂溶液Aに、該樹脂が難溶あるいは不溶の溶媒を、樹脂溶液Aの10倍未満の体積量（好ましくは5倍以下の体積量）で、接触させることにより樹脂固体を析出させ（工程d）、析出した樹脂を分離する（工程e）ことを含む方法でもよい。

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は5～50質量%であり、好ましくは10～30質量%である。反応温度は、通常10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、更に好ましくは60～100℃である。

[0166] 本発明に係わる樹脂〔P-A〕の分子量は、特に制限されないが、重量平均分子量が1000～100000の範囲であることが好ましく、1500～60000の範囲であることがより好ましく、2000～30000の範囲であることが特に好ましい。重量平均分子量を1000～100000の範囲とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、かつ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化することを

防ぐことができる。ここで、樹脂の重量平均分子量は、GPC（キャリア：THFあるいはN-メチル-2-ピロリドン（NMP））によって測定したポリスチレン換算分子量を示す。

[0167] また分散度（ M_w/M_n ）は、好ましくは1.00～5.00、より好ましくは1.00～3.50であり、更に好ましくは、1.00～2.50である。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、かつレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

[0168] 本明細書において、樹脂の重量平均分子量（ M_w ）及び分散度は、例えば、HLC-8120（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSK gel Multipore HXL-M（東ソー（株）製、7.8mmHD×30.0cm）を、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）又はNMP（N-メチル-2-ピロリドン）を用いることによって求めることができる。

[0169] 樹脂〔P-A〕は、後述の化合物〔P-B〕と同一の成分であっても、異なる成分であっても良いが、異なる成分であることが好ましい。

[0170] 本発明の樹脂〔P-A〕は、1種類単独で、又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。樹脂〔P-A〕の含有量は、本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物中の全固形分を基準にして、20～99質量％が好ましく、30～99質量％がより好ましく、40～99質量％が更に好ましい。

[0171] 〔P-B〕活性光線又は放射線の照射により酸を発生し、かつ酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物

活性光線又は放射線の照射により酸を発生し、かつ酸の作用によりアルカリ現像液水溶液に対する溶解性が増大する化合物〔P-B〕（以下、単に、酸発生剤〔P-B〕とも言う）は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生し、かつアルカリ可溶性基を酸の作用により分解し脱離する脱離基で保護された構造（樹脂〔P-A〕について前述したものと同様に、以下、「酸分解性基」ともいう）を有する化合物であることが好ましい。

化合物〔P－B〕の分子量範囲は１００～３０００が好ましく、１００～２０００がより好ましく、１００～１０００が特に好ましい。

アルカリ可溶性基の具体例及び好ましい例としては樹脂〔P－A〕について前述した極性基の具体例及び好ましい例と同様のものが挙げられる。

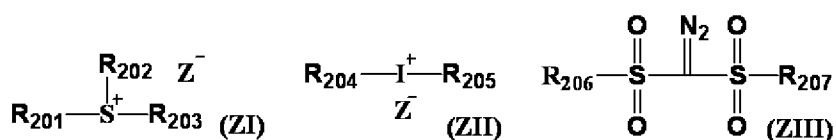
酸分解性基のアルカリ可溶性基及び好ましい例としては樹脂〔P－A〕について前述した「アルカリ可溶性基が酸の作用により分解し脱離する基で保護された構造」の具体例及び好ましい例と同様のものが挙げられる。

[0172] 化合物（P－B）において、前記酸分解性基は、アルカリ現像液に対する溶解度をより増大させる観点から、酸の作用により分解しフェノール性水酸基又はカルボキシル基を生じる基であることが好ましい。

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

[0173] 酸発生剤〔P－B〕としては、下記一般式（Z I）、（Z I I）又は（Z I I I）で表される化合物を挙げることができる。

[0174] [化53]



[0175] 上記一般式（Z I）において、

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

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

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

Z^- は、非求核性アニオンを表す。

R_{201} 、 R_{202} 、 R_{203} 及び Z^- の少なくとも1つは酸分解性基を有する。酸分解性基の好ましい態様としては前述の通りである。

酸分解性基をカチオン部に有すると活性光線又は放射線によって分解する際に、分解物がより疎水的になるカチオン部に酸分解基を有することで、より均一に溶解コントラストを付与することができる観点から、 R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} の少なくとも1つが酸分解性基を有することが好ましい。

[0176] Z^- としての非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチルアニオン等を挙げることができる。

[0177] 非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これにより感活性光線性又は感放射線性組成物の経時安定性が向上する。

[0178] スルホン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。

[0179] カルボン酸アニオンとしては、例えば、脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

[0180] 脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数1～30のアルキル基及び炭素数3～30のシクロアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシ

ル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基等を挙げることができる。

[0181] 芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、好ましくは炭素数6～14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

[0182] 脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨ素原子）、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数1～15）、アリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数6～20）、アルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数7～20）、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数10～20）、アルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数5～20）、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数8～20）等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基として更にアルキル基（好ましくは炭素数1～15）を挙げることができる。

[0183] アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数7～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナ

フチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルブチル基等を挙げることができる。

[0184] 脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、芳香族スルホン酸アニオンにおけるものと同様のハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

[0185] スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンを挙げることができる。

[0186] ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンにおけるアルキル基は、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基等を挙げることができる。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、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基等を挙げることができ、フッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

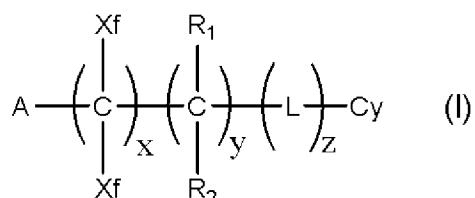
[0187] その他の非求核性アニオンとしては、例えば、フッ素化燐、フッ素化硼素、フッ素化アンチモン等を挙げることができる。

[0188] Z⁻の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくとも α 位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくは炭素数4～8のパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン

、更により好ましくはノナフロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3, 5-ビス(トリフロロメチル)ベンゼンスルホン酸アニオンである。

[0189] Z-としての非求核性アニオンとしては、下記式(I)で表される酸を生じるアニオンであることも好ましい。

[0190] [化54]



[0191] 式中、

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

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

Lは、二価の連結基を表し、複数存在する場合のLは同一でも異なってもよい。

C y は、環状の有機基を表す。

Aは、HO₃S-又はR f-SO₂-NH-SO₂-を表す。R fは、少なくとも1つのフッ素原子を有するアルキル基、少なくとも1つのフッ素原子を有するシクロアルキル基、又は少なくとも1つのフッ素原子を有するアリール基を表す。(シクロアルキルとアリールの置換は、フッ素原子でなく-CF₃などフッ化アルキルによる置換でもよい。R fとしての少なくとも1つのフッ素原子を有するアルキル基の具体例としては、X fの後述の具体例と同様であり、R fとしての少なくとも1つのフッ素原子を有するシクロアルキル基の具体例としては、パーフルオロシクロペンチル、パーフルオロシクロヘキシル等が挙げられ、R fとしての少なくとも1つのフッ素原子を有するアリール基の具体例としては、パーフルオロフェニル等が挙げられ、これら

の各基は、それぞれ、フッ素原子を含有しない置換基で置換されていてもよい。)

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。

[0192] 一般式(1)について、更に詳細に説明する。

X fのフッ素原子で置換されたアルキル基におけるアルキル基としては、好ましくは炭素数1～10であり、より好ましくは炭素数1～4である。また、X fのフッ素原子で置換されたアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

X fとして、好ましくは、フッ素原子又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基である。X fの具体例としては、フッ素原子、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 、 C_8F_{17} 、 CH_2CF_3 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ が挙げられ、中でもフッ素原子、 CF_3 が好ましい。特に、双方のX fがフッ素原子であることが好ましい。

[0193] R_1 、 R_2 のアルキル基は、置換基（好ましくはフッ素原子）を有していてもよく炭素数1～4のものが好ましい。更に好ましくは炭素数1～4のパーフルオロアルキル基である。 R_1 、 R_2 の置換基を有するアルキル基の具体例としては、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 、 C_8F_{17} 、 CH_2CF_3 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ が挙げられ、中でも CF_3 が好ましい。

R_1 、 R_2 としては、好ましくはフッ素原子又は CF_3 である。

[0194] yは0～4が好ましく、0がより好ましい。xは1～8が好ましく、中でも1～4が好ましく、1が特に好ましい。zは0～8が好ましく、中でも0～4が好ましい。

Lの2価の連結基としては特に限定されず、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、アルキレン基、シクロアル

キレン基、アルケニレン基又はこれらの複数が組合された連結基などが挙げられ、総炭素数12以下の連結基が好ましい。これらのなかでも—COO—、—OCO—、—CO—、—O—、—SO₂—が好ましく、—COO—、—OCO—、—SO₂—がより好ましく、—SO₂—であることが特に好ましい。

[0195] Cyの環状の有機基としては、環状構造を有するものであれば特に限定されず、脂環基、アリール基、複素環基（芳香属性を有するものだけでなく、芳香属性を有さないものも含み、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環構造も含む。）等が挙げられる。

[0196] 脂環基としては、単環でも多環でもよく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基の炭素数7以上のかさ高い構造を有する脂環基が、PEB（露光後加熱）工程での膜中拡散性を抑制でき、MEEF（マスクエラーエンハンスメントファクター）向上の観点から好ましい。

[0197] アリール基としては、単環でも多環でもよく、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナンスレン環、アントラセン環が挙げられる。中でも193nmにおける光吸光度の観点から低吸光度のナフタレンが好ましい。

[0198] 複素環基としては、単環でも多環でもよく、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、ピリジン環、デカヒドロイソキノリン環由来のものが挙げられる。中でもフラン環、チオフェン環、ピリジン環、デカヒドロイソキノリン環由来のものが好ましい。

[0199] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、アルキル基（直鎖、分岐、環状のいずれであっても良く、炭素数1～12が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれでも良く、炭素数3～20が好ましい）、アリール基（炭素数6～14が好ましい）、ヒ

ドロキシ基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、スルホン酸エステル基等が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）は、カルボニル炭素であっても良い。

[0200] 上記一般式（Ⅰ）で表される酸を生じるアニオンが酸分解性基を有する場合、 X^f 、 R_1 、 R_2 、 L 、 Cy 、 R^f のいずれの基が酸分解性基により置換されていても良いが、 Cy 又は R^f が酸分解性基により置換されていることが好ましく、 Cy が酸分解性基により置換されていることが特に好ましい。

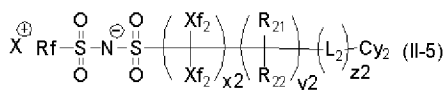
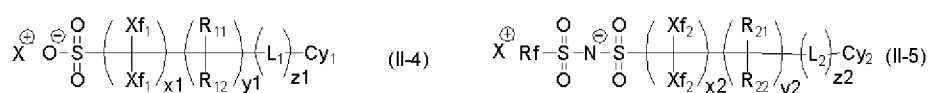
また、そのような酸分解性基としては酸の作用により分解してフェノール性水酸基又はカルボキシル基を生じる基であることが好ましい。

上記一般式（Ⅰ）で表される酸を生じるアニオンが酸分解性基を有する場合、2価の連結基を介して前記アニオンに結合していてもよく、例えば、 Cy が2価の連結基を介して酸分解性基により置換されている態様が挙げられる。

そのような2価の連結基としては特に制限はないが、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基又はこれらの複数が組合された連結基などが挙げられる。

[0201] 上記一般式（Ⅰ）で表される酸を生じるアニオンが酸分解性基を有する場合、前記化合物（A）が下記一般式（Ⅱ-4）又は（Ⅱ-5）で表される化合物であることが好ましい。

[0202] [化55]



[0203] 上記一般式中、

X^+ は、それぞれ独立に、対カチオンを表す。

R^f は、前記一般式（Ⅰ）のAにおける R^f と同義である。

Xf_1 、 Xf_2 は、それぞれ独立に、前記一般式（Ⅰ）における X^f と同義

である。

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} 、 R_{22} は、それぞれ独立に、前記一般式（I）における R_1 、 R_2 と同義である。

L_1 、 L_2 は、それぞれ独立に、前記一般式（I）における L と同義である。

Cy_1 、 Cy_2 は、それぞれ独立に、前記一般式（I）における Cy と同義である。

Xf_1 、 R_{11} 、 R_{12} 、 L_1 及び Cy_1 のいずれが、極性基が酸の作用により分解し脱離する脱離基で保護された構造を有する基（酸分解性基）により置換されていてもよく、 Xf_2 、 R_{21} 、 R_{22} 、 L_2 、 Cy_2 及び Rf のいずれが、酸分解性基により置換されていてもよい。

x_1 、 x_2 は、それぞれ独立に、前記一般式（I）における x と同義である。

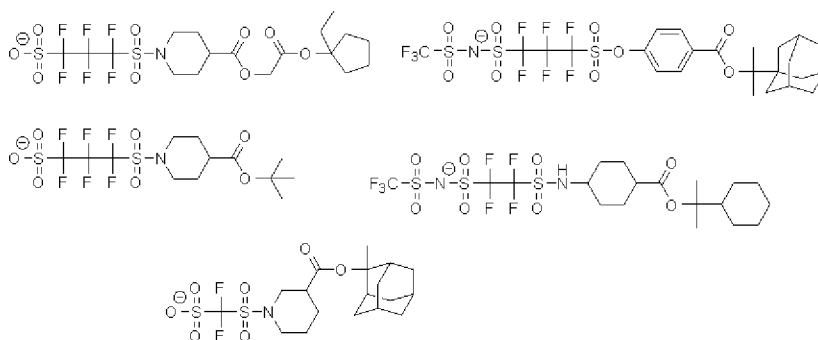
y_1 、 y_2 は、それぞれ独立に、前記一般式（I）における y と同義である。

z_1 、 z_2 は、それぞれ独立に、前記一般式（I）における z と同義である。

X^+ についての対カチオンとしては、上記一般式（Z I）におけるスルホニウムカチオン、上記一般式（Z I I）におけるヨードニウムカチオンが挙げられる。

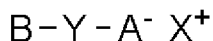
以下、酸分解性基を有し、かつ前記一般式（I）で表される酸を生じるアニオンの具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0204] [化56]



[0205] 酸分解性基が上記一般式 (Z I) ~ (Z I I I) における Z⁻に含まれる場合、酸発生剤 [P - B] が下記一般式 (I I I) で表される化合物である態様も好ましい。

[0206] [化57]



(III)

[0207] 式中、

A⁻は有機酸アニオンを表す。

Yは2価の連結基を表す。

X⁺は、対カチオンを表す。

Bは酸分解性基を表す。

[0208] A⁻の有機酸アニオンはスルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、イミド酸アニオンなどが挙げられ、スルホン酸アニオン、及びイミド酸アニオンが好ましく、感度が向上する。

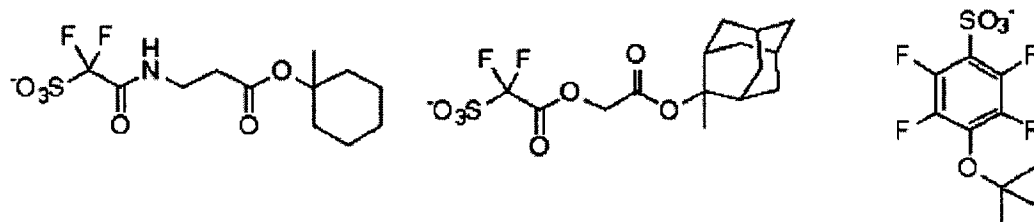
[0209] Yとしての2価の連結基は、好ましくは、炭素数1~8の2価の有機基であり、例えば、アルキレン基、アリーレン基（好ましくはフェニレン基）などが挙げられる。Yとしての2価の連結基は、より好ましくはアルキレン基であり、好ましい炭素数は1~6、より好ましい炭素数は1~4である。アルキレン鎖中に酸素原子、窒素原子、硫黄原子などを含む連結基を有していても良い。アルキレン基はフッ素原子が置換されていてもよく、その場合、A⁻と結合した炭素がフッ素原子を有することがより好ましい。

X⁺についての対カチオンとしては、上記一般式 (Z I) におけるスルホニウムカチオン、上記一般式 (Z I I) におけるヨードニウムカチオンが挙げられる。

[0210] Bは酸の作用により分解してフェノール性水酸基又はカルボキシル基を生じる基であることが好ましい。

以下、一般式 (I I I) における酸アニオンの具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0211] [化58]



[0212] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} により表される有機基としては、例えば、後述する化合物（Z1-1）、（Z1-2）、（Z1-3）及び（Z1-4）における対応する基を挙げることができる。

[0213] なお、一般式（Z1）で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式（Z1）で表される化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つが、一般式（Z1）で表されるもうひとつの化合物の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも一つと、単結合又は連結基を介して結合した構造を有する化合物であってもよい。

[0214] 更に好ましい（Z1）成分として、以下に説明する化合物（Z1-1）、（Z1-2）、及び（Z1-3）及び（Z1-4）を挙げることができる。

[0215] 化合物（Z1-1）は、上記一般式（Z1）の $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

[0216] アリールスルホニウム化合物は、 $R_{201} \sim R_{203}$ の全てがアリール基でもよいし、 $R_{201} \sim R_{203}$ の一部がアリール基で、残りがアルキル基又はシクロアルキル基でもよい。

[0217] アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルスルホニウム化合物、ジアリールシクロアルキルスルホニウム化合物、アリールジシクロアルキルスルホニウム化合物を挙げることができる。

[0218] アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であっても

よい。複素環構造としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、ベンゾチオフェン残基等が挙げられる。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

[0219] アリールスルホニウム化合物が必要に応じて有しているアルキル基又はシクロアルキル基は、炭素数1～15の直鎖又は分岐アルキル基及び炭素数3～15のシクロアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

[0220] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} の少なくとも1つが酸分解性基を有することが好ましい。酸分解性基の好ましい態様としては前述の通りである。

$R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、酸分解性基以外にも、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～14）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。好ましい置換基としては炭素数1～12の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数1～12の直鎖、分岐又は環状のアルコキシ基であり、より好ましくは炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基である。置換基は、3つの $R_{201} \sim R_{203}$ のうちのいずれか1つに置換していてもよいし、3つ全てに置換していてもよい。また、 $R_{201} \sim R_{203}$ がアリール基の場合に、置換基はアリール基の*p*-位に置換していることが好ましい。

[0221] 次に、化合物（Z1-2）について説明する。

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

[0222] $R_{201} \sim R_{203}$ としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数1～30、好ましくは炭素数1～20である。

[0223] $R_{201} \sim R_{203}$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖又は分岐の2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、特に好ましくは直鎖又は分岐2-オキソアルキル基である。

[0224] $R_{201} \sim R_{203}$ のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数3～10のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくは2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、2-オキソシクロアルキル基を挙げることができる。

[0225] 2-オキソアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

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

[0226] アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基）を挙げることができる。

[0227] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} の少なくとも1つが酸分解性基を有することが好ましい。酸分解性基の好ましい態様としては前述の通りである。

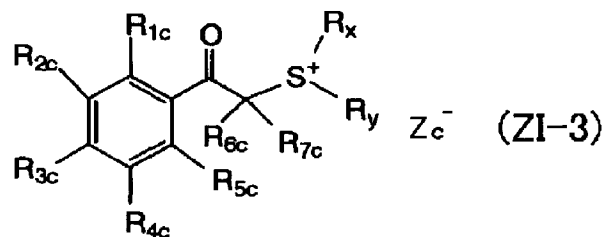
$R_{201} \sim R_{203}$ は、酸分解性基以外の、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数1～5）、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。

[0228] 次に、化合物（Z1-3）について説明する。

化合物（Z1-3）とは、以下の一般式（Z1-3）で表される化合物であり、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物である。

[0229]

[化59]



[0230] 一般式 (Z I - 3) に於いて、

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

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

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

[0231] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{5c} と R_{6c} 、 R_{6c} と R_{7c} 、 R_{5c} と R_x 、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

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

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

R_{5c} と R_{6c} 、及び、 R_{5c} と R_x が結合して形成する基としては、単結合又

はアルキレン基であることが好ましく、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基等を挙げることができる。

[0232] Zc^- は、非求核性アニオンを表し、一般式 (Z1) に於ける Z^- と同様の非求核性アニオンを挙げることができる。

[0233] $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基は、直鎖又は分岐のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ～ 20 個のアルキル基、好ましくは炭素数 1 ～ 12 個の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基）を挙げることができる。シクロアルキル基としては、例えば炭素数 3 ～ 10 個のシクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）を挙げることができる。

[0234] $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリール基は、好ましくは炭素数 5 ～ 15 であり、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

[0235] $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、好ましくは、炭素数 1 ～ 5 の直鎖及び分岐アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基）、炭素数 3 ～ 10 の環状アルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基）を挙げることができる。

[0236] $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシカルボニル基におけるアルコキシ基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基の具体例と同様である。

[0237] $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキルカルボニルオキシ基及びアルキルチオ基におけるアルキル基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基の具体例と同様である。

[0238] $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのシクロアルキルカルボニルオキシ基におけるシクロアルキル基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのシクロアルキル基の具体例と同様である。

[0239] $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリールオキシ基及びアリールチオ基におけるアリー

ル基の具体例は、前記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリール基の具体例と同様である。

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

[0240] $R_{1c} \sim R_{5c}$ のいずれか 2 つ以上が互いに結合して形成してもよい環構造としては、好ましくは 5 員又は 6 員の環、特に好ましくは 6 員の環（例えばフェニル環）が挙げられる。

[0241] R_{5c} 及び R_{6c} が互いに結合して形成してもよい環構造としては、 R_{5c} 及び R_{6c} が互いに結合して単結合又はアルキレン基（メチレン基、エチレン基等）を構成することにより、一般式（I）中のカルボニル炭素原子及び炭素原子と共に形成する 4 員以上の環（特に好ましくは 5 ～ 6 員の環）が挙げられる。

[0242] R_{6c} 及び R_{7c} としてのアリール基としては、好ましくは炭素数 5 ～ 15 であり、例えば、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

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

[0243] また、 R_{6c} と R_{7c} とが結合して環を形成する場合に、 R_{6c} と R_{7c} とが結合して形成する基としては、炭素数 2 ～ 10 のアルキレン基が好ましく、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基などを挙げることができる。また、 R_{6c} と R_{7c} とが結合して形成する環は、環内に酸素原子等のヘテロ原子を有していてもよい。

[0244] R_x 及び R_y としてのアルキル基及びシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ における同様のアルキル基及びシクロアルキル基を挙げることができる。

[0245] R_x 及び R_y としての 2-オキソアルキル基及び 2-オキソシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基及びシクロアルキル基の 2 位に $>C=$

Oを有する基を挙げることができる。

[0246] R_x 及び R_y としてのアルコキシカルボニルアルキル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ おけると同様のアルコキシ基を挙げることができる、アルキル基については、例えば、炭素数1～12のアルキル基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基）を挙げることができる。

[0247] R_x 及び R_y としてのアリル基としては、特に制限は無いが、無置換のアリル基、又は、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素数3～10のシクロアルキル基）で置換されたアリル基であることが好ましい。

[0248] R_x 及び R_y としてのビニル基としては特に制限は無いが、無置換のビニル基、又は、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素数3～10のシクロアルキル基）で置換されたビニル基であることが好ましい。

[0249] R_{5c} 及び R_x が互いに結合して形成してもよい環構造としては、 R_{5c} 及び R_x が互いに結合して単結合又はアルキレン基（メチレン基、エチレン基等）を構成することにより、一般式（I）中の硫黄原子とカルボニル炭素原子と共に形成する5員以上の環（特に好ましくは5員の環）が挙げられる。

[0250] R_x 及び R_y が互いに結合して形成してもよい環構造としては、2価の R_x 及び R_y （例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等）が一般式（Z1-3）中の硫黄原子と共に形成する5員又は6員の環、特に好ましくは5員の環（即ち、テトラヒドロチオフェン環）が挙げられる。

[0251] R_x 及び R_y は、好ましくは炭素数4個以上のアルキル基又はシクロアルキル基であり、より好ましくは6個以上、更に好ましくは8個以上のアルキル基又はシクロアルキル基である。

[0252] $R_{1c} \sim R_{7c}$ 、 R_x 及び R_y の少なくとも1つが酸分解性基を有することが好ましい。酸分解性基の好ましい態様としては前述の通りである。

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 、 R_x 及び R_y は、酸分解性基以外にも更に置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子）、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、シクロアル

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

[0253] 前記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～12個の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を挙げることができる。

前記シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数3～10個のシクロアルキル基を挙げることができる。

前記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等の炭素数6～15のアリール基を挙げることができる。

[0254] 前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素原子数1～20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基等を挙げることができる。

[0255] 前記アリールオキシ基としては、例えば、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素数6～10個のアリールオキシ基等を挙げることができる。

[0256] 前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、*n*-ブタノイル基、*i*-ブタノイル基、*n*-ヘプタノイル基、2-メチルブタノイル基、1-メチルブタノイル基、*t*-ヘプタノイル基等の炭素原子数2～12の直鎖状若しくは分岐状のアシル基等を挙げることができる。

[0257] 前記アリールカルボニル基としては、例えば、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基等の炭素数6～10個のアリールオキシ基等を挙げることができる。

[0258] 前記アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシ

エチル基、2-エトキシエチル基等の炭素原子数2～21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシアルキル基等を挙げることができる。

[0259] 前記アリールオキシアルキル基としては、例えば、フェニルオキシメチル基、フェニルオキシエチル基、ナフチルオキシメチル基、ナフチルオキシエチル基等の炭素数7～12個のアリールオキシ基等を挙げることができる。

[0260] 前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素原子数2～21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

[0261] 前記アリールオキシカルボニル基としては、例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等の炭素数7～11個のアリールオキシカルボニル基等を挙げることができる。

[0262] 前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、n-プロポキシカルボニルオキシ基、i-プロポキシカルボニルオキシ基、n-ブトキシカルボニルオキシ基、t-ブトキシカルボニルオキシ基、シクロペンチルオキシカルボニルオキシ基、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ等の炭素原子数2～21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

[0263] 前記アリールオキシカルボニルオキシ基としては、例えば、フェニルオキシカルボニルオキシ基、ナフチルオキシカルボニルオキシ基等の炭素数7～11個のアリールオキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

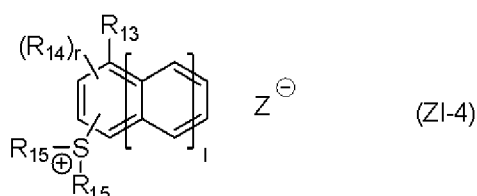
[0264] 上記一般式(Z1-3)中、 R_{1c} 、 R_{2c} 、 R_{4c} 及び R_{5c} が、各々独立に、水素原子を表し、 R_{3c} が水素原子以外の基、すなわち、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカ

ルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アルキルチオ基又はアリールチオ基を表すことがより好ましい。

[0265] 次に、化合物（Z I - 4）について説明する。

化合物（Z I - 4）は、下記一般式（Z I - 4）で表される。

[0266] [化60]



[0267] 一般式（Z I - 4）中、

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

R_{14} は複数存在する場合は各々独立して、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、又はシクロアルキル基を有する基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

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

l は0～2の整数を表す。

r は0～8の整数を表す。

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

[0268] 一般式（Z I - 4）において、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数1～10のものが好ましく、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基

、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基等が好ましい。

[0269] R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のシクロアルキル基としては、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素原子数3～20のシクロアルキル基）が挙げられ、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロデカニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、シクロオクタジエニル、ノルボルニル、トリシクロデカニル、テトラシクロデカニル、アダマンチル等があげられ、特にシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルが好ましい。

[0270] R_{13} 及び R_{14} のアルコキシ基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数1～10のものが好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基等を挙げることができる。これらのアルコキシ基のうち、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基等が好ましい。

[0271] R_{13} 及び R_{14} のアルコキシカルボニル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数2～11のものが好ましく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ヘプチルオキシカルボニル基、*n*-オク

チルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、 n -ノニルオキシカルボニル基、 n -デシルオキシカルボニル基等を挙げることができる。これらのアルコキシカルボニル基のうち、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基等が好ましい。

[0272] R_{13} 及び R_{14} のシクロアルキル基を有する基としては、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素原子数3～20のシクロアルキル基）が挙げられ、例えば、単環若しくは多環のシクロアルキルオキシ基、及び、単環若しくは多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基が挙げられる。これら基は、置換基を更に有していてもよい。

[0273] R_{13} 及び R_{14} の単環若しくは多環のシクロアルキルオキシ基としては、総炭素数が7以上であることが好ましく、総炭素数が7以上15以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル基を有することが好ましい。総炭素数7以上の単環のシクロアルキルオキシ基とは、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、シクロドデカニルオキシ基等のシクロアルキルオキシ基に、任意にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ドデシル基、2-エチルヘキシル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、iso-アミル基等のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシルオキシ基、カルボキシ基等の置換基を有する単環のシクロアルキルオキシ基であって、該シクロアルキル基上の任意の置換基と合わせた総炭素数が7以上のものを表す。

また、総炭素数が7以上の多環のシクロアルキルオキシ基としては、ノル

ボルニルオキシ基、トリシクロデカニルオキシ基、テトラシクロデカニルオキシ基、アダマンチルオキシ基等が挙げられる。

[0274] R_{13} 及び R_{14} の単環若しくは多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基としては、総炭素数が7以上であることが好ましく、総炭素数が7以上15以下であることがより好ましく、また、単環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基であることが好ましい。総炭素数7以上の、単環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基とは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプトキシ、オクチルオキシ、ドデシルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、イソプロポキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、iso-アミルオキシ等のアルコキシ基に上述の置換基を有していてもよい単環シクロアルキル基が置換したものであり、置換基も含めた総炭素数が7以上のものを表す。たとえば、シクロヘキシルメトキシ基、シクロペンチルエトキシ基、シクロヘキシルエトキシ基等が挙げられ、シクロヘキシルメトキシ基が好ましい。

[0275] また、総炭素数が7以上の多環のシクロアルキル基を有するアルコキシ基としては、ノルボルニルメトキシ基、ノルボルニルエトキシ基、トリシクロデカニルメトキシ基、トリシクロデカニルエトキシ基、テトラシクロデカニルメトキシ基、テトラシクロデカニルエトキシ基、アダマンチルメトキシ基、アダマンチルエトキシ基等が挙げられ、ノルボルニルメトキシ基、ノルボルニルエトキシ基等が好ましい。

[0276] R_{14} のアルキルカルボニル基のアルキル基としては、上述した $R_{13} \sim R_{15}$ としてのアルキル基と同様の具体例が挙げられる。

[0277] R_{14} のアルキルスルホニル基及びシクロアルキルスルホニル基としては、直鎖状、分岐状、環状であり、炭素原子数1~10のものが好ましく、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、n-プロパンスルホニル基、n-ブタンスルホニル基、tert-ブタンスルホニル基、n-ペンタンスルホニル基、ネオペンタンスルホニル基、n-ヘキサンスルホニル基、n-ヘプタンスルホニル基、n-オクタンスルホニル基、2-エチルヘキサン

スルホニル基 n -ノナンスルホニル基、 n -デカンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等を挙げることができる。これらのアルキルスルホニル基及びシクロアルキルスルホニル基のうちメタンスルホニル基、エタンスルホニル基、 n -プロパンスルホニル基、 n -ブタンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等が好ましい。

[0278] 上記各基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子）、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

[0279] 前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、 t -ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素原子数1～20の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシ基等を挙げることができる。

[0280] 前記アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-エトキシエチル基等の炭素原子数2～21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシアルキル基等を挙げることができる。

[0281] 前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -プロポキシカルボニル基、 i -プロポキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素原子数2～21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

[0282] 前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、 n -プロポキシカルボニルオキシ

シ基、i-プロポキシカルボニルオキシ基、n-ブトキシカルボニルオキシ基、t-ブトキシカルボニルオキシ基、シクロペンチルオキシカルボニルオキシ基、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ等の炭素原子数2～21の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

[0283] 2個の R_{15} が互いに結合して形成してもよい環構造としては、2個の2価の R_{15} が一般式(Z1-4)中の硫黄原子と共に形成する5員又は6員の環、特に好ましくは5員の環(即ち、テトラヒドロチオフェン環)が挙げられ、アリール基又はシクロアルキル基と縮環していてもよい。この2価の R_{15} は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。前記環構造に対する置換基は、複数個存在しても良く、また、それらが互いに結合して環(芳香族若しくは非芳香族の炭化水素環、芳香族若しくは非芳香族の複素環、又はこれらの環が2つ以上組み合わされてなる多環縮合環など)を形成しても良い。

一般式(Z1-4)における R_{15} としては、メチル基、エチル基、ナフチル基、2個の R_{15} が互いに結合して硫黄原子と共にテトラヒドロチオフェン環構造を形成する2価の基等が好ましい。

[0284] R_{13} 及び R_{14} 、及び R_{15} の少なくとも1つが酸分解性基を有することが好ましい。酸分解性基の好ましい態様としては前述の通りである。

R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} が酸分解性基以外に有し得る置換基としては、水酸基、アルコキシ基、又はアルコキシカルボニル基、ハロゲン原子(特に、フッ素原子)が好ましい。

lとしては、0又は1が好ましく、1がより好ましい。

rとしては、0～2が好ましい。

[0285] 次に、一般式(Z11)、(Z111)について説明する。

一般式(Z11)、(Z111)中、

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

R_{204} 、 R_{205} 及び Z^- の少なくとも1つは酸分解性基を有する。

R_{206} 及び R_{207} の少なくとも1つは酸分解性基を有する。酸分解性基の好ましい態様としては前述の通りである。

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

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

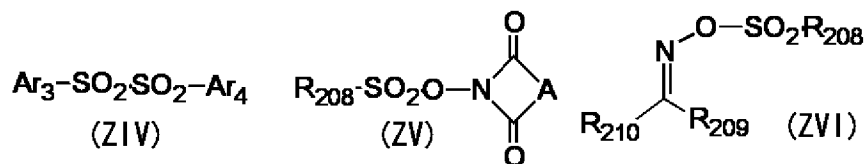
$R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、酸分解性基以外の置換基を有していてもよい。 $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよい酸分解性基以外の置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～15）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

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

[0286] 酸発生剤として、更に、下記一般式（Z I V）、（Z V）、（Z V I）で表される化合物も挙げられる。

[0287]

[化61]



[0288] 一般式 (Z I V) ~ (Z V I) 中、

Ar₃及びAr₄は、各々独立に、アリール基を表す。

Ar₃及びAr₄の少なくとも1つは酸分解性基を有する。

一般式 (Z V) 中、

R₂₀₈は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

Aは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

R₂₀₈及びAの少なくとも1つは酸分解性基を有する。

一般式 (Z V I) 中、

R₂₀₈、R₂₀₉及びR₂₁₀は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R₂₀₈、R₂₀₉及びR₂₁₀の少なくとも1つは酸分解性基を有する。

Ar₃、Ar₄、R₂₀₈、R₂₀₉及びR₂₁₀のアリール基の具体例としては、上記一般式 (Z I - 1) におけるR₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃としてのアリール基の具体例と同様のものを挙げることができる。

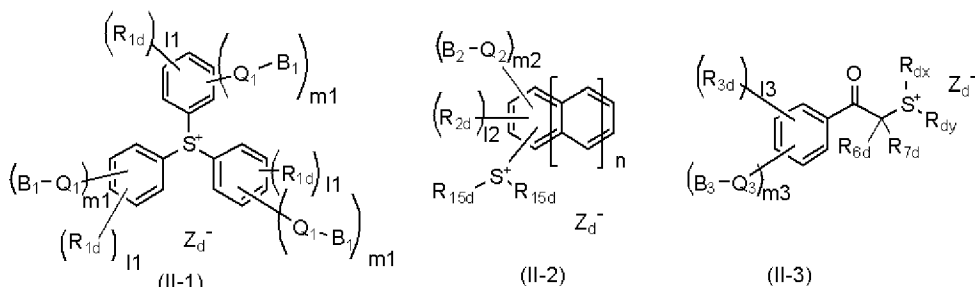
R₂₀₈、R₂₀₉及びR₂₁₀のアルキル基及びシクロアルキル基の具体例としては、それぞれ、上記一般式 (Z I - 2) におけるR₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃としてのアルキル基及びシクロアルキル基の具体例と同様のものを挙げることができる。

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

できる。

[0289] 酸分解性基が上記一般式 (I) における R_{201} 、 R_{202} 若しくは R_{203} に含まれる場合、酸発生剤 [P-B] は下記一般式 (II-1) ~ (II-3) のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

[0290] [化62]



[0291] 一般式 (II-1) 中、

R_{1d} は、各々独立に、水素原子又は 1 価の有機基を表す。2 つの R_{1d} は、互いに結合して、環を形成していてもよい。換言すれば、2 つの R_{1d} が互いに結合して単結合又は 2 価の連結基を形成していてもよい。2 価の連結基としては炭素数 4 以下の連結基であることが好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、エーテル結合、カルボニル基、エステル基等が挙げられる。

Q_1 は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

B_1 は酸の作用により分解し、フェノール性水酸基又はカルボキシル基を生じる基を表す。

Zd^- は X 個の (B_1-Q_1) で表される基を有する非求核性の対アニオンを表す。

l_1 は、各々独立に、0 ~ 5 の整数を表す。

m_1 は、各々独立に、0 ~ 5 の整数を表す。

X は、0 ~ 3 の整数を表す。

ただし、複数の m_1 及び X の少なくとも 1 つは 1 以上の整数を表す。複数の m_1 のいずれかは 1 以上の整数であることが好ましい。

一般式 (II-2) 中、

R_{2d} は、各々独立に、水素原子又は 1 価の有機基を表す。2 つの R_{2d} は、

互いに結合して、環を形成していてもよい。

R_{15d} は、各々独立に、置換基を有していても良いアルキル基を表す。2つの R_{15d} は、互いに結合して、環を形成していても良い。2つの R_{15d} は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

$-S^+(R_{15d})(R_{15d})$ で表される基、 m 個の $(B-Q)$ 及び1個の R_4 は、それぞれ、一般式(11-2)中の、いずれの芳香環の任意の位置で置換してよい。

Q_2 は、単結合又は2価の連結基を表す。

B_2 は酸の作用により分解し、フェノール性水酸基又はカルボキシル基を生じる基を表す。

$Zd-$ は X 個の (B_2-Q_2) で表される基を有する非求核性の対アニオンを表す。

n は0又は1を表す。

l_2 は、各々独立に、0～5の整数を表す。

m_2 は、各々独立に、0～5の整数を表す。

X は、0～3の整数を表す。

ただし、 m_2 及び X の少なくとも1つは1以上の整数を表す。 m_2 は1～5の整数であることが好ましい。

一般式(11-3)中、

R_{3d} は、各々独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。2つの R_{3d} は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

R_{6d} 、 R_{7d} は、各々独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。 R_{6d} 、 R_{7d} は、互いに結合して、環を形成していてもよい。

R_{dx} 、 R_{dy} は、各々独立に、置換基を有していても良いアルキル基を表す。 R_{dx} 、 R_{dy} は、互いに結合して、環を形成していても良い。

Q_3 は、単結合又は2価の連結基を表す。

B_3 は酸の作用により分解し、フェノール性水酸基又はカルボキシル基を生じる基を表す。

Z_{d-} はX個の (B_3-Q_3) で表される基を有する非求核性の対アニオンを表す。

l_3 は、各々独立に、0～5の整数を表す。

m_3 は、各々独立に、0～5の整数を表す。

Xは、0～3の整数を表す。

ただし、 m_3 及びXの少なくとも1つは1以上の整数を表す。 m_3 は1～5の整数であることが好ましい。

[0292] R_{1d} 、 R_{2d} 、 R_{3d} としての有機基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子が好ましい。2つ以上の R_4 が結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。2つ以上の R_4 が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

R_{1d} 、 R_{2d} 、 R_{3d} としてのアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基としては、一般式 ($Z1-3$) に於ける $R_{1c} \sim R_{5c}$ と同様のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基を挙げることができる。

[0293] R_{15d} 、 R_{dx} 、 R_{dy} についてのアルキル基としては直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数1～10のものが好ましく、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基等が好ましい。更に好ましくは、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、2個の R_{15d} が互いに結合して（又は R_{dx} 、 R_{dy} が互いに結合して）硫黄原子と共にテトラヒドロチオフェン環構造を形成する2価の基等が好ましい。

[0294] R_{6d} 、 R_{7d} についての有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基が好ましい。 R_{6d} 、 R_{7d} が結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。 R_{6d}

、 R_{7d} が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

R_{6d} 、 R_{7d} におけるアルキル基、シクロアルキル基としては、一般式（Z 1-3）に於ける $R_{6c} \sim R_{7c}$ と同様のアルキル基、シクロアルキル基を挙げることができる、2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基がより好ましい。

[0295] 2-オキソアルキル基及び2-オキソシクロアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ としてのアルキル基及びシクロアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。

[0296] アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ おけると同様のアルコキシ基を挙げることができる。

[0297] R_{6d} 、 R_{7d} は好ましくは水素原子、炭素数4個以上のアルキル基又はシクロアルキル基であり、より好ましくは6個以上、更に好ましくは8個以上のアルキル基又はシクロアルキル基である。

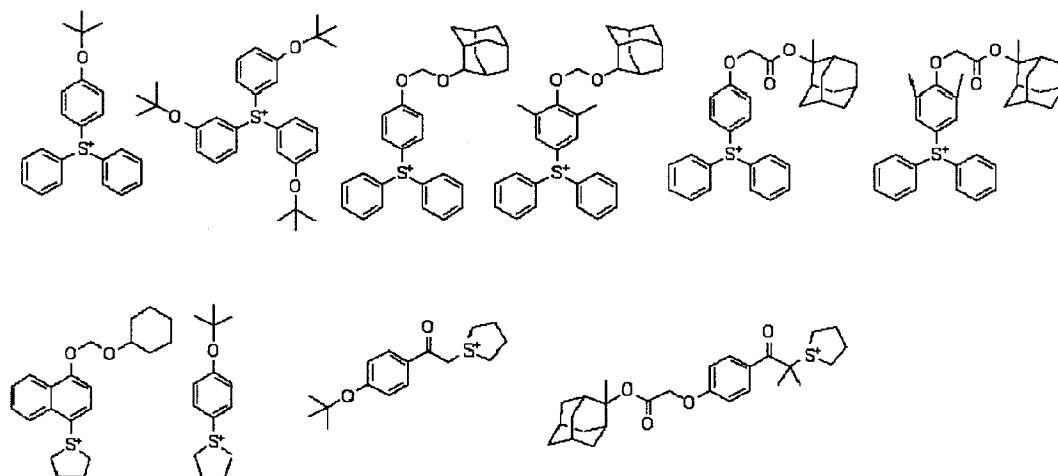
[0298] Q_1 、 Q_2 、 Q_3 についての2価の連結基としては、好ましくは、炭素数1～8の2価の有機基であり、例えば、アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基）、アリーレン基（フェニレン基）などが挙げられる。 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 としての2価の連結基は、より好ましくはアルキレン基であり、好ましい炭素数は1～6、より好ましい炭素数は1～4である。アルキレン鎖中に酸素原子、硫黄原子などの連結基を有していても良い。

[0299] $Zd-$ は、非求核性の対アニオンを表し、一般式（Z 1）に於ける $Z-$ と同様の非求核性アニオンを挙げることができる、上記一般式（111）における酸アニオンであってもよい。

[0300] 以下、酸発生剤〔P-B〕におけるカチオンの具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。

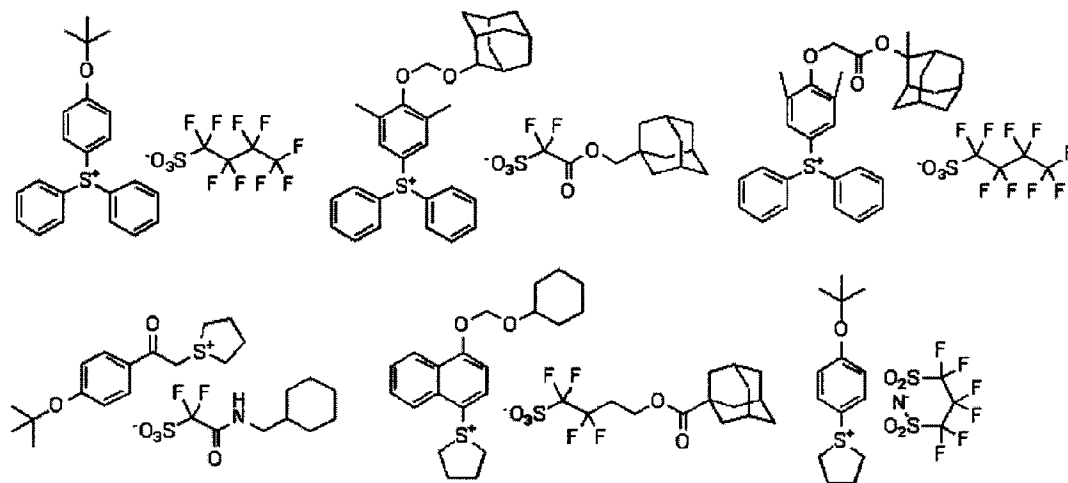
[0301]

[化63]



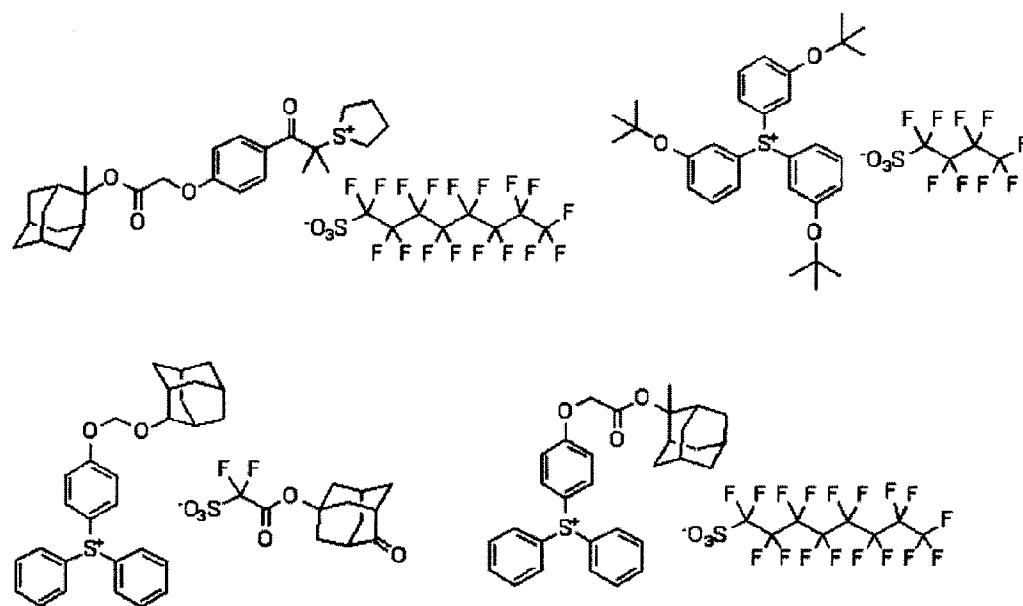
[0302] 以下、酸発生剤〔P－B〕の具体例を挙げるが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0303] [化64]

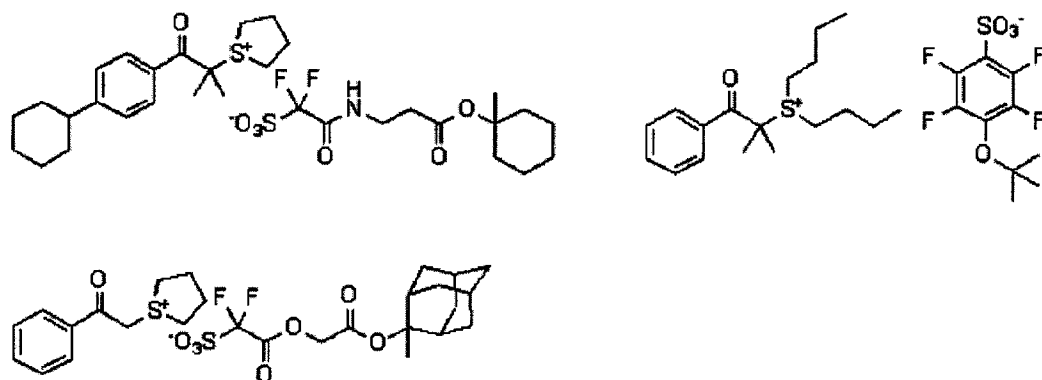


[0304]

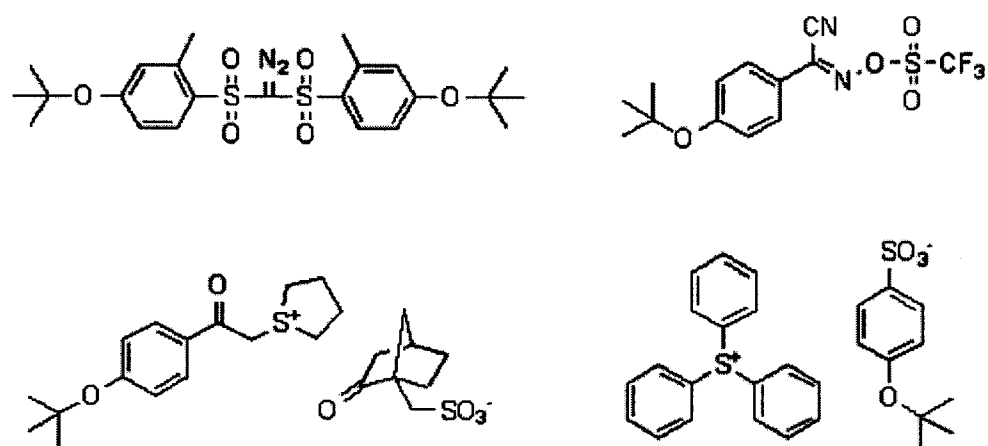
[化65]



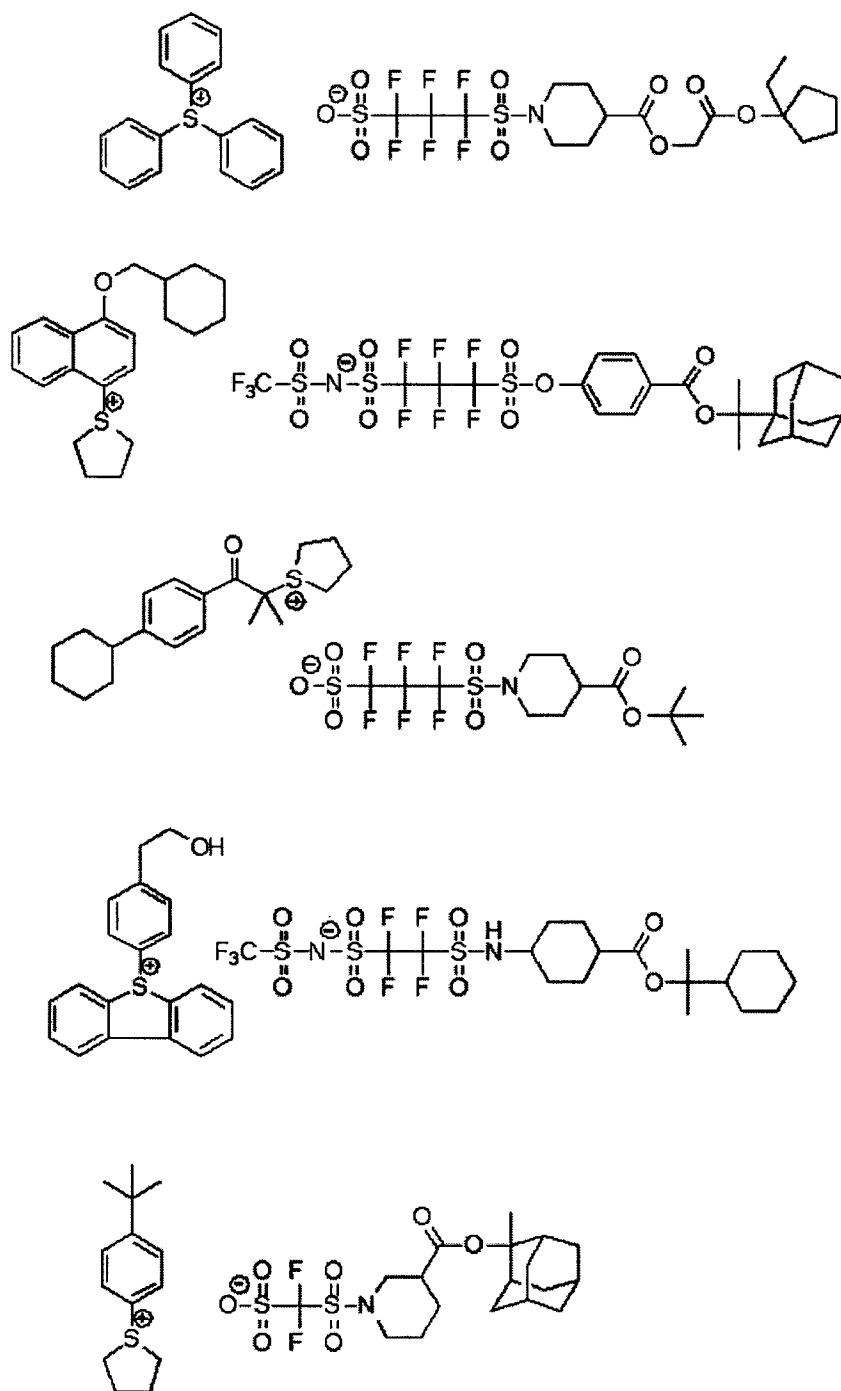
[0305] [化66]



[0306] [化67]



[0307] [化68]



[0308] 本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物においては、酸発生剤〔P－B〕を、1種単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができ、その含有量は、好ましくは感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分を基準として0.1～20質量%であり、より好ましくは0.5～15質量%、

更に好ましくは3～12質量%である。

[0309]〔P-C〕酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する低分子化合物

酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する低分子化合物〔P-C〕は、特に限定はされないが、酸分解性基を有する低分子化合物であることが好ましい。

酸分解性基の具体例は、樹脂〔P-A〕の酸分解性基において説明したものを同様に挙げることができ、アセタール基、カルボネート基、又は、3級エステル基を好適に挙げることができる。

低分子化合物〔P-C〕は、フェノール性水酸基、カルボン酸基、スルホン酸基等の酸基における水素原子が酸の作用により分解し脱離する基によって置き換えられた形で保護された基を有する低分子化合物であることが好ましい。

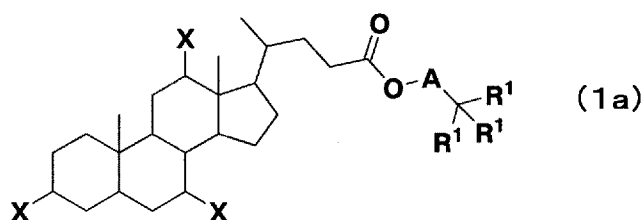
低分子化合物〔P-C〕の分子量範囲は100～1000が好ましく、100～700がより好ましく、100～500が特に好ましい。

ここで、本発明における低分子化合物とは、不飽和結合を持った化合物（いわゆる重合性モノマー）を、開始剤を使用しつつその不飽和結合を開裂させ、連鎖的に結合を成長させることによって得られる、いわゆるポリマーやオリゴマーではなく、分子量100～1000（より好ましくは100～700、更に好ましくは100～500）の一定の分子量を有する化合物（実質的に分子量分布を有さない化合物）である。

低分子化合物〔P-C〕が3級エステル構造を有する場合（すなわち、低分子化合物〔P-C〕における酸分解性基が3級エステル基である場合）、低分子化合物〔P-C〕は、特に下記一般式（1a）で表されるカルボン酸エステル又は不飽和カルボン酸エステルであることが好ましい。

[0310]

[化69]



[0311] (一般式 (1 a) において、 R^1 は、それぞれ独立に、1 価の脂環式炭化水素基（好ましくは炭素数 4 ～ 20）若しくはその誘導体、又はアルキル基（好ましくは炭素数 1 ～ 4）を表し、かつ R^1 の少なくとも 1 つが該脂環式炭化水素基若しくはその誘導体であるか、或いは何れか 2 つの R^1 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに 2 価の脂環式炭化水素基（好ましくは炭素数 4 ～ 20）若しくはその誘導体を形成し、残りの R^1 が、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ～ 4）、又は 1 価の脂環式炭化水素基（好ましくは炭素数 4 ～ 20）若しくはその誘導体を示す。

[0312] X は、それぞれ独立に、水素原子又はヒドロキシ基を示し、少なくとも一つがヒドロキシ基である。

A は、単結合或いは $-D-COO-$ で表される基を示し、 D はアルキレン基（好ましくは炭素数 1 ～ 4）を示す。

[0313] 一般式 (1 a) において、 A は、単結合或いは 2 価の連結基を示し、2 価の連結基としては例えば、メチレン基、メチレンカルボニル基、メチレンカルボニルオキシ基、エチレン基、エチレンカルボニル基、エチレンカルボニルオキシ基、プロピレン基、プロピレンカルボニル基、プロピレンカルボニルオキシ基等が挙げられる。特に好ましくは、メチレンカルボニルオキシ基が挙げられる。

[0314] 一般式 (1 a) において、 R^1 の 1 価の脂環式炭化水素基（好ましくは炭素数 4 ～ 20）、及び何れか 2 つの R^1 が相互に結合して形成した 2 価の脂環式炭化水素基（好ましくは炭素数 4 ～ 20）としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタ

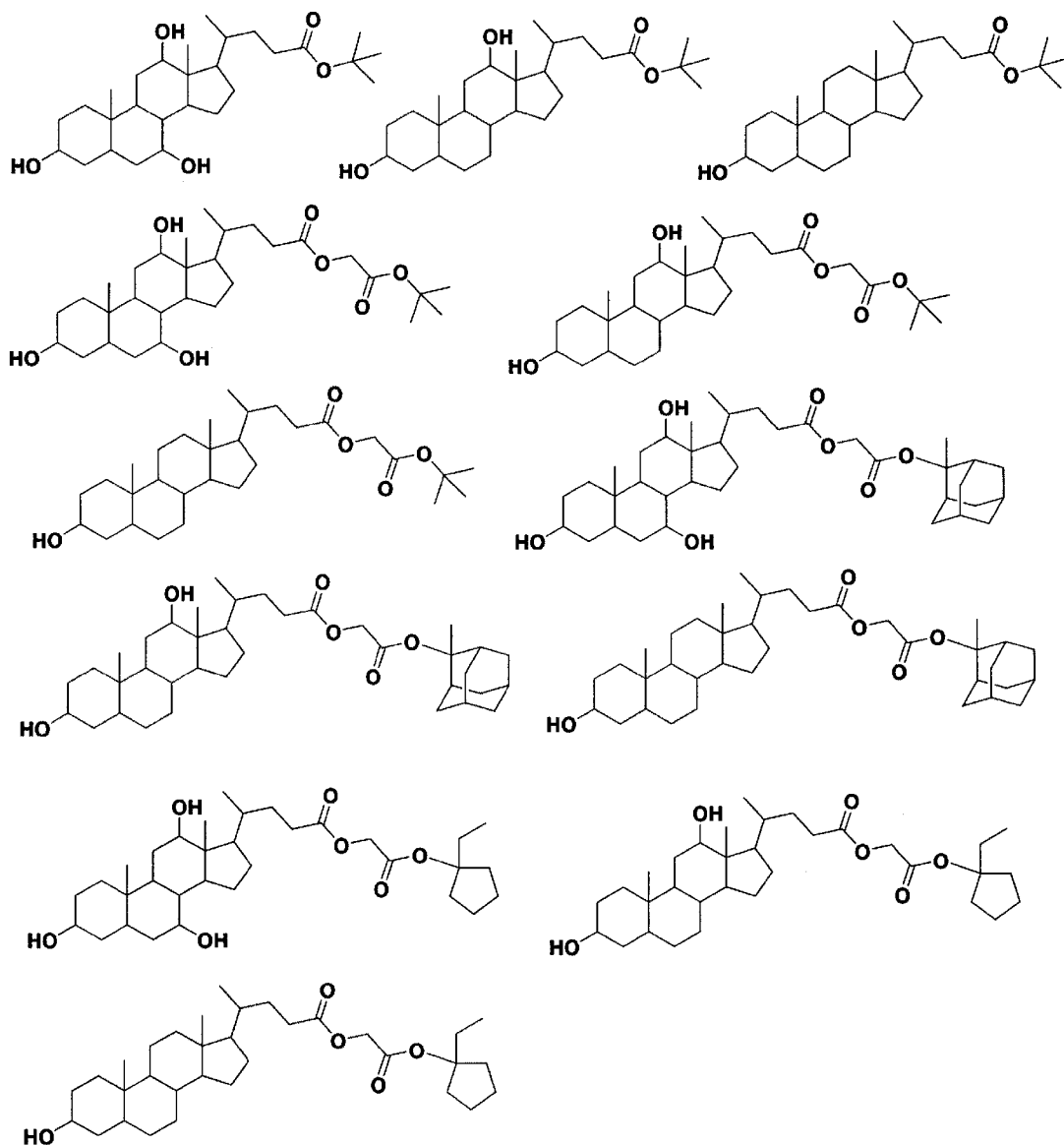
ン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基；これらの脂環族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基及びシクロアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基等を挙げることができる。これらの脂環式炭化水素基のうち、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン、シクロペンタン又はシクロヘキサンに由来する脂環族環からなる基や、これらの脂環族環からなる基を前記アルキル基で置換した基等が好ましい。

[0315] また、前記脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；オキソ基（即ち、=O基）；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1～4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2～5のシアノアルキル基等の置換基を1種以上或いは1個以上有する基を挙げることができる。これらの置換基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

[0316] また、 R^1 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基が好ましい。

[0317] 好ましい具体例としては、下記化合物が挙げられる。

[0318] [化70]

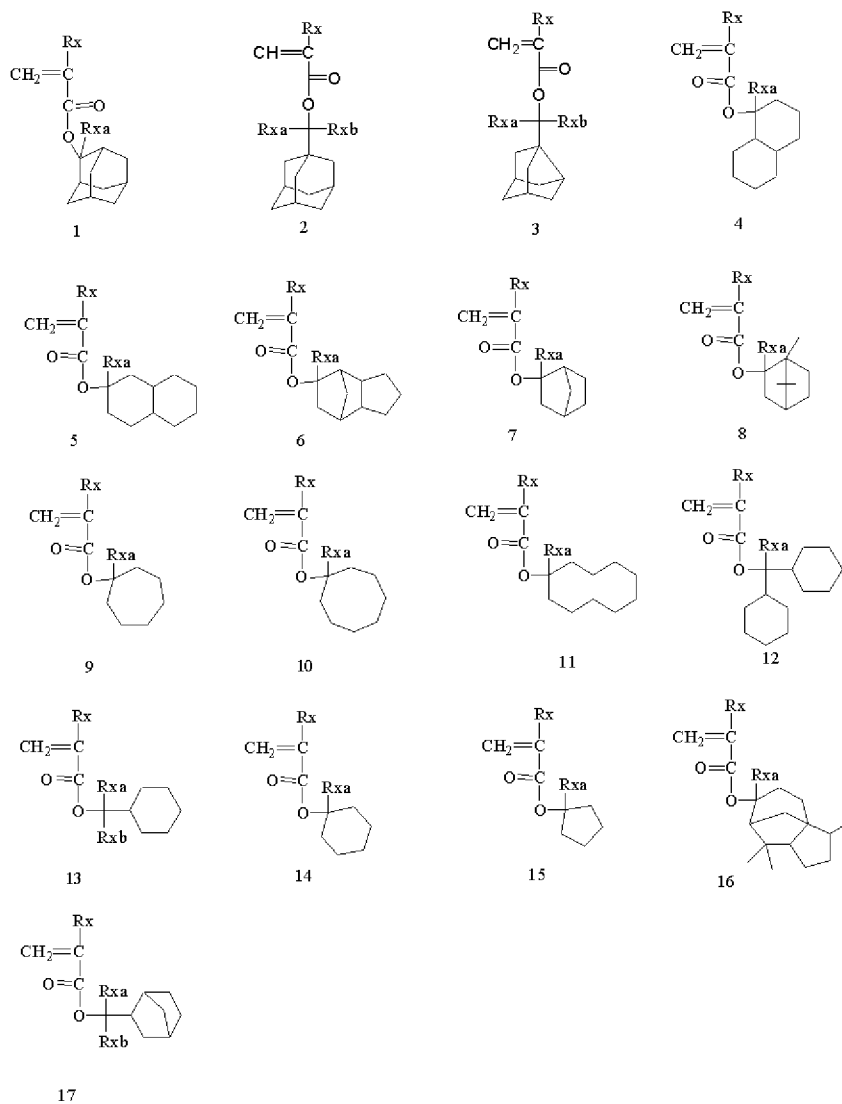


[0319] また低分子化合物〔P-C〕は以下に示す（メタ）アクリル酸エステルであっても良い。以下に、酸分解性基として3級エステル基を有する（メタ）アクリル酸3級エステルの具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0320]

[化71]

(式中RxはH、CH₃、CF₃、CH₂OHを、Rxa、Rxbはそれぞれ炭素数1～4のアルキル基を表す。)



[0321] 低分子化合物〔P-C〕は、前述の化合物〔P-B〕と同一の成分であっても、異なる成分であっても良いが、異なる成分であることが好ましい。

[0322] 本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物においては、低分子化合物〔P-C〕を、1種単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができ、その含有量は、好ましくは感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分を基準として0.1～20質量%であり、より好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～5質量%である。

[0323] [2] (N) 下記〔N-A〕、〔N-B〕及び〔N-C〕からなる群より選択される少なくとも1種の化合物

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、下記〔N－A〕、〔N－B〕及び〔N－C〕からなる群より選択される少なくとも１種の化合物（以下、化合物（N）ともいう）を含有している。

〔N－A〕 酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種的作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する樹脂

〔N－B〕 活性光線又は放射線の照射により酸を発生し、かつ酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種的作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する化合物

〔N－C〕 酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種的作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する低分子化合物

[0324] 上記樹脂〔N－A〕、上記化合物〔N－B〕、及び、上記低分子化合物〔N－C〕は、それぞれ、下記（N－１）、（N－２）及び（N－３）のいずれの形式の化合物であってもよい。

（N－１） 酸的作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する化合物

（N－２） 活性光線又は放射線の照射によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する化合物

（N－３） 活性種的作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する化合物

ここで、上記（N－３）における活性種としては、ラジカル、カチオン種、アニオン種等を挙げることができる。

[0325] 以下、樹脂〔N－A〕、化合物〔N－B〕及び低分子化合物〔N－C〕について詳細に説明する。

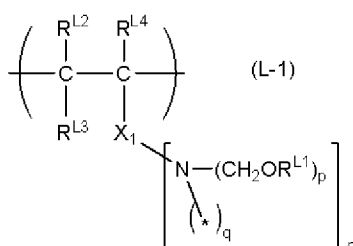
[0326] 〔N－A〕酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種的作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する樹脂

酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種的作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する樹脂としては、特に限定されないが、活性光線又は放射線の照射により後に詳述する酸発生剤（A）、上記酸発生剤〔P－B

〕、及び、後に詳述する酸発生剤〔N－B〕などから発生した酸、又は、活性光線又は放射線の照射により発生したラジカル等の活性種の作用によってアルカリ現像液に対する溶解性が減少する樹脂であることが好ましい。

樹脂〔N－A〕は、酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種の作用によって重合する基を有する樹脂が挙げられ、下記一般式（L－1）～（L－4）で表される繰り返し単位から選択される１種以上の繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましい。

[0327] [化,72]



[0328] R^{L1} は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。pは1又は2を表す。qは(2-p)で表される整数を表す。＊は、繰り返し単位(L-1)を構成する他の原子との結合手を表す。pが2である又はrが2以上である場合、複数の R^{L1} は、互いに同一であっても異なってもよい。

R¹におけるアルキル基としては、直鎖状あるいは分岐状のいずれであってもよく、炭素数1～20のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ドデシル基等）が挙げられる。炭素数1～8のアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、炭素数1～4のアルキル基が特に好ましい。

R¹¹におけるシクロアルキル基としては、単環型あるいは多環型のいずれであってもよく、炭素数3～17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、ノルボルナニル基、アダマンチル基等）が挙げられる。炭素数5～12のシクロアルキル基が好ましく、炭素数5～10のシクロアルキル基がより好ましく、炭素数5～6のシクロアルキル基が特に好ましい。

一般式 (L-1) における R^{L1} としては、水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基が好ましく、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基がより好ましく、水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基が特に好ましい。

R^{L2} 、 R^{L3} 及び R^{L4} 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。

X_1 は、単結合、又は、直鎖状又は分岐状の炭化水素基、環員としてヘテロ原子を含有しても良い環状の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ (R は水素原子、アルキル基又は $-CH_2OR^{L1}$ で表される基)、及び、これらを組み合わせた基からなる群より選択される ($r+1$) 価の基を表す。なお、 $-CH_2OR^{L1}$ で表される基における R^{L1} は、上記一般式 (L-1) における R^{L1} と同義である。

r は 1～5 の整数を表す。ただし、 X_1 が単結合である場合、 r は 1 である。

[0329] R^{L2} 、 R^{L3} 及び R^{L4} におけるアルキル基の具体例及び好ましい例は、 R^{L1} におけるアルキル基において前掲したものと同様である。

R^{L2} 、 R^{L3} 及び R^{L4} におけるシクロアルキル基の具体例及び好ましい例は、 R^{L1} におけるシクロアルキル基の上記具体例と同様である。

R^{L2} 、 R^{L3} 及び R^{L4} におけ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を挙げることができ、フッ素原子であることがより好ましい。

R^{L2} 、 R^{L3} 及び R^{L4} におけるアルコキシカルボニル基のアルキル部位の具体例及び好ましい例は、 R^{L1} におけるアルキル基において前掲したものと同様である。

[0330] R^{L2} 及び R^{L3} は、各々独立に、水素原子又はアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

R^{L4} は、水素原子、アルキル基又はハロゲン原子であることが好ましく、水素原子又はアルキル基であることがより好ましい。

[0331] 直鎖状又は分岐状の炭化水素基としては、炭素数 1～5 の直鎖状又は分岐

状の炭化水素基が好ましく、炭素数 1 ～ 3 の直鎖状又は分岐状の炭化水素基が好ましい。

[0332] 環員としてヘテロ原子を含有しても良い環状の炭化水素基は、芳香族環基であっても、非芳香族環基であってもよい。

芳香族環基における芳香族環としては、炭素数 3 ～ 12 のものが好ましく、より具体的には、ベンゼン環、ナフタレン環、フラン環、ピロール環、チオフェン環、ピラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアジン環等を挙げることができる。

非芳香族環基における非芳香族環としては、炭素数 4 ～ 12 のものが好ましく、より具体的には、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、テトラヒドロフラン環等を挙げることができる。

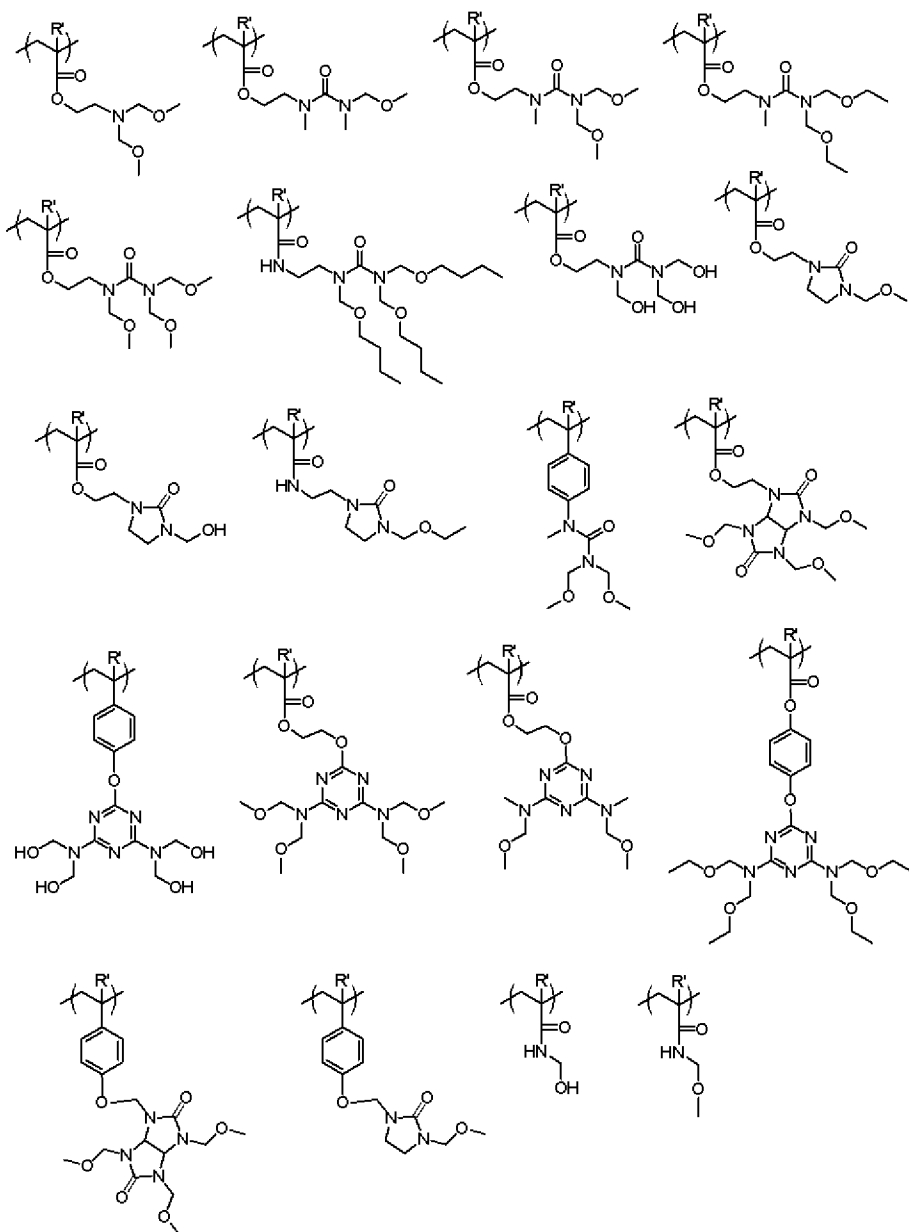
[0333] 一般式 (L-1) において、 $p=1$ (すなわち、 $q=1$) である場合、* は、連結基 (例えば、アルキレン基、カルボニル基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 又はこれらを組み合わせた基など) を介して X_1 に結合して環を形成する場合であっても良いが、水素原子、又は、1 価の有機基 (例えば、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 又はこれらを組み合わせた基) に結合することが好ましい。

[0334] r は 1 ～ 3 の整数であることが好ましく、1 又は 2 であることがより好ましい。

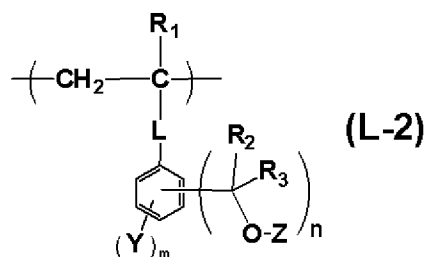
[0335] 以下、一般式 (L-1) で表される繰り返し単位的具体例を示すが、これらに限定されるものではない。下記具体例中、 R' は、水素原子又はメチル基を表す。

[0336]

[化73]



[0337] [化74]



[0338] 一般式 (L-2) において、

R₁は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し；

R_2 及び R_3 は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表し；

L は、2 価の連結基若しくは単結合を表し；

Y は、メチロール基を除く 1 価の置換基を表し；

Z は、水素原子又は 1 価の置換基を表し；

m は、0 ～ 4 の整数を表し；

n は、1 ～ 5 の整数を表し；

$m + n$ は 5 以下であり；

m が 2 以上である場合、複数の Y は互いに同一であっても異なってもよく、複数の Y は互いに結合して環構造を形成していてもよく；

n が 2 以上である場合、複数の R_2 、 R_3 及び Z は互いに同一であっても異なってもよい。

[0339] R_1 で表されるメチ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、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、イソプロピル基を挙げることができる。置換基を有していてもよいメチル基としては、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基等を挙げることができる。 R_1 のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

R_1 は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0340] R_2 及び R_3 で表されるアルキル基としては、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキル基等を挙げることができ、シクロアルキル基としては、炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基を挙げることができる。具体的には、水素原子、メチル基、シクロヘキシル基、 t -ブチル基が挙げられる。ここでのアルキル基及びシクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、 Y の 1 価の置換基が有する置換基として後述するものと同様のものが挙げられる。

[0341] L で表される 2 価の連結基としては、炭素数 6 ～ 18 の置換基を有してもよい単環若しくは多環の芳香環、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-CH_2-O-C(=O)-$ 、チオカルボニル基、直鎖状若しくは分岐状のアル

キレン基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは1～6）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数3～10、より好ましくは3～6）、スルホニル基、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、又はこれらを組み合わせた2価の連結基（好ましくは総炭素数1～50、より好ましくは総炭素数1～30、更に好ましくは総炭素数1～20）が挙げられる。

[0342] 上記一般式（L-2）のLにおける芳香環の好ましい例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環などの炭素数6～18の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環等のヘテロ環を含む芳香環ヘテロ環を挙げることができる。中でも、ベンゼン環、ナフタレン環が解像性の観点で好ましく、ベンゼン環が最も好ましい。

[0343] Yで表される1価の置換基としては、アルキル基（直鎖又は分岐のいずれであってもよく、炭素数1～12が好ましい）、アルケニル基（炭素数2～12が好ましい）、アルキニル基（炭素数2～12が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環のいずれであってもよく炭素数3～12が好ましい）、アリール基（炭素数6～18が好ましい）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、ハロゲン原子、ハロアルキル基及びスルホン酸エステル基が挙げられる。好ましい例としては、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、ハロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エステル基、アリール基が挙げられ、更に好ましい例としては、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基が挙げられる。

Yの1価の置換基は、更に置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子）、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アルコキシアルキル基、これらを組み合わせた基が挙

げられ、炭素数8以下が好ましい。

また、mが2以上の時、複数のYが単結合又は連結基を介して互いに結合し、環構造を形成していてもよい。この場合の連結基としては、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、アミド結合、カルボニル基、アルキレン基等が挙げられる。

[0344] ハロゲン原子としては、上記R₁で挙げたものと同様のものが挙げられる。

[0345] ハロアルキル基としては、少なくとも1つ以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子で置換された炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基が挙げられる。具体例としては、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ウンデカフルオロシクロヘキシル基が挙げられる。

[0346] Zで表される1価の置換基としては、アルキル基（直鎖又は分岐のいずれであってもよく、炭素数1～12が好ましい）、アルケニル基（炭素数2～12が好ましい）、アルキニル基（炭素数2～12が好ましい）、シクロアルキル基（炭素数3～8が好ましい）、アリール基（単環、多環のいずれであってもよく炭素数6～18が好ましい）、ハロアルキル基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシアルキル基及び複素環基が挙げられる。好ましい例としては、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルカノイル基、アルケニル基、ハロアルキル基、アルコキシアルキル基が挙げられる。

[0347] ハロアルキル基として好ましいものは、上記一般式（L-2）のYで挙げたものと同様である。

[0348] アルカノイル基としては、炭素数2～20のアルカノイル基が好ましく、例えば、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、トリフルオロメチルカルボニル基、ペンタノイル基、ベンゾイル基、1-ナフトイル基、2-ナフトイル基、4-メチルスルファニルベンゾイル基、4-フェニルスルファ

ニルベンゾイル基、4-ジメチルアミノベンゾイル基、4-ジエチルアミノベンゾイル基、2-クロロベンゾイル基、2-メチルベンゾイル基、2-メトキシベンゾイル基、2-ブトキシベンゾイル基、3-クロロベンゾイル基、3-トリフルオロメチルベンゾイル基、3-シアノベンゾイル基、3-ニトロベンゾイル基、4-フルオロベンゾイル基、4-シアノベンゾイル基及び4-メトキシベンゾイル基が挙げられる。

[0349] アルコキシカルボニル基としては、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基が好ましく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基、オクタデシルオキシカルボニル基及びトリフルオロメチルオキシカルボニル基が挙げられる。

[0350] アリールオキシカルボニル基としては、炭素数7～30のアリールオキシカルボニル基が挙げられ、例えば、フェノキシカルボニル基、1-ナフチルオキシカルボニル基、2-ナフチルオキシカルボニル基、4-メチルスルファニルフェニルオキシカルボニル基、4-フェニルスルファニルフェニルオキシカルボニル基、4-ジメチルアミノフェニルオキシカルボニル基、4-ジエチルアミノフェニルオキシカルボニル基、2-クロロフェニルオキシカルボニル基、2-メチルフェニルオキシカルボニル基、2-メトキシフェニルオキシカルボニル基、2-ブトキシフェニルオキシカルボニル基、3-クロロフェニルオキシカルボニル基、3-トリフルオロメチルフェニルオキシカルボニル基、3-シアノフェニルオキシカルボニル基、3-ニトロフェニルオキシカルボニル基、4-フルオロフェニルオキシカルボニル基、4-シアノフェニルオキシカルボニル基及び4-メトキシフェニルオキシカルボニル基が挙げられる。

[0351] アルキルスルホニルオキシ基としては、炭素数1～20のアルキルスルホニルオキシ基が好ましく、例えば、メチルスルホニルオキシ基、エチルスルホニルオキシ基、プロピルスルホニルオキシ基、イソプロピルスルホニルオ

キシ基、ブチルスルホニルオキシ基、ヘキシルスルホニルオキシ基、シクロヘキシルスルホニルオキシ基、オクチルスルホニルオキシ基、2-エチルヘキシルスルホニルオキシ基、デカノイルスルホニルオキシ基、ドデカノイルスルホニルオキシ基、オクタデカノイルスルホニルオキシ基、シアノメチルスルホニルオキシ基、メトキシメチルスルホニルオキシ基及びパーフルオロアルキルスルホニルオキシ基が挙げられる。

[0352] アリールスルホニルオキシ基としては、炭素数6～30のアリールスルホニルオキシ基が好ましく、例えば、フェニルスルホニルオキシ基、1-ナフチルスルホニルオキシ基、2-ナフチルスルホニルオキシ基、2-クロロフェニルスルホニルオキシ基、2-メチルフェニルスルホニルオキシ基、2-メトキシフェニルスルホニルオキシ基、2-ブトキシフェニルスルホニルオキシ基、3-クロロフェニルスルホニルオキシ基、3-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ基、3-シアノフェニルスルホニルオキシ基、3-ニトロフェニルスルホニルオキシ基、4-フルオロフェニルスルホニルオキシ基、4-シアノフェニルスルホニルオキシ基、4-メトキシフェニルスルホニルオキシ基、4-メチルスルファニルフェニルスルホニルオキシ基、4-フェニルスルファニルフェニルスルホニルオキシ基及び4-ジメチルアミノフェニルスルホニルオキシ基が挙げられる。

[0353] アルキルスルホニル基としては、炭素数1～20のアルキルスルホニル基が好ましく、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ヘキシルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、オクチルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、デカノイルスルホニル基、ドデカノイルスルホニル基、オクタデカノイルスルホニル基、シアノメチルスルホニル基、メトキシメチルスルホニル基及びパーフルオロアルキルスルホニル基が挙げられる。

[0354] アリールスルホニル基としては、炭素数6～30のアリールスルホニル基が好ましく、例えば、フェニルスルホニル基、1-ナフチルスルホニル基、

2-ナフチルスルホニル基、2-クロロフェニルスルホニル基、2-メチルフェニルスルホニル基、2-メトキシフェニルスルホニル基、2-ブトキシフェニルスルホニル基、3-クロロフェニルスルホニル基、3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル基、3-シアノフェニルスルホニル基、3-ニトロフェニルスルホニル基、4-フルオロフェニルスルホニル基、4-シアノフェニルスルホニル基、4-メトキシフェニルスルホニル基、4-メチルスルファニルフェニルスルホニル基、4-フェニルスルファニルフェニルスルホニル基及び4-ジメチルアミノフェニルスルホニル基が挙げられる。

[0355] アルキルチオ基としては、炭素数1～30のアルキルチオ基が挙げられ、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、n-ブチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基、ヘキシルチオ基、t-ブチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、デシルチオ基及びドデシルチオ基が挙げられる。

[0356] アリールチオ基としては、炭素数6～30のアリールチオ基が挙げられ、例えば、フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、トリルチオ基、メトキシフェニルチオ基、ナフチルチオ基、クロロフェニルチオ基、トリフルオロメチルフェニルチオ基、シアノフェニルチオ基及びニトロフェニルチオ基が挙げられる。

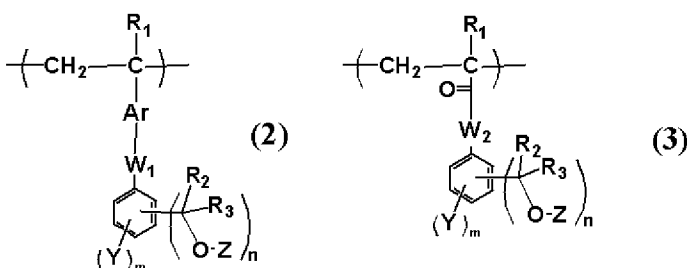
[0357] 複素環基としては、好ましくは、窒素原子、酸素原子、硫黄原子又はリン原子を含んだ芳香族若しくは脂肪族の複素環基が挙げられる。この複素環基としては、例えば、チエニル基、ベンゾ[b]チエニル基、ナフト[2,3-b]チエニル基、チアントレニル基、フリル基、ピラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル基、キサントニル基、フェノキサチイニル基、2H-ピロリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、3H-インドリル基、インドリル基、1H-インダゾリル基、プリニル基、4H-キノリジニル基、イソキノリル基、キノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサニル基、キナゾリニル基、シン

ノリニル基、プテリジニル基、4 a H-カルバゾリル基、カルバゾリル基、 β -カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェナルサジニル基、イソチアゾリル基、フェノチアジニル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、イソクロマニル基、クロマニル基、ピロリジニル基、ピロリニル基、イミダゾリジニル基、イミダゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピラゾリニル基、ピペリジル基、ピペラジニル基、インドリニル基、イソインドリニル基、キヌクリジニル基、テトラヒドロピリミニル基、テトラヒドロ-2-ピリミジノニル基、トリアジニル基、モルホリニル基及びチオキサントリル基が挙げられる。

[0358] n は、好ましくは1～4の整数を表し、より好ましくは2～4の整数を表し、特に好ましくは2又は3である。 m は、好ましくは0又は1である。

[0359] また、一般式(L-2)で表される繰り返し単位は、好ましくは下記一般式(2)又は(3)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0360] [化75]



[0361] 一般式(2)及び(3)において、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 Y 、 Z 、 m 及び n は、前記一般式(L-2)で定義した通りである。

Ar は、芳香環を表す。

W_1 及び W_2 は、2価の連結基又は単結合を表す。

R_1 、 R_2 、 R_3 、 Y 、 Z 、 m 及び n の具体例としては、それぞれ上記一般式(L-2)において述べたものと同様のものが挙げられ、好ましい範囲も同様である。

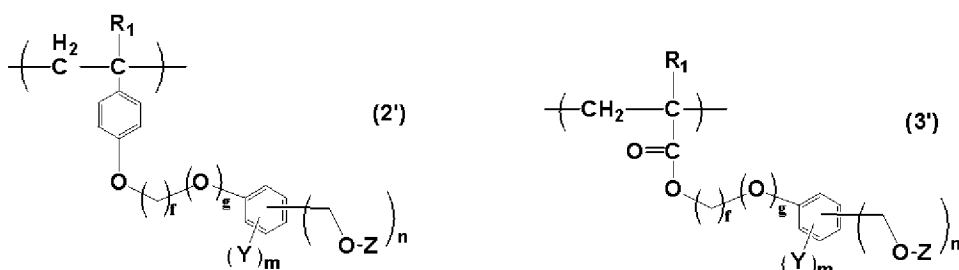
Ar で表される芳香環の具体例としては、上記一般式(L-2)における

Lが芳香環である場合の具体例と同様のものが挙げられ、好ましい範囲も同様である。

W_1 及び W_2 で表される2価の連結基としては、炭素数6～18の置換基を有しても良い単環若しくは多環の芳香族炭化水素環、 $-C(=O)-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-CH_2-O-C(=O)-$ 、チオカルボニル基、直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは1～6）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数3～10、より好ましくは3～6）、スルホニル基、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、又はこれらを組み合わせた2価の連結基が挙げられる。

[0362] また、一般式(L-2)で表される繰り返し単位は、下記一般式(2')又は(3')で表される繰り返し単位であることがより好ましい。

[0363] [化76]



[0364] 上記一般式(2')及び(3')における R_1 、 Y 、 Z 、 m 及び n は、上記一般式(L-2)における各基と同義であり、具体例及び好ましい範囲も同様である。

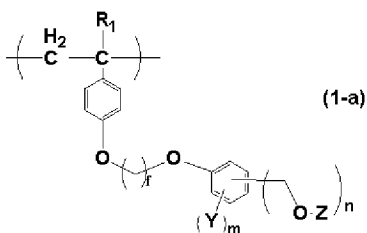
[0365] 上記一般式(2')及び(3')において、 f は0～6の整数である。0～3の整数であることが好ましく、1～3の整数であることがより好ましい。

[0366] 上記一般式(2')及び(3')において、 g は0又は1である。

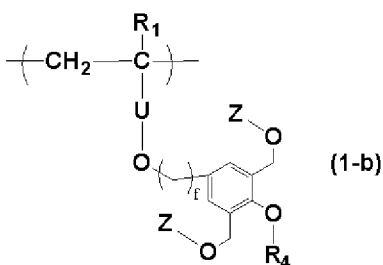
[0367] また、一般式(L-2)で表される繰り返し単位は、下記一般式(1-a)～(1-c)のいずれかで表される繰り返し単位であることが特に好ましい。

[0368]

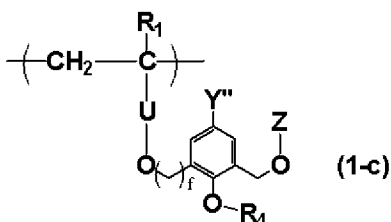
[化77]



[0369] [化78]



[0370] [化79]



[0371] 上記一般式（１－ａ）～（１－ｃ）における R_1 、 Y 及び Z は、上記一般式（Ｌ－２）における各基と同義であり、具体例及び好ましい範囲も同様である。

上記一般式（１－ｂ）～（１－ｃ）において、 U はフェニレン基又はカルボニル基を表す。

Y'' は、水素原子又は１価の置換基を表す。１価の置換基としては、上述した Y で表される１価の置換基と同様のものが挙げられる。ただし、 Y'' は、メチロール基であってもよい。

R_4 は、水素原子又は１価の置換基を表す。１価の置換基の具体例は、一般式（Ｌ－２）における Z が１価の置換基である場合と同様のものが挙げられる。

f は１～６の整数を表す。好ましい範囲は、一般式（２'）及び（３'）で述べた通りである。

mは0又は1であり、nは1～3の整数を表す。

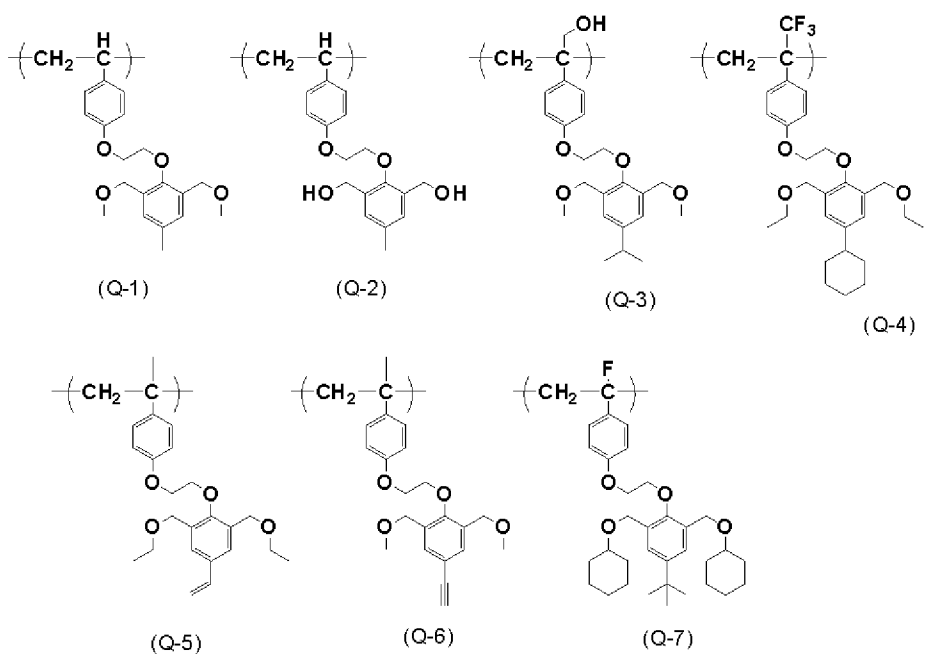
[0372] 上記一般式(1-b)及び(1-c)において、R₄は水素原子、アルキル基、(直鎖又は分岐のいずれであってもよく、炭素数1～12が好ましい)、アルケニル基(炭素数2～12が好ましい)、アルキニル基(炭素数2～12が好ましい)、シクロアルキル基(炭素数3～8が好ましい)、アリール基(単環、多環のいずれであってもよく炭素数6～18が好ましい)、ハロアルキル基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基及び複素環基が挙げられる。好ましい例としては、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルカノイル基、が挙げられる。

ハロアルキル基、アルカノイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基及び複素環基の具体例は、上記一般式(L-2)のYと同様であり、好ましい範囲も同様である。

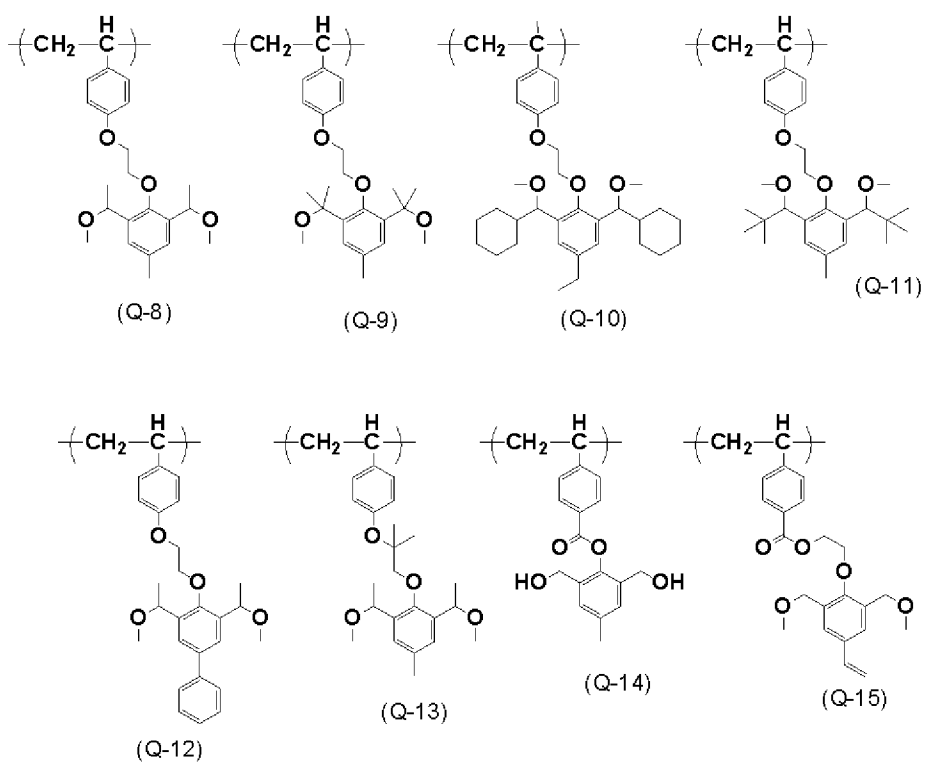
[0373] 一般式(L-2)で表される繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0374]

[化80]

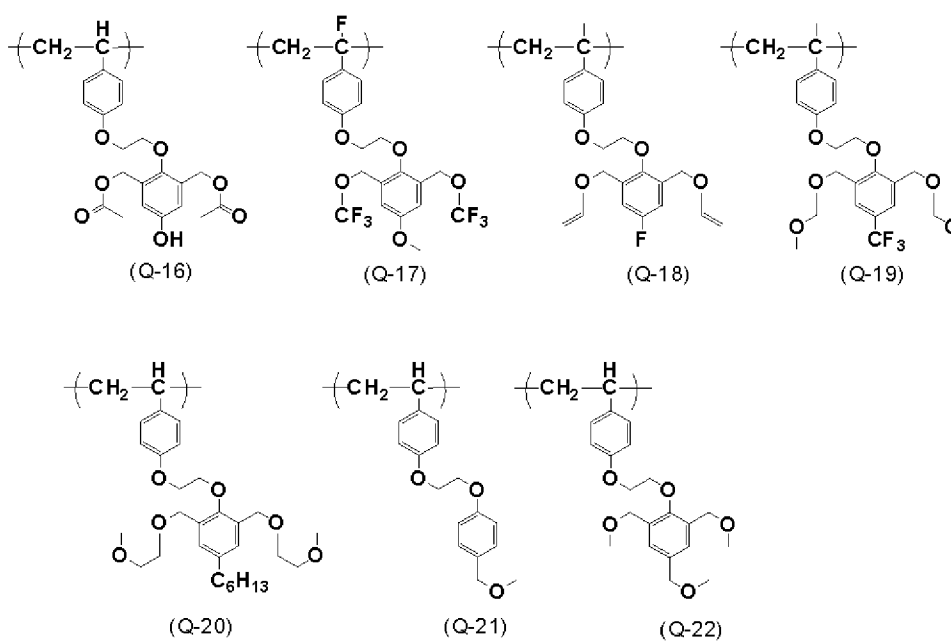


[0375] [化81]

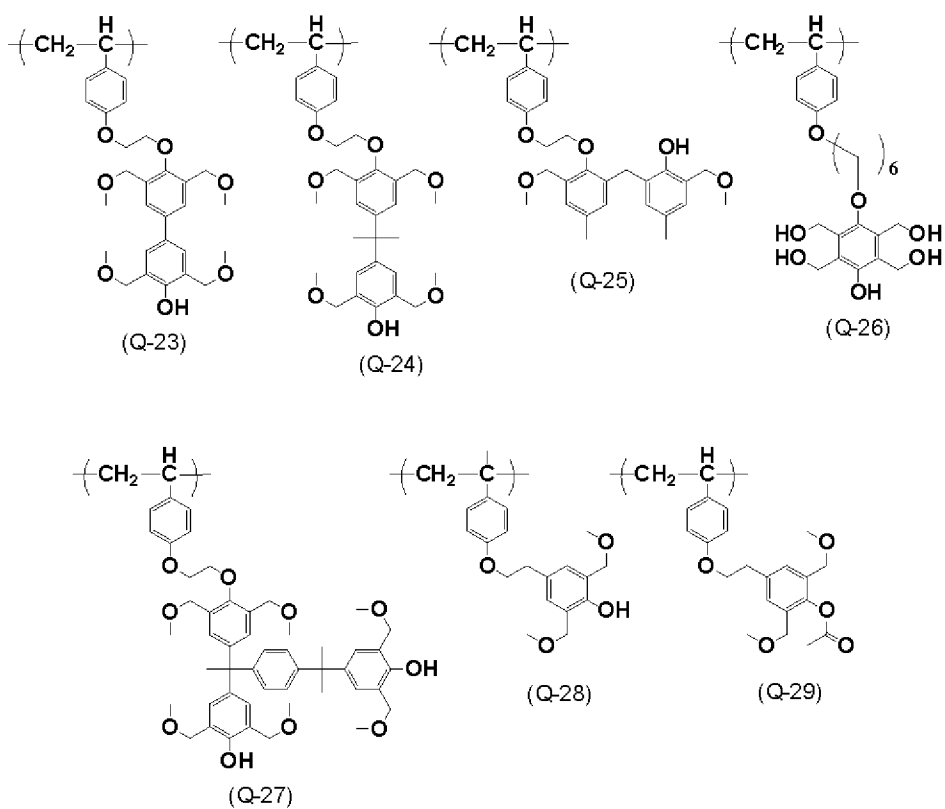


[0376]

[化82]

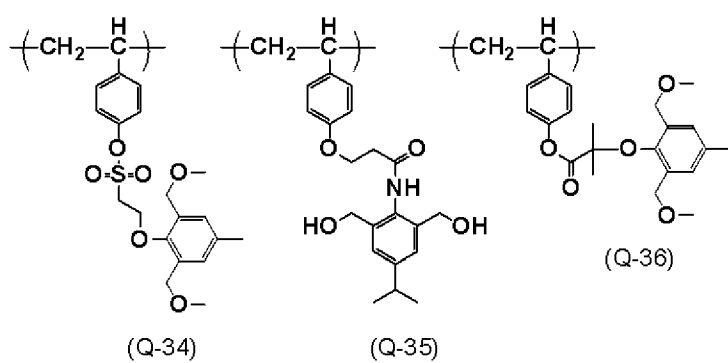
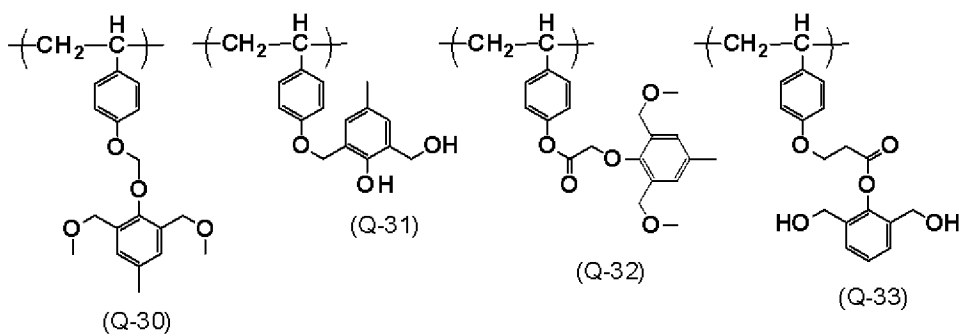


[0377] [化83]

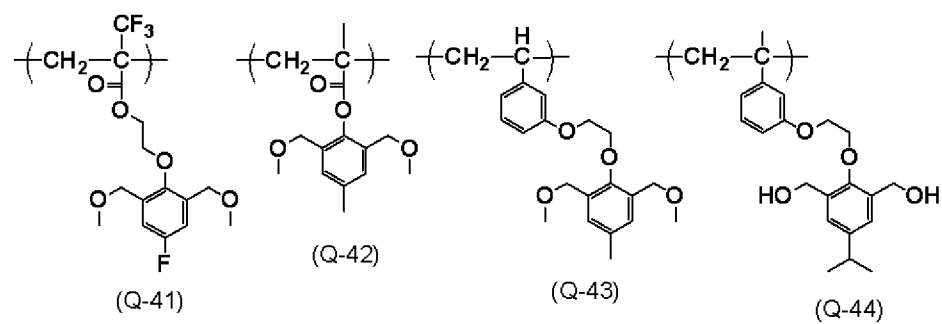
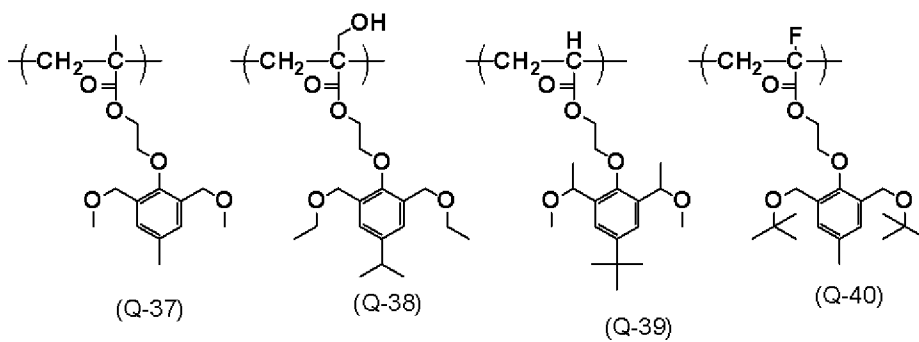


[0378]

[化84]

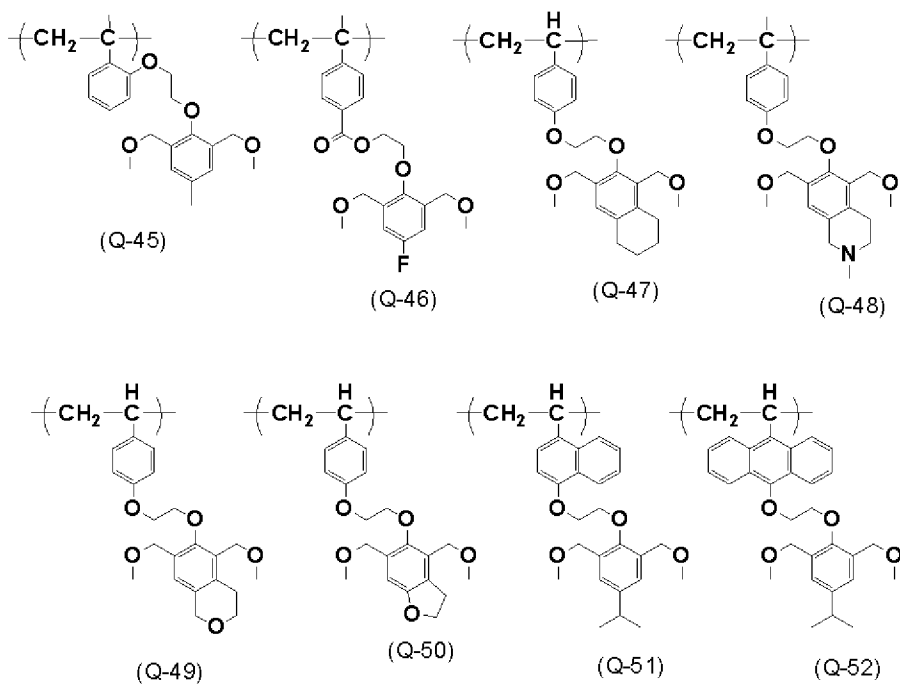


[0379] [化85]

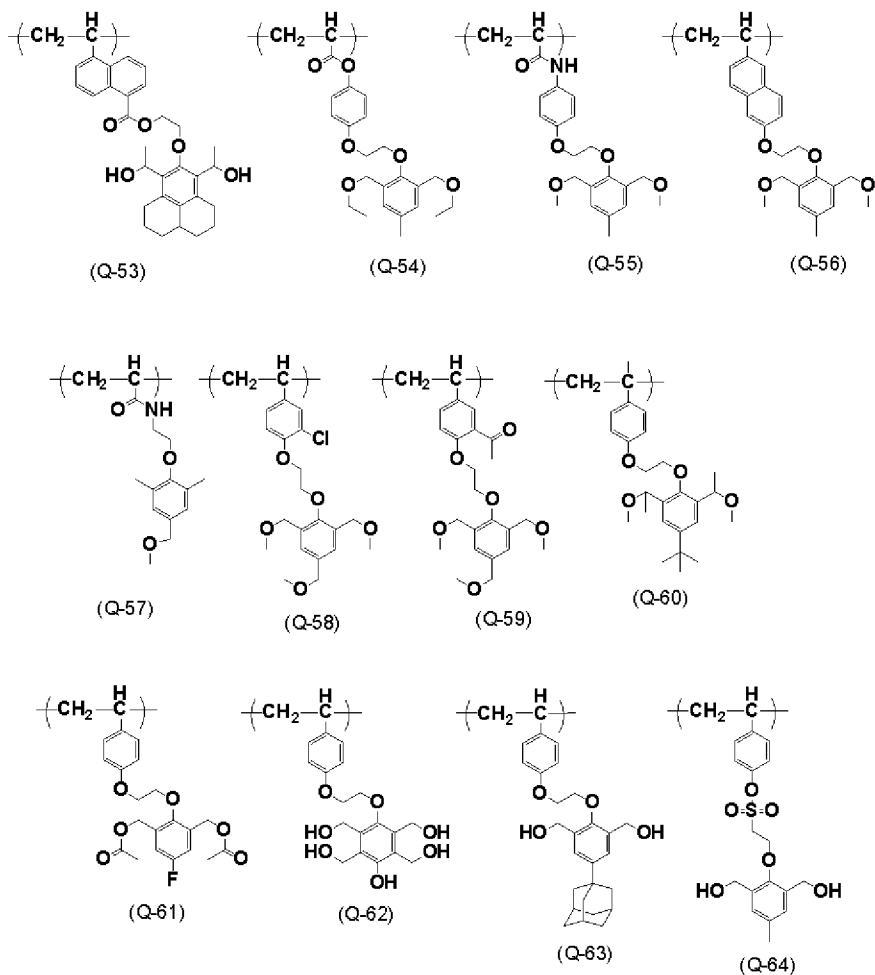


[0380]

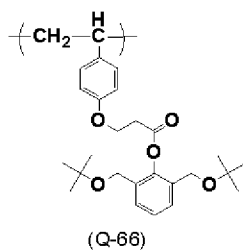
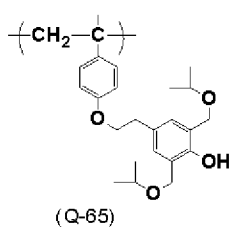
[化86]



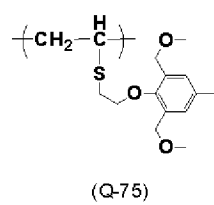
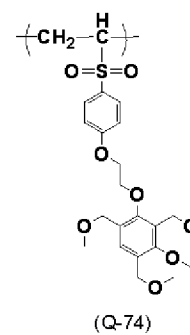
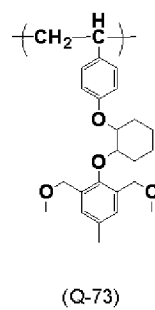
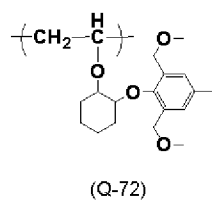
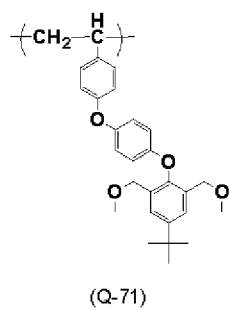
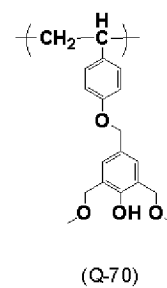
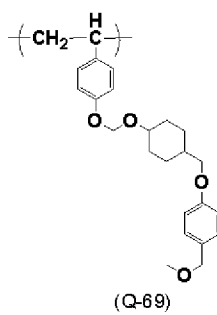
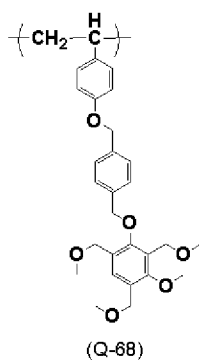
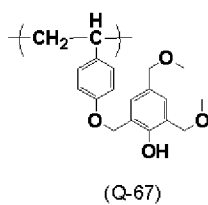
[0381] [化87]



[0382] [化88]

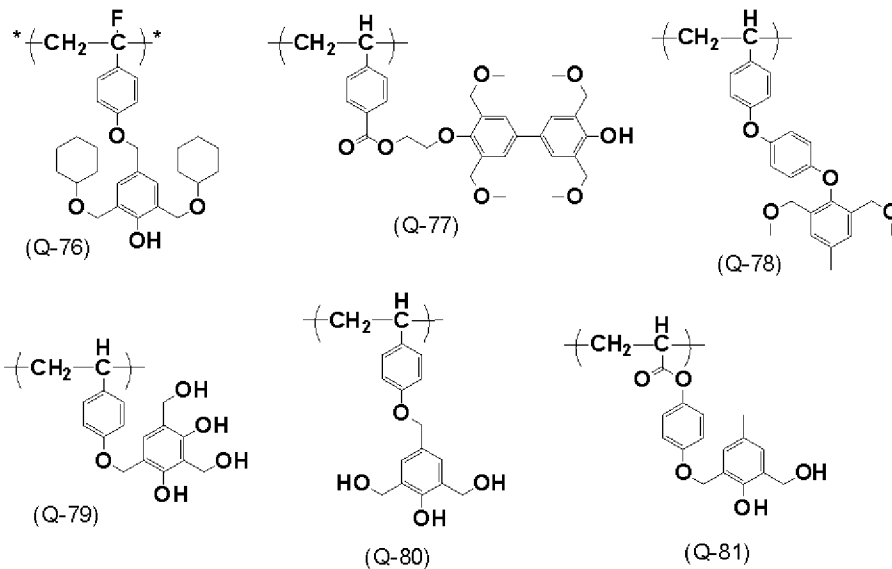


[0383] [化89]

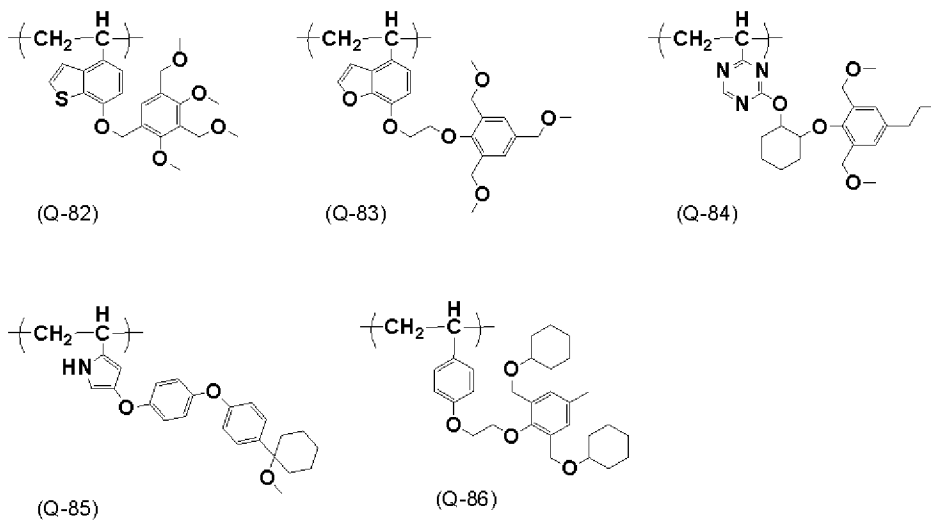


[0384]

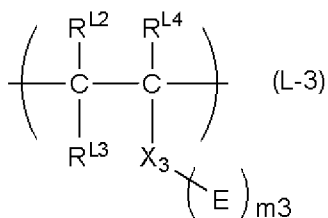
[化90]



[0385] [化91]



[0386] [化92]



[0387] 一般式 (L-3) 中、 $\text{R}^{\text{L}2}$ 、 $\text{R}^{\text{L}3}$ 及び $\text{R}^{\text{L}4}$ は、上記一般式 (L-1) における $\text{R}^{\text{L}2}$ 、 $\text{R}^{\text{L}3}$ 及び $\text{R}^{\text{L}4}$ と同義である。 X_3 は、単結合、又は、直鎖状又は分岐状の炭化水素基、環員としてヘテロ原子を含有しても良い環状の炭化水素基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}-$ (R は水素原子、ア

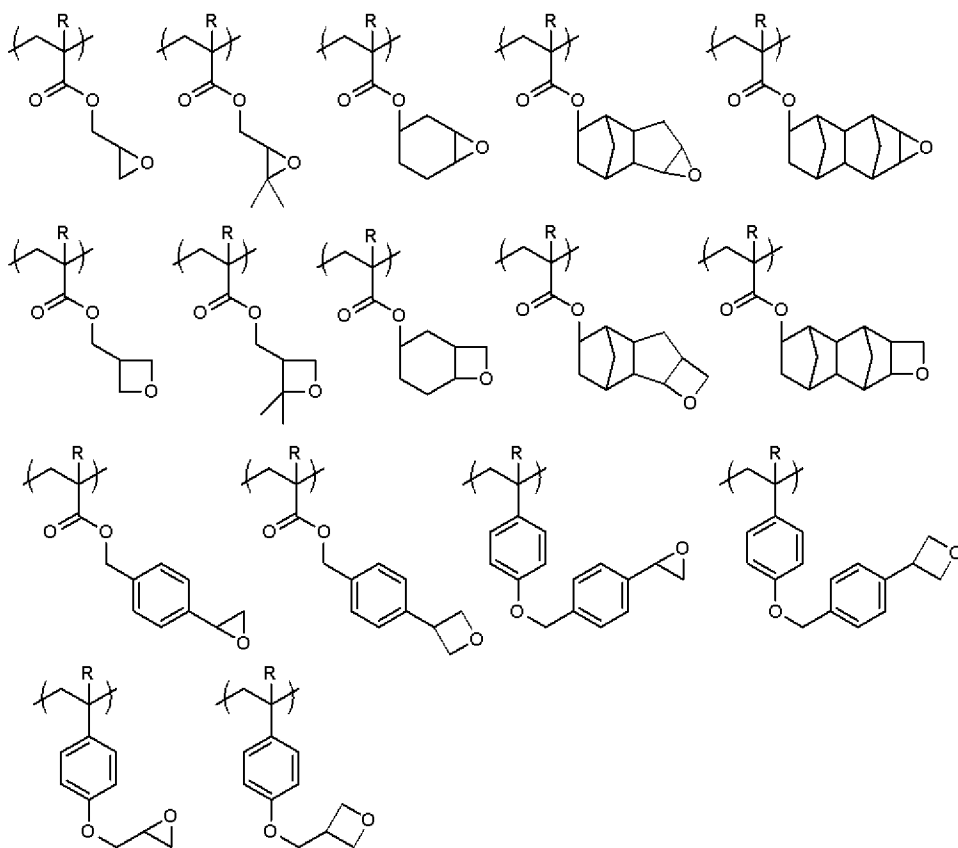
ルキル基又は $-\text{CH}_2\text{OR}^{\text{L1}}$ で表される基)、及び、これらを組み合わせた基からなる群より選択される $(m3 + 1)$ 価の基を表す。なお、 $-\text{CH}_2\text{OR}^{\text{L1}}$ で表される基における R^{L1} は、上記一般式 $(\text{L} - 1)$ における R^{L1} と同義である。

Eは、エポキシ構造又はオキセタン構造を有する基を表す。 $m3$ は1～5の整数を表す。

[0388] R^{L2} 、 R^{L3} 、 R^{L4} 及び X_3 の具体例及び好ましい例は、それぞれ、上記一般式 $(\text{L} - 1)$ の R^{L2} 、 R^{L3} 、 R^{L4} 及び X_1 の具体例及び好ましい例で挙げたものと同様である。

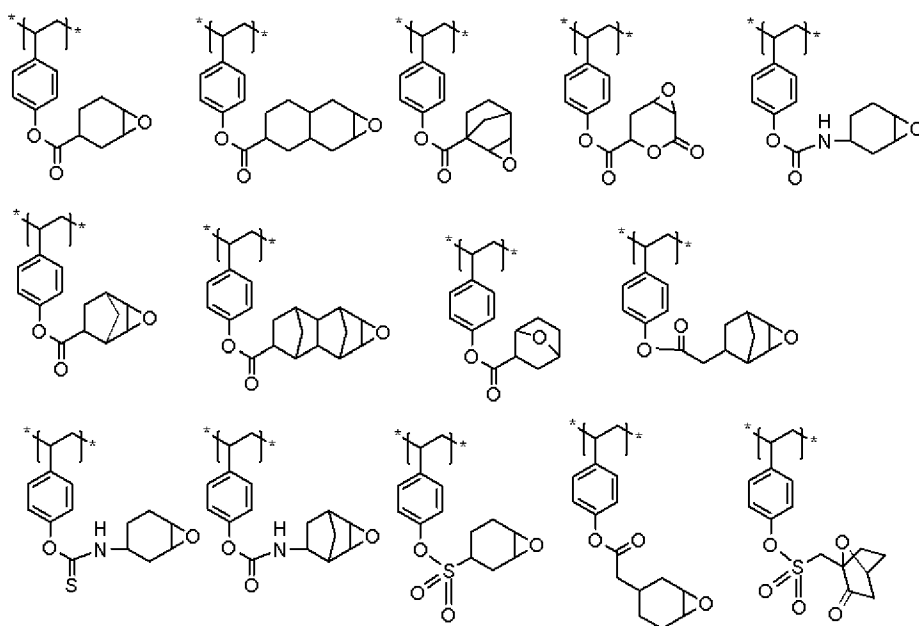
[0389] 一般式 $(\text{L} - 3)$ で表される繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。下記具体例中、Rは、水素原子又はメチル基を表す。

[0390] [化93]

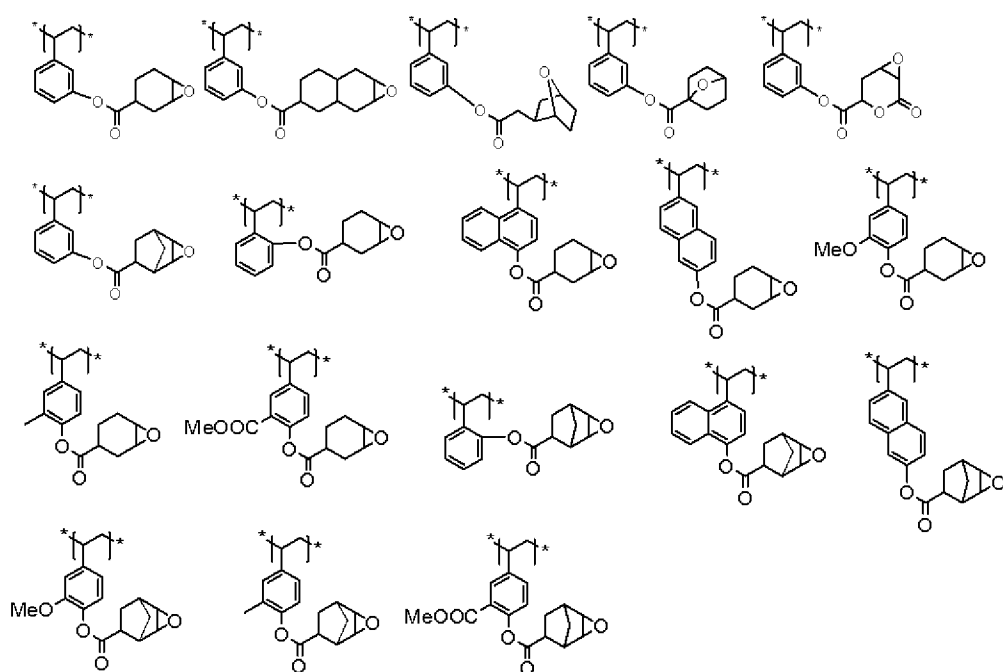


[0391]

[化94]

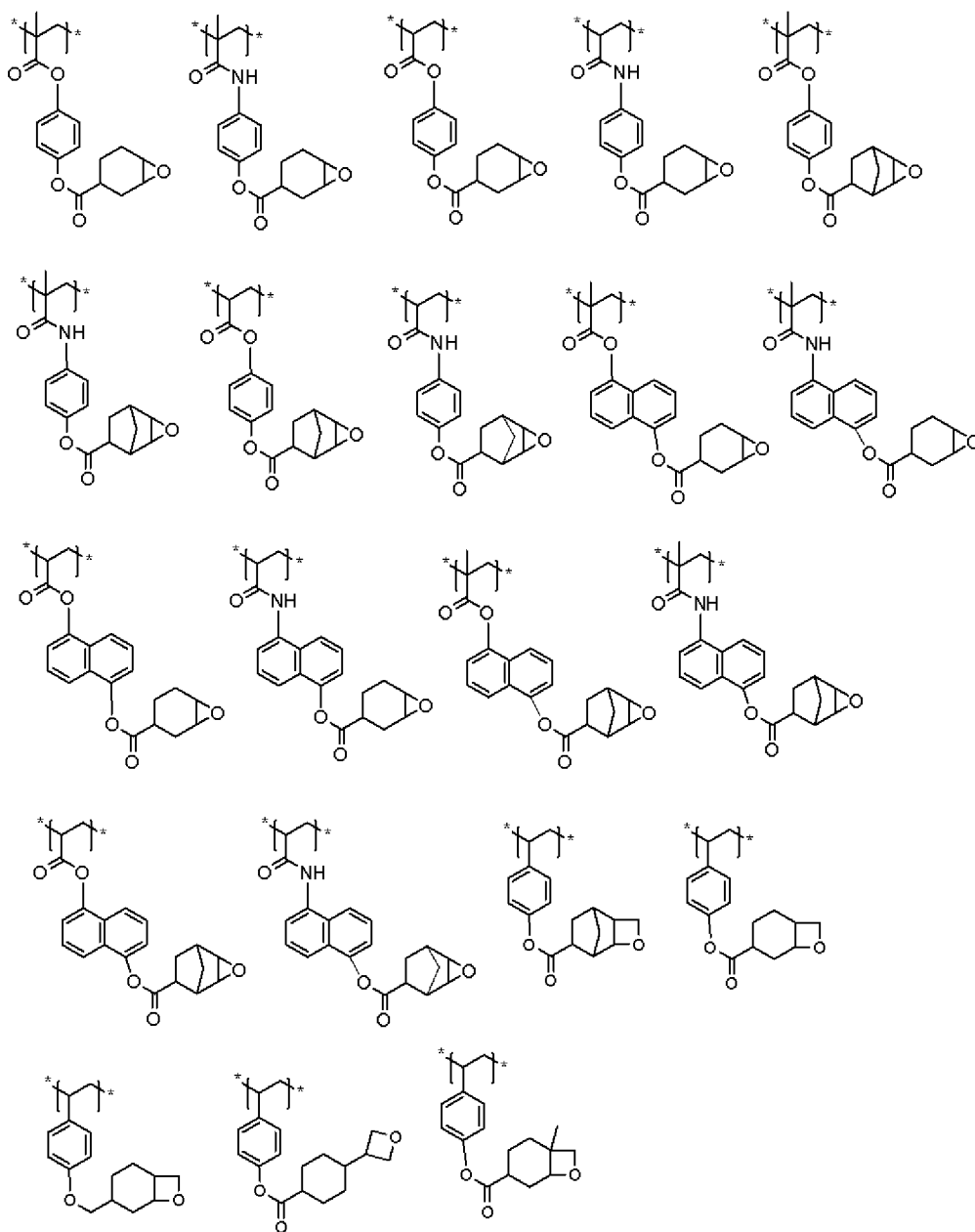


[0392] [化95]



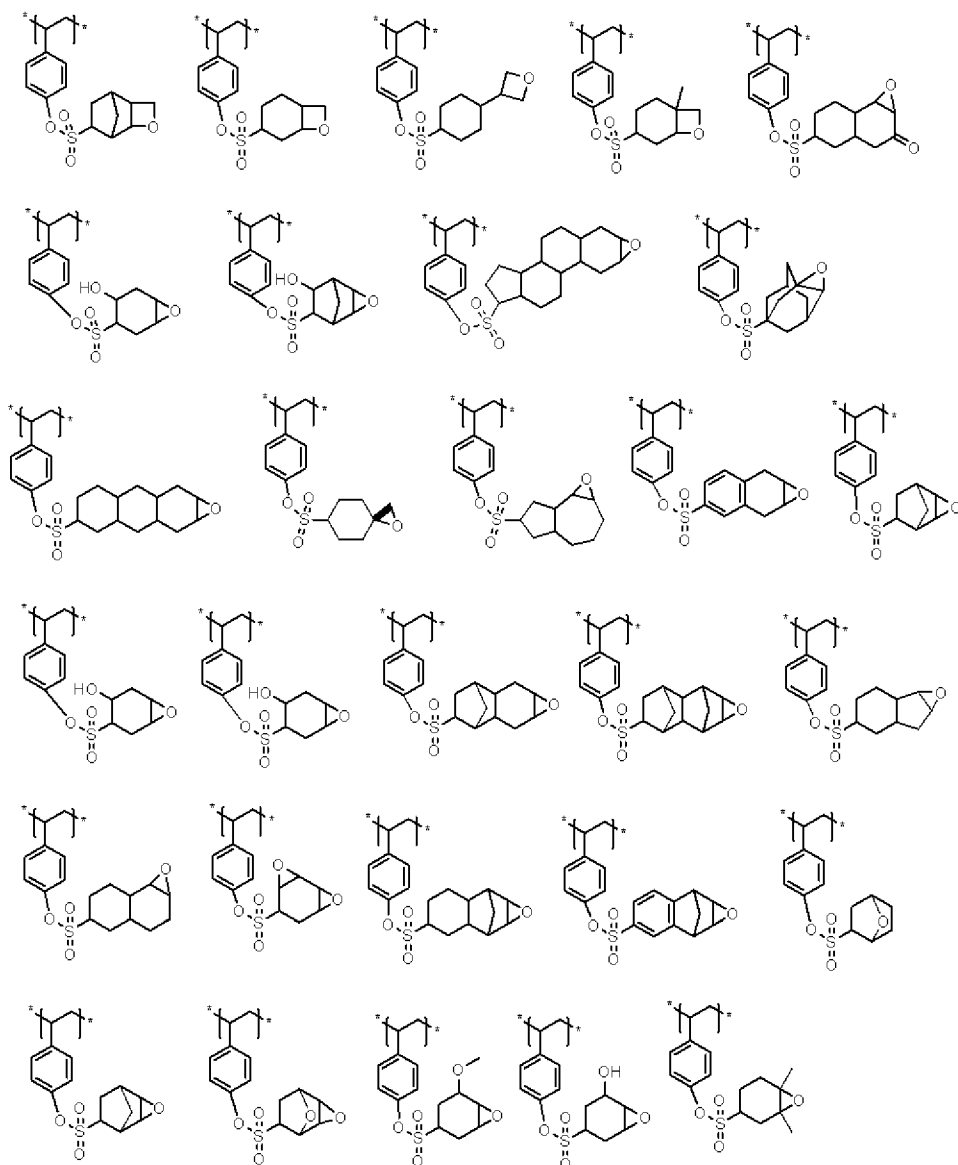
[0393]

[化96]

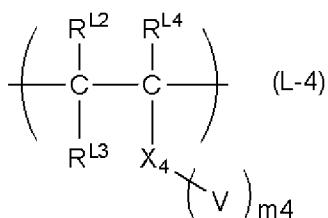


[0394]

[化97]



[0395] [化98]



[0396] 一般式 (L-4) 中、 R^{L2} 、 R^{L3} 及び R^{L4} は、上記一般式 (L-1) における R^{L2} 、 R^{L3} 及び R^{L4} と同義である。 X_4 は、単結合、又は、直鎖状又は分岐状の炭化水素基、環員としてヘテロ原子を含有しても良い環状の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ (R は水素原子、ア

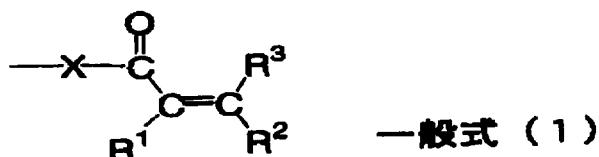
ルキル基又は $-\text{CH}_2\text{OR}^{\text{L}1}$ で表される基)、及び、これらを組み合わせた基からなる群より選択される $(m_4 + 1)$ 個の基を表す。なお、 $-\text{CH}_2\text{OR}^{\text{L}1}$ で表される基における $\text{R}^{\text{L}1}$ は、上記一般式 $(\text{L} - 1)$ における $\text{R}^{\text{L}1}$ と同義である。

Vは、エチレン性不飽和結合を有する基を表す。 m_4 は1～5の整数を表す。

[0397] $\text{R}^{\text{L}2}$ 、 $\text{R}^{\text{L}3}$ 、 $\text{R}^{\text{L}4}$ 及び X_4 の具体例及び好ましい例は、それぞれ、上記一般式 $(\text{L} - 1)$ の $\text{R}^{\text{L}2}$ 、 $\text{R}^{\text{L}3}$ 、 $\text{R}^{\text{L}4}$ 及び X_1 の具体例及び好ましい例で挙げたものと同様である。

Vで表されるエチレン性不飽和結合を有する基は、特に下記一般式(1)～(3)のいずれかで表される基が特に好ましい。

[0398] [化99]



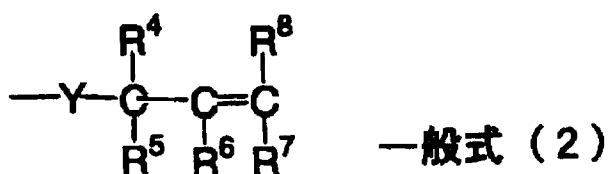
[0399] 上記一般式(1)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立に、水素原子又は1個の有機基を表すが、 R^1 としては、好ましくは、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。また、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基がラジ

カル反応性が高いことから好ましい。

[0400] Xは、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{12})-$ を表し、 R^{12} は、水素原子、又は1価の有機基を表す。ここで、1価の有機基としては、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、 R^{12} は、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

[0401] ここで、導入し得る置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられる。

[0402] [化100]

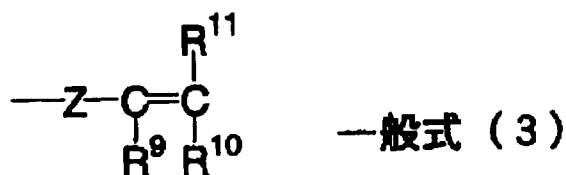


[0403] 上記一般式(2)において、 $R^4 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子又は1価の有機基を表すが、 $R^4 \sim R^8$ は、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリーロキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

[0404] 導入し得る置換基としては、一般式(1)と同様のものが例示される。また、Yは、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{12})-$ を表す。 R^{12} は、一般

式（１）の R^{12} の場合と同義であり、好ましい例も同様である。

[0405] [化101]



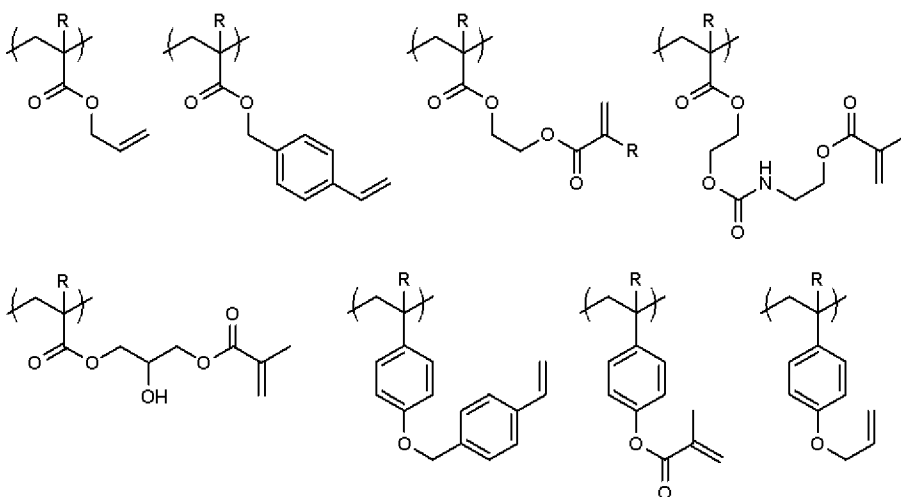
[0406] 上記一般式（３）において、 R^9 としては、水素原子又は１価の有機基を表し、好ましくは、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基がラジカル反応性が高いことから好ましい。 R^{10} 、 R^{11} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基がラジカル反応性が高いことから好ましい。

Zは、酸素原子、硫黄原子、 $\text{---N}(\text{R}^{12})\text{---}$ 又はフェニレン基を表す。 R^{12} としては、一般式（１）の R^{12} の場合と同義であり、好ましい例も同様である。

[0407] 一般式（Ｌ－４）で表される繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。下記具体例中、Rは、水素原子又はメチル基を表す。

[0408]

[化102]



[0409] ネガ型の画像を形成する場合（すなわち、感活性光線性又は感放射線性組成物が、ネガ型の感活性光線性又は感放射線性組成物である場合）には、上記一般式（L-1）～（L-4）で表される繰り返し単位から選択される1種以上の繰り返し単位の含有量は、樹脂〔N-A〕に含まれる全繰り返し単位に対して5～50モル%であることが好ましく、10～40モル%であることがより好ましい。ポジ型の画像を形成する場合（すなわち、感活性光線性又は感放射線性組成物が、ポジ型の感活性光線性又は感放射線性組成物である場合）には、上記一般式（L-1）～（L-4）で表される繰り返し単位から選択される1種以上の繰り返し単位の含有量は、0.1～30モル%であることが好ましく、1～20モル%であることがより好ましく、1～10モル%であることが特に好ましい。

[0410] 樹脂〔N-A〕は、上記一般式（L-1）～（L-4）で表される繰り返し単位から選択される1種以上の繰り返し単位以外に、上記樹脂〔P-A〕において説明した、一般式（3）で表される繰り返し単位、極性基を有する繰り返し単位（c）、複数の芳香環を有する繰り返し単位（d）、その他の繰り返し単位を含有してもよく、各繰り返し単位の、樹脂〔N-A〕の全繰り返し単位に対する含有量の好ましい範囲は、各繰り返し単位の、樹脂〔P-A〕の全繰り返し単位に対する含有量の好ましい範囲と同様である。

また、樹脂〔N-A〕の合成方法、質量平均分子量及び分散度の好ましい

範囲も、樹脂〔P-A〕において説明したものと同様である。

[0411] 樹脂〔N-A〕は、前述の樹脂〔P-A〕と同一の成分であっても、異なる成分であっても良い。樹脂〔N-A〕と樹脂〔P-A〕とが同一の成分である場合における樹脂は、上記酸分解性基を有する繰返し単位と、上記一般式（L-1）～（L-4）で表される繰返し単位から選択される1種以上の繰返し単位とを有する樹脂であることが好ましい。

また、樹脂〔N-A〕は、後述の化合物〔N-B〕と同一の成分であっても、異なる成分であっても良いが、異なる成分であることが好ましい。

[0412] 本発明の樹脂〔N-A〕は、1種類単独で、又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。樹脂〔N-A〕の含有量は、本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物中の全固形分を基準にして、20～99質量%が好ましく、30～99質量%がより好ましく、40～99質量%が更に好ましい。

[0413] 〔N-B〕活性光線又は放射線の照射により酸を発生し、かつ酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する化合物

活性光線又は放射線の照射により酸を発生し、かつ酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する化合物〔N-B〕（以下、単に、酸発生剤〔N-B〕とも言う）は、重合性基を有し、かつ活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物であることが好ましい。

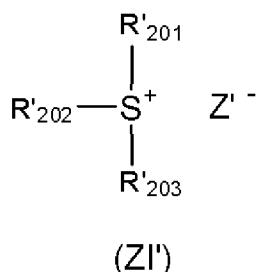
化合物〔N-B〕の分子量範囲は100～3000が好ましく、100～2000がより好ましく、100～1000が特に好ましい。

重合性基は、酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種の作用により重合し得る重合性基であることが好ましく、酸又は活性種（例えばラジカル）の作用により重合し得る重合性基であることが好ましい。また、重合性基には、架橋性基をも含むものとする。

酸発生剤〔N-B〕は、例えば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スル

ホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、*o*-ニトロベンジルスルホネート等が挙げられ、スルホニウム塩などのオニウム塩化合物であることが好ましく、下記一般式 (Z I') で表されることがより好ましい。

[0414] [化103]



[0415] 上記一般式 (Z I') において、

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

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

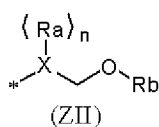
また、 $\text{R}'_{201} \sim \text{R}'_{203}$ のうち 2 つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。 $\text{R}'_{201} \sim \text{R}'_{203}$ の内の 2 つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

Z'^- は、非求核性アニオンを表す。

R'_{201} 、 R'_{202} 、 R'_{203} 及び Z'^- の少なくとも 1 つは重合性基を有する。発生酸の拡散を抑制する観点から Z'^- が重合性基を有することが好ましい。

酸発生剤 [N-B] の重合性基としては特に制限はないが、例えば、エチレン性不飽和基、エポキシ基、オキセタン基、下記一般式 (Z II) で表される基等が挙げられる。

[0416] [化104]



[0417] 上記一般式 (Z I I) 中、Xは酸素原子、窒素原子又は (n + 2) 価の芳香族基を表し、R a 及びR bはそれぞれ独立に水素原子又は1価の有機基を表す。

nは0～6の整数を表し、Xが酸素原子の場合nは0であり、Xが窒素原子の場合nは1であり、Xが(n + 2) 価の芳香族基の場合nは0～6の整数である。＊は結合手を表す。

[0418] Xについての(n + 2) 価の芳香族基としては、炭素数6～10の芳香族基が好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基等が挙げられる。

R a 及びR bについての1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、 $-COOR_c$ 、 $-CON(R_c)_2$ 、 $-COR_c$ 等が挙げられる(R cは1価の有機基を表す)。

R a 及びR bとしては、特に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、 $-COOR_c$ 、 $-CON(R_c)_2$ 又は $-COR_c$ であることが好ましい。

R cについての1価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等が挙げられ、アルキル基又はアリール基であることが好ましい。

R a～R cについてのアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が挙げられ、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基などの炭素数1～4のものが好ましい。

R a～R cについてのシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素数3～20の単環のシクロアルキル基などが挙げられる。

R a～R cについてのアリール基としては、炭素数6～10のものが好ましく、具体的には、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。

重合性基についてのエチレン性不飽和基としては、例えば、(メタ) アクリレート基、ビニル基、クロトネート基、イソクロトネート基、イタコネー

ト基、マレート基等が挙げられ、（メタ）アクリレート基又はビニル基であることが好ましく、（メタ）アクリレート基であることがより好ましい。

[0419] 酸発生剤〔N－B〕が有する重合性基としては、（メタ）アクリレート基、エポキシ基、又は前記一般式（Z I I）で表される基であることが特に好ましい。

酸発生剤〔N－B〕１分子中の重合性基の数は特に制限されないが、１～１０であることが好ましく、１～５であることがより好ましく、１～３であることが特に好ましい。

[0420] Z'^{-} としての非求核性アニオンの具体例及び好ましい例は、上記酸発生剤〔P－B〕の一般式（Z I）における Z^{-} としての非求核性アニオンについて説明したものと同様である。ただし、 Z'^{-} としての非求核性アニオンは、酸分解性基を有していないことが好ましい。

[0421] Z'^{-} としての非求核性アニオンが、上記酸発生剤〔P－B〕における上記一般式（I）で表されるとともに、重合性基が当該一般式（I）で表されるアニオンに含まれる場合は X^f 、 R_1 、 R_2 、 L 、 C_y 、 R^f のいずれの基に含まれていても良いが、 R^f 、 C_y に含まれていることが好ましく、 C_y に含まれていることが特に好ましい。

重合性基の具体例及び好ましい例については上述の通りである。

アニオン Z'^{-} （例えば、上記一般式（I）で表される酸を生じるアニオン）が重合性基を有する場合、重合性基は２価の連結基を介して前記アニオンに結合していてもよく、例えば、 C_y が２価の連結基を介して重合性基により置換されている態様が挙げられる。

そのような２価の連結基としては特に制限はないが、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-$ 、アルキレン基又はこれらの複数が組合された連結基などが挙げられる。

[0422] 一般式（Z I'）で表される化合物の更なる好ましい構造としては、上記酸発生剤〔P－B〕において説明した化合物（Z I－１）、（Z I－２）、（Z I－３）及び（Z I－４）を挙げることができる。ただし、一般式（Z

1') で表される化合物としての化合物 (Z1-1)、(Z1-2)、(Z1-3) 及び (Z1-4) は、酸分解性基を有さないことが好ましい。

[0423] 一般式 (Z1') で表される化合物としての化合物 (Z1-1) においてカチオン上に重合性基を有する場合、 $R_{201} \sim R_{203}$ (それぞれ、一般式 (Z1') における $R'_{201} \sim R'_{203}$ に対応) の少なくとも1つが重合性基を有することができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ が有し得る重合性基の具体例及び好ましい例については上述の通りである。

$R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つが重合性基を有する場合、重合性基は2価の連結基を介して前記カチオン構造に結合していてもよい。

そのような2価の連結基としては特に制限はないが、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、アルキレン基又はこれらの複数が組合された連結基などが挙げられる。

特に、重合性基が前記一般式 (Z11) で表される基であって、前記一般式 (Z11) 中の X が $(n+2)$ 価の芳香族基である場合、 $R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つのアリール基が、 $(n+2)$ 価の芳香族基の X であってもよい。

[0424] 一般式 (Z1') で表される化合物としての化合物 (Z1-2) においてカチオン上に重合性基を有する場合、 $R_{201} \sim R_{203}$ (それぞれ、一般式 (Z1') における $R'_{201} \sim R'_{203}$ に対応) の少なくとも1つが重合性基を有することができる。

$R_{201} \sim R_{203}$ が有し得る重合性基の具体例及び好ましい例については上述の通りである。

$R_{201} \sim R_{203}$ の少なくとも1つが重合性基を有する場合、重合性基は2価の連結基を介して前記カチオン構造に結合していてもよい。

そのような2価の連結基としては特に制限はないが、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、アルキレン基又はこれらの複数が組合された連結基などが挙げられる。

[0425] 一般式 (Z I') で表される化合物としての化合物 (Z I-3) においてカチオン上に重合性基を有する場合、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ のいずれかが重合性基であってもよく、また、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 、 R_x 及び R_y の少なくとも1つが置換基として前記重合性基を有していてもよい。

また、重合性基は2価の連結基を介してカチオン構造に結合していてもよい。

そのような2価の連結基としては特に制限はないが、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、アルキレン基又はこれらの複数が組合された連結基などが挙げられる。

前記重合性基の具体例及び好ましい例については上述の通りである。

特に、重合性基が前記一般式 (Z I I) で表される基であって、前記一般式 (Z I I) 中の X が $(n+2)$ 価の芳香族基である場合、一般式 (Z I-3) 中のベンゼン環が、 $(n+2)$ 価の芳香族基の X であってもよい。

[0426] 一般式 (Z I') で表される化合物としての化合物 (Z I-4) においてカチオン上に重合性基を有する場合、 R_{13} 、 R_{14} のいずれかが重合性基であってもよく、また $R_{13} \sim R_{15}$ の少なくとも1つが置換基として前記重合性基を有していてもよい。

また、重合性基は2価の連結基を介してカチオン構造に結合していてもよい。

そのような2価の連結基としては特に制限はないが、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、アルキレン基又はこれらの複数が組合された連結基などが挙げられる。

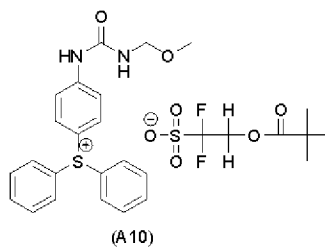
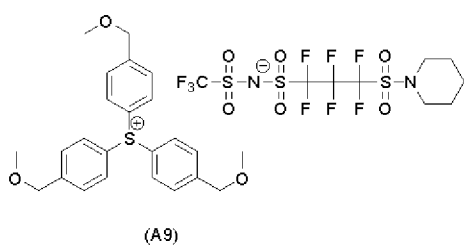
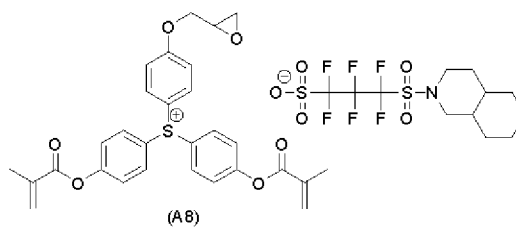
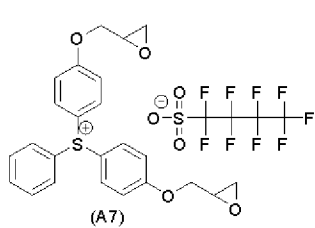
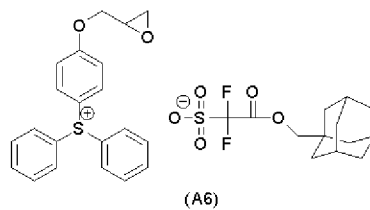
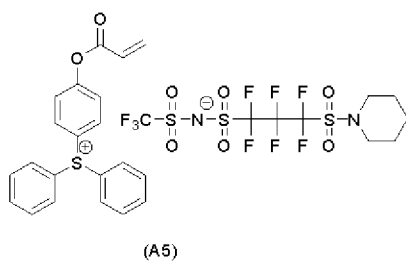
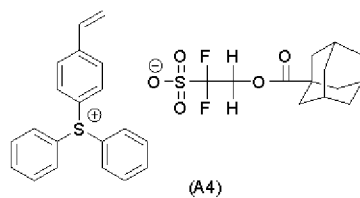
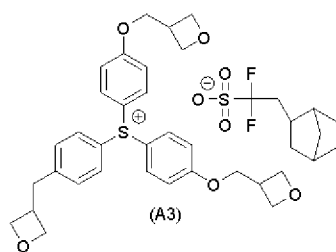
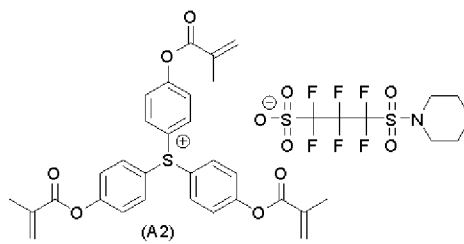
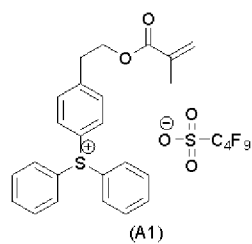
前記重合性基の具体例及び好ましい例については上述の通りである。

特に、重合性基が前記一般式 (Z I I) で表される基である場合、前記一般式 (Z I I) 中の R_a と前記一般式 (Z I-4) 中の R_{13} が結合する芳香環とが互いに結合して環（好ましくは、5員又は6員環）を形成していてもよい。

[0427] 以下に、酸発生剤 [N-B] の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定さ

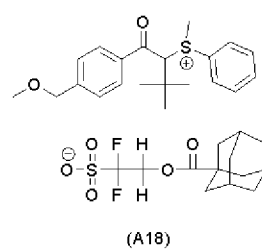
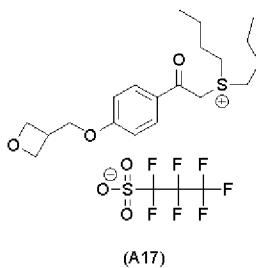
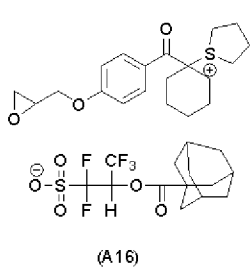
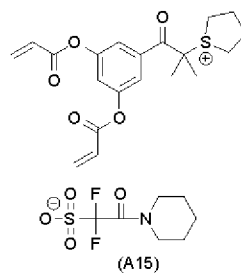
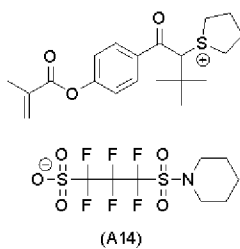
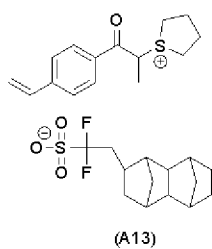
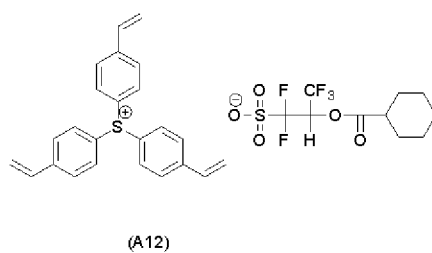
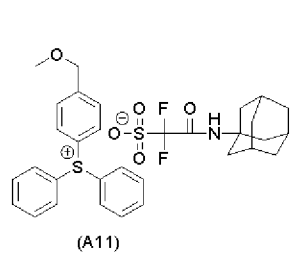
れるものではない。

[0428] [化105]



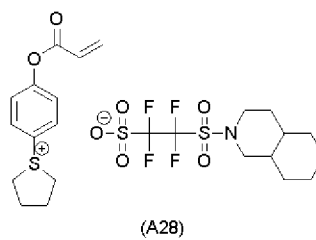
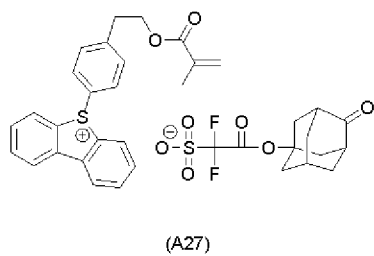
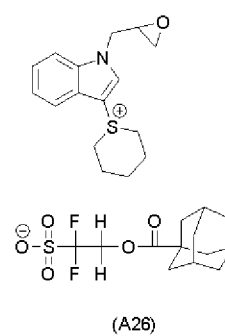
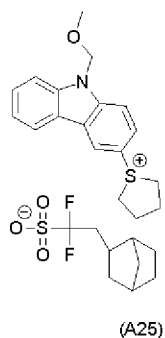
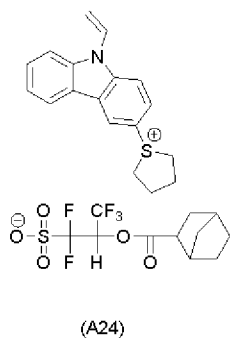
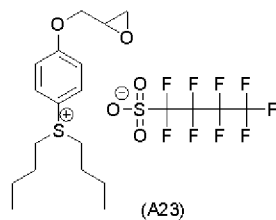
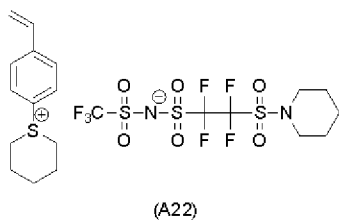
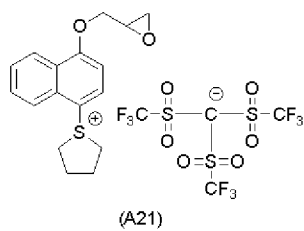
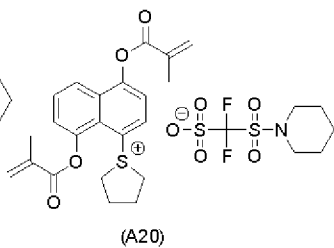
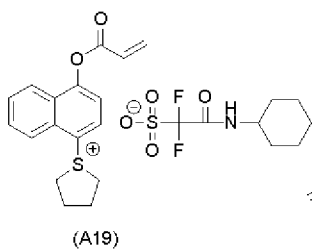
[0429]

[化106]



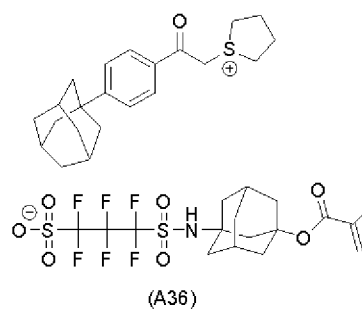
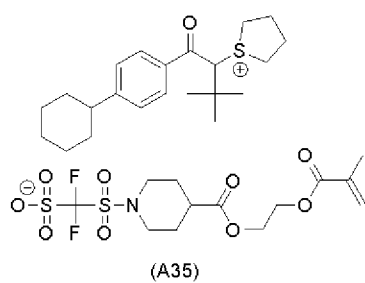
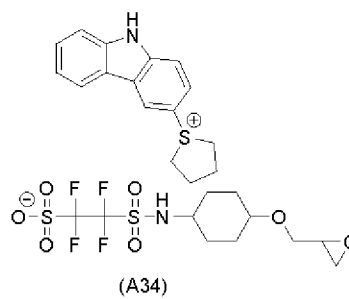
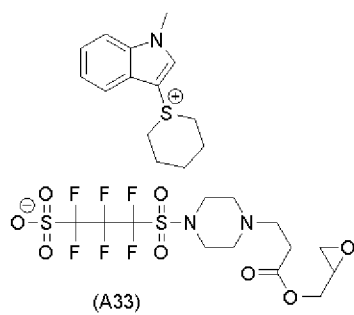
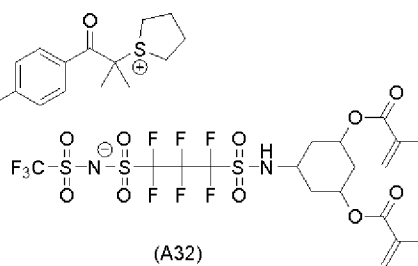
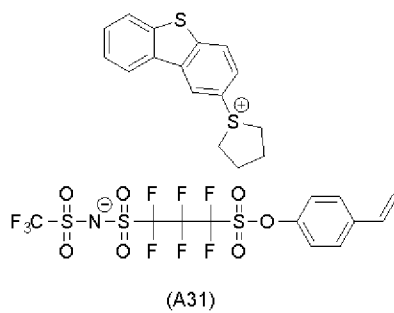
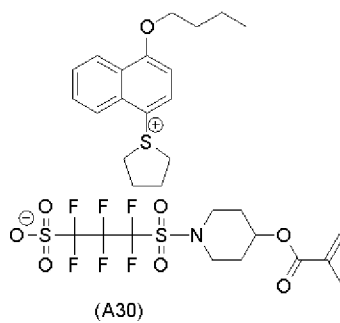
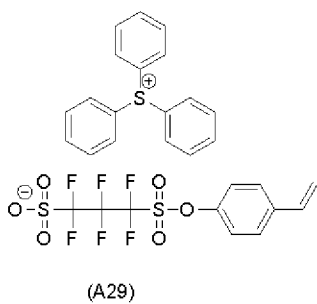
[0430]

[化107]



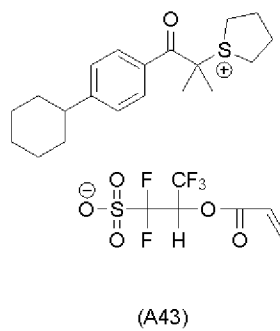
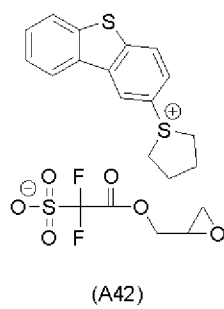
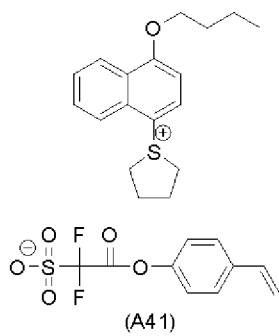
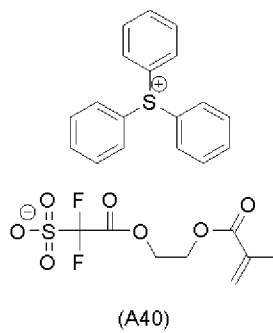
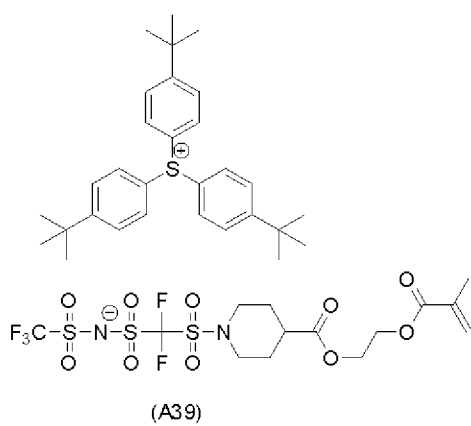
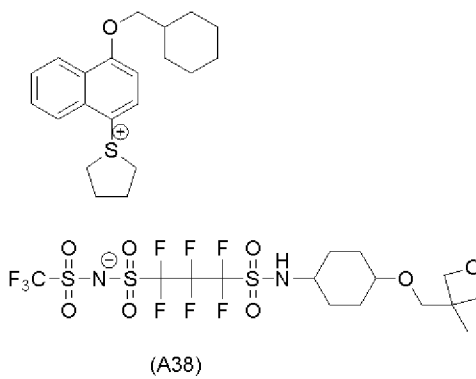
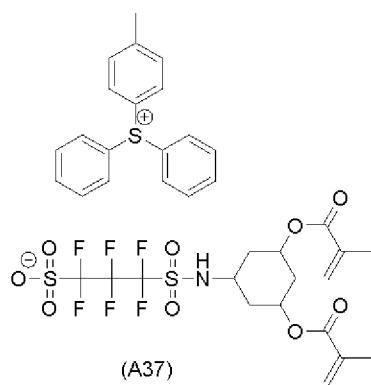
[0431]

[化108]



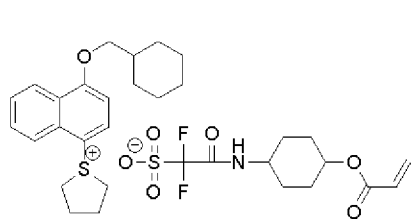
[0432]

[化109]

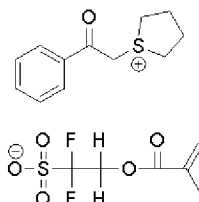


[0433]

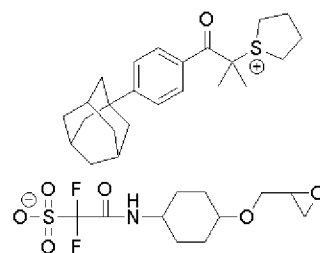
[化110]



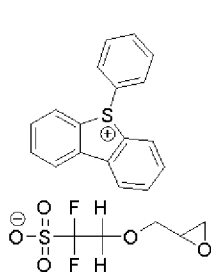
(A44)



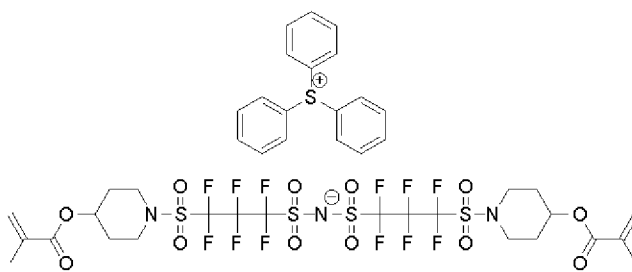
(A45)



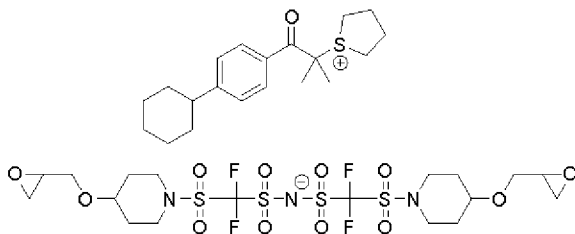
(A46)



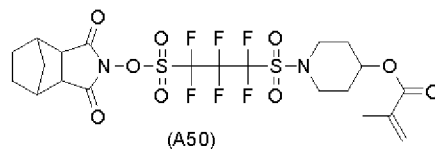
(A47)



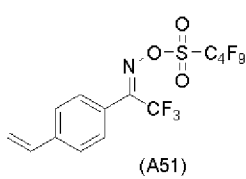
(A48)



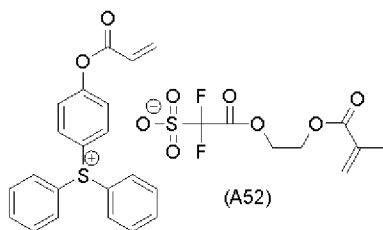
(A49)



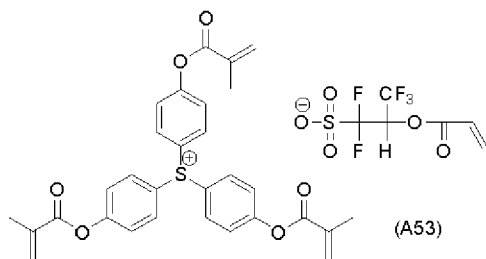
(A50)



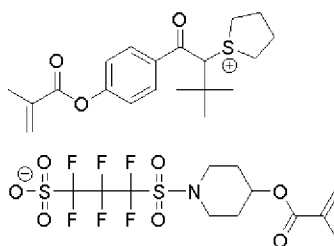
(A51)



(A52)



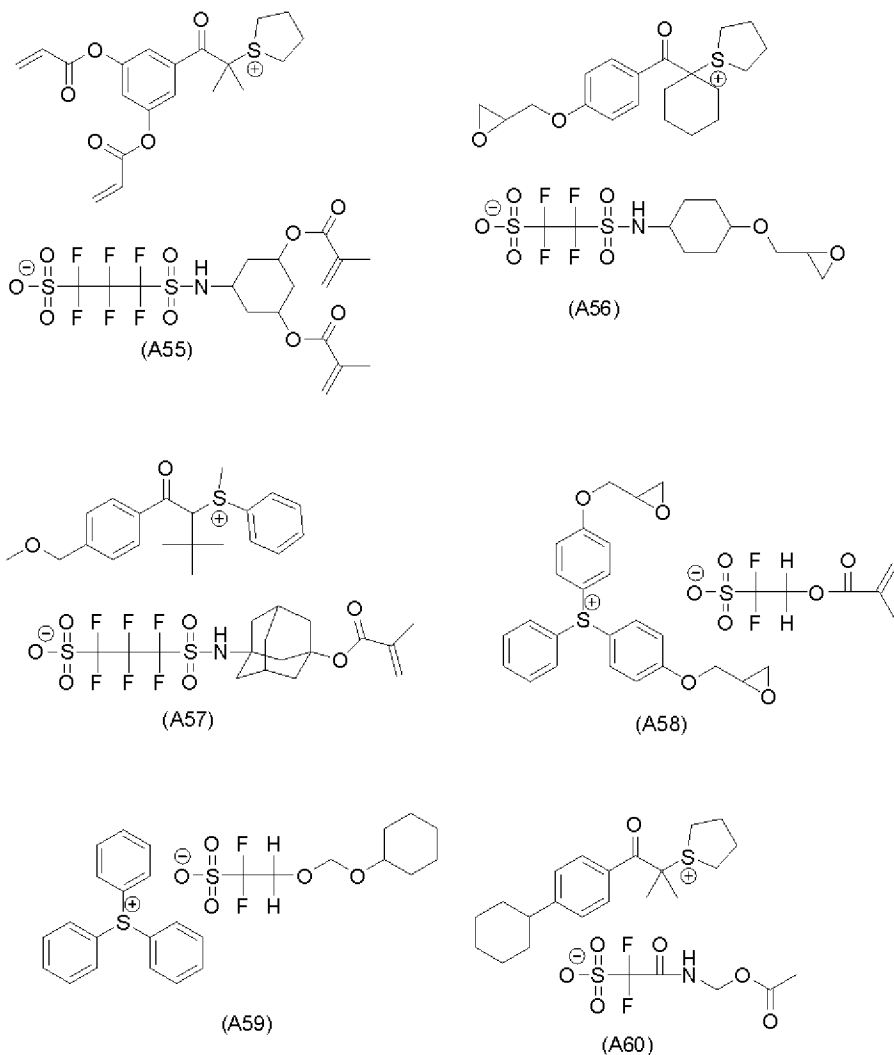
(A53)



(A54)

[0434]

[化111]



[0435] 本発明に係る感活性光線性又は感放射線性組成物においては、上記酸発生剤〔N-B〕を、1種単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができ、その含有量は、好ましくは感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分を基準として0.1～20質量%であり、より好ましくは0.5～15質量%、更に好ましくは3～12質量%である。

[0436] [N-C] 酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種的作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する低分子化合物

酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する低分子化合物〔N－C〕は特に限定はされないが、活性光線又は放射線の照射により後に詳述する化合物（A）、上記酸発生

剤〔P-B〕、及び、上記酸発生剤〔N-B〕などから発生した酸、又は、活性光線又は放射線の照射により発生したラジカル等の活性種によって重合し、アルカリ現像液に対する溶解性が減少する化合物が挙げられる。

低分子化合物〔N-C〕の分子量範囲は100～1000が好ましく、200～900がより好ましく、300～800が特に好ましい。

ここで、本発明における低分子化合物とは、不飽和結合を持った化合物（いわゆる重合性モノマー）を、開始剤を使用しつつその不飽和結合を開裂させ、連鎖的に結合を成長させることによって得られる、いわゆるポリマーやオリゴマーではなく、分子量100～1000（より好ましくは100～700、更に好ましくは100～500）の一定の分子量を有する化合物（実質的に分子量分布を有さない化合物）である。

[0437] 低分子化合物〔N-C〕としては、二重結合を有する付加重合性化合物を挙げることができる。この場合、低分子化合物〔N-C〕は末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの共重合体並びにそれらの混合物などの化学的形態をもつ。モノマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のA

ルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシロキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

[0438] 脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、イソシアヌール酸エチレンオキシド（EO）変性トリアクリレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

[0439] メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリ

メタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

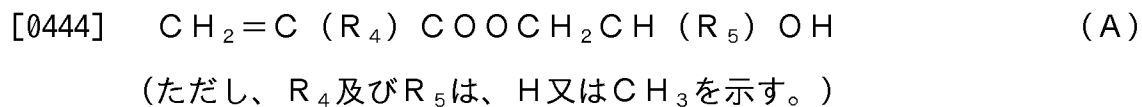
[0440] イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

[0441] その他のエステルの例として、例えば、特公昭5 1-4 7 3 3 4号、特開昭5 7-1 9 6 2 3 1号の各公報に記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭5 9-5 2 4 0号、特開昭5 9-5 2 4 1号、特開平2-2 2 6 1 4 9号の各公報に記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-1 6 5 6 1 3号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

[0442] また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリル

アミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号公報記載のシクロヘキシレン構造を有すものを挙げることができる。

[0443] また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(A)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。



[0445] また、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平1-105238号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

[0446] その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号各公報に記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。

。また、ある場合には、特開昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300～308ページ（1984年）に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

[0447] また、低分子化合物〔N-C〕としては、後述する酸の作用により樹脂（A）を架橋する化合物（以下、架橋剤と称する）を好適に挙げることができる。ここでは公知の架橋剤を有効に使用することができる。

架橋剤は、例えば、樹脂（A）を架橋しうる架橋性基を有している化合物であり、好ましくは架橋性基として、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、アシルオキシメチル基、又はアルコキシメチルエーテル基を2個以上有する化合物あるいは樹脂、又はエポキシ化合物である。

更に好ましくは、アルコキシメチル化、アシルオキシメチル化メラミン化合物あるいは樹脂、アルコキシメチル化、アシルオキシメチル化ウレア化合物あるいは樹脂、ヒドロキシメチル化又はアルコキシメチル化フェノール化合物あるいは樹脂、及びアルコキシメチルエーテル化フェノール化合物あるいは樹脂等が挙げられる。

[0448] 特に好ましい架橋剤としては、分子量が1200以下、分子内にベンゼン環を3～5個含み、更にヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基を少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体を挙げることができる。このようなフェノール誘導体を用いることにより、本発明の効果をより顕著にすることができる。ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、*n*-プロポキシメチル基、*i*-プロポキシメチル基、*n*-ブトキシメチル基、*i*-ブトキシメチル基、*sec*-ブトキシメチル基、*t*-ブトキシメチル基が好ましい。更に、2-メトキシエトキシ基及び、2-メトキシ-1-プロポキシ基の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。

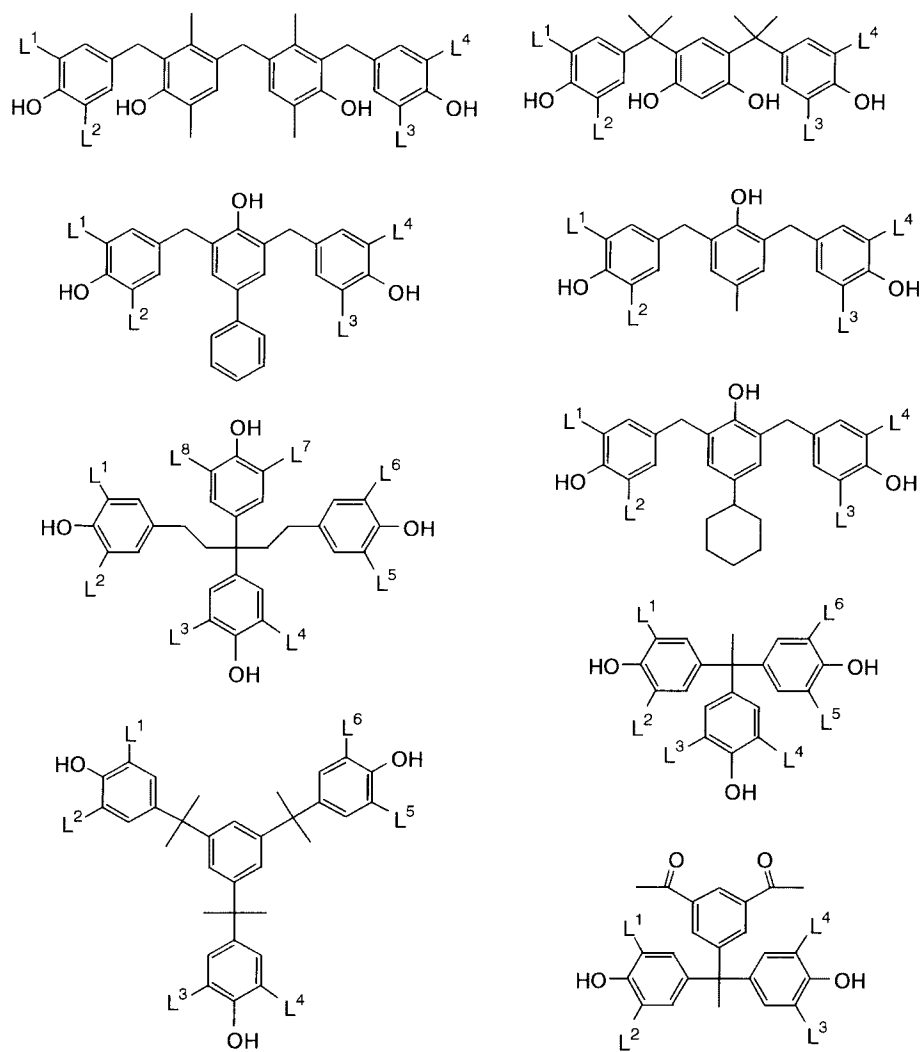
架橋剤は、分子内にベンゼン環を有するフェノール化合物であることが好ましく、分子内にベンゼン環を2個以上有するフェノール化合物であることがより好ましく、また、窒素原子を含まないフェノール化合物であることが好ましい。

架橋剤は、樹脂（A）を架橋しうる架橋性基を1分子あたり2～8個有するフェノール化合物であることが好ましく、架橋性基を3～6個有することがより好ましい。

[0449] これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。式中、 $L^1 \sim L^8$ はアルコキシメチル基等の架橋性基を示し、同じであっても異なってもよく、架橋性基としては好ましくはヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を示す。

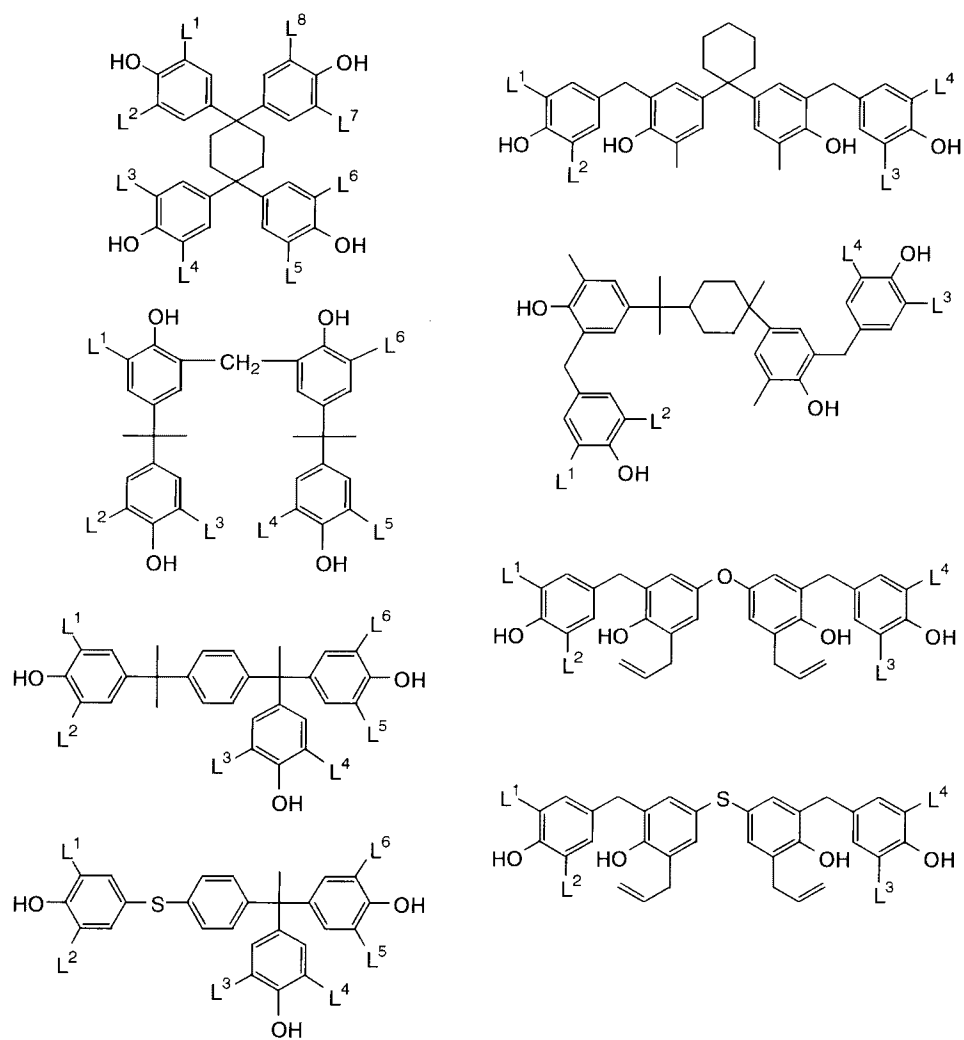
[0450]

[化112]



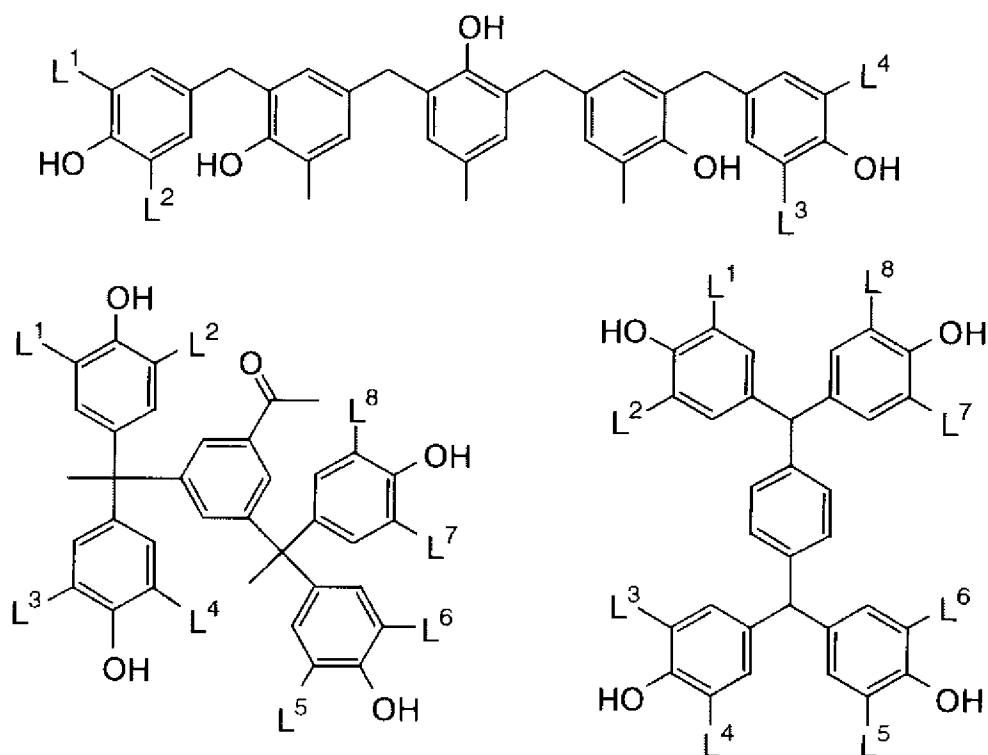
[0451]

[化113]

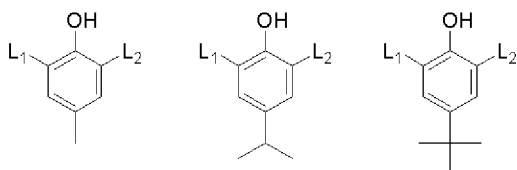


[0452]

[化114]



[0453] [化115]



[0454] 架橋剤は、市販されているものを用いることもでき、また公知の方法で合成することもできる。例えば、ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物（上記式において $L^1 \sim L^8$ が水素原子である化合物）とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を 60°C 以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平6-282067号、特開平7-64285号等に記載されている方法にて合成することができる。

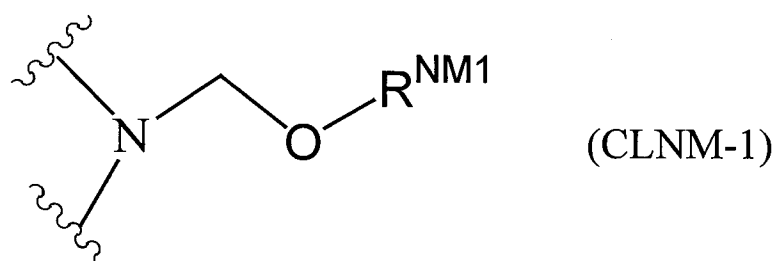
[0455] アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させること

によって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を100℃以下で行うことが好ましい。具体的には、EP632003A1等に記載されている方法にて合成することができる。このようにして合成されたヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、保存時の安定性の点で好ましいが、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性の観点から特に好ましい。ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、いずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるこのようなフェノール誘導体は、単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0456] また架橋剤としては、以下の(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物、及び(ii) エポキシ化合物も挙げるができる。

[0457] (i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物としては、下記一般式(C L N M-1)で表される部分構造を2個以上(より好ましくは2~8個)有する化合物が好ましい。

[0458] [化116]



[0459] 一般式(C L N M-1)に於いて、

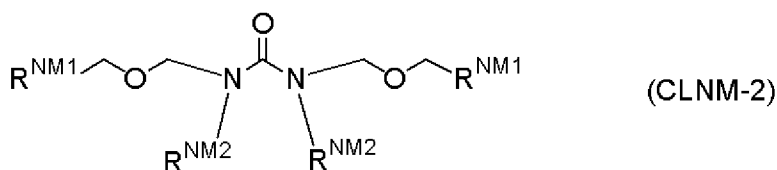
R^{NM1} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はオキソアルキル基を表す。

[0460] 一般式(C L N M-1)に於ける、 R^{NM1} のアルキル基は、炭素数1~6の直鎖又は分岐のアルキル基が好ましい。 R^{NM1} のシクロアルキル基は、炭素数

5～6のシクロアルキル基が好ましい。R^{NM1}のオキソアルキル基は、炭素数3～6のオキソアルキル基が好ましく、例えば、β-オキソプロピル基、β-オキソブチル基、β-オキソペンチル基、β-オキソヘキシル基等を挙げることができる。

[0461] 一般式(C L N M-1)で表される部分構造を2個以上有する化合物のより好ましい態様として、下記一般式(C L N M-2)で表されるウレア系架橋剤、下記一般式(C L N M-3)で表されるアルキレンウレア系架橋剤、下記一般式(C L N M-4)で表されるグリコールウリル系架橋剤、下記一般式(C L N M-5)で表されるメラミン系架橋剤が挙げられる。

[0462] [化117]



[0463] 一般式(C L N M-2)に於いて、

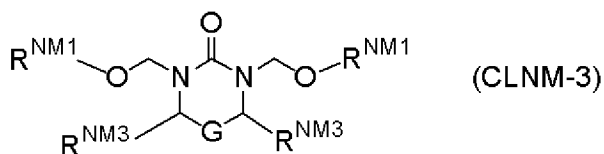
R^{NM1}は、各々独立に、一般式(C L N M-1)に於ける、R^{NM1}と同様のものである。

R^{NM2}は、各々独立に、水素原子、アルキル基(炭素数1～6が好ましい)、又はシクロアルキル基(炭素数5～6が好ましい)を表す。

[0464] 一般式(C L N M-2)で表されるウレア系架橋剤の具体例としては、例えば、N, N-ジ(メトキシメチル)ウレア、N, N-ジ(エトキシメチル)ウレア、N, N-ジ(プロポキシメチル)ウレア、N, N-ジ(イソプロポキシメチル)ウレア、N, N-ジ(ブトキシメチル)ウレア、N, N-ジ(t-ブトキシメチル)ウレア、N, N-ジ(シクロヘキシルオキシメチル)ウレア、N, N-ジ(シクロペンチルオキシメチル)ウレア、N, N-ジ(アダマンチルオキシメチル)ウレア、N, N-ジ(ノルボルニルオキシメチル)ウレア等が挙げられる。

[0465]

[化118]



[0466] 一般式 (CLNM-3) に於いて、

R^{NM1} は、各々独立に、一般式 (CLNM-1) に於ける、 R^{NM1} と同様のものである。

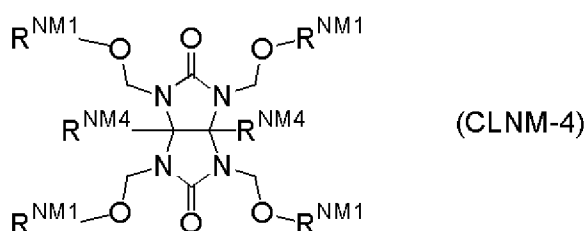
R^{NM3} は、各々独立に、水素原子、ヒドロキシル基、直鎖又は分岐のアルキル基（炭素数 1～6 が好ましい）、シクロアルキル基（炭素数 5～6 が好ましい）、オキソアルキル基（炭素数 1～6 が好ましい）、アルコキシ基（炭素数 1～6 が好ましい）又はオキソアルコキシ基（炭素数 1～6 が好ましい）を表す。

G は、単結合、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基（炭素数 1～3 が好ましい）又はカルボニル基を表す。より具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、1-メチルエチレン基、ヒドロキシメチレン基、シアノメチレン基等が挙げられる。

[0467] 一般式 (CLNM-3) で表されるアルキレンウレア系架橋剤の具体例としては、例えば、N, N-ジ（メトキシメチル）-4, 5-ジ（メトキシメチル）エチレンウレア、N, N-ジ（エトキシメチル）-4, 5-ジ（エトキシメチル）エチレンウレア、N, N-ジ（プロポキシメチル）-4, 5-ジ（プロポキシメチル）エチレンウレア、N, N-ジ（イソプロポキシメチル）-4, 5-ジ（イソプロポキシメチル）エチレンウレア、N, N-ジ（ブトキシメチル）-4, 5-ジ（ブトキシメチル）エチレンウレア、N, N-ジ（t-ブトキシメチル）-4, 5-ジ（t-ブトキシメチル）エチレンウレア、N, N-ジ（シクロヘキシルオキシメチル）-4, 5-ジ（シクロヘキシルオキシメチル）エチレンウレア、N, N-ジ（シクロペンチルオキシメチル）-4, 5-ジ（シクロペンチルオキシメチル）エチレンウレア、N, N-ジ（アダマンチルオキシメチル）-4, 5-ジ（アダマンチルオキシメチル）エチレンウレア、

シメチル) エチレンウレア、N, N-ジ (ノルボルニルオキシメチル) - 4, 5-ジ (ノルボルニルオキシメチル) エチレンウレア等が挙げられる。

[0468] [化119]



[0469] 一般式 (CLNM-4) に於いて、

R^{NM1} は、各々独立に、一般式 (CLNM-1) に於ける、 R^{NM1} と同様のものである。

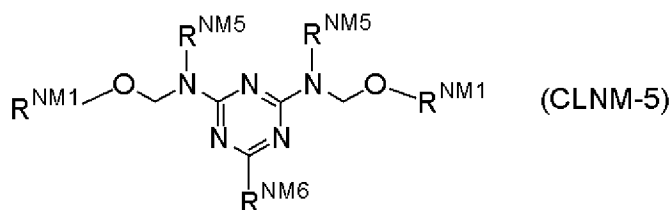
R^{NM4} は、各々独立に、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、シクロアルキル基又はアルコキシ基を表す。

[0470] R^{NM4} のアルキル基 (炭素数 1 ~ 6 が好ましい)、シクロアルキル基 (炭素数 5 ~ 6 が好ましい)、アルコキシ基 (炭素数 1 ~ 6 が好ましい) として、より具体的には、メチル基、エチル基、ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

[0471] 一般式 (CLNM-4) で表されるグリコールウリル系架橋剤の具体例としては、例えば、N, N, N, N-テトラ (メトキシメチル) グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ (エトキシメチル) グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ (プロポキシメチル) グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ (イソプロポキシメチル) グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ (ブトキシメチル) グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ (t-ブトキシメチル) グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ (シクロヘキシルオキシメチル) グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ (シクロペンチルオキシメチル) グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ (アダマンチルオキシメチル) グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ (ノルボルニルオキシメチル) グリコールウリル等が挙げられる。

[0472]

[化120]



[0473] 一般式 (CLNM-5) に於いて、

$\text{R}^{\text{NM}1}$ は、各々独立に、一般式 (CLNM-1) に於ける、 $\text{R}^{\text{NM}1}$ と同様のものである。

$\text{R}^{\text{NM}5}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又は下記一般式 (CLNM-5') で表される原子団を表す。

$\text{R}^{\text{NM}6}$ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又は下記一般式 (CLNM-5'') で表される原子団を表す。

[0474] [化121]



[0475] 一般式 (CLNM-5') において、

$\text{R}^{\text{NM}1}$ は、一般式 (CLNM-1) に於ける、 $\text{R}^{\text{NM}1}$ と同様のものである。

一般式 (CLNM-5'') において、

$\text{R}^{\text{NM}1}$ は、一般式 (CLNM-1) に於ける、 $\text{R}^{\text{NM}1}$ と同様のものであり、

$\text{R}^{\text{NM}5}$ は、一般式 (CLNM-5) に於ける $\text{R}^{\text{NM}5}$ と同様のものである。

[0476] $\text{R}^{\text{NM}5}$ 及び $\text{R}^{\text{NM}6}$ のアルキル基 (炭素数 1 ~ 6 が好ましい)、シクロアルキル基 (炭素数 5 ~ 6 が好ましい)、アリール基 (炭素数 6 ~ 10 が好ましい) として、より具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0477] 一般式 (CLNM-5) で表されるメラミン系架橋剤としては、例えば、

N, N, N, N, N, N-ヘキサ (メトキシメチル) メラミン、N, N, N

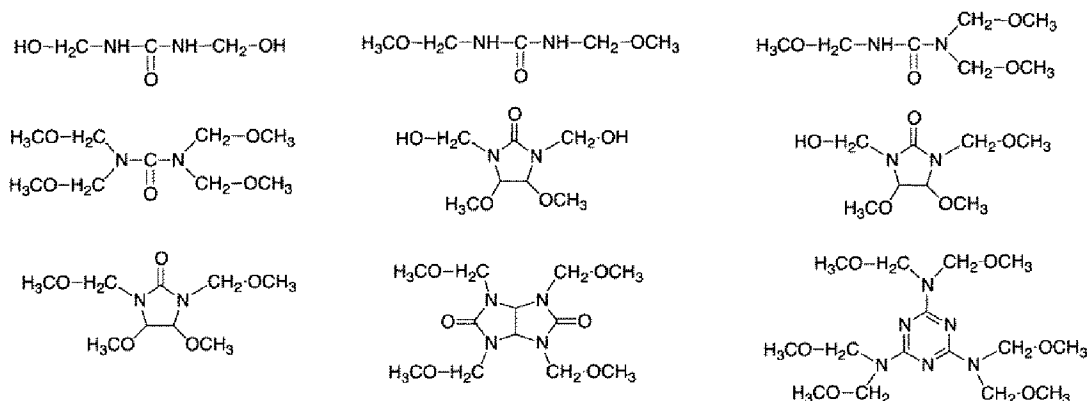
、N、N、N-ヘキサ（エトキシメチル）メラミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（プロポキシメチル）メラミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（イソプロポキシメチル）メラミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（ブトキシメチル）メラミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（t-ブトキシメチル）メラミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（シクロヘキシルオキシメチル）メラミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（シクロペンチルオキシメチル）メラミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（アダマンチルオキシメチル）メラミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（ノルボルニルオキシメチル）メラミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（メトキシメチル）アセトグアナミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（エトキシメチル）アセトグアナミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（プロポキシメチル）アセトグアナミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（イソプロポキシメチル）アセトグアナミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（ブトキシメチル）アセトグアナミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（t-ブトキシメチル）アセトグアナミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（メトキシメチル）ベンゾグアナミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（エトキシメチル）ベンゾグアナミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（プロポキシメチル）ベンゾグアナミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（イソプロポキシメチル）ベンゾグアナミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（ブトキシメチル）ベンゾグアナミン、N、N、N、N、N、N-ヘキサ（t-ブトキシメチル）ベンゾグアナミン、等が挙げられる。

[0478] 一般式（CLNM-1）～（CLNM-5）に於ける、 $R^{NM1} \sim R^{NM6}$ で表される基は、更に置換基を有してもよい。 $R^{NM1} \sim R^{NM6}$ が有してもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20）、シクロアルコキシ基（好ましくは炭素数3～20）、アシル基（好ましくは炭素数2～20）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～20）等を挙

げることができる。

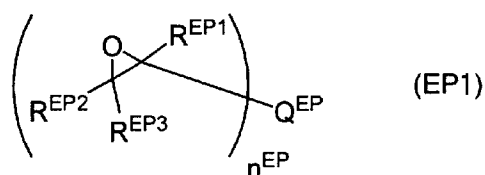
以下に、上記一般式（CLNM-1）で表される部分構造を2個以上有する化合物の具体例を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0479] [化122]



[0480] (ii) エポキシ化合物としては、下記一般式（EP1）で表される化合物が挙げられる。

[0481] [化123]



[0482] 式（EP1）中、

$\text{R}^{\text{EP}1} \sim \text{R}^{\text{EP}3}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、該アルキル基及びシクロアルキル基は置換基を有していてもよい。また $\text{R}^{\text{EP}1}$ と $\text{R}^{\text{EP}2}$ 、 $\text{R}^{\text{EP}2}$ と $\text{R}^{\text{EP}3}$ は、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

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、ヒドロキシル基、シアノ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホン基、アルキルスルホニル基、アルキルアミノ基、アルキルア

ミド基、などが挙げられる。

Q^{EP} は単結合若しくは n^{EP} 価の有機基を表す。 $R^{EP1} \sim R^{EP3}$ は、これら同士だけでなく Q^{EP} とも結合して環構造を形成していても良い。

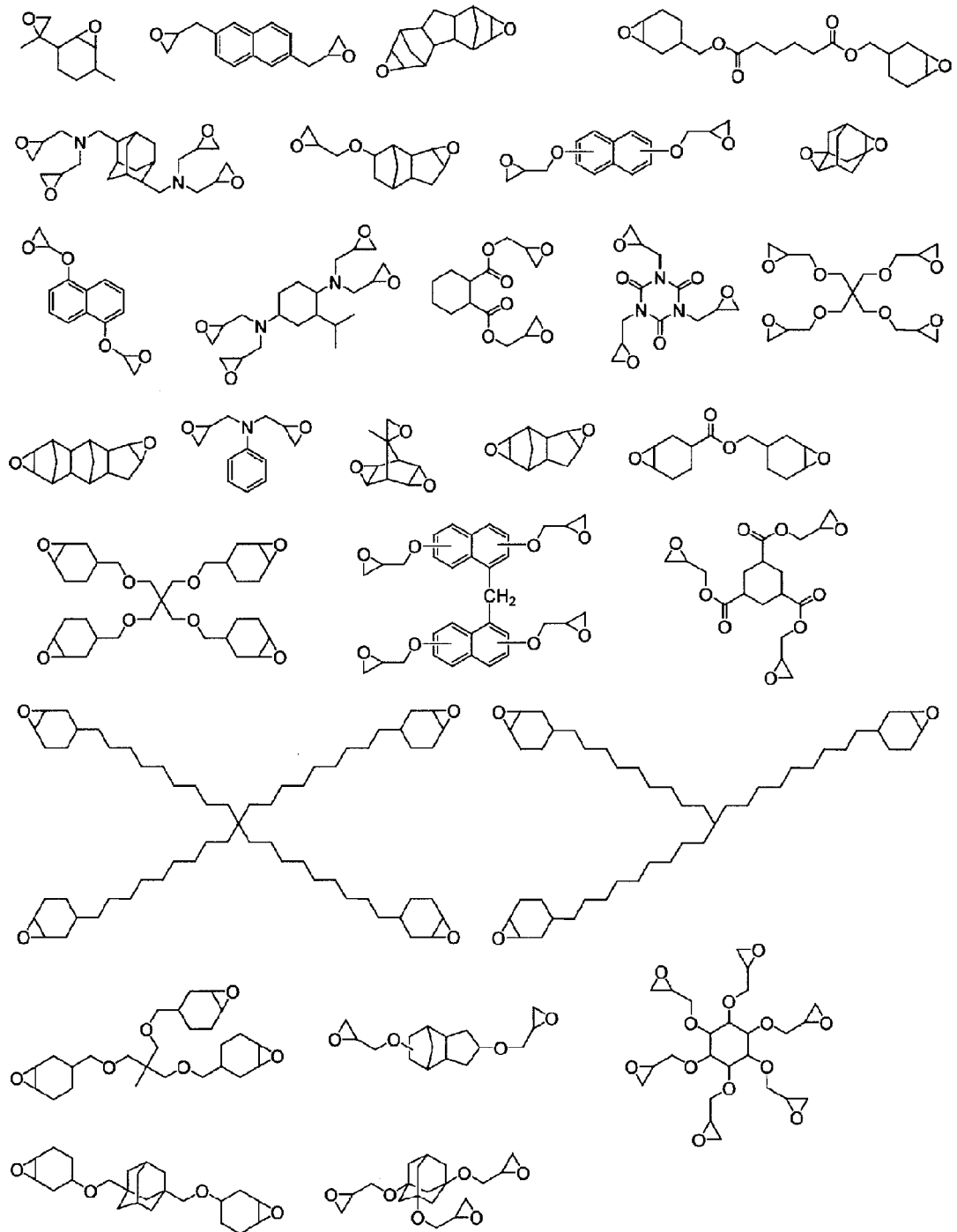
n^{EP} は2以上の整数を表し、好ましくは2～10、更に好ましくは2～6である。但し Q^{EP} が単結合の場合、 n^{EP} は2である。

[0483] Q^{EP} が n^{EP} 価の有機基の場合、鎖状若しくは環状の n^{EP} 価の飽和炭化水素基（炭素数2～20が好ましい）、 n^{EP} 価の芳香環基（炭素数6～30が好ましい）、又は鎖状若しくは環状の飽和炭化水素若しくは芳香族炭化水素に、エーテル、エステル、アミド、スルホンアミド、アルキレン（炭素数1～4が好ましく、メチレンがより好ましい）等の2価の連結基、 $-N(-)_2$ 等の3価の連結基又はこれらの組み合わせが連結した構造を有する n^{EP} 価の有機基などが好ましい。

[0484] 以下に（B）エポキシ構造を有する化合物の具体例を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0485]

[化124]



[0486] 本発明において、低分子化合物〔N－C〕は単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0487] 低分子化合物〔N－C〕は、前述の化合物〔N－B〕と同一の成分であっても、異なる成分であっても良いが、異なる成分であることが好ましい。

[0488] ネガ型の画像を形成する場合（すなわち、感活性光線性又は感放射線性組成物が、ネガ型の感活性光線性又は感放射線性組成物である場合）には、低分子化合物〔N－C〕の含有量は、感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分中、好ましくは3～65質量%、より好ましくは5～50質量%、更に好ましくは10～45質量%である。ポジ型の画像を形成する場合（すなわち、感活性光線性又は感放射線性組成物が、ポジ型の感活性光線性又は感放射線性組成物である場合）には、低分子化合物〔N－C〕の含有量は、感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分中、好ましくは0.1～20質量%、より好ましくは1～10質量%である。

[0489] 本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物の好ましい実施形態としては、化合物（N）の含有量が感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して10質量%以上であり、ネガ型の感活性光線性又は感放射線性組成物である実施形態が挙げられる。この実施形態において、化合物（N）の含有量は、感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して、10～99質量%であることが好ましく、10～70質量%であることがより好ましい。

また、本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物の好ましい実施形態としては、化合物（N）の含有量が前記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して1質量%以上であり、ポジ型の感活性光線性又は感放射線性組成物である形態が挙げられる。この実施形態において、化合物（N）の含有量は、感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して、1～40質量%であることが好ましく、1～20質量%であることがより好ましい。

[0490] また、本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、化合物（N）として、分子量が500以上の化合物を含有することが好ましく、これにより、前加熱工程時、後加熱工程時、及び、露光時における真空下において、膜中から揮発することを抑制できる。

[0491] また、本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、化合物（N）とし

て、上記した酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する化合物（N-1）を含有することが好ましく、これにより、より高い添加効果（高解像力、パターン形状、LWR）を得ることができる、これは酸による反応が膜中での失活が少なく連鎖的に起こるためだと推定している。

[0492] 特に、本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物が、低分子化合物〔N-C〕としての上記架橋剤を含有する形態においては、感活性光線性又は感放射線性組成物は、酸の作用により架橋剤によって架橋される樹脂（A）を含有することが好ましい。

[0493] 樹脂（A）としては、架橋剤（B）と架橋することができる公知の樹脂を使用することができる。

樹脂（A）は、酸基を含有していてもよい。

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

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

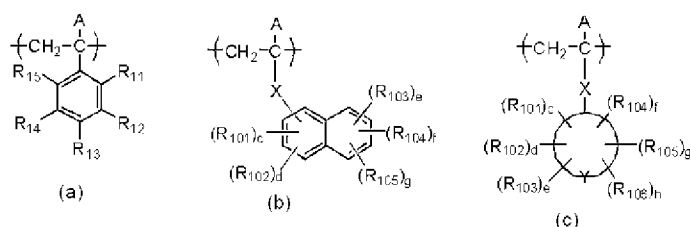
例えば、ヒドロキシスチレン、部分水添ヒドロキシスチレン、ノボラック樹脂、（メタ）アクリル系ポリマー（（メタ）アクリル酸含有ポリマーなど）、水酸基含有ポリマー、ポリ酢酸ビニル、ジエンコポリマー、エポキシ基含有ポリマー等を、好ましく使用できる樹脂（A）として挙げる事が出来る。

電子線やEUV露光における二次電子発生効率の観点から、樹脂（A）は

ベンゼン環を有することが好ましく、上記樹脂〔P-A〕で説明した一般式（3）で表される繰り返し単位を含有することが更に好ましい。

[0494] 樹脂（A）は、上記一般式（3）で表される繰り返し単位とともに、一般式（a）～（c）のいずれかで表される繰り返し単位の少なくとも一種を有することもできる。

[0495] [化125]



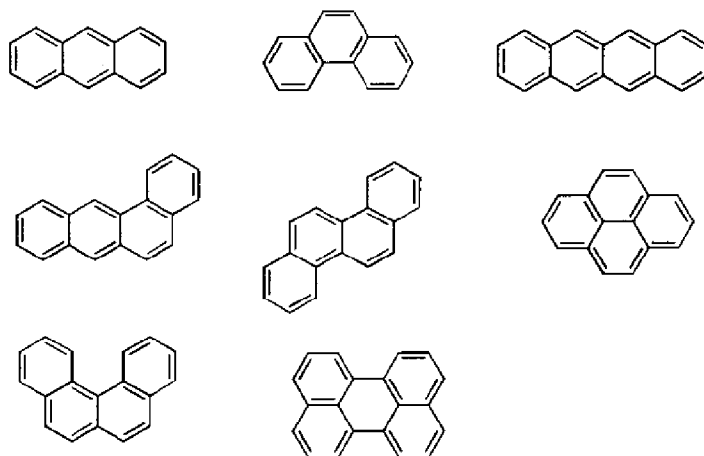
[0496] 一般式（a）～（c）において、

Aは前記一般式（3）のR₃₂と同義である。

Xは単結合、-COO-基、-O-基、又は-CON(R₁₆)-基を表し、R₁₆は水素原子又は炭素数1～3のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基等）を表す。Xとして好ましくは、単結合、-COO-、-CON(R₁₆)-であり、特に好ましくは単結合、-COO-基である。

Yで示される環構造は、3環以上の多環芳香族炭化水素環構造を表し、好ましくは下記構造式で表されるいずれかを表す。

[0497] [化126]



[0498] $R_{11} \sim R_{15}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、ニトロ基又はシアノ基を表す。 $R_{11} \sim R_{15}$ は互いに結合し、環（好ましくは5又は6員環）を形成してもよい。 $R_{11} \sim R_{15}$ で表されるハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基及びアルキルスルホニルオキシ基は、具体的には一般式（1）のRと同様のものが挙げられる。 $R_{11} \sim R_{15}$ で表されるアリールカルボニルオキシ基は、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数7～16のアリールカルボニルオキシ基である。

$R_{101} \sim R_{106}$ はそれぞれ独立に、ヒドロキシ基、ハロゲン原子（Cl、Br、F、I）、置換基を有していてもよい炭素数1～8の直鎖又は分岐状のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～8の直鎖又は分岐状のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数2～8の直鎖又は分岐状のアルキルカルボニルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数1～8の直鎖又は分岐状のアルキルスルホニルオキシ基、置換基を有していてもよい炭素数1～8のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数6～15のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数7～16のアラルキル基、カルボキシ基、水酸基を有していてもよい炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を表す。

c～hはそれぞれ独立に0～3の整数を表す。

[0499] これらの置換基の具体例としては、例えば、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基等）、アリール基（フェニル基、ナフチル基等）、アラルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等）、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ベンゾイル基等）、オキソ基を挙げることができ、好ましくは炭素数15以

下の置換基である。

$R_{101} \sim R_{106}$ として好ましくは、それぞれ独立に、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい炭素数1～4のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～4のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数2～4のアルキルカルボニルオキシ基であり、特に好ましくは、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数1～3のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基）、炭素数1～3のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基）、炭素数2又は3のアルキルカルボニルオキシ基（アセトキシ基、プロピオニルオキシ基等）である。

[0500] 本発明で用いられる樹脂（A）は、上記一般式（3）で表される繰り返し単位を1種のみを有する樹脂、上記一般式（3）で表される繰り返し単位を2種以上有する樹脂、上記一般式（3）で表される繰り返し単位と、上記一般式（a）～（c）のいずれかで表される繰り返し単位の少なくとも1種とを有する樹脂のいずれであってもよいが、製膜性や溶剤溶解性を制御できるような他の重合性モノマーを共重合させてもよい。

これらの重合性モノマーの例としては、スチレン、アルキル置換スチレン、アルコキシスチレン、アシルオキシスチレン、水素化ヒドロキシスチレン、無水マレイン酸、アクリル酸誘導体（アクリル酸、アクリル酸エステル等）、メタクリル酸誘導体（メタクリル酸、メタクリル酸エステル等）、N-置換マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

また、上記とは別に、好ましい樹脂の繰り返し単位として、主鎖に環状構造を有する単位（インデン構造を有するモノマーに由来する単位など）、ナフトール構造を有する単位、 $-C(CF_3)_2OH$ 基を有する繰り返し単位なども挙げられる。

本発明において、樹脂（A）は単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0501] 本発明に用いられる樹脂（A）における一般式（3）で表される繰り返し

単位の含有量の範囲は、一般的に50～100モル%、好ましくは70～100モル%である。

樹脂(A)において、一般式(3)で表される繰り返し単位と、一般式(a)～(c)で表される繰り返し単位の比率は、モル比で100/0～50/50が好ましく、より好ましくは100/0～60/40であり、特に好ましくは100/0～70/30である。

樹脂(A)の好ましい分子量は、質量平均分子量として1000～50000であり、更に好ましくは2000～20000である。

樹脂(A)の好ましい分子量分布(Mw/Mn)は、1.0～2.0であり、より好ましくは1.0～1.35である。

樹脂(A)の添加量(複数併用する場合は合計の量)は組成物の全固形分に対して、30～95質量%、好ましくは40～90質量%、特に好ましくは50～80質量%で用いられる。なお、樹脂の分子量及び分子量分布は、GPC測定によるポリスチレン換算値として定義される。

[0502] 樹脂(A)は、公知のラジカル重合法やアニオン重合法により合成することができる。例えば、ラジカル重合法では、ビニルモノマーを適当な有機溶媒に溶解し、過酸化物(過酸化ベンゾイル等)やニトリル化合物(アゾビスイソブチロニトリル等)、又はレドックス化合物(クメンヒドロペルオキシドー第一鉄塩等)を開始剤として、室温又は加温条件下で反応させて重合体を得ることができる。また、アニオン重合法では、ビニルモノマーを適当な有機溶媒に溶解し、金属化合物(ブチルリチウム等)を開始剤として、通常、冷却条件化で反応させて重合体を得ることができる。

[0503] 以下に本発明で使用される樹脂(A)の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

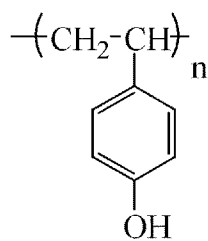
具体例中のnは正の整数を表す。

x、y、zは樹脂組成のモル比を表し、2成分からなる樹脂では、 $x = 10 \sim 95$ 、 $y = 5 \sim 90$ 、好ましくは $x = 40 \sim 90$ 、 $y = 10 \sim 60$ の範囲で使用される。3成分からなる樹脂では、 $x = 10 \sim 90$ 、 $y = 5 \sim 85$

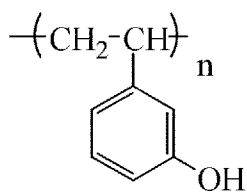
、 $z = 5 \sim 85$ 、好ましくは $x = 40 \sim 80$ 、 $y = 10 \sim 50$ 、 $z = 10 \sim 50$ の範囲で使用される。また、これらは単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

[0504]

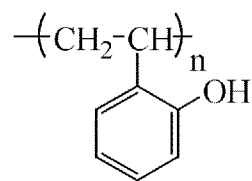
[化127]



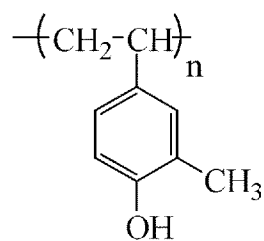
(1)



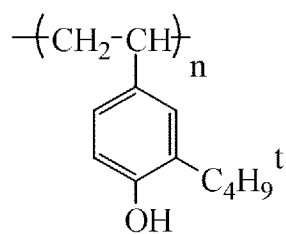
(2)



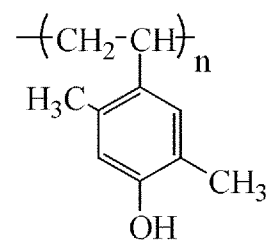
(3)



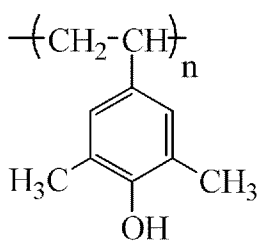
(4)



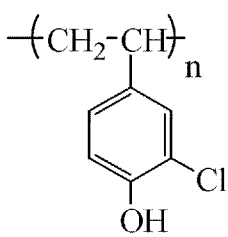
(5)



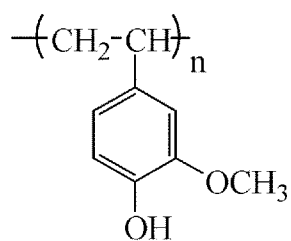
(6)



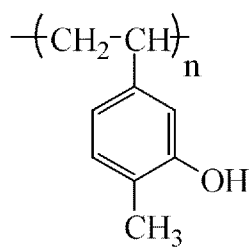
(7)



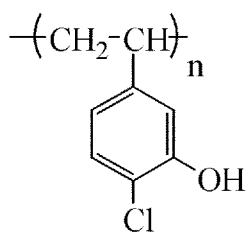
(8)



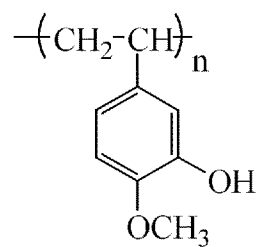
(9)



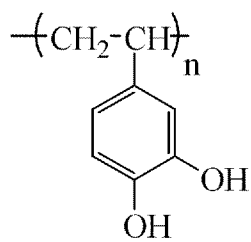
(10)



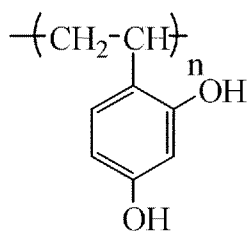
(11)



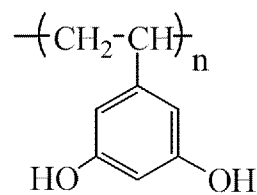
(12)



(13)

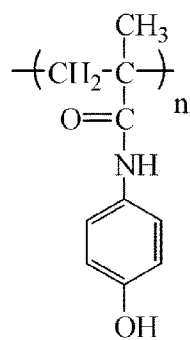


(14)

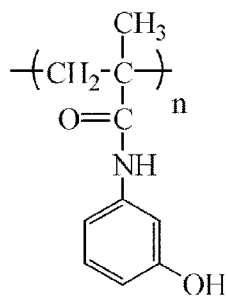


(15)

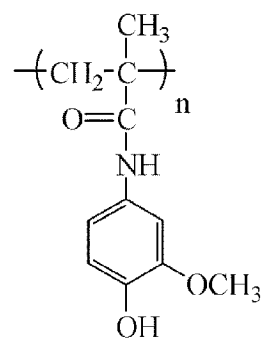
[0505] [化128]



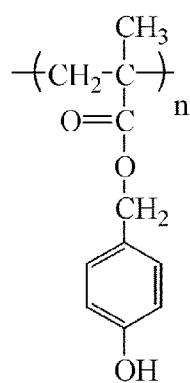
(16)



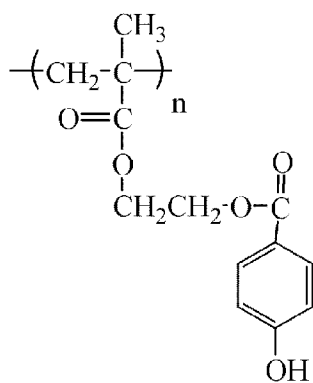
(17)



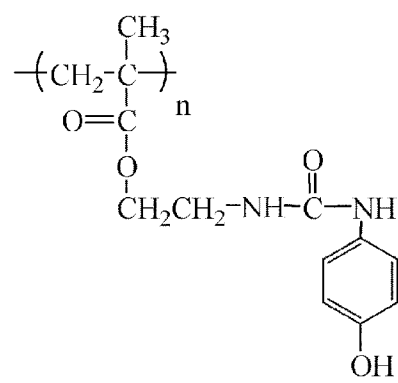
(18)



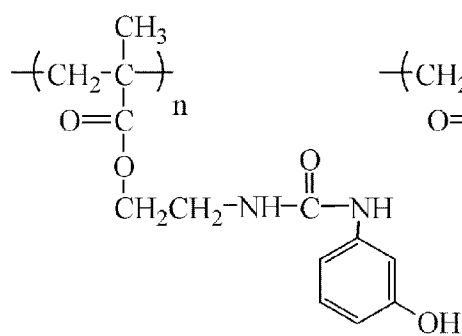
(19)



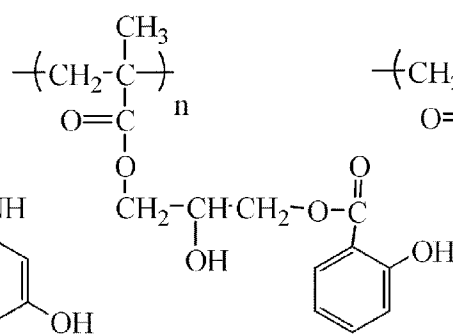
(20)



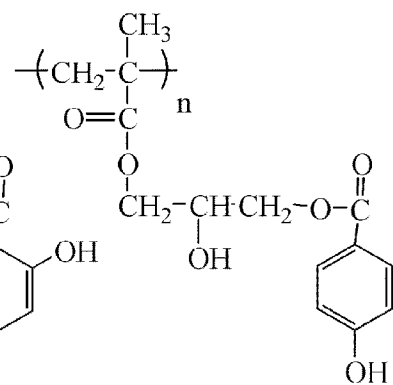
(21)



(22)



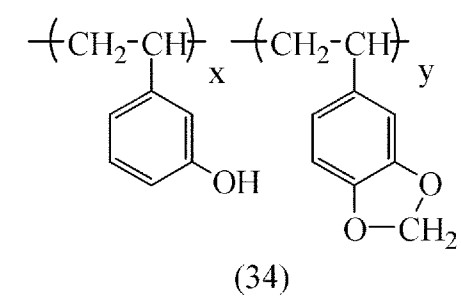
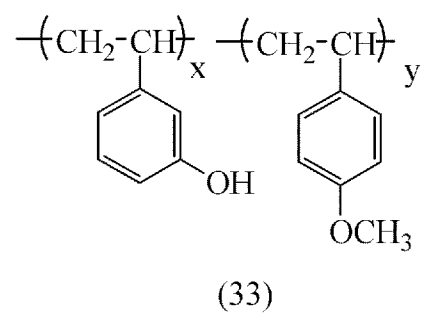
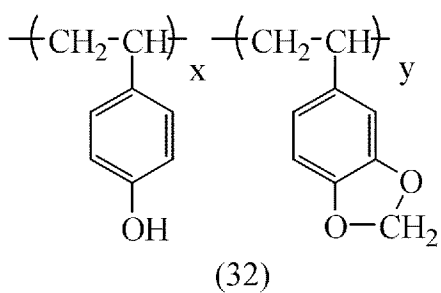
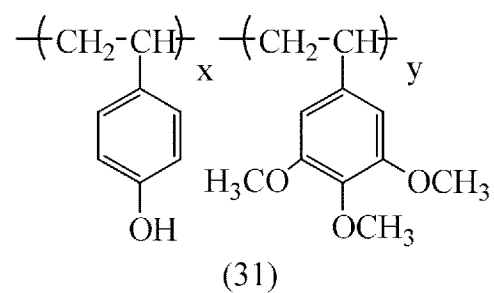
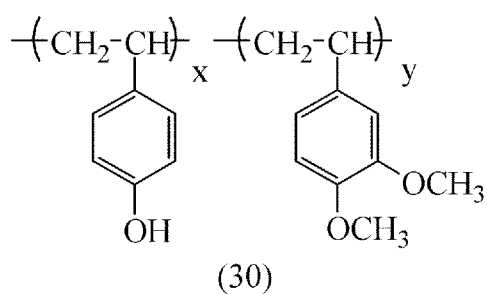
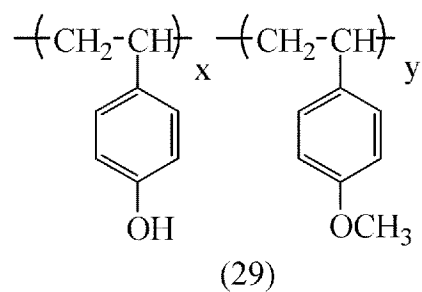
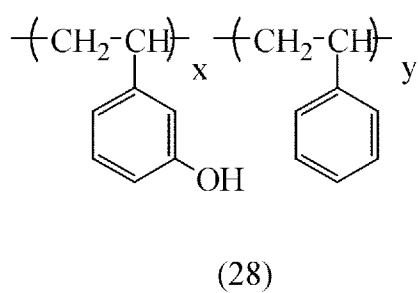
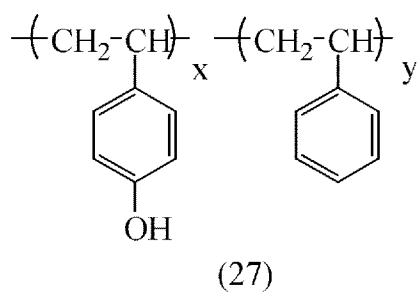
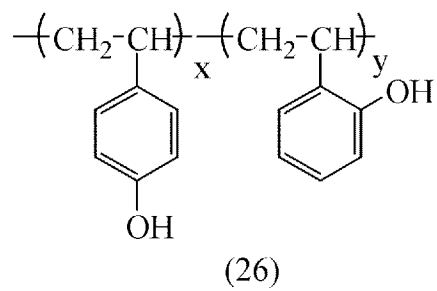
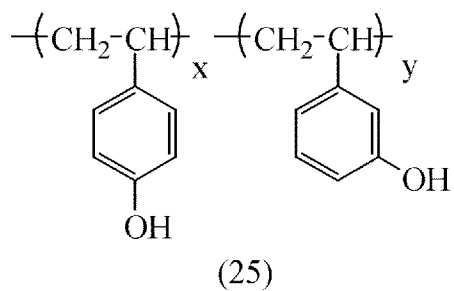
(23)



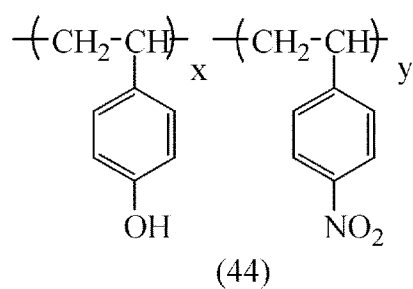
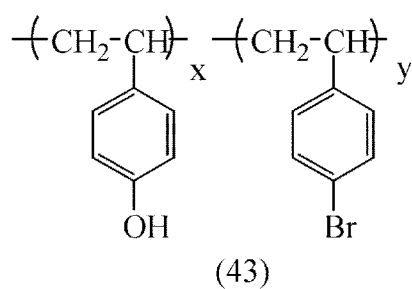
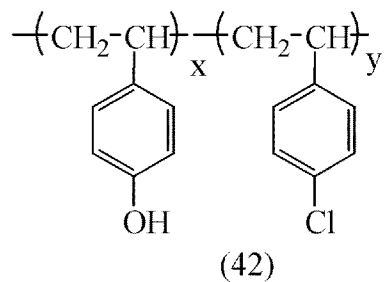
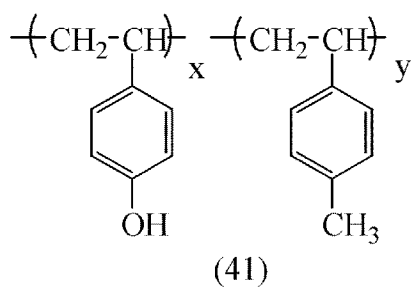
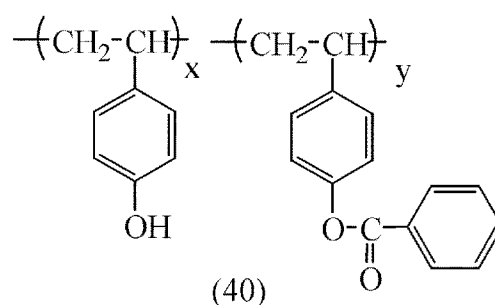
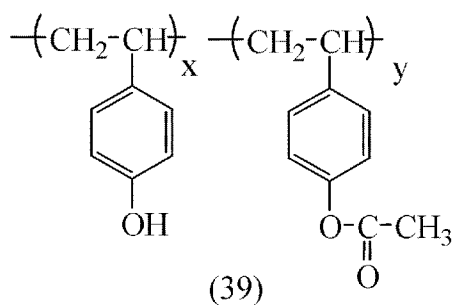
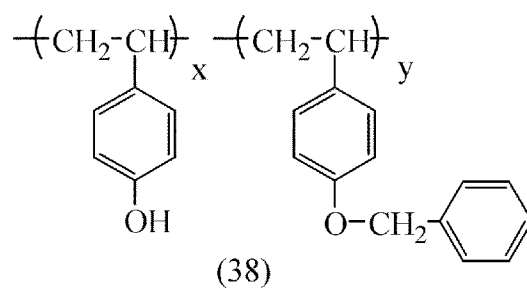
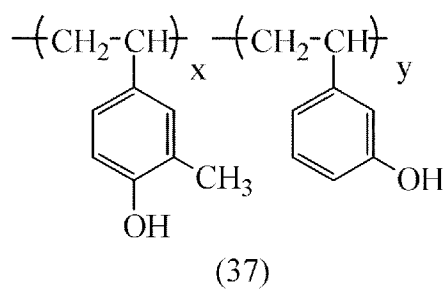
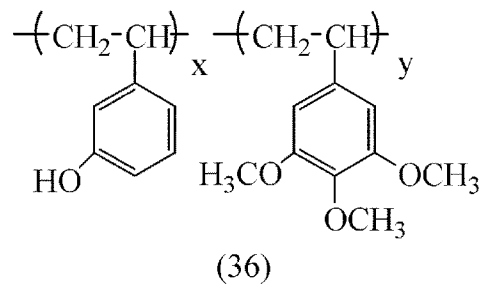
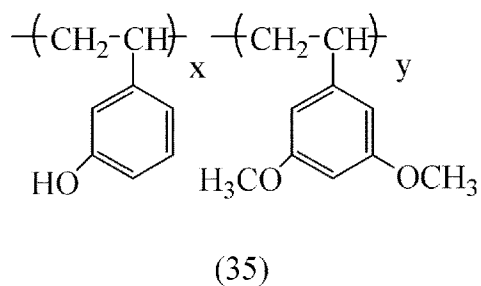
(24)

[0506]

[化129]

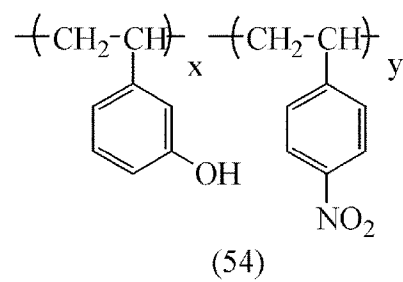
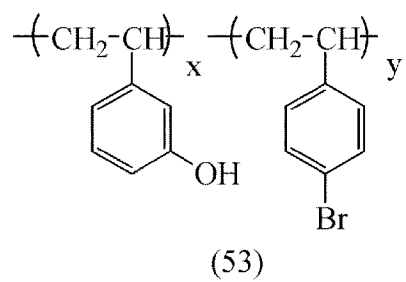
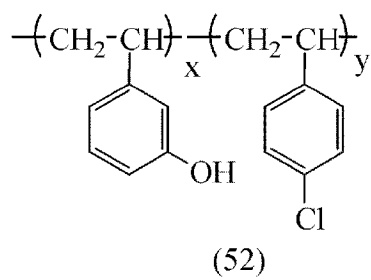
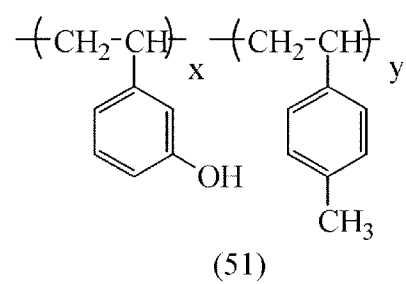
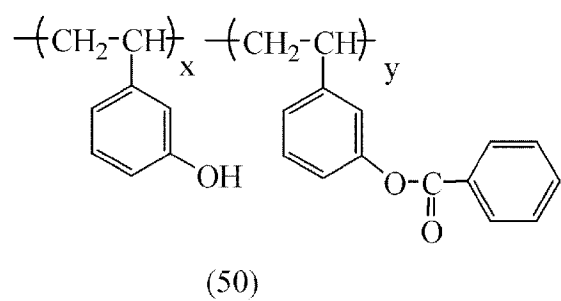
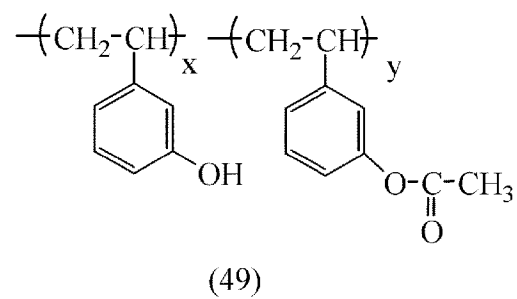
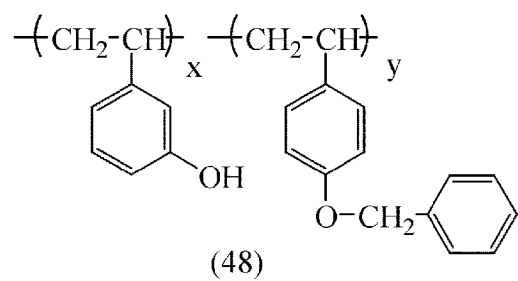
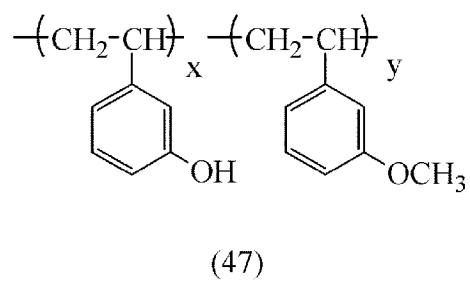
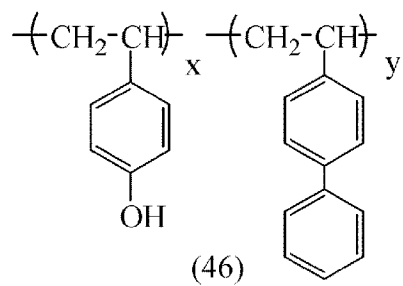
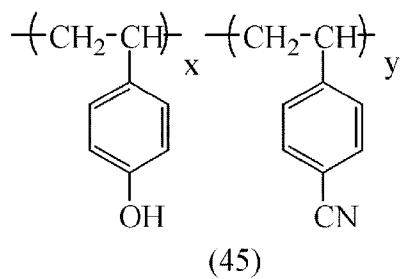


[0507] [化130]



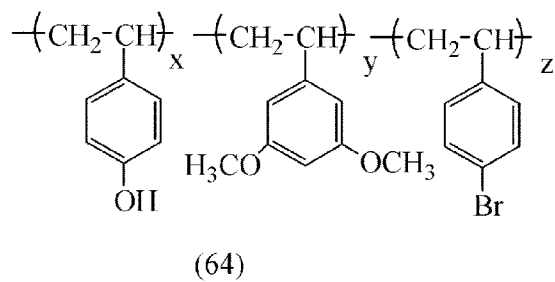
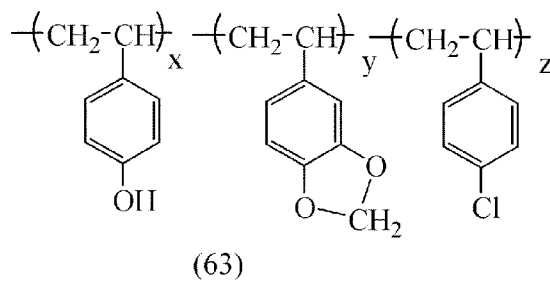
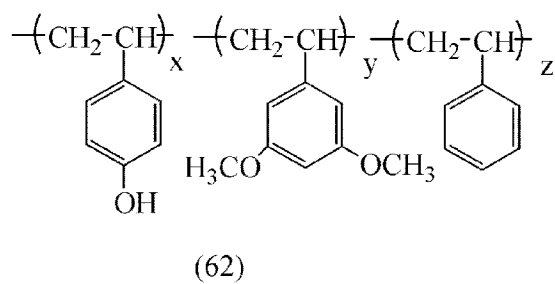
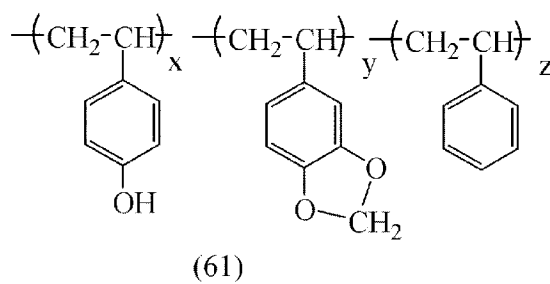
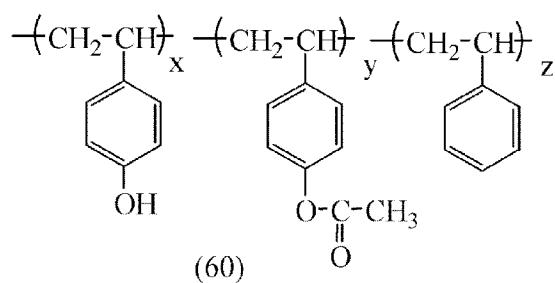
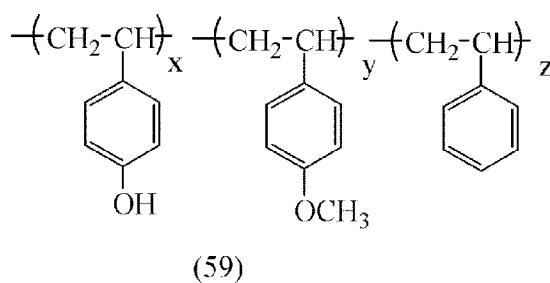
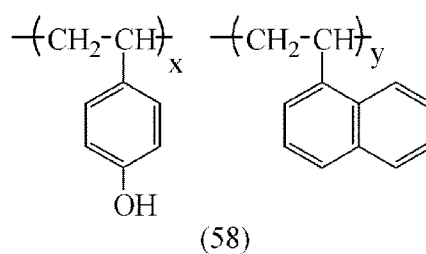
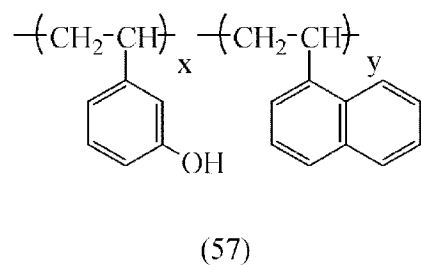
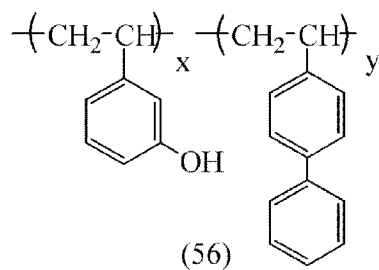
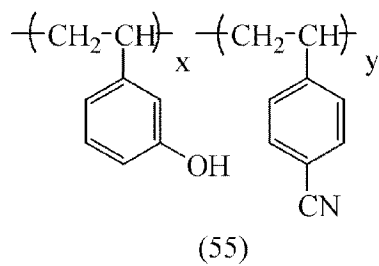
[0508]

[化131]



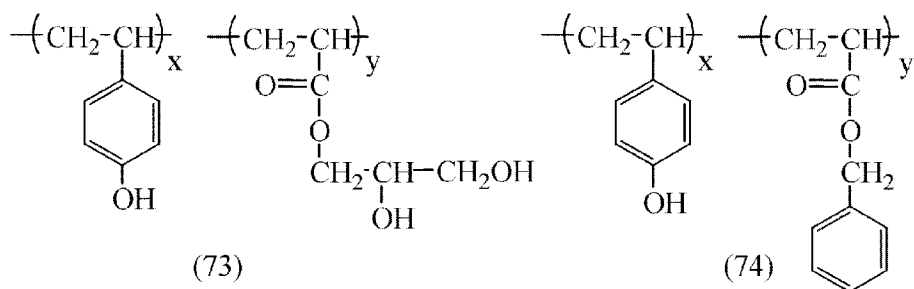
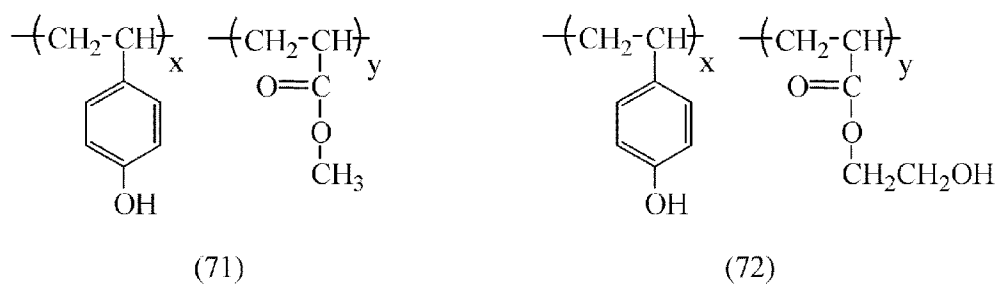
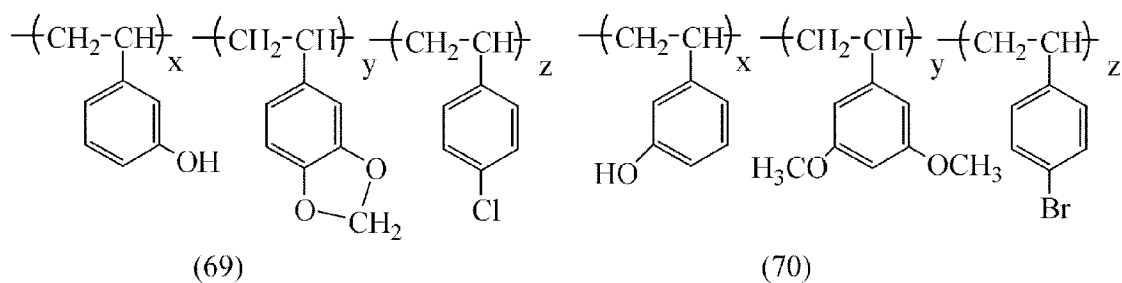
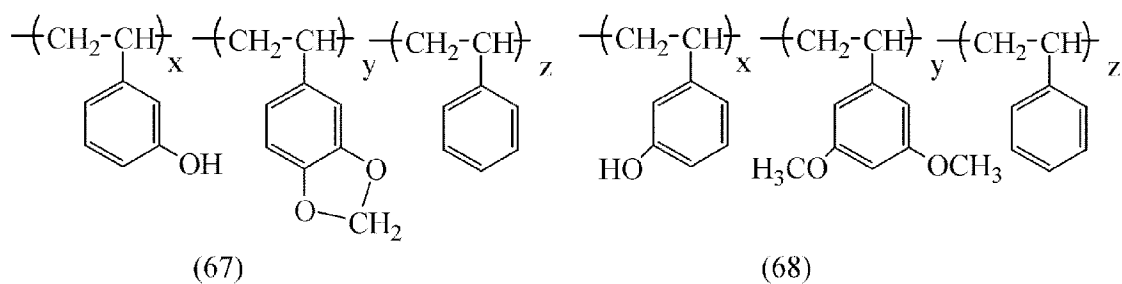
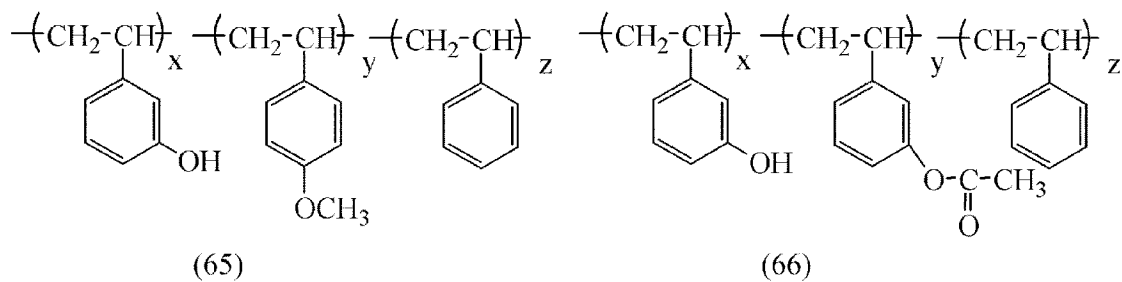
[0509]

[化132]



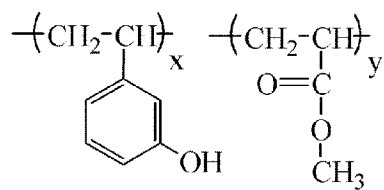
[0510]

[化133]

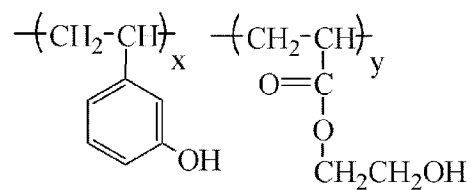


[0511]

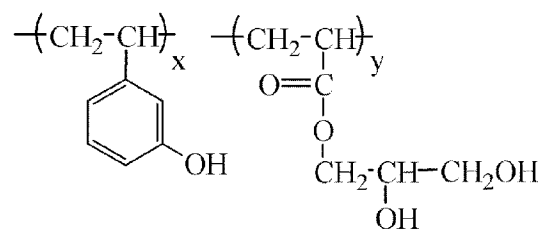
[化134]



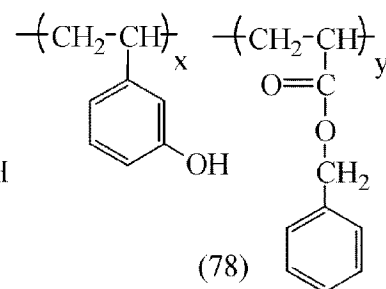
(75)



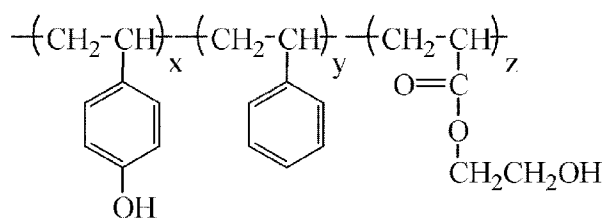
(76)



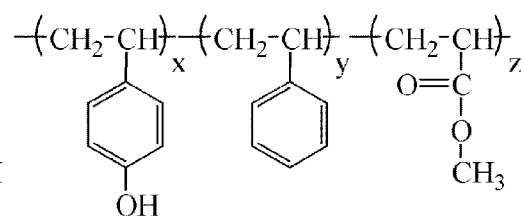
(77)



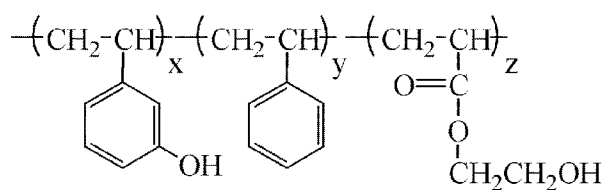
(78)



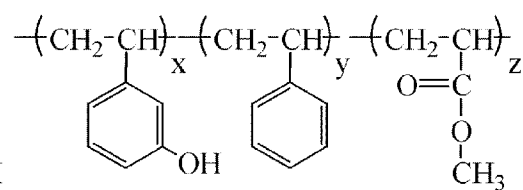
(79)



(80)



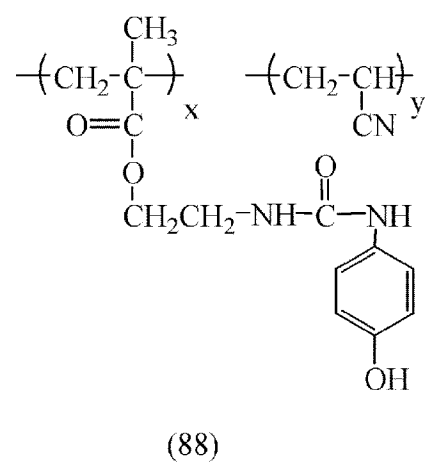
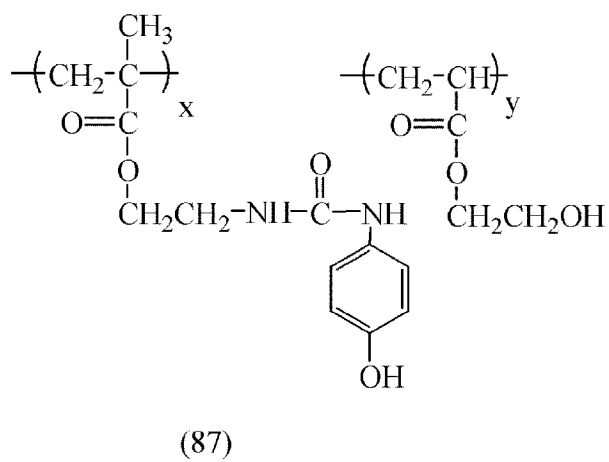
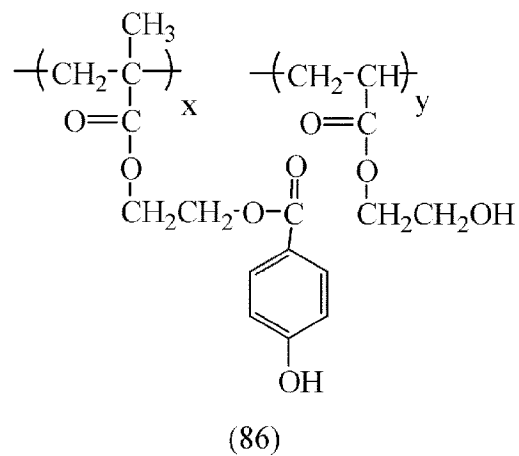
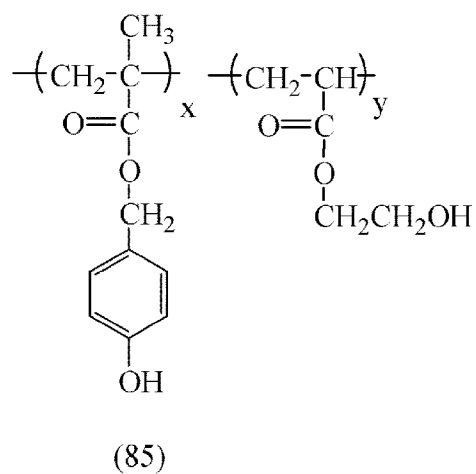
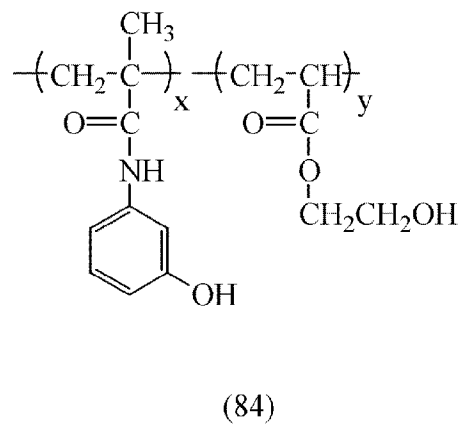
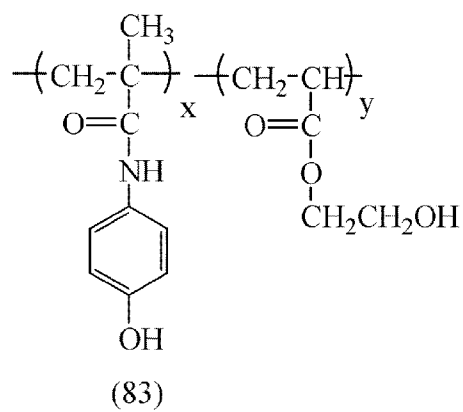
(81)



(82)

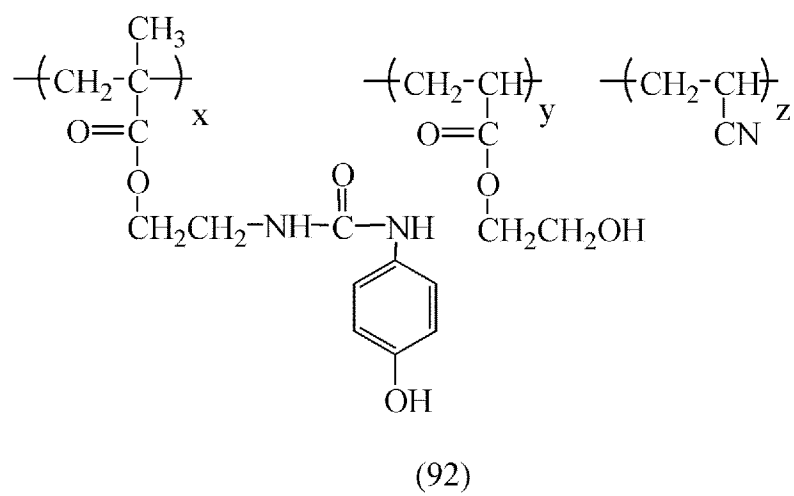
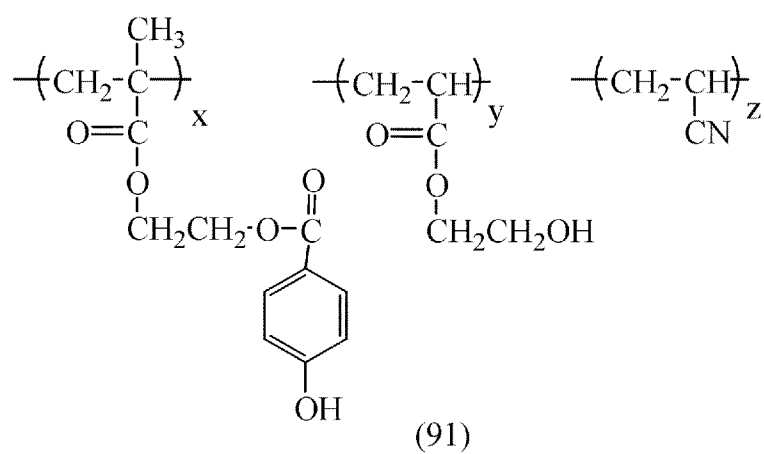
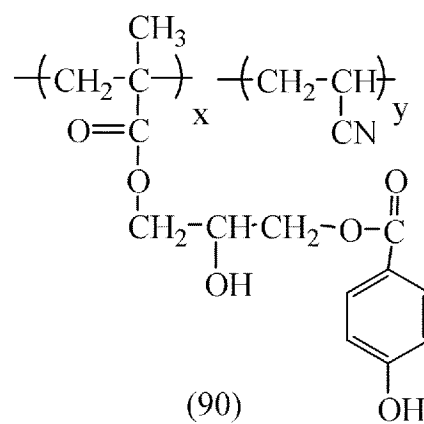
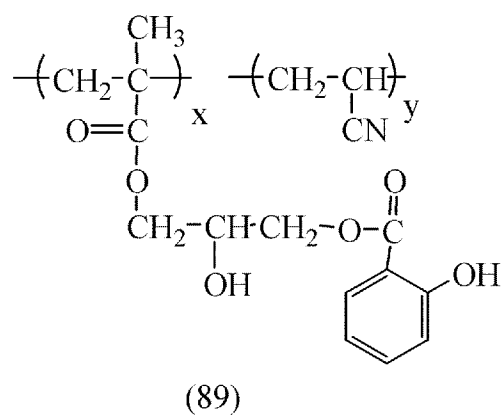
[0512]

[化135]



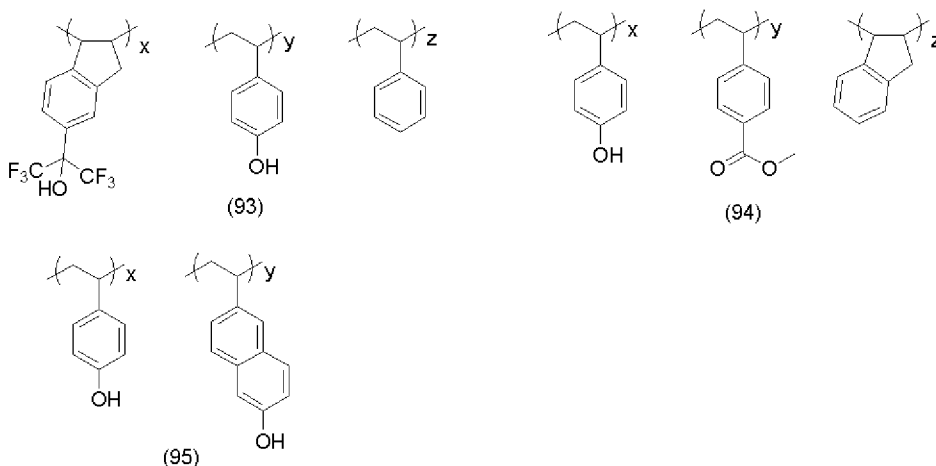
[0513]

[化136]



[0514]

[化137]



[0515] [3] (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (A) (以下、「酸発生剤 (A)」ともいう) を含有している。

酸発生剤 (A) は、上記化合物 [P-B] と同じ成分であってもよく、異なる成分であってもよい。また、酸発生剤 (A) は、上記化合物 [N-B] と同一の成分であってもよく、異なる成分であってもよい。

酸発生剤 (A) が、上記化合物 [P-B] 及び化合物 [N-B] とは異なる成分である場合、酸発生剤 (A) の好ましい例及び具体例等については、“酸分解性基を有する”との要件、及び、“重合性基を有する”との要件を除外する以外は、それぞれ、上記化合物 [P-B] における説明及び化合物 [N-B] における説明を援用できる。

[0516] 酸発生剤 (A) は、低分子化合物の形態であっても良く、重合体の一部に組み込まれた形態であっても良い。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態を併用しても良い。

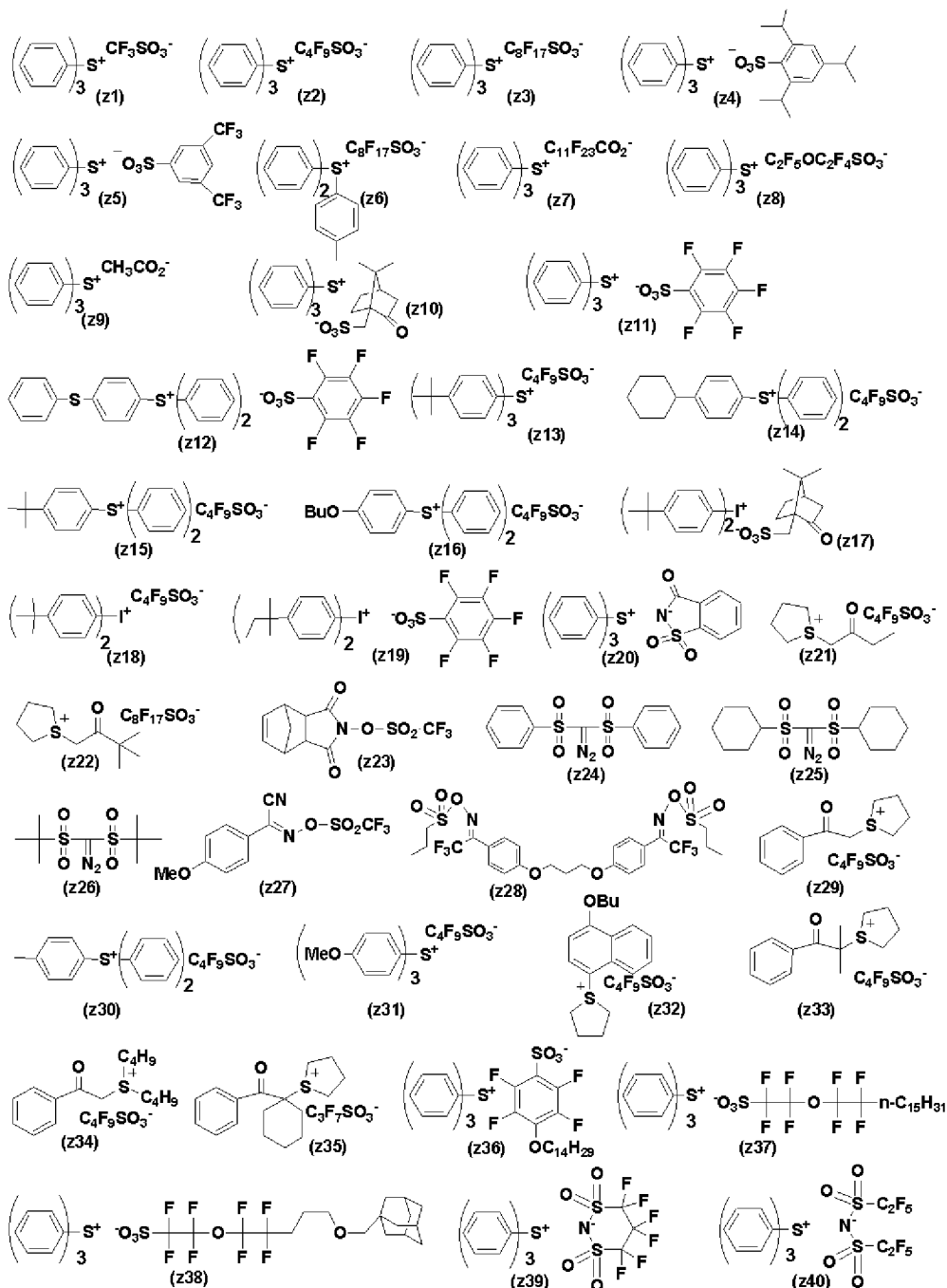
酸発生剤 (A) が、低分子化合物の形態である場合、分子量が 3000 以下であることが好ましく、2000 以下であることがより好ましく、1000 以下であることが更に好ましい。

酸発生剤 (A) が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、上記樹

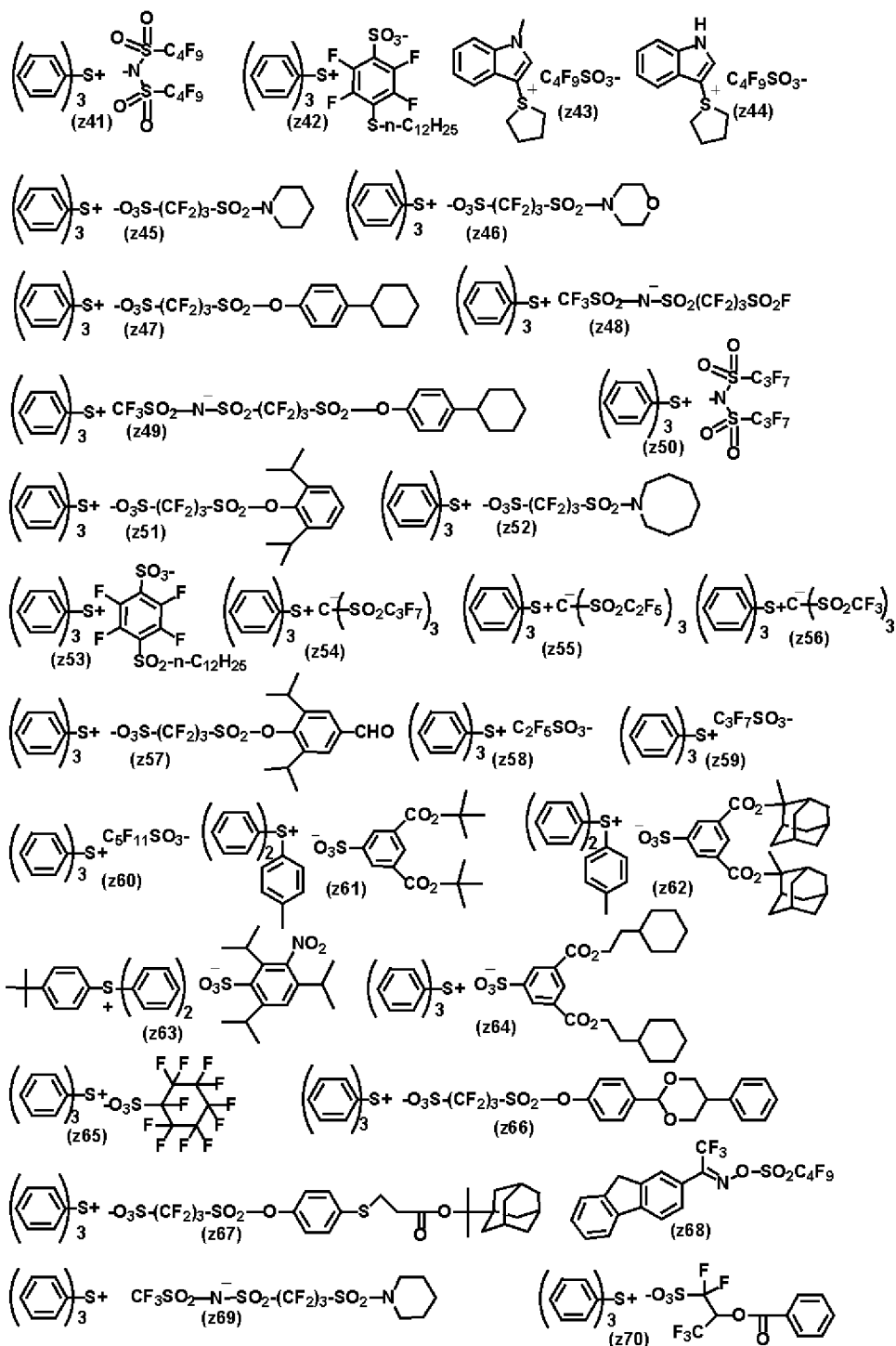
脂〔P-A〕、上記樹脂〔N-A〕又は上記樹脂（A）の一部に組み込まれても良く、上記樹脂〔P-A〕、上記樹脂〔N-A〕及び上記樹脂（A）とは異なる樹脂に組み込まれても良い。この場合、酸発生剤（A）は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する部位を有する繰り返し単位を含有する樹脂であることが好ましい。

[0517] 酸発生剤（A）の中で、特に好ましい例を以下に挙げる。

[0518] [化138]

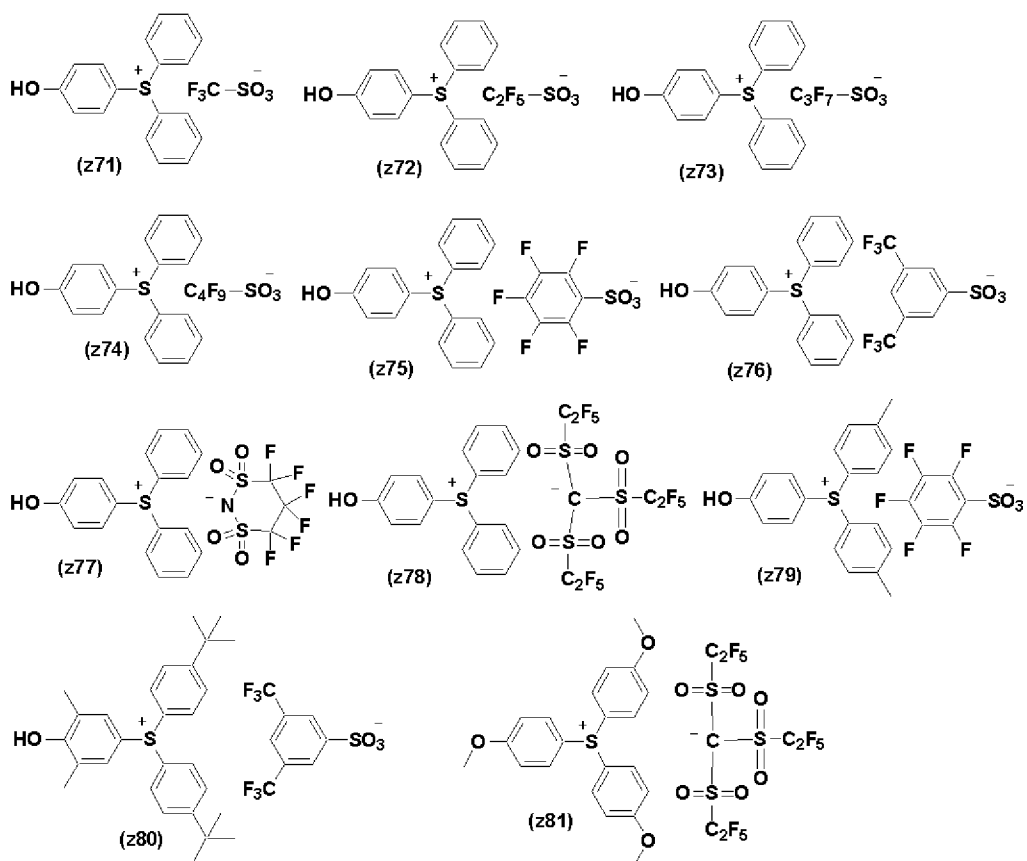


[0519] [化139]



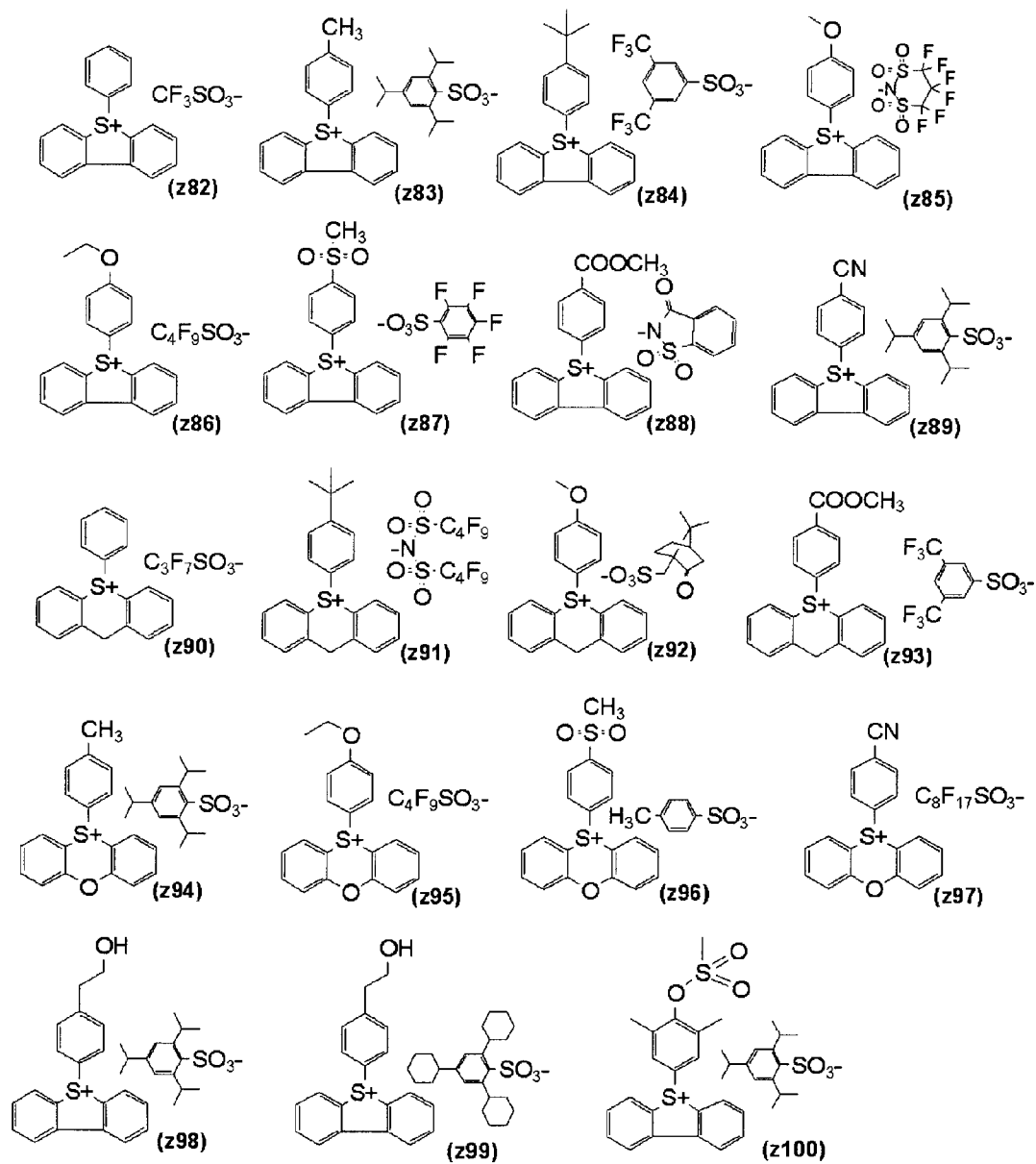
[0520]

[化140]



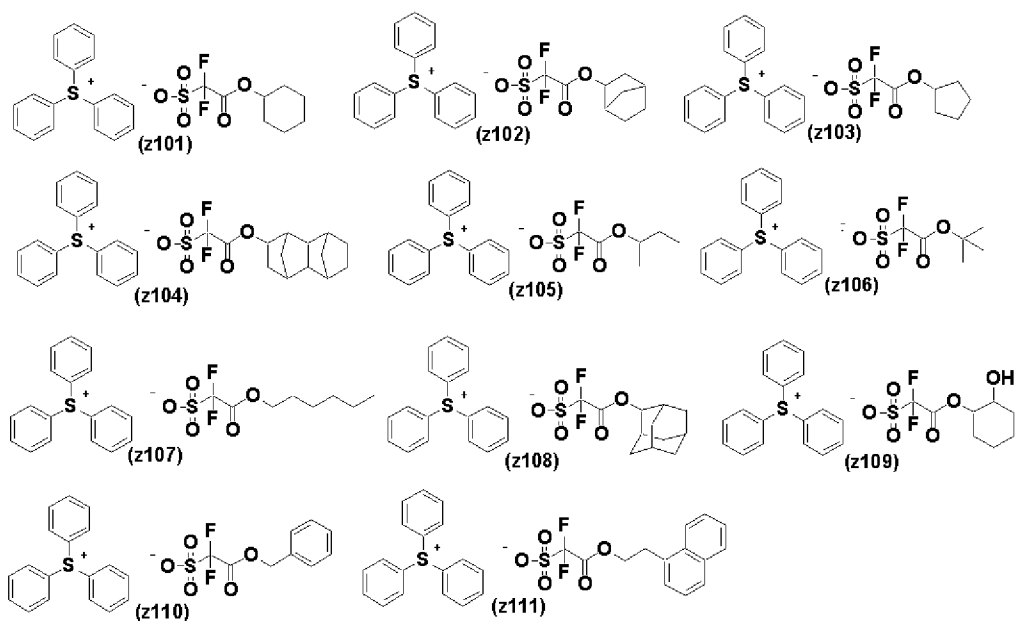
[0521]

[化141]

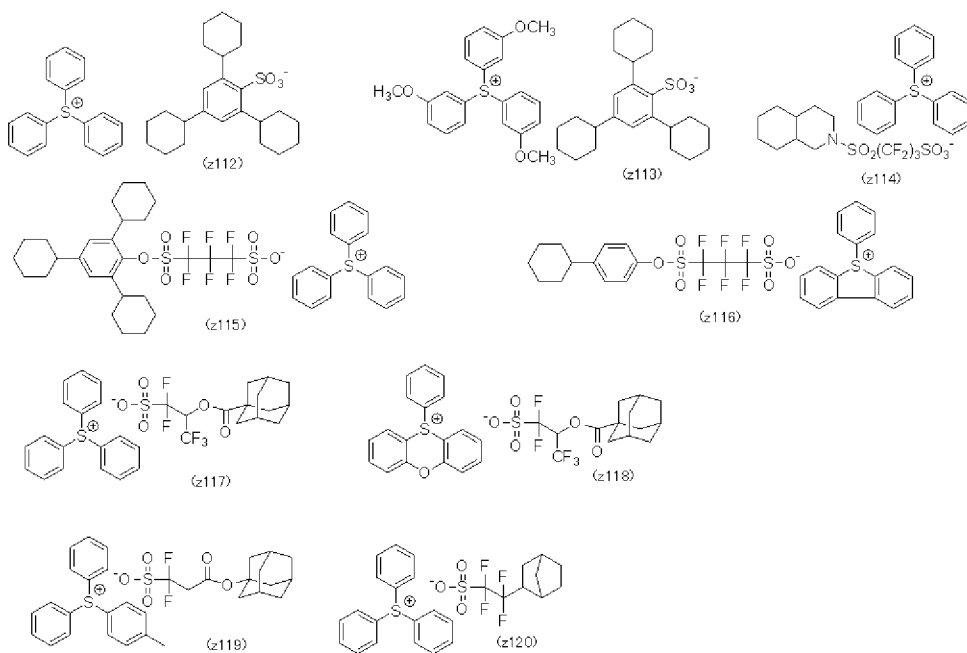


[0522]

[化142]

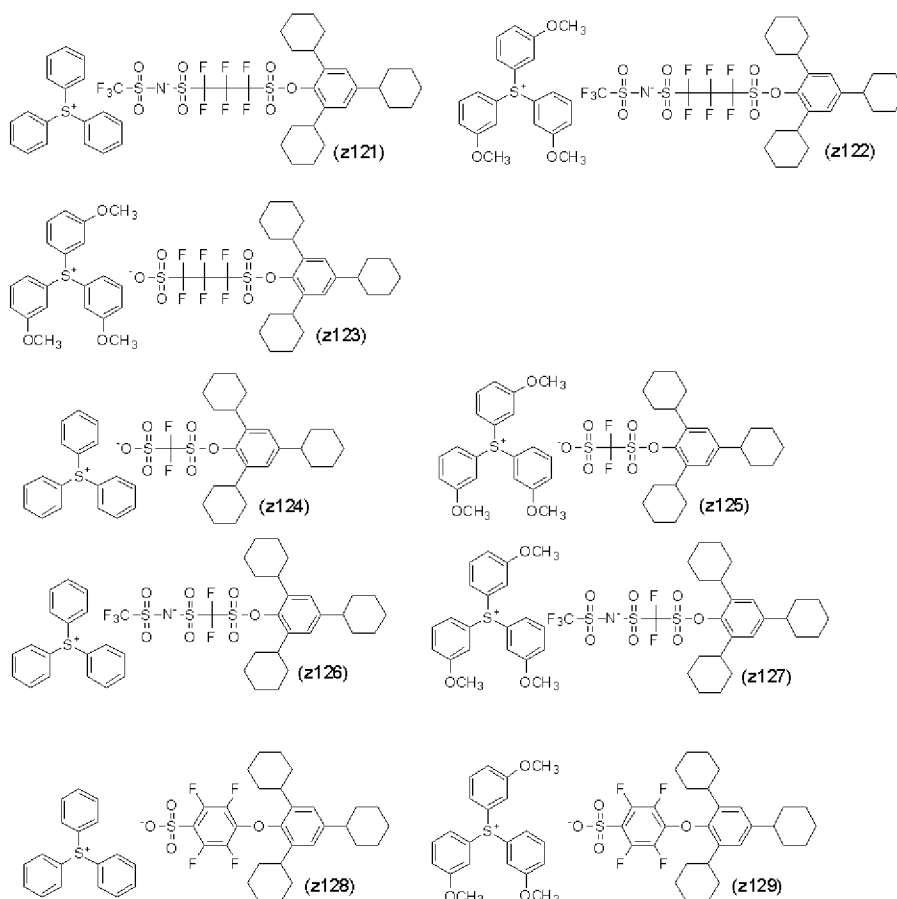


[0523] [化143]



[0524]

[化144]

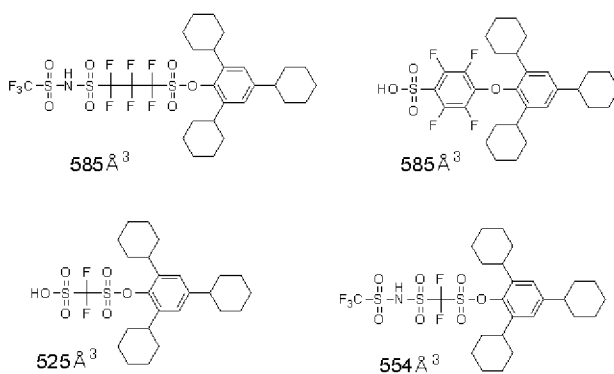


[0525] 酸発生剤（A）は、露光で発生した酸の非露光部への拡散を抑制し解像性を良好にする観点から、活性光線又は放射線の照射により、体積 $240\text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸を発生する化合物であることが好ましく、体積 $300\text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸を発生する化合物であることがより好ましく、体積 $350\text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸を発生する化合物であることが更に好ましく、体積 $400\text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸を発生する化合物であることが特に好ましい。ただし、感度や塗布溶剤溶解性の観点から、上記体積は、 $2000\text{ \AA}^3$ 以下であることが好ましく、 $1500\text{ \AA}^3$ 以下であることが更に好ましい。上記体積の値は、富士通株式会社製の「WinMOPAC」を用いて求めた。すなわち、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MM3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PM3法を用いた分子軌道計算を行うことにより、各酸の「accessible volume」を計算することがで

きる。

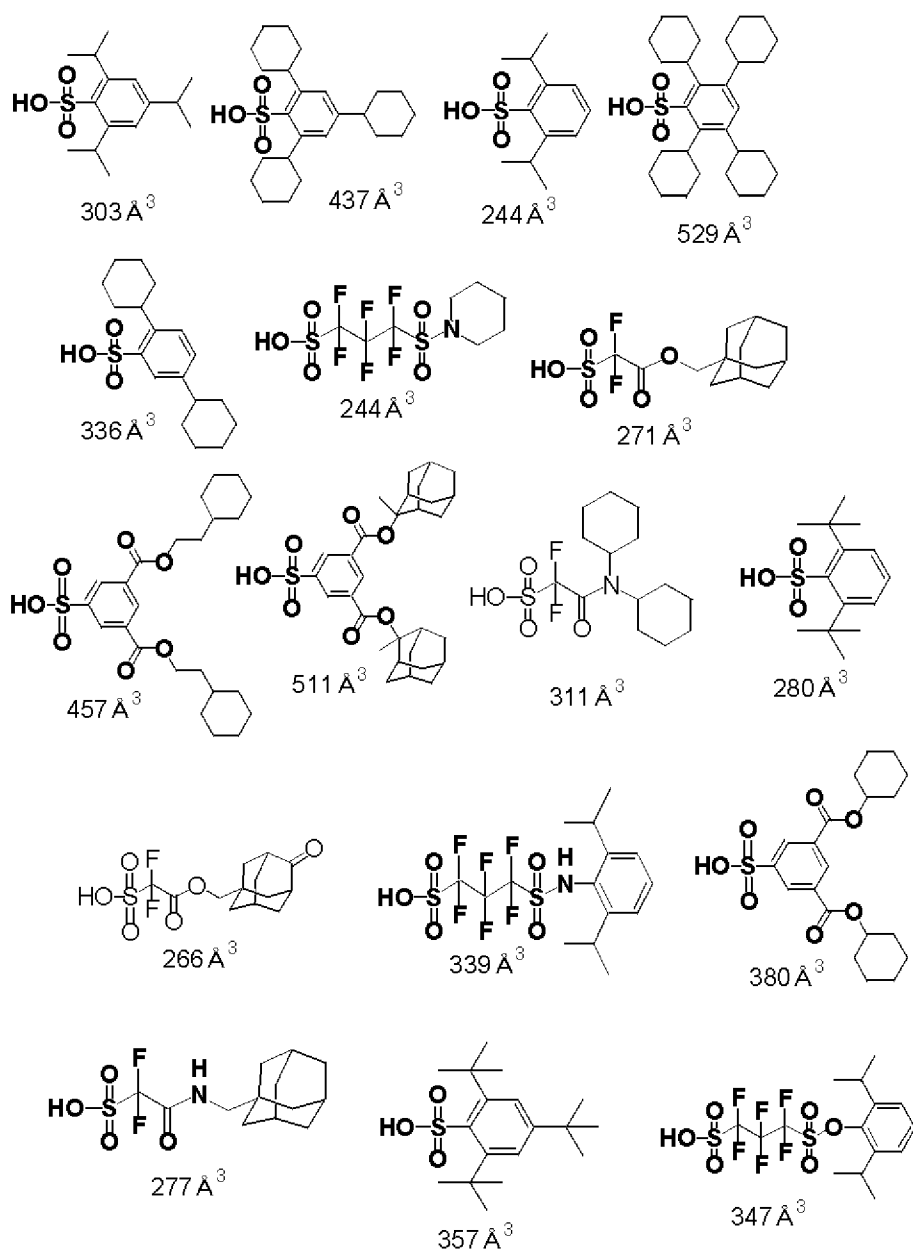
以下に本発明において、特に好ましい酸発生剤を以下に例示する。なお、例の一部には、体積の計算値を付記している（単位 $\text{\AA}^3$ ）。なお、ここで求めた計算値は、アニオン部にプロトンが結合した酸の体積値である。

[0526] [化145]



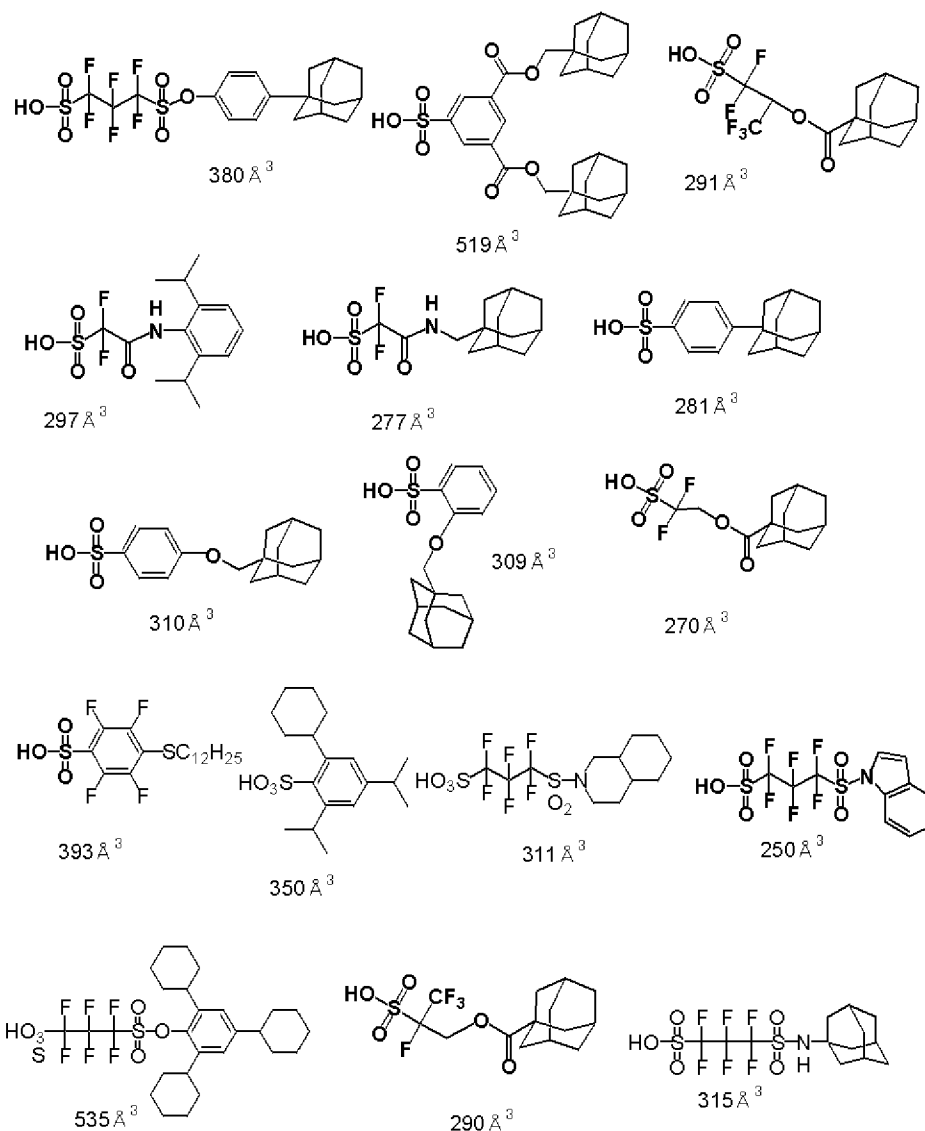
[0527]

[化146]



[0528]

[化147]



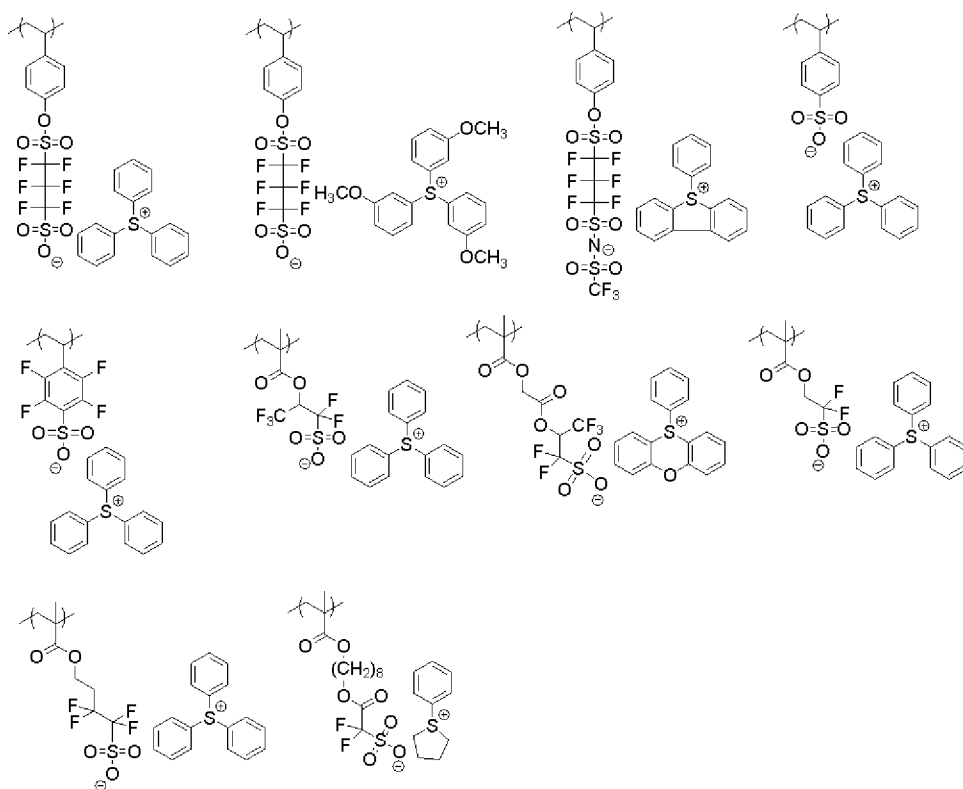
[0529] 酸発生剤（A）は、1種類単独で又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。

ネガ型の画像を形成する場合（すなわち、感活性光線性又は感放射線性組成物が、ネガ型の感活性光線性又は感放射線性組成物である場合）には、酸発生剤（A）の組成物中の含有率は、組成物の全固形分を基準として、0.1～25質量%が好ましく、より好ましくは0.5～20質量%、更に好ましくは1～18質量%である。ポジ型の画像を形成する場合（すなわち、感活性光線性又は感放射線性組成物が、ポジ型の感活性光線性又は感放射線性組成物である場合）には、酸発生剤（A）の組成物中の含有率は、組成物の

全固形分を基準として、0.1～20質量%が好ましく、より好ましくは0.5～15質量%、更に好ましくは1～10質量%である。

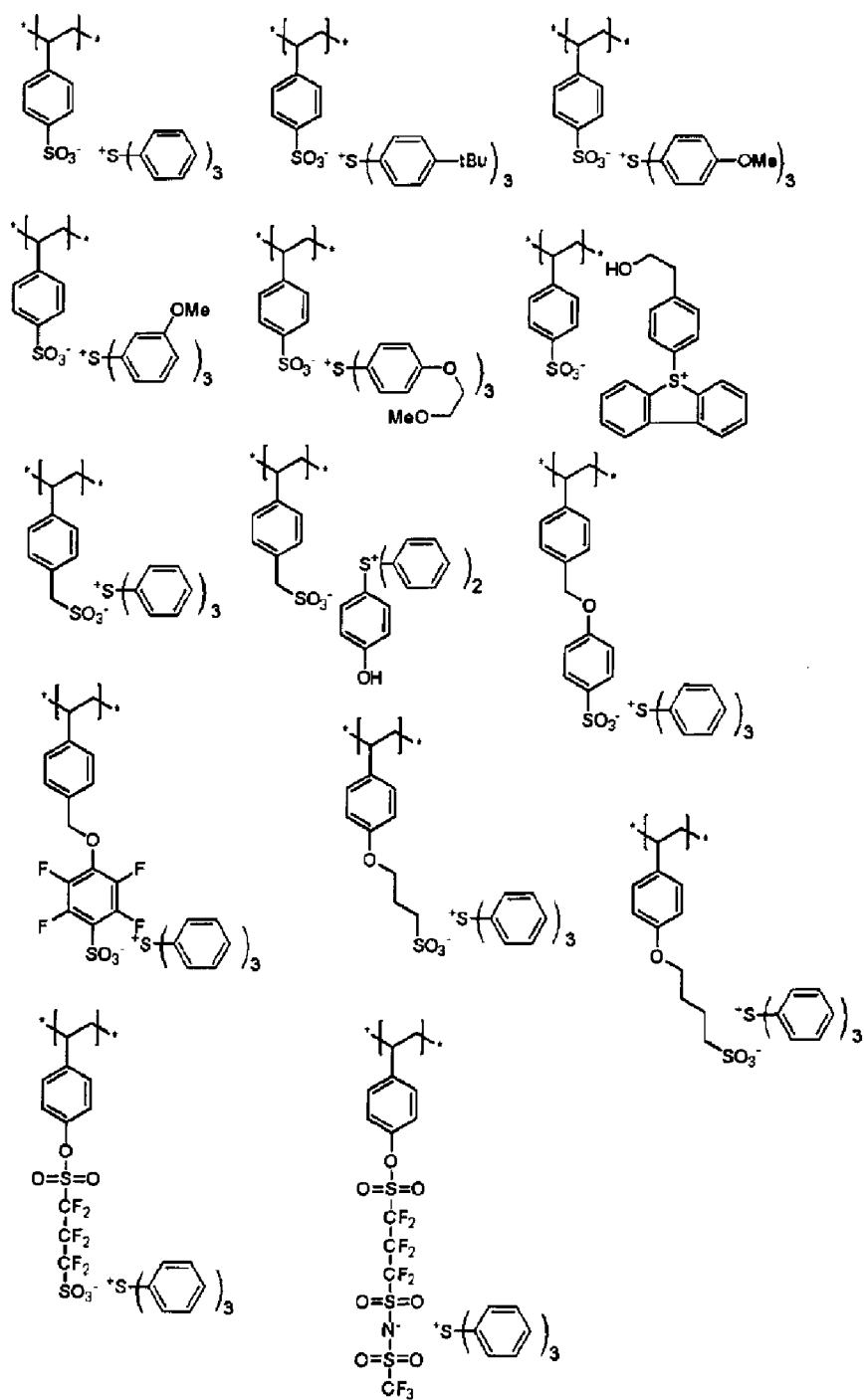
酸発生剤（A）が重合体の一部に組み込まれた形態である場合、重合体は活性光線又は放射線の照射により酸を発生する部位を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。活性光線又は放射線の照射により酸を発生する部位を有する繰り返し単位的具体例を以下に挙げる。

[0530] [化148]



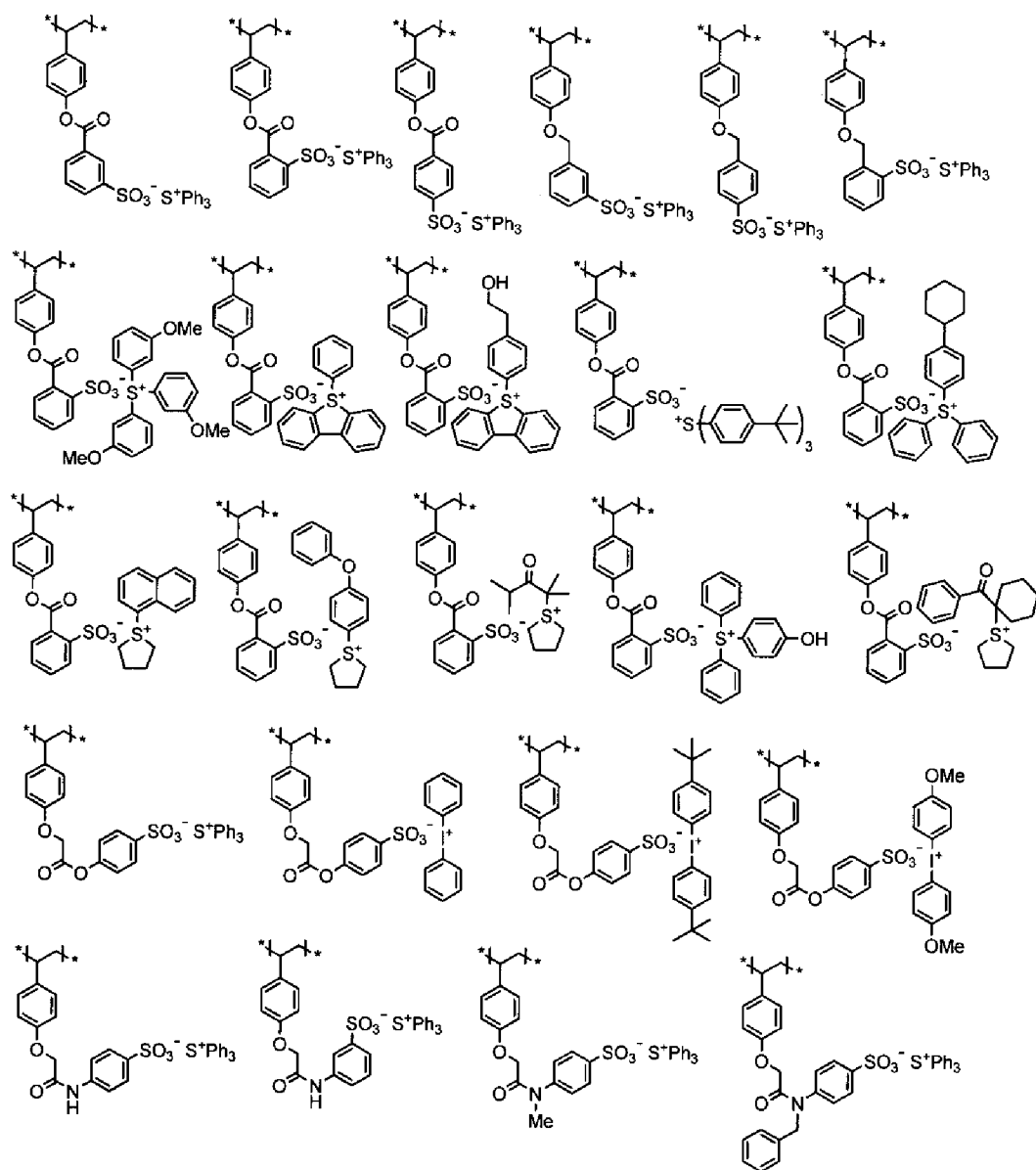
[0531]

[化149]



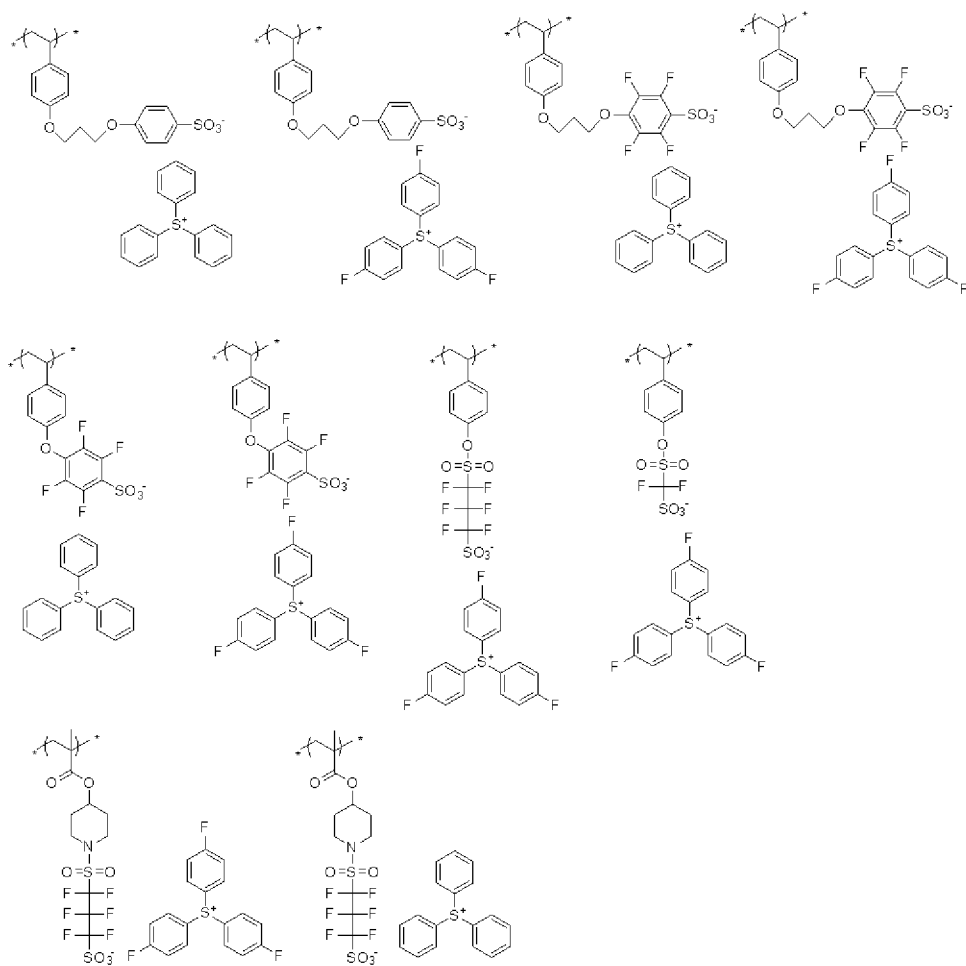
[0532]

[化150]



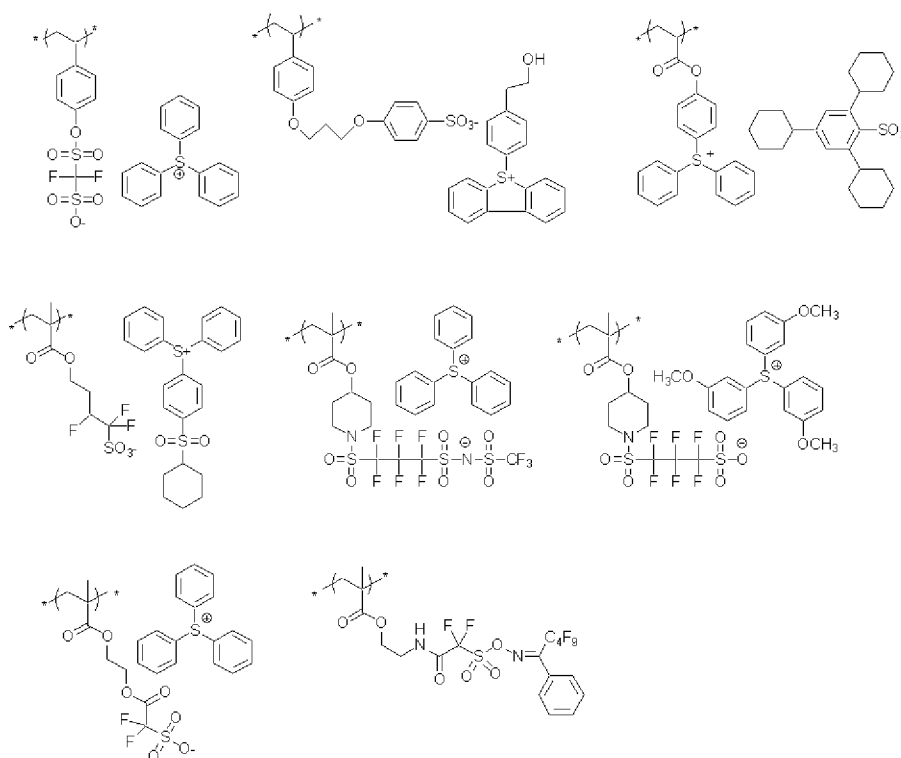
[0533]

[化151]



[0534]

[化152]



[0535] 以上のように、本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（A）、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物（P）、及び、上記（N－1）～（N－3）からなる群より選択される少なくとも1種の化合物（N）を含有するものであるが、その他の成分を含有することができる。以下、その他の成分について説明する。

[0536] 本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、上記低分子化合物〔N－C〕としての架橋剤を含有しない場合であっても、上記樹脂（A）を含有してもよい。樹脂（A）の詳細及び含有量等は、上記した通りである。

[0537] [4] レジスト溶剤（塗布溶媒）

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

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

[0538] 上記のうち、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート及びアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。

[0539] これら溶媒は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。2種以上を混合する場合、水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤とを混合することが好ましい。水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤との質量比は、1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、更に好ましくは20/80～60/40である。

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

[0540] [5] 塩基性化合物

本発明における感活性光線性又は感放射線性組成物は、塩基性化合物を含有することが好ましい。

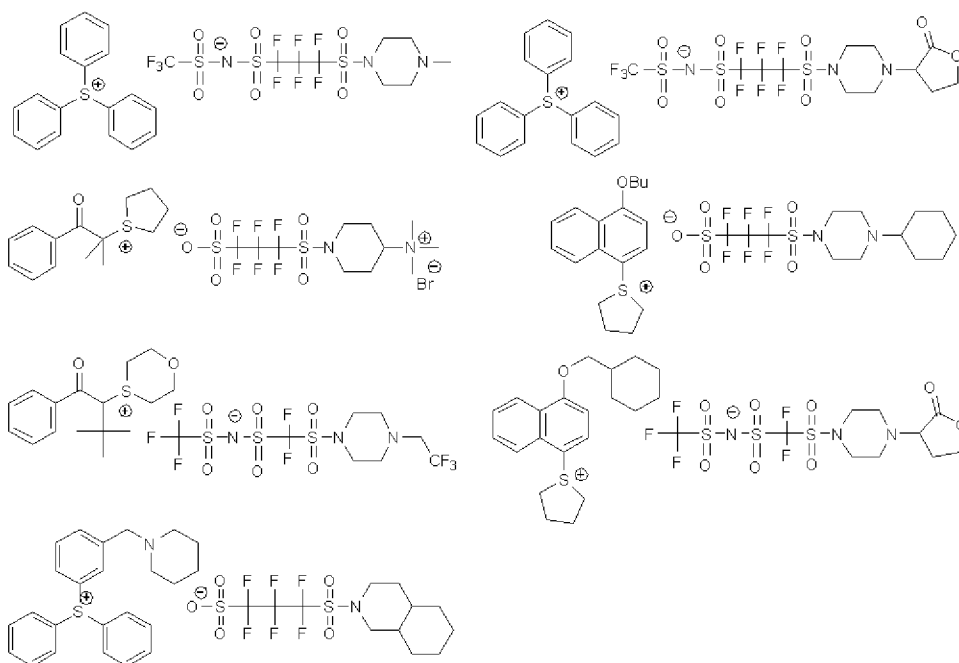
感活性光線性又は感放射線性組成物は、塩基性化合物として、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する、塩基性化合物又はアンモニウム塩化合物（C）（以下、「化合物（C）」ともいう）を含有することが好ましい。

[0541] 化合物（C）は、塩基性官能基又はアンモニウム基と、活性光線又は放射

線の照射により酸性官能基を発生する基とを有する化合物（C-1）であることが好ましい。すなわち、化合物（C）は、塩基性官能基と活性光線若しくは放射線の照射により酸性官能基を発生する基とを有する塩基性化合物、又は、アンモニウム基と活性光線若しくは放射線の照射により酸性官能基を発生する基とを有するアンモニウム塩化合物であることが好ましい。化合物（C）は、カチオン上に窒素原子を有するスルホニウム塩であることがより好ましい。

化合物（C）の例として、特に好ましいものを以下に例示する。また、そのほか、US 2012/0156617 A号明細書の5ページ以降、（A-1）～（A-23）として例示されている化合物、US 2006/0264528 A号明細書の9ページ以降、（A-1）～（A-44）として挙げられている化合物なども好ましく挙げられる。

[0542] [化153]



[0543] これらの化合物は、特開2006-330098号公報の合成例などに準じて合成することができる。

化合物（C）の分子量は、500～1000であることが好ましい。

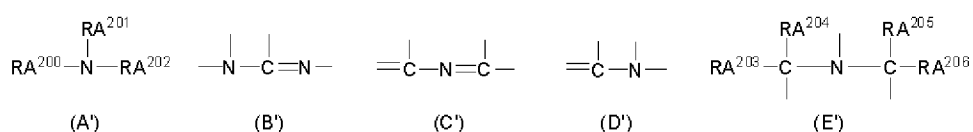
[0544] 本発明における感活性光線性又は感放射線性組成物は化合物（C）を含有

してもしていなくてもよいが、含有する場合、化合物（C）の含有量は、感活性光線性又は感放射線性組成物の固形分を基準として、0.1～20質量％が好ましく、より好ましくは0.1～10質量％である。

[0545] 本発明における感活性光線性又は感放射線性組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、塩基性化合物として、前記化合物（C）とは異なる、塩基性化合物（N'）を含有していてもよい。

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

[0546] [化154]



[0547] 一般式（A'）と（E'）において、

RA²⁰⁰、RA²⁰¹及びRA²⁰²は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（炭素数6～20）を表し、ここで、RA²⁰¹とRA²⁰²は、互いに結合して環を形成してもよい。RA²⁰³、RA²⁰⁴、RA²⁰⁵及びRA²⁰⁶は、同一でも異なってもよく、アルキル基（好ましくは炭素数1～20）を表す。

上記アルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基を有するアルキル基としては、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基又は炭素数1～20のシアノアルキル基が好ましい。

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

[0548] 塩基性化合物（N'）の好ましい具体例としては、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラズリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ペリリジン等を挙げることができ、更に好ましい具体例としては、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、ア

ニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

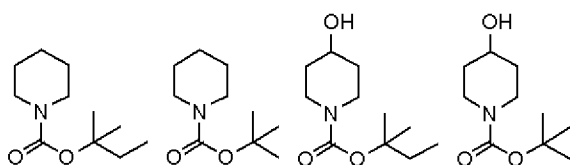
[0549] イミダゾール構造を有する化合物としては、イミダゾール、2、4、5-トリフェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール等が挙げられる。ジアザビシクロ構造を有する化合物としては、1、4-ジアザビシクロ[2，2，2]オクタン、1、5-ジアザビシクロ[4，3，0]ノナ-5-エン、1、8-ジアザビシクロ[5，4，0]ウンデカ-7-エン等が挙げられる。オニウムヒドロキシド構造を有する化合物としては、トリアリールスルホニウムヒドロキシド、フェナシルスルホニウムヒドロキシド、2-オキソアルキル基を有するスルホニウムヒドロキシド、具体的にはトリフェニルスルホニウムヒドロキシド、トリス（*t*-ブチルフェニル）スルホニウムヒドロキシド、ビス（*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムヒドロキシド、フェナシルチオフエニウムヒドロキシド、2-オキソプロピルチオフエニウムヒドロキシド等が挙げられる。オニウムカルボキシレート構造を有する化合物としては、オニウムヒドロキシド構造を有する化合物のアニオン部がカルボキシレートになったものであり、例えばアセテート、アダマンタン-1-カルボキシレート、パーフロロアルキルカルボキシレート等が挙げられる。トリアルキルアミン構造を有する化合物としては、トリ（*n*-ブチル）アミン、トリ（*n*-オクチル）アミン等を挙げることができる。アニリン構造を有する化合物としては、2，6-ジイソプロピルアニリン、*N*，*N*-ジメチルアニリン、*N*，*N*-ジブチルアニリン、*N*，*N*-ジヘキシルアニリン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体としては、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス（メトキシエトキシエチル）アミン等を挙げることができる。水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体としては、*N*，*N*-ビス（ヒドロキシエチル）アニリン等を挙げることができる。

[0550] 好ましい塩基性化合物として、更に、フェノキシ基を有するアミン化合物

、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物を挙げることができる。この具体例としては、米国特許出願公開 2007/0224539 号明細書の [0066] に例示されている化合物 (C1-1) ~ (C3-3) が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0551] また、塩基性化合物の 1 種として、酸の作用により脱離する基を有する含窒素有機化合物を用いることもできる。この化合物の例として、例えば、化合物の具体例を以下に示す。

[0552] [化155]



[0553] 上記化合物は、例えば、特開 2009-199021 号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

[0554] また、塩基性化合物 (N') としては、アミノオキシド構造を有する化合物も用いることもできる。この化合物の具体例としては、トリエチルアミンピリジン N-オキシド、トリブチルアミン N-オキシド、トリエタノールアミン N-オキシド、トリス (メトキシエチル) アミン N-オキシド、トリス (2- (メトキシメトキシ) エチル) アミン=オキシド、2, 2', 2''-ニトリロトリエチルプロピオネート N-オキシド、N-2- (2-メトキシエトキシ) メトキシエチルモルホリン N-オキシド、その他特開 2008-102383 に例示されたアミノオキシド化合物が使用可能である。

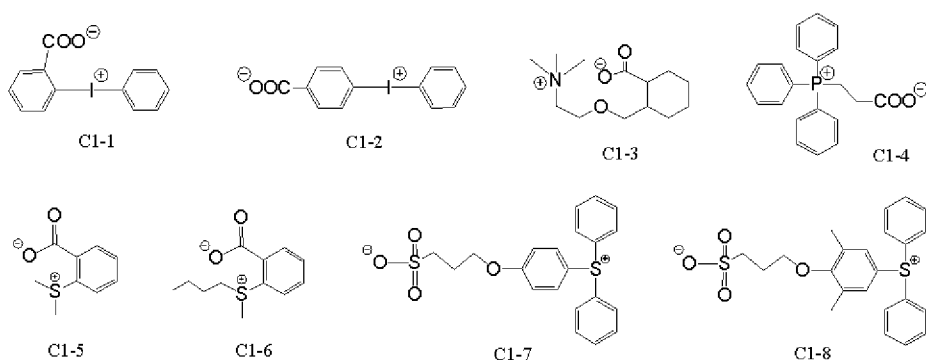
[0555] 塩基性化合物 (N') の分子量は、250~2000 であることが好ましく、更に好ましくは 400~1000 である。LWR のさらなる低減及び局所的なパターン寸法の均一性の観点からは、塩基性化合物の分子量は、400 以上であることが好ましく、500 以上であることがより好ましく、600 以上であることが更に好ましい。

[0556] これらの塩基性化合物（N'）は、前記化合物（C）と併用していてもよいし、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

[0557] 本発明における感活性光線性又は感放射線性組成物は塩基性化合物（N'）を含有してもしていなくてもよいが、含有する場合、塩基性化合物（N'）の使用量は、感活性光線性又は感放射線性組成物の固形分を基準として、通常、0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。

[0558] また、本発明における感活性光線性又は感放射線性組成物は、特開2012-189977号公報の式（I）に含まれる化合物、特開2013-6827号公報の式（I）で表される化合物、特開2013-8020号公報の式（I）で表される化合物、特開2012-252124号公報の式（I）で表される化合物などのような、1分子内にオニウム塩構造と酸アニオン構造の両方を有する化合物（以下、ベタイン化合物ともいう）も好ましく用いることができる。このオニウム塩構造としては、スルホニウム、ヨードニウム、アンモニウム構造が挙げられ、スルホニウム又はヨードニウム塩構造であることが好ましい。また、酸アニオン構造としては、スルホン酸アニオン又はカルボン酸アニオンが好ましい。この化合物例としては、例えば以下が挙げられる。

[0559] [化156]



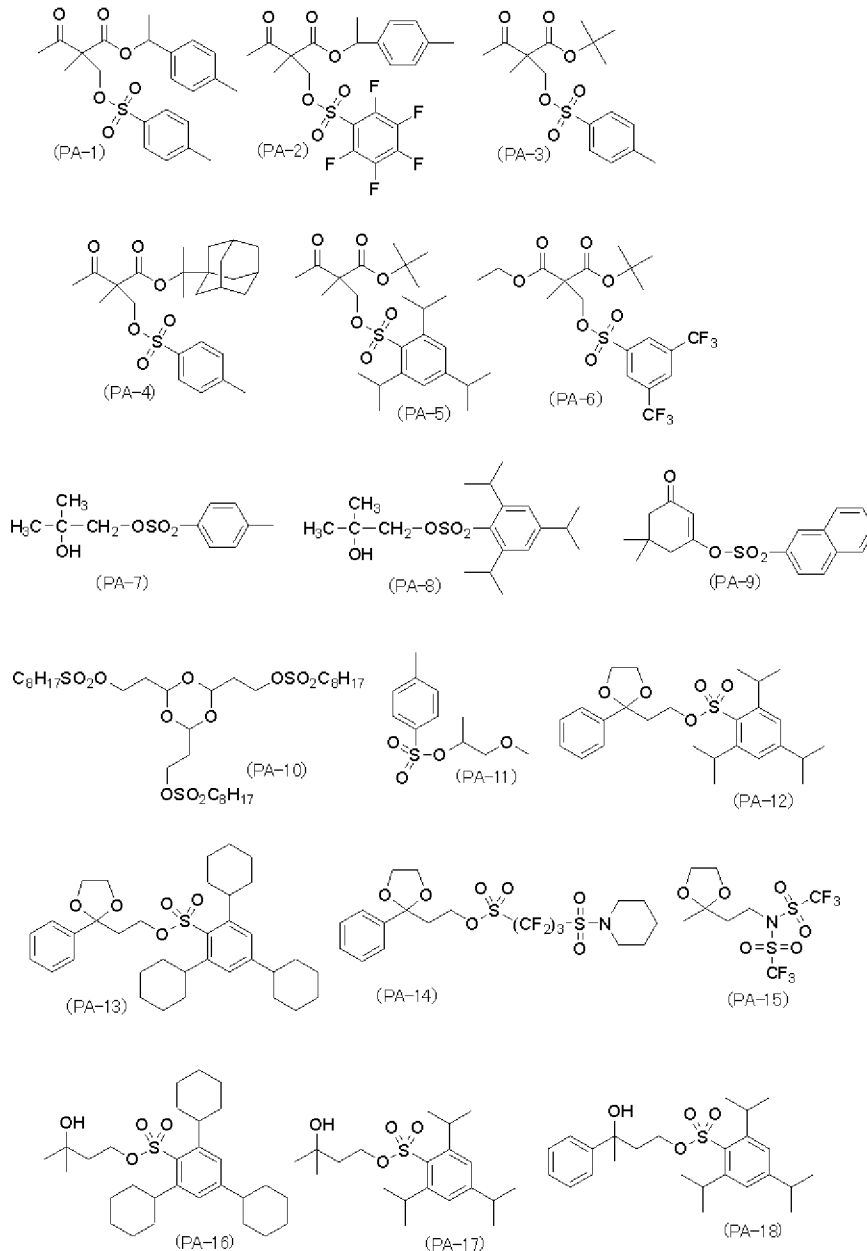
[0560] [6] 酸の作用により分解して酸を発生する化合物

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、更に、酸の作用により分解して酸を発生する化合物を1種又は2種以上含んでもよい。上記酸の作用により分解して酸を発生する化合物が発生する酸は、スルホン酸、メチ

ド酸又はイミド酸であることが好ましい。

[0561] 以下に本発明に用いることができる酸の作用により分解して酸を発生する化合物の例を示すが、これらに限定されるものではない。

[0562] [化157]



[0563] 前記酸の作用により分解して酸を発生する化合物は、1種単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

なお、酸の作用により分解して酸を発生する化合物の含有量は、前記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分を基準として、0.1～40質量

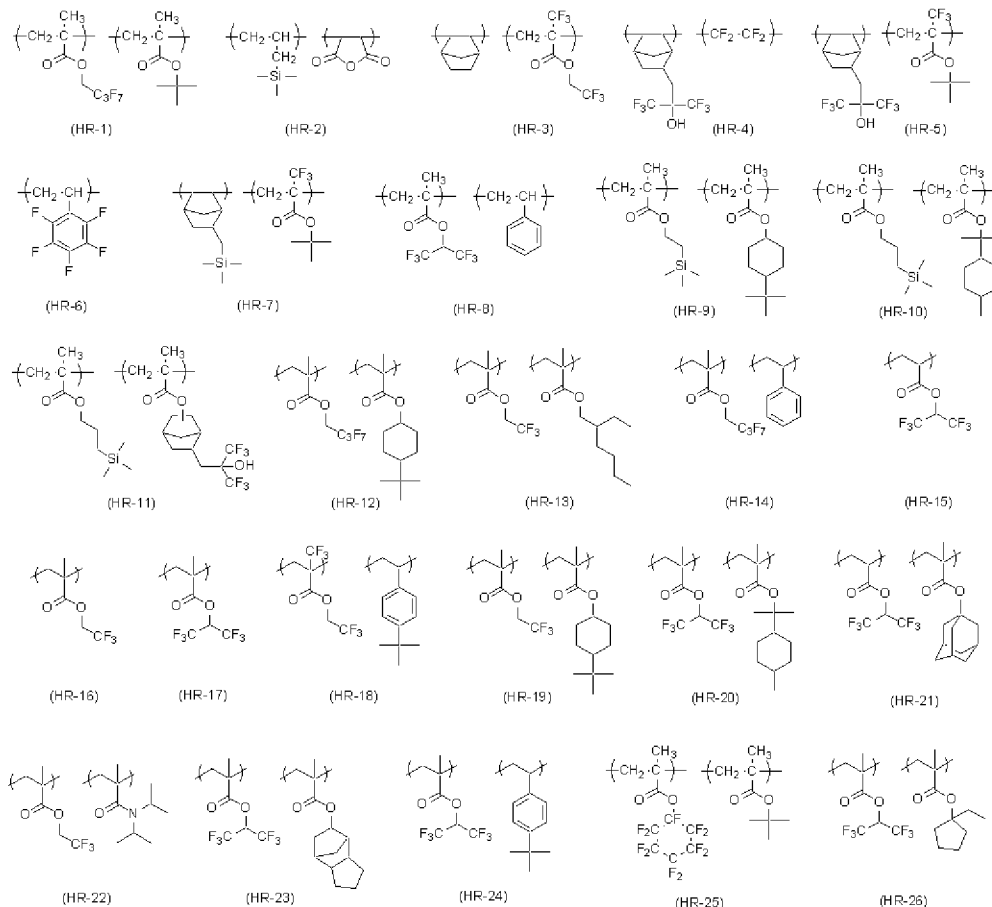
%であることが好ましく、0.5～30質量%であることがより好ましく、1.0～20質量%であることが更に好ましい。

[0564] [7] 疎水性樹脂 (HR)

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

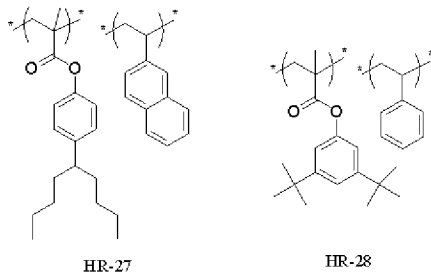
上記疎水性樹脂(HR)は、膜表面に偏在するために、フッ素原子を有する基、珪素原子を有する基、又は炭素数5以上の炭化水素基を含有することが好ましい。これらの基は樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。疎水性樹脂がレジスト膜表面に偏在することにより、表面接触角の制御、液浸液のレジスト膜への浸透抑制、アウトガス抑制などが可能となる。以下に疎水性樹脂(HR)の具体例を示す。

[0565] [化158]



[0566]

[化159]



[0567] なお、疎水性樹脂としてはこの他にも特開2011-248019号公報、特開2010-175859号公報、特開2012-032544号公報記載のものも好ましく用いることができる。

[0568] [8] 界面活性剤

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

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

[0569] フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、例えば、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0276]に記載の界面活性剤が挙げられる。また、エフトップEF301若しくはEF303（新秋田化成（株）製）；フロラードFC430、431若しくは4430（住友スリーエム（株）製）；メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120若しくはR08（DIC（株）製）；サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105若しくは106（旭硝子（株）製）；トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）；GF-300若しくはGF-150（東亜合成化学（株）製）、サーフロンS-393（セイミケミカル（株）製）；エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802若しくは

EF601（（株）ジェムコ製）；PF636、PF656、PF6320
若しくはPF6520（OMNOVA社製）；又は、FTX-204G、2
08G、218G、230G、204D、208D、212D、218D若
しくは222D（（株）ネオス製）を用いてもよい。なお、ポリシロキサン
ポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）も、シリコン系界面活性剤
として用いることができる。

[0570] また、界面活性剤は、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼー
ション法（テロマー法ともいわれる）又はオリゴメリゼーション法（オリゴ
マー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物を用いて合成
してもよい。具体的には、このフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ
脂肪族基を備えた重合体を、界面活性剤として用いてもよい。このフルオロ
脂肪族化合物は、例えば、特開2002-90991号公報に記載された方
法によって合成することができる。

[0571] フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモ
ノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート若しくはメタクリレー
ト及び／又は（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が
好ましく、不規則に分布していても、ブロック共重合していてもよい。

ポリ（オキシアルキレン）基としては、例えば、ポリ（オキシエチレン）
基、ポリ（オキシプロピレン）基及びポリ（オキシブチレン）基が挙げられ
る。また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとの
ブロック連結体）及びポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロッ
ク連結体）等の、同じ鎖内に異なる鎖長のアルキレンを有するユニットであ
ってもよい。

[0572] 更に、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン）
）アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体は、異なる2種以上の
フルオロ脂肪族基を有するモノマー及び異なる2種以上の（ポリ（オキシア
ルキレン））アクリレート若しくはメタクリレート等を同時に共重合してな
る3元系以上の共重合体であってもよい。

例えば、市販の界面活性剤として、メガファックF 1 7 8、F-4 7 0、F-4 7 3、F-4 7 5、F-4 7 6及びF-4 7 2（D I C（株）製）が挙げられる。更に、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート若しくはメタクリレートと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート若しくはメタクリレートと（ポリ（オキシエチレン））アクリレート若しくはメタクリレートと（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート若しくはメタクリレートと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体、及び、 C_8F_{17} 基を有するアクリレート若しくはメタクリレートと（ポリ（オキシエチレン））アクリレート若しくはメタクリレートと（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート若しくはメタクリレートとの共重合体等が挙げられる。

[0573] また、米国特許出願公開第2 0 0 8 / 0 2 4 8 4 2 5号明細書の[0 2 8 0]に記載されているフッ素系及び／又はシリコン系以外の界面活性剤を使用してもよい。

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

本発明に係る組成物が界面活性剤を含んでいる場合、その含有量は、組成物の全固形分を基準として、好ましくは0～2質量%、より好ましくは0.0001～2質量%、更に好ましくは0.0005～1質量%である。

[0574] [9] その他の添加剤

本発明の組成物は、上記に説明した成分以外にも、カルボン酸、カルボン酸オニウム塩、Proceeding of SPIE, 2724, 355（1996）等に記載の分子量3000以下の溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、酸化防止剤などを適宜含有することができる。

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

カルボン酸の含有量は、組成物の全固形分濃度中、0.01～10質量%が好ましく、より好ましくは0.01～5質量%、更に好ましくは0.01～3質量%である。

[0575] 本発明における感活性光線性又は感放射線性組成物は、解像力向上の観点から、膜厚10～250nmで使用されることが好ましく、より好ましくは、膜厚20～200nmで使用されることが好ましく、更に好ましくは30～100nmで使用されることが好ましい。組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

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

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

[0576] 本発明における感活性光線性又は感放射線性組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは前記混合溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、所定の支持体（基板）上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは0.1μm以下、より好ましくは0.05μm以下、更に好ましくは0.03μm以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。フィルター濾過においては、例えば特開2002-62667号公報のように、循環的な濾過を行ったり、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して濾過を行ったりしてもよい。また、

組成物を複数回濾過してもよい。更に、フィルター濾過の前後で、組成物に対して脱気処理などを行ってもよい。

[0577] [10] パターン形成方法

本発明は、上記した本発明の組成物を用いて形成されたレジスト膜にも関する。

また、本発明のパターン形成方法は、

(ア) 感活性光線性又は感放射線性組成物によりレジスト膜を形成する工程、

(イ) 該膜を露光する工程、及び

(ウ) 該露光された膜を、アルカリ現像液を用いて現像する工程

を少なくとも有する。

上記工程(イ)における露光は、電子線又はEUV光(極紫外線)によって露光する工程であることが好ましい。

また上記工程(イ)における露光が、液浸露光であってもよい。

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

本発明のパターン形成方法は、(オ)有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程を更に有していてもよい。

本発明のパターン形成方法は、(イ)露光工程を、複数回有することができる。

本発明のパターン形成方法は、(オ)加熱工程を、複数回有することができる。

本発明のパターン形成方法は、レジスト膜上にトップコート層を形成する工程を有しても良い。トップコート層形成用組成物としては、公知の組成物を用いることができる。

[0578] レジスト膜は、上記した本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物から形成されるものであり、より具体的には、基板上に形成されることが好ましい。本発明のパターン形成方法に於いて、感活性光線性又は感放射線性組成

物による膜を基板上に形成する工程、膜を露光する工程、及び現像工程は、一般的に知られている方法により行うことができる。

[0579] この組成物は、例えば、精密集積回路素子やインプリント用モールドなどの製造等に使用される基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆、窒化シリコン及びクロム蒸着された石英基板など）上に、スピナー及びコーター等を用いて塗布される。その後、これを乾燥させて、感活性光線性又は感放射線性の膜を形成することができる。

[0580] レジスト膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。また、有機反射防止膜として、ブリュワーサイエンス社製のD U V 3 0シリーズや、D U V - 4 0シリーズ、シプレー社製のA R - 2、A R - 3、A R - 5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

[0581] 製膜後、露光工程の前に、前加熱工程（P B ; P r e b a k e）を含むことも好ましい。また、露光工程の後かつ現像工程の前に、露光後加熱工程（P E B ; P o s t E x p o s u r e B a k e）を含むことも好ましい。

加熱温度はP B、P E B共に70～120℃で行うことが好ましく、80～110℃で行うことがより好ましい。

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

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

ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターンプロファイルが改善する。

またリンス工程の後に加熱工程（P o s t B a k e）を含むことも好ましい。ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。

[0582] 活性光線又は放射線としては、例えば、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、X線、及び電子線が挙げられる。

[0583] 本発明において膜を形成する基板は特に限定されるものではなく、シリコン、SiN、SiO₂やSiN等の無機基板、SOG等の塗布系無機基板等、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造工程、更にはその他のフォトファブ리케이션のリソグラフィー工程で一般的に用いられる基板を用いることができる。更に、必要に応じて有機反射防止膜を膜と基板の間に形成させても良い。

[0584] アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリアミルアンモニウムヒドロキシド、ジブチルジペンチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

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

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。

アルカリ現像液としては、特に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38質量%の水溶液が望ましい。

[0585] アルカリ現像の後に行うリンス処理におけるリンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

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

[0586] 上記工程（オ）における有機溶剤を含む現像液（以下、「有機系現像液」ともいう）としては、エステル系溶剤（酢酸ブチル、酢酸エチルなど）、ケトン系溶剤（2-ヘプタノン、シクロヘキサノンなど）、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができる。有機系現像液全体としての含水率は10質量%未満であることが好ましく、実質的に水分を含有しないことがより好ましい。

また、有機系現像液は、必要に応じて塩基性化合物を適当量含有していてもよい。塩基性化合物の例としては前述したものを挙げることができる。

[0587] 現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

[0588] リンス工程においては、有機溶剤を含む現像液を用いる現像を行ったウェハを前記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、たとえば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつづける方法（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）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2000rpm～4000rpmの回転数

で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。また、リンス工程の後に加熱工程（Post Bake）を含むことも好ましい。ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。リンス工程の後の加熱工程は、通常40～160℃、好ましくは70～95℃で、通常10秒～3分、好ましくは30秒から90秒間行う。

[0589] また、本発明は、本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物を塗布した、すなわち、上記のようにして得られるレジスト膜を塗布した、レジスト塗布マスクブランクスにも関する。このようなレジスト塗布マスクブランクスを得るために、フォトマスク作製のフォトマスクブランクス上にレジストパターンを形成する場合、使用される透明基板としては、石英、フッ化カルシウム等の透明基板を挙げることができる。一般には、該基板上に、遮光膜、反射防止膜、更に位相シフト膜、追加的にはエッチングストッパー膜、エッチングマスク膜といった機能性膜の必要なものを積層する。機能性膜の材料としては、ケイ素、又はクロム、モリブデン、ジルコニウム、タンタル、タングステン、チタン、ニオブ等の遷移金属を含有する膜が積層される。また、最表層に用いられる材料としては、ケイ素又はケイ素に酸素及び／又は窒素を含有する材料を主構成材料とするもの、更にそれらに遷移金属を含有する材料を主構成材料とするケイ素化合物材料や、遷移金属、特にクロム、モリブデン、ジルコニウム、タンタル、タングステン、チタン、ニオブ等より選ばれる1種以上、又は更にそれらに酸素、窒素、炭素より選ばれる元素を1以上含む材料を主構成材料とする遷移金属化合物材料が例示される。

遮光膜は単層でも良いが、複数の材料を塗り重ねた複層構造であることがより好ましい。複層構造の場合、1層当たりの膜の厚みは、特に限定されないが、5nm～100nmであることが好ましく、10nm～80nmであることがより好ましい。遮光膜全体の厚みとしては、特に限定されないが、5nm～200nmであることが好ましく、10nm～150nmであることがより好ましい。

[0590] これらの材料のうち、一般にクロムに酸素や窒素を含有する材料を最表層

に持つフォトマスクブランク上でネガ型化学増幅型レジスト組成物を用いてパターン形成を行った場合、基板付近でくびれ形状が形成される、いわゆるアンダーカット形状となりやすいが、本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物を用いた場合、従来のものに比べてアンダーカット問題を改善することができる。

次いで、このレジスト塗布マスクブランクスを電子線又はEUV光によって露光し、好ましくはベーク（通常80～150℃、より好ましくは90～130℃で、通常1～20分間、好ましくは1～10分間）を行った後、アルカリ現像液を用いて現像する。これにより良好なパターンを得ることができる。そして、このパターンをマスクとして用いて、適宜エッチング処理及びイオン注入などを行い、半導体微細回路及びインプリント用モールド構造体やフォトマスク等を製造する。

[0591] なお、本発明に係る組成物を用いてインプリント用モールドを作製してもよく、その詳細については、例えば、特許第4109085号公報、特開2008-162101号公報、及び「ナノインプリントの基礎と技術開発・応用展開—ナノインプリントの基板技術と最新の技術展開—編集：平井義彦（フロンティア出版）」を参照されたい。

[0592] また本発明は、レジスト塗布マスクブランクスを、露光及び現像して得られるフォトマスクにも関する。露光及び現像としては、上記に記載の工程が適用される。該フォトマスクは半導体製造用として好適に使用される。

本発明におけるフォトマスクは、ArFエキシマレーザー等で用いられる光透過型マスクであっても、EUV光を光源とする反射系リソグラフィーで用いられる光反射型マスクであっても良い。

[0593] [用途]

本発明のパターン形成方法は、超LSIや高容量マイクロチップの製造などの半導体微細回路作成に好適に用いられる。なお、半導体微細回路作成時には、パターンを形成されたレジスト膜は回路形成やエッチングに供された後、残ったレジスト膜部は、最終的には溶剤等で除去されるため、プリント

基板等に用いられるいわゆる永久レジストとは異なり、マイクロチップ等の最終製品には、本発明に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物に由来するレジスト膜は残存しない。

[0594] また、本発明は、上記した本発明のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法、及び、この製造方法により製造された電子デバイスにも関する。

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

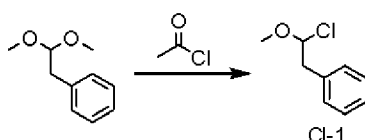
実施例

[0595] 以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0596] <合成例1：樹脂（PA-1）の合成>

フェニルアセトアルデヒドジメチルアセタール41.4gに対し、塩化アセチル23.5gを加え、45℃の水浴で6時間攪拌した。室温に戻した後、減圧条件で未反応の塩化アセチルを除去することで、クロロエーテル化合物として、下記に示す化合物CI-1を得た。

[0597] [化160]

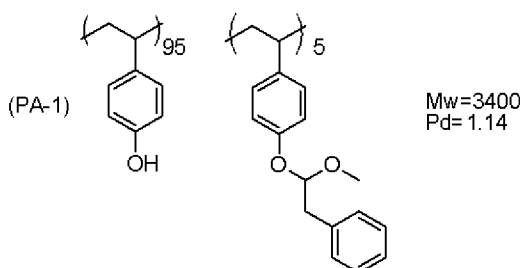


[0598] ポリヒドロキシスチレン化合物としてのポリ（p-ヒドロキシスチレン）（VP-2500，日本曹達株式会社製）10.0gをテトラヒドロフラン（THF）50gに溶解し、トリエチルアミン8.85gを加え、氷水浴中で攪拌した。反応液に、上記で得られた化合物CI-1を含む混合液（0.71g）を滴下し、4時間攪拌した。反応液を少量採取して¹H-NMRを測定したところ、保護率は4.1%であった。その後、少量の化合物CI-1を含む混合液を追添して1時間攪拌し、¹H-NMRを測定する操作を繰り返し、保護率が目標値である5%を超えた時点で蒸留水を加えて反応を停止し

た。THFを減圧留去して反応物を酢酸エチルに溶解した。得られた有機層を蒸留水で5回洗浄した後、有機層をヘキサン1.5L中に滴下した。得られた沈殿を濾別し、少量のヘキサンで洗浄した後、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）35gに溶解した。得られた溶液からエバポレーターで低沸点溶媒を除去することで、樹脂（P-1）のPGMEA溶液（25.4質量%）が41.3g得られた。

[0599] 得られた樹脂（P-1）につき、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により、樹脂（P-1）の組成比（モル比）を算出した。また、GPC（溶媒：THF）測定により、樹脂（P-1）の重量平均分子量（ M_w ：ポリスチレン換算）、数平均分子量（ M_n ：ポリスチレン換算）及び分散度（ M_w/M_n 、以下「Pd」ともいう）を算出した。 M_w 及びPdを、以下の化学式中に示す。

[0600] [化161]



[0601] <合成例2～14：樹脂（PA-2）～（PA-8）及び（NA-1）～（NA-6）の合成>

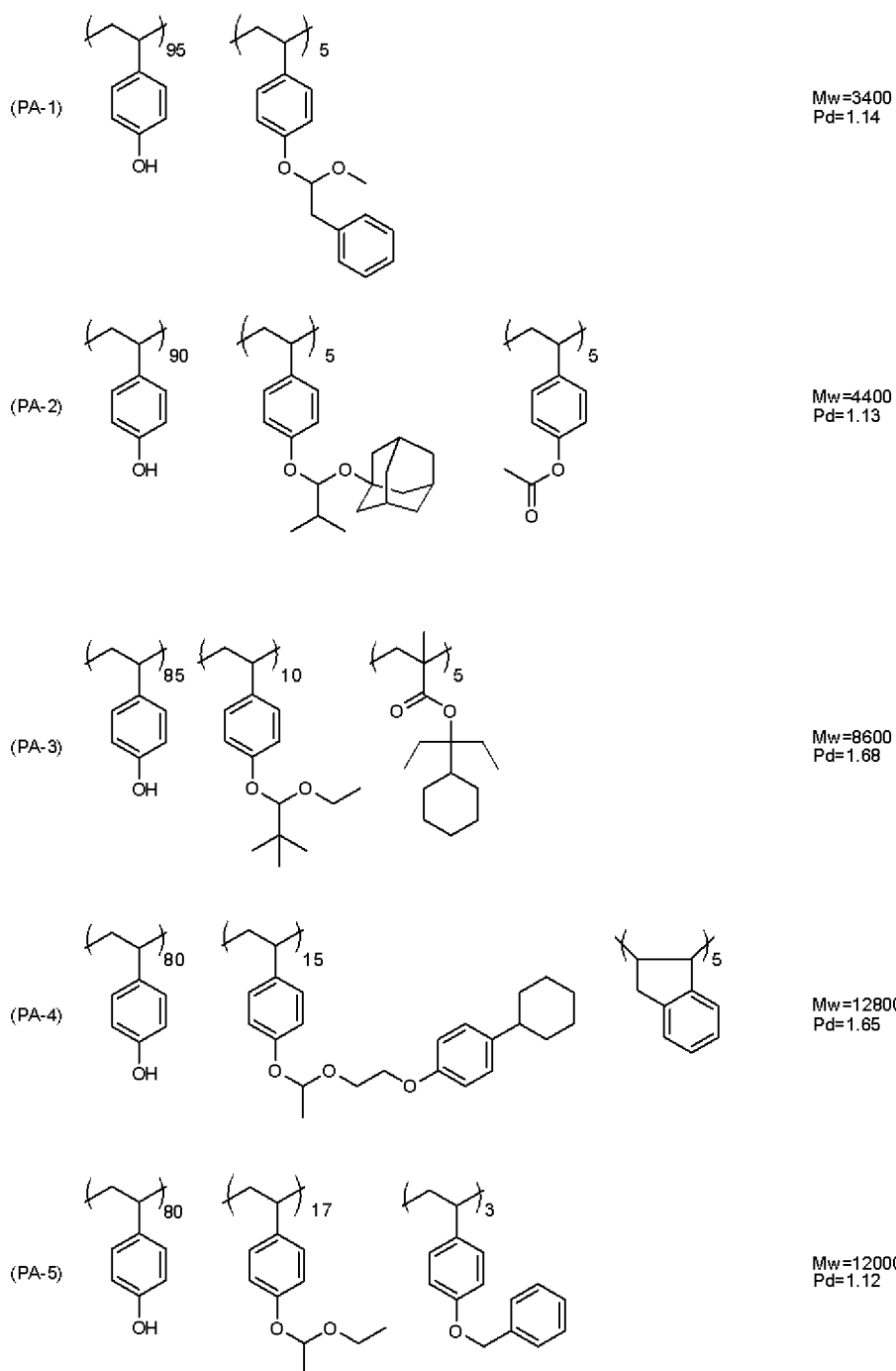
使用するポリヒドロキシスチレン化合物、及びクロロエーテル化合物を適宜変更した以外は、合成例1と同様の方法で樹脂（PA-2）～（PA-8）及び（NA-1）～（NA-6）を合成した。なお、使用したクロロエーテル化合物は、合成例1と同様、対応するアセタール化合物より合成した。

合成したポリマー構造、重量平均分子量（ M_w ）及び分散度（Pd）を以下に記す。また、下記ポリマー構造の各繰り返し単位の組成比をモル比で示した。

[0602] <樹脂〔P-A〕>

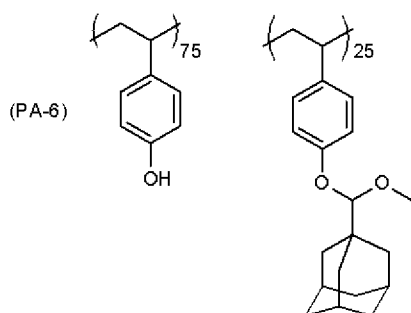
[0603]

[化162]

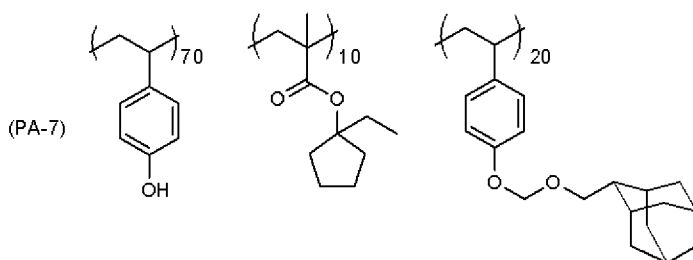


[0604]

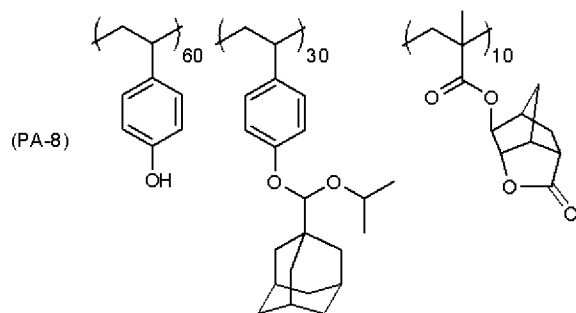
[化163]



Mw=4800
Pd=1.13



Mw=11000
Pd=1.45

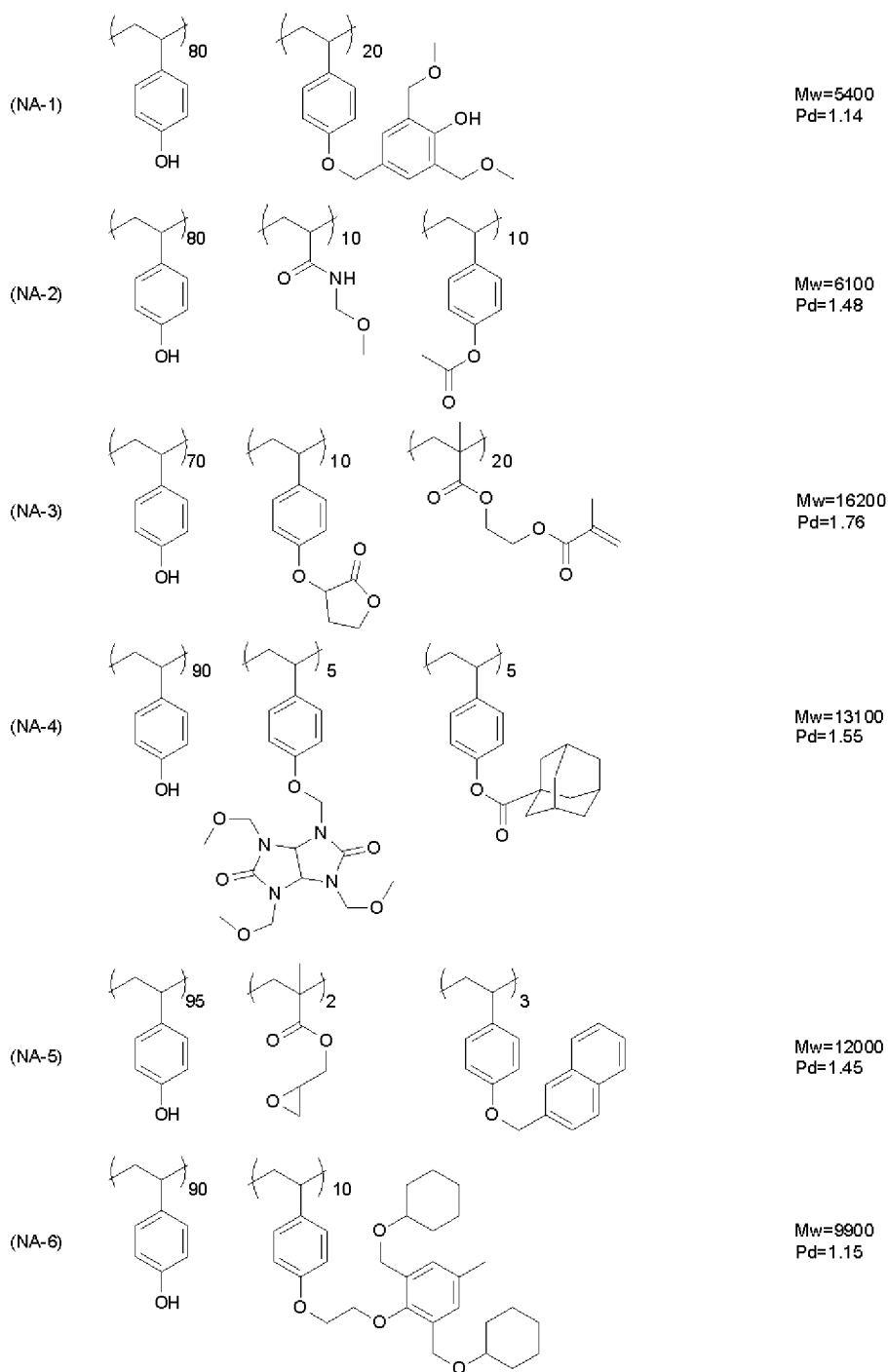


Mw=13100
Pd=1.49

[0605] <樹脂〔N-A〕>

[0606]

[化164]

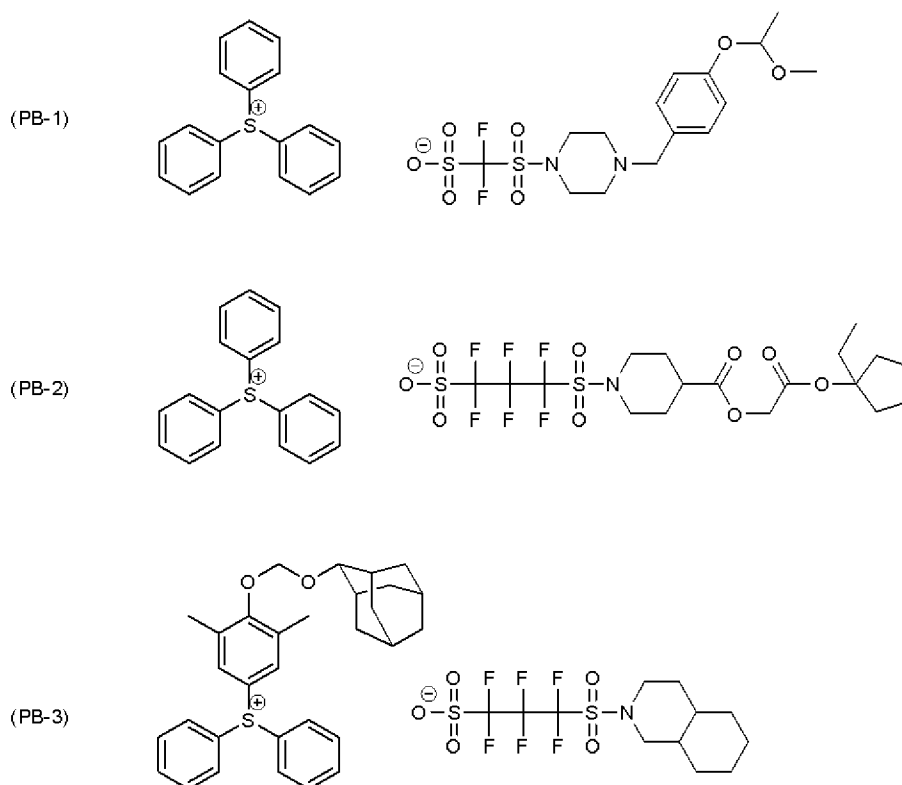


[0607] <酸発生剤〔P-B〕>

酸発生剤〔P-B〕として、下記化合物を準備した。

[0608]

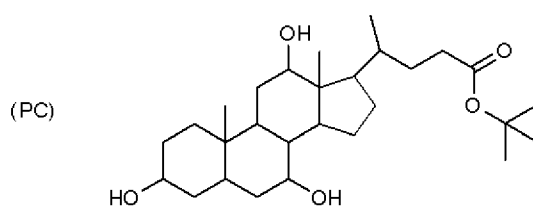
[化165]



[0609] <低分子化合物〔P-C〕>

低分子化合物〔P-C〕として、下記化合物を準備した。

[0610] [化166]

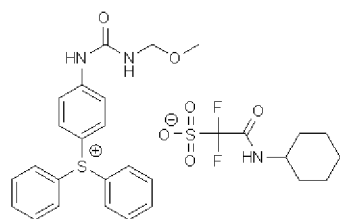


[0611] <酸発生剤〔N-B〕>

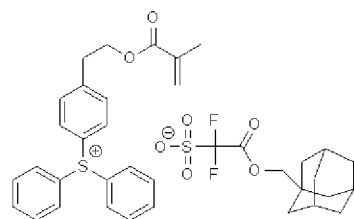
酸発生剤〔N-B〕として、下記化合物を準備した。

[0612]

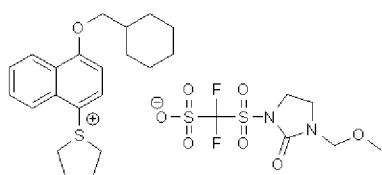
[化167]



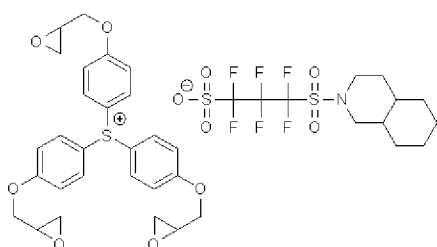
(NB-1)



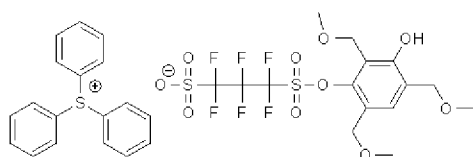
(NB-2)



(NB-3)



(NB-4)

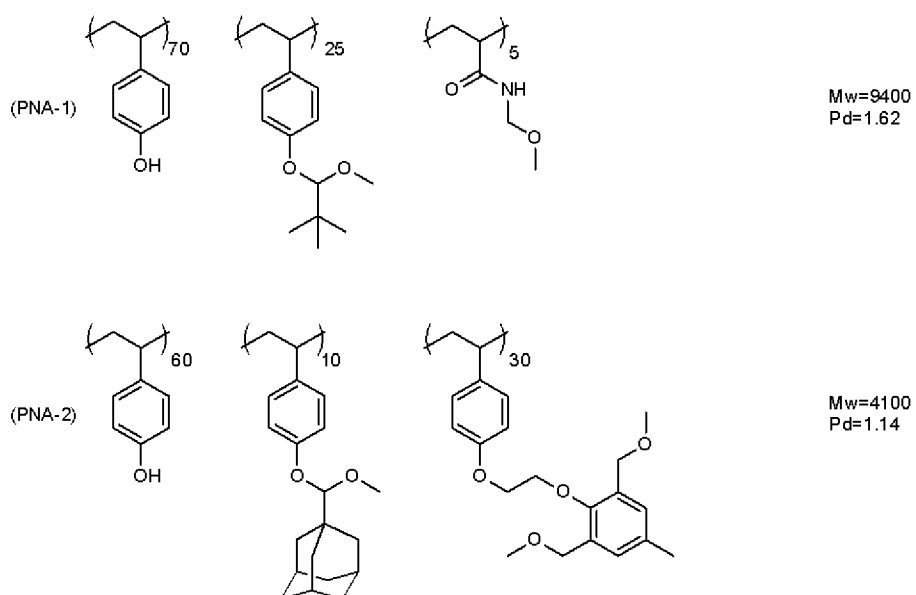


(NB-5)

[0613] <樹脂〔P-A〕と樹脂〔N-A〕とが同一成分である場合における樹脂>
樹脂〔P-A〕と樹脂〔N-A〕とが同一成分である場合における樹脂に
関し、以下に、ポリマー構造、及び、各繰り返し単位の組成比（モル比）で
示した。

[0614]

[化168]

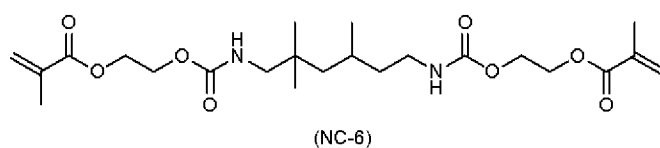
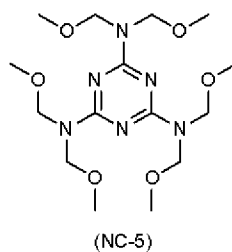
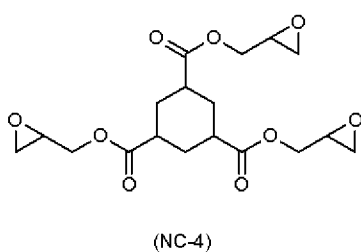
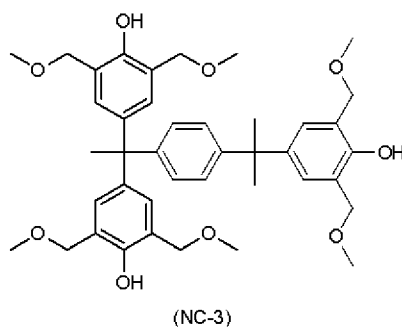
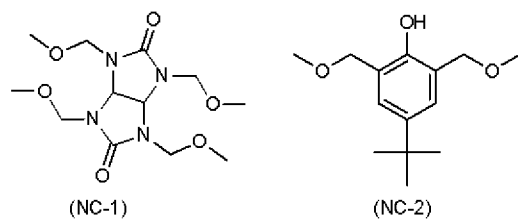


[0615] <低分子化合物〔N-C〕>

低分子化合物〔N-C〕として、下記化合物を準備した。

[0616]

[化169]

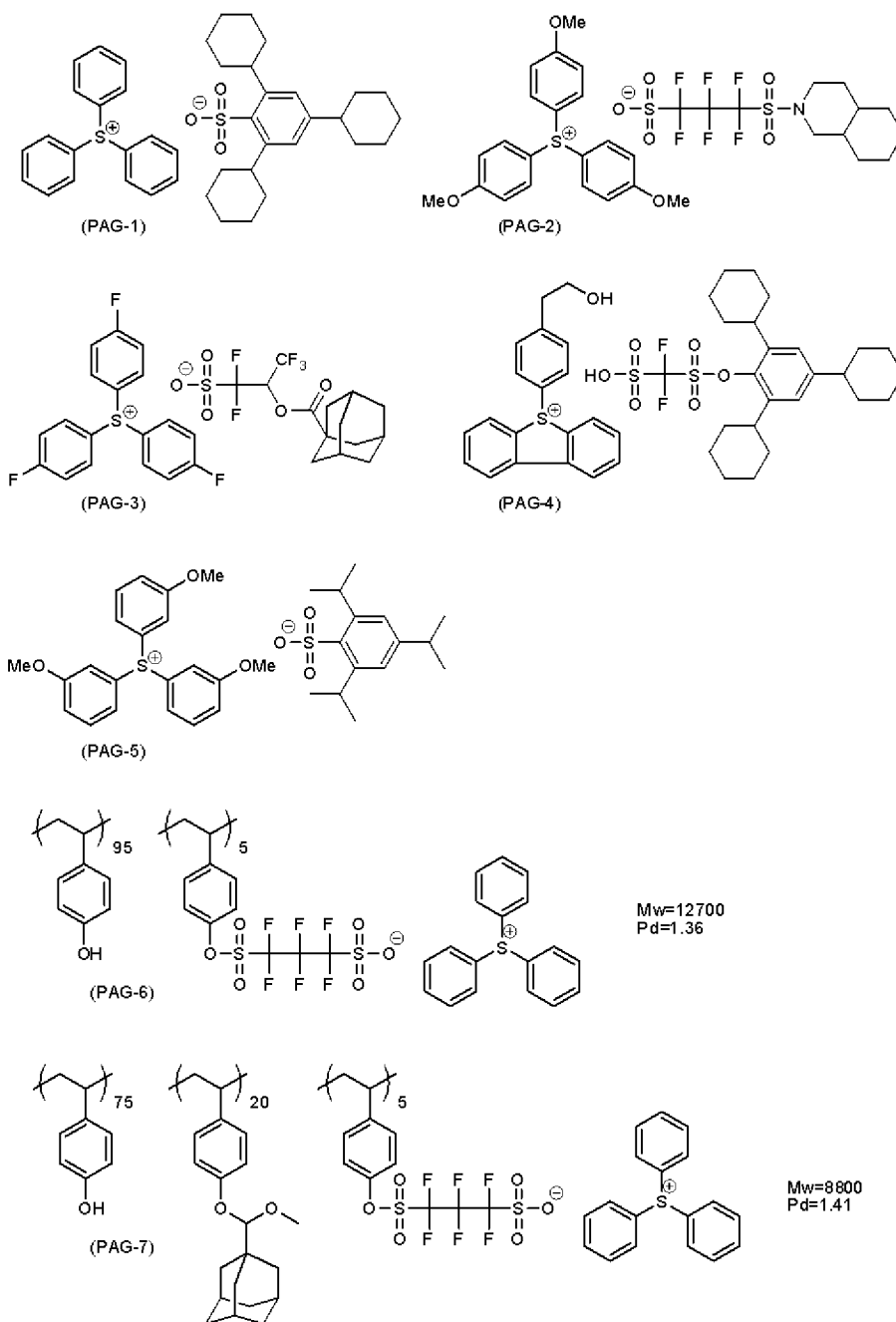


[0617] <酸発生剤〔A〕>

酸発生剤〔A〕として、下記化合物を準備した。化合物（PAG-6）及び（PAG-7）については、（Mw重量平均分子量（Mw）及び分散度（Pd）を以下に記す。また、化合物（PAG-6）及び（PAG-7）におけるポリマー構造の各繰返し単位の組成比をモル比で示した。なお、化合物（PAG-7）は、上記樹脂〔P-A〕にも相当する。

[0618]

[化170]

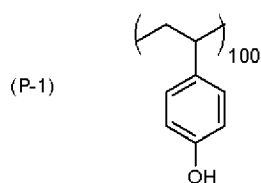


[0619] <樹脂〔A〕>

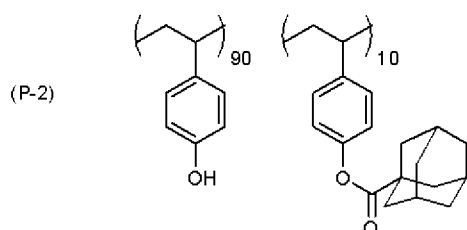
樹脂〔A〕として、下記樹脂を準備した。下記ポリマー構造の各繰り返し単位の組成比をモル比で示した。

[0620]

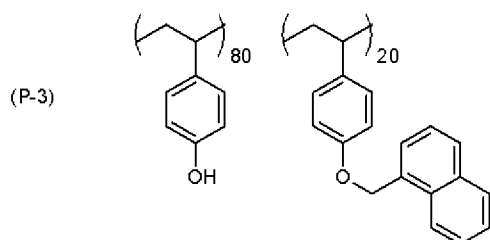
[化171]



Mw=2900
Pd=1.10



Mw=3900
Pd=1.14

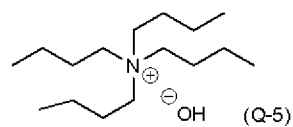
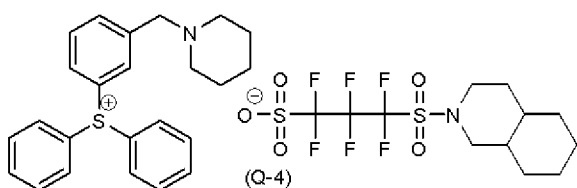
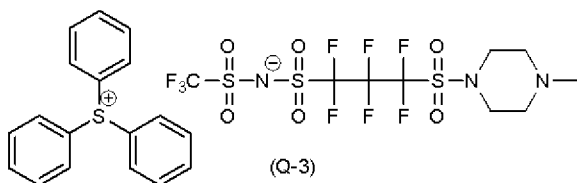
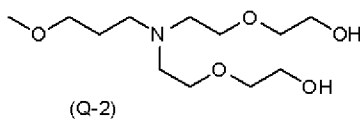
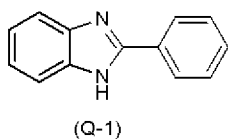


Mw=9400
Pd=1.13

[0621] <塩基性化合物>

塩基性化合物として、下記化合物を準備した。

[0622] [化172]



[0623] <溶剤>

溶剤として、下記溶剤を準備した。

SL-1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGM)

E A ; 別名 1-メトキシ-2-アセトキシプロパン)

SL-2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME ; 1-メトキシ-2-プロパノール)

SL-3 : 2-ヘプタノン

SL-4 : 乳酸エチル

SL-5 : シクロヘキサノン

SL-6 : γ -ブチロラクトン

SL-7 : プロピレンカーボネート

[0624] <界面活性剤>

界面活性剤として、下記化合物を準備した。

W-1 : PF6320 (OMNOVA (株) 製)

W-2 : メガファック F176 (DIC (株) 製 ; フッ素系)

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

[0625] [EB露光 (ポジ型アルカリ現像) : 実施例 EB-P1 ~ EB-P14、比較例 C-EB-P1]

(1) 感活性光線性又は感放射線性組成物の塗液調製及び塗設

下記表 1 に示した組成を有する塗液組成物を 0.1 μ m 孔径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、感活性光線性又は感放射線性組成物 (ポジ型レジスト組成物) 溶液を得た。

この感活性光線性又は感放射線性組成物溶液をヘキサメチルジシラザン (HMDS) 処理を施した 8 インチ Si ウェハー上に東京エレクトロン製スピコーター Mark 8 を用いて塗布し、110℃、90 秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚 50 nm のレジスト膜を得た。

[0626]

上記（１）で得られたレジスト膜に、電子線照射装置（（株）ＪＥＯＬ製ＪＢＸ６０００；加速電圧５０ｋｅＶ）を用いて、２．５ｎｍ刻みで線幅３０ｎｍのラインパターン（長さ方向０．２ｍｍ、描画本数４０本）が形成されるように照射量を変えて露光した（ＥＢ露光（１）ともいう）。照射後に、１００℃、９０秒間ホットプレート上で加熱した。

続いて、２．３８質量％テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（ＴＭＡＨ）水溶液を用いて３０秒間現像し、その後純水で洗浄し、最後に２０００回転（ｒｐｍ）で２０秒間高速回転して乾燥させた。

得られたパターンを下記の方法で、解像力、ラインウィズスラフネス（ＬＷＲ）、パターン形状について評価した。評価結果を下記表２に示した。

[0628] （２－１）解像力（ＬＳ解像力）

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製Ｓ－４３００）を用いて観察した。線幅３０ｎｍの１：１ラインアンドスペースのレジストパターンを解像するときの照射量（感度）における限界解像力（ラインとスペース（ライン：スペース＝１：１）が分離解像する最小の線幅）を解像力（ｎｍ）とした。この値が小さいほど性能が良好であることを示す。

[0629] （２－２）ラインウィズスラフネス（ＬＷＲ）

上記の感度を示す照射量における線幅３０ｎｍのラインパターンの長さ方向５μｍにおける任意の３０点について線幅を測定し、そのバラツキを３σで評価した。この値が小さいほど性能が良好であることを示す。

[0630] （２－３）パターン形状

上記の感度を示す照射量における線幅３０ｎｍの１：１ラインアンドスペースパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製Ｓ－４８００）を用いて観察したラインパターンの断面形状において、〔ラインパターンのトップ部（表面部）における線幅／ラインパターンの中部（ラインパターンの高さの半分の高さ位置）における線幅〕で表される比率が１．２以上のものを「逆テーパー」とし、該比率が１．０５以上１．２未満のものを

「やや逆テーパー」とし、該比率が 1.05 未満のものを「矩形」として、評価を行った。

[0631] [表2]

EB・ポジ型アルカリ現像

実施例	露光条件	レジスト組成物	LS解像力 [nm]	パターン形状	LWR [nm]
実施例EB-P1	EB露光(1)	R-1	30	矩形	6.0
実施例EB-P2	EB露光(1)	R-2	27.5	矩形	5.8
実施例EB-P3	EB露光(1)	R-3	29.5	矩形	5.9
実施例EB-P4	EB露光(1)	R-4	27.5	矩形	5.7
実施例EB-P5	EB露光(1)	R-5	25	矩形	5.1
実施例EB-P6	EB露光(1)	R-6	27.5	矩形	5.3
実施例EB-P7	EB露光(1)	R-7	27.5	矩形	5.7
実施例EB-P8	EB露光(1)	R-8	25	矩形	5.6
実施例EB-P9	EB露光(1)	R-9	29	矩形	5.9
実施例EB-P10	EB露光(1)	R-10	28.5	矩形	5.7
実施例EB-P11	EB露光(1)	R-11	27.5	矩形	5.4
実施例EB-P12	EB露光(1)	R-12	27.5	矩形	5.3
実施例EB-P13	EB露光(1)	R-13	27.5	矩形	5.3
実施例EB-P14	EB露光(1)	R-14	27.5	矩形	5.6
比較例	露光条件	レジスト組成物	LS解像力 [nm]	パターン形状	LWR [nm]
比較例C-EB-P1	EB露光A	R-15	40	逆テーパー	10.9

[0632] 表2に示した結果から明らかなように、比較例C-EB-P1と比較して、実施例EB-P1～EB-P14は、極微細（例えば、線幅50nm以下）なパターンの形成において、高い解像力、優れたパターン形状及び低いラインウィズスラフネス（LWR）を同時に高次元で満足できることが分かった。

[0633] [EB露光（ネガ型アルカリ現像）：実施例EB-N1～EB-N14、比較例C-EB-N1]

(1) 感活性光線性又は感放射線性組成物の塗液調製及び塗設

下記表 3 に示した組成を有する塗液組成物を 0.1 μm 孔径のメンブレンフィルターで精密ろ過して、感活性光線性又は感放射線性組成物（ネガ型レジスト組成物）溶液を得た。

この感活性光線性又は感放射線性組成物溶液をヘキサメチルジシラザン（HMDS）処理を施した 8 インチ Si ウェハー上に東京エレクトロン製スピナー Mark 8 を用いて塗布し、110℃、90 秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚 50 nm のレジスト膜を得た。

[0634]

[表3]

ネガ型組成物															
リスト組成物	樹脂	(g)	酸発生剤	(g)	塩基性化合物	(g)	架橋剤	(g)	添加剤	(g)	界面活性剤	(g)	溶剤	(質量比)	固形分濃度(wt%)
R-16	P-1	10	PB-1	2.7	Q-1	0.45	NC-1	4			W-2		SL-2/SL-7	90/10	1.5
R-17	P-2	10	PB-2	3.0	Q-4	0.57	NC-3	2			W-3		SL-3/SL-6	90/10	1.5
R-18	P-3	10	PB-3	2.7	Q-3	0.57	NC-6	2.4			W-2		SL-1/SL-5	80/20	1.5
R-19	NA-1	10	PB-1/PB-2	1.2/1.2	Q-2	0.45					W-1		SL-1/SL-5	70/30	1.5
R-20	NA-2	10	PB-2	3.0	Q-2	0.45					W-3		SL-1/SL-5	80/20	1.5
R-21	NA-3	10	PB-3	2.7	Q-3	0.57					W-1		SL-1/SL-5	60/40	1.5
R-22	PA-1	10	PAG-1	2.7	Q-4	0.57	NC-5	3.2			W-2		SL-1/SL-5	60/40	1.5
R-23	PA-2	10	PAG-2	3.3	Q-4	0.45	NC-1	3.6			W-3		SL-3/SL-4	80/20	1.5
R-24	PA-3	10	NB-5	3.0	Q-2	0.45	NC-2/NO-3	3.6/1.2			W-1		SL-1/SL-5/SL-7	70/20/10	1.5
R-25	PA-4	10	PAG-3	3.6	Q-1	0.45	NC-4	4			W-1		SL-1/SL-6	80/20	1.5
R-26	P-1	10	PAG-1	2.7	Q-5	0.45	NC-1	4.4	PO	0.2	W-3		SL-1/SL-7	90/10	1.5
R-27	PNA-2	10	PAG-4	3.3	Q-3	0.57					W-1		SL-3/SL-6	70/30	1.5
R-28	P-1/PA-5	2/8	PAG-5	2.7	Q-5	0.45	NC-3	4			W-3		SL-1/SL-5	60/40	1.5
R-29			PAG-7	1.0	Q-2	0.45	NC-1	4.4			W-3		SL-1/SL-5	60/40	1.5
リスト組成物	樹脂	(g)	酸発生剤	(g)	塩基性化合物	(g)	架橋剤	(g)	添加剤	(g)	界面活性剤	(g)	溶剤	(質量比)	固形分濃度(wt%)
R-30	P-1	10	PAG-1	0.8	Q-1	0.15	NC-1	1			W-3		SL-3/SL-4	80/20	1.5

[0635] (2) EB露光及び現像(ネガ型アルカリ現像)

上記で得られたレジスト膜に、電子線照射装置（（株）J E O L 製 J B X 6 0 0 0 ; 加速電圧 5 0 k e V）を用いて、2. 5 n m 刻みで線幅 2 5 n m ~ 4 0 n m のラインパターン（長さ方向 0. 2 m m、描画本数 4 0 本）が形成されるように照射量を変えて露光した（E B 露光（2）ともいう）。照射後に、1 0 0 ° C、9 0 秒間ホットプレート上で加熱した。

続いて、2. 3 8 質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド（T M A H）水溶液を用いて 3 0 秒間現像し、その後純水で洗浄し、最後に 2 0 0 0 回転（r p m）で 2 0 秒間高速回転して乾燥させた。

得られたパターンを、上記〔E B 露光（ポジ型アルカリ現像）〕に記載の方法と同様の方法で、解像力、ラインウィスズラフネス、及び、パターン形状について評価した。評価結果を下記表 4 に示した。

[0636]

[表4]

EB・ネガ型アルカリ現像

実施例	露光条件	レジスト組成物	LS解像力 [nm]	パターン形状	LWR [nm]
実施例EB-N1	EB露光(2)	R-16	30	矩形	6.1
実施例EB-N2	EB露光(2)	R-17	27.5	矩形	5.2
実施例EB-N3	EB露光(2)	R-18	27.5	矩形	5.3
実施例EB-N4	EB露光(2)	R-19	29	矩形	5.6
実施例EB-N5	EB露光(2)	R-20	27.5	矩形	5.7
実施例EB-N6	EB露光(2)	R-21	27.5	矩形	5.7
実施例EB-N7	EB露光(2)	R-22	22.5	矩形	4.9
実施例EB-N8	EB露光(2)	R-23	27.5	矩形	5.4
実施例EB-N9	EB露光(2)	R-24	27.5	矩形	5.3
実施例EB-N10	EB露光(2)	R-25	27.5	矩形	5.8
実施例EB-N11	EB露光(2)	R-26	29	矩形	5.9
実施例EB-N12	EB露光(2)	R-27	25	矩形	5.2
実施例EB-N13	EB露光(2)	R-28	27.5	矩形	5.7
実施例EB-N14	EB露光(2)	R-29	27.5	矩形	5.4

比較例	露光条件	レジスト組成物	LS解像力 [nm]	パターン形状	LWR [nm]
比較例C-EB-N1	EB露光(2)	R-30	37.5	逆テーパー	8.7

[0637] 表4に示した結果から明らかなように、比較例C-E B-N1と比較して、実施例E B-N1～E B-N14は、極微細（例えば、線幅50nm以下）なパターンの形成において、高い解像力、優れたパターン形状及び低いラインウィズスラフネス（LWR）を同時に高次元で満足できることが分かった。

[0638] [EUV露光（ポジ型アルカリ現像）：実施例EUV-P1～EUV-P14、比較例C-EUV-P1]

(1) 感活性光線性又は感放射線性組成物の塗液調製及び塗設

上記表1に示すポジ型レジスト組成物を0.04μmの孔径を有するポリ

テトラフルオロエチレンフィルターで精密ろ過して、感活性光線性又は感放射線性組成物（ポジ型レジスト組成物）溶液を得た。

[0639] この感活性光線性又は感放射線性組成物溶液を6インチSiウェハー上に東京エレクトロン製スピンコーターMark 8を用いて塗布し、110℃、90秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚50nmのレジスト膜を得た。すなわち、レジスト塗布マスクブランクスを得た。

[0640] (2) EUV露光及び現像（ポジ型アルカリ現像）

上記(1)で得られたレジスト塗布マスクブランクス of レジスト膜に、EUV光（波長13nm）を用いて、線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンの反射型マスクを介して、露光を行った（EUV露光(1)ともいう）後、110℃で90秒間ベークした。その後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液を用いて現像した。

[0641] 得られたパターンを下記の方法で解像力、ラインウィスズラフネス（LWR）、パターン形状について評価した。

[0642] (2-1) 解像力（LS解像力）

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-4300）を用いて観察した。線幅50nmの1:1ラインアンドスペースのレジストパターンを解像するときの露光量（感度）における限界解像力（ラインとスペース（ライン:スペース=1:1）が分離解像する最小の線幅）を解像力（nm）とした。

[0643] (2-2) ラインエッジラフネス（LWR）

上記の感度を示す露光量における線幅50nmのラインパターンの長さ方向50μmにおける任意の30点について線幅を測定し、そのバラツキを3σで評価した。この値が小さいほど性能が良好であることを示す。

[0644] (2-3) パターン形状

上記の感度を示す露光量における線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-43

00)を用いて観察した。ラインパターンの断面形状において、[ラインパターンのトップ部（表面部）における線幅／ラインパターンの中部（ラインパターンの高さの半分の高さ位置）における線幅]で表される比率が1.2以上のものを「逆テーパー」とし、該比率が1.05以上1.2未満のものを「やや逆テーパー」とし、該比率が0.95以上1.05未満のものを「矩形」とし、0.95未満のものを「テーパー」として評価を行った。パターン形状としては「矩形」が好ましい。

[0645] [表5]

EUV・ポジ型アルカリ現像

実施例	露光条件	レジスト組成物	LS解像力 [nm]	パターン形状	LWR [nm]
実施例EUV-P1	EUV露光(1)	R-1	22	矩形	4.5
実施例EUV-P2	EUV露光(1)	R-2	20	矩形	4.4
実施例EUV-P3	EUV露光(1)	R-3	21	矩形	4.3
実施例EUV-P4	EUV露光(1)	R-4	21	矩形	4.3
実施例EUV-P5	EUV露光(1)	R-5	18	矩形	3.9
実施例EUV-P6	EUV露光(1)	R-6	20	矩形	4.2
実施例EUV-P7	EUV露光(1)	R-7	20	矩形	4.3
実施例EUV-P8	EUV露光(1)	R-8	21	矩形	4.2
実施例EUV-P9	EUV露光(1)	R-9	21	矩形	4.4
実施例EUV-P10	EUV露光(1)	R-10	20	矩形	4.3
実施例EUV-P11	EUV露光(1)	R-11	21	矩形	4.1
実施例EUV-P12	EUV露光(1)	R-12	19	矩形	4.0
実施例EUV-P13	EUV露光(1)	R-13	20	矩形	4.1
実施例EUV-P14	EUV露光(1)	R-14	20	矩形	4.3
比較例	露光条件	レジスト組成物	LS解像力 [nm]	パターン形状	LWR [nm]
比較例C-EUV-P1	EUV露光(1)	R-15	31.5	テーパー	8.4

[0646] 表5に示した結果から明らかなように、比較例C-EUV-P1と比較して、実施例EUV-P1～EUV-P14は、極微細（例えば、線幅50nm以下）なパターンの形成において、高い解像力、優れたパターン形状及び

低いラインウィズスラフネス（LWR）を同時に高次元で満足できることが分かった。

[0647] 〔EUV露光（ネガ型アルカリ現像）：実施例EUV-N1～EUV-N14、比較例C-EUV-N1〕

（1）感活性光線性又は感放射線性組成物の塗液調製及び塗設

上記表3に示すネガ型レジスト組成物を $0.04\mu\text{m}$ の孔径を有するポリテトラフルオロエチレンフィルターで精密ろ過して、感活性光線性又は感放射線性組成物（ネガ型レジスト組成物）溶液を得た。

[0648] この感活性光線性又は感放射線性組成物溶液を6インチSiウェハー上に東京エレクトロン製スピンコーターMark8を用いて塗布し、 110°C 、90秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚50nmのレジスト膜を得た。すなわち、レジスト塗布マスクブランクスを得た。

[0649] （2）EUV露光及び現像（ネガ型アルカリ現像）

上記で得られたレジスト膜に、EUV光（波長13nm）を用いて、線幅50nmの1：1ラインアンドスペースパターンの反射型マスクを介して、露光を行った後（EUV露光（2）ともいう）、 110°C で90秒間ベークした。その後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液を用いて現像した。

[0650] 得られたパターンを上記〔EUV露光（ポジ型アルカリ現像）〕に記載の方法で解像力、ラインウィズスラフネス（LWR）、パターン形状について評価した。

[0651]

[表6]

EUV・ネガ型アルカリ現像

実施例	露光条件	レジスト組成物	LS解像力 [nm]	パターン形状	LWR [nm]
実施例EUV-N1	EUV露光(2)	R-16	22	矩形	4.7
実施例EUV-N2	EUV露光(2)	R-17	20	矩形	4.2
実施例EUV-N3	EUV露光(2)	R-18	20	矩形	4.4
実施例EUV-N4	EUV露光(2)	R-19	21	矩形	4.1
実施例EUV-N5	EUV露光(2)	R-20	21	矩形	4.1
実施例EUV-N6	EUV露光(2)	R-21	20	矩形	4.4
実施例EUV-N7	EUV露光(2)	R-22	18	矩形	4.5
実施例EUV-N8	EUV露光(2)	R-23	19	矩形	4.3
実施例EUV-N9	EUV露光(2)	R-24	20	矩形	4.2
実施例EUV-N10	EUV露光(2)	R-25	21	矩形	4.1
実施例EUV-N11	EUV露光(2)	R-26	20	矩形	4.5
実施例EUV-N12	EUV露光(2)	R-27	21	矩形	4.1
実施例EUV-N13	EUV露光(2)	R-28	20	矩形	4.3
実施例EUV-N14	EUV露光(2)	R-29	20	矩形	4.4
比較例	露光条件	レジスト組成物	LS解像力 [nm]	パターン形状	LWR [nm]
比較例C-EUV-N1	EUV露光(2)	R-30	30	逆テーパー	8.8

[0652] 表6に示した結果から明らかなように、比較例C-EUV-N1と比較して、実施例EUV-N1～EUV-N14は、極微細（例えば、線幅50nm以下）なパターンの形成において、高い解像力、優れたパターン形状及び低いラインウィズスラフネス（LWR）を同時に高次元で満足できることが分かった。

産業上の利用可能性

[0653] 本発明によれば、極微細（例えば、線幅50nm以下）なパターンの形成において、高い解像力、優れたパターン形状、及び、低いラインウィズスラフネス（LWR）を同時に高次元で満足できる感活性光線性又は感放射線性組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、上記感活性光線性又は感放射線性組成物を用いたレジスト膜、パターン形成方法、レジスト塗布マスクブランク、フォトマスクの製造方法、フォトマスク、電子デバイスの製造方法、及び、電子デバイスを提供することができる。

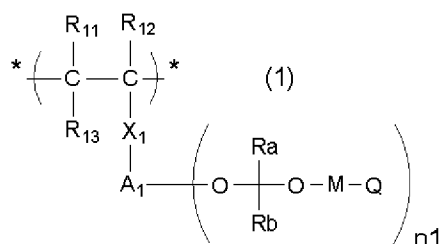
[0654] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2013年9月26日出願の日本特許出願（特願2013-200599）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、
 (P) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する化合物、及び
 (N) 下記〔N－A〕、〔N－B〕及び〔N－C〕からなる群より選択される少なくとも1種の化合物
- 〔N－A〕 酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する樹脂
- 〔N－B〕 活性光線又は放射線の照射により酸を発生し、かつ酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する化合物
- 〔N－C〕 酸、活性光線若しくは放射線、又は、活性種の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する低分子化合物を含有する感活性光線性又は感放射線性組成物。
- [請求項2] 前記感活性光線性又は感放射線性組成物が、アルカリ現像型電子線露光用又はEUV露光用感活性光線性又は感放射線性組成物である、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。
- [請求項3] 前記化合物(N)の含有量が前記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して10質量%以上であり、ネガ型の感活性光線性又は感放射線性組成物である、請求項1又は2に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。
- [請求項4] 前記化合物(P)が、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂である、請求項3に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。
- [請求項5] 前記化合物(P)が、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する樹脂である、請求項4に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

[化1]



上記一般式 (1) 中、

X_1 は、単結合又は2価の連結基を表す。

A₁は、ケト基又は(n₁ + 1)価の芳香環基を表し、R₁₁、R₁₂及びR₁₃は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

R_{13} は、 A_1 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{13} はアルキレン基を表す。

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、又はヘテロ環基を表し、R^b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、又はヘテロ環基を表す。

Mは、単結合又は2価の連結基を表す。Qは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表す。R_a及びR_bが結合して環を形成してもよい。R_a、M及びQの少なくとも2つが結合して環を形成していてもよい。

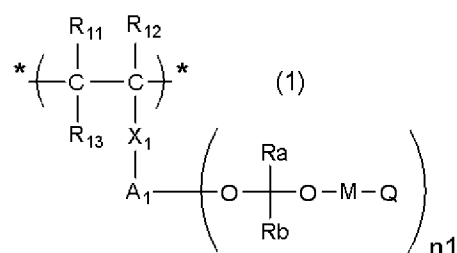
A₁がケト基のとき、n₁は1を表し、A₁が(n+1)価の芳香族基のとき、n₁は、1～4の整数を表す。n₁が2以上のとき、複数のR_a、複数のR_b、複数のM、及び複数のQは、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

[請求項6]

前記化合物（N）として、分子量が500以上の化合物を含有する、請求項3～5のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

- [請求項7] 前記化合物（N）として、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する化合物（N－1）を含有する、請求項3～6のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。
- [請求項8] 前記化合物（A）が、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する部位を有する繰り返し単位を含有する樹脂である、請求項3～7のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。
- [請求項9] （C）活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する、塩基性化合物又はアンモニウム塩化合物を更に含有する、請求項3～8のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。
- [請求項10] 前記化合物（C）が、カチオン上に窒素原子を有するスルホニウム塩である、請求項9に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。
- [請求項11] 前記化合物（N）の含有量が前記感活性光線性又は感放射線性組成物の全固形分に対して1質量％以上であり、ポジ型の感活性光線性又は感放射線性組成物である、請求項1又は2に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。
- [請求項12] 前記化合物（P）が、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂である、請求項11に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。
- [請求項13] 前記化合物（P）が、下記一般式（1）で表される繰り返し単位を有する樹脂である、請求項12に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

[化2]



上記一般式（1）中、

X_1 は、単結合又は2価の連結基を表す。

A_1 は、ケト基又は $(n_1 + 1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。

R_{13} は、 A_1 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{13} はアルキレン基を表す。

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、又はヘテロ環基を表し、 R_b 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、又はヘテロ環基を表す。

M は、単結合又は2価の連結基を表す。 Q は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はヘテロ環基を表す。 R_a 及び R_b が結合して環を形成してもよい。 R_a 、 M 及び Q の少なくとも2つが結合して環を形成していてもよい。

A_1 がケト基のとき、 n_1 は1を表し、 A_1 が $(n + 1)$ 価の芳香族基のとき、 n_1 は、1～4の整数を表す。 n_1 が2以上のとき、複数の R_a 、複数の R_b 、複数の M 、及び複数の Q は、それぞれ、互いに同一であっても異なってもよい。

[請求項14] 前記化合物(N)として、分子量が500以上の化合物を含有する、請求項11～13のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

[請求項15] 前記化合物(N)として、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が減少する化合物(N-1)を含有する、請求項11～14のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

[請求項16] 前記化合物(A)が、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する部位を有する繰り返し単位を含有する樹脂である、請求項11～15のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

[請求項17] (C) 活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する塩基性化

合物又はアンモニウム塩化合物を更に含有する、請求項 11～16 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

[請求項18] 前記化合物 (C) が、カチオン上に窒素原子を有するスルホニウム塩である、請求項 17 に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物。

[請求項19] 請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物を用いて形成されるレジスト膜。

[請求項20] (ア) 請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物によって膜を形成する工程、
(イ) 膜を露光する工程、及び
(ウ) 露光された膜を、アルカリ現像液を用いて現像する工程を含むパターン形成方法。

[請求項21] 請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性組成物を塗布したレジスト塗布マスクブランクス。

[請求項22] 請求項 21 に記載のレジスト塗布マスクブランクスを電子線又は EUV 光によって露光する工程、及び、露光されたマスクブランクスをアルカリ現像液によって現像する工程を含むフォトマスクの製造方法。

[請求項23] 請求項 22 に記載のフォトマスク製造方法によって得られるフォトマスク。

[請求項24] 請求項 20 に記載のパターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法。

[請求項25] 請求項 24 に記載の電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004, G03F7/038, G03F7/039, H01L21/027

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-173438 A (Fujifilm Corp.), 10 September 2012 (10.09.2012), claims; paragraphs [0437] to [0457] (examples	1-4, 6-7, 11-12, 14-15, 19, 25
Y	16, 17, 21, 26, 28) & US 2012/0264054 A1 & KR 10-2012-0095302 A	8-10, 16-18
X	JP 2012-242556 A (Fujifilm Corp.), 10 December 2012 (10.12.2012), claims; paragraphs [0424] to [0433], [0460] to	1-4, 6-7, 9-12, 14-15, 17-19, 25
Y	[0497] (examples 7, 10, 13, 16, 22, 25, 30, 31, 34, 39, 41, 44, 45, 50) (Family: none)	8-10, 16-18

☒ 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
01 December, 2014 (01.12.14)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2014 (16.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073959

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2012/169620 A1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 13 December 2012 (13.12.2012), claims; paragraphs [0343] to [0406] (examples 29 to 31, 55 to 56, 65 to 67, 70, 73 to 75, 77, 81, 83 to 85, 88 to 89, 94 to 95, 99, 101, 111 to 135, 137; comparative examples 12 to 14, 16 to 22, 24 to 26) & US 2014/0113236 A1 & KR 10-2014-0047045 A & TW 201314365 A	1-4, 6-7, 9, 11-12, 14-15, 17, 19, 25 8-10, 16-18
X Y	JP 2013-174660 A (Fujifilm Corp.), 05 September 2013 (05.09.2013), claims; paragraphs [0149] to [0204] (examples 1 to 40; comparative examples 1 to 8) & WO 2013/125624 A1	1-7, 11-15, 19-20, 24-25 8-10, 16-18, 21-23
X Y	JP 2001-19799 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 23 January 2001 (23.01.2001), claims; paragraphs [0059] to [0079] (examples 5, 8) & US 6395450 B1 & KR 10-2000-0075291 A	1-2, 11-15, 19-20, 24-25 16-18, 21-23
X Y	JP 10-104839 A (International Business Machines Corp.), 24 April 1998 (24.04.1998), claims; paragraphs [0012], [0016] to [0024] (examples 1, 2) & US 6190829 B1 & TW 455744 B & KR 10-0268293 B	1-5, 7, 11-13, 15, 19-20, 24-25 8-10, 16-18, 21-23
X Y	JP 7-261392 A (Fujitsu Ltd.), 13 October 1995 (13.10.1995), claims; paragraphs [0011] to [0018] (1st, 2nd examples) (Family: none)	1-4, 7, 11-12, 15, 19, 25 8-10, 16-18
X Y	JP 2002-169294 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 June 2002 (14.06.2002), claims; paragraphs [0203], [0216] to [0242] (examples 1 to 7, 11 to 14) & US 2002/0058206 A1 & EP 1193556 A1 & KR 10-2002-0020246 A	1-2, 11-13, 15, 19-25 16-18, 21-23
X Y	JP 2010-271707 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 02 December 2010 (02.12.2010), claims; paragraphs [0206] to [0233] (compositions 2 to 4) & US 2010/0273112 A1 & CN 101872117 A & KR 10-2010-0117025 A & TW 201100969 A	1-2, 11-12, 15, 19-20, 24-25 16-18, 21-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073959

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-64988 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 11 April 2013 (11.04.2013), claims; paragraphs [0132] to [0170] (resists 1 to 17; comparative resist 3) & US 2013/0052587 A1 & KR 10-2013-0023141 A & TW 201319742 A	1-2, 11-12, 15-17, 19, 25 8, 16-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-173438 A（富士フイルム株式会社）2012.09.10, [特許請求の範囲], [0437]-[0457]（実施例 16, 17, 21, 26, 28） & US 2012/0264054 A1 & KR 10-2012-0095302 A	1-4, 6-7, 11-12, 14-15, 19, 25
Y		8-10, 16-18
X	JP 2012-242556 A（富士フイルム株式会社）2012.12.10, [特許請求の範囲], [0424]-[0433], [0460]-[0497]（実施例 7, 10, 13, 16, 22, 25, 30, 31, 34, 39, 41, 44, 45, 50）	1-4, 6-7, 9-12, 14-15, 17-19, 25
Y	（ファミリーなし）	8-10, 16-18

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 1 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 6 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

中村 博之

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

2 H

3 7 0 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2012/169620 A1 (東京応化工業株式会社) 2012. 12. 13, 請求の範囲, [0343]-[0406] (実施例 29-31, 55-56, 65-67, 70, 73-75, 77, 81, 83-85, 88-89, 94-95, 99, 101, 111-135, 137, 比較例 12-14, 16-22, 24-26) & US 2014/0113236 A1 & KR 10-2014-0047045 A & TW 201314365 A	1-4, 6-7, 9, 11-12, 14-15, 17, 19, 25 8-10, 16-18
X Y	JP 2013-174660 A (富士フイルム株式会社) 2013. 09. 05, [特許請求の範囲], [0149]-[0204] (実施例 1-40, 比較例 1-8) & WO 2013/125624 A1	1-7, 11-15, 19-20, 24-25 8-10, 16-18, 21-23
X Y	JP 2001-19799 A (三星電子株式会社) 2001. 01. 23, [特許請求の範囲], [0059]-[0079] (実施例 5, 8) & US 6395450 B1 & KR 10-2000-0075291 A	1-2, 11-15, 19-20, 24-25 16-18, 21-23
X Y	JP 10-104839 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コ ーポレイション) 1998. 04. 24, [特許請求の範囲], [0012], [0016]-[0024] (例 1, 2) & US 6190829 B1 & TW 455744 B & KR 10-0268293 B	1-5, 7, 11-13, 15, 19-20, 24-25 8-10, 16-18, 21-23
X Y	JP 7-261392 A (富士通株式会社) 1995. 10. 13, [特許請求の範囲], [0011]-[0018] (第 1 実施例, 第 2 実施例) (ファミリーなし)	1-4, 7, 11-12, 15, 19, 25 8-10, 16-18
X Y	JP 2002-169294 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 06. 14, [特許請求の範囲], [0203], [0216]-[0242] (実施例 1-7, 11-14) & US 2002/0058206 A1 & EP 1193556 A1 & KR 10-2002-0020246 A	1-2, 11-13, 15, 19-25 16-18, 21-23
X Y	JP 2010-271707 A (住友化学株式会社) 2010. 12. 02, [特許請求の範囲], [0206]-[0233] (組成物 2-4) & US 2010/0273112 A1 & CN 101872117 A & KR 10-2010-0117025 A & TW 201100969 A	1-2, 11-12, 15, 19-20, 24-25 16-18, 21-23
X Y	JP 2013-64988 A (信越化学工業株式会社) 2013. 04. 11, [特許請求 の範囲], [0132]-[0170] (レジスト 1-17, 比較レジスト 3) & US 2013/0052587 A1 & KR 10-2013-0023141 A & TW 201319742 A	1-2, 11-12, 15-17, 19, 25 8, 16-18