

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 6 月 4 日(04.06.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/080048 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/080906
- (22) 国際出願日: 2014 年 11 月 21 日(21.11.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-248158 2013 年 11 月 29 日(29.11.2013) JP
特願 2014-234279 2014 年 11 月 19 日(19.11.2014) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 王 惠瑜(OU Keiyu); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 加藤 啓太(KATO Keita); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 白川 三千紘(SHIRAKAWA Michihiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 後藤 研由(GOTO Akiyoshi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 上村 聡(KAMIMURA Sou); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 小田原 修一, 外(ODAHARA Shuichi et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松 1 2 5 0 番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ACTIVE LIGHT SENSITIVE OR RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD

(54) 発明の名称: 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、パターン形成方法

(57) Abstract: This active light sensitive or radiation sensitive resin composition contains a resin (A), a compound (B) that generates an acid when irradiated with active light or radiation, and a compound (C) that has at least one oxygen atom. In this connection, the compound (C) does not include the resin (A) and the compound (B).

(57) 要約: 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、樹脂 (A)、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (B)、及び、少なくとも 1 つの酸素原子を有する化合物 (C) を含有する。ただし、上記化合物 (C) には、上記樹脂 (A) および上記化合物 (B) は含まれない。



WO 2015/080048 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、及び、パターン形成方法

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、及び、それを用いたパターン形成方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、ＩＣ等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトリソグラフィケーション工程、平版印刷版、酸硬化性組成物に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、それを用いたパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] 化学増幅型レジスト組成物は、遠紫外光等の放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、パターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

[0003] 例えば、特許文献１には、「（Ａ）酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び（Ｂ）活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物を含有し、更に（Ｄ）酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物を含有し、（Ｂ）活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物を、感活性光線性または感放射線性樹脂組成物の全固形分を基準として、１０～３０質量％含有することを特徴とする感活性光線性または感放射線性樹脂組成物であって、（Ａ）成分が芳香族基を有さないことを特徴とする感活性光線性または感放射線性樹脂組成物。」が開示されている（請求項１）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２０１３－２１０６３６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方、近年、各種電子機器の高機能化が求められており、それに伴い微細加工に使用されるレジストパターンのより一層の特性向上が求められている。特に、フォーカス余裕度（DOF）や露光ラチチュード（EL）のさらなる向上が求められている。

このようななか、本発明者が特許文献1に記載の組成物について検討したところ、そのDOFやELは昨今求められているレベルを必ずしも満たさないことが明らかになった。

[0006] そこで、本発明は、上記実情に鑑みて、フォーカス余裕度（DOF）及び露光ラチチュード（EL）が大きい感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、および、それを用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、少なくとも1つの酸素原子を有する化合物を配合することでDOFおよびELが向上することを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0008] (1) 樹脂（A）、

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）、及び、

少なくとも1つの酸素原子を有する化合物（C）を含有し、上記化合物（C）には、上記樹脂（A）および上記化合物（B）が含まれない感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(2) 化合物（C）の分子量が、150以上3000以下である上記（1）に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(3) 化合物（C）が、エーテル結合、ヒドロキシル基、エステル結合及びケトン結合からなる群より選択される基又は結合を2つ以上含む化合物である上記（1）又は（2）に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(4) 化合物 (C) が、エーテル結合、ヒドロキシル基、エステル結合及びケトン結合からなる群より選択される基又は結合を3つ以上含む化合物である上記 (3) に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(5) 化合物 (C) が、エーテル結合、ヒドロキシル基、エステル結合及びケトン結合からなる群より選択される基又は結合を4つ以上含む化合物である上記 (4) に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(6) 化合物 (C) が、エーテル結合を2つ以上含む化合物である上記 (3) に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(7) 化合物 (C) の沸点が、200℃以上である上記 (1) ~ (6) のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(8) 上記化合物 (C) の含有量が、上記樹脂 (A) 100質量部に対して30質量部以下である、上記 (1) ~ (7) のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(9) さらに、酸拡散制御剤 (D) を含有する、上記 (1) ~ (8) のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(10) 上記化合物 (C) が、後述する一般式 (1) で表される部分構造を有する、上記 (1) ~ (9) のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(11) [1] 上記 (1) ~ (10) のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程、

[2] 上記レジスト膜を露光する工程、及び、

[3] 上記露光されたレジスト膜を、有機溶剤を含有する現像液を用いて現像し、レジストパターンを形成する工程を含む、パターン形成方法。

発明の効果

[0009] 以下に示すように、本発明によれば、フォーカス余裕度 (DOF) 及び露光ラチチュード (EL) が大きい感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、および、それを用いたパターン形成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

[0010] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

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

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

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

[0011] なお、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限值及び上限値として含む意味で使用される。

また、本明細書において、（メタ）アクリレートはアクリレート及びメタクリレートを表し、（メタ）アクリルはアクリル及びメタクリルを表す。

[0012] [感活性光線又は感放射線性樹脂組成物]

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、単に本発明の組成物とも言う）は、樹脂（A）、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）、及び、少なくとも1つの酸素原子を有する化合物（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。ただし、上記化合物（C）には、上記樹脂（A）および上記化合物（B）は含まれない。つまり、化合物（C）は、樹脂（A）および化合物（B）とは異なる化合物であり、これら樹脂（A）および化合物（B）とは区別される。

本発明の組成物はこのような構成をとることにより、DOFおよびELが大きくなるものと考えられる。その理由は明らかではないが、およそ以下の

とおりと推測される。

[0013] 一般に、樹脂（Ａ）、および、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）を含有する組成物から形成される膜（レジスト膜）を露光すると、上記化合物（Ｂ）から酸が発生し、発生した酸が樹脂（Ａ）の現像液に対する溶解性を変化させる。ここで、発生した酸は、溶解性が変化した樹脂（Ａ）との間に水素結合などの相互作用を生じる場合があり、このような相互作用が生じると、露光領域での酸の拡散が過度に抑制され、結果として、ＤＯＦやＥＬが低下してしまう。

一方、上述のとおり、本発明の組成物は、少なくとも１つの酸素原子を有する化合物（Ｃ）を含有するため、上記化合物（Ｃ）が、溶解性が変化した樹脂（Ａ）と相互作用することで、上述したような化合物（Ｂ）から発生した酸と溶解性が変化した樹脂（Ａ）との相互作用を弱める。結果として、化合物（Ｂ）から発生した酸が露光領域で適度に拡散し、ＤＯＦおよびＥＬが向上するものと考えられる。

このことは、後述する実施例および比較例が示すように、化合物（Ｃ）を含有しない場合（比較例）よりも化合物（Ｃ）を含有する場合（実施例）の方がＤＯＦおよびＥＬが大きいことから推測される。

[0014] 以下、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に含有される樹脂（Ａ）、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）、及び、少なくとも１つの酸素原子を有する化合物（Ｃ）、並びに、含有されてもよい任意成分について説明する。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、ＡｒＦ露光用であることが好ましく、ＡｒＦ液浸露光用であることがより好ましい。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、有機溶剤現像用のネガ型レジスト組成物であってもアルカリ現像用のポジ型レジスト組成物であってもよいが、有機溶剤現像用のネガ型レジスト組成物であることが好ましい。また本発明に係る組成物は、典型的には化学増幅型のレジスト組成物である。

[0015] <樹脂 (A)>

本発明の組成物に含有される樹脂 (A) は、典型的には、酸の作用によって分解し、現像液に対する溶解性が変化する樹脂であり、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が増大し、又は、酸の作用により有機溶剤を主成分とする現像液に対する溶解性が減少する樹脂であることが好ましく、樹脂の主鎖又は側鎖、又は、主鎖及び側鎖の両方に、酸の作用により分解し、アルカリ可溶性基を生じる基（以下、「酸分解性基」ともいう）を有することが好ましい。樹脂 (A) は、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有することが好ましい。

樹脂 (A) は、好ましくはアルカリ現像液に不溶又は難溶性である。

なお、樹脂 (A) が酸素原子を有する化合物であっても、後述する化合物 (C) には含まれない。

[0016] 酸分解性基は、酸の作用により分解し脱離する基でアルカリ可溶性基が保護された構造を有することが好ましい。

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

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

[0017] 酸分解性基として好ましい基は、これらのアルカリ可溶性基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

酸で脱離する基としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C$

(R_{36}) (R_{37}) (OR_{39})、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 等を挙げることができる。

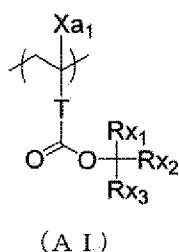
式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{36} と R_{37} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

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

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

樹脂(A)が含有し得る、酸分解性基を有する繰返し単位としては、下記一般式(A I)で表される繰返し単位が好ましい。

[0018] [化1]



[0019] 一般式(A I)に於いて、

Xa_1 は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

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

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

[0020] Xa_1 により表される、置換基を有していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル基又は $-CH_2-R_{11}$ で表される基が挙げられる。 R_{11} は、ハロゲン原子(フッ素原子など)、ヒドロキシル基又は1価の有機基を表し、例

例えば、炭素数5以下のアルキル基、炭素数5以下のアシル基が挙げられ、好ましくは炭素数3以下のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基である。 Xa_1 は、一態様において、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基等である。

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

Tは、単結合又は $-COO-R_t-$ 基が好ましい。 R_t は、炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、 $-CH_2-$ 基、 $-(CH_2)_2-$ 基、 $-(CH_2)_3-$ 基がより好ましい。

[0021] $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基などの炭素数1～4のものが好ましい。

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

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

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

一般式(A1)で表される繰り返し単位は、例えば、 R_{x_1} がメチル基又はエチル基であり、 R_{x_2} と R_{x_3} とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

[0022] 上記各基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（炭素数2～6）などが挙げられ、炭素数8以下が好ましい。

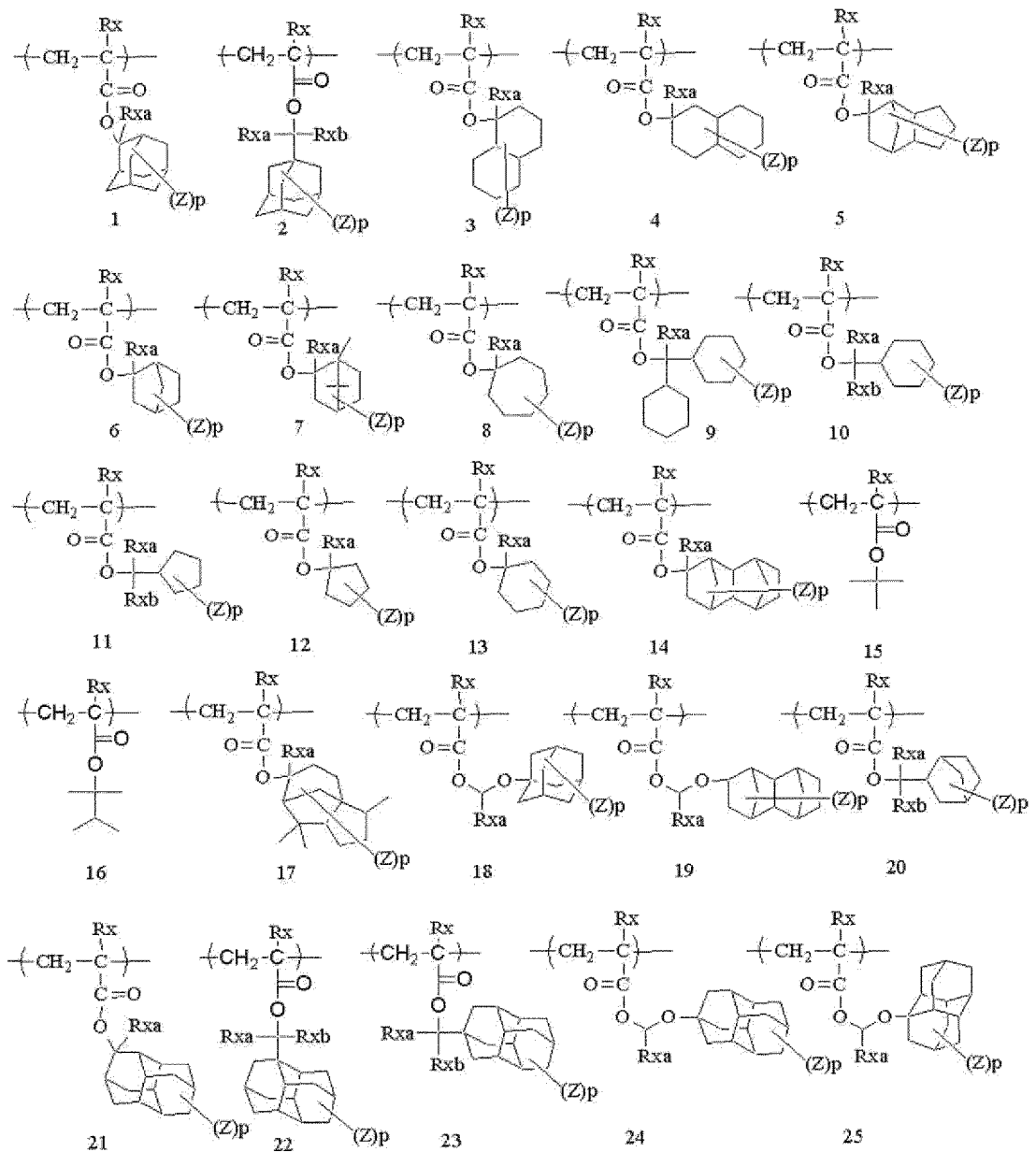
酸分解性基を有する繰り返し単位の合計としての含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対し、20～90mol%であることが好ましく、25～85mol%であることがより好ましく、30～80mol%であることが更に好ましい。

[0023] 酸分解性基を有する繰り返し単位の好ましい具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

具体例中、 R_x 、 X_{a_1} は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 R_{xa} 、 R_{xb} は各々炭素数1～4のアルキル基を表す。 Z は、極性基を含む置換基を表し、複数存在する場合は各々独立である。 p は0又は正の整数を表す。 Z により表される極性基を含む置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基又はスルホンアミド基を有する、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基が挙げられ、好ましくは、水酸基を有するアルキル基である。分岐状アルキル基としてはイソプロピル基が特に好ましい。

[0024]

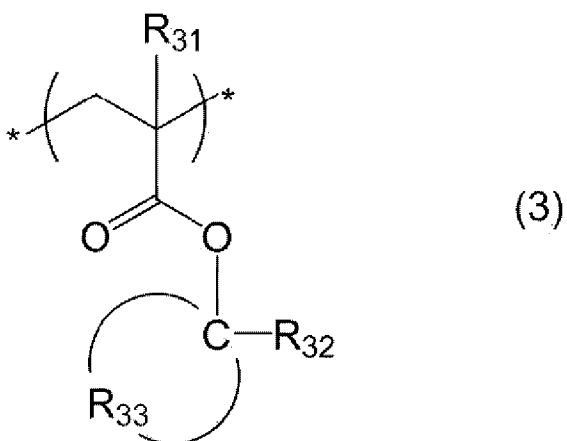
[化2]



[0025] 樹脂 (A) は、一般式 (A 1) で表される繰り返し単位として、例えば、一般式 (3) で表される繰り返し単位を含有することが好ましい。

[0026]

[化3]



[0027] 一般式 (3) 中、

R_{31} は、水素原子又はアルキル基を表す。

R_{32} は、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、その具体例としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

R_{33} は、 R_{32} が結合している炭素原子とともに単環の脂環炭化水素構造を形成するのに必要な原子団を表す。脂環炭化水素構造は、環を構成する炭素原子の一部が、ヘテロ原子、又は、ヘテロ原子を有する基で置換されていてもよい。

[0028] R_{31} のアルキル基は、置換基を有していてもよく、該置換基としてはフッ素原子、水酸基などが挙げられる。 R_{31} は、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

R_{32} は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基又はシクロヘキシル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、イソプロピル基又は *tert*-ブチル基であることがより好ましい。

R_{33} が炭素原子とともに形成する単環の脂環炭化水素構造は、3～8員環であることが好ましく、5又は6員環であることがより好ましい。

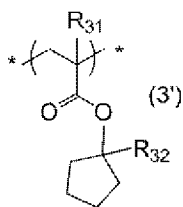
R_{33} が炭素原子とともに形成する単環の脂環炭化水素構造において、環を構成し得るヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子等が挙げられ、ヘテロ

原子を有する基としては、カルボニル基等が挙げられる。ただし、ヘテロ原子を有する基は、エステル基（エステル結合）ではないことが好ましい。

R_{33} が炭素原子とともに形成する単環の脂環炭化水素構造は、炭素原子と水素原子とのみから形成されることが好ましい。

[0029] 一般式（3）で表される繰り返し単位は、下記一般式（3'）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0030] [化4]

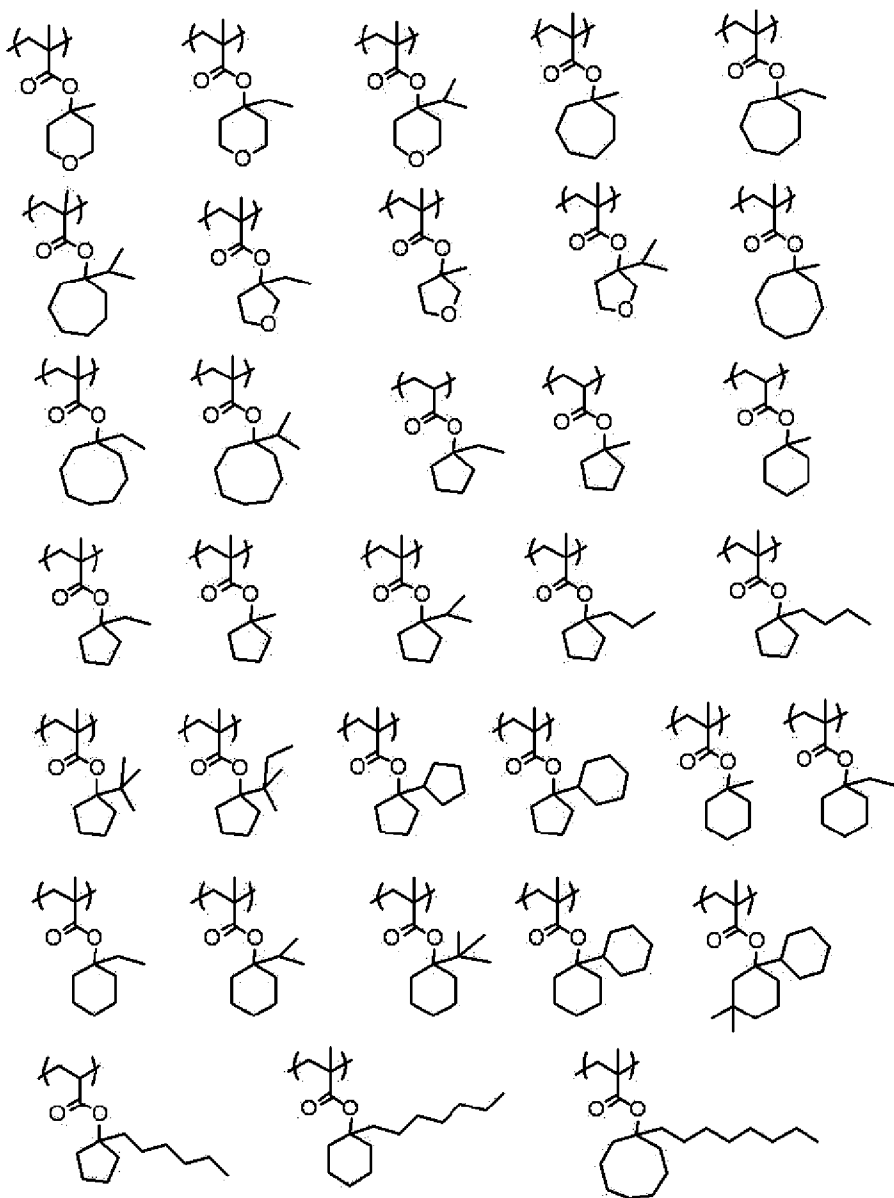


[0031] 一般式（3'）中、 R_{31} 及び R_{32} は、上記一般式（3）における各々と同義である。

一般式（3）で表される構造を有する繰り返し単位的具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

[0032]

[化5]

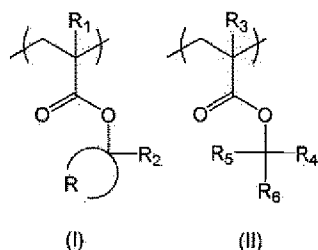


[0033] 一般式(3)で表される構造を有する繰返し単位の含有量は、樹脂(A)中の全繰返し単位に対して20～80モル%であることが好ましく、25～75モル%であることがより好ましく、30～70モル%であることが更に好ましい。

樹脂(A)は、一般式(A1)で表される繰返し単位として、例えば、一般式(1)で表される繰返し単位及び一般式(11)で表される繰返し単位の少なくともいずれかを有する樹脂であることがより好ましい。

[0034]

[化6]



[0035] 式 (I) 及び (II) 中、

R₁ 及び R₃ は、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基又は $-\text{CH}_2-\text{R}_{11}$ で表される基を表す。R₁₁ は 1 価の有機基を表す。

R₂、R₄、R₅ 及び R₆ は、各々独立して、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R は、R₂ が結合する炭素原子とともに脂環構造を形成するのに必要な原子団を表す。

[0036] R₁ 及び R₃ は、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。R₁₁ における 1 価の有機基の具体例及び好ましい例は、一般式 (A1) の R₁₁ で記載したものと同様である。

R₂ におけるアルキル基は、直鎖型でも分岐型でもよく、置換基を有していてもよい。

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

R₂ は好ましくはアルキル基であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 10、更に好ましくは炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基などが挙げられる。

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

[0037] R₃ は好ましくは水素原子又はメチル基であり、より好ましくはメチル基である。

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

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

上記各基が有し得る置換基としては、上記一般式(A1)における各基が有し得る置換基として前述したものと同様の基が挙げられる。

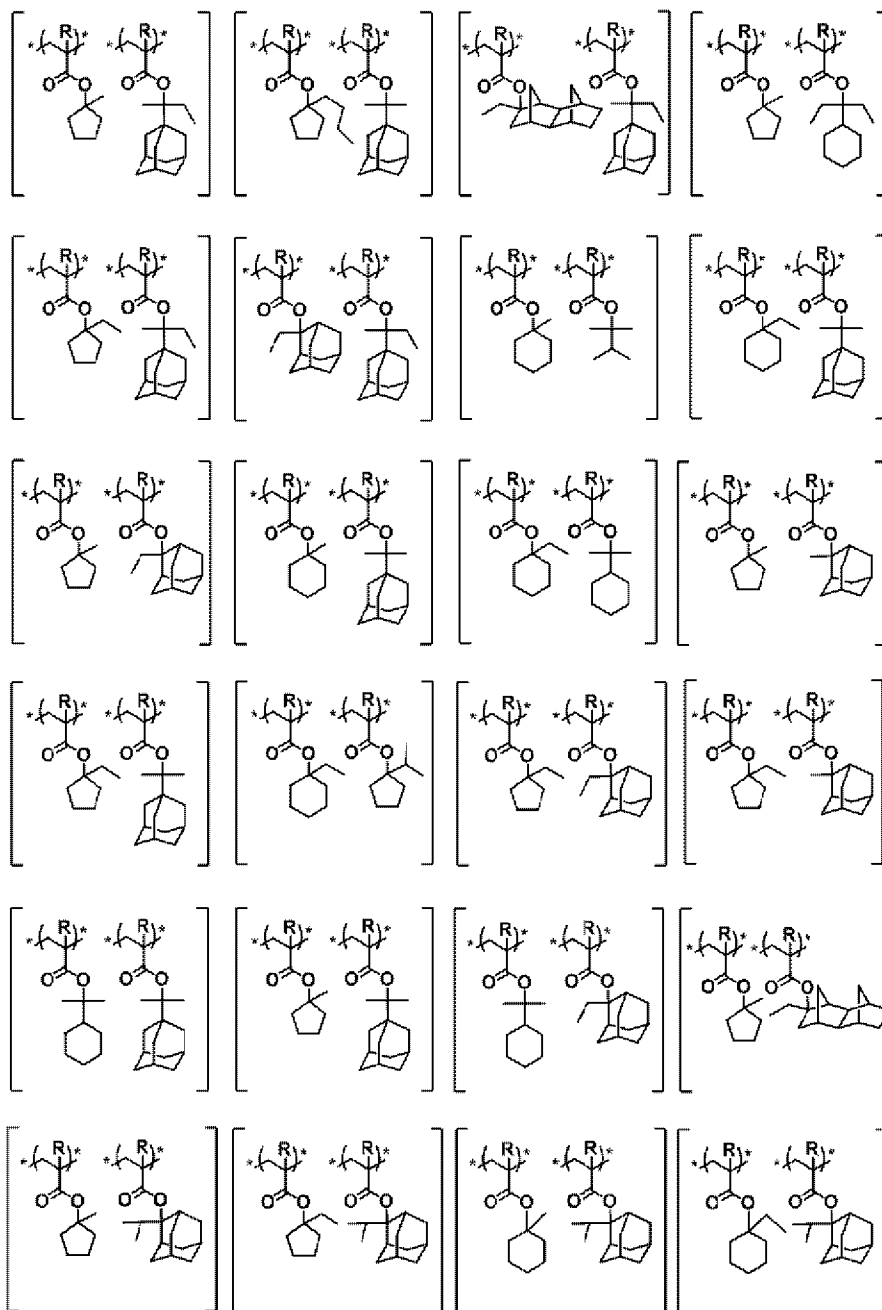
[0038] 樹脂(A)は、一般式(A1)により表される繰り返し単位として、一般式(1)により表される繰り返し単位及び一般式(11)により表される繰り返し単位を含んだ樹脂であることがより好ましい。

また、他の形態において、一般式(A1)により表される繰り返し単位として、一般式(1)により表される繰り返し単位の少なくとも2種を含んだ樹脂であることがより好ましい。一般式(1)の繰り返し単位を2種以上含む場合は、Rが炭素原子とともに形成する脂環構造が単環の脂環構造である繰り返し単位と、Rが炭素原子とともに形成する脂環構造が多環の脂環構造である繰り返し単位とを両方含むことが好ましい。単環の脂環構造としては、炭素数5～8が好ましく、炭素数5若しくは6がより好ましく、炭素数5が特に好ましい。多環の脂環構造としては、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、アダマンチル基が好ましい。

樹脂(A)が含有する酸分解性基を有する繰り返し単位は、1種であってもよいし2種以上を併用していてもよい。併用する場合の、以下に挙げる組み合わせが好ましい。下式において、Rは、各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。

[0039]

[化7]



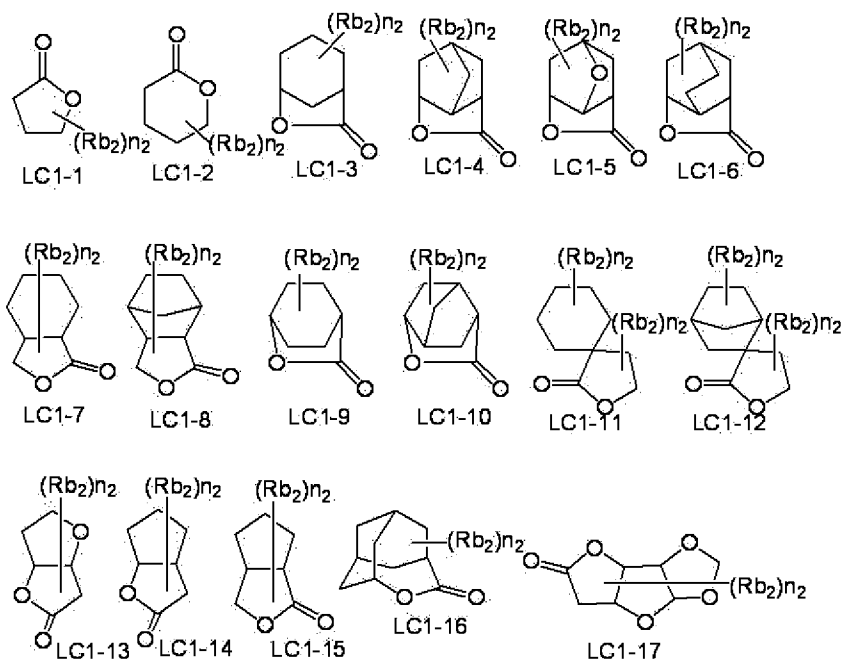
[0040] 樹脂（A）は、一態様において、環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。この環状炭酸エステル構造は、環を構成する原子群として $-O-C(=O)-O-$ で表される結合を含む環を有する構造である。環を構成する原子群として $-O-C(=O)-O-$ で表される結合を含む環は、5～7員環であることが好ましく、5員環であることが最も好ましい。このような環は、他の環と縮合し、縮合環を形成していてもよい

。

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

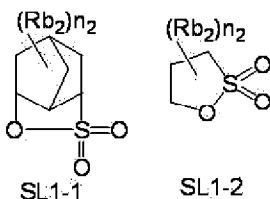
ラクトン基又はスルトン基としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは５～７員環のラクトン構造又はスルトン構造であり、５～７員環のラクトン構造又はスルトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式（ＬＣ１－１）～（ＬＣ１－１７）、（ＳＬ１－１）及び（ＳＬ１－２）のいずれかで表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造又はスルトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造又はスルトン構造としては（ＬＣ１－１）、（ＬＣ１－４）、（ＬＣ１－５）、（ＬＣ１－８）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

[0041] [化8]



[0042]

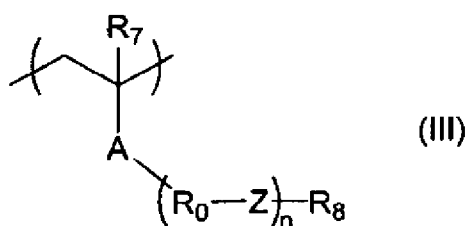
[化9]



[0043] ラクトン構造部分又はスルトン構造部分は、置換基 (Rb_2) を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基 (Rb_2) としては、炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 4～7 のシクロアルキル基、炭素数 1～8 のアルコキシ基、炭素数 2～8 のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。より好ましくは炭素数 1～4 のアルキル基、シアノ基、酸分解性基である。 n_2 は、0～4 の整数を表す。 n_2 が 2 以上の時、複数存在する置換基 (Rb_2) は、同一でも異なってもよく、また、複数存在する置換基 (Rb_2) 同士が結合して環を形成してもよい。

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

[0044] [化10]



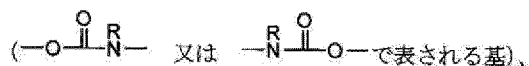
[0045] 式 (III) 中、

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

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

Z は、複数個ある場合には各々独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合

[0046] [化11]



[0047] 又はウレア結合

[0048] [化12]



[0049] を表す。ここで、Rは、各々独立して水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。

R₈は、ラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基を表す。

nは、—R₀—Z—で表される構造の繰り返し数であり、0～2の整数を表す。

R₇は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

R₀のアルキレン基、シクロアルキレン基は置換基を有してよい。

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

[0050] R₇のアルキル基は、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。R₀のアルキレン基、シクロアルキレン基、R₇におけるアルキル基は、各々、置換されていてもよく、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子やメルカプト基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等のアセトキシ基が挙げられる。R₇は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基が好ましい。

R₀における好ましい鎖状アルキレン基としては炭素数が1～10の鎖状のアルキレンが好ましく、より好ましくは炭素数1～5であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。好ましいシクロアルキレン基としては、炭素数3～20のシクロアルキレン基であり、例えば、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレ

ン基等が挙げられる。本発明の効果を発現するためには鎖状アルキレン基がより好ましく、メチレン基が特に好ましい。

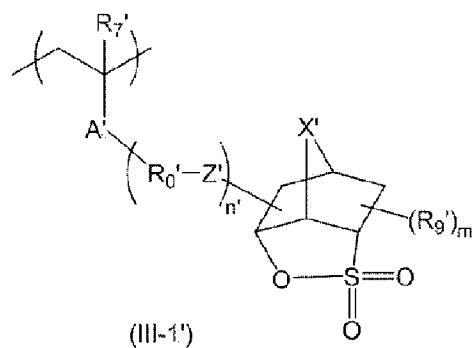
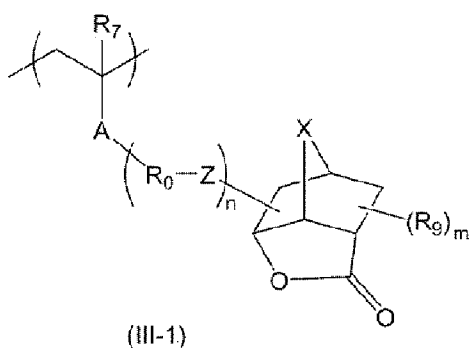
[0051] R_8 で表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基は、ラクトン構造又はスルトン構造を有していれば限定されるものではなく、具体例として上述した一般式(LC1-1)～(LC1-17)、(SL1-1)及び(SL1-2)で表されるラクトン構造又はスルトン構造が挙げられ、これらのうち(LC1-4)で表される構造が特に好ましい。また、(LC1-1)～(LC1-17)、(SL1-1)及び(SL1-2)における n_2 は2以下のものがより好ましい。

また、 R_8 は無置換のラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基、或いはメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を置換基として有するラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基が好ましく、シアノ基を置換基として有するラクトン構造(シアノラクトン)又はスルトン構造(シアノスルトン)を有する1価の有機基がより好ましい。

一般式(III)において、 n が0又は1であることが好ましい。

[0052] ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位としては、下記一般式(III-1)又は(III-1')で表される繰り返し単位がより好ましい。

[0053] [化13]



[0054] 一般式(III-1)及び(III-1')に於いて、
 R_7 、 A 、 R_0 、 Z 、及び n は、上記一般式(III)と同義である。
 R_7' 、 A' 、 R_0' 、 Z' 及び n' は、上記一般式(III)における R_7

、A、R₉、Z及びnと各々同義である。

R₉は、複数個ある場合には各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、水酸基又はアルコキシ基を表し、複数個ある場合には2つのR₉が結合し、環を形成していてもよい。

R₉'は、複数個ある場合には各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、水酸基又はアルコキシ基を表し、複数個ある場合には2つのR₉'が結合し、環を形成していてもよい。

X及びX'は、各々独立にアルキレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。

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

[0055] R₉及びR₉'のアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、メチル基が最も好ましい。シクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル基を挙げることができる。アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。これらの基は置換基を有していてもよく、該置換基としてはヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、シアノ基、フッ素原子などのハロゲン原子を挙げることができる。R₉及びR₉'はメチル基、シアノ基又はアルコキシカルボニル基であることがより好ましく、シアノ基であることが更に好ましい。

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

m及びm'が1以上である場合、少なくとも1つのR₉及びR₉'はラク톤のカルボニル基の α 位又は β 位に置換することが好ましく、特に α 位に置換することが好ましい。

[0056] 一般式 (I I I - 1) 又は (I I I - 1') で表される、ラクトン構造を有する基又はスルトン構造を有する繰返し単位的具体例としては、特開 2013-178370 号公報の段落<0150>~<0151>に記載された構造を挙げることができる。

[0057] 一般式 (I I I) で表される繰返し単位の含有量は、複数種類含有する場合は合計して樹脂 (A) 中の全繰返し単位に対し、15~60mol% が好ましく、より好ましくは20~60mol%、更に好ましくは30~50mol%である。

樹脂 (A) は、また、一般式 (I I I) で表される単位以外にも、上述したラクトン構造又はスルトン構造を有する繰返し単位を含有していてもよい。

[0058] ラクトン基又はスルトン基を有する繰返し単位は、通常光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度 (ee) が90%以上のものが好ましく、より好ましくは95%以上である。

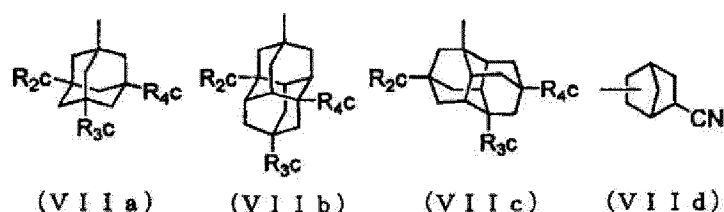
一般式 (I I I) で表される繰返し単位以外のラクトン構造又はスルトン構造を有する繰返し単位の含有量は、複数種類含有する場合は合計して樹脂中の全繰返し単位に対し、15~60mol% が好ましく、より好ましくは20~50mol%、更に好ましくは30~50mol%である。

本発明の効果を高めるために、一般式 (I I I) から選ばれる2種以上のラクトン又はスルトン繰返し単位を併用することも可能である。併用する場合には一般式 (I I I) の内、nが0であるラクトン又はスルトン繰返し単位から2種以上を選択し併用することが好ましい。

[0059] 樹脂 (A) は、一般式 (A I) 及び (I I I) 以外の水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位を有することが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰返し単位である

ことが好ましく、酸分解性基を有さないことが好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアマンチル基、ノルボルナン基が好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式 (V I I a) ~ (V I I d) で表される部分構造が好ましい。

[0060] [化14]

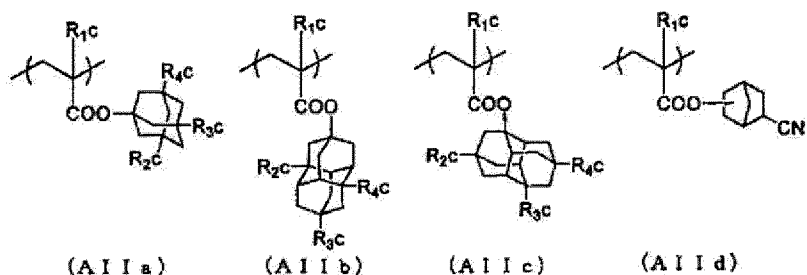


[0061] 一般式 (V I I a) ~ (V I I c) に於いて、

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

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

[0062] [化15]



[0063] 一般式 (A I I a) ~ (A I I d) に於いて、

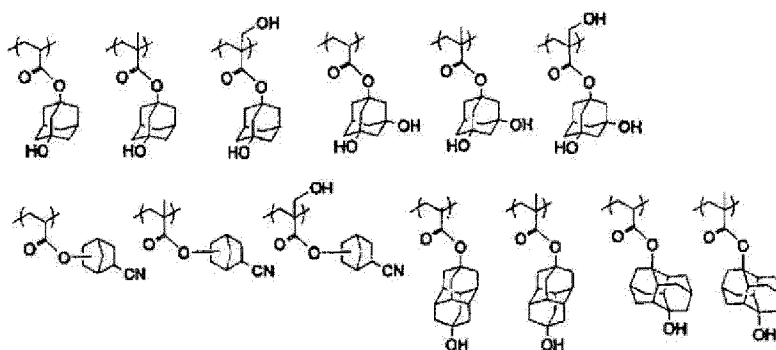
R_1c は、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。

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

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、5 $\sim$ 40 mol % が好ましく、より好ましくは 5 $\sim$ 30 mol %、更に好ましくは 10 $\sim$ 25 mol % である。

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

[0064] [化16]



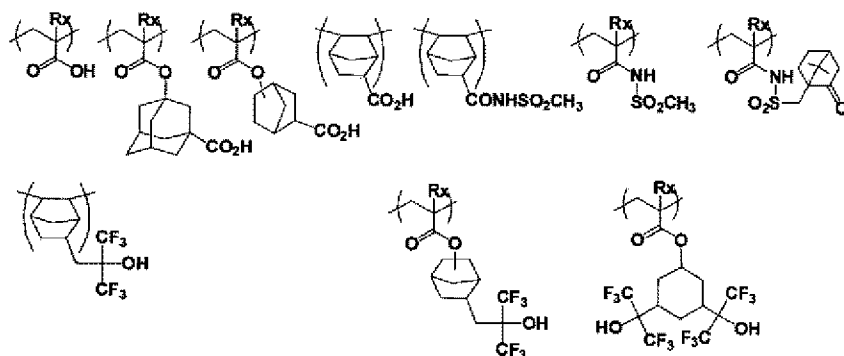
[0065] 本発明の組成物に用いられる樹脂 (A) は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有してもよい。アルカリ可溶性基としてはカルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビススルホニルイミド基、 α 位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール基（例えばヘキサフロロイソプロパノール基）が挙げられ、カルボキシル基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、更にはアルカリ可溶性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましく、連結基は単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

アルカリ可溶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、０～２０ｍｏｌ％が好ましく、より好ましくは３～１５ｍｏｌ％、更に好ましくは５～１０ｍｏｌ％である。

[0066] アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

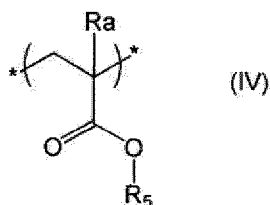
具体例中、 R_x は H 、 CH_3 、 CH_2OH 、又は CF_3 を表す。

[0067] [化17]



[0068] 樹脂（Ａ）は、更に、極性基（例えば、アルカリ可溶性基、水酸基、シアノ基等）を持たない脂環炭化水素構造を有し酸分解性を示さない繰り返し単位を有することができる。このような繰り返し単位としては、一般式（ⅠⅤ）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0069] [化18]



[0070] 上記一般式（ⅠⅤ）中、 R_5 は、少なくとも一つの環状構造を有し極性基を有さない炭化水素基を表す。

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

、メチル基が特に好ましい。

[0071] R_5 が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数3～12のシクロアルキル基、シクロヘキセニル基など炭素数3～12のシクロアルケニル基が挙げられる。好ましい単環式炭化水素基としては、炭素数3～7の単環式炭化水素基であり、より好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

多環式炭化水素基には環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビスシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基などが含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビスシクロオクタン環（ビスシクロ[2.2.2]オクタン環、ビスシクロ[3.2.1]オクタン環等）などの2環式炭化水素環、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、トリシクロ[4.3.1.1^{2,5}]ウンデカン環などの3環式炭化水素環、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、パーヒドロ-1,4-メタノー-5,8-メタノナフタレン環などの4環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン（デカリン）、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、パーヒドロフェナレン環などの5～8員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

[0072] 好ましい架橋環式炭化水素環として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビスシクロオクタニル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基などが挙げられる。より好ましい架橋環式炭化水素環としてノルボルニル基、アダマンチル基が挙げられる。

これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよく、好ましい置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、水素原子が置換されたヒドロキシル基

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

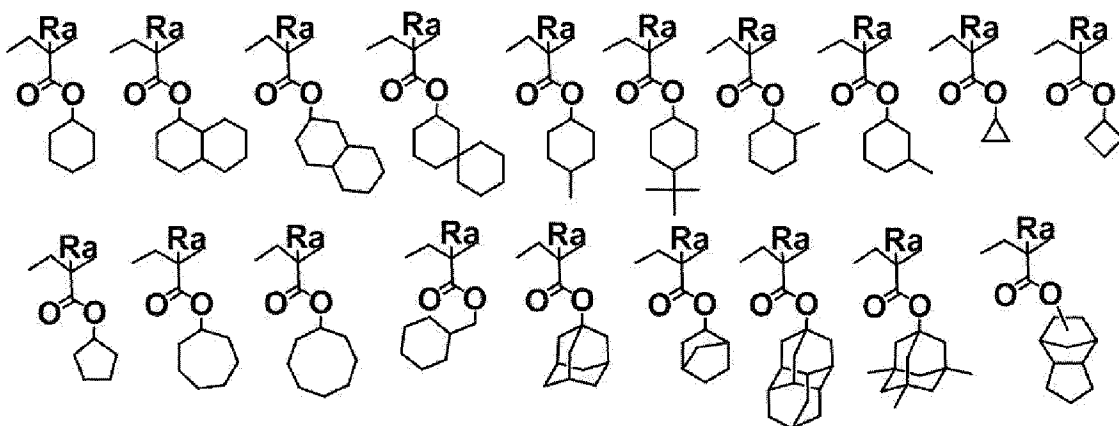
上記水素原子が置換された基としては、たとえばアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、置換メチル基、置換エチル基、アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基が挙げられる。好ましいアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基、好ましい置換メチル基としてはメトキシメチル、メトキシチオメチル、ベンジルオキシメチル、*t*-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル基、好ましい置換エチル基としては、1-エトキシエチル、1-メチルー1-メトキシエチル、好ましいアシル基としては、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル基などの炭素数1～6の脂肪族アシル基、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

[0073] 樹脂(A)は、極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し酸分解性を示さない繰り返し単位を含有していても含有していなくてもよいが、含有する場合、この繰り返し単位の含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、1～40モル%が好ましく、より好ましくは2～20モル%である。

極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し酸分解性を示さない繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、 R_a は、H、 CH_3 、 CH_2OH 、又は CF_3 を表す。

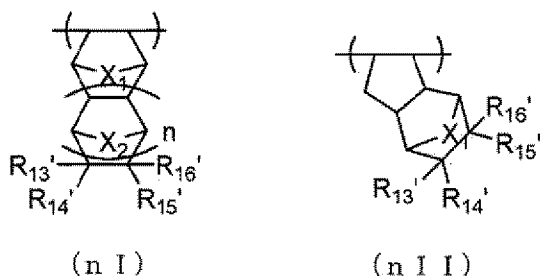
[0074]

[化19]



[0075] 樹脂（A）は、下記一般式（n I）又は一般式（n I I）で表される繰り返し単位を含有してもよい。

[0076] [化20]



[0077] 一般式（n I）及び一般式（n I I）において、

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

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

n は、0～2の整数を表す。

[0078] $R_{13}' \sim R_{16}'$ としての酸分解性基を有する基における酸分解性基としては、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、第3級のアルキルエステル基等を挙げることができ、このましくは $-C(=O)-O-R_0$ で表される第3級のアルキルエステル基である。

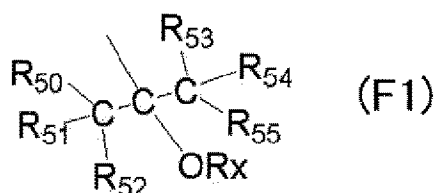
式中、 R_0 としては、 t -ブチル基、 t -アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基等を挙げることができる。

$R_{13}' \sim R_{16}'$ のうち、少なくとも一つは酸分解性基を有する基であることが好ましい。

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

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

[0079] [化21]



[0080] 一般式(F1)中、

$R_{50} \sim R_{55}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基を表す。但し、 $R_{50} \sim R_{55}$ の内、少なくとも1つは、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

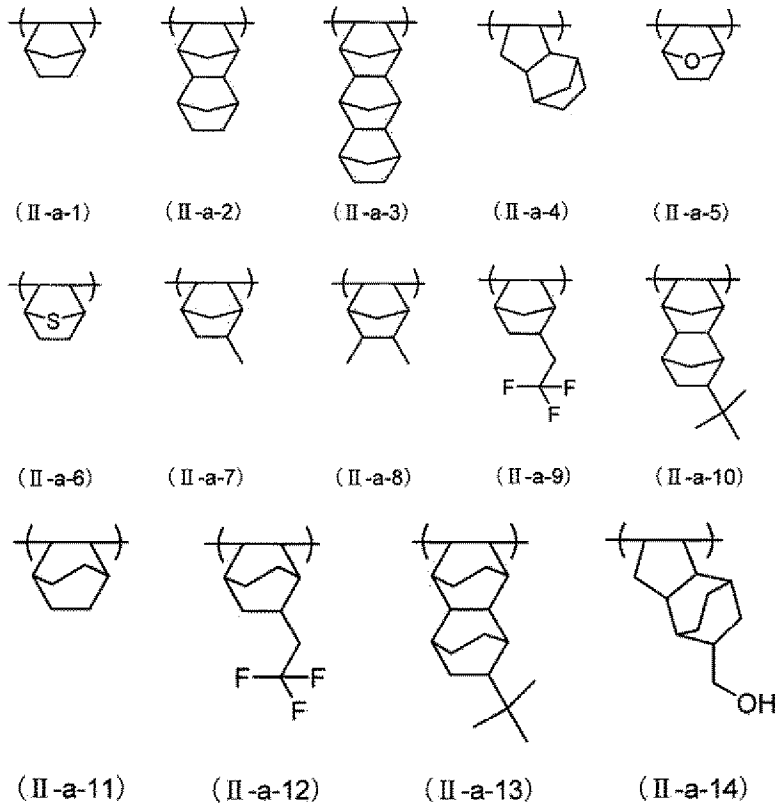
R_x は、水素原子又は有機基（好ましくは酸分解性保護基、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基）を表し、好ましくは水素原子である。

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

[0081] 上記一般式(n1)又は一般式(n11)で表される繰り返し単位として

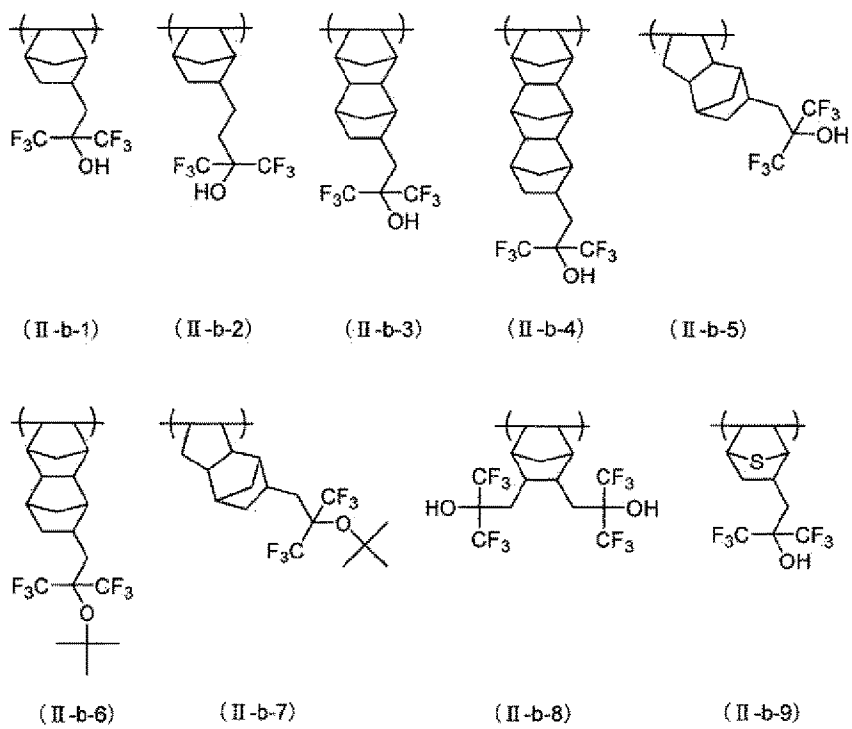
、下記具体例が挙げられるが、本発明はこれらの化合物に限定されない。なかでも、(II-f-16)～(II-f-19)で表される繰り返し単位が好ましい。

[0082] [化22]



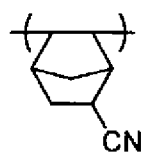
[0083]

[化23]

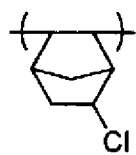


[0084]

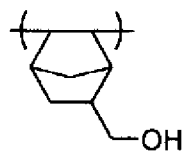
[化24]



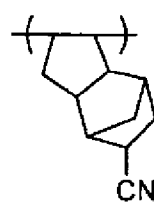
(II-c-1)



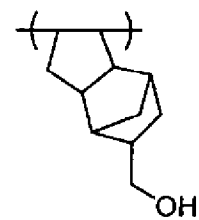
(II-c-2)



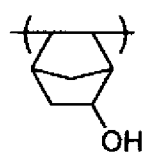
(II-c-3)



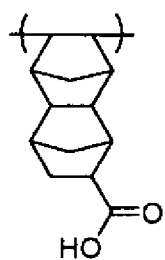
(II-c-4)



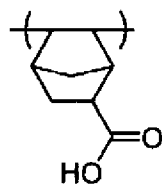
(II-c-5)



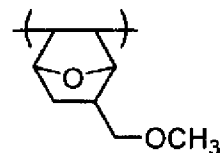
(II-c-6)



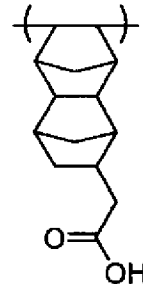
(II-c-7)



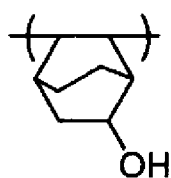
(II-c-8)



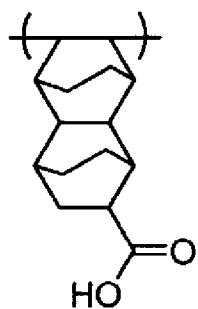
(II-c-9)



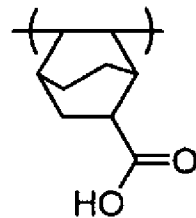
(II-c-10)



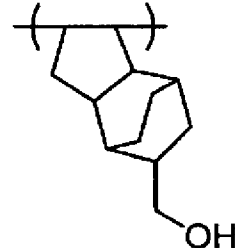
(II-c-11)



(II-c-12)



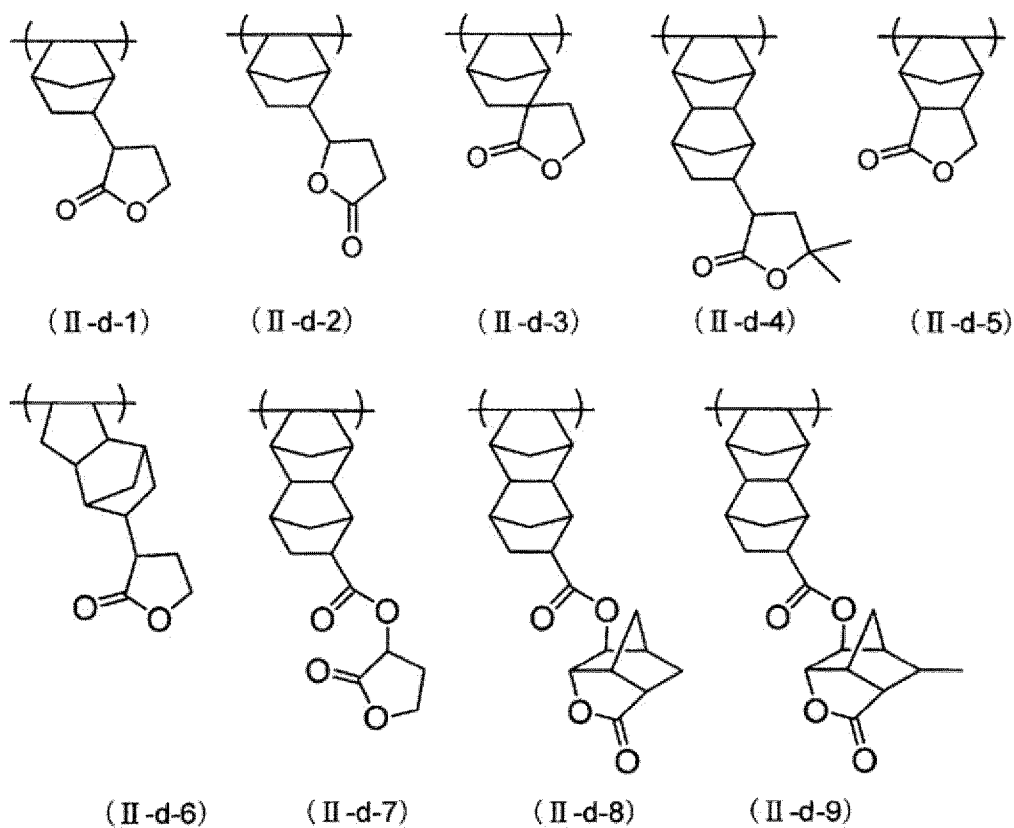
(II-c-13)



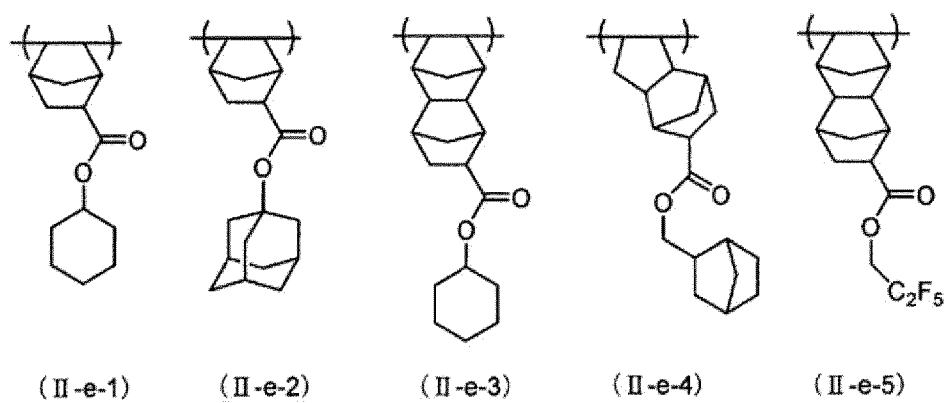
(II-c-14)

[0085]

[化25]

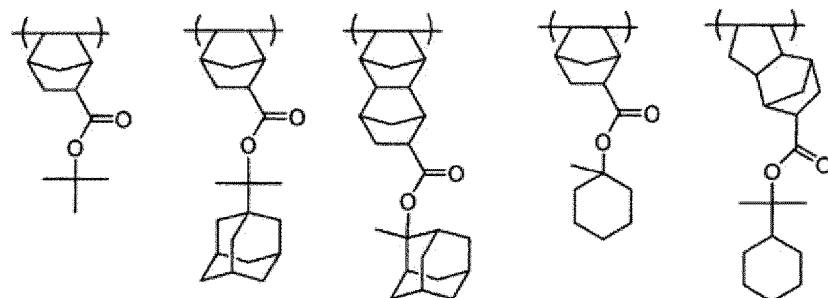


[0086] [化26]



[0087]

[化27]



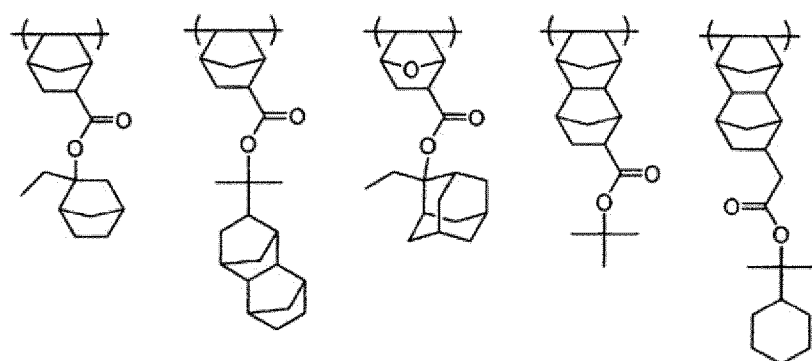
(II-f-1)

(II-f-2)

(II-f-3)

(II-f-4)

(II-f-5)



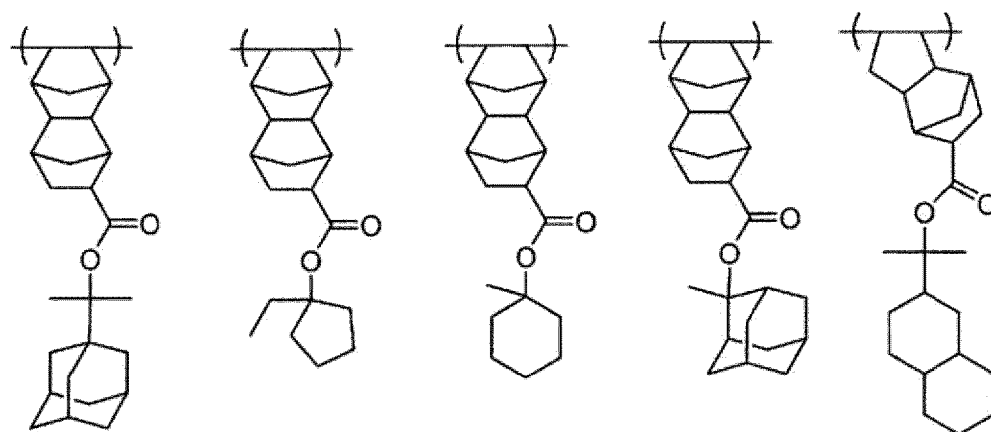
(II-f-6)

(II-f-7)

(II-f-8)

(II-f-9)

(II-f-10)



(II-f-11)

(II-f-12)

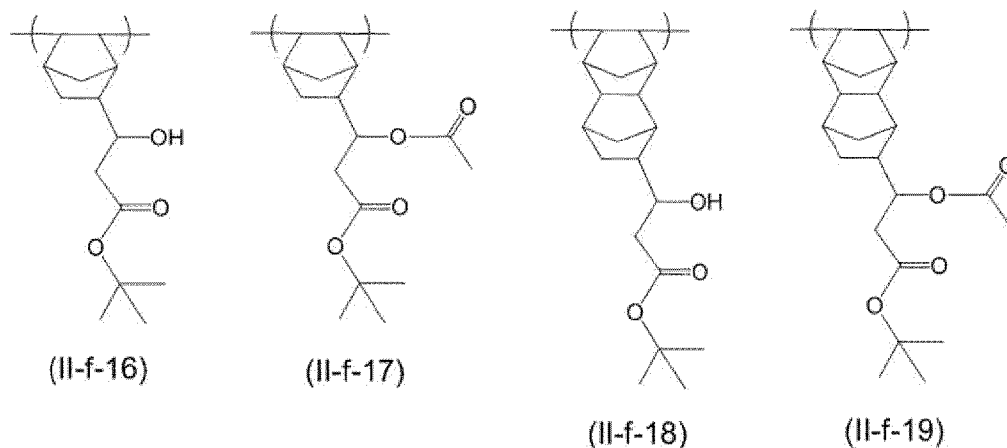
(II-f-13)

(II-f-14)

(II-f-15)

[0088]

[化28]



[0089] 本発明の組成物に用いられる樹脂（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や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有することができる。このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

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

[0090] このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を１個有する化合物等を挙げることができる。

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

本発明の組成物に用いられる樹脂（A）において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にはレジストの一般的な必要性能である解像

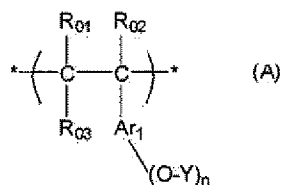
力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

[0091] 本発明の組成物が、A r F 露光用であるとき、A r F 光への透明性の点から本発明の組成物に用いられる樹脂（A）は実質的には芳香族基を有さないことが好ましい。より具体的には、樹脂（A）の全繰返し単位中、芳香族基を有する繰返し単位が全体の5モル%以下であることが好ましく、3モル%以下であることがより好ましく、理想的には0モル%、すなわち芳香族基を有する繰返し単位を有さないことが更に好ましい。また、樹脂（A）は単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

[0092] 本発明の組成物に、K r F エキシマレーザー光、電子線、X線又は波長50nm以下の高エネルギー光線（例えば、EUV）を照射する場合には、この樹脂（A）は、ヒドロキシスチレン繰返し単位を有することが好ましい。更に好ましくは、この樹脂（A）は、ヒドロキシスチレンと酸の作用により脱離する基で保護されたヒドロキシスチレンとの共重合体、又は、ヒドロキシスチレンと（メタ）アクリル酸3級アルキルエステルとの共重合体である。

このような樹脂としては、具体的には、下記一般式（A）で表される繰返し単位を有する樹脂が挙げられる。

[0093] [化29]



[0094] 式中、R₀₁、R₀₂及びR₀₃は、各々独立に、例えば、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。Ar₁は、例えば、芳香環基を表す。なお、R₀₃とAr₁とがアルキレン基であり、両者が互いに結合することにより、-C-C-鎖と共に、5員又は6員環を形成していてもよい。

n個のYは、各々独立に、水素原子又は酸の作用により脱離する基を表す

。但し、Yの少なくとも1つは、酸の作用により脱離する基を表す。

nは、1～4の整数を表し、1～2が好ましく、1がより好ましい。

[0095] $R_{01} \sim R_{03}$ としてのアルキル基は、例えば、炭素数20以下のアルキル基であり、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基又はドデシル基である。より好ましくは、これらアルキル基は、炭素数8以下のアルキル基である。なお、これらアルキル基は、置換基を有していてもよい。

アルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 $R_{01} \sim R_{03}$ におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

シクロアルキル基は、単環のシクロアルキル基であってもよく、多環のシクロアルキル基であってもよい。好ましくは、シクロプロピル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の炭素数3～8の単環のシクロアルキル基が挙げられる。なお、これらシクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。

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

[0096] R_{03} がアルキレン基を表す場合、このアルキレン基としては、好ましくは、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、又はオクチレン基等の炭素数1～8のものが挙げられる。

Ar_1 としての芳香環基は、炭素数6～14のものが好ましく、例えば、ベンゼン環、トルエン環又はナフタレン環が挙げられる。なお、これら芳香環基は、置換基を有していてもよい。

酸の作用により脱離する基Yとしては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})-C(=O)-O-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 又は $-CH(R_{36})(Ar)$ により表される基が挙げられる。

式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリ

ール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。 R_{36} と R_{37} とは、互いに結合して、環構造を形成していてもよい。

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

A_r は、アリール基を表す。

[0097] $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、又は R_{02} としてのアルキル基は、炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基及びオクチル基が挙げられる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、又は R_{02} としてのシクロアルキル基は、単環のシクロアルキル基であってもよく、多環のシクロアルキル基であってもよい。単環のシクロアルキル基としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基及びシクロオクチルが挙げられる。多環のシクロアルキル基としては、炭素数6～20のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピナニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基及びアンドロスタニル基が挙げられる。なお、シクロアルキル基中の炭素原子の一部は、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、 R_{02} 、又は A_r としてのアリール基は、炭素数6～10のアリール基であることが好ましく、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。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、又は R_{02} としてのアラルキル基は、炭素数7～12のアラルキル基であることが好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基及びナフチルメチル基が好ましい。

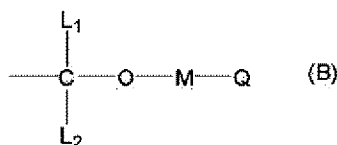
$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 、又は R_{02} としてのアルケニル基は、炭素数2～8のアルケニル基であることが好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基及びシクロヘキセニル基が挙げられる。

[0098] R_{36} と R_{37} とが互いに結合して形成し得る環は、単環型であってもよく、多環型であってもよい。単環型としては、炭素数3～8のシクロアルカン構造が好ましく、例えば、シクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、シクロヘプタン構造及びシクロオクタン構造が挙げられる。多環型としては、炭素数6～20のシクロアルカン構造が好ましく、例えば、アダマンタン構造、ノルボルナン構造、ジシクロペンタン構造、トリシクロデカン構造及びテトラシクロデカン構造が挙げられる。なお、環構造中の炭素原子の一部は、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

上記各基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基及びニトロ基が挙げられる。これら置換基は、炭素数が8以下であることが好ましい。

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

[0099] [化30]



[0100] 式中、 L_1 及び L_2 は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。

Mは、単結合又は2価の連結基を表す。

Qは、アルキル基、シクロアルキル基、環状脂肪族基、芳香環基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基又はアルデヒド基を表す。なお、これら環状脂肪族基及び芳香環基は、ヘテロ原子を含んでいてもよい。

なお、Q、M、 L_1 の少なくとも2つが互いに結合して、5員又は6員環を

形成していてもよい。

[0101] L_1 及び L_2 としてのアルキル基は、例えば炭素数 1 ～ 8 のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基及びオクチル基が挙げられる。

L_1 及び L_2 としてのシクロアルキル基は、例えば炭素数 3 ～ 15 のシクロアルキル基であり、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基及びアダマンチル基が挙げられる。

L_1 及び L_2 としてのアリール基は、例えば炭素数 6 ～ 15 のアリール基であり、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基及びアントリル基が挙げられる。

L_1 及び L_2 としてのアラルキル基は、例えば炭素数 6 ～ 20 のアラルキル基であり、具体的には、ベンジル基及びフェネチル基が挙げられる。

[0102] M としての 2 価の連結基は、例えば、アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基又はオクチレン基）、シクロアルキレン基（例えば、シクロペンチレン基又はシクロヘキシレン基）、アルケニレン基（例えば、エチレン基、プロペニレン基又はブテニレン基）、アリーレン基（例えば、フェニレン基、トリレン基又はナフチレン基）、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R_0)-$ 、又は、これらの 2 以上の組み合わせである。ここで、 R_0 は、水素原子又はアルキル基である。 R_0 としてのアルキル基は、例えば炭素数 1 ～ 8 のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基及びオクチル基が挙げられる。

[0103] Q としてのアルキル基及びシクロアルキル基は、上述した L_1 及び L_2 としての各基と同様である。

Q としての環状脂肪族基又は芳香環基としては、例えば、上述した L_1 及び L_2 としてのシクロアルキル基及びアリール基が挙げられる。これらシクロアルキル基及びアリール基は、好ましくは、炭素数 3 ～ 15 の基である。

Q としてのヘテロ原子を含んだ環状脂肪族基又は芳香環基としては、例え

ば、チイラン、シクロチオラン、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピロール、トリアジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、チアゾール及びピロリドン等の複素環構造を有した基が挙げられる。但し、炭素とヘテロ原子とで形成される環、又は、ヘテロ原子のみによって形成される環であれば、これらに限定されない。

Q、M及びL₁の少なくとも2つが互いに結合して形成し得る環構造としては、例えば、これらがプロピレン基又はブチレン基を形成してなる5員又は6員環構造が挙げられる。なお、この5員又は6員環構造は、酸素原子を含有している。

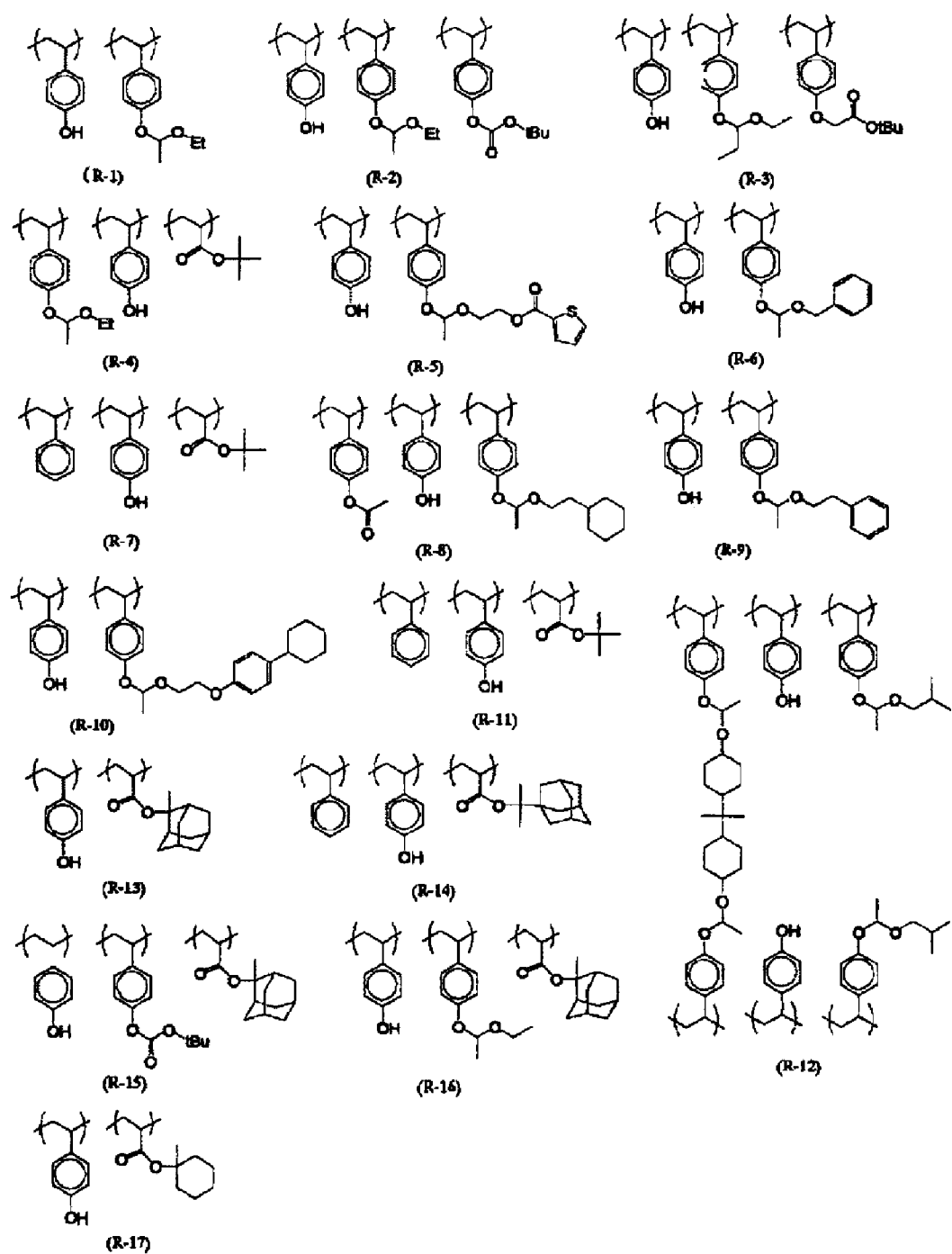
[0104] 一般式(B)におけるL₁、L₂、M及びQで表される各基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基及びニトロ基が挙げられる。これら置換基は、炭素数が8以下であることが好ましい。

—(M—Q)で表される基としては、炭素数1～20の基が好ましく、炭素数1～10の基がより好ましく、炭素数1～8の基が更に好ましい。

以下にヒドロキシスチレン繰り返し単位を有する樹脂(A)の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

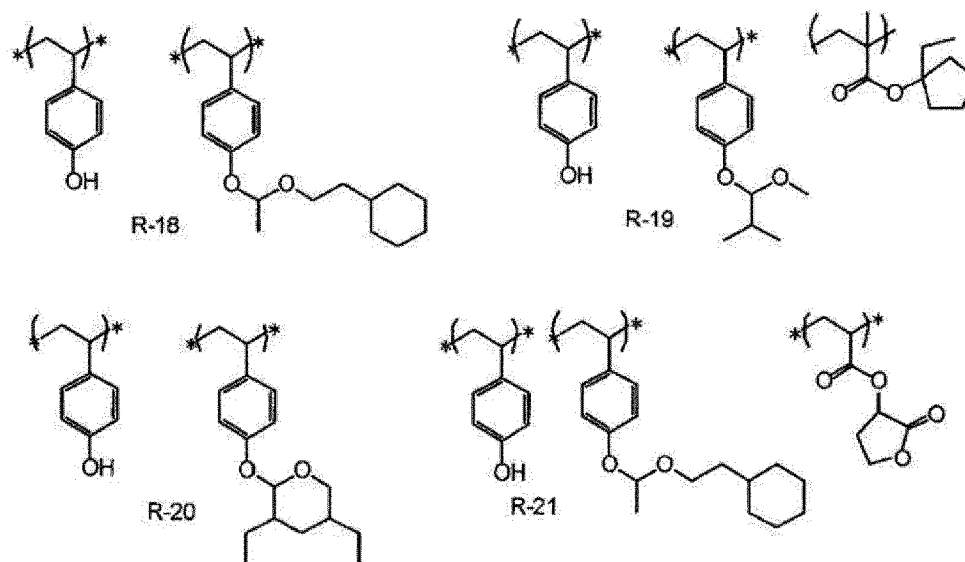
[0105]

[化31]

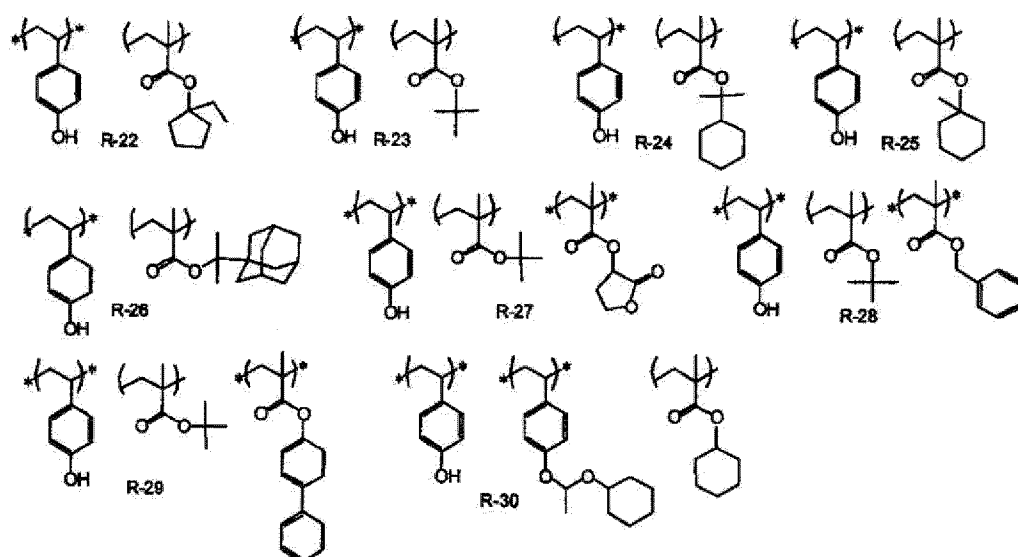


[0106]

[化32]

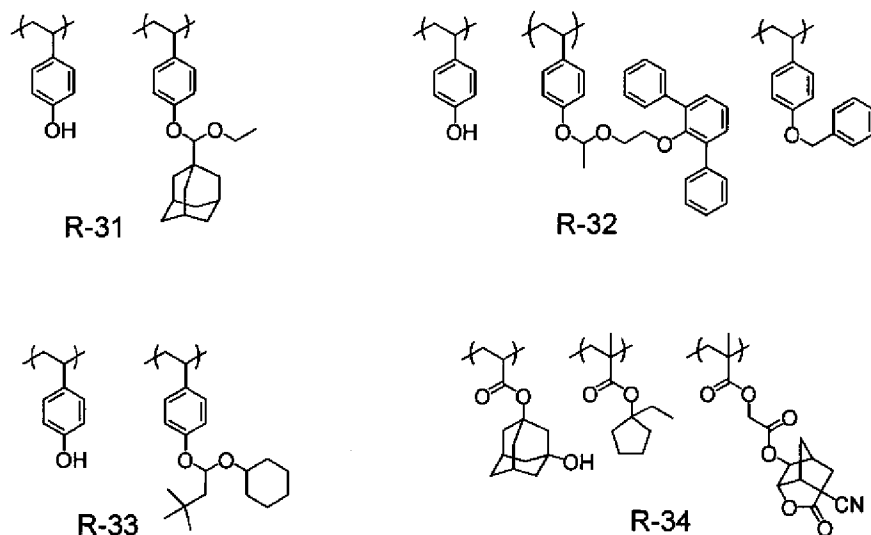


[0107] [化33]



[0108]

[化34]



[0109] 上記具体例において、t B u は t -ブチル基を表す。

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

本発明の組成物に用いられる樹脂（A）として好ましくは、繰り返し単位のすべてが（メタ）アクリレート系繰り返し単位で構成されたものである。この場合、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがメタ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るが、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の50mol%以下であることが好ましい。また、酸分解性基を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位20～50モル%、ラクトン基を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位20～50モル%、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位5～30モル%、更にその他の（メタ）アクリレート系繰り返し単位を0～20モル%含む共重合ポリマーも好ましい。

[0110] 本発明における樹脂（A）は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成

することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1～10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、なかでもこの滴下重合法が好ましい。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、更には後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンのような本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明の組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

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

[0111] 本発明の樹脂（A）の重量平均分子量は、好ましくは1,000～200,000であり、より好ましくは2,000～20,000、更により好ましくは3,000～15,000、特に好ましくは3,000～11,000である。重量平均分子量を、1,000～200,000とすることによ

り、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、且つ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化したりすることを防ぐことができる。

樹脂（Ａ）及び化合物（Ｃ）に関して、重量平均分子量（ M_w ）、数平均分子量（ M_n ）及び分散度（ M_w/M_n ）は、GPC測定によるポリスチレン換算値を示す。重量平均分子量及び数平均分子量は、HLC-8120（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSK gel Multipore HXL-M（東ソー（株）製、7.8mmID×30.0cm）を溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用いることによって算出される。

分散度（分子量分布）は、通常1.0～3.0であり、好ましくは1.0～2.6、更に好ましくは1.0～2.0、特に好ましくは1.1～2.0の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、且つレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

[0112] 樹脂（Ａ）の組成物全体中の含有率は、全固形分中30～99質量％が好ましく、より好ましくは50～95質量％である。

また、樹脂（Ａ）は、１種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0113] <活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）>

本発明の組成物に含有される化合物（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（以下、「酸発生剤」又は「酸発生剤（Ｂ）」とも言う）であれば特に制限されない。

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

なお、化合物（Ｂ）が酸素原子を有する化合物であっても、後述する化合物（Ｃ）には含まれない。

[0114] 化合物（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を併用してもよい。

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

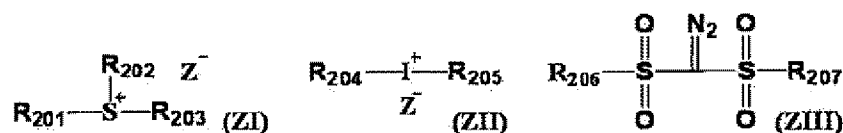
化合物（Ｂ）が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、前述した樹脂（Ａ）の一部に組み込まれてもよく、樹脂（Ａ）とは異なる樹脂に組み込まれてもよい。化合物（Ｂ）が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合の具体例としては、例えば、特開２０１３－５４１９６の段落＜０１９１＞～＜０２０９＞を挙げることができる。

[0115] 酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

例えば、酸発生剤としては、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、ｏーニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

[0116] 酸発生剤の中で好ましい化合物として、下記一般式（ＺⅠ）、（ＺⅠⅠ）、（ＺⅠⅠⅠ）で表される化合物を挙げることができる。

[0117] [化35]



[0118] 上記一般式（ＺⅠ）において、

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

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

また、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ のうち２つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んで

いてもよい。 $R_{201} \sim R_{203}$ の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

Z^- は、非求核性アニオンを表す。

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

[0119] 非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これにより組成物の経時安定性が向上する。

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

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

[0120] 脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数1～30のアルキル基及び炭素数3～30のシクロアルキル基が挙げられ、芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、好ましくは炭素数6～14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

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

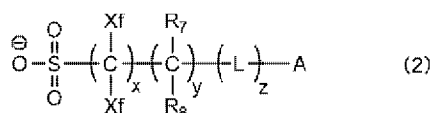
その他の非求核性アニオンとしては、例えば、フッ素化燐（例えば、 PF_6^- ）、フッ素化硼素（例えば、 BF_4^- ）、フッ素化アンチモン等（例えば、 SbF_6^- ）を挙げることができる。

[0121] Z^- の非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくとも α 位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で

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

[0122] Z⁻の非求核性アニオンは、一般式（2）で表されることが好ましい。この場合、発生酸の体積が大きく、酸の拡散が抑制されるために、露光ラチチュードの改善が一層促進されるものと推測される。

[0123] [化36]



[0124] 一般式（2）中、

Xfは、各々独立に、フッ素原子、又は少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R₇及びR₈は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又は、少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、複数存在する場合のR₇及びR₈は、それぞれ同一でも異なってもよい。

Lは、2価の連結基を表し、複数存在する場合のLは同一でも異なってもよい。

Aは、環状構造を含む有機基を表す。

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

[0125] 一般式（2）のアニオンについて、更に詳しく説明する。

[0126] Xfは、上記の通り、フッ素原子、又は少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基であり、フッ素原子で置換されたアルキル基におけるアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、炭素数1～4

のアルキル基がより好ましい。また、X f のフッ素原子で置換されたアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

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

[0127] R_6 及び R_7 は、上記の通り、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又は、少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、アルキル基は、炭素数 1～4 のものが好ましい。さらに好ましくは炭素数 1～4 のパーフルオロアルキル基である。 R_6 及び R_7 の少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基の具体例としては、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 、 C_8F_{17} 、 CH_2CF_3 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ が挙げられ、中でも CF_3 が好ましい。

[0128] L は、2 価の連結基を表し、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_i)-$ （式中、 R_i は水素原子又はアルキルを表す）、アルキレン基（好ましくは炭素数 1～6 のアルキル基、より好ましくは炭素数 1～4 のアルキル基、特に好ましくはメチル基又はエチル基、最も好ましくはメチル基）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数 3～10）、アルケニレン基（好ましくは炭素数 2～6）又はこれらの複数を組み合わせた 2 価の連結基などが挙げられ、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_i)-$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_i)-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_i)-$ アルキレン基、 $-\text{N}(\text{R}_i)\text{CO}-$ アルキレン基、 $-\text{COO}-$ アルキレン基又は $-\text{OCO}-$ アルキレン基であることが好ましく、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-$ アルキレン基、 $-\text{OCO}-$ アルキレン基であることがより好ましい。 $-\text{CON}(\text{R}_i)-$ アルキ

レン基、 $-N(R_i)CO-$ アルキレン基、 $-COO-$ アルキレン基、 $-OCO-$ アルキレン基におけるアルキレン基としては、炭素数1～20のアルキレン基が好ましく、炭素数1～10のアルキレン基がより好ましい。複数存在する場合の L は同一でも異なってもよい。

R_i についてのアルキル基の具体例及び好ましい例としては、一般式(1)における $R_1 \sim R_4$ として前述した具体例及び好ましい例と同様のものが挙げられる。

[0129] Aの環状構造を含む有機基としては、環状構造を有するものであれば特に限定されず、脂環基、アリール基、複素環基（芳香族性を有するものだけでなく、芳香族性を有さないものも含み、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環構造、サルトン環構造も含む。）等が挙げられる。

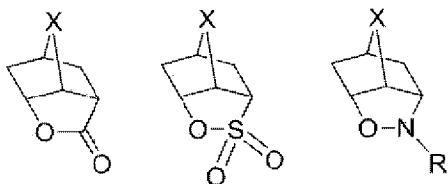
脂環基としては、単環でも多環でもよく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、ノルボルネン-イール基、トリシクロデカニル基（例えば、トリシクロ[5.2.1.0(2,6)]デカニル基）、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましく、アダマンチル基が特に好ましい。また、ピペリジン基、デカヒドロキノリン基、デカヒドロイソキノリン基等の窒素原子含有脂環基も好ましい。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基、デカヒドロキノリン基、デカヒドロイソキノリン基といった炭素数7以上のかさ高い構造を有する脂環基が、PEB（露光後加熱）工程での膜中拡散性を抑制でき、露光ラチチュード向上の観点から好ましい。中でも、アダマンチル基、デカヒドロイソキノリン基が特に好ましい。

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

複素環基としては、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチ

オフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、ピリジン環が挙げられる。中でもフラン環、チオフェン環、ピリジン環が好ましい。その他の好ましい複素環基として、下記に示す構造を挙げることができる（式中、Xはメチレン基又は酸素原子を表し、Rは1価の有機基を表す）。

[0130] [化37]



[0131] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよく、該置換基としては、アルキル基（直鎖、分岐、環状のいずれであっても良く、炭素数1～12が好ましい）、アリール基（炭素数6～14が好ましい）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、スルホン酸エステル基等が挙げられる。

なお、環状構造を含む有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であっても良い。

[0132] xは1～8が好ましく、1～4がより好ましく、1が特に好ましい。yは0～4が好ましく、0又は1がより好ましく、1が更に好ましい。zは0～8が好ましく、0～4がより好ましく、1が更に好ましい。

[0133] また、本発明の他の態様において、Z⁻の非求核性アニオンは、ジスルホニルイミド酸アニオンであってもよい。

ジスルホニルイミド酸アニオンとしては、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンであることが好ましい。

ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンにおけるアルキル基は、炭素数1～5のアルキル基が好ましい。

ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンにおける2つのアルキル基が互いに連結してアルキレン基（好ましくは炭素数2～4）を成し、イミド基及び2つのスルホニル基とともに環を形成していてもよい。ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンが形成していてもよい上記の環構造としては、

5～7員環であることが好ましく、6員環であることがより好ましい。

これらのアルキル基、及び2つのアルキル基が互いに連結して成すアルキレン基が有し得る置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基等を挙げることができ、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

[0134] Z⁻の非求核性アニオンは、酸強度の観点からは、発生酸のpK_aが-1以下であることが、感度向上のために好ましい。

Z⁻の非求核性アニオンは、（アニオン中に含まれる全フッ素原子の質量の合計）／（アニオン中に含まれる全原子の質量の合計）により表されるフッ素含有率が0.25以下であることが好ましく、0.20以下であることがより好ましく、0.15以下であることが更に好ましい。

[0135] R₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃により表される有機基としては、例えば、後述する化合物（ZⅠ-1）、（ZⅠ-2）、（ZⅠ-3）及び（ZⅠ-4）における対応する基を挙げることができる。

なお、一般式（ZⅠ）で表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、一般式（ZⅠ）で表される化合物のR₂₀₁～R₂₀₃の少なくとも1つが、一般式（ZⅠ）で表されるもうひとつの化合物のR₂₀₁～R₂₀₃の少なくとも一つと、単結合又は連結基を介して結合した構造を有する化合物であってもよい。

[0136] 更に好ましい（ZⅠ）成分として、以下に説明する化合物（ZⅠ-1）、（ZⅠ-2）、（ZⅠ-3）及び（ZⅠ-4）を挙げることができる。

[0137] 先ず、化合物（ZⅠ-1）について説明する。

化合物（ZⅠ-1）は、上記一般式（ZⅠ）のR₂₀₁～R₂₀₃の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、即ち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

アリールスルホニウム化合物は、R₂₀₁～R₂₀₃の全てがアリール基でもよ

いし、 $R_{201} \sim R_{203}$ の一部がアリール基で、残りがアルキル基又はシクロアルキル基でもよい。

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

[0138] アリールスルホニウム化合物のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。アリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、ベンゾチオフェン残基等が挙げられる。アリールスルホニウム化合物が2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

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

[0139] $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～14）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基を置換基として有してもよい。

[0140] 次に、化合物（Z1-2）について説明する。

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

$R_{201} \sim R_{203}$ としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数1～

30、好ましくは炭素数1～20である。

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

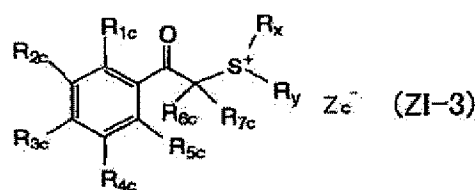
[0141] $R_{201} \sim R_{203}$ のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数3～10のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基）を挙げることができる。

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

[0142] 次に、化合物（Z1-3）について説明する。

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

[0143] [化38]



[0144] 一般式（Z1-3）中、

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

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

R_x 及び R_y は、各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基、2-オキソ

アルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アリル基又はビニル基を表す。

- [0145] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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、各々結合して環構造を形成してもよく、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

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

- [0146] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{6c} と R_{7c} 、及び R_x と R_y が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

R_{5c} と R_{6c} 、及び、 R_{5c} と R_x が結合して形成する基としては、単結合又はアルキレン基であることが好ましく、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基等を挙げることができる。

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

- [0147] $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシカルボニル基におけるアルコキシ基の具体例は、上記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基の具体例と同様である。

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

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

$R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリールオキシ基及びアリールチオ基におけるアリール基の具体例は、上記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリール基の具体例と同様である。

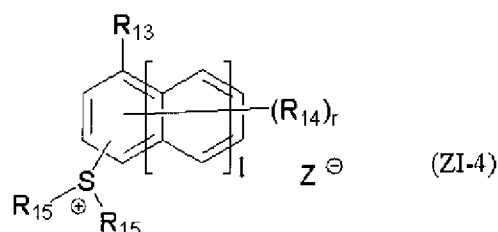
。

[0148] 本発明における化合物（Z I - 2）又は（Z I - 3）におけるカチオンとしては、米国特許出願公開第2012/0076996号明細書の段落<0036>以降に記載のカチオンを挙げることができる。

[0149] 次に、化合物（Z I - 4）について説明する。

化合物（Z I - 4）は、下記一般式（Z I - 4）で表される。

[0150] [化39]



[0151] 一般式（Z I - 4）中、

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

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

R_{15} は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基又はナフチル基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。2個の R_{15} が互いに結合して環を形成してもよい。2個の 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、窒素原子などのヘテロ原子を含んでもよい。一態様において、2個の 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。

l は0～2の整数を表す。

r は0～8の整数を表す。

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

[0152] 一般式 (Z I-4) において、R₁₃、R₁₄及びR₁₅のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数1～10のものが好ましく、メチル基、エチル基、n-ブチル基、t-ブチル基等が好ましい。

本発明における一般式 (Z I-4) で表される化合物のカチオンとしては、特開2010-256842号公報の段落<0121>、<0123>、<0124>、及び、特開2011-76056号公報の段落<0127>、<0129>、<0130>等に記載のカチオンを挙げることができる。

[0153] 次に、一般式 (Z I I)、(Z I I I) について説明する。

一般式 (Z I I)、(Z I I I) 中、R₂₀₄～R₂₀₇は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R₂₀₄～R₂₀₇のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基が好ましく、更に好ましくはフェニル基である。R₂₀₄～R₂₀₇のアリール基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等を有する複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造を有するアリール基の骨格としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン等を挙げることができる。

R₂₀₄～R₂₀₇におけるアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数3～10のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基）を挙げることができる。

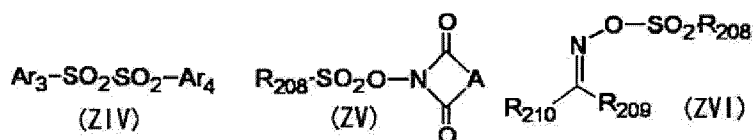
[0154] R₂₀₄～R₂₀₇のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。R₂₀₄～R₂₀₇のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～15）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲ

ン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

[0155] Z⁻は、非求核性アニオンを表し、一般式 (Z I) に於ける Z⁻の非求核性アニオンと同様のものを挙げることができる。

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

[0156] [化40]



[0157] 一般式 (Z I V) ~ (Z V I) 中、

Ar₃及びAr₄は、各々独立に、アリール基を表す。

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

Aは、アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基を表す。

[0158] Ar₃、Ar₄、R₂₀₈、R₂₀₉及びR₂₁₀のアリール基の具体例としては、上記一般式 (Z I - 1) におけるR₂₀₁、R₂₀₂及びR₂₀₃としてのアリール基の具体例と同様のものを挙げることができる。

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

[0159] Aのアルキレン基としては、炭素数1~12のアルキレン（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基など）を、Aのアルケニレン基としては、炭素数2~12のアルケニレン基（例えば、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基など）を、Aのアリーレン基としては、炭素数6~10のアリーレン基（例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基など）を、各々挙げることができる。

る。

酸発生剤の中で、特に好ましい例としては、US 2012/0207978 A1 <0143>に例示された化合物を挙げることができる。

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

酸発生剤は、1種類単独又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。

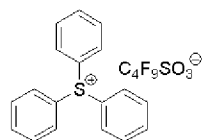
[0160] 化合物(B)の組成物中の含有量(複数種存在する場合はその合計)は、組成物の全固形分を基準として、0.1～30質量%が好ましく、より好ましくは0.5～25質量%、更に好ましくは3～20質量%、特に好ましくは3～15質量%である。

また、酸発生剤が上記一般式(Z1-3)又は(Z1-4)により表される場合(複数種存在する場合はその合計)には、その含有量は、組成物の全固形分を基準として、5～35質量%が好ましく、8～30質量%がより好ましく、9～30質量%が更に好ましく、9～25質量%が特に好ましい。

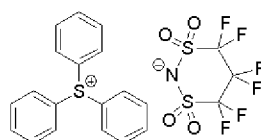
酸発生剤の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0161]

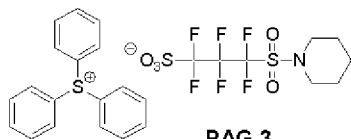
[化41]



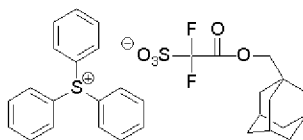
PAG-1



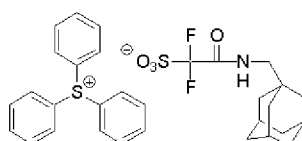
PAG-2



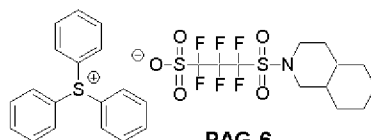
PAG-3



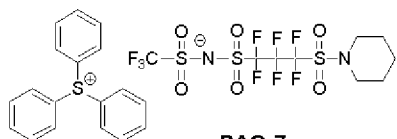
PAG-4



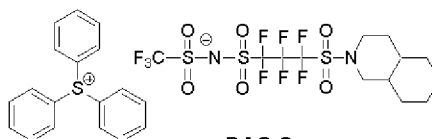
PAG-5



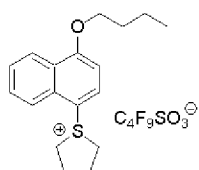
PAG-6



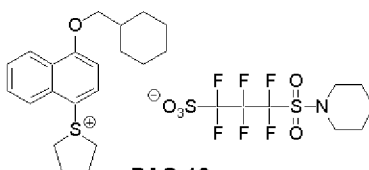
PAG-7



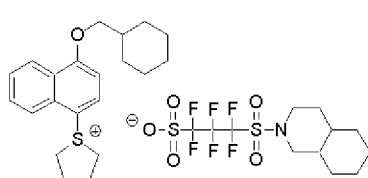
PAG-8



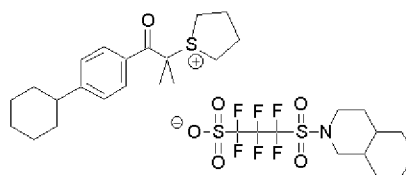
PAG-9



PAG-10



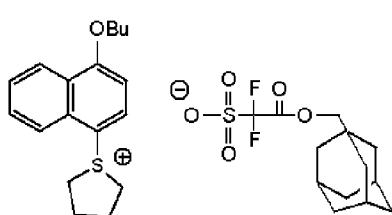
PAG-11



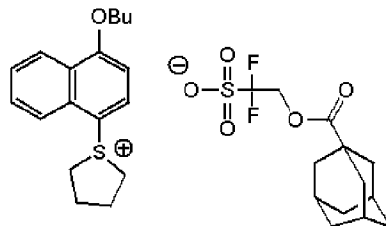
PAG-12

[0162]

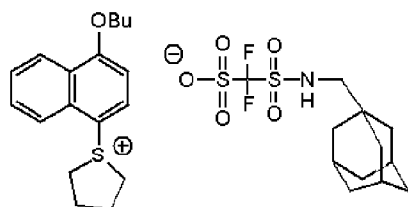
[化42]



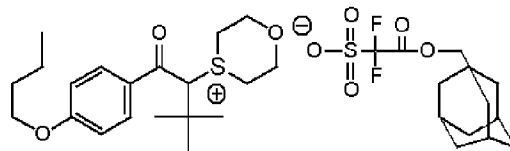
PAG-13



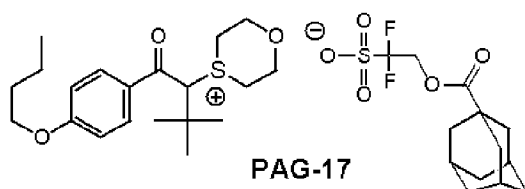
PAG-14



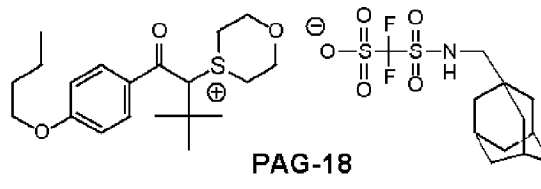
PAG-15



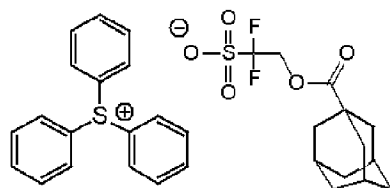
PAG-16



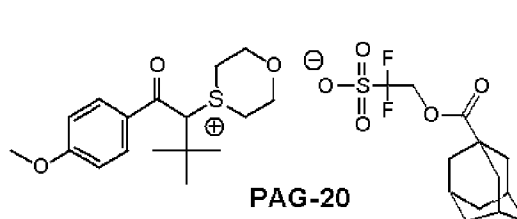
PAG-17



PAG-18



PAG-19



PAG-20

[0163] <少なくとも1つの酸素原子を有する化合物 (C)>

本発明の組成物に含有される化合物 (C) は、少なくとも1つの酸素原子を有する化合物であれば特に制限されない。ただし、化合物 (C) には、上述した樹脂 (A) および化合物 (B) は含まれない。

[0164] 本発明の一形態において、化合物 (C) は、エーテル結合、ヒドロキシル基、エステル結合及びケトン結合からなる群より選択される基又は結合を2つ以上含むことが好ましく、3つ以上有することがより好ましく、4つ以上有することが更に好ましい。この場合、化合物 (C) に複数含まれるエーテル結合、ヒドロキシル基、エステル結合及びケトン結合から選択される基又

は結合は、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

[0165] 本発明の一形態において、化合物（C）は、分子量が3000以下であることが好ましく、2500以下であることがより好ましく、2000以下であることが更に好ましく、1500以下であることが特に好ましい。化合物（C）の分子量は、典型的には100以上であり、150以上であることが好ましく、200以上であることがより好ましく、300以上であることが更に好ましく、500以上であることが特に好ましい。

なお、本明細書において、化合物（C）の分子量に分布がある場合は、化合物（C）の分子量とは化合物（C）の重量平均分子量を意図する。重量平均分子量の算出方法は上述のとおりである。

[0166] また、本発明の一形態において、化合物（C）に含まれる炭素原子数は、8個以上であることが好ましく、9個以上であることがより好ましく、10個以上であることが更に好ましい。

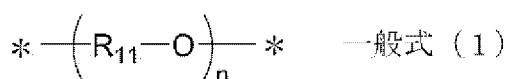
また、本発明の一形態において、化合物（C）に含まれる炭素原子数は、30個以下であることが好ましく、20個以下であることがより好ましく、15個以下であることが更に好ましい。

[0167] また、本発明の一形態において、化合物（C）は、沸点が200℃以上の化合物であることが好ましく、沸点が220℃以上の化合物であることがより好ましく、沸点が240℃以上の化合物であることが更に好ましい。なお、沸点は1気圧における沸点を指す。

[0168] 特に、化合物（C）は、エーテル結合を有する化合物であることが好ましく、少なくとも2つのエーテル結合を含むことがより好ましく、3つ以上有することが更に好ましく、4つ以上有することが特に好ましい。

[0169] 化合物（C）の好適な態様としては、例えば、下記一般式（1）で表される部分構造を有する化合物が挙げられる。

[0170] [化43]



[0171] 上記一般式（1）中、R₁₁は、置換基を有してもよいアルキレン基を表す。

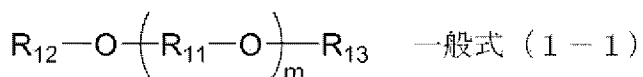
アルキレン基の炭素数は特に制限されないが、1～15であることが好ましく、2～8であることがより好ましく、2であることがさらに好ましい。置換基は特に制限されないが、アルキル基（好ましくは炭素数1～10）であることが好ましい。

上記一般式（1）中、 n は、1以上の整数を表す。なかでも、1～20の整数であることが好ましい。 n が2以上である場合、複数ある R_{11} は同一であっても異なってもよい。 n の平均値は、1～25であることが好ましく、1～10であることがより好ましく、4～8であることがさらに好ましい。

上記一般式（1）中、 $*$ は、結合手を表す。

[0172] 上記一般式（1）で表される部分構造を有する化合物は、DOFがより大きくなる理由から、下記一般式（1-1）または下記一般式（1-2）で表される化合物であることが好ましい。

[0173] [化44]



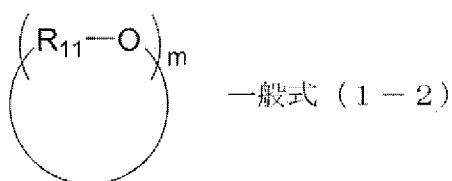
[0174] 上記一般式（1-1）中の R_{11} の定義、具体例および好適な態様は、上述した一般式（1）中の R_{11} と同じである。

上記一般式（1-1）中、 R_{12} および R_{13} は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。アルキル基の炭素数は特に制限されないが、1～15であることが好ましい。

上記一般式（1-1）中、 m は、1以上の整数を表す。 m は、1～20の整数であることが好ましく、そのなかでも、DOFがより大きくなる理由から、10以下であることがより好ましい。 m が2以上である場合、複数ある R_{11} は同一であっても異なってもよい。 m の平均値は、DOFがより大きくなる理由から、上限は25以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、10以下であることがさらに好ましく、8以下であることが特に好ましく、6以下であることが最も好ましい。下限は、1以上であることが好ましく、4以上であることがより好ましい。より具体的には、 m の平均値は、1～25であることが好ましく、1～15であることがより好まし

く、1～8であることがさらに好ましく、4～8であることが特に好ましく、4～6であることが最も好ましい。

[0175] [化45]



[0176] 上記一般式 (1-2) 中の R_{11} の定義、具体例および好適な態様は、上述した一般式 (1) 中の R_{11} と同じである。

上記一般式 (1-2) 中の m の定義および好適な態様は、上述した一般式 (1-1) 中の m と同じである。

上記一般式 (1-2) で表される化合物としては、例えば、クラウンエーテルが挙げられる。

[0177] 化合物 (C) の分子量は特に制限されないが、80～1000であることが好ましく、80～500であることがより好ましく、80～400であることがさらに好ましく、100～300であることがさらに好ましい。

[0178] 化合物 (C) は、塩基性部位（例えば、アミノ基、後述するプロトンアクセプター性官能基）を含有しないことが好ましい。

[0179] 化合物 (C) の共役酸の pK_a が0以下であることが好ましく、-1以下であることがより好ましく、-2以下であることが更に好ましく、-3以下であることが特に好ましい。 pK_a の下限値は、例えば、-15以上である。本発明において、 pK_a 値は、ACD/ChemSketch (ACD/Labs 8.00 Release Product Version: 8.08) で計算を行った値として表す。

[0180] 化合物 (C) は、 π 共役の寄与が少ない孤立電子対をもった窒素原子を有する官能基を有さないことが好ましい。 π 共役の寄与が少ない孤立電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記一般式に示す部分構造を有する窒素原子を挙げることができる。 π 共役の寄与が少ない孤立電子対をもった窒素原子を有する官能基を有する構造（化合物）としては、例えば、鎖式アミド、環

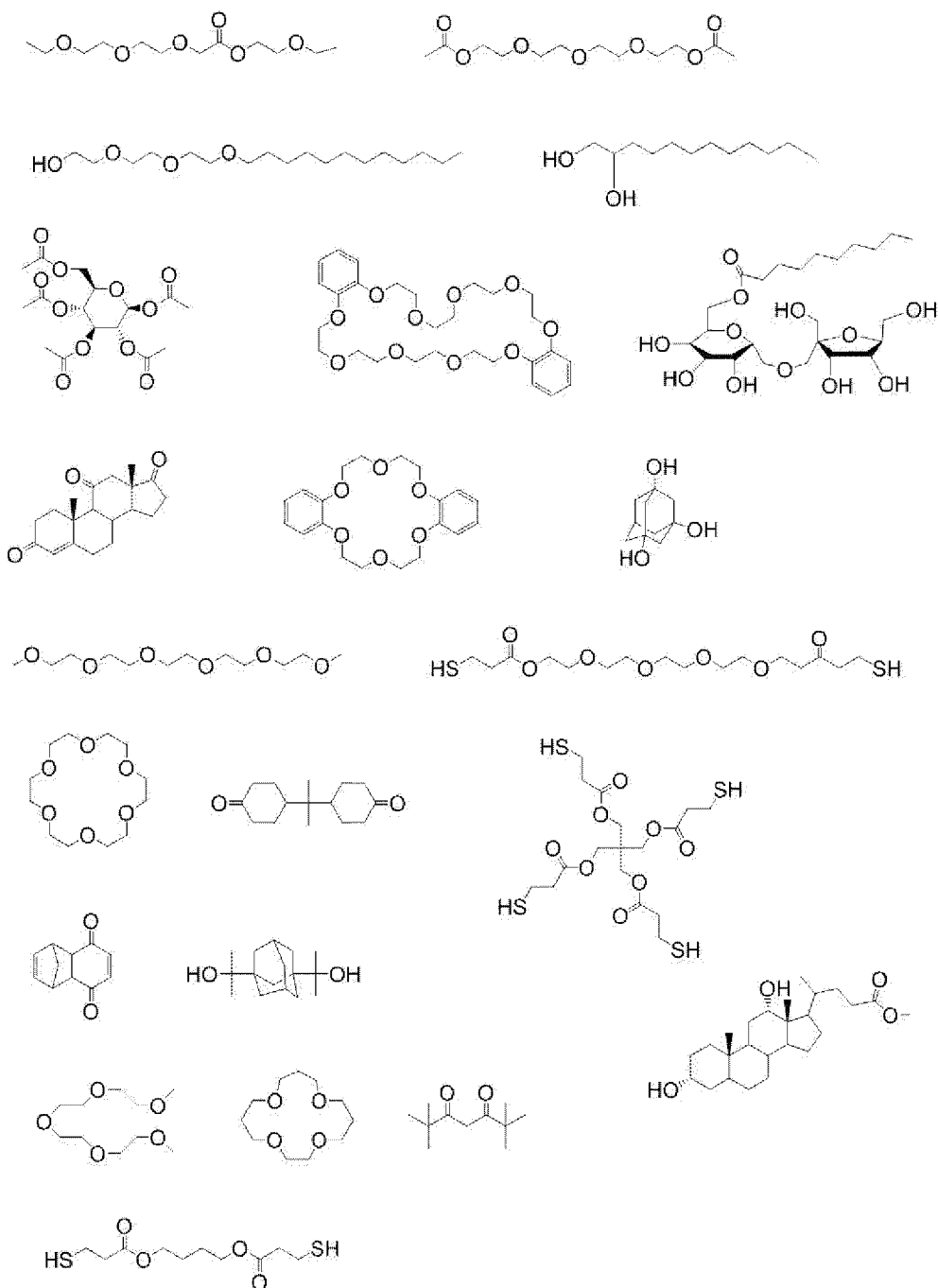
式アミド、芳香族アミン、鎖式脂肪族アミン及び環式脂肪族アミンを挙げることができる。

[0181] [化46]



[0182] 以下に、化合物（C）の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[化47]



[0183] 本発明の組成物において、化合物（C）の含有量は特に制限されないが、上述した樹脂（A）100質量部に対して1～30質量部であることが好ましく、3～25質量部であることがより好ましく、4～15質量部であることが更に好ましく、5～10質量部であることが特に好ましい。

[0184] <疎水性樹脂>

本発明の組成物は、疎水性樹脂を含有してもよい。なお、疎水性樹脂は樹脂（A）とは異なることが好ましい。

疎水性樹脂は前述のように界面に偏在するように設計されることが好ましいが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性／非極性物質を均一に混合することに寄与しなくてもよい。

疎水性樹脂を添加することの効果として、水に対するレジスト膜表面の静的／動的な接触角の制御、液浸液追従性の向上、アウトガスの抑制などを挙げることができる。

[0185] 疎水性樹脂は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“珪素原子”、及び、“樹脂の側鎖部分に含有されたC H₃部分構造”のいずれか1種以上を有することが好ましく、2種以上を有することがさらに好ましい。

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

[0186] 疎水性樹脂がフッ素原子を含んでいる場合、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

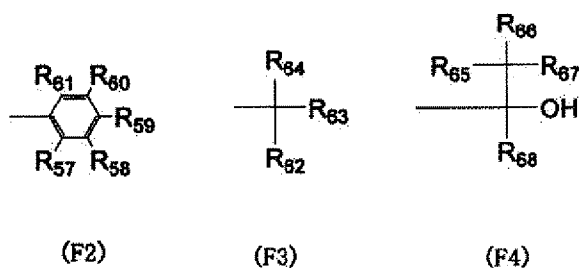
フッ素原子を有するアルキル基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～4）は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐アルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

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

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

[0187] フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、及びフッ素原子を有するアリール基として、好ましくは、下記一般式（F 2）～（F 4）で表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0188] [化48]



[0189] 一般式（F 2）～（F 4）中、

R₅₇～R₆₈は、各々独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基（直鎖若しくは分岐）を表す。但し、R₅₇～R₆₁の少なくとも1つ、R₆₂～R₆₄の少なくとも1つ、及びR₆₅～R₆₈の少なくとも1つは、各々独立に、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基（好ましくは炭素数1～4）を表す。

R₅₇～R₆₁及びR₆₅～R₆₇は、全てがフッ素原子であることが好ましい。R₆₂、R₆₃及びR₆₈は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基（好ましくは炭素数1～4）が好ましく、炭素数1～4のパーフルオロアルキル基であることが更に好ましい。R₆₂とR₆₃は、互いに連結して環を形成してもよい。

[0190] 一般式（F 2）で表される基の具体例としては、例えば、p-フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ジ（トリフルオロメチル）フェニル基等が挙げられる。

一般式（F 3）で表される基の具体例としては、US 2012/0251948 A1 [0500] に例示されたものを挙げることができる。

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

フッ素原子を含む部分構造は、主鎖に直接結合してもよく、更に、アルキレン基、フェニレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合及びウレイレン結合よりなる群から選択される基、或いはこれらの2つ以上を組み合わせた基を介して主鎖に結合してもよい。

[0191] 疎水性樹脂は、珪素原子を含有してもよい。珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造（好ましくはトリアルキルシリル基）、又は環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

アルキルシリル構造、又は環状シロキサン構造としては、特開 2013-178370 号公報の段落<0304>～<0307>に記載された部分構造などを挙げることができる。

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

[0192] また、上記したように、疎水性樹脂は、側鎖部分に CH_3 部分構造を含むことも好ましい。

ここで、疎水性樹脂中の側鎖部分が有する CH_3 部分構造は、エチル基、プロピル基等が有する CH_3 部分構造を包含するものである。

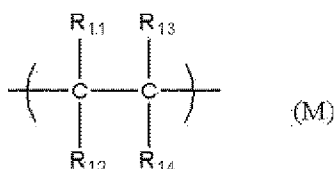
一方、疎水性樹脂の主鎖に直接結合しているメチル基（例えば、メタクリル酸構造を有する繰り返し単位の α -メチル基）は、主鎖の影響により疎水性樹脂の表面偏在化への寄与が小さいため、 CH_3 部分構造に包含されないものとする。

[0193] より具体的には、疎水性樹脂が、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、 $R_{11} \sim R_{14}$ が CH_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($\text{C H}_2\text{C H}_3$)である場合、本発明における C H_3 部分構造を「1つ」有するものとする。

[0194] [化49]



[0195] 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。

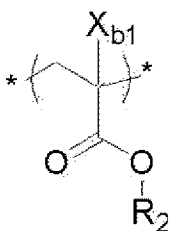
$\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ についての1価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、シクロアルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基などが挙げられ、これらの基は、更に置換基を有していてもよい。

[0196] 疎水性樹脂は、側鎖部分に C H_3 部分構造を有する繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましく、このような繰り返し単位として、下記一般式 (I) で表される繰り返し単位、及び、下記一般式 (II) で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位 (x) を有していることがより好ましい。

[0197] 以下、一般式 (I) で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

[0198]

[化50]



(II)

[0199] 上記一般式 (I) 中、 X_{b1} は水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、 R_2 は 1 つ以上の CH_3 部分構造を有する、酸に対して安定な有機基を表す。ここで、酸に対して安定な有機基は、より具体的には、樹脂 (A) において説明した“酸分解性基”を有さない有機基であることが好ましい。

[0200] X_{b1} のアルキル基は、炭素数 1 ~ 4 のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基又はトリフルオロメチル基等が挙げられるが、メチル基であることが好ましい。

X_{b1} は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

R_2 としては、1 つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、及び、アラルキル基が挙げられる。上記のシクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、及び、アラルキル基は、更に、置換基としてアルキル基を有していてもよい。

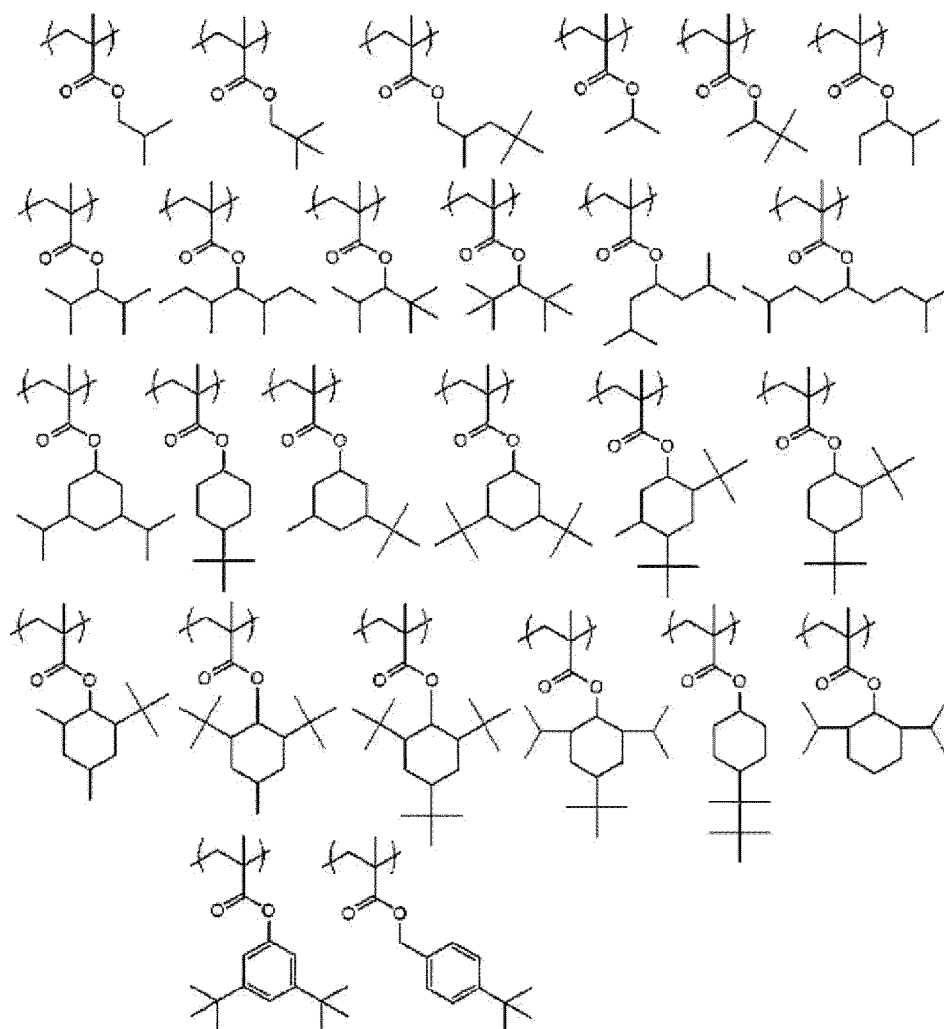
R_2 は、1 つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基又はアルキル置換シクロアルキル基が好ましい。

R_2 としての 1 つ以上の CH_3 部分構造を有する酸に安定な有機基は、 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。

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

[0201]

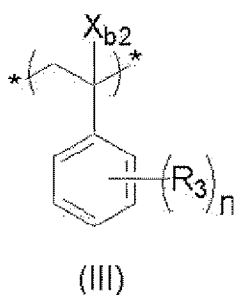
[化51]



[0202] 一般式 (I I) で表される繰り返し単位は、酸に安定な（非酸分解性の）繰り返し単位であることが好ましく、具体的には、酸の作用により分解して極性基を生じる基を有さない繰り返し単位であることが好ましい。

以下、一般式 (I I) で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

[0203] [化52]



[0204] 上記一般式 (I I I) 中、 X_{b2} は水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、 R_3 は1つ以上の CH_3 部分構造を有する、酸に対して安定な有機基を表し、 n は1から5の整数を表す。

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

X_{b2} は、水素原子であることが好ましい。

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

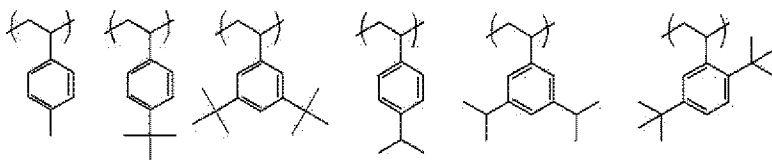
[0205] R_3 としては、1つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基が挙げられる。

R_3 としての1つ以上の CH_3 部分構造を有する酸に安定な有機基は、 CH_3 部分構造を1個以上10個以下有することが好ましく、1個以上8個以下有することがより好ましく、1個以上4個以下有することが更に好ましい。

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

[0206] 一般式 (I I I) で表される繰り返し単位の好ましい具体例を以下に挙げる。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

[0207] [化53]



[0208] 一般式 (I I I) で表される繰り返し単位は、酸に安定な（非酸分解性の）繰り返し単位であることが好ましく、具体的には、「酸の作用により分解して極性基を生じる基」を有さない繰り返し単位であることが好ましい。

[0209] 疎水性樹脂が、側鎖部分に CH_3 部分構造を含む場合であり、更に、特にフッ素原子及び珪素原子を有さない場合、一般式 (I I) で表される繰り返し

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

[0210] 疎水性樹脂が、一般式 (I I) で表される繰り返し単位、及び、一般式 (I I I) で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位 (x) を、疎水性樹脂の全繰り返し単位に対し、90モル%以上で含有することにより、疎水性樹脂の表面自由エネルギーが増加する。その結果として、疎水性樹脂がレジスト膜の表面に偏在しにくくなり、水に対するレジスト膜の静的／動的接触角を確実に向上させて、液浸液追従性を向上させることができる。

[0211] また、疎水性樹脂は、(i) フッ素原子及び／又は珪素原子を含む場合においても、(i i) 側鎖部分に 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

[0212] 酸基 (x) としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、(アルキルスルホニル) (アルキルカルボニル) メチレン基、(アルキルスルホニル) (アルキルカルボニル) イミド基、ビス (アルキルカルボニル) メチレン基、ビス (アルキルカルボニル) イミド基、ビス (アルキルスルホニル) メチレン基、ビス (アルキルスルホニル) イミド基、トリス (アルキルカルボニル) メチレン基、トリス (アルキルスルホニル) メチレン基等が挙げられる。

好ましい酸基としては、フッ素化アルコール基 (好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基)、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。

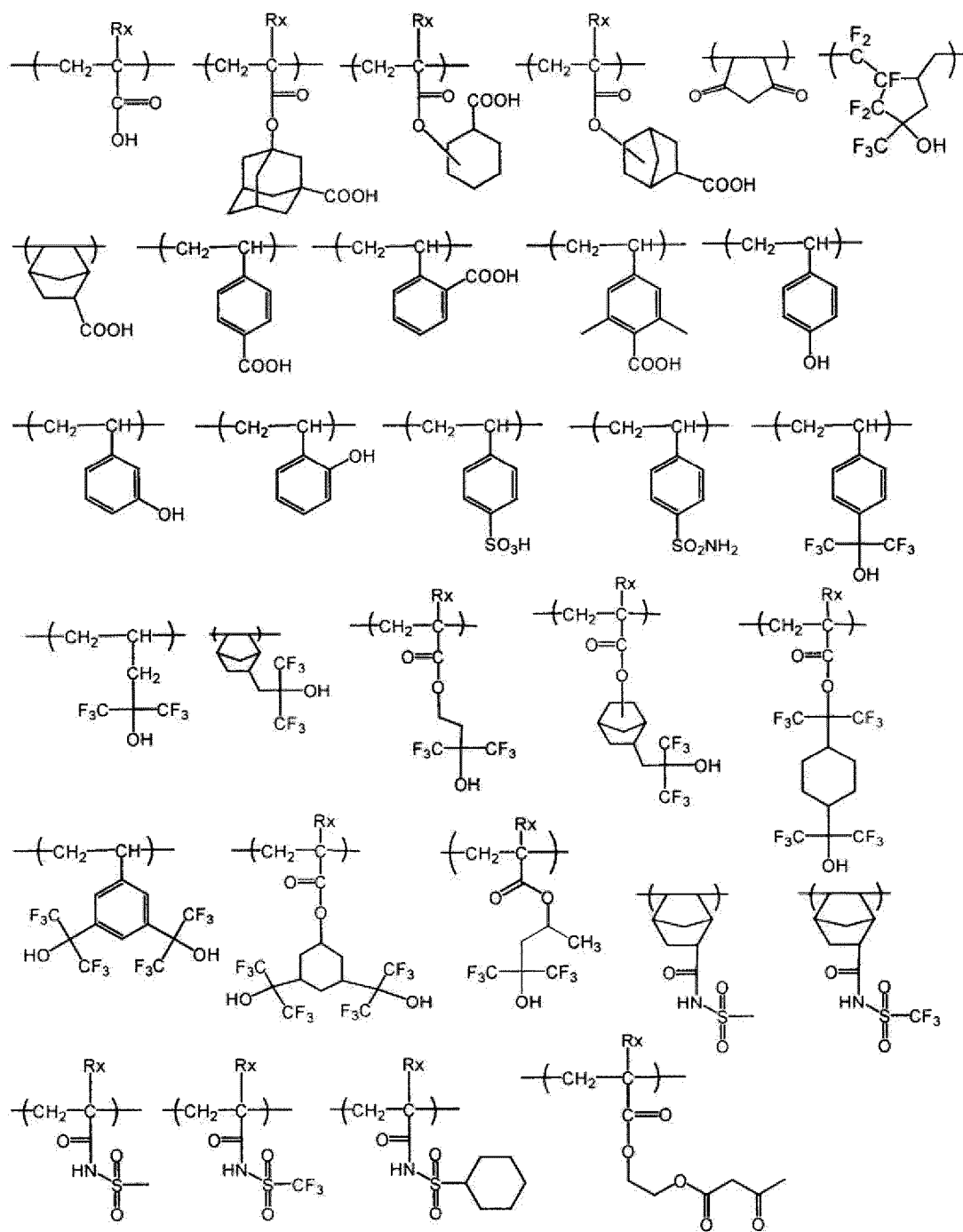
[0213] 酸基（ $\times$ ）を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に、直接、酸基が結合している繰り返し単位、或いは、連結基を介して樹脂の主鎖に酸基が結合している繰り返し単位などが挙げられ、更には酸基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入することもでき、いずれの場合も好ましい。酸基（ $\times$ ）を有する繰り返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していてもよい。

酸基（ $\times$ ）を有する繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂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。

酸基（ $\times$ ）を有する繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。式中、 $R_{\times}$ は水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は、 CH_2OH を表す。

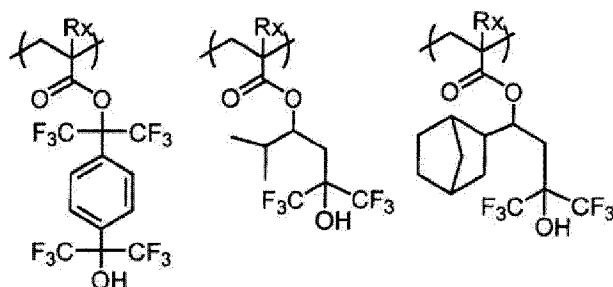
[0214]

[化54]



[0215]

[化55]



[0216] 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が挙げられる。

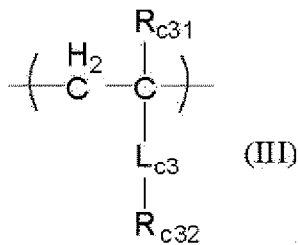
[0217] ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基を有する繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂中の全繰り返し単位を基準として、1～100モル％であることが好ましく、3～98モル％であることがより好ましく、5～95モル％であることが更に好ましい。

[0218] 疎水性樹脂に於ける、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、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していてもよい。疎水性樹脂に於ける、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、疎水性樹脂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。

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

[0219] [化56]



[0220] 一般式（Ⅲ）に於いて、

R_{c31} は、水素原子、アルキル基（フッ素原子等で置換されていてもよい）、シアノ基又は $\text{---CH}_2\text{---O---R}_{ac2}$ 基を表す。式中、 R_{ac2} は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。 R_{c31} は、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチル基が好ましく、水素原子、メチル基が特に好ましい。

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

L_{c3} は、単結合又は2価の連結基を表す。

[0221] 一般式（Ⅲ）に於ける、 R_{c32} のアルキル基は、炭素数3～20の直鎖若しくは分岐状アルキル基が好ましい。

シクロアルキル基は、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましい。

アルケニル基は、炭素数3～20のアルケニル基が好ましい。

シクロアルケニル基は、炭素数3～20のシクロアルケニル基が好ましい。

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

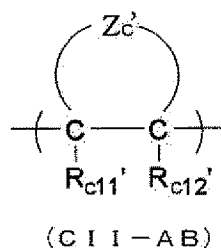
R_{c32} は無置換のアルキル基又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

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

[0222] 一般式（ⅠⅠⅠ）により表される繰返し単位の含有量は、疎水性樹脂中の全繰返し単位を基準として、1～100モル%であることが好ましく、10～90モル%であることがより好ましく、30～70モル%であることが更に好ましい。

疎水性樹脂は、更に、下記一般式（CⅠⅠ-AB）で表される繰返し単位を有することも好ましい。

[0223] [化57]



[0224] 式（CⅠⅠ-AB）中、

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

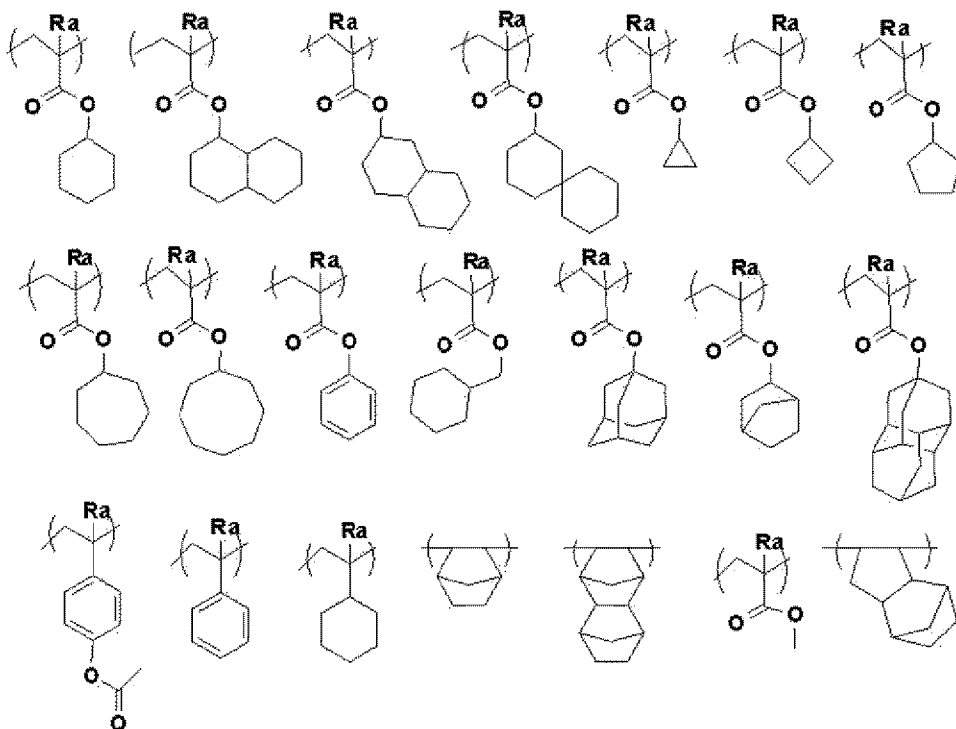
Zc' は、結合した2つの炭素原子（C-C）を含み、脂環式構造を形成するための原子団を表す。

[0225] 一般式（CⅠⅠ-AB）により表される繰返し単位の含有量は、疎水性樹脂中の全繰返し単位を基準として、1～100モル%であることが好ましく、10～90モル%であることがより好ましく、30～70モル%であることが更に好ましい。

[0226] 以下に一般式（ⅠⅠⅠ）、（CⅠⅠ-AB）で表される繰返し単位の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、 R_a は、H、 CH_3

、 CH_2OH 、 CF_3 又は CN を表す。

[0227] [化58]



[0228] 疎水性樹脂がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有量は、疎水性樹脂の重量平均分子量に対し、5～80質量%であることが好ましく、10～80質量%であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位は、疎水性樹脂に含まれる全繰り返し単位中10～100モル%であることが好ましく、30～100モル%であることがより好ましい。

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

[0229] 一方、特に疎水性樹脂が側鎖部分に CH_3 部分構造を含む場合においては、疎水性樹脂が、フッ素原子及び珪素原子を実質的に含有しない形態も好ましい。この場合、具体的には、フッ素原子又は珪素原子を有する繰り返し単位の含有量が、疎水性樹脂中の全繰り返し単位に対して5モル%以下であるこ

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

[0230] 疎水性樹脂の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは1,000～100,000で、より好ましくは1,000～50,000、更により好ましくは2,000～15,000である。

また、疎水性樹脂は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

疎水性樹脂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%が好ましく、0.05～8質量%がより好ましく、0.1～7質量%が更に好ましい。

[0231] 疎水性樹脂は、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が0.01～5質量%であることが好ましく、より好ましくは0.01～3質量%、0.05～1質量%が更により好ましい。それにより、液中異物や感度等の経時変化のない組成物が得られる。また、解像度、レジスト形状、レジストパターンの側壁、ラフネスなどの点から、分子量分布 (M_w/M_n 、分散度ともいう) は、1～5の範囲が好ましく、より好ましくは1～3、更に好ましくは1～2の範囲である。

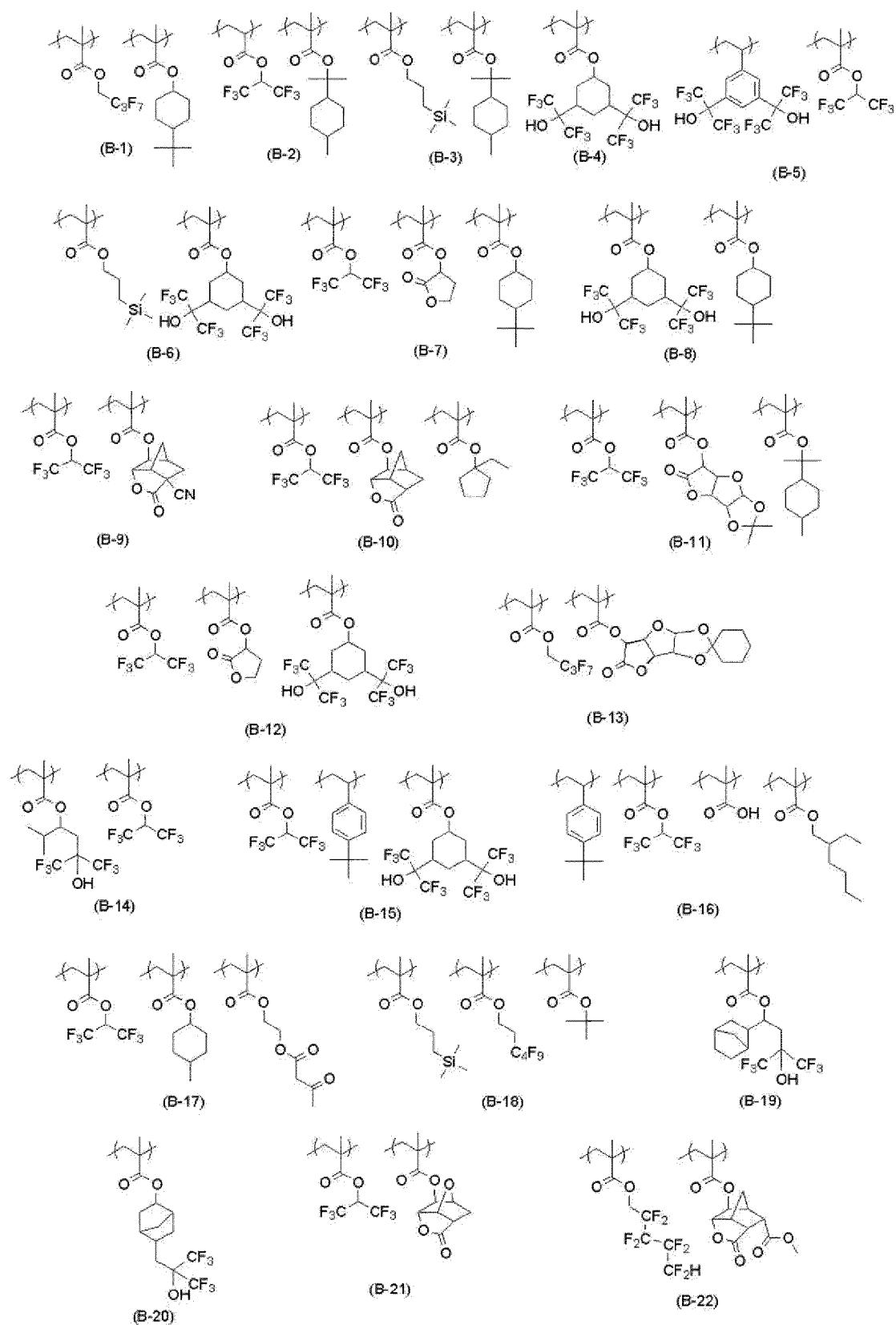
[0232] 疎水性樹脂は、各種市販品を利用することもできるし、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1～10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。

反応溶媒、重合開始剤、反応条件（温度、濃度等）、及び、反応後の精製方法は、樹脂（A）で説明した内容と同様であるが、疎水性樹脂の合成においては、反応の濃度が30～50質量%であることが好ましい。

以下に疎水性樹脂の具体例を示す。また、下記表1および2に、各樹脂における繰返し単位のリモル比（各繰返し単位と左から順に対応）、重量平均分子量、分散度を示す。

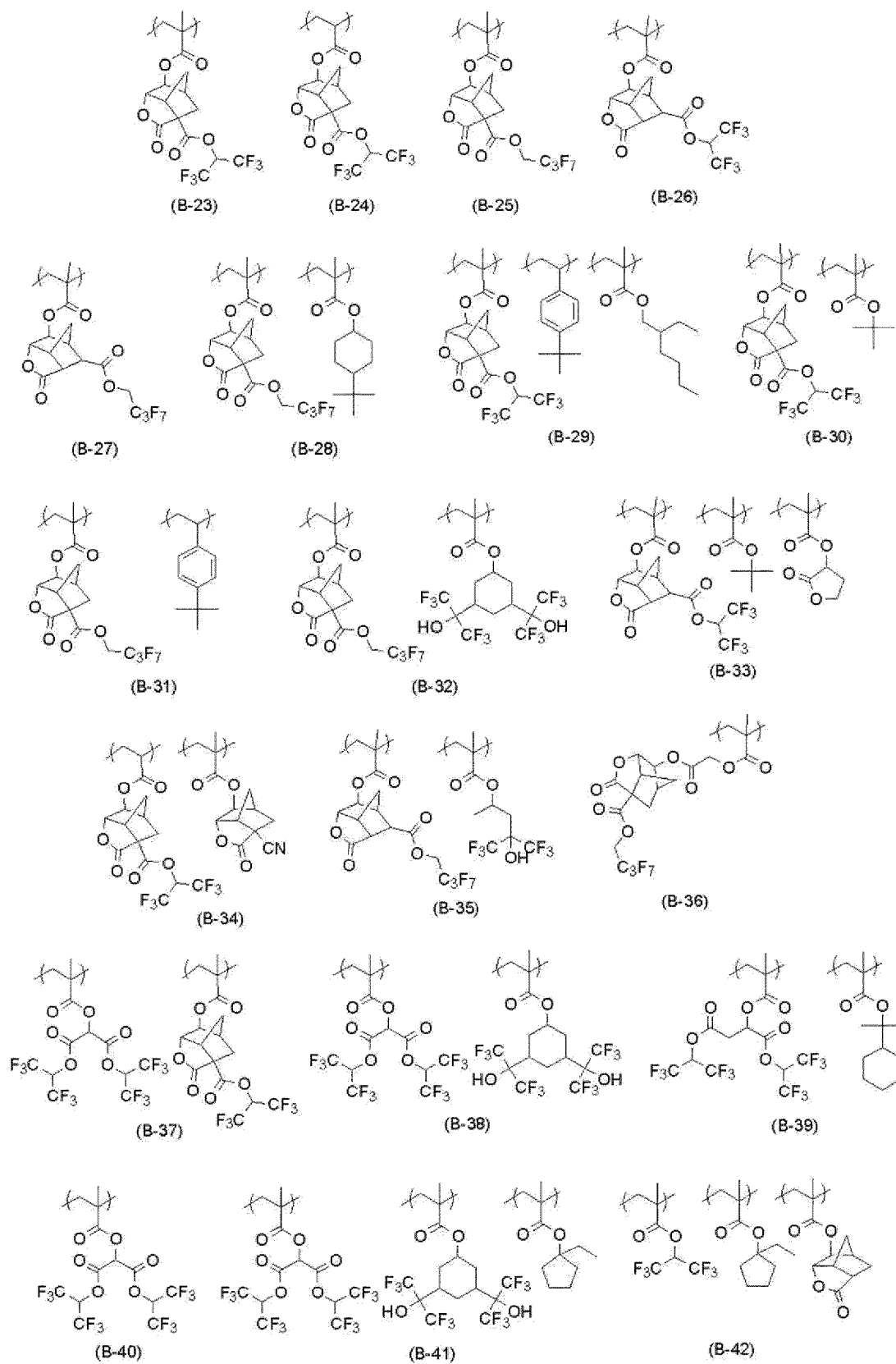
[0233]

[化59]



[0234]

[化60]



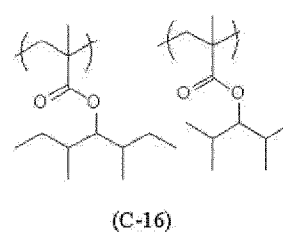
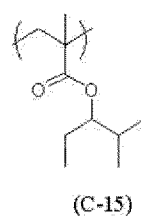
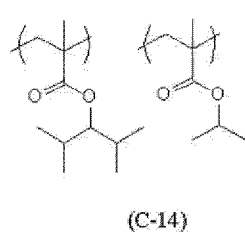
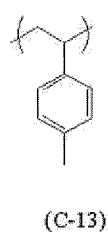
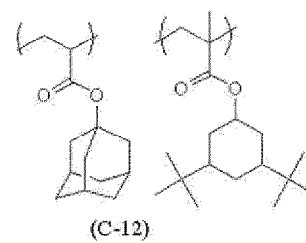
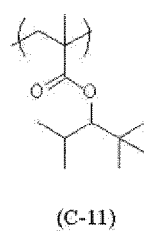
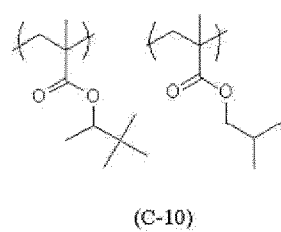
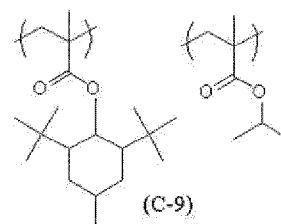
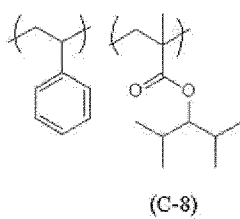
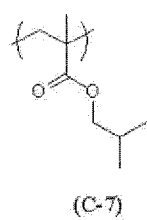
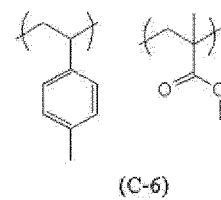
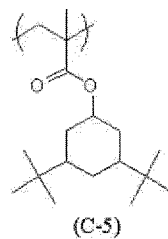
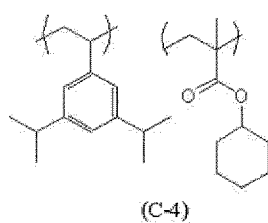
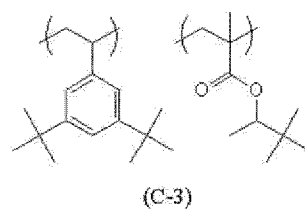
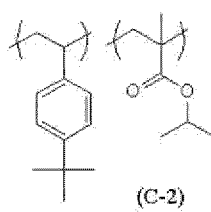
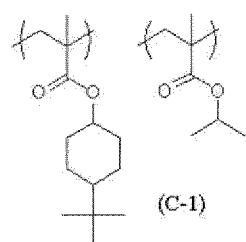
[0235]

[表1]

樹脂	組成比	分子量	分散度
B-1	50/50	4800	1.4
B-2	50/50	5100	2.1
B-3	40/60	6600	1.8
B-4	100	5500	1.7
B-5	45/55	4400	1.6
B-6	50/50	8000	1.5
B-7	40/10/50	6200	1.6
B-8	50/50	5800	1.5
B-9	80/20	4800	1.8
B-10	50/20/30	4900	1.9
B-11	50/10/40	5300	2.0
B-12	40/20/40	5500	1.4
B-13	60/40	5900	1.3
B-14	50/50	6200	1.5
B-15	40/15/45	6100	1.8
B-16	57/39/2/2	6000	1.6
B-17	45/20/35	6600	1.6
B-18	40/30/30	5500	1.7
B-19	100	4900	1.6
B-20	100	4400	1.8
B-21	60/40	4500	1.9
B-22	55/45	6200	1.3
B-23	100	5700	1.5
B-24	100	5800	2.0
B-25	100	8000	1.5
B-26	100	6000	1.6
B-27	100	6200	1.8
B-28	50/50	6500	1.7
B-29	90/8/2	6500	1.5
B-30	90/10	6900	1.7
B-31	95/5	4900	1.8
B-32	80/20	5200	1.9
B-33	75/15/10	5900	1.6
B-34	75/25	6000	1.5
B-35	80/20	5700	1.4
B-36	100	5300	1.7
B-37	20/80	5400	1.6
B-38	50/50	4800	1.6
B-39	70/30	4500	1.6
B-40	100	5500	1.5
B-41	40/40/20	5800	1.5
B-42	35/35/30	6200	1.4

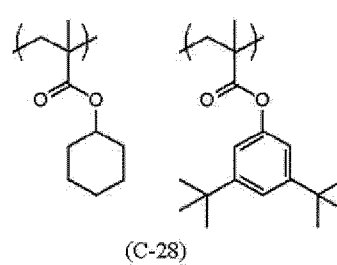
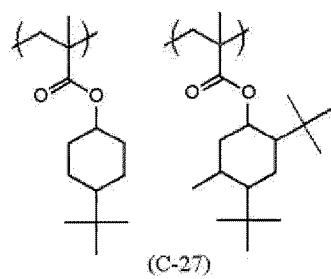
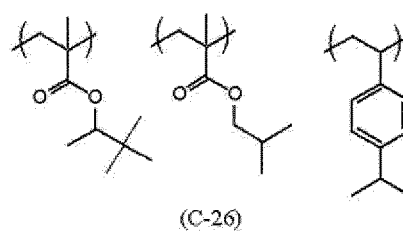
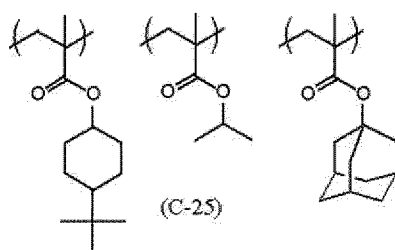
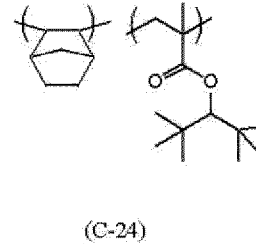
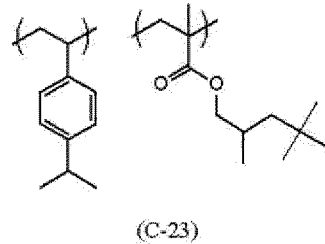
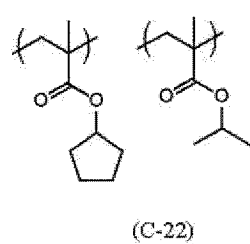
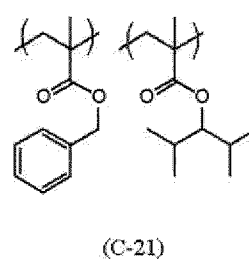
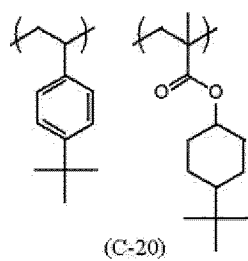
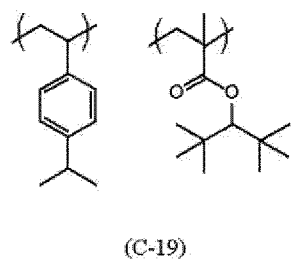
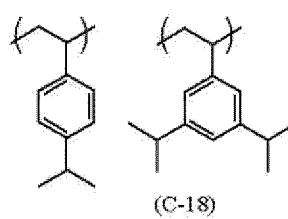
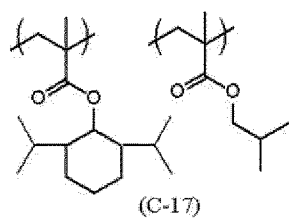
[0236]

[化61]



[0237]

[化62]



[0238]

[表2]

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

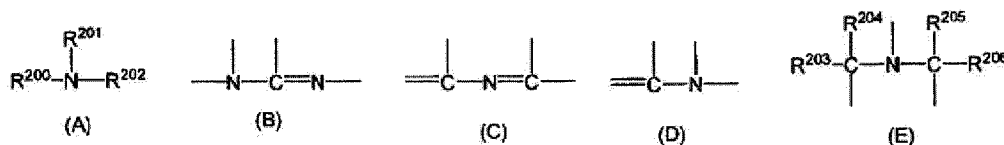
[0239] <酸拡散制御剤 (D)>

本発明の組成物は、酸拡散制御剤 (D) を含有することが好ましい。酸拡散制御剤 (D) は、露光時に酸発生剤等から発生する酸をトラップし、余分な発生酸による、未露光部における酸分解性樹脂の反応を抑制するクエンチャーとして作用するものである。酸拡散制御剤 (D) としては、塩基性化合物、窒素原子を有し酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物、又は

、酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩を使用することができる。

[0240] 塩基性化合物としては、好ましくは、下記式 (A) ~ (E) で示される構造を有する化合物を挙げることができる。

[0241] [化63]



[0242] 一般式 (A) 及び (E) 中、

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

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

[0243] 上記アルキル基について、置換基を有するアルキル基としては、炭素数 1 ~ 20 のアミノアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のヒドロキシアルキル基、又は炭素数 1 ~ 20 のシアノアルキル基が好ましい。

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

[0244] 好ましい化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジン等を挙げることができ、更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。

好ましい化合物の具体例としては、US 2012/0219913 A1 <0379>に例示された化合物を挙げることができる。

好ましい塩基性化合物として、更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物、スルホン酸エステル基を有するアミン化合物及びスルホン酸エステル基を有するアンモニウム塩化合物を挙げることができる。

[0245] アミン化合物は、1級、2級、3級のアミン化合物を使用することができる、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアミン化合物が好ましい。アミン化合物は、3級アミン化合物であることがより好ましい。アミン化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、更に好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{C}\text{H}_2\text{O}-$ ）若しくはオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ）若しくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、更に好ましくはオキシエチレン基である。

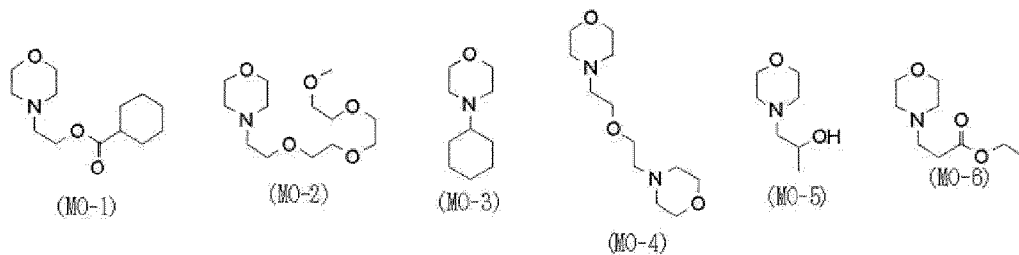
[0246] アンモニウム塩化合物は、1級、2級、3級又は4級のアンモニウム塩化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアンモニウム塩化合物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。アンモニウム塩化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、更に好ましくは4～6個で

ある。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) 若しくはオキシプロピレン基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 若しくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) が好ましく、更に好ましくはオキシエチレン基である。

[0247] アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、フォスフェート等が挙げられるが、中でもハロゲン原子、スルホネートが好ましい。

また、下記化合物も塩基性化合物として好ましい。

[0248] [化64]



[0249] 塩基性化合物としては、上述した化合物のほかに、特開2011-22560号公報〔0180〕～〔0225〕、特開2012-137735号公報〔0218〕～〔0219〕、国際公開パンフレットWO2011/158687A1〔0416〕～〔0438〕に記載されている化合物等を使用することもできる。

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

[0250] 本発明の組成物は、塩基性化合物を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、塩基性化合物の含有率は、組成物の固形分を基準として、通常、0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。

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

る。

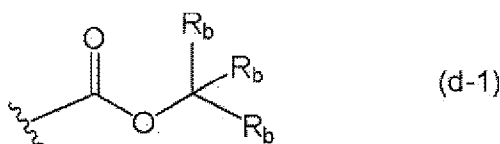
[0251] 窒素原子を有し酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（以下、「化合物（D-1）」ともいう。）は、酸の作用により脱離する基を窒素原子上に有するアミン誘導体であることが好ましい。

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

化合物（D-1）の分子量は、100～1000が好ましく、100～700がより好ましく、100～500が特に好ましい。

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

[0252] [化65]



[0253] 一般式（d-1）において、

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

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

[0254] R_bとして好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキ

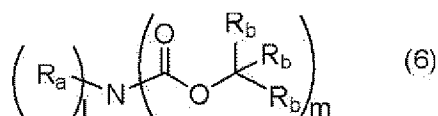
ル基、アリール基である。より好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基である。

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

一般式(d-1)で表される基の具体的な構造としては、US 2012/0135348 A1 <0466>に開示された構造を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

[0255] 化合物(D-1)は、下記一般式(6)で表される構造を有するものであることが特に好ましい。

[0256] [化66]



[0257] 一般式(6)において、R_aは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。lが2のとき、2つのR_aは同じでも異なってもよく、2つのR_aは相互に連結して式中の窒素原子と共に複素環を形成していてもよい。該複素環には式中の窒素原子以外のヘテロ原子を含んでいてもよい。

R_bは、上記一般式(d-1)におけるR_bと同義であり、好ましい例も同様である。

lは0~2の整数を表し、mは1~3の整数を表し、l+m=3を満たす。

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

[0258] 上記R_aのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基(これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、上記基で置換されていてもよい)の具体例としては、R_bについて前

述した具体例と同様な基が挙げられる。

本発明における特に好ましい化合物（D-1）の具体例としては、US 2012/0135348 A1 <0475>に開示された化合物を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

[0259] 一般式（6）で表される化合物は、特開2007-298569号公報、特開2009-199021号公報などにに基づき合成することができる。

本発明において、化合物（D-1）は、一種単独でも又は2種以上を混合しても使用することができる。

本発明の組成物における化合物（D-1）の含有量は、組成物の全固形分を基準として、0.001～20質量%であることが好ましく、より好ましくは0.001～10質量%、更に好ましくは0.01～5質量%である。

[0260] 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（以下、「化合物（PA）」ともいう。）は、プロトンアクセプター性官能基を有し、且つ、活性光線又は放射線の照射により分解して、プロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化する化合物である。

[0261] プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基或いは電子を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基や、 π 共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基を意味する。 π 共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0262] [化67]



[0263] プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル、アザクラウンエーテル、1～3級アミン、ピリジン、イミダゾール、ピラジン構造などを挙げることができる。

[0264] 化合物（P A）は、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する。ここでプロトンアクセプター性の低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性への変化とは、プロトンアクセプター性官能基にプロトンが付加することに起因するプロトンアクセプター性の変化であり、具体的には、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物（P A）とプロトンからプロトン付加体が生成する時、その化学平衡に於ける平衡定数が減少することを意味する。

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

[0265] 本発明においては、活性光線又は放射線の照射により化合物（P A）が分解して発生する化合物の酸解離定数 pK_a が、 $pK_a < -1$ を満たすことが好ましく、より好ましくは $-1.3 < pK_a < -1$ であり、更に好ましくは $-1.3 < pK_a < -3$ である。

[0266] 本発明に於いて、酸解離定数 pK_a とは、水溶液中での酸解離定数 pK_a のことを表し、例えば、化学便覧（I I）（改訂4版、1993年、日本化学会編、丸善株式会社）に記載のものであり、この値が低いほど酸強度が大きいことを示している。水溶液中での酸解離定数 pK_a は、具体的には、無限希釈水溶液を用い、25℃での酸解離定数を測定することにより実測することができ、また、下記ソフトウェアパッケージ1を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を、計算により求めることもできる。本明細書中に記載した pK_a の値は、全て、このソフトウェアパッケージを用いて計算により求めた値を示している。

[0267] 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）。

[0268] 化合物（P A）は、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する上

記プロトン付加体として、例えば、下記一般式（PA-1）で表される化合物を発生する。一般式（PA-1）で表される化合物は、プロトンアクセプター性官能基とともに酸性基を有することにより、化合物（PA）に比べてプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物である。

[0269] [化68]



[0270] 一般式（PA-1）中、

Qは、 $-SO_3H$ 、 $-CO_2H$ 、又は $-W_1NHW_2R_f$ を表す。ここで、 R_f は、アルキル基（好ましくは炭素数1～20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～30）を表し、 W_1 及び W_2 は、各々独立に、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ を表す。

Aは、単結合又は2価の連結基を表す。

Xは、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ を表す。

nは、0又は1を表す。

Bは、単結合、酸素原子、又は $-N(R_x)R_y-$ を表す。ここで、 R_x は水素原子又は1価の有機基を表し、 R_y は単結合又は2価の有機基を表す。 R_x は、 R_y と結合して環を形成していてもよく、Rと結合して環を形成していてもよい。

Rは、プロトンアクセプター性官能基を有する1価の有機基を表す。

[0271] 一般式（PA-1）について更に詳細に説明する。

Aにおける2価の連結基としては、好ましくは炭素数2～12の2価の連結基であり、例えば、アルキレン基、フェニレン基等が挙げられる。より好ましくは少なくとも1つのフッ素原子を有するアルキレン基であり、好ましい炭素数は2～6、より好ましくは炭素数2～4である。アルキレン鎖中に酸素原子、硫黄原子などの連結基を有していてもよい。アルキレン基は、特に水素原子数の30～100%がフッ素原子で置換されたアルキレン基が好ましく、Q部位と結合した炭素原子がフッ素原子を有することがより好まし

い。更にはパーフルオロアルキレン基が好ましく、パーフロロエチレン基、パーフロロプロピレン基、パーフロロブチレン基がより好ましい。

[0272] R_x における1価の有機基としては、好ましくは炭素数1～30の有機基であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げることができる。これら基は更に置換基を有していてもよい。

R_x におけるアルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数1～20の直鎖及び分岐アルキル基であり、アルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有していてもよい。

R_x におけるシクロアルキル基としては、置換基を有していてもよく、好ましくは炭素数3～20の単環シクロアルキル基又は多環シクロアルキル基であり、環内に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有していてもよい。

R_x におけるアリール基としては、置換基を有してもよく、好ましくは炭素数6～14のものが挙げられ、例えば、フェニル基及びナフチル基等が挙げられる。

R_x におけるアラルキル基としては、置換基を有してもよく、好ましくは炭素数7～20のものが挙げられ、例えば、ベンジル基及びフェネチル基等が挙げられる。

R_x におけるアルケニル基は、置換基を有してもよく、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このアルケニル基の炭素数は、3～20であることが好ましい。このようなアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基及びスチリル基等が挙げられる。

[0273] R_x が更に置換基を有する場合の置換基としては、例えばハロゲン原子、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ヒドラジノ基及び、ヘテロ環基などが挙

げられる。

[0274] R_y における 2 価の有機基としては、好ましくはアルキレン基を挙げることができる。

R_x と R_y が互いに結合して形成してもよい環構造としては、窒素原子を含む 5 ～ 10 員の環、特に好ましくは 6 員の環が挙げられる。

[0275] R におけるプロトンアクセプター性官能基とは、上記の通りであり、アザクラウンエーテル、1 ～ 3 級アミン、ピリジンやイミダゾールといった窒素を含む複素環式芳香族構造などを有する基が挙げられる。

このような構造を有する有機基として、好ましい炭素数は 4 ～ 30 の有機基であり、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基などを挙げることができる。

[0276] R におけるプロトンアクセプター性官能基又はアンモニウム基を含むアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基に於けるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基は、上記 R_x として挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基と同様のものである。

[0277] B が $-N(R_x)R_y-$ の時、 R と R_x が互いに結合して環を形成していることが好ましい。環構造を形成することによって、安定性が向上し、これを用いた組成物の保存安定性が向上する。環を形成する炭素数は 4 ～ 20 が好ましく、単環式でも多環式でもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含んでいてもよい。

単環式構造としては、窒素原子を含む 4 員環、5 員環、6 員環、7 員環、8 員環等を挙げることができる。多環式構造としては、2 又は 3 以上の単環式構造の組み合わせから成る構造を挙げることができる。

[0278] Q により表される $-W_1NHW_2R_f$ における R_f として、好ましくは炭素数 1 ～ 6 のフッ素原子を有してもよいアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数 1 ～ 6 のパーフルオロアルキル基である。また、 W_1 及び W_2 としては、少なくとも一方が $-SO_2-$ であることが好ましく、より好ましくは W_1 及び W_2

の両方が $-\text{SO}_2-$ である場合である。

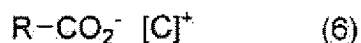
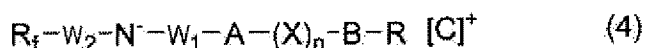
Qは、酸基の親水性の観点から、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 又は $-\text{CO}_2\text{H}$ であることが特に好ましい。

一般式(PA-1)で表される化合物の内、Q部位がスルホン酸である化合物は、一般的なスルホンアミド化反応を用いることで合成できる。例えば、ビススルホニルハライド化合物の一方のスルホニルハライド部を選択的にアミン化合物と反応させて、スルホンアミド結合を形成した後、もう一方のスルホニルハライド部分を加水分解する方法、あるいは環状スルホン酸無水物をアミン化合物と反応させ開環させる方法により得ることができる。

[0279] 化合物(PA)は、イオン性化合物であることが好ましい。プロトンアクセプター性官能基はアニオン部、カチオン部のいずれに含まれていてもよいが、アニオン部位に含まれていることが好ましい。

化合物(PA)として、好ましくは下記一般式(4)～(6)で表される化合物が挙げられる。

[0280] [化69]



[0281] 一般式(4)～(6)において、A、X、n、B、R、 R_f 、 W_1 及び W_2 は、一般式(PA-1)における各々と同義である。

C^+ はカウンターカチオンを示す。

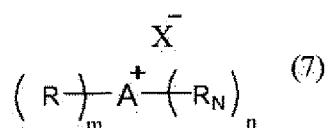
カウンターカチオンとしては、オニウムカチオンが好ましい。より詳しくは、酸発生剤において、一般式(ZI)における $\text{S}^+(\text{R}_{201})(\text{R}_{202})(\text{R}_{203})$ として説明されているスルホニウムカチオン、一般式(ZII)における $\text{I}^+(\text{R}_{204})(\text{R}_{205})$ として説明されているヨードニウムカチオンが好ましい例として挙げられる。

化合物(PA)の具体例としては、US2011/0269072A1

<0280>に例示された化合物を挙げることが出来る。

[0282] また、本発明においては、一般式（PA-1）で表される化合物を発生する化合物以外の化合物（PA）も適宜選択可能である。例えば、イオン性化合物であって、カチオン部にプロトンアクセプター部位を有する化合物を用いてもよい。より具体的には、下記一般式（7）で表される化合物などが挙げられる。

[0283] [化70]



[0284] 式中、Aは硫黄原子又はヨウ素原子を表す。

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

Rは、アリール基を表す。

R_Nは、プロトンアクセプター性官能基で置換されたアリール基を表す。X⁻は、対アニオンを表す。

X⁻の具体例としては、前述した酸発生剤のアニオンと同様のものを挙げることができる。

R及びR_Nのアリール基の具体例としては、フェニル基が好ましく挙げられる。

[0285] R_Nが有するプロトンアクセプター性官能基の具体例としては、前述の式（PA-1）で説明したプロトンアクセプター性官能基と同様である。

以下に、カチオン部にプロトンアクセプター部位を有するイオン性化合物の具体例としては、US2011/0269072A1 <0291>に例示された化合物を挙げることが出来る。

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

[0286] 化合物（PA）は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせ用いてもよい。

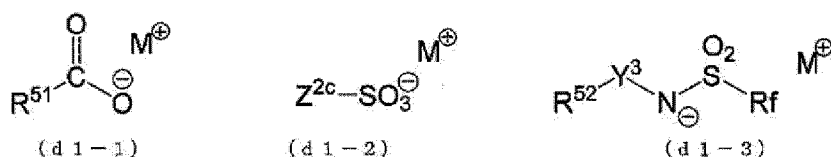
化合物（PA）の含有量は、組成物の全固形分を基準として、０．１～１０質量％が好ましく、１～８質量％がより好ましい。

[0287] 本発明の組成物では、酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩を酸拡散制御剤（D）として使用することができる。

酸発生剤と、酸発生剤から生じた酸に対して相対的に弱酸（好ましくは pK_a が－１超の弱酸）である酸を発生するオニウム塩を混合して用いた場合、活性光線又は放射線の照射により酸発生剤から生じた酸が未反応の弱酸アニオンを有するオニウム塩と衝突すると、塩交換により弱酸を放出して強酸アニオンを有するオニウム塩を生じる。この過程で強酸がより触媒能の低い弱酸に交換されるため、見かけ上、酸が失活して酸拡散の制御を行うことができる。

[0288] 酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩としては、下記一般式（d1-1）～（d1-3）で表される化合物であることが好ましい。

[0289] [化71]



[0290] 式中、 R^{51} は置換基を有してもよい炭化水素基であり、 Z^{2c} は置換基を有してもよい炭素数１～３０の炭化水素基（ただし、Sに隣接する炭素にはフッ素原子は置換されていないものとする）であり、 R^{52} は有機基であり、 Y^3 は直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキレン基またはアリーレン基であり、 Rf はフッ素原子を含む炭化水素基であり、 M^+ は各々独立に、スルホニウム又はヨードニウムカチオンである。

[0291] M^+ として表されるスルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンの好ましい例としては、酸発生剤（Z1）で例示したスルホニウムカチオン及び（

Z 1 1) で例示したヨードニウムカチオンを挙げることができる。

[0292] 一般式 (d 1 - 1) で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開 2 0 1 2 - 2 4 2 7 9 9 号公報の段落 [0 1 9 8] に例示された構造を挙げることが出来る。

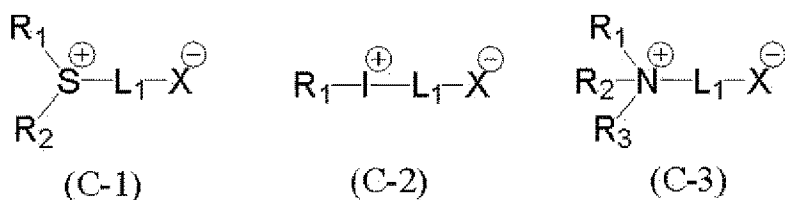
一般式 (d 1 - 2) で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開 2 0 1 2 - 2 4 2 7 9 9 号公報の段落 [0 2 0 1] に例示された構造を挙げることが出来る。

一般式 (d 1 - 3) で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開 2 0 1 2 - 2 4 2 7 9 9 号公報の段落 [0 2 0 9] 及び [0 2 1 0] に例示された構造を挙げることが出来る。

[0293] 酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩は、カチオン部位とアニオン部位を同一分子内に有し、かつ、該カチオン部位とアニオン部位が共有結合により連結している化合物（以下、「化合物 (D - 2)」ともいう。）であってもよい。

化合物 (D - 2) としては、下記一般式 (C - 1) ~ (C - 3) のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

[0294] [化72]



[0295] 一般式 (C - 1) ~ (C - 3) 中、

R_1 、 R_2 、 R_3 は、炭素数 1 以上の置換基を表す。

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

$-X^-$ は、 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-N^- - R_4$ から選択されるアニオン部位を表す。 R_4 は、隣接する N 原子との連結部位に、カルボニル基： $-C(=O)-$ 、スルホニル基： $-S(=O)_2-$ 、スルフィニル基： $-S(=O)-$ を有する 1 価の置換基を表す。

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

[0296] $R_1 \sim R_3$ における炭素数1以上の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、シクロアルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基などが挙げられる。好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。

[0297] 2価の連結基としての L_1 は、直鎖若しくは分岐鎖状アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、及びこれらの2種以上を組み合わせる基等が挙げられる。 L_1 は、より好ましくは、アルキレン基、アリーレン基、エーテル結合、エステル結合、及びこれらの2種以上を組み合わせる基である。

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

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

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

[0298] 酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩の含有量は、組成物の固形分基準で、0.5～10.0質量%であることが好ましく、0.5～8.0質量%であることがより好ましく、1.0～8.0質量%であることがさ

らに好ましい。

[0299] <溶剤>

本発明の組成物は、通常、溶剤を含有する。

組成物を調製する際に使用することができる溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数4～10）、環を有してもよいモノケトン化合物（好ましくは炭素数4～10）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、ピルビン酸アルキル等の有機溶剤を挙げることができる。

これらの溶剤の具体例は、米国特許出願公開2008/0187860号明細書<0441>～<0455>に記載のもの、及び、酢酸イソアミル、ブタン酸ブチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチルを挙げることができる。

[0300] 本発明においては、有機溶剤として構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。

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

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比（質量）は、 $1/99 \sim 99/1$ 、好ましくは $10/90 \sim 90/10$ 、更に好ましくは $20/80 \sim 60/40$ である。水酸基を含有しない溶剤を50質量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の点で特に好ましい。

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

[0301] <その他添加剤>

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

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

[0302] 本発明の組成物がカルボン酸オニウム塩を含有する場合、その含有量は、組成物の全固形分に対し、一般的には0.1～20質量%、好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～7質量%である。

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

[0303] このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4,916,210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

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

[0304] 本発明の組成物は、解像力向上の観点から、膜厚80nm以下のレジスト膜とすることが好ましい。組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

本発明の組成物の固形分濃度は、通常1.0～10質量%であり、好ましくは、2.0～5.7質量%、更に好ましくは2.0～5.3質量%である。固形分濃度を上記範囲とすることで、レジスト溶液を基板上に均一に塗布することができ、更にはLWRに優れたレジストパターンを形成することが可能になる。その理由は明らかではないが、恐らく、固形分濃度を10質量%以下、好ましくは5.7質量%以下とすることで、レジスト溶液中での素材、特に光酸発生剤の凝集が抑制され、その結果として、均一なレジスト膜が形成できたものと考えられる。

固形分濃度とは、組成物の総質量に対する、溶剤を除く他のレジスト成分の質量の質量百分率である。

[0305] 本発明の組成物は、上記の成分を所定の有機溶剤、好ましくは上記混合溶剤に溶解し、フィルター濾過した後、所定の基板上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズが0.1μm以下、より好ましくは0.05μm以下、更に好ましくは0.03μm以下のポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。フィルター濾過においては、例えば特開2002-62667号公報のように、循環的な濾過を行ったり、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して濾過を行ったりしてもよい。また、組成物を複数回濾過してもよい。更に、フィルター濾過の前後で、組成物に対して脱気処理などを行ってもよい。

[0306] 本発明の組成物は、活性光線又は放射線の照射により反応して性質が変化する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、ＩＣ等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、インプリント用モールド構造体の作製、更にその他のフォトファブ리케이션工程、平版印刷板、酸硬化性組成物に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。

[0307] [パターン形成方法]

次に、本発明のパターン形成方法について説明する。

本発明のパターン形成方法は、以下の工程（１）～（３）を少なくとも有する。

（１）本発明の組成物を用いて、基板上にレジスト膜（以下、単に膜とも言う）を形成（製膜）する工程、

（２）上記レジスト膜を露光する工程（露光工程）、及び、

（３）上記露光されたレジスト膜を、現像液を用いて現像し、レジストパターン（以下、単にパターンとも言う）を形成する工程（現像工程）

[0308] 上記工程（２）における露光は、液浸露光であってもよい。

本発明のパターン形成方法は、（２）露光工程の後に、（４）加熱工程を含むことが好ましい。

本発明のパターン形成方法は、（２）露光工程を、複数回含んでいてもよい。

本発明のパターン形成方法は、（４）加熱工程を、複数回含んでいてもよい。

[0309] 本発明のパターン形成方法において、本発明の組成物を用いてレジスト膜を基板上に形成する工程、レジスト膜を露光する工程、及び現像工程は、一般的に知られている方法により行うことができる。

本発明においてレジスト膜を形成する基板は特に限定されるものではなく、シリコン、ＳｉＮ、ＳｉＯ₂やＳｉＮ等の無機基板、ＳＯＧ等の塗布系無機基板等、ＩＣ等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製

造工程、更にはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィー工程で一般的に用いられる基板を用いることができる。更に、必要に応じて、レジスト膜と基板の間に反射防止膜を形成させてもよい。反射防止膜としては、公知の有機系、無機系の反射防止膜を適宜用いることができる。

[0310] 製膜後、露光工程の前に、前加熱工程（PB ; Prebake）を含むことも好ましい。

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

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

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

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

ベークにより露光部の反応が促進され、感度やパターンプロファイルが改善する。

[0311] 本発明における露光装置に用いられる光源波長に制限は無いが、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X線、電子線等を挙げることができ、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下、特に好ましくは1～200nmの波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、EUV（13nm）、電子線等であり、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV又は電子線が好ましく、ArFエキシマレーザーであることがより好ましい。

[0312] また、本発明の露光を行う工程においては液浸露光方法を適用することができる。液浸露光方法は、位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることが可能である。

液浸露光を行う場合には、（1）基板上に膜を形成した後、露光する工程

の前に、及び／又は（２）液浸液を介して膜に露光する工程の後、膜を加熱する工程の前に、膜の表面を水系の薬液で洗浄する工程を実施してもよい。

液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつ膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう、屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源がＡｒＦエキシマレーザー（波長；１９３ｎｍ）である場合には、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。

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

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

[0313] 一方で、１９３ｎｍ光に対して不透明な物質や屈折率が水と大きく異なる不純物が混入した場合、レジスト上に投影される光学像の歪みを招くため、使用する水としては、蒸留水が好ましい。更にイオン交換フィルター等を通して濾過を行った純水を用いてもよい。

液浸液として用いる水の電気抵抗は、１８．３ＭΩｃｍ以上であることが望ましく、ＴＯＣ（有機物濃度）は２０ｐｐｂ以下であることが望ましく、脱気処理をしていることが望ましい。

[0314] また、液浸液の屈折率を高めることにより、リソグラフィー性能を高めることが可能である。このような観点から、屈折率を高めるような添加剤を水に加えたり、水の代わりに重水（Ｄ₂Ｏ）を用いたりしてもよい。

本発明の組成物を用いて形成したレジスト膜の後退接触角は温度２３±３

℃、湿度 $45 \pm 5\%$ において 70° 以上であり、液浸媒体を介して露光する場合に好適であり、 75° 以上であることが好ましく、 $75 \sim 85^\circ$ であることがより好ましい。

- [0315] 上記後退接触角が小さすぎると、液浸媒体を介して露光する場合に好適に用いることができず、かつ水残り（ウォーターマーク）欠陥低減の効果を十分に発揮することができない。好ましい後退接触角を実現する為には、上記の疎水性樹脂を組成物に含ませることが好ましい。あるいは、レジスト膜の上層に、上記の疎水性樹脂により形成される液浸液難溶性膜（以下、「トップコート」ともいう）を設けてもよい。疎水性樹脂を含むレジスト膜の上層に、トップコートを設けてもよい。トップコートに必要な機能としては、レジスト膜上層部への塗布適性、液浸液難溶性である。トップコートは、組成物膜と混合せず、さらに組成物膜上層に均一に塗布できることが好ましい。

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

- [0316] トップコートを剥離する際は、現像液を使用してもよいし、別途剥離剤を使用してもよい。剥離剤としては、膜への浸透が小さい溶剤が好ましい。剥離工程が膜の現像工程と同時にできるという点では、有機溶剤を含んだ現像液で剥離できることが好ましい。

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

トップコートは、膜と混合せず、さらに液浸液とも混合しないことが好ま

しい。この観点から、液浸液が水の場合には、トップコートに使用される溶剤は、本発明の組成物に使用される溶剤に難溶で、かつ非水溶性の媒体であることが好ましい。さらに、液浸液が有機溶剤である場合には、トップコートは水溶性であっても非水溶性であってもよい。

トップコート層の形成は、液浸露光の場合に限定されず、ドライ露光（液浸液を介さない露光）の場合に行ってもよい。トップコート層を形成することにより、例えば、アウトガスの発生を抑制できる。

以下、トップコート層の形成に用いられるトップコート組成物について説明する。

[0317] 本発明におけるトップコート組成物は溶剤が有機溶剤であることが好ましい。より好ましくはアルコール系溶剤である。

溶剤が有機溶剤である場合、レジスト膜を溶解しない溶剤であることが好ましい。使用しうる溶剤としては、アルコール系溶剤、フッ素系溶剤、炭化水素系溶剤を用いることが好ましく、非フッ素系のアルコール系溶剤を用いることが更に好ましい。アルコール系溶剤としては、塗布性の観点からは１級アルコールが好ましく、更に好ましくは炭素数４～８の１級アルコールである。炭素数４～８の１級アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状のアルコールを用いることができるが、好ましくは、例えば１－ブタノール、１－ヘキサノール、１－ペンタノール及び３－メチル－１－ブタノール、２－エチルブタノール及びパーフルオロブチルテトラヒドロフラン等が挙げられる。

また、トップコート組成物用の樹脂としては、特開２００９－１３４１７号、特開２００９－９１７９８号に記載の酸性基を有する樹脂も、好ましく用いることができる。

水溶性樹脂の重量平均分子量は特に制限はないが、２０００から１００万が好ましく、更に好ましくは５０００から５０万、特に好ましくは１万から１０万である。ここで、樹脂の重量平均分子量は、GPC（キャリア：THFあるいはN－メチル－２－ピロリドン（NMP））によって測定したポリ

スチレン換算分子量を示す。

トップコート組成物のpHは、特に制限はないが、好ましくは0～10、更に好ましくは0～8、特に好ましくは1～7である。

トップコート組成物は、光酸発生剤及び含窒素塩基性化合物などの添加剤を含有してもよい。含窒素塩基性化合物を含有するトップコート組成物の例としては、米国公開特許公報US2013/0244438A号を挙げることができる。

[0318] トップコート組成物中の樹脂の濃度は、好ましくは0.1から10質量%、さらに好ましくは0.2から5質量%、特に好ましくは0.3から3質量%である。トップコート材料には樹脂以外の成分を含んでもよいが、トップコート組成物の固形分に占める樹脂の割合は、好ましくは80から100質量%であり、更に好ましくは90から100質量%、特に好ましくは95から100質量%である。

本発明におけるトップコート組成物の固形分濃度は、0.1～10質量%であることが好ましく、0.2～6質量%であることがより好ましく、0.3～5質量%であることが更に好ましい。固形分濃度を上記範囲とすることで、トップコート組成物をレジスト膜上に均一に塗布することができる。

[0319] 本発明のパターン形成方法では、基板上に上記組成物を用いてレジスト膜を形成し得、該レジスト膜上に上記トップコート組成物を用いてトップコート層を形成し得ることもできる。このレジスト膜の膜厚は、好ましくは10～100nmであり、トップコート層の膜厚は、好ましくは10～200nm、更に好ましくは20～100nm、特に好ましくは40～80nmである。

基板上に組成物を塗布する方法としては、スピン塗布が好ましく、その回転数は1000～3000rpmが好ましい。

例えば、組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布、乾燥し、レジスト膜を形成する。なお、予め公知の反射防止

膜を塗設することもできる。また、トップコート層の形成前にレジスト膜を乾燥することが好ましい。

次いで、得られたレジスト膜上に、上記レジスト膜の形成方法と同様の手段によりトップコート組成物を塗布、乾燥し、トップコート層を形成することができる。

トップコート層を上層に有するレジスト膜に、通常はマスクを通して、活性光線又は放射線を照射し、好ましくはベーク（加熱）を行い、現像する。これにより良好なパターンを得ることができる。

[0320] 液浸露光工程に於いては、露光ヘッドが高速でウエハ上をスキャンし露光パターンを形成していく動きに追従して、液浸液がウエハ上を動く必要があるので、動的な状態に於けるレジスト膜に対する液浸液の接触角が重要になる。このため、液滴が残存することなく、露光ヘッドの高速なスキャンに追従する性能がレジストには求められる。

[0321] 本発明の組成物を用いて形成された感活性光線性または感放射線性組成物膜を現像する工程において使用する現像液は特に限定しないが、例えば、アルカリ現像液または有機溶剤を含有する現像液（以下、有機系現像液とも言う）を用いることが出来る。なかでも、有機溶剤を含有する現像液を用いるのが好ましい。

アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアン

モニウムヒドロキシド、ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリアミルアンモニウムヒドロキシド、ジブチルジペンチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。アルカリ現像液のアルカリ濃度及びpHは、適宜調整して用いることができる。アルカリ現像液は、界面活性剤や有機溶剤を添加して用いてもよい。

アルカリ現像の後に行うリンス処理におけるリンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

[0322] また、現像処理又はリンス処理の後に、パターン上に付着している現像液又はリンス液を超臨界流体により除去する処理を行うことができる。

[0323] 有機系現像液としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができ、これらの具体例としては特開2013-218223号公報の段落<0507>に記載された溶剤、及び酢酸イソアミル、ブタン酸ブチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチルなどを挙げることができる。

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

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

[0324] 特に、有機系現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有する現像液であるのが好ましい。

[0325] 有機系現像液の蒸気圧は、20℃に於いて、5 kPa以下が好ましく、3 kPa以下が更に好ましく、2 kPa以下が特に好ましい。有機系現像液の蒸気圧を5 kPa以下にすることにより、現像液の基板上あるいは現像カップ内での蒸発が抑制され、ウエハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウエハ面内の寸法均一性が良化する。

[0326] 有機系現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。

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

[0327] 界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、通常0.001～5質量%、好ましくは0.005～2質量%、更に好ましくは0.01～0.5質量%である。

[0328] 有機系現像液は、塩基性化合物を含んでいてもよい。本発明で用いられる有機系現像液が含む塩基性化合物の具体例及び好ましい例としては、酸

拡散制御剤（D）として前述した、組成物が含みうる塩基性化合物におけるものと同様である。

[0329] 現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

[0330] 上記各種の現像方法が、現像装置の現像ノズルから現像液をレジスト膜に向けて吐出する工程を含む場合、吐出される現像液の吐出圧（吐出される現像液の単位面積あたりの流速）は好ましくは $2 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、より好ましくは $1.5 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下、更に好ましくは $1 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以下である。流速の下限は特に無いが、スループットを考慮すると $0.2 \text{ mL} / \text{sec} / \text{mm}^2$ 以上が好ましい。

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

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

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

[0331] 現像液の吐出圧を調整する方法としては、例えば、ポンプなどで吐出圧を調整する方法や、加圧タンクからの供給で圧力を調整することで変える方法などを挙げることができる。

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

[0332] 本発明のパターン形成方法においては、有機溶剤を含む現像液を用いて現

像する工程（有機溶剤現像工程）、及び、アルカリ水溶液を用いて現像を行う工程（アルカリ現像工程）を組み合わせ使用してもよい。これにより、より微細なパターンを形成することができる。

本発明において、有機溶剤現像工程によって露光強度の弱い部分が除去されるが、更にアルカリ現像工程を行うことによって露光強度の強い部分も除去される。このように現像を複数回行う多重現像プロセスにより、中間的な露光強度の領域のみを溶解させずにパターン形成が行えるので、通常より微細なパターンを形成できる（特開 2008-292975 号公報 <0077>と同様のメカニズム）。

本発明のパターン形成方法においては、アルカリ現像工程及び有機溶剤現像工程の順序は特に限定されないが、アルカリ現像を、有機溶剤現像工程の前に行うことがより好ましい。

[0333] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後には、リンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。

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

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

[0334] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、より好ましくは、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、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 種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、更に好ましくは、アルコール系溶剤又はエステル系溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、特

に好ましくは、1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、最も好ましくは、炭素数5以上の1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。

- [0335] ここで、リンス工程で用いられる1価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状の1価アルコールが挙げられ、具体的には、1-ブタノール、2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、シクロペンタノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノールなどを用いることができ、特に好ましい炭素数5以上の1価アルコールとしては、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノールなどを用いることができる。

リンス工程で用いられる炭化水素系溶剤としては、デカン、ウンデカンなどを挙げるができる。

- [0336] 各成分は、複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合し使用してもよい。

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

- [0337] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に用いるリンス液の蒸気圧は、20℃に於いて0.05kPa以上、5kPa以下が好ましく、0.1kPa以上、5kPa以下が更に好ましく、0.12kPa以上、3kPa以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を0.05kPa以上、5kPa以下にすることにより、ウエハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウエハ面内の寸法均一性が良化する。

- [0338] リンス液には、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

リンス工程においては、有機溶剤を含む現像液を用いる現像を行ったウエ

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

[0339] また、本発明は、上記した本発明のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法、及び、この製造方法により製造された電子デバイスにも関する。

本発明の電子デバイスは、電気電子機器（家電、OA・メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等）に、好適に、搭載されるものである。

実施例

[0340] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0341] [A r F]

<感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の調製>

下記表3及び4に示す成分を同表に示す割合（固形分中の質量％）で、固形分が4質量％になるように同表に示す溶剤に溶解させ、それぞれの溶液を0.03μmのポアサイズ

を有するポリエチレンフィルターで濾過して、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、レジスト組成物とも言う）を調製した。

なお、比較例1および2のレジスト組成物は化合物（C）を含有しない。

得られたレジスト組成物について、以下の評価を行い、結果を下記表3及

び4に示した。

[0342] <評価>

(レジスト調製およびパターン形成)

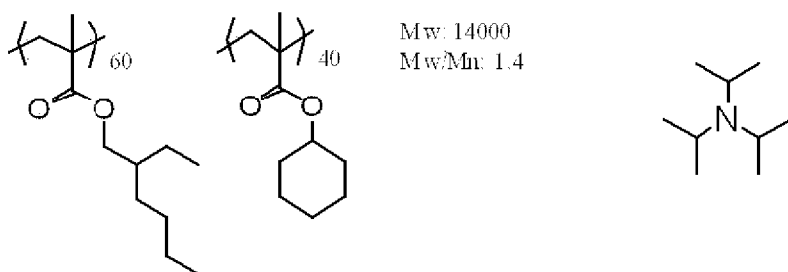
実施例1～31及び比較例1、2は以下のようにパターン形成した。

シリコンウエハ（以下、ウエハとも言う）上に有機反射防止コーティング材ARC29SR（日産化学社製）を塗布し、205℃で60秒間ベークを行い、膜厚95nmの反射防止膜を形成した。その上に得られたレジスト組成物を塗布し、90℃で60秒間ベーク（PB：Prebake）を行い、膜厚100nmのレジスト膜を形成した。

レジスト膜が形成されたウエハを、ArF液浸露光装置（NA1.20）を用い、ハーフトーンマスクを介してパターン露光を行った。その後、90℃で60秒間ベーク（PEB：Post Exposure Bake）を行い、酢酸ブチルで30秒間現像した。その後、4000rpmの回転数で30秒間ウエハを回転させた。これにより、ピッチ136nmスペース35nmのラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

なお、実施例31では、以下に示す樹脂を2.5質量%、以下に示す含窒素化合物を0.5質量%、4-メチル-2-ペンタノール溶剤を97質量%含むトップコート組成物を用いて、レジスト膜上に厚さ100nmのトップコート層を設けた後、露光及び現像を行った。

[化73]



[0343] 実施例32は以下のようにパターン形成した。

シリコンウエハ上に有機反射防止コーティング材Si-ARC（BSI社製）を塗布し、205℃で60秒間ベークを行い、膜厚30nmの反射防止

膜を形成した。その上に得られたレジスト組成物を塗布し、100℃で60秒間ベーク（PB：Prebake）を行い、膜厚70nmのレジスト膜を形成した。

レジスト膜が形成されたウエハを、ArF液浸露光装置（NA1.20）を用い、ハーフトーンマスクを介してパターン露光を行った。その後、90℃で60秒間ベーク（PEB：Post Exposure Bake）を行い、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドで30秒間現像した。その後、4000rpmの回転数で30秒間ウエハを回転させた。これにより、ピッチ138nmライン30nmのラインアンドスペースのレジストパターンを得た。

[0344]（フォーカス余裕度；DOF）

上記のように得られるレジストパターンを形成する、露光量及びフォーカスをそれぞれ最適露光量及び最適フォーカスとし、露光量を最適露光量としたまま、フォーカスを変化させた際に、パターンサイズの±10%を許容するフォーカス幅（フォーカス余裕度（DOF））を求めた。結果を表3及び4に示す。値が大きいほどフォーカス変化による性能変化が小さく、DOFが良好であることを示す。

[0345]（露光ラチチュード；EL）

上記のように得られるレジストパターンを形成する露光量を最適露光量とし、露光量を変化させた際にパターンサイズの±10%を許容する露光量幅を求めた。この値を最適露光量で割って、露光ラチチュード（EL）を求めた。結果を表3及び4に示す。値が大きいほど露光量変化による性能変化が小さく、ELが良好であることを示す。

[0346]

[表3]

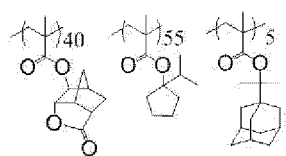
表3	樹脂(A)		酸発生剤(B)		化合物(C)		酸拉散 制御剤(D)		疎水性樹脂		溶剤		DOF (nm)	EL (%)
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量比		
実施例 1	A-1	77	B-1/B-2	0.5/9.5	C-1	3	D-1	4	HR-1	6	SL-1/SL-4	95/5	80	14
実施例 2	A-1	75	B-1/B-2	0.5/9.5	C-1	5	D-1	4	HR-1	6	SL-1/SL-4	95/5	90	14
実施例 3	A-1	70	B-1/B-2	0.5/9.5	C-1	10	D-1	4	HR-1	6	SL-1/SL-4	95/5	85	14
実施例 4	A-1	62	B-1/B-2	0.5/9.5	C-1	18	D-1	4	HR-1	6	SL-1/SL-4	95/5	70	14
実施例 5	A-2	75	B-1/B-2	0.5/9.5	C-1	5	D-1	4	HR-3	6	SL-1/SL-2	70/30	95	15
実施例 6	A-3	75	B-1/B-2	0.5/9.5	C-1	5	D-1	4	HR-3	6	SL-1/SL-5	70/30	90	14
実施例 7	A-4	75	B-1/B-2	0.5/9.5	C-1	5	D-1	4	HR-2	6	SL-1/SL-4	90/10	85	13
実施例 8	A-5	75	B-1/B-2	0.5/9.5	C-1	5	D-1	4	HR-3	6	SL-3/SL-5	80/20	85	13
実施例 9	A-1/A-4	60/15	B-1	10	C-1	5	D-1	4	HR-1/HR-3	4/2	SL-1/SL-6/SL-7	80/15/5	80	14
実施例 10	A-1	71	B-2	15	C-1	5	D-1/D-4	2/2	HR-4	5	SL-1/SL-6	70/30	90	14
実施例 11	A-1	78	B-3	10	C-1/C-3	4/1	D-1	4	HR-1	3	SL-3/SL-8	95/5	80	15
実施例 12	A-1	76	B-2/B-3	8/1	C-1	5	D-1	4	HR-2	6	SL-2	100	85	15
実施例 13	A-1	75	B-4	10	C-1	5	D-1/D-2	3/1	HR-2/HR-4	3/3	SL-2/SL-7	80/20	75	14
実施例 14	A-2/A-5	56/20	B-1/B-5	0.5/9.5	C-1	5	D-1	4	HR-4	5	SL-1/SL-6	70/30	80	14
実施例 15	A-1	75	B-6	10	C-2/C-5	2/3	D-1	4	HR-3	6	SL-3/SL-4	80/20	75	13

[0347] [表4]

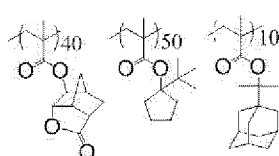
表4	樹脂(A)		酸發生劑(B)		化合物(C)		酸拡散 制御剤(D)		疎水性樹脂		溶剤		DOF (nm)	EL (%)
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%		
実施例 16	A-1	75	B-7	10	C-1	5	D-1	4	HR-1	6	SL-1/SL-4	95/5	45	12
実施例 17	A-1	75	B-7/B-8	0.5/9.5	C-1	5	D-1	4	HR-1	6	SL-1/SL-4	95/5	45	12
実施例 18	A-1	75	B-9	10	C-1	5	D-1	4	HR-1	6	SL-1/SL-4	95/5	55	12
実施例 19	A-1	75	B-1/B-2	0.5/9.5	C-2	5	D-1	4	HR-1	6	SL-1/SL-4	95/5	85	14
実施例 20	A-1	75	B-1/B-2	0.5/9.5	C-3	5	D-1	4	HR-1	6	SL-1/SL-4	95/5	80	14
実施例 21	A-1	75	B-1/B-2	0.5/9.5	C-4	5	D-1	4	HR-1	6	SL-1/SL-4	95/5	75	14
実施例 22	A-1	75	B-1/B-2	0.5/9.5	C-5	5	D-1	4	HR-1	6	SL-1/SL-4	95/5	90	14
実施例 23	A-1	75	B-1/B-2	0.5/9.5	C-6	5	D-1	4	HR-1	6	SL-1/SL-4	95/5	65	13
実施例 24	A-1	75	B-1/B-2	0.5/9.5	C-7	5	D-1	4	HR-1	6	SL-1/SL-4	95/5	70	13
実施例 25	A-1	85	B-1/B-2	0.5/3.5	C-1	5	D-2	1	HR-4	5	SL-3/SL-4	80/20	75	15
実施例 26	A-1	79	B-1/B-2	0.5/9.5	C-1	5	D-3	1	HR-4	5	SL-3/SL-4	80/20	80	13
実施例 27	A-1	75	B-1/B-2	0.5/9.5	C-1	5	D-4	4	HR-1	6	SL-1/SL-4	95/5	95	14
実施例 28	A-1	75	B-1/B-2	0.5/9.5	C-1	5	D-5	4	HR-1	6	SL-1/SL-4	95/5	95	14
実施例 29	A-6	75	B-1/B-2	0.5/9.5	C-1	5	D-1	4	HR-1	6	SL-1/SL-4	95/5	95	15
実施例 30	A-7	75	B-1/B-2	0.5/9.5	C-1	5	D-1	4	HR-1	6	SL-1/SL-4	95/5	95	15
実施例 31	A-8	75	B-1	10	C-1	5	D-1	4	HR-3	6	SL-1/SL-2	70/30	95	20
実施例 32	A-1	68	B-1	15	C-1	4	D-2	10	HR-1	3	SL-1/SL-4	95/5	80	12
比較例 1	A-1	80	B-1/B-2	0.5/9.5	-	-	D-1	4	HR-1	6	SL-1/SL-4	95/5	15	10
比較例 2	A-3	83	B-3	10	-	-	D-2	1	HR-3	6	SL-3/SL-4	80/20	15	9

[0348] 表3及び4中、樹脂(A)の構造は下記のとおりである。ここで、繰り返し単位の組成比はモル比である。

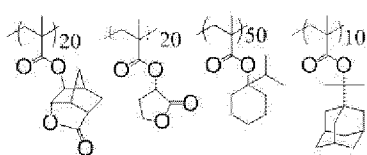
[0349] [化74]



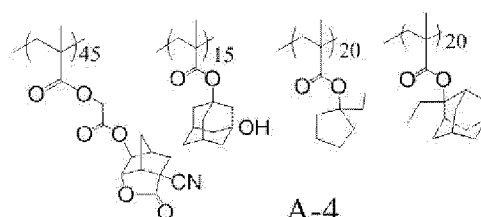
A-1



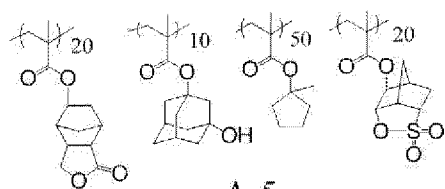
A-2



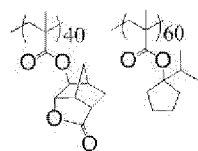
A-3



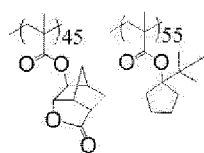
A-4



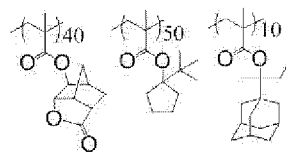
A-5



A-6



A-7

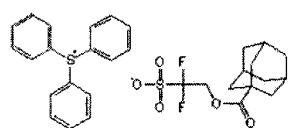


A-8

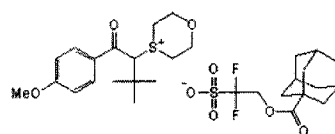
[0350] 表3及び4中、酸発生剤(B)の構造は下記のとおりである。

[0351]

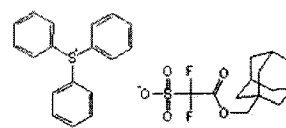
[化75]



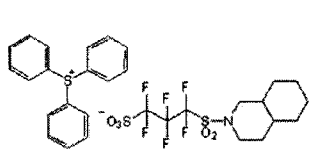
B-1



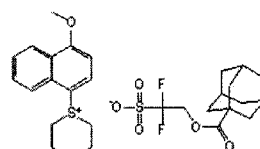
B-2



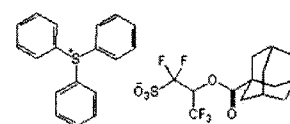
B-3



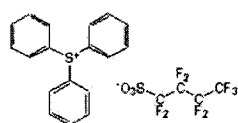
B-4



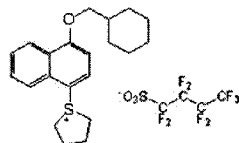
B-5



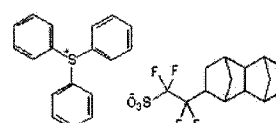
B-6



B-7



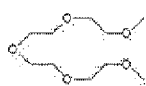
B-8



B-9

[0352] 表3及び4中、化合物(C)の構造は下記のとおりである。

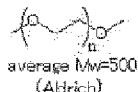
[0353] [化76]



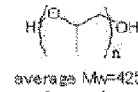
C-1



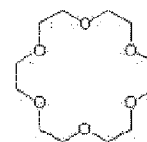
C-2



C-3



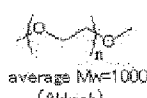
C-4



C-5



C-6



C-7

[0354] なお、上記C-1～C-7の分子量(C-3、C-4およびC-7については重量平均分子量)は以下のとおりである。

- ・ C-1 : 222 (沸点 : 276℃)
- ・ C-2 : 90 (沸点 : 83℃)
- ・ C-3 : 500
- ・ C-4 : 425
- ・ C-5 : 264 (沸点 : 116℃)
- ・ C-6 : 427

・ C-7 : 1000

[0355] また、C-1～C-4及びC-7は、上述した一般式(1-1)で表される化合物であり、各化合物における一般式(1-1)中のm(C-3、C-4およびC-7についてはmの平均値)は以下のとおりである。

・ C-1 : 4

・ C-2 : 1

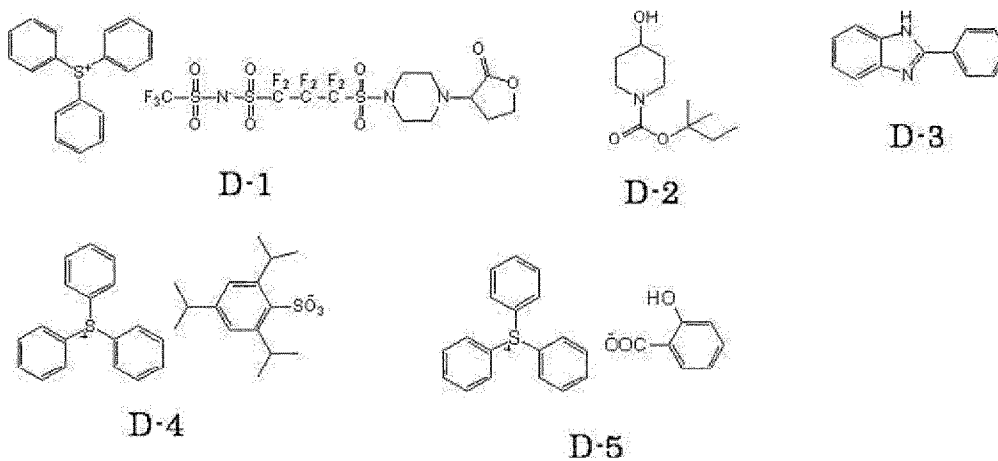
・ C-3 : 10.3

・ C-4 : 6.9

・ C-7 : 21.7

[0356] 表3及び4中、酸拡散制御剤(D)の構造は下記のとおりである。

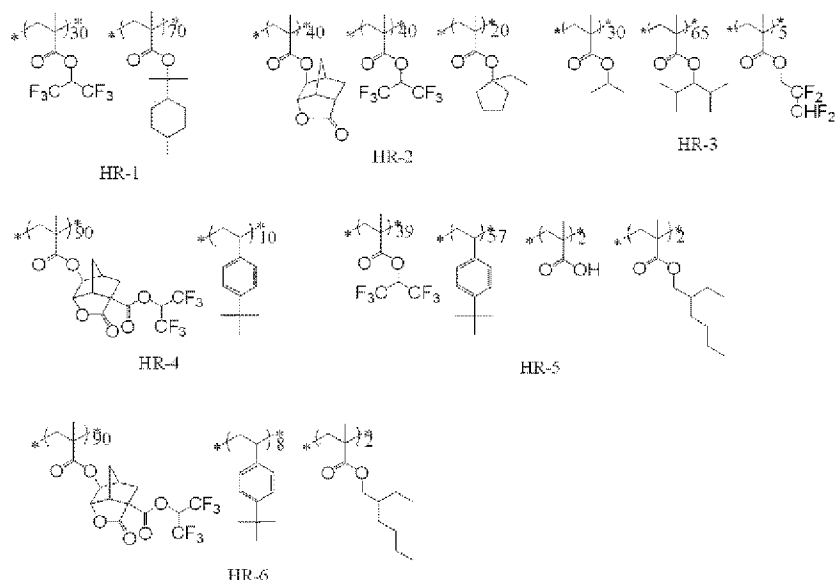
[0357] [化77]



[0358] 表3及び4中、疎水性樹脂の構造は下記のとおりである。ここで、繰り返し単位の組成比はモル比である。

[0359]

[化78]



[0360] 表3及び4中、溶剤については以下のとおりである。

- ・SL-1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）
- ・SL-2：シクロヘキサノン
- ・SL-3：プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）
- ・SL-4： γ -ブチロラクトン
- ・SL-5：プロピレンカーボネート
- ・SL-6：2-エチルブタノール
- ・SL-7：パーフルオロブチルテトラヒドロフラン
- ・SL-8：乳酸エチル

[0361] 表3及び4から分かるように、化合物（C）を含有しない比較例1および2と比較して、化合物（C）を含有する実施例1～32はいずれもDOFおよびELが大きかった。

実施例2、10～13および15～18の対比から、化合物（B）が上述した一般式（ZⅠ）、（ZⅠⅠ）または（ZⅠⅠⅠ）で表され、かつ、一般式（ZⅠ）、（ZⅠⅠ）および（ZⅠⅠⅠ）中のZ⁻（非求核性アニオン）が上述した一般式（2）で表される実施例2、10～13、15および18は

D O F がより大きかった。

実施例 2 および 19 ～ 24 の対比から、化合物 (C) が上述した一般式 (1-1) または一般式 (1-2) で表される化合物である実施例 2、19 ～ 22 および 24 は D O F がより大きかった。なかでも、一般式 (1-1) または一般式 (1-2) 中の m の平均値が 20 以下である実施例 2 および 19 ～ 22 は D O F がさらに大きかった。そのなかでも、一般式 (1-1) または一般式 (1-2) 中の m の平均値が 4 ～ 6 である実施例 2 および 22 は特に D O F が大きかった。

実施例 1 ～ 4 の対比から、化合物 (C) の含有量が樹脂 (A) 100 質量部に対して 25 質量部以下である実施例 1 ～ 3 は D O F がより大きかった。なかでも、化合物 (C) の含有量が樹脂 (A) 100 質量部に対して 5 質量部以上である実施例 2 および 3 は D O F がさらに大きかった。

実施例 2 および 25 ～ 28 の対比から、酸拡散制御剤 (D) として「酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩」を含有する実施例 27 および 28 は D O F がより大きかった。

[0362] また、実施例 1 ～ 31 のパターン形成方法において、現像液を酢酸ブチルからテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (2.38 質量%) に変更した場合においても、酢酸ブチルの場合と同様に良好な D O F 性能及び E L 性能 (D O F 及び E L が大きい) を示すことを確認した。

[0363] [K r F]

<感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の調製>

下記表 5 に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについてのレジスト溶液を調製し、これを 0.1 μ m のポアサイズを有するポリエチレンフィルターで濾過した。これにより、固形分濃度 13.5 質量%の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物 (レジスト組成物) を調製した。

[0364]

[表5]

表5	樹脂(A)		酸發生剤(B)		化合物(C)		酸拡散制御剤(D)		界面活性剤		溶剤		DOF (nm)	EL (%)
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%		
実施例 1	K-1	87.84	PAG-1	2	C-1	10	N-1	0.12	W-1	0.04	S-1/S-3	90/10	300	17
KrF実施例 2	K-2	87.84	PAG-2	2	C-4	10	N-2	0.12	W-2	0.04	S-1/S-2/S-4	80/5/15	250	17
KrF実施例 3	K-3	92.84	PAG-3	2	C-2	5	N-3	0.12	W-3	0.04	S-1/S-5	80/20	200	14
KrF実施例 4	K-4	92.84	PAG-4/PAG-5	2	C-3	5	N-4	0.12	W-4	0.04	S-1/S-6	80/20	300	17
KrF比較例 1	K-4	97.84	PAG-4/PAG-5	2	-	0	N-4	0.12	W-4	0.04	S-1/S-6	80/20	100	10

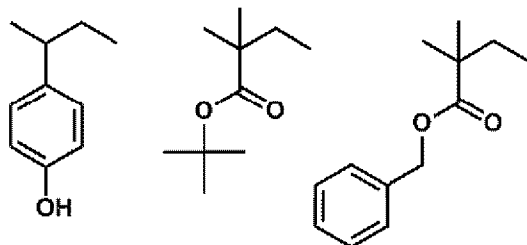
[0365] 上記表 5 における成分及び略号は、次のとおりである。

[0366] 表 5 中、樹脂（A）の構造は下記のとおりである。ここで、繰り返し単位の組成比はモル比である。

[0367] [化79]

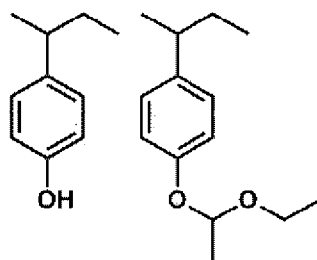
K-1

25/65/10
Mw=20k



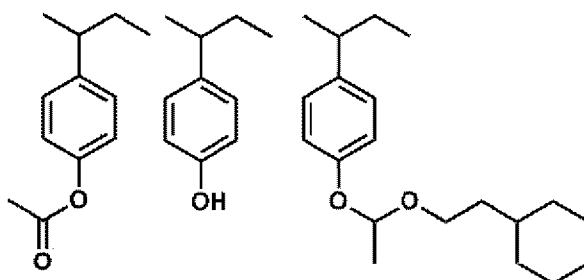
K-2

25/75
Mw=15k



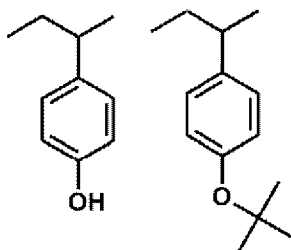
K-3

5/25/70
Mw=30k



K-4

25/75
Mw=20k

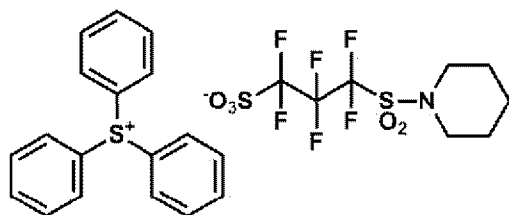


[0368] 表 5 中、酸発生剤（B）の構造は下記のとおりである。

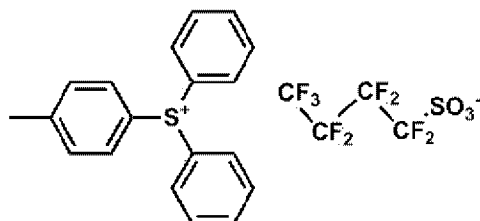
[0369]

[化80]

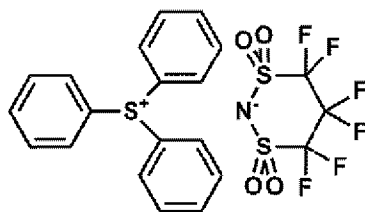
PAG-1



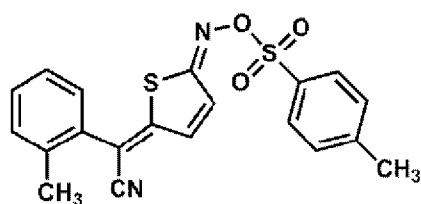
PAG-2



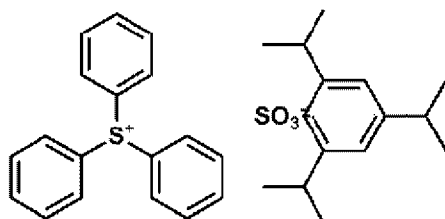
PAG-3



PAG-4



PAG-5

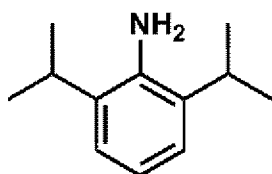


[0370] 表5中、化合物(C)の構造は上述した「ArF」の実施例に記載のとおりである。

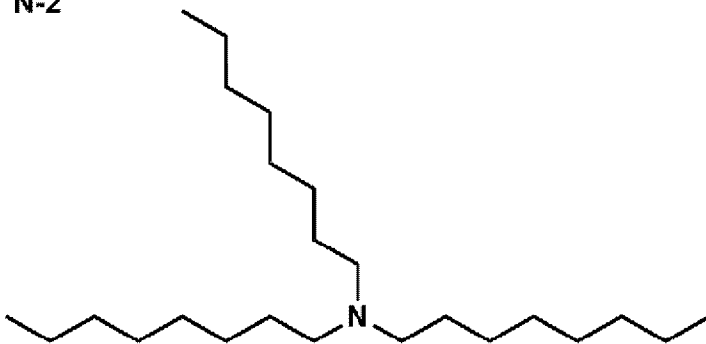
[0371] 表5中、塩基性化合物である酸拡散制御剤(D)の構造は下記のとおりである。

[0372] [化81]

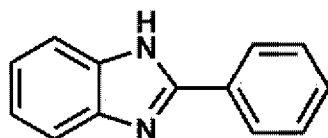
N-1



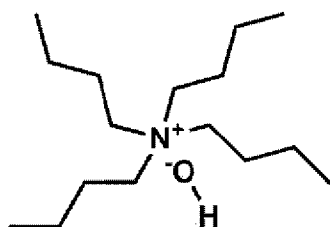
N-2



N-3



N-4



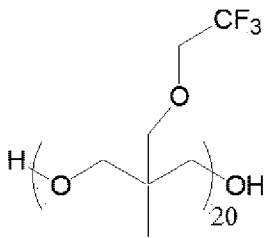
[0373] 表5中、添加剤である界面活性剤については以下のとおりである。

W-1 : メガファックF176 (DIC (株) 製) (フッ素系)

W-2 : メガファックR08 (DIC (株) 製) (フッ素系及びシリコン系)

W-3 : ポリシロキサンポリマーKP-341 (信越化学工業 (株) 製) (シリコン系) W-4 : 下記構造を有する化合物

[化82]



[0374] 表5中、溶剤については以下のとおりである。

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: γ-ブチロラクトン

S-3: シクロヘキサノン

S-4: プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)

S-5: 乳酸エチル

S-6: EEP (3-エトキシプロピオン酸エチル)

[0375] <評価>

(パターン形成)

ヘキサメチルジシラザン処理を施したSi基板 (Advanced Materials Technology社製) 上に、反射防止層を設けることなく、上記で調製したレジスト組成物を塗布し、100℃で60秒間ベーク (PreBake)を行い、膜厚70

0nmのレジスト膜を形成した。レジスト膜が形成されたウエハをKrFエキシマレーザースキャナー (NA0.80)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、100℃で60秒間ベーク (Post Exposure Bake; PEB)した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液 (2.38質量%)で60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、スペース140nmピッチ1650nmの孤立スペースパターンを得た。

[0376] (フォーカス余裕度; DOF)

スペース140nmピッチ1650nmの孤立スペースパターンを形成する、露光量及びフォーカスをそれぞれ最適露光量及び最適フォーカスとし、

露光量を最適露光量としたまま、フォーカスを変化（デフォーカス）させた際に、パターンサイズが $140\text{ nm} \pm 10\%$ を許容するフォーカスの幅を求めた。値が大きいほどフォーカス変化による性能変化が小さく、デフォーカス余裕度（DOF）が良好である。

[0377] （露光ラチチュード；EL）

スペース 140 nm ピッチ 1650 nm の孤立スペースパターンを形成する露光量を最適露光量とし、露光量を変化させた際にパターンサイズが $140\text{ nm} \pm 10\%$ を許容する露光量幅を求め、この値を最適露光量で割って百分率表示した。値が大きいほど露光量変化による性能変化が小さく、露光ラチチュード（EL）が良好である。

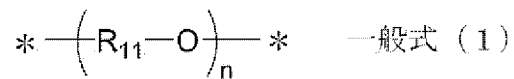
請求の範囲

- [請求項1] 樹脂（A）、
活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）、及び
、
少なくとも1つの酸素原子を有する化合物（C）を含有し、
前記化合物（C）には、前記樹脂（A）および前記化合物（B）が含まれない感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記化合物（C）の分子量が、150以上3000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3] 前記化合物（C）が、エーテル結合、ヒドロキシル基、エステル結合及びケトン結合からなる群より選択される基又は結合を2つ以上含む化合物である請求項1又は2に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記化合物（C）が、エーテル結合、ヒドロキシル基、エステル結合及びケトン結合からなる群より選択される基又は結合を3つ以上含む化合物である請求項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5] 前記化合物（C）が、エーテル結合、ヒドロキシル基、エステル結合及びケトン結合からなる群より選択される基又は結合を4つ以上含む化合物である請求項4に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記化合物（C）が、エーテル結合を2つ以上含む化合物である請求項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7] 前記化合物（C）の沸点が、200℃以上である請求項1～6のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項8] 前記化合物（C）の含有量が、前記樹脂（A）100質量部に対して30質量部以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項9] さらに、酸拡散制御剤（D）を含有する、請求項1～8のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項10] 前記化合物（C）が、下記一般式（1）で表される部分構造を有する、請求項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。

[化1]



一般式（1）中、 R_{11} は、置換基を有してもよいアルキレン基を表す。 n は、1以上の整数を表す。 $*$ は、結合手を表す。

[請求項11] （1）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、
 （2）前記レジスト膜を露光する工程、及び、
 （3）前記露光されたレジスト膜を、有機溶剤を含有する現像液を用いて現像し、レジストパターンを形成する工程を含む、パターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080906

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004, G03F7/038, G03F7/039

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-137524 A (Fujifilm Corp.), 11 July 2013 (11.07.2013), claims; paragraphs [0197] to [0221] & US 2014/0248556 A1 & WO 2013/081168 A1 & TW 201321895 A & CN 104067174 A & KR 10-2014-0090615 A	1-11
X	JP 2012-252080 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 December 2012 (20.12.2012), claims; paragraphs [0164] to [0196] (Family: none)	1-11
X	JP 2012-73402 A (Fujifilm Corp.), 12 April 2012 (12.04.2012), claims; paragraphs [0363] to [0391] & US 2012/0077122 A1	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 January 2015 (21.01.15)

Date of mailing of the international search report

03 February 2015 (03.02.15)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080906

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-68628 A (Fujifilm Corp.), 05 April 2012 (05.04.2012), claims; paragraphs [0500] to [0524] & US 2013/0113082 A1 & EP 2609468 A & WO 2012/026622 A1 & TW 201211704 A & KR 10-2013-0111534 A	1-11
X	JP 2000-191656 A (Hyundai Electronics Industries Co., Ltd.), 11 July 2000 (11.07.2000), claims; paragraphs [0028] to [0030] & US 2002/0015917 A1 & KR 10-2000-0048269 A	1-10
X	JP 8-87107 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 02 April 1996 (02.04.1996), claims; paragraphs [0025] to [0034] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-137524 A (富士フイルム株式会社) 2013.07.11, [特許請求の範囲], [0197]-[0221] & US 2014/0248556 A1 & WO 2013/081168 A1 & TW 201321895 A & CN 104067174 A & KR 10-2014-0090615 A	1-11
X	JP 2012-252080 A (信越化学工業株式会社) 2012.12.20, [特許請求の範囲], [0164]-[0196] (ファミリーなし)	1-11

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

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 博之

2 H

3 7 0 9

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-73402 A (富士フイルム株式会社) 2012. 04. 12, [特許請求の範囲], [0363]-[0391] & US 2012/0077122 A1	1-11
X	JP 2012-68628 A (富士フイルム株式会社) 2012. 04. 05, [特許請求の範囲], [0500]-[0524] & US 2013/0113082 A1 & EP 2609468 A & WO 2012/026622 A1 & TW 201211704 A & KR 10-2013-0111534 A	1-11
X	JP 2000-191656 A (現代電子産業株式会社) 2000. 07. 11, [特許請求の範囲], [0028]-[0030] & US 2002/0015917 A1 & KR 10-2000-0048269 A	1-10
X	JP 8-87107 A (三菱化学株式会社) 1996. 04. 02, [特許請求の範囲], [0025]-[0034] (ファミリーなし)	1-10