

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 11 月 20 日(20.11.2014)

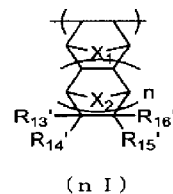
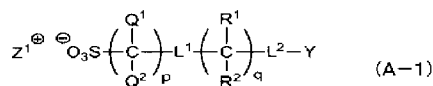


(10) 国際公開番号
WO 2014/185347 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/038 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/062458
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 9 日(09.05.2014)
- (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 2013-101476 2013 年 5 月 13 日(13.05.2013) 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: 福原 敏明(FUKUHARA Toshiaki); 〒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: 小田原 修一, 外(ODAHARA Shuichi et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松 1 2 5 0 番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 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: PATTERN FORMATION METHOD, ACTIVE RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION USED IN SAME, ELECTRONIC DEVICE USING SAME, AND PRODUCTION METHOD FOR ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: パターン形成方法、それに用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、これらを用いる電子デバイス及びその製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a pattern formation method that makes it possible to form a pattern having a shape that exhibits suitable exposure latitude, suitable development characteristics, and a suitable pattern profile. This pattern formation method comprises: a step (A) in which a film is formed using an active ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition that contains a compound that is represented by formula (A-1) and a resin that comprises a repeating unit that is represented by formula (nI) and that exhibits increased polarity and decreased solubility with respect to a liquid developer containing an organic solvent as a result of the action of an acid; a step (B) in which the film is irradiated with active rays or radiation; and a step (C) in which the film that has been irradiated with active rays or radiation is developed using the liquid developer that contains an organic solvent.

(57) 要約: 本発明は、露光ラチチュード、現像特性、及びパターンプロファイルが良好な形状のパターンが形成可能なパターン形成方法を提供することを目的とする。本発明のパターン形成方法は、(ア)一般式(A-1)で表される、化合物及び一般式(n I)で表される繰り返し単位を有する、酸の作用により極性が增大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって膜を形成する工程、(イ)膜に活性光線又は放射線を照射する工程、及び、(ウ)活性光線又は放射線が照射された膜を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程、を有する。



WO 2014/185347 A1

明 細 書

発明の名称：

パターン形成方法、それに用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、これらを用いる電子デバイス及びその製造方法

技術分野

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

近年では、有機溶剤を含んだ現像液（有機系現像液）を用いたパターン形成方法も開発されつつある（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２０１１－１２３４６９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 一方、近年、各種電子機器の高機能化が求められており、それに伴い微細加工に使用されるレジストパターンのより一層の特性向上が求められている。特に、より微細なコンタクトホールパターンを形成しようとした場合、露光ラチチュード（EL：Exposure Latitude）不足、現像欠陥、パターンプロファイル劣化などの問題が発生しやすく、これらレジスト性能を改善することが求められている。

本発明者らが、特許文献１に記載のパターン形成方法を用いて上記各種特性を評価したところ、従来の要求レベルは満たすものの、昨今要求されるレベルは満たしておらず、さらなる改良が必要であることが分かった。

[0005] 本発明は、上記実情に鑑みて、露光ラチチュード、現像特性、及びパターンプロファイルが良好な形状のパターンが形成可能なパターン形成方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、それに用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、これらを用いる電子デバイス及びその製造方法を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、従来技術の問題点について鋭意検討した結果、所定の樹脂及び所定の光酸発生剤を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を使用して、有機溶剤を含む現像液により現像処理を行うことにより、上記課題を解決できることを見出した。

すなわち、以下の構成により上記目的を達成することができることを見出した。

[0007] （１） （ア）下記（Ａ）及び（Ｂ）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって膜を形成する工程、

（Ａ）後述する一般式（Ａ－１）で表される、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

（Ｂ）後述する一般式（ｎ１）で表される繰り返し単位を有する、酸の作用

により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂

(イ) 膜に活性光線又は放射線を照射する工程、及び、

(ウ) 活性光線又は放射線が照射された膜を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程、を有するパターン形成方法。

(2) 一般式(A-1)で表される化合物が、後述する一般式(A-2)で表される化合物である、(1)に記載のパターン形成方法。

(3) Yが、多環式脂肪族基である(1)又は(2)に記載のパターン形成方法。

(4) 一般式(n1)において、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも一つは酸分解性基を有する基である、(1)～(3)のいずれかに記載のパターン形成方法。

(5) 酸分解性基を有する基が、 $*^1-L^3-AD$ で表される基である(4)に記載のパターン形成方法。なお、 L^3 は、アルキレン基を表す。ADは、酸分解性基を表す。 $*^1$ は、樹脂との結合位置を表す。

(6) 樹脂(B)が後述する一般式(V111)で表される繰り返し単位を有する、(1)～(5)のいずれかに記載のパターン形成方法。

(7) 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、更に疎水性樹脂を含み、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物における疎水性樹脂の含有量が、固形分基準で0.01～10質量%である、(1)～(6)のいずれかに記載のパターン形成方法。

(8) 疎水性樹脂が、フッ素原子、珪素原子、及び、疎水性樹脂の側鎖部分に含有される CH_3 部分構造からなる群から選ばれるいずれか1種以上を有する、(7)に記載のパターン形成方法。

(9) 疎水性樹脂が後述する一般式(n1)で表される繰り返し単位を有する、(7)又は(8)に記載のパターン形成方法。

(10) 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、更に鎖状又は環状のケトン系溶剤を含む、(1)～(9)のいずれかに記載のパターン形成方法。

(11) 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、更にラクトン系溶剤を含む、(1)～(10)のいずれかに記載のパターン形成方法。

(12) Z^{1+} が、後述する一般式(C-1)～(C-3)で表されるカチオンのうちいずれか一つである(1)～(11)のいずれかに記載のパターン形成方法。

(13) 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、更に後述する一般式(A-1)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物とは異なる、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する、(1)～(12)のいずれかに記載のパターン形成方法。

(14) (1)に記載のパターン形成方法に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、更に疎水性樹脂を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(15) (1)に記載のパターン形成方法に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、更に鎖状又は環状のケトン系溶剤を含み、

Z^{1+} が、後述する一般式(C-1)～(C-3)で表されるカチオンのうちいずれか一つである感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(16) (1)に記載のパターン形成方法に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、更にラクトン系溶剤を含み、

Z^{1+} が、後述する一般式(C-1)～(C-3)で表されるカチオンのうちいずれか一つである感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(17) (1)に記載のパターン形成方法に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、更に、後述する一般式(A-1)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物とは異なる、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(18) (1)～(13)のいずれか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。

(19) (18)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

[0008] 本発明によれば、露光ラチチュード、現像特性、及びパターンプロファイルが良好な形状のパターンが形成可能なパターン形成方法を提供することができる。

また、本発明によれば、それに用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、これらを用いる電子デバイス及びその製造方法を提供することもできる。

発明を実施するための形態

[0009] 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、置換基を有さない基（原子団）と共に置換基を有する基（原子団）をも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

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

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

本明細書では、「（メタ）アクリル系モノマー」とは、「 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-$ 」又は

「 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-$ 」の構造を有するモノマーの少なくとも1種を意味する。同様に「（メタ）アクリレート」及び「（メタ）アクリル酸」とは、それぞれ「アクリレート及びメタクリレートの少なくとも1種」並びに「アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも1種」を意味する。

[0010] また、本明細書中において、「有機基」とは、少なくとも1つ以上の炭素原子を含む官能基（例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はこれらを組み合わせた基など）を意味し、ヘテロ原子（例えば、酸素原子）が含まれていてもよい。

[0011] 本発明の特徴点としては、主鎖にノルボルナン骨格を有する繰り返し単位を含む樹脂と、所定の光酸発生剤とを含む組成物を用いて、有機溶剤にて現像する点が挙げられる。より具体的には、まず、樹脂中にノルボルナン骨格が樹脂中に含まれることにより、樹脂が剛直となり、膜中の光酸発生剤の拡散性が抑制され、結果として所望の効果が得られる。また、光酸発生剤中のフッ素原子の含有率が所定値以下であれば、光酸発生剤がレジスト膜表面に偏在する駆動力が小さくなるため、光酸発生剤がレジスト膜中に均一に分散するようになり、パターン形状やE Lが良化する。更に、上述した主鎖にノルボルナン骨格を有する繰り返し単位を含む樹脂と、上記光酸発生剤とを組み合わせると、酸発生剤の拡散性の低下との相乗効果で、コンタクトホールパターン形成時のパターン形状やE Lが顕著に良化する。なお、上記諸特性がより優れる点で、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に後述する疎水化樹脂が含まれる態様が挙げられる。

[0012] 本発明のパターン形成方法は、以下の工程（ア）～（ウ）を有する。

（ア）下記（A）及び（B）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって膜を形成する工程

（A）一般式（A-1）で表される、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）一般式（n1）で表される繰り返し単位を有する、酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂

（イ）膜に活性光線又は放射線を照射する工程

（ウ）活性光線又は放射線が照射された膜を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程

以下では、まず、工程（ア）で使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂

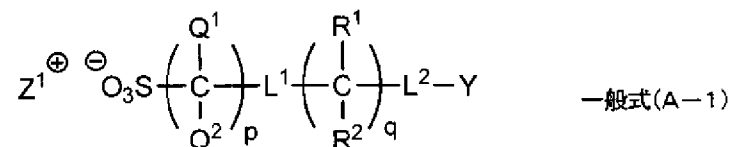
脂組成物（以後、単にこれらを総称して「組成物」とも称する）に含まれる成分について詳述した後、各工程の手順について詳述する。

[0013] <一般式（A－1）で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物>

組成物は、一般式（A－1）で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以後、「光酸発生剤（A）」「一般式（A－1）で表される化合物」とも称する）を含有する。

以下、一般式（A－1）で表される化合物中の各基について詳述する。

[0014] [化1]



[0015] 一般式（A－1）中、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は有機基を表し、 Q^1 及び Q^2 の少なくとも一方は、フッ素原子、又は、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

Q^1 及び Q^2 で表される有機基としては、 CF_3 などが好ましく挙げられる。

なかでも、露光ラチチュード、現像特性、及びパターンプロファイルのうち少なくとも一つがより優れる点（以後、適宜「本発明の効果がより優れる点」とも称する）から、 Q^1 及び Q^2 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であることが好ましく、フッ素原子又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基であることがより好ましく、フッ素原子又は CF_3 であることが更に好ましく、両者がフッ素原子であることが特に好ましい。

なお、上記アルキル基の炭素数は、1～10であることが好ましく、1～4であることがより好ましい。また、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。上記アルキル基としては、例えば、 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 、 CH_2CH_2
 CF_3 、 $CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2C_4F_9$ 、又は $CH_2CH_2C_4F$ などが挙げられる。

[0016] L^1 は、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、又は $OCO-$ を表す。なかでも、本発明の効果

がより優れる点で、単結合、又は、 $*^1-COO-*^2$ 基 ($*^1$ で $(CQ^1Q^2)_p$ と結合し、 $*^2$ で $(CR^1R^2)_q$ と結合する) であることが好ましい。

[0017] R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。

R^1 及び R^2 で表される有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基などが挙げられる。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基であることが好ましく、両者が水素原子であることがより好ましい。

なお、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 及び R^2 の置換基を有するアルキル基の具体例としては、例えば、上記 Q^1 及び Q^2 のアルキル基として例示された基が挙げられる。

[0018] L^2 は、単結合又は2価の連結基を表す。この2価の連結基としては、例えば、 $-CO$

$O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、アルキレン基（好ましくは炭素数1～6）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数3～10）、アルケニレン基（好ましくは炭素数2～6）又はこれらの複数を組み合わせた2価の連結基などが挙げられる。これらの中でも、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-COO-$ アルキレン基、 $-OCO-$ アルキレン基、 $-CONH-$ アルキレン基又は $-NHCO-$ アルキレン基が好ましく、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2-$ 、

—COO—アルキレン基—又は—OCO—アルキレン基—がより好ましい。
特に、 L^2 が $*^1-OCO-*^2$ 基（ $*^1$ で $(CR^1R^2)_q$ と結合し、 $*^2$ でYと結合する）であることが更に好ましい。

[0019] Yは、置換基を有してもよい炭素数3～18の環状構造を有する基を表す。環状構造を有する基としては、例えば、環状脂肪族基、アリール基及び複素環状構造を有する基等が挙げられる。

なお、炭素数は、本発明の効果がより優れる点から、6～15が好ましく、10～12がより好ましい。

[0020] Yとしての環状脂肪族基（脂環式炭化水素基）は、単環構造を有していてもよく、多環構造を有していてもよい。単環構造を有した環状脂肪族基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基及びシクロオクチル基等の単環のシクロアルキル基が好ましい。多環構造を有した環状脂肪族基（多環式脂肪族基）としては、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が挙げられる。

特には、Yとして、本発明の効果がより優れる点で、多環式脂肪族基が好ましく、アダマンチル基を採用することがより好ましい。

[0021] pは、1～3の整数を表す。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、1又は2が好ましく、1がより好ましい。

qは、2～8の整数を表す。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、2～4が好ましく、2又は3がより好ましく、2が特に好ましい。

[0022] 一般式（A-1）中のアニオン（スルホン酸アニオン）において、フッ素原子の含有率は0～20質量%である。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、フッ素原子の含有率は、1～18質量%が好ましく、3～15質量%がより好ましい。

フッ素原子の含有率が上記範囲外である場合、本発明の効果に劣る。

なお、上記アニオン（スルホン酸アニオン）とは、一般式（A-1）中の Z^{1+} 以外の部分（アニオン部分）を意図する。

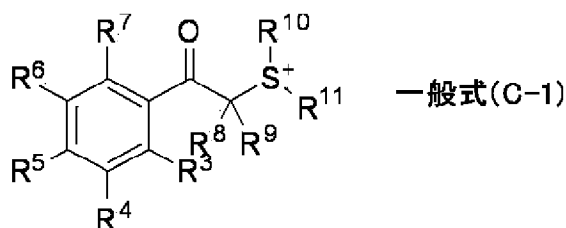
また、フッ素原子の含有率とは、上記アニオン中のフッ素原子の全分子量と、上記アニオンの全分子量との比（フッ素原子の全分子量／アニオンの全分子量）を意図する。例えば、アニオン全体の分子量が380で、アニオン中にフッ素原子が2つ含まれる場合は、上記フッ素原子の含有率は10質量％ $[(19 \times 2 / 380) \times 100]$ となる。

[0023] Z^{1+} は、カチオンを表す。

カチオンは、例えば、オニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ベンゾチアゾリウムカチオン及びホスホニウムカチオン等が挙げられる。これらの中でも、スルホニウムカチオン及びヨードニウムカチオンが好ましく、アリールスルホニウムカチオンがより好ましい。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、以下の一般式（C-1）～（C-3）で表されるカチオンが好ましい。以下、一般式（C-1）～（C-3）について詳述する。

[0024] [化2]



[0025] 一般式（C-1）中、 $R^3 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子又は有機基を表す。なお、 $R^3 \sim R^9$ はのうち少なくとも一つは水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子又は有機基を表す。

なかでも、 $R^3 \sim R^7$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、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好ましい。

また、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアル

キル基、又はアリール基を表すことが好ましい。

R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、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、又は、アルコキシカルボニルシクロアルキル基を表す。

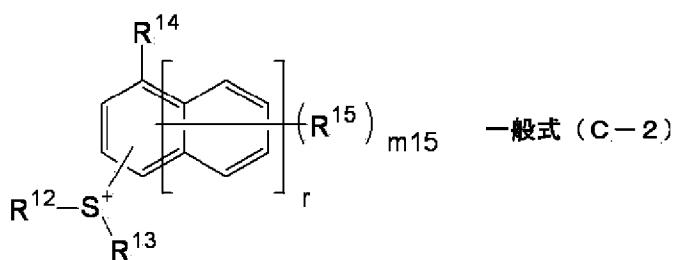
[0026] また、 $R^3 \sim R^7$ のうち任意の2つは、互いに結合して環を形成してもよい。また、 R^8 と R^9 、又は、 R^{10} と R^{11} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。なお、環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、又は、アミド結合を含んでいてもよい。

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。

[0027] $R^3 \sim R^{11}$ は、更に置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子）、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アリールカルボニル基、アルコキシアルキル基、アリールオシキアルキル基、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。

[0028] 以下、一般式（C-2）について詳述する。

[0029] [化3]



[0030] 一般式（C-2）中、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立して、アルキル基、シ

クロアルキル基又はナフチル基を表す。R¹²及びR¹³が互いに結合して環を形成してもよく、環を構成する原子として、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子などのヘテロ原子を含んでもよい。これらの基は置換基を有してもよい。

R¹⁴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、単環もしくは多環のシクロアルキル基を有する基、又は、アルキレンオキシド鎖を表すことが好ましい。

また、R¹⁵は、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子又は有機基を表す。なかでも、R¹⁵は、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、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とが好ましい。なお、R¹⁵が複数ある場合は、同一であっても異なってもよい。

[0031] R¹²～R¹⁵のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素数1～10のものが好ましい。

R¹²～R¹⁵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が挙げられる。

R¹⁴～R¹⁵のアルコキシ基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素数1～10のものが好ましい。

R¹⁴～R¹⁵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、炭素数2～11のものが好ましい。

R¹⁵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を有する基が挙げられる。これら基は、置換基を更に有していてもよい。

R¹⁵のアルキルカルボニル基のアルキル基としては、上記アルキル基と同様の具体例が挙げられる。

R¹⁵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、炭素数1～10のものが好ましい。

[0032] 上記各基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フ

ッ素原子)、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

[0033] R^{12} 及び R^{13} は互いに結合して環を形成してもよく、形成される環構造としては、 R^{12} 及び R^{13} が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又は2, 5-ジ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。この環構造は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。環構造に対する置換基は、複数個存在してもよく、また、それらが互いに結合して環を形成してもよい。

R^{12} 及び R^{13} としては、メチル基、エチル基、ナフチル基、及び、 R^{12} 及び R^{13} 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価の基等が好ましく、 R^{12} 及び R^{13} 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価の基が特に好ましい。

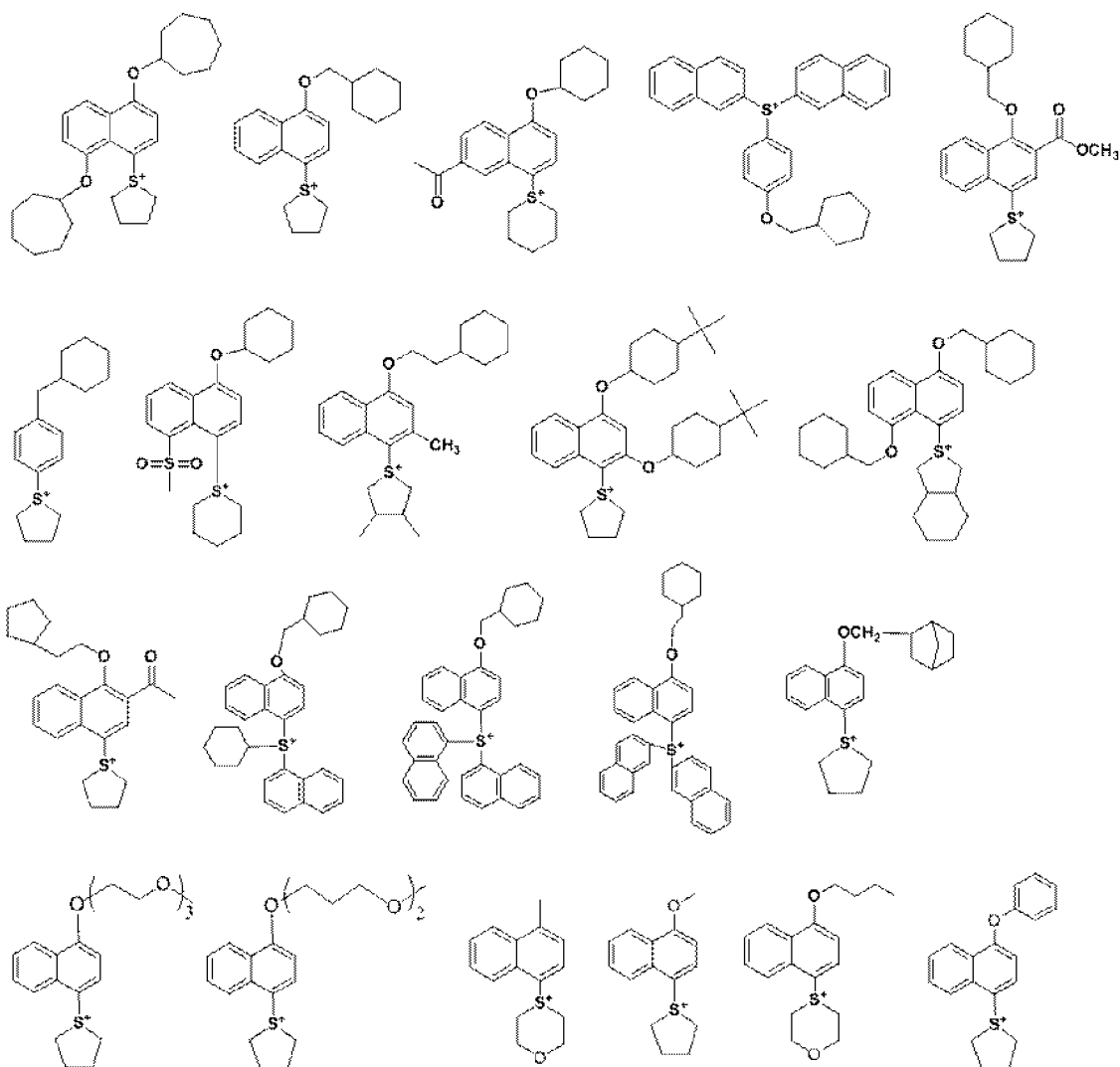
[0034] r は、0～2の整数を表す。なかでも、0又は1が好ましく、1がより好ましい。

m 1 5は、0～8の整数を表す。なかでも、0～2が好ましい。

[0035] 以下に、一般式(C-2)で表されるカチオンを例示する。

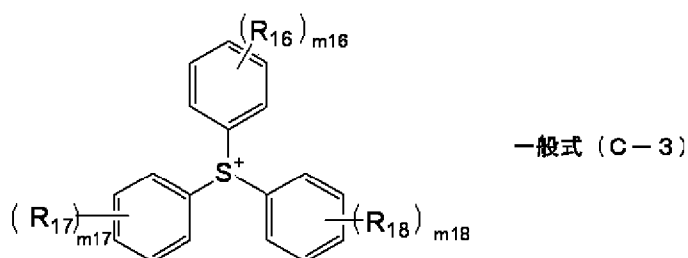
[0036]

[化4]



[0037] 以下、一般式（C-3）について詳述する。

[0038] [化5]



[0039] 一般式 (C-3) 中、 $R^{16} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子又は有機基を表す。

なかでも、R¹⁶～R¹⁸は、メチル基、tert-ブチル基、メトキシ基、フッ素原子、塩素原子を表すことが好ましい。

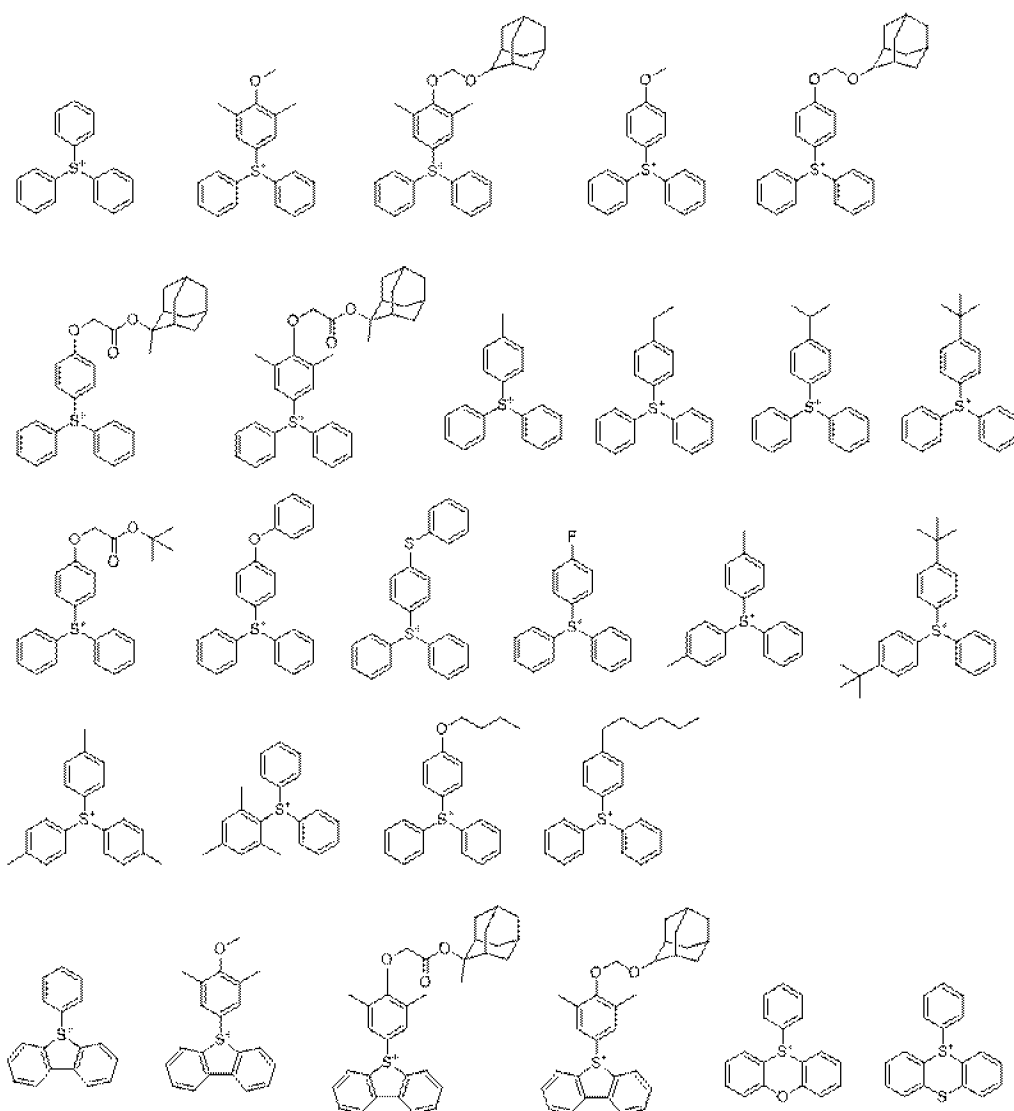
また、 $R^{16} \sim R^{18}$ のうち任意の2つは、互いに結合して環を形成してもよい。なお、環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

[0040] $m16 \sim m18$ は、それぞれ独立に、0～5の整数を表す。なかでも、1～3が好ましく、1がより好ましい。

なお、 $m16 \sim m18$ のうち少なくとも一つは1以上の整数を表す。

[0041] 以下に、一般式（C-3）で表されるカチオンを例示する。

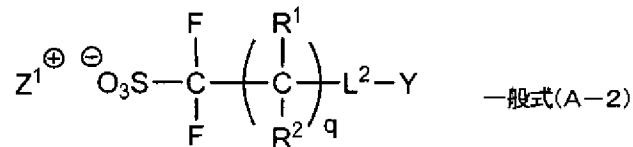
[0042] [化6]



[0043] 上記一般式（A-1）で表される化合物の好適態様としては、本発明の効果がより優れる点で、以下の一般式（A-2）で表される化合物（光酸発生

剤)が挙げられる。

[0044] [化7]



[0045] なお、上記一般式 (A-2) 中の各基の定義及び好適態様は、上述の通りである。

[0046] 光酸発生剤 (A) は、公知の方法で合成することができ、例えば、特開 2007-161707 号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

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

[0047] 組成物中における光酸発生剤 (A) の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、組成物中の全固形分に対して、12~30 質量%が好ましく、12~20 質量%がより好ましい。

なお、全固形分とは、後述するレジスト膜を構成する成分の合計質量を意図し、溶媒を除く他の成分を意図する。

[0048] <一般式 (n1) で表される繰り返し単位を有する、酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂>

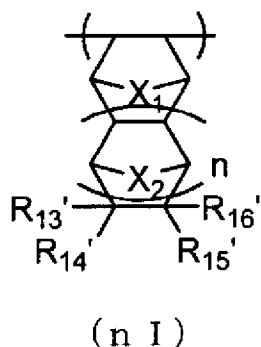
組成物は、一般式 (n1) で表される繰り返し単位を有する、酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂 (以下、「酸分解性樹脂」又は「樹脂 (B)」ともいう。) を含有する。

樹脂 (B) は、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、極性基を生じる基 (以下、「酸分解性基」ともいう) を有することが好ましい。

以下、まず、一般式 (n1) で表される繰り返し単位について詳述する。

[0049]

[化8]



[0050] 一般式 (n I) において、

$R_{13}' \sim R_{16}'$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、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、ラクトン構造を有する基、又は酸分解性基を有する基を表す。

X_1 及び X_2 は、それぞれ独立に、メチレン基、エチレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。好ましくは、メチレン基を表す。

n は、0～2の整数を表す。好ましくは、0～1を表す。

[0051] $R_{13}' \sim R_{16}'$ としての酸分解性基を有する基における酸分解性基は、上述したように、酸の作用により分解して極性基を生じる基であり、極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。

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

ロキシド水溶液中で解離する基)、又はアルコール性水酸基等が挙げられる。

[0052] なお、アルコール性水酸基とは、炭化水素基に結合した水酸基であって、芳香環上に直接結合した水酸基(フェノール性水酸基)以外の水酸基をいい、水酸基として α 位がフッ素原子などの電子求引性基で置換された脂肪族アルコール(例えば、フッ素化アルコール基(ヘキサフルオロイソプロパノール基など))は除くものとする。アルコール性水酸基としては、 pK_a が12以上且つ20以下の水酸基であることが好ましい。

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

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

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

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

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

[0053] $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルキル基は、炭素数1~8のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のシクロアルキル基は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数3~8のシクロアルキル基が好ましく、多環型としては、炭素数6~20のシクロアルキル基が好ましい。なお、シクロアルキル基中の少なくとも1つの炭素原子が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

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

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアラルキル基は、炭素数7～12のアラルキル基が好ましい。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルケニル基は、炭素数2～8のアルケニル基が好ましい。

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

[0054] 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を挙げることができ、より好ましくは $-C(=O)-O-R_0$ で表される第3級のアルキルエステル基である。

式中、 R_0 としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げることができる。

[0055] 酸分解性基を有する基としては、発生酸の拡散をより阻害する点で、 $*^1-L^3-AD$ で表される基が好ましく挙げられる。

L^3 は、置換基を有してもいてもよいアルキレン基を表す。アルキレン基中に含まれる炭素数は特に限定されないが、1～10個が好ましく、2～8個がより好ましい。置換基の種類としては、水酸基、アルコキシ基などが挙げられる。

また、 L^3 で表されるアルキレン基には、ヘテロ原子が含まれていてもよい。つまり、

ヘテロ原子含有アルキレン基であってもよい。含有されるヘテロ原子の種類は特に制限されないが、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子などが挙げられる。例えば、 $-Y_1H$ 、 $-Y_1-$ 、 $-N(R_a)-$ 、 $-C(=Y_2)-$ 、 $-CON(R_b)-$ 、 $-C(=Y_3)Y_4-$ 、 $-SO_t-$ 、 $-SO_2N(R_c)-$ 、ハロゲン原子、又はこれらを2種以上組み合わせた基の態様で含まれる。

$Y_1 \sim Y_4$ は、各々独立に、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、及びテルル原子からなる群から選択される。なかでも、取り扱いがより簡便である点から、酸素原子、硫黄原子が好ましい。

上記 R_a 、 R_b 、 R_c は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基から選択される。 t は1～3の整数を表す。

AD は、酸分解性基を表す。酸分解性基の定義は、上述の通りである。

*¹は樹脂との結合位置を表す。

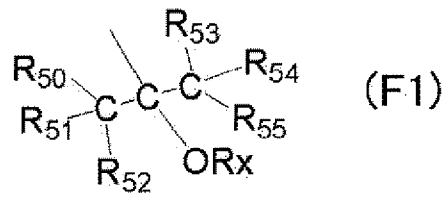
[0056] 溶解コントラスト向上の点から、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち、少なくとも一つは酸分解性基を有する基であることが好ましい。

$R_{13}' \sim R_{16}'$ におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

$R_{13}' \sim R_{16}'$ のアルキル基としてより好ましくは下記一般式(F1)で表される基である。

[0057]

[化9]



[0058] 一般式 (F 1) 中、

$R_{50} \sim R_{55}$ 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す。但し、 $R_{50} \sim R_{55}$ のうち、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R_x は、水素原子又は有機基（好ましくは酸分解性保護基、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基）し、好ましくは水素原子である。

$R_{50} \sim R_{55}$ は、すべてフッ素原子であることが好ましい。

[0059] 一般式 (n 1) で表される繰り返し単位の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、樹脂 (B) 中の全繰り返し単位に対し、5～50 mol %であることが好ましく、10～40 mol %であることがより好ましく、15～35 mol %であることが更に好ましい。

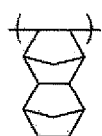
[0060] 上記一般式 (n 1) で表される繰り返し単位として、下記具体例が挙げられるが、本発明はこれらの化合物に限定されない。なかでも、(11-f-16)～(11-f-19) で表される繰り返し単位が好ましい。

[0061]

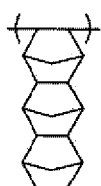
[化10]



(II-a-1)



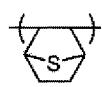
(II-a-2)



(II-a-3)



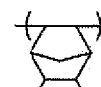
(II-a-5)



(II-a-6)



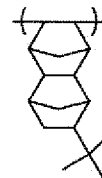
(II-a-7)



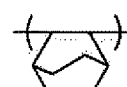
(II-a-8)



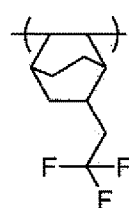
(II-a-9)



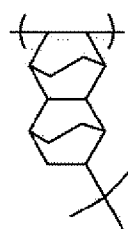
(II-a-10)



(II-a-11)

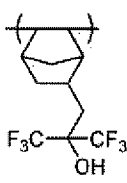


(II-a-12)

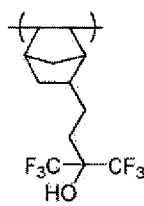


(II-a-13)

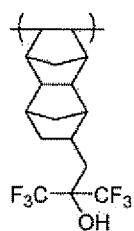
[0062] [化11]



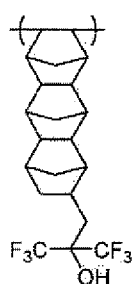
(II-b-1)



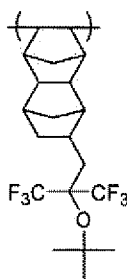
(II-b-2)



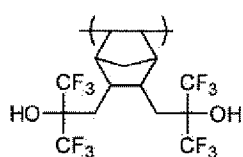
(II-b-3)



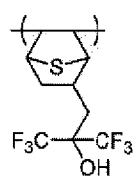
(II-b-4)



(II-b-6)

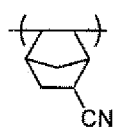


(II-b-8)



(II-b-9)

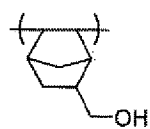
[0063] [化12]



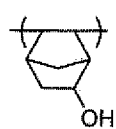
(II-c-1)



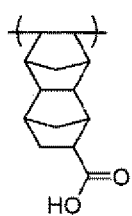
(II-c-2)



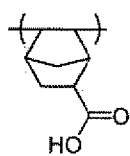
(II-c-3)



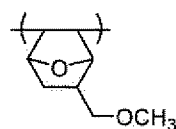
(II-c-6)



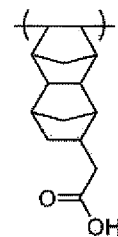
(II-c-7)



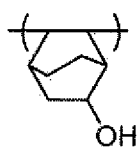
(II-c-8)



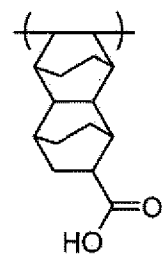
(II-c-9)



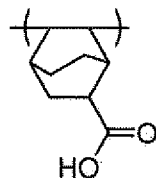
(II-c-10)



(II-c-11)

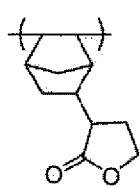


(II-c-12)

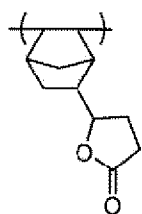


(II-c-13)

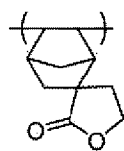
[0064] [化13]



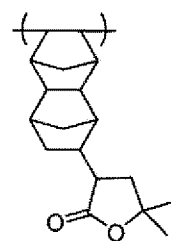
(II-d-1)



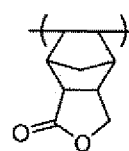
(II-d-2)



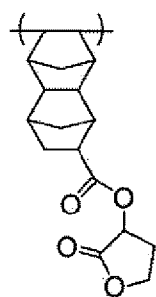
(II-d-3)



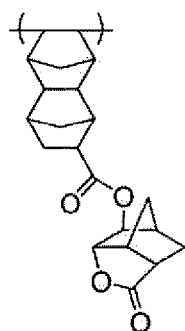
(II-d-4)



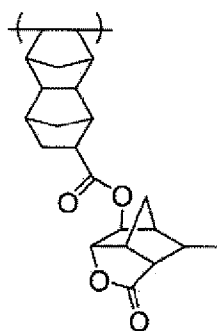
(II-d-5)



(II-d-7)

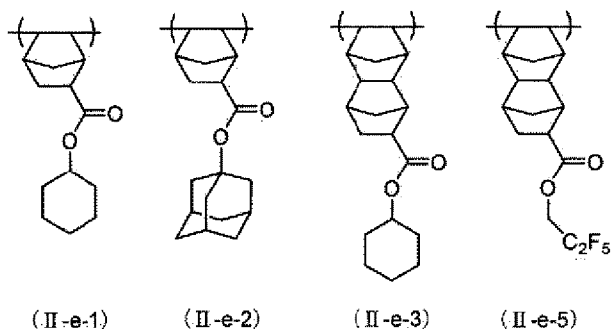


(II-d-8)



(II-d-9)

[0065] [化14]



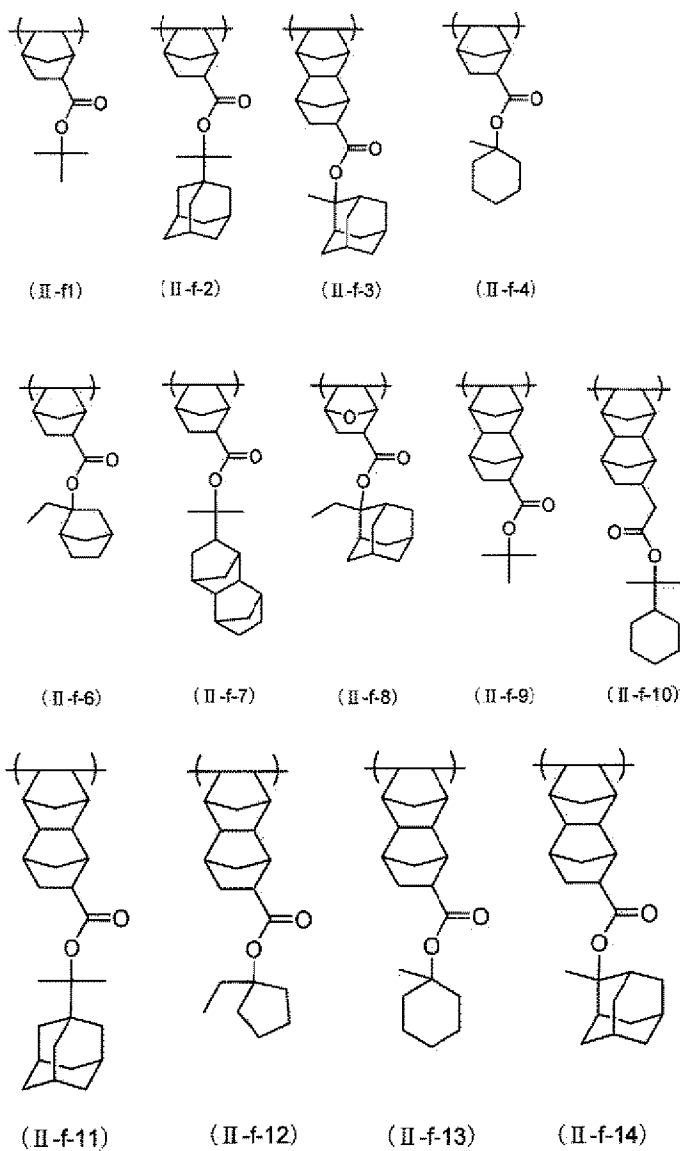
(II-e-1)

(II-e-2)

(II-e-3)

(II-e-5)

[0066] [化15]



(II-f-6)

(II-f-7)

(II-f-8)

(II-f-9)

(II-f-10)

(II-f-11)

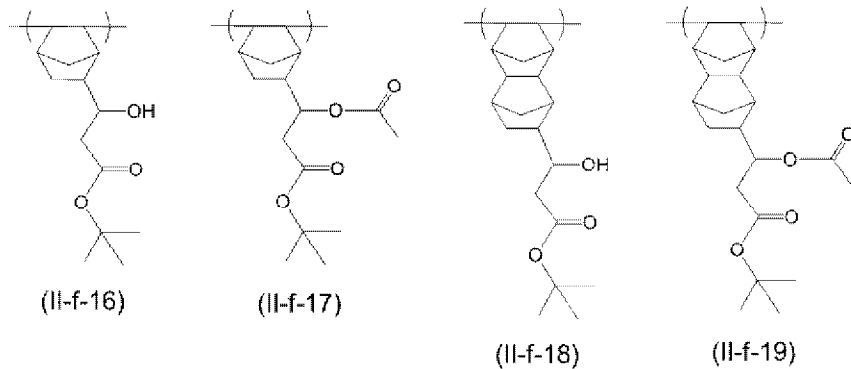
(II-f-12)

(II-f-13)

(II-f-14)

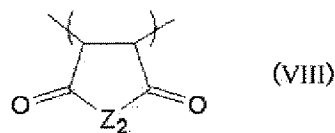
[0067]

[化16]



[0068] 樹脂（B）は、基板密着性の点から、下記一般式（V I I I）で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

[0069] [化17]



[0070] 上記一般式（V I I I）において、

Z_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_{41})-$ を表す。 R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基又は $-OSO_2-R_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、シクロアルキル基又は樟脳残基を表す。 R_{41} 及び R_{42} のアルキル基は、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）等で置換されていてもよい。

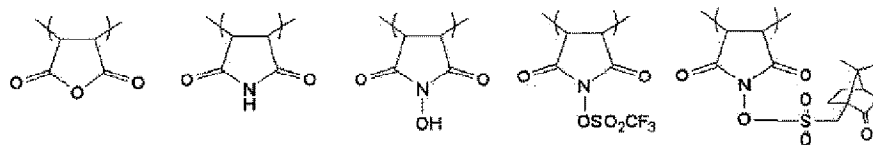
一般式（V I I I）で表される繰り返し単位の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、樹脂（B）中の全繰り返し単位に対し、5～60mol%であることが好ましく、15～55mol%であることがより好ましく、30～50mol%であることが更に好ましい。

[0071] 樹脂（B）は、上述した一般式（n I）で表される繰り返し単位、及び、一般式（V I I I）で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。これにより、基板に対するレジスト膜の密着性が向上する。

上記一般式（V I I I）で表される繰り返し単位として、以下の具体例が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

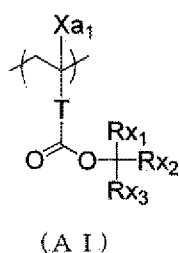
[0072]

[化18]



[0073] 樹脂（Ｂ）は上記以外の繰り返し単位を含んでいてもよく、例えば、下記一般式（ＡＩ）で表される繰り返し単位（酸分解性基を有する繰り返し単位）を含んでいてもよい。

[0074] [化19]



[0075] 一般式（ＡＩ）において、

Xa_1 は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。Ｔは、単結合又は

２価の連結基を表す。 $Rx_1 \sim Rx_3$ は、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。

[0076] Xa_1 により表される、置換基を有していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル基又は $-CH_2-R_{11}$ で表される基が挙げられる。 R_{11} は、ハロゲン原子（フッ素原子など）、ヒドロキシ基又は１価の有機基を表し、例えば、炭素数５以下のアルキル基、炭素数５以下のアシル基が挙げられ、好ましくは炭素数３以下のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基である。 Xa_1 は、一態様において、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基等である。

[0077] Ｔの２価の連結基としては、アルキレン基、 $-COO-R_t-$ 基、 $-O-$

R_t -基等が挙げられる。式中、R_t は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

T は、単結合又は -C O O - R_t -基が好ましい。R_t は、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基が好ましく、-C H₂-基、- (C H₂)₂-基、- (C H₂)₃-基がより好ましい。

R_{x1} ~ R_{x3} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n -プロピル基、イソプロピル基、n -ブチル基、イソブチル基、t -ブチル基などの炭素数 1 ~ 4 のものが好ましい。

[0078] R_{x1} ~ R_{x3} のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

R_{x1} ~ R_{x3} の 2 つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数 5 ~ 6 の単環のシクロアルキル基が特に好ましい。

R_{x1} ~ R_{x3} の 2 つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の 1 つが、酸素原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

[0079] 一般式 (A I) で表される繰り返し単位は、例えば、R_{x1} がメチル基又はエチル基であり、R_{x2} と R_{x3} 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。

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

酸分解性基を有する繰り返し単位の合計としての含有量は、樹脂 (B) 中

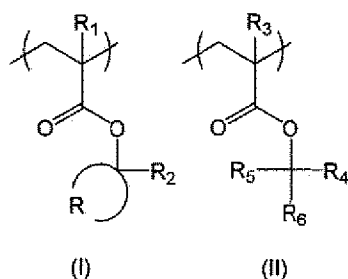
の全繰返し単位に対し、20～80mol%であることが好ましく、25～75mol%であること

がより好ましく、30～70mol%であることが更に好ましく、20～50mol%であることが最も好ましい。

樹脂(B)としては、具体的には、米国特許出願公開2012/0135348号明細書の[0265]に開示されている具体例を利用できるが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0080] 樹脂(B)は、一般式(A1)で表される繰返し単位として、例えば、一般式(I)で表される繰返し単位及び一般式(II)で表される繰返し単位の少なくともいずれかを有する樹脂であることがより好ましい。

[0081] [化20]



[0082] 式(I)及び(II)中、 R_1 及び R_3 は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基又は $-CH_2-R_{11}$ で表される基を表す。 R_{11} は1価の有機基を表す。

R_2 、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、各々独立して、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R は、 R_2 が結合する炭素原子と共に脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。

R_1 及び R_3 は、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。 R_{11} における1価の有機基の具体例及び好ましい例は、一般式(A1)の R_{11} に記載したものと同様である。

[0083] R_2 におけるアルキル基は、直鎖型でも分岐型でもよく、置換基を有していてもよい。

R₂におけるシクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。

R₂は好ましくはアルキル基であり、より好ましくは炭素数1～10、更に好ましくは炭素数1～5のアルキル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基である。

Rは、炭素原子と共に脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。Rが該炭素原子と共に形成する脂環構造としては、好ましくは、単環の脂環構造であり、その炭素数は好ましくは3～7、より好ましくは5又は6である。

R₃は好ましくは水素原子又はメチル基であり、より好ましくはメチル基である。

[0084] R₄、R₅、R₆におけるアルキル基は、直鎖型でも分岐型でもよく、置換基を有していてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基などの炭素数1～4のものが好ましい。

[0085] R₄、R₅、R₆におけるシクロアルキル基は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

[0086] 上記各基が有し得る置換基としては、一般式(A1)における各基が有し得る置換基として前述したものと同様の基が挙げられる。

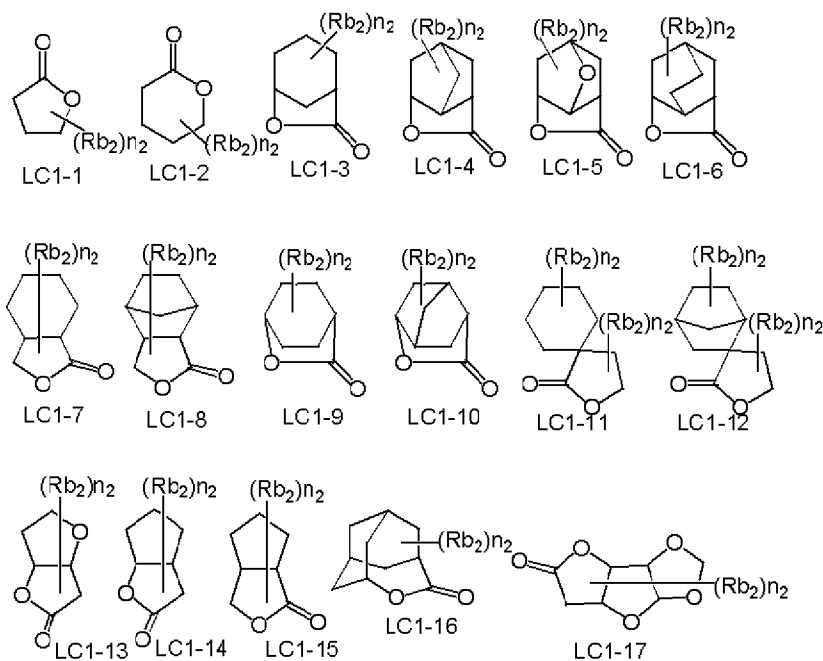
樹脂(B)は、一般式(A1)により表される繰り返し単位として、一般式(1)により表される繰り返し単位及び一般式(11)により表される繰り返し単位を含んだ樹脂であることがより好ましい。

[0087] 樹脂(B)が含有する酸分解性基を有する繰り返し単位は、1種であってもよいし2種以上を併用していてもよい。併用する場合は米国特許出願公開2012/0135348号明細書の段落[0287]に開示されている具体例を利用できるが、これに限定されるものではない。

[0088] 樹脂（Ｂ）は、ラクトン構造又はスルトン（環状スルホン酸エステル）構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

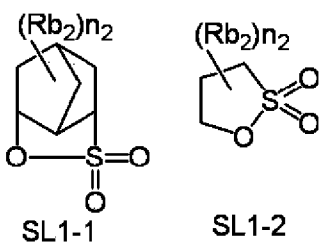
ラクトン基又はスルトン基としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは５～７員環のラクトン構造又はスルトン構造であり、５～７員環のラクトン構造又はスルトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。米国特許出願公開２０１２／０１３５３４８号明細書の段落〔０３１８〕に開示された一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）、及び下記一般式（ＳＬ１－１）及び（ＳＬ１－２）のいずれかで表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造又はスルトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。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。

[0089] [化21]



[0090]

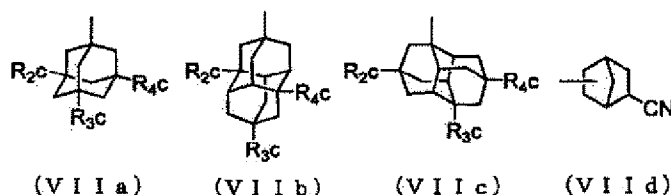
[化22]



[0091] 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。 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。

[0092] 樹脂 (B) は、一般式 (A I) 以外の水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましく、酸分解性基を有さないことが好ましい。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 (V I I a) ~ (V I I d) で表される部分構造が好ましい。

[0093] [化23]



[0094] 一般式 (V I I a) ~ (V I I c) において、

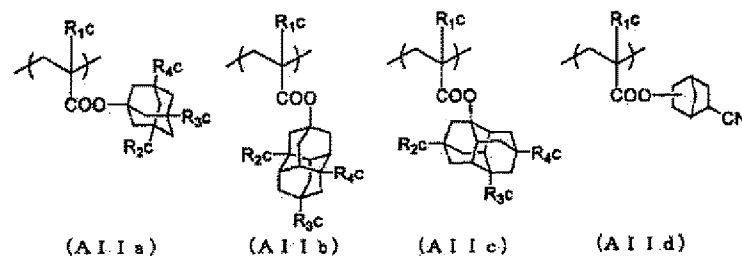
$R_2c \sim R_4c$ は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基又はシアノ基を表す。ただし、 $R_2c \sim R_4c$ の内の少なくとも1つは、水酸基又はシアノ基を表す。好ましくは、 $R_2c \sim$

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

ⅠⅠa)において、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。

一般式(VⅠⅠa)～(VⅠⅠd)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(AⅠⅠa)～(AⅠⅠd)で表される繰り返し単位を挙げることができる。

[0095] [化24]



[0096] 一般式(AⅠⅠa)～(AⅠⅠd)において、

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。

$R_2c \sim R_4c$ は、一般式(VⅠⅠa)～(VⅠⅠc)に於ける、 $R_2c \sim R_4c$ と同義である。

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(B)中の全繰り返し単位に対し、5～40mol%が好ましく、より好ましくは5～30mol%、更に好ましくは10～25mol%である。

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位的具体例としては、米国特許出願公開2012/0135348号明細書の段落[0340]に開示された繰り返し単位を挙げるこ

ができるが、本発明はこれらに限定されない。

[0097] 樹脂(B)は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有することができる。

このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し

構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

これにより、本発明の組成物に用いられる樹脂（Ｂ）に要求される性能、特に、（１）塗布溶剤に対する溶解性、（２）製膜性（ガラス転移点）、（３）アルカリ現像性、（４）膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、（５）未露光部の基板への密着性、（６）ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。

[0098] このような単量体として、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を１個有する化合物等を挙げることができる。

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

[0099] 樹脂（Ｂ）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。

[0100] 本発明の組成物が、ＡｒＦ露光用であるとき、ＡｒＦ光への透明性の点から本発明の組成物に用いられる樹脂（Ｂ）は実質的には芳香族基を有さないことが好ましい。より具体的には、樹脂（Ｂ）の全繰り返し中、芳香族基を有する繰り返し単位が全体の５モル％以下であることが好ましく、３モル％以下であることがより好ましく、理想的には０モル％、すなわち芳香族基を有する繰り返し単位を有さないことが更に好ましい。また、樹脂（Ｂ）は単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

なお、樹脂（Ｂ）は、後述する疎水性樹脂との相溶性の観点から、フッ素原子及び珪素原子を含有しないことが好ましい。

[0101] 本発明における樹脂（Ｂ）は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。具体的には、米国特許出願公開２０１２／０１６４５７３号明細書の段落〔０１２６〕～〔０１２８〕に開示されている合成法を利

用できる。

[0102] 樹脂（Ｂ）の重量平均分子量は、ＧＰＣ法によりポリスチレン換算値として、好ましくは１，０００～２００，０００であり、より好ましくは２，０００～２０，０００、更により好ましくは３，０００～１５，０００、特に好ましくは３，０００～１１，０００である。重量平均分子量を、１，０００～２００，０００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、且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。

分散度（分子量分布）は、通常１．０～３．０であり、好ましくは１．０～２．６、更に好ましくは１．０～２．０、特に好ましくは１．４～２．０の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、且つレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

[0103] 樹脂（Ｂ）の組成物全体中の含有率は、全固形分中３０～９９質量％が好ましく、より好ましくは５５～９５質量％である。また、本発明の樹脂は、１種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0104] ＜その他の成分＞

組成物には、上記光酸発生剤（Ａ）及び樹脂（Ｂ）以外の成分が含まれていてもよい。

以下に、任意の成分について詳述する。

[0105] （活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ２））

本発明における組成物は、上述した一般式（Ａ－１）で表される化合物とは異なる、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ２）（以下、「光酸発生剤」又は「化合物（Ｂ２）」ともいう）を含有していてもよい。

化合物（Ｂ２）としては、活性光線又は放射線の照射により有機酸を発生する化合物であることが好ましい。

化合物（Ｂ２）は、低分子化合物の形態であってもよく、重合体の一部に

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

化合物（Ｂ２）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。

化合物（Ｂ２）が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、前述した酸分解性樹脂の一部に組み込まれてもよく、酸分解性樹脂とは異なる樹脂に組み込まれてもよい。

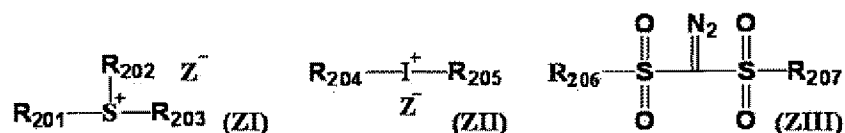
本発明において、化合物（Ｂ２）が、低分子化合物の形態であることが好ましい。

[0106] 化合物（Ｂ２）としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

例えば、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、ｐ-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

[0107] 化合物（Ｂ２）の中で好ましい化合物として、下記一般式（ＺⅠ）、（ＺⅠⅠ）、（ＺⅠⅠⅠ）で表される化合物を挙げることができる。

[0108] [化25]



[0109] 上記一般式（ＺⅠ）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。 $R_{201} \sim R_{203}$ 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。

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。

[0110] 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樹脂組成物の経時安定性が向上する。

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

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

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、

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。

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

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

[0111] Z^- の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくとも α 位がフッ素原

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

化合物（B2）の中で、特に好ましい例としては、US2012/0207978A1の段落[0143]に例示された化合物を挙げることができる。

[0112] 化合物（B2）は、公知の方法で合成することができ、例えば、特開2007-161707号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

2種以上の化合物（B2）を併用する場合、化合物（B2）の組成物中の合計含有量は、組成物の全固形分を基準として、0.1～30質量%が好ましく、より好ましくは0.5～25質量%、更に好ましくは3～20質量%、特に好ましくは3～15質量%である。

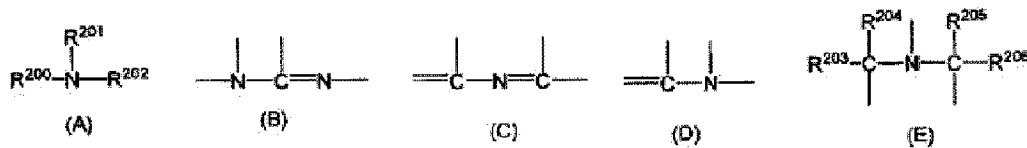
[0113] （酸拡散制御剤）

本発明の組成物は、酸拡散制御剤を含有することが好ましい。酸拡散制御剤は、光酸発生剤等から発生する酸をトラップするクエンチャーとして作用するものである。酸拡散制御剤としては、塩基性化合物、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物、光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩を使用することができる。

[0114] 塩基性化合物としては、好ましくは、下記式（A）～（E）で示される構造を有する化合物を挙げることができる。

[0115]

[化26]



[0116] 一般式 (A) 及び (E) 中、

R^{200} 、 R^{201} 及び R^{202} は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ～ 20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ～ 20）又はアリール基（炭素数 6 ～ 20）を表し、ここで、 R^{201} と R^{202} は、互いに結合して環を形成してもよい。

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

[0117] 上記アルキル基について、置換基を有するアルキル基としては、炭素数 1 ～ 20 のアミノアルキル基、炭素数 1 ～ 20 のヒドロキシアルキル基、又は炭素数 1 ～ 20 のシアノアルキル基が好ましい。

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

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

好ましい化合物の具体例としては、米国特許出願公開 2012/0219913 号明細書の段落 [0379] に例示された化合物を挙げることができる。

[0118] 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又は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。

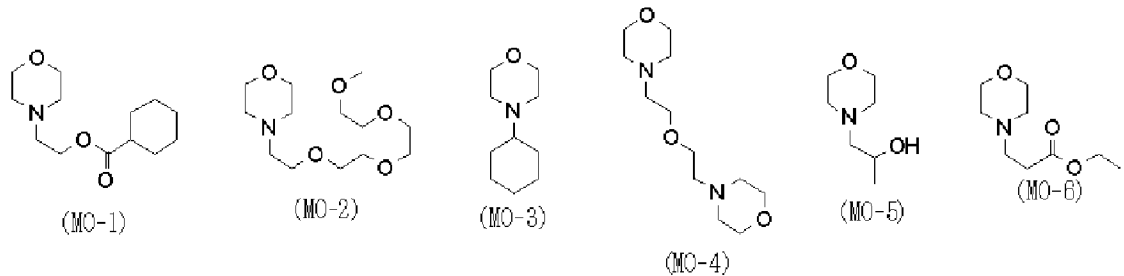
[0119] アミン化合物は、1級、2級、3級のアミン化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアミン化合物が好ましい。アミン化合物は、3級アミン化合物であることがより好ましい。アミン化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、更に好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）若しくはオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ）若しくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、更に好ましくはオキシエチレン基である。

[0120] アンモニウム塩化合物は、1級、2級、3級、4級のアンモニウム塩化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアンモニウム塩化合物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。アンモニウム塩化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、更に好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）若しくはオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ）若しくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、更に好ましくはオキシエチレン基である。

[0121] アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、フォスフェート等が挙げられるが、中でもハロゲン原子、スルホネートが好ましい。

また、下記化合物も塩基性化合物として好ましい。

[0122] [化27]



[0123] 塩基性化合物としては、上述した化合物のほかに、特開2011-22560号公報の段落〔0180〕～〔0225〕、特開2012-137735号公報の段落〔0218〕～〔0219〕、国際公開パンフレットWO2011/158687A1の段落〔0416〕～〔0438〕に記載されている化合物等を使用することもできる。

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

[0124] 本発明の組成物は、塩基性化合物を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、塩基性化合物の含有率は、組成物の全固形分に対して、通常、0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。

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

[0125] 窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物(以後、化合物(C)とも称する)は、酸の作用により脱離する基として、アセタ

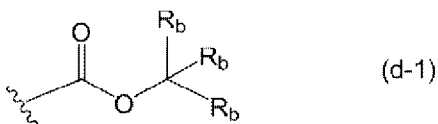
ール基、カルボネート基、カルバメート基、３級エステル基、３級水酸基、ヘミアミナルエーテル基が好ましく、カルバメート基、ヘミアミナルエーテル基であることが特に好ましい。

化合物（Ｃ）の分子量は、１００～１０００が好ましく、１００～７００がより好ましく、１００～５００が特に好ましい。

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

[0126] 化合物（Ｃ）は、窒素原子上に保護基を有するカルバメート基を有してもよい。カルバメート基を構成する保護基としては、下記一般式（ｄ－１）で表すことができる。

[0127] [化28]



[0128] 一般式（ｄ－１）において、

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

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

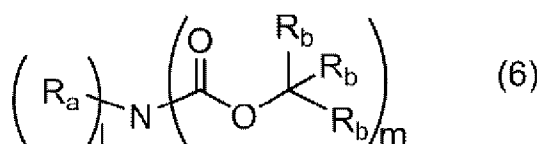
[0129] R bとして好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。より好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基である。

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

一般式（d-1）で表される基の具体的な構造としては、米国特許出願公開2012/0135348号明細書の段落[0466]に開示された構造を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

[0130] 化合物（C）は、下記一般式（6）で表される構造を有するものであることが特に好ましい。

[0131] [化29]



[0132] 一般式（6）において、R_aは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。lが2のとき、2つのR_aは同じでも異なってもよく、2つのR_aは相互に連結して式中の窒素原子と共に複素環を形成していてもよい。該複素環には式中の窒素原子以外のヘテロ原子を含んでいてもよい。

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

lは0～2の整数を表し、mは1～3の整数を表し、l+m=3を満たす。

[0133] 一般式（6）において、R_aとしてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は、R_bとしてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基が置換されていてもよい基として前述した基と同様な基で置換されていてもよい。

R_aのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基（これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、上記基で置換されていてもよい）の具体例としては、R_bについて前述した具体例と同様な基が挙げられる。

[0134] 好ましい化合物（C）を具体的としては、米国特許出願公開2012/0135348号明細書の段落[0475]に開示された化合物を挙げるこ

ができるが、これに限定されるものではない。

[0135] 一般式(6)で表される化合物は、特開2007-298569号公報、特開2009-199021号公報などにに基づき合成することができる。

本発明において、化合物(C)は、一種単独でも又は2種以上を混合しても使用することができる。

本発明の組成物における化合物(C)の含有量は特に制限されないが、組成物の全固形分に対して、0.001~20質量%であることが好ましく、より好ましくは0.001~10質量%、更に好ましくは0.01~5質量%である。

[0136] 活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物は、プロトンアクセプター性官能基を有し、且つ、活性光線又は放射線の照射により分解して、プロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化する化合物である。以後、化合物(PA)とも表記する。

[0137] プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基或いは電子を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基や、 π 共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基を意味する。 π 共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記一般式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0138] [化30]



[0139] プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル、アザクラウンエーテル、1~3級アミン、ピリジン、イミダゾール、ピラジン構造などを挙げることができる。

[0140] 化合物(PA)は、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化し

た化合物を発生する。ここでプロトンアクセプター性の低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性への変化とは、プロトンアクセプター性官能基にプロトンが付加することに起因するプロトンアクセプター性の変化であり、具体的には、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物（P A）とプロトンからプロトン付加体が生成する時、その化学平衡に於ける平衡定数が減少することを意味する。

[0141] プロトンアクセプター性は、p H測定を行うことによって確認することができる。

[0142] 本発明においては、活性光線又は放射線の照射により化合物（P A）が分解して発生する化合物の酸解離定数 pK_a が、 $pK_a < -1$ を満たすことが好ましく、より好ましくは $-1.3 < pK_a < -1$ であり、更に好ましくは $-1.3 < pK_a < -3$ である。

[0143] 本発明において、酸解離定数 pK_a とは、水溶液中での酸解離定数 pK_a のことを表し、例えば、化学便覧（I I）（改訂4版、1993年、日本化学会編、丸善株式会社）に記載のものであり、この値が低いほど酸強度が大きいことを示している。水溶液中での酸解離定数 pK_a は、具体的には、無限希釈水溶液を用い、25℃での酸解離定数を測定することにより実測することができ、また、下記ソフトウェアパッケージ1を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を、計算により求めることもできる。本明細書中に記載した pK_a の値は、全て、このソフトウェアパッケージを用いて計算により求めた値を示している。

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

[0144] 化合物（P A）は、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する上記プロトン付加体として、例えば、下記一般式（P A-1）で表される化合物を発生する。一般式（P A-1）で表される化合物は、プロトンアクセプター性官能基と共に酸性基を有することにより、化合物（P A）に比べてプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性

に変化した化合物である。

[0145] [化31]



[0146] 一般式 (PA-1) 中、

Qは、 $-SO_3H$ 、 $-CO_2H$ 、又は $-W_1NHW_2R_f$ を表す。ここで、 R_f は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表し、 W_1 及び W_2 は、それぞれ独立に、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ を表す。

Aは、単結合又は2価の連結基を表す。

Xは、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ を表す。

nは、0又は1を表す。

Bは、単結合、酸素原子、又は $-N(R_x)R_y-$ を表す。ここで、 R_x は水素原子又は

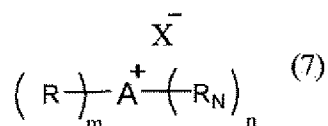
1価の有機基を表し、 R_y は単結合又は2価の有機基を表す。 R_x は、 R_y と結合して環を形成していてもよく、Rと結合して環を形成していてもよい。

Rは、プロトンアクセプター性官能基を有する1価の有機基を表す。

化合物(PA)の具体例としては、米国特許出願公開2011/0269072号明細書の段落[0280]に例示された化合物を挙げることができる。

[0147] また、本発明においては、一般式(PA-1)で表される化合物を発生する化合物以外の化合物(PA)も適宜選択可能である。例えば、イオン性化合物であって、カチオン部にプロトンアクセプター部位を有する化合物を用いてもよい。より具体的には、下記一般式(7)で表される化合物などが挙げられる。

[0148] [化32]



[0149] 式中、Aは硫黄原子又はヨウ素原子を表す。

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

Rは、アリール基を表す。

R_Nは、プロトンアクセプター性官能基で置換されたアリール基を表す。

X⁻は、対アニオンを表す。

X⁻の具体例としては、光酸発生剤のアニオン部と同様のものを挙げる事ができる。

R及びR_Nのアリール基の具体例としては、フェニル基が好ましく挙げられる。

[0150] R_Nが有するプロトンアクセプター性官能基の具体例としては、前述の式（PA-1）

で説明したプロトンアクセプター性官能基と同様である。

以下に、カチオン部にプロトンアクセプター部位を有するイオン性化合物の具体例としては、米国特許出願公開2011/0269072号明細書の段落[0291]に例示された化合物を挙げる事ができる。

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

[0151] 化合物（PA）は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

化合物（PA）の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1～10質量%が好ましく、1～8質量%がより好ましい。

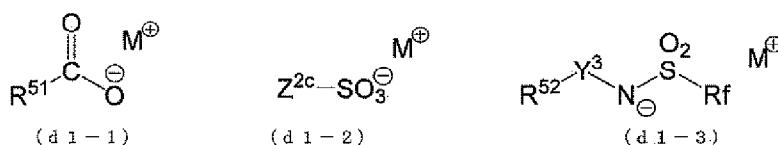
[0152] 本発明の組成物では、光酸発生剤（A）に対して相対的に弱酸となるオニウム塩を酸拡散制御剤として使用することができる。

光酸発生剤（A）と、光酸発生剤（A）から生じた酸に対して相対的に弱酸である酸を発生するオニウム塩を混合して用いた場合、活性光線性又は放射線の照射により光酸発生剤（A）から生じた酸が未反応の弱酸アニオンを有するオニウム塩と衝突すると、塩交換により弱酸を放出して強酸アニオン

を有するオニウム塩を生じる。この過程で強酸がより触媒能の低い弱酸に交換されるため、見かけ上、酸が失活して酸拡散の制御を行うことができる。

[0153] 光酸発生剤 (A) に対して相対的に弱酸となるオニウム塩としては、下記一般式 (d 1-1) ~ (d 1-3) で表される化合物であることが好ましい。

[0154] [化33]



[0155] 式中、 R^{51} は置換基を有していてもよい炭化水素基であり、 Z^{2c} は置換基を有していてもよい炭素数1~30の炭化水素基（ただし、Sに隣接する炭素にはフッ素原子は置換されていないものとする）であり、 R^{52} は有機基であり、 Y^3 は直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキレン基又はアリーレン基であり、 Rf はフッ素原子を含む炭化水素基であり、 M^+ はそれぞれ独立に、スルホニウム又はヨードニウムカチオンである。

M^+ として表されるスルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンの好ましい例としては、上述した $\text{S}^+(\text{R}_{201})(\text{R}_{202})(\text{R}_{203})$ として表されるスルホニウムカチオン、 $\text{I}^+(\text{R}_{204})(\text{R}_{205})$ として表されるヨードニウムカチオンが挙げられる。

一般式 (d 1-1) で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開2012-242799号公報の段落[0198]に例示された構造を挙げることができる。

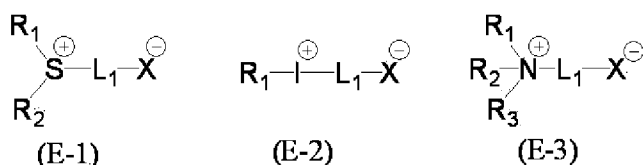
一般式 (d 1-2) で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開2012-242799号公報の段落[0201]に例示された構造を挙げることができる。

一般式 (d 1-3) で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開2012-242799号公報の段落[0209]及び[0210]に例示された構造を挙げることができる。

[0156] 酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩は、カチオン部位とアニオン部位を同一分子内に有し、かつ、該カチオン部位とアニオン部位が共有結合により連結している化合物であってもよい。

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

[0157] [化34]



[0158] 一般式 (E-1) ~ (E-3) 中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、炭素数1以上の置換基を表す。

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

$-X^-$ は、 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-N^- - R_4$ から選択されるアニオン部位を表す。 R_4 は、隣接するN原子との連結部位に、カルボニル基： $-C(=O)-$ 、

スルホニル基： $-S(=O)_2-$ 、スルフィニル基： $-S(=O)-$ を有する1価の置換基を表す。

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

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

[0159] 2価の連結基としての L_1 は、直鎖若しくは分岐鎖状アルキレン基、シクロ

アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、及びこれらの2種以上を組み合わせる基等が挙げられる。L₁は、より好ましくは、アルキレン基、アリーレン基、エーテル結合、エステル結合、及びこれらの2種以上を組み合わせる基である。

[0160] 一般式(E-1)で表される化合物の好ましい例としては、特開2013-6827号公報の段落[0037]～[0039]、及び、特開2013-8020号公報の段落[0027]～[0029]に例示された化合物を挙げることができる。

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

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

光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.5～10.0質量%であることが好ましく、0.5～8.0質量%であることがより好ましく、1.0～8.0質量%であることが更に好ましい。

[0161] (疎水性樹脂)

本発明の組成物は、特に液浸露光に適用する際、疎水性樹脂(以下、「疎水性樹脂(D)」又は単に「樹脂(D)」ともいう)を含有してもよい。なお、疎水性樹脂(D)は樹脂(B)とは異なることが好ましい。

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

疎水性樹脂(D)は前述のように界面に偏在するように設計されることが好ましいが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要

はなく、極性／非極性物質を均一に混合することに寄与しなくてもよい。

- [0162] 疎水性樹脂（D）は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“珪素原子”、及び、“樹脂の側鎖部分に含有されたC H₃部分構造”のいずれか1種以上を有することが好ましく、2種以上を有することが更に好ましい。

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

- [0163] 疎水性樹脂（D）がフッ素原子を含んでいる場合、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

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

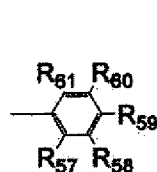
フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された単環又は多環のシクロアルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

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

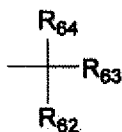
- [0164] フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、及びフッ素原子を有するアリール基として、好ましくは、下記一般式（F 2）～（F 4）で表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

- [0165]

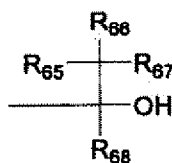
[化35]



(F2)



(F3)



(F4)

[0166] 一般式 (F 2) ~ (F 4) 中、

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

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

[0167] 一般式 (F 2) で表される基の具体例としては、例えば、p-フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ジ（トリフルオロメチル）フェニル基等が挙げられる。

一般式 (F 3) で表される基の具体例としては、米国特許出願公開2012/0251948号明細書の段落[0500]に例示されたものを挙げることができる。

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

フッ素原子を含む部分構造は、主鎖に直接結合してもよく、更に、アルキ

レン基、フェニレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合及びウレイレン結合よりなる群から選択される基、或いはこれらの2つ以上を組み合わせた基を介して主鎖に結合してもよい。

[0168] 疎水性樹脂（D）は、珪素原子を含有してもよい。珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造（好ましくはトリアルキルシリル基）、又は環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

フッ素原子又は珪素原子を有する繰返し単位の例としては、米国特許出願公開2012/0251948号明細書の段落[0519]に例示されたものを挙げることができる。

[0169] また、上記したように、疎水性樹脂（D）は、側鎖部分にC H₃部分構造を含むことも好ましい。

ここで、疎水性樹脂（D）中の側鎖部分が有するC H₃部分構造（以下、単に「側鎖C H₃部分構造」ともいう）には、エチル基、プロピル基等が有するC H₃部分構造を包含するものである。

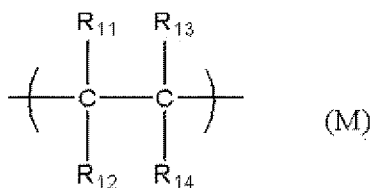
一方、疎水性樹脂（D）の主鎖に直接結合しているメチル基（例えば、メタクリル酸構造を有する繰返し単位の α -メチル基）は、主鎖の影響により疎水性樹脂（D）の表面偏在化への寄与が小さいため、本発明におけるC H₃部分構造に包含されないものとする。

[0170] より具体的には、疎水性樹脂（D）が、例えば、下記一般式（M）で表される繰返し単位などの、炭素-炭素二重結合を有する重合性部位を有するモノマーに由来する繰返し単位を含む場合であって、R₁₁～R₁₄がC H₃「そのもの」である場合、そのC H₃は、本発明における側鎖部分が有するC H₃部分構造には包含されない。

一方、C-C主鎖から何らかの原子を介して存在するC H₃部分構造は、本発明におけるC H₃部分構造に該当するものとする。例えば、R₁₁がエチル基（C H₂C H₃）である場合、本発明におけるC H₃部分構造を「1つ」有するもの

とする。

[0171] [化36]



[0172] 上記一般式 (M) 中、

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

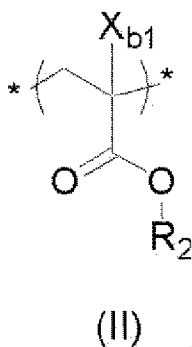
側鎖部分の $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ としては、水素原子、1 価の有機基などが挙げられる。

$\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ についての 1 価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、シクロアルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基などが挙げられ、これらの基は、更に置換基を有していてもよい。

[0173] 疎水性樹脂 (D) は、側鎖部分に C H_3 部分構造を有する繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましく、このような繰り返し単位として、下記一般式 (I I) で表される繰り返し単位、及び、下記一般式 (I I I) で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位 (x) を有していることがより好ましい。

[0174] 以下、一般式 (I I) で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

[0175] [化37]



[0176] 上記一般式 (I I) 中、 X_{b1} は水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲ

ン原子を表し、 R_2 は1つ以上の $C H_3$ 部分構造を有する、酸に対して安定な有機基を表す。ここで、酸に対して安定な有機基は、より具体的には、樹脂（B）において説明した“酸分解性基”を有さない有機基であることが好ましい。

[0177] X_{b1} のアルキル基は、炭素数1～4のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基又はトリフルオロメチル基等が挙げられるが、メチル基であることが好ましい。

X_{b1} は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0178] R_2 としては、1つ以上の $C H_3$ 部分構造を有する、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、及び、アラルキル基が挙げられる。上記のシクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、及び、アラルキル基は、更に、置換基としてアルキル基を有していてもよい。

R_2 は、1つ以上の $C H_3$ 部分構造を有する、アルキル基又はアルキル置換シクロアルキル基が好ましい。

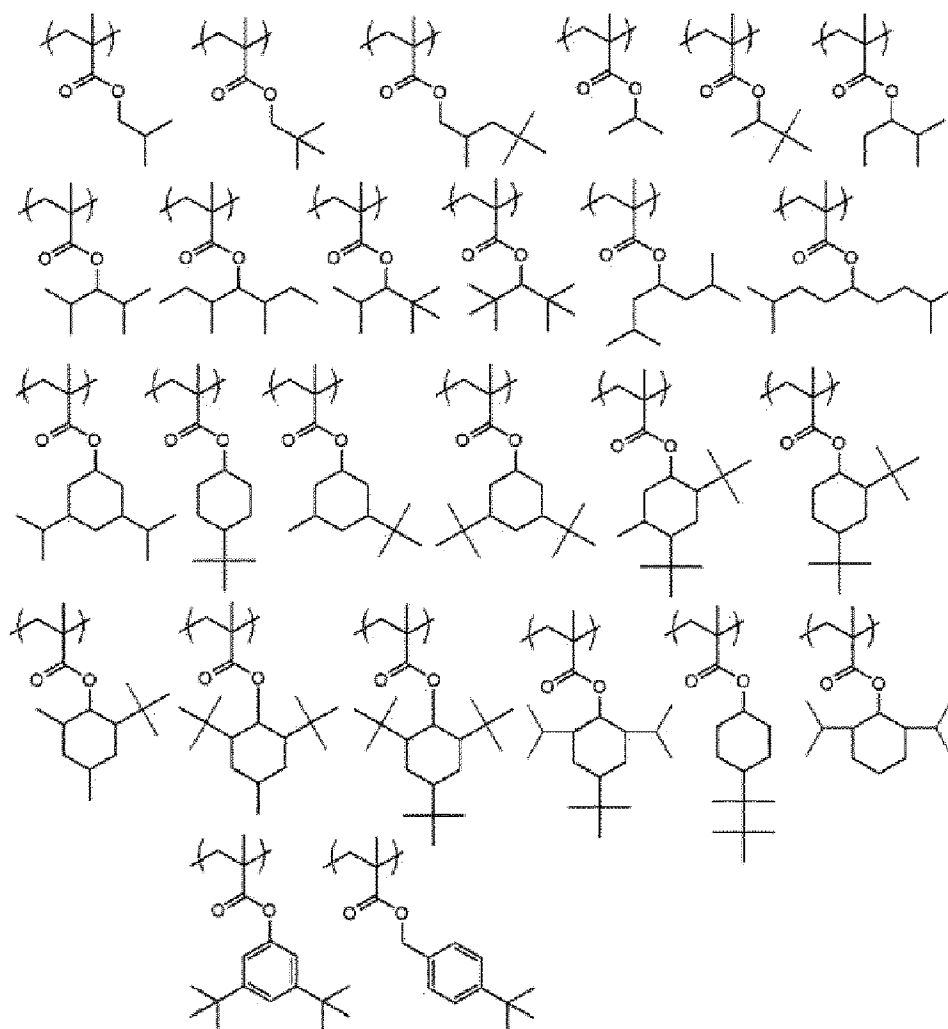
R_2 としての1つ以上の $C H_3$ 部分構造を有する酸に安定な有機基は、 $C H_3$ 部分構造を

2個以上10個以下有することが好ましく、2個以上8個以下有することがより好ましい。

[0179] 一般式（I I）で表される繰り返し単位の好ましい具体例を以下に挙げる。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

[0180]

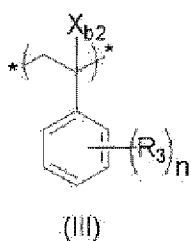
[化38]



[0181] 一般式（ⅠⅠ）で表される繰り返し単位は、酸に安定な（非酸分解性の）繰り返し単位であることが好ましく、具体的には、酸の作用により分解して、極性基を生じる基を有さない繰り返し単位であることが好ましい。

[0182] 以下、一般式（ⅠⅠⅠ）で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

[0183] [化39]



[0184] 上記一般式（ⅠⅠⅠ）中、 X_{b2} は水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロ

ゲン原子を表し、 R_3 は1つ以上の $C H_3$ 部分構造を有する、酸に対して安定な有機基を表し、 n は1から5の整数を表す。

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

[0185] R_3 は、酸に対して安定な有機基であるため、より具体的には、疎水性樹脂（B）において説明した“酸分解性基”を有さない有機基であることが好ましい。

R_3 としては、1つ以上の $C H_3$ 部分構造を有する、アルキル基が挙げられる。

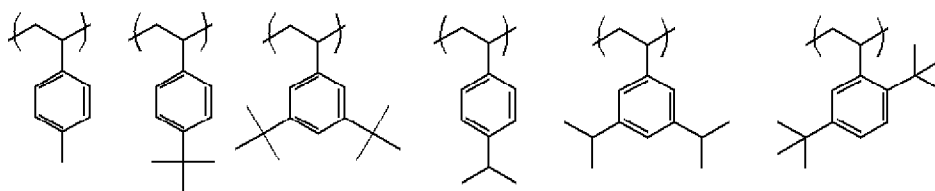
R_3 としての1つ以上の $C H_3$ 部分構造を有する酸に安定な有機基は、 $C H_3$ 部分構造を

1個以上10個以下有することが好ましく、1個以上8個以下有することがより好ましく、1個以上4個以下有することが更に好ましい。

[0186] n は1から5の整数を表し、1～3の整数を表すことがより好ましく、1又は2を表すことが更に好ましい。

[0187] 一般式（ⅠⅠⅠ）で表される繰り返し単位の好ましい具体例を以下に挙げる。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

[0188] [化40]



[0189] 一般式（ⅠⅠⅠ）で表される繰り返し単位は、酸に安定な（非酸分解性の）繰り返し単位であることが好ましく、具体的には、酸の作用により分解して、極性基を生じる基を有さない繰り返し単位であることが好ましい。

[0190] 疎水性樹脂（D）が、側鎖部分に $C H_3$ 部分構造を含む場合であり、更に、特にフッ素原子及び珪素原子を有さない場合、一般式（ⅠⅠ）で表される繰

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

[0191] 疎水性樹脂 (D) が、一般式 (I I I) で表される繰り返し単位、及び、一般式 (I I I) で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位 (x) を、疎水性樹脂 (D) の全繰り返し単位に対し、90モル%以上で含有することにより、疎水性樹脂 (D) の表面自由エネルギーが増加する。その結果として、疎水性樹脂 (D) がレジスト膜の表面に偏在しにくくなり、水に対するレジスト膜の静的／動的接触角を確実に向上させて、液浸液追随性を向上させることができる。

[0192] また、疎水性樹脂 (D) は、(i) フッ素原子及び／又は珪素原子を含む場合においても、(i i) 側鎖部分に C H_3 部分構造を含む場合においても、下記 (x) ~ (z) の群から選ばれる基を少なくとも1つを有していてもよい。

(x) 酸基、

(y) ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基、

(z) 酸の作用により分解する基

[0193] 酸基 (x) としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、(アルキルスルホニル) (アルキルカルボニル) メチレン基、(アルキルスルホニル) (アルキルカルボニル) イミド基、ビス (アルキルカルボニル) メチレン基、ビス (アルキルカルボニル) イミド基、ビス (アルキルスルホニル) メチレン基、ビス (アルキルスルホニル) イミド基、トリス (アルキルカルボニル) メチレン基、トリス (アルキルスルホニル) メチレン基等が挙げられる。

好ましい酸基としては、フッ素化アルコール基 (好ましくはヘキサフルオ

ロイソプロパノール)、スルホンイミド基、ビス(アルキルカルボニル)メチレン基が挙げられる。

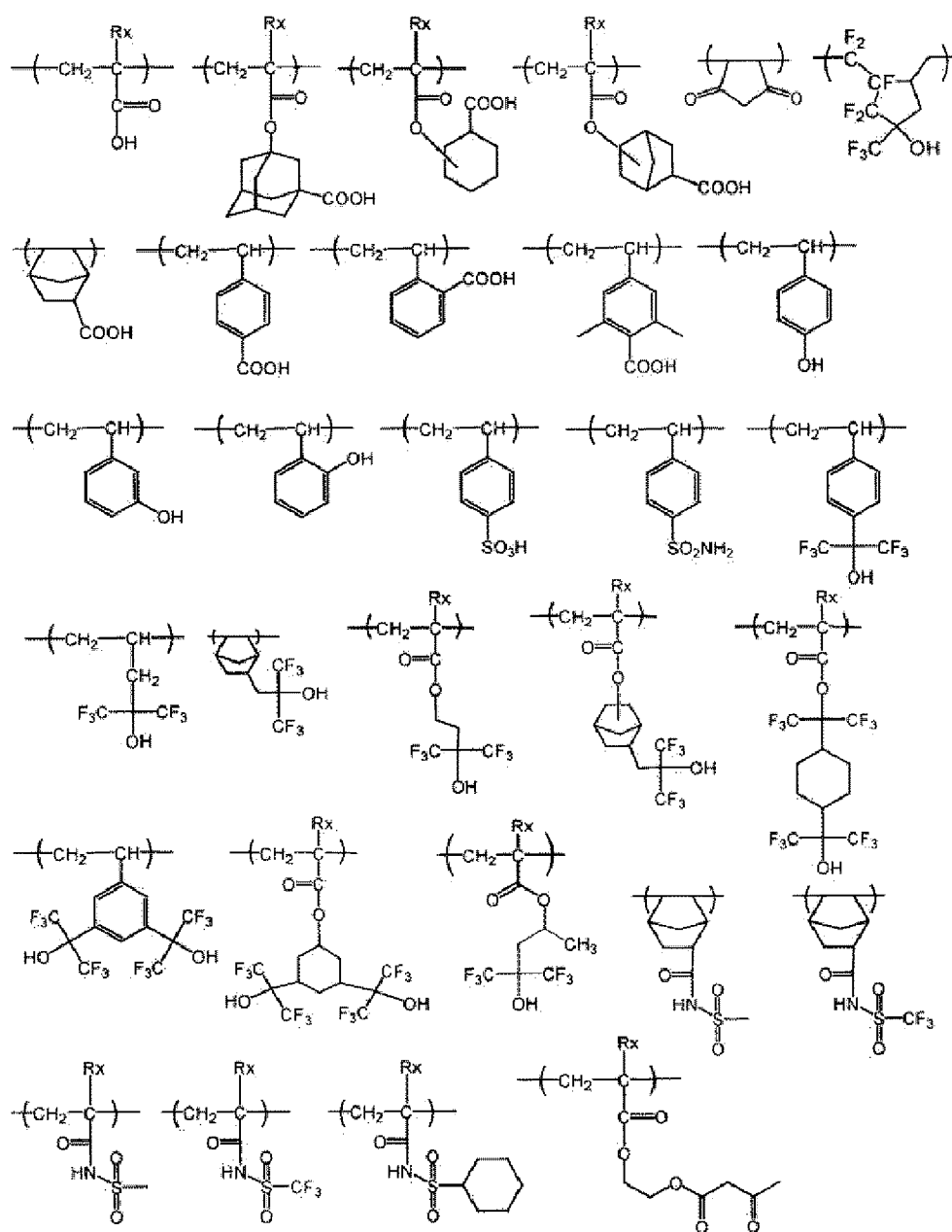
[0194] 酸基(x)を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に、直接、酸基が結合している繰り返し単位、或いは、連結基を介して樹脂の主鎖に酸基が結合している繰り返し単位などが挙げられ、更には酸基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入することもでき、いずれの場合も好ましい。酸基(x)を有する繰り返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していてもよい。

酸基(x)を有する繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂(D)中の全繰り返し単位に対し、1~50モル%が好ましく、より好ましくは3~35モル%、更に好ましくは5~20モル%である。

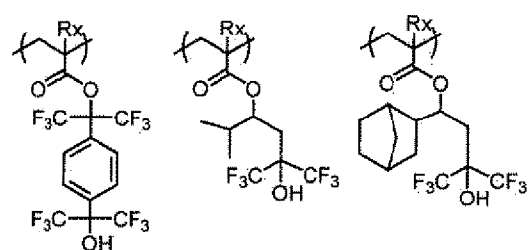
[0195] 酸基(x)を有する繰り返し単位の詳細例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。式中、R_xは水素原子、CH₃、CF₃、又は、CH₂OHを表す。

[0196]

[化41]



[0197] [化42]



[0198] ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基（ y ）としては、ラクトン構造を有する基が特に好ましい。

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

[0199] ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、例えば、先に酸分解性樹脂（B）の項で説明したラクトン構造を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。

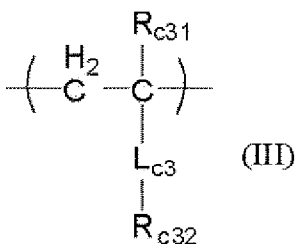
ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基を有する繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂（D）中の全繰り返し単位に対して、1～100モル%であることが好ましく、3～98モル%であることがより好ましく、5～95モル%であることが更に好ましい。

[0200] 疎水性樹脂（D）における、酸の作用により分解する基（ z ）を有する繰り返し単位は、樹脂（B）で挙げた酸分解性基を有する繰り返し単位（好ましくは、一般式（ $n1$ ）で表される繰り返し単位）と同様のものが挙げられる。酸の作用により分解する基（ z ）を有する繰り返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していてもよい。疎水性樹脂（D）に於ける、酸の作用により分解する基（ z ）を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（D）中の全繰り返し単位に対して、1～80モル%が好ましく、より好ましくは10～80モル%、更に好ましくは20～60モル%である。

[0201] 疎水性樹脂（D）は、更に、下記一般式（ 111 ）で表される繰り返し単位を有していてもよい。

[0202]

[化43]



[0203] 一般式 (I I I) に於いて、

R_{c31} は、水素原子、アルキル基（フッ素原子等で置換されていてもよい）、シアノ基又は $\text{---CH}_2\text{---O---R}_{ac2}$ 基を表す。式中、 R_{ac2} は、水素原子、アルキル基又はアシル基

を表す。 R_{c31} は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

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

L_{c3} は、単結合又は2価の連結基を表す。

[0204] 一般式 (I I I) に於ける、 R_{c32} のアルキル基は、炭素数3～20の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

シクロアルキル基は、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数3～20のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数3～20のシクロアルケニル基が好ましい。

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

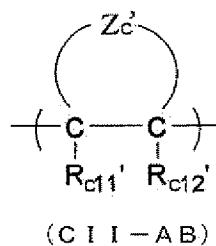
R_{c32} は無置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

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

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

[0205] 疎水性樹脂 (D) は、更に、下記一般式 (C I I - A B) で表される繰返し単位を有することも好ましい。

[0206] [化44]



[0207] 一般式 (C I I - A B) 中、

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

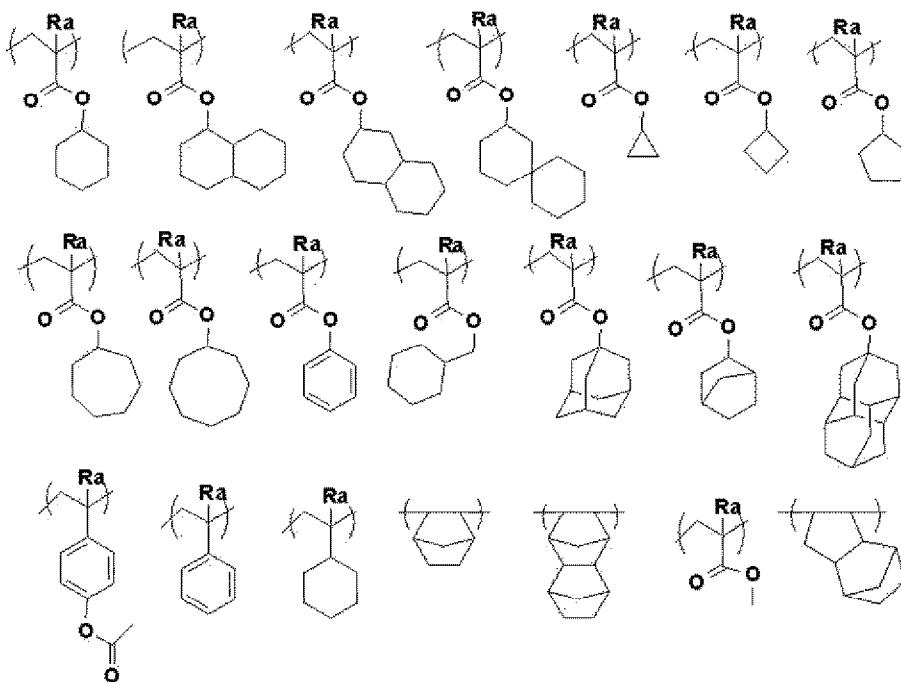
Zc' は、結合した2つの炭素原子 (C-C) を含み、脂環式構造を形成するための原子団を表す。

一般式 (C I I - A B) により表される繰返し単位の含有量は、疎水性樹脂 (D) 中の全繰返し単位に対して、1～100モル%であることが好ましく、10～90モル%であることがより好ましく、30～70モル%であることが更に好ましい。

[0208] 以下に一般式 (I I I)、(C I I - A B) で表される繰返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、 R_a は、H、 CH_3 、 CH_2OH 、 CF_3 又は CN を表す。

[0209]

[化45]



[0210] 疎水性樹脂（D）がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有量は、疎水性樹脂（D）の重量平均分子量に対し、5～80質量%であることが好ましく、10～80質量%であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位は、疎水性樹脂（D）に含まれる全繰り返し単位中10～100モル%であることが好ましく、30～100モル%であることがより好ましい。

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

[0211] 一方、特に疎水性樹脂（D）が側鎖部分にC_H₃部分構造を含む場合においては、疎水性樹脂（D）が、フッ素原子及び珪素原子を実質的に含有しない形態も好ましく、この場合、具体的には、フッ素原子又は珪素原子を有する繰り返し単位の含有量が、疎水性樹脂（D）中の全繰り返し単位に対して5

モル％以下であることが好ましく、３モル％以下であることがより好ましく、１モル％以下であることが更に好ましく、理想的には０モル％、すなわち、フッ素原子及び珪素原子を含有しない。また、疎水性樹脂（Ｄ）は、炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれる原子のみによって構成された繰り返し単位のみで実質的に構成されることが好ましい。より具体的には、炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれる原子のみによって構成された繰り返し単位が、疎水性樹脂（Ｄ）の全繰り返し単位中９５モル％以上であることが好ましく、９７モル％以上であることがより好ましく、９９モル％以上であることが更に好ましく、理想的には１００モル％である。

[0212] 疎水性樹脂（Ｄ）は、本発明の効果がより優れる点で、上記樹脂（Ｂ）において説明した、一般式（ $n1$ ）で表される繰り返し単位を有していてもよい。

一般式（ $n1$ ）で表される繰り返し単位の定義は、上述の通りである。

疎水性樹脂（Ｄ）中に一般式（ $n1$ ）で表される繰り返し単位が含まれる場合、一般式（ $n1$ ）で表される繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂（Ｄ）の全繰り返し単位に対して、１０～６０モル％が好ましく、２０～５０モル％がより好ましい。

[0213] 疎水性樹脂（Ｄ）の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは１，０００～１００，０００で、より好ましくは１，０００～５０，０００、更により好ましくは２，０００～１５，０００である。

また、疎水性樹脂（Ｄ）は、１種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

疎水性樹脂（Ｄ）の組成物中の含有量は、組成物中の全固形分に対し、０．０１～１０質量％が好ましく、０．０５～８質量％がより好ましく、０．１～７質量％が更に好ましい。

[0214] 疎水性樹脂（Ｄ）は、樹脂（Ｂ）同様、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が０．０１～５質量％であるこ

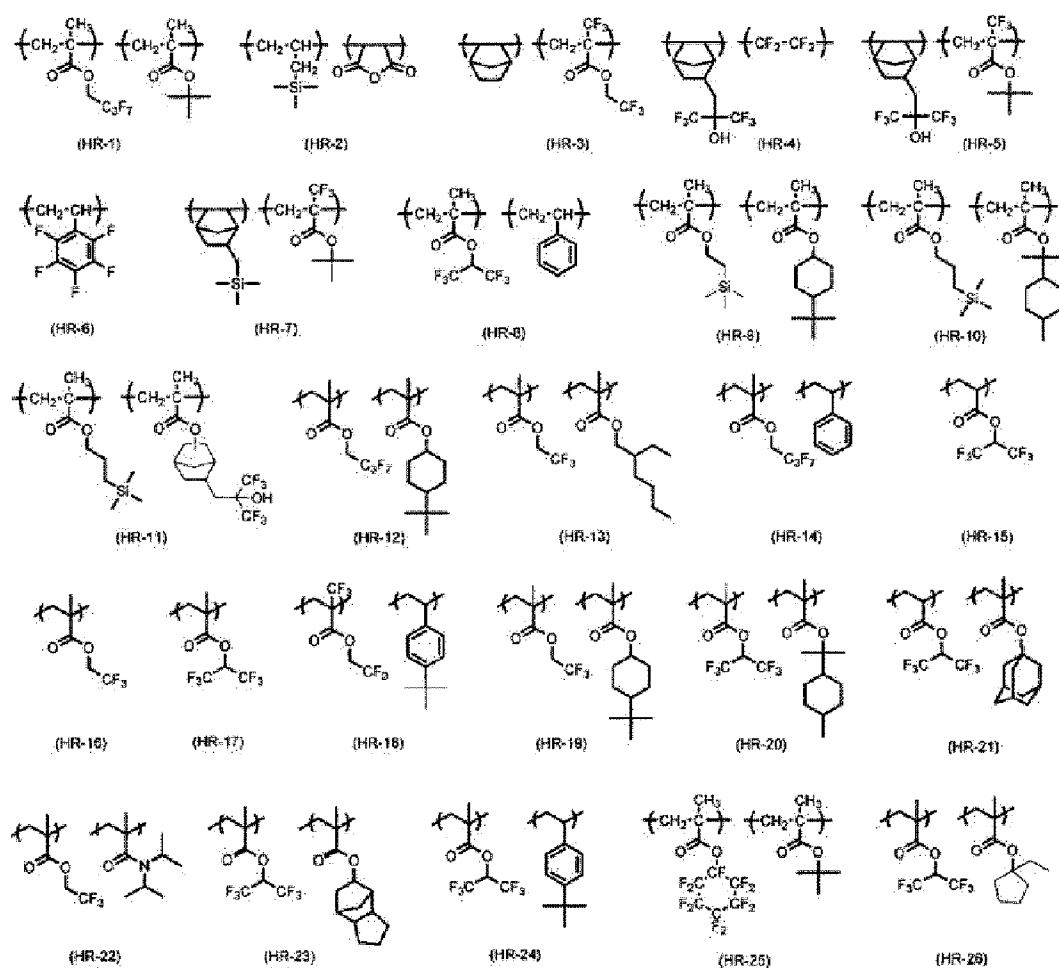
とが好ましく、より好ましくは0.01～3質量%、0.05～1質量%が更により好ましい。それにより、液中異物や感度等の経時変化のない組成物が得られる。また、解像度、レジスト形状、レジストパターンの側壁、ラフネスなどの点から、分子量分布 (M_w/M_n 、分散度ともいう) は、1～5の範囲が好ましく、より好ましくは1～3、更に好ましくは1～2の範囲である。

[0215] 疎水性樹脂 (D) は、各種市販品を利用することもできるし、常法に従って (例えばラジカル重合) 合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1～10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。

[0216] 以下に疎水性樹脂 (D) の具体例を示す。また、下記表に、各樹脂における繰返し単位のリモル比 (各繰返し単位と左から順に対応)、重量平均分子量、分散度を示す。

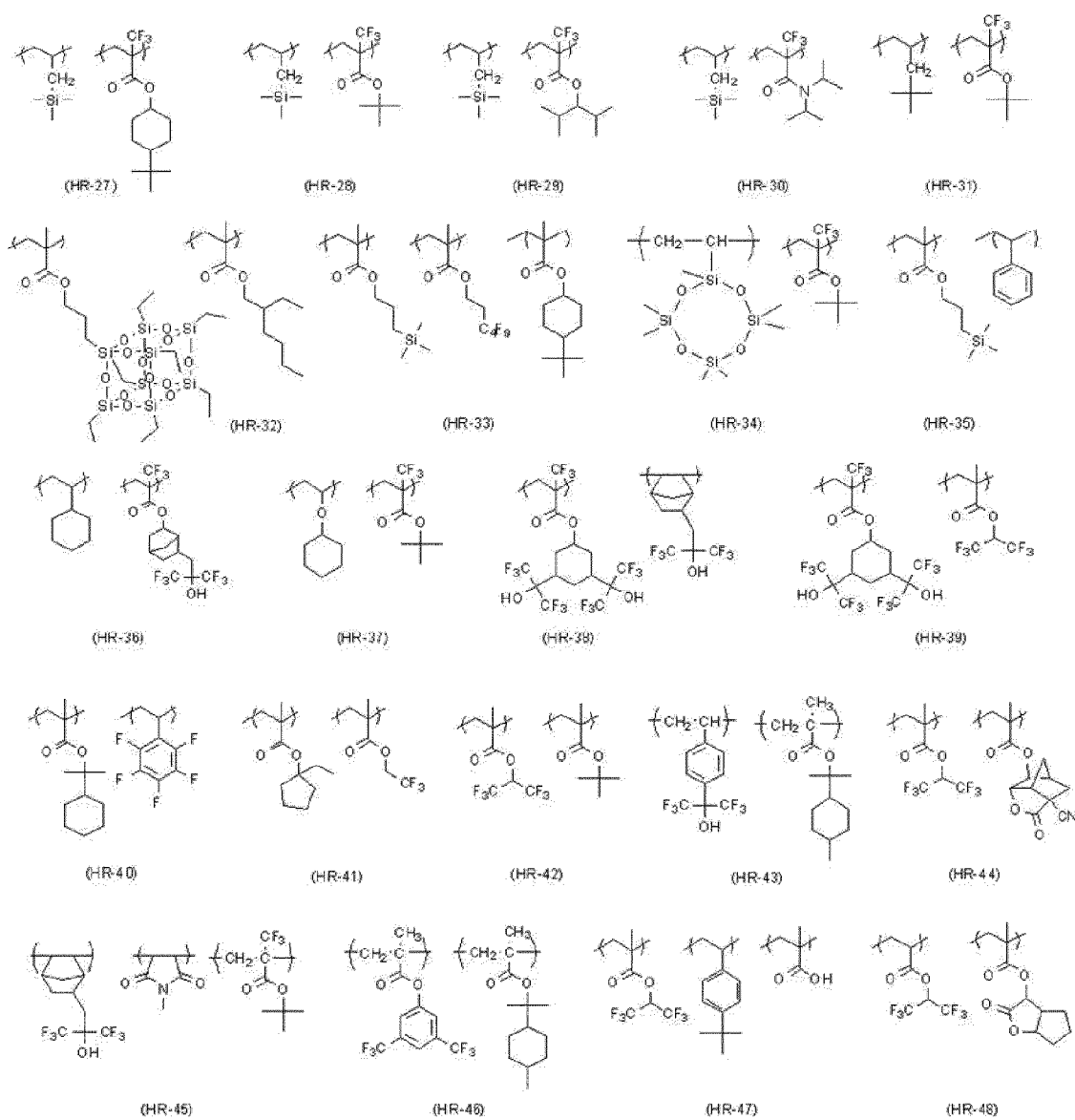
[0217]

[化46]



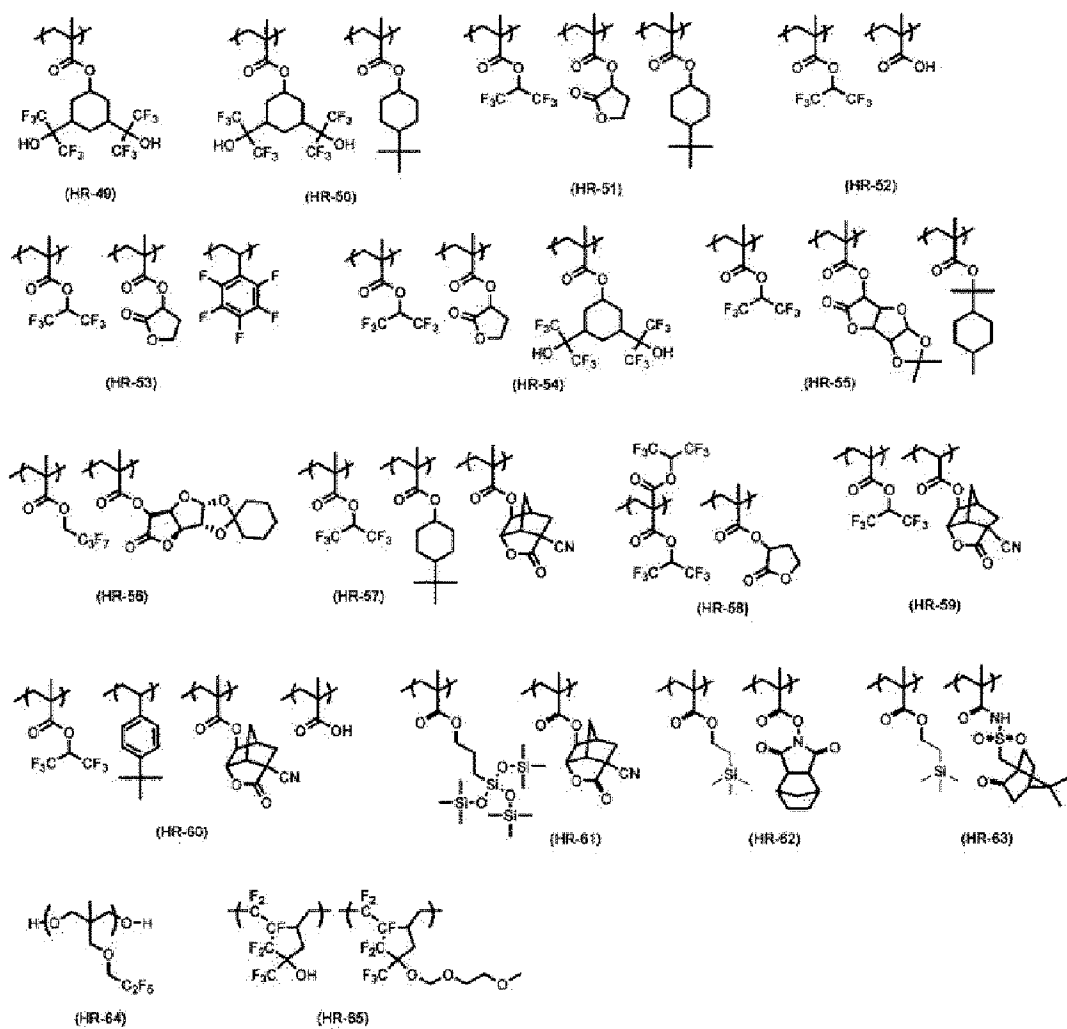
[0218]

[化47]



[0219]

[化48]



[0220]

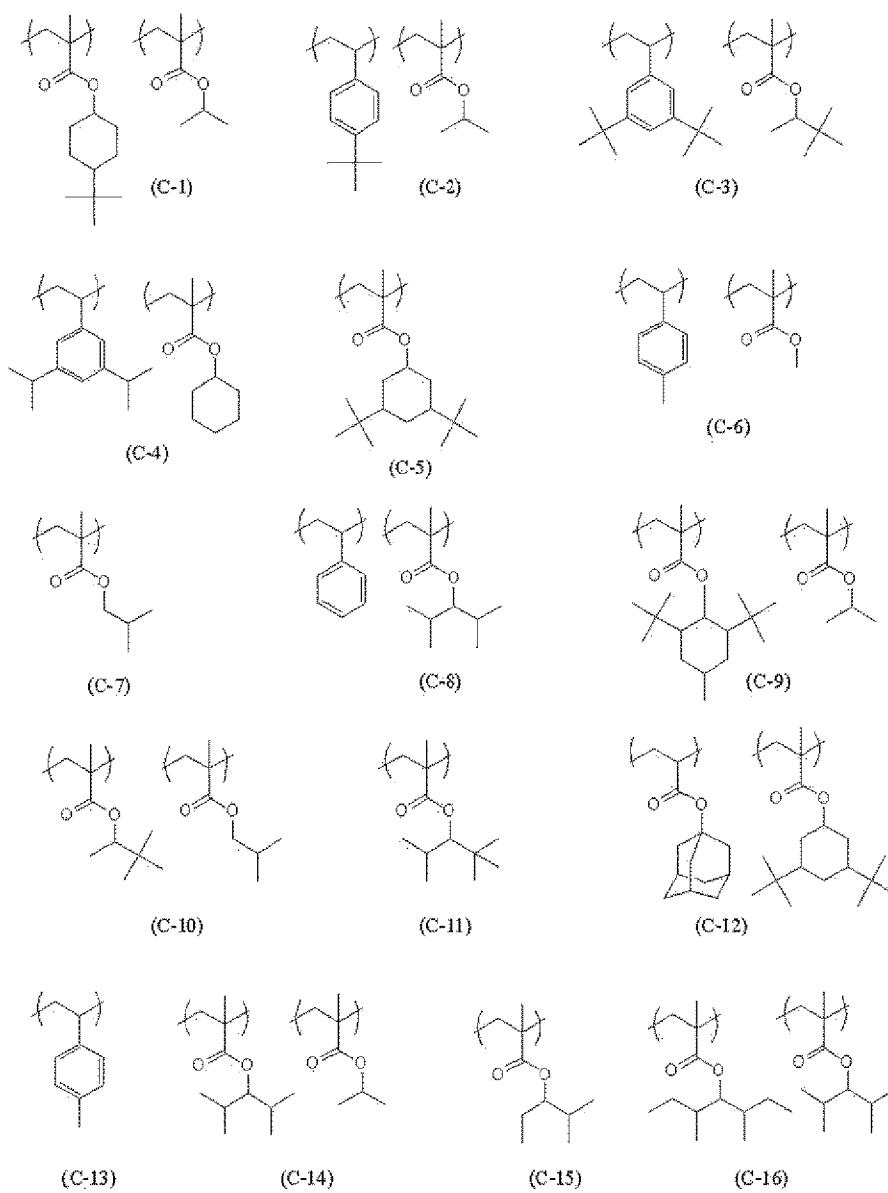
[表1]

表1

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

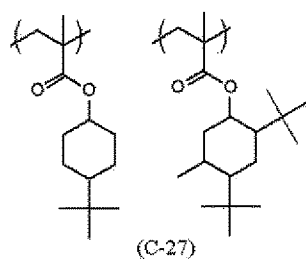
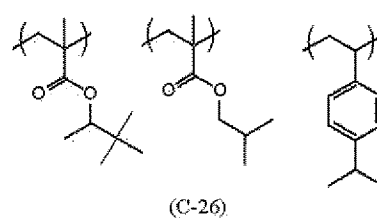
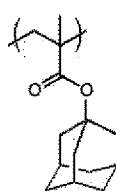
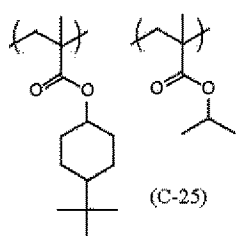
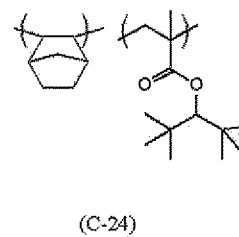
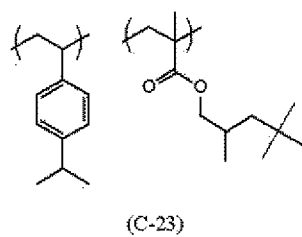
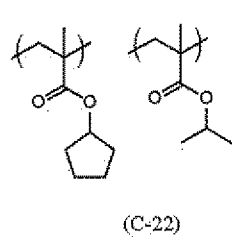
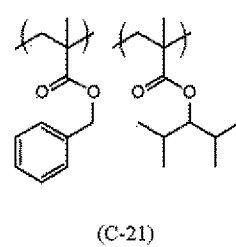
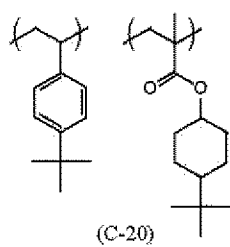
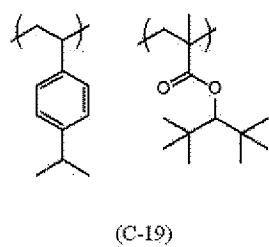
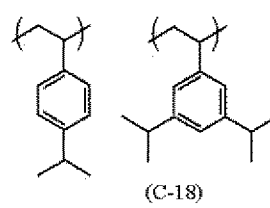
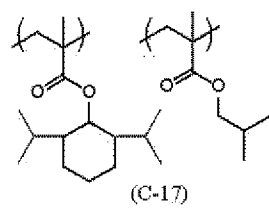
[0221]

[化49]



[0222]

[化50]



[0223]

[表2]

表2

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

[0224] (溶剤)

組成物は、溶剤を含有していてもよい。

組成物を調製する際に使用することができる溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、ラクトン（好ましくは炭素数4～10）、環を有してもよい

モノケトン化合物（好ましくは炭素数4～10）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルビン酸アルキル等の有機溶剤を挙げることができる。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、鎖状若しくは環状のケトン系溶剤、又は、ラクトン系溶剤が好ましく挙げられる。より好ましくは環状のケトン系溶剤又はラクトン系溶剤であり、特にシクロヘキサノン又は γ -ブチロラクトンが好ましい。

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

[0225] 本発明においては、有機溶剤として構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。

水酸基を含有する溶剤、水酸基を含有しない溶剤としては適宜選択可能であるが、水酸基を含有する溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル等が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME、別名1-メトキシ-2-プロパノール）、乳酸エチルがより好ましい。また、水酸基を含有しない溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、アルキルアルコキシプロピオネート、環を含有してもよいモノケトン化合物、環状ラクトン、酢酸アルキルなどが好ましく、これらの内でもプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA、別名1-メトキシ-2-アセトキシプロパン）、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比（質量）は、1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、更に好ましくは20/80～60/40である。水酸基を含有しない溶剤を50質量%以上

含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含むことが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート単独溶媒、又は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有する２種類以上の混合溶剤であることが好ましい。

[0226] (界面活性剤)

組成物は、更に界面活性剤を含有してもしなくてもよく、含有する場合、フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子とケイ素原子の両方を有する界面活性剤）のいずれか、あるいは２種以上を含有することがより好ましい。

[0227] 組成物が界面活性剤を含有することにより、 250 nm 以下、特に 220 nm 以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤として、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の段落[0276]に記載の界面活性剤が挙げることができる。

また、本発明では、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の段落[0280]に記載の、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。

[0228] これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また、いくつかの組み合わせで使用してもよい。

[0229] 組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の使用量は、組成物の全固形分に対して、好ましくは $0.0001\sim 2$ 質量％、より好ましくは $0.0005\sim 1$ 質量％である。

一方、界面活性剤の添加量を、組成物の全量（溶剤を除く）に対して、 10 ppm 以下とすることで、疎水性樹脂の表面偏在性があり、それにより、レジスト膜表面をより疎水的にすることができ、液浸露光時の水追随性を向上させることができる。

[0230] (その他)

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

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

[0231] 組成物がカルボン酸オニウム塩を含有する場合、その含有量は、組成物の全固形分に対し、一般的には0.1～20質量%、好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～7質量%である。

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

[0232] このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4,916,210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

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

[0233] 本発明の組成物は、解像力向上の観点から、膜厚80nm以下のレジスト膜とすることが好ましい。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。

本発明の組成物の固形分濃度は、1.0～10質量%が好ましく、より好ましくは、2.0～5.7質量%、更に好ましくは2.0～5.3質量%である。固形分濃度を上記範囲とすることで、組成物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（A）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、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。

[0234] 本発明の組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは混合溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、所定の支持体（基板）上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは0.1 μm 以下、より好ましくは0.05 μm 以下、更に好ましくは0.03 μm 以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。フィルター濾過においては、例えば特開2002-62667号公報のように、循環的な濾過を行ったり、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して濾過を行ったりしてもよい。また、組成物を複数回濾過してもよい。更に、フィルター濾過の前後で、組成物に対して脱気処理などを行ってもよい。

[0235] 本発明の組成物は、活性光線又は放射線に照射により反応して性質が変化する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、インプリント用モールド構造体の作製、更にその他のフォトファブリケーション工程、平版印刷板、酸硬化性組成物に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。

[0236] ＜パターン形成方法＞

次に、本発明に係るパターン形成方法について説明する。

本発明に係るパターン形成方法は、以下の工程を少なくとも有する。

(ア) 上記組成物によって膜（以後、レジスト膜とも称する）を形成する
膜形成工程

(イ) 膜に活性光線又は放射線を照射する露光工程

(ウ) 現像液を用いて上記活性光線又は放射線を照射した膜を現像する現
像工程

[0237] 上記工程（イ）における露光は、液浸露光であってもよい。

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

本発明のパターン形成方法は、（イ）露光工程を、複数回含んでいてもよ
い。

本発明のパターン形成方法は、（エ）加熱工程を、複数回含んでいてもよ
い。

[0238] 本発明のレジスト膜は、上記した本発明の組成物から形成されるものであ
り、より具体的には、基板に上記組成物を塗布することにより形成される膜
であることが好ましい。本発明のパターン形成方法において、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。

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 、 SiO_2 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、レジスト膜と
基板の間に反射防止膜を形成させてもよい。反射防止膜としては、公知の有
機系、無機系の反射防止膜を適宜用いることができる。

[0239] 製膜後、露光工程の前に、前加熱工程（ PB ; Prebake ）を含むこ
とも好ましい。

また、露光工程の後かつ現像工程の前に、露光後加熱工程（ PEB ; $\text{Post Exposure Bake}$ ）を含むことも好ましい。

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

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

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

ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターンプロファイルが改善する。

[0240] 本発明における露光装置に用いられる光源波長に制限は無いが、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X線、電子線等を挙げることができ、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下、特に好ましくは1～200nmの波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、EUV（13nm）、電子線等であり、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV又は電子線が好ましく、ArFエキシマレーザーであることがより好ましい。

[0241] また、本発明の露光工程においては液浸露光方法を適用することができる。液浸露光方法は、位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることが可能である。

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

液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつ膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう、屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源が

ArFエキシマレーザー（波長；193nm）である場合には、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。

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

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

[0242] 一方で、193nm光に対して不透明な物質や屈折率が水と大きく異なる不純物が混入した場合、レジスト膜上に投影される光学像の歪みを招くため、使用する水としては、蒸留水が好ましい。更にイオン交換フィルター等を通して濾過を行った純水を用いてもよい。

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

[0243] また、液浸液の屈折率を高めることにより、リソグラフィー性能を高めることが可能である。このような観点から、屈折率を高めるような添加剤を水に加えたり、水の代わりに重水（D₂O）を用いたりしてもよい。

[0244] 本発明における組成物を用いて形成した膜（レジスト膜）の後退接触角は温度23±3℃、湿度45±5%において70°以上であることが好ましく、液浸媒体を介して露光する場合に好適であり、75°以上であることがより好ましく、75～85°であることが更に好ましい。

後退接触角が小さすぎると、液浸媒体を介して露光する場合に好適に用いることができず、かつ水残り（ウォーターマーク）欠陥低減の効果を十分に発揮することができない。好ましい後退接触角を実現する為には、疎水性樹脂（D）を組成物に含ませることが好ましい。あるいは、レジスト膜の上に

、疎水性の樹脂組成物によるコーティング層（いわゆる「トップコート」）を形成することにより後退接触角を向上させてもよい。

[0245] 液浸露光工程に於いては、露光ヘッドが高速でウエハ上をスキャンし露光パターンを形成していく動きに追従して、液浸液がウエハ上を動く必要があるので、動的な状態におけるレジスト膜に対する液浸液の接触角が重要になり、液滴が残存することなく、露光ヘッドの高速なスキャンに追従する性能がレジストには求められる。

[0246] 本発明の組成物を用いて形成されたレジスト膜を現像する工程において使用する現像液としては、有機溶剤を含有する現像液（以下、有機系現像液とも言う）を用いる。

有機系現像液としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができる。

[0247] ケトン系溶剤としては、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、2-ヘプタノン（メチルアミルケトン）、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、プロピレンカーボネート等を挙げることができる。

[0248] エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻

酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等を挙げることができる。

[0249] アルコール系溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、*n*-ヘプチルアルコール、*n*-オクチルアルコール、*n*-デカノール等のアルコールや、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。

[0250] エーテル系溶剤としては、例えば、上記グリコールエーテル系溶剤の他、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0251] アミド系溶剤としては、例えば、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が使用できる。

[0252] 炭化水素系溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。

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

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

以上100質量%以下であることが好ましい。

[0253] 特に、有機系現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有する現像液であるのが好ましい。

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

[0254] 有機系現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。

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

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

[0255] 有機溶剤を含む現像液は、塩基性化合物を含んでいてもよい。本発明で用

いられる現像液が含みうる塩基性化合物の具体例及び好ましい例としては、前述した、組成物が含みうる塩基性化合物におけるものと同様である。

[0256] 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。

[0257] 上記各種の現像方法が、現像装置の現像ノズルから現像液をレジスト膜に向けて吐出する工程を含む場合、吐出される現像液の吐出圧（吐出される現像液の単位面積あたりの流速）は好ましくは $2 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、より好ましくは $1.5 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、更に好ましくは $1 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下である。流速の下限は特に無いが、スループットを考慮すると $0.2 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以上が好ましい。

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

[0258] このメカニズムの詳細は定かではないが、恐らくは、吐出圧を上記範囲とすることで、現像液がレジスト膜に与える圧力が小さくなり、レジスト膜・レジストパターンが不用意に削られたり崩れたりすることが抑制されるためと考えられる。

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

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

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

[0259] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後には、リンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。

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

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

[0260] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、より好ましくは、ケトン系溶剤、

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

[0261] ここで、リンス工程で用いられる1価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状の1価アルコールが挙げられ、具体的には、1-ブタノール、2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、シクロペンタノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノールなどを用いることができ、特に好ましい炭素数5以上の1価アルコールとしては、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-

ペンタノール、３－メチルー１－ブタノールなどを用いることができる。

[0262] 各成分は、複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合し使用してもよい。

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

[0263] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に用いるリンス液の蒸気圧は、２０℃に於いて０．０５ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下が好ましく、０．１ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下が更に好ましく、０．１２ｋＰａ以上、３ｋＰａ以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を０．０５ｋＰａ以上、５ｋＰａ以下にすることにより、ウェハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウェハ面内の寸法均一性が良化する。

[0264] リンス液には、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

リンス工程においては、有機溶剤を含む現像液を用いる現像を行ったウェハを上記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、たとえば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつつける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中でも回転塗布方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を２０００ｒｐｍ～４０００ｒｐｍの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。また、リンス工程の後に加熱工程（Ｐｏｓｔ Ｂａｋｅ）を含むことも好ましい。ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。リンス工程の後の加熱工程は、通常４０～１６０℃、好ましくは７０～９５℃で、通常１０秒～３分、好ましくは３０秒から９０秒間行う。

[0265] 本発明のパターン形成方法は、アルカリ現像液を用いて現像を行う工程（アルカリ現像工程）、及び、有機溶剤を含む現像液を用いて現像を行う工程（有機溶剤現像工程）の両方を組み合わせて使用することができる。これによ

り、より微細なパターンを形成することができる。

本発明において、有機溶剤現像工程によって露光強度の弱い部分が除去されるが、更にアルカリ現像工程を行うことによって露光強度の強い部分も除去される。このように現像を複数回行う多重現像プロセスにより、中間的な露光強度の領域のみを溶解させずにパターンとして残存させることができるため、通常より微細なパターンを形成できる（特開2

008-292975号公報の段落[0077]と同様のメカニズム）。

アルカリ現像工程は、有機溶剤現像の前後どちらでも行うことができるが、有機溶剤現像工程の前に行うことがより好ましい。

[0266] また、本発明は、上記した本発明のネガ型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

[0267] 以下に実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0268] <組成物（レジスト組成物）の調製>

下記表3に示す成分を同表に示す溶剤に固形分で3.5質量%溶解させ、それぞれを0.03 μ mのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（レジスト組成物）を調製した。

[0269]

[表3]

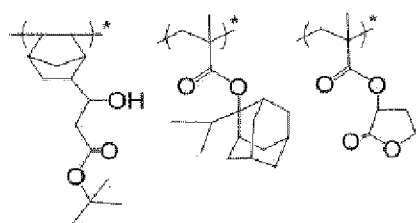
表 3

	組成物						評価結果		
	酸発生剤 (g)	樹脂 (B) (10 g)	酸拡散制御剤 (0.25 g)	疎水性樹脂 (35mg)	溶剤	界面活性剤 (10mg)	EL (%)	パターン 形状	現像欠陥 (個/cm ²)
実施例 1	PAG-1 (1.5)	A-1	Q-1	HR-1	SL-1/SL-2/SL-3 =60/35/5	W-1	17.3	B	1
実施例 2	PAG-1 (1.5)	A-2	Q-1	HR-1	SL-1/SL-2/SL-3 =60/35/5	W-1	15.3	C	3
実施例 3	PAG-1 (1.5)	A-3	Q-1	HR-1	SL-1/SL-2/SL-3 =60/35/5	W-1	14.9	B	2
実施例 4	PAG-1 (1.5)	A-4	Q-1	HR-1	SL-1/SL-2/SL-3 =60/35/5	W-1	19.2	A	0.1
実施例 5	PAG-2 (1.5)	A-1	Q-1	HR-1	SL-1/SL-2/SL-3 =60/35/5	W-1	17.2	B	8
実施例 6	PAG-3 (1.5)	A-1	Q-1	HR-1	SL-1/SL-2/SL-3 =60/35/5	W-1	18.3	A	1
実施例 7	PAG-1/PAG-4 (1.2/0.3)	A-1	Q-1	HR-1	SL-1/SL-2/SL-3 =60/35/5	W-1	18.1	A	1
実施例 8	PAG-1 (1.5)	A-1	Q-1	HR-3	SL-1/SL-2/SL-3 =60/35/5	W-1	16.8	B	6
実施例 9	PAG-1 (1.5)	A-1	Q-1	HR-2	SL-1/SL-2/SL-3 =60/35/5	W-1	16.9	B	3
実施例 10	PAG-1 (1.5)	A-1	Q-1	HR-1	SL-1/SL-2 =60/40	W-1	17.3	B	6
実施例 11	PAG-1 (1.5)	A-1	Q-1	HR-1	SL-1/SL-3 =95/5	W-1	17.2	B	9
実施例 12	PAG-1 (1.5)	A-1	Q-2	HR-1	SL-1/SL-2/SL-3 =60/35/5	W-1	18.3	A	2
実施例 13	PAG-1 (1.5)	A-1	Q-3	HR-1	SL-1/SL-2/SL-3 =60/35/5	W-1	18.5	A	2
比較例 1	PAG-4 (1.5)	A-1	Q-1	HR-1	SL-1/SL-2/SL-3 =60/35/5	W-1	9.4	E	21
比較例 2	PAG-5 (1.5)	A-1	Q-1	HR-1	SL-1/SL-2/SL-3 =60/35/5	W-1	10.5	E	19
比較例 3	PAG-1 (1.5)	A-5	Q-1	HR-1	SL-1/SL-2/SL-3 =60/35/5	W-1	11.1	D	18

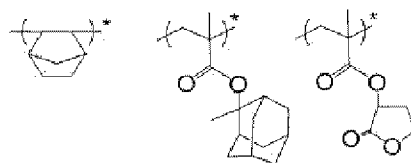
[0270] 上記表3中で使用した各種成分を以下にまとめて示す。

下記の各樹脂A-1～A-5、PAG-1～PAG-5などの各種化合物は、公知文献（例えば、特開2011-252148号、特開2009-258586号、特開2010-256879号など）を参照して、合成した。

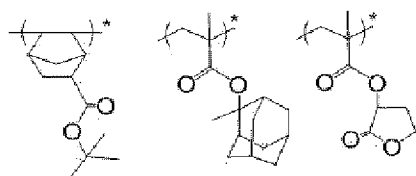
[0271] [化51]



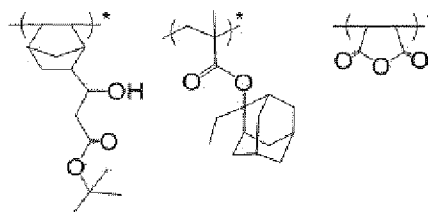
(A-1)



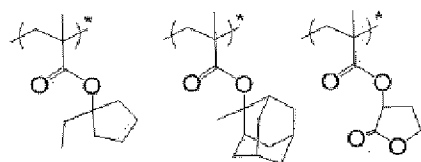
(A-2)



(A-3)



(A-4)



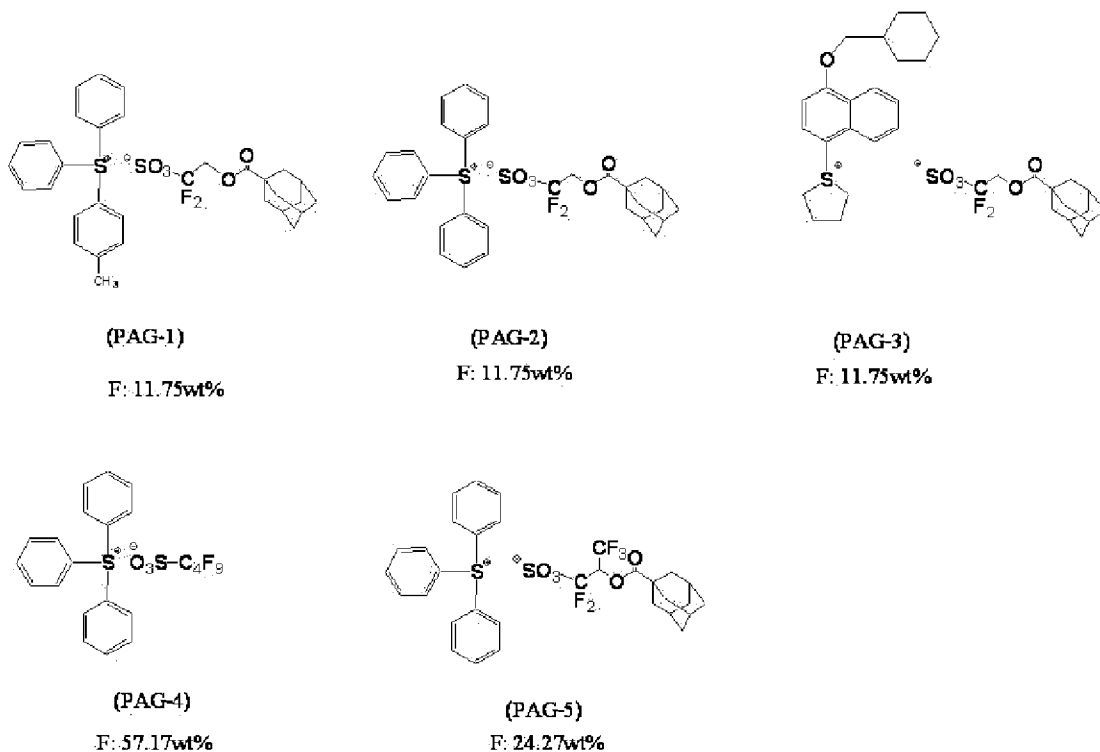
(A-5)

[0272] [表4]

樹脂	組成比(モル比)	分子量	分散度
A-1	30/20/50	11000	1.6
A-2	20/40/40	9000	1.7
A-3	30/20/50	10500	1.5
A-4	30/25/45	13000	1.8
A-5	35/20/45	12000	1.4

[0273] 上記表中、組成比は、上述した樹脂 A-1～A-5 に含まれる繰り返し単位
のモル比を示し、上記に示す化学式中の繰り返し単位の組成比を左から順
に示す。

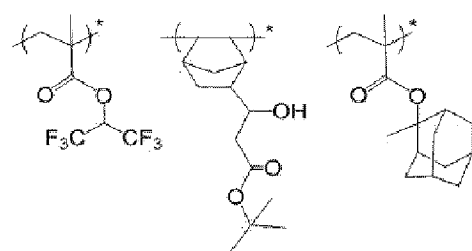
[0274] [化52]



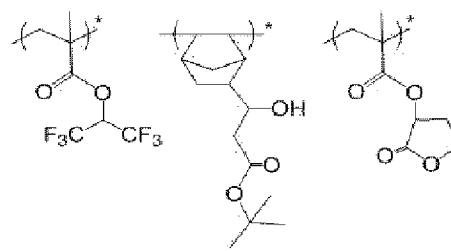
[0275] 上記化学式中、「F」は、アニオン中におけるフッ素原子の含有率〔（フ
ッ素原子の全分子量／アニオンの全分子量）×100〕を表す。

[0276]

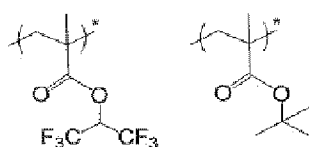
[化53]



(HR-1)



(HR-2)



(HR-3)

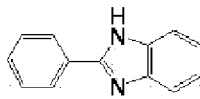
[0277] [表5]

樹脂	組成比(モル比)	分子量	分散度
HR-1	40/40/20	1200	1.8
HR-2	30/40/30	9500	1.9
HR-3	60/40	11000	1.6

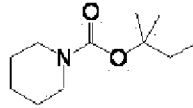
[0278] 上記表中、組成比は、上述した樹脂HR-1～HR-3に含まれる繰り返し単位のリモル比を示し、上記に示す化学式中の繰り返し単位のリモル比を左から順に示す。

[0279]

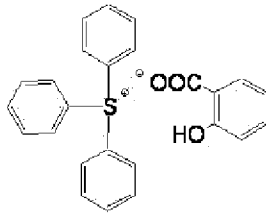
[化54]



(Q-1)



(Q-2)



(Q-3)

[0280] [溶剤]

SL-1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)

SL-2 : シクロヘキサノン

SL-1 : γ -ブチロラクトン

[0281] [界面活性剤]

W-1 : PF656 (OMNOVA社製)

[0282] <評価>

(パターン形成)

シリコンウエハ上に有機反射防止膜形成用のARC29SR (日産化学社製) を塗布し、205℃で60秒間ベークを行い、膜厚95nmの反射防止膜を形成した。その上に表3に示す感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物をそれぞれ塗布し、100℃で60秒間に亘ってベーク (PB: Prebake) を行い、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。

レジスト膜が形成されたウエハをArFエキシマレーザー液浸スキャナー (ASML社製; XT1700i、NA1.20、C-Quad、アウトerringマ0.900、インナーシグマ0.812、XY偏向) を用い、ホール部分が45nmであり且つホール間のピッチが90nmである正方配列のハーフトーンマスク (ここではネガ画像形成のため、ホールに対応する部分が

遮光されている)を介して、パターン露光を行った。液浸液としては超純水を用いた。その後、105℃で60秒間加熱(PEB:Post Exposure Bake)した。次いで、有機溶剤系現像液(酢酸ブチル)で30秒間パドルして現像し、リンス液(4-メチル-2-ペンタノール)で30秒間パドルしてリンスした。続いて、4000rpmの回転数で30秒間ウエハを回転させることにより、孔径45nmのコンタクトホールパターンを得た。

[0283] (現像欠陥評価)

上述した方法によりコンタクトホールパターンを形成したシリコンウエハに対して、欠陥検査装置KLA2360機(KLAテンコール(株)製)により現像欠陥数を測定し、単位面積[cm²]の現像欠陥数を計算した。値が少ないほど良好であることを意味する。結果をまとめて表3に示す。

[0284] (露光ラチチュード(EL))

測長走査型電子顕微鏡(SEM(株)日立製作所S-9380II)によりホールサイズを観察し、ホール部分が45nmのコンタクトホールパターンを解像する時の最適露光量を感度(E_{opt})(mJ/cm²)とした。求めた最適露光量(E_{opt})を基準とし、次いでホールサイズが目的の値である45nmの±10%(即ち、40.5nm及び49.5nm)となるときの露光量を求めた。そして、次式で定義される露光ラチチュード(EL、%)を算出した。ELの値が大きいほど、露光量変化による性能変化が小さく、好ましい。結果をまとめて表3に示す。

$$[EL(\%)] = \left[\left[(\text{ホール部分が} 40.5 \text{ nmとなる露光量}) - (\text{ホール部分が} 49.5 \text{ nmとなる露光量}) \right] / E_{opt} \right] \times 100$$

[0285] (パターン形状評価)

上述した方法により得られたコンタクトホールパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察し、レジストパターンの底部におけるホール径L_bと、レジストパターンの上部でのホール径L_aを測定した。L_aとL_bとの比(L_a/L_b)が1に近いほど、パターン形状としては好ましい。L_a

と L_b との比 (L_a/L_b) と 1 の差の絶対値によって、下記の 5 段階に区別して評価を行った。結果をまとめて表 3 に示す。

$$A : |1 - (L_a/L_b)| \leq 0.05$$

$$B : 0.05 < |1 - (L_a/L_b)| \leq 0.1$$

$$C : 0.1 < |1 - (L_a/L_b)| \leq 0.15$$

$$D : 0.15 < |1 - (L_a/L_b)| \leq 0.2$$

$$E : 0.2 < |1 - (L_a/L_b)|$$

[0286] 表 3 に示すように、本発明のパターン形成方法を用いると、露光ラチチュード、現像特性、及びパターンプロファイルが良好な形状のパターンが形成されることが確認された。

また、実施例 1 ～ 4 の比較から分かるように、樹脂 (B) が一般式 (V I I I) で表される繰り返し単位を有する場合 (実施例 4)、上記特性がより優れることが確認された。

また、実施例 1 と実施例 7 との比較から分かるように、一般式 (A - 1) で表される化合物と、該化合物とは異なる、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物とを併用する場合 (実施例 7)、上記特性がより優れることが確認された。

また、実施例 1 と実施例 10 との比較から分かるように、溶剤にラクトン系溶剤が含まれる場合 (実施例 1)、上記特性がより優れることが確認された。

また、実施例 1 と実施例 11 との比較から分かるように、溶剤にケトン系溶剤が含まれる場合 (実施例 1)、上記特性がより優れることが確認された。

また、実施例 1 と実施例 12 ～ 13 との比較から分かるように、酸拡散制御剤として、光酸発生剤 (A) に対して相対的に弱酸となるオニウム塩、又は、一般式 (d - 1) で表すカルバメート基を構成する保護基を有する塩基性化合物を使用する場合 (実施例 12 及び 13)、上記特性がより優れることが確認された。

[0287] 一方、所定の光酸発生剤を使用しなかった比較例 1 及び 2、並びに、所定の樹脂（B）を使用しなかった比較例 3 においては、上記特性が劣っていた。

請求の範囲

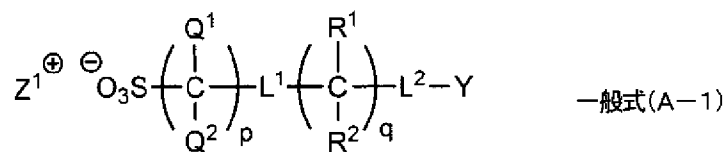
[請求項1] (ア) 下記 (A) 及び (B) を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって膜を形成する工程、

(A) 一般式 (A-1) で表される、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (B) 一般式 (n1) で表される繰り返し単位を有する、酸の作用により極性が増大して有機溶剤を含む現像液に対する溶解性が減少する樹脂

(イ) 前記膜に活性光線又は放射線を照射する工程、及び、

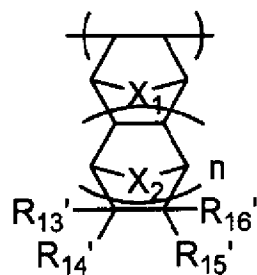
(ウ) 前記活性光線又は放射線が照射された膜を、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程、を有するパターン形成方法。

[化1]



一般式 (A-1) 中、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又は有機基を表し、少なくとも一方はフッ素原子、又は、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 p は、1～3の整数を表す。 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。 q は、2～8の整数を表す。 L^1 は、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、又は $-OCO-$ を表す。 L^2 は、単結合又は2価の連結基を表す。 Y は、置換基を有してもよい炭素数3～18の環状構造を有する基を表す。 Z^{1+} は、カチオンを表す。一般式 (A-1) 中のアニオンにおいて、フッ素原子の含有率は0～20質量%である。

[化2]



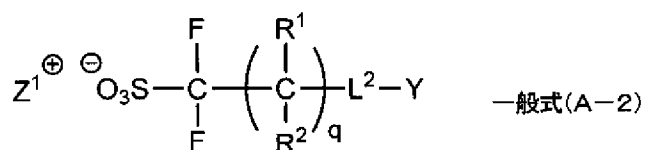
(n I)

一般式 (n I) 中、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、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、ラクトン構造を有する基、又は、酸分解性基を有する基を表す。 X_1 及び X_2 は、それぞれ独立に、メチレン基、エチレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。 n は、0～2の整数を表す。

[請求項2]

一般式 (A-1) で表される化合物が、下記一般式 (A-2) で表される化合物である、請求項1に記載のパターン形成方法。

[化3]



一般式(A-2)

一般式 (A-2) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素で置換されていない有機基を表す。 q は、2～8の整数を表す。 L^2 は、単結合又は2価の連結基を表す。 Y は、置換基を有してもよい炭素数3～18の環状構造を有する基を表す。一般式 (A-2) 中のアニオンにおいて、フッ素原子の含有率は、0～20質量%以下である。 Z^1 は、カチオンを表す。

[請求項3]

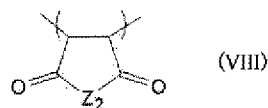
前記 Y が、多環式脂肪族基である請求項1又は2に記載のパターン形成方法。

[請求項4] 一般式 (n I) において、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち少なくとも一つは酸分解性基を有する基である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

[請求項5] 前記酸分解性基を有する基が、 $*^1-L^3-AD$ で表される基である請求項 4 に記載のパターン形成方法。なお、 L^3 は、アルキレン基を表す。 AD は、酸分解性基を表す。 $*^1$ は、前記樹脂との結合位置を表す。

[請求項6] 樹脂 (B) が下記一般式 (V I I I) で表される繰り返し単位を有する、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

[化4]



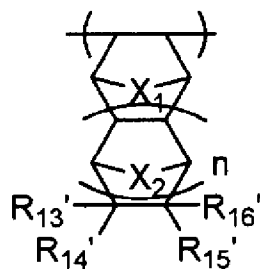
一般式 (V I I I) において、 Z_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_{41})-$ を表す。 R_{41} は、水素原子、水酸基、アルキル基又は $-OSO_2-R_{42}$ を表す。 R_{42} は、アルキル基、シクロアルキル基又は樟腦残基を表す。

[請求項7] 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、更に疎水性樹脂を含み、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物における前記疎水性樹脂の含有量が、固形分基準で 0.01 ～ 10 質量%である、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

[請求項8] 前記疎水性樹脂が、フッ素原子、珪素原子、及び、前記疎水性樹脂の側鎖部分に含有される CH_3 部分構造からなる群から選ばれるいずれか 1 種以上を有する、請求項 7 に記載のパターン形成方法。

[請求項9] 前記疎水性樹脂が一般式 (n I) で表される繰り返し単位を有する、請求項 7 又は 8 に記載のパターン形成方法。

[化5]



(n I)

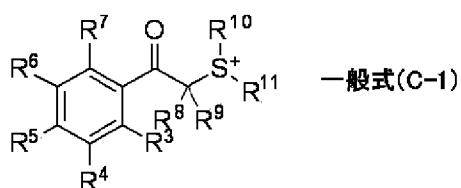
一般式 (n I) 中、 $R_{13}' \sim R_{16}'$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、ラクトン構造を有する基、又は、酸分解性基を有する基を表す。 X_1 及び X_2 は、それぞれ独立に、メチレン基、エチレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。 n は、0～2の整数を表す。

[請求項10] 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、更に鎖状又は環状のケトン系溶剤を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

[請求項11] 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、更にラクトン系溶剤を含む、請求項1～10のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

[請求項12] 前記 Z^{1+} が、一般式 (C-1) ～ (C-3) で表されるカチオンのうちいずれか一つである請求項1～11のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

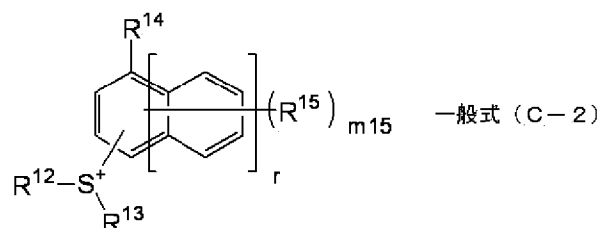
[化6]



一般式 (C-1) 中、 $R^3 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子、水酸

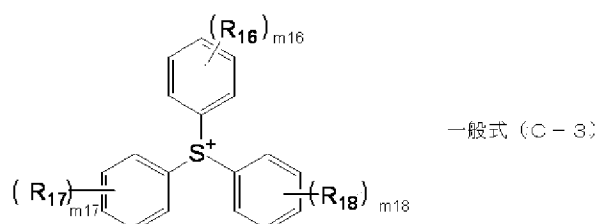
基、カルボキシ基、ハロゲン原子又は有機基を表す。なお、 $R^3 \sim R^9$ のうち少なくとも一つは水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子又は有機基を表す。 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、又は、アルコキシカルボニルシクロアルキル基を表す。また、 $R^3 \sim R^7$ のうち任意の2つは、互いに結合して環を形成してもよい。また、 R^8 と R^9 、又は、 R^{10} と R^{11} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

[化7]



一般式 (C-2) 中、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はナフチル基を表す。 R^{14} 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、単環もしくは多環のシクロアルキル骨格を有する基、又は、アルキレンオキシド鎖を表す。 R^{15} は、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子又は有機基を表す。 r は、0～2の整数を表す。 $m15$ は、0～8の整数を表す。なお、 R^{12} と R^{13} は、互いに結合して環を形成してもよい。

[化8]



一般式 (C-3) 中、 $R^{16} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に水酸基、カルボ

キシル基、ハロゲン原子又は有機基を表す。m 1 6～m 1 8は、それぞれ独立に、0～5の整数を表す。R¹⁶～R¹⁸のうち任意の2つは、互いに結合して環を形成してもよい。なお、m 1 6～m 1 8のうち少なくとも一つは1以上の整数を表す。

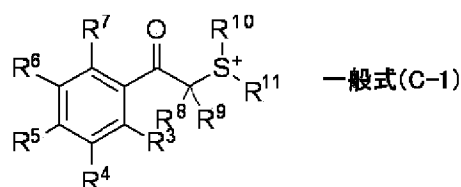
[請求項13] 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、更に、前記一般式(A-1)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物とは異なる、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する、請求項1～12のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

[請求項14] 請求項1に記載のパターン形成方法に使用される前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、更に疎水性樹脂を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項15] 請求項1に記載のパターン形成方法に使用される前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、更に鎖状又は環状のケトン系溶剤を含み、

前記Z¹⁺が、一般式(C-1)～(C-3)で表されるカチオンのうちいずれか一つである感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

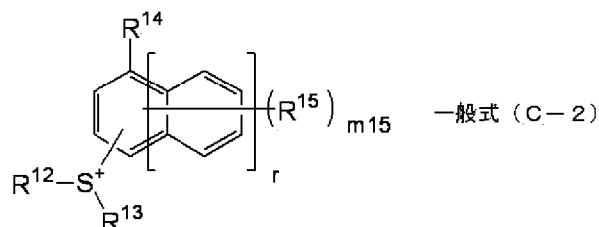
[化9]



一般式(C-1)中、R³～R⁹は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子又は有機基を表す。なお、R³～R⁹のうち少なくとも一つは水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子又は有機基を表す。R¹⁰及びR¹¹は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、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、又は、アルコキシカルボニルシクロアルキル基を表す。また、R³

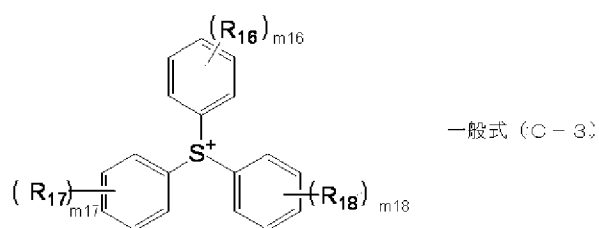
～R⁷のうち任意の2つは、互いに結合して環を形成してもよい。また、R⁸とR⁹、又は、R¹⁰とR¹¹は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

[化10]



一般式 (C-2) 中、R¹²及びR¹³は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はナフチル基を表す。R¹⁴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、単環もしくは多環のシクロアルキル骨格を有する基、又は、アルキレンオキシド鎖を表す。R¹⁵は、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子又は有機基を表す。rは、0～2の整数を表す。m₁₅は、0～8の整数を表す。なお、R¹²とR¹³は、互いに結合して環を形成してもよい。

[化11]



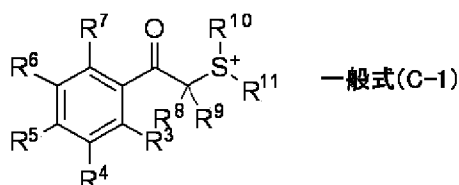
一般式 (C-3) 中、R¹⁶～R¹⁸は、それぞれ独立に水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子又は有機基を表す。m₁₆～m₁₈は、それぞれ独立に、0～5の整数を表す。R¹⁶～R¹⁸のうち任意の2つは、互いに結合して環を形成してもよい。なお、m₁₆～m₁₈のうち少なくとも一つは1以上の整数を表す。

[請求項16]

請求項1に記載のパターン形成方法に使用される前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、更にラクトン系溶剤を含み、

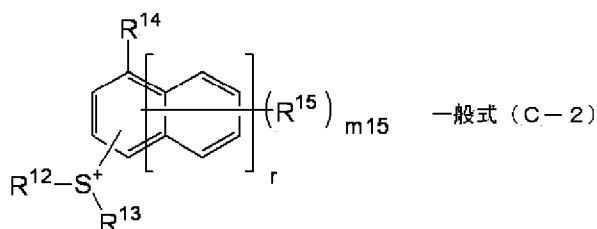
前記 Z^{1+} が、一般式 (C-1) ~ (C-3) で表されるカチオンのうちいずれか一つである感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化12]



一般式 (C-1) 中、 $R^3 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子又は有機基を表す。なお、 $R^3 \sim R^9$ のうち少なくとも一つは水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子又は有機基を表す。 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、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、又は、アルコキシカルボニルシクロアルキル基を表す。また、 $R^3 \sim R^7$ のうち任意の2つは、互いに結合して環を形成してもよい。また、 R^8 と R^9 、又は、 R^{10} と R^{11} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

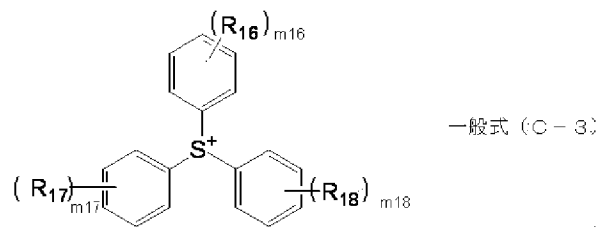
[化13]



一般式 (C-2) 中、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はナフチル基を表す。 R^{14} 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、単環もしくは多環のシクロアルキル骨格を有する基、又は、アルキレンオキシド鎖を表す。 R^{15} は、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子又は有機基を表す。 r は、0 ~ 2 の整数を表す。 m_{15} は、0 ~ 8 の整数を表す。なお、 R^{12} と R^{13} は、互いに

結合して環を形成してもよい。

[化14]



一般式 (C-3) 中、 $R^{16} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子又は有機基を表す。 $m_{16} \sim m_{18}$ は、それぞれ独立に、0～5の整数を表す。なお、 $R^{16} \sim R^{18}$ のうち任意の2つは、互いに結合して環を形成してもよい。

[請求項17] 請求項1に記載のパターン形成方法に使用される前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、更に、前記一般式 (A-1) で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物とは異なる、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項18] 請求項1～13のいずれか1項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

[請求項19] 請求項18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/JP2014/062458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/038(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/038, G03F7/004, G03F7/039, G03F7/32

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
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.
A X	JP 2013-029823 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 07 February 2013 (07.02.2013), claims; paragraphs [0079], [0119], [0127] to [0130]; paragraphs [0133] to [0135], resist 2-11 & US 2012/0328987 A1 & KR 10-2013-0000347 A & TW 201305734 A	1-18 19
A X	JP 2011-186247 A (Fujifilm Corp.), 22 September 2011 (22.09.2011), claims; paragraph [0424], PAG-I-4; paragraph [0425], PAG-II-2; paragraphs [0427], [0436] (Family: none)	1-18 19

☒ 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
21 May, 2014 (21.05.14)

Date of mailing of the international search report
03 June, 2014 (03.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062458

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A X	JP 2009-258586 A (Fujifilm Corp.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims; paragraphs [0329], [0334] (Family: none)	1-18 19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062458

Any one of acid generators PAG-1 to PAG-3 in the examples set forth in paragraphs [0267]-[0286] of the description does not correspond to a compound which is represented by general formula (A-1) set forth in claims and which generates an acid upon irradiation of active light or radiation. Consequently, all of the examples set forth in paragraphs [0267]-[0286] of the description do not correspond to the invention of claims 1-19.

Therefore, the inventions of claims 1-19 are not disclosed within the meaning of PCT Article 5 and lack the support within the meaning of PCT Article 6.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/038(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/038, G03F7/004, G03F7/039, G03F7/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 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
A X	JP 2013-029823 A（信越化学工業株式会社）2013.02.07, 【特許請求の範囲】、【0079】、【0119】、 【0127】－【0130】、【0133】－【0135】 レジスト2-11 & US 2012/0328987 A1 & KR 10-2013-0000347 A & TW 201305734 A	1-18 19
A X	JP 2011-186247 A（富士フイルム株式会社）2011.09.22, 【特許請求の範囲】、【0424】PAG-I-4, 【0425】 PAG-I I-2, 【0427】、【0436】（ファミリーなし）	1-18 19

☒ 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

2 1 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 6 . 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100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

倉持 俊輔

2 H

3 2 0 9

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

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
A X	JP 2009-258586 A (富士フイルム株式会社) 2009. 11. 05, 【特許請求の範囲】 , 【 0 3 2 9 】 , 【 0 3 3 4 】 (ファミリーなし)	1-18 19

明細書〔0267〕－〔0286〕に記載された実施例における酸発生剤PAG－1乃至PAG－3はいずれも、請求の範囲に記載された一般式（A－1）で表される、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物には該当しておらず、明細書〔0267〕－〔0286〕に記載されたすべての実施例は、請求項1－19に係る発明に該当していない。

したがって、請求項1－19に係る発明は、PCT第5条の意味において開示されておらず、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。