

(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
2024年9月12日(12.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/185674 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/007719
- (22) 国際出願日: 2024年3月1日(01.03.2024)
- (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 2023-034922 2023年3月7日(07.03.2023) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 金子 明弘 (KANEKO Akihiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 後藤 研由 (GOTO Akiyoshi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人航栄事務所 (KOH-EI, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング9階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

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

(57) Abstract: This actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition comprises: a resin having a polarity that increases due to action of an acid; an onium salt (B) represented by formula (1) described in the description; and a resin (C) satisfying specific conditions. This resist film is formed using the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition. This pattern-forming method and this production method for an electronic device use the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition.

(57) 要約: 酸の作用により極性が増大する樹脂、明細書中に記載の式(1)で表されるオニウム塩(B)、及び特定の条件を満たす樹脂(C)を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたレジスト膜、パターン形成方法及び電子デバイスの製造方法。



WO 2024/185674 A1

明 細 書

発明の名称：

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

技術分野

[0001] 本発明は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法に関する。より詳細には、本発明は、超LSI (Large Scale Integration) 及び高容量マイクロチップの製造プロセス、ナノインプリント用モールド作成プロセス並びに高密度情報記録媒体の製造プロセス等に適用可能な超マイクロリソグラフィプロセス、並びにその他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いることができる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、IC (Integrated Circuit)、LSI (Large Scale Integration) などの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、レジスト組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域又はクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もg線からi線に、更にKrFエキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られ、現在では193nm波長を有するArFエキシマレーザーを光源とする露光機が開発されている。また、更に解像力を高める技術として、従来から投影レンズと試料の間に高屈折率の液体（以下、「液浸液」ともいう）で満たす、所謂、液浸法の開発が進んでいる。

[0003] また、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線 (EB)、X線及

び極紫外線（EUV）等を用いたリソグラフィも開発が進んでいる。これに伴い、各種の活性光線又は放射線に有効に感応するレジスト組成物が開発されている。

[0004] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として様々な組成物が知られている。特許文献1には、酸の作用により有機溶剤含有現像液に対する溶解度が変化する樹脂、光酸発生剤、フッ素原子を有する疎水性樹脂を含むレジスト組成物が記載されている。特許文献2には、酸感受性である第1のポリマー、特定構造を有し、第1のポリマーの表面エネルギーよりも低い表面エネルギーを有する第2のポリマー、光酸発生剤、及び溶剤を含むレジスト組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2016-206586号公報

特許文献2：日本国特開2012-32782号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 昨今、レジスト組成物に求められる性能はますます高くなっている。特に、ラインウィズスラフネス（Line Width Roughness：LWR）性能及び現像後の残渣の低減について更なる改良が求められている。LWR性能とはパターンのLWRを小さくできる性能のことを指す。

[0007] 本発明は、LWR性能に優れ、かつ、現像後の残渣を低減できる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することを課題とする。

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

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、以下の構成により上記課題を解決できることを見出した。

[0009] [1]

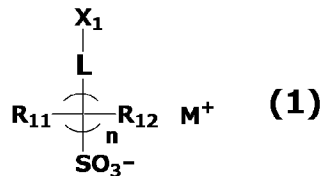
酸の作用により極性が増大する樹脂 (A)、下記式 (1) で表されるオニウム塩 (B)、及び以下の (i) ~ (iii) を全て満たす樹脂 (C) を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(i) フッ素原子を含まない。

(ii) 上記樹脂 (C) の S P 値 [S P_C] が上記樹脂 (A) の S P 値 [S P_A] よりも小さく、かつ 17.00 以下である。

(iii) 上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分に対し、0.01 ~ 10 質量%の含有量である。

[0010] [化1]



[0011] 式 (1) 中、

R₁₁ は水素原子、シアノ基、ニトロ基、下記式 (1A) で表される置換基、又は下記式 (1B) で表される置換基を表す。

R₁₂ は、水素原子又はフッ素原子を有さない置換基を表す。

n は 1 ~ 4 の整数を表す。n が 2 ~ 4 の整数である場合、複数ある R₁₁ 及び R₁₂ は、同一であっても異なってもよく、少なくとも一つの R₁₁ はシアノ基、ニトロ基、下記式 (1A) で表される置換基、又は下記式 (1B) で表される置換基を表す。

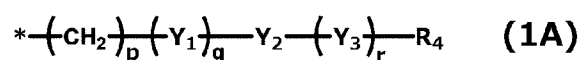
L は単結合又は 2 価の連結基を表す。

X₁ は水素原子又は有機基を表す。

M⁺ は有機カチオンを表す。

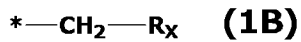
R₁₁、R₁₂、L 及び X₁ のうち少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成してもよい。

[0012] [化2]



[0013] 式(1A)中、 Y_1 及び Y_3 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $-NR_3-$ を表し、 R_3 は水素原子又はアルキル基を表す。 Y_2 は $-C(=O)-$ 又は $-SO_2-$ を表す。 R_4 はアルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基を表す。 p は0~2の整数を表し、 q 及び r はそれぞれ独立に、0又は1を表す。 $*$ は結合位置を表す。

[0014] [化3]

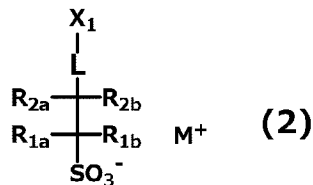


[0015] 式(1B)中、 R_x はシアノ基又はニトロ基を表す。 $*$ は結合位置を表す。

[0016] [2]

上記式(1)で表されるオニウム塩が、下記式(2)で表される、[1]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0017] [化4]



[0018] 式(2)中、

R_{1a} 及び R_{2a} は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ニトロ基、上記式(1A)で表される置換基、又は上記式(1B)で表される置換基を表し、 R_{1a} 及び R_{2a} の少なくとも一方は、シアノ基、ニトロ基又は上記式(1A)で表される置換基、又は上記式(1B)で表される置換基を表す。

R_{1b} 及び R_{2b} は、それぞれ独立に、水素原子又はフッ素原子を有さない置換基を表す。

L 、 X_1 及び M^+ は、それぞれ上記式(1)中の L 、 X_1 及び M^+ と同じ意味を表す。

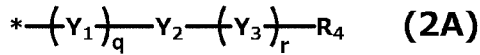
R_{1a} 、 R_{1b} 、 R_{2a} 、 R_{2b} 、 L 及び X_1 のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。

[0019] [3]

上記式(2)において、 R_{1a} は、水素原子、シアノ基、ニトロ基、又は下

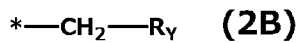
記式 (2 A) で表される置換基を表し、R_{2a}は、シアノ基、ニトロ基、下記式 (2 A) で表される置換基、又は下記式 (2 B) で表される置換基を表す、[2] に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0020] [化5]



[0021] 式 (2 A) 中、Y₁及びY₃は、それぞれ独立に、-O-又は-NR₃-を表し、R₃は水素原子又はアルキル基を表す。Y₂は-C(=O)-又は-SO₂-を表す。R₄はアルキル基、シクロアルキル基、またはアリアル基を表す。q及びrはそれぞれ独立に、0又は1を表す。*は結合位置を表す。

[0022] [化6]



[0023] 式 (2 B) 中、R_Yはシアノ基、ニトロ基、又は上記式 (2 A) で表される置換基を表す。*は結合位置を表す。

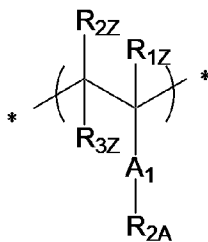
[0024] [4]

上記樹脂 (C) が酸分解性を有さない、[1] ~ [3] のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

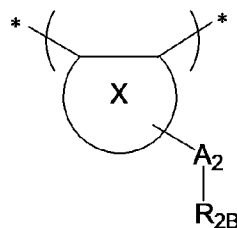
[0025] [5]

上記樹脂 (C) が下記式 (3 A) で表される繰り返し単位、及び式 (3 B) で表される繰り返し単位のうち少なくとも1種を含む、[1] ~ [4] のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0026] [化7]



(3A)



(3B)

[0027] 式 (3 A) 中、R_{1z}は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又は

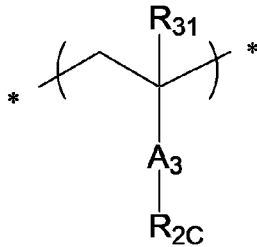
シアノ基を表す。R_{2Z}及びR_{3Z}は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。A₁は2価の連結基を表す。R_{2A}は、CH₃部分構造を2つ以上含む有機基を表す。R_{1Z}～R_{3Z}及びA₁は、少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。

式(3B)中、Xは脂環式基を表す。A₂は2価の連結基を表す。R_{2B}はCH₃部分構造を2つ以上含む有機基を表す。

[0028] [6]

上記樹脂(C)が、下記式(3C)で表され、酸分解性を有しない繰り返し単位を含む、[1]～[5]のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0029] [化8]



(3C)

[0030] 式(3C)中、R₃₁は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はシアノ基を表す。A₃は2価の連結基を表す。R_{2C}はCH₃部分構造を2つ以上含む有機基を表す。

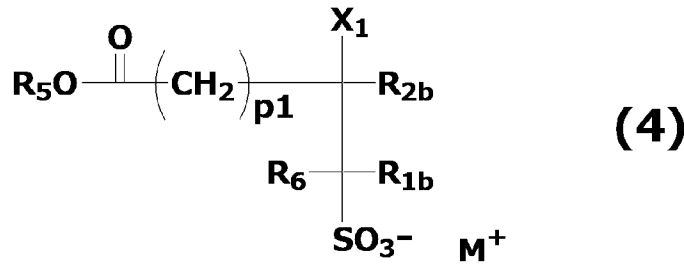
[0031] [7]

上記式(2)中、R_{1a}はシアノ基、ニトロ基又は上記式(2A)で表される置換基を表す、[2]又は[3]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0032] [8]

上記式(2)で表されるオニウム塩が、下記式(4)で表される、[7]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化9]



[0033] 式(4)中、 R_5 はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。 p1 は0又は1を表す。 R_6 は、シアノ基又は $-\text{SO}_2-\text{R}_7$ で表される基を表す。 R_7 は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。 $\text{R}_{1\text{b}}$ 、 $\text{R}_{2\text{b}}$ 、 X_1 及び M^+ は、それぞれ上記式(2)中の $\text{R}_{1\text{b}}$ 、 $\text{R}_{2\text{b}}$ 、 X_1 及び M^+ と同じ意味を表す。

[0034] [9]

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の上記オニウム塩(B)の含有量に対する上記樹脂(C)の含有量の質量比($(\text{C}) / (\text{B})$)が、0.05~3.0である、[1]~[8]のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0035] [10]

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対するフッ素原子の含有量が1.00質量%以下である、[1]~[9]のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[11]

[1]~[10]のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された、レジスト膜。

[0036] [12]

[1]~[10]のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程と、上記レジスト膜を露光する工程と、上記露光されたレジスト膜を現像液を用いて現像する工程と、を有する、パターン形成方法。

[1 3]

[1 2] に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

発明の効果

[0037] 本発明により、LWR性能に優れ、かつ、現像後の残渣を低減できる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することができる。

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

発明を実施するための形態

[0038] 以下、本発明について詳細に説明する。

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

[0039] 本明細書において、「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV: Extreme Ultraviolet）、X線、軟X線、及び電子線（EB: Electron Beam）等を意味する。

本明細書において、「光」とは、活性光線又は放射線を意味する。

本明細書において、「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線、X線、及びEUV等による露光のみならず、電子線、及びイオンビーム等の粒子線による描画も含む。

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

[0040] 本明細書において、(メタ)アクリレートはアクリレート及びメタクリレートの少なくとも1種を表す。また(メタ)アクリル酸はアクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも1種を表す。

[0041] 本明細書において、樹脂の重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)、及び分散度(分子量分布ともいう)(M_w/M_n)は、GPC(Gel

Permeation Chromatography) 装置 (東ソー株式会社製 HLC-8120GPC) による GPC 測定 (溶剤: テトラヒドロフラン、流量 (サンプル注入量): $10\mu\text{L}$ 、カラム: 東ソー株式会社製 TSK gel Multipore HXL-M、カラム温度: 40°C 、流速: $1.0\text{mL}/\text{分}$ 、検出器: 示差屈折率検出器 (Refractive Index Detector)) によるポリスチレン換算値として定義される。

[0042] 本明細書中における基 (原子団) の表記について、本発明の趣旨に反しない限り、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さない基と共に置換基を含む基をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基 (無置換アルキル基) のみならず、置換基を有するアルキル基 (置換アルキル基) をも包含する。また、本明細書中における「有機基」とは、少なくとも 1 個の炭素原子を含む基をいう。

置換基としては、特に断らない限り、1 価の置換基が好ましい。置換基の例としては水素原子を除く 1 価の非金属原子団を挙げることができ、例えば、以下の置換基 T から選択できる。

[0043] (置換基 T)

置換基 T としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等のハロゲン原子; メトキシ基、エトキシ基及び tert-ブトキシ基等のアルコキシ基; シクロアルキルオキシ基; フェノキシ基及び p-トリルオキシ基等のアリールオキシ基; メトキシカルボニル基及びブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基; シクロアルキルオキシカルボニル基; フェノキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基; アセトキシ基、プロピオニルオキシ基及びベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基; アセチル基、ベンゾイル基、イソブチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基及びメトキサリル基等のアシル基; スルファニル基; メチルスルファニル基及び tert-ブチルスルファニル基等のアルキルスルファニル基; フェニルスルファニル基及び p-トリルスルファニル基等のアリールスルファニル基; アル

キル基；アルケニル基；シクロアルキル基；アリール基；芳香族複素環式基；ヒドロキシ基；カルボキシル基；ホルミル基；スルホ基；シアノ基；アルキルアミノカルボニル基；アリールアミノカルボニル基；スルホンアミド基；シリル基；アミノ基；カルバモイル基；等が挙げられる。また、これらの置換基が更に1個以上の置換基を有することができる場合は、その更なる置換基として上記した置換基から選択した置換基を1個以上有する基（例えば、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、トリフルオロメチル基など）も置換基Tの例に含まれる。

ただし、式(N1)中の R_{1b} 及び R_{2b} における「フッ素原子を有さない置換基」などのフッ素原子を有しないと記載している場合には、上記置換基Tとしてフッ素原子は含まない。

[0044] 本明細書において、表記される2価の基の結合方向は、特に断らない限り制限されない。例えば、「X-Y-Z」なる式で表される化合物中の、Yが-COO-である場合、Yは、-CO-O-であってもよく、-O-CO-であってもよい。上記化合物は「X-CO-O-Z」であってもよく、「X-O-CO-Z」であってもよい。

[0045] 本明細書において、酸解離定数(pKa)とは、水溶液中でのpKaを表し、具体的には、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、計算により求められる値である。本明細書中に記載したpKa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す。

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)。

[0046] また、pKaは、分子軌道計算法によっても求められる。この具体的な方法としては、熱力学サイクルに基づいて、水溶液中におけるH⁺解離自由エネルギーを計算することで算出する手法が挙げられる。H⁺解離自由エネルギー

の計算方法については、例えばDFT（密度汎関数法）により計算することができるが、他にも様々な手法が文献等で報告されており、これに制限されるものではない。なお、DFTを実施できるソフトウェアは複数存在するが、例えば、Gaussian16が挙げられる。

[0047] 本明細書において、pKaとは、上述した通り、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られる値を指すが、この手法によりpKaが算出できない場合には、DFT（密度汎関数法）に基づいてGaussian16により得られる値を採用するものとする。

本明細書において、pKaは、上述した通り「水溶液中でのpKa」を指すが、水溶液中でのpKaが算出できない場合には、「ジメチルスルホキシド（DMSO）溶液中でのpKa」を採用するものとする。

[0048] 本明細書において、「固形分」とは、感活性光線性又は感放射線性膜を形成する成分を意味し、溶剤は含まれない。また、感活性光線性又は感放射線性膜を形成する成分であれば、その性状が液体状であっても、固形分とみなす。

[0049] [感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物]

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（「本発明の組成物」ともいう。）は、酸の作用により極性が増大する樹脂（A）、下記式（1）で表されるオニウム塩（B）、及び以下の（i）～（iii）を全て満たす樹脂（C）を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物である。

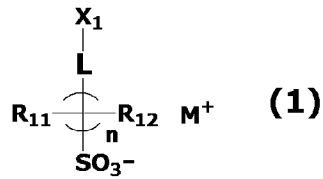
（i）フッ素原子を含まない。

（ii）上記樹脂（C）のSP値 $[SP_C]$ が上記樹脂（A）のSP値 $[SP_A]$ よりも小さく、かつ17.00以下である。

（iii）上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分に対し、0.01～10質量%の含有量である。

[0050]

[化10]



[0051] 式(1)中、

R_{11} は水素原子、シアノ基、ニトロ基、下記式(1A)で表される置換基、又は下記式(1B)で表される置換基を表す。

R_{12} は、水素原子又はフッ素原子を有さない置換基を表す。

n は1~4の整数を表す。 n が2~4の整数である場合、複数ある R_{11} 及び R_{12} は、同一であっても異なってもよく、少なくとも一つの R_{11} はシアノ基、ニトロ基、下記式(1A)で表される置換基、又は下記式(1B)で表される置換基を表す。

を表す。

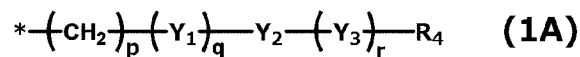
L は単結合又は2価の連結基を表す。

X_1 は水素原子又は有機基を表す。

M^+ は有機カチオンを表す。

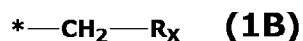
R_{11} 、 R_{12} 、 L 及び X_1 のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。

[0052] [化11]



式(1A)中、 Y_1 及び Y_3 はそれぞれ独立に、 $-O-$ 又は $-NR_3-$ を表し、 R_3 は水素原子又はアルキル基を表す。 Y_2 は $-C(=O)-$ 又は $-SO_2-$ を表す。 R_4 はアルキル基、シクロアルキル基、またはアリアル基を表す。 p は0~2の整数を表し、 q 及び r はそれぞれ独立に、0又は1を表す。 $*$ は結合位置を表す。

[0053] [化12]



[0054] 式(1B)中、 R_x はシアノ基又はニトロ基を表す。*は結合位置を表す。

[0055] 本発明の組成物が、LWR性能に優れ、及び現像後の残渣を低減できるメカニズムは明らかではないが、本発明者らは以下のように推定している。ただし、本発明は以下の推定メカニズムによって何ら制限されない。

本発明の組成物が含有する式(1)で表されるオニウム塩(B)は、式(1)中の R_{11} として、少なくとも1つ、シアノ基、ニトロ基、式(1A)で表される置換基、又は式(1B)で表される置換基を有する。これらの電子求引性を有する基は親水性であり、酸の作用により極性が増大する樹脂(A)との相溶性が高いため、オニウム塩(B)は均一に分散されており、上記オニウム塩(B)から発生する酸のバラツキが抑えられることで、優れたLWR性能を発揮すると考えられる。また、式(1)で表されるオニウム塩が均一に分散されていることで、残渣の要因となるイオン性の凝集物が生成しにくくなっており、現像後の残渣を低減できると考えられる。さらに、式(1)で表されるオニウム塩は、 $-SO_3^-$ が結合した炭素原子及び上記炭素原子に結合した炭素原子に、電子求引性を有する、シアノ基、ニトロ基、式(1A)で表される置換基又は式(1B)で表される置換基が結合しており、上記オニウム塩から発生する酸の酸強度も確保できる。

[0056] また、光酸発生剤と疎水性樹脂とを併用しているレジスト組成物を用いる場合、レジスト組成物により形成されるレジスト膜の膜厚方向において、疎水性樹脂は基板とは反対側の表面に偏在し、親水性の高い光酸発生剤は、基板側にやや偏在しているものと推定される。

本発明の組成物に含まれる樹脂(C)は樹脂(A)よりも疎水性が高く、レジスト膜の膜厚方向においては、基板とは反対側の表面に偏在していると推定されるが、フッ素原子を含まないため、レジスト組成物において汎用されるフッ素含有疎水性樹脂ほど疎水性は高くはなく、基板とは反対側の表面側に適度に偏在していると考えられる。その結果、オニウム塩(B)の膜厚方向における分散性が向上し、さらにLWR性能が向上するものと考えられる。

[0057] 本発明の組成物は、典型的にはレジスト組成物であり、ポジ型のレジスト組成物であっても、ネガ型のレジスト組成物であってもよい。本発明の組成物は、アルカリ現像用のレジスト組成物であっても、有機溶剤現像用のレジスト組成物であってもよい。

本発明の組成物は、化学増幅型のレジスト組成物であっても、非化学増幅型のレジスト組成物であってもよい。本発明の組成物は、典型的には、化学増幅型のレジスト組成物である。

本発明の組成物を用いて感活性光線性又は感放射線性膜を形成することができる。本発明の組成物を用いて形成された感活性光線性又は感放射線性膜は、典型的にはレジスト膜である。

以下において、まず、本発明の組成物の各種成分について詳述する。

[0058] [酸の作用により極性が增大する樹脂 (A)]

本発明の組成物は、酸の作用により極性が增大する樹脂 (A) (「樹脂 (A)」ともいう。) を含有する。

樹脂 (A) は、通常、酸の作用により分解し極性が增大する基 (「酸分解性基」ともいう。) を含み、酸分解性基を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。樹脂 (A) が酸分解性基を有する場合、本明細書におけるパターン形成方法において、典型的には、現像液としてアルカリ現像液を採用した場合には、ポジ型パターンが好適に形成され、現像液として有機系現像液を採用した場合には、ネガ型パターンが好適に形成される。

酸分解性基を有する繰り返し単位としては、酸分解性基を有する繰り返し単位以外に、不飽和結合を含む酸分解性基を有する繰り返し単位が好ましい。

[0059] (酸分解性基を有する繰り返し単位)

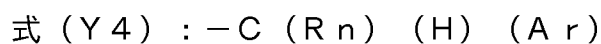
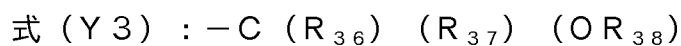
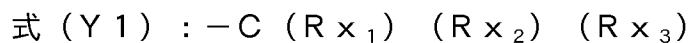
酸分解性基とは、酸の作用により分解して極性基を生じる基をいう。酸分解性基は、酸の作用により脱離する基 (脱離基) で極性基が保護された構造を有することが好ましい。つまり、樹脂 (A) は、酸の作用により分解し、極性基を生じる基を有する繰り返し単位を有する。この繰り返し単位を有す

る樹脂は、酸の作用により極性が增大してアルカリ現像液に対する溶解度が增大し、有機溶剤に対する溶解度が減少する。

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

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

[0060] 酸の作用により脱離する基としては、例えば、式(Y1)～(Y4)で表される基が挙げられる。



[0061] 式(Y1)及び式(Y2)中、 $\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ は、それぞれ独立に、アルキル基(直鎖状又は分岐鎖状)、シクロアルキル基(単環又は多環)、アルケニル基(直鎖状又は分岐鎖状)、又は、アリール基(単環又は多環)を表す。なお、 $\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ の全てがアルキル基(直鎖状又は分岐鎖状)である場合、 $\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ のうち少なくとも2つはメチル基であることが好ましい。

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

$R \times_1 \sim R \times_3$ の2つが結合して、単環又は多環を形成してもよい。

$R \times_1 \sim R \times_3$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、及び、 t -ブチル基等の炭素数1~5のアルキル基が好ましい。

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

$R \times_1 \sim R \times_3$ のアリール基としては、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、及び、アントリル基が挙げられる。

$R \times_1 \sim R \times_3$ のアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

$R \times_1 \sim R \times_3$ の2つが結合して形成される環としては、シクロアルキル基が好ましい。 $R \times_1 \sim R \times_3$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、若しくは、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又は、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、若しくは、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましく、炭素数5~6の単環のシクロアルキル基がより好ましい。

$R \times_1 \sim R \times_3$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基は、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、カルボニル基等のヘテロ原子を含む基、又は、ビニリデン基で置き換わっていてもよい。これらのシクロアルキル基は、シクロアルカン環を構成するエチレン基の1つ以上が、ビニレン基で置き換わっていてもよい。

式(Y1)又は式(Y2)で表される基は、例えば、 $R \times_1$ がメチル基又はエチル基であり、 $R \times_2$ と $R \times_3$ とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、例えば、EUV露光用レジスト組成物である場合、 $R \times_1 \sim R \times_3$ で表されるアルキル基、シクロアルキル

基、アルケニル基、アリール基、及び、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の2つが結合して形成される環は、更に、置換基として、フッ素原子又はヨウ素原子を有していることも好ましい。

[0062] 式(Y3)中、 $R_{36} \sim R_{38}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。 R_{37} と R_{38} とは、互いに結合して環を形成してもよい。1価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基が挙げられる。 R_{36} は水素原子であることも好ましい。

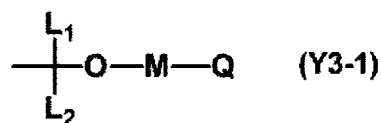
なお、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及び、アラルキル基には、酸素原子等のヘテロ原子及び／又はカルボニル基等のヘテロ原子を含む基が含まれていてもよい。例えば、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及び、アラルキル基において、メチレン基の1つ以上が、酸素原子等のヘテロ原子及び／又はカルボニル基等のヘテロ原子を含む基で置き換わっていてもよい。

R_{38} は、繰り返し単位の主鎖が有する別の置換基と互いに結合して、環を形成してもよい。 R_{38} と繰り返し単位の主鎖が有する別の置換基とが互いに結合して形成する基は、メチレン基等のアルキレン基が好ましい。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、例えば、EUV露光用レジスト組成物である場合、 $R_{36} \sim R_{38}$ で表される1価の有機基、及び、 R_{37} と R_{38} とが互いに結合して形成される環は、更に、置換基として、フッ素原子又はヨウ素原子を有していることも好ましい。

[0063] 式(Y3)としては、下記式(Y3-1)で表される基が好ましい。

[0064] [化13]



[0065] ここで、 L_1 及び L_2 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又は、これらを組み合わせた基（例えば、アルキ

ル基とアリール基とを組み合わせた基)を表す。

Mは、単結合又は2価の連結基を表す。

Qは、ヘテロ原子を含んでいてもよいアルキル基、ヘテロ原子を含んでいてもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでいてもよいアリール基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基、アルデヒド基、又は、これらを組み合わせた基(例えば、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基)を表す。

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

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

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

パターンの微細化の点では、 L_2 が2級又は3級アルキル基であることが好ましく、3級アルキル基であることがより好ましい。2級アルキル基としては、イソプロピル基、シクロヘキシル基、及び、ノルボルニル基が挙げられ、3級アルキル基としては、tert-ブチル基、及び、アダマンタン基が挙げられる。これらの態様では、 T_g (ガラス転移温度)及び活性化エネルギーが高くなるため、膜強度の担保に加え、かぶりの抑制ができる。

[0066] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、例えば、EUV露光用レジスト組成物である場合、 L_1 及び L_2 で表される、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及び、これらを組み合わせた基は、更に、置換基として、フッ素原子又はヨウ素原子を有していることも好ましい。上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及び、アラルキル基には、フッ素原子及びヨウ素原子以外に、酸素原子等のヘテロ原子が含まれていることも好ましい。具体的には、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及び、ア

ラルキル基は、例えば、メチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を含む基で置き換わっていてもよい。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、例えば、EUV露光用レジスト組成物である場合、Qで表されるヘテロ原子を含んでいてもよいアルキル基、ヘテロ原子を含んでいてもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでいてもよいアリール基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基、アルデヒド基、及び、これらを組み合わせた基において、ヘテロ原子としては、フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子であることも好ましい。

[0067] 式(Y4)中、Arは、芳香環基を表す。Rnは、アルキル基、シクロアルキル基、又は、アリール基を表す。RnとArとは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。Arとしては、アリール基が好ましい。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が、例えば、EUV露光用レジスト組成物である場合、Arで表される芳香環基、並びに、Rnで表されるアルキル基、シクロアルキル基、及び、アリール基は、置換基としてフッ素原子又はヨウ素原子を有していることも好ましい。

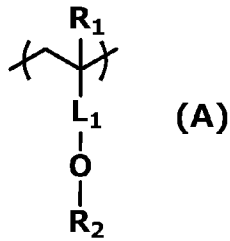
[0068] 繰り返し単位の酸分解性が優れる点から、極性基を保護する脱離基において、極性基(又はその残基)に非芳香族環が直接結合している場合、上記非芳香族環中の、上記極性基(又はその残基)と直接結合している環員原子に隣接する環員原子は、置換基としてフッ素原子等のハロゲン原子を有さないことも好ましい。

[0069] 酸の作用により脱離する基は、他にも、3-メチル-2-シクロペンテニル基のような置換基(アルキル基等)を有する2-シクロペンテニル基、及び、1,1,4,4-テトラメチルシクロヘキシル基のような置換基(アルキル基等)を有するシクロヘキシル基でもよい。

[0070] 酸分解性基を有する繰り返し単位としては、式(A)で表される繰り返し単位も好ましい。

[0071]

[化14]



[0072] L_1 は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい2価の連結基を表し、 R_1 は水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、又は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリーレン基を表し、 R_2 は酸の作用によって脱離し、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい脱離基を表す。ただし、 L_1 、 R_1 、及び R_2 のうち少なくとも1つは、フッ素原子又はヨウ素原子を有する。

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

アリーレン基としては、フェニレン基が好ましい。

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

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

[0073] R_1 で表されるアルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。アルキル基の炭素数は特に制限されないが、1~10が好ましく、1~3

がより好ましい。

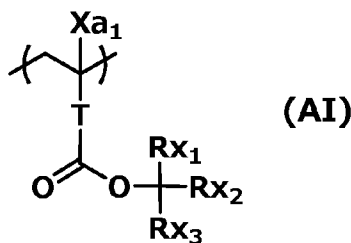
R_1 で表される、フッ素原子又はヨウ素原子を有するアルキル基に含まれる、フッ素原子及びヨウ素原子の合計数は特に制限されないが、1以上が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が更に好ましい。

R_1 で表されるアルキル基は、ハロゲン原子以外の酸素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

[0074] R_2 で表される、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい脱離基としては、上述した式(Y1)～(Y4)で表され、かつ、フッ素原子又はヨウ素原子を有する脱離基が挙げられる。

[0075] 酸分解性基を有する繰り返し単位としては、式(A1)で表される繰り返し単位も好ましい。

[0076] [化15]



[0077] 式(A1)において、 Xa_1 は、水素原子、又は、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(直鎖状又は分岐鎖状)、シクロアルキル基(単環又は多環)、アルケニル基(直鎖状又は分岐鎖状)、又は、アリール基(単環又は多環)を表す。ただし、 $Rx_1 \sim Rx_3$ の全てがアルキル基(直鎖状、又は分岐鎖状)である場合、 $Rx_1 \sim Rx_3$ のうち少なくとも2つはメチル基であることが好ましい。

$Rx_1 \sim Rx_3$ の2つが結合して、単環又は多環(単環又は多環のシクロアルキル基等)を形成してもよい。

[0078] 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(フッ素原子等)、水酸基、又は、1価の有機基を表す。 R_{11} で表

される1価の有機基としては、例えば、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数5以下のアルキル基、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数5以下のアシル基、及び、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数5以下のアルコキシ基が挙げられ、炭素数3以下のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。X_{a1}としては、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が好ましい。

[0079] Tの2価の連結基としては、アルキレン基、芳香環基、 $-\text{COO}-\text{Rt}-$ 基、及び、 $-\text{O}-\text{Rt}-$ 基が挙げられる。式中、Rtは、アルキレン基、又は、シクロアルキレン基を表す。

Tは、単結合又は $-\text{COO}-\text{Rt}-$ 基が好ましい。Tが $-\text{COO}-\text{Rt}-$ 基を表す場合、Rtとしては、炭素数1~5のアルキレン基が好ましく、 $-\text{CH}_2-$ 基、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 基、又は、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 基がより好ましい。

[0080] 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、及び、t-ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基が好ましい。

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

R_{x1}~R_{x3}のアリール基としては、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、及び、アントリル基が挙げられる。

R_{x1}~R_{x3}のアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

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、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基が好ましい。また、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基も好ましい。なかでも、炭素数5~6の単環のシクロアルキル基が好ましい。

$R \times_1 \sim R \times_3$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、カルボニル基等のヘテロ原子を含む基、又は、ビニリデン基で置き換わっていてもよい。また、これらのシクロアルキル基は、シクロアルカン環を構成するエチレン基の1つ以上が、ビニレン基で置き換わっていてもよい。

式(A1)で表される繰り返し単位は、例えば、 $R \times_1$ がメチル基又はエチル基であり、 $R \times_2$ と $R \times_3$ とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

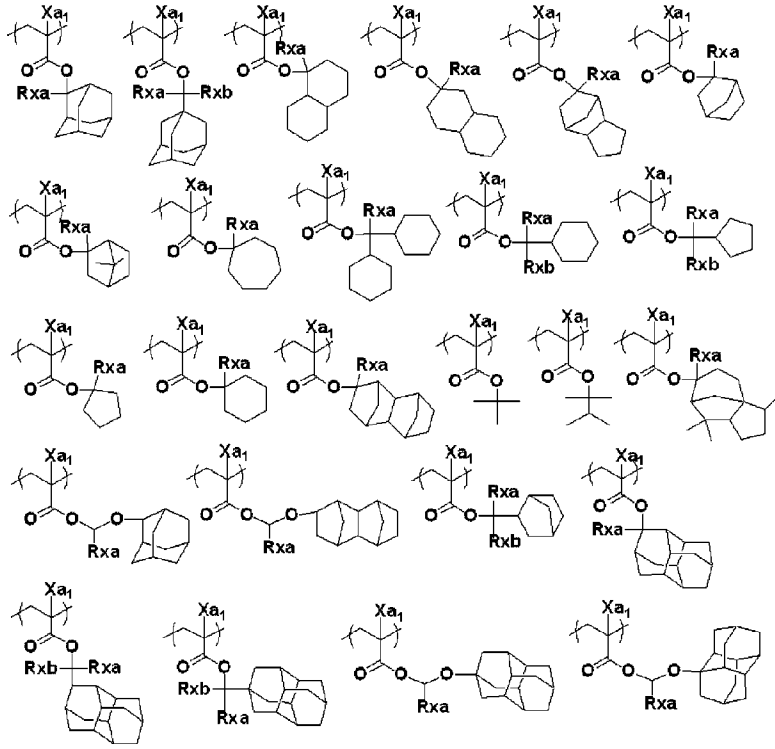
[0081] 上記各基が置換基を有する場合、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシル基、及び、アルコキシカルボニル基（炭素数2～6）が挙げられる。置換基中の炭素数は、8以下が好ましい。

[0082] 式(A1)で表される繰り返し単位としては、酸分解性（メタ）アクリル酸3級アルキルエステル系繰り返し単位（ $X a_1$ が水素原子又はメチル基を表し、かつ、Tが単結合を表す繰り返し単位）が好ましい。

[0083] 酸分解性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、これに限定されない。なお、式中、 $X a_1$ は、H、 CH_3 、 CF_3 、又は、 CH_2OH を表し、 $R \times a$ 及び $R \times b$ は、それぞれ独立に、炭素数1～5の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。

[0084]

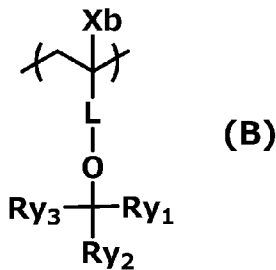
[化16]



[0085] 樹脂（A）は、酸分解性基を有する繰り返し単位として、不飽和結合を含む酸分解性基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

不飽和結合を含む酸分解性基を有する繰り返し単位としては、式（B）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0086] [化17]



[0087] 式（B）において、Xbは、水素原子、ハロゲン原子、又は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。Lは、単結合、又は、置換基を有していてもよい2価の連結基を表す。Ry₁～Ry₃は、それぞれ独立に、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、単環状若しくは多環状のシクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又は、単環若しくは多環のアリール基を表す。た

だし、 $R_{y_1} \sim R_{y_3}$ のうち少なくとも1つはアルケニル基、アルキニル基、単環若しくは多環のシクロアルケニル基、又は、単環若しくは多環のアリール基を表す。

$R_{y_1} \sim R_{y_3}$ の2つが結合して、単環又は多環（単環又は多環のシクロアルキル基、シクロアルケニル基等）を形成してもよい。

[0088] X_b により表される、置換基を有し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（フッ素原子等）、水酸基、又は、1価の有機基を表し、例えば、ハロゲン原子が置換してもよい炭素数5以下のアルキル基、ハロゲン原子が置換してもよい炭素数5以下のアシル基、及び、ハロゲン原子が置換してもよい炭素数5以下のアルコキシ基が挙げられ、炭素数3以下のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。 X_b としては、水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又は、ヒドロキシメチル基が好ましい。

[0089] L の2価の連結基としては、 $-R_t-$ 基、 $-CO-$ 基、 $-COO-R_t-$ 基、 $-COO-R_t-CO-$ 基、 $-R_t-CO-$ 基、及び、 $-O-R_t-$ 基が挙げられる。式中、 R_t は、アルキレン基、シクロアルキレン基、又は、芳香環基を表し、芳香環基が好ましい。

L としては、 $-R_t-$ 基、 $-CO-$ 基、 $-COO-R_t-CO-$ 基、又は、 $-R_t-CO-$ 基が好ましい。 R_t は、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基等の置換基を有してもよい。

[0090] $R_{y_1} \sim R_{y_3}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、及び、 t -ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基が好ましい。

$R_{y_1} \sim R_{y_3}$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又はノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

$R y_1 \sim R y_3$ のアリール基としては、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、及び、アントリル基が挙げられる。

$R y_1 \sim R y_3$ のアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

$R y_1 \sim R y_3$ のアルキニル基としては、エチニル基が好ましい。

$R y_1 \sim R y_3$ のシクロアルケニル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基の一部に二重結合を含む構造が好ましい。

$R y_1 \sim R y_3$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又は、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。なかでも、炭素数5～6の単環のシクロアルキル基がより好ましい。

$R y_1 \sim R y_3$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基、又は、シクロアルケニル基は、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、カルボニル基、 $-SO_2-$ 基及び $-SO_3-$ 基等のヘテロ原子を含む基、ビニリデン基、又は、それらの組み合わせで置き換わっていてもよい。また、これらのシクロアルキル基又はシクロアルケニル基は、シクロアルカン環又はシクロアルケン環を構成するエチレン基の1つ以上が、ビニレン基で置き換わっていてもよい。

式(B)で表される繰り返し単位は、例えば、 $R y_1$ がメチル基、エチル基、ビニル基、アリル基、又は、アリール基であり、 $R y_2$ と $R y_3$ とが結合して上述のシクロアルキル基又はシクロアルケニル基を形成している態様が好ましい。

[0091] 上記各基が置換基を有する場合、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシ基、及び、アルコキシカルボニル基（炭素数2～6）が挙げられる。置換基中の炭素数は、8以下が好ましい。

[0092] 式 (B) で表される繰り返し単位としては、好ましくは、酸分解性 (メタ) アクリル酸 3 級エステル系繰り返し単位 (X b が水素原子又はメチル基を表し、かつ、L が $-CO-$ 基を表す繰り返し単位)、酸分解性ヒドロキシスチレン 3 級アルキルエーテル系繰り返し単位 (X b が水素原子又はメチル基を表し、かつ、L がフェニル基を表す繰り返し単位)、酸分解性スチレンカルボン酸 3 級エステル系繰り返し単位 (X b が水素原子又はメチル基を表し、かつ、L が $-R_t-CO-$ 基 (R_t は芳香族基) を表す繰り返し単位) である。

[0093] 不飽和結合を含む酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対して、15 モル%以上が好ましく、20 モル%以上がより好ましく、30 モル%以上が更に好ましい。また、その上限値としては、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対して、80 モル%以下が好ましく、70 モル%以下がより好ましく、60 モル%以下が更に好ましい。

不飽和結合を含む酸分解性基を有する繰り返し単位の具体例としては、例えば、国際公開第 2022/024928 号の [0067] ~ [0071] に記載の繰り返し単位が挙げられる。上記記載は本明細書に組み込まれる。

[0094] 酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対して、15 モル%以上が好ましく、20 モル%以上がより好ましく、30 モル%以上が更に好ましい。また、その上限値としては、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対して、90 モル%以下が好ましく、80 モル%以下がより好ましく、70 モル%以下が更に好ましく、60 モル%以下が特に好ましい。

[0095] 樹脂 (A) は、以下の A 群からなる群から選択される少なくとも 1 種の繰り返し単位、及び/又は、以下の B 群からなる群から選択される少なくとも 1 種の繰り返し単位を含んでいてもよい。

A 群 : 以下の (20) ~ (25) の繰り返し単位からなる群。

(20) 後述する、酸基を有する繰り返し単位

(21) 後述する、酸分解性基及び酸基のいずれも有さず、フッ素原子、

臭素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位

(22) 後述する、ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位

(23) 後述する、光酸発生基を有する繰り返し単位

(24) 後述する、式(V-1)又は下記式(V-2)で表される繰り返し単位

(25) 主鎖の運動性を低下させるための繰り返し単位

なお、後述する、式(A)～式(E)で表される繰り返し単位は、(25)主鎖の運動性を低下させるための繰り返し単位に相当する。

B群：以下の(30)～(32)の繰り返し単位からなる群。

(30) 後述する、ラクトン基、スルトン基、カーボネート基、水酸基、シアノ基、及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも1種類の基を有する繰り返し単位

(31) 後述する、脂環式炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位

(32) 後述する、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、式(111)で表される繰り返し単位

[0096] 樹脂(A)は、酸基を有しているのが好ましく、後述するように、酸基を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。なお、酸基の定義については、後段において酸基を有する繰り返し単位の好適態様と共に説明する。樹脂(A)が酸基を有する場合、樹脂(A)と光酸発生剤から発生する酸との相互作用性がより優れる。この結果として、酸の拡散がより一層抑制されて、形成されるパターンの断面形状がより矩形化し得る。

[0097] 樹脂(A)は上記A群からなる群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位を有してもよい。感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物がEUV露光用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合、樹脂(A)は上記A群からなる群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位を有することが好ましい。

樹脂（A）は、フッ素原子及びヨウ素原子の少なくとも一方を含んでもよい。感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物がEUV露光用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合、樹脂（A）は、フッ素原子及びヨウ素原子の少なくとも一方を含むことが好ましい。樹脂（A）がフッ素原子及びヨウ素原子の両方を含む場合、樹脂（A）は、フッ素原子及びヨウ素原子の両方を含む1つの繰り返し単位を有していてもよいし、樹脂（A）は、フッ素原子を有する繰り返し単位とヨウ素原子を含む繰り返し単位との2種を含んでいてもよい。

樹脂（A）は、芳香族基を有する繰り返し単位を有してもよい。感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物がEUV露光用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合、樹脂（A）が、芳香族基を有する繰り返し単位を有することも好ましい。

樹脂（A）は上記B群からなる群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位を有してもよい。感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物がArF用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合、樹脂（A）は上記B群からなる群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位を有することが好ましい。

なお、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物がArF用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合、樹脂（A）は、フッ素原子及び珪素原子のいずれも含まないことが好ましい。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物がArF用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合、樹脂（A）は、芳香族基を有さないことが好ましい。

[0098]（酸基を有する繰り返し単位）

樹脂（A）は、酸基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

酸基としては、 pK_a が13以下の酸基が好ましい。上記酸基の酸解離定数は、13以下が好ましく、3～13がより好ましく、5～10が更に好ましい。

樹脂（A）が、 pK_a が13以下の酸基を有する場合、樹脂（A）中における酸基の含有量は特に制限されないが、 $0.2 \sim 6.0 \text{ mmol/g}$ の場合が多い。なかでも、 $0.8 \sim 6.0 \text{ mmol/g}$ が好ましく、 $1.2 \sim 5.0 \text{ mmol/g}$ がより好ましく、 $1.6 \sim 4.0 \text{ mmol/g}$ が更に好ましい。酸基の含有量が上記範囲内であれば、現像が良好に進行し、形成されるパターン形状に優れ、解像性にも優れる。

酸基としては、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、フッ化アルコール基（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、又はイソプロパノール基が好ましい。

上記ヘキサフルオロイソプロパノール基は、フッ素原子の1つ以上（好ましくは1～2つ）が、フッ素原子以外の基（アルコキシカルボニル基等）で置換されてもよい。酸基としては、このように形成された $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$ も好ましい。また、フッ素原子の1つ以上がフッ素原子以外の基に置換されて、 $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$ を含む環を形成してもよい。

酸基を有する繰り返し単位は、上述の酸の作用により脱離する基で極性基が保護された構造を有する繰り返し単位、及び後述するラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位とは異なる繰り返し単位であることが好ましい。

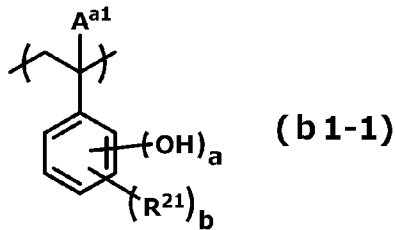
酸基を有する繰り返し単位は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい。

酸基を有する繰り返し単位の実例としては、例えば、国際公開第2022/024928号の[0088]～[0089]、[0103]～[0110]に記載の繰り返し単位が挙げられる。上記記載は本明細書に組み込まれる。

[0099] 酸基を有する繰り返し単位としては、下記式（b1-1）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0100]

[化18]



[0101] 式 (b 1 - 1) 中、 A^{a1} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表す。 R^{21} は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、又はアリールオキシカルボニル基を表し、複数ある場合には同じであっても異なってもよい。複数の R^{21} を有する場合には、互いに共同して環を形成していてもよい。 R^{21} としては水素原子が好ましい。 a は 1 ~ 3 の整数を表す。 b は 0 ~ (5 - a) の整数を表す。

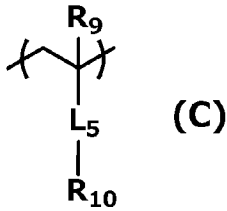
[0102] 樹脂 (A) が酸基を有する繰り返し単位を含む場合、酸基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対して、10モル%以上が好ましく、15モル%以上がより好ましい。また、その上限値としては、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対して、70モル%以下が好ましく、65モル%以下がより好ましく、60モル%以下が更に好ましい。

[0103] (酸分解性基及び酸基のいずれも有さず、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位)

樹脂 (A) は、上述した<酸分解性基を有する繰り返し単位>及び<酸基を有する繰り返し単位>とは別に、酸分解性基及び酸基のいずれも有さず、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位 (以下、単位 X ともいう。) を有していてもよい。ここで言う<酸分解性基及び酸基のいずれも有さず、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位>は、後述の<ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位>、及び<光酸発生基を有する繰り返し単位>等の、A群に属する他の種類の繰り返し単位とは異なることが好ましい。

[0104] 単位Xとしては、式 (C) で表される繰り返し単位が好ましい。

[0105] [化19]



[0106] L_5 は、単結合、又はエステル基を表す。 R_9 は、水素原子、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基を表す。 R_{10} は、水素原子、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基、又はこれらを組み合わせた基を表す。

フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位の具体例としては、例えば、国際公開第2022/024928号の[0116]～[0117]に記載の繰り返し単位が挙げられる。上記記載は本明細書に組み込まれる。

[0107] 単位Xの含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対して、0モル%以上が好ましく、5モル%以上がより好ましく、10モル%以上が更に好ましい。また、その上限値としては、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対して、50モル%以下が好ましく、45モル%以下がより好ましく、40モル%以下が更に好ましい。

[0108] 樹脂(A)の繰り返し単位のうち、フッ素原子、臭素原子及びヨウ素原子の少なくとも1つを含む繰り返し単位の合計含有量は、樹脂(A)の全繰り返し単位に対して、10モル%以上が好ましく、20モル%以上がより好ましく、30モル%以上が更に好ましく、40モル%以上が特に好ましい。上限値は特に制限されないが、例えば、樹脂(A)の全繰り返し単位に対して、100モル%以下である。

なお、フッ素原子、臭素原子及びヨウ素原子の少なくとも1つを含む繰り返し単位としては、例えば、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を有し、

かつ、酸分解性基を有する繰り返し単位、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を有し、かつ、酸基を有する繰り返し単位、及びフッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位が挙げられる。

[0109] (ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位)

樹脂(A)は、ラクトン基、スルトン基、及びカーボネート基からなる群から選択される少なくとも1種を有する繰り返し単位(以下、「単位Y」ともいう。)を有していてもよい。

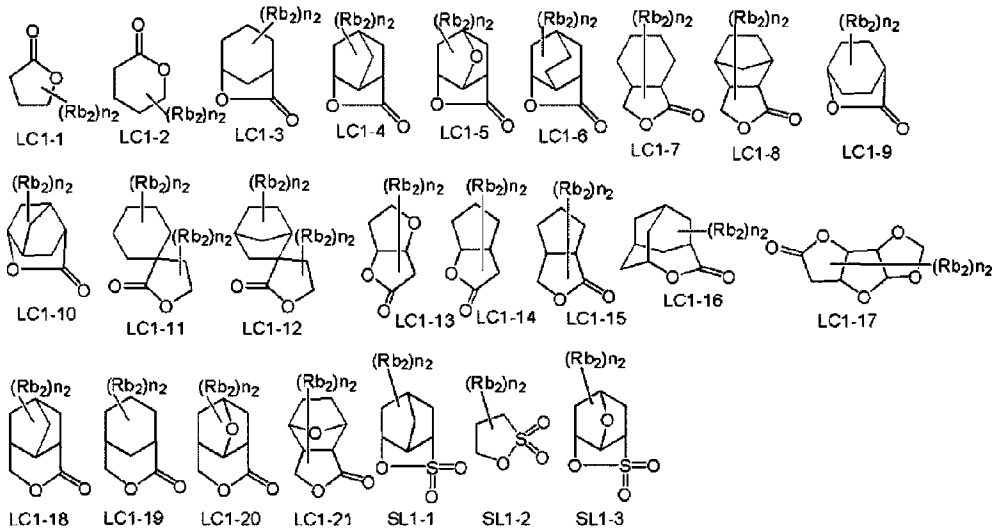
単位Yは、水酸基、及びヘキサフルオロプロパノール基等の酸基を有さないことも好ましい。

[0110] 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よい。ラクトン構造又はスルトン構造は、5~7員環ラクトン構造又は5~7員環スルトン構造が好ましい。なかでも、ビシクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で5~7員環ラクトン構造に他の環構造が縮環しているもの、又はビシクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で5~7員環スルトン構造に他の環構造が縮環しているものがより好ましい。

樹脂(A)は、下記式(LC1-1)~(LC1-21)のいずれかで表されるラクトン構造、又は下記式(SL1-1)~(SL1-3)のいずれかで表されるスルトン構造の環員原子から、水素原子を1つ以上引き抜いてなるラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位を有することが好ましく、ラクトン基又はスルトン基が主鎖に直接結合していてもよい。例えば、ラクトン基又はスルトン基の環員原子が、樹脂(A)の主鎖を構成してもよい。

[0111]

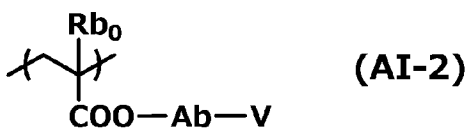
[化20]



[0112] 上記ラクトン構造又はスルトン構造は、置換基 (Rb_2) を有していてもよい。好ましい置換基 (Rb_2) としては、炭素数 1~8 のアルキル基、炭素数 4~7 のシクロアルキル基、炭素数 1~8 のアルコキシ基、炭素数 1~8 のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、シアノ基、及び酸分解性基が挙げられる。 n_2 は、0~4 の整数を表す。 n_2 が 2 以上の時、複数存在する Rb_2 は、異なってもよく、複数存在する Rb_2 同士が結合して環を形成してもよい。

[0113] 式 (LC1-1) ~ (LC1-21) のいずれかで表されるラクトン構造、又は式 (SL1-1) ~ (SL1-3) のいずれかで表されるスルトン構造を含む基を有する繰り返し単位としては、例えば、下記式 (A1-2) で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0114] [化21]



[0115] 式 (A1-2) 中、 Rb_0 は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1~4 のアルキル基を表す。 Rb_0 のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、及びハロゲン原子が挙げられる。

Rb_0 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。 Rb_0 は、水素原子又はメチル基が好ましい。

Ab は、単結合、アルキレン基、単環又は多環の脂環式炭化水素構造を有する2価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシ基、又はこれらを組み合わせた2価の連結基を表す。なかでも、 Ab としては、単結合、又は $-Ab_1-CO_2-$ で表される連結基が好ましい。 Ab_1 は、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又は単環若しくは多環のシクロアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、又はノルボルニレン基が好ましい。

V は、式(LC1-1)～(LC1-21)のいずれかで表されるラクトン構造の環員原子から水素原子を1つ引き抜いてなる基、又は式(SL1-1)～(SL1-3)のいずれかで表されるスルトン構造の環員原子から水素原子を1つ引き抜いてなる基を表す。

[0116] ラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位に、光学異性体が存在する場合、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度(ee)は90以上が好ましく、95以上がより好ましい。

[0117] カーボネート基としては、環状炭酸エステル基が好ましい。

環状炭酸エステル基を有する繰り返し単位については、例えば、国際公開第2022/024928号の[0127]～[0133]の記載を参照できる。上記記載は本明細書に組み込まれる。

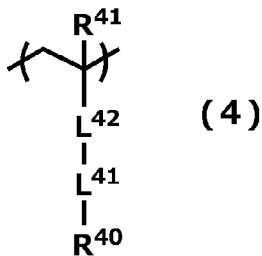
[0118] 樹脂(A)が単位Yを含む場合、単位Yの含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対して、1モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましい。また、その上限値としては、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対して、85モル%以下が好ましく、80モル%以下がより好ましく、70モル%以下が更に好ましく、60モル%以下が特に好ましい。

[0119] (光酸発生基を有する繰り返し単位)

樹脂（A）は、上記以外の繰り返し単位として、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基（「光酸発生基」ともいう）を有する繰り返し単位を有していてもよい。

光酸発生基を有する繰り返し単位としては、式（4）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0120] [化22]



[0121] R^{41} は、水素原子又はメチル基を表す。 L^{41} は、単結合、又は2価の連結基を表す。 L^{42} は、2価の連結基を表す。 R^{40} は、活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生させる構造部位を表す。

光酸発生基を有する繰り返し単位的具体例としては、例えば、特開2014-041327号公報の[0094]～[0105]に記載された繰り返し単位、国際公開第2018/193954号公報の[0094]に記載された繰り返し単位、国際公開第2022/024928号の[0138]に記載された繰り返し単位が挙げられる。上記記載は本明細書に組み込まれる。

[0122] 式（4）で表される繰り返し単位としては、例えば、特開2014-041327号公報の段落[0094]～[0105]に記載された繰り返し単位、及び国際公開第2018/193954号公報の段落[0094]に記載された繰り返し単位が挙げられる。

[0123] 光酸発生基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対して、1モル%以上が好ましく、5モル%以上がより好ましい。また、その上限値としては、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対して、40モル%以下が好ましく、35モル%以下がより好ましく、30モル%以下が更

に好ましい。

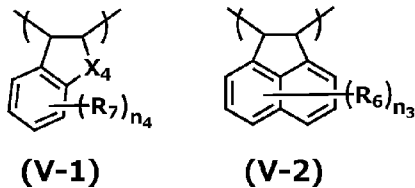
[0124] 前述したオニウム塩 (N1) を、光酸発生基を有する繰り返し単位の光酸発生部として用いることもできる。

[0125] (式 (V-1) 又は下記式 (V-2) で表される繰り返し単位)

樹脂 (A) は、下記式 (V-1)、又は下記式 (V-2) で表される繰り返し単位を有していてもよい。

下記式 (V-1)、及び下記式 (V-2) で表される繰り返し単位は上述の繰り返し単位とは異なる繰り返し単位であることが好ましい。

[0126] [化23]



[0127] 式中、

R_6 及び R_7 は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基 ($-OCOR$ 又は $-COOR$: R は炭素数 1~6 のアルキル基又はフッ素化アルキル基)、又はカルボキシル基を表す。アルキル基としては、炭素数 1~10 の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基が好ましい。

n_3 は、0~6 の整数を表す。

n_4 は、0~4 の整数を表す。

X_4 は、メチレン基、酸素原子、又は硫黄原子である。

式 (V-1) 又は (V-2) で表される繰り返し単位を以下に例示する。

式 (V-1) 又は (V-2) で表される繰り返し単位としては、例えば、国際公開第 2018/193954 号の段落 [0100] に記載された繰り返し単位が挙げられる。

[0128] (主鎖の運動性を低下させるための繰り返し単位)

樹脂 (A) は、発生酸の過剰な拡散又は現像時のパターン崩壊を抑制でき

る点から、ガラス転移温度（ T_g ）が高い方が好ましい。 T_g は、 90°C より大きいことが好ましく、 100°C より大きいことがより好ましく、 110°C より大きいことが更に好ましく、 125°C より大きいことが特に好ましい。なお、現像液への溶解速度が優れる点から、 T_g は 400°C 以下が好ましく、 350°C 以下がより好ましい。

なお、本明細書において、樹脂（A）等のポリマーのガラス転移温度（ T_g ）（以下「繰り返し単位の T_g 」）は、以下の方法で算出する。まず、ポリマー中に含まれる各繰り返し単位のみからなるホモポリマーの T_g を、Bicerano法によりそれぞれ算出する。次に、ポリマー中の全繰り返し単位に対する、各繰り返し単位の質量割合（%）を算出する。次に、Foxの式（Materials Letters 62（2008）3152等に記載）を用いて各質量割合における T_g を算出して、それらを総和して、ポリマーの T_g （ $^\circ\text{C}$ ）とする。

Bicerano法は、Prediction of polymer properties, Marcel Dekker Inc, New York（1993）に記載されている。Bicerano法による T_g の算出は、ポリマーの物性概算ソフトウェアMDL Polymer（MDL Information Systems, Inc.）を用いて行うことができる。

[0129] 樹脂（A）の T_g を大きくする（好ましくは、 T_g を 90°C 超とする）には、樹脂（A）の主鎖の運動性を低下させることが好ましい。樹脂（A）の主鎖の運動性を低下させる方法は、以下の（a）～（e）の方法が挙げられる。

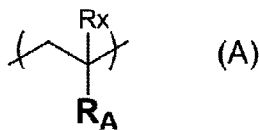
- （a）主鎖への嵩高い置換基の導入
- （b）主鎖への複数の置換基の導入
- （c）主鎖近傍への樹脂（A）間の相互作用を誘発する置換基の導入
- （d）環状構造での主鎖形成
- （e）主鎖への環状構造の連結

なお、樹脂（A）は、ホモポリマーのT_gが130℃以上を示す繰り返し単位を有することが好ましい。

なお、ホモポリマーのT_gが130℃以上を示す繰り返し単位の種類は特に制限されず、Bicerano法により算出されるホモポリマーのT_gが130℃以上である繰り返し単位であればよい。なお、後述する式（A）～式（E）で表される繰り返し単位中の官能基の種類によっては、ホモポリマーのT_gが130℃以上を示す繰り返し単位に該当する。

[0130] 上記（a）の具体的な達成手段の一例としては、樹脂（A）に式（A）で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0131] [化24]

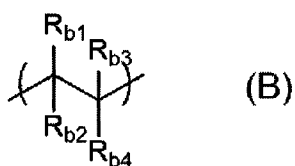


[0132] 式（A）、R_Aは、多環構造を含む基を表す。R_xは、水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。多環構造を含む基とは、複数の環構造を含む基であり、複数の環構造は縮合していても、縮合していなくてもよい。

式（A）で表される繰り返し単位的具体例としては、国際公開第2018/193954号の段落[0107]～[0119]に記載のものが挙げられる。

[0133] 上記（b）の具体的な達成手段の一例としては、樹脂（A）に式（B）で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0134] [化25]



[0135] 式（B）中、R_{b1}～R_{b4}は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、R_{b1}～R_{b4}のうち少なくとも2つ以上が有機基を表す。

有機基の少なくとも1つが、繰り返し単位中の主鎖に直接環構造が連結し

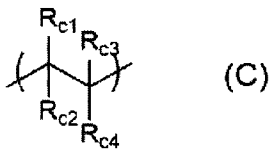
ている基である場合、他の有機基の種類は特に制限されない。

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

式(B)で表される繰り返し単位の実例としては、国際公開第2018/193954号の段落[0113]～[0115]に記載のものが挙げられる。

[0136] 上記(c)の具体的な達成手段の一例としては、樹脂(A)に式(C)で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0137] [化26]

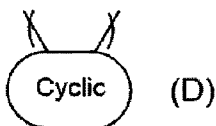


[0138] 式(C)中、 $R_{c1} \sim R_{c4}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $R_{c1} \sim R_{c4}$ のうち少なくとも1つが、主鎖炭素から原子数3以内に水素結合性の水素原子を含む基である。なかでも、樹脂(A)の主鎖間の相互作用を誘発するうえで、原子数2以内(より主鎖近傍側)に水素結合性の水素原子を有することが好ましい。

式(C)で表される繰り返し単位の実例としては、国際公開第2018/193954号の段落[0119]～[0121]に記載のものが挙げられる。

[0139] 上記(d)の具体的な達成手段の一例としては、樹脂(A)に式(D)で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0140] [化27]



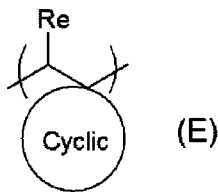
[0141] 式(D)中、「Cyclic」は、環状構造で主鎖を形成している基を表

す。環の構成原子数は特に制限されない。

式 (D) で表される繰り返し単位的具体例としては、国際公開第 2018/193954 号の段落 [0126] ~ [0127] に記載のものが挙げられる。

[0142] 上記 (e) の具体的な達成手段の一例としては、樹脂 (A) に式 (E) で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0143] [化28]



[0144] 式 (E) 中、R e は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、例えば、置換基を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基が挙げられる。

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

式 (E) で表される繰り返し単位的具体例としては、国際公開第 2018/193954 号の段落 [0131] ~ [0133] に記載のものが挙げられる。

[0145] (ラクトン基、スルトン基、カーボネート基、水酸基、シアノ基、及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも 1 種類の基を有する繰り返し単位)

樹脂 (A) は、ラクトン基、スルトン基、カーボネート基、水酸基、シアノ基、及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも 1 種類の基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

樹脂 (A) が有するラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位としては、上述した<ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位>で説明した繰り返し単位が挙げられる。好ましい含有量も上述した<ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を

有する繰り返し単位>で説明した通りである。

[0146] 樹脂（A）は、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有していてもよい。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式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い。

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、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を有する繰り返し単位としては、特開2014-098921号公報の段落[0081]～[0084]に記載のものが挙げられる。

[0147] 樹脂（A）は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

アルカリ可溶性基としては、カルボキシル基、スルホンアミド基、スルホンイルイミド基、ビススルホンイルイミド基、及び α 位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール基（例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール基）が挙げられ、カルボキシル基が好ましい。樹脂（A）がアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含むことにより、コンタクトホール用途での解像性が増す。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、特開2014-098921号公報の段落[0085]及び[0086]に記載のものが挙げられる。

[0148] （脂環式炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位）

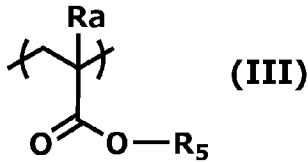
樹脂（A）は、脂環式炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有してもよい。これにより液浸露光時にレジスト膜から液浸液への低分子成分の溶出が低減できる。脂環式炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位として、例えば、1-アダマンチル（メタ）アクリレート、ジアダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、又はシクロヘキシル（メタ）アクリレート由来の繰り返し単位が挙げられる。

[0149] （水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、式（111）で表される繰り返

し単位)

樹脂 (A) は、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、式 (III) で表される繰り返し単位を有していてもよい。

[0150] [化29]



[0151] 式 (III) 中、 R_5 は少なくとも 1 つの環状構造を有し、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない炭化水素基を表す。

R_a は水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R_{a2}$ 基を表す。式中、 R_{a2} は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、式 (III) で表される繰り返し単位としては、特開 2014-098921 号公報の段落 [0087] ~ [0094] に記載のものが挙げられる。

[0152] (その他の繰り返し単位)

更に、樹脂 (A) は、上述した繰り返し単位以外のその他の繰り返し単位を有してもよい。

例えば樹脂 (A) は、オキサチアン環基を有する繰り返し単位、オキサゾロン環基を有する繰り返し単位、ジオキサソロン環基を有する繰り返し単位、及びヒダントイン環基を有する繰り返し単位からなる群から選択される繰り返し単位を有していてもよい。

[0153] 樹脂 (A) 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、標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、解像性、耐熱性、及び感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有していてもよい。

[0154] 樹脂 (A) としては、特に、本発明の組成物が ArF 用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合、繰り返し単位の全てが、エチレン性不飽和結合を有する化合物に由来する繰り返し単位で構成されることが好ましい。特に、繰り返し単位の全てが (メタ) アクリレート系繰り返し

し単位で構成されることも好ましい。繰り返し単位の全てが（メタ）アクリレート系繰り返し単位で構成される場合、繰り返し単位の全てがメタアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位の全てがアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位の全てがメタアクリレート系繰り返し単位とアクリレート系繰り返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができ、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の50モル%以下であることが好ましい。

[0155] 上述のように、樹脂（A）中には、フッ素原子が含まれていてもよいが、本発明の組成物の全固形分に対するフッ素原子の含有量が、後述の範囲を満たす範囲となるように調整されることが好ましく、樹脂（A）がフッ素原子を含まないことも好ましい。

[0156] 後述するように、樹脂（C）のSP値 $[SP_C]$ は、樹脂（A）のSP値 $[SP_A]$ よりも小さく、かつ、17.00以下である。 $[SP_A]$ としては、17.00超であることが好ましく、17.50以上がより好ましく、18.00以上がさらに好ましい。上限としては特に限定されないが、例えば21.00以下であることが好ましい。

樹脂のSP値の測定方法については、樹脂（C）の項において説明する。

[0157] 樹脂（A）は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成できる。

GPC法によりポリスチレン換算値として、樹脂（A）の重量平均分子量（ M_w ）は、30000以下が好ましく、1000~30000がより好ましく、3000~30000が更に好ましく、5000~15000が特に好ましい。

樹脂（A）の分散度（分子量分布、 M_w/M_n ）は、1~5が好ましく、1~3がより好ましく、1.2~3.0が更に好ましく、1.2~2.0が特に好ましい。分散度が小さいものほど、解像度、及びレジスト形状がより優れ、更に、レジストパターンの側壁がよりスムーズであり、ラフネス性にもより優れる。

[0158] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物において、樹脂（A）の含有量は

、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して、30.0～99.9質量%が好ましく、40.0～99.9質量%がより好ましく、60.0～90.0質量%が更に好ましい。

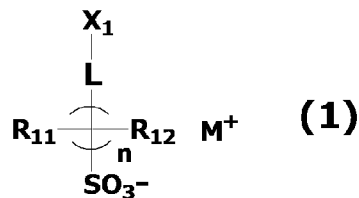
樹脂（A）は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。2種以上使用する場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であるのが好ましい。

[0159] [オニウム塩（B）]

本発明の組成物に含まれる、下記式（1）で表されるオニウム塩（B）について説明する。

オニウム塩（B）は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（光酸発生剤）であることが好ましい。

[0160] [化30]



[0161] 式（1）中、

R_{11} は、水素原子、シアノ基、ニトロ基、下記式（1A）で表される置換基、又は下記式（1B）で表される置換基を表す。

R_{12} は、水素原子又はフッ素原子を有さない置換基を表す。

n は1～4の整数を表す。 n が2～4の整数である場合、複数ある R_{11} 及び R_{12} は、同一であっても異なってもよく、少なくとも一つの R_{11} はシアノ基、ニトロ基、下記式（1A）で表される置換基、又は下記式（1B）で表される置換基を表す。

L は単結合又は2価の連結基を表す。

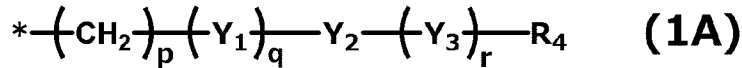
X_1 は水素原子又は有機基を表す。

M^+ は有機カチオンを表す。

R_{11} 、 R_{12} 、 L 及び X_1 のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成し

てもよい。

[0162] [化31]



[0163] 式(1A)中、 Y_1 及び Y_3 はそれぞれ独立に、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}_3-$ を表し、 R_3 は水素原子又はアルキル基を表す。 Y_2 は $-\text{C}(=\text{O})-$ 又は $-\text{SO}_2-$ を表す。 R_4 はアルキル基、シクロアルキル基、またはアリアル基を表す。 p は0~2の整数を表し、 q 及び r はそれぞれ独立に、0又は1を表す。 $*$ は結合位置を表す。

[0164] [化32]



[0165] 式(1B)中、 R_x はシアノ基又はニトロ基を表す。 $*$ は結合位置を表す。

[0166] 式(1)中、 $\text{R}_{1,1}$ は水素原子、シアノ基、ニトロ基、上記式(1A)で表される置換基、又は上記式(1B)で表される置換基を表す。

[0167] 式(1A)中の Y_1 及び Y_3 はそれぞれ独立に、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}_3-$ を表し、 R_3 は水素原子又はアルキル基を表す。 R_3 で表されるアルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、炭素数1~12のアルキル基が好ましく、炭素数1~6のアルキル基がより好ましく、炭素数1~3のアルキル基が更に好ましい。

Y_1 及び Y_3 は $-\text{O}-$ を表すことが好ましい。

p は0又は1を表すことが好ましい。

q は0を表すことが好ましい。

r は1を表すことが好ましい。

式(1A)中の Y_2 は $-\text{C}(=\text{O})-$ 又は $-\text{SO}_2-$ を表し、 $-\text{C}(=\text{O})-$ を表すことが好ましい。

[0168] 式(1A)中の R_4 はアルキル基、シクロアルキル基又はアリアル基を表す。

R_4 はアルキル基又はシクロアルキル基を表すことが好ましい。

R_4 で表されるアルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、炭素数1～12のアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、炭素数1～3のアルキル基が更に好ましい。 R_4 で表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基などが挙げられる。 R_4 で表されるアルキル基は置換基を有していてもよい。 R_4 で表されるアルキル基が有してもよい置換基としては特に制限されないが、例えば、シクロアルキル基及びアリール基などが挙げられる。 R_4 で表されるアルキル基が有してもよい置換基としてのシクロアルキル基及びアリール基の説明及び好ましい範囲は、それぞれ下記 R_4 で表されるシクロアルキル基及びアリール基の説明及び好ましい範囲と同様である。

[0169] R_4 で表されるシクロアルキル基は単環でも多環でもよく、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましく、炭素数4～15のシクロアルキル基がより好ましく、炭素数5～10のシクロアルキル基が更に好ましい。 R_4 で表されるシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、1-メチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、1-エチルアダマンチル基などが挙げられる。 R_4 で表されるシクロアルキル基は置換基を有していてもよい。 R_4 で表されるシクロアルキル基が有してもよい置換基としては特に制限されないが、例えば、アルキル基及びアリール基などが挙げられる。 R_4 で表されるシクロアルキル基が有してもよい置換基としてのアルキル基及びアリール基の説明及び好ましい範囲は、それぞれ上記 R_4 で表されるアルキル基及び下記 R_4 で表されるアリール基の説明及び好ましい範囲と同様である。また、 R_4 で表されるシクロアルキル基における1つ以上のメチレン基が酸素原子、カルボニル基、又はエステル基で置換されていてもよい。

[0170] R_4 で表されるアリール基は、炭素数6～20のアリール基が好ましく、炭素数6～15のアリール基がより好ましく、炭素数6～10のアリール基が更に好ましく、フェニル基又はナフチル基が特に好ましく、フェニル基が最も好ましい。 R_4 で表されるアリール基は置換基を有していてもよい。 R_4 で

表されるアリール基が有してもよい置換基としては特に制限されないが、例えば、アルキル基及びシクロアルキル基などが挙げられる。R₄で表されるアリール基が有してもよい置換基としてのアルキル基及びシクロアルキル基の説明及び好ましい範囲は、それぞれ上記R₄で表されるアルキル基及びシクロアルキル基の説明及び好ましい範囲と同様である。

[0171] 上記R₃で表されるアルキル基、並びに、R₄で表されるアルキル基、シクロアルキル基、及びアリール基は、フッ素原子を有さないことが好ましい。すなわち、上記式(1A)で表される置換基は、フッ素原子を有さないことが好ましい。

[0172] 式(1)中のR_{1,2}は、水素原子又はフッ素原子を有さない置換基を表す。

R_{1,2}で表されるフッ素原子を有さない置換基としては、フッ素原子を有さないこと以外は特に制限はないが、例えば、有機基、ニトロ基等が挙げられる。

上記有機基としては特に制限はないが、例えば、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、式(1A)で表される置換基又は式(1B)で表される置換基が好ましい。

上記アルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、炭素数1~12のアルキル基が好ましく、炭素数1~6のアルキル基がより好ましく、炭素数1~3のアルキル基が更に好ましい。上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基などが挙げられる。

上記シクロアルキル基は単環でも多環でもよく、炭素数3~20のシクロアルキル基が好ましく、炭素数4~15のシクロアルキル基がより好ましく、炭素数5~10のシクロアルキル基が更に好ましい。上記シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、1-メチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、1-エチルアダマンチル基などが挙げられる。

上記アリール基は、炭素数6~20のアリール基が好ましく、炭素数6~

15のアリール基がより好ましく、炭素数6～10のアリール基が更に好ましく、フェニル基又はナフチル基が特に好ましく、フェニル基が最も好ましい。

上記アルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、フッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

$R_{1,2}$ が式(1A)で表される置換基及び式(1B)で表される置換基である場合の式(1A)で表される置換基及び式(1B)で表される置換基の説明及び好ましい範囲は、それぞれ $R_{1,1}$ における式(1A)で表される置換基及び式(1B)で表される置換基の説明及び好ましい範囲と同様である。

[0173] 式(1)中、 n は1～4の整数を表し、1又は2が好ましく、2がより好ましい。

[0174] 式(1)中、 L は単結合又は2価の連結基を表す。

L が表す2価の連結基としては、特に制限はないが、例えば、 $-O-CO-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、アルキレン基(炭素数1～6が好ましい)、シクロアルキレン基(炭素数3～15が好ましい)、アルケニレン基(炭素数2～6が好ましい)、及び、これらの複数を組み合わせた2価の連結基が挙げられる。

上記アルキレン基、シクロアルキレン基、及びアルケニレン基は、置換基を有していてもよいが、フッ素原子を有さないことが好ましい。

[0175] 式(1)中の X_1 は水素原子又は有機基を表す。

上記有機基としては特に制限はないが、例えば、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、式(1A)で表される置換基又は式(1B)で表される置換基が好ましい。

上記アルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、炭素数1～12のアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、炭素数1～3のアルキル基が更に好ましい。上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基などが挙げられる。

上記シクロアルキル基は単環でも多環でもよく、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましく、炭素数4～15のシクロアルキル基がより好ましく、炭素数5～10のシクロアルキル基が更に好ましい。上記シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、1-メチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、1-エチルアダマンチル基などが挙げられる。

上記アリール基は、炭素数6～20のアリール基が好ましく、炭素数6～15のアリール基がより好ましく、炭素数6～10のアリール基が更に好ましく、フェニル基又はナフチル基が特に好ましく、フェニル基が最も好ましい。

上記アルキル基、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。上記置換基はフッ素原子を含まないことが好ましい。

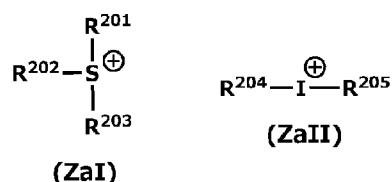
X_1 が式(1A)で表される置換基及び式(1B)で表される置換基である場合の式(1A)で表される置換基及び式(1B)で表される置換基の説明及び好ましい範囲は、それぞれ R_{11} における式(1A)で表される置換基及び式(1B)で表される置換基の説明及び好ましい範囲と同様である。

[0176] 式(1)中の M^+ は有機カチオンを表す。

M^+ は、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンであることが好ましい。

M^+ が表すカチオンとしては特に制限されない。カチオンの価数は1価又は2価以上であってもよい。カチオンとしては、式(ZaI)で表されるカチオン(以下「カチオン(ZaI)」ともいう。)、又は、式(ZaII)で表されるカチオン(以下「カチオン(ZaII)」ともいう。)が好ましい。

[0177] [化33]



[0178] 上記式 (Z a l) において、 R^{201} 、 R^{202} 及び R^{203} は、それぞれ独立に、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、1～30が好ましく、1～20がより好ましい。 R^{201} ～ 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、エステル基、アミド基、又はカルボニル基を含んでいてもよい。 R^{201} ～ R^{203} の内の2つが結合して形成する基としては、例えば、アルキレン基（例えば、ブチレン基及びペンチレン基）、及び $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ が挙げられる。

[0179] 式 (Z a l) における有機カチオンの好適な態様としては、後述する、カチオン (Z a l-1)、カチオン (Z a l-2)、カチオン (Z a l-3 b)、カチオン (Z a l-4 b) が挙げられる。

[0180] まず、カチオン (Z a l-1) について説明する。

カチオン (Z a l-1) は、上記式 (Z a l) の R^{201} ～ R^{203} の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウムカチオンである。

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

R^{201} ～ R^{203} のうちの1つがアリール基であり、 R^{201} ～ R^{203} のうちの残りの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、エステル基、アミド基、又はカルボニル基を含んでいてもよい。 R^{201} ～ R^{203} のうちの2つが結合して形成する基としては、例えば、1つ以上のメチレン基が酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、及び/又はカルボニル基で置換されていてもよいアルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基、及び $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ）が挙げられる。

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

[0181] アリールスルホニウムカチオンに含まれるアリール基としては、フェニル基又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。アリール基は、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子等を有するヘテロ環構造を有するアリール基であってもよい。ヘテロ環構造としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、及びベンゾチオフェン残基が挙げられる。アリールスルホニウムカチオンが2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

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

[0182] $R^{201} \sim R^{203}$ のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、アルキル基（例えば、炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば、炭素数3～15）、アリール基（例えば、炭素数6～14）、アルコキシ基（例えば、炭素数1～15）、シクロアルキルアルコキシ基（例えば、炭素数1～15）、ハロゲン原子（例えば、ヨウ素）、水酸基、カルボキシル基、エステル基、スルフィニル基、スルホニル基、アルキルチオ基、又はフェニルチオ基が好ましい。

上記置換基は可能な場合更に置換基を有していてもよい。

上記置換基は任意の組み合わせにより、酸分解性基を形成することも好ましい。

[0183] 次に、カチオン（Z a 1 - 2）について説明する。

カチオン（Z a 1 - 2）は、式（Z a 1）における $R^{201} \sim R^{203}$ が、それぞれ独立に、芳香環を有さない有機基を表すカチオンである。芳香環とは、ヘテロ原子を含む芳香族環も包含する。

R²⁰¹～R²⁰³としての芳香環を有さない有機基の炭素数は、1～30が好ましく、1～20がより好ましい。

R²⁰¹～R²⁰³としては、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はビニル基が好ましく、直鎖状又は分岐鎖状の2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、又はアルコキシカルボニルメチル基がより好ましく、直鎖状又は分岐鎖状の2-オキソアルキル基が更に好ましい。

[0184] R²⁰¹～R²⁰³のアルキル基及びシクロアルキル基は、例えば、炭素数1～10の直鎖状アルキル基又は炭素数3～10の分岐鎖状アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びペンチル基）、並びに、炭素数3～10のシクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びノルボルニル基）が挙げられる。

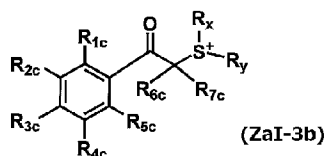
R²⁰¹～R²⁰³は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば、炭素数1～5）、水酸基、シアノ基、又はニトロ基によって更に置換されていてもよい。

R²⁰¹～R²⁰³の置換基は、それぞれ独立に、置換基の任意の組み合わせにより、酸分解性基を形成することも好ましい。

[0185] 次に、カチオン（ZaI-3b）について説明する。

カチオン（ZaI-3b）は、下記式（ZaI-3b）で表されるカチオンである。

[0186] [化34]



[0187] 式（ZaI-3b）中、R_{1c}～R_{5c}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、アリーール基、アルコキシ基、アリーールオキシ基、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、又はアリーールチオ基を表す。

R_{6c} 及び R_{7c} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基（例えば、*t*-ブチル基等）、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はアリアル基を表す。

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

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 、並びに、 R_x 及び R_y の置換基は、それぞれ独立に、置換基の任意の組み合わせにより、酸分解性基を形成することも好ましい。

[0188] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{5c} と R_{6c} 、 R_{6c} と R_{7c} 、 R_{5c} と R_x 、及び R_x と R_y は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよく、この環は、それぞれ独立に、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。

上記環としては、芳香族又は非芳香族の炭化水素環、芳香族又は非芳香族のヘテロ環、及びこれらの環が2つ以上組み合わせられてなる多環縮合環が挙げられる。環としては、3~10員環が挙げられ、4~8員環が好ましく、5又は6員環がより好ましい。

[0189] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{6c} と R_{7c} 、及び R_x と R_y が結合して形成する基としては、ブチレン基及びペンチレン基等のアルキレン基が挙げられる。このアルキレン基中のメチレン基が酸素原子等のヘテロ原子で置換されていてもよい。

R_{5c} と R_{6c} 、及び R_{5c} と R_x が結合して形成する基としては、単結合又はアルキレン基が好ましい。アルキレン基としては、メチレン基及びエチレン基が挙げられる。

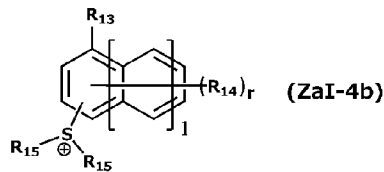
[0190] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 、 R_{6c} 、 R_{7c} 、 R_x 、 R_y 、並びに、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{5c} と R_{6c} 、 R_{6c} と R_{7c} 、 R_{5c} と R_x 、及び R_x と R_y がそれぞれ互いに結合して形成する環は、置換基を有していてもよい。

[0191] 次に、カチオン (Z a l - 4 b) について説明する。

カチオン (Z a l - 4 b) は、下記式 (Z a l - 4 b) で表されるカチオ

ンである。

[0192] [化35]



[0193] 式 (Z a I - 4 b) 中、 l は 0 ~ 2 の整数を表し、 r は 0 ~ 8 の整数を表す。

R_{13} は、水素原子、ハロゲン原子（例えば、ヨウ素原子等）、水酸基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、又はシクロアルキル基を含む基（シクロアルキル基そのものであってもよく、シクロアルキル基を一部に含む基であってもよい）を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

R_{14} は、水酸基、ハロゲン原子（例えば、ヨウ素原子等）、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、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含む基（シクロアルキル基そのものであってもよく、シクロアルキル基を一部に含む基であってもよい）を表す。これらの基は置換基を有してもよい。 R_{14} は、複数存在する場合は、それぞれ独立して、水酸基等の上記基を表す。

R_{15} 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。2つの R_{15} が互いに結合して環を形成してもよい。2つの R_{15} が互いに結合して環を形成するとき、環骨格内に、酸素原子、又は窒素原子等のヘテロ原子を含んでもよい。

一態様において、2つの R_{15} がアルキレン基であり、互いに結合して環構造を形成することが好ましい。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、及び上記ナフチル基、並びに、2つの R_{15} が互いに結合して形成する環は置換基を有してもよい。

[0194] 式 (Z a I - 4 b) において、 R_{13} 、 R_{14} 、及び R_{15} のアルキル基は、直

鎖状又は分岐鎖状であってもよい。アルキル基の炭素数は、1～10が好ましい。アルキル基は、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、又は*t*-ブチル基等が好ましい。

$R_{13} \sim R_{15}$ 、並びに、 R_x 及び R_y の各置換基は、それぞれ独立に、置換基の任意の組み合わせにより、酸分解性基を形成することも好ましい。

[0195] 次に、式(Z a 1 1)について説明する。

式(Z a 1 1)中、 R^{204} 及び R^{205} は、それぞれ独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R^{204} 及び R^{205} のアリール基としては、フェニル基、又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。 R^{204} 及び R^{205} のアリール基は、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子等を有するヘテロ環を有するアリール基であってもよい。ヘテロ環を有するアリール基の骨格としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、及びベンゾチオフェンが挙げられる。

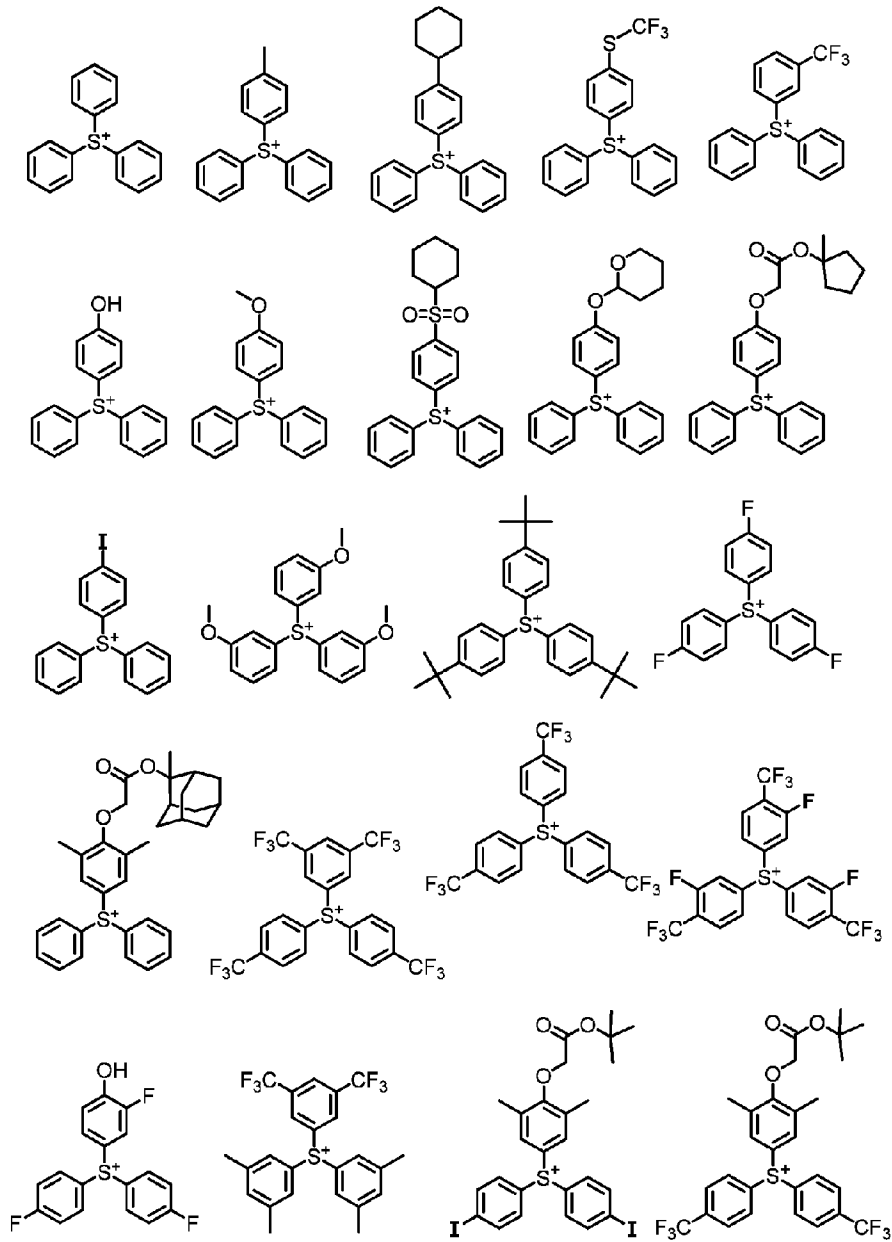
R^{204} 及び R^{205} のアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数1～10の直鎖状アルキル基又は炭素数3～10の分岐鎖状アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又はペンチル基）、又は炭素数3～10のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、又はノルボルニル基）が好ましい。

[0196] R^{204} 及び R^{205} のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい。 R^{204} 及び R^{205} のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば、炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば、炭素数3～15）、アリール基（例えば、炭素数6～15）、アルコキシ基（例えば、炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、及びフェニルチオ基が挙げられる。また、 R^{204} 及び R^{205} の置換基は、それぞれ独立に、置換基の任意の組み合わせにより、酸分解性基を形成することも好ましい。

[0197] M^+ は、フッ素原子を有さないことが好ましい。

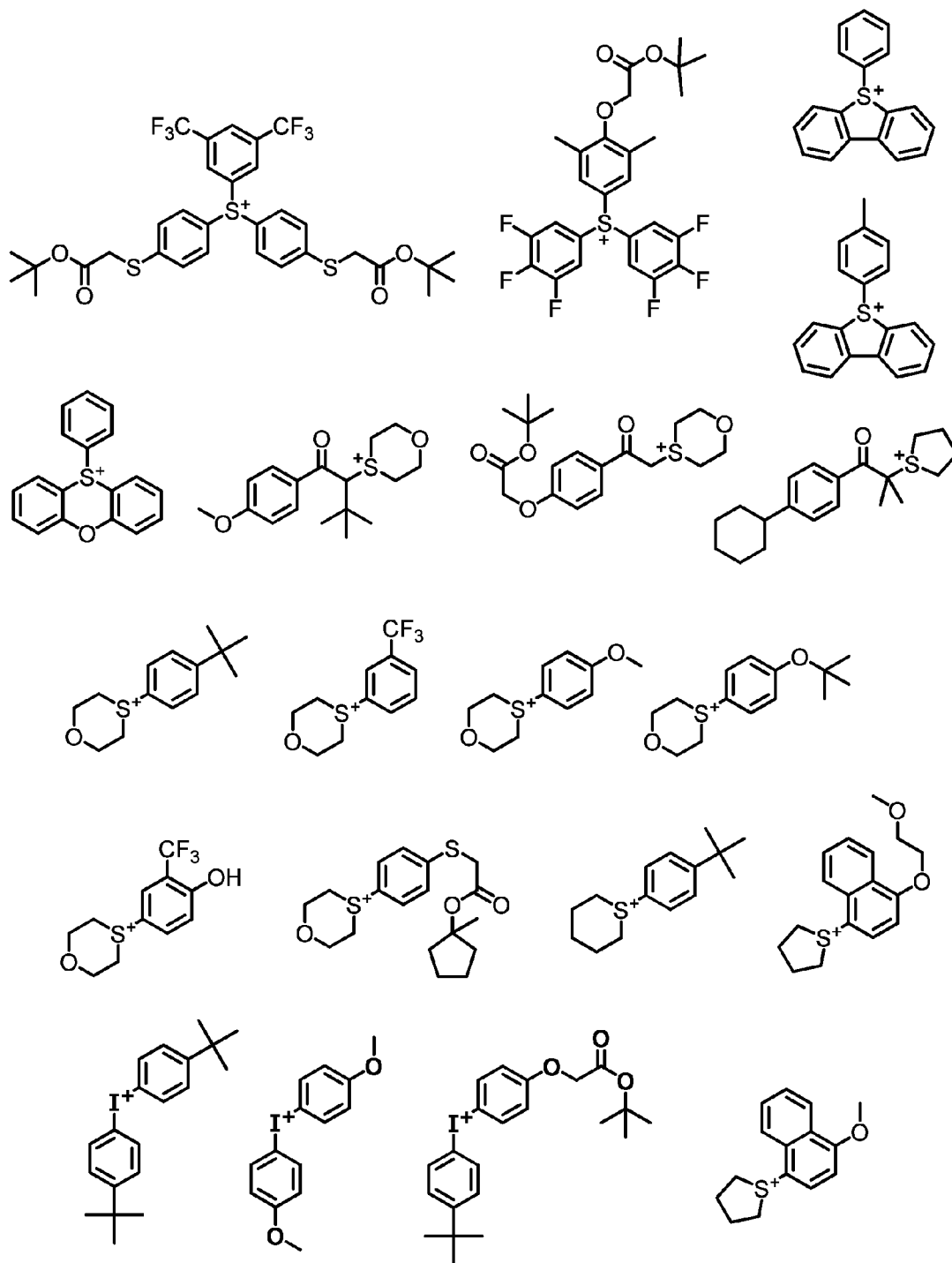
[0198] 以下にM⁺が表すカチオンの具体例を示すが、これに限定されない。

[0199] [化36]



[0200]

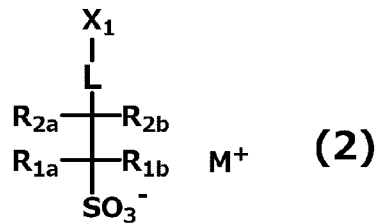
[化37]



[0201] 上記式（1）で表されるオニウム塩は、下記式（2）で表されることが好ましい。

[0202]

[化38]



[0203] 式(2)中、

R_{1a} 及び R_{2a} は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ニトロ基、上記式(1A)で表される置換基、又は上記式(1B)で表される置換基を表し、 R_{1a} 及び R_{2a} の少なくとも一方は、シアノ基、ニトロ基、上記式(1A)で表される置換基、又は上記式(1B)で表される置換基を表す。

R_{1b} 及び R_{2b} は、それぞれ独立に、水素原子又はフッ素原子を有さない置換基を表す。

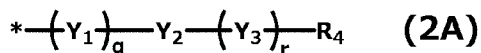
L 、 X_1 及び M^+ は、それぞれ上記式(1)中の L 、 X_1 及び M^+ と同じ意味を表す。

R_{1a} 、 R_{1b} 、 R_{2a} 、 R_{2b} 、 L 及び X_1 のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。

[0204] 式(2)中、 R_{1a} 及び R_{2a} は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ニトロ基、上記式(1A)で表される置換基、又は上記式(1B)で表される置換基を表し、 R_{1a} 及び R_{2a} の少なくとも一方は、シアノ基、ニトロ基、上記式(1A)で表される置換基、又は上記式(1B)で表される置換基を表す。 R_{1a} 及び R_{2a} が式(1A)で表される置換基である場合の式(1A)で表される置換基の説明及び好ましい範囲は、上記 R_{11} における式(1A)で表される置換基の説明及び好ましい範囲と同様である。 R_{1a} 及び R_{2a} が式(1B)で表される置換基である場合の式(1B)で表される置換基の説明は、上記 R_{11} における式(1B)で表される置換基の説明と同様である。

[0205] 式(2)中、 R_{1a} は、水素原子、シアノ基、ニトロ基又は下記式(2A)で表される置換基を表し、 R_{2a} はシアノ基、ニトロ基、下記式(2A)で表される置換基又は下記式(2B)で表される置換基を表すことが好ましい。

[0206] [化39]



[0207] 式(2A)中、 Y_1 及び Y_3 はそれぞれ独立に、 ---O--- 又は $\text{---NR}_3\text{---}$ を表し、 R_3 は水素原子又はアルキル基を表す。 Y_2 は ---C(=O)--- 又は $\text{---SO}_2\text{---}$ を表す。 R_4 はアルキル基、シクロアルキル基、またはアリアル基を表す。 q 及び r はそれぞれ独立に、0又は1を表す。 $*$ は結合位置を表す。

[0208] [化40]



[0209] 式(2B)中、 R_Y はシアノ基、ニトロ基又は上記式(2A)で表される置換基を表す。 $*$ は結合位置を表す。

[0210] 式(2A)における $\text{Y}_1\sim\text{Y}_3$ 、 R_4 、 q 及び r の定義、説明及び好ましい範囲は、それぞれ式(1A)における $\text{Y}_1\sim\text{Y}_3$ 、 R_4 、 q 及び r の定義、説明及び好ましい範囲と同様である。

式(2B)中、 R_Y としての式(2A)で表される置換基における $\text{Y}_1\sim\text{Y}_3$ 、 R_4 、 q 及び r の定義、説明及び好ましい範囲は、それぞれ式(1A)における $\text{Y}_1\sim\text{Y}_3$ 、 R_4 、 q 及び r の定義、説明及び好ましい範囲と同様である。

[0211] 式(2B)中の R_Y は、シアノ基、ニトロ基、 ---COOR_4 、 ---OCOOR_4 、 ---OCOR_4 、又は $\text{---SO}_2\text{R}_4$ を表すことが好ましく、シアノ基、ニトロ基、 ---COOR_4 、 ---OCOOR_4 、又は $\text{---SO}_2\text{R}_4$ を表すことがより好ましく、シアノ基、 ---COOR_4 、 ---OCOOR_4 、又は $\text{---SO}_2\text{R}_4$ を表すことが更に好ましい。 R_4 の定義、説明及び好ましい範囲は上述のとおりである。

[0212] 式(2)中の R_{1a} は、シアノ基、ニトロ基又は上記式(2A)で表される置換基を表すことが好ましく、シアノ基、ニトロ基、 ---COOR_4 、 ---OCOOR_4 、 ---OCOR_4 、又は $\text{---SO}_2\text{R}_4$ を表すことがより好ましく、シアノ基、ニトロ基、 ---COOR_4 、 ---OCOOR_4 、又は $\text{---SO}_2\text{R}_4$ を表すことがさらに好ましく、シアノ基、 ---COOR_4 、 ---OCOOR_4 、又は $\text{---SO}_2\text{R}_4$ を表すことが特に好ましい。 R_4 の定義、説明及び好ましい範囲は上述のとおり

である。

[0213] 式(2)中の R_{2a} はシアノ基、ニトロ基、 $-COOR_4$ 、 $-OCOOR_4$ 、 $-OCOR_4$ 、 $-SO_2R_4$ 、又は下記式(2C)で表される置換基を表すことが好ましく、シアノ基、ニトロ基、 $-COOR_4$ 、 $-OCOOR_4$ 、 $-SO_2R_4$ 、又は下記式(2C)で表される置換基を表すことがより好ましく、シアノ基、 $-COOR_4$ 、 $-OCOOR_4$ 、 $-SO_2R_4$ 、又は下記式(2C)で表される置換基を表すことが更に好ましい。 R_4 の定義、説明及び好ましい範囲は上述のとおりである。

[0214] [化41]



[0215] 式(2C)中、 R_{Y2} はシアノ基、ニトロ基、 $-COOR_4$ 、 $-OCOOR_4$ 、又は $-SO_2R_4$ を表す。 R_4 は式(1A)中の R_4 と同じ意味を表す。 $*$ は結合位置を表す。 R_4 の説明及び好ましい範囲は上述のとおりである。

[0216] 式(2)中の R_{1b} 及び R_{2b} の定義、説明及び好ましい範囲は、上記式(1)中の R_{11} の定義、説明及び好ましい範囲と同様である。

[0217] 式(2)中の L 、 X_1 及び M^+ の定義、説明及び好ましい範囲は、それぞれ上記式(1)中の L 、 X_1 及び M^+ の定義、説明及び好ましい範囲と同様である。

[0218] 式(2)で表されるオニウム塩は、フッ素原子を有さないことが好ましい。

[0219] 本発明の組成物のLWR性能が更に向上するし、かつ、現像後の残渣を更に低減できるという理由から、式(2)中の R_{1a} 、 R_{1b} 、 R_{2a} 及び R_{2b} が、下記(i)に該当する場合は、 R_{2b} はニトロ基、式(2A)で表される置換基又は式(2B)で表される置換基を表し、

式(2)中の R_{1a} 、 R_{1b} 、 R_{2a} 及び R_{2b} が、下記(ii)に該当する場合は、 X_1 は有機基を表し、

式(2)中の R_{1a} 、 R_{1b} 及び R_{2a} が、下記(iii)に該当する場合は、 X_1 は有機基を表すことが好ましい。

(i) R_{1a} と R_{1b} のいずれもが式(2A)で表される置換基ではなく、かつ、 R_{1a} と R_{1b} のいずれか一方のみがシアノ基であり、 R_{2a} がシアノ基であり、 R_{2b} がシアノ基ではない場合。

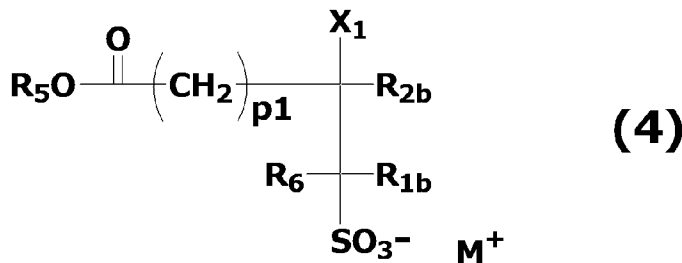
(ii) R_{1a} と R_{1b} のいずれか一方のみがシアノ基であり、 R_{2a} と R_{2b} のいずれもがシアノ基である場合。

(iii) R_{1a} が式(2A)で表される置換基であり、かつ、式(2A)中の Y_2 が $-C(=O)-$ であり、 R_{1b} が水素原子であり、 R_{2a} が(2A)で表される置換基である場合。

なお、上記(i)～(iii)のいずれにも該当しない場合もオニウム塩(B)の好ましい態様に含まれる。

[0220] 式(2)で表されるオニウム塩は、下記式(4)で表されることが好ましい。

[0221] [化42]



[0222] 式(4)中、 R_5 はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。 $p1$ は0又は1を表す。 R_6 は、シアノ基又は $-SO_2-R_7$ で表される基を表す。 R_7 は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。 R_{1b} 、 R_{2b} 、 X_1 及び M^+ は、それぞれ上記式(2)中の R_{1b} 、 R_{2b} 、 X_1 及び M^+ と同じ意味を表す。

[0223] 式(4)中の R_5 で表されるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の説明及び好ましい範囲は、上記 R_4 で表されるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の説明及び好ましい範囲と同様である。

[0224] 式(4)中、 R_6 で表される $-SO_2-R_7$ における R_7 は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。 R_7 で表されるアルキル基、シクロア

ルキル基及びアリアル基の説明及び好ましい範囲は、上記 R_4 で表されるアルキル基、シクロアルキル基及びアリアル基の説明及び好ましい範囲と同様である。

[0225] 式(4)中の R_{1b} 、 R_{2b} 、 X_1 及び M^+ の説明及び好ましい範囲は、それぞれ式(2)中の R_{1b} 、 R_{2b} 、 X_1 及び M^+ の説明及び好ましい範囲と同様である。

[0226] 式(4)で表されるオニウム塩は、フッ素原子を有さないことが好ましい。

[0227] オニウム塩(B)の具体例としては、後述の実施例において使用しているPAG1~PAG31が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0228] オニウム塩(B)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とを併用してもよい。

オニウム塩(B)が、低分子化合物の形態である場合、オニウム塩(B)の分子量は特に限定されないが、例えば、5000以下が好ましく、3000以下がより好ましく、2000以下が特に好ましい。また、オニウム塩(B)の分子量は100以上が好ましく、200以上がより好ましい。

オニウム塩(B)が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、樹脂(A)の一部に組み込まれてもよく、樹脂(A)とは異なる樹脂に組み込まれてもよい。

オニウム塩(B)は、低分子化合物の形態であることが好ましい。

[0229] 本発明の組成物中のオニウム塩(B)の含有量は特に制限されないが、本発明の組成物の全固形分に対して、1質量%以上50質量%以下が好ましく、5質量%以上45質量%以下がより好ましく、10質量%以上40質量%以下が更に好ましい。

オニウム塩(B)は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。2種以上を使用する場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲

内であるのが好ましい。

[0230] オニウム塩 (B) の製造方法は、特に限定されず、公知の方法により合成できる。

例えば、上記式 (2) で表され、 R_{1a} が CN、 R_{1b} が H、 R_{2a} が $-COO$ 、 R_{2b} が H、L が単結合、 X_1 が H の化合物は、非特許文献『Journal of Medicinal Chemistry, 54号 (2011年), 3606~3623ページ』を参考に合成できる。

[0231] なお、本発明の組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲において、更に、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物であって、オニウム塩 (B) とは異なる化合物 (B2) を含んでいてもよい。

[0232] 化合物 (B2) の具体例としては、例えば、国際公開第2022/172715号の [0320] ~ [0321] に記載の化合物が挙げられる。上記記載は本明細書に組み込まれる。

[0233] [樹脂 (C)]

本発明の組成物は、以下の (i) ~ (iii) を全て満たす樹脂 (C) を含有する。

(i) フッ素原子を含まない。

(ii) 樹脂 (C) の SP 値 $[SP_C]$ が樹脂 (A) の SP 値 $[SP_A]$ よりも小さく、かつ 17.00 以下である。

(iii) 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分に対し、0.01~10質量%の含有量である。

[0234] 樹脂 (C) はフッ素原子を含まない疎水性樹脂である。レジスト組成物において用いられる疎水性樹脂としては、フッ素原子を含むものが一般的に用いられているが、フッ素原子を含まない疎水性樹脂を用いることで、オニウム塩 (B) のレジスト膜の膜厚方向における分散性が向上し、LWR性能が向上する。

[0235] 樹脂 (C) は、下記計算法で算出した SP 値 $[SP_C]$ が樹脂 (A) の SP 値 $[SP_A]$ よりも小さく、かつ 17.00 以下である。

[0236] 樹脂のSP値は、以下の計算法で算出する。

＜樹脂のSP値の計算法＞

1. 樹脂を構成する各繰り返し単位のSP値を、「HSP i P 5 t h E d i t i o n 5. 1. 0 8」により計算する。
2. 樹脂に対する各繰り返し単位の質量基準での含有比率と、上記1. で得られた各繰り返し単位のSP値を掛け合わせ、総和した数値を樹脂のSP値とする。

このように、樹脂(C)のSP値 $[SP_C]$ と、樹脂(A)のSP値 $[SP_A]$ とを算出する。

[0237] 上記計算法1. において、樹脂を構成する各繰り返し単位のSP値は、各繰り返し単位の原料モノマーに相当する単量体の構造を用い、上記ソフトウェアにより計算した値とする。

[0238] 樹脂を2種類以上併用している場合は、上記計算法2. において、各樹脂の質量基準での含有比率と、各樹脂のSP値を掛け合わせ、総和した数値を樹脂のSP値とする。

[0239] 樹脂(C)のSP値 $[SP_C]$ は、樹脂(A)のSP値 $[SP_A]$ よりも小さい。

$[SP_C]$ と $[SP_A]$ の差は、樹脂(C)の膜表層への偏在化の観点から、0.5以上であることが好ましく、1.0以上であることがより好ましく、1.5以上であることがさらに好ましい。また、オニウム塩(B)のレジスト膜の膜厚方向における分散性向上の観点から、5.0以下であることが好ましく、4.0以下であることがより好ましい。

[0240] 樹脂(C)のSP値 $[SP_C]$ は、17.00以下であり、樹脂(C)の膜表層への偏在化の観点から、16.70以下が好ましく、16.50以下がより好ましい。また、オニウム塩(B)のレジスト膜の膜厚方向における分散性向上の観点から、14.00以上であることが好ましく、15.00以上であることがより好ましい。

[0241] 樹脂(C)の具体的な構造としては、“珪素原子”、及び、“樹脂の側鎖

部分に含有された C H_3 部分構造”のいずれか1種以上を有することが好ましい。

[0242] 樹脂(C)が、珪素原子を含む場合、樹脂(C)に於ける上記珪素原子は、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。

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。

珪素原子を有する繰り返し単位の例としては、US 2012/0251948A1 [0519]に例示されたものを挙げる事が出来る。

[0243] 樹脂(C)が珪素原子を含む場合、樹脂(C)は珪素原子を含む繰り返し単位を有することが好ましい。珪素原子を含む繰り返し単位は、樹脂(C)に含まれる全繰り返し単位中、10~100モル%が好ましく、20~100モル%がより好ましい。

[0244] 樹脂(C)は、側鎖部分に C H_3 部分構造を含むことも好ましい。

ここで、樹脂(C)中の側鎖部分が有する C H_3 部分構造(以下、単に「側鎖 C H_3 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 H_3 部分構造を包含するものである。

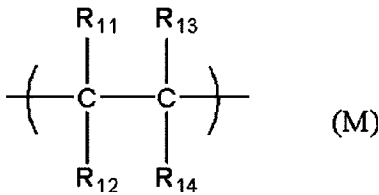
一方、樹脂(C)の主鎖に直接結合しているメチル基(例えば、メタクリル酸構造を有する繰り返し単位の α -メチル基)は、主鎖の影響により樹脂(C)の表面偏在化への寄与が小さいため、本発明における C H_3 部分構造に包含されないものとする。

[0245] より具体的には、樹脂(C)が、例えば、下記一般式(M)で表される繰り返し単位などの、炭素-炭素二重結合を有する重合性部位を有するモノマーに由来する繰り返し単位を含む場合であって、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ が C H_3 「そのもの」である場合、その C H_3 は、本発明における側鎖部分が有する C H_3 部分構造には包含されない。

一方、 $\text{C}-\text{C}$ 主鎖から何らかの原子を介して存在する C H_3 部分構造は、本発明における C H_3 部分構造に該当するものとする。例えば、 R_{11} がエチル基

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

[0246] [化43]



[0247] 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。

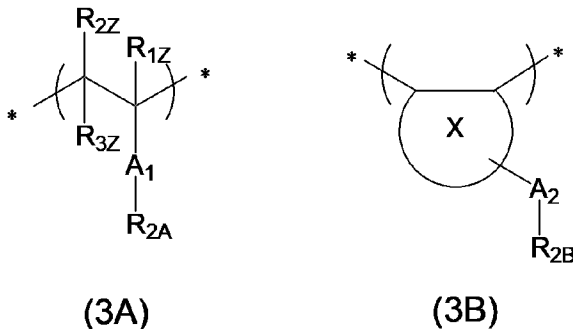
側鎖部分の $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ としては、水素原子、1価の有機基などが挙げられる。

$\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ 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。

$\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ は、少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。

[0248] 樹脂 (C) は、側鎖部分に CH_3 部分構造を有する繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましく、下記式 (3A) で表される繰り返し単位、及び式 (3B) で表される繰り返し単位のうち少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0249] [化44]



[0250] 式 (3A) 中、 R_{1z} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又は

シアノ基を表す。R_{2Z}及びR_{3Z}は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。A₁は2価の連結基を表す。R_{2A}はC₃H₃部分構造を2つ以上含む有機基を表す。R_{1Z}～R_{3Z}及びA₁は、少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。

式(3B)中、Xは脂環式基を表す。A₂は2価の連結基を表す。R_{2B}はC₃H₃部分構造を2つ以上含む有機基を表す。

[0251] 式(3A)中、R_{1Z}は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はシアノ基を表す。

R_{1Z}が表すアルキル基は、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等が挙げられるが、メチル基であることが好ましい。

R_{1Z}が表すシクロアルキル基としては、単環でも多環でもよく、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましく、炭素数4～15のシクロアルキル基がより好ましく、炭素数5～10のシクロアルキル基が更に好ましい。R₁で表されるシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、1-メチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、1-エチルアダマンチル基などが挙げられる。

[0252] R_{1Z}は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0253] 式(3A)中、R_{2Z}及びR_{3Z}は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

R_{2Z}及びR_{3Z}が表すアルキル基としては、上記R_{1Z}が表すアルキル基が挙げられ、好ましい例も同様である。

R_{2Z}及びR_{3Z}は、水素原子であることが好ましい。

[0254] 式(3A)中のA₁が表す2価の連結基としては、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、炭化水素基(例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルケニレン基、及びアリーレン基等)、及び、これらの複数が連結した連結基が挙げられる。

[0255] アルキレン基としては、炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレ

ン基が挙げられ、炭素数 1～3 のアルキレン基が好ましい。

シクロアルキレン基としては、炭素数 3～15 の単環又は多環のシクロアルキレン基が挙げられる。

アルケニレン基としては、炭素数 2～10 の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニレン基が挙げられる。

シクロアルケニレン基としては、炭素数 3～15 の単環又は多環のシクロアルケニレン基が挙げられる。

アリーレン基としては、炭素数 6～14 のアリーレン基が挙げられ、フェニレン基が好ましい。

[0256] 上記炭化水素基は、さらに置換基を有していてもよい。また、上記アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、及びシクロアルケニレン基を形成する 1 つ以上のメチレン基が、酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、及び／又はカルボニル基で置換されていてもよい。

[0257] A_1 は、 $-CO-O-$ 、又はフェニレン基であることが好ましい。

[0258] 式 (3A) 中、 R_{2A} は CH_3 部分構造を 2 つ以上含む有機基を表す。有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、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ることが好ましい。

[0259] 上記アルキル基としては、分岐鎖状のアルキル基が挙げられ、炭素数 3～20 のアルキル基が好ましく、炭素数 3～10 のアルキル基がより好ましい。上記アルキル基としては、例えば、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、2,4-ジメチル-3-ペンチル基、2,2-ジメチル-3-ブチル基などが挙げられる。

[0260] 上記シクロアルキル基は単環でも多環でもよく、炭素数 3～20 のシクロアルキル基が好ましく、炭素数 4～15 のシクロアルキル基がより好ましく、炭素数 5～10 のシクロアルキル基が更に好ましい。上記シクロアルキル

基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、アダマンチル基などが挙げられる。

[0261] 上記アルケニル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基が好ましく、炭素数2～20のアルケニル基が好ましく、炭素数2～10のアルケニル基がより好ましい。

[0262] 上記シクロアルケニル基は単環でも多環でもよく、炭素数3～20のシクロアルケニル基が好ましく、炭素数4～15のシクロアルケニル基がより好ましく、炭素数5～10のシクロアルケニル基が更に好ましい。

[0263] 上記アリール基は、炭素数6～20のアリール基が好ましく、炭素数6～15のアリール基がより好ましく、炭素数6～10のアリール基が更に好ましい。

[0264] 上記アラルキル基におけるアリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、炭素数6～15のアリール基がより好ましく、炭素数6～10のアリール基が更に好ましい。上記アラルキル基におけるアルキル基としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられ、炭素数1～20のアルキル基が好ましく、炭素数1～10のアルキル基がより好ましい。

[0265] 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、アラルキル基が有する置換基としてアルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられ、炭素数1～20のアルキル基が好ましく、炭素数1～10のアルキル基がより好ましい。置換基としてのアルキル基は、1つであってもよく、2つ以上であってもよい。

[0266] R_{2A} は、2つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基又はアルキル置換シクロアルキル基が好ましい。

R_{2A} としての2つ以上の CH_3 部分構造を有する有機基は、 CH_3 部分構造を2個以上10個以下有することが好ましく、2個以上8個以下有することがより好ましい。

[0267] 式(3B)中、Xは脂環式基を表す。Xが表す脂環式基における脂環としては、例えば、炭素数3～20の単環又は多環のシクロアルカン環及びシク

ロアルケン環が挙げられ、炭素数5～10の単環又は多環のシクロアルカン環が好ましい。

[0268] 式(3B)中の A_2 が表す2価の連結基としては、式(3A)中の A_1 が表す2価の連結基が挙げられ、好ましい例も同様である。

[0269] 式(3B)中の R_{2B} が表す CH_3 部分構造を2つ以上含む有機基としては、式(3A)中の R_{2A} が表す CH_3 部分構造を2つ以上含む有機基が挙げられ、好ましい例も同様である。

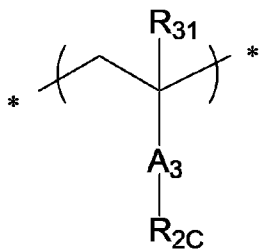
[0270] R_{2B} としての2つ以上の CH_3 部分構造を有する有機基は、 CH_3 部分構造を2個以上10個以下有することが好ましく、2個以上8個以下有することがより好ましい。

[0271] 上記式(3A)で表される繰り返し単位及び式(3B)で表される繰り返し単位は、酸分解性を有しない繰り返し単位であることが好ましい。

[0272] 上記式(3A)で表される繰り返し単位は、下記式(3C)で表され、酸分解性を有しない繰り返し単位であることが好ましい。

すなわち、樹脂(C)は、下記式(3C)で表され、酸分解性を有しない繰り返し単位を含むことが好ましい。

[0273] [化45]



(3C)

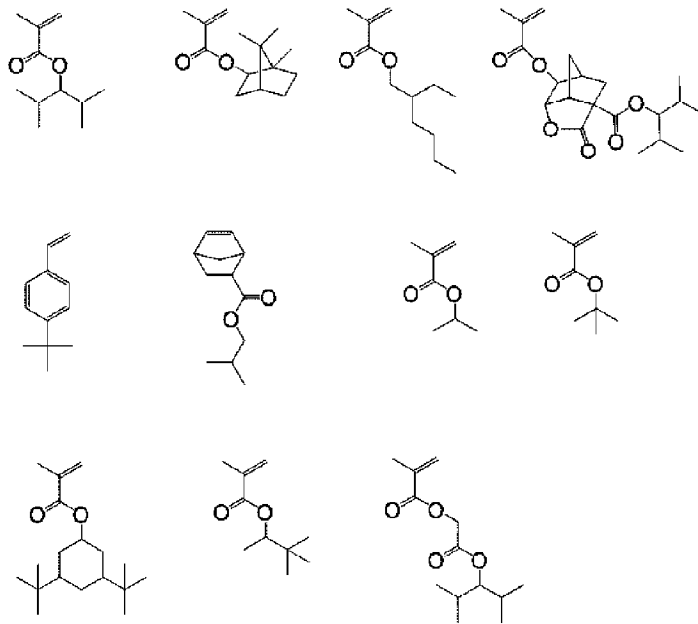
[0274] 式(3C)中、 R_{31} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はシアノ基を表す。 A_3 は2価の連結基を表す。 R_{2C} は CH_3 部分構造を2つ以上含む有機基を表す。

[0275] 式(3C)中の R_{31} 、 A_3 及び R_{2C} は、それぞれ、式(3A)中の R_{1Z} 、 A_1 及び R_{2A} と同義であり、好ましい例も同様である。但し、 R_{31} 、及び $-A$

$3-R_{2C}$ のいずれかにおいて、酸の作用により分解して、極性基を生じる基を有する場合を除く。具体的には、樹脂（A）において説明した酸分解性基、すなわち、酸の作用により脱離する基（脱離基）で極性基が保護された構造を有する場合を除く。

[0276] 以下に、式（3 A）又は式（3 B）で表される繰り返し単位の原料モノマー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。

[0277] [化46]



[0278] 樹脂（C）は、式（3 A）で表される繰り返し単位、及び、式（3 B）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）の含有量が、樹脂（C）の全繰り返し単位に対して、70モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好ましい。含有量は、樹脂（C）の全繰り返し単位に対して、通常、100モル%以下である。

[0279] また、樹脂（C）は、（i）珪素原子を含む場合においても、（ii）側鎖部分に CH_3 部分構造を含む場合においても、下記（x）～（z）の群から選ばれる基を少なくとも1つ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

[0280] 酸基(x)としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基、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、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。

[0281] 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、珪素原子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、樹脂(C)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。

[0282] ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基(y)としては、ラクトン構造を有する基が特に好ましい。

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

時に用いて、樹脂の末端に導入されていてもよい。

ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、例えば、先に樹脂（A）の項で説明したラクトン構造を有する繰り返し単位と同様のもの（但し、置換基としてフッ素原子を有するものを除く）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（y）を有する繰り返し単位は、側鎖部分にC H₃部分構造を含んでいてもよい。

[0283] 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、樹脂（C）中の全繰り返し単位を基準として、1～100モル%であることが好ましく、3～98モル%であることがより好ましく、5～95モル%であることが更に好ましい。

[0284] 樹脂（C）に於ける、酸の作用により分解する基（z）を有する繰り返し単位は、樹脂（A）で挙げた酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。酸の作用により分解する基（z）を有する繰り返し単位が、珪素原子を有していてもよく、側鎖部分にC H₃部分構造を含んでいてもよい。樹脂（C）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（C）中の全繰り返し単位に対し、1～80モル%が好ましく、より好ましくは10～80モル%、更に好ましくは20～60モル%である。

[0285] 樹脂（C）酸の作用により分解する基（z）を有していても有しなくてもよいが、有しないことが好ましい。

すなわち、樹脂（C）は、酸分解性を有さないことが好ましい。

[0286] 樹脂（C）は、更に、上述した繰り返し単位とは別の繰り返し単位を有していてもよい。

[0287] 樹脂（C）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である。

[0288] 樹脂（C）の組成物中の含有量は、本発明の組成物中の全固形分に対し、0.01～10質量%であり、0.05～8質量%がより好ましく、0.1

～7質量%が更に好ましい。

[0289] また、樹脂(C)は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。2種以上使用する場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であるのが好ましい。

[0290] 本発明の組成物中に含まれる上記オニウム塩(B)の含有量に対する上記樹脂(C)の質量比((C)/(B))は、0.05～3.0であることがLWR性能向上の観点から好ましい。上記質量比は、より好ましくは0.1～3.0であり、さらに好ましくは、0.15～2.8である。

[0291] 樹脂(C)は、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%である。また、分子量分布(Mw/Mn、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の範囲である。

[0292] 樹脂(C)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。

[0293] [酸拡散制御剤]

本発明の組成物は、酸拡散制御剤を含んでいてもよい。

酸拡散制御剤は、露光時に光酸発生剤等から発生する酸をトラップし、余分な発生酸による、未露光部における酸分解性樹脂の反応を抑制するクエンチャーとして作用する。

酸拡散制御剤の種類は特に制限されず、例えば、塩基性化合物(DA)、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(DB)、及び、活性光線又は放射線の照射により酸拡散制御能が低下又は消失する化合物(DC)が挙げられる。

化合物(DC)としては、光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩化合物(DD)、及び、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(DE)が挙げられる。

塩基性化合物(DA)の具体例としては、例えば、国際公開第2020/066824号の段落[0132]～[0136]に記載のものが挙げられ

、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（DE）の具体例としては、国際公開第2020/066824号の段落[0137]～[0155]に記載のもの、及び国際公開第2020/066824号公報の段落[0164]に記載のものが挙げられ、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（DB）の具体例としては、国際公開第2020/066824号の段落[0156]～[0163]に記載のものが挙げられる。

光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩化合物（DD）の具体例としては、例えば、国際公開第2020/158337号の段落[0305]～[0314]に記載のものが挙げられる。

[0294] 上記以外にも、例えば、米国特許出願公開2016/0070167A1号の段落[0627]～[0664]、米国特許出願公開2015/0004544A1号の段落[0095]～[0187]、米国特許出願公開2016/0237190A1号の段落[0403]～[0423]、及び米国特許出願公開2016/0274458A1号の段落[0259]～[0328]に開示された公知の化合物を酸拡散制御剤として好適に使用できる。

[0295] 本発明の組成物に酸拡散制御剤が含まれる場合、酸拡散制御剤の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、本発明の組成物の全固形分に対して、0.1～30.0質量%が好ましく、0.1～15.0質量%がより好ましく、1.0～15.0質量%が更に好ましい。

酸拡散制御剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。2種以上使用する場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であるのが好ましい。

[0296] 〔界面活性剤〕

本発明の組成物は、界面活性剤を含んでいてもよい。界面活性剤を含むと、密着性により優れ、現像欠陥のより少ないパターンを形成することができる。

界面活性剤は、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤が好ましい。

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、国際公開第2018／193954号の段落[0218]及び[0219]に開示された界面活性剤が挙げられる。

[0297] 界面活性剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を使用してもよい。

[0298] 本発明の組成物が界面活性剤を含む場合、界面活性剤の含有量は、本発明の組成物の全固形分に対して、0.0001～2.0質量%が好ましく、0.0005～1.0質量%がより好ましく、0.1～1.0質量%が更に好ましい。

界面活性剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。2種以上使用する場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であるのが好ましい。

[0299] 上述のように、界面活性剤として、フッ素系界面活性剤を用いてもよいが、本発明の組成物の全固形分に対するフッ素原子の含有量が、後述の範囲を満たす範囲となるように調整されることが好ましい。

[0300] [溶剤]

本発明の組成物は、溶剤を含むことが好ましい。

溶剤は、(M1)プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、並びに、(M2)プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸エステル、酢酸エステル、アルコキシプロピオン酸エステル、鎖状ケトン、環状ケトン、ラクトン、及びアルキレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも1つの少なくとも一方を含んでいることが好ましい。なお、上記溶剤は、成分(M1)及び(M2)以外の成分を更に含んでもよい。

[0301] 上述した溶剤と上述した樹脂とを組み合わせると、本発明の組成物の塗布性の向上、及び、パターンの現像欠陥数の低減の観点で好ましい。上述した溶剤は、上述した樹脂の溶解性、沸点及び粘度のバランスが良いため、レジスト膜の膜厚のムラ及びスピンコート中の析出物の発生等を抑制することができる。

成分（M1）及び成分（M2）の詳細は、国際公開第2020/004306号の段落[0218]～[0226]に記載され、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0302] 溶剤が成分（M1）及び（M2）以外の成分を更に含む場合、成分（M1）及び（M2）以外の成分の含有量は、溶剤の全量に対して、5～30質量％が好ましい。

[0303] 本発明の組成物中の溶剤の含有量は、固形分濃度が0.5～30質量％となるように定めるのが好ましく、1～20質量％となるように定めることがより好ましい。こうすると、本発明の組成物の塗布性を更に向上させられる。

[0304] [その他の添加剤]

本発明の組成物は、溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び／又は、現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量1000以下のフェノール化合物、又は、カルボキシル基を含んだ脂環族若しくは脂肪族化合物）を更に含んでいてもよい。

[0305] 上記「溶解阻止化合物」とは、酸の作用により分解して有機系現像液中での溶解度が減少する、分子量3000以下の化合物である。

[0306] 本発明の組成物は、組成物の全固形分に対するフッ素原子の含有量が、1.00質量％以下であることが、本発明の効果発現の観点から好ましい。組成物の全固形分に対するフッ素原子の含有量は、0.50質量％以下がより好ましく、0.10質量％以下がさらに好ましい。下限としては特に限定されず、フッ素原子を含まないことが好ましい。

[0307] 上記フッ素原子の含有量は、組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分中のフッ素原子の質量比率を表す。例えば、組成物中の全固形分が、炭素原子、水素原子、フッ素原子、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から構成されている場合、フッ素原子の含有量（質量％）は、下記式

$$100 \times 19 \times [F] / (12 \times [C] + 1 \times [H] + 19 \times [F] + 14 \times [N] + 16 \times [O] + 32 \times [S])$$

によって算出できる。[C]は全固形分中の炭素原子のモル比率、[H]は全固形分中の水素原子のモル比率、[F]は全固形分中のフッ素原子のモル比率、[N]は全固形分中の窒素原子のモル比率、[O]は全固形分中の酸素原子のモル比率、[S]は全固形分中の硫黄原子のモル比率を表す。全固形分中の炭素原子のモル比率[C]は、固形分中の各構成成分の炭素原子数、分子量及び含有量から算出できる。例えば、オニウム塩Bの炭素原子のモル比率は、下記式

$$B_w / B_M \times B_C$$

によって算出できる。B_wはオニウム塩Bの全固形分中の量（gまたは質量%）、B_Mはオニウム塩Bの分子量、B_Cはオニウム塩Bの炭素原子数を表す。他の構成成分についても同様に炭素原子のモル比率を算出し、それを総和することにより、全固形分中の炭素原子のモル比率[C]を算出できる。上記式の炭素原子を他の原子に置き換えることにより、他の原子のモル比率についても同様に算出できる。また、組成物中の全固形分が上記以外の原子を含む場合も、その原子の原子量と全固形分中のモル比率を用いて同様に算出できる。また、上記の方法以外にも、例えば組成物の溶剤成分を蒸発させて得られたレジスト膜に対して、元素分析等の解析的な手法によって算出することもできる。

[0308] 本発明の組成物は、EUV露光用感光性組成物としても好適に用いられる。

[0309] [感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法]

本発明は、本発明の組成物により形成された感活性光線性又は感放射線性膜にも関する。本発明の感活性光線性又は感放射線性膜はレジスト膜であることが好ましい。

本発明の組成物を用いたパターン形成方法の手順は特に制限されないが、以下の工程を有することが好ましい。

工程1：本発明の組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程

工程2：レジスト膜を露光する工程

工程 3 : 露光されたレジスト膜を現像液を用いて現像する工程

以下、上記それぞれの工程の手順について詳述する。

[0310] (工程 1 : レジスト膜形成工程)

工程 1 は、本発明の組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程である。

[0311] 本発明の組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する方法としては、例えば、本発明の組成物を基板上に塗布する方法が挙げられる。

なお、塗布前に本発明の組成物を必要に応じてフィルター濾過することが好ましい。フィルターのポアサイズは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.03\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。フィルターは、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、又は、ナイロン製が好ましい。

[0312] 本発明の組成物は、集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン、二酸化シリコンで被覆されたシリコン）上に、スピナー又はコーター等の適当な塗布方法により塗布できる。塗布方法は、スピナーを用いたスピン塗布が好ましい。スピナーを用いたスピン塗布をする際の回転数は、 $1000\sim 3000\ \text{rpm}$ (rotations per minute) が好ましい。

本発明の組成物の塗布後、基板を乾燥し、レジスト膜を形成してもよい。なお、必要により、レジスト膜の下層に、各種下地膜（無機膜、有機膜、反射防止膜）を形成してもよい。

[0313] 乾燥方法としては、例えば、加熱して乾燥する方法が挙げられる。加熱は通常の露光機、及び／又は、現像機に備わっている手段で実施でき、ホットプレート等を用いて実施してもよい。加熱温度は $80\sim 150\ ^\circ\text{C}$ が好ましく、 $80\sim 140\ ^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $80\sim 130\ ^\circ\text{C}$ が更に好ましい。加熱時間は $30\sim 1000$ 秒が好ましく、 $60\sim 800$ 秒がより好ましく、 $60\sim 600$ 秒が更に好ましい。

[0314] レジスト膜の膜厚は特に制限されないが、より高精度な微細パターンを形

成できる点から、10～120 nmが好ましい。なかでも、EUV露光とする場合、レジスト膜の膜厚としては、10～65 nmがより好ましく、15～50 nmが更に好ましい。ArF液浸露光とする場合、レジスト膜の膜厚としては、10～120 nmがより好ましく、15～90 nmが更に好ましい。

[0315] なお、レジスト膜の上層にトップコート組成物を用いてトップコートを形成してもよい。

トップコート組成物は、レジスト膜と混合せず、更にレジスト膜上層に均一に塗布できることが好ましい。トップコートは、特に限定されず、従来公知のトップコートを、従来公知の方法によって形成でき、例えば、特開2014-059543号公報の段落[0072]～[0082]の記載に基づいてトップコートを形成できる。

例えば、特開2013-61648号公報に記載されたような塩基性化合物を含むトップコートを、レジスト膜上に形成することが好ましい。トップコートが含み得る塩基性化合物の具体的な例は、本発明の組成物が含んでもよい塩基性化合物が挙げられる。

トップコートは、エーテル結合、チオエーテル結合、水酸基、チオール基、カルボニル結合、及びエステル結合からなる群より選択される基又は結合を少なくとも1つ含む化合物を含むことも好ましい。

[0316] (工程2：露光工程)

工程2は、レジスト膜を露光する工程である。

露光の方法としては、形成したレジスト膜に所定のマスクを通して活性光線又は放射線を照射する方法が挙げられる。

活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X線、及び電子線が挙げられ、250 nm以下が好ましく、220 nm以下がより好ましく、1～200 nmの波長の遠紫外光が特に好ましく、具体的には、KrFエキシマレーザー(248 nm)、ArFエキシマレーザー(193 nm)、F₂エキシマレーザー(157 nm)、EUV(13.

5 nm)、X線、及び電子ビームである。

[0317] 露光後、現像を行う前にベーク（加熱）を行うことが好ましい。ベークにより露光部の反応が促進され、感度及びパターン形状がより良好となる。

加熱温度は80～150℃が好ましく、80～140℃がより好ましく、80～130℃が更に好ましい。

加熱時間は10～1000秒が好ましく、10～180秒がより好ましく、30～120秒が更に好ましい。

加熱は通常の露光機及び／又は現像機に備わっている手段で実施でき、ホットプレート等を用いて行ってもよい。

この工程は露光後ベークともいう。

[0318] (工程3：現像工程)

工程3は、現像液を用いて、露光されたレジスト膜を現像し、パターンを形成する工程である。

現像液は、アルカリ現像液であっても、有機溶剤を含有する現像液（以下、有機系現像液ともいう）であってもよい。

[0319] 現像方法としては、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静置して現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、及び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）が挙げられる。

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

現像時間は未露光部の樹脂が十分に溶解する時間であれば特に制限はなく、10～300秒が好ましく、20～120秒がより好ましい。

現像液の温度は0～50℃が好ましく、15～35℃がより好ましい。

[0320] アルカリ現像液は、アルカリを含むアルカリ水溶液を用いることが好ましい。アルカリ水溶液の種類は特に制限されないが、例えば、テトラメチルア

ンモニウムヒドロキシドに代表される4級アンモニウム塩、無機アルカリ、1級アミン、2級アミン、3級アミン、アルコールアミン、又は、環状アミン等を含むアルカリ水溶液が挙げられる。中でも、アルカリ現像液は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）に代表される4級アンモニウム塩の水溶液であることが好ましい。アルカリ現像液には、アルコール類、界面活性剤等を適当量添加してもよい。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常、0.1～20質量%であることが好ましい。アルカリ現像液のpHは、通常、10.0～15.0であることが好ましい。

[0321] 有機系現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、及び炭化水素系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤を含有する現像液であることが好ましい。

[0322] 上記の溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤又は水と混合してもよい。現像液全体としての含水率は、50質量%未満が好ましく、20質量%未満がより好ましく、10質量%未満が更に好ましく、実質的に水分を含有しないのが特に好ましい。

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

[0323] (他の工程)

上記パターン形成方法は、工程3の後に、リンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。

[0324] アルカリ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、例えば、純水が挙げられる。なお、純水には、界面活性剤を適当量添加してもよい。

リンス液には、界面活性剤を適当量添加してもよい。

[0325] 有機系現像液を用いた現像工程の後のリンス工程に用いるリンス液は、パターンを溶解しないものであれば特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む

溶液を使用できる。リンス液は、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。

[0326] リンス工程の方法は特に限定されず、例えば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつつける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、及び基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）が挙げられる。

また、パターン形成方法は、リンス工程の後に加熱工程（Post Bake）を含んでいてもよい。本工程により、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。また、本工程により、レジストパターンがなまされ、パターンの表面荒れが改善される効果もある。リンス工程の後の加熱工程は、通常40～250℃（好ましくは90～200℃）で、通常10秒間～3分間（好ましくは30秒間～120秒間）行う。

[0327] また、形成されたパターンをマスクとして、基板のエッチング処理を実施してもよい。つまり、工程3にて形成されたパターンをマスクとして、基板（又は、下層膜及び基板）を加工して、基板にパターンを形成してもよい。

基板（又は、下層膜及び基板）の加工方法は特に限定されないが、工程3で形成されたパターンをマスクとして、基板（又は、下層膜及び基板）に対してドライエッチングを行うことにより、基板にパターンを形成する方法が好ましい。ドライエッチングは、酸素プラズマエッチングが好ましい。

[0328] 本発明の組成物、及びパターン形成方法において使用される各種材料（例えば、溶剤、現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、トップコート形成用組成物等）は、金属等の不純物を含まないことが好ましい。これら材料に含まれる不純物の含有量は、1質量ppm（parts per million）以下が好ましく、10質量ppb（parts per billion）以下がより好ましく、100質量ppt以下が更に好ましく、1

0質量ppt以下が特に好ましく、1質量ppt以下が最も好ましい。下限は特に制限させず、0質量ppt以上が好ましい。ここで、金属不純物としては、例えば、Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W、及びZnが挙げられる。

[0329] 各種材料から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、フィルターを用いた濾過が挙げられる。フィルターを用いた濾過の詳細は、国際公開第2020/004306号の段落[0321]に記載される。

[0330] 各種材料に含まれる金属等の不純物を低減する方法としては、例えば、各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する方法、各種材料を構成する原料に対してフィルター濾過を行う方法、及び装置内をテフロン（登録商標）でライニングする等してコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う方法が挙げられる。

[0331] フィルター濾過の他、吸着材による不純物の除去を行ってもよく、フィルター濾過と吸着材とを組み合わせ使用してもよい。吸着材としては、公知の吸着材を使用でき、例えば、シリカゲル及びゼオライト等の無機系吸着材、並びに、活性炭等の有機系吸着材を使用できる。上記各種材料に含まれる金属等の不純物を低減するためには、製造工程における金属不純物の混入を防止する必要がある。製造装置から金属不純物が十分に除去されたかどうかは、製造装置の洗浄に使用された洗浄液中に含まれる金属成分の含有量を測定して確認できる。使用後の洗浄液に含まれる金属成分の含有量は、100質量ppt (parts per trillion) 以下が好ましく、10質量ppt以下がより好ましく、1質量ppt以下が更に好ましい。下限は特に制限させず、0質量ppt以上が好ましい。

[0332] リンス液等の有機系処理液には、静電気の帯電、引き続き生じる静電気放電に伴う、薬液配管及び各種パーツ（フィルター、オーリング、及び、チューブ等）の故障を防止するため、導電性の化合物を添加してもよい。導電性の化合物は特に制限されないが、例えば、メタノールが挙げられる。添加量

は特に制限されないが、好ましい現像特性又はリンス特性を維持する点で、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。下限は特に制限させず、0.01質量%以上が好ましい。

薬液配管としては、例えば、SUS（ステンレス鋼）、又は、帯電防止処理の施されたポリエチレン、ポリプロピレン、若しくは、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、又は、パーフルオロアルコキシ樹脂等）で被膜された各種配管を使用できる。フィルター及びOリングに関しても同様に、帯電防止処理の施されたポリエチレン、ポリプロピレン、又は、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、又は、パーフルオロアルコキシ樹脂等）を使用できる。

[0333] [電子デバイスの製造方法]

本発明は、上記したパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法、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の好ましい態様としては、電気電子機器（家電、O A（Office Automation）、メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等）に搭載される態様が挙げられる。

実施例

[0334] 以下に、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更できる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されない。

[0335] [感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の各種成分]

[樹脂（A）]

表3～4に示される樹脂（A）（樹脂A-1～A-20）を以下に示す。

樹脂A-1～A-20は、後述する樹脂A-1の合成方法（合成例1）に準じて合成したものをを用いた。表1に、後掲に示される各繰り返し単位の組成比（モル比；左から順に対応）、重量平均分子量（Mw）、及び分散度（Mw/Mn）を示す。

なお、樹脂A-1～A-20の重量平均分子量（Mw）及び分散度（Mw/Mn）はGPC（キャリア：テトラヒドロフラン（THF））により測定した（ポリスチレン換算量である）。また、樹脂の組成比（モル%比）は、 ^{13}C -NMR（nuclear magnetic resonance）により測定した。

[0336] また、表1には、樹脂A-1～A-20のSP値〔SP_A〕についても併記する。

樹脂のSP値（〔SP_A〕）は、以下の計算法で算出する。

<樹脂のSP値の計算法>

1. 樹脂を構成する各繰り返し単位のSP値を、「HSPiP 5th Edition 5.1.08」により計算する。
2. 樹脂に対する各繰り返し単位の質量基準での含有比率と、上記1. で得られた各繰り返し単位のSP値を掛け合わせ、総和した数値を樹脂のSP値とする。

このように、樹脂（A）のSP値〔SP_A〕を算出する。

[0337] 上記計算法1. において、樹脂を構成する各繰り返し単位のSP値は、各繰り返し単位の原料モノマーに相当する単量体の構造を用い、上記ソフトウェアにより計算した値とする。

[0338] 樹脂を2種類以上併用している場合は、上記計算法2. において、各樹脂の質量基準での含有比率と、各樹脂のSP値を掛け合わせ、総和した数値を樹脂のSP値とする。

[0339]

[表1]

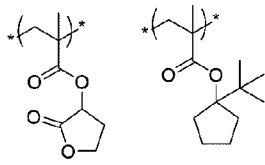
表1	繰り返しのモル比率				Mw	Mw/Mn	[SP _A]
樹脂A-1	50	50	-	-	6500	1.52	18.05
樹脂A-2	45	55	-	-	8300	1.65	18.78
樹脂A-3	40	30	30	-	7800	1.55	18.72
樹脂A-4	40	50	10	-	12000	1.68	17.59
樹脂A-5	50	50	-	-	5500	1.49	18.95
樹脂A-6	25	30	30	15	8600	1.63	18.96
樹脂A-7	40	10	30	20	9600	1.72	18.28
樹脂A-8	40	5	55	-	10200	1.64	17.99
樹脂A-9	30	20	40	10	7500	1.54	19.00
樹脂A-10	40	10	40	10	7000	1.61	18.10
樹脂A-11	40	10	10	40	6500	1.63	18.39
樹脂A-12	40	30	30	-	5900	1.59	18.59
樹脂A-13	10	30	60	-	5200	1.53	18.33
樹脂A-14	25	15	60	-	6200	1.48	18.83
樹脂A-15	50	50	-	-	7000	1.73	18.62
樹脂A-16	30	10	60	-	11500	1.56	19.35
樹脂A-17	35	10	55	-	8400	1.58	19.09
樹脂A-18	40	10	50	-	9200	1.66	19.57
樹脂A-19	40	60	-	-	6500	1.55	19.12
樹脂A-20	30	20	50	-	7600	1.56	19.56

[0340] 表1に示される樹脂A-1～A-20の構造式を以下に示す。

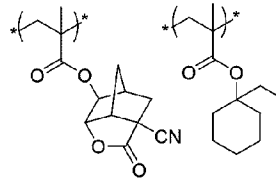
[0341]

[化47]

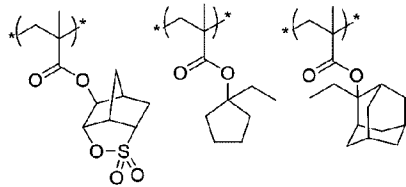
A-1



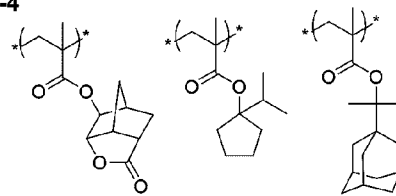
A-2



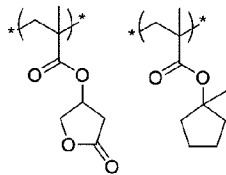
A-3



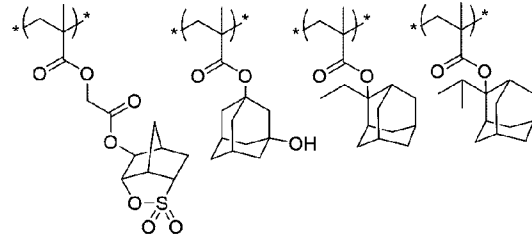
A-4



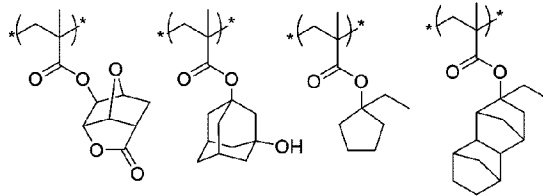
A-5



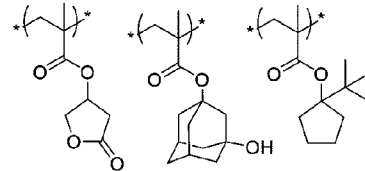
A-6



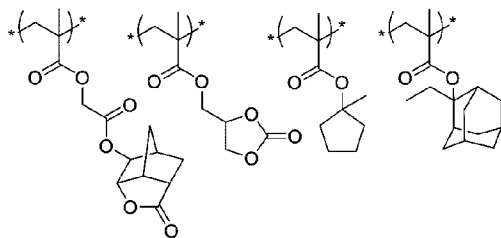
A-7



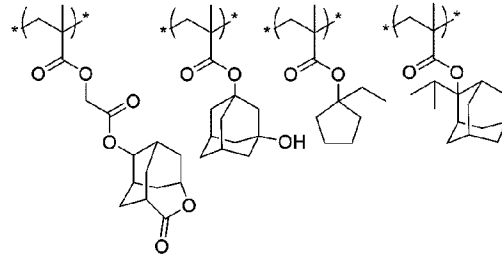
A-8



A-9

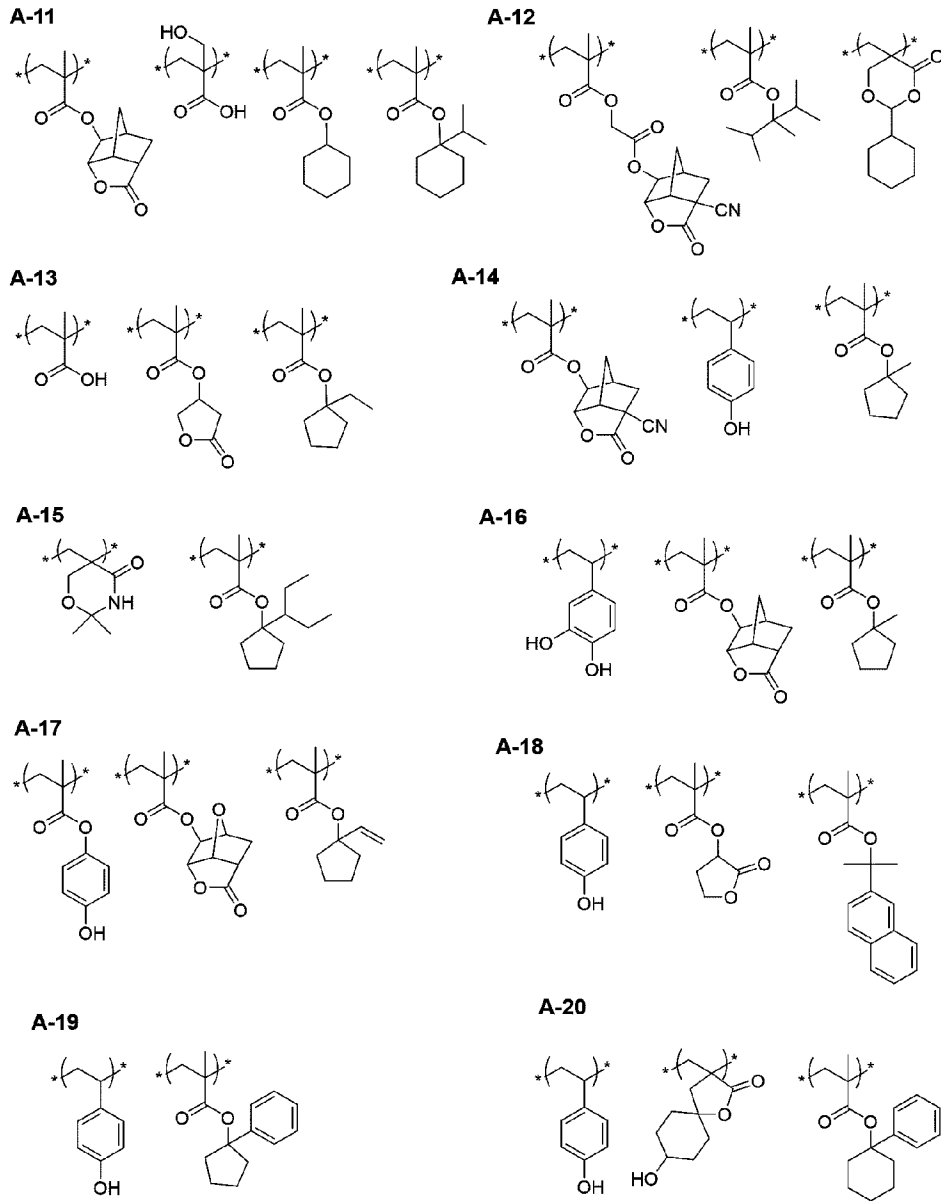


A-10



[0342]

[化48]

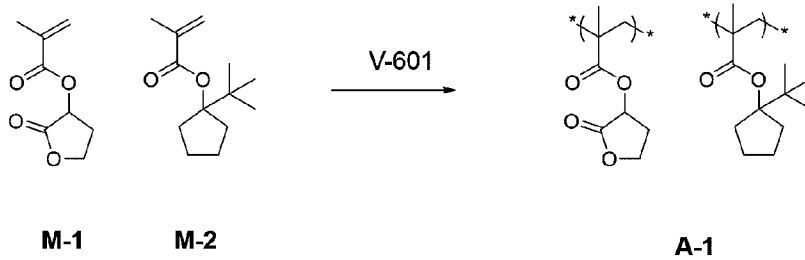


[0343] <合成例 1 : 樹脂 A-1 の合成>

シクロヘキサノン (113 g) を窒素気流下にて 80℃ に加熱した。この液を攪拌しながら、下記式 M-1 で表されるモノマー (25.5 g)、下記式 M-2 で表されるモノマー (31.6 g)、シクロヘキサノン (210 g)、及び 2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル [V-601、和光純薬工業 (株) 製] (6.21 g) の混合溶液を 6 時間かけて滴下し、反応液を得た。滴下終了後、反応液を 80℃ にて更に 2 時間攪拌した。得られた反応液を放冷後、多量のメタノール/水 (質量比 9 : 1) で再沈殿した後、ろ過し、

得られた固体を真空乾燥することで、樹脂A-1を52g得た。

[0344] [化49]



[0345] 得られた樹脂A-1のGPC（キャリア：テトラヒドロフラン（THF））から求めた重量平均分子量（ M_w ：ポリスチレン換算）は6500であり、分散度（ M_w/M_n ）は1.52であった。 ^{13}C -NMR（nuclear magnetic resonance）により測定した組成比はモル比で50/50であった。

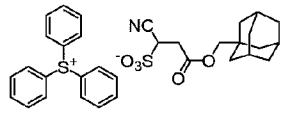
[0346] [オニウム塩（B）]

オニウム塩（B）としてPAG1～PAG31を用いた。表3～4に示されるPAG1～PAG31の構造を以下に示す。PAG1～PAG31は光酸発生剤である。

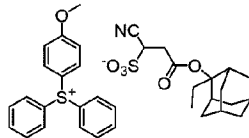
また、比較例では、オニウム塩（B）ではない光酸発生剤としてPAGR2を用いた。便宜的に、下記表4ではPAGR2もオニウム塩（B）の欄に記載する。

[0347]

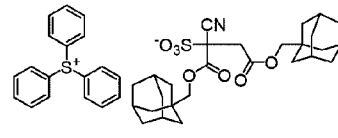
[化50]



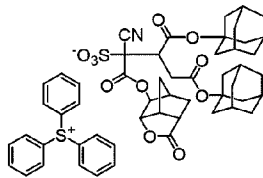
PAG1



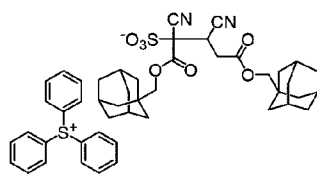
PAG2



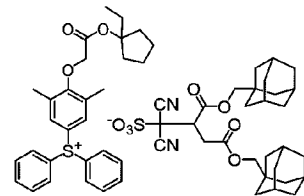
PAG3



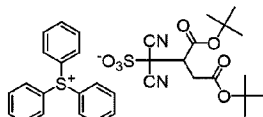
PAG4



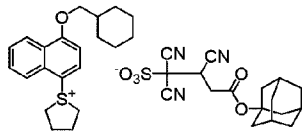
PAG5



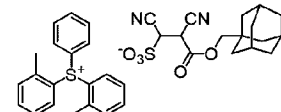
PAG6



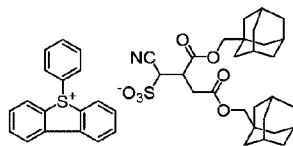
PAG7



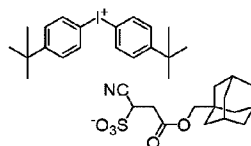
PAG8



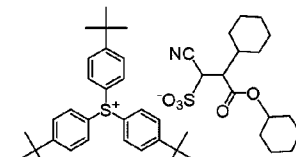
PAG9



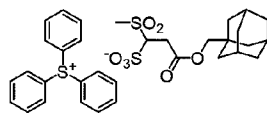
PAG10



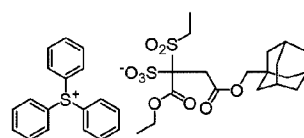
PAG11



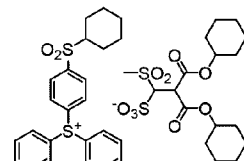
PAG12



PAG13



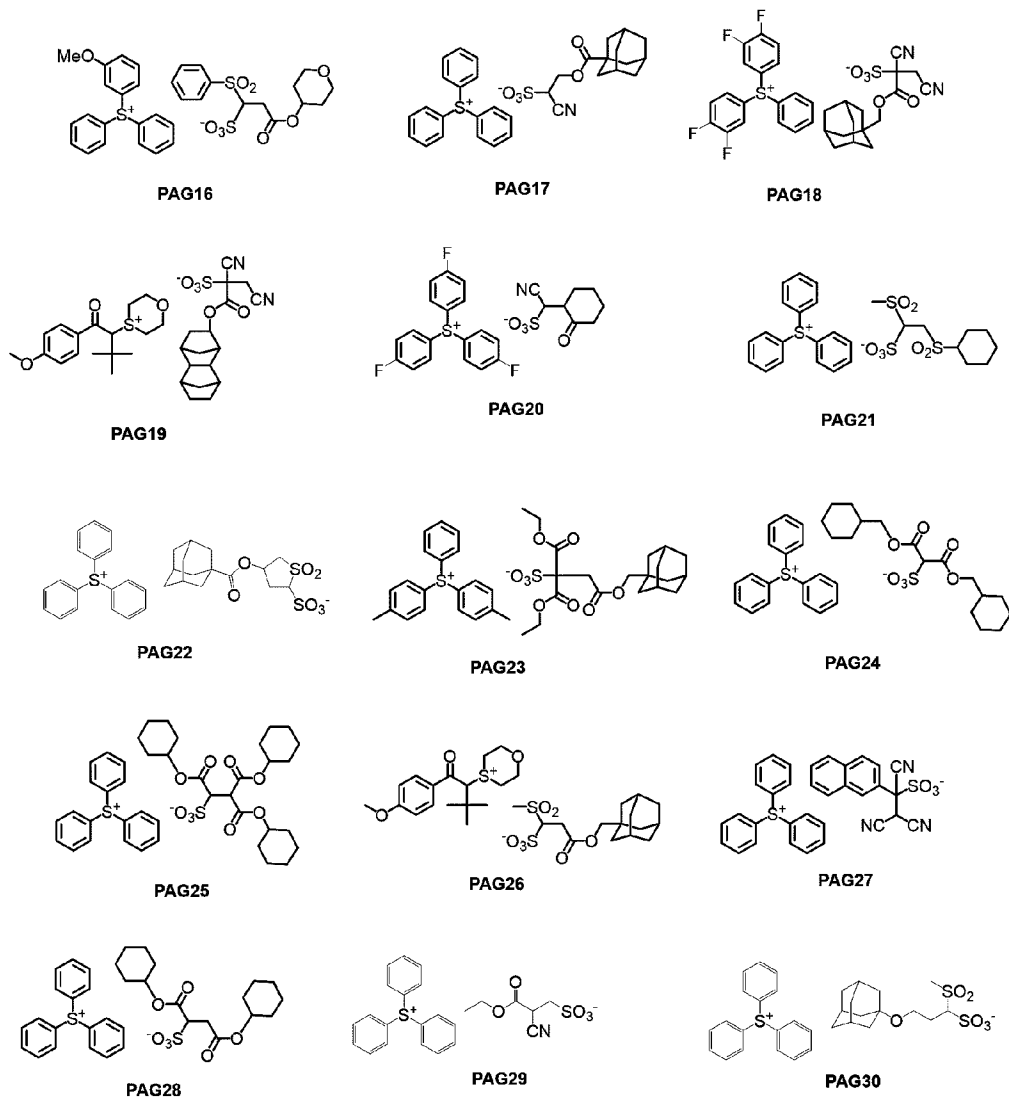
PAG14



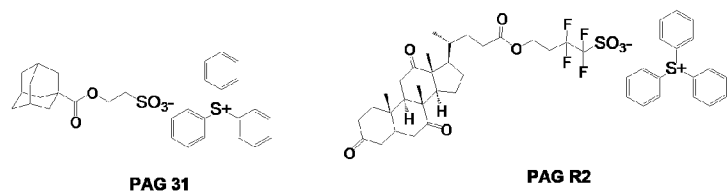
PAG15

[0348]

[化51]



[0349] [化52]

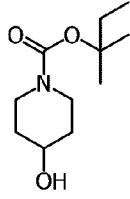
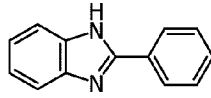
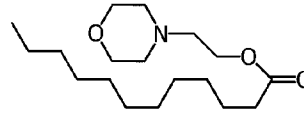
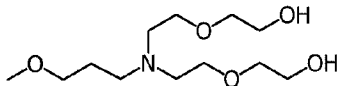
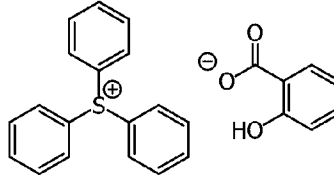
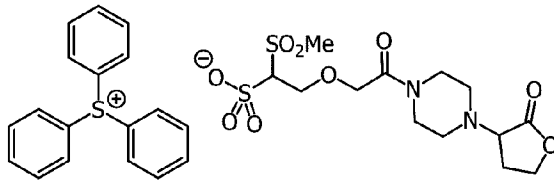
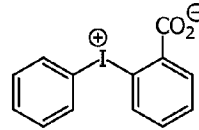


[0350] [酸拡散制御剤]

表 3～4 に示される酸拡散制御剤（化合物 B-1～B-7）の構造を以下に示す。

[0351]

[化53]

**B-1****B-2****B-3****B-4****B-5****B-6****B-7**

[0352] [樹脂 (C)]

樹脂 (C) として、疎水性樹脂 C-1 ~ C-12 を用いた。比較例では、樹脂 (C) には該当しない疎水性樹脂として、CR-1 ~ CR-2 を用いた。便宜的に、下記表 4 では、CR-1 ~ CR-2 も樹脂 (C) の欄に記載する。

表 3 ~ 4 に示される疎水性樹脂 (C-1 ~ C-12、CR-1 ~ CR-2) は合成したものをを用いた。

表 2 に、表 3 ~ 4 に示される疎水性樹脂における繰り返し単位のモル比率、重量平均分子量 (Mw)、及び分散度 (Mw/Mn) を示す。

なお、疎水性樹脂 C-1 ~ C-12、CR-1 ~ CR-2 の重量平均分子量 (Mw) 及び分散度 (Mw/Mn) は GPC (キャリア: テトラヒドロフラン (THF)) により測定した (ポリスチレン換算量である)。また、樹脂の組成比 (モル%比) は、 ^{13}C -NMR (nuclear magnetic resonance) により測定した。

[0353] また、表2には、疎水性樹脂C-1~C-12、CR-1~CR-2のSP値 [SP_c] についても併記する。

樹脂のSP値 ([SP_c]) は、以下の計算法で算出する。

<樹脂のSP値の計算法>

1. 樹脂を構成する各繰り返し単位のSP値を、「HSPiP 5th Edition 5.1.08」により計算する。
2. 樹脂に対する各繰り返し単位の質量基準での含有比率と、上記1. で得られた各繰り返し単位のSP値を掛け合わせ、総和した数値を樹脂のSP値とする。

このように、樹脂(C)のSP値 [SP_c] を算出する。

[0354] 上記計算法1. において、樹脂を構成する各繰り返し単位のSP値は、各繰り返し単位の原料モノマーに相当する単量体の構造を用い、上記ソフトウェアにより計算した値とする。

[0355] 樹脂を2種類以上併用している場合は、上記計算法2. において、各樹脂の質量基準での含有比率と、各樹脂のSP値を掛け合わせ、総和した数値を樹脂のSP値とする。

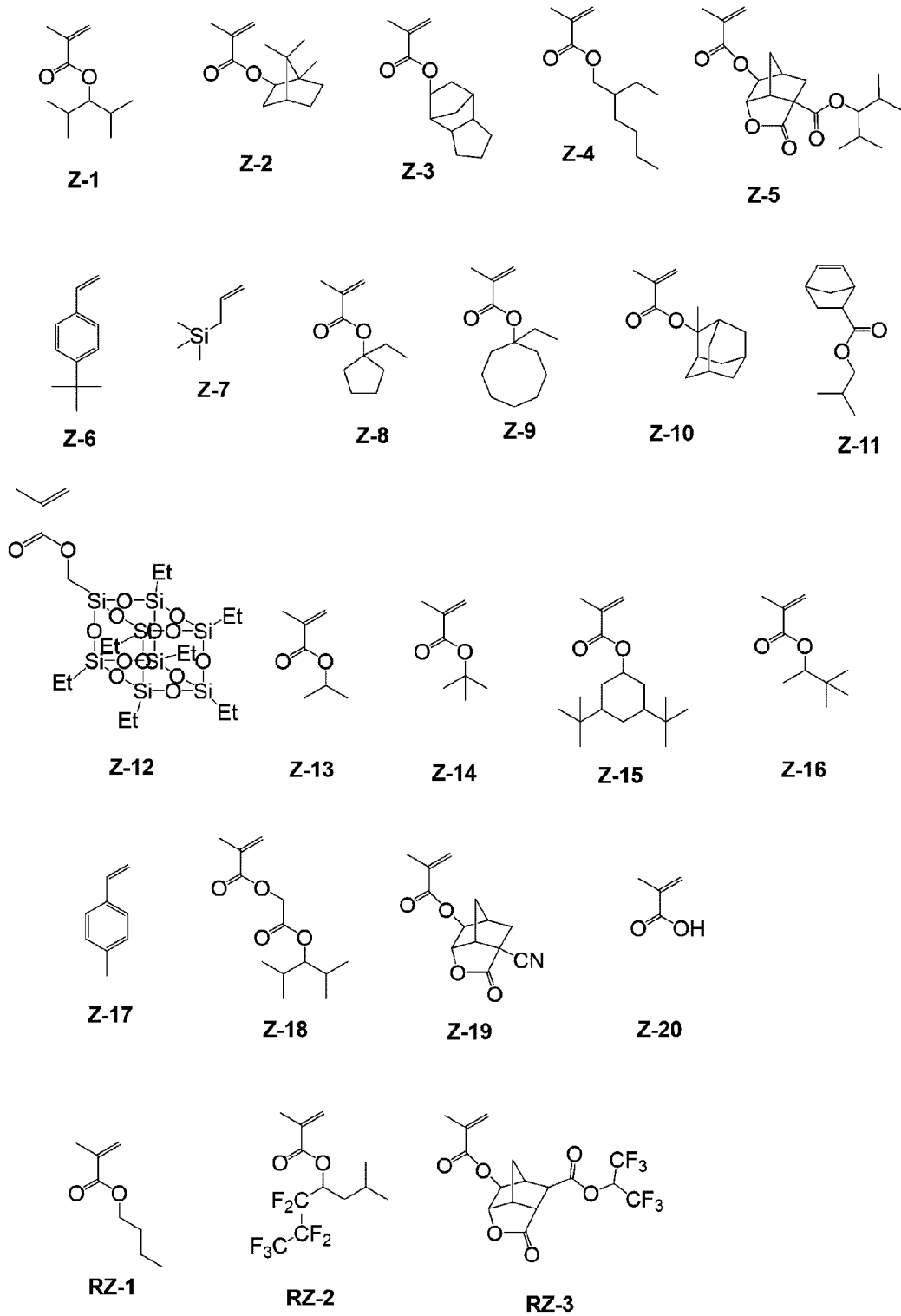
[0356] [表2]

表2	ユニット1	モル%	ユニット2	モル%	ユニット3	モル%	ユニット4	モル%	[SP _c]	Mw	Mw/Mn
C-1	Z-1	100							15.95	15000	1.6
C-2	Z-1	62	Z-13	38					16.21	25000	1.8
C-3	Z-6	26	Z-13	74					16.90	10000	1.6
C-4	Z-2	39	Z-3	29	Z-4	32			16.99	30000	1.7
C-5	Z-7	43	Z-5	9	Z-16	48			16.13	12000	1.6
C-6	Z-1	70	Z-8	30					16.31	8000	1.5
C-7	Z-15	76	Z-9	24					15.97	18000	1.7
C-8	Z-2	62	Z-10	8	Z-14	23	Z-20	7	16.95	14000	1.6
C-9	Z-1	78	Z-17	15	Z-19	7			16.65	10000	1.6
C-10	Z-16	68	Z-18	32					16.18	19000	1.7
C-11	Z-1	63	Z-13	33	Z-11	4			16.24	20000	1.7
C-12	Z-1	94	Z-12	6					16.63	16000	1.6
CR-1	RZ-1	100							17.13	15000	1.5
CR-2	RZ-2	56	RZ-3	44					16.69	12000	1.6

[0357] 表2に示される疎水性樹脂C-1~C-12、CR-1~CR-2の合成に用いたモノマー構造を以下に示す。

[0358]

[化54]



[0359] [界面活性剤]

界面活性剤として、E-1を用いた。

E-1 : PolyFox PF-6320 (OMNOVA Soluti

ons Inc. 製；フッ素系)

[0360] [溶剤]

使用した溶剤を以下に示す。

S 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)

S 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)

S 3 : γ -ブチロラクトン

S 4 : 乳酸エチル

S 5 : シクロヘキサノン

S 6 : 2-ヘプタノン

[0361] (ArF露光)

<レジスト組成物の調製>

表3~4に示す成分を表3~4に示す溶剤に溶解させ、固形分濃度が4.0質量%の溶液を調製し、これを0.02 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、レジスト組成物を調製した。

なお、固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。得られたレジスト組成物を、実施例及び比較例で使用した。

また、表3~4中、「質量%」欄は、各成分の、レジスト組成物中の全固形分に対する含有量(質量%)を示す。また、表3~4には用いた溶剤の使用量(質量比)を記載した。

[0362] 表3~4には、樹脂(A)のSP値[SP_A]、樹脂(C)のSP値[SP_c]も併記する。レジスト組成物Re-32においては、樹脂A-6と樹脂A-8のそれぞれのSP値と質量基準での含有比率を掛け合わせ、総和した数値を[SP_A]とした。また、レジスト組成物Re-33においては、樹脂C-2と樹脂C-5のそれぞれのSP値と質量基準での含有比率を掛け合わせ、総和した数値を[SP_c]とした。

[0363] また、レジスト組成物の全固形分に対するフッ素原子の含有量について、「F原子含有量」(質量%)として表3~4に記載した。

[0364] [表3]

表3

レジスト組成物	樹脂(A)			オウム塩 (B)			酸塩基制御剤			樹脂 (C)			界面活性剤			溶剤			F原子含有量 (質量%)
	種類	質量%	[SP _A]	種類	質量%	[SP _B]	種類	質量%	種類	質量%	[SP _C]	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%		
Re-1	A-1	81.0	18.05	PAG1	14.7		B-1	2.3	C-1	2.0	15.95	-	-	S1/S2	70/30	0			
Re-2	A-2	79.9	18.78	PAG2/PAG20	11.5/4.4		B-2	2.6	C-6	1.5	16.31	E-1	0.1	S1/S2	80/20	0.48			
Re-3	A-3	64.7	18.72	PAG10	20.0		B-3	10.3	C-3	5.0	16.90	-	-	S1/S3	80/20	0			
Re-4	A-4	79.9	17.59	PAG4	16.0		B-4	2.6	C-4	1.5	16.99	-	-	S1/S2	90/10	0			
Re-5	A-5	80.0	18.95	PAG12	14.7		B-5	3.3	C-5	2.0	16.13	-	-	S1/S2/S4	70/25/5	0			
Re-6	A-6	72.0	18.96	PAG13	18.0		B-6	6.0	C-2	4.0	16.21	-	-	S1/S2	70/30	0			
Re-7	A-7	80.2	18.28	PAG7	15.5		B-7	2.3	C-7	2.0	15.97	-	-	S1/S2	70/30	0			
Re-8	A-8	78.9	17.99	PAG16	15.8		B-5	2.3	C-8	3.0	16.95	-	-	S1/S2/S3	70/25/5	0			
Re-9	A-9	72.4	19.00	PAG9	15.8		B-5	10.3	C-9	1.5	16.65	-	-	S1/S2	70/30	0			
Re-10	A-10	74.4	18.10	PAG3	19.6		B-5	3.5	C-10	2.5	16.18	-	-	S1/S2	50/50	0			
Re-11	A-11	79.0	18.39	PAG11	16.2		B-3	3.3	C-11	1.5	16.24	-	-	S1/S3	75/25	0			
Re-12	A-12	77.2	18.59	PAG5	16.2		B-5	3.6	C-12	3.0	16.63	-	-	S1/S2/S6	70/25/5	0			
Re-13	A-13	80.0	18.33	PAG6	15.4		B-5	2.6	C-1	2.0	15.95	-	-	S1/S2	75/25	0			
Re-14	A-1	74.5	18.05	PAG14	15.4		B-6	5.1	C-1	5.0	15.95	-	-	S1/S2	60/40	0			
Re-15	A-1	75.9	18.05	PAG15	16.8		B-5	3.3	C-1	4.0	15.95	-	-	S1/S2/S5	70/25/5	0			
Re-16	A-1	74.3	18.05	PAG8	16.8		B-3	5.9	C-1	3.0	15.95	-	-	S1/S2	70/30	0			
Re-17	A-1	74.6	18.05	PAG17	16.8		B-7	3.6	C-3	5.0	16.90	-	-	S1/S2	90/10	0			
Re-18	A-3	69.5	18.72	PAG18	24.7		B-4	2.3	C-3	3.5	16.90	-	-	S1/S3	80/20	2.74			
Re-19	A-3	71.2	18.72	PAG19	23.7		B-1	2.6	C-3	2.5	16.90	-	-	S1/S2/S3	80/10/10	0			
Re-20	A-3	68.7	18.72	PAG20	23.7		B-4	3.6	C-3	4.0	16.90	-	-	S1/S2	70/30	2.53			
Re-21	A-3	73.7	18.72	PAG21	20.5		B-1	3.3	C-3	2.5	16.90	-	-	S1/S2/S4	35/60/5	0			
Re-22	A-11	70.1	18.39	PAG22	20.5		B-3	5.9	C-3	3.5	16.90	-	-	S1/S2	40/60	0			
Re-23	A-12	74.8	18.59	PAG23	21.9		B-7	2.3	C-3	1.0	16.90	-	-	S1/S2	95/5	0			
Re-24	A-4	83.1	17.59	PAG24	12.5		B-1	3.6	C-4	0.8	16.99	-	-	S1/S2	80/20	0			
Re-25	A-6	72.1	18.96	PAG25	20.5		B-4	5.9	C-5	1.5	16.13	-	-	S1/S4	95/5	0			

[0365]

[表4]

表4

レジスト組成物	樹脂(A)			オウム塩 (B)		酸拡散制御剤		樹脂 (C)			界面活性剤		溶剤		F原子含有量 (質量%)
	種類	質量%	[SP _A]	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	[SP _C]	種類	質量%	種類	質量比	
Re-26	A-5	74.7	18.95	PAG26	20.5	B-3	3.3	C-6	1.5	16.31	S1/S2	-	S1/S2	70/30	0
Re-27	A-8	79.0	17.99	PAG27	15.9	B-1	3.6	C-7	1.5	15.97	S1/S2	-	S1/S2	70/30	0
Re-28	A-10	79.9	18.10	PAG28	16.3	B-5	2.3	C-8	1.5	16.95	S1/S4	-	S1/S4	90/10	0
Re-29	A-9	76.3	19.00	PAG29	16.3	B-4	5.9	C-9	1.5	16.65	S1/S2	-	S1/S2	50/50	0
Re-30	A-2	78.3	18.78	PAG30	17.6	B-4	2.6	C-10	1.5	16.18	S1/S3	-	S1/S3	85/15	0
Re-31	A-6	72.0	18.96	PAG13/PAG16	6.0/12.0	B-6	6.0	C-2	4.0	16.21	S1/S2	-	S1/S2	70/30	0
Re-32	A-6/A-8	50.0/22.0	18.66	PAG13	18.0	B-6	6.0	C-2	4.0	16.21	S1/S2	-	S1/S2	70/30	0
Re-33	A-6	72.0	18.96	PAG13	18.0	B-6	6.0	C-2/C-5	2.0/2.0	16.17	S1/S2	-	S1/S2	70/30	0
Re-34	A-6	72.0	18.96	PAG13	18.0	B-1/B-6	3.0/3.0	C-2	4.0	16.21	S1/S2	-	S1/S2	70/30	0
Re-35	A-14	58.5	18.83	PAG13	25.0	B-3	15.0	C-2	1.5	16.21	S1/S2	-	S1/S2	70/30	0
Re-36	A-15	46.0	18.62	PAG16	30.0	B-1	20.0	C-1	4.0	15.95	S1/S2	-	S1/S2	70/30	0
Re-37	A-16	68.0	19.35	PAG1	20.0	B-5	10.0	C-5	2.0	16.13	S1/S2	-	S1/S2	70/30	0
Re-38	A-17	69.0	19.09	PAG18	25.0	B-5	5.0	C-3	1.0	16.90	S1/S2	-	S1/S2	70/30	2.77
Re-39	A-18	54.5	19.57	PAG20	40.0	B-7	5.0	C-4	0.5	16.99	S1/S2	-	S1/S2	70/30	4.28
Re-40	A-19	53.0	19.12	PAG13	35.0	B-6	10.0	C-6	2.0	16.31	S1/S2	-	S1/S2	70/30	0
Re-41	A-20	71.5	19.56	PAG26	22.0	B-4	6.0	C-10	0.5	16.18	S1/S2	-	S1/S2	70/30	0
RA-1	A-1	77.7	18.05	PAG31	16.0	B-1	3.3	CR-2	3.0	16.69	S1/S2	-	S1/S2	80/20	1.03
RA-2	A-1	75.3	18.05	PAG R2	17.5	B-1	4.2	CR-1	3.0	17.13	S1/S5	-	S1/S5	70/30	1.50
RA-3	A-1	74.3	18.05	PAG R2	17.5	B-1	4.2	C-1	4.0	15.95	S1/S5	-	S1/S5	70/30	1.50
RA-4	A-1	70.6	18.05	PAG1	14.7	B-1	4.2	C-1	10.5	15.95	S1/S5	-	S1/S5	70/30	0
RA-5	A-14	77.7	18.83	PAG31	16.0	B-1	3.3	CR-2	3.0	16.69	S1/S2	-	S1/S2	80/20	1.03
RA-6	A-14	75.3	18.83	PAG R2	17.5	B-1	4.2	CR-1	3.0	17.13	S1/S5	-	S1/S5	70/30	1.50
RA-7	A-14	74.3	18.83	PAG R2	17.5	B-1	4.2	C-1	4.0	15.95	S1/S5	-	S1/S5	70/30	1.50
RA-8	A-14	70.6	18.83	PAG1	14.7	B-1	4.2	C-1	10.5	15.95	S1/S5	-	S1/S5	70/30	0

[0366] <パターン形成方法 (1) : ArF露光、アルカリ現像 (ポジ) >

表3～4に示す製造直後のレジスト組成物を、予めヘキサメチルジシラン（HMDS）処理を施した6インチSiウエハ上に東京エレクトロン製スピナーMark 8を用いて塗布し、100℃、60秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚90nmのレジスト膜を得た。ここで、1インチは、0.0254mである。

レジスト膜が形成されたウエハを、ArFエキシマレーザーキャナー（ASML製、PAS5500/1500、波長193nm、NA0.50）を用い、露光マスクを介して、パターン露光を行った。その後、115℃の温度で60秒間ベークした後、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液（TMAHaq）で30秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥した。これにより、線幅50nmの1：1ラインアンドスペースパターンのレジストパターンを得た。

[0367] <性能評価>

[LWR (line width roughness) 性能]

ライン幅が平均50nmのラインパターンを解像する時の最適露光量にて解像した50nm（1：1）のラインアンドスペースのパターンに対して、測長走査型電子顕微鏡（SEM（株）日立製作所S-9380II）を使用してパターン上部から観察する際、線幅を50箇所を観測し、その標準偏差（ σ ）を求めた。線幅の測定ばらつきを 3σ で評価し、 3σ の値をLWR（nm）とした。LWRの値が小さいほどLWR性能が良好である。LWRは4.9nm以下であることが好ましく、4.4nm以下であることがより好ましく、3.9nm以下であることが特に好ましい。

[0368] [残渣欠陥]

線幅50nmの1：1ラインアンドスペースパターンの断面を走査型電子顕微鏡（SEM（株）日立製作所製S-9380II）を用いて観察し、目視で残渣が全く観察されない場合をA、許容範囲ではあるが残渣がわずかに観察された場合をB、多くの残渣が観察された場合をCとした。

[0369] 結果を表5に示す。

[0370] [表5]

表5	レジスト組成物	LWR(nm)	残渣欠陥
実施例1-1	Re-1	3.5	A
実施例1-2	Re-2	3.8	A
実施例1-3	Re-3	3.6	A
実施例1-4	Re-4	3.5	A
実施例1-5	Re-5	3.8	A
実施例1-6	Re-6	3.6	A
実施例1-7	Re-7	3.8	A
実施例1-8	Re-8	3.8	A
実施例1-9	Re-9	3.6	A
実施例1-10	Re-10	3.8	A
実施例1-11	Re-11	3.8	A
実施例1-12	Re-12	3.5	A
実施例1-13	Re-13	3.5	A
実施例1-14	Re-14	3.5	A
実施例1-15	Re-15	3.6	A
実施例1-16	Re-16	3.6	A
実施例1-17	Re-17	3.7	A
実施例1-18	Re-18	3.8	A
実施例1-19	Re-19	3.7	A
実施例1-20	Re-20	3.8	A
実施例1-21	Re-21	3.7	A
実施例1-22	Re-22	3.7	A
実施例1-23	Re-23	3.7	A
実施例1-24	Re-24	4.1	A
実施例1-25	Re-25	4.0	A
実施例1-26	Re-26	3.8	A
実施例1-27	Re-27	4.0	A
実施例1-28	Re-28	4.0	A
実施例1-29	Re-29	3.8	A
実施例1-30	Re-30	4.2	A
実施例1-31	Re-31	3.5	A
実施例1-32	Re-32	3.6	A
実施例1-33	Re-33	3.6	A
実施例1-34	Re-34	3.5	A
比較例1-1	RA-1	5.2	B
比較例1-2	RA-2	5.5	C
比較例1-3	RA-3	5.4	C
比較例1-4	RA-4	5.4	C

[0371] <パターン形成方法(2) : ArF露光、有機溶剤現像(ネガ)>

表3~4に示す製造直後のレジスト組成物を、予めヘキサメチルジシラザ

ン（HMDS）処理を施した6インチSiウエハ上に東京エレクトロン製スピナーMark 8を用いて塗布し、100℃、60秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚90nmのレジスト膜を得た。ここで、1インチは、0.0254mである。

レジスト膜が形成されたウエハを、ArFエキシマレーザーキャナー（ASML製、PAS5500/1500、波長193nm、NA0.50）を用い、露光マスクを介して、パターン露光を行った。その後、115℃の温度で60秒間ベークした後、酢酸n-ブチルで30秒間現像し、スピン乾燥した。これにより、線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンのレジストパターンを得た。

[0372] 前述のパターン形成方法（1）の性能評価と同じ方法でLWR性能と残渣欠陥を評価した。

結果を表6に示す。

[0373]

[表6]

表6	レジスト組成物	LWR(nm)	残渣欠陥
実施例2-1	Re-1	3.7	A
実施例2-2	Re-2	4.0	A
実施例2-3	Re-3	3.8	A
実施例2-4	Re-4	3.7	A
実施例2-5	Re-5	4.0	A
実施例2-6	Re-6	3.8	A
実施例2-7	Re-7	4.0	A
実施例2-8	Re-8	4.0	A
実施例2-9	Re-9	3.8	A
実施例2-10	Re-10	4.0	A
実施例2-11	Re-11	4.0	A
実施例2-12	Re-12	3.7	A
実施例2-13	Re-13	3.7	A
実施例2-14	Re-14	3.7	A
実施例2-15	Re-15	3.8	A
実施例2-16	Re-16	3.8	A
実施例2-17	Re-17	3.9	A
実施例2-18	Re-18	4.0	A
実施例2-19	Re-19	3.9	A
実施例2-20	Re-20	4.0	A
実施例2-21	Re-21	3.9	A
実施例2-22	Re-22	3.9	A
実施例2-23	Re-23	3.9	A
実施例2-24	Re-24	4.3	A
実施例2-25	Re-25	4.2	A
実施例2-26	Re-26	4.0	A
実施例2-27	Re-27	4.2	A
実施例2-28	Re-28	4.2	A
実施例2-29	Re-29	4.0	A
実施例2-30	Re-30	4.4	A
実施例2-31	Re-31	3.7	A
実施例2-32	Re-32	3.8	A
実施例2-33	Re-33	3.8	A
実施例2-34	Re-34	3.7	A
比較例2-1	RA-1	5.4	B
比較例2-2	RA-2	5.7	C
比較例2-3	RA-3	5.6	C
比較例2-4	RA-4	5.6	C

[0374] (EUV露光)

<レジスト組成物の調製>

表3～4に示す各成分を表3～4に示す溶剤に溶解させ、固形分濃度が2.0質量%となるように混合した。次いで、得られた混合液を、最初に孔径50nmのポリエチレン製フィルター、次に孔径10nmのナイロン製フィルター、最後に孔径5nmのポリエチレン製フィルターの順番で濾過することにより、レジスト組成物を調製した。

なお、固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。得られたレジスト組成物を、実施例及び比較例で使用した。

また、表3～4中、「質量%」欄は、各成分の、レジスト組成物中の全固形分に対する含有量（質量%）を示す。また、表3～4には用いた溶剤の使用量（質量比）を記載した。

[0375] <パターン形成方法（3）：EUV露光、アルカリ現像（ポジ）>

シリコンウエハ上に下層膜形成用組成物AL412（Brewer Science社製）を塗布し、205℃で60秒間ベークして、膜厚20nmの下層膜を形成した。下層膜の上に、表7に示すレジスト組成物を塗布し、100℃で60秒間ベークして、膜厚30nmのレジスト膜を形成した。

EUV露光装置（Exitech社製、Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupol、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36）を用いて、得られたレジスト膜を有するシリコンウエハに対してパターン照射を行った。なお、レチクルとしては、ラインサイズ=25nmであり、かつ、ライン：スペース=1：1であるマスクを用いた。

露光後のレジスト膜を90℃で60秒間ベークした後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液（2.38質量%）で30秒間現像し、次いで純水で30秒間リンスした。その後、これをスピン乾燥してポジ型のパターンを得た。

[0376] <性能評価>

[LWR性能]

ライン幅が平均25nmのラインパターンを解像する時の最適露光量にて

解像した25nm(1:1)のラインアンドスペースのパターンに対して、測長走査型電子顕微鏡(SEM(株)日立製作所S-9380II))を使用してパターン上部から観察する際、線幅を50箇所を観測し、その標準偏差(σ)を求めた。線幅の測定ばらつきを 3σ で評価し、 3σ の値をLWR(nm)とした。LWRの値が小さいほどLWR性能が良好である。LWRは4.2nm以下であることが好ましく、4.0nm以下であることがより好ましく、3.7nm以下であることが特に好ましい。

[0377] [残渣欠陥]

線幅25nmの1:1ラインアンドスペースパターンの断面を走査型電子顕微鏡(SEM(株)日立製作所製S-9380II))を用いて観察し、目視で残渣が全く観察されない場合をA、許容範囲ではあるが残渣がわずかに観察された場合をB、多くの残渣が観察された場合をCとした。

[0378] 結果を表7に示す。

[0379] [表7]

表7	レジスト組成物	LWR(nm)	残渣欠陥
実施例3-1	Re-35	3.3	A
実施例3-2	Re-36	3.3	A
実施例3-3	Re-37	3.6	A
実施例3-4	Re-38	3.6	A
実施例3-5	Re-39	3.6	A
実施例3-6	Re-40	3.6	A
実施例3-7	Re-41	3.6	A
比較例3-1	RA-5	4.3	B
比較例3-2	RA-6	4.5	C
比較例3-3	RA-7	4.6	C
比較例3-4	RA-8	4.6	C

[0380] <パターン形成方法(4): EUV露光、有機溶剤現像(ネガ)>

シリコンウエハ上に下層膜形成用組成物AL412(Brewer Science社製)を塗布し、205°Cで60秒間ベークして、膜厚20nmの下層膜を形成した。下層膜の上に、表8に示すレジスト組成物を塗布し、100°Cで60秒間ベークして、膜厚30nmのレジスト膜を形成した。

EUV露光装置（Exitech社製、Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupol、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36）を用いて、得られたレジスト膜を有するシリコンウエハに対してパターン照射を行った。なお、レチクルとしては、ラインサイズ＝25nmであり、かつ、ライン：スペース＝1：1であるマスクを用いた。

露光後のレジスト膜を90℃で60秒間ベークした後、酢酸n-ブチルで30秒間現像し、これをスピン乾燥してネガ型のパターンを得た。

[0381] 前述のパターン形成方法（3）の性能評価と同じ方法でLWR性能と残渣欠陥を評価した。

結果を表8に示す。

[0382] [表8]

表8	レジスト組成物	LWR(nm)	残渣欠陥
実施例4-1	Re-35	3.4	A
実施例4-2	Re-36	3.4	A
実施例4-3	Re-37	3.7	A
実施例4-4	Re-38	3.7	A
実施例4-5	Re-39	3.7	A
実施例4-6	Re-40	3.7	A
実施例4-7	Re-41	3.7	A
比較例4-1	RA-5	4.4	B
比較例4-2	RA-6	4.6	C
比較例4-3	RA-7	4.7	C
比較例4-4	RA-8	4.7	C

[0383] 表5～8の結果から、実施例で用いたレジスト組成物は、LWR性能に優れ、かつ、現像後の残渣が低減できることが分かった。

産業上の利用可能性

[0384] 本発明により、LWR性能に優れ、かつ、現像後の残渣を低減できる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することができる。

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

とができる。

[0385] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2023年3月7日出願の日本特許出願（特願2023-034922）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

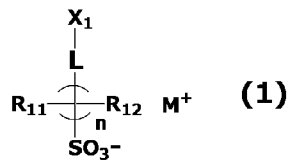
[請求項1] 酸の作用により極性が増大する樹脂 (A)、下記式 (1) で表されるオニウム塩 (B)、及び以下の (i) ~ (iii) を全て満たす樹脂 (C) を含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(i) フッ素原子を含まない。

(ii) 前記樹脂 (C) のSP値 [SP_C] が前記樹脂 (A) のSP値 [SP_A] よりも小さく、かつ17.00以下である。

(iii) 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分に対し、0.01~10質量%の含有量である。

[化1]



式 (1) 中、

R₁₁は水素原子、シアノ基、ニトロ基、下記式 (1A) で表される置換基、又は下記式 (1B) で表される置換基を表す。

R₁₂は、水素原子又はフッ素原子を有さない置換基を表す。

nは1~4の整数を表す。nが2~4の整数である場合、複数あるR₁₁及びR₁₂は、同一であっても異なってもよく、少なくとも一つのR₁₁はシアノ基、ニトロ基、下記式 (1A) で表される置換基、又は下記式 (1B) で表される置換基を表す。

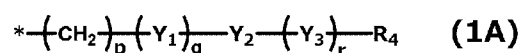
Lは単結合又は2価の連結基を表す。

X₁は水素原子又は有機基を表す。

M⁺は有機カチオンを表す。

R₁₁、R₁₂、L及びX₁のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。

[化2]



式(1A)中、 Y_1 及び Y_3 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $-N$
 R_3- を表し、 R_3 は水素原子又はアルキル基を表す。 Y_2 は $-C(=$
 $O)-$ 又は $-SO_2-$ を表す。 R_4 はアルキル基、シクロアルキル基
 、またはアリール基を表す。 p は0~2の整数を表し、 q 及び r はそ
 れぞれ独立に、0又は1を表す。 $*$ は結合位置を表す。

[化3]

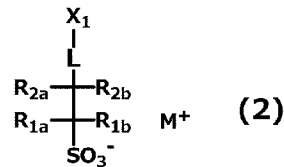


式(1B)中、 R_x はシアノ基又はニトロ基を表す。 $*$ は結合位置
 を表す。

[請求項2]

前記式(1)で表されるオニウム塩が、下記式(2)で表される、
 請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化4]



式(2)中、

R_{1a} 及び R_{2a} は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、ニトロ
 基、前記式(1A)で表される置換基、又は前記式(1B)で表され
 る置換基を表し、 R_{1a} 及び R_{2a} の少なくとも一方は、シアノ基、ニ
 トロ基又は前記式(1A)で表される置換基、又は前記式(1B)で
 表される置換基を表す。

R_{1b} 及び R_{2b} は、それぞれ独立に、水素原子又はフッ素原子を有
 さない置換基を表す。

L 、 X_1 及び M^+ は、それぞれ前記式(1)中の L 、 X_1 及び M^+ と
 同じ意味を表す。

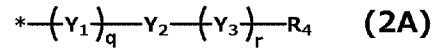
R_{1a} 、 R_{1b} 、 R_{2a} 、 R_{2b} 、 L 及び X_1 のうち少なくとも2つが互
 いに結合して環を形成してもよい。

[請求項3]

前記式(2)において、 R_{1a} は、水素原子、シアノ基、ニトロ基

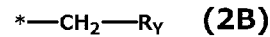
、又は下記式（2A）で表される置換基を表し、 R_{2a} は、シアノ基、ニトロ基、下記式（2A）で表される置換基、又は下記式（2B）で表される置換基を表す、請求項2に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化5]



式（2A）中、 Y_1 及び Y_3 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 又は $-N$
 R_3- を表し、 R_3 は水素原子又はアルキル基を表す。 Y_2 は $-C(=O)-$ 又は $-SO_2-$ を表す。 R_4 はアルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基を表す。 q 及び r はそれぞれ独立に、0又は1を表す。 $*$ は結合位置を表す。

[化6]

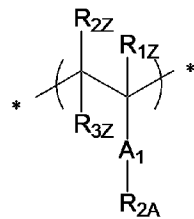


式（2B）中、 R_Y はシアノ基、ニトロ基、又は前記式（2A）で表される置換基を表す。 $*$ は結合位置を表す。

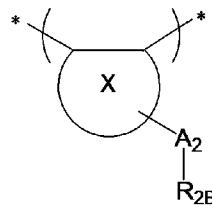
[請求項4] 前記樹脂（C）が酸分解性を有さない、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項5] 前記樹脂（C）が下記式（3A）で表される繰り返し単位、及び式（3B）で表される繰り返し単位のうち少なくとも1種を含む、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化7]



(3A)



(3B)

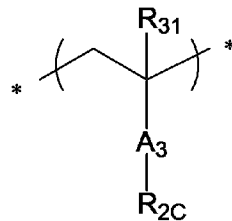
式（3A）中、 R_{1z} は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル

基、又はシアノ基を表す。R_{2Z}及びR_{3Z}は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。A₁は2価の連結基を表す。R_{2A}は、C H₃部分構造を2つ以上含む有機基を表す。R_{1Z}~R_{3Z}及びA₁は、少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。

式(3B)中、Xは脂環式基を表す。A₂は2価の連結基を表す。R_{2B}はC H₃部分構造を2つ以上含む有機基を表す。

[請求項6] 前記樹脂(C)が、下記式(3C)で表され、酸分解性を有しない繰り返し単位を含む、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化8]



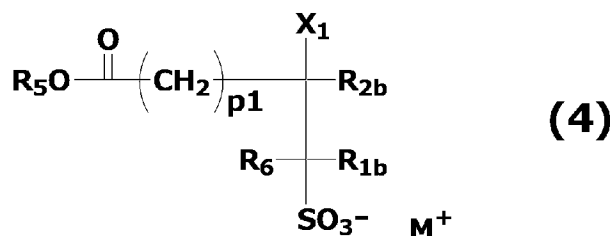
(3C)

式(3C)中、R₃₁は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はシアノ基を表す。A₃は2価の連結基を表す。R_{2C}はC H₃部分構造を2つ以上含む有機基を表す。

[請求項7] 前記式(2)中、R_{1a}はシアノ基、ニトロ基又は前記式(2A)で表される置換基を表す、請求項3に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項8] 前記式(2)で表されるオニウム塩が、下記式(4)で表される、請求項7に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化9]



式(4)中、 R_5 はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。 p_1 は0又は1を表す。 R_6 は、シアノ基又は $-SO_2-R_7$ で表される基を表す。 R_7 は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。 R_{1b} 、 R_{2b} 、 X_1 及び M^+ は、それぞれ前記式(2)中の R_{1b} 、 R_{2b} 、 X_1 及び M^+ と同じ意味を表す。

- [請求項9] 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の前記オニウム塩(B)の含有量に対する前記樹脂(C)の含有量の質量比($(C) / (B)$)が、0.05~3.0である、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項10] 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対するフッ素原子の含有量が1.00質量%以下である、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項11] 請求項1~10のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された、レジスト膜。
- [請求項12] 請求項1~10のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を露光する工程と、前記露光されたレジスト膜を現像液を用いて現像する工程と、を有する、パターン形成方法。
- [請求項13] 請求項12に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/007719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G03F 7/004**(2006.01)i; **G03F 7/20**(2006.01)i; **G03F 7/038**(2006.01)i; **G03F 7/039**(2006.01)i

FI: G03F7/004 503A; G03F7/039 601; G03F7/004 501; G03F7/038 601; G03F7/20 501; G03F7/20 521

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004; G03F7/20; G03F7/038; G03F7/039

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017/154345 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 14 September 2017 (2017-09-14) example 8	1, 4-6, 9-13
A		2-3, 7-8
A	WO 2016/181722 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 17 November 2016 (2016-11-17) examples	1-13

 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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

08 April 2024

Date of mailing of the international search report

23 April 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/007719

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2017/154345 A1	14 September 2017	US 2018/0364571 A1 example 8 KR 10-2018-0100186 A TW 201800842 A	

WO 2016/181722 A1	17 November 2016	US 2018/0107118 A1 examples KR 10-2017-0130526 A TW 201701077 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i FI: G03F7/004 503A; G03F7/039 601; G03F7/004 501; G03F7/038 601; G03F7/20 501; G03F7/20 521		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G03F7/004; G03F7/20; G03F7/038; G03F7/039 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2017/154345 A1 (富士フイルム株式会社) 14.09.2017 (2017-09-14)	1,4-6,9-13
A	実施例 8	2-3,7-8
A	WO 2016/181722 A1 (富士フイルム株式会社) 17.11.2016 (2016-11-17)	1-13
	実施例	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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	08.04.2024	国際調査報告の発送日 23.04.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 塚田 剛士 2C 8359 電話番号 03-3581-1101 内線 3221	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/007719

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2017/154345	A1	14.09.2017	US	2018/0364571	A1	
				Example8			
				KR	10-2018-0100186	A	
				TW	201800842	A	

WO	2016/181722	A1	17.11.2016	US	2018/0107118	A1	
				Examples			
				KR	10-2017-0130526	A	
				TW	201701077	A	
