

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年5月16日(16.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/101378 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/040157

(22) 国際出願日: 2023年11月8日(08.11.2023)

(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 2022-181320 2022年11月11日(11.11.2022) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山口 修平 (YAMAGUCHI Shuhei); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人航栄事務所 (KOH-EI, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ACTIVE-RAY-SENSITIVE OR RADIOACTIVE-RAY-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, ACTIVE-RAY-SENSITIVE OR RADIOACTIVE-RAY-SENSITIVE FILM, PATTERN FORMATION METHOD, AND ELECTRONIC DEVICE MANUFACTURING 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、感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法

(57) Abstract: Provided are: an active-ray-sensitive or radioactive-ray-sensitive resin composition comprising a resin (A) and a salt (B) having a cation radical structure; an active-ray-sensitive or radioactive-ray-sensitive film in which the active-ray-sensitive or radioactive-ray-sensitive resin composition is used; a pattern formation method comprising a step for forming an active-ray-sensitive or radioactive-ray-sensitive film on a substrate using the active-ray-sensitive or radioactive-ray-sensitive resin composition, a step for exposing the active-ray-sensitive or radioactive-ray-sensitive film to light, and a step for developing the light-exposed active-ray-sensitive or radioactive-ray-sensitive film using a developing solution; and an electronic device manufacturing method.

(57) 要約: 樹脂 (A) 及びカチオンラジカル構造を有する塩 (B) を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いた感活性光線性又は感放射線性膜、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上に感活性光線性又は感放射線性膜を形成する工程と、前記感活性光線性又は感放射線性膜を露光する工程と、前記露光された感活性光線性又は感放射線性膜を現像液を用いて現像する工程と、を含むパターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法。



WO 2024/101378 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、感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法

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

背景技術

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

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

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

[0004] 例えば、特許文献1には、樹脂と、感放射線性酸発生剤としてのカルボン酸アニオン含有化合物とスルホン酸アニオン含有化合物とを含む、感放射線性樹脂組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2008/66011号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、極微細（例えば、線幅又はスペース幅50nm以下）のパターン形成においては、ラインウィズスラフネス（Line Width Roughness：LWR）性能、及び、現像欠陥の低減については、両立することが難しくなっている。

LWR性能とは、パターンのLWRを小さくできる性能のことを指す。

[0007] 本発明は、極微細（例えば、線幅又はスペース幅50nm以下）のパターン形成において、LWR性能に優れ、且つ、現像欠陥の低減が可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することを課題とする。また、本発明は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いた感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

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

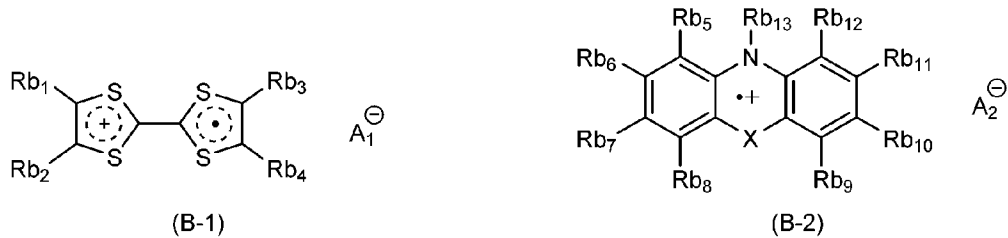
[0009] [1]

樹脂（A）及びカチオンラジカル構造を有する塩（B）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0010] [2]

上記塩 (B) が下記一般式 (B-1) 又は一般式 (B-2) で表される化合物である、[1] に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0011] [化1]



[0012] 一般式 (B-1) 中、 $Rb_1 \sim Rb_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、チオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、ヘテロアリール基、カルボニル基、シアノ基、又はこれらの組み合わせからなる基を表し、互いに結合して環を形成していても良い。 A_1^- は対アニオンを表す。

一般式 (B-2) 中、 $Rb_5 \sim Rb_{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、チオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、カルボニル基、ヒドロキシ基、シアノ基、又はこれらの組み合わせからなる基を表す。 Rb_{13} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はアリール基を表す。 X は、 $-S-$ 、 $-O-$ 、又は $-NRb_{14}-$ を表す。 Rb_{14} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はアリール基を表す。 $Rb_5 \sim Rb_{14}$ は互いに結合して環を形成していても良い。 A_2^- は対アニオンを表す。

[0013] [3]

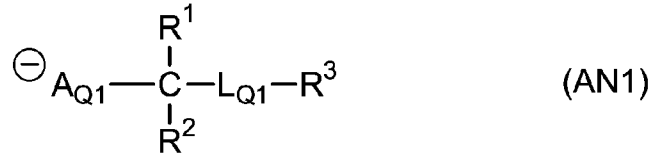
上記塩 (B) が対アニオンとして、カルボン酸アニオン又はスルホン酸アニオンを有する [1] 又は [2] に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0014] [4]

上記一般式 (B-1) における A_1^- 、又は、上記一般式 (B-2) におけ

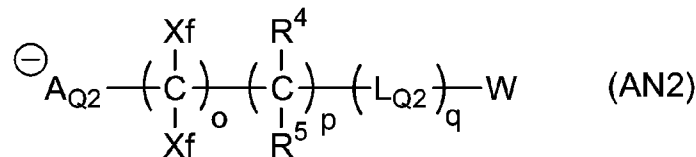
る A_2^- が、下記一般式 (AN1) ~ (AN3) のいずれかで表される、[2]
] に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0015] [化2]



[0016] 一般式 (AN1) 中、 A_{Q1}^- はカルボン酸アニオン又はスルホン酸アニオンを表す。 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表す。 L_{Q1} は、2 価の連結基を表す。 R^3 は、有機基を表す。

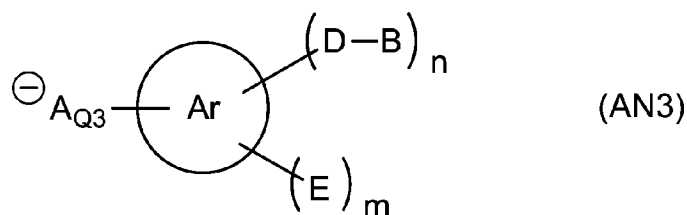
[0017] [化3]



[0018] 一般式 (AN2) 中、 A_{Q2}^- はカルボン酸アニオン又はスルホン酸アニオンを表す。 Xf は、水素原子、フッ素原子、少なくとも 1 つのフッ素原子で置換されたアルキル基、又はフッ素原子を有さない有機基を表す。 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又は、少なくとも 1 つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 L_{Q2} は、2 価の連結基を表す。 W は有機基を表す。 o は、1 ~ 3 の整数を表す。 p は、0 ~ 10 の整数を表す。 q は、0 ~ 10 の整数を表す。複数の Xf は、互いに同じでも異なっても良い。 p が 2 以上の整数を表す場合、複数の R^4 及び R^5 は、それぞれ互いに同じでも異なっても良い。 q が 2 以上の整数を表す場合、複数の L_{Q2} は、互いに同じでも異なっても良い。

[0019]

[化4]



[0020] 一般式 (AN3) 中、 A_{Q3} -はカルボン酸アニオン又はスルホン酸アニオンを表す。 A_r は、芳香族基を表す。 n 及び m は、0以上の整数を表す。 D は、単結合又は2価の連結基を表す。 B は、炭化水素基を表す。 E はカルボン酸アニオン、スルホン酸アニオン、及び $-(D-B)$ 基以外の置換基を表す。 n が2以上の整数を表す場合、複数の D 及び B は、それぞれ、互いに同じでも異なっても良い。 m が2以上の整数を表す場合、複数の E は、互いに同じでも異なっても良い。

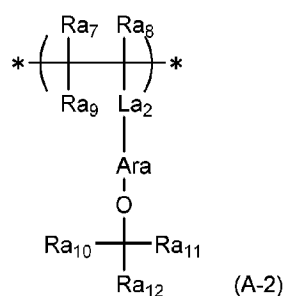
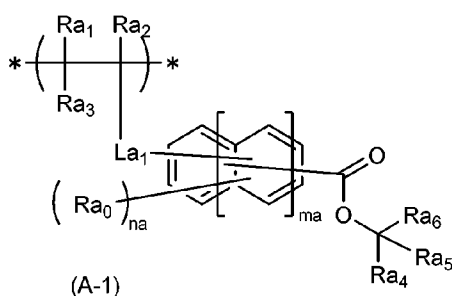
[0021] [5]

上記樹脂（Ａ）が酸の作用により分解し極性が増大する基を有する樹脂である〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0022] [6]

上記樹脂（Ａ）が、下記一般式（Ａ－１）で表される繰り返し単位及び一般式（Ａ－２）で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも１つの繰り返し単位を有する〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0023] [化5]



[0024] 一般式 (A-1) 中、 $R_{a_1} \sim R_{a_3}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルコキシカルボニル基を表す。

L_{a_1} は単結合又は2価の連結基を表す。

$R_{a_4} \sim R_{a_6}$ 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、芳香族複素環式基、アラルキル基、又は、アルケニル基を表す。 $R_{a_4} \sim R_{a_6}$ のうち2つが互いに結合して環を形成してもよい。

R_{a_0} はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、芳香族複素環式基、水酸基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表す。 R_{a_0} が複数存在する場合、複数の R_{a_0} は同一でも異なってもよい。

$R_{a_1} \sim R_{a_3}$ 、 L_{a_1} 、及び R_{a_0} のうち2つが互いに結合して環を形成してもよい。

n_a は0～4の整数を表す。 m_a は0～2の整数を表す。

一般式 (A-2) 中、 $R_{a_7} \sim R_{a_9}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルコキシカルボニル基を表す。

L_{a_2} は、単結合又は2価の連結基を表す。

A_{ra} は、芳香環基を表す。

$R_{a_{10}} \sim R_{a_{12}}$ 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、芳香族複素環式基、アラルキル基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、又は、アルケニル基を表す。

$R_{a_{10}} \sim R_{a_{12}}$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。

$R_{a_9} \sim R_{a_{12}}$ のうち少なくとも1つが A_{ra} と結合してもよい。

[0025] [7]

さらに、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含む [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]

[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により形成された感活性光線性又は感放射線性膜。

[0026] [9]

[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を用いて、基板上に感活性光線性又は感放射線性膜を形成する工程と、上記感活性光線性又は感放射線性膜を露光する工程と、上記露光された感活性光線性又は感放射線性膜を現像液を用いて現像する工程と、を含むパターン形成方法。

[1 0]

[9] に記載のパターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法。

発明の効果

[0027] 本発明により、極微細（例えば、線幅又はスペース幅 5 0 n m 以下）のパターン形成において、L W R 性能に優れ、且つ、現像欠陥の低減が可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することができる。

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

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明について詳細に説明する。

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

[0029] 本明細書において、「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（E U V : E x t r e m e U l t r a v i o l e t ）、X 線、軟 X 線、及び電子線（E B : E l e c t r o n B e a m ）等を意味する。

本明細書において、「光」とは、活性光線又は放射線を意味する。

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

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

[0030] 本明細書において、(メタ)アクリレートはアクリレート及びメタクリレートの少なくとも1種を表す。また(メタ)アクリル酸はアクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも1種を表す。

[0031] 本明細書において、樹脂の重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)、及び分散度(分子量分布ともいう)(M_w/M_n)は、GPC(Gel Permeation Chromatography)装置(東ソー株式会社製HLC-8120GPC)によるGPC測定(溶剤:テトラヒドロフラン、流量(サンプル注入量):10μL、カラム:東ソー株式会社製TSK gel Multipore HXL-M、カラム温度:40℃、流速:1.0mL/分、検出器:示差屈折率検出器(Refractive Index Detector))によるポリスチレン換算値として定義される。

[0032] 本明細書中における基(原子団)の表記について、本発明の趣旨に反しない限り、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さない基と共に置換基を含む基をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基(無置換アルキル基)のみならず、置換基を有するアルキル基(置換アルキル基)をも包含する。また、本明細書中における「有機基」とは、少なくとも1個の炭素原子を含む基をいう。

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

[0033] (置換基T)

置換基Tとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基及びtert-ブトキシ基等のアルコキシ基；シクロアルキルオキシ基；フェノキシ基及びp-トリルオキシ基等のアリールオキシ基；メトキシカルボニル基及びブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；シクロアルキルオキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基及びベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；アセチル基、ベンゾイル基、イソブチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基及びメトキシアリル基等のアシル基；スルファニル基；メチルスルファニル基及びtert-ブチルスルファニル基等のアルキルスルファニル基；フェニルスルファニル基及びp-トリルスルファニル基等のアリールスルファニル基；アルキル基；アルケニル基；シクロアルキル基；アリール基；芳香族複素環式基；ヒドロキシ基；カルボキシ基；ホルミル基；スルホ基；シアノ基；アルキルアミノカルボニル基；アリールアミノカルボニル基；スルホンアミド基；シリル基；アミノ基；カルバモイル基；等が挙げられる。また、これらの置換基が更に1個以上の置換基を有することができる場合は、その更なる置換基として上記した置換基から選択した置換基を1個以上有する基（例えば、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、トリフルオロメチル基など）も置換基Tの例に含まれる。

[0034] 本明細書において、表記される2価の基の結合方向は、特に断らない限り制限されない。例えば、「X-Y-Z」なる式で表される化合物中の、Yが-COO-である場合、Yは、-CO-O-であってもよく、-O-CO-であってもよい。上記化合物は「X-CO-O-Z」であってもよく、「X-O-CO-Z」であってもよい。

[0035] 本明細書において、酸解離定数（pKa）とは、水溶液中でのpKaを表し、具体的には、下記ソフトウェアパッケージ1を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を、計算により求められる値である。本明細書中に記載したpKaの値は、全て、このソフトウェア

パッケージを用いて計算により求めた値を示す。

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

[0036] また、 pK_a は、分子軌道計算法によっても求められる。この具体的な方法としては、熱力学サイクルに基づいて、水溶液中における H^+ 解離自由エネルギーを計算することで算出する手法が挙げられる。 H^+ 解離自由エネルギーの計算方法については、例えばDFT（密度汎関数法）により計算することができるが、他にも様々な手法が文献等で報告されており、これに制限されるものではない。なお、DFTを実施できるソフトウェアは複数存在するが、例えば、Gaussian16が挙げられる。

[0037] 本明細書において、 pK_a とは、上述した通り、ソフトウェアパッケージ1を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を計算により求められる値を指すが、この手法により pK_a が算出できない場合には、DFT（密度汎関数法）に基づいてGaussian16により得られる値を採用するものとする。

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

[0038] 本明細書において、「固形分」とは、感活性光線性又は感放射線性膜を形成する成分を意味し、溶剤は含まれない。また、感活性光線性又は感放射線性膜を形成する成分であれば、その性状が液体状であっても、固形分とみなす。

[0039] [感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物]

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（「本発明の組成物」ともいう。）は、樹脂（A）及びカチオンラジカル構造を有する塩（B）を含有する。

[0040] 本発明の組成物によれば、上記構成をとることにより、極微細（例えば、線幅又はスペース幅50nm以下）のパターン形成において、LWR性能に優れ、且つ、現像欠陥の低減が可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を得ることが可能となる。

その理由は明らかではないが、本発明者らは以下のように推測している。

本発明の組成物が含有する塩（B）は、カチオンラジカル構造を有する塩である。ここで、カチオンラジカル構造とは正電荷を有するラジカル構造を意味し、カチオンラジカル構造を有する塩とは、カチオン部とアニオン部とを有する塩において、カチオン部にさらにラジカルを有する塩を意味する。

本発明の組成物に活性光線又は放射線が照射されるとラジカルが生じる。また、組成物中に含みうる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により分解して最終的に酸を発生するが、その中間体としてラジカルが生じる。これらのラジカル中間体は、しばしば組成物中の化合物同士の架橋反応など予期せぬ副反応を引き起こす場合がある。一方、このように系中に生じたラジカルは、そのカチオンラジカル構造の安定性に起因して塩（B）に捕捉され、拡散が抑制される。結果として、酸の拡散や架橋などの副反応も抑制されることにより、上記の効果が得られるものと推定している。

[0041] 本発明の組成物は、典型的にはレジスト組成物であり、ポジ型のレジスト組成物であっても、ネガ型のレジスト組成物であってもよい。本発明の組成物は、アルカリ現像用のレジスト組成物であっても、有機溶剤現像用のレジスト組成物であってもよい。

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

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

以下、まず、本発明の組成物の各種成分について詳述する。

[0042] [樹脂 (A)]

本発明の組成物は、樹脂 (A) を含む。

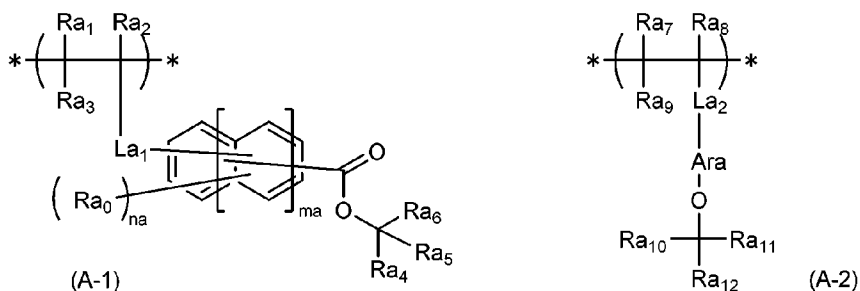
樹脂 (A) は、通常、酸の作用により分解し極性が増大する基（以下「酸分解性基」ともいう。）を含み、酸分解性基を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。

樹脂 (A) は、酸分解性基を有する場合、本発明の組成物を用いたパターン形成方法において、典型的には、現像液としてアルカリ現像液を採用した場合には、ポジ型パターンが好適に形成され、現像液として有機系現像液を採用した場合には、ネガ型パターンが好適に形成される。

[0043] 酸分解性基は、典型的には、酸の作用により分解して極性基を生じる基である。酸分解性基は、酸の作用により脱離する基（脱離基）で極性基が保護された構造を有することが好ましい。典型的には、樹脂 (A) は、酸の作用により極性が増大してアルカリ現像液に対する溶解度が増大し、有機溶剤に対する溶解度が減少する。

[0044] 樹脂 (A) は、一般式 (A-1) で表される繰り返し単位及び一般式 (A-2) で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの繰り返し単位を含むことが好ましい。一般式 (A-1) で表される繰り返し単位及び一般式 (A-2) で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの繰り返し単位は、酸分解性基を有する繰り返し単位であることが好ましい。

[0045] [化6]



[0046] 一般式 (A-1) 中、 $Ra_1 \sim Ra_3$ は、各々独立に、水素原子、アルキル

基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルコキシカルボニル基を表す。

$L a_1$ は単結合又は2価の連結基を表す。

$R a_4 \sim R a_6$ 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、芳香族複素環式基、アラルキル基、又は、アルケニル基を表す。 $R a_4 \sim R a_6$ のうち2つが互いに結合して環を形成してもよい。

$R a_0$ は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、芳香族複素環式基、水酸基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、又は、シアノ基を表す。 $R a_0$ が複数存在する場合、複数の $R a_0$ は同一でも異なってもよい。

$R a_1 \sim R a_3$ 、 $L a_1$ 、及び $R a_0$ のうち2つが互いに結合して環を形成してもよい。

$n a$ は0～4の整数を表す。 $m a$ は0～2の整数を表す。

[0047] 一般式(A-2)中、 $R a_7 \sim R a_9$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルコキシカルボニル基を表す。

$L a_2$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$A r a$ は、芳香環基を表す。

$R a_{10} \sim R a_{12}$ 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、芳香族複素環式基、アラルキル基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、又は、アルケニル基を表す。

$R a_{10} \sim R a_{12}$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。

$R a_9 \sim R a_{12}$ のうち少なくとも1つが $A r a$ と結合してもよい。

[0048] (一般式(A-1)で表される繰り返し単位)

一般式(A-1)の $R a_1 \sim R a_3$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルコキシカルボニル基を表す。

$R a_1 \sim R a_3$ のアルキル基としては、直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。アルキル基の炭素数は特に制限されないが、1～5が好ましく、1～3がより好ましい。

$R a_1 \sim R a_3$ のシクロアルキル基の炭素数は特に制限されないが、3～20が好ましく、5～15がより好ましい。 $R a_1 \sim R a_3$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びにノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

$R a_1 \sim R a_3$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子又はヨウ素原子が好ましい。

$R a_1 \sim R a_3$ のアルコキシカルボニル基中に含まれるアルキル基としては直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。アルコキシカルボニル基中に含まれるアルキル基の炭素数は特に制限されないが、1～5が好ましく、1～3がより好ましい。

[0049] 一般式(A-1)中の $L a_1$ は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、例えば、カルボニル基($-CO-$)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、アミド基($-CONR-$)、スルホンアミド基($-SO_2NR-$)、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、及びこれらの複数が連結した連結基等が挙げられる。上記Rはそれぞれ水素原子又は有機基を表し、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、及びこれらの組み合わせが好ましい。

$L a_1$ は、単結合又は $-COO-$ であることが好ましく、単結合であることがより好ましい。

[0050] 一般式(A-1)中の $R a_4 \sim R a_6$ 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、芳香族複素環式基、アラルキル基、又は、アルケニル基を表す。

[0051] $R a_4 \sim R a_6$ のアルキル基としては、直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。アルキル基の炭素数は特に制限されないが、1～10が好ましく

、1～6がより好ましい。R_{a4}～R_{a6}のアルキル基に含まれるメチレン基は、 —CO— 及び —O— の少なくとも1つで置き換わっていてもよい。

R_{a4}～R_{a6}のシクロアルキル基の炭素数は特に制限されないが、3～20が好ましく、5～15がより好ましい。R_{a4}～R_{a6}のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びにノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

R_{a4}～R_{a6}のアリール基の炭素数は特に制限されないが、6～20が好ましく、6～10がより好ましい。R_{a4}～R_{a6}のアリール基としては、フェニル基が最も好ましい。

R_{a4}～R_{a6}のアラルキル基としては、上述したR_{a4}～R_{a6}のアルキル基中の1個の水素原子を炭素数6～10のアリール基（好ましくはフェニル基）で置換した基が好ましく、例えば、ベンジル基等が挙げられる。

R_{a4}～R_{a6}のアルケニル基の炭素数は特に制限されないが、2～5が好ましく、2～4がより好ましい。R_{a4}～R_{a6}のアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

R_{a4}～R_{a6}の芳香族複素環式基は、硫黄原子、窒素原子及び酸素原子からなる群より選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含むことが好ましい。芳香族複素環式基に含まれるヘテロ原子の数は1～5個が好ましく、1～3個がより好ましい。芳香族複素環式基の炭素数は特に制限されないが、2～20が好ましく、3～15がより好ましい。芳香族複素環式基は単環でも多環でもよい。R_{a4}～R_{a6}の芳香族複素環式基としては、例えば、チエニル基、フラニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、ベンゾフラニル基、ピロール基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピリジル基、イソチアゾリル基、チアジアゾリル基等が挙げられる。

[0052] R_{a4}～R_{a6}のうち2つが互いに結合して環を形成してもよい。R_{a4}～R_{a6}のうち2つが結合して環を形成してなる基としては、シクロアルキル基が好ましい。上記シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、若しくは、

シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又は、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、若しくは、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましく、炭素数5～6の単環のシクロアルキル基がより好ましい。上記シクロアルキル基は、環を構成するメチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、カルボニル基等のヘテロ原子を含む基、又は、ビニリデン基で置き換わっていてもよい。これらのシクロアルキル基は、シクロアルカン環を構成するエチレン基の1つ以上が、ビニレン基で置き換わっていてもよい。

[0053] 一般式(A-1)中の $-C(R_{a_4})(R_{a_5})(R_{a_6})$ は脱離基であることが好ましく、 $-COO-C(R_{a_4})(R_{a_5})(R_{a_6})$ は、酸の作用により $-C(R_{a_4})(R_{a_5})(R_{a_6})$ が脱離して、カルボキシル基を生じることが好ましい。

[0054] 一般式(A-1)中の R_{a_0} は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、芳香族複素環式基、水酸基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、又は、シアノ基を表す。

R_{a_0} のアルキル基としては、直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。アルキル基の炭素数は特に制限されないが、1～5が好ましく、1～3がより好ましい。

R_{a_0} のシクロアルキル基の炭素数は特に制限されないが、3～20が好ましく、5～15がより好ましい。 $R_{a_1} \sim R_{a_3}$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びにノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

R_{a_0} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子又はヨウ素原子が好ましい。

R_{a_0} のアルコキシ基中に含まれるアルキル基としては直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。アルコキシ基中に含まれるアルキル基の炭素数は特に制限されないが、1～5が好ましく、1～3がより好ましい。

R a₀のアシルオキシ基中に含まれ得るアルキル基としては直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。R a₀のアシルオキシ基中に含まれ得るアルキル基の炭素数は特に制限されないが、1～5が好ましく、1～3がより好ましい。

R a₀のアシルオキシ基中に含まれ得るアリール基の炭素数は特に制限されないが、6～20が好ましく、6～10がより好ましい。R a₀のアシルオキシ基中に含まれ得るアリール基としては、フェニル基が最も好ましい。

R a₀のアルコキシカルボニル基中に含まれるアルキル基としては直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。アルコキシカルボニル基中に含まれるアルキル基の炭素数は特に制限されないが、1～5が好ましく、1～3がより好ましい。

R a₀のアリール基の炭素数は特に制限されないが、6～20が好ましく、6～10がより好ましい。R a₀のアリール基としては、フェニル基が最も好ましい。

R a₀の芳香族複素環式基は、硫黄原子、窒素原子及び酸素原子からなる群より選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含むことが好ましい。芳香族複素環式基に含まれるヘテロ原子の数は1～5個が好ましく、1～3個がより好ましい。芳香族複素環式基の炭素数は特に制限されないが、2～20が好ましく、3～15がより好ましい。芳香族複素環式基は単環でも多環でもよい。R a₀の芳香族複素環式基としては、例えば、チエニル基、フラニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、ベンゾフラニル基、ピロール基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピリジル基、イソチアゾリル基、チアジアゾリル基等が挙げられる。

[0055] 一般式 (A-1) 中の n_a は 0～4 の整数を表し、0～2 の整数を表すことが好ましく、0 又は 1 を表すことがより好ましく、0 を表すことが更に好ましい。

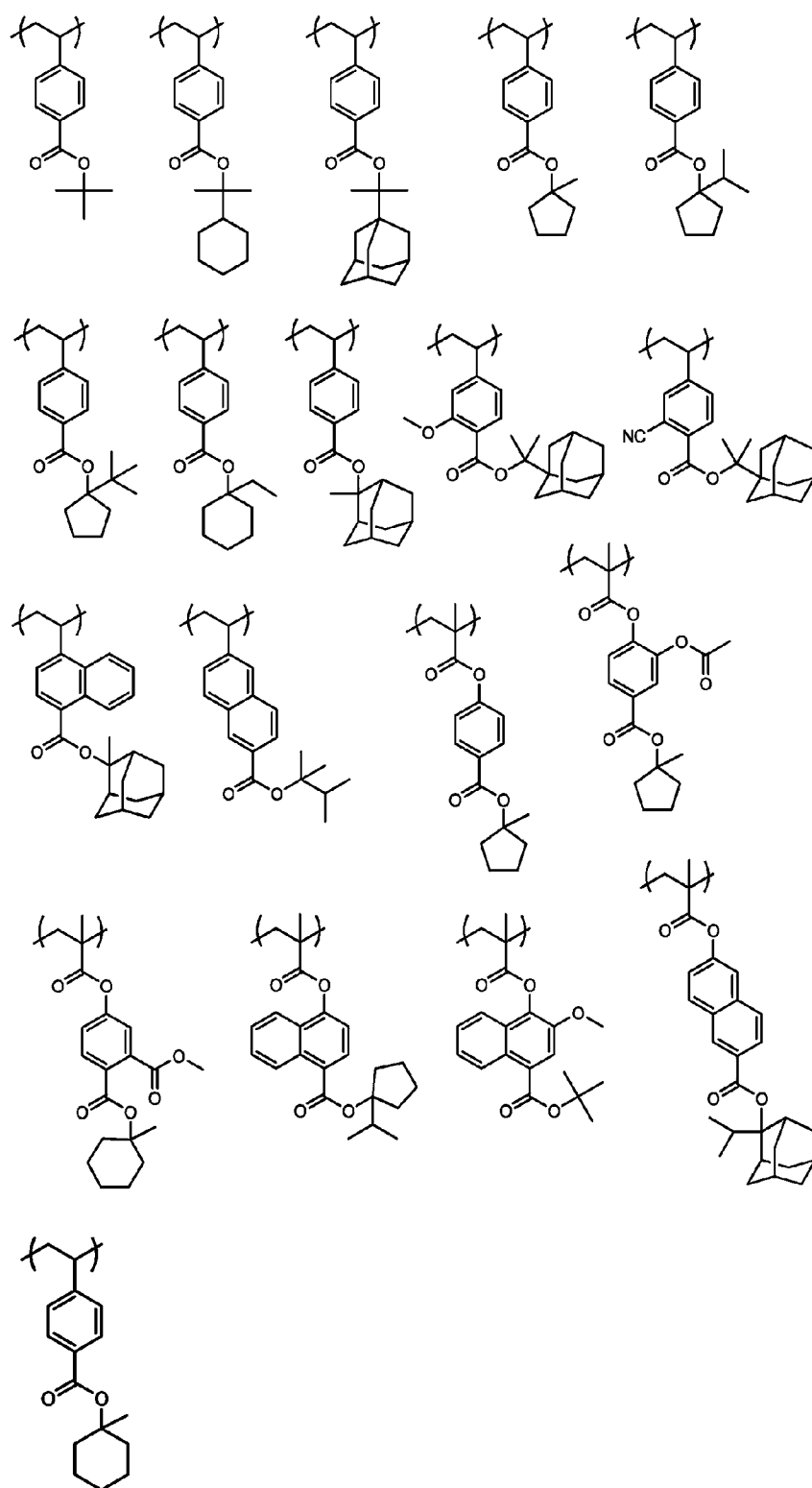
[0056] 一般式 (A-1) 中の m_a は 0～2 の整数を表し、0 又は 1 を表すことが好ましく、0 を表すことがより好ましい。一般式 (A-1) 中の芳香環は、

$m a$ が 0 を表す場合はベンゼンになり、1 を表す場合はナフタレンになり、2 を表す場合はアントラセンになる。

[0057] 一般式 (A-1) で表される繰り返し単位的具体例を以下に示すが、これらに限定されない。

[0058]

[化7]



[0059] (一般式 (A-2) で表される繰り返し単位)

一般式 (A-2) 中の $R_{a_7} \sim R_{a_9}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルコキシカルボニル基を表す。 $R_{a_7} \sim R_{a_9}$ についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述した一般式 (A-1) 中の $R_{a_1} \sim R_{a_3}$ についての説明、具体例及び好ましい範囲と同じである。

[0060] 一般式 (A-2) 中の L_{a_2} は、単結合又は2価の連結基を表す。 L_{a_2} についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述した一般式 (A-1) 中の L_{a_1} についての説明、具体例及び好ましい範囲と同じである。

[0061] 一般式 (A-2) 中の A_{ra} は、芳香環基を表す。 A_{ra} の芳香環基は、アリーレン基であることが好ましく、炭素数6～20のアリーレン基であることがより好ましく、炭素数6～10のアリーレン基であることが更に好ましく、フェニレン基又はナフチレン基であることが特に好ましく、フェニレン基であることが最も好ましい。

[0062] 一般式 (A-2) 中の $R_{a_{10}} \sim R_{a_{12}}$ 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、芳香族複素環式基、アラルキル基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、又は、アルケニル基を表す。

$R_{a_{10}} \sim R_{a_{12}}$ のアルキル基としては、直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。アルキル基の炭素数は特に制限されないが、1～5が好ましく、1～3がより好ましい。

$R_{a_{10}} \sim R_{a_{12}}$ のシクロアルキル基の炭素数は特に制限されないが、3～20が好ましく、5～15がより好ましい。 $R_{a_{10}} \sim R_{a_{12}}$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びにノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

$R_{a_{10}} \sim R_{a_{12}}$ のアルコキシ基中に含まれるアルキル基としては直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。アルコキシ基中に含まれるアルキル基の炭素数は特に制限されないが、1～5が好ましく、1～3がより好ましい。

。

$R a_{10} \sim R a_{12}$ のシクロアルキルオキシ基中に含まれるシクロアルキル基の炭素数は特に制限されないが、3～20が好ましく、5～15がより好ましい。 $R a_{10} \sim R a_{12}$ のシクロアルキルオキシ基中に含まれるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びにノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

$R a_{10} \sim R a_{12}$ のアリール基の炭素数は特に制限されないが、6～20が好ましく、6～10がより好ましい。 $R a_{10} \sim R a_{12}$ のアリール基としては、フェニル基が最も好ましい。

$R a_{10} \sim R a_{12}$ のアラルキル基としては、上述した $R a_{10} \sim R a_{12}$ のアルキル基中の1個の水素原子を炭素数6～10のアリール基（好ましくはフェニル基）で置換した基が好ましく、例えば、ベンジル基等が挙げられる。

$R a_{10} \sim R a_{12}$ のアルケニル基の炭素数は特に制限されないが、2～5が好ましく、2～4がより好ましい。 $R a_{10} \sim R a_{12}$ のアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

$R a_{10} \sim R a_{12}$ の芳香族複素環式基は、硫黄原子、窒素原子及び酸素原子からなる群より選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含むことが好ましい。芳香族複素環式基に含まれるヘテロ原子の数は1～5個が好ましく、1～3個がより好ましい。芳香族複素環式基の炭素数は特に制限されないが、2～20が好ましく、3～15がより好ましい。芳香族複素環式基は単環でも多環でもよい。 $R a_{10} \sim R a_{12}$ の芳香族複素環式基としては、例えば、チエニル基、フラニル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、ベンゾフラニル基、ピロール基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピリジル基、イソチアゾリル基、チアジアゾリル基等が挙げられる。

[0063] $R a_{10} \sim R a_{12}$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。 $R a_{10} \sim R a_{12}$ が結合して環を形成してなる基としては、シクロアルキ

ル基が好ましい。上記シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、若しくは、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又は、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、若しくは、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましく、炭素数5～6の単環のシクロアルキル基がより好ましい。上記シクロアルキル基は、環を構成するメチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、カルボニル基等のヘテロ原子を含む基、又は、ビニリデン基で置き換わっていてもよい。これらのシクロアルキル基は、シクロアルカン環を構成するエチレン基の1つ以上が、ビニレン基で置き換わっていてもよい。

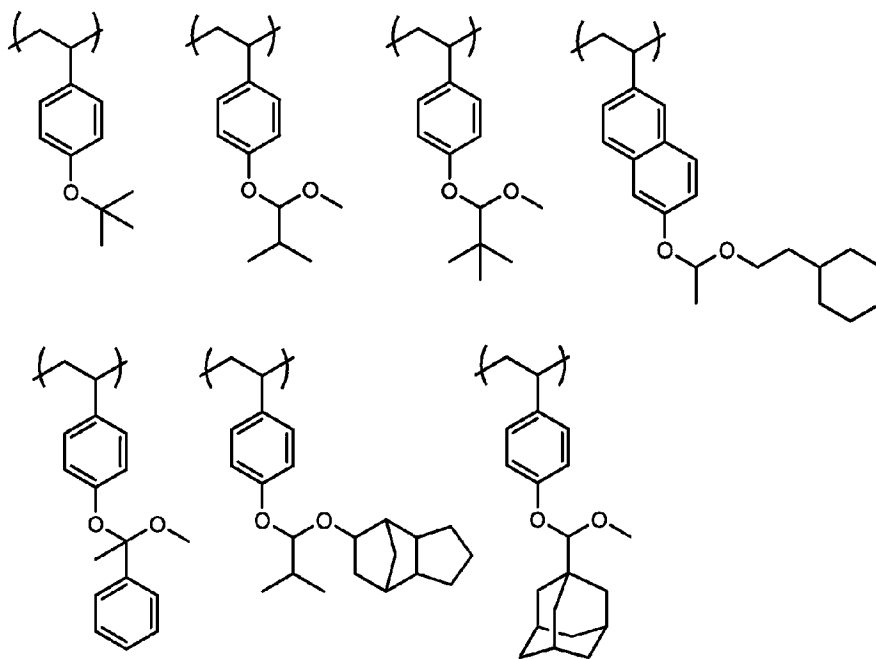
[0064] $R_{a_{10}} \sim R_{a_{12}}$ のうち少なくとも1つがアルコキシ基であることが好ましく、 $R_{a_{10}} \sim R_{a_{12}}$ のうち1つがアルコキシ基であり、かつ他の2つが水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基であることがより好ましい。

[0065] 一般式(A-2)中の $-C(R_{a_{10}})(R_{a_{11}})(R_{a_{12}})$ は脱離基であることが好ましく、 $-O-C(R_{a_{10}})(R_{a_{11}})(R_{a_{12}})$ は、酸の作用により $-C(R_{a_{10}})(R_{a_{11}})(R_{a_{12}})$ が脱離して、ヒドロキシ基(このヒドロキシ基は A_{ra} に結合しているためフェノール性水酸基である)を生じることが好ましい。

[0066] 一般式(A-2)で表される繰り返し単位の実例を以下に示すが、これらに限定されない。

[0067]

[化8]



[0068] 一般式（A－1）で表される繰り返し単位及び一般式（A－2）で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対して、5モル％以上が好ましく、10モル％以上がより好ましく、15モル％以上が更に好ましい。また、一般式（A－1）で表される繰り返し単位及び一般式（A－2）で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対して、70モル％以下が好ましく、60モル％以下がより好ましく、50モル％以下が更に好ましい。

[0069] 樹脂（A）が含む一般式（A－1）で表される繰り返し単位及び一般式（A－2）で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる繰り返し単位は、1種でもよいし、2種以上でもよい。2種以上含む場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であるのが好ましい。

[0070] （酸分解性基を有する繰り返し単位）

樹脂（A）は、上記以外の酸分解性基を有する繰り返し単位を含んでいてもよい。

酸分解性基は、酸の作用により分解して極性基を生じる基であることが好

ましい。

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

[0071] 酸の作用により脱離する脱離基としては、例えば、式（Y 1）～（Y 4）で表される基が挙げられる。

式（Y 1）： $-C(R_{x1})(R_{x2})(R_{x3})$

式（Y 2）： $-C(=O)OC(R_{x1})(R_{x2})(R_{x3})$

式（Y 3）： $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

式（Y 4）： $-C(R_n)(H)(Ar)$

[0072] 式（Y 1）及び式（Y 2）中、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、シクロアルキル基（単環若しくは多環）、アリール基（単環若しくは多環）、アラルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、又はアルケニル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）を表す。なお、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ の全てがアルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）である場合、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ のうち少なくとも2つはメチル基であることが好ましい。

なかでも、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ は、それぞれ独立に、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表すことが好ましく、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ は、それぞれ独立に、直鎖状のアルキル基を表すことがより好ましい。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ の2つが互いに結合して環（単環及び多環のいずれであってもよい）を形成してもよい。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル

基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、及び*t*-ブチル基等の炭素数1～5のアルキル基が好ましい。

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

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ のアリール基としては、炭素数6～10のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントリル基等が挙げられる。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ のアラルキル基としては、上述した $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ のアルキル基中の1個の水素原子を炭素数6～10のアリール基（好ましくはフェニル基）で置換した基が好ましく、例えば、ベンジル基等が挙げられる。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ のアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

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

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 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、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基、又はビニリデン基で置き換わっていてもよい。また、これらのシクロアルキル基は、シクロアルカン環を構成するエチレン基の1つ以上が、ビニレン基で置き換わっていてもよい。

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

[0073] 式(Y3)中、 $R_{36} \sim R_{38}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機

基を表す。 R_{37} と R_{38} とは、互いに結合して環を形成してもよい。1価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基等が挙げられる。 R_{36} は水素原子であることも好ましい。

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

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

[0074] 式(Y4)中、Arは、芳香環基を表す。 R_n は、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。 R_n とArとは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。Arはより好ましくはアリール基である。

[0075] 酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対して、5モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましく、15モル%以上が更に好ましい。また、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対して、70モル%以下が好ましく、60モル%以下がより好ましく、50モル%以下が更に好ましい。

[0076] 樹脂(A)が含む酸分解性基を有する繰り返し単位は、1種でもよいし、2種以上でもよい。2種以上含む場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であるのが好ましい。また、酸分解性基を有する繰り返し単位として、上述の一般式(A-1)又は(A-2)で表される繰り返し単位を含む場合においては、これらを含めた合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であるのが好ましい。

[0077] (極性基を有する繰り返し単位)

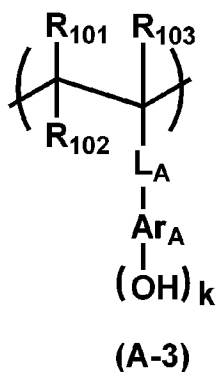
樹脂（Ａ）は、極性基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

極性基を有する繰り返し単位は、前述した一般式（Ａ－１）で表される繰り返し単位及び一般式（Ａ－２）で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる繰り返し単位や、酸分解性基を有する繰り返し単位とは異なる繰り返し単位であることが好ましい。

極性基を有する繰り返し単位の極性基としては、例えば、水酸基、ラクトン基、スルトン基、ラクタム基、イミド基、アミド基、スルホンアミド基、カーボネート基、ウレタン基、ウレア基、ニトリル基、スルホキシド基、スルホニル基等が挙げられる。極性基は酸基であってもよい。極性基としては、水酸基又はラクトン基が好ましく、芳香族性水酸基がより好ましく、フェノール性水酸基が更に好ましい。

[0078] 極性基を有する繰り返し単位は、下記一般式（Ａ－３）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0079] [化9]



[0080] 一般式（Ａ－３）中、 R_{101} 、 R_{102} 及び R_{103} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルコキシカルボニル基を表す。 R_{102} は Ar_A と結合して環を形成してもよく、その場合の R_{102} は単結合又はアルキレン基を表す。

L_A は、単結合又は２価の連結基を表す。

Ar_A は、芳香環基を表す。

k は、１～５の整数を表す。

[0081] 一般式 (A-3) 中の R_{101} 、 R_{102} 及び R_{103} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルコキシカルボニル基を表す。 R_{101} 、 R_{102} 及び R_{103} についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述した一般式 (A-1) 中の $R_{a1} \sim R_{a3}$ についての説明、具体例及び好ましい範囲と同じである。

[0082] 一般式 (A-3) 中の $A r_A$ は芳香環基を表し、より具体的には $(k+1)$ 価の芳香環基を表す。 k が 1 である場合における 2 価の芳香環基は、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基等の炭素数 6～18 のアリーレン基、又は、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環等のヘテロ環を含む 2 価の芳香環基が好ましい。上記芳香環基は、置換基を有していてもよい。

k が 2 以上の整数である場合における $(k+1)$ 価の芳香環基の具体例としては、2 価の芳香環基の上記した具体例から、 $(k-1)$ 個の任意の水素原子を除してなる基が挙げられる。

$(k+1)$ 価の芳香環基は、更に置換基を有していてもよい。

$(k+1)$ 価の芳香環基が有し得る置換基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基；フェニル基等のアリール基；等が挙げられる。

$A r_A$ は炭素数 6～18 の芳香環基を表すことが好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基又はビフェニレン環基を表すことがより好ましい。

[0083] 一般式 (A-3) 中の L_A は単結合又は 2 価の連結基を表す。

L_A が表す 2 価の連結基としては、特に限定されないが、例えば、 $-COO-$ 、 $-CONR_{64}-$ 、アルキレン基、又はこれらの基の 2 種以上を組み合わせ

せてなる基が挙げられる。上記 R_{64} は水素原子又はアルキル基を表す。

上記アルキレン基としては、特に限定されないが、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、及びオクチレン基等の炭素数 1 ～ 8 のアルキレン基が好ましい。

R_{64} がアルキル基を表す場合のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基等の炭素数 20 以下のアルキル基が挙げられ、炭素数 8 以下のアルキル基が好ましい。

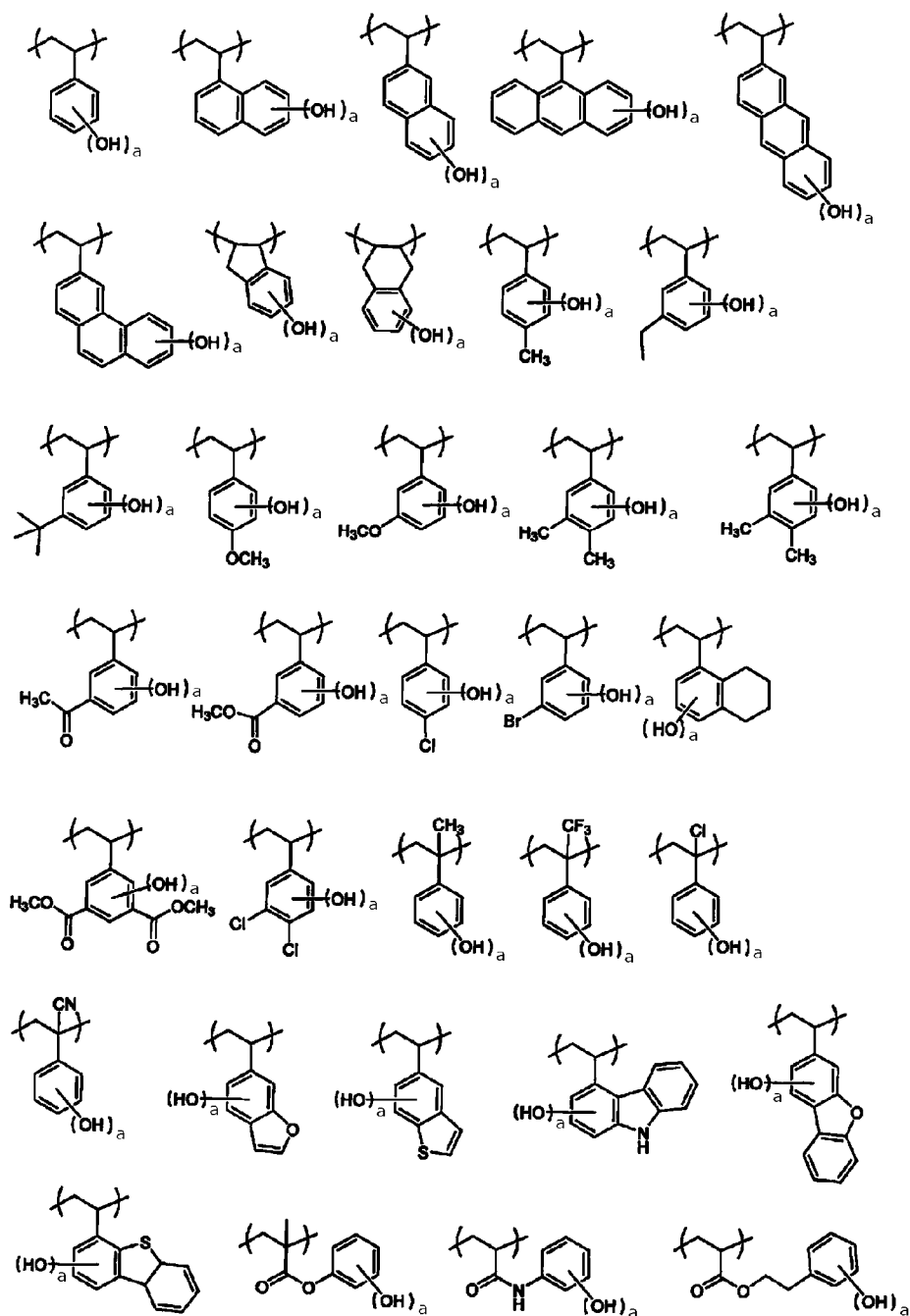
[0084] 一般式 (A-3) で表される繰り返し単位は、ヒドロキシスチレン構造を備えていることが好ましい。すなわち、 Ar_A はベンゼン環基を表すことが好ましい。

k は 1 ～ 3 の整数を表すことが好ましく、1 又は 2 を表すことがより好ましい。

[0085] 一般式 (A-3) で表される繰り返し単位的具体例を以下に示すが、これらに限定されない。式中、 a は 1 ～ 3 の整数を表す。

[0086]

[化10]



[0087] 樹脂（Ａ）中の極性基を有する繰り返し単位の含有量は、特に限定されないが、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して２０モル％以上であることが好ましく、３０モル％以上であることがより好ましく、４０モル％以上であることが更に好ましい。また、極性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹

脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して９０モル％以下であることが好ましく、８５モル％以下であることがより好ましく、８０モル％以下であることが更に好ましい。

[0088] 樹脂（Ａ）が含む極性基を有する繰り返し単位は、１種でもよいし、２種以上でもよい。２種以上含む場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であるのが好ましい。

[0089] （ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位）

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

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

[0090] ラクトン基又はスルトン基としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればよい。ラクトン構造又はスルトン構造は、５～７員環ラクトン構造又は５～７員環スルトン構造が好ましい。なかでも、ビスクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で５～７員環ラクトン構造に他の環構造が縮環しているもの、又はビスクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で５～７員環スルトン構造に他の環構造が縮環しているものがより好ましい。

樹脂（Ａ）について、国際公開第２０２２／０２４９２８号の〔０１２０〕～〔０１３４〕の記載を参照として取り込むことができる。

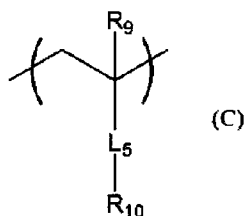
[0091] （酸分解性基及び酸基のいずれも有さず、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位）

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

とは異なることが好ましい。

[0092] 単位Xとしては、式(C)で表される繰り返し単位が好ましい。

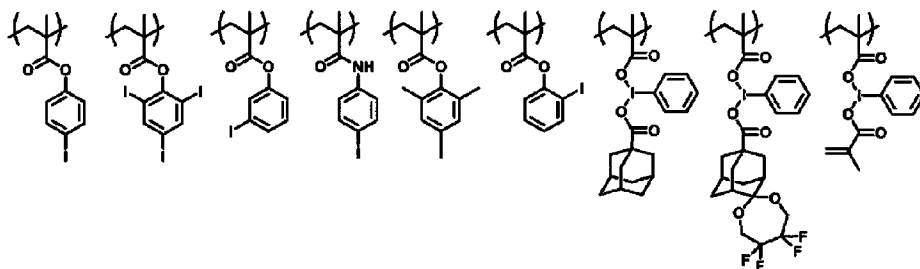
[0093] [化11]



[0094] L_5 は、単結合、又はエステル基を表す。 R_9 は、水素原子、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有してもよいアルキル基を表す。 R_{10} は、水素原子、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有してもよいアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有してもよいシクロアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有してもよいアリール基、又はこれらを組み合わせた基を表す。

[0095] フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位を以下に例示する。

[0096] [化12]



[0097] 単位Xの含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対して、0モル%以上が好ましく、5モル%以上がより好ましく、10モル%以上が更に好ましい。また、その上限値としては、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対して、50モル%以下が好ましく、45モル%以下がより好ましく、40モル%以下が更に好ましい。

[0098] 樹脂(A)の繰り返し単位のうち、フッ素原子、臭素原子及びヨウ素原子の少なくとも1つを含む繰り返し単位の合計含有量は、樹脂(A)の全繰り返し

返し単位に対して、10モル%以上が好ましく、20モル%以上がより好ましく、30モル%以上が更に好ましく、40モル%以上が特に好ましい。上限値は特に制限されないが、例えば、樹脂(A)の全繰り返し単位に対して、100モル%以下である。

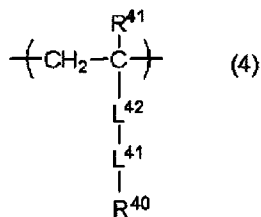
なお、フッ素原子、臭素原子及びヨウ素原子の少なくとも1つを含む繰り返し単位としては、例えば、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を有し、かつ、酸分解性基を有する繰り返し単位、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を有し、かつ、酸基を有する繰り返し単位、及びフッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位が挙げられる。

[0099] (光酸発生基を有する繰り返し単位)

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

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

[0100] [化13]

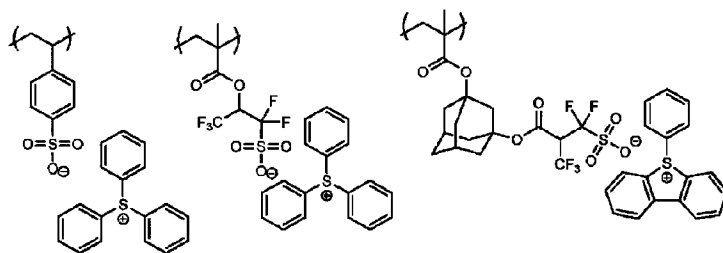


[0101] R^{41} は、水素原子又はメチル基を表す。 L^{41} は、単結合、又は2価の連結基を表す。 L^{42} は、2価の連結基を表す。 R^{40} は、活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生させる構造部位を表す。

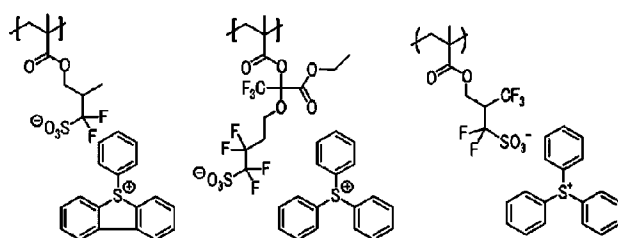
光酸発生基を有する繰り返し単位を以下に例示するが、これらに限定されない。

[0102]

[化14]



[0103] [化15]



[0104] そのほか、式（４）で表される繰り返し単位としては、例えば、特開２０１４－０４１３２７号公報の段落〔００９４〕～〔０１０５〕に記載された繰り返し単位、及び国際公開第２０１８／１９３９５４号の段落〔００９４〕に記載された繰り返し単位が挙げられる。

[0105] 樹脂（Ａ）が光酸発生基を有する繰り返し単位を含む場合、光酸発生基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、１モル％以上が好ましく、５モル％以上がより好ましい。また、その上限値としては、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、４０モル％以下が好ましく、３５モル％以下がより好ましく、３０モル％以下が更に好ましい。

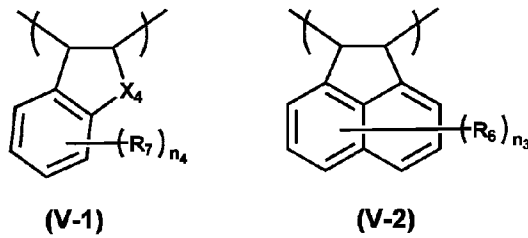
[0106] （式（Ｖ－１）又は下記式（Ｖ－２）で表される繰り返し単位）

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

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

[0107]

[化16]



[0108] 式中、

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

n_3 は、0～6 の整数を表す。

n_4 は、0～4 の整数を表す。

X_4 は、メチレン基、酸素原子、又は硫黄原子である。

式 (V-1) 又は (V-2) で表される繰り返し単位を以下に例示する。

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

[0109] (主鎖の運動性を低下させるための繰り返し単位)

樹脂 (A) は、発生酸の過剰な拡散又は現像時のパターン崩壊を抑制できる点から、ガラス転移温度 (T_g) が高い方が好ましい。 T_g は、 90°C より大きいことが好ましく、 100°C より大きいことがより好ましく、 110°C より大きいことが更に好ましく、 125°C より大きいことが特に好ましい。なお、現像液への溶解速度が優れる点から、 T_g は 400°C 以下が好ましく、 350°C 以下がより好ましい。

なお、本明細書において、樹脂 (A) 等のポリマーのガラス転移温度 (T_g) (以下「繰り返し単位の T_g 」) は、以下の方法で算出する。まず、ポリマー中に含まれる各繰り返し単位のみからなるホモポリマーの T_g を、B

i c e r a n o法によりそれぞれ算出する。次に、ポリマー中の全繰り返し単位に対する、各繰り返し単位の質量割合 (%) を算出する。次に、F o x の式 (M a t e r i a l s L e t t e r s 62 (2008) 3152等に記載) を用いて各質量割合におけるT gを算出して、それらを総和して、ポリマーのT g (°C) とする。

B i c e r a n o法は、P r e d i c t i o n o f p o l y m e r p r o p e r t i e s, M a r c e l D e k k e r I n c, N e w Y o r k (1993) に記載されている。B i c e r a n o法によるT gの算出は、ポリマーの物性概算ソフトウェアMDL P o l y m e r (M D L I n f o r m a t i o n S y s t e m s, I n c.) を用いて行うことができる。

[0110] 樹脂 (A) のT gを大きくする (好ましくは、T gを90°C超とする) には、樹脂 (A) の主鎖の運動性を低下させることが好ましい。樹脂 (A) の主鎖の運動性を低下させる方法は、以下の (a) ~ (e) の方法が挙げられる。

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

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

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

[0111] 上記 (a) の具体的な達成手段の一例としては、樹脂 (A) に式 (A) で

表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0112] [化17]

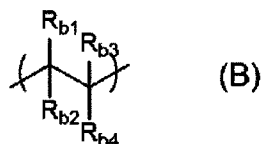


[0113] 式 (A)、 R_A は、多環構造を含む基を表す。 R_x は、水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。多環構造を含む基とは、複数の環構造を含む基であり、複数の環構造は縮合していても、縮合していなくてもよい。

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

[0114] 上記 (b) の具体的な達成手段の一例としては、樹脂 (A) に式 (B) で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0115] [化18]



[0116] 式 (B) 中、 $R_{b1} \sim R_{b4}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $R_{b1} \sim R_{b4}$ のうち少なくとも2つ以上が有機基を表す。

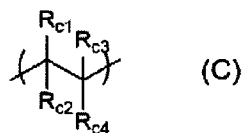
有機基の少なくとも1つが、繰り返し単位中の主鎖に直接環構造が連結している基である場合、他の有機基の種類は特に制限されない。

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

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

[0117] 上記(c)の具体的な達成手段の一例としては、樹脂(A)に式(C)で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0118] [化19]

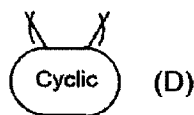


[0119] 式(C)中、 $R_{c1} \sim R_{c4}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $R_{c1} \sim R_{c4}$ のうち少なくとも1つが、主鎖炭素から原子数3以内に水素結合性の水素原子を含む基である。なかでも、樹脂(A)の主鎖間の相互作用を誘発するうえで、原子数2以内(より主鎖近傍側)に水素結合性の水素原子を有することが好ましい。

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

[0120] 上記(d)の具体的な達成手段の一例としては、樹脂(A)に式(D)で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0121] [化20]



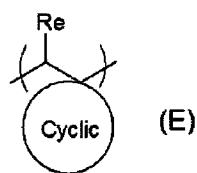
[0122] 式(D)中、「Cyclic」は、環状構造で主鎖を形成している基を表す。環の構成原子数は特に制限されない。

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

[0123] 上記(e)の具体的な達成手段の一例としては、樹脂(A)に式(E)で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0124]

[化21]



[0125] 式 (E) 中、R e は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、例えば、置換基を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基が挙げられる。

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

式 (E) で表される繰り返し単位の実例としては、国際公開第 2 0 1 8 / 1 9 3 9 5 4 号の段落 [0 1 3 1] ~ [0 1 3 3] に記載のものが挙げられる。

[0126] (ラクトン基、スルトン基、カーボネート基、水酸基、シアノ基、及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも 1 種類の基を有する繰り返し単位)

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

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

[0127] 樹脂 (A) は、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有していてもよい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環式炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましい。

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、酸分解性基を有さないこと

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

[0128] 樹脂 (A) は、アルカリ可溶性基を有する繰返し単位を有していてもよい。

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

[0129] (脂環式炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰返し単位)

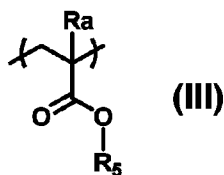
樹脂 (A) は、脂環式炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰返し単位を有してもよい。これにより液浸露光時にレジスト膜から液浸液への低分子成分の溶出が低減できる。脂環式炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰返し単位として、例えば、1-アダマンチル(メタ)アクリレート、ジアダマンチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、又はシクロヘキシル(メタ)アクリレート由来の繰返し単位が挙げられる。

[0130] (水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、式 (I I I) で表される繰返し単位)

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

[0131]

[化22]



[0132] 式(III)中、 R_5 は少なくとも1つの環状構造を有し、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない炭化水素基を表す。

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

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

[0133] 樹脂(A)は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性、標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、解像性、耐熱性、及び感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有していてもよい。

[0134] 樹脂(A)としては、特に、本発明の組成物がArF用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として用いられる場合、繰り返し単位の全てが、エチレン性不飽和結合を有する化合物に由来する繰り返し単位で構成されることが好ましい。特に、繰り返し単位の全てが(メタ)アクリレート系繰り返し単位で構成されることが好ましい。繰り返し単位の全てが(メタ)アクリレート系繰り返し単位で構成される場合、繰り返し単位の全てがメタクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位の全てがアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位の全てがメタクリレート系繰り返し単位とアクリレート系繰り返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができ、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の50モル%以下であることが好ましい。

[0135] 樹脂(A)は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成できる。

GPC法によりポリスチレン換算値として、樹脂(A)の重量平均分子量

(Mw) は、30,000以下が好ましく、1,000~30,000がより好ましく、3,000~30,000が更に好ましく、5,000~15,000が特に好ましい。

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

[0136] 本発明の組成物において、樹脂(A)の含有量は、本発明の組成物の全固形分に対して、40.0~99.9質量%が好ましく、60.0~90.0質量%がより好ましい。

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

[0137] [カチオンラジカル構造を有する塩(B)]

本発明の組成物はカチオンラジカル構造を有する塩(B)(以下、単に「塩(B)」ともいう)を含有する。

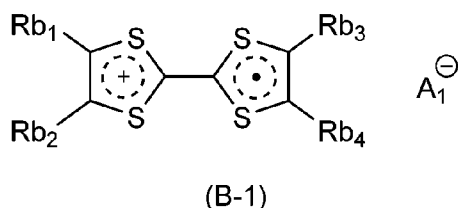
[0138] 上述のように、塩(B)は、カチオンラジカル構造を有することにより、ラジカル捕捉機能を有する。そのため、活性光線又は放射線の照射により系中に発生するラジカルを捕捉し、その結果として、酸の拡散を抑制できるものと推定している。すなわち、塩(B)は、本発明の組成物において、酸拡散制御剤として機能することができる。

[0139] 塩(B)の構造としては、カチオンラジカル構造を有する限りにおいて特に限定はされないが、下記一般式(B-1)又は一般式(B-2)で表される化合物であることが好ましい。

[0140] <一般式(B-1)で表される化合物>

[0141]

[化23]



[0142] 一般式 (B-1) 中、 $Rb_1 \sim Rb_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、チオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、ヘテロアリール基、カルボニル基、シアノ基、又はこれらの組み合わせからなる基を表し、互いに結合して環を形成していても良い。 A_1^- は対アニオンを表す。

[0143] $Rb_1 \sim Rb_4$ が表すアルキル基としては、例えば、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられ、炭素数 1 ～ 4 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基が好ましい。

[0144] $Rb_1 \sim Rb_4$ が表すアルケニル基としては、例えば、炭素数 2 ～ 10 の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基が挙げられ、炭素数 2 ～ 4 の直鎖状又は分岐鎖状のアルケニル基が好ましい。

[0145] $Rb_1 \sim Rb_4$ が表すアルキニル基としては、例えば、炭素数 2 ～ 10 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキニル基が挙げられ、炭素数 2 ～ 4 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキニル基が好ましい。

[0146] $Rb_1 \sim Rb_4$ が表すアリール基としては、例えば、炭素数 6 ～ 20 のアリール基が挙げられ、炭素数 6 ～ 10 のアリール基が好ましく、フェニル基が好ましい。

[0147] $Rb_1 \sim Rb_4$ が表すアルコキシ基中に含まれるアルキル基としては、上述の $Rb_1 \sim Rb_4$ としてのアルキル基が挙げられ、好ましい例も同様である。

[0148] $Rb_1 \sim Rb_4$ が表すアルキルチオ基中に含まれるアルキル基としては、上述の $Rb_1 \sim Rb_4$ としてのアルキル基が挙げられ、好ましい例も同様である。

[0149] $Rb_1 \sim Rb_4$ が表すアリールチオ基中に含まれるアリール基としては、上

述の $Rb_1 \sim Rb_4$ としてのアリール基が挙げられ、好ましい例も同様である。

[0150] $Rb_1 \sim Rb_4$ が表すヘテロアリール基としては、硫黄原子、窒素原子、及び酸素原子からなる群より選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含むことが好ましい。ヘテロアリール基の炭素数は特に制限されないが、2～20が好ましく、3～15がより好ましい。ヘテロアリール基は単環でも多環でもよい。ヘテロアリール基としては、例えば、チエニル基、フラニル基、ピロール基、オキサゾリル基、チアゾリル基、イミダゾリル基、ピリジニル基、イソチアゾリル基、チアジアゾリル基等が挙げられる。

[0151] これらの2つ以上を組み合わせる基は、特に限定されないが、例えば、カルボニル基と、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、及びアルコキシ基からなる群から選択される少なくとも一つを組み合わせる基が挙げられる。

[0152] $Rb_1 \sim Rb_4$ が表す上記基は、さらに置換基を有していても良い。さらなる置換基としては、例えば、上述の $Rb_1 \sim Rb_4$ としての各基が挙げられる。

[0153] $Rb_1 \sim Rb_4$ は、互いに結合して環を形成しても良い。この場合、 Rb_1 と Rb_2 、又は、 Rb_3 と Rb_4 が結合して環を形成することが好ましく、そのいずれであってもよい。

[0154] $Rb_1 \sim Rb_4$ が互いに結合して形成される環は単環でもよいし、多環でもよい。また、芳香環であってもよく、非芳香環であってもよい。

[0155] $Rb_1 \sim Rb_4$ が互いに結合して形成される環は、5員環～7員環であることが好ましい。

芳香環としては、芳香族炭化水素環であっても、芳香族ヘテロ環であってもよい。

芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環が好ましい。

芳香族ヘテロ環としては、硫黄原子、窒素原子、及び酸素原子からなる群より選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含む芳香族ヘテロ環が好ましく

、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピリジン環、イソチアゾール環、チアジアゾール環等が挙げられる。

[0156] 非芳香環としては、脂肪族炭化水素環であっても、脂肪族ヘテロ環であってもよい。

脂肪族炭化水素環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環等のシクロアルカン環やシクロヘキセン環等のシクロアルケン環が挙げられる。

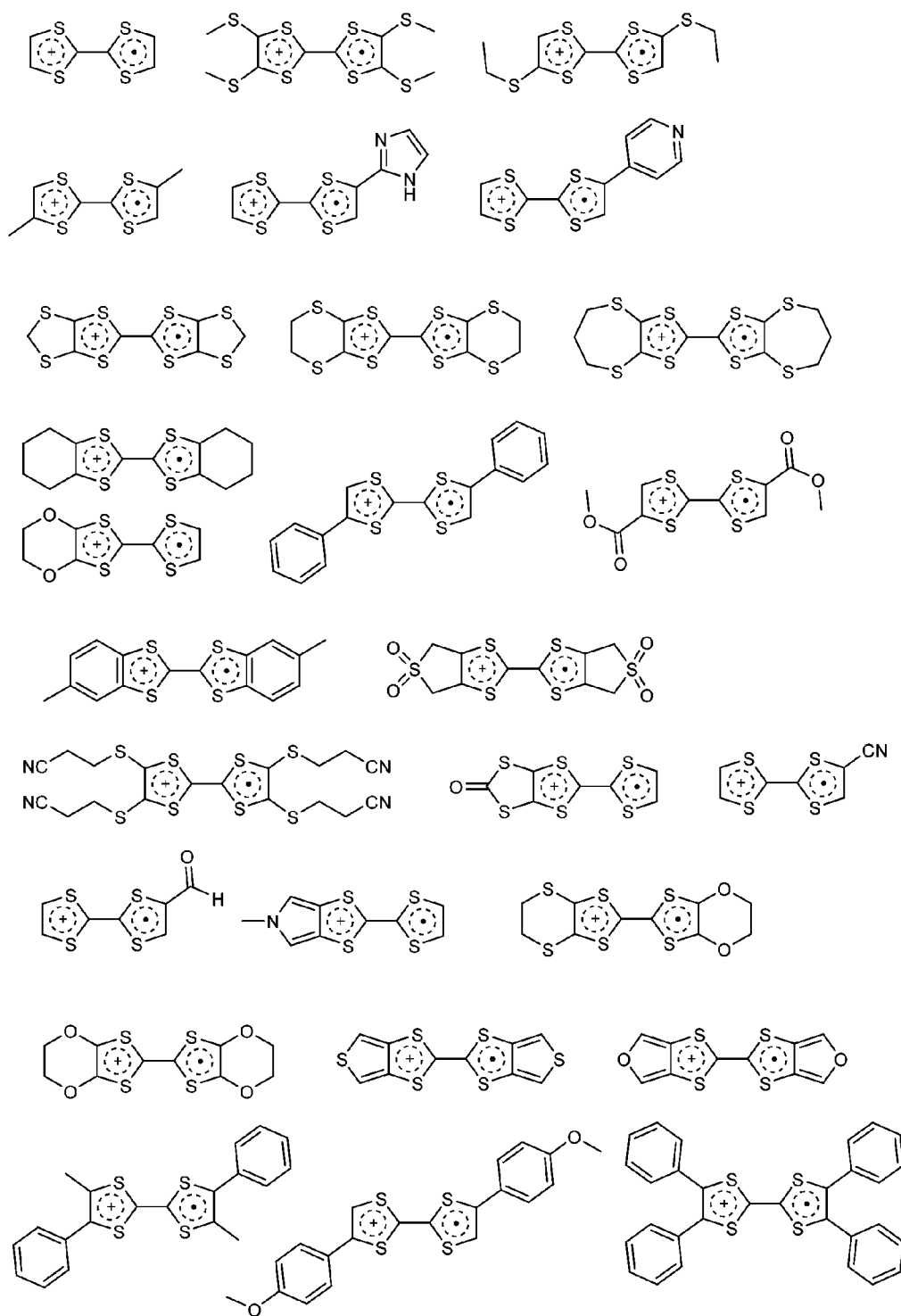
脂肪族ヘテロ環としては、硫黄原子、窒素原子、及び酸素原子からなる群より選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含む脂肪族ヘテロ環が好ましく、例えば、上述の脂肪族炭化水素環に含まれるメチレン基が、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-C(=O)-$ 等のヘテロ原子を含む基に置換された環が挙げられる。例えば、 $-Y-(CH_2)_n-Y-$ 基（ Y は、硫黄原子又は酸素原子を表し、 n は1～3の整数を表す）が、一般式（B-1）中に明示される5員環における隣接する2つの炭素原子（具体的には、 Rb_1 が結合する炭素原子と Rb_2 が結合する炭素原子、又は、 Rb_3 が結合する炭素原子と Rb_4 が結合する炭素原子）と共に形成する環が挙げられる。

[0157] $Rb_1 \sim Rb_4$ が互いに結合して形成する環は、さらに置換基を有していても良い。さらなる置換基としては、例えば、上述の $Rb_1 \sim Rb_4$ としての各基が挙げられる。

[0158] 以下に一般式（B-1）で表される化合物のカチオンラジカル構造を有するカチオン部の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0159]

[化24]



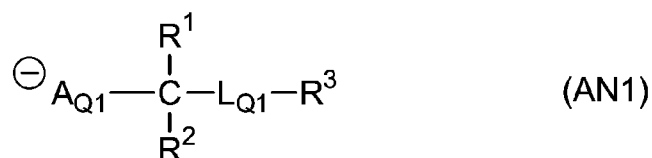
[0160] 一般式 (B-1) 中、 A_1 -は対アニオンを表す。

一般式 (B-1) の対アニオンとしては特に限定されないが、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、及びトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオン等の有機アニオンが挙げられる。中でも、カルボン酸アニオンまたはスルホン酸アニオンであることが好ましい。

対アニオンの構造としては、下記一般式（AN1）～（AN3）のいずれかで表される構造であることがより好ましい。

[0161] [化25]



[0162] 一般式（AN1）中、 A_{Q1}^- はカルボン酸アニオン又はスルホン酸アニオンを表す。 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表す。 L_{Q1} は、2価の連結基を表す。 R^3 は、有機基を表す。

[0163] 一般式（AN1）中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表す。

置換基は特に制限されないが、電子求引性基ではない基が好ましい。電子求引性基ではない基としては、例えば、炭化水素基、水酸基、オキシ炭化水素基、オキシカルボニル炭化水素基、アミノ基、炭化水素置換アミノ基、及び、炭化水素置換アミド基が挙げられる。

電子求引性基ではない基としては、それぞれ独立に、 $-R'$ 、 $-OH$ 、 $-OR'$ 、 $-OCOR'$ 、 $-NH_2$ 、 $-NR'_2$ 、 $-NHR'$ 、又は、 $-NHCOOR'$ が好ましい。 R' は、1価の炭化水素基である。

[0164] 上記 R' で表される1価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、及びブチル基等のアルキル基；エテニル基、プロペニル基、及びブテニル基等のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基、及びブチニル基等のアルキニル基等の1価の直鎖状又は分岐鎖状の炭化水素基；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、ノルボルニル基、及びアダマンチル基等のシクロアルキル基；シクロプロペ

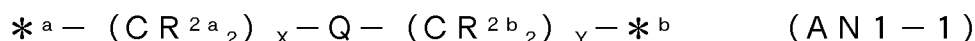
ニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、及びノルボルネニル基等のシクロアルケニル基等の1価の脂環炭化水素基；フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントリル基、及びメチルアントリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、及びアントリルメチル基等のアラルキル基等の1価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

なかでも、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭化水素基（シクロアルキル基が好ましい）又は水素原子が好ましい。

[0165] L_{Q1} は、2価の連結基を表す。

2価の連結基としては、例えば、 $-O-CO-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、アルキレン基（炭素数1～6が好ましい）、シクロアルキレン基（炭素数3～15が好ましい）、アルケニレン基（炭素数2～6が好ましい）、及び、これらの複数を組み合わせた2価の連結基が挙げられる。なかでも、2価の連結基としては、 $-O-CO-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-CO-O-$ アルキレン基、 $-COO-$ アルキレン基、又は、 $-CONH-$ アルキレン基が好ましく、 $-O-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ アルキレン基、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2-$ 、又は、 $-COO-$ アルキレン基がより好ましい。

[0166] L_{Q1} としては、例えば、下記式（AN1-1）で表される基が好ましい。



[0167] 式（AN1-1）中、 $*^a$ は、一般式（AN1）における R^3 との結合位置を表す。

$*^b$ は、一般式（AN1）における $-C(R^1)(R^2)-$ との結合位置を表す。

X及びYは、それぞれ独立に、0～10の整数を表し、0～3の整数が好ましい。

R^{2a} 及び R^{2b} は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

R^{2a} 及び R^{2b} がそれぞれ複数存在する場合、複数存在する R^{2a} 及び R^{2b} は、それぞれ同一でも異なってもよい。

ただし、 Y が 1 以上の場合、一般式 (AN1) における $-C(R^1)(R^2)-$ と直接結合する CR^{2b}_2 における R^{2b} は、フッ素原子以外である。

Q は、 $*^A-O-CO-O-*^B$ 、 $*^A-CO-*^B$ 、 $*^A-CO-O-*^B$ 、 $*^A-O-CO-*^B$ 、 $*^A-O-*^B$ 、 $*^A-S-*^B$ 、又は、 $*^A-SO_2-*^B$ を表す。

ただし、式 (AN1-1) 中の $X+Y$ が 1 以上、かつ、式 (AN1-1) 中の R^{2a} 及び R^{2b} のいずれもが全て水素原子である場合、 Q は、 $*^A-O-CO-O-*^B$ 、 $*^A-CO-*^B$ 、 $*^A-O-CO-*^B$ 、 $*^A-O-*^B$ 、 $*^A-S-*^B$ 、又は、 $*^A-SO_2-*^B$ を表す。

$*^A$ は、一般式 (AN1) における R^3 側の結合位置を表し、 $*^B$ は、一般式 (AN1) における $-SO_3^-$ 側の結合位置を表す。

[0168] 一般式 (AN1) 中、 R^3 は、有機基を表す。

上記有機基は、炭素原子を 1 以上有していれば特に制限はなく、直鎖状の基（例えば、直鎖状のアルキル基）でも、分岐鎖状の基（例えば、 t -ブチル基等の分岐鎖状のアルキル基）でもよく、環状の基であってもよい。上記有機基は、置換基を有していても、有していなくてもよい。上記有機基は、ヘテロ原子（酸素原子、硫黄原子、及び／又は、窒素原子等）を有していても、有していなくてもよい。

[0169] なかでも、 R^3 は、環状構造を有する有機基であることが好ましい。上記環状構造は、単環でも多環でもよく、置換基を有していてもよい。環状構造を含む有機基における環は、一般式 (AN1) 中の L_{Q1} と直接結合していることが好ましい。

上記環状構造を有する有機基は、例えば、ヘテロ原子（酸素原子、硫黄原子、及び／又は、窒素原子等）を有していても、有していなくてもよい。ヘテロ原子は、環状構造を形成する炭素原子の 1 つ以上と置換していてもよい。

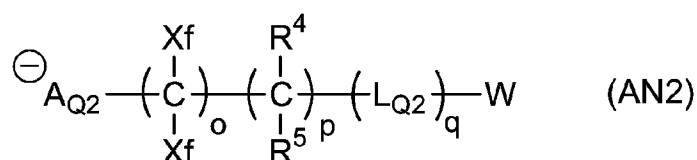
上記環状構造を有する有機基は、例えば、環状構造の炭化水素基、ラクト

ン環基、及び、スルトン環基が好ましい。なかでも、上記環状構造を有する有機基は、環状構造の炭化水素基が好ましい。

上記環状構造の炭化水素基は、単環又は多環のシクロアルキル基が好ましい。これらの基は、置換基を有していてもよい。

上記シクロアルキル基は、単環（シクロヘキシル基等）でも多環（アダマンチル基等）でもよく、炭素数は5～12が好ましい。

[0170] [化26]



[0171] 一般式（AN2）中、 A_{Q2}^- はカルボン酸アニオン又はスルホン酸アニオンを表す。 Xf は、水素原子、フッ素原子、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基、又はフッ素原子を有さない有機基を表す。 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又は、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 L_{Q2} は、2価の連結基を表す。 W は有機基を表す。 o は、1～3の整数を表す。 p は、0～10の整数を表す。 q は、0～10の整数を表す。複数の Xf は、互いに同じでも異なっても良い。 p が2以上の整数を表す場合、複数の R^4 及び R^5 は、それぞれ互いに同じでも異なっても良い。 q が2以上の整数を表す場合、複数の L_{Q2} は、互いに同じでも異なっても良い。

[0172] Xf は、水素原子、フッ素原子、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基、又はフッ素原子を有さない有機基を表す。このアルキル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～4がより好ましい。少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基としては、パーフルオロアルキル基が好ましい。

Xf は、フッ素原子又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基であることが好ましく、フッ素原子又は CF_3 であることがより好ましく、双方の Xf がフッ素原子であることが更に好ましい。

[0173] R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又は、少なくとも 1 つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 R^4 及び R^5 が複数存在する場合、 R^4 及び R^5 は、それぞれ同一でも異なってもよい。

R^4 及び R^5 で表されるアルキル基は、炭素数 1 ~ 4 が好ましい。上記アルキル基は置換基を有していてもよい。 R^4 及び R^5 としては、水素原子が好ましい。

[0174] L_{Q2} は、2 価の連結基を表す。 L_{Q2} の定義は、一般式 (A N 1) 中の L_{Q1} と同義である。

[0175] W は、環状構造を含む有機基を表す。なかでも、環状の有機基であることが好ましい。

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

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

[0176] アリール基は、単環又は多環であってもよい。上記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、及び、アントリル基が挙げられる。

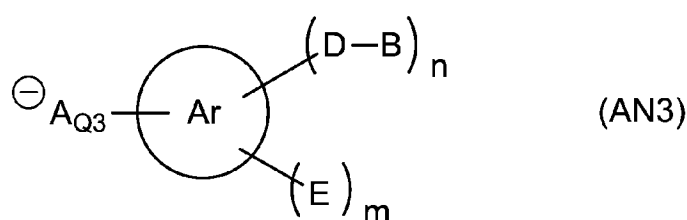
複素環基は、単環又は多環であってもよい。なかでも、多環の複素環基である場合、より酸の拡散を抑制できる。複素環基は、芳香族性を有していてもよいし、芳香族性を有していなくてもよい。芳香族性を有している複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオ

フェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、及び、ピリジン環が挙げられる。芳香族性を有していない複素環としては、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環、スルトン環、ピペリジン環、ピペラジン環及び、デカヒドロイソキノリン環が挙げられる。複素環基における複素環としては、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、又は、デカヒドロイソキノリン環が好ましい。

[0177] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよい。上記置換基としては、例えば、アルキル基（直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよく、炭素数1～12が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、及び、スピロ環のいずれであってもよく、炭素数3～20が好ましい）、アリール基（炭素数6～14が好ましい）、水酸基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及び、スルホン酸エステル基が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であってもよい。

[0178] 一般式（AN2）で表されるアニオンとしては、 $A_{Q2A}^- - CF_2 - CH_2 - OCO - (L_{Q2})_{q'} - W$ 、 $A_{Q2A}^- - CF_2 - CHF - CH_2 - OCO - (L_{Q2})_{q'} - W$ 、 $A_{Q3}^- - CF_2 - COO - (L_{Q2})_{q'} - W$ 、 $A_{Q3}^- - CF_2 - CF_2 - CH_2 - CH_2 - (L_{Q2})_q - W$ 、 $A_{Q2A}^- - CF_2 - (L_{Q2})_q - W$ 、 $A_{Q2A}^- - CF_2 - CF_2 - CF_2 - (L_{Q2})_q - W$ 、又は、 $A_{Q2A}^- - CF_2 - CH(CF_3) - OCO - (L_{Q2})_{q'} - W$ が好ましい。ここで、 A_{Q2A}^- 、 L_{Q2} 、 q 及び W は、一般式（AN2）と同様である。 A_{Q2A}^- はカルボン酸アニオン又はスルホン酸アニオンを表す。 q' は、0～10の整数を表す。

[0179] [化27]



[0180] 一般式 (A_nN₃) 中、A_{Q3}⁻はカルボン酸アニオン又はスルホン酸アニオンを表す。A_rは、芳香族基を表す。n及びmは、0以上の整数を表す。Dは、単結合又は2価の連結基を表す。Bは、炭化水素基を表す。Eはカルボン酸アニオン、スルホン酸アニオン、及びー(D-B)基以外の置換基を表す。nが2以上の整数を表す場合、複数のD及びBは、それぞれ、互いに同じでも異なっても良い。mが2以上の整数を表す場合、複数のEは、互いに同じでも異なっても良い。

[0181] 一般式 (A_nN₃) 中、A_rは、芳香族基を表す。芳香族基としては、アリール基（フェニル基等）が好ましい。

[0182] n及びmは、0以上の整数を表す。nとしては、0～4が好ましく、0～3がより好ましい。mとしては、0～3が好ましく、0～2がより好ましい。

[0183] Dは、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、スルホキシド基、スルホン基、スルホン酸エステル基、エステル基、及び、これらの2種以上の組み合わせからなる基が挙げられる。

[0184] Bは、炭化水素基を表す。

Bとしては、脂肪族炭化水素基が好ましく、イソプロピル基等の分岐鎖状のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、又は更に置換基を有してもよいアリール基（トリシクロヘキシルフェニル基等）がより好ましい。

[0185] Eは、カルボン酸アニオン、スルホン酸アニオン、及びー(D-B)基以外の置換基を表す。置換基としては、例えば、フッ素原子及び水酸基が挙げられる。

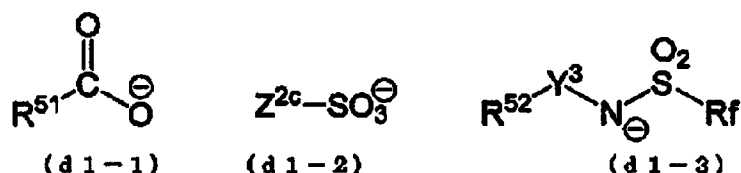
[0186] 一般式 (A_nN₃) で表されるアニオンとしては、ベンゼンスルホン酸アニオンであってもよく、分岐鎖状のアルキル基又はシクロアルキル基によって置換されたベンゼンスルホン酸アニオンであることが好ましい。

また、一般式 (A_nN₃) で表されるアニオンとしては、安息香酸アニオン

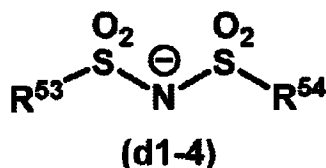
であってもよい。安息香酸アニオンは、更に置換基を有していても良い。

[0187] また、対アニオン A_1^- としては、下記式 (d 1 - 1) ~ (d 1 - 4) で表されるアニオンも挙げられる。

[0188] [化28]



[0189] [化29]



[0190] 式 (d 1 - 1) 中、 R^{51} は置換基 (例えば、水酸基) を有していてもよい炭化水素基を表す。炭化水素基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、環状構造を有していてもよい。

[0191] 式 (d 1 - 2) 中、 Z^{2c} は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基 (ただし、S に隣接する炭素原子にはフッ素原子が置換されない) を表す。

Z^{2c} における上記炭化水素基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、環状構造を有していてもよい。また、上記炭化水素基における炭素原子 (好ましくは、上記炭化水素基が環状構造を有する場合における、環員原子である炭素原子) は、カルボニル炭素 ($-\text{C}=\text{O}-$) であってもよい。上記炭化水素基としては、例えば、置換基を有していてもよいノルボルニル基を有する基が挙げられる。上記ノルボルニル基を形成する炭素原子は、カルボニル炭素であってもよい。

式 (d 1 - 1) 中の「 $\text{R}^{51}-\text{COO}^-$ 」、及び式 (d 1 - 2) 中の「 $\text{Z}^{2c}-\text{SO}_3^-$ 」は、上述の式 (AN 1) ~ (AN 3) で表されるアニオンとは異なる。

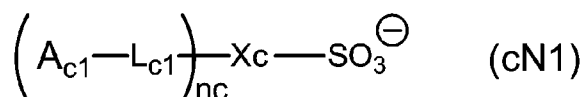
ることが好ましい。例えば、 R^{51} 、 Z^{2c} は、アリール基以外が好ましい。例えば、 Z^{2c} における、 $-SO_3^-$ に対して α 位及び β 位の原子は、置換基としてフッ素原子を有する炭素原子以外の原子が好ましい。例えば、 Z^{2c} は、 $-SO_3^-$ に対して α 位の原子及び／又は β 位の原子は環状基中の環員原子であることが好ましい。

[0192] 式(d1-3)中、 R^{52} は有機基（好ましくはフッ素原子を有する炭化水素基）を表し、 Y^3 は直鎖状、分岐鎖状、若しくは、環状のアルキレン基、アリーレン基、又は、カルボニル基を表し、 R^f は炭化水素基を表す。

[0193] 式(d1-4)中、 R^{53} 及び R^{54} は、それぞれ独立に、有機基（好ましくはフッ素原子を有する炭化水素基）を表す。 R^{53} 及び R^{54} は互いに結合して環を形成していてもよい。

[0194] また、対アニオン A_1^- としては、酸の作用により分解する基を有していてもよく、下記一般式(cN1)で表されるアニオンであってもよい。

[0195] [化30]



[0196] 一般式(cN1)中、

L_{c1} は単結合又は2価の連結基を表す。 L_{c1} が複数存在するとき、複数の L_{c1} は同一であっても異なってもよい。

A_{c1} は酸の作用により分解する基を表す。 A_{c1} が複数存在するとき、複数の A_{c1} は同一であっても異なってもよい。

nc は1から5の整数を表す。

Xc は $n+1$ 価の連結基を表す。

[0197] 一般式(cN1)中、 L_{c1} は単結合又は2価の連結基を表す。

L_{c1} が表す2価の連結基としては、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、炭化水素基（例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、及び、アリーレン基等）、及び、これらの複数が連結した連

結基が挙げられる。なかでも、 L_{c1} としては、アルキレン基、アリーレン基、 $-\text{アリーレン基}-\text{フッ素原子}$ 若しくは ヨウ素原子 を有するアルキレン基、 $-\text{COO}-R_t$ 基、又は $-\text{O}-R_t$ 基が好ましい。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。

[0198] アリーレン基としては、フェニレン基が好ましい。

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

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

R_t としては、炭素数 $1 \sim 5$ のアルキレン基が好ましく、 $-\text{CH}_2$ 基、 $-(\text{CH}_2)_2$ 基、又は、 $-(\text{CH}_2)_3$ 基がより好ましい。

[0199] L_{c1} は、アリーレン基、アルキレン、又は単結合が特に好ましく、フェニレン基又は単結合が最も好ましい。

[0200] 一般式(c N 1)中、 A_{c1} は酸の作用により分解する基を表す。

酸の作用により分解する基は、酸の作用により脱離する基(脱離基)で極性基が保護された構造を有することが好ましい。

[0201] 極性基としては、上述の樹脂(A)の酸分解性基を有する繰り返し単位において記載した極性基が挙げられ、なかでも、カルボキシル基、フェノール性水酸基、フッ素化アルコール基(好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基)、又は、スルホン酸基が好ましく、カルボキシル基又はフェノール性水酸基がより好ましい。

酸の作用により脱離する基としては、例えば、上述の樹脂(A)に記載の式(Y 1)～(Y 4)で表される基が挙げられる。

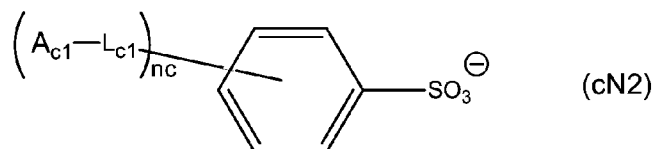
[0202] 一般式(c N 1)中、 n_c は 1 から 5 の整数を表す。 n_c は、 $1 \sim 3$ の整数が好ましい。

[0203] 一般式(c N 1)中、 X_c は $n+1$ 価の連結基を表す。

X_cは、芳香環基であることが好ましく、炭素数6～20の芳香環基であることがより好ましく、ベンゼン環基がさらに好ましい。

[0204] 上記一般式(cN1)で表されるアニオンは、下記一般式(cN2)で表されるアニオンであることがより好ましい。

[0205] [化31]

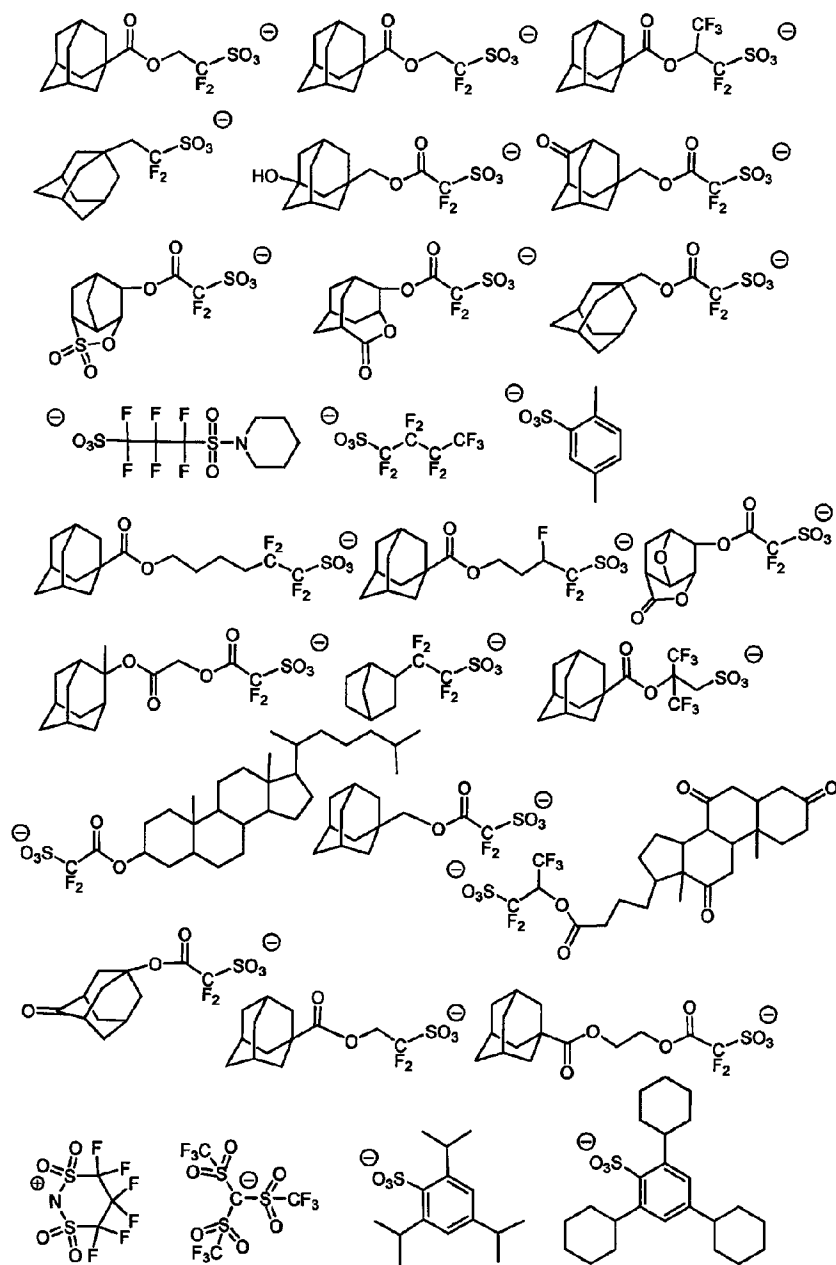


[0206] 一般式(cN2)中、L_{c1}、A_{c1}、及びn_cは、上述の一般式(cN1)中のL_{c1}、A_{c1}、及びn_cと同義であり、好ましい例も同様である。

[0207] 以下に一般式(B-1)で表される化合物の対アニオンA₁⁻の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

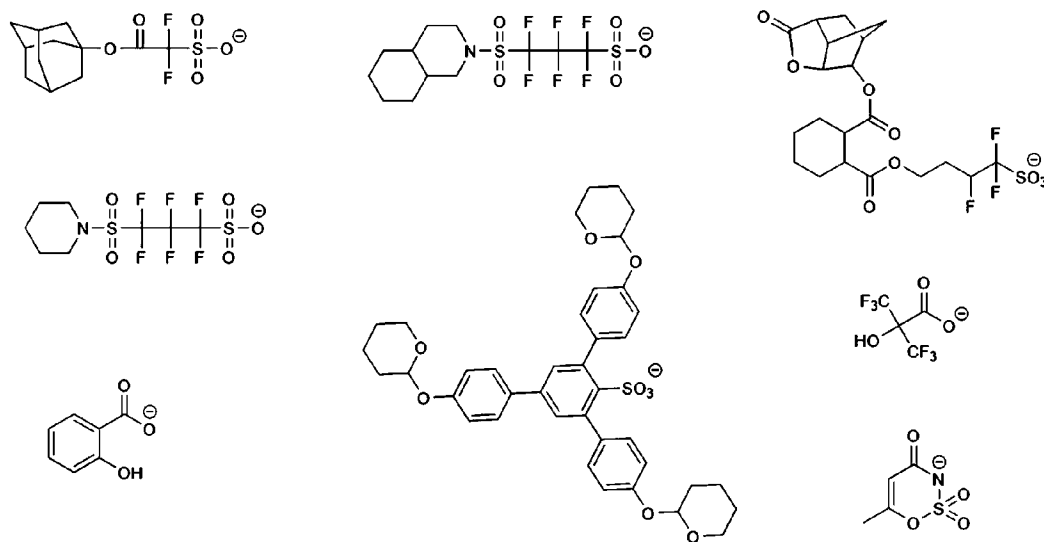
[0208]

[化32]



[0209]

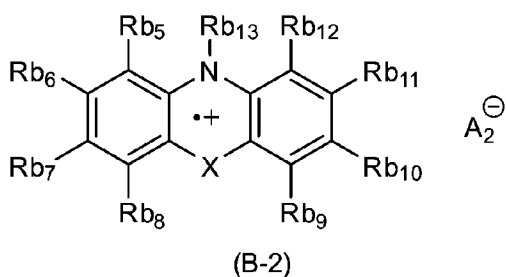
[化33]



[0210] 一般式 (B-1) で表される化合物は、公知の方法を参照して合成することができ、例えば、Chem. Lett. 1994, 23, 1827-1828や、J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 3852-3853等に記載の方法を参照して合成することができる。具体的な合成例は後述する実施例で示す。

[0211] <一般式 (B-2) で表される化合物>

[0212] [化34]



[0213] 一般式 (B-2) 中、 $Rb_5 \sim Rb_{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、チオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、カルボニル基、ヒドロキシ基、シアノ基、又はこれらの組み合わせからなる基を表す。 Rb_{13} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はアリール基を表す

。Xは、 $-S-$ 、 $-O-$ 、又は $-NR_{b_{14}}-$ を表す。 $R_{b_{14}}$ は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はアリール基を表す。 $R_{b_5} \sim R_{b_{14}}$ は互いに結合して環を形成していても良い。 A_2^- は対アニオンを表す。

[0214] $R_{b_5} \sim R_{b_{12}}$ が表すアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、及びこれらの組み合わせからなる基としては、上述の $R_{b_1} \sim R_{b_4}$ が表すアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、及びこれらの組み合わせからなる基が挙げられ、好ましい例も同様である。

[0215] $R_{b_5} \sim R_{b_{12}}$ が表す上記基は、さらに置換基を有していても良い。さらなる置換基としては、例えば、上述の $R_{b_1} \sim R_{b_4}$ としての各基が挙げられる。

[0216] $R_{b_{13}}$ が表すアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びアリール基としては、上述の $R_{b_1} \sim R_{b_4}$ が表すアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びアリール基が挙げられ、好ましい例も同様である。

[0217] $R_{b_{13}}$ が表す上記基は、さらに置換基を有していても良い。さらなる置換基としては、例えば、上述の $R_{b_1} \sim R_{b_4}$ としての各基が挙げられる。

[0218] Xは、 $-S-$ 、 $-O-$ 、又は $-NR_{b_{14}}-$ を表す。 $R_{b_{14}}$ は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はアリール基を表す。

$R_{b_{14}}$ が表すアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びアリール基としては、上述の $R_{b_1} \sim R_{b_4}$ が表すアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びアリール基が挙げられ、好ましい例も同様である。

[0219] $R_{b_5} \sim R_{b_{14}}$ は互いに結合して環を形成していても良い。

$R_{b_5} \sim R_{b_{14}}$ が互いに結合して形成される環は単環でもよいし、多環でもよい。また、芳香環であってもよく、非芳香環であってもよい。

[0220] 芳香環としては、芳香族炭化水素環であっても、芳香族ヘテロ環であってもよい。

芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環が好ましい。

芳香族ヘテロ環としては、硫黄原子、窒素原子、及び酸素原子からなる群より選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含む芳香族ヘテロ環が好ましく、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピリジン環、イソチアゾール環、チアジアゾール環等が挙げられる。

[0221] 非芳香環としては、脂肪族炭化水素環であっても、脂肪族ヘテロ環であってもよい。

脂肪族炭化水素環としては、例えば、シクロヘキサン環等のシクロアルカン環やシクロヘキセン環等のシクロアルケン環が挙げられる。

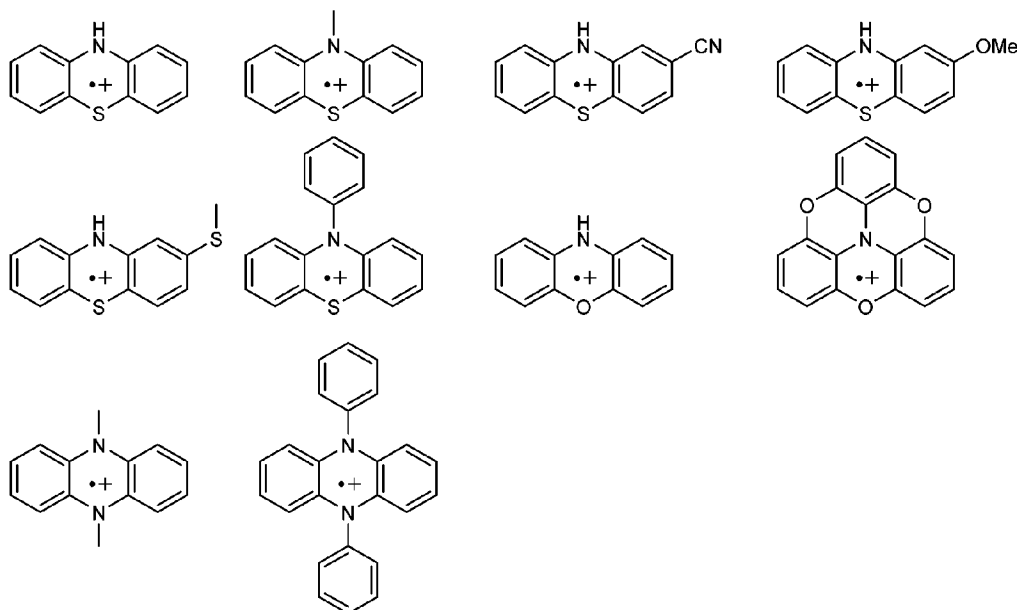
脂肪族ヘテロ環としては、硫黄原子、窒素原子、及び酸素原子からなる群より選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含む脂肪族ヘテロ環が好ましく、例えば、上述の脂肪族炭化水素環に含まれるメチレン基が、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-C(=O)-$ 等のヘテロ原子を含む基に置換された環が挙げられる。

[0222] $Rb_5 \sim Rb_{14}$ が互いに結合して形成する環は、さらに置換基を有していても良い。さらなる置換基としては、例えば、上述の $Rb_1 \sim Rb_4$ としての各基が挙げられる。

[0223] 以下に一般式 (B-2) で表される化合物のカチオンラジカル構造を有するカチオン部の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。式中、Me はメチル基を表す。

[0224]

[化35]



[0225] A_2^- は対アニオンを表す。 A_2^- が表す対アニオンとしては、上述の A_1^- が表す対アニオンが挙げられ、好ましい例も同様である。

[0226] 一般式（B-2）で表される化合物は、公知の方法を参照して合成することができる。具体的な合成例は後述する実施例で示す。

[0227] 塩（B）は、典型的には、カチオンラジカル構造と対アニオンを有する化合物である。対アニオンとしては、上述の A_1^- が表す対アニオンを挙げることができ、好ましい例も同様である。

上記塩（B）は、対アニオンとして、カルボン酸アニオン又はスルホン酸アニオンを有することが好ましい。

上記一般式（B-1）における A_1^- 、又は、上記一般式（B-2）における A_2^- が、上記一般式（AN1）～（AN3）のいずれかで表されることが好ましい。

[0228] 本発明の組成物において、塩（B）の含有量は、本発明の組成物の全固形分に対して、0.1～40.0質量%が好ましく、1.0～25.0質量%がより好ましく、1.0～15.0質量%が特に好ましい。

本発明の組成物において、塩（B）は1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。2種以上使用する場合は、その合計含有量が、上記

好適含有量の範囲内であるのが好ましい。

[0229] 〔活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（C）〕

本発明の組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（光酸発生剤）を含むことが好ましい。

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

光酸発生剤が、低分子化合物の形態である場合、光酸発生剤の分子量は3000以下が好ましく、2000以下がより好ましく、1000以下が更に好ましい。下限は特に制限されないが、100以上が好ましい。

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

光酸発生剤は、低分子化合物の形態であることが好ましい。

光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により、 pK_a が -2.0 以上の酸を発生する化合物であることが好ましく、 pK_a が -2.0 以上 1.0 以下の酸を発生する化合物であることが更に好ましい。

[0230] 光酸発生剤としては、例えば、「 $M^+ X^-$ 」で表される化合物（オニウム塩）が挙げられ、露光により有機酸を発生する化合物であることが好ましい。

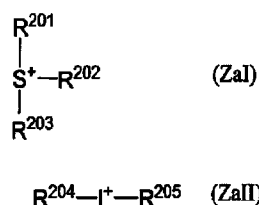
上記有機酸として、例えば、スルホン酸（脂肪族スルホン酸、芳香族スルホン酸、及びカンファースルホン酸等）、カルボン酸（脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、及びアラルキルカルボン酸等）、カルボニルスルホニルイミド酸、ビス（アルキルスルホニル）イミド酸、及びトリス（アルキルスルホニル）メチド酸が挙げられる。

[0231] 「 $M^+ X^-$ 」で表される化合物において、 M^+ は、有機カチオンを表す。

有機カチオンとしては特に制限されない。有機カチオンの価数は、1又は2価以上であってもよい。

なかでも、上記有機カチオンとしては、式 (Z a I) で表されるカチオン (以下「カチオン (Z a I)」ともいう。)、又は、式 (Z a I I) で表されるカチオン (以下「カチオン (Z a I I)」ともいう。) が好ましい。

[0232] [化36]



[0233] 上記式 (Z a I) において、 R^{201} 、 R^{202} 、及び R^{203} は、それぞれ独立に、有機基を表す。

R^{201} 、 R^{202} 、及び R^{203} としての有機基の炭素数は、1～30が好ましく、1～20がより好ましい。 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ 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、エステル基、アミド基、又はカルボニル基を含んでいてもよい。 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ の内の2つが結合して形成する基としては、例えば、アルキレン基 (例えば、ブチレン基及びペンチレン基)、及び $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ が挙げられる。

[0234] 式 (Z a I) における有機カチオンの好適な態様としては、後述する、カチオン (Z a I-1)、カチオン (Z a I-2)、カチオン (Z a I-3 b)、カチオン (Z a I-4 b) が挙げられる。

[0235] まず、カチオン (Z a I-1) について説明する。

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

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

$\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ のうちの1つがアリール基であり、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ のうちの残りの2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子

、エステル基、アミド基、又はカルボニル基を含んでいてもよい。 $R^{201} \sim R^{203}$ のうちの2つが結合して形成する基としては、例えば、1つ以上のメチレン基が酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、及び／又はカルボニル基で置換されていてもよいアルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基、及び $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ ）が挙げられる。

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

[0236] アリールスルホニウムカチオンに含まれるアリール基としては、フェニル基又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。アリール基は、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子等を有するヘテロ環構造を有するアリール基であってもよい。ヘテロ環構造としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、及びベンゾチオフェン残基が挙げられる。アリールスルホニウムカチオンが2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

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

[0237] $R^{201} \sim R^{203}$ のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、アルキル基（例えば、炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば、炭素数3～15）、アリール基（例えば、炭素数6～14）、アルコキシ基（例えば、炭素数1～15）、シクロアルキルアルコキシ基（例えば、炭素数1～15）、ハロゲン原子（例えば、フッ素及び

ヨウ素)、水酸基、カルボキシル基、エステル基、スルフィニル基、スルホニル基、アルキルチオ基、又はフェニルチオ基が好ましい。

上記置換基は可能な場合更に置換基を有していてもよく、上記アルキル基が置換基としてハロゲン原子を有して、トリフルオロメチル基等のハロゲン化アルキル基となっていることも好ましい。

上記置換基は任意の組み合わせにより、酸分解性基を形成することも好ましい。

なお、酸分解性基とは、酸の作用により分解して極性基を生じる基を意図し、酸の作用により脱離する基で極性基が保護された構造であることが好ましい。上記の極性基及び脱離基としては、上述の通りである。

[0238] 次に、カチオン (Z a 1-2) について説明する。

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

$R^{201} \sim R^{203}$ としての芳香環を有さない有機基の炭素数は、1 ~ 30 が好ましく、1 ~ 20 がより好ましい。

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

[0239] $R^{201} \sim R^{203}$ のアルキル基及びシクロアルキル基は、例えば、炭素数1 ~ 10の直鎖状アルキル基又は炭素数3 ~ 10の分岐鎖状アルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びペンチル基)、並びに、炭素数3 ~ 10のシクロアルキル基 (例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びノルボルニル基) が挙げられる。

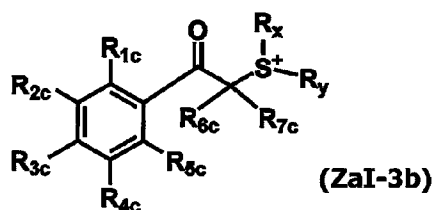
$R^{201} \sim R^{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基 (例えば、炭素数1 ~ 5)、水酸基、シアノ基、又はニトロ基によって更に置換されていてもよい。

$R^{201} \sim R^{203}$ の置換基は、それぞれ独立に、置換基の任意の組み合わせにより、酸分解性基を形成することも好ましい。

[0240] 次に、カチオン（Z a l - 3 b）について説明する。

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

[0241] [化37]



[0242] 式（Z a l - 3 b）中、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、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、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基（例えば、*t*-ブチル基等）、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はアリール基を表す。

R_{8c} 及び R_{9c} は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アリル基、又はビニル基を表す。

$R_{1c} \sim R_{7c}$ 、並びに、 R_{8c} 及び R_{9c} の置換基は、それぞれ独立に、置換基の任意の組み合わせにより、酸分解性基を形成することも好ましい。

[0243] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{5c} と R_{6c} 、 R_{6c} と R_{7c} 、 R_{5c} と R_{8c} 、及び R_{8c} と R_{9c} は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよく、この環は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、又はアミド結合を含んでいてもよい。

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

[0244] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{6c} と R_{7c} 、及び R_x と R_y が結合して形成する基としては、ブチレン基及びペンチレン基等のアルキレン基が挙げられる。このアルキレン基中のメチレン基が酸素原子等のヘテロ原子で置換されていてもよい。

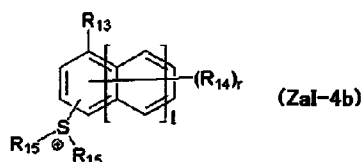
R_{5c} と R_{6c} 、及び R_{5c} と R_x が結合して形成する基としては、単結合又はアルキレン基が好ましい。アルキレン基としては、メチレン基及びエチレン基が挙げられる。

[0245] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 、 R_{6c} 、 R_{7c} 、 R_x 、 R_y 、並びに、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{5c} と R_{6c} 、 R_{6c} と R_{7c} 、 R_{5c} と R_x 、及び R_x と R_y がそれぞれ互いに結合して形成する環は、置換基を有していてもよい。

[0246] 次に、カチオン (Z a l - 4 b) について説明する。

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

[0247] [化38]



[0248] 式 (Z a l - 4 b) 中、 l は0～2の整数を表し、 r は0～8の整数を表す。

R_{13} は、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子及びヨウ素原子等）、水酸基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、又はシクロアルキル基を含む基（シクロアルキル基そのものであってもよく、シクロアルキル基を一部に含む基であ

ってもよい)を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

R_{14} は、水酸基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子及びヨウ素原子等）、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、又はシクロアルキル基を含む基（シクロアルキル基そのものであってもよく、シクロアルキル基を一部に含む基であってもよい）を表す。これらの基は置換基を有してもよい。 R_{14} は、複数存在する場合は、それぞれ独立して、水酸基等の上記基を表す。

R_{15} は、それぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基、又はナフチル基を表す。2つの R_{15} が互いに結合して環を形成してもよい。2つの R_{15} が互いに結合して環を形成するとき、環骨格内に、酸素原子、又は窒素原子等のヘテロ原子を含んでもよい。

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

[0249] 式(Z a 1 - 4 b)において、 R_{13} 、 R_{14} 、及び R_{15} のアルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状であってもよい。アルキル基の炭素数は、1～10が好ましい。アルキル基は、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、又は t -ブチル基等が好ましい。

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

[0250] 次に、式(Z a 1 1)について説明する。

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

R^{204} 及び R^{205} のアリール基としては、フェニル基、又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。 R^{204} 及び R^{205} のアリール基は、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子等を有するヘテロ環を有するアリール基であ

ってもよい。ヘテロ環を有するアリール基の骨格としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、及びベンゾチオフェンが挙げられる。

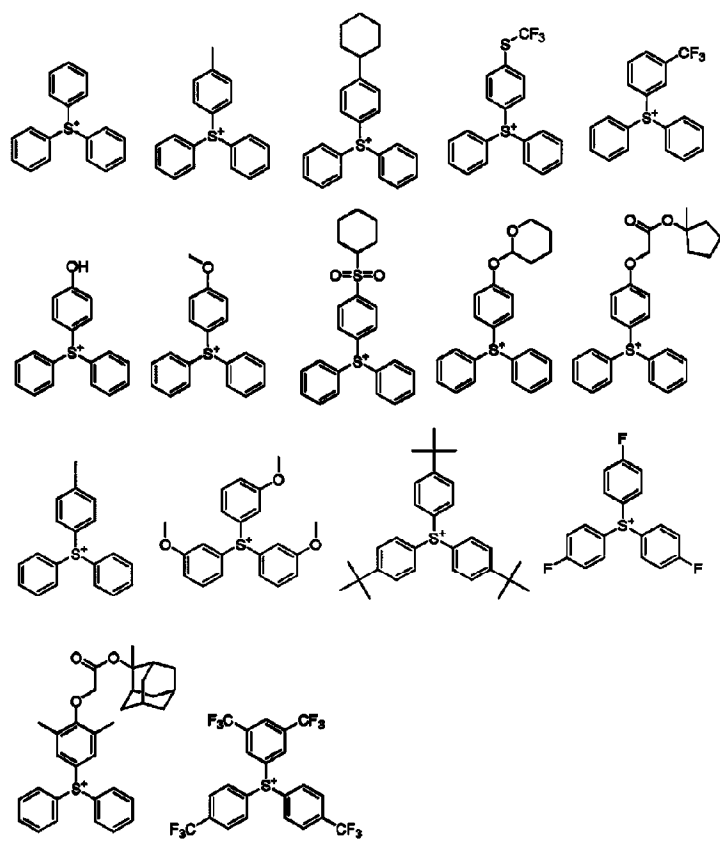
R^{204} 及び R^{205} のアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状アルキル基又は炭素数 3 ～ 10 の分岐鎖状アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又はペンチル基）、又は炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、又はノルボルニル基）が好ましい。

[0251] R^{204} 及び R^{205} のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい。 R^{204} 及び R^{205} のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば、炭素数 1 ～ 15）、シクロアルキル基（例えば、炭素数 3 ～ 15）、アリール基（例えば、炭素数 6 ～ 15）、アルコキシ基（例えば、炭素数 1 ～ 15）、ハロゲン原子、水酸基、及びフェニルチオ基が挙げられる。また、 R^{204} 及び R^{205} の置換基は、それぞれ独立に、置換基の任意の組み合わせにより、酸分解性基を形成することも好ましい。

[0252] 以下に有機カチオンの具体例を示すが、本発明は、これに限定されない。

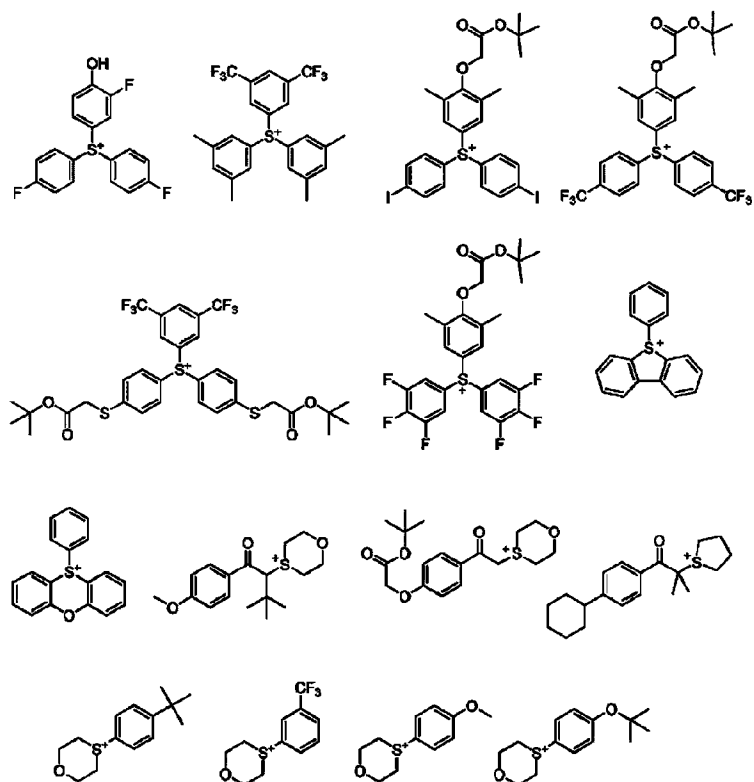
[0253]

[化39]

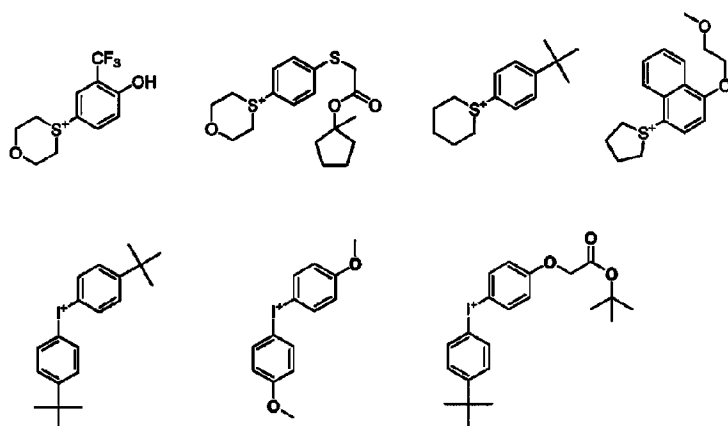


[0254]

[化40]



[0255] [化41]



[0256] 「M⁺ X⁻」で表される化合物において、X⁻は、有機アニオンを表す。

有機アニオンとしては、特に制限されず、1又は2価以上の有機アニオンが挙げられる。

有機アニオンとしては、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンが好ましく、非求核性アニオンがより好ましい。

[0257] 非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン（脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、及びカンファースルホン酸アニオン等）、カルボン酸アニオン（脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、及びアラルキルカルボン酸アニオン等）、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、及びトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが挙げられる。

[0258] 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、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であっても、シクロアルキル基であってもよく、炭素数 1～30 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、又は、炭素数 3～30 のシクロアルキル基が好ましい。

上記アルキル基は、例えば、フルオロアルキル基（フッ素原子以外の置換基を有していてもよい。パーフルオロアルキル基であってもよい）であってもよい。

[0259] 芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンにおけるアリール基としては、炭素数 6～14 のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、及び、ナフチル基が挙げられる。

[0260] 上記で挙げたアルキル基、シクロアルキル基、及び、アリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては特に制限されないが、例えば、ニトロ基、フッ素原子及び塩素原子等のハロゲン原子、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（炭素数 1～15 が好ましい）、アルキル基（炭素数 1～10 が好ましい）、シクロアルキル基（炭素数 3～15 が好ましい）、アリール基（炭素数 6～14 が好ましい）、アルコキシカルボニル基（炭素数 2～7 が好ましい）、アシル基（炭素数 2～12 が好ましい）、アルコキシカルボニルオキシ基（炭素数 2～7 が好ましい）、アルキルチオ基（炭素数 1～15 が好ましい）、アルキルスルホニル基（炭素数 1～15 が好ましい）、アルキルイミノスルホニル基（炭素数 1～15 が好ま

しい)、及び、アリールオキシスルホニル基(炭素数6~20が好ましい)が挙げられる。

[0261] アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、炭素数7~14のアラルキル基が好ましい。

炭素数7~14のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、及び、ナフチルブチル基が挙げられる。

[0262] スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンが挙げられる。

[0263] ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、及び、トリス(アルキルスルホニル)メチドアニオンにおけるアルキル基としては、炭素数1~5のアルキル基が好ましい。これらのアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、及び、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基が挙げられ、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

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

[0264] 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^-)、フッ素化ホウ素(例えば、 BF_4^-)、及び、フッ素化アンチモン(例えば、 SbF_6^-)が挙げられる。

[0265] 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、フッ素原子若しく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、又は、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。なかでも、パーフルオロ脂肪族スルホン酸アニオン(炭素数4~

8が好ましい)、又は、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオンがより好ましく、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、パーフルオロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、又は、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンスルホン酸アニオンが更に好ましい。

[0266] 非求核性アニオンとしては、上述の一般式(A N 1)～(A N 3)で表されるアニオン中、スルホン酸アニオンに相当するアニオン、すなわち、一般式(A N 1)中の A_{Q1}^- がスルホン酸アニオンであるアニオン、一般式(A N 2)中の A_{Q2}^- がスルホン酸アニオンであるアニオン、及び一般式(A N 3)中の A_{Q3}^- がスルホン酸アニオンであるアニオンも好ましい。

[0267] 非求核性アニオンとしては、ジスルホンアミドアニオンも好ましい。

ジスルホンアミドアニオンは、例えば、 $N^-(SO_2-R^q)_2$ で表されるアニオンである。

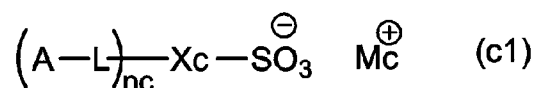
ここで、 R^q は置換基を有していてもよいアルキル基を表し、フルオロアルキル基が好ましく、パーフルオロアルキル基がより好ましい。2個の R^q は互いに結合して環を形成してもよい。2個の R^q が互いに結合して形成される基は、置換基を有していてもよいアルキレン基が好ましく、フルオロアルキレン基が好ましく、パーフルオロアルキレン基が更に好ましい。上記アルキレン基の炭素数は2～4が好ましい。

[0268] また、非求核性アニオンとしては、上述の式(d 1-1)～(d 1-4)で表されるアニオンも挙げられる。

[0269] 有機アニオンは、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。好ましい例としては、上述の塩(B)としての一般式(B-1)で表される化合物における対イオン A_1^- や一般式(B-2)で表される化合物における対イオン A_2^- の具体例として挙げた有機アニオンが挙げられる。

[0270] 本発明の組成物は、現像欠陥抑制の観点から、酸の作用により分解する基を有する塩(C)を含有することが好ましく、光酸発生剤として、下記一般式(c 1)で表される化合物を含有することがより好ましい。

[0271] [化42]



[0272] 一般式 (c 1) 中、

Lは単結合又は2価の連結基を表す。Lが複数存在するとき、複数のLは同一であっても異なってもよい。

Aは酸の作用により分解する基を表す。Aが複数存在するとき、複数のAは同一であっても異なってもよい。

ncは1から5の整数を表す。

Xcはn+1価の連結基を表す。

Mc⁺はスルホニウムイオン又はヨードニウムイオンを表す。

[0273] 一般式 (c 1) 中のL、A、nc、及びXcは、上述の一般式 (c N 1)

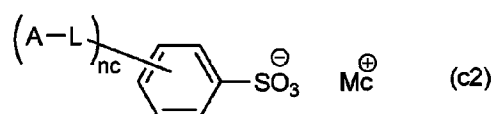
中のL_{c1}、A_{c1}、nc、及びXcと同義であり、好ましい例も同様である。

[0274] 一般式 (c 1) 中、Mc⁺はスルホニウムイオン又はヨードニウムイオンを

表す。スルホニウムイオン及びヨードニウムイオンとしては、上述の式 (Z a 1) で表されるカチオン、及び式 (Z a 1 1) で表されるカチオンが挙げられ、なかでも、上述のカチオン (Z a 1-1)、カチオン (Z a 1-2)、カチオン (Z a 1-3 b)、カチオン (Z a 1-4 b) が好ましく挙げられる。

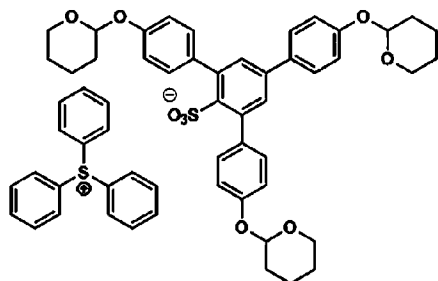
[0275] 上記一般式 (c 1) で表される化合物は、下記一般式 (c 2) で表される化合物であることがより好ましい。

[0276] [化43]

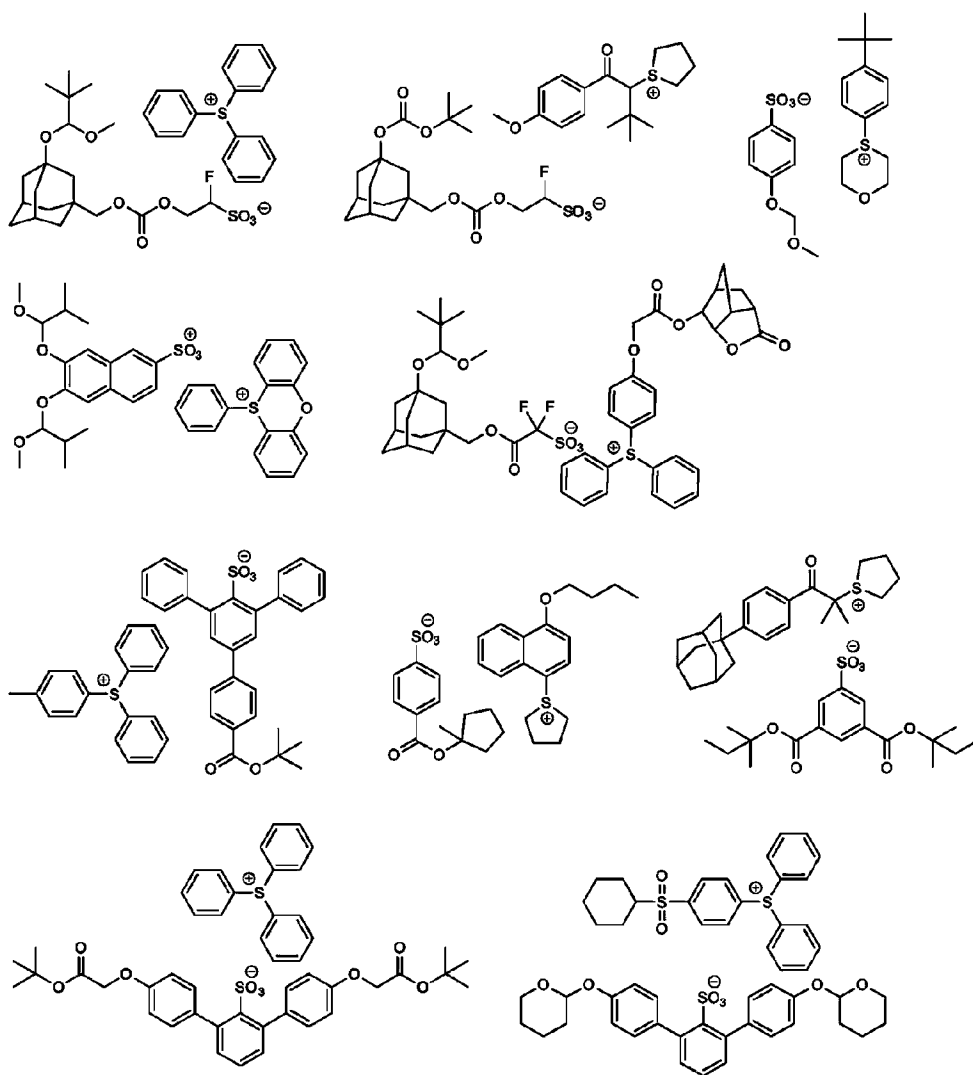
[0277] 一般式 (c 2) 中、L、A、nc、及びMc⁺は、上述の一般式 (c 1) 中のL、A、nc、及びMc⁺と同義であり、好ましい例も同様である。

[0278] 以下に、一般式（c 1）で表される化合物の具体例を示すが、これに限定されない。

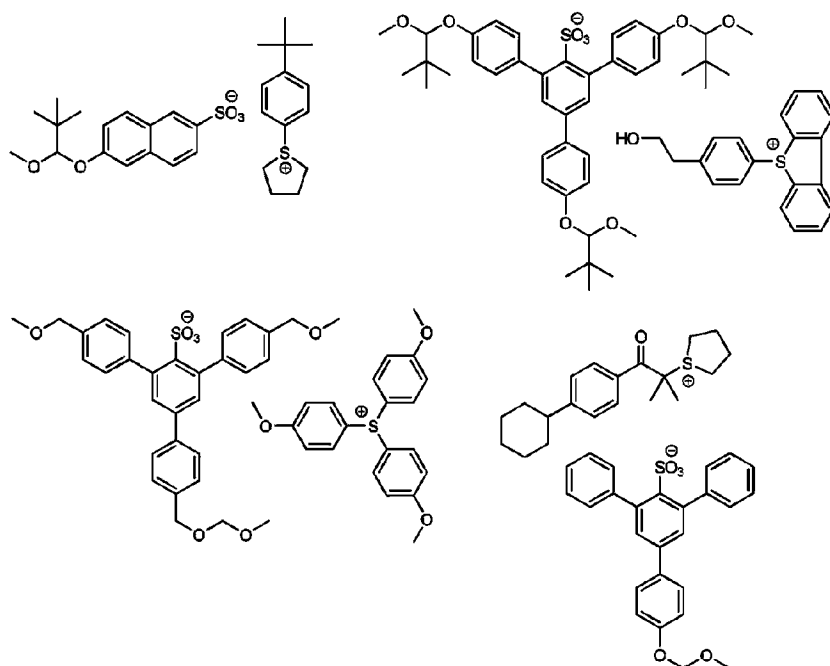
[0279] [化44]



[0280] [化45]



[0281] [化46]



[0282] 光酸発生剤は、化合物（Ⅰ）～（ⅠⅠ）からなる群から選択される少なくとも1つであることも好ましい。

[0283] （化合物（Ⅰ））

化合物（Ⅰ）は、1つ以上の下記構造部位X及び1つ以上の下記構造部位Yを有する化合物であって、活性光線又は放射線の照射によって、下記構造部位Xに由来する下記第1の酸性部位と下記構造部位Yに由来する下記第2の酸性部位とを含む酸を発生する化合物である。

構造部位X：アニオン部位 A_1^- とカチオン部位 M_1^+ とからなり、且つ活性光線又は放射線の照射によって、 HA_1 で表される第1の酸性部位を形成する構造部位

構造部位Y：アニオン部位 A_2^- とカチオン部位 M_2^+ とからなり、且つ活性光線又は放射線の照射によって、 HA_2 で表される第2の酸性部位を形成する構造部位

上記化合物（Ⅰ）は、下記条件Ⅰを満たす。

[0284] 条件 I : 上記化合物 (I) において上記構造部位 X 中の上記カチオン部位 M_1^+ 及び上記構造部位 Y 中の上記カチオン部位 M_2^+ を H^+ に置き換えてなる化合物 P I が、上記構造部位 X 中の上記カチオン部位 M_1^+ を H^+ に置き換えてなる HA_1 で表される酸性部位に由来する酸解離定数 a_1 と、上記構造部位 Y 中の上記カチオン部位 M_2^+ を H^+ に置き換えてなる HA_2 で表される酸性部位に由来する酸解離定数 a_2 とを有し、且つ、上記酸解離定数 a_1 よりも上記酸解離定数 a_2 の方が大きい。

[0285] 上記化合物 (I) としては、国際公開第 2022/024928 号の段落 [0176] ~ [0280] に記載の化合物 (I) が挙げられる。

[0286] (化合物 (I I))

化合物 (I I) は、2 つ以上の上記構造部位 X 及び 1 つ以上の下記構造部位 Z を有する化合物であって、活性光線又は放射線の照射によって、上記構造部位 X に由来する上記第 1 の酸性部位を 2 つ以上と上記構造部位 Z とを含む酸を発生する化合物である。

構造部位 Z : 酸を中和可能な非イオン性の部位

[0287] 上記化合物 (I I) としては、国際公開第 2022/024928 号の段落 [0176] ~ [0280] に記載の化合物 (I I) が挙げられる。

[0288] 光酸発生剤の含有量は特に制限されないが、形成されるパターンの断面形状がより矩形化する点で、本発明の組成物の全固形分に対して、0.5 質量%以上が好ましく、1.0 質量%以上がより好ましい。上記含有量は、本発明の組成物の全固形分に対して、50.0 質量%以下が好ましく、30.0 質量%以下がより好ましく、25.0 質量%以下が更に好ましい。

光酸発生剤は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を使用してもよい。

[0289] [酸拡散制御剤 (D)]

本発明の組成物は、更に、上述の塩 (B) とは異なる酸拡散制御剤 (D) を含んでいてもよい。

酸拡散制御剤 (D) は、露光時に光酸発生剤等から発生する酸をトラップし、余分な発生酸による、未露光部における酸分解性樹脂の反応を抑制する

クエンチャーとして作用する。

酸拡散制御剤（D）の種類は特に制限されず、例えば、塩基性化合物（DA）、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（DB）、及び、活性光線又は放射線の照射により酸拡散制御能が低下又は消失する化合物（DC）が挙げられる。

化合物（DC）としては、光酸発生剤（例えば、塩（C）など）から発生する酸に対して相対的に弱酸となる酸のオニウム塩化合物（DD）、及び、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物（DE）が挙げられる。

塩基性化合物（DA）の具体例としては、例えば、国際公開第2020/066824号の段落[0132]～[0136]に記載のものが挙げられ、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（DB）の具体例としては、国際公開第2020/066824号の段落[0156]～[0163]に記載のものが挙げられる。

光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩化合物（DD）の具体例としては、例えば、国際公開第2020/158337号の段落[0305]～[0314]に記載のものが挙げられ、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物（DE）の具体例としては、国際公開第2020/066824号の段落[0137]～[0155]に記載のもの、及び国際公開第2020/066824号の段落[0164]に記載のものが挙げられる。

[0290] 上記以外にも、例えば、米国特許出願公開2016/0070167A1号の段落[0627]～[0664]、米国特許出願公開2015/0004544A1号の段落[0095]～[0187]、米国特許出願公開2016/0237190A1号の段落[0403]～[0423]、及び米国特許出願公開2016/0274458A1号の段落[0259]～[0328]に開示された公知の化合物を酸拡散制御剤として好適に使用できる。

[0291] 本発明の組成物に酸拡散制御剤（D）が含まれる場合、上記酸拡散制御剤

(D) の含有量は、本発明の組成物の全固形分に対して、0.1～15.0質量%が好ましく、0.5～15.0質量%がより好ましい。

酸拡散制御剤(D)は、1種で使用してもよいし、2種以上使用してもよい。2種以上使用する場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であるのが好ましい。

[0292] 〔疎水性樹脂〕

本発明の組成物は、更に、樹脂(A)とは異なる疎水性樹脂を含んでいてもよい。

疎水性樹脂はレジスト膜の表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、極性物質及び非極性物質の均一な混合に寄与しなくてもよい。

疎水性樹脂の添加による効果として、水に対するレジスト膜表面の静的及び動的な接触角の制御、並びに、アウトガスの抑制が挙げられる。

[0293] 疎水性樹脂は、膜表層への偏在化の点から、フッ素原子、珪素原子、及び、樹脂の側鎖部分に含まれたC H₃部分構造のいずれか1種以上を有するのが好ましく、2種以上を有することがより好ましい。上記疎水性樹脂は、炭素数5以上の炭化水素基を有することが好ましい。これらの基は樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

疎水性樹脂としては、国際公開第2020/004306号の段落[0275]～[0279]に記載される化合物が挙げられる。

[0294] 本発明の組成物が疎水性樹脂を含む場合、疎水性樹脂の含有量は、本発明の組成物の全固形分に対して、0.01～20.0質量%が好ましく、0.1～15.0質量%がより好ましい。

疎水性樹脂は、1種で使用してもよいし、2種以上使用してもよい。2種以上使用する場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であるのが好ましい。

[0295] 〔界面活性剤〕

本発明の組成物は、界面活性剤を含んでいてもよい。界面活性剤を含むと

、密着性により優れ、現像欠陥のより少ないパターンを形成することができる。

界面活性剤は、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤が好ましい。

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

[0296] 本発明の組成物が界面活性剤を含む場合、界面活性剤の含有量は、本発明の組成物の全固形分に対して、0.0001～2.0質量%が好ましく、0.0005～1.0質量%がより好ましく、0.1～1.0質量%が更に好ましい。

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

[0297] [溶剤]

本発明の組成物は、溶剤を含むことが好ましい。

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

[0298] 上述した溶剤と上述した樹脂とを組み合わせると、本発明の組成物の塗布性の向上、及び、パターンの現像欠陥数の低減の観点で好ましい。上述した溶剤は、上述した樹脂の溶解性、沸点及び粘度のバランスが良いため、レジスト膜の膜厚のムラ及びスピンコート中の析出物の発生等を抑制することができる。

成分(M1)及び成分(M2)の詳細は、国際公開第2020／0043

06号の段落[0218]～[0226]に記載され、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0299] 溶剤が成分(M1)及び(M2)以外の成分を更に含む場合、成分(M1)及び(M2)以外の成分の含有量は、溶剤の全量に対して、5～30質量%が好ましい。

[0300] 本発明の組成物中の溶剤の含有量は、固形分濃度が0.5～30質量%となるように定めるのが好ましく、1～20質量%となるように定めることがより好ましい。こうすると、本発明の組成物の塗布性を更に向上させられる。

[0301] [その他の添加剤]

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

[0302] 上記「溶解阻止化合物」とは、酸の作用により分解して有機系現像液中での溶解度が減少する、分子量3000以下の化合物である。

[0303] 本発明の組成物は、EB又はEUV露光用感光性組成物として好適に用いられる。

EUV光は波長13.5nmであり、ArF（波長193nm）光等に比べて、より短波長であるため、同じ感度で露光された際の入射光子数が少ない。そのため、確率的に光子の数がばらつく“光子ショットノイズ”の影響が大きく、ラインエッジラフネス（LER）の悪化及びブリッジ欠陥を招く。光子ショットノイズを減らすには、露光量を大きくして入射光子数を増やす方法があるが、高感度化の要求とトレードオフとなる。

[0304] 下記式(1)で求められるA値が高い場合は、レジスト組成物より形成されるレジスト膜のEUV光及び電子線の吸収効率が高くなるなり、光子ショットノイズの低減に有効である。A値は、レジスト膜の質量割合のEU

V光及び電子線の吸収効率を表す。

$$\text{式(1)} : A = ([H] \times 0.04 + [C] \times 1.0 + [N] \times 2.1 + [O] \times 3.6 + [F] \times 5.6 + [S] \times 1.5 + [I] \times 39.5) / ([H] \times 1 + [C] \times 12 + [N] \times 14 + [O] \times 16 + [F] \times 19 + [S] \times 32 + [I] \times 127)$$

A値は0.120以上が好ましい。上限は特に制限されないが、A値が大きすぎる場合、レジスト膜のEUV光及び電子線透過率が低下し、レジスト膜中の光学像プロファイルが劣化し、結果として良好なパターン形状が得られにくくなるため、0.240以下が好ましく、0.220以下がより好ましい。

[0305] なお、式(1)中、[H]は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来の水素原子のモル比率を表し、[C]は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来の炭素原子のモル比率を表し、[N]は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来の窒素原子のモル比率を表し、[O]は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来の酸素原子のモル比率を表し、[F]は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来のフッ素原子のモル比率を表し、[S]は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来の硫黄原子のモル比率を表し、[I]は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の全固形分の全原子に対する、全固形分由来のヨウ素原子のモル比率を表す。

例えば、レジスト組成物が酸分解性樹脂、光酸発生剤、酸拡散制御剤、及び溶剤を含む場合、上記酸分解性樹脂、上記光酸発生剤、及び上記酸拡散制御剤が固形分に該当する。つまり、全固形分の全原子とは、上記樹脂由来の全原子、上記光酸発生剤由来の全原子、及び、上記酸拡散制御剤由来の全原子の合計に該当する。

例えば、[H]は、全固形分の全原子に対する、全固形分由来の水素原子のモル比率を表し、上記例に基づいて説明すると、[H]は、上記酸分解性樹脂由来の全原子、上記光酸発生剤由来の全原子、及び、上記酸拡散制御剤由来の全原子の合計に対する、上記酸分解性樹脂由来の水素原子、上記光酸発生剤由来の水素原子、及び、上記酸拡散制御剤由来の水素原子の合計のモル比率を表すことになる。

[0306] A値の算出は、レジスト組成物中の全固形分の構成成分の構造、及び、含有量が既知の場合には、含有される原子数比を計算し、算出できる。また、構成成分が未知の場合であっても、レジスト組成物の溶剤成分を蒸発させて得られたレジスト膜に対して、元素分析等の解析的な手法によって構成原子数比を算出可能である。

[0307] [感活性光線性又は感放射線性膜、パターン形成方法]

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

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

工程1：本発明の組成物を用いて、基板上に感活性光線性又は感放射線性膜を形成する工程

工程2：感活性光線性又は感放射線性膜を露光する工程

工程3：露光された感活性光線性又は感放射線性膜を現像液を用いて現像する工程

以下、上記それぞれの工程の手順について詳述する。

[0308] (工程1：感活性光線性又は感放射線性膜形成工程)

工程1は、本発明の組成物により、基板上に感活性光線性又は感放射線性膜を形成する工程である。

[0309] 本発明の組成物により基板上に感活性光線性又は感放射線性膜を形成する方法としては、例えば、本発明の組成物を基板上に塗布する方法が挙げられ

る。

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

[0310] 本発明の組成物は、集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン、二酸化シリコン被覆）上に、スピナー又はコーター等の適当な塗布方法により塗布できる。塗布方法は、スピナーを用いたスピン塗布が好ましい。スピナーを用いたスピン塗布をする際の回転数は、 $1000\sim3000\text{ rpm (rotations per minute)}$ が好ましい。

本発明の組成物の塗布後、基板を乾燥し、感活性光線性又は感放射線性膜を形成してもよい。なお、必要により、感活性光線性又は感放射線性膜の下層に、各種下地膜（無機膜、有機膜、反射防止膜）を形成してもよい。

[0311] 乾燥方法としては、例えば、加熱して乾燥する方法が挙げられる。加熱は通常の露光機、及び／又は、現像機に備わっている手段で実施でき、ホットプレート等を用いて実施してもよい。加熱温度は $80\sim150^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $80\sim140^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $80\sim130^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。加熱時間は $30\sim1000$ 秒が好ましく、 $60\sim800$ 秒がより好ましく、 $60\sim600$ 秒が更に好ましい。

[0312] 感活性光線性又は感放射線性膜の膜厚は特に制限されないが、より高精度な微細パターンを形成できる点から、 $10\sim120\text{ nm}$ が好ましい。なかでも、EUV露光とする場合、感活性光線性又は感放射線性膜の膜厚としては、 $10\sim65\text{ nm}$ がより好ましく、 $15\sim50\text{ nm}$ が更に好ましい。ArF液浸露光とする場合、感活性光線性又は感放射線性膜の膜厚としては、 $10\sim120\text{ nm}$ がより好ましく、 $15\sim90\text{ nm}$ が更に好ましい。

[0313] なお、感活性光線性又は感放射線性膜の上層にトップコート組成物を用いてトップコートを形成してもよい。

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

例えば、特開2013-61648号公報に記載されたような塩基性化合物を含むトップコートを、感活性光線性又は感放射線性膜上に形成することが好ましい。トップコートが含み得る塩基性化合物の具体的な例は、本発明の組成物が含んでいてもよい塩基性化合物が挙げられる。

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

[0314] (工程2：露光工程)

工程2は、感活性光線性又は感放射線性膜を露光する工程である。

露光の方法としては、形成した感活性光線性又は感放射線性膜に所定のマスクを通して活性光線又は放射線を照射する方法が挙げられる。

活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X線、及び電子線が挙げられ、250nm以下が好ましく、220nm以下がより好ましく、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)、EUV(13.5nm)、X線、及び電子ビームが特に好ましい。

[0315] 露光後、現像を行う前にベーク(加熱)を行うことが好ましい。ベークにより露光部の反応が促進され、感度及びパターン形状がより良好となる。

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

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

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

この工程は露光後ベークともいう。

[0316] (工程3：現像工程)

工程3は、現像液を用いて、露光された感活性光線性又は感放射線性膜を現像し、パターンを形成する工程である。

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

[0317] 現像方法としては、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静置して現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、及び一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつづける方法（ダイナミックディスペンス法）が挙げられる。

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

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

現像液の温度は0～50℃が好ましく、15～35℃がより好ましい。

[0318] アルカリ現像液は、アルカリを含むアルカリ水溶液を用いることが好ましい。アルカリ水溶液の種類は特に制限されないが、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドに代表される4級アンモニウム塩、無機アルカリ、1級アミン、2級アミン、3級アミン、アルコールアミン、又は、環状アミン等を含むアルカリ水溶液が挙げられる。中でも、アルカリ現像液は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）に代表される4級アンモニウム塩の水溶液であることが好ましい。アルカリ現像液には、アルコール類、界面活性剤等を適量添加してもよい。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常、0.1～20質量%であることが好ましい。アルカリ現像液のpH

は、通常、10.0～15.0であることが好ましい。

[0319] 有機系現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、及び炭化水素系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤を含有する現像液であることが好ましい。

[0320] 上記の溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤又は水と混合してもよい。現像液全体としての含水率は、50質量%未満が好ましく、20質量%未満がより好ましく、10質量%未満が更に好ましく、実質的に水分を含有しないのが特に好ましい。

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

[0321] (他の工程)

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

[0322] アルカリ現像液を用いて現像する工程の後のリンス工程に用いるリンス液としては、例えば、純水が挙げられる。なお、純水には、界面活性剤を適量添加してもよい。

リンス液には、界面活性剤を適量添加してもよい。

[0323] 有機系現像液を用いた現像工程の後のリンス工程に用いるリンス液は、パターンを溶解しないものであれば特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用できる。リンス液は、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。

[0324] リンス工程の方法は特に限定されず、例えば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつつける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、及び基板表面にリン

ス液を噴霧する方法（スプレー法）が挙げられる。

また、パターン形成方法は、リンス工程の後に加熱工程（Post Bake）を含んでいてもよい。本工程により、ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。また、本工程により、レジストパターンがなまされ、パターンの表面荒れが改善される効果もある。リンス工程の後の加熱工程は、通常40～250℃（好ましくは90～200℃）で、通常10秒間～3分間（好ましくは30秒間～120秒間）行う。

[0325] また、形成されたパターンをマスクとして、基板のエッチング処理を実施してもよい。つまり、工程3にて形成されたパターンをマスクとして、基板（又は、下層膜及び基板）を加工して、基板にパターンを形成してもよい。

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

[0326] 本発明の組成物、及びパターン形成方法において使用される各種材料（例えば、溶剤、現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、トップコート形成用組成物等）は、金属等の不純物を含まないことが好ましい。これら材料に含まれる不純物の含有量は、1質量ppm（parts per million）以下が好ましく、10質量ppb（parts per billion）以下がより好ましく、100質量ppt（parts per trillion）以下が更に好ましく、10質量ppt以下が特に好ましく、1質量ppt以下が最も好ましい。下限は特に制限せず、0質量ppt以上が好ましい。ここで、金属不純物としては、例えば、Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W、及びZnが挙げられる。

[0327] 各種材料から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、フィルターを用いた濾過が挙げられる。フィルターを用いた濾過の詳細は、国際公開

第2020/004306号の段落[0321]に記載される。

[0328] 各種材料に含まれる金属等の不純物を低減する方法としては、例えば、各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する方法、各種材料を構成する原料に対してフィルター濾過を行う方法、及び装置内をテフロン（登録商標）でライニングする等してコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う方法が挙げられる。

[0329] フィルター濾過の他、吸着材による不純物の除去を行ってもよく、フィルター濾過と吸着材とを組み合わせて使用してもよい。吸着材としては、公知の吸着材を使用でき、例えば、シリカゲル及びゼオライト等の無機系吸着材、並びに、活性炭等の有機系吸着材を使用できる。上記各種材料に含まれる金属等の不純物を低減するためには、製造工程における金属不純物の混入を防止する必要がある。製造装置から金属不純物が十分に除去されたかどうかは、製造装置の洗浄に使用された洗浄液中に含まれる金属成分の含有量を測定して確認できる。使用後の洗浄液に含まれる金属成分の含有量は、100質量ppm以下が好ましく、10質量ppm以下がより好ましく、1質量ppm以下が更に好ましい。下限は特に制限させず、0質量ppm以上が好ましい。

[0330] リンス液等の有機系処理液には、静電気の帯電、引き続き生じる静電気放電に伴う、薬液配管及び各種パーツ（フィルター、オーリング、及び、チューブ等）の故障を防止するため、導電性の化合物を添加してもよい。導電性の化合物は特に制限されないが、例えば、メタノールが挙げられる。添加量は特に制限されないが、好ましい現像特性又はリンス特性を維持する点で、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。下限は特に制限させず、0.01質量%以上が好ましい。

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

帯電防止処理の施されたポリエチレン、ポリプロピレン、又は、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、又は、パーフルオロアルコキシ樹脂等）を使用できる。

[0331] [電子デバイスの製造方法]

本明細書は、上記したパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法、及びこの製造方法により製造された電子デバイスにも関する。

本明細書の電子デバイスの好適態様としては、電気電子機器（家電、OA（Office Automation）、メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等）に搭載される態様が挙げられる。

実施例

[0332] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び、処理手順は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0333] 実施例及び比較例のレジスト組成物に用いた各種成分について以下に示す。

[0334] <樹脂（A）>

樹脂（A）として、A-1～A-12を用いた。

樹脂（A）は、後述する樹脂A-1の合成方法（合成例1）に準じて合成したものをを用いた。

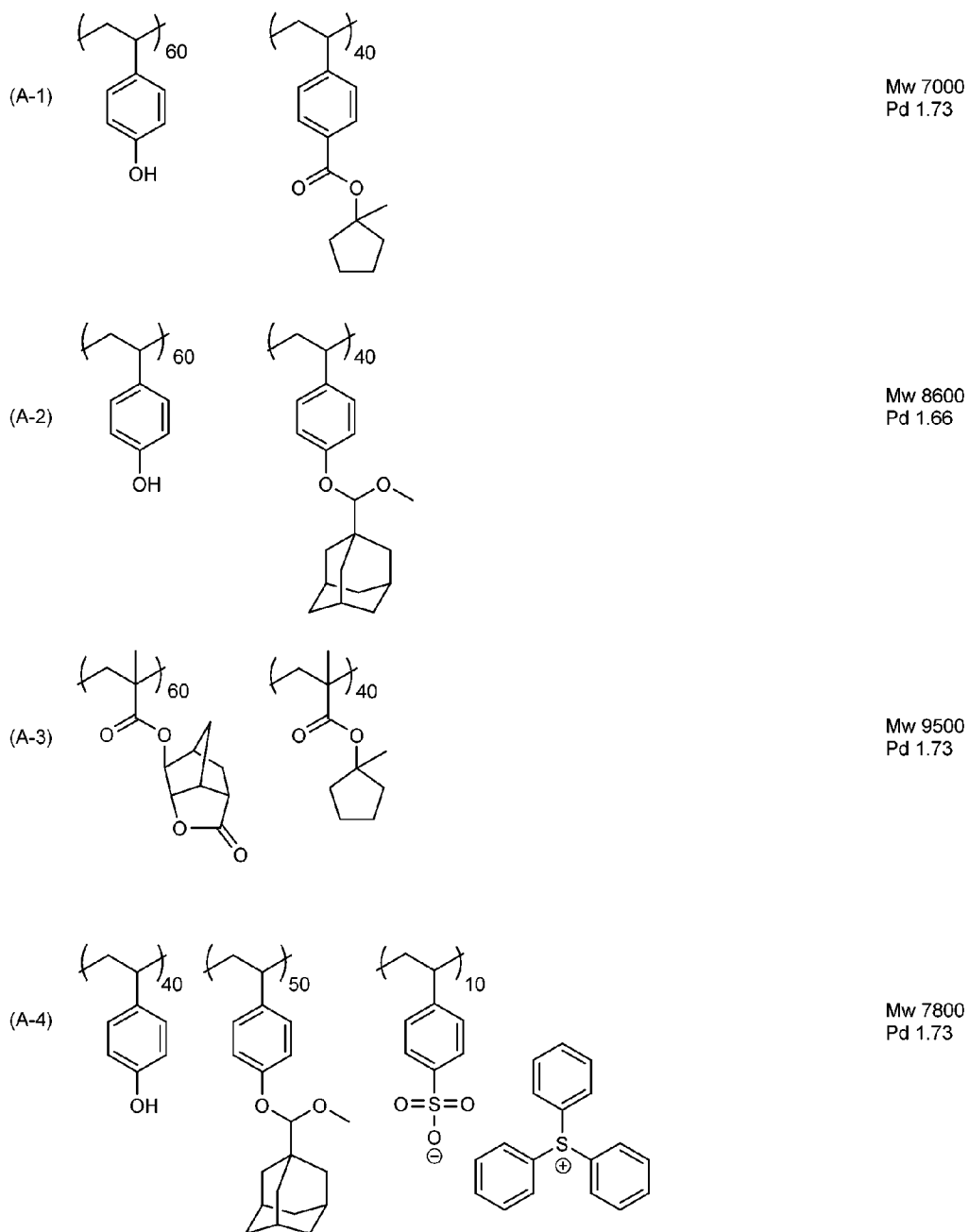
A-1～A-12の構造を以下に示す。下記繰返し単位の含有比率（樹脂中の全繰返し単位に対する含有量）はモル比率である。

樹脂の重量平均分子量（ M_w ）及び分散度（ $Pd = M_w / M_n$ ）はGPC（キャリア：テトラヒドロフラン（THF））により測定した（ポリスチレン換算量である）。また、繰返し単位の含有量は、 ^{13}C -NMR（nuclear magnetic resonance）により測定した。

A-1～A-12は酸分解性樹脂である。

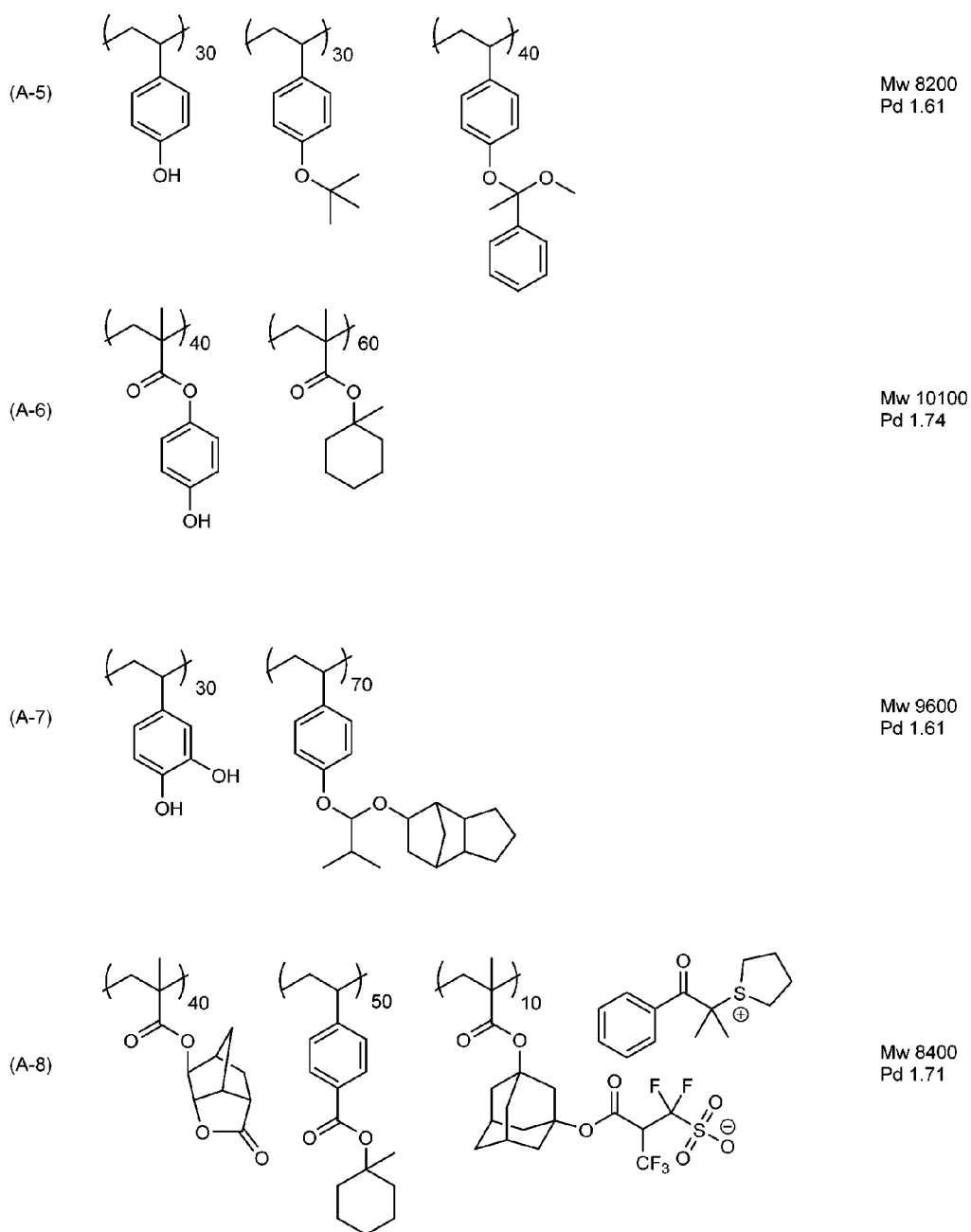
[0335]

[化47]



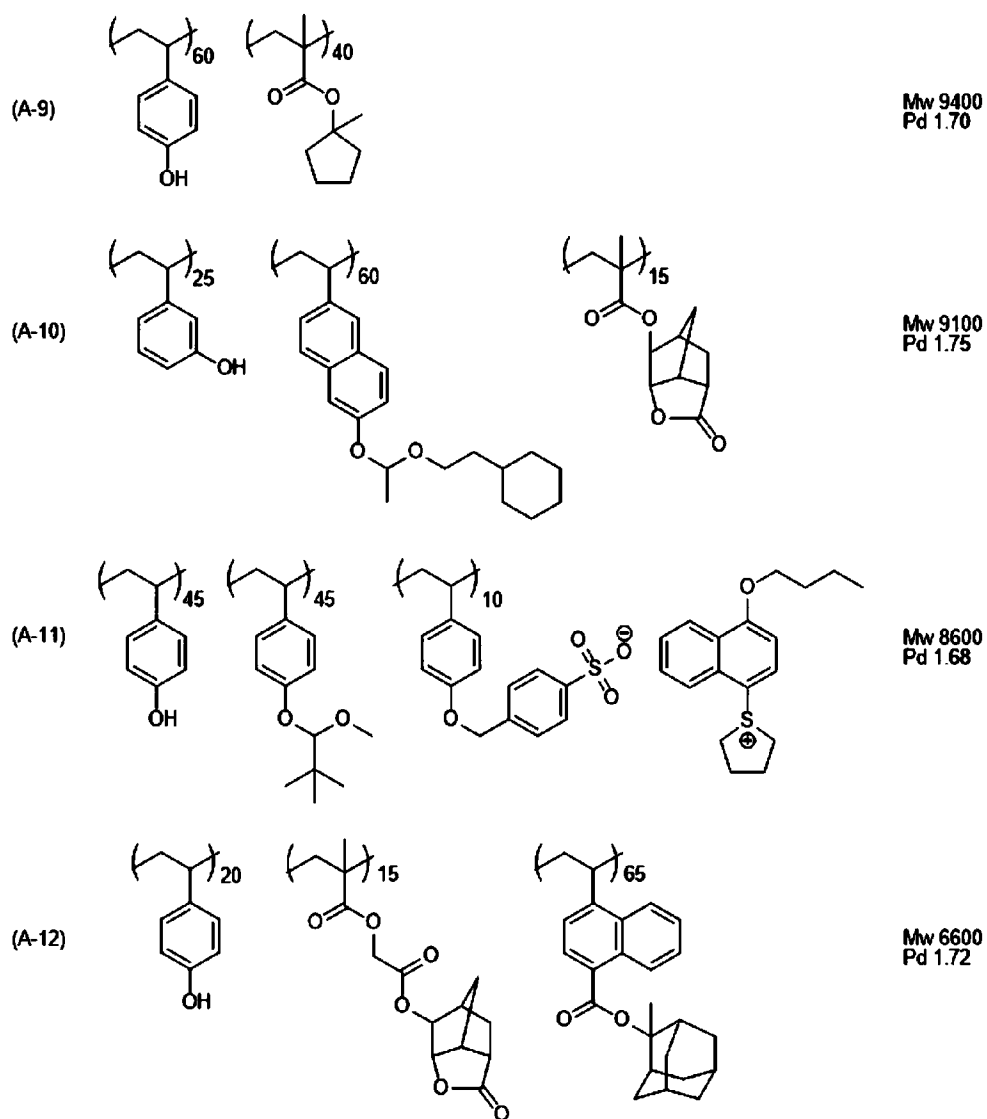
[0336]

[化48]



[0337]

[化49]

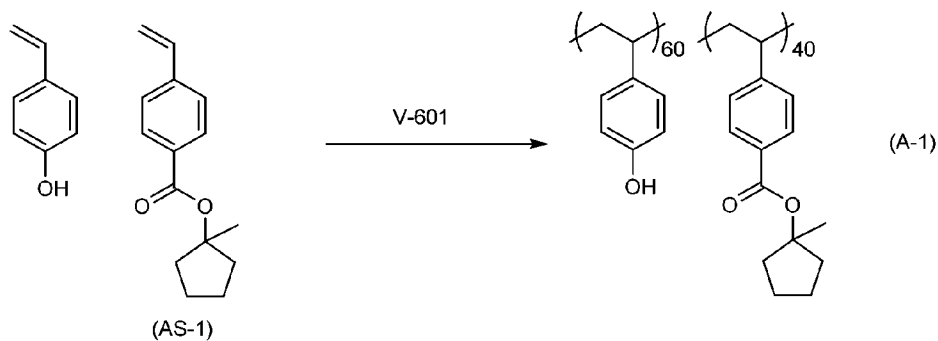


[0338] 樹脂 A-1 の合成例を以下に示す。その他の樹脂 (A) も同様に合成した。

(合成例 1 : 樹脂 A-1 の合成)

[0339]

[化50]



[0340] シクロヘキサノン（45.5 g）を窒素気流下にて85℃に加熱した。この液に攪拌しながら、AS-1（13.6 g）、4-ビニルスチレン（29.7 g）、シクロヘキサノン（84.4 g）、及び、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル〔V-601、富士フィルム和光純薬社製〕（3.1 g）の混合溶液を3時間かけて滴下し、反応液を得た。滴下終了後、反応液を85℃にて更に3時間攪拌した。得られた反応液を放冷後、2300 gの酢酸エチル／ヘプタン（質量比1：9）で再沈殿した後、ろ過し、得られた固体を真空乾燥することで、樹脂A-1（35.1 g）を得た。

[0341] <塩（B）>

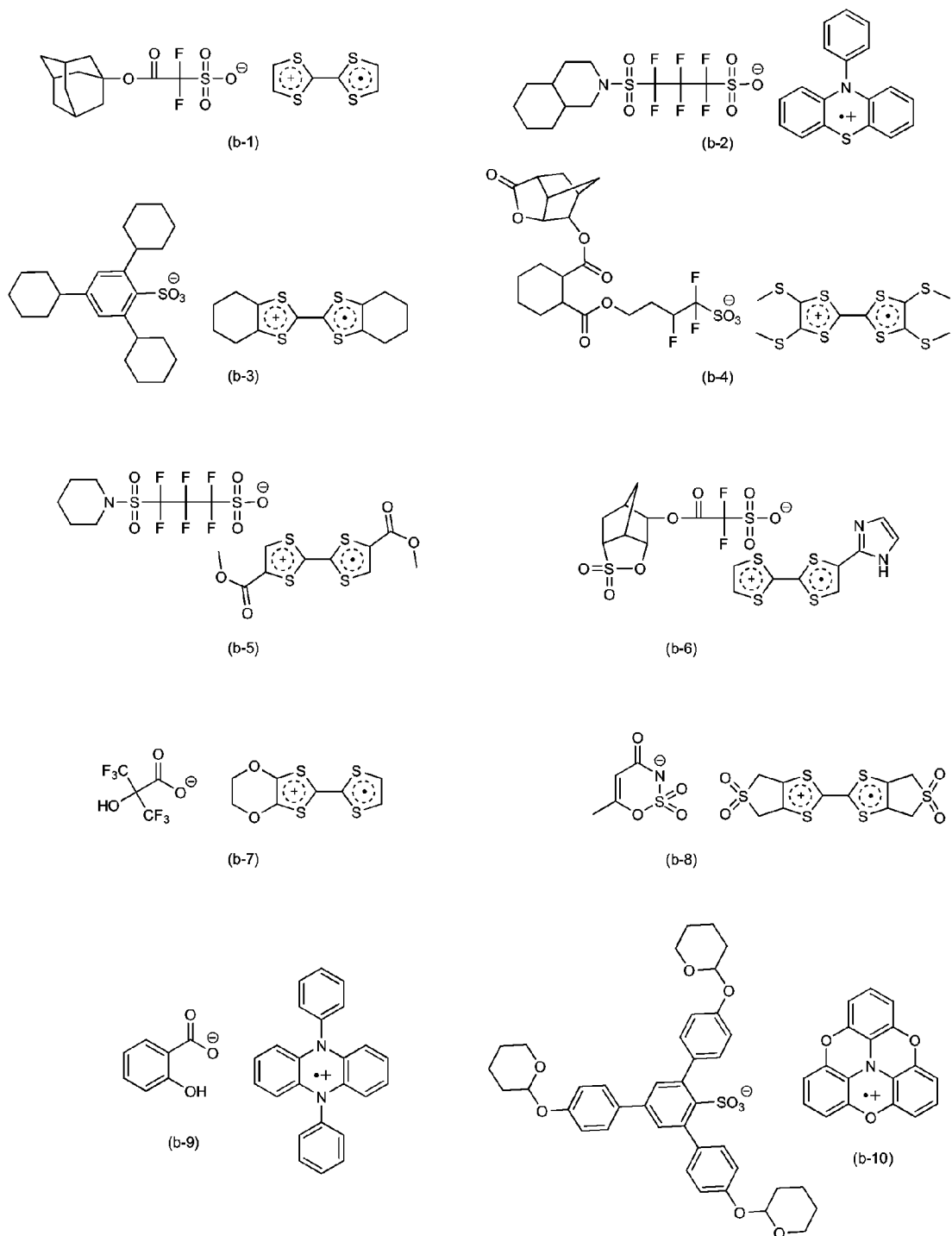
塩（B）として、b-1～b-10を用いた。

塩（B）は、後述するb-1の合成方法（合成例2）又はb-2の合成方法（合成例3）に準じて合成したものを用いた。

b-1～b-10の構造を以下に示す。

[0342]

[化51]

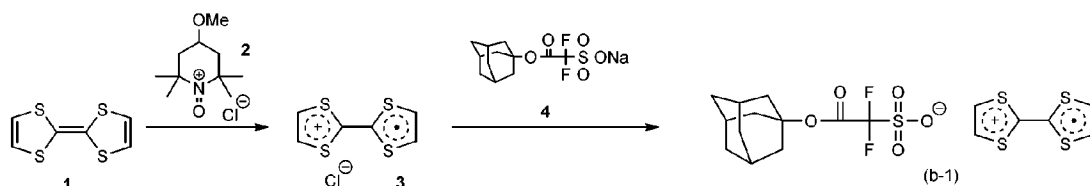


[0343] b-1の合成例を以下に示す。b-3～b-8も同様に合成した。

[0344] (合成例2：b-1の合成)

[0345]

[化52]



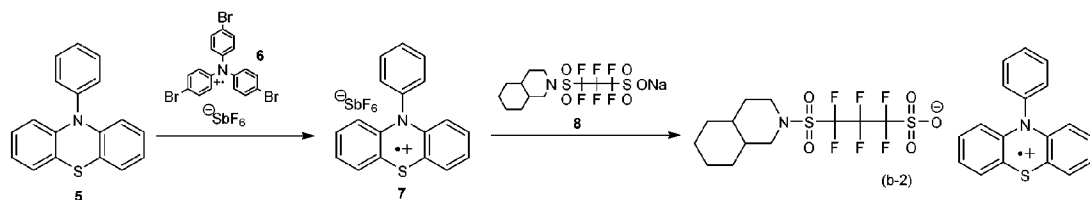
[0346] 化合物 1 (1.0 g) をアセトニトリル (6 ml) に溶解させ、0℃に冷却した。そこに化合物 2 (1.1 g) をアセトニトリル (5 ml) に溶解させたものを滴下し、10分攪拌後、攪拌しながら室温 (25℃程度) まで昇温した。その後、得られた反応液を濃縮することにより得られた粗生成物に対しシクロペンチルメチルエーテル (20 ml) を加え攪拌し、固体をろ取、乾燥することで化合物 3 (1.1 g) を得た。

得られた化合物 3 を塩化メチレン (10 ml) に加えたのち、化合物 4 (1.5 g) および水 (10 ml) を加え分液し、得られた有機相にシクロペンチルメチルエーテル (20 ml) を加え、濃縮により塩化メチレンを除去し、溶液中に生じた (b-1) の結晶 (2.1 g) をろ取した。

[0347] b-2 の合成例を以下に示す。b-9～b-10 も同様に合成した。

[0348] (合成例 3 : b-2 の合成)

[0349] [化53]



[0350] 化合物 5 (1.0 g) を塩化メチレン (20 ml) に溶解させ、0℃に冷却した。そこに化合物 6 (2.6 g) を添加し、10分攪拌後、室温まで昇温しさらに1時間攪拌した。その後得られた反応液を濃縮し、得られた粗体にシクロペンチルメチルエーテル (20 ml) を加えて攪拌し、固体をろ取、乾燥することで化合物 7 (1.7 g) を得た。

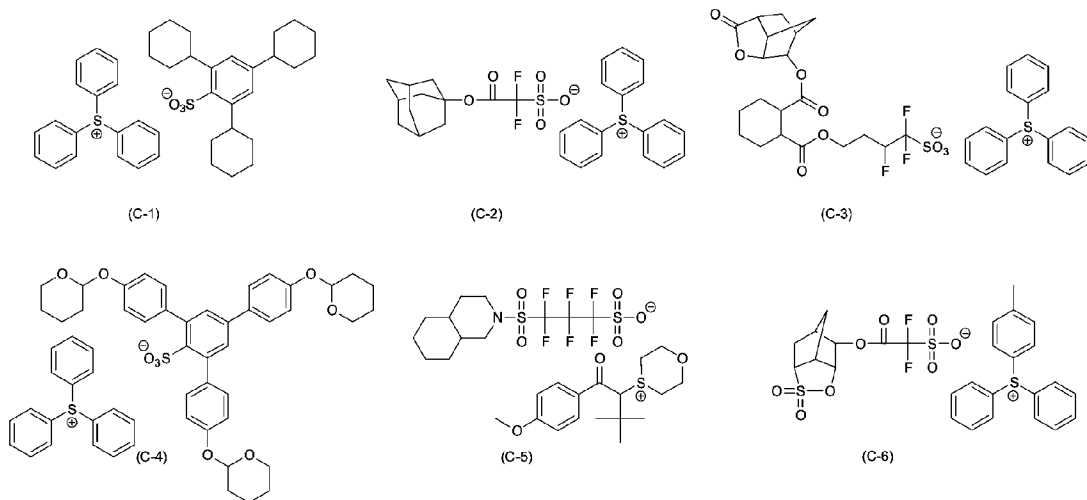
得られた化合物 7 を塩化メチレン (15 ml) に加えたのち、化合物 8 (

1. 5 g) および水 (15 ml) を加え分液、得られた有機相に再度水 (15 ml) を加え分液した。得られた有機相にシクロペンチルメチルエーテル (20 ml) を加え、濃縮により塩化メチレンを除去し、溶液中に生じた (b-2) の結晶 (1.9 g) をろ取した。

[0351] <光酸発生剤 (C)>

使用した光酸発生剤 (C) の構造を以下に示す。

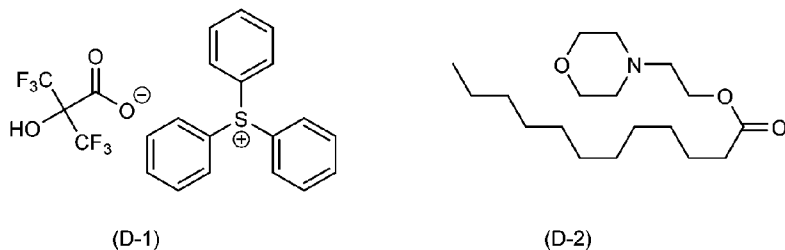
[0352] [化54]



[0353] <酸拡散制御剤 (D)>

使用した酸拡散制御剤 (D) の構造を以下に示す。

[0354] [化55]

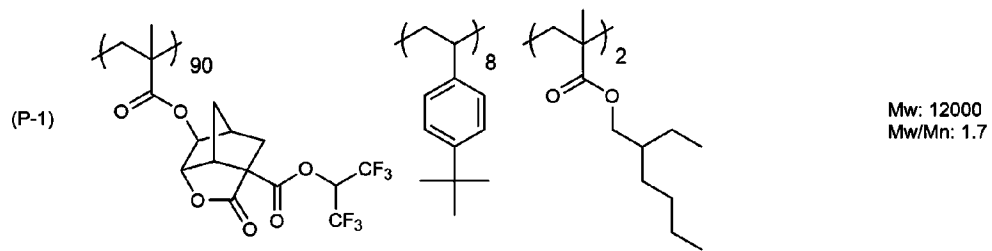


[0355] <疎水性樹脂>

使用した疎水性樹脂の構造を以下に示す。下記繰り返し単位の含有比率 (樹脂中の全繰り返し単位に対する含有量) はモル比率である。

[0356]

[化56]



[0357] <界面活性剤>

使用した界面活性剤を以下に示す。

W-1 : メガファック F 1 7 6 (大日本インキ化学工業 (株) 製 ; フッ素系)

W-2 : メガファック R 0 8 (大日本インキ化学工業 (株) 製 ; フッ素及びシリコン系)

W-3 : ポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1 (信越化学工業 (株) 製 ; シリコン系) W-4 : トロイゾル S - 3 6 6 (トロイケミカル (株) 製)

W-5 : K H - 2 0 (旭硝子 (株) 製)

W-6 : P o l y F o x P F - 6 3 2 0 (O M N O V A S o l u t i o n s I n c . 製 ; フッ素系)

[0358] <溶剤>

使用した溶剤を以下に示す。

S L - 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 (P G M E A)

S L - 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート

S L - 3 : 2-ヘプタノン

S L - 4 : 乳酸エチル

S L - 5 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M E)

S L - 6 : シクロヘキサノン

S L - 7 : γ-ブチロラクトン

S L - 8 : プロピレンカーボネート

[0359] [レジスト組成物の塗液調製及び塗設]

下記表 1 に示す成分を下記表 1 に示す溶剤に溶解させ、固形分濃度 2. 7 質量%の溶液を調製し、これを 0. 0 2 μ m のポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、レジスト組成物 R - 1 ~ R - 1 5、R x - 1 を得た。

これらのレジスト組成物を、予めヘキサメチルジシラザン (HMD S) 処理を施した 6 インチ S i (シリコン) ウェハ上に東京エレクトロン製スピンコーター M a r k 8 を用いて塗布し、1 3 0 °C、3 0 0 秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚 1 0 0 n m のレジスト膜を得た。

ここで、1 インチは、0. 0 2 5 4 m である。

なお、上記 S i ウェハをクロム基板に変更しても、同様の結果が得られるものである。

[0360]

[表1]

表 1	レジスト組成物	樹脂 (A)		塩 (B)		光酸発生剤 (C)		酸拡散制御剤(D)		疎水性樹脂		界面活性剤		溶剤	
		種類	質量 (g)	種類	質量 (g)	種類	質量 (g)	種類	質量 (g)	種類	質量 (g)	種類	質量 (g)	種類	質量比
実施例 1	R-1	A-1	10	b-1	0.2	C-1	1.00					W-1	0.003	SL-1/SL-5	60/40
実施例 2	R-2	A-2	10	b-1	0.2	C-1	1.00					W-1	0.003	SL-1/SL-5	60/40
実施例 3	R-3	A-3	10	b-1	0.2	C-1	1.00					W-1	0.003	SL-1/SL-5	60/40
実施例 4	R-4	A-4	10	b-2	0.1	C-2	0.20	D-1	0.1			W-1	0.003	SL-1/SL-5	60/40
実施例 5	R-5	A-5	10	b-3	0.2	C-3	1.00					W-1	0.003	SL-1/SL-5	60/40
実施例 6	R-6	A-6	10	b-4	0.1	C-4	1.00	D-2	0.1			W-1	0.003	SL-1/SL-5	60/40
実施例 7	R-7	A-7	10	b-5	0.2	C-5	1.00			P-1	0.1	W-6	0.003	SL-1/SL-7	70/30
実施例 8	R-8	A-8	10	b-6	0.2							W-1	0.003	SL-1/SL-4	60/40
実施例 9	R-9	A-9	10	b-1	0.2	C-1	1.00					W-1	0.003	SL-1/SL-5	60/40
実施例 10	R-10	A-10	10	b-7	0.2	C-6	1.00					W-3	0.003	SL-1/SL-3	60/40
実施例 11	R-11	A-11	10	b-8	0.2							W-4	0.003	SL-1/SL-8	50/50
実施例 12	R-12	A-12	10	b-9	0.2	C-2	1.00			P-1	0.1	W-2	0.003	SL-1/SL-5	70/30
実施例 13	R-13	A-1	10	b-10	0.2	C-1/C-4	0.3/0.7					W-5	0.003	SL-2/SL-6	80/20
実施例 14	R-14	A-2	10	b-2/b-3	0.1/0.1	C-5	1.00					W-5	0.003	SL-1/SL-3	60/40
実施例 15	R-15	A-5/A-7	5/5	b-4	0.2	C-3	1.00					W-4	0.003	SL-1/SL-7	60/40
比較例 1	Rx-1	A-5	10			C-3	1.00	D-1	0.1			W-1	0.003	SL-1/SL-5	60/40

[0361] [パターン形成方法 (1) : E B 露光、アルカリ現像 (ポジ)]

上記で得られたレジスト膜が塗布されたウェハを、電子線描画装置 ((株

）アドバンテスト製；F7000S、加速電圧50KeV）を用いて、パターン照射を行った。この際、1：1のラインアンドスペースが形成されるように描画を行った。電子線描画後、100℃、60秒ホットプレート上で加熱し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TM AH）水溶液を用いて60秒間浸漬した後、30秒間、水でリンスして乾燥した。その後、4000rpmの回転数で30秒間ウェハを回転させた後、95℃で60秒間ベークを行い乾燥した。

[0362] [評価]

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡（日立製作所社製S-9380II）を用いて観察した。線幅50nmの1：1ラインアンドスペースのレジストパターンを解像するときの露光量を感度（Eop）とした。

[0363] <ラフネス性能（LWR）>

上記感度（Eop）を示す露光量にて解像した50nm（1：1）のラインアンドスペースのパターンに対して、測長走査型電子顕微鏡（SEM（（株）日立製作所S-9380II））を使用してパターン上部から観察する際、パターンの線幅を250箇所を観測し、その標準偏差（ σ ）を求めた。線幅の測定ばらつきを3 σ で評価し、3 σ の値をLWR（nm）とした。LWRの値が小さいほどLWR性能が良好である。

[0364] <現像欠陥>

上記感度（Eop）で形成した線幅50nmの1：1ラインアンドスペースパターンをケー・エル・イー・テンコール社製の欠陥検査装置KLA2360を用い、欠陥検査装置のピクセルサイズを0.16 μ mに、また閾値を20に設定して、ランダムモードで測定し、比較イメージとピクセル単位の重ね合わせによって生じる差異から抽出される現像欠陥を検出して、単位面積（1cm²）あたりの現像欠陥数を算出した。

値が0.5未満のものをA、0.5以上0.7未満のものをB、0.7以上のものをCとした。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

[0365] 下記表2に、各実施例及び比較例で使用了レジスト組成物と、各実施例

及び比較例の結果を示す。

[0366] [表2]

表 2	レジスト組成物	パターン形成方法(1) EBポジ	
		LWR(nm)	欠陥
実施例1 a	R-1	3.8	A
実施例2 a	R-2	3.8	A
実施例3 a	R-3	4.4	A
実施例4 a	R-4	3.8	A
実施例5 a	R-5	3.9	A
実施例6 a	R-6	4.2	A
実施例7 a	R-7	3.8	A
実施例8 a	R-8	4.2	A
実施例9 a	R-9	4.2	A
実施例10 a	R-10	3.8	A
実施例11 a	R-11	4.1	A
実施例12 a	R-12	4.0	A
実施例13 a	R-13	3.8	A
実施例14 a	R-14	3.8	A
実施例15 a	R-15	3.8	A
比較例1 a	Rx-1	4.9	C

[0367] [パターン形成方法（2）：EUV露光、アルカリ現像（ポジ）]

上記で得られたレジスト膜が塗布されたウェハを、EUV露光装置（Exitech社製 Micro Exposure Tool、NA（開口数）0.3、Quadrupole、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36）を用い、露光マスク（ライン／スペース＝1／1）を使用して、パターン露光を行った。露光後、ホットプレート上で、100℃で90秒間加熱した後、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶液を用いて60秒間浸漬した後、30秒間、水でリンスした。その後、4000rpmの回転数で30秒間ウェハを回転させた後、95℃で60秒間ベークを行い乾燥した。

[0368] [評価]

得られたレジストは、それぞれ上記の方法と同様の方法で評価を行った。

評価結果を表3に記載する。

[0369] [表3]

表 3	レジスト 組成物	パターン形成方法(2) EUVポジ	
		LWR(nm)	欠陥
実施例1b	R-1	4.2	A
実施例2b	R-2	4.3	A
実施例3b	R-3	4.5	A
実施例4b	R-4	4.4	A
実施例5b	R-5	3.8	A
実施例6b	R-6	4.2	A
実施例7b	R-7	3.8	A
実施例8b	R-8	4.2	A
実施例9b	R-9	4.3	A
実施例10b	R-10	3.9	A
実施例11b	R-11	4.1	A
実施例12b	R-12	3.9	A
実施例13b	R-13	3.8	A
実施例14b	R-14	3.9	A
実施例15b	R-15	3.9	A
比較例1b	Rx-1	5.0	C

[0370] [パターン形成方法（3）：EUV露光、有機溶剤現像（ネガ）]

[極紫外線（EUV）露光 有機溶剤現像（ネガ）]

上記で得られたレジスト膜が塗布されたウェハを、EUV露光装置（Exitech社製 Micro Exposure Tool、NA（開口数）0.3、Quadrupole、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36）を用い、露光マスク（ライン／スペース＝1／1）を使用して、パターン露光を行った。露光後、ホットプレート上で、100℃で90秒間加熱した後、酢酸n-ブチルで30秒間現像し、これをスピン乾燥してネガ型のパターンを得た。

[0371] [評価]

得られたレジストは、それぞれ上記の方法と同様の方法で評価を行った。評価結果を表4に記載する。

[0372] [表4]

表 4	レジスト組成物	パターン形成方法(3) EUVネガ	
		LWR(nm)	欠陥
実施例1c	R-1	3.8	A
実施例3c	R-3	4.5	A
実施例6c	R-6	4.2	A
実施例8c	R-8	4.3	A
実施例9c	R-9	4.2	A
実施例13c	R-13	3.9	A
比較例1c	Rx-1	4.9	C

[0373] 表2～4の結果から、実施例で用いたレジスト組成物は、極微細のパターン形成において、LWR性能、及び現像欠陥抑制性能に優れることが分かった。

産業上の利用可能性

[0374] 本発明により、極微細（例えば、線幅又はスペース幅50nm以下）のパターン形成において、LWR性能に優れ、且つ、現像欠陥の低減が可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することができる。

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

[0375] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

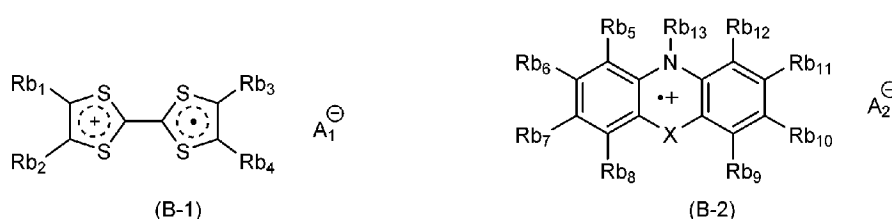
なお、本出願は、2022年11月11日出願の日本特許出願（特願2022-181320）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 樹脂（A）及びカチオンラジカル構造を有する塩（B）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項2] 前記塩（B）が下記一般式（B－1）又は一般式（B－2）で表される化合物である、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化1]



一般式（B－1）中、 $Rb_1 \sim Rb_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、チオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、ヘテロアリール基、カルボニル基、シアノ基、又はこれらの組み合わせからなる基を表し、互いに結合して環を形成していても良い。 A_1^- は対アニオンを表す。

一般式（B－2）中、 $Rb_5 \sim Rb_{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、チオール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、カルボニル基、ヒドロキシ基、シアノ基、又はこれらの組み合わせからなる基を表す。 Rb_{13} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はアリール基を表す。 X は、 $-S-$ 、 $-O-$ 、又は $-NRb_{14}-$ を表す。 Rb_{14} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はアリール基を表す。 $Rb_5 \sim Rb_{14}$ は互いに結合して環を形成していても良い。 A_2^- は対アニオンを表す。

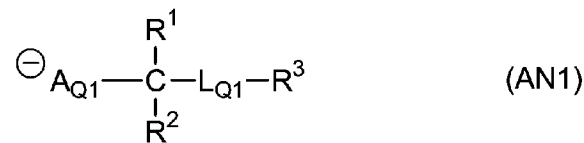
[請求項3] 前記塩（B）が対アニオンとして、カルボン酸アニオン又はスルホン酸アニオンを有する請求項1又は2に記載の感活性光線性又は感放

射線性樹脂組成物。

[請求項4]

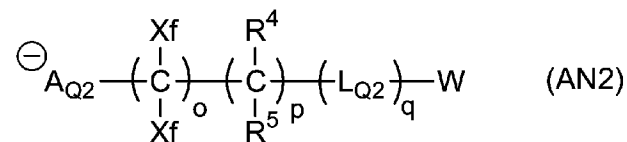
前記一般式（B－1）における A_1^- 、又は、前記一般式（B－2）における A_2^- が、下記一般式（AN1）～（AN3）のいずれかで表される、請求項2に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化2]



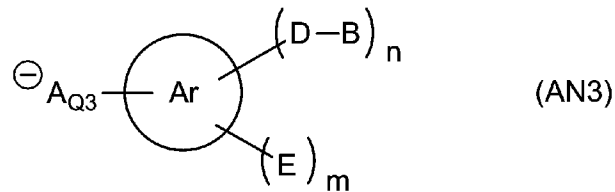
一般式（AN1）中、 A_{Q1}^- はカルボン酸アニオン又はスルホン酸アニオンを表す。 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表す。 L_{Q1} は、2価の連結基を表す。 R^3 は、有機基を表す。

[化3]



一般式（AN2）中、 A_{Q2}^- はカルボン酸アニオン又はスルホン酸アニオンを表す。 Xf は、水素原子、フッ素原子、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基、又はフッ素原子を有さない有機基を表す。 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又は、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 L_{Q2} は、2価の連結基を表す。 W は有機基を表す。
 o は、1～3の整数を表す。 p は、0～10の整数を表す。 q は、0～10の整数を表す。複数の Xf は、互いに同じでも異なっても良い。
 p が2以上の整数を表す場合、複数の R^4 及び R^5 は、それぞれ互いに同じでも異なっても良い。
 q が2以上の整数を表す場合、複数の L_{Q2} は、互いに同じでも異なっても良い。

[化4]



一般式 (AN3) 中、 A_{Q3}^- はカルボン酸アニオン又はスルホン酸アニオンを表す。 Ar は、芳香族基を表す。 n 及び m は、0 以上の整数を表す。 D は、単結合又は 2 価の連結基を表す。 B は、炭化水素基を表す。 E はカルボン酸アニオン、スルホン酸アニオン、及び $-(D-B)$ 基以外の置換基を表す。 n が 2 以上の整数を表す場合、複数の D 及び B は、それぞれ、互いに同じでも異なっても良い。 m が 2 以上の整数を表す場合、複数の E は、互いに同じでも異なっても良い。

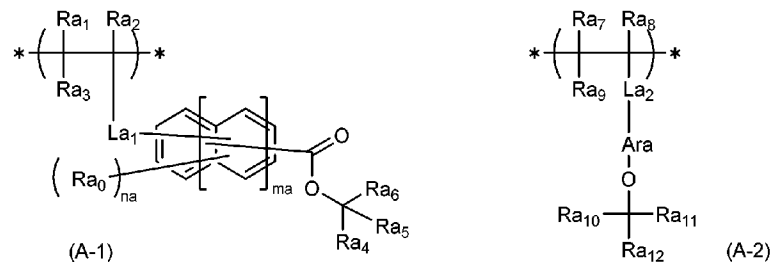
[請求項5]

前記樹脂 (A) が酸の作用により分解し極性が増大する基を有する樹脂である請求項 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6]

前記樹脂 (A) が、下記一般式 (A-1) で表される繰り返し単位及び一般式 (A-2) で表される繰り返し単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの繰り返し単位を有する請求項 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。

[化5]



一般式 (A-1) 中、 $Ra_1 \sim Ra_3$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルコキシカルボニル基を表す。

$L a_1$ は単結合又は2価の連結基を表す。

$R a_4 \sim R a_6$ 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、芳香族複素環式基、アラルキル基、又は、アルケニル基を表す。 $R a_4 \sim R a_6$ のうち2つが互いに結合して環を形成してもよい。

$R a_0$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、芳香族複素環式基、水酸基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表す。 $R a_0$ が複数存在する場合、複数の $R a_0$ は同一でも異なってもよい。

$R a_1 \sim R a_3$ 、 $L a_1$ 、及び $R a_0$ のうち2つが互いに結合して環を形成してもよい。

$n a$ は0～4の整数を表す。 $m a$ は0～2の整数を表す。

一般式(A-2)中、 $R a_7 \sim R a_9$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又は、アルコキシカルボニル基を表す。

$L a_2$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$A r a$ は、芳香環基を表す。

$R a_{10} \sim R a_{12}$ 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、芳香族複素環式基、アラルキル基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、又は、アルケニル基を表す。

$R a_{10} \sim R a_{12}$ のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成してもよい。

$R a_9 \sim R a_{12}$ のうち少なくとも1つが $A r a$ と結合してもよい。

[請求項7] さらに、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含む請求項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8] 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により形成された感活性光線性又は感放射線性膜。

[請求項9] 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を

用いて、基板上に感活性光線性又は感放射線性膜を形成する工程と、前記感活性光線性又は感放射線性膜を露光する工程と、前記露光された感活性光線性又は感放射線性膜を現像液を用いて現像する工程と、を含むパターン形成方法。

[請求項10] 請求項9に記載のパターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/040157

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

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

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; G03F7/20

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-289831 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 26 October 2006 (2006-10-26)	1, 3-4, 8
A	examples 4-5	2, 5-7, 9-10
A	JP 2016-075738 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 12 May 2016 (2016-05-12)	1-10
	examples	
A	JP 61-148441 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 07 July 1986 (1986-07-07)	1-10
	examples	

☐ 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

04 January 2024

Date of mailing of the international search report

23 January 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/040157

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2006-289831	A	26 October 2006	(Family: none)	
JP	2016-075738	A	12 May 2016	(Family: none)	
JP	61-148441	A	07 July 1986	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i FI: G03F7/004 501; G03F7/039 601; G03F7/004 503A; G03F7/038 601; G03F7/20 521; G03F7/20 501		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G03F7/004; G03F7/038; G03F7/039; G03F7/20		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2006-289831 A（富士写真フイルム株式会社）26.10.2006（2006-10-26） 実施例4-5	1,3-4,8
A		2,5-7,9-10
A	JP 2016-075738 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）12.05.2016（2016-05-12） 実施例	1-10
A	JP 61-148441 A（株式会社東芝）07.07.1986（1986-07-07） 実施例	1-10
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 04.01.2024	国際調査報告の発送日 23.01.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 塚田 剛士 2C 8359 電話番号 03-3581-1101 内線 3221	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/040157

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2006-289831	A	26.10.2006	(ファミリーなし)	
JP	2016-075738	A	12.05.2016	(ファミリーなし)	
JP	61-148441	A	07.07.1986	(ファミリーなし)	