

(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
2017年6月29日(29.06.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/110290 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 30/04 (2006.01) *G03F 7/075* (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/083433
- (22) 国際出願日: 2016年11月10日(10.11.2016)
- (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 2015-250484 2015年12月22日(22.12.2015) JP
特願 2016-099628 2016年5月18日(18.05.2016) 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: 畠山 直也(HATAKEYAMA Naoya); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 後藤 研由(GOTO Akiyoshi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 米久田 康智(YONEKUTA Yasunori); 〒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: 高松 猛, 外(TAKAMATSU Takeshi et al.); 〒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 航栄特許事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PATTERN FORMATION METHOD, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE, MONOMER FOR MANUFACTURING RESIN FOR SEMICONDUCTOR DEVICE MANUFACTURING PROCESS, RESIN, METHOD FOR MANUFACTURING RESIN, ACTINIC-RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, AND ACTINIC-RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE FILM

(54) 発明の名称: パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、半導体デバイス製造プロセス用樹脂の製造用モノマー、樹脂、樹脂の製造方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、感活性光線性又は感放射線性膜

(57) Abstract: Provided are: a pattern formation method provided with a film formation step for forming a film through use of a resin composition containing a resin (A) obtained from a monomer having a silicon atom, the monomer having a turbidity of 1 ppm or less based on JIS K0101: 1998 using formazin as the reference material and an integrating sphere measurement system as the measurement system, the pattern formation method whereby scum defect performance can be markedly enhanced particularly in formation of an ultrafine pattern (e.g., a line-and-space pattern having a line width of 50 nm or less, or a hole pattern having a hole diameter of 50 nm or less); and a method for manufacturing an electronic device using the pattern formation method. Also provided are: a monomer for manufacturing a resin for a semiconductor device manufacturing process having the above effects through use of the abovementioned monomer; and a resin, a method for manufacturing a resin, an actinic-ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition, and an actinic-ray-sensitive or radiation-sensitive film which use the monomer.

(57) 要約: 珪素原子を有するモノマーであって、標準物質としてホルマジンを使用し、測定方式として積分球測定方式を使用したJIS K0101: 1998に基づく濁度が1ppm以下のモノマー、から得られた樹脂(A)を含有する樹脂組成物によって膜を形成する膜形成工程、を備えるパターン形成方法により、特に超微細のパターン(例えば、50nm以下の線幅を有するラインアンドスペースパターンや、50nm以下のホール径を有するホールパターン)の形成において、スカム欠陥性能を著しく向上可能なパターン形成方法、及び、これを用いた電子デバイスの製造方法を提供する。また、上記モノマーにより、上記効果を有する半導体デバイス製造プロセス用樹脂の製造用モノマー、並びに、これを用いた、樹脂、樹脂の製造方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、感活性光線性又は感放射線性膜を提供する。

WO 2017/110290 A1

明 細 書

発明の名称：

パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、半導体デバイス製造プロセス用樹脂の製造用モノマー、樹脂、樹脂の製造方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、感活性光線性又は感放射線性膜

技術分野

[0001] 本発明は、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、半導体デバイス製造プロセス用樹脂の製造用モノマー、樹脂、樹脂の製造方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、感活性光線性又は感放射線性膜に関する。

背景技術

[0002] 従来、ＩＣ等の半導体デバイスの製造プロセスにおいては、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物などを用いたリソグラフィーによる微細加工が行われ、種々の樹脂を用いたパターン形成方法が提案されている。

[0003] 例えば、上記樹脂としては、珪素原子を有するものが知られており、これを製造するためのモノマーも知られている（例えば、特許文献１及び２参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：日本国特開２００４－１１５４６０号公報

特許文献２：日本国特開２００８－１３８２０３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 昨今、各種電子機器についてさらなる高機能化が要求されるなか、より微細な配線の作製が求められており、これに伴いパターンのエッチング耐性のさらなる向上も求められている。

ここで、レジスト組成物の樹脂として、珪素原子を有する樹脂を採用すれば、レジストパターンについてエッチング耐性の向上が期待できる。しかしながら、微細化のニーズの高まりを受けて、例えば、特に超微細のパターン（特に、50 nm以下の線幅を有するラインアンドスペースパターンや、50 nm以下のホール径を有するホールパターン）を形成しようとする場合においては、本発明者らの検討の結果、スカム欠陥が顕在化することが明らかになった。

[0006] そこで、本発明は、上記問題を鑑みてなされたものであり、その目的は、特に超微細のパターン（例えば、50 nm以下の線幅を有するラインアンドスペースパターンや、50 nm以下のホール径を有するホールパターン）の形成において、スカム欠陥性能を著しく向上可能なパターン形成方法、電子デバイスの製造方法、半導体デバイス製造プロセス用樹脂の製造用モノマー、樹脂、樹脂の製造方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、感活性光線性又は感放射線性膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記目的が達成される。

[0008] [1]

珪素原子を有するモノマーであって、標準物質としてホルマジンを使用し、測定方式として積分球測定方式を使用したJIS K0101:1998に基づく濁度が1 ppm以下のモノマー、から得られた樹脂（A）を含有する樹脂組成物によって膜を形成する膜形成工程、を備えるパターン形成方法。

[2]

樹脂（A）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって膜を形成する膜形成工程と、

上記膜に活性光線又は放射線を照射する露光工程と、

上記活性光線又は放射線が照射された膜を、現像する現像工程と、を備え

るパターン形成方法であって、

上記樹脂（Ａ）が、珪素原子を有するモノマーであって、標準物質としてホルマジンを使用し、測定方式として積分球測定方式を使用したＪＩＳ Ｋ ０１０１：１９９８に基づく濁度が１ｐｐｍ以下のモノマー、から得られた樹脂である、パターン形成方法。

〔３〕

上記珪素原子を有し、濁度が１ｐｐｍ以下のモノマーが、シルセスキオキサン構造を有する、〔２〕に記載のパターン形成方法。

〔４〕

上記シルセスキオキサン構造が、カゴ型シルセスキオキサン構造である、〔３〕に記載のパターン形成方法。

〔５〕

上記樹脂（Ａ）が、酸分解性基を有する繰り返し単位を含む、〔２〕～〔４〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

〔６〕

上記樹脂（Ａ）が、ラクトン構造、スルトン構造、及び、カーボネート構造の少なくともいずれかを有する繰り返し単位を含む、〔２〕～〔５〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

〔７〕

上記現像工程が、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程である、〔２〕～〔６〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法。

〔８〕

〔２〕～〔７〕のいずれか１項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

〔９〕

珪素原子を有するモノマーであって、標準物質としてホルマジンを使用し、測定方式として積分球測定方式を使用したＪＩＳ Ｋ ０１０１：１９９８に基づく濁度が１ｐｐｍ以下の、半導体製造プロセス用樹脂の製造用モノマ

一。

〔１０〕

上記半導体製造プロセス用樹脂が、レジスト組成物用樹脂である、〔９〕に記載のモノマー。

〔１１〕

〔９〕又は〔１０〕に記載のモノマーの重合体である樹脂。

〔１２〕

〔９〕又は〔１０〕に記載のモノマーを重合する、樹脂の製造方法。

〔１３〕

〔１１〕に記載の樹脂を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔１４〕

〔１３〕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。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、特に超微細のパターン（例えば、５０ｎｍ以下の線幅を有するラインアンドスペースパターンや、５０ｎｍ以下のホール径を有するホールパターン）の形成において、スカム欠陥性能を著しく向上可能なパターン形成方法、電子デバイスの製造方法、半導体デバイス製造プロセス用樹脂の製造用モノマー、樹脂、樹脂の製造方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、感活性光線性又は感放射線性膜を提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の好適態様について詳細に説明する。

本明細書における基及び原子団の表記において、置換又は無置換を明示していない場合は、置換基を有さないものと置換基を有するものの双方が含まれるものとする。例えば、置換又は無置換を明示していない「アルキル基」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）をも包含することとする。

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

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

本明細書では、「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート及びメタクリレートの少なくとも1種」を意味する。また、「（メタ）アクリル酸」とは、「アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも1種」を意味する。

本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」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範囲を意味する。

[0011] [パターン形成方法]

本発明のパターン形成方法は、珪素原子を有するモノマーであって、標準物質としてホルマジンを使用し、測定方式として積分球測定方式を使用したJIS K0101:1998に基づく濁度が1ppm以下のモノマー、から得られた樹脂（A）を含有する樹脂組成物によって膜を形成する膜形成工程、を備える。

[0012] 本発明のパターン形成方法としては、例えば、上記モノマーから得られた樹脂（A）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物により形成した膜を、露光、現像することによりパターンを形成する方法や、上記モノマーを用いて得られた樹脂（A）としての共重合体を含有する樹脂組成物により形成した膜に対して、自己組織化（DSA: Directed Self-Assembly）リソグラフィー例えば、ACS Nano Vol. 4 No. 8 Page 4815-4823参照）を適用して、パターンを形成する方法などを挙げることができる。

膜形成工程における膜形成方法としては、周知の方法を採用でき、後述す

る好適な実施形態における工程（１）において説明するものを挙げることができる。

[0013] 本発明の好適な実施形態に係るパターン形成方法（以下、本発明の方法とも言う）は、以下の３つの工程を備える。

（１）樹脂（Ａ）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって膜を形成する膜形成工程

（２）上記膜に活性光線又は放射線を照射する露光工程

（３）上記活性光線又は放射線が照射された膜を、現像する現像工程

[0014] ここで、上記樹脂（Ａ）は、珪素原子を有するモノマーから得られた樹脂である。

そして、上記の珪素原子を有するモノマーは、標準物質としてホルマジンを使用し、測定方式として積分球測定方式を使用したＪＩＳ Ｋ０１０１：１９９８に基づく濁度が１ｐｐｍ以下のモノマーである。

珪素原子を有するモノマーの濁度は、より詳細には、先ず、積分球式濁時計「ＳＥＰ－ＰＴ－７０６Ｄ型」（三菱化学（株）製）に対し、ホルマジン標準物質からなる標準板を用いて校正を行い、次いで、サンプル（珪素原子を有するモノマー）の１５質量％酢酸エチル溶液を調製し、この溶液５ｇを厚さ１０ｍｍのセルに入れ、３分間静置した後、上記校正後の濁度計を用いて、測定できるものである。上記測定は、２５℃で行う。

[0015] 今般、本発明者らは、上記樹脂を感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物における樹脂として採用することにより、特に超微細のパターン（例えば、５０ｎｍ以下の線幅を有するラインアンドスペースパターンや、５０ｎｍ以下のホール径を有するホールパターン）の形成において、スカム欠陥性能を著しく向上できることを見出した。

これにより、珪素原子を有するモノマーにおいて、上記濁度の向上をもたらす何らかの成分が、スカム欠陥性能を低下させる成分であり、この成分の量を低下させることにより、上記効果が得られたものと推察される。

スカム欠陥性能を低下させる成分としては、珪素原子を有するモノマーを

合成する際の副生物の少なくとも一部の成分（珪素原子を有する架橋体など）の可能性が考えられるが、明らかではない。

[0016] 本発明のパターン形成方法は、ネガ型パターン形成方法であっても、ポジ型パターン形成方法であってもよいが、現像液として有機系現像液を用いるネガ型パターン形成方法であることが好ましい。

以下、本発明のパターン形成方法の各工程について説明する。

[工程（１）：膜形成工程]

工程（１）では、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（レジスト組成物）によって感活性光線性又は感放射線性膜（レジスト膜）を形成する。

まず、工程（１）で使用される部材、材料について説明し、その後、工程（１）の手順について説明する。

[0017] [感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（レジスト組成物）]

本発明の方法で使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、「本発明の組成物」、「本発明のレジスト組成物」とも言う）は、典型的には化学増幅型のレジスト組成物である。

本発明のレジスト組成物は、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く、また、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。

以下、本発明の組成物に含有される各成分について説明する。

[0018] [１]（Ａ）樹脂

上記したように、本発明の組成物は、樹脂（Ａ）を含有しており、この樹脂（Ａ）は、珪素原子を有するモノマーであって、標準物質としてホルマジンを使用し、測定方式として積分球測定方式を使用したＪＩＳ Ｋ０１０１：１９９８に基づく濁度が１ｐｐｍ以下のモノマー、から得られた樹脂である。

また、本発明は、上記濁度が１ｐｐｍ以下の、半導体製造プロセス用（好ましくはレジスト組成物用）樹脂の製造用モノマー、上記モノマーの重合体である樹脂、及び、上記樹脂の製造方法にも関する。

[0019] 上記濁度は、0.8 ppm以下であることが好ましく、0.1 ppm以下であることがより好ましい。上記濁度は、通常、0.01 ppm以上である。

[0020] また、珪素原子を有するモノマーは、GPC (Gel Permeation Chromatography) 面積で規定される純度 (GPC純度) が95%以上のモノマーであることが好ましい。GPC純度が95%以上のモノマーを使用することにより、パターン形成後のスカム欠陥が、更に、改善される傾向となる。

GPC純度は、97%以上であることがより好ましく、99%以上であることが更に好ましい。上記GPC純度は、通常99.9%以下である。

[0021] 上記濁度の珪素原子を有するモノマーの入手方法としては、例えば、合成後又は市販の珪素原子を有するモノマーを、濁度が1 ppm以下となるように精製する方法が好ましい。精製方法としては、公知の精製方法を採用することができ、具体的には、例えば、濾過、遠心分離、吸着、分液、蒸留、昇華、晶析、及び、これらの2種以上の組み合わせなどを挙げることができる。

[0022] 珪素原子を有するモノマーを合成する場合、その合成方法は、公知のものをいずれも採用できるが、例えば、特表2008-523220号公報、及び、国際公開第01/10871号パンフレット等に記載の方法を挙げることができる。

[0023] 濾過の具体的な方法としては、珪素原子を有するモノマーの分散液 (固形分濃度は、例えば5~500 g/Lであり、分散液を構成する液としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、メチルエチルケトン (MEK)、シクロヘキサノン、酢酸エチル、及びテトラヒドロフラン (THF) 等が挙げられる) を調製し、この分散液を用いて、フィルター濾過する方法等を挙げることができる。

濾過に使用するフィルターとしては、フッ素樹脂フィルター (ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルター、ポリフッ化ビニリデン (PVDF

F) フィルターなど)、ポリスルホン樹脂フィルター、ポリアミド樹脂フィルター (ナイロンフィルターなど)、ポリエチレン樹脂フィルター、イオン交換樹脂を含有するフィルター等を挙げることができる。

フィルターの孔径は、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。フィルターの孔径は、通常、 $0.005\ \mu\text{m}$ 以上である。

[0024] 遠心分離の具体的な方法としては、珪素原子を有するモノマーの分散液 (固形分濃度は、例えば $5\sim 500\ \text{g/L}$ であり、分散液を構成する液としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、メチルエチルケトン (MEK)、シクロヘキサノン、酢酸エチル、及びテトラヒドロフラン (THF) 等が挙げられる) を調製し、この分散液を例えば $1,000\sim 600,000\ (\times\text{g})$ 、 $1\sim 60$ (分) の条件で遠心分離を実施する方法などを挙げることができる。

[0025] 吸着の具体的な方法としては、珪素原子を有するモノマーの分散液 (固形分濃度は、例えば $5\sim 500\ \text{g/L}$ であり、分散液を構成する液としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、メチルエチルケトン (MEK)、シクロヘキサノン、酢酸エチル、及びテトラヒドロフラン (THF) 等が挙げられる) を調製し、この分散液を吸着材に接触させる方法等を挙げることができる。

吸着材としては、例えば、アルミナ、活性炭、フロリジル、シリカゲル、モレキュラーシーブス等を挙げることができる。

[0026] 分液の具体的な方法としては、珪素原子を有するモノマーと、酢酸エチル、ヘキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 等の疎水系液と、水、アセトニトリル、メタノール等の親水系液とを混合攪拌し、疎水系液から珪素原子を有するモノマーを抽出する方法等を挙げることができる。

[0027] 蒸留及び昇華は、珪素原子を有するモノマーを、公知の方法に基づき蒸留及び昇華することで実施できる。

[0028] 晶折は、珪素原子を有するモノマーと、酢酸エチル、ヘキサン、アセトニトリル、メタノール、エタノール等の溶媒とを混合した後、例えば、40～80℃に加熱させて、上記モノマーを液に溶解させた後、冷却することにより、珪素原子を有するモノマーの結晶を得る方法等が挙げられる。

[0029] 中でも、珪素原子を有するモノマーの精製は、濾過を含むことが好ましい。

なお、本発明のパターン形成方法が、例えば自己組織化（DSA: Directed Self-Assembly）リソグラフィーを適用して、パターンを形成する方法などである場合には、珪素原子を有するモノマーは、DSAリソグラフィー等に用いられる、ブロック共重合体の原料としても使用することができる。

[0030] 樹脂（A）は、珪素原子を有するモノマーから得られた重合体としての樹脂であるため、珪素原子を有するモノマーに対応する（由来の）珪素原子を有する繰り返し単位を有するものである。

[0031] なお、本願明細書において、珪素原子及び酸分解性基の両方を有する繰り返し単位は、珪素原子を有する繰り返し単位にも、酸分解性基を有する繰り返し単位にも該当するものとする。例えば、珪素原子及び酸分解性基の両方を有する繰り返し単位のみからなる樹脂は、珪素原子を有する繰り返し単位及び酸分解性基を有する繰り返し単位を含む樹脂に該当する。

[0032] まず、珪素原子を有する繰り返し単位及び酸分解性基を有する繰り返し単位について説明し、その後、樹脂（A）が含まれてもよい繰り返し単位（任意の繰り返し単位）について説明する。

[0033] [1-1] 珪素原子を有する繰り返し単位

珪素原子を有する繰り返し単位は、珪素原子を有すれば特に制限されない。例えば、シラン系繰り返し単位（ $-SiR_2-:R_2$ は有機基）、シロキサン系繰り返し単位（ $-SiR_2-O-:R_2$ は有機基）、Si原子を有する（メタ）アクリレート系繰り返し単位、Si原子を有するビニル系繰り返し単位などが挙げられる。

Si 原子を有する繰り返し単位は、酸分解性基を有していても有さなくても良いが、有さないのが好ましい。

[0034] 珪素原子を有する繰り返し単位は、シルセスキオキサン構造を有することが好ましい。換言すれば、上記珪素原子を有するモノマーが、シルセスキオキサン構造を有することが好ましい。

なお、樹脂（A）は、シルセスキオキサン構造を主鎖に有しても、側鎖に有してもよいが、側鎖に有するのが好ましい。

シルセスキオキサン構造としては、例えば、カゴ型シルセスキオキサン構造、はしご型シルセスキオキサン構造（ラダー型シルセスキオキサン構造）、ランダム型シルセスキオキサン構造などが挙げられる。なかでも、カゴ型シルセスキオキサン構造が好ましい。

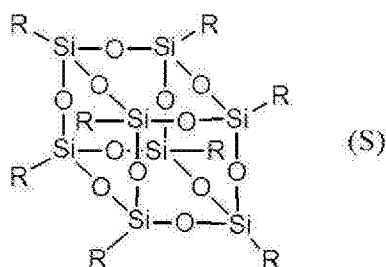
ここで、カゴ型シルセスキオキサン構造とは、カゴ状骨格を有するシルセスキオキサン構造である。カゴ型シルセスキオキサン構造は、完全カゴ型シルセスキオキサン構造であっても、不完全カゴ型シルセスキオキサン構造であってもよいが、完全カゴ型シルセスキオキサン構造であることが好ましい。

また、はしご型シルセスキオキサン構造とは、はしご状骨格を有するシルセスキオキサン構造である。

また、ランダム型シルセスキオキサン構造とは、骨格がランダムのシルセスキオキサン構造である。

[0035] 上記カゴ型シルセスキオキサン構造は、下記式（S）で表されるシロキサン構造であることが好ましい。

[0036] [化1]



[0037] 上記式（S）中、Rは、1価の置換基を表す。複数あるRは、同一であつ

ても、異なってもよい。

上記置換基は特に制限されないが、具体例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アミノ基、メルカプト基、ブロック化メルカプト基（例えば、アシル基でブロック（保護）されたメルカプト基）、アシル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、シリル基、ビニル基、ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基、（メタ）アクリル基含有基及びエポキシ基含有基などが挙げられる。

上記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

上記ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基のヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子などが挙げられる。

上記ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基の炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はこれらを組み合わせた基などが挙げられる。

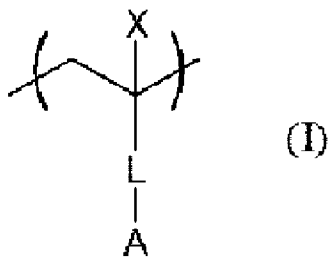
上記脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。上記脂肪族炭化水素基の具体例としては、直鎖状又は分岐状のアルキル基（特に、炭素数 1～30）、直鎖状又は分岐状のアルケニル基（特に、炭素数 2～30）、直鎖状又は分岐状のアルキニル基（特に、炭素数 2～30）などが挙げられる。

上記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などの炭素数 6～18 の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

[0038] 珪素原子を有する繰り返し単位は、下記式（I）で表されるのが好ましい。

[0039]

[化2]



[0040] 上記式 (I) 中、L 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、アルキレン基、 $-\text{COO}-\text{Rt}-$ 基、 $-\text{O}-\text{Rt}-$ 基等が挙げられる。式中、Rt は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

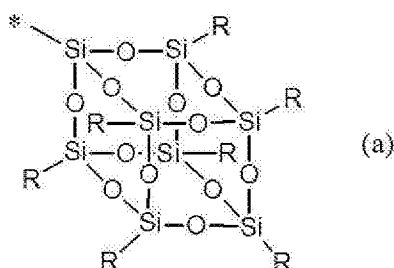
L は、単結合又は $-\text{COO}-\text{Rt}-$ 基が好ましい。Rt は、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基が好ましく、 $-\text{CH}_2-$ 基、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 基、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 基がより好ましい。

上記式 (I) 中、X は、水素原子又は有機基を表す。

有機基としては、例えば、フッ素原子、水酸基などの置換基を有していてもよいアルキル基が挙げられ、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基が好ましい。

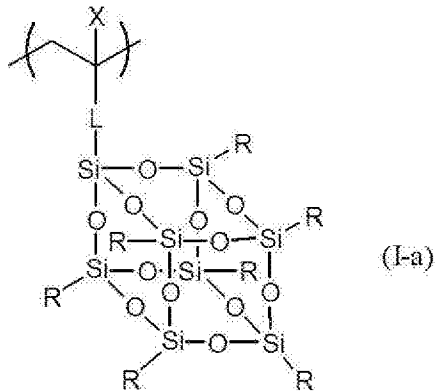
上記式 (I) 中、A は、Si 含有基を表す。なかでも、下記式 (a) 又は (b) で表される基が好ましい。

[0041] [化3]

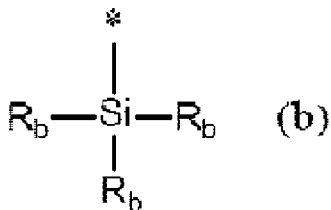


[0042] 上記式 (a) 中、R は、1 価の置換基を表す。複数ある R は、同一であっても、異なってもよい。R の具体例及び好適な態様は上述した式 (S) と同じである。なお、上記式 (I) 中の A が上記式 (a) で表される基である場合、上記式 (I) は下記式 (I-a) で表される。

[0043] [化4]



[0044] [化5]



[0045] 上記式 (b) 中、 R_b は、ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基を表す。ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基の具体例及び好適な態様は、上述した式 (S) 中の R と同じである。

[0046] 樹脂 (A) が含む珪素原子を有する繰り返し単位は、1 種であってもよいし 2 種以上を併用していてもよい。

樹脂 (A) の全繰り返し単位に対する、珪素原子を有する繰り返し単位の含有量は特に制限されないが、1～70 モル%であることが好ましく、3～50 モル%であることがより好ましい。

[0047] [1-2] 酸分解性基を有する繰り返し単位

樹脂 (A) は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。酸分解性基を有する繰り返し単位は珪素原子を有さないのが好ましい。

ここで、酸分解性基は、酸の作用により分解し、極性基を生じる基をいう。

酸分解性基は、極性基を酸の作用により分解し脱離する基（脱離基）で保護された構造を有することが好ましい。

極性基としては、有機溶剤を含む現像液中で難溶化又は不溶化する基であ

れば特に限定されないが、フェノール性水酸基、カルボキシル基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基等の酸性基（従来レジストの現像液として用いられている、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中で解離する基）、又はアルコール性水酸基等が挙げられる。

[0048] なお、アルコール性水酸基とは、炭化水素基に結合した水酸基であって、芳香環上に直接結合した水酸基（フェノール性水酸基）以外の水酸基をいい、水酸基として α 位がフッ素原子などの電子求引性基で置換された脂肪族アルコール（例えば、フッ素化アルコール基（ヘキサフルオロイソプロパノール基など））は除くものとする。アルコール性水酸基としては、 pK_a （酸解離定数）が12以上且つ20以下の水酸基であることが好ましい。

[0049] 好ましい極性基としては、カルボキシル基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、スルホン酸基が挙げられる。

[0050] 酸分解性基として好ましい基は、これらの基の水素原子を酸で脱離する基で置換した基である。

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

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

R_{01} 及び R_{02} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基

、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。

[0051] $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルキル基は、炭素数1～8のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のシクロアルキル基は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6～20のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。なお、シクロアルキル基中の少なくとも1つの炭素原子が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

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

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアラルキル基は、炭素数7～12のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

$R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルケニル基は、炭素数2～8のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を挙げることができる。

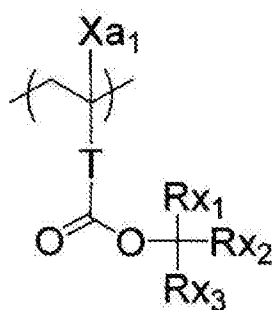
R_{36} と R_{37} とが結合して形成される環としては、シクロアルキル基（単環若しくは多環）であることが好ましい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数5～6の単環のシクロアルキル基がより好ましく、炭素数5の単環のシクロアルキル基が特に好ま

しい。

[0052] 酸分解性基としては好ましくは、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、第3級のアルキルエステル基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基である。

[0053] 樹脂(A)は、酸分解性基を有する繰り返し単位として、下記一般式(A I)で表される繰り返し単位を有することが好ましい。一般式(A I)で表される繰り返し単位は、酸の作用により極性基としてカルボキシル基を発生するものであり、複数のカルボキシル基において、水素結合による高い相互作用を示すため、ネガ型パターンを形成する場合においては、有機溶剤を含む現像液に対して、より確実に、不溶化又は難溶化することができる。

[0054] [化6]



(A I)

[0055] 一般式(A I)に於いて、

Xa_1 は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

$Rx_1 \sim Rx_3$ は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$Rx_1 \sim Rx_3$ の2つが結合して環構造を形成してもよい。

[0056] Tの2価の連結基としては、アルキレン基、 $-COO-Rt-$ 基、 $-O-Rt-$ 基、フェニレン基等が挙げられる。式中、Rtは、アルキレン基又は

シクロアルキレン基を表す。

Tは、単結合又は $-\text{COO}-\text{R}_t-$ 基が好ましい。R_tは、炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、 $-\text{CH}_2-$ 基、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 基、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 基がより好ましい。Tは、単結合であることがより好ましい。

[0057] X_{a1}のアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、水酸基、ハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子）が挙げられる。

X_{a1}のアルキル基は、炭素数1～4のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基又はトリフルオロメチル基等が挙げられるが、メチル基であることが好ましい。

X_{a1}は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0058] R_{x1}、R_{x2}及びR_{x3}のアルキル基としては、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基などが好ましく挙げられる。アルキル基の炭素数としては、1～10が好ましく、1～5がより好ましい。

R_{x1}、R_{x2}及びR_{x3}のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

[0059] R_{x1}、R_{x2}及びR_{x3}の2つが結合して形成する環構造としては、シクロペンチル環、シクロヘキシル環などの単環のシクロアルカン環、ノルボルナン環、テトラシクロデカン環、テトラシクロドデカン環、アダマンタン環などの多環のシクロアルキル基が好ましい。炭素数5又は6の単環のシクロアルカン環が特に好ましい。

[0060] R_{x1}、R_{x2}及びR_{x3}は、各々独立に、アルキル基であることが好ましく、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基であることがより好ましい。

[0061] 上記各基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、シクロアルキル基（炭素数3～8）、ハロゲン原

子、アルコキシ基（炭素数 1～4）、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（炭素数 2～6）などが挙げられ、炭素数 8 以下が好ましい。なかでも、酸分解前後での有機溶剤を含む現像液に対する溶解コントラストをより向上させる観点から、酸素原子、窒素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を有さない置換基であることがより好ましく（例えば、水酸基で置換されたアルキル基などではないことがより好ましく）、水素原子及び炭素原子のみからなる基であることが更に好ましく、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基であることが特に好ましい。

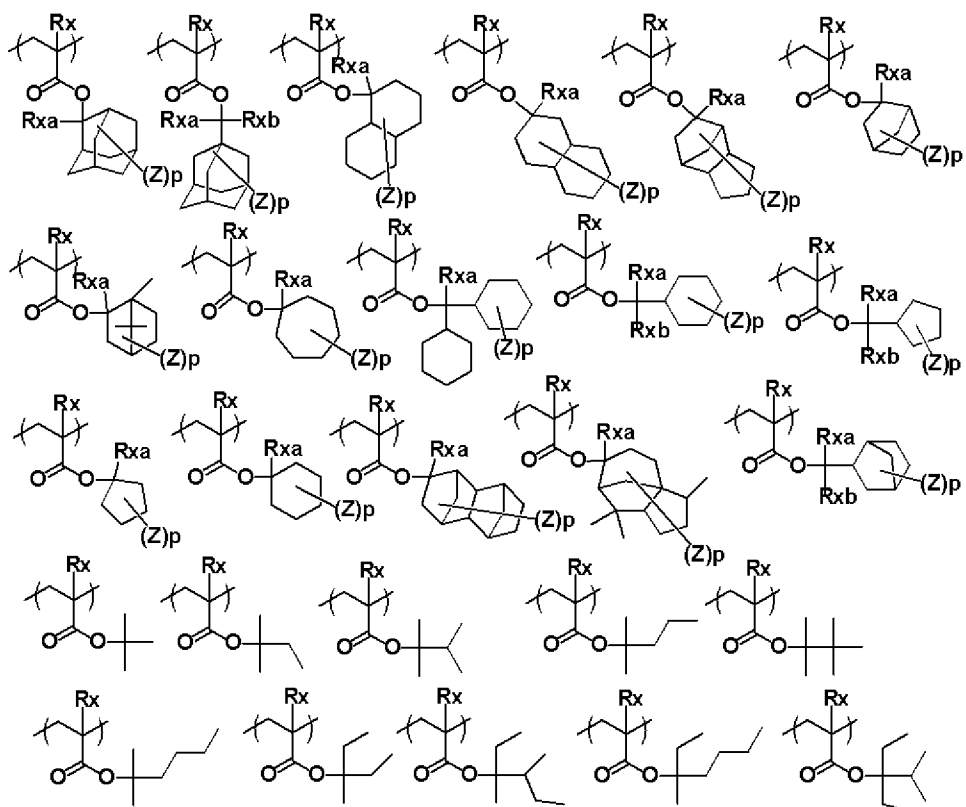
[0062] 一般式（A 1）において、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ は、それぞれ独立に、アルキル基であり、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の 2 つが結合して環構造を形成しないことが好ましい。これにより、酸の作用により分解し脱離する基としての $-C(R_{x_1})(R_{x_2})(R_{x_3})$ で表される基の体積の増大を抑制でき、露光工程、及び、露光工程後に実施しても良い露光後加熱工程において、露光部の体積収縮を抑制できる傾向となる。

[0063] 以下に一般式（A 1）で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、本発明は、これらの具体例に限定されるものではない。

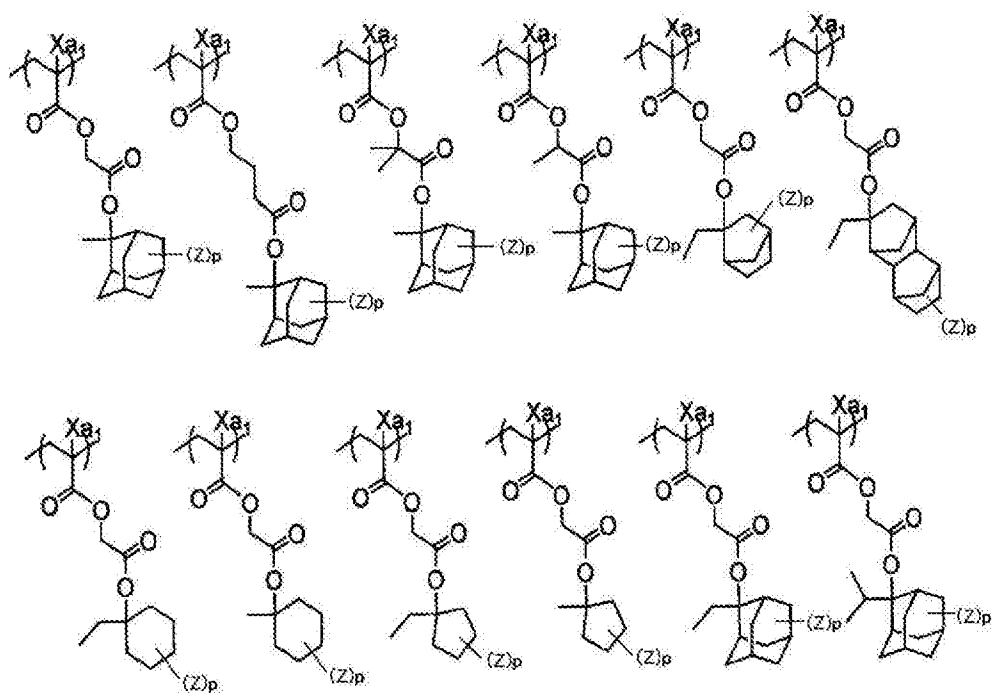
具体例中、 R_x は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 R_{x_a} 、 R_{x_b} はそれぞれ独立にアルキル基（好ましくは炭素数 1～10、より好ましくは炭素数 1～5 のアルキル基）を表す。 X_{a_1} は、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、又は CH_2OH を表す。 Z は、置換基を表し、複数存在する場合、複数の Z は互いに同じであっても異なってもよい。 p は 0 又は正の整数を表す。 Z の具体例及び好ましい例は、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ などの各基が有し得る置換基の具体例及び好ましい例と同様である。

[0064]

[化7]



[0065] [化8]



[0066] また、樹脂（A）は、酸分解性基を有する繰り返し単位として、特開2014-202969号公報の段落[0057]～[0071]に記載の繰り返し

返し単位を有することも好ましい。

[0067] また、樹脂（A）は、酸分解性基を有する繰り返し単位として、特開 2014-202969 号公報の段落 [0072] ～ [0073] に記載のアルコール性水酸基を生じる繰り返し単位を有していてもよい。

[0068] 酸分解性基を有する繰り返し単位は、1 種類であってもよいし、2 種以上を併用してもよい。

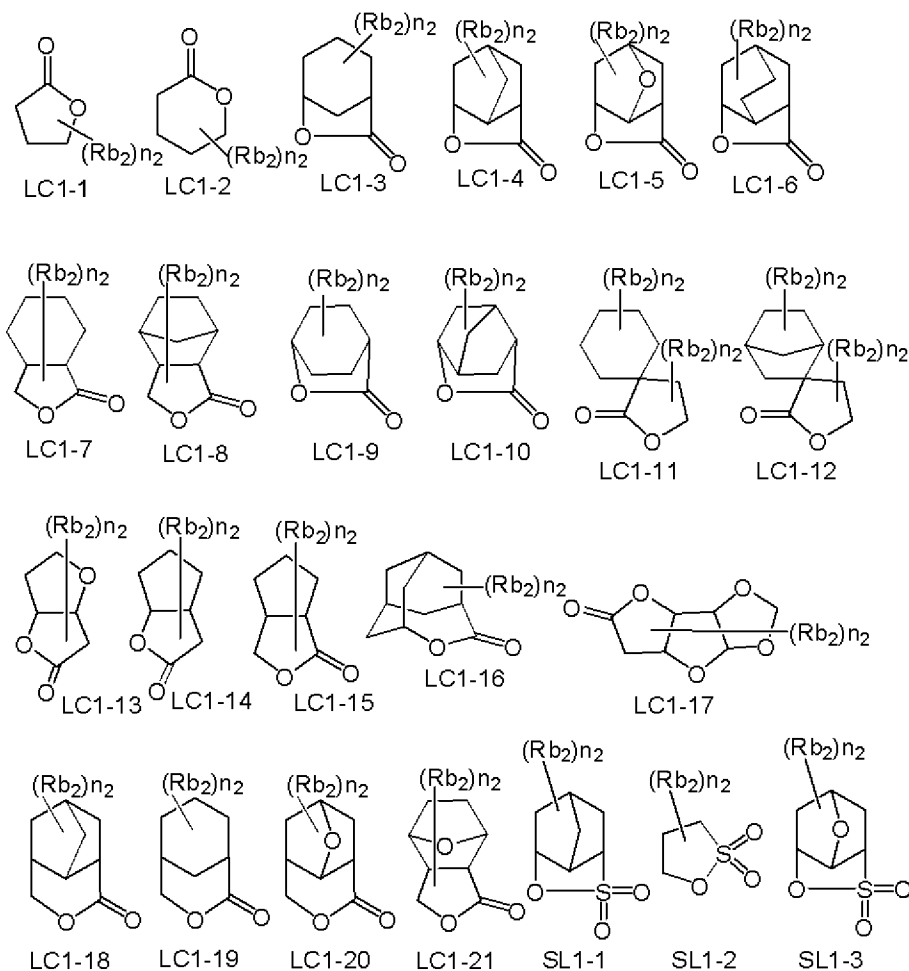
[0069] 樹脂（A）に含まれる酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量（酸分解性基を有する繰り返し単位が複数存在する場合はその合計）は、樹脂（A）の全繰り返し単位に対して、20～90 モル%であることが好ましく、40～80 モル%であることがより好ましい。中でも、樹脂（A）が上記一般式（A1）で表される繰り返し単位を有するとともに、上記一般式（A1）で表される繰り返し単位の樹脂（A）の全繰り返し単位に対する含有量が 40 モル%以上であることが好ましい。

[0070] 樹脂（A）は、ラクトン構造、スルトン構造、及び、カーボネート構造の少なくともいずれかを有する繰り返し単位を含むことも好ましい。

[0071] ラクトン構造又はスルトン構造としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは 5～7 員環ラクトン構造又は 5～7 員環スルトン構造であり、5～7 員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているもの、又は、5～7 員環スルトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているもの、がより好ましい。下記一般式（LC1-1）～（LC1-21）のいずれかで表されるラクトン構造、又は、下記一般式（SL1-1）～（SL1-3）のいずれかで表されるスルトン構造、を有する繰り返し単位を有することが更に好ましい。また、ラクトン構造又はスルトン構造が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては（LC1-1）、（LC1-4）、（LC1-5）、（LC1-6）、（LC1-13）、（LC1-14）、（LC1-17）であり、特に好ましいラクトン構造は（LC1-4）である。このような特定のラクトン構造

を用いることでLER、現像欠陥が良好になる。

[0072] [化9]



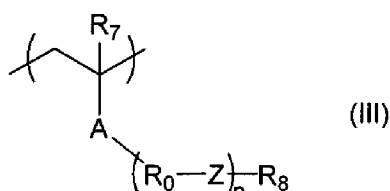
[0073] ラクトン構造部分又はスルトン構造部分は、置換基 (Rb_2) を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基 (Rb_2) としては、炭素数1～8のアルキル基、炭素数4～7のシクロアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数2～8のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。より好ましくは炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、酸分解性基である。 n_2 は、0～4の整数を表す。 n_2 が2以上の時、複数存在する置換基 (Rb_2) は、同一でも異なってもよい。また、複数存在する置換基 (Rb_2) 同士が結合して環を形成してもよい。

[0074] ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位は、通常、光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1種の光学異

性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度（e e）が90%以上のものが好ましく、より好ましくは95%以上である。

[0075] ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位は、下記一般式（I I）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0076] [化10]



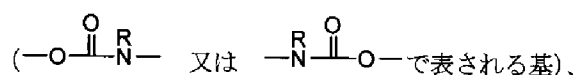
[0077] 上記一般式（I I I）中、

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

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

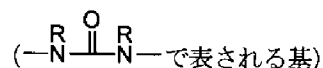
Zは、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合

[0078] [化11]



[0079] 又はウレア結合

[0080] [化12]



[0081] を表す。ここで、Rは、各々独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。

R_8 は、ラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基を表す。

nは、 $\text{---R}_0\text{---Z---}$ で表される構造の繰り返し数であり、0～5の整数を表し、0又は1であることが好ましく、0であることがより好ましい。nが0

である場合、 $-R_0-Z-$ は存在せず、単結合となる。

R_7 は、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。

[0082] R_0 のアルキレン基、シクロアルキレン基は置換基を有してよい。

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

[0083] R_7 のアルキル基は、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

R_0 のアルキレン基、シクロアルキレン基、 R_7 におけるアルキル基は、各々置換されていてもよく、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子やメルカプト基、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等のアシルオキシ基が挙げられる。

R_7 は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基が好ましい。

[0084] R_0 における好ましい鎖状アルキレン基としては炭素数が1～10の鎖状のアルキレンが好ましく、より好ましくは炭素数1～5であり、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。好ましいシクロアルキレン基としては、炭素数3～20のシクロアルキレン基であり、例えば、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基等が挙げられる。本発明の効果を発現するためには鎖状アルキレン基がより好ましく、メチレン基が特に好ましい。

[0085] R_8 で表されるラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基は、ラクトン構造又はスルトン構造を有していれば限定されるものではなく、具体例として一般式(LC1-1)～(LC1-21)及び、(SL1-1)～(SL1-3)の内のいずれかで表されるラクトン構造又はスルトン構造が挙げられ、これらのうち(LC1-4)で表される構造が特に好ましい。また、(LC1-1)～(LC1-21)における n_2 は2以下のものがより好

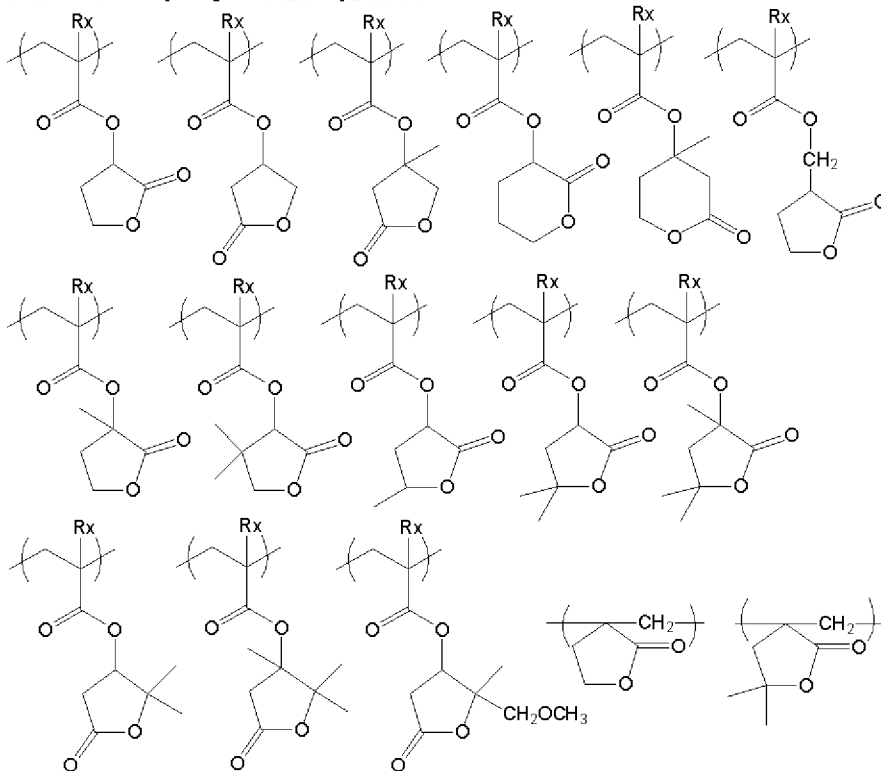
ましい。

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

[0086] 以下にラクトン構造又はスルトン構造を有する基を有する繰り返し単位 of 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。

[0087] [化13]

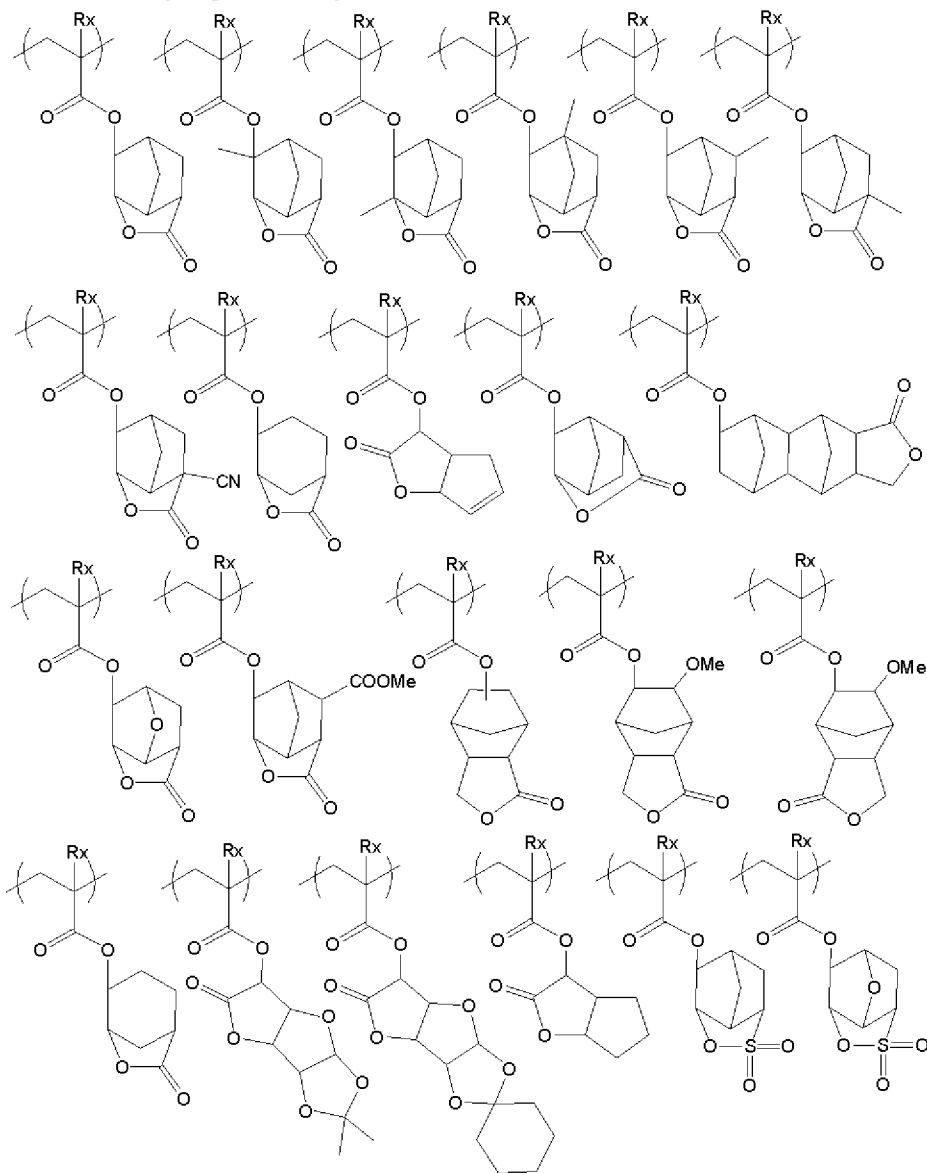
(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)



[0088]

[化14]

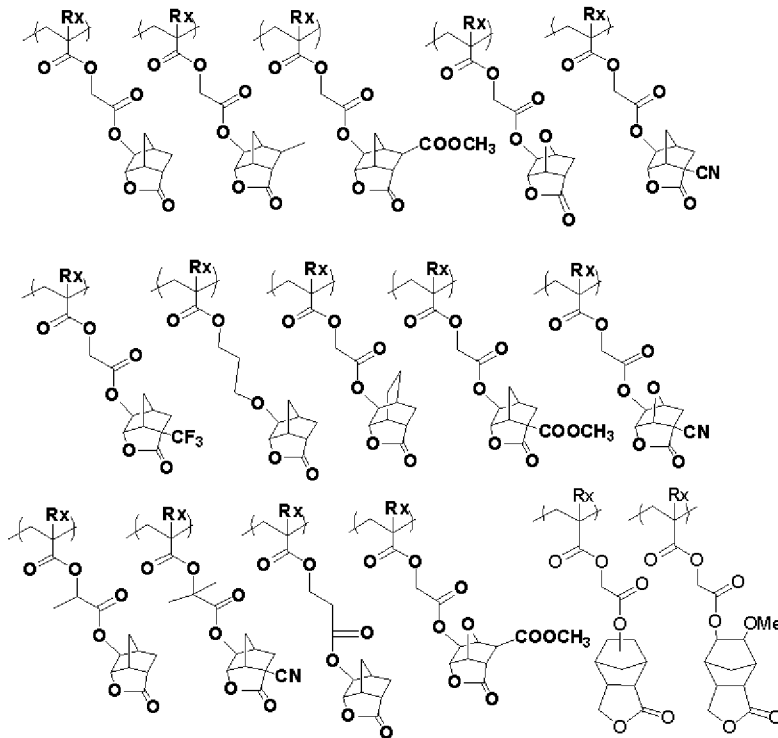
(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)



[0089]

[化15]

(式中、RxはH、CH₃、CH₂OH、またはCF₃を表す。)



[0090] 本発明の効果を高めるために、2種以上のラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を併用することも可能である。

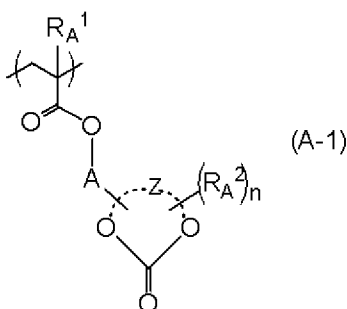
[0091] 樹脂(A)がラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位を含有する場合、ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対し、5～60モル%が好ましく、より好ましくは5～55モル%、更に好ましくは10～50モル%である。

[0092] また、樹脂(A)は、カーボネート構造(環状炭酸エステル構造)を有する繰り返し単位を有していてもよい。

環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位は、下記一般式(A-1)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0093]

[化16]



[0094] 一般式 (A-1) 中、 R_A^1 は、水素原子又はアルキル基を表す。

R_A^2 は、 n が 2 以上の場合は各々独立して、置換基を表す。

A は、単結合、又は 2 価の連結基を表す。

Z は、式中の $-O-C(=O)-O-$ で表される基と共に単環又は多環構造を形成する原子団を表す。

n は 0 以上の整数を表す。

[0095] 一般式 (A-1) について詳細に説明する。

R_A^1 で表されるアルキル基は、フッ素原子等の置換基を有していてもよい。 R_A^1 は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を表すことが好ましく、メチル基を表すことがより好ましい。

R_A^2 で表される置換基は、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基である。好ましくは炭素数 1～5 のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数 1～5 の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数 3～5 の分岐状アルキル基等を挙げることができる。アルキル基はヒドロキシ基等の置換基を有していてもよい。

n は置換基数を表す 0 以上の整数である。 n は、例えば、好ましくは 0～4 であり、より好ましくは 0 である。

[0096] A により表される 2 価の連結基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、ウレタン結合、ウレア結合、又はその組み合わせ等が挙げられる。アルキレン基としては、

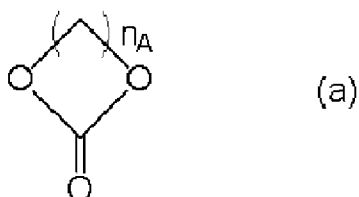
炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基が好ましく、炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基がより好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。

本発明の一形態において、A は、単結合、アルキレン基であることが好ましい。

[0097] Z により表される、 $-O-C(=O)-O-$ を含む単環としては、例えば、下記一般式 (a) で表される環状炭酸エステルにおいて、 $n_A = 2 \sim 4$ である 5 ～ 7 員環が挙げられ、5 員環又は 6 員環 ($n_A = 2$ 又は 3) であることが好ましく、5 員環 ($n_A = 2$) であることがより好ましい。

Z により表される、 $-O-C(=O)-O-$ を含む多環としては、例えば、下記一般式 (a) で表される環状炭酸エステルが 1 又は 2 以上の他の環構造と共に縮合環を形成している構造や、スピロ環を形成している構造が挙げられる。縮合環又はスピロ環を形成し得る「他の環構造」としては、脂環式炭化水素基であってもよいし、芳香族炭化水素基であってもよいし、複素環であってもよい。

[0098] [化17]



[0099] 上記一般式 (A-1) で表される繰り返し単位に対応する単量体は、例えば、Tetrahedron Letters, Vol. 27, No. 32 p. 3741 (1986)、Organic Letters, Vol. 4, No. 15 p. 2561 (2002) 等に記載された、従来公知の方法により、合成することができる。

[0100] 樹脂 (A) には、一般式 (A-1) で表される繰り返し単位のうちの 1 種が単独で含まれていてもよいし、2 種以上が含まれていてもよい。

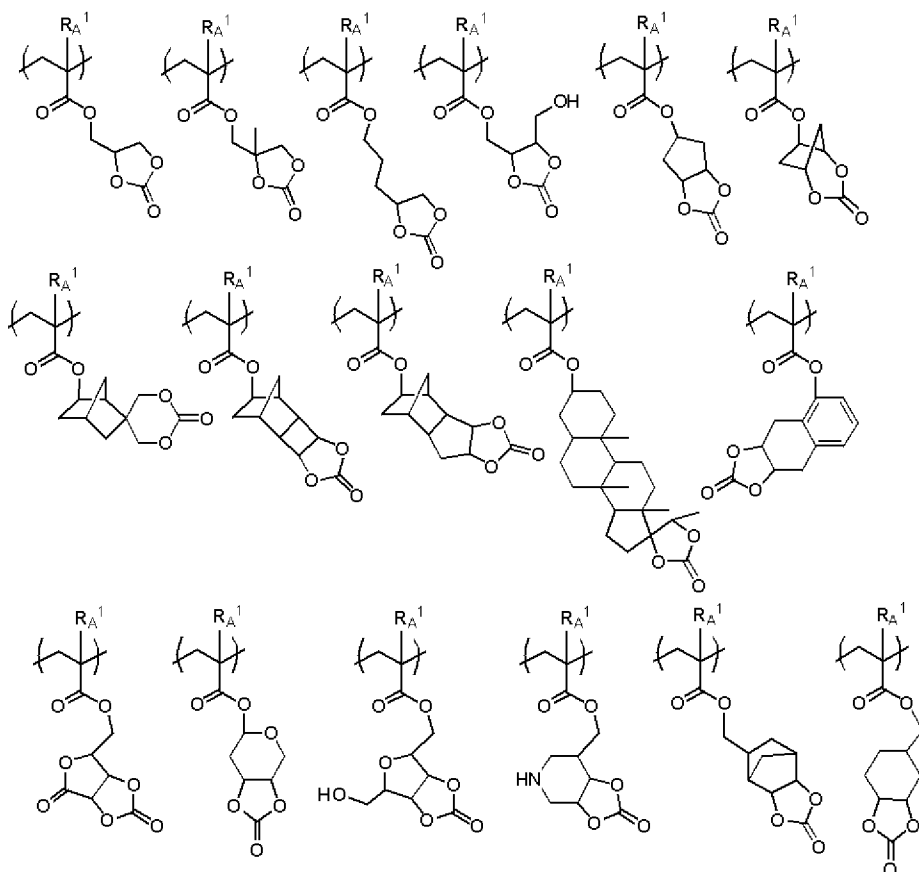
樹脂 (A) において、環状炭酸エステル構造を有する繰り返し単位 (好ましくは、一般式 (A-1) で表される繰り返し単位) の含有率は、樹脂 (A

）を構成する全繰り返し単位に対して、3～80モル％であることが好ましく、3～60モル％であることが更に好ましく、3～30モル％であることが特に好ましく、10～15モル％であることが最も好ましい。このような含有率とすることによって、レジストとしての現像性、低欠陥性、低LWR（Line Width Roughness）、低PEB（Post Exposure Bake）温度依存性、プロファイル等を向上させることができる。

[0101] 以下に、一般式（A-1）で表される繰り返し単位の実例（繰り返し単位（A-1a）～（A-1w））を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

なお、以下の具体例中の R_{A^1} は、一般式（A-1）における R_{A^1} と同義である。

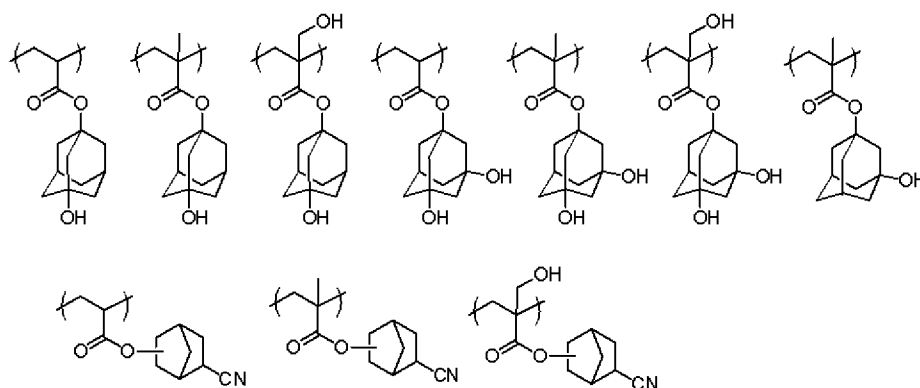
[0102] [化18]



[0103] 樹脂（A）は、一般式（A-1）及び（I-1）以外の水酸基又はシアノ基

を有する繰り返し単位を有することが好ましい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位であることが好ましく、酸分解性基を有さないことが好ましい。水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造に於ける、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、ジアダマンチル基、ノルボルナン基が好ましい。好ましい水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造としては、下記一般式で表される構造が好ましい。

[0104] [化19]



[0105] 水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対し、５～４０ｍｏｌ％が好ましく、より好ましくは５～３０ｍｏｌ％、更に好ましくは１０～２５ｍｏｌ％である。

水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位の具体例としては、米国公開特許２０１２／０１３５３４８号公報の段落０３４０に開示された繰り返し単位を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に用いられる樹脂（Ａ）は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有してもよい。アルカリ可溶性基としてはカルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビススルホニルイミド基、 α 位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール（例えばヘキサフロロイソプロパノール基）が挙げられ、カルボキシル基を

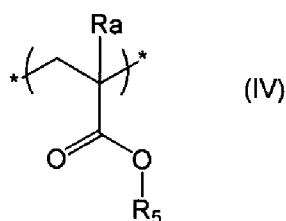
有する繰り返し単位を有することがより好ましい。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有することによりコンタクトホール用途での解像性が増す。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、あるいは連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、更にはアルカリ可溶性基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入、のいずれも好ましく、連結基は単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。特に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位である。

アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対し、0～20mol%が好ましく、より好ましくは3～15mol%、更に好ましくは5～10mol%である。

アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位的具体例としては、米国公開特許2012/0135348号公報の段落0344に開示された繰り返し単位を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0106] 本発明の樹脂（A）は、更に極性基（例えば、上記アルカリ可溶性基、水酸基、シアノ基等）を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有することができる。このような繰り返し単位としては、一般式（IV）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0107] [化20]



[0108] 上記一般式（IV）中、R₅は少なくとも一つの環状構造を有し、極性基を有さない炭化水素基を表す。

R_aは水素原子、アルキル基又は－CH₂－O－R_{a2}基を表す。式中、R_{a2}は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。R_aは、水素原子、メチ

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

R₅が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、たとえば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などの炭素数3～12のシクロアルキル基、シクロヘキセニル基など炭素数3～12のシクロアルケニル基が挙げられる。好ましい単環式炭化水素基としては、炭素数3～7の単環式炭化水素基であり、より好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

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

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

これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していても良く、好ましい置換基

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

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

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

極性基を持たない脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位の具体例としては、米国公開特許2012/0135348号公報の段落0354に開示された繰り返し単位を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。

[0109] また、樹脂(A)は、例えば、特開2009-258586号公報の段落[0045]～[0065]に記載された繰り返し単位を含んでいてもよい

。

[0110] 本発明の方法に用いられる樹脂（A）は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有することができる。このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

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

[0111] このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を１個有する化合物等を挙げることができる。

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

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

[0112] 本発明の組成物が、ArF露光用であるとき、ArF光への透明性の点から樹脂（A）は実質的には芳香族基を有さないことが好ましい。より具体的には、樹脂（A）の全繰り返し単位中、芳香族基を有する繰り返し単位が全体の５モル％以下であることが好ましく、３モル％以下であることがより好ましく、理想的には０モル％、すなわち芳香族基を有する繰り返し単位を有さないことが更に好ましい。また、樹脂（A）は単環又は多環の脂環炭化水

素構造を有することが好ましい。

[0113] 樹脂（A）として好ましくは、繰返し単位のすべてが（メタ）アクリレート系繰返し単位で構成されたものである。この場合、繰返し単位のすべてがメタクリレート系繰返し単位であるもの、繰返し単位のすべてがアクリレート系繰返し単位であるもの、繰返し単位のすべてがメタクリレート系繰返し単位とアクリレート系繰返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができるが、アクリレート系繰返し単位が全繰返し単位の50%以下であることが好ましい。

[0114] 樹脂（A）は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種及び開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1～10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。ここで、モノマー種としては、少なくとも、上記した濁度が1ppm以下の、珪素原子を有するモノマーを使用する。反応溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチルのようなエステル溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤、更には後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンのような本発明の組成物を溶解する溶媒が挙げられる。より好ましくは本発明の組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。

重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、

アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル 2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。重合後の樹脂溶液は、セラミックフィルター、ナイロンフィルター等で精製してもよい。反応の濃度は 5～50 質量%であり、好ましくは 10～30 質量%である。反応温度は、通常 10℃～150℃であり、好ましくは 30℃～120℃、更に好ましくは 60～100℃である。

[0115] 樹脂(A)の重量平均分子量は、好ましくは 1,000～200,000 であり、より好ましくは 2,000～20,000、更により好ましくは 3,000～15,000、特に好ましくは 3,000～11,000 である。重量平均分子量を、1,000～200,000 とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、且つ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化することを防ぐことができる。

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

なお、本願明細書において、重量平均分子量(Mw)及び分散度は、下記条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)から求められる標準ポリスチレン換算値である。

- ・カラムの種類: TSK gel Multipore HXL-M (東ソー(株)製、7.8mmID×30.0cm)
- ・展開溶媒: THF (テトラヒドロフラン)
- ・カラム温度: 40℃・流量: 1ml/min
- ・サンプル注入量: 10μl
- ・装置名: HLC-8120 (東ソー(株)製)

[0116] 本発明の組成物の全固形分中の樹脂（Ａ）の含有量は、２０質量％以上である。なかでも、４０質量％以上であることが好ましく、６０質量％以上であることより好ましく、８０質量％以上であることが更に好ましい。上限は特に制限されないが、９０質量％以下であることが好ましい。

本発明において、樹脂（Ａ）は、１種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0117] [２] 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明の組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、「酸発生剤」とも言う）を含有することが好ましい。酸発生剤としては、特に限定されないが、活性光線又は放射線の照射により有機酸を発生する化合物であることが好ましい。

[0118] 酸発生剤は、低分子化合物の形態であっても良く、重合体の一部に組み込まれた形態であっても良い。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態を併用しても良い。

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

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、前述した酸分解性樹脂の一部に組み込まれても良く、酸分解性樹脂とは異なる樹脂に組み込まれても良い。

本発明において、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）が、低分子化合物の形態であることが好ましい。

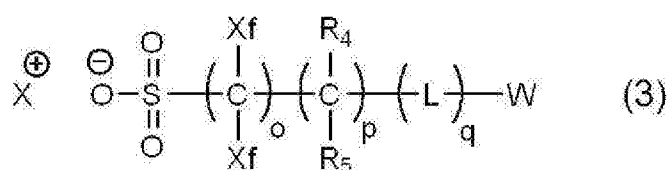
[0119] 酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができ、例えば、特開２０１０－６１０４３号公報の段落〔００３９〕～〔０１０３〕に記載されている化合物、特開２０１３－４８２０号公報の段落〔０２８４〕～〔０３８９〕に

記載されている化合物などが挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、*o*-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

[0120] 本発明の組成物が含有する酸発生剤としては、例えば、下記一般式(3)で表される活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(特定酸発生剤)を好適に挙げることができる。

[0121] [化21]



[0122] (アニオン)

一般式(3)中、

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

R₄及びR₅は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又は、少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、複数存在する場合のR₄、R₅は、それぞれ同一でも異なってもよい。

Lは、2価の連結基を表し、複数存在する場合のLは同一でも異なってもよい。

Wは、環状構造を含む有機基を表す。

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。

[0123] Xfは、フッ素原子、又は、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。このアルキル基の炭素数は、1～10であることが好ましく、1～4であることがより好ましい。また、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

。

X f は、好ましくは、フッ素原子又は炭素数 1～4 のパーフルオロアルキル基である。X f は、フッ素原子又は C F₃ であることがより好ましい。特に、双方の X f がフッ素原子であることが好ましい。

[0124] R₄ 及び R₅ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又は、少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、複数存在する場合の R₄、R₅ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

R₄ 及び R₅ としてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、炭素数 1～4 のものが好ましい。R₄ 及び R₅ は、好ましくは水素原子である。

少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基の具体例及び好適な態様は一般式 (3) 中の X f の具体例及び好適な態様と同じである。

[0125] L は、2 価の連結基を表し、複数存在する場合の L は同一でも異なってもよい。

2 価の連結基としては、例えば、-C O O- (-C (=O) -O-)、-O C O-、-C O N H-、-N H C O-、-C O-、-O-、-S-、-S O-、-S O₂-、アルキレン基（好ましくは炭素数 1～6）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数 3～10）、アルケニレン基（好ましくは炭素数 2～6）又はこれらの複数を組み合わせた 2 価の連結基などが挙げられる。これらの中でも、-C O O-、-O C O-、-C O N H-、-N H C O-、-C O-、-O-、-S O₂-、-C O O-アルキレン基-、-O C O-アルキレン基-、-C O N H-アルキレン基-又は -N H C O-アルキレン基-が好ましく、-C O O-、-O C O-、-C O N H-、-S O₂-、-C O O-アルキレン基-又は -O C O-アルキレン基-がより好ましい。

[0126] 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、単環式であってもよく、多環式であってもよい。単環式の脂環

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などの単環のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環基としては、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などの多環のシクロアルキル基が挙げられる。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基などの炭素数7以上のかさ高い構造を有する脂環基が、PEB（露光後加熱）工程での膜中拡散性の抑制及びMEEF（Mask Error Enhancement Factor）の向上の観点から好ましい。

[0127] アリール基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。この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。中でも、193nmにおける光吸光度が比較的低いナフチル基が好ましい。

複素環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよいが、多環式の方がより酸の拡散を抑制可能である。また、複素環基は、芳香族性を有していてもよく、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特に好ましい。また、ラクトン環及びスルトン環の例としては、前述の樹脂において例示したラクトン構造及びスルトン構造が挙げられる。

[0128] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基（直鎖、分岐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、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。

[0129] 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。

一態様において、一般式(3)中の o が1～3の整数であり、 p が1～10の整数であり、 q が0であることが好ましい。 X_f は、フッ素原子であることが好ましく、 R_4 及び R_5 は共に水素原子であることが好ましく、 W は多環式の炭化水素基であることが好ましい。 o は1又は2であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。 p が1～3の整数であることがより好ましく、1又は2であることが更に好ましく、1が特に好ましい。 W は多環のシクロアルキル基であることがより好ましく、アダマンチル基又はジアダマンチル基であることが更に好ましい。

[0130] (カチオン)

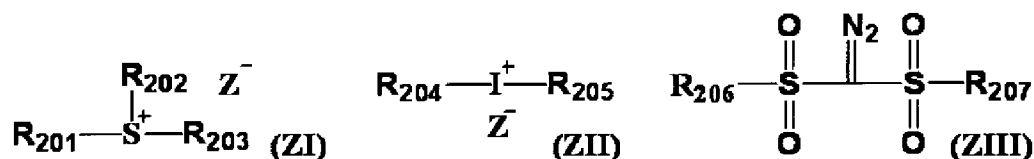
一般式(3)中、 X^+ は、カチオンを表す。

X^+ は、カチオンであれば特に制限されないが、好適な態様としては、例えば、後述する一般式(ZI)、(ZII)又は(ZIII)中のカチオン(Z^- 以外の部分)が挙げられる。

[0131] (好適な態様)

特定酸発生剤の好適な態様としては、例えば、下記一般式(ZI)、(ZII)又は(ZIII)で表される化合物が挙げられる。

[0132] [化22]



[0133] 上記一般式(ZI)において、

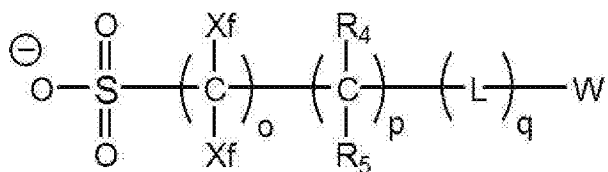
R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} は、各々独立に、有機基を表す。

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

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

Z⁻は、一般式(3)中のアニオンを表し、具体的には、下記のアニオンを表す。

[0134] [化23]



[0135] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} により表される有機基としては、例えば、後述する化合物(ZI-1)、(ZI-2)、(ZI-3)及び(ZI-4)における対応する基を挙げることができる。

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

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

[0137] 先ず、化合物(ZI-1)について説明する。

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

アリールスルホニウム化合物は、 $R_{201} \sim R_{203}$ の全てがアリール基でもよ

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

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

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

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

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

[0140] 次に、化合物（Z1-2）について説明する。

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

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

30、好ましくは炭素数1～20である。

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

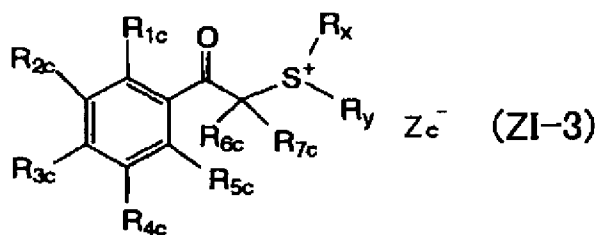
[0141] $R_{201} \sim R_{203}$ のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基）、炭素数3～10のシクロアルキル基（シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボニル基）を挙げることができる。

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

[0142] 次に、化合物（Z1-3）について説明する。

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

[0143] [化24]



[0144] 一般式（Z1-3）中、

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

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

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

[0145] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{5c} と R_{6c} 、 R_{6c} と R_{7c} 、 R_{5c} と R_x 、及び R_x と R_y は、各々結合して環構造を形成してもよく、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。

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

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

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

Zc^- は、一般式(3)中のアニオンを表し、具体的には、上述のとおりである。

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

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

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

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

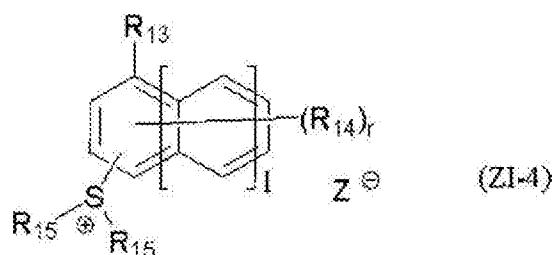
ル基の具体例は、上記 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアリール基の具体例と同様である。

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

[0149] 次に、化合物 (Z I - 4) について説明する。

化合物 (Z I - 4) は、下記一般式 (Z I - 4) で表される。

[0150] [化25]



[0151] 一般式 (Z I - 4) 中、

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

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

R_{15} は各々独立して、アルキル基、シクロアルキル基又はナフチル基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。2 個の R_{15} が互いに結合して環を形成してもよい。2 個の R_{15} が互いに結合して環を形成するとき、環骨格内に、酸素原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでもよい。一態様において、2 個の R_{15} がアルキレン基であり、互いに結合して環構造を形成することが好ましい。

l は 0 ～ 2 の整数を表す。

r は 0 ～ 8 の整数を表す。

Z^- は、一般式 (3) 中のアニオンを表し、具体的には、上述のとおりである。

[0152] 一般式 (Z I - 4) において、 R_{13} 、 R_{14} 及び R_{15} のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数 1 ～ 10 のものが好ましく、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基等が好ましい。

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

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

一般式 (Z I I)、(Z I I I) 中、 $R_{204} \sim R_{207}$ は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

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

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

[0154] $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。 $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数 1 ～ 15）、シクロアルキル基（例えば炭素数 3 ～ 15）、アリール基（

例えば炭素数 6 ～ 15)、アルコキシ基(例えば炭素数 1 ～ 15)、ハロゲン原子、水酸基、フェニルチオ基等を挙げることができる。

Z⁻は、一般式(3)中のアニオンを表し、具体的には、上述のとおりである。

[0155] 酸発生剤(特定酸発生剤を含む。以下同様。)は、低分子化合物の形態であってもよく、重合体の一部に組み込まれた形態であってもよい。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態を併用してもよい。

酸発生剤が、低分子化合物の形態である場合、分子量は 580 以上であることが好ましく、600 以上であることがより好ましく、620 以上であることが更に好ましく、640 以上であることが特に好ましい。上限は特に制限されないが、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。

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、前述した樹脂の一部に組み込まれてもよく、樹脂とは異なる樹脂に組み込まれてもよい。

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

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

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

酸発生剤として、上記一般式(Z1-3)又は(Z1-4)により表される化合物を含む場合、組成物中に含まれる酸発生剤の含有量(複数種存在する場合はその合計)は、組成物の全固形分を基準として、5 ～ 35 質量%が好ましく、8 ～ 30 質量%がより好ましく、9 ～ 30 質量%が更に好ましく、9 ～ 25 質量%が特に好ましい。

[0156] [3] 疎水性樹脂

本発明の組成物は、疎水性樹脂（以下、「疎水性樹脂（D）」又は単に「樹脂（D）」ともいう）を含有してもよい。なお、疎水性樹脂（D）は樹脂（A）とは異なることが好ましい。

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

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

[0157] 疎水性樹脂（D）は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“珪素原子”、及び、“樹脂の側鎖部分に含有されたC H₃部分構造”のいずれか1種以上を有することが好ましく、2種以上を有することが更に好ましい。

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

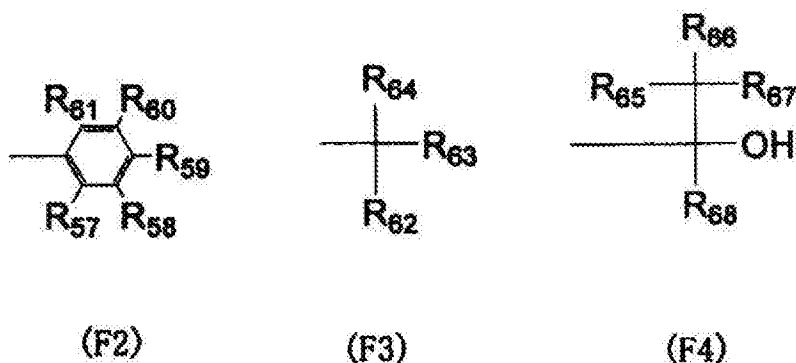
[0158] 疎水性樹脂（D）がフッ素原子を含んでいる場合、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

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

フッ素原子を有するシクロアルキル基及びフッ素原子を有するアリール基は、それぞれ、1つの水素原子がフッ素原子で置換されたシクロアルキル基及びフッ素原子を有するアリール基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

[0159] フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、及びフッ素原子を有するアリール基として、好ましくは、下記一般式（F 2）～（F 4）で表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0160] [化26]



[0161] 一般式（F 2）～（F 4）中、

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

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

[0162] 疎水性樹脂（D）は、珪素原子を含有してもよい。珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造（好ましくはトリアルキルシリル基）、又は環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

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

[0163] また、上記したように、疎水性樹脂（D）は、側鎖部分に CH_3 部分構造を含むことも好ましい。

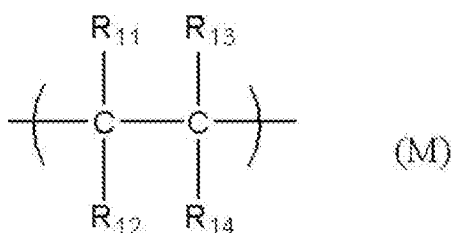
ここで、疎水性樹脂（D）中の側鎖部分が有する CH_3 部分構造（以下、単に「側鎖 CH_3 部分構造」ともいう）には、エチル基、プロピル基等が有する CH_3 部分構造を包含するものである。

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

[0164] より具体的には、疎水性樹脂（D）が、例えば、下記一般式（M）で表される繰返し単位などの、炭素-炭素二重結合を有する重合性部位を有するモノマーに由来する繰返し単位を含む場合であって、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ が CH_3 「そのもの」である場合、その CH_3 は、本発明における側鎖部分が有する CH_3 部分構造には包含されない。

一方、 $\text{C}-\text{C}$ 主鎖から何らかの原子を介して存在する CH_3 部分構造は、本発明における CH_3 部分構造に該当するものとする。例えば、 R_{11} がエチル基（ CH_2CH_3 ）である場合、本発明における CH_3 部分構造を「1つ」有するものとする。

[0165] [化27]



[0166] 上記一般式（M）中、

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

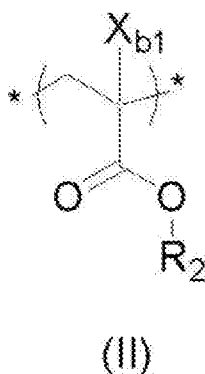
側鎖部分の $R_{11} \sim R_{14}$ としては、水素原子、1価の有機基などが挙げられる。

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

[0167] 疎水性樹脂(D)は、側鎖部分に CH_3 部分構造を有する繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましく、このような繰り返し単位として、下記一般式(II)で表される繰り返し単位、及び、下記一般式(III)で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位(x)を有していることがより好ましい。

[0168] 以下、一般式(II)で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

[0169] [化28]



[0170] 上記一般式(II)中、 X_{b1} は水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、 R_2 は1つ以上の CH_3 部分構造を有する、酸に対して安定な有機基を表す。ここで、酸に対して安定な有機基は、より具体的には、樹脂(A)において説明した“酸分解性基”を有さない有機基であることが好ましい。

[0171] X_{b1} のアルキル基は、炭素数1～4のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ヒドロキシメチル基又はトリフルオロメチル基等が挙げられるが、メチル基であることが好ましい。

X_{b1} は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

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

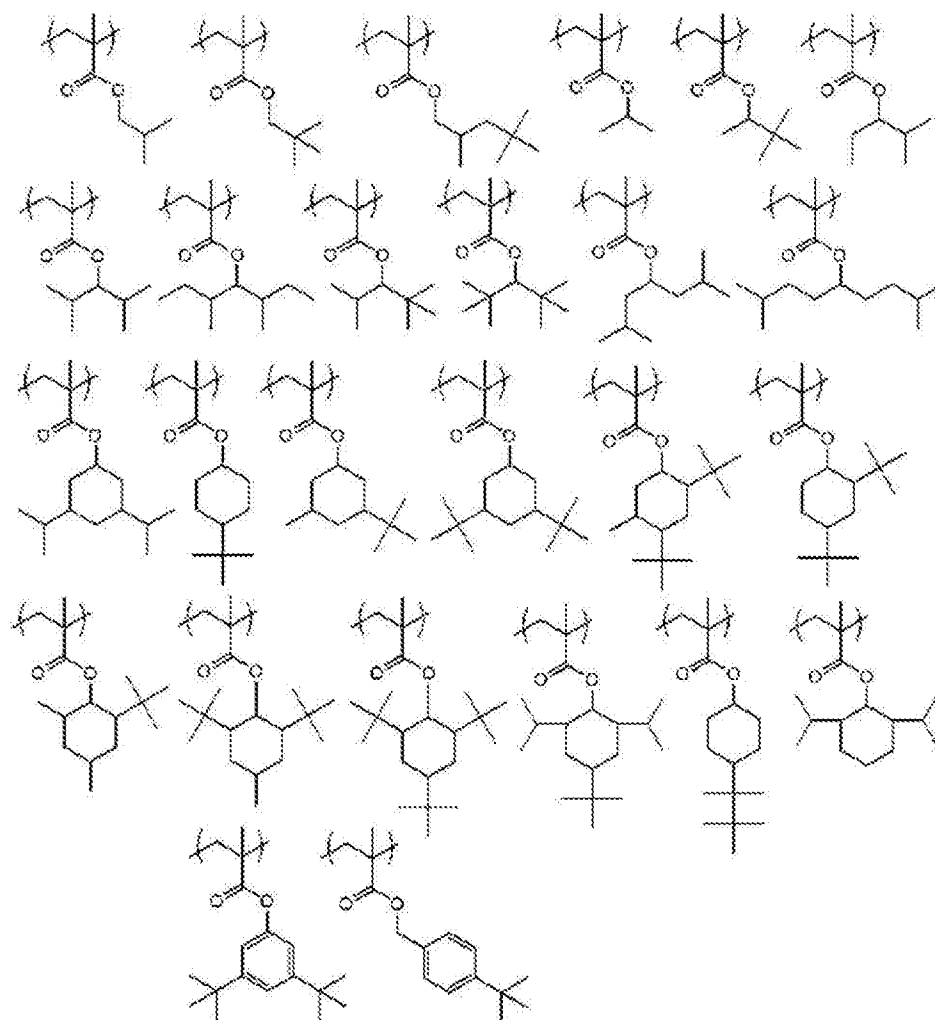
R_2 は、1つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基又はアルキル置換シクロアルキル基が好ましい。

R_2 としての1つ以上の CH_3 部分構造を有する酸に安定な有機基は、 CH_3 部分構造を2個以上10個以下有することが好ましく、2個以上8個以下有することがより好ましい。

一般式(11)で表される繰り返し単位の好ましい具体例を以下に挙げる。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

[0172]

[化29]

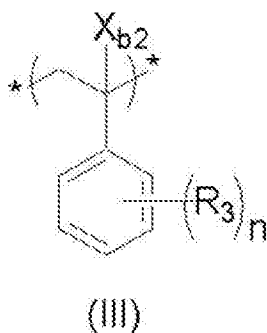


[0173] 一般式 (I I) で表される繰り返し単位は、酸に安定な（非酸分解性の）繰り返し単位であることが好ましく、具体的には、酸の作用により分解して、極性基を生じる基を有さない繰り返し単位であることが好ましい。

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

。

[0174] [化30]



[0175] 上記一般式 (I I I) 中、 X_{b2} は水素原子、アルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表し、 R_3 は1つ以上の CH_3 部分構造を有する、酸に対して安定な有機基を表し、 n は1から5の整数を表す。

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

X_{b2} は、水素原子であることが好ましい。

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

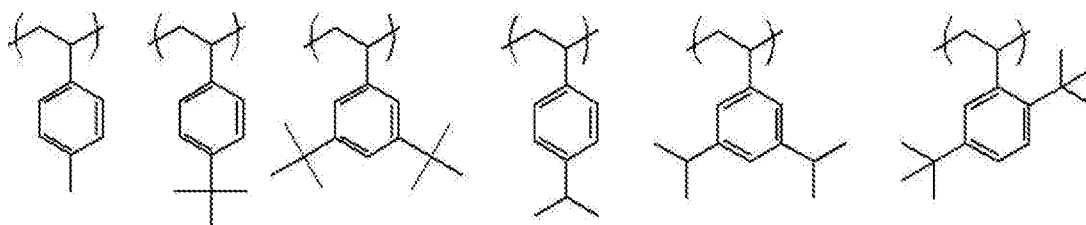
[0176] R_3 としては、1つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基が挙げられる。

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

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

[0177] 一般式 (I I I) で表される繰り返し単位の好ましい具体例を以下に挙げる。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

[0178] [化31]



[0179] 一般式 (I I I) で表される繰り返し単位は、酸に安定な（非酸分解性の）繰り返し単位であることが好ましく、具体的には、酸の作用により分解して、極性基を生じる基を有さない繰り返し単位であることが好ましい。

[0180] 疎水性樹脂 (D) が、側鎖部分に CH_3 部分構造を含む場合であり、更に、特にフッ素原子及び珪素原子を有さない場合、一般式 (I I) で表される繰

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

[0181] 疎水性樹脂 (D) が、一般式 (I I) で表される繰り返し単位、及び、一般式 (I I I) で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位 (x) を、疎水性樹脂 (D) の全繰り返し単位に対し、90モル%以上で含有することにより、疎水性樹脂 (D) の表面自由エネルギーが増加する。その結果として、疎水性樹脂 (D) がレジスト膜の表面に偏在しにくくなり、水に対するレジスト膜の静的／動的接触角を確実に向上させて、液浸液追随性を向上させることができる。

[0182] また、疎水性樹脂 (D) は、(i) フッ素原子及び／又は珪素原子を含む場合においても、(i i) 側鎖部分に CH_3 部分構造を含む場合においても、下記 (x) ~ (z) の群から選ばれる基を少なくとも1つを有していてもよい。

(x) 酸基、

(y) ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基、

(z) 酸の作用により分解する基

[0183] 酸基 (x) としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、(アルキルスルホニル) (アルキルカルボニル) メチレン基、(アルキルスルホニル) (アルキルカルボニル) イミド基、ビス (アルキルカルボニル) メチレン基、ビス (アルキルカルボニル) イミド基、ビス (アルキルスルホニル) メチレン基、ビス (アルキルスルホニル) イミド基、トリス (アルキルカルボニル) メチレン基、トリス (アルキルスルホニル) メチレン基等が挙げられる。

好ましい酸基としては、フッ素化アルコール基 (好ましくはヘキサフルオ

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

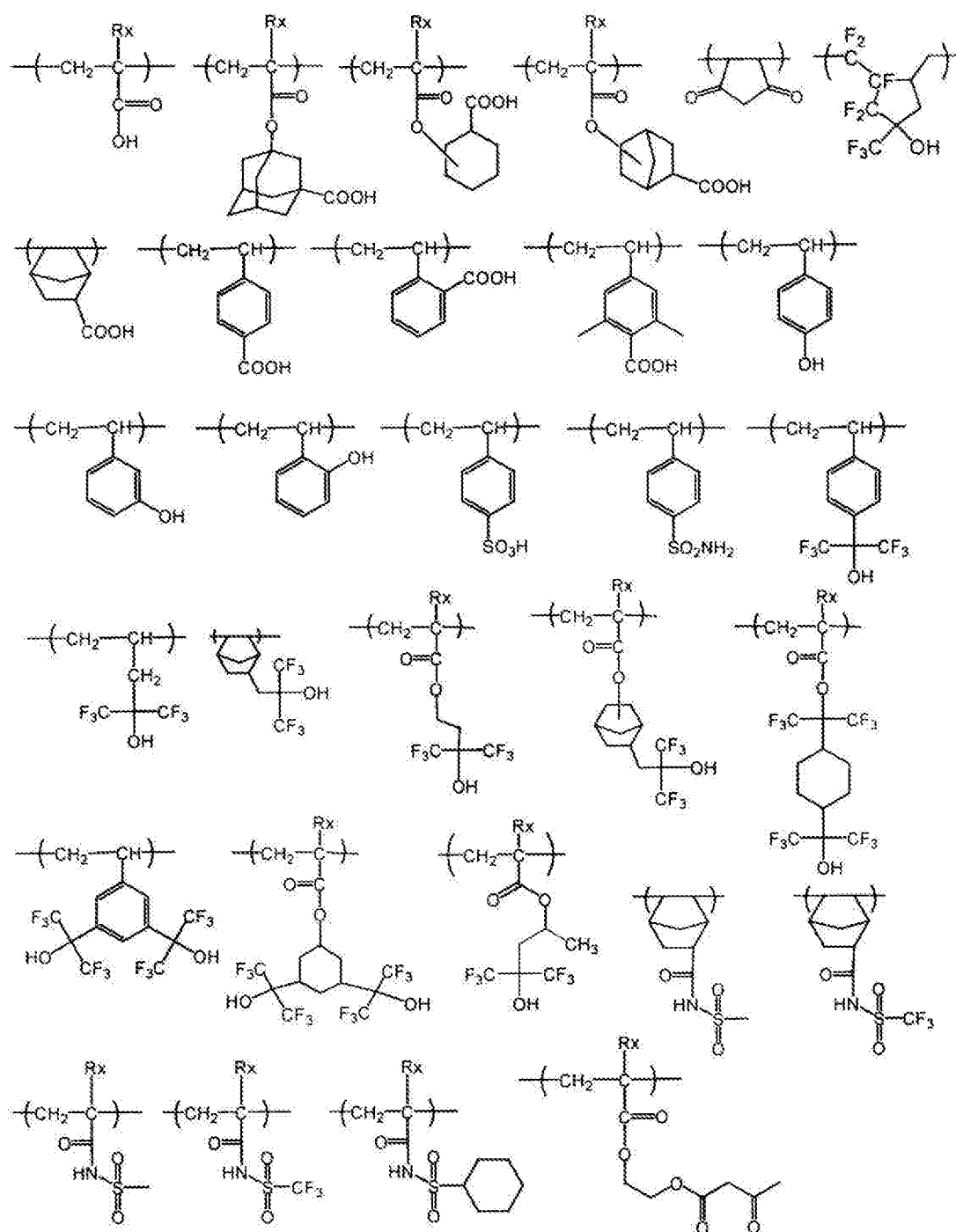
[0184] 酸基(x)を有する繰り返し単位としては、アクリル酸、メタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に、直接、酸基が結合している繰り返し単位、或いは、連結基を介して樹脂の主鎖に酸基が結合している繰り返し単位などが挙げられ、更には酸基を有する重合開始剤や連鎖移動剤を重合時に用いてポリマー鎖の末端に導入することもでき、いずれの場合も好ましい。酸基(x)を有する繰り返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していてもよい。

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

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

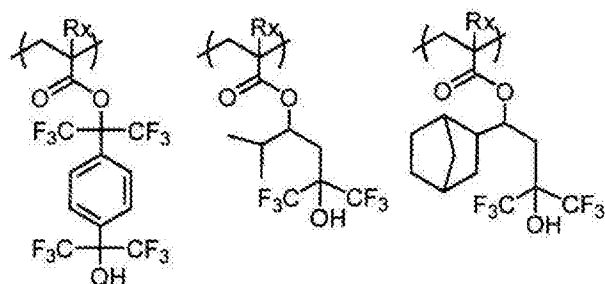
[0185]

[化32]



[0186]

[化33]



[0187] ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基（ y ）としては、ラクトン構造を有する基が特に好ましい。

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

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

[0188] ラクトン構造を有する基、酸無水物基、又は酸イミド基を有する繰り返し単位の含有量は、疎水性樹脂（D）中の全繰り返し単位を基準として、1～100モル%であることが好ましく、3～98モル%であることがより好ましく、5～95モル%であることが更に好ましい。

[0189] 疎水性樹脂（D）に於ける、酸の作用により分解する基（ z ）を有する繰り返し単位は、樹脂（A）で挙げた酸分解性基を有する繰り返し単位と同様のものが挙げられる。酸の作用により分解する基（ z ）を有する繰り返し単位が、フッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有していてもよい。疎水性樹脂（D）に於ける、酸の作用により分解する基（ z ）を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（D）中の全繰り返し単位に対し、1～80モル

%が好ましく、より好ましくは10～80モル%、更に好ましくは20～60モル%である。

疎水性樹脂(D)は、更に、上述した繰り返し単位とは別の繰り返し単位を有していてもよい。

[0190] フッ素原子を含む繰り返し単位は、疎水性樹脂(D)に含まれる全繰り返し単位中10～100モル%が好ましく、30～100モル%がより好ましい。また、珪素原子を含む繰り返し単位は、疎水性樹脂(D)に含まれる全繰り返し単位中、10～100モル%が好ましく、20～100モル%がより好ましい。

[0191] 一方、特に疎水性樹脂(D)が側鎖部分に CH_3 部分構造を含む場合においては、疎水性樹脂(D)が、フッ素原子及び珪素原子を実質的に含有しない形態も好ましい。また、疎水性樹脂(D)は、炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれる原子のみによって構成された繰り返し単位のみで実質的に構成されることが好ましい。

[0192] 疎水性樹脂(D)の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは1,000～100,000で、より好ましくは1,000～50,000である。

また、疎水性樹脂(D)は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

疎水性樹脂(D)の組成物中の含有量は、本発明の組成物中の全固形分に対し、0.01～10質量%が好ましく、0.05～8質量%がより好ましい。

[0193] 疎水性樹脂(D)は、残留単量体やオリゴマー成分が0.01～5質量%であることが好ましく、より好ましくは0.01～3質量%である。また、分子量分布(M_w/M_n 、分散度ともいう)は、1～5の範囲が好ましく、より好ましくは1～3の範囲である。

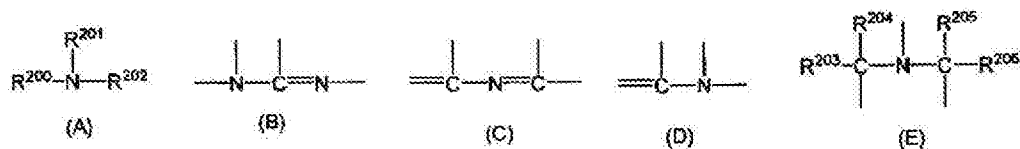
[0194] 疎水性樹脂(D)は、各種市販品を利用することもできるし、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができる。

[0195] [4] 酸拡散制御剤

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

[0196] 塩基性化合物としては、好ましくは、下記式 (A) ~ (E) で示される構造を有する化合物を挙げることができる。

[0197] [化34]



[0198] 一般式 (A) 及び (E) 中、

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

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

[0199] 上記アルキル基について、置換基を有するアルキル基としては、炭素数 1 ~ 20 のアミノアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のヒドロキシアルキル基、又は炭素数 1 ~ 20 のシアノアルキル基が好ましい。

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

[0200] 好ましい化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピ

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

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

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

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

[0201] 本発明の組成物は、塩基性化合物を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、塩基性化合物の含有率は、組成物の固形分を基準として、通常、0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。

酸発生剤と塩基性化合物の組成物中の使用割合は、酸発生剤／塩基性化合物（モル比）＝2.5～300が好ましく、より好ましくは5.0～200、更に好ましくは7.0～150である。

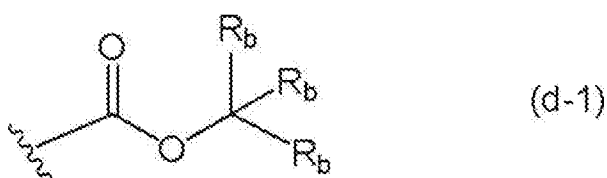
[0202] 窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（以下、「化合物（C）」ともいう。）は、酸の作用により脱離する基を窒素原子上に有するアミン誘導体であることが好ましい。

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

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

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

[0203] [化35]



[0204] 一般式（ｄ－１）において、

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

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

[0205] R bとして好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。より好ましくは、直鎖状、又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基である。

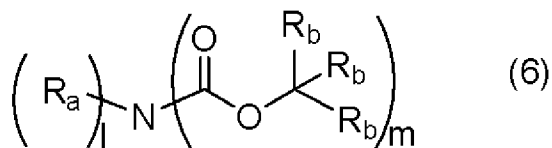
２つのR bが相互に連結して形成する環としては、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環式炭化水素基若しくはその誘導体等が挙げられる。

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

[0206] 化合物（Ｃ）は、下記一般式（６）で表される構造を有するものであるこ

とが特に好ましい。

[0207] [化36]



[0208] 一般式(6)において、 R_a は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 l が2のとき、2つの R_a は同じでも異なってもよく、2つの R_a は相互に連結して式中の窒素原子と共に複素環を形成していてもよい。該複素環には式中の窒素原子以外のヘテロ原子を含んでいてもよい。

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

l は0～2の整数を表し、 m は1～3の整数を表し、 $l+m=3$ を満たす。

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

[0209] 上記 R_a のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基(これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、上記基で置換されていてもよい)の具体例としては、 R_b について前述した具体例と同様な基が挙げられる。

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

[0210] 一般式(6)で表される化合物は、特開2007-298569号公報、特開2009-199021号公報などに基つき合成することができる。

本発明において、酸の作用により脱離する基を窒素原子上に有する低分子

化合物（C）は、一種単独でも又は２種以上を混合しても使用することができる。

本発明の組成物における化合物（C）の含有量は、組成物の全固形分を基準として、０．００１～２０質量％であることが好ましく、より好ましくは０．００１～１０質量％、更に好ましくは０．０１～５質量％である。

[0211] 活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物（以下、「化合物（PA）」ともいう。）は、プロトンアクセプター性官能基を有し、且つ、活性光線又は放射線の照射により分解して、プロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化する化合物である。

[0212] プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基或いは電子を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基や、 π 共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基を意味する。 π 共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0213] [化37]



[0214] プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル、アザクラウンエーテル、１～３級アミン、ピリジン、イミダゾール、ピラジン構造などを挙げることができる。

[0215] 化合物（PA）は、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する。ここでプロトンアクセプター性の低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性への変化とは、プロトンアクセプター性官能基にプロトンが付加することに起因するプロトンアクセプター性の変化であり、具体的には、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物（PA）と

プロトンからプロトン付加体が生成する時、その化学平衡に於ける平衡定数が減少することを意味する。

プロトンアクセプター性は、pH測定を行うことによって確認することができる。

[0216] 本発明においては、活性光線又は放射線の照射により化合物（PA）が分解して発生する化合物の酸解離定数 pK_a が、 $pK_a < -1$ を満たすことが好ましく、より好ましくは $-1.3 < pK_a < -1$ であり、更に好ましくは $-1.3 < pK_a < -3$ である。

[0217] 本発明に於いて、酸解離定数 pK_a とは、水溶液中での酸解離定数 pK_a のことを表し、例えば、化学便覧（I I）（改訂4版、1993年、日本化学会編、丸善株式会社）に記載のものであり、この値が低いほど酸強度が大きいことを示している。水溶液中での酸解離定数 pK_a は、具体的には、無限希釈水溶液を用い、25℃での酸解離定数を測定することにより実測することができ、また、下記ソフトウェアパッケージ1を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を、計算により求めることもできる。本明細書中に記載した pK_a の値は、全て、このソフトウェアパッケージを用いて計算により求めた値を示している。

[0218] 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)。

[0219] 化合物（PA）は、活性光線又は放射線の照射により分解して発生する上記プロトン付加体として、例えば、下記一般式（PA-1）で表される化合物を発生する。一般式（PA-1）で表される化合物は、プロトンアクセプター性官能基とともに酸性基を有することにより、化合物（PA）に比べてプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物である。

[0220]

[化38]



[0221] 一般式 (PA-1) 中、

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

Aは、単結合又は2価の連結基を表す。

Xは、 $-SO_2-$ 又は $-CO-$ を表す。

nは、0又は1を表す。

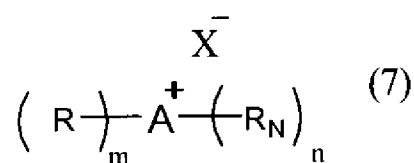
Bは、単結合、酸素原子、又は $-N(R_x)R_y-$ を表す。ここで、 R_x は水素原子又は1価の有機基を表し、 R_y は単結合又は2価の有機基を表す。 R_x は、 R_y と結合して環を形成していてもよく、Rと結合して環を形成していてもよい。

Rは、プロトンアクセプター性官能基を有する1価の有機基を表す。

[0222] 化合物 (PA) は、イオン性化合物であることが好ましい。プロトンアクセプター性官能基はアニオン部、カチオン部のいずれに含まれていてもよいが、アニオン部位に含まれていることが好ましい。

[0223] また、本発明においては、一般式 (PA-1) で表される化合物を発生する化合物以外の化合物 (PA) も適宜選択可能である。例えば、イオン性化合物であって、カチオン部にプロトンアクセプター部位を有する化合物を用いてもよい。より具体的には、下記一般式 (7) で表される化合物などが挙げられる。

[0224] [化39]



[0225] 式中、Aは硫黄原子又はヨウ素原子を表す。

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

Rは、アリール基を表す。

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

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

R及びR_Nのアリール基の具体例としては、フェニル基が好ましく挙げられ
る。

[0226] R_Nが有するプロトンアクセプター性官能基の具体例としては、前述の式（
PA-1）で説明したプロトンアクセプター性官能基と同様である。

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

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

[0227] 化合物（PA）は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わ
せて用いてもよい。

化合物（PA）の含有量は、組成物の全固形分を基準として、0.1～1
0質量%が好ましく、1～8質量%がより好ましい。

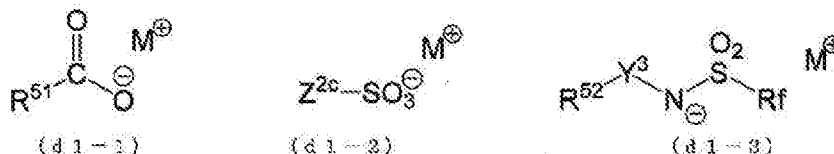
[0228] 本発明の組成物では、酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩を
酸拡散制御剤として使用することができる。

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

る。この過程で強酸がより触媒能の低い弱酸に交換されるため、見かけ上、酸が失活して酸拡散の制御を行うことができる。

[0229] 酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩としては、下記一般式（d 1 - 1）～（d 1 - 3）で表される化合物であることが好ましい。

[0230] [化40]



[0231] 式中、 R^{51} は置換基を有していてもよい炭化水素基であり、 Z^{2+} は置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基（ただし、Sに隣接する炭素にはフッ素原子は置換されていないものとする）であり、 R^{52} は有機基であり、 Y^3 は直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキレン基又はアリーレン基であり、 R^f はフッ素原子を含む炭化水素基であり、 M^+ は各々独立に、スルホニウム又はヨードニウムカチオンである。

[0232] M^+ として表されるスルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンの好ましい例としては、一般式（Z 1）で例示したスルホニウムカチオン及び一般式（Z 1 1）で例示したヨードニウムカチオンを挙げることができる。

[0233] 一般式（d 1 - 1）で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開2012-242799号公報の段落〔0198〕に例示された構造を挙げることができる。

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

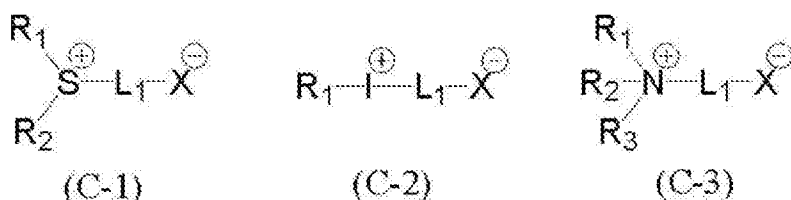
一般式（d 1 - 3）で表される化合物のアニオン部の好ましい例としては、特開2012-242799号公報の段落〔0209〕及び〔0210〕に例示された構造を挙げることができる。

[0234] 酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩は、（C）カチオン部位

とアニオン部位を同一分子内に有し、かつ、該カチオン部位とアニオン部位が共有結合により連結している化合物（以下、「化合物（C A）」ともいう。）であってもよい。

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

[0235] [化41]



[0236] 一般式（C-1）～（C-3）中、

R₁、R₂、R₃は、炭素数1以上の置換基を表す。

L₁は、カチオン部位とアニオン部位を連結する2価の連結基又は単結合を表す。

—X⁻は、—COO⁻、—SO₃⁻、—SO₂⁻、—N⁻—R₄から選択されるアニオン部位を表す。R₄は、隣接するN原子との連結部位に、カルボニル基：—C(=O)—、スルホニル基：—S(=O)₂—、スルフィニル基：—S(=O)—を有する1価の置換基を表す。

R₁、R₂、R₃、R₄、L₁は互いに結合して環構造を形成してもよい。また、（C-3）において、R₁～R₃のうち2つを合わせて、N原子と2重結合を形成してもよい。

[0237] R₁～R₃における炭素数1以上の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、シクロアルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基などが挙げられる。好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基である。

[0238] 2価の連結基としてのL₁は、直鎖若しくは分岐鎖状アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合

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

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

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

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

[0239] 酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩の含有量は、組成物の固形分基準で、0.5～10.0質量%であることが好ましく、0.5～8.0質量%であることがより好ましく、1.0～8.0質量%であることが更に好ましい。

[0240] [5] 溶剤

本発明の組成物は、通常、溶剤を含有する。

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

これらの溶剤の具体例は、米国特許出願公開2008/0187860号

明細書 [0441] ~ [0455] に記載のものを挙げることができる。

[0241] 本発明においては、有機溶剤として構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。

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

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

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

[0242] [6] 界面活性剤

本発明の組成物は、更に界面活性剤を含有してもしなくてもよく、含有する場合、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤（フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素原子とケイ素原子との両方を有する界面活性

剤)のいずれか、あるいは2種以上を含有することがより好ましい。

[0243] 本発明の組成物が界面活性剤を含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを与えることが可能となる。

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

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

[0244] これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また、いくつかの組み合わせで使用してもよい。

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

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

[0245] [7] その他の添加剤

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

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

[0246] 本発明の組成物がカルボン酸オニウム塩を含有する場合、その含有量は、

組成物の全固形分に対し、一般的には0.1～20質量%、好ましくは0.5～10質量%、更に好ましくは1～7質量%である。

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

[0247] このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号公報、特開平2-28531号公報、米国特許第4,916,210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者において容易に合成することができる。

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

[0248] 本発明の組成物の固形分濃度は、通常1.0～10質量%であり、好ましくは、2.0～5.7質量%、更に好ましくは2.0～5.3質量%である。固形分濃度を上記範囲とすることで、レジスト溶液を基板上に均一に塗布することができ、更にはラインウィズスラフネスに優れたレジストパターンを形成することが可能になる。その理由は明らかではないが、恐らく、固形分濃度を10質量%以下、好ましくは5.7質量%以下とすることで、レジスト溶液中での素材、特に光酸発生剤の凝集が抑制され、その結果として、均一なレジスト膜が形成できたものと考えられる。

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

[0249] 本発明の組成物の調製方法は特に制限されないが、上述した各成分を所定の有機溶剤、好ましくは上記混合溶剤に溶解し、フィルター濾過するのが好

ましい。フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは $0.1\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.03\mu\text{m}$ 以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。フィルター濾過においては、例えば特開2002-62667号公報のように、循環的な濾過を行ったり、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して濾過を行ったりしてもよい。また、組成物を複数回濾過してもよい。更に、フィルター濾過の前後で、組成物に対して脱気処理などを行ってもよい。

[0250] 本発明の組成物は、活性光線又は放射線に照射により反応して性質が変化する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、インプリント用モールド構造体の作製、更にその他のフォトファブリケーション工程、平版印刷板、酸硬化性組成物に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。

[0251] [工程(1)の手順]

工程(1)の手順は特に制限されないが、本発明の組成物を基板上に塗布して、必要に応じて、硬化処理を施す方法(塗布法)や、仮支持体上でレジスト膜を形成して、基板上にレジスト膜を転写する方法などが挙げられる。なかでも、生産性に優れる点で、塗布法が好ましい。

[0252] 上記基板としては特に制限されず、シリコン、 SiN 、 SiO_2 や SiN 等の無機基板、SOG(Spin on Glass)等の塗布系無機基板等、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造工程、更にはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィー工程で一般的に用いられる基板を用いることができる。更に、必要に応じて、レジスト膜と基板の間に反射防止膜を形成させてもよい。反射防止膜としては、公知の有機系、無機系の反射防止膜を適宜用いることができる。また、本発明のパターン形成方法は、例えば特開2008-083384号公報に開示されたような2層レジストプロセスと組合せてもよく、国際公開第2011/12

2336号パンフレットに開示されたような露光及び現像を複数回有するプロセスと組合せてもよい。本発明と国際公開第2011/122336号パンフレットに開示されたプロセスを組み合わせる場合、本発明のパターン形成方法を国際公開第2011/122336号パンフレットの請求項1における第2のネガ型パターン形成方法として適用するのが好ましい。

[0253] [レジスト膜]

レジスト膜の厚み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することができる理由から、1～500nmであることが好ましく、1～100nmであることがより好ましい。組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性、製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

なお、本発明は上記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（レジスト膜）にも関する。

[0254] [工程（2）：露光工程]

工程（2）は、工程（1）で形成された膜（レジスト膜）に活性光線又は放射線を照射（露光）する工程である。

[0255] 露光に使用される光は特に制限されないが、例えば、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X線、電子線等を挙げることができる。好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下、更に好ましくは1～200nmの波長の遠紫外光が挙げられる。

より具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、EUV（13nm）、電子線等が挙げられ、なかでも、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV又は電子線であることが好ましく、ArFエキシマレーザーであることがより好ましい。

[0256] 露光工程においては液浸露光方法を適用することができる。液浸露光方法は、位相シフト法、変形照明法などの超解像技術と組み合わせることが可能である。液浸露光は、例えば、特開2013-242397号公報の段落〔

０５９４］～［０６０１］に記載された方法に従って、行うことができる。

[0257] なお、本発明の組成物を用いて形成されたレジスト膜の後退接触角が小さすぎると、液浸媒体を介して露光する場合に好適に用いることができず、かつ水残り（ウォーターマーク）欠陥低減の効果を十分に発揮することができない。好ましい後退接触角を実現する為には、上記の疎水性樹脂（Ｄ）を組成物に含ませることが好ましい。あるいは、レジスト膜の上層に、上記の疎水性樹脂（Ｄ）により形成される液浸液難溶性膜（以下、液浸液難溶性膜を「トップコート」ともいう）を設けてもよい。疎水性樹脂（Ｄ）を含むレジスト上にトップコートを設けてもよい。トップコートに必要な機能としては、レジスト膜上層部への塗布適正、液浸液難溶性である。トップコートは、組成物膜と混合せず、更に組成物膜上層に均一に塗布できることが好ましい。

トップコートについては、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る。公知のトップコートとしては、特表２０１３－５１９７６５、特開２００８－３０９６７８、特開２０１４－５６１９４に記載のトップコートを例示することができる。

[0258] 液浸露光工程に於いては、露光ヘッドが高速でウエハ上をスキャンし露光パターンを形成していく動きに追従して、液浸液がウエハ上を動く必要があるので、動的な状態に於けるレジスト膜に対する液浸液の接触角が重要になり、液滴が残存することなく、露光ヘッドの高速なスキャンに追従する性能がレジストには求められる。

[0259] 工程（２）の後、後述する工程（３）の前に、工程（２）で活性光線又は放射線が照射された膜に加熱処理（ＰＥＢ：Post Exposure Bake）を施してもよい。本工程により露光部の反応が促進される。加熱処理（ＰＥＢ）は複数回行ってよい。

加熱処理の温度は、７０～１３０℃であることが好ましく、８０～１２０℃であることがより好ましい。

加熱処理の時間は、３０～３００秒が好ましく、３０～１８０秒がより好

ましく、30～90秒であることが更に好ましい。

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

[0260] [工程（3）：現像工程]

工程（3）は、工程（2）で活性光線又は放射線が照射された膜を、現像液を用いて現像する工程である。

現像液は、アルカリ現像液であってもよく、有機溶剤を含む現像液であってもよいが、好ましくは有機溶剤を含む現像液である。

アルカリ現像液としては、通常、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級アンモニウム塩が用いられるが、これ以外にも無機アルカリ、1～3級アミン、アルコールアミン、環状アミン等のアルカリ水溶液も使用可能である。

具体的には、アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水などの無機アルカリ類；エチルアミン、*n*-プロピルアミンなどの第一アミン類；ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミンなどの第二アミン類；トリエチルアミン、メチルジエチルアミンなどの第三アミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウム塩；ピロール、ピペリジンなどの環状アミン類；等のアルカリ性水溶液を使用することができる。これらの中でもテトラエチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液を用いることが好ましい。

更に、上記アルカリ現像液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加してもよい。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1～20質量%である。アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。

アルカリ現像液を用いて現像を行う時間は、通常10～300秒である。

アルカリ現像液のアルカリ濃度（及びpH）及び現像時間は、形成するパターンに応じて、適宜調整することができる。

アルカリ現像液を用いた現像の後にリンス液を用いて洗浄してもよく、そのリンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

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

更に、リンス処理又は超臨界流体による処理の後、パターン中に残存する水分を除去するために加熱処理を行うことができる。

[0261] 有機溶剤を含む現像液（以下、有機系現像液ともいう）としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の極性溶剤及び炭化水素系溶剤を用いることができ、具体的には例えば、特開2014-048500号公報の段落[0461]～[0463]に記載されたものの他、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、酪酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、ブタン酸ブチル及び酢酸イソアミルが挙げられる。

なお、炭化水素系溶剤である脂肪族炭化水素系溶剤においては、同じ炭素数で異なる構造の化合物の混合物であってもよい。例えば、脂肪族炭化水素系溶媒としてデカンを使用した場合、同じ炭素数で異なる構造の化合物である2-メチルノナン、2,2-ジメチルオクタン、4-エチルオクタン、イソオクタンなどが脂肪族炭化水素系溶媒に含まれていてもよい。また、上記同じ炭素数で異なる構造の化合物は、1種のみが含まれていてもよいし、上記のように複数種含まれていてもよい。

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

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

[0262] 特に、有機系現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有する現像液であるのが好ましい。

[0263] 有機系現像液の蒸気圧は、20℃に於いて、5 kPa以下が好ましく、3 kPa以下が更に好ましく、2 kPa以下が特に好ましい。有機系現像液の蒸気圧を5 kPa以下にすることにより、現像液の基板上あるいは現像カップ内での蒸発が抑制され、ウエハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウエハ面内の寸法均一性が良化する。

[0264] 有機系現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。

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

[0265] 界面活性剤の使用量は現像液の全量に対して、通常0.001～5質量%、好ましくは0.005～2質量%、更に好ましくは0.01～0.5質量%である。

[0266] 有機系現像液は、塩基性化合物を含んでいてもよい。本発明で用いられる有機系現像液が含む塩基性化合物の具体例及び好ましい例としては、酸

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

[0267] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後には、リンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。

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

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

[0268] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に、より好ましくは、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、炭化水素系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種類の有機溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、更に好ましくは、アルコール系溶剤又はエステル系溶剤を含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、特に好ましくは、1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行い、最も好ましくは、炭素数5以上の1価アルコールを含有するリンス液を用いて洗浄する工程を行う。

炭化水素系溶剤を含有するリンス液としては、炭素数6～30の炭化水素化合物が好ましく、炭素数8～30の炭化水素化合物がより好ましく、炭素数10～30の炭化水素化合物が特に好ましい。中でも、デカン及び／又はウンデカンを含むリンス液を用いることにより、パターン倒れが抑制される。

有機溶剤としてエステル系溶剤を用いる場合には、エステル系溶剤（1種又は2種以上）に加えて、グリコールエーテル系溶剤を用いてもよい。この

場合の具体例としては、エステル系溶剤（好ましくは、酢酸ブチル）を主成分として、グリコールエーテル系溶剤（好ましくはプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME））を副成分として用いることが挙げられる。これにより、残渣欠陥がより抑制される。

[0269] ここで、リンス工程で用いられる1価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、環状の1価アルコールが挙げられ、具体的には、1-ブタノール、2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、シクロペンタノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノールなどを用いることができ、特に好ましい炭素数5以上の1価アルコールとしては、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノールなどを用いることができる。

[0270] 各成分は、複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合し使用してもよい。

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

[0271] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後に用いるリンス液の蒸気圧は、20℃に於いて0.05kPa以上、5kPa以下が好ましく、0.1kPa以上、5kPa以下が更に好ましく、0.12kPa以上、3kPa以下が最も好ましい。リンス液の蒸気圧を0.05kPa以上、5kPa以下にすることにより、ウエハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウエハ面内の寸法均一性が良化する。

[0272] リンス液には、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

リンス工程においては、有機溶剤を含む現像液を用いる現像を行ったウエハを上記の有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法

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

[0273] 現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。なお、吐出される現像液の吐出圧の好適範囲、及び、現像液の吐出圧を調整する方法等については、特に限定されないが、例えば、特開2013-242397号公報の段落[0631]～[0636]に記載された範囲及び方法を用いることができる。

[0274] 本発明のパターン形成方法においては、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程（有機溶剤現像工程）、及び、アルカリ水溶液を用いて現像を行う工程（アルカリ現像工程）を組み合わせ使用してもよい。これにより、より微細なパターンを形成することができる。

本発明において、有機溶剤現像工程によって露光強度の弱い部分が除去され、アルカリ現像工程を行うことによって露光強度の強い部分も除去される。このように現像を複数回行う多重現像プロセスにより、中間的な露光強度の領域のみを溶解させずにパターン形成が行えるので、通常より微細なパタ

ーンを形成できる（特開2008-292975号公報の段落[0077]と同様のメカニズム）。

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

[0275] 本発明の組成物、及び、本発明のパターン形成方法において使用される各種材料（例えば、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など）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金属成分の含有量としては、1 ppm (parts per million) 以下が好ましく、100 ppt (parts per trillion) 以下がより好ましく、10 ppt 以下が更に好ましく、実質的に含まないこと（測定装置の検出限界以下であること）が特に好ましい。

上記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を挙げることができる。フィルター孔径としては、ポアサイズ50 nm以下が好ましく、10 nm以下がより好ましく、5 nm以下が更に好ましい。フィルターの材質としては、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のフィルターが好ましい。フィルター濾過工程では、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種類のフィルターを使用する場合は、孔径及び/又は材質が異なるフィルターを組み合わせ使用してもよい。また、各種材料を複数回濾過してもよく、複数回濾過する工程が循環濾過工程であってもよい。

また、上記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、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、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、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などの方法を挙げることができる。各種材料を構成する原料に対して行うフィルター濾過における好ましい条件は、上記した条件と同

様である。

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を組み合わせ使用してもよい。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル、ゼオライトなどの無機系吸着材、活性炭などの有機系吸着材を使用することができる。

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ことが必要である。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することで確認することができる。使用後の洗浄液に含まれる金属成分の含有量は、100ppt (parts per trillion) 以下がより好ましく、10ppt 以下が更に好ましく、1ppt 以下が特に好ましい。

本発明の組成物、及び、本発明のパターン形成方法において使用される有機系処理液(レジスト溶剤、現像液、リンス液等)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や各種パーツ(フィルター、Ｏーリング、チューブなど)の故障を防止する為、導電性の化合物を添加しても良い。導電性の化合物として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、好ましい現像特性を維持する観点で、10質量%以下が好ましく、更に好ましくは、5質量%以下である。薬液配管の部材に関しては、SUS(ステンレス鋼)、或い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、又はフッ素樹脂(ポリテトラフルオロエチレン、パーフロオロアルコキシ樹脂など)で被膜された各種配管を用いることができる。フィルターやＯ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、パーフロオロアルコキシ樹脂など)を用いることができる。

[0276] 本発明の方法により形成されるパターンに対して、パターンの表面荒れを改善する方法を適用しても良い。パターンの表面荒れを改善する方法として

は、例えば、WO 2014/002808 A1 に開示された水素を含有するガスのプラズマによってレジストパターンを処理する方法が挙げられる。その他にも、特開 2004-235468 号公報、US 2010/0020297 A、特開 2008-83384 号公報、Proc. of SPIE Vol. 8328 83280N-1 "EUV Resist Curing Technique for LWR Reduction and Etch Selectivity Enhancement" に記載されているような公知の方法を適用してもよい。

本発明のパターン形成方法は、DSA (Directed Self-Assembly) におけるガイドパターン形成 (例えば、ACS Nano Vol. 4 No. 8 Page 4815-4823 参照) にも用いることができる。

また、上記の方法によって形成されたレジストパターンは、例えば特開平 3-270227 号公報及び特開 2013-164509 号公報に開示されたスペーサープロセスの芯材 (コア) として使用できる。

[0277] また、本発明は、上記した本発明のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法、及び、この製造方法により製造された電子デバイスにも関する。

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

実施例

[0278] 以下、実施例により、本発明について更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0279] [実施例用モノマーの調製]

<調製例 1 : モノマー 1>

モノマー 1 (化学構造式は下記参照) の市販品 (Hybrid Plastics 社製) の 5 質量% 酢酸エチル溶液を、アルミナ (和光純薬工業 (株))

社製)が充填されたカラム内に通過させ(第1工程)、次いで、濾液を、孔径 $0.01\mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレンフィルターで濾過し(第2工程)、液としての酢酸エチルを揮発させることにより、モノマー1を調製した。

調製後のモノマー1の $^1\text{H-NMR}$ の測定結果は、以下の通りである。

[0280] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz , CDCl_3) $\delta=6.12$ (s, 1H), 5.53 (s, 1H), 4.12 (t, 2H), 1.95 (s, 3H), $1.70-1.89$ (m, 2H), 1.02 (t, 21H), 0.73 (t, 2H), 0.56 (dd, 14H)

[0281] <調製例2:モノマー2>

モノマー2(化学構造式は下記参照)の市販品(Hybrid Plastics社製)の10質量%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)溶液100gに、活性炭(和光純薬工業(株)社製)10.0gを加え室温にて1時間攪拌した後、セライト濾過にて活性炭を除去した。次いで、この溶液を0.01Nの塩酸水とともに分液操作を行った後、0.01Nアンモニア水、蒸留水で洗浄することにより(第2工程)、モノマー2のPGMEA溶液を調製した。

[0282] <調製例3:モノマー3>

モノマー3(化学構造式は下記参照)の合成品を、1mmHg、 40°C にて蒸留精製し、モノマー3を調製した。

[0283] <調製例4:モノマー4>

モノマー4(化学構造式は下記参照)の市販品(Hybrid Plastics社製)を、0.1mmHg、 50°C にて昇華精製し、モノマー4を調製した。

[0284] <調製例5:モノマー5>

モノマー5(化学構造式は下記参照)の市販品(Hybrid Plastics社製)を、アセトニトリルにて加熱溶解後、晶析し(第1工程)、次いで、結晶物をメチルエチルケトン(MEK)に混合することにより得た

モノマー５の１０質量％ＭＥＫ液を、イオン交換樹脂フィルター（ＰＡＬＬ社製のイオンクリーンＳＬ）内に通過させ（第２工程）、液としてのＭＥＫを揮発させることにより、モノマー５を調製した。

[0285] ＜調製例６：モノマー６＞

モノマー６（化学構造式は下記参照）の市販品（信越化学工業(株)）の１０質量％酢酸エチル溶液を、孔径０．１μmのポリエチレンフィルターで濾過し、液としての酢酸エチルを揮発させることにより、モノマー６を調製した。

[0286] ＜調製例７：モノマー７＞

モノマー７（化学構造式は下記参照）の市販品（東京化成工業(株)）の１０質量％酢酸エチル溶液を、シリカゲル（関東化学（株）社製）が充填されたカラム内に通過させ（第１工程）、次いで、濾液を、孔径０．０３μmのポリフッ化ビニリデンフィルターで濾過し（第２工程）、液としての酢酸エチルを揮発させることにより、モノマー７を調製した。

[0287] ＜調製例８：モノマー８＞

モノマー８（化学構造式は下記参照）の合成品の２０質量％シクロヘキサノン溶液を、孔径０．１μmのナイロンフィルターで濾過し、モノマー８のシクロヘキサノン溶液を調製した。

[0288] ＜調製例９：モノマー９＞

モノマー９（化学構造式は下記参照）の合成品の１５質量％酢酸エチル溶液を、遠心分離装置（トミー精工社製のＭＸ－３００）を用いて遠心分離（条件：７０００（×ｇ）、２０分）を行い（第１工程）、次いで、上澄み液を孔径０．１μmのポリスルホンフィルターで濾過し（第２工程）、液としての酢酸エチルを揮発させることにより、モノマー９を調製した。

[0289] ＜調製例１０：モノマー１０＞

モノマー１０（化学構造式は下記参照）の合成品の５質量％ヘキサン溶液を、フロリジル（和光純薬工業(株)社製）が充填されたカラム内に通過させ（第１工程）、次いで、濾液を、孔径０．０３μmのナイロンフィルターで

濾過し（第2工程）、液としてのヘキサンを揮発させることにより、モノマー10を調製した。

[0290] [比較例用モノマーの調製]

<調製例11：モノマー1>

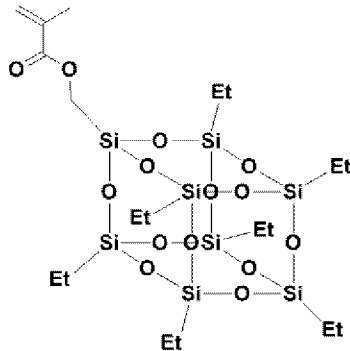
比較例用のモノマー1としては、モノマー1（化学構造式は下記参照）の市販品（Hybrid Plastics社製）を、そのまま使用した。

[0291] <調製例12：モノマー5>

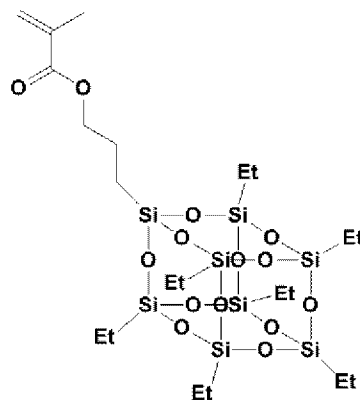
モノマー5（化学構造式は下記参照）の市販品（Hybrid Plastics社製）の10質量%酢酸エチル溶液を、孔径 $1.5\mu\text{m}$ のポリエチレンフィルターで濾過し、液としての酢酸エチルを揮発させることにより、比較例用のモノマー5を調製した。

[0292] [化42]

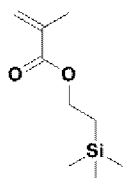
<モノマー1>



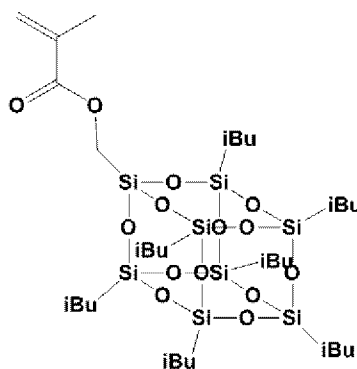
<モノマー2>



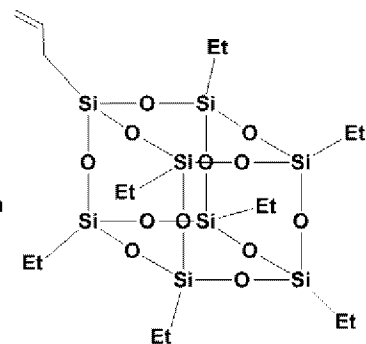
<モノマー3>



<モノマー4>



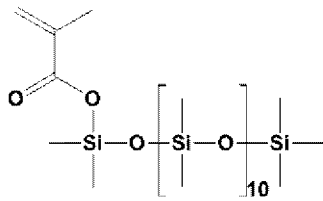
<モノマー5>



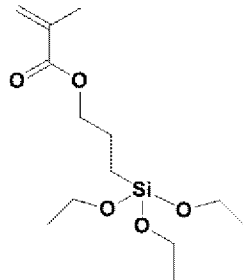
[0293]

[化43]

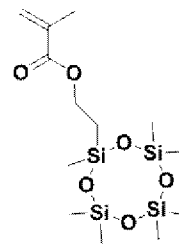
<モノマー6>



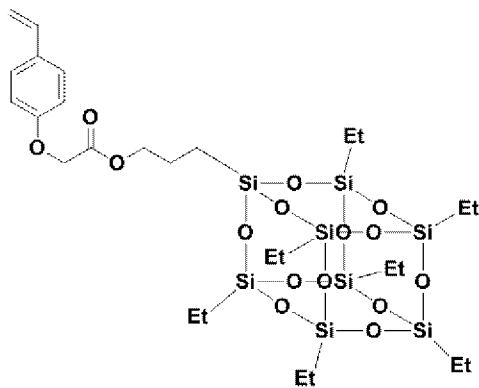
<モノマー7>



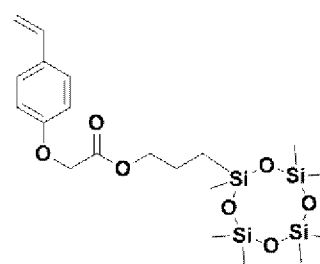
<モノマー8>



<モノマー9>



<モノマー10>



[0294] <濁度の測定>

上記のようにして得た実施例用のモノマー1～10、及び、比較例用のモノマー1及び5のそれぞれに対して、濁度を測定した。

具体的には、先ず、積分球式濁時計「SEP-PT-706D型」（三菱化学（株）製）に対し、25℃にて、ホルマジン標準物質からなる標準板を用いて校正を行い、次いで、サンプル（珪素原子を有するモノマー）の15質量%酢酸エチル溶液を調製し、この溶液5gを厚さ10mmのセルに入れ、3分間静置した後、上記校正後の濁度計を用いて、25℃にて測定した。

[0295] 濁度は、以下の基準により評価した。

S : 0.1 ppm以下

A : 0.1 ppm超過0.8 ppm以下

B : 0.8 ppm超過1 ppm以下

C : 1 ppm超過5 ppm以下

D : 5 p p m 超過 1 0 p p m 以下

E : 1 0 p p m 超過

[0296] <GPC純度について>

上記のようにして得た実施例用のモノマー1～10、及び、比較例用のモノマー1及び5のそれぞれに対して、GPC純度を測定した。

GPC純度の測定法：GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）にて測定を行う。カラムはTSK gel SuperHZ 2000（4.6 mm I.D.×15 cm、東ソー（株）製）と TSK gel SuperHZ 1000（4.6 mm I.D.×15 cm、東ソー（株）製）を接続したものを使用し、溶離液はテトラヒドロフラン、流速0.4 mL/分、カラム温度40℃、検出器に示差屈折計を用い、試料は5.0重量%濃度のテトラヒドロフラン溶液とし、注入量は20 µLとする。得られたクロマトグラムにおいて、ピークが分離している場合はピーク間の極小値から垂直分割し、ピークが重なっている場合はピーク間の変曲点から垂直分割して、得られた各ピークの面積値からメインピークの面積百分率を算出する。

[0297] GPC純度は、以下の基準により評価した。

S : 99%以上

A : 97%以上99%未満

B : 95%以上97%未満

C : 93%以上95%未満

D : 90%以上93%未満

E : 90%未満

[0298] 濁度及びGPC純度の測定結果を下記表1に示す。

[0299] <樹脂1の合成例>

窒素気流下、PGMEA/シクロヘキサノンの6/4（質量比）の混合溶剤60.7 gを3つ口フラスコに入れ、これを80℃に加熱した。これに後掲の樹脂1の各繰返し単位に相当するモノマーを左から順に6.14 g、14.0 g、10.24 g、重合開始剤V-601（和光純薬製、0.53

2 g) を P G M E A / シ ク ロ ヘ キ サ ノ ン の 6 / 4 (質 量 比) の 混 合 溶 剤 に 溶 解 さ せ た 溶 液 を 6 時 間 か け て 滴 下 し た 。 滴 下 終 了 後 、 更 に 8 0 ° C で 2 時 間 反 応 さ せ た 。 反 応 液 を 放 冷 後 、 メ タ ノ ー ル 1 2 8 6 g / 水 1 4 3 g の 混 合 液 に 2 0 分 か け て 滴 下 し 、 析 出 し た 粉 体 を ろ 取 、 乾 燥 す る と 、 酸 分 解 性 樹 脂 で あ る 下 記 樹 脂 1 (2 4 . 6 g) が 得 ら れ た 。 N M R (核 磁 気 共 鳴) 法 か ら 求 め た 繰 り 返 し 単 位 の 組 成 比 (モ ル 比) は 7 / 5 0 / 4 3 で あ っ た 。 得 ら れ た 樹 脂 1 の 重 量 平 均 分 子 量 は 標 準 ポ リ ス チ レ ン 換 算 で 1 8 0 0 0 、 分 散 度 (M_w / M_n) は 1 . 6 で あ っ た 。

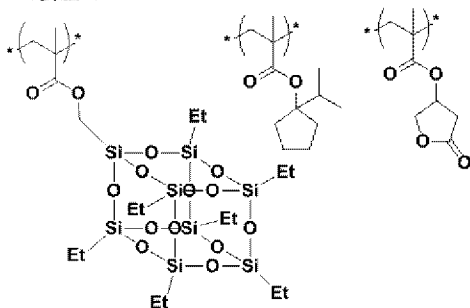
以下に示す樹脂の繰り返し単位に対応するモノマーを下表 1 に記載の組成比 (モル比 ; 左から順に対応) で用いた以外は、上記合成例 1 と同様にして、実施例用の樹脂 2 ~ 1 0 、 及び、比較例用の樹脂 1 及び 5 を合成した。

以下に、樹脂 1 ~ 1 0 の構造を示す。また、E t はエチル基、i B u はイソブチル基を表す。

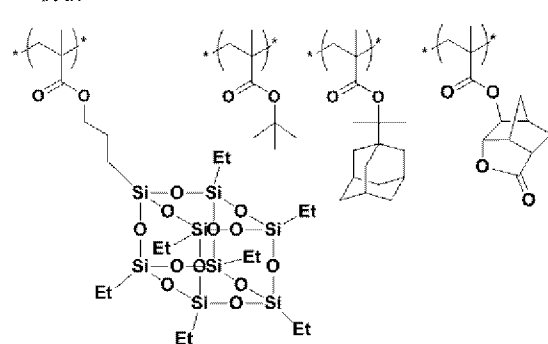
[0300]

[化44]

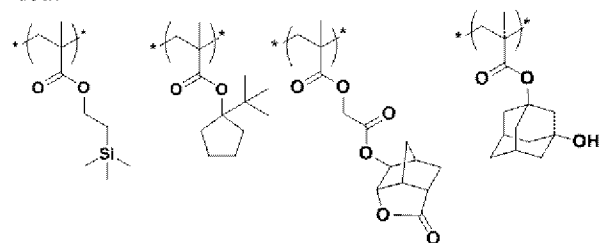
<樹脂1>



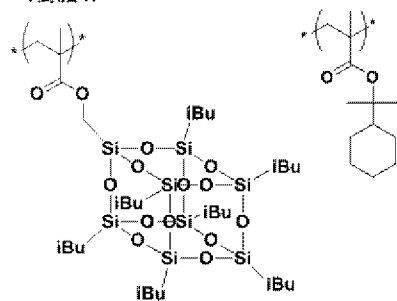
<樹脂2>



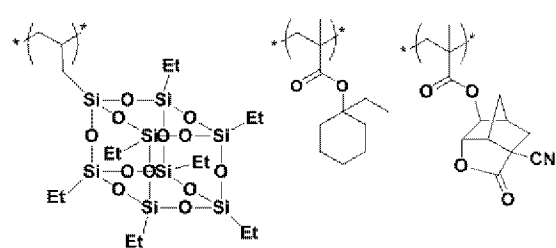
<樹脂3>



<樹脂4>



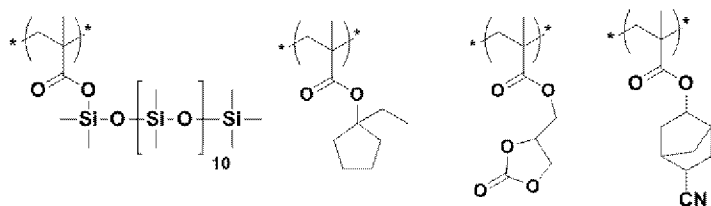
<樹脂5>



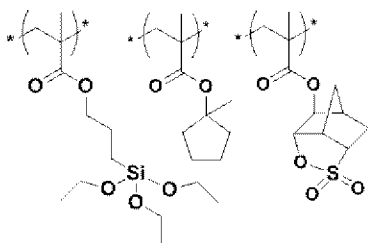
[0301]

[化45]

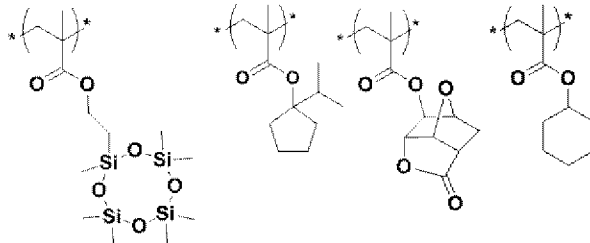
<樹脂6>



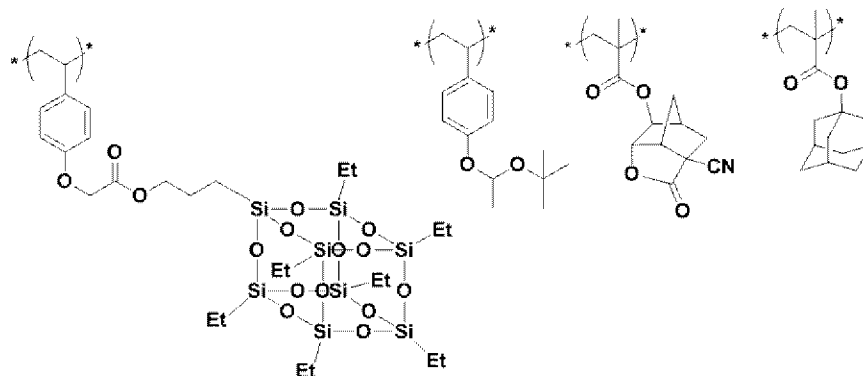
<樹脂7>



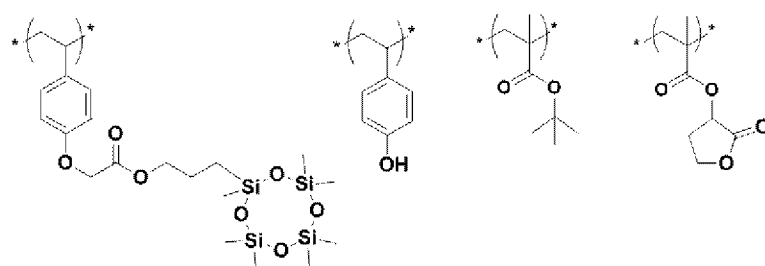
<樹脂8>



<樹脂9>



<樹脂10>



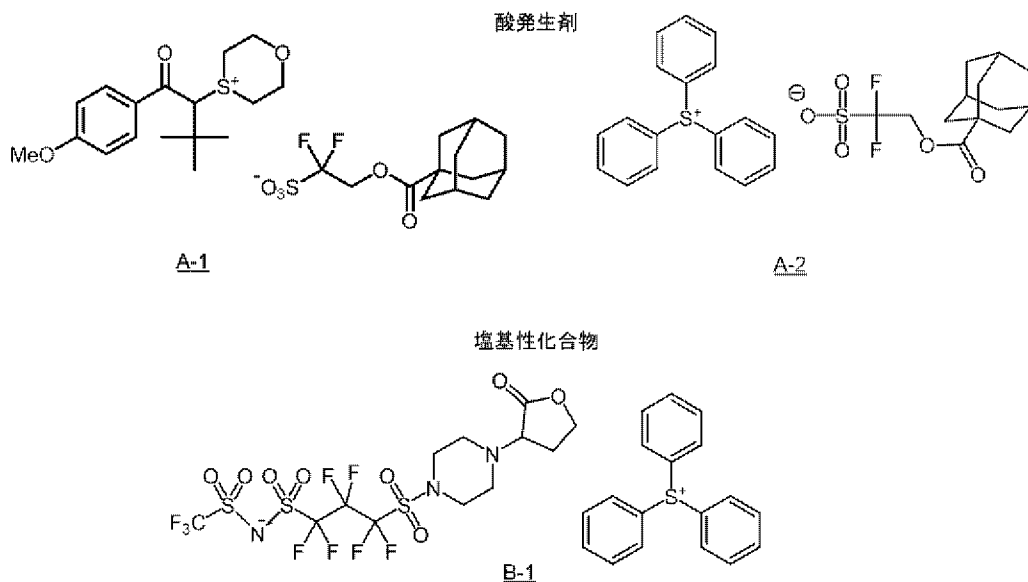
[0302] [実施例1～10、比較例1及び2]

<レジスト組成物の調製>

下表1に示す樹脂（組成物の全固形分に対して84.0質量%）、下記酸発生剤A-1（組成物の全固形分に対して11.3質量%）、下記酸発生剤A-2（組成物の全固形分に対して2.5質量%）、及び下記塩基性化合物B-

1（組成物の全固形分に対して2.2質量％）を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）／シクロヘキサノン（CyHx）＝70／30（質量比）の混合溶剤に全固形分で4.9質量％となるように溶解させた。溶解液を0.1 μ mのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（レジスト組成物）を調製した。

[0303] [化46]



[0304] <レジスト膜の形成>

この感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物溶液を、有機反射防止膜（Brewer社製ARC29A）を塗布したSiウエハ上に、SOKUDO社製スピンコーターRF3Sを用いて塗布し、100℃60秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚75nmのレジスト膜を得た。

[0305] <レジストパターンの形成（液浸ArF露光）>

（実施例1～8、比較例1及び2）

レジスト膜の塗布されたウエハを、ArFエキシマレーザー液浸スキャナー（ASML社製XT1700i、NA1.20、Dipole、アウターシグマ0.900、インナーシグマ0.700、Y偏向）を用いて、パターン露光を行った。なお、レクチルとしては、ラインサイズ＝50nmであり

且つライン：スペース＝１：１である６％ハーフトーンマスクを用いた。また、液浸液としては、超純水を用いた。露光後、ホットプレート上で、９０℃６０秒間加熱した後、下表に示した現像液で現像を行うことで、ピッチ１００ｎｍ、スペース幅３５ｎｍ（後述の「目的のスペース幅寸法」に相当）、ライン幅６５ｎｍのラインアンドスペースパターンを得た。

[0306] ＜レジストパターンの形成（電子線（ＥＢ）露光）＞

（実施例９）

レジスト膜の塗布されたウエハを、電子線描画装置（（株）日立製作所製、ＨＬ７５０、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。露光後、ホットプレート上で、９０℃６０秒間加熱した後、下表に示した現像液で現像を行うことで、ピッチ１００ｎｍ、スペース幅５０ｎｍ（後述の「目的のスペース幅寸法」に相当）、ライン幅５０ｎｍのラインアンドスペースパターンを得た。

[0307] ＜レジストパターンの形成（ＥＵＶ露光）＞

（実施例１０）

レジスト膜の塗布されたウエハを、ＥＵＶ露光装置（Ｅｘｉｔｅｃｈ社製、Ｍｉｃｒｏ Ｅｘｐｏｓｕｒｅ Ｔｏｏｌ、ＮＡ０．３、Ｑｕａｄｒｕｐ ｏｌ、アウターシグマ０．６８、インナーシグマ０．３６）を用いて、パターン照射を行った。なお、レクチルとしては、ライン：スペース＝１：１であるマスクを用いた。露光後、ホットプレート上で、９０℃６０秒間加熱した後、下表に示した現像液で現像を行うことで、ピッチ１００ｎｍ、スペース幅５０ｎｍ（後述の「目的のスペース幅寸法」に相当）、ライン幅５０ｎｍのラインアンドスペースパターンを得た。

[0308] ＜レジストパターンの評価＞

〔現像欠陥評価〕

目的のスペース幅寸法のパターンを形成したシリコンウエハに対して、欠陥検査装置ＫＬＡ２３６０機（ＫＬＡテンコール（株）製）により現像欠陥

数を測定し、単位面積 $[1 \text{ cm}^2]$ あたりの現像欠陥数を計算した。値が少ないほど良好であることを意味する。

[0309] スカム欠陥は、以下の基準により評価した。

S : 1 個 / cm^2 以下

A : 1 個 / cm^2 超過、4 個 / cm^2 以下

B : 4 個 / cm^2 超過、7 個 / cm^2 以下

C : 7 個 / cm^2 超過、10 個 / cm^2 以下

D : 10 個 / cm^2 超過、13 個 / cm^2 以下

E : 13 個 / cm^2 超過

[0310]

[表1]

精製方法												
珪素原子を有するモノマー		第1工程	第2工程	濁度	GPC純度	樹脂	組成比	Mw	Mw/Mn	光源	現像液	スカム欠陥
実施例1	モノマー-1	アルミナ	P T F Eフィルタ (0.01um)	S	S	樹脂1	7/50/43	18000	1.6	ArF	D-1	S
実施例2	モノマー-2	活性炭	分液	S	A	樹脂2	10/45/7/38	17000	1.5	ArF	D-1	S
実施例3	モノマー-3	蒸留	—	B	B	樹脂3	18/40/32/10	8000	1.7	ArF	D-1	B
実施例4	モノマー-4	昇華	—	A	A	樹脂4	20/80	15000	1.5	ArF	D-1	A
実施例5	モノマー-5	晶析	イオン交換樹脂	A	A	樹脂5	8/52/40	10000	1.6	ArF	D-1	S
実施例6	モノマー-6	PE (0.1um)	—	B	B	樹脂6	20/40/30/10	12000	1.4	ArF	D-1	B
実施例7	モノマー-7	シリカゲル	P V D Fフィルタ (0.03um)	B	B	樹脂7	10/50/40	6000	1.9	ArF	D-1	A
実施例8	モノマー-8	Nylon (0.1um)	—	B	B	樹脂8	15/45/35/5	16000	1.5	ArF	D-1	B
実施例9	モノマー-9	遠心分離	ポリスルホンフィルタ (0.1um)	S	B	樹脂9	25/35/30/10	10000	1.8	EB	D-2	S
実施例10	モノマー-10	フロリジル	Nylon (0.03um)	B	B	樹脂10	30/20/40/10	5000	1.7	EUV	D-1	A
比較例1	モノマー-1	処理なし	—	E	E	樹脂1	7/50/43	18000	1.6	ArF	D-1	E
比較例2	モノマー-5	PE (1.5um)	—	D	E	樹脂5	15/50/35	10000	1.6	ArF	D-1	D

D-1：酢酸ブチル

D-2：2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液

[0311] 表1から分かるように、本発明に規定する珪素原子を有するモノマーを用いた実施例1～10は、上記モノマーを用いない比較例1及び2と比較して、スカム欠陥性能に非常に優れた。特に、シルセスキオキサン構造を有するモノマーを使用するとともに、2段階の工程により精製方法を実施した実施例1、2、5及び9は、より優れた結果を示した。

また、アルカリ現像、EB（電子線）露光を用いた実施例9、及び、EUV露光を用いた実施例10においても、優れたスカム欠陥性能を発現した。

更に、GPC純度がより高い実施例においては、スカム欠陥性能がより優れる傾向となった。

産業上の利用可能性

[0312] 本発明によれば、特に超微細のパターン（例えば、50nm以下の線幅を有するラインアンドスペースパターンや、50nm以下のホール径を有するホールパターン）の形成において、スカム欠陥性能を著しく向上可能なパターン形成方法、電子デバイスの製造方法、半導体デバイス製造プロセス用樹脂の製造用モノマー、樹脂、樹脂の製造方法、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、及び、感活性光線性又は感放射線性膜を提供できる。

[0313] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2015年12月22日出願の日本特許出願（特願2015-250484）、及び2016年5月18日出願の日本特許出願（特願2016-099628）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] 珪素原子を有するモノマーであって、標準物質としてホルマジンを使用し、測定方式として積分球測定方式を使用した J I S K O 1 0 1 : 1 9 9 8 に基づく濁度が 1 p p m 以下のモノマー、から得られた樹脂 (A) を含有する樹脂組成物によって膜を形成する膜形成工程、を備えるパターン形成方法。
- [請求項2] 樹脂 (A) を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物によって膜を形成する膜形成工程と、
前記膜に活性光線又は放射線を照射する露光工程と、
前記活性光線又は放射線が照射された膜を、現像する現像工程と、
を備えるパターン形成方法であって、
前記樹脂 (A) が、珪素原子を有するモノマーであって、標準物質としてホルマジンを使用し、測定方式として積分球測定方式を使用した J I S K O 1 0 1 : 1 9 9 8 に基づく濁度が 1 p p m 以下のモノマー、から得られた樹脂である、パターン形成方法。
- [請求項3] 前記珪素原子を有し、濁度が 1 p p m 以下のモノマーが、シルセスキオキサン構造を有する、請求項 2 に記載のパターン形成方法。
- [請求項4] 前記シルセスキオキサン構造が、カゴ型シルセスキオキサン構造である、請求項 3 に記載のパターン形成方法。
- [請求項5] 前記樹脂 (A) が、酸分解性基を有する繰り返し単位を含む、請求項 2 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。
- [請求項6] 前記樹脂 (A) が、ラクトン構造、スルトン構造、及び、カーボネート構造の少なくともいずれかを有する繰り返し単位を含む、請求項 2 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。
- [請求項7] 前記現像工程が、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程である、請求項 2 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。
- [請求項8] 請求項 2 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

- [請求項9] 珪素原子を有するモノマーであって、標準物質としてホルマジンを使用し、測定方式として積分球測定方式を使用したJ I S K O 1 0 1 : 1 9 9 8に基づく濁度が1 p p m以下の、半導体製造プロセス用樹脂の製造用モノマー。
- [請求項10] 前記半導体製造プロセス用樹脂が、レジスト組成物用樹脂である、請求項9に記載のモノマー。
- [請求項11] 請求項9又は10に記載のモノマーの重合体である樹脂。
- [請求項12] 請求項9又は10に記載のモノマーを重合する、樹脂の製造方法。
- [請求項13] 請求項11に記載の樹脂を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項14] 請求項13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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F30/04(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F30/04, G03F7/038, G03F7/039, G03F7/075, G03F7/20, G03F7/32

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-523220 A (Hybrid Plastics, Inc.), 03 July 2008 (03.07.2008), claims; paragraphs [0005], [0017], [0020] & US 2007/0065750 A1 claims; paragraphs [0005], [0017], [0020] & WO 2006/063127 A2 & EP 1819752 A2 & KR 10-2007-0100887 A & CN 101072811 A & RU 2007125673 A	1-4, 8-14 5-7
X A	JP 62-235943 A (American Telephone and Telegraph Co.), 16 October 1987 (16.10.1987), claims; examples 1 to 6 & US 4701342 A claims; examples 1 to 6 & EP 236914 A2 & CA 1312843 A	1-2, 7-14 3-6

☒ 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
26 January 2017 (26.01.17)

Date of mailing of the international search report
07 February 2017 (07.02.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083433

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2011/039847 A1 (Toshiba Corp.), 07 April 2011 (07.04.2011), claims; example 2; fig. 2 & US 8481246 B2 claims; example 2; fig. 2A to 2H	1-2, 5, 7-14 3-4, 6
Y A	JP 2013-256658 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 26 December 2013 (26.12.2013), claims; paragraph [0101] (Family: none)	5-7 1-4, 8-14
A	WO 2011/125630 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims; example 2; fig. 2 & JP 5884728 B2 & US 2013/0023638 A1 & EP 2554555 A1 & CN 102884094 A & KR 10-2013-0080430 A & TW 201141830 A	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F30/04(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i,
G03F7/20(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F30/04, G03F7/038, G03F7/039, G03F7/075, G03F7/20, G03F7/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-523220 A (ハイブリッド・プラスチック・インコーポ レイテッド) 2008.07.03,	1-4, 8-14
Y	特許請求の範囲、[0005]、[0017]、[0020] & US 2007/0065750 A1 Claims, [0005], [0017], [0020] & WO 2006/063127 A2 & EP 1819752 A2 & KR 10-2007-0100887 A & CN 101072811 A & RU 2007125673 A	5-7
X	JP 62-235943 A (アメリカンテレフォン アンド テレグラフ カ ムパニー) 1987.10.16,	1-2, 7-14

☑ 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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

2 6 . 0 1 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 2 . 2 0 1 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

倉本 勝利

2 H

4 4 6 3

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

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	特許請求の範囲、実施例 1 - 6 & US 4701342 A Claims, Examples 1-6 & EP 236914 A2 & CA 1312843 A	3-6
X	WO 2011/039847 A1 (株式会社 東芝) 2011.04.07, 請求の範囲、実施例 2、図 2	1-2, 5, 7-14
A	& US 8481246 B2 Claims, Example 2, Figs 2A-2H	3-4, 6
Y	JP 2013-256658 A (住友化学株式会社) 2013.12.26,	5-7
A	特許請求の範囲、[0101] (ファミリーなし)	1-4, 8-14
A	WO 2011/125630 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2011.10.13, 請求の範囲、実施例 2、図 2 & JP 5884728 B2 & US 2013/0023638 A1 & EP 2554555 A1 & CN 102884094 A & KR 10-2013-0080430 A & TW 201141830 A	1-14