

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02016/052095

発行日 平成29年4月27日(2017.4.27)

(43) 国際公開日 平成28年4月7日(2016.4.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501	2H197
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/038 601	2H225
G03F 7/20 (2006.01)	G03F 7/004 503A	5F146
HO1L 21/027 (2006.01)	G03F 7/20 521	
	HO1L 21/30 502D	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 88 頁)

出願番号 特願2016-551683 (P2016-551683)
 (21) 国際出願番号 PCT/JP2015/075456
 (22) 国際出願日 平成27年9月8日(2015.9.8)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-202539 (P2014-202539)
 (32) 優先日 平成26年9月30日(2014.9.30)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

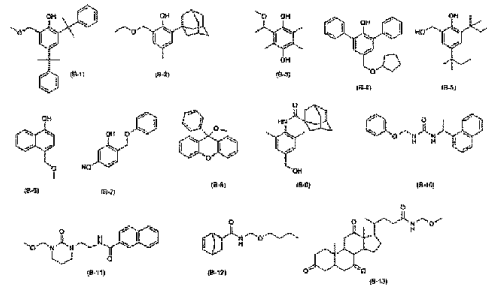
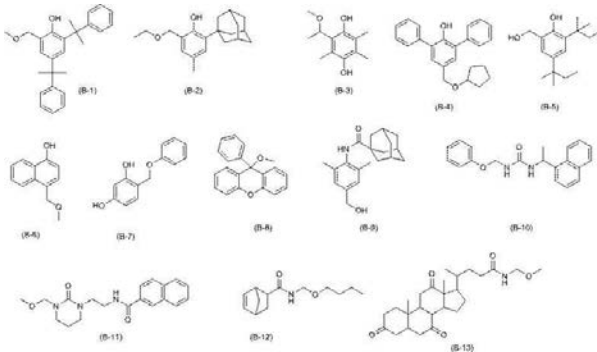
(71) 出願人 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 110002505
 特許業務法人航栄特許事務所
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100151194
 弁理士 尾澤 俊之
 (72) 発明者 山口 修平
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
 Fターム(参考) 2H197 CA09 CA10 CE01 GA01 HA03 JA22

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、感活性光線性又は感放射線性膜、感活性光線性又は感放射線性膜を備えたマスクブランク、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、及び電子

(57) 【要約】

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂(A)及び、特定の構造を分子内に有する下記例示化合物(B)を含有する。

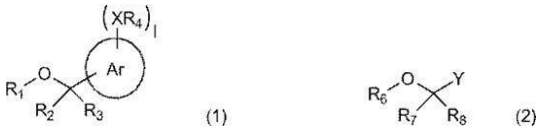


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ可溶性樹脂 (A) 及び、下記一般式 (1) 又は (2) で表される構造を分子内に有する化合物 (B) を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 1】



10

一般式 (1) 中、

Ar は芳香環基を表す。

R₂ 及び R₃ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表し、互いに結合し環を形成していてもよい。また、R₂ 及び R₃ はそれぞれ Ar と結合し環を形成していても良い。

R₂ 及び R₃ が共に水素原子を表す場合、R₁ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

R₂ 及び R₃ の少なくとも一方が水素原子以外の基を表す場合、R₁ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

R₄ は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

20

X は酸素原子又は NR₅ を表し、R₅ は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

l は 0 から 4 の整数を表す。

一般式 (2) 中、

Y は酸素原子、または窒素原子を表す。

R₆ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

R₇ 及び R₈ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表し、互いに結合し環を形成していても良い。また、R₇ 及び R₈ は、それぞれ Y と結合し環を形成していてもよい。

30

ただし、上記一般式 (1) において、Ar に結合する R₁OC(R₂)(R₃)- で表される基は 1 個のみ存在し、上記一般式 (2) において、Y に結合する R₆OC(R₇)(R₈)- で表される基は 1 個のみ存在する。

【請求項 2】

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

【化 2】



40

一般式 (1-1) 中、

Ar は芳香環基を表す。

R₂ 及び R₃ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表し、互いに結合し環を形成していてもよい。また、R₂ 及び R₃ はそれぞれ Ar と結合し環を形成していても良い。

R₂ 及び R₃ が共に水素原子を表す場合、R₁ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

R₂ 及び R₃ の少なくとも一方が水素原子以外の基を表す場合、R₁ はアルキル基、シ

50

クロアルキル基、アリアル基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

R_4 は水素原子、アルキル基、アリアル基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

X は酸素原子又は NR_5 を表し、 R_5 は水素原子、アルキル基、アリアル基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

l は 0 から 4 の整数を表す。

R_{10} は置換基を表し、 m は 0 から 4 の整数を表す。

一般式 (2-1) 中、

Y_1 は OR_{11} 又は $NR_{12}R_{13}$ を表し、 R_{11} 、 R_{12} 、及び R_{13} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリアル基、アラルキル基、アシル基、アシルオキシ基、又はアミド基を表す。

R_6 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

R_7 及び R_8 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリアル基、又はアラルキル基を表し、互いに結合し環を形成していても良い。また、 R_7 及び R_8 は、それぞれ Y_1 と結合し環を形成していてもよい。

【請求項 3】

更に、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (C) を含有する、請求項 1 又は 2 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

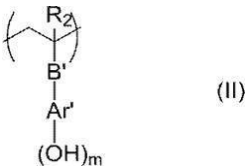
【請求項 4】

前記活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (C) がスルホニウム塩である、請求項 3 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記アルカリ可溶性樹脂 (A) が下記一般式 (II) で表される繰り返し単位を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 3】



式中、

R_2 は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、又はハロゲン原子を表す。

B' は、単結合又は 2 価の有機基を表す。

Ar' は、芳香環基を表す。

m は、1 以上の整数を表す。

【請求項 6】

前記化合物 (B) の分子量が 250 以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 7】

更に、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する、塩基性化合物又はアンモニウム塩化合物を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された感活性光線性又は感放射線性膜。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の感活性光線性又は感放射線性膜を備えたマスクブランクス。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を基板上

10

20

30

40

50

に塗布して膜を形成する工程、
前記膜を露光する工程、及び
露光した前記膜を現像してネガ型パターンを形成する工程
を含むパターン形成方法。

【請求項 1 1】

請求項 1 0 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 1 2】

請求項 1 1 に記載の電子デバイスの製造方法によって製造された電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0 0 0 1】

本発明は、超 L S I 及び大容量マイクロチップの製造プロセス、ナノインプリント用モールド作成プロセス及び高密度情報記録媒体の製造プロセス等に適用可能な超マイクロリソグラフィプロセス、及び、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、感活性光線性又は感放射線性膜、感活性光線性又は感放射線性膜を備えたマスクブランクス、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、及び電子デバイスに関する。更に詳しくは、本発明は、電子線、X線又はEUV光を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いることができる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、感活性光線性又は感放射線性膜、感活性光線性又は感放射線性膜を備えたマスクブランクス、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、及び電子デバイスに関する。

20

【背景技術】

【0 0 0 2】

レジスト組成物を用いた微細加工では、集積回路の高集積化に伴って、超微細パターンの形成が要求されている。それに伴い露光波長もg線、i線からKrFレーザー、ArFレーザーと短波長化の傾向が見られ、更に近年では、エキシマレーザー光の代わりに電子線、X線又はEUV光を用いたリソグラフィ技術の開発が進んでいる。

【0 0 0 3】

しかしながら、レジスト組成物としての総合性能の観点から、使用される樹脂、光酸発生剤、塩基性化合物、添加剤、溶剤等の適切な組み合わせを見出すことは極めて困難であり、特に、超微細（例えば、線幅50nm以下）のパターンを高性能で形成するという昨今の要請を鑑みると、未だ十分とはいえないのが実情である。

30

【0 0 0 4】

ネガ型レジストパターンの形成においては、通常、露光により、レジスト膜に、現像液による除去が意図された未露光部と、現像液による除去が意図されない露光部とを設けた場合においても、未露光部内の、露光部に隣接する領域は、露光量は低いながらも、露光されている（以下、この領域を弱露光部という）。よって、弱露光部においても、現像液に対する不溶化又は難溶化が進行することとなり、現像によって形成されるパターン間にブリッジを生じさせる要因となる。

【0 0 0 5】

40

電子線（EB）リソグラフィでは、EBの加速電圧を増大させることによって、レジスト膜中での電子散乱、即ち前方散乱の影響が小さくなることが分かっている。それゆえ、近年では、EBの加速電圧は増大傾向にある。しかしながら、EBの加速電圧を増大させると、前方散乱の影響が小さくなる代わりに、レジスト基板において反射した電子の散乱、即ち後方散乱の影響が増大する。そして露光面積の大きい孤立スペースパターンを形成する場合には、この後方散乱の影響が特に大きい。それゆえ、例えばEBの加速電圧を増大させると、孤立スペースパターン間にブリッジを生じさせる可能性がある。

【0 0 0 6】

特に、半導体露光に使用されるフォトマスクブランクスへのパターンングの場合、レジスト膜の下層には、クロム、モリブデン、タンタル等の重原子を含む遮光膜が存在し、シ

50

リコンウェハー上にレジストを塗布する場合に比べ、レジスト下層からの反射に起因する後方散乱の影響がより顕著である。その為、フォトマスクブランク上で孤立スペースパターンを形成する場合には、特に後方散乱の影響を受けやすく、解像性が低下する可能性が大きい。一方、EUV (Extreme Ultra Violet) リソグラフィーにおいては、露光装置の光学系を構成する反射ミラーの表面トポロジーや位相差によって生じるフレア光および、反射ミラーがEUV光の露光波長(典型的には13.5nm)と異なる波長の光についてもある程度の反射特性を示すために生じる、EUV光と異なる波長の意図しない光(Out of Band光: OoB光)によりパターン間にブリッジを生じさせる可能性がある。

【0007】

また、レジスト組成物による微細加工は、直接に集積回路の製造に用いられるだけでなく、近年ではいわゆるインプリント用モールド構造体の作製等にも適用されている(例えば、特許文献1を参照)。そのため、特に、X線、軟X線、電子線を露光光源として使用して超微細(例えば、線幅50nm以下)のパターンを形成する場合においても、高解像性、良好なラフネス特性等のレジスト性能に加え、ブリッジの発生を抑制できる性能を同時に満足させることが重要な課題となっており、これらの解決が望まれている。

【0008】

レジスト組成物としては、種々の極性変換ネガ型のレジスト組成物が提案されている。極性変換により露光部のレジスト膜のアルカリ溶解性を低下させるネガ型レジスト組成物の例としては、脂環式アルコールの脱水反応とそれに続く、アルカリ可溶基との反応(特許文献2、特許文献3)によってパターンを形成する組成物、3級アルコールの脱水反応による極性変換によってネガ型パターンを形成する組成物などが提案されている(特許文献4)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2002-148806号公報

【特許文献2】特開2001-249455号公報

【特許文献3】特開2001-249456号公報

【特許文献4】特開平4-165359号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、上記特許文献2~4に示した極性変換型のレジスト組成物は、反応性が低く、露光部と未露光部の十分なコントラストが得られないことからラインエッジラフネス(LER)等のラフネス性能に問題があった。また、3級アルコールの脱水反応は、露光によって生じた酸の作用により比較的低温で進行し、露光後から後加熱(PEB)までの時間によってパターン寸法が変動するという問題、すなわちPED(Post Exposure Delay)安定性に問題があった。

【0011】

本発明の目的は、特に、超微細(例えば、線幅50nm以下)のパターンの形成において、感度、解像性、PED安定性、及びLER性能に優れ、ブリッジの発生が抑制されたパターンを形成することが可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、それを用いた感活性光線性又は感放射線性膜、感活性光線性又は感放射線性膜を有するマスクブランク、パターン形成方法、上記パターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法、及び電子デバイスを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、下記の構成であり、これにより本発明の上記課題が解決される。

【0013】

10

20

30

40

50

〔 1 〕

アルカリ可溶性樹脂（ A ）及び、下記一般式（ 1 ）又は（ 2 ）で表される構造を分子内に有する化合物（ B ）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 1】



一般式（ 1 ）中、

A r は芳香環基を表す。

R₂ 及び R₃ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表し、互いに結合し環を形成していてもよい。また、R₂ 及び R₃ はそれぞれ A r と結合し環を形成していても良い。

R₂ 及び R₃ が共に水素原子を表す場合、R₁ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

R₂ 及び R₃ の少なくとも一方が水素原子以外の基を表す場合、R₁ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

R₄ は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

X は酸素原子又は N R₅ を表し、R₅ は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

l は 0 から 4 の整数を表す。

一般式（ 2 ）中、

Y は酸素原子、または窒素原子を表す。

R₆ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

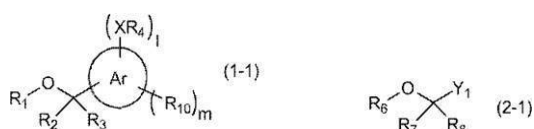
R₇ 及び R₈ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表し、互いに結合し環を形成していても良い。また、R₇ 及び R₈ は、それぞれ Y と結合し環を形成していてもよい。

ただし、上記一般式（ 1 ）において、A r に結合する R₁ O C (R₂) (R₃) - で表される基は 1 個のみ存在し、上記一般式（ 2 ）において、Y に結合する R₆ O C (R₇) (R₈) - で表される基は 1 個のみ存在する。

〔 2 〕

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

【化 2】



一般式（ 1 - 1 ）中、

A r は芳香環基を表す。

R₂ 及び R₃ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表し、互いに結合し環を形成していてもよい。また、R₂ 及び R₃ はそれぞれ A r と結合し環を形成していても良い。

R₂ 及び R₃ が共に水素原子を表す場合、R₁ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

R₂ 及び R₃ の少なくとも一方が水素原子以外の基を表す場合、R₁ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

10

20

30

40

50

R_4 は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

X は酸素原子又は NR_5 を表し、 R_5 は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

l は 0 から 4 の整数を表す。

R_{10} は置換基を表し、 m は 0 から 4 の整数を表す。

一般式 (2 - 1) 中、

Y_1 は OR_{11} 又は $NR_{12}R_{13}$ を表し、 R_{11} 、 R_{12} 、及び R_{13} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アシルオキシ基、又はアミド基を表す。

R_6 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

R_7 及び R_8 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表し、互いに結合し環を形成していても良い。また、 R_7 及び R_8 は、それぞれ Y_1 と結合し環を形成していてもよい。

[3]

更に、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (C) を含有する、上記 [1] 又は [2] に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

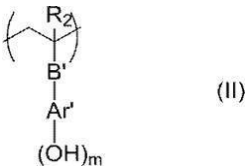
[4]

上記活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物 (C) がスルホニウム塩である、上記 [3] に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[5]

上記アルカリ可溶性樹脂 (A) が下記一般式 (II) で表される繰り返し単位を含む、上記 [1] ~ [4] のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 3】



式中、

R_2 は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、又はハロゲン原子を表す。

B' は、単結合又は 2 価の有機基を表す。

Ar' は、芳香環基を表す。

m は、1 以上の整数を表す。

[6]

上記化合物 (B) の分子量が 250 以上である、上記 [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[7]

更に、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する、塩基性化合物又はアンモニウム塩化合物を有する、上記 [1] ~ [6] のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[8]

上記 [1] ~ [7] のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された感活性光線性又は感放射線性膜。

[9]

上記 [8] に記載の感活性光線性又は感放射線性膜を備えたマスクブランクス。

[10]

上記 [1] ~ [8] のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を基板上に塗布して膜を形成する工程、

10

20

30

40

50

上記膜を露光する工程、及び

露光した上記膜を現像してネガ型パターンを形成する工程を含むパターン形成方法。

〔 1 1 〕

上記〔 1 0 〕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。

〔 1 2 〕

上記〔 1 1 〕に記載の電子デバイスの製造方法によって製造された電子デバイス。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 〕

本発明により、特に、超微細（例えば、線幅 5 0 n m 以下）のパターンの形成において、感度、解像性、P E D 安定性、及び L E R 性能に優れ、ブリッジの発生が抑制されたパターンを形成することが可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、並びに、それを用いた感活性光線性又は感放射線性膜、感活性光線性又は感放射線性膜を有するマスクブランクス、パターン形成方法、上記パターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法、及び電子デバイスを提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 5 〕

【図 1】図 1 は、化合物（ B - 1 ）の ¹ H - N M R チャートを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 〕

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

20

なお、ここで「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（ E U V 光）、X 線、電子線（ E B ）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、ここで「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線、X 線、 E U V 光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

【 0 0 1 7 〕

30

本明細書において、高分子化合物の重量平均分子量は、 G P C 法により測定したポリスチレン換算値である。 G P C は、 H L C - 8 1 2 0 （東ソー（株）製）を用い、カラムとして T S K g e l M u l t i p o r e H X L - M （東ソー（株）製、 7 . 8 m m I D x 3 0 . 0 c m ）を、溶離液としてテトラヒドロフラン（ T H F ）を用いた方法に準ずる事ができる。

【 0 0 1 8 〕

本発明の感放射線性又は感活性光線性樹脂組成物は、典型的にはレジスト組成物であり、ネガ型のレジスト組成物であることが好ましい。また、本発明の感放射線性又は感活性光線性樹脂組成物は典型的には化学増幅型のレジスト組成物である。本発明の感放射線性又は感活性光線性樹脂組成物は、化学増幅型のネガ型レジスト組成物であることが好ましい。

40

本発明の感放射線性又は感活性光線性樹脂組成物は、電子線又は極紫外線露光用であることが好ましい。

【 0 0 1 9 〕

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

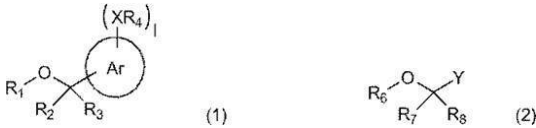
【 0 0 2 0 〕

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（「本発明の組成物」ともいう）は、アルカリ可溶性樹脂（ A ）及び、下記一般式（ 1 ）又は（ 2 ）で表される構造を分子内に有する化合物（ B ）を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物である。

【 0 0 2 1 〕

50

【化 4】



【 0 0 2 2 】

一般式 (1) 中、

Ar は芳香環基を表す。

R₂ 及び R₃ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表し、互いに結合し環を形成していてもよい。また、R₂ 及び R₃ はそれぞれ Ar と結合し環を形成していても良い。

R₂ 及び R₃ が共に水素原子を表す場合、R₁ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

R₂ 及び R₃ の少なくとも一方が水素原子以外の基を表す場合、R₁ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

R₄ は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

X は酸素原子又は NR₅ を表し、R₅ は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

l は 0 から 4 の整数を表す。

一般式 (2) 中、

Y は酸素原子、または窒素原子を表す。

R₆ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

R₇ 及び R₈ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表し、互いに結合し環を形成していても良い。また、R₇ 及び R₈ は、それぞれ Y と結合し環を形成していてもよい。

ただし、上記一般式 (1) において、Ar に結合する R₁OC(R₂)(R₃)- で表される基は 1 個のみ存在し、上記一般式 (2) において、Y に結合する R₆OC(R₇)(R₈)- で表される基は 1 個のみ存在する。

【 0 0 2 3 】

< アルカリ可溶性樹脂 (A) >

本発明における感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂 (A) (「樹脂 (A) 」ともいう) を含有する。

樹脂 (A) は、アルカリ可溶性であれば特に限定されないが、フェノール性水酸基を含有する樹脂であることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

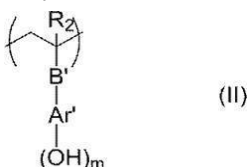
本発明におけるフェノール性水酸基とは、芳香環基の水素原子をヒドロキシ基で置換してなる基である。芳香環基の芳香環は単環又は多環の芳香環であり、ベンゼン環やナフタレン環等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

樹脂 (A) がフェノール性水酸基を含む場合、下記一般式 (II) で表される繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

【化 5】



【 0 0 2 7 】

10

20

30

40

50

式中、

R_2 は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、又はハロゲン原子を表す。

B' は、単結合又は2価の有機基を表す。

Ar' は、芳香環基を表す。

m は、1以上の整数を表す。

【0028】

R_2 におけるメチル基は置換基を有していてもよく、置換基を有するメチル基としては、トリフルオロメチル基や、ヒドロキシメチル基等を挙げることができる。

R_2 は、水素原子又はメチル基であることが好ましく、水素原子であることが現像性の理由から好ましい。

【0029】

B' の2価の有機基としては、カルボニル基、アルキレン基（好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~5）、スルホニル基（ $-S(=O)_2-$ ）、 $-O-$ 、 $-NH-$ 又はこれらを組合せた2価の有機基が好ましい。

B' は、単結合、カルボニルオキシ基（ $-C(=O)-O-$ ）又は $-C(=O)-NH-$ を表すことが好ましく、単結合又はカルボニルオキシ基（ $-C(=O)-O-$ ）を表すことがより好ましく、単結合であることがドライエッチング耐性向上の観点で特に好ましい。

【0030】

Ar' の芳香環基における芳香環は、単環又は多環の芳香環であり、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環などの炭素数6~18の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環等のヘテロ環を含む芳香環ヘテロ環を挙げることができる。中でも、ベンゼン環、ナフタレン環が解像性の観点で好ましく、ベンゼン環が感度の観点で最も好ましい。

【0031】

m は1~5の整数であることが好ましく、1が最も好ましい。 m が1で Ar' がベンゼン環の時、 $-OH$ の置換位置はベンゼン環の B' （ B' が単結合である場合にはポリマー主鎖）との結合位置に対して、パラ位でもメタ位でもオルト位でもよいが、架橋反応性の観点から、パラ位、メタ位が好ましく、パラ位がより好ましい。

【0032】

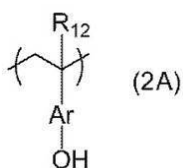
Ar' の芳香環基は、上記 $-OH$ で表される基以外にも置換基を有していてもよく、置換基としては例えば、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アリアルカルボニル基が挙げられる。

【0033】

フェノール性水酸基を有する繰り返し単位は、下記一般式(2A)で表される繰り返し単位であることが架橋反応性、現像性、ドライエッチング耐性の理由でより好ましい。

【0034】

【化6】



【0035】

一般式(2A)中、

R_{12} は、水素原子又はメチル基を表す。

10

20

30

40

50

【0040】

樹脂(A)は、非酸分解性の多環脂環炭化水素構造を有する基で、フェノール性水酸基の水素原子が置換された構造を有することが、高いガラス転移温度(Tg)が得られること、ドライエッチング耐性が良好となることから好ましい。

樹脂(A)が、前述の特定の構造を有することで、樹脂(A)のガラス転移温度(Tg)が高くなり、非常に硬いレジスト膜を形成することができ、酸の拡散性やドライエッチング耐性を制御することができる。従って、電子線や極紫外線等の活性光線又は放射線の露光部における酸の拡散性が非常に抑制されるため、微細なパターンでの解像力、パターン形状及びLER性能が更に優れる。また、樹脂(A)が非酸分解性の多環脂環炭化水素構造を有することが、ドライエッチング耐性の更なる向上に寄与するものと考えられる。更に、詳細は不明だが、多環脂環炭化水素構造は水素ラジカルの供与性が高く、光酸発生剤の分解時の水素源となり、光酸発生剤の分解効率が更に向上し、酸発生効率が更に高くなっていると推定され、これがより優れた感度に寄与するものと考えられる。

10

【0041】

本発明に係る樹脂(A)が有していてもよい前述の特定の構造は、ベンゼン環等の芳香族環と、非酸分解性の多環脂環炭化水素構造を有する基とが、フェノール性水酸基に由来する酸素原子を介して連結している。前述のように、上記構造は高いドライエッチング耐性に寄与するだけでなく、樹脂(A)のガラス転移温度(Tg)を上げることができ、これらの組み合わせの効果によりより高い解像力が提供されるものと推定される。

20

【0042】

本発明において、非酸分解性とは、光酸発生剤が発生する酸により、分解反応が起こらない性質を意味する。

より具体的には、非酸分解性の多環脂環炭化水素構造を有する基は、酸及びアルカリに安定な基であることが好ましい。酸及びアルカリに安定な基とは、酸分解性及びアルカリ分解性を示さない基を意味する。ここで酸分解性とは、光酸発生剤が発生する酸の作用により分解反応を起こす性質を意味する。

またアルカリ分解性とは、アルカリ現像液の作用により分解反応を起こす性質を意味し、アルカリ分解性を示す基としてはポジ型の化学増幅型レジスト組成物において好適に使用される樹脂中に含まれる、従来公知のアルカリ現像液の作用で分解しアルカリ現像液中への溶解速度が増大する基(例えばラクトン構造を有する基など)が挙げられる。

30

【0043】

多環脂環炭化水素構造を有する基とは、多環脂環炭化水素構造を有する一価の基である限り特に限定されないが、総炭素数が5~40であることが好ましく、7~30であることがより好ましい。多環脂環炭化水素構造は、環内に不飽和結合を有していてもよい。

多環脂環炭化水素構造を有する基における多環脂環炭化水素構造は、単環型の脂環炭化水素基を複数有する構造、若しくは、多環型の脂環炭化水素構造を意味し、有橋式であってもよい。単環型の脂環炭化水素基としては、炭素数3~8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができ、単環型の脂環炭化水素基を複数有する構造はこれらの基を複数有する。単環型の脂環炭化水素基を複数有する構造は、単環型の脂環炭化水素基を2~4個有することが好ましく、2個有することが特に好ましい。

40

【0044】

多環型の脂環炭化水素構造としては、炭素数5以上のビスシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を挙げることができ、炭素数6~30の多環シクロ構造が好ましく、例えば、アダマンタン構造、デカリン構造、ノルボルナン構造、ノルボルネン構造、セドロール構造、イソボルナン構造、ボルナン構造、ジシクロペンタン構造、 β -ピネン構造、トリシクロデカン構造、テトラシクロドデカン構造、あるいはアンドロスタン構造を挙げることができる。なお、単環若しくは多環のシクロアルキル基中の炭素原子の一部が、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。

【0045】

50

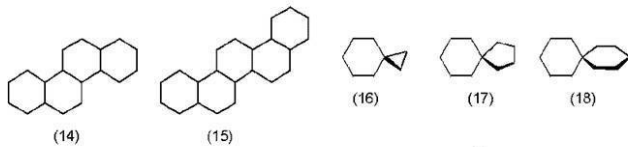
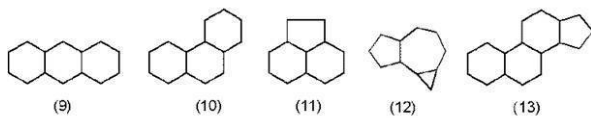
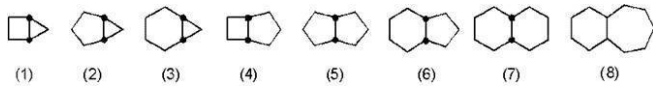
上記の多環脂環炭化水素構造の好ましいものとしては、アダマンタン構造、デカリン構造、ノルボルナン構造、ノルボルネン構造、セドロール構造、シクロヘキシル基を複数有する構造、シクロヘプチル基を複数有する構造、シクロオクチル基を複数有する構造、シクロデカニル基を複数有する構造、シクロドデカニル基を複数有する構造、トリシクロデカン構造があげられ、アダマンタン構造がドライエッチング耐性の観点で最も好ましい（すなわち、上記非酸分解性の多環脂環炭化水素構造を有する基が、非酸分解性のアダマンタン構造を有する基であることが最も好ましい）。

これらの多環脂環炭化水素構造（単環型の脂環炭化水素基を複数有する構造については、上記単環型の脂環炭化水素基に対応する単環型の脂環炭化水素構造（具体的には以下の式（47）～（50）の構造））の化学式を以下に表示する。

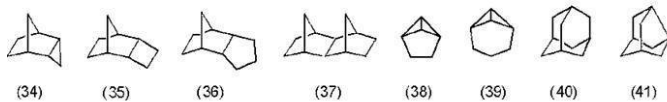
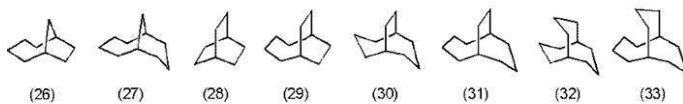
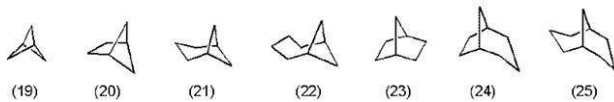
10

【0046】

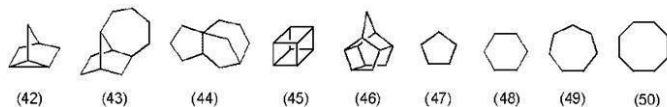
【化8】



20



30



【0047】

更に上記多環脂環炭化水素構造は置換基を有してもよく、置換基としては例えば、アルキル基（好ましくは炭素数1～6）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～10）、アリール基（好ましくは炭素数6～15）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～6）、カルボキシ基、カルボニル基、チオカルボニル基、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、及びこれら基を組み合わせる基（好ましくは総炭素数1～30、より好ましくは総炭素数1～15）が挙げられる。

40

【0048】

上記多環脂環炭化水素構造としては、上記式（7）、（23）、（40）、（41）及び（51）のいずれかで表される構造、上記式（48）の構造における任意の一つの水素原子を結合手とした一価の基を2個有する構造が好ましく、上記式（23）、（40）及び（51）のいずれかで表される構造、上記式（48）の構造における任意の一つの水素原子を結合手とした一価の基を2個有する構造がより好ましく、上記式（40）で表される構造が最も好ましい。

50

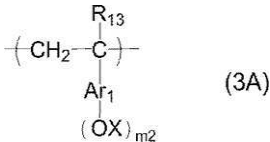
【0049】

多環脂環炭化水素構造を有する基としては、上記の多環脂環炭化水素構造の任意の一つの水素原子を結合手とした一価の基であることが好ましい。

前述の非酸分解性の多環脂環炭化水素構造を有する基で、フェノール性水酸基の水素原子が置換された構造は、前述の非酸分解性の多環脂環炭化水素構造を有する基で、フェノール性水酸基の水素原子が置換された構造を有する繰り返し単位として、樹脂(A)に含有されることが好ましく、下記一般式(3A)で表される繰り返し単位として樹脂(A)に含有されることがより好ましい。

【0050】

【化9】



10

【0051】

一般式(3A)中、 R_{13} は水素原子又はメチル基を表す。

Xは非酸分解性の多環脂環炭化水素構造を有する基を表す。

Ar_1 は芳香族環を表す。

m_2 は1以上の整数である。

【0052】

一般式(3A)における R_{13} は水素原子又はメチル基を表すが、水素原子が特に好ましい。

20

【0053】

一般式(3A)の Ar_1 の芳香族環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環などの炭素数6~18の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環等のヘテロ環を含む芳香環ヘテロ環を挙げることができる。中でも、ベンゼン環、ナフタレン環が解像性の観点で好ましく、ベンゼン環が最も好ましい。

30

Ar_1 の芳香族環は、上記-OXで表される基以外にも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(好ましくは炭素数1~6)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3~10)、アリール基(好ましくは炭素数6~15)、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~6)、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~7)が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基が好ましく、アルコキシ基がより好ましい。

【0054】

Xは非酸分解性の多環脂環炭化水素構造を有する基を表す。Xで表される非酸分解性の多環脂環炭化水素構造を有する基の具体例及び好ましい範囲は上述のものと同様である。

Xは、後述の一般式(4)における-Y-X₂で表される基であることがより好ましい。

40

【0055】

m_2 は1~5の整数であることが好ましく、1が最も好ましい。 m_2 が1で Ar_1 がベンゼン環の時、-OXの置換位置はベンゼン環のポリマー主鎖との結合位置に対して、パラ位でもメタ位でもオルト位でもよいが、パラ位又はメタ位が好ましく、パラ位がより好ましい。

【0056】

本発明において、一般式(3A)で表される繰り返し単位が、下記一般式(4A)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

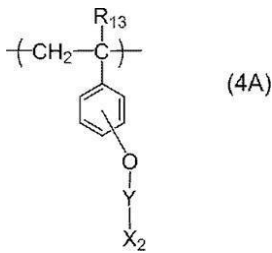
一般式(4A)で表される繰り返し単位を有する樹脂(A)を使用すると、樹脂(A)のT_gが高くなり、非常に硬いレジスト膜を形成するため、酸の拡散性やドライエッチン

50

グ耐性をより確実に制御できる。

【0057】

【化10】



10

【0058】

一般式(4A)中、 R_{13} は水素原子又はメチル基を表す。

Yは単結合又は2価の連結基を表す。

X_2 は非酸分解性の多環脂環炭化水素基を表す。

【0059】

上記一般式(4A)で表される繰り返し単位で、本発明に用いられる好ましい例を以下に記述する。

【0060】

一般式(4A)における R_{13} は水素原子又はメチル基を表すが、水素原子が特に好ましい。

20

【0061】

一般式(4A)において、Yは2価の連結基であることが好ましい。Yの2価連結基として好ましい基は、カルボニル基、チオカルボニル基、アルキレン基(好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~5)、スルホニル基、 $-COCH_2-$ 、 $-NH-$ 又はこれらを組合せた2価の連結基(好ましくは総炭素数1~20、より好ましくは総炭素数1~10)であり、より好ましくはカルボニル基、 $-COCH_2-$ 、スルホニル基、 $-CONH-$ 、 $-CSNH-$ であり、更に好ましくはカルボニル基、 $-COCH_2-$ であり、特に好ましくはカルボニル基である。

【0062】

X_2 は多環脂環炭化水素基を表し、非酸分解性である。多環脂環炭化水素基の総炭素数は5~40であることが好ましく、7~30であることがより好ましい。多環脂環炭化水素基は、環内に不飽和結合を有していてもよい。

30

このような多環脂環炭化水素基は、単環型の脂環炭化水素基を複数有する基、若しくは、多環型の脂環炭化水素基であり、有橋式であってもよい。単環型の脂環炭化水素基としては、炭素数3~8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができ、これらの基を複数有する。単環型の脂環炭化水素基を複数有する基は、単環型の脂環炭化水素基を2~4個有することが好ましく、2個有することが特に好ましい。

【0063】

多環型の脂環炭化水素基としては、炭素数5以上のビスシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができ、炭素数6~30の多環シクロ構造を有する基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ノルボルネニル基、イソボロニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 $-$ 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、あるいはアンドロスタニル基を挙げることができる。なお、単環若しくは多環のシクロアルキル基中の炭素原子の一部が、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。

40

【0064】

上記 X_2 の多環脂環炭化水素基としては、好ましくはアダマンチル基、デカリン基、ノルボルニル基、ノルボルネニル基、セドロール基、シクロヘキシル基を複数有する基、シクロヘプチル基を複数有する基、シクロオクチル基を複数有する基、シクロデカニル基を

50

複数有する基、シクロドデカニル基を複数有する基、トリシクロドデカニル基であり、アダマンチル基がドライエッチング耐性の観点で最も好ましい。X₂の多環脂環炭化水素基における多環脂環炭化水素構造の化学式としては、前述の多環脂環炭化水素構造を有する基における多環脂環炭化水素構造の化学式と同様のものが挙げられ、好ましい範囲も同様である。X₂の多環脂環炭化水素基は、前述の多環脂環炭化水素構造における任意の一つの水素原子を結合手とした一価の基が挙げられる。

【0065】

更に上記脂環炭化水素基は置換基を有してもよく、置換基としては多環脂環炭化水素構造が有してもよい置換基として上述したものと同様のものが挙げられる。

【0066】

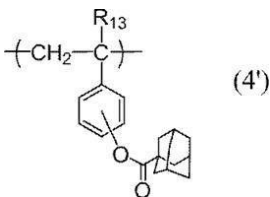
一般式(4A)における-O-Y-X₂の置換位置はベンゼン環のポリマー主鎖との結合位置に対して、パラ位でもメタ位でもオルト位でもよいが、パラ位が好ましい。

【0067】

本発明において、一般式(3A)で表される繰り返し単位が、下記一般式(4')で表される繰り返し単位であることが最も好ましい。

【0068】

【化11】



【0069】

一般式(4')中、R₁₃は水素原子又はメチル基を表す。

一般式(4')におけるR₁₃は水素原子又はメチル基を表すが、水素原子が特に好ましい。

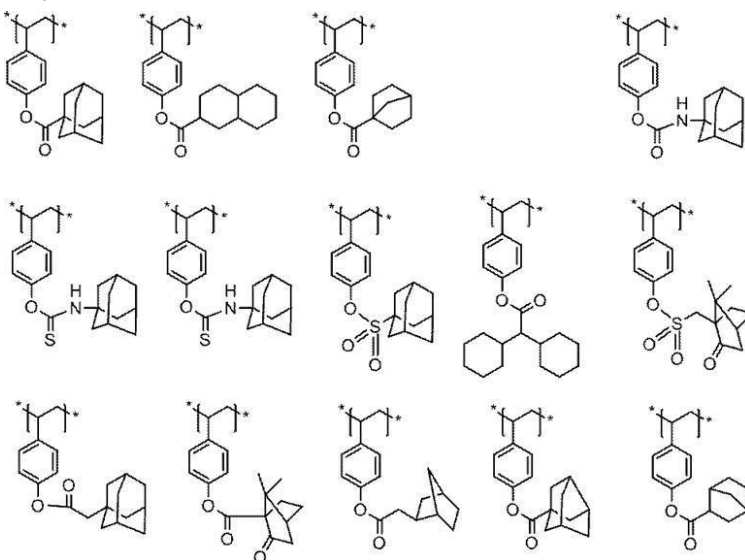
一般式(4')におけるアダマンチルエステル基の置換位置はベンゼン環のポリマー主鎖との結合位置に対して、パラ位でもメタ位でもオルト位でもよいが、パラ位が好ましい。

。

一般式(3A)で示される繰り返し単位的具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0070】

【化12】



【0071】

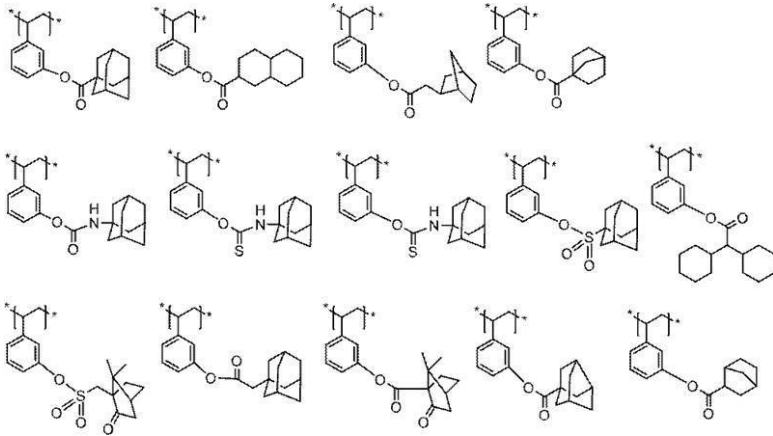
10

20

30

40

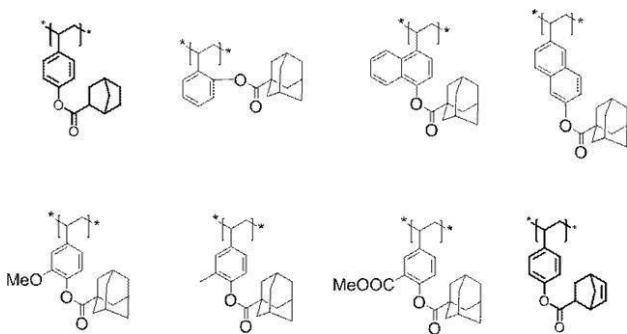
【化 1 3】



10

【0072】

【化 1 4】



20

【0073】

樹脂（A）が、前述の非酸分解性の多環脂環炭化水素構造を有する基で、フェノール性水酸基の水素原子が置換された構造を有する繰り返し単位を含有する場合、上記繰り返し単位の含有率は、樹脂（A）の全繰り返し単位に対して、1～40モル％であることが好ましく、より好ましくは2～30モル％である。

【0074】

樹脂（A）は、活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生する構造部位を有する繰り返し単位を更に含んでいてもよい。

30

【0075】

本発明で用いられる樹脂（A）は、上記繰り返し単位以外の繰り返し単位として、下記のような繰り返し単位（以下、「他の繰り返し単位」ともいう）を更に有することも好ましい。

これら他の繰り返し単位を形成するための重合性モノマーの例としてはスチレン、アルキル置換スチレン、アルコキシ置換スチレン、ハロゲン置換スチレン、O-アルキル化スチレン、O-アシル化スチレン、水素化ヒドロキシスチレン、無水マレイン酸、アクリル酸誘導体（アクリル酸、アクリル酸エステル等）、メタクリル酸誘導体（メタクリル酸、メタクリル酸エステル等）、N-置換マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、置換基を有しても良いインデン等を挙げることができる。

40

樹脂（A）は、これら他の繰り返し単位を含有してもしなくても良いが、含有する場合、これら他の繰り返し単位の樹脂（A）中の含有量は、樹脂（A）を構成する全繰り返し単位に対して、一般的に1～30モル％、好ましくは1～20モル％、より好ましくは2～10モル％である。

【0076】

樹脂（A）は、公知のラジカル重合法やアニオン重合法やリビングラジカル重合法（イニフィーター法等）により合成することができる。例えば、アニオン重合法では、ビニル

50

モノマーを適当な有機溶媒に溶解し、金属化合物（ブチルリチウム等）を開始剤として、通常、冷却条件化で反応させて重合体を得ることができる。

【0077】

樹脂（A）としては、芳香族ケトン又は芳香族アルデヒド、及び1～3個のフェノール性水酸基を含有する化合物の縮合反応により製造されたポリフェノール化合物（例えば、特開2008-145539）、カリックスアレーン誘導体（例えば特開2004-18421）、Norria誘導体（例えば特開2009-222920）、ポリフェノール誘導体（例えば特開2008-94782）も適用でき、高分子反応で修飾して合成しても良い。

また、樹脂（A）は、ラジカル重合法やアニオン重合法で合成したポリマーに高分子反応で修飾して合成することが好ましい。

10

【0078】

樹脂（A）の重量平均分子量は、好ましくは1000～200000であり、更に好ましくは2000～50000であり、更により好ましくは2000～15000である。

【0079】

樹脂（A）の分散度（分子量分布）（ M_w/M_n ）は、好ましくは2.0以下であり、感度及び解像性の向上の観点で好ましくは1.0～1.80であり、1.0～1.60がより好ましく、1.0～1.20が最も好ましい。リビングアニオン重合等のリビング重合を用いることで、得られる高分子化合物の分散度（分子量分布）が均一となり、好ましい。高分子化合物としての化合物（D）の重量平均分子量及び分散度は、GPC測定によるポリスチレン換算値として定義される。

20

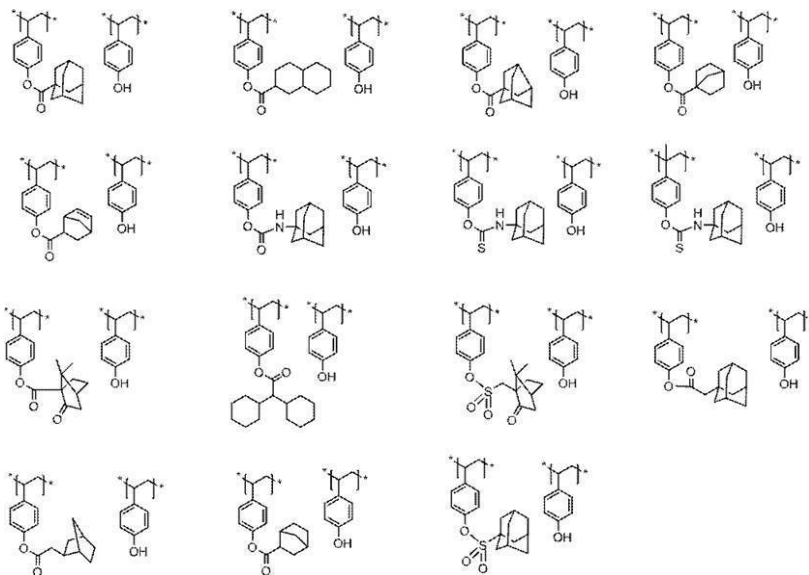
【0080】

本発明の組成物に対する樹脂（A）の含有量は、組成物の全固形分に対して、好ましくは30～95質量%、より好ましくは40～90質量%、特に好ましくは50～85質量%である。

樹脂（A）の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0081】

【化15】

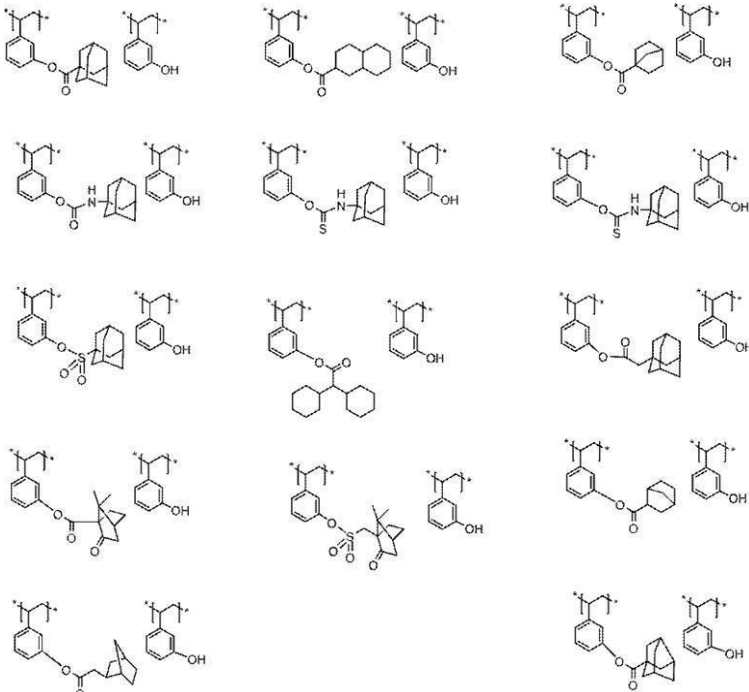


30

40

【0082】

【化 1 6】

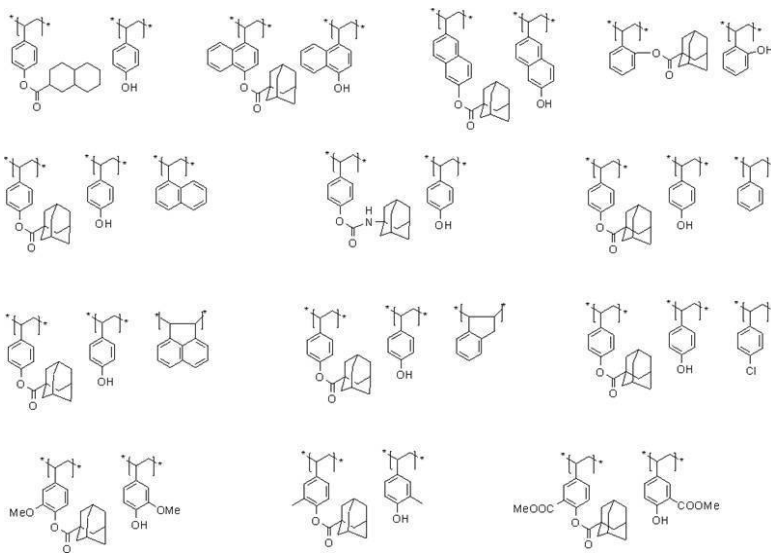


10

20

【 0 0 8 3】

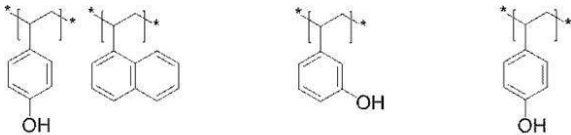
【化 1 7】



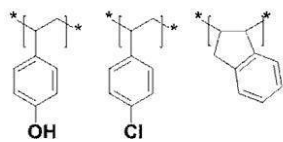
30

【 0 0 8 4】

【化 1 8】



40



【 0 0 8 5】

<一般式(1)又は(2)で表される構造を分子内に有する化合物(B)>

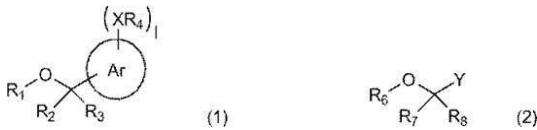
本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、下記一般式(1)又は(2)で表

50

される構造を分子内に有する化合物 (B) (「化合物 (B) ともいう」) を含有する。

【 0 0 8 6 】

【 化 1 9 】



【 0 0 8 7 】

一般式 (1) 中、

A r は芳香環基を表す。

R₂ 及び R₃ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表し、互いに結合し環を形成していてもよい。また、R₂ 及び R₃ はそれぞれ A r と結合し環を形成していても良い。

R₂ 及び R₃ が共に水素原子を表す場合、R₁ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

R₂ 及び R₃ の少なくとも一方が水素原子以外の基を表す場合、R₁ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

R₄ は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

X は酸素原子又は N R₅ を表し、R₅ は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

l は 0 から 4 の整数を表す。

一般式 (2) 中、

Y は酸素原子、または窒素原子を表す。

R₆ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

R₇ 及び R₈ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表し、互いに結合し環を形成していても良い。また、R₇ 及び R₈ は、それぞれ Y と結合し環を形成していてもよい。

ただし、上記一般式 (1) において、A r に結合する R₁ O C (R₂) (R₃) - で表される基は 1 個のみ存在し、上記一般式 (2) において、Y に結合する R₆ O C (R₇) (R₈) - で表される基は 1 個のみ存在する。

【 0 0 8 8 】

化合物 (B) が有する一般式 (1) 又は (2) で表される構造は、酸の作用により樹脂 (A) と結合する部位を有するものである。このように、酸の作用により、化合物 (B) が樹脂 (A) と結合することにより、樹脂 (A) の現像液に対する溶解性を低下させる。

【 0 0 8 9 】

一般式 (1) において、A r の芳香環基は置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、カルボキシ基、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、アルコキシカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、ニトロ基、ハロゲン原子が挙げられる。

A r の芳香環基における芳香環は、単環又は多環の芳香環であり、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環などの炭素数 6 ~ 1 8 の芳香族炭化水素環、又は、例えば、チオフエン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフエン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環、キサンテン環、カルバゾール環等のヘテロ環を含む芳香環ヘテロ環を挙げることができる。中でも、ベンゼン環、ナフタレン環が好ましく、ベンゼン環が最も好ましい。

【 0 0 9 0 】

R₂ 及び R₃ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、互いに結合し環を形成していてもよい。アルキル基としては炭

10

20

30

40

50

素数 1 ~ 18 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基がより好ましい。シクロアルキル基としては、炭素数 3 ~ 18 のシクロアルキル基が好ましく、炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル基がより好ましい。アリアル基としては炭素数 6 ~ 18 のアリアル基が好ましく、炭素数 6 ~ 12 のアリアル基がより好ましい。アラルキル基としては炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基が好ましく、炭素数 7 ~ 13 のアラルキル基がより好ましい。これらのアルキル基、アリアル基、アラルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、ニトロ基、ハロゲン原子が挙げられる。

また、 R_2 及び R_3 はそれぞれ Ar と結合し環を形成していても良く、形成される環としては、シクロアルカン環、芳香環などが好ましい。

R_2 及び R_3 は、水素原子又はアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

【0091】

R_1 が表すアルキル基としては、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基がより好ましい。

R_1 が表すシクロアルキル基としては、炭素数 3 ~ 18 のシクロアルキル基が好ましく、炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル基がより好ましい。

R_1 が表すアリアル基としては炭素数 6 ~ 18 のアリアル基が好ましく、炭素数 6 ~ 12 のアリアル基がより好ましい。

R_1 が表すアラルキル基としては炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基が好ましく、炭素数 7 ~ 13 のアラルキル基がより好ましい。

R_1 が表すアシル基としては、炭素数 2 ~ 19 のアシル基が好ましく、炭素数 2 ~ 11 のアシル基がより好ましい。

これらのアルキル基、アリアル基、アラルキル基、アシル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、ニトロ基、ハロゲン原子が挙げられる。

R_1 は、水素原子又はアルキル基を表すことが好ましく、アルキル基であることがより好ましい。

【0092】

X は酸素原子又は NR_5 を表し、 R_5 は水素原子、アルキル基、アリアル基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

R_4 が表すアルキル基としては、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基がより好ましい。

R_4 が表すアリアル基としては炭素数 6 ~ 18 のアリアル基が好ましく、炭素数 6 ~ 12 のアリアル基がより好ましい。

R_4 が表すアラルキル基としては炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基が好ましく、炭素数 7 ~ 13 のアラルキル基がより好ましい。

R_4 が表すアシル基としては、炭素数 2 ~ 19 のアシル基が好ましく、炭素数 2 ~ 11 のアシル基がより好ましい。

これらのアルキル基、アリアル基、アラルキル基、アシル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、ニトロ基、ハロゲン原子が挙げられる。

R_4 は水素原子又はアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

X は酸素原子を表すことが好ましい。

【0093】

l は 0 から 4 の整数を表し、0 から 2 の整数を表すことが好ましく、1 を表すことがよ

10

20

30

40

50

り好ましい。

【0094】

一般式(2)中、Yは酸素原子又は窒素原子を表し、窒素原子を表すことが好ましい。

【0095】

R₆は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

R₆が表すアルキル基としては、炭素数1~18のアルキル基が好ましく、炭素数1~10のアルキル基がより好ましい。

R₆が表すシクロアルキル基としては、炭素数3~18のシクロアルキル基が好ましく、炭素数5~10のシクロアルキル基がより好ましい。

R₆が表すアリール基としては炭素数6~18のアリール基が好ましく、炭素数6~12のアリール基がより好ましい。

R₆が表すアラルキル基としては炭素数7~20のアラルキル基が好ましく、炭素数7~13のアラルキル基がより好ましい。

R₆が表すアシル基としては、炭素数2~19のアシル基が好ましく、炭素数2~11のアシル基がより好ましい。

これらのアルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルコキシカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、ニトロ基、ハロゲン原子が挙げられる。

R₆は、水素原子又はアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

【0096】

R₇及びR₈はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表し、互いに結合し環を形成していても良い。

R₇及びR₈が表すアルキル基としては、炭素数1~18のアルキル基が好ましく、炭素数1~10のアルキル基がより好ましい。

R₇及びR₈が表すアリール基としては炭素数6~18のアリール基が好ましく、炭素数6~12のアリール基がより好ましい。

R₇及びR₈が表すアラルキル基としては炭素数7~20のアラルキル基が好ましく、炭素数7~13のアラルキル基がより好ましい。

これらのアルキル基、アリール基、アラルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、シアノ基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルコキシカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、ニトロ基、ハロゲン原子が挙げられる。

R₇及びR₈は互いに結合し環を形成していても良く、形成される環としては、シクロアルカン環、芳香環などが好ましい。

また、R₇及びR₈は、それぞれYと結合し環を形成していてもよく、形成される環としては、シクロアルカン環、芳香環などが好ましい。

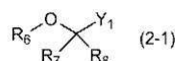
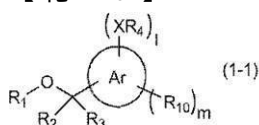
R₇及びR₈は水素原子、又はアルキル基を表すことが好ましく、水素原子を表すことがより好ましい。

【0097】

化合物(B)は、下記一般式(1-1)又は(2-1)で表される化合物であることがより好ましい。

【0098】

【化20】



10

20

30

40

50

【0099】

一般式(1-1)中、

A_r は芳香環基を表す。

R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表し、互いに結合し環を形成していてもよい。また、 R_2 及び R_3 はそれぞれ A_r と結合し環を形成していてもよい。

R_2 及び R_3 が共に水素原子を表す場合、 R_1 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

R_2 及び R_3 の少なくとも一方が水素原子以外の基を表す場合、 R_1 はアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

R_4 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

X は酸素原子又は NR_5 を表し、 R_5 は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

l は 0 から 4 の整数を表す。

R_{10} は置換基を表し、 m は 0 から 4 の整数を表す。

一般式(2-1)中、

Y_1 は OR_{11} 又は $NR_{12}R_{13}$ を表し、 R_{11} 、 R_{12} 、及び R_{13} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アシルオキシ基、又はアミド基を表す。

R_6 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又はアシル基を表す。

R_7 及び R_8 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表し、互いに結合し環を形成していてもよい。また、 R_7 及び R_8 は、それぞれ Y_1 と結合し環を形成していてもよい。

ただし、上記一般式(1-1)において、 A_r に結合する $R_1OC(R_2)(R_3)$ - で表される基は 1 個のみ存在し、上記一般式(2-1)において、 Y に結合する $R_6OC(R_7)(R_8)$ - で表される基は 1 個のみ存在する。

【0100】

一般式(1-1)における A_r 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 、及び l は、各々一般式(1)における A_r 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 、及び l と同義であり、具体例及び好ましい範囲も同様である。

R_{10} は置換基を表し、置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、ニトロ基、ハロゲン原子が挙げられる。 R_{10} は、 R_2 及び R_3 の少なくとも一方と結合して環を形成してもよい。

m は 0 から 4 の整数を表し、0 から 2 の整数を表すことが好ましい。

【0101】

一般式(2-1)における R_6 、 R_7 及び R_8 は、各々一般式(2)における R_6 、 R_7 及び R_8 と同義であり、具体例及び好ましい範囲も同様である。

【0102】

Y_1 は OR_{11} 又は $NR_{12}R_{13}$ を表し、 R_{11} 、 R_{12} 、及び R_{13} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アシルオキシ基、又はアミド基を表す。

R_{11} 、 R_{12} 、及び R_{13} が表すアルキル基としては、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基がより好ましい。

R_{11} 、 R_{12} 、及び R_{13} が表すアリール基としては炭素数 6 ~ 18 のアリール基が好ましく、炭素数 6 ~ 12 のアリール基がより好ましい。

R_{11} 、 R_{12} 、及び R_{13} が表すアラルキル基としては炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基が好ましく、炭素数 7 ~ 13 のアラルキル基がより好ましい。

R_{11} 、 R_{12} 、及び R_{13} が表すアシル基としては、炭素数2～19のアシル基が好ましく、炭素数2～11のアシル基がより好ましい。

R_{11} 、 R_{12} 、及び R_{13} が表すアシルオキシ基としては、炭素数2～19のアシルオキシ基が好ましく、炭素数2～11のアシルオキシ基がより好ましい。

R_{11} 、 R_{12} 、及び R_{13} がアミド基を表す場合、 $-\text{CONR}_{14}\text{R}_{15}$ で表されることが好ましい。 R_{14} 及び R_{15} は各々独立に水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～18、より好ましくは炭素数1～10）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～18、より好ましくは炭素数5～10）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～18、より好ましくは炭素数2～10）、シクロアルケニル基（好ましくは炭素数5～18、より好ましくは炭素数5～10）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～18、より好ましくは炭素数2～10）、アリール基（好ましくは炭素数6～18、より好ましくは炭素数6～12）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～18、より好ましくは炭素数1～10）、アリーロキシ基（好ましくは炭素数6～18、より好ましくは炭素数6～10）を表す。

10

これらの各基は更に置換基を有していてもよく、置換基としては、カルボキシ基、シアノ基、アルコキシ基、アリール基、アルコキシカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、ニトロ基、ハロゲン原子が挙げられる。

R_{14} 及び R_{15} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0103】

R_7 及び R_8 は、それぞれ Y_1 と結合し環を形成していてもよく、形成される環としては、シクロアルカン環、芳香環などが好ましい。

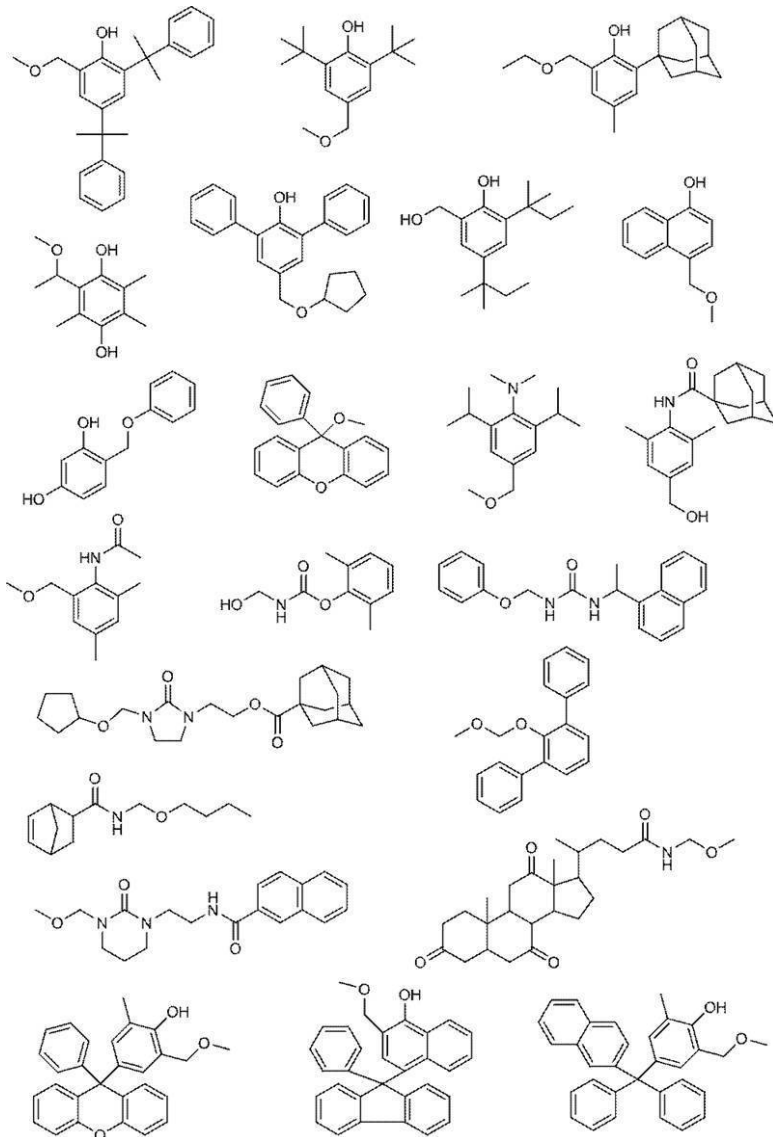
20

【0104】

以下に、化合物(B)の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0105】

【化 2 1】



10

20

30

【0106】

化合物(B)の分子量は250以上であることが好ましく、また化合物(B)の分子量は1000以下であることが好ましい。

化合物(B)の分子量が250以上であることにより、PED安定性がより優れる傾向となる。

【0107】

化合物(B)の組成物中の含有量は、組成物の全固形分を基準として、5~70質量%であることが好ましく、10~60質量%であることがより好ましい。

化合物(B)は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

40

【0108】

化合物(B)は対応するフェノール、アニリン、アミド、ウレア等の化合物に対し、塩基性条件下、種々のアルデヒドを作用させ、メチロール基を導入する等の方法で合成できる。

【0109】

< 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(C) >

本発明の組成物は、更に、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(C) (「化合物(C)」、「酸発生剤」又は「光酸発生剤」ともいう)を含有していてもよい。

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(C)は、低分子化合物の形態で

50

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。

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(C)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(C)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。

酸発生剤の好ましい形態として、オニウム塩化合物を挙げることができる。そのようなオニウム塩化合物としては、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩などを挙げることができる。

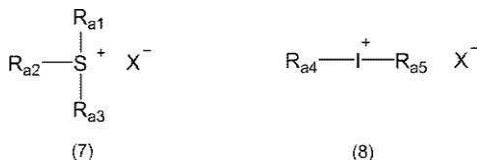
また、酸発生剤の別の好ましい形態として、活性光線又は放射線の照射により、スルホン酸、イミド酸又はメチド酸を発生する化合物を挙げることができる。その形態における酸発生剤は、例えば、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、オキシムスルホネート、イミドスルホネートなどを挙げることができる。

酸発生剤は、電子線又は極紫外線の照射により酸を発生する化合物であることが好ましい。

本発明において、好ましいオニウム塩化合物として、下記一般式(7)で表されるスルホニウム化合物、もしくは一般式(8)で表されるヨードニウム化合物を挙げることができる。

【0110】

【化22】



【0111】

一般式(7)及び一般式(8)において、

R_{a1} 、 R_{a2} 、 R_{a3} 、 R_{a4} 及び R_{a5} は、各々独立に、有機基を表す。

X^- は、有機アニオンを表す。

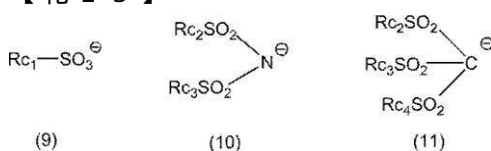
以下、一般式(7)で表されるスルホニウム化合物及び一般式(8)で表されるヨードニウム化合物を更に詳述する。

一般式(7)中の R_{a1} 、 R_{a2} 及び R_{a3} 、並びに、一般式(8)中の R_{a4} 及び R_{a5} は、上記の通り、各々独立に有機基を表し、好ましくは、 R_{a1} 、 R_{a2} 及び R_{a3} の少なくとも1つ、並びに、 R_{a4} 及び R_{a5} の少なくとも1つがそれぞれアリール基である。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。

一般式(7)及び(8)における X^- の有機アニオンは、例えばスルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、ビス(アルキルスルホニル)アミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチドアニオンなどが挙げられ、好ましくは、下記一般式(9)、(10)又は(11)で表される有機アニオンであり、より好ましくは下記一般式(9)で表される有機アニオンである。

【0112】

【化23】



【0113】

一般式(9)、(10)及び(11)において、 R_{c1} 、 R_{c2} 、 R_{c3} 及び R_{c4} は

10

20

30

40

50

、各々独立に、有機基を表す。

上記 X⁻ の有機アニオンが、電子線や極紫外線などの活性光線又は放射線により発生する酸であるスルホン酸、イミド酸、メチド酸などに対応する。

上記 R_{c1}、R_{c2}、R_{c3} 及び R_{c4} の有機基としては、例えば、アルキル基、アリール基又はこれらの複数が連結された基を挙げることができる。これら有機基のうち、より好ましくは1位がフッ素原子又はフロロアルキル基で置換されたアルキル基、フッ素原子又はフロロアルキル基で置換されたフェニル基である。フッ素原子又はフロロアルキル基を有することにより、光照射によって発生した酸性度が上がり、感度が向上する。ただし、末端基は置換基としてフッ素原子を含有しないことが好ましい。

そして、本発明においては、化合物 (C) は、露光した酸の非露光部への拡散を抑制し、解像性やパターン形状を良好にする観点から、体積 130³ 以上の大きさの酸 (より好ましくはスルホン酸) を発生する化合物であることが好ましく、体積 190³ 以上の大きさの酸 (より好ましくはスルホン酸) を発生する化合物であることがより好ましく、体積 270³ 以上の大きさの酸 (より好ましくはスルホン酸) を発生する化合物であることが更に好ましく、体積 400³ 以上の大きさの酸 (より好ましくはスルホン酸) を発生する化合物であることが特に好ましい。但し、感度や塗布溶剤溶解性の観点から、上記体積は 2000³ 以下であることが好ましく、1500³ 以下であることがより好ましい。上記体積の値は、富士通株式会社製の「WinMOPAC」を用いて求めた。すなわち、まず、各化合物に係る酸の化学構造を入力し、次に、この構造を初期構造として MM3 法を用いた分子力場計算により、各酸の最安定立体配座を決定し、その後、これら最安定立体配座について PM3 法を用いた分子軌道計算を行うことにより、各酸の「accessible volume」を計算することができる。

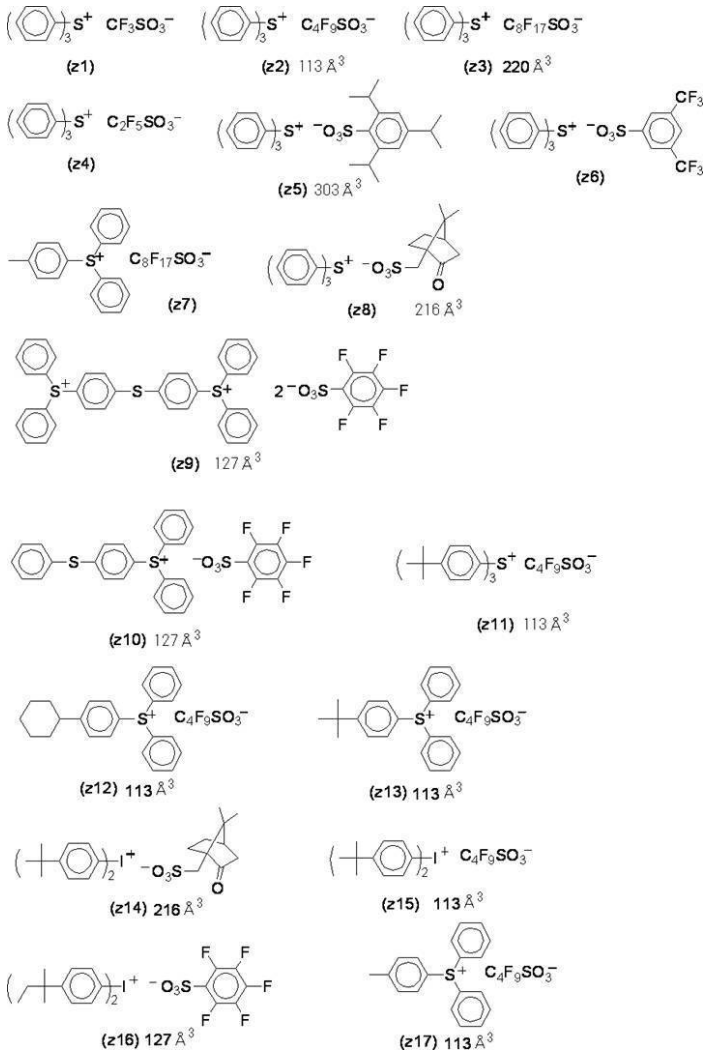
以下に本発明において、特に好ましい酸発生剤を示す。なお、例の一部には、体積の計算値を付記している (単位 ³)。なお、ここで求めた計算値は、アニオン部にプロトンが結合した酸の体積値である。

【0114】

10

20

【化 2 4】



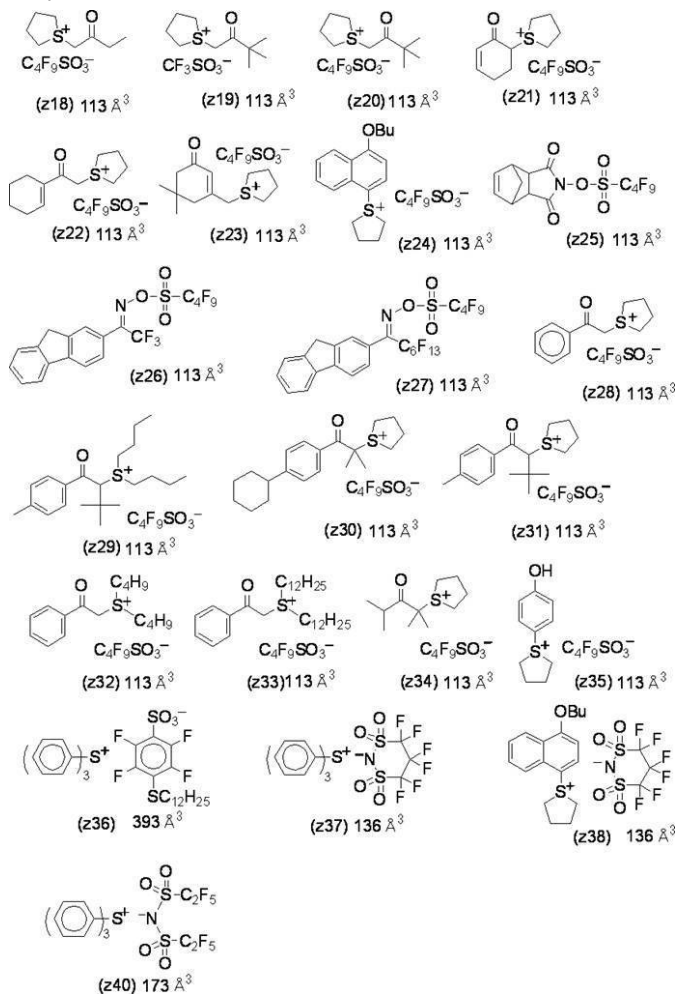
10

20

【 0 1 1 5】

30

【化 2 5】

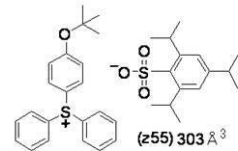
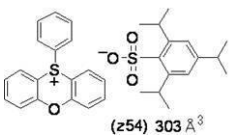
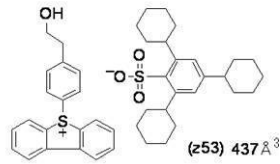
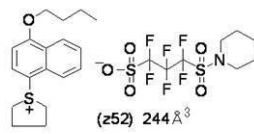
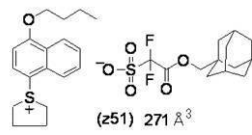
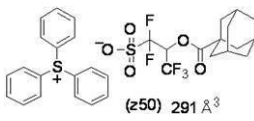
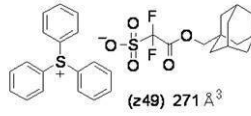
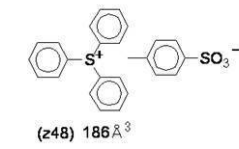
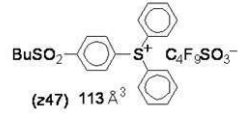
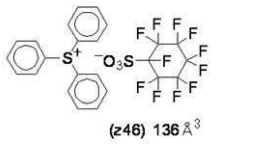
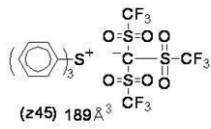
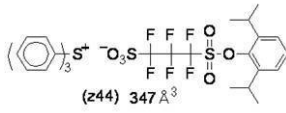
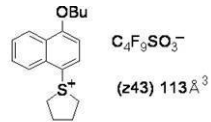
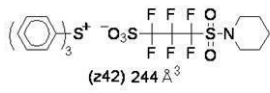


10

20

【 0 1 1 6 】

【化 2 6】



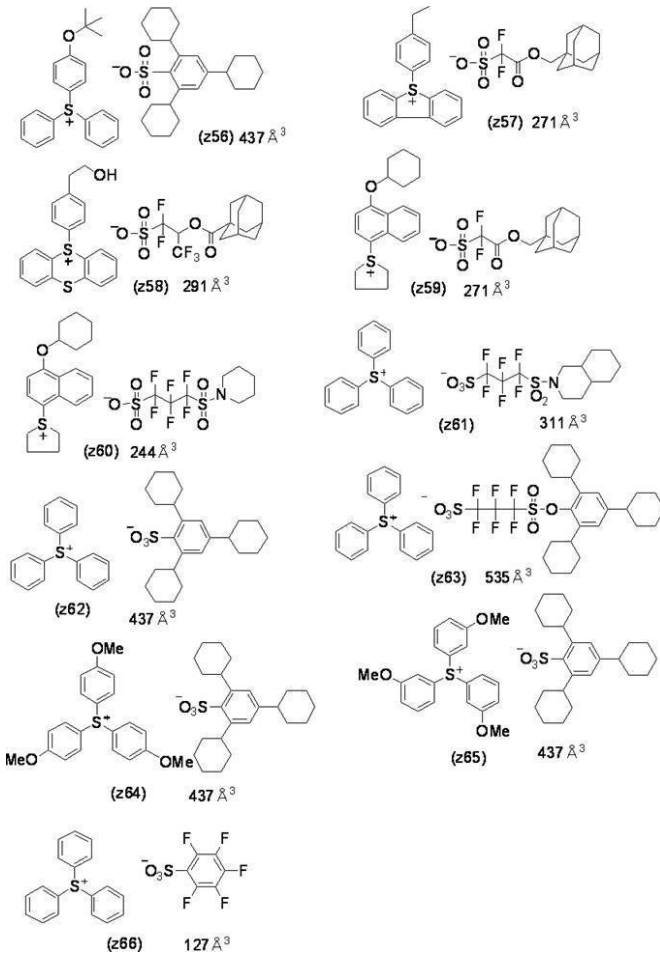
【 0 1 1 7 】

10

20

30

【化 2 7】

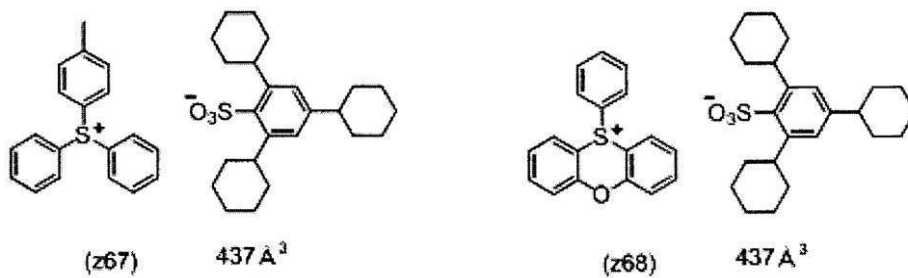


10

20

【 0 1 1 8 】

【化 2 8】



30

【 0 1 1 9 】

また、本発明に用いる酸発生剤（好ましくはオニウム塩化合物）としては、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基（光酸発生基）を高分子化合物の主鎖又は側鎖に導入した高分子型酸発生剤も用いることができる。

40

酸発生剤の組成物中の含有率は、組成物の全固形分を基準として、好ましくは 0.1 ~ 2.5 質量%であり、より好ましくは 0.5 ~ 2.0 質量%であり、更に好ましくは 1 ~ 1.8 質量%である。

酸発生剤は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

【 0 1 2 0 】

< 架橋剤 (D) >

本発明の組成物は、更に架橋剤（「化合物 (D)」ともいう）を含有してもよい。化合物 (D) としては、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を分子内に2個以上含む化合物であることが好ましい。また、LER向上の観点からは、化合物 (D) がメチロー

50

ル基を含んでいることが好ましい。

まず、化合物(D)が低分子化合物である場合について説明する(以下、化合物(D-1)とする)。化合物(D-1)として、好ましくは、ヒドロキシメチル化又はアルコキシメチル化フェノール化合物、アルコキシメチル化メラミン系化合物、アルコキシメチルグリコールウリル系化合物及びアルコキシメチル化ウレア系化合物が挙げられる。特に好ましい化合物(D-1)としては、分子内にベンゼン環を3~5個含み、更にヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、分子量が1200以下のフェノール誘導体やアルコキシメチルグリコールウリル誘導体が挙げられる。

アルコキシメチル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基が好ましい。

上記化合物(D-1)の例のうち、ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。また、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。

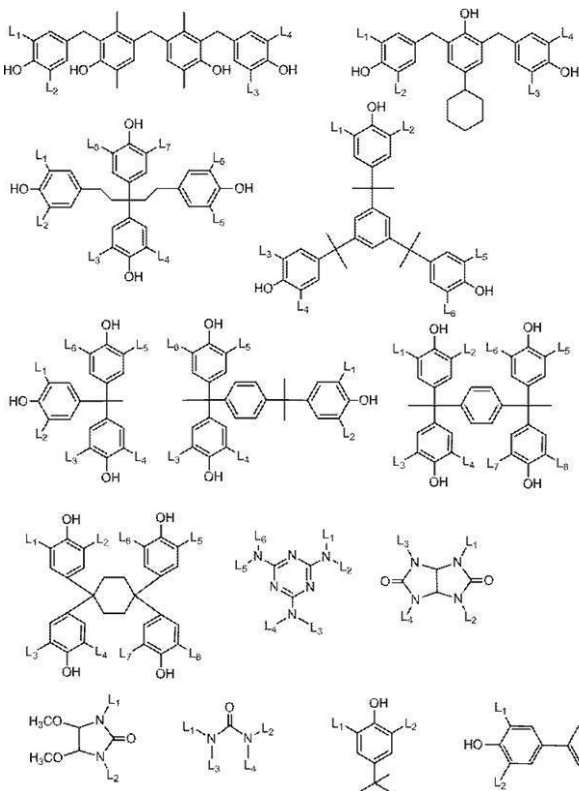
別の好ましい化合物(D-1)の例として、更にアルコキシメチル化メラミン系化合物、アルコキシメチルグリコールウリル系化合物類及びアルコキシメチル化ウレア系化合物のようなN-ヒドロキシメチル基又はN-アルコキシメチル基を有する化合物を挙げることができる。

このような化合物としては、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルグリコールウリル、1,3-ビスメトキシメチル-4,5-ビスメトキシエチレンウレア、ビスメトキシメチルウレア等が挙げられ、EP0,133,216A号、西独特許第3,634,671号、同第3,711,264号、EP0,212,482A号に開示されている。

化合物(D-1)の具体例の中で特に好ましいものを以下に挙げる。

【0121】

【化29】



【0122】

式中、L₁~L₈は、各々独立に、水素原子、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基又は炭素数1~6のアルキル基を表す。

10

20

30

40

50

本発明において、化合物(D-1)の含有量は、本発明の組成物の全固形分中、好ましくは3~65質量%であり、より好ましくは5~50質量%である。化合物(D-1)の含有率を3~65質量%の範囲とすることにより、残膜率及び解像力が低下することを防止するとともに、本発明の組成物の保存時の安定性を良好に保つことができる。

本発明において、化合物(D-1)は単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。良好なパターン形状の観点からは、2種以上組み合わせて用いることが好ましい。

例えば、上記のフェノール誘導体に加え、他の化合物(D-1)、例えば上述のN-アルコキシメチル基を有する化合物を併用する場合、上記のフェノール誘導体と他の化合物(D-1)との比率は、モル比で通常90/10~20/80であり、好ましくは85/15~40/60、より好ましくは80/20~50/50である。

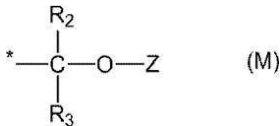
化合物(D)は、酸架橋性基を有する繰り返し単位を含む樹脂(以下、化合物(D-2)とも称する)の態様であってもよい。このような態様の場合、繰り返し単位の分子ユニット内に架橋基が含まれるため、通常の、樹脂と架橋剤とを用いる態様に比べて、架橋反応性が高い。そのため、硬い膜を形成することができ、酸の拡散性やドライエッチング耐性を制御することができる。その結果、電子線や極紫外線等の活性光線又は放射線の露光部における酸の拡散性が非常に抑制されるため、微細なパターンでの解像力、パターン形状及びLERが優れる。また、下記一般式(1)で表される繰り返し単位のように、樹脂の反応点と架橋基の反応点が近接している場合、パターン形成の際の感度が向上した組成物となる。

化合物(D-2)としては、例えば、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を含む樹脂が挙げられる。一般式(1)で表される繰り返し単位は、置換基を有していてもよいメチロール基を少なくとも1つ含む構造である。

ここで、「メチロール基」とは、下記一般式(M)で表される基であり、本発明の一形態において、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基であることが好ましい。

【0123】

【化30】



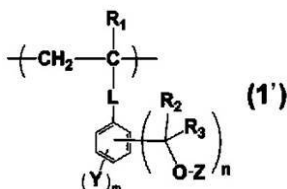
【0124】

式中、R₂、R₃及びZは、後述する一般式(1')において定義する通りである。

まず、一般式(1')について説明する。

【0125】

【化31】



【0126】

一般式(1')において、

R₁は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表す。

R₂及びR₃は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

Lは、2価の連結基もしくは単結合を表す。

Yは、メチロール基を除く置換基を表す。

Zは、水素原子又は置換基を表す。

mは、0~4の整数を表す。

10

20

30

40

50

n は、1 ~ 5 の整数を表す。

$m + n$ は5 以下である。

m が2 以上である場合、複数の Y は互いに同一であっても異なってもよい。

n が2 以上である場合、複数の R_2 、 R_3 及び Z は互いに同一であっても異なってもよい。

また、 Y 、 R_2 、 R_3 及び Z の2 つ以上が互いに結合して環構造を形成していてもよい。

R_1 、 R_2 、 R_3 、 L 及び Y は、それぞれ置換基を有していてもよい。

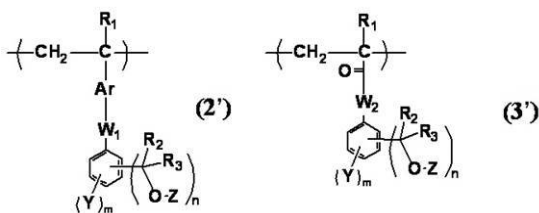
また、 m が2 以上の時、複数の Y が単結合又は連結基を介して互いに結合し、環構造を形成していてもよい。

10

また、一般式 (1') で表される繰り返し単位は、好ましくは下記一般式 (2') 又は (3') で表される。

【0127】

【化32】



20

【0128】

一般式 (2') 及び (3') において、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 Y 、 Z 、 m 及び n は、上記一般式 (1') で定義した通りである。

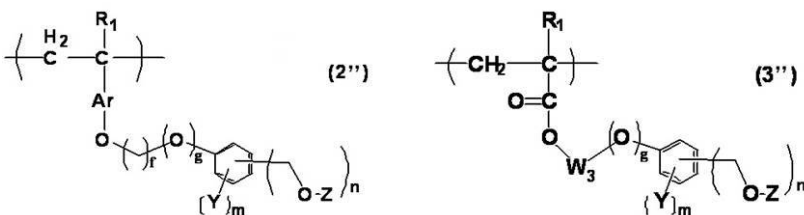
Ar は、芳香環を表す。

W_1 及び W_2 は、2 価の連結基又は単結合を表す。

また、一般式 (1') で表される繰り返し単位は、さらに好ましくは、下記一般式 (2'') 又は (3'') で表される。

【0129】

【化33】



30

【0130】

上記一般式 (2'') 及び (3'') における R_1 、 Y 、 Z 、 m 及び n は、上記一般式 (1') における各基と同義である。上記一般式 (2'') における Ar は、上記一般式 (2') における Ar と同義である。

上記一般式 (3'') において、 W_3 は、2 価の連結基である。

40

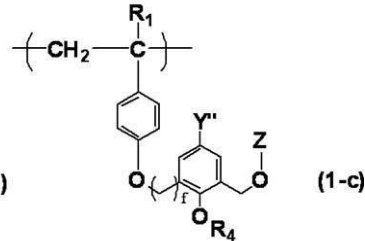
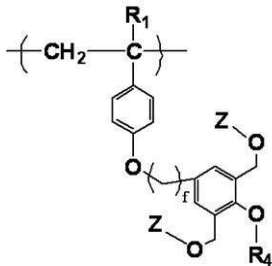
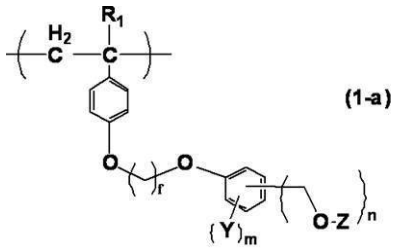
上記一般式 (2'') において、 f は0 ~ 6 の整数である。

上記一般式 (2'') 及び (3'') において、 g は0 又は1 である。

また、一般式 (2'') は、特に好ましくは、下記一般式 (1-a) ~ (1-c) のいずれかで表される。化合物 (D) は、下記一般式 (1-a) ~ (1-c) のいずれかで表される繰り返し単位又は上記一般式 (3'') で表される繰り返し単位を含むことが特に好ましい。

【0131】

【化34】



10

【0132】

上記一般式(1-a)~(1-c)における R_1 、 Y 及び Z は、上記一般式(1')における各基と同義である。

上記一般式(1-a)~(1-c)において、

Y' は、水素原子又は1価の置換基を表す。ただし、 Y' は、メチロール基であってもよい。

20

R_4 は、水素原子又は1価の置換基を表す。

f は1~6の整数を表す。

m は0又は1であり、 n は1~3の整数を表す。

化合物(D-2)における酸架橋性基を有する繰り返し単位の含有率は、化合物(D-2)の全繰り返し単位に対して、3~40モル%であることが好ましく、5~30モル%であることがより好ましい。

化合物(D-2)の含有量は、本発明の組成物の全固形分中、好ましくは5~50質量%であり、より好ましくは10~40質量%である。

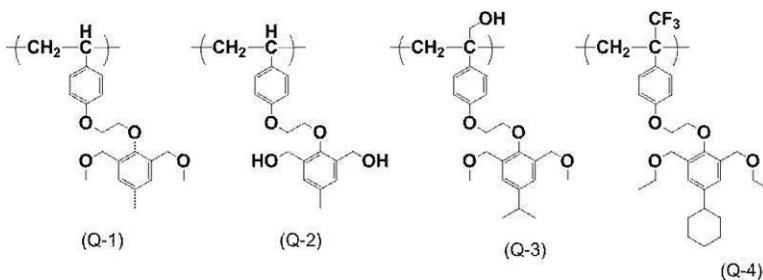
化合物(D-2)は、酸架橋性基を有する繰り返し単位を2種以上含んでもよく、あるいは、2種以上の化合物(D-2)を組み合わせ使用してもよい。また、化合物(D-1)と化合物(D-2)とを組み合わせ使用することもできる。

30

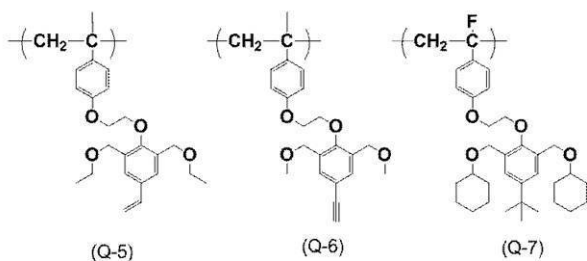
化合物(D-2)に含まれる酸架橋性基を有する繰り返し単位的具体例としては、下記構造が挙げられる。

【0133】

【化35】



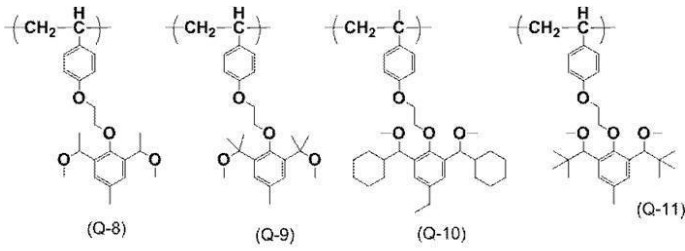
40



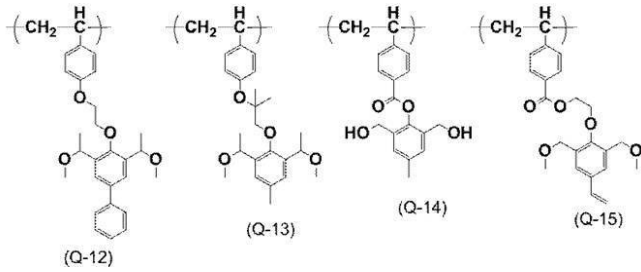
50

【 0 1 3 4 】

【 化 3 6 】

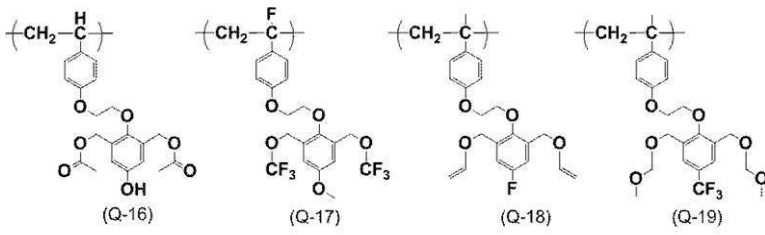


10

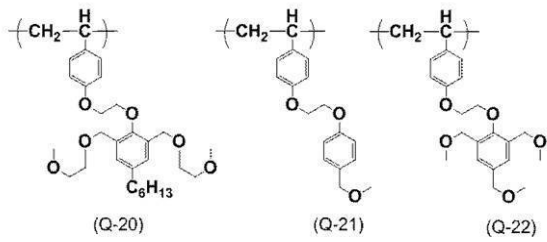


【 0 1 3 5 】

【 化 3 7 】



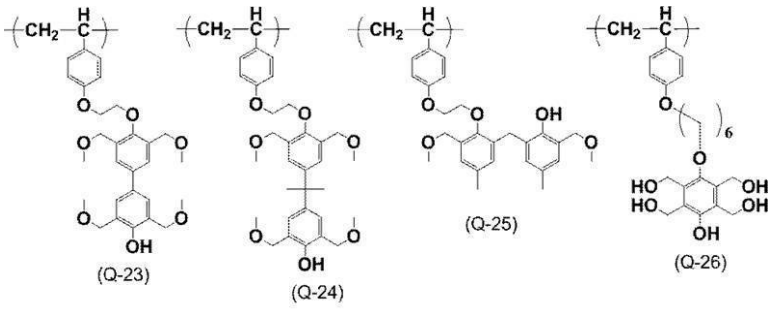
20



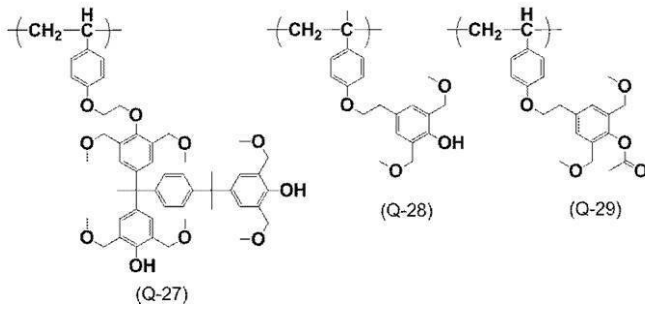
30

【 0 1 3 6 】

【化 3 8】

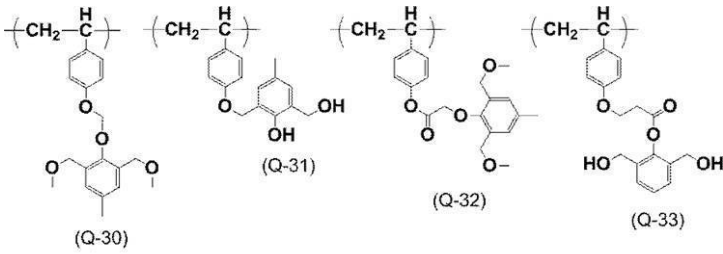


10

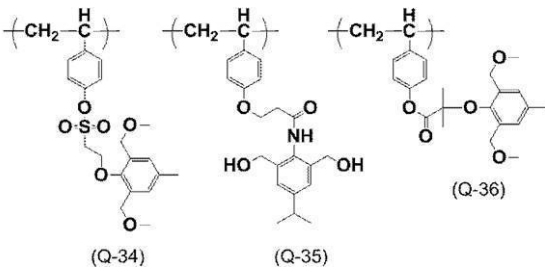


【 0 1 3 7】

【化 3 9】



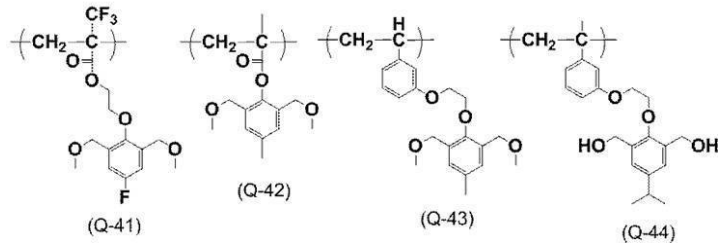
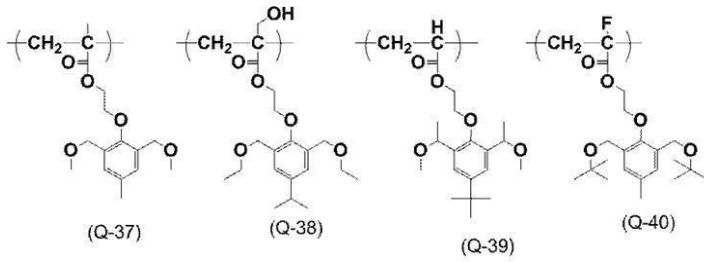
20



30

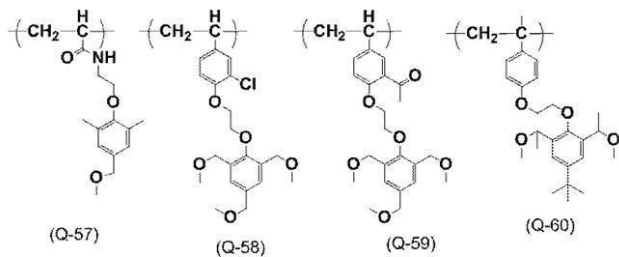
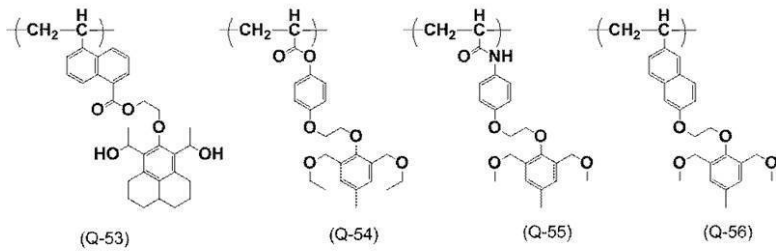
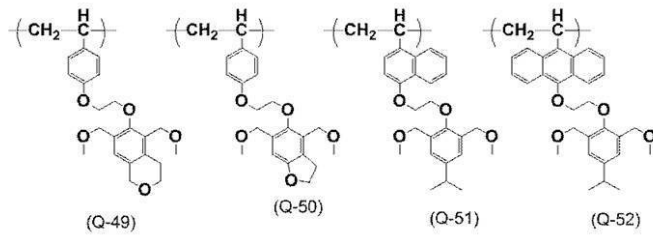
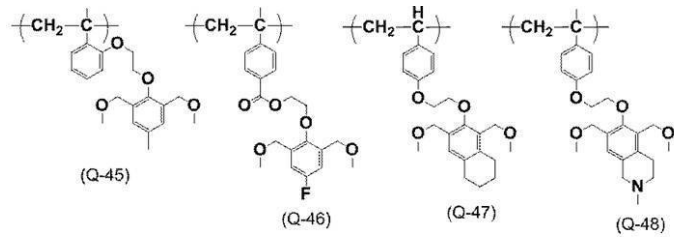
【 0 1 3 8】

【化 4 0】



【 0 1 3 9】

【化 4 1】



【 0 1 4 0】

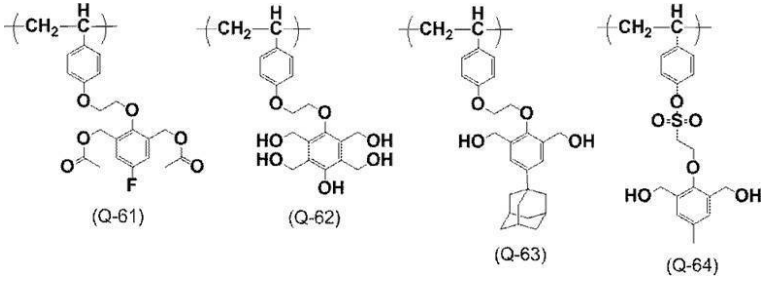
10

20

30

40

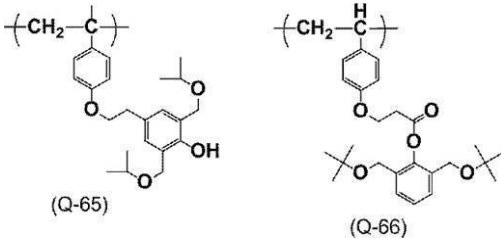
【化 4 2】



【 0 1 4 1】

10

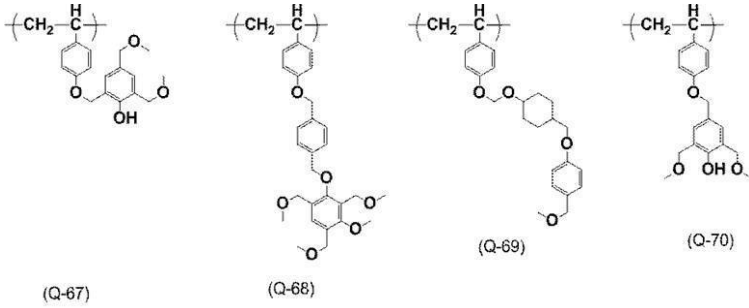
【化 4 3】



【 0 1 4 2】

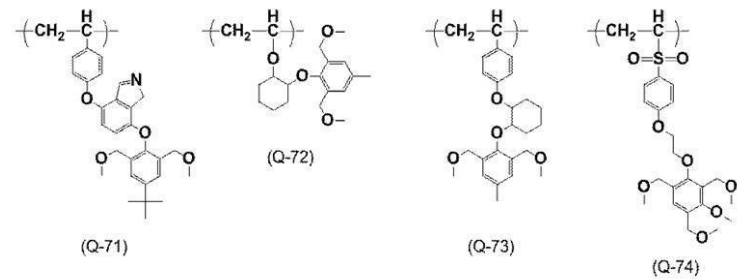
20

【化 4 4】



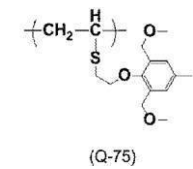
【 0 1 4 3】

30



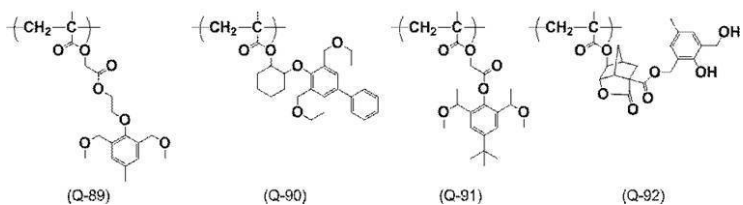
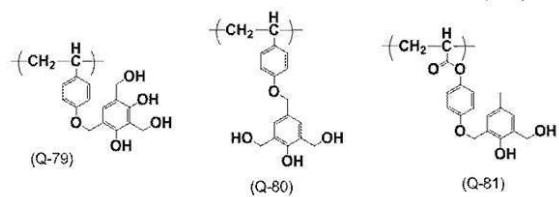
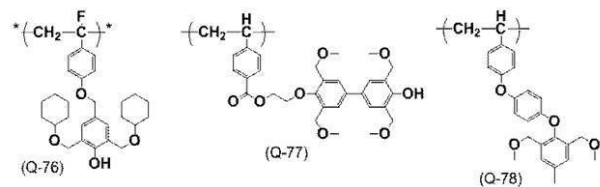
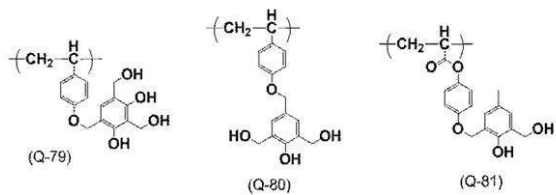
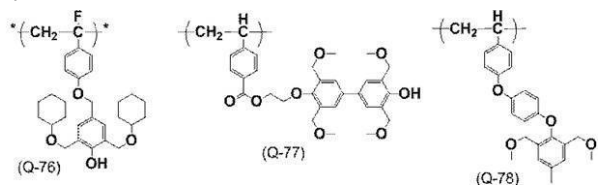
【 0 1 4 4】

40



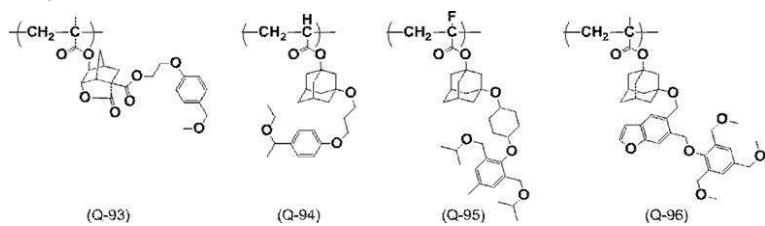
【 0 1 4 3】

【化 4 5】



【 0 1 4 4 】

【化 4 6】



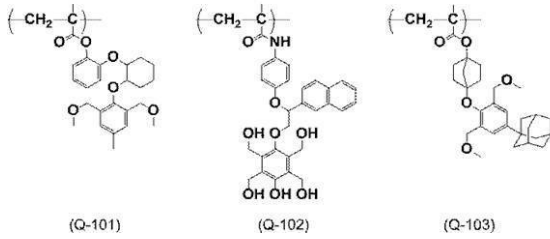
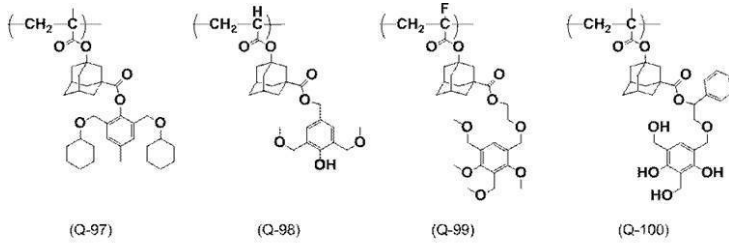
【 0 1 4 5 】

10

20

30

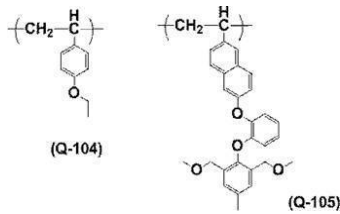
【化 4 7】



10

【 0 1 4 6】

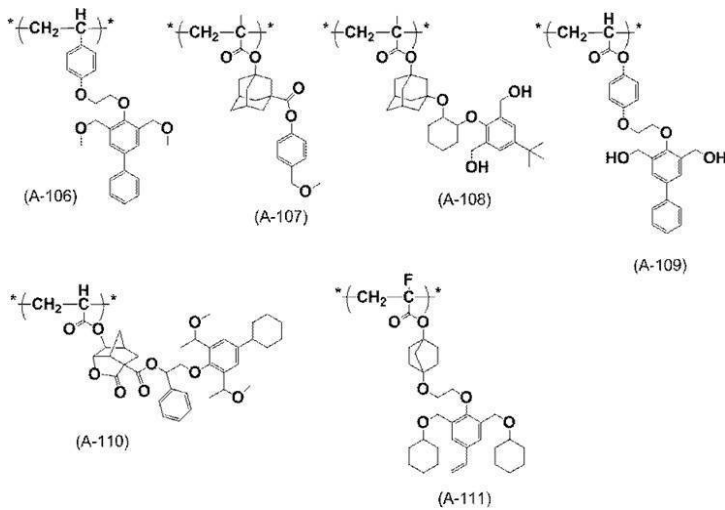
【化 4 8】



20

【 0 1 4 7】

【化 4 9】



30

【 0 1 4 8】

< 塩基性化合物 (E) >

40

本発明の組成物は、更に、塩基性化合物を酸捕捉剤として含有することが好ましい。塩基性化合物を用いることにより、露光から後加熱までの経時による性能変化を小さくすることができる。このような塩基性化合物としては、有機塩基性化合物であることが好ましく、より具体的には、脂肪族アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシル基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、等が挙げられる。アミノオキサイド化合物（特開 2008-102383 号公報に記載）、アンモニウム塩（好ましくはヒドロキシド又はカルボキシレートである。より具体的にはテトラブチルアンモニウムヒドロキシドに代表されるテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドが L E R の観点で好ましい。）も適宜用いられる

50

。

更に、酸の作用により塩基性が增大する化合物も、塩基性化合物の1種として用いることができる。

アミン類の具体例としては、トリ - n - ブチルアミン、トリ - n - ペンチルアミン、トリ - n - オクチルアミン、トリ - n - デシルアミン、トリイソデシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、ジデシルアミン、メチルオクタデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、N, N - ジメチルドデシルアミン、メチルジオクタデシルアミン、N, N - ジブチルアニリン、N, N - ジヘキシルアニリン、2, 6 - ジイソプロピルアニリン、2, 4, 6 - トリ (t - ブチル) アニリン、トリエタノールアミン、N, N - ジヒドロキシエチルアニリン、トリス (メトキシエトキシエチル) アミンや、米国特許第 6 0 4 0 1 1 2 号明細書のカラム 3、6 0 行目以降に例示の化合物、2 - [2 - { 2 (2, 2 ジメトキシ - フェノキシエトキシ) エチル } - ビス - (2 - メトキシエチル)] - アミンや、米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 2 2 4 5 3 9 A 1 号明細書の段落 < 0 0 6 6 > に例示されている化合物 (C 1 - 1) ~ (C 3 - 3) などが挙げられる。含窒素複素環構造を有する化合物としては、2 - フェニルベンゾイミダゾール、2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾール、N - ヒドロキシエチルピペリジン、ビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、4 - ジメチルアミノピリジン、アンチピリン、ヒドロキシアントピリン、1, 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナ - 5 - エン、1, 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] - ウンデカ - 7 - エン、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどが挙げられる。

10

20

また、本発明の組成物は、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する塩基性化合物 (以下、「光分解性塩基性化合物」とも言う。) を含有することが好ましい。光分解性塩基性化合物 (当初は塩基性窒素原子が塩基として作用して塩基性を示すが、活性光線又は放射線の照射により分解されて、塩基性窒素原子と有機酸部位とを有する両性イオン化合物を発生し、これらが分子内で中和することによって、塩基性が低下又は消失する化合物、例えば、特許第 3 5 7 7 7 4 3 号公報、特開 2 0 0 1 - 2 1 5 6 8 9 号公報、特開 2 0 0 1 - 1 6 6 4 7 6 号公報、特開 2 0 0 8 - 1 0 2 3 8 3 号公報に記載のオニウム塩)、光塩基性発生剤 (例えば、特開 2 0 1 0 - 2 4 3 7 7 3 号公報に記載の化合物) も適宜用いられる。

30

これら塩基性化合物の中でも解像性向上の観点からアンモニウム塩が好ましい。

本発明における塩基性化合物の含有率は、組成物の全固形分に対して、0.01 ~ 10 質量 % が好ましく、0.03 ~ 5 質量 % がより好ましく、0.05 ~ 3 質量 % が特に好ましい。

【 0 1 4 9 】

本発明の一形態において、塩基性化合物は、以下に説明するカチオン部に窒素原子を含むオニウム塩化合物 (以下、「化合物 (E) 」ともいう) であることがより好ましい。

オニウム塩化合物として、例えば、ジアゾニウム塩化合物、ホスホニウム塩化合物、スルホニウム塩化合物、及び、ヨードニウム塩化合物などが挙げられる。これらのうち、スルホニウム塩化合物又はヨードニウム塩化合物が好ましく、スルホニウム塩化合物がより好ましい。

40

このオニウム塩化合物は、典型的には、カチオン部に、窒素原子を含んだ塩基性部位を備えている。ここで「塩基性部位」とは、化合物 (E) のカチオン部位の共役酸の p K a が - 3 以上となるような部位を意味している。この p K a は、- 3 ~ 1 5 の範囲内にあることが好ましく、0 ~ 1 5 の範囲内にあることがより好ましい。なお、この p K a は、A C D / C h e m S k e t c h (A C D / L a b s 8 . 0 0 R e l e a s e P r o d u c t V e r s i o n : 8 . 0 8) により求めた計算値を意味している。

上記塩基性部位は、例えば、アミノ基 (アンモニア、1 級アミン若しくは 2 級アミンから水素原子を 1 つ除いた基 ; 以下同様) 及び含窒素複素環基からなる群より選ばれる構造を含んでいる。上記アミノ基は、脂肪族アミノ基であることが好ましい。ここで、脂肪族

50

アミノ基とは、脂肪族アミンから水素原子を1つ除いた基を意味する。

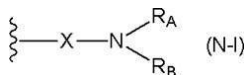
これら構造においては、構造中に含まれる窒素原子に隣接する原子の全てが、炭素原子又は水素原子であることが、塩基性向上の観点から好ましい。また、塩基性向上の観点では、窒素原子に対して、電子吸引性の官能基（カルボニル基、スルホニル基、シアノ基、ハロゲン原子など）が直結していないことが好ましい。

オニウム塩化合物は、上記塩基性部位を2つ以上備えていてもよい。

化合物（E）のカチオン部がアミノ基を含んでいる場合、このカチオン部は、下記一般式（N-I）により表される部分構造を備えていることが好ましい。

【0150】

【化50】



【0151】

式中、

R_A 及び R_B は、各々独立に、水素原子又は有機基を表す。

X は、単結合又は連結基を表す。

R_A、R_B 及び X の少なくとも2つは、互いに結合して、環を形成していてもよい。

R_A 又は R_B により表される有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環式炭化水素基、アルコキシカルボニル基、ラクトン基、及びスルトン基等が挙げられる。

これらの基は置換基を有していてもよく、置換基としては、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、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基などが挙げられる。

R_A 又は R_B により表されるアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このアルキル基の炭素数は、1～50であることが好ましく、1～30であることがより好ましく、1～20であることが更に好ましい。このようなアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1-エチルペンチル基、及び、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。

R_A 又は R_B により表されるシクロアルキル基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このシクロアルキル基としては、好ましくは、シクロプロピル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の炭素数3～8の単環のシクロアルキル基等が挙げられる。

R_A 又は R_B により表されるアルケニル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このアルケニル基の炭素数は、2～50であることが好ましく、2～30であることがより好ましく、3～20であることが更に好ましい。このようなアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、及びスチリル基等が挙げられる。

R_A 又は R_B により表されるアリール基としては、炭素数6～14のものが好ましい。このような基としては、例えば、フェニル基及びナフチル基等が挙げられる。

R_A 又は R_B により表される複素環式炭化水素基は、炭素数5～20のものが好ましく、炭素数6～15のものがより好ましい。複素環式炭化水素基は、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。この複素環式炭化水素基は、芳香族性を有していることが好ましい。

上記の基に含まれる複素環は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このような複素環としては、例えば、イミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、2H-ピロール環、3H-インドール環、1H-インダゾール環、プリン環、イソキノリン環、4H-キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、プテリジン環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、ペリミジン環、トリアジン環、ベンズイソキノリン環、チアゾール環、チアジジン環、アゼピン環、アゾシン環、イソチ

10

20

30

40

50

アゾール環、イソキサゾール環、及びベンゾチアゾール環が挙げられる。

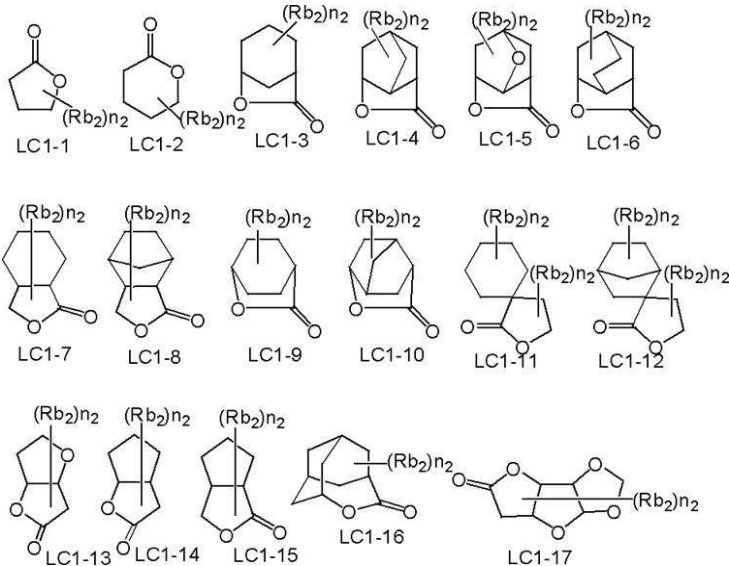
R_A 又は R_B により表されるラクトン基としては、例えば、5～7員環のラクトン基であり、5～7員環ラクトン基にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものであってもよい。

R_A 又は R_B により表されるスルトン基としては、例えば、5～7員環のスルトン基であり、5～7員環スルトン基にビシクロ構造、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であってもよい。

具体的には、以下に示す構造を有する基であることが好ましい。

【0152】

【化51】

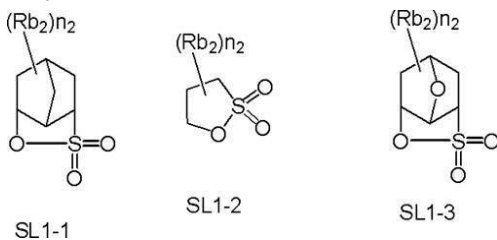


10

20

【0153】

【化52】



30

【0154】

ラクトン基及びスルトン基は、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、上記で R_A および R_B の置換基として記載したものと同様の置換基が挙げられる。 n_2 は、0～4の整数を表す。 n_2 が2以上の時、複数存在する置換基 (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。

Xにより表される連結基としては、例えば、直鎖状若しくは分岐鎖状アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、及びこれらの2種以上を組み合わせる基等が挙げられる。Xは、より好ましくは、単結合、アルキレン基、アルキレン基とエーテル結合とが組み合わせられてなる基、又は、アルキレン基とエステル結合とが組み合わせられてなる基を表す。Xにより表される連結基の原子数は20以下が好ましく、15以下がより好ましい。上記の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキレン基、及びシクロアルキレン基は、炭素数8以下が好ましく、置換基を有していてもよい。上記置換基としては、炭素数8以下のものが好ましく、例えば、アルキル基(炭素数1～4)、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基(炭素数1～4)、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基(炭素数2～6)などが挙げられる。

40

R_A 、 R_B 及び X の少なくとも2つは、互いに結合して環を形成していてもよい。環を

50

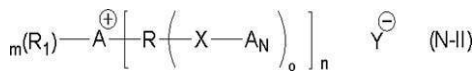
形成する炭素数は4～20が好ましく、単環式でも多環式でもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、窒素原子、エステル結合、アミド結合、又は、カルボニル基を含んでいてもよい。

化合物(E)のカチオン部が含窒素複素環基を含んでいる場合、この含窒素複素環基は、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。また、この含窒素複素環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。含窒素複素環基としては、好ましくは、ピペリジン環、モルホリン環、ピリジン環、イミダゾール環、ピラジン環、ピロール環、又はピリミジン環を含んだ基が挙げられる。

オニウム塩化合物(E)は、下記一般式(N-II)で表される化合物であることが好ましい。

【0155】

【化53】



【0156】

式中、

Aは、硫黄原子又はヨウ素原子を表す。

R₁は、水素原子又は有機基を表す。R₁が複数存在する場合、R₁は同一であっても異なってもよい。

Rは、(o+1)価の有機基を表す。Rが複数存在する場合、Rは同一であっても異なってもよい。

Xは、単結合又は連結基を表す。Xが複数存在する場合、Xは同一であっても異なってもよい。

A_Nは、窒素原子を含んだ塩基性部位を表す。A_Nが複数存在する場合、A_Nは同一であっても異なってもよい。

Aが硫黄原子である場合、nは、1～3の整数であり、mは、m+n=3なる関係を満たす整数である。

Aがヨウ素原子である場合、nは、1又は2であり、mは、m+n=2なる関係を満たす整数である。

oは、1～10の整数を表す。

Y⁻は、アニオンを表す(詳細は、化合物(E)のアニオン部として後述する通りである)。

R₁、X、R、A_Nの少なくとも2つは、互いに結合して、環を形成していてもよい。

Rにより表される(o+1)価の有機基としては、例えば、鎖状(直鎖状、分岐状)又は環状の脂肪族炭化水素基、複素環式炭化水素基、及び芳香族炭化水素基が挙げられるが、好ましくは芳香族炭化水素基が挙げられる。Rが芳香族炭化水素基の場合、芳香族炭化水素基のp-位(1,4-位)で結合しているものが好ましい。

Xにより表される連結基は、上述した一般式(N-I)中のXにより表される連結基と同義であり、同様の具体例が挙げられる。

A_Nにより表される塩基性部位は、上述した化合物(E)のカチオン部に含まれる「塩基性部位」と同義であり、例えば、アミノ基又は含窒素複素環基を含み得る。塩基性部位がアミノ基を含む場合、アミノ基としては、例えば、上掲の一般式(N-I)中の-N(R_A)(R_B)基が挙げられる。

R₁により表される有機基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、脂肪族環式基、芳香族炭化水素基、及び、複素環式炭化水素基が挙げられる。m=2の場合、2つのR₁が互いに結合して、環を形成していてもよい。これら基又は環は、置換基を更に備えていてもよい。

R₁により表されるアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このアルキル基の炭素数は、1～50であることが好ましく、1～30であることがより好ましく、1～20であることが更に好ましい。このようなアルキル基としては、例えば

10

20

30

40

50

、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1-エチルペンチル基、及び、2-エチルヘキシル基が挙げられる。

R₁により表されるアルケニル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このアルケニル基の炭素数は、2~50であることが好ましく、2~30であることがより好ましく、3~20であることが更に好ましい。このようなアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、及びスチリル基が挙げられる。

R₁により表される脂肪族環式基は、例えば、シクロアルキル基である。シクロアルキル基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。この脂肪族環式基としては、好ましくは、シクロプロピル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の炭素数3~8の単環のシクロアルキル基が挙げられる。

R₁により表される芳香族炭化水素基としては、炭素数6~14のものが好ましい。このような基としては、例えば、フェニル基及びナフチル基などのアリール基が挙げられる。R₁により表される芳香族炭化水素基は、好ましくは、フェニル基である。

R₁により表される複素環式炭化水素基は、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。この複素環式炭化水素基は、芳香族性を有していることが好ましい。

上記の基に含まれる複素環は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このような複素環としては、例えば、イミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、2H-ピロール環、3H-インドール環、1H-インダゾール環、プリン環、イソキノリン環、4H-キノリジン環、キノリン環、フタラジン環、ナフチリジン環、キノキサリン環、キナゾリン環、シンノリン環、プテリジン環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、ペリミジン環、トリアジン環、ペンズイソキノリン環、チアゾール環、チアジアジン環、アゼピン環、アゾシン環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、及びベンゾチアゾール環が挙げられる。

R₁は、芳香族炭化水素基であるか、又は、2つのR₁が結合して環を形成していることが好ましい。

R₁、X、R、A_Nの少なくとも2つが互いに結合して形成してもよい環は、4~7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く、5員環であることが特に好ましい。また、環骨格中に、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでいても良い。

R₁により表される基又は2つのR₁が互いに結合して形成される環が置換基を更に備えている場合、この置換基としては、例えば、以下のものが挙げられる。即ち、この置換基としては、例えば、ハロゲン原子(-F、-Br、-Cl、又は-I)、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基(-SO₃H)及びその共役塩基基(スルホナト基と称する)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、ホスホノ基(-PO₃H₂)及びその共役塩基基(ホスホナト基と称する)、ホスホノオキシ基(-OPO₃H₂)及びその共役塩基基(ホスホナトオキシ基と称する)、シアノ基、ニトロ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、ヘテロ環基、シリル基、並びに、アルキル基が挙げられる。

これら置換基のうち、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アルキル基等が好ましい。

一般式(N-II)において、oは、1~4の整数であることが好ましく、1又は2で

10

20

30

40

50

あることがより好ましく、1であることが更に好ましい。

一般式(N-I I)により表される化合物(E)は、一態様において、式中のn個のRの内の少なくとも1つが芳香族炭化水素基であることが好ましい。そして、この芳香族炭化水素基の少なくとも1つに結合するo個の-(X-A_N)基の内の少なくとも1つにおけるXは、上記芳香族炭化水素基との結合部が炭素原子である連結基であることが好ましい。

即ち、この態様における化合物(E)では、A_Nにより表される塩基性部位が、Rにより表される芳香族炭化水素基に直結した炭素原子を介して、上記芳香族炭化水素基に結合している。

Rにより表される芳香族炭化水素基は、芳香族炭化水素基における芳香環として、複素環を含んでいてもよい。また、芳香環は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。

芳香環基は、炭素数が6~14であることが好ましい。このような基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントリル基等のアリアル基が挙げられる。芳香環基が複素環を含んでいる場合、複素環としては、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、及びチアゾール環が挙げられる。

Rにより表される芳香族炭化水素基は、フェニル基又はナフチル基であることが好ましく、フェニル基であることが特に好ましい。

Rにより表される芳香族炭化水素基は、以下に説明する-(X-A_N)により表される基以外に、置換基を更に備えていてもよい。置換基としては、例えば、先にR₁における置換基として列挙したものをを用いることができる。

また、この態様において、上記の芳香環Rに置換する少なくとも1つの-(X-A_N)基におけるXとしての連結基は、Rにより表される芳香族炭化水素基との結合部が炭素原子であれば、特に限定されない。連結基は、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、-COO-、-CO-、若しくは、これらの組み合わせを含んでいる。連結基は、これら各基と、-O-、-S-、-OCO-、-S(=O)-、-S(=O)₂-、-OS(=O)₂-、及び-NR'-からなる群より選択される少なくとも1つとの組み合わせを含んでいてもよい。ここで、R'は、例えば、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリアル基を表す。

Xにより表される連結基が含み得るアルキレン基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。このアルキレン基の炭素数は、1~20であることが好ましく、1~10であることがより好ましい。このようなアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、及びブチレン基が挙げられる。

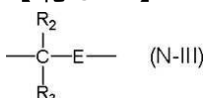
Xにより表される連結基が含み得るシクロアルキレン基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このシクロアルキレン基の炭素数は、3~20であることが好ましく、3~10であることがより好ましい。このようなシクロアルキレン基としては、例えば、1,4-シクロヘキシレン基が挙げられる。

Xにより表される連結基が含み得るアリーレン基の炭素数は、6~20であることが好ましく、6~10であることがより好ましい。このようなアリーレン基としては、例えば、フェニレン基及びナフチレン基が挙げられる。

少なくとも1つのXは、下記一般式(N-I I I)又は(N-I V)により表されることが好ましい。

【0157】

【化54】



【0158】

10

20

30

40

50

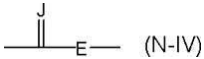
式中、

R_2 及び R_3 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、脂肪族環式基、芳香族炭化水素基、又は複素環式炭化水素基を表す。 R_2 と R_3 とは、互いに結合して、環を形成していてもよい。 R_2 及び R_3 の少なくとも一方は、E と互いに結合して、環を形成していてもよい。

E は、連結基又は単結合を表す。

【0159】

【化55】



10

【0160】

式中、

J は、酸素原子、又は、硫黄原子を表す。

E は、連結基又は単結合を表す。

R_2 及び R_3 により表される各基並びにこれらが更に備え得る置換基としては、例えば、先に R_1 について説明したのと同様のものが挙げられる。 R_2 と R_3 とが結合して形成し得る環、及び、 R_2 及び R_3 の少なくとも一方が E と結合して形成し得る環は、4 ~ 7 員環であることが好ましく、5 又は 6 員環であることがより好ましい。 R_2 及び R_3 は、各々独立に、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。

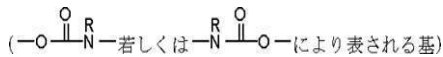
E により表される連結基は、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{OS}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{NR}-$ 、又はこれらの組み合わせを含む。ここで、R は、例えば、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。

20

E により表される連結基は、アルキレン結合、エステル結合、エーテル結合、チオエーテル結合、ウレタン結合、

【0161】

【化56】



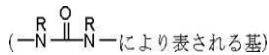
【0162】

、ウレア結合

30

【0163】

【化57】



【0164】

、アミド結合、及びスルホンアミド結合からなる群より選択される少なくとも1つであることが好ましい。E により表される連結基は、より好ましくは、アルキレン結合、エステル結合、又はエーテル結合である。

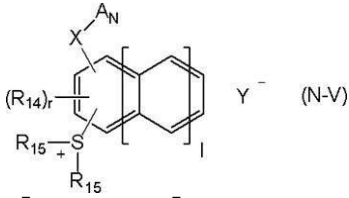
なお、化合物(E)は、窒素原子を含んだ部位を複数有する化合物であってもよい。例えば、化合物(E)は、一般式(N-II)における R_1 の少なくとも一つが、一般式(N-I)で表される構造を有する化合物であってもよい。

40

一般式(N-II)により表される化合物(E)は、一態様において、下記一般式(N-V)により表される。

【0165】

【化58】



【0166】

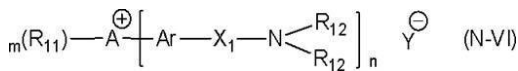
式中、 X 、 A_N 及び Y^- は、一般式 (N-I I) における各基と同義であり、具体例及び好ましい例も同様である。

R_{14} 、 R_{15} 、 r 及び l は、光酸発生剤の一態様を表す一般式 (Z I - 4) 中の各基及び指数と同義であり、具体例及び好ましい例も同様である。

また、一般式 (N-I I) により表される化合物 (E) は、一態様において、下記一般式 (N-V I) により表される。

【0167】

【化59】



【0168】

一般式 (N-V I) 中、

A は、硫黄原子又はヨウ素原子を表す。

R_{11} は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、脂肪族環式基、芳香族炭化水素基、又は複素環式炭化水素基を表す。 $m = 2$ の場合、2つの R_{11} が互いに結合して、環を形成していてもよい。

Ar は、各々独立に、芳香族炭化水素基を表す。

X_1 は、各々独立に、2価の連結基を表す。

R_{12} は、各々独立に、水素原子又は有機基を表す。

上記 A が硫黄原子である場合、 m は、1 ~ 3 の整数であり、 n は、 $m + n = 3$ なる関係を満たす整数である。

上記 A がヨウ素原子である場合、 m は、1 又は 2 の整数であり、 n は、 $m + n = 2$ なる関係を満たす整数である。

Y^- は、アニオンを表す (詳細は、化合物 (E) のアニオン部として後述する通りである)。

R_{11} としてのアルキル基、アルケニル基、脂肪族環式基、芳香族炭化水素基、及び、複素環式炭化水素基の具体例及び好ましい例は、上記一般式 (N-I I) における R_1 としてのアルキル基、アルケニル基、脂肪族環式基、芳香族炭化水素基、及び、複素環式炭化水素基の具体例及び好ましい例と同様である。

Ar としての芳香族炭化水素基の具体例及び好ましい例は、上記一般式 (N-I I) における R としての芳香族炭化水素基の具体例及び好ましい例と同様である。

X_1 としての2価の連結基の具体例及び好ましい例は、上記一般式 (N-I I) における X としての連結基の具体例及び好ましい例と同様である。

R_{12} としての有機基の具体例及び好ましい例は、上記一般式 (N-I) における R_A 及び R_B としての有機基の具体例及び好ましい例と同様である。

X がアルキレン基 (例えば、メチレン基) であり、2つの R_{12} が互いに結合して環を形成する態様が、露光後加熱 (PEB) 温度依存性及び露光後線幅 (PED) 安定性の観点からは特に好ましい。

化合物 (E) のアニオン部は、特に制限はない。化合物 (E) が含んでいるアニオンは、非求核性アニオンであることが好ましい。ここで、非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これにより、本発明に係る組成物の経時安定性が向上する。

非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、スル

10

20

30

40

50

ホニルイミドアニオン、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチルアニオン等を挙げることができる。

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

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

脂肪族スルホン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数1~30のアルキル基及び炭素数3~30のシクロアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基等を挙げることができる。

芳香族スルホン酸アニオンにおける芳香族基としては、好ましくは炭素数6~14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。脂肪族スルホン酸アニオン及び芳香族スルホン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の置換基としては、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子)、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~15)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3~15)、アリール基(好ましくは炭素数6~14)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~7)、アシル基(好ましくは炭素数2~12)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数2~7)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~15)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1~15)、アルキルイミノスルホニル基(好ましくは炭素数2~15)、アリールオキシスルホニル基(好ましくは炭素数6~20)、アルキルアリールオキシスルホニル基(好ましくは炭素数7~20)、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基(好ましくは炭素数10~20)、アルキルオキシアルキルオキシ基(好ましくは炭素数5~20)、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキシ基(好ましくは炭素数8~20)等を挙げることができる。各基が有するアリール基及び環構造については、置換基としてさらにアルキル基(好ましくは炭素数1~15)を挙げることができる。

脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位としては、脂肪族スルホン酸アニオンおけると同様のアルキル基及びシクロアルキル基を挙げることができる。

芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、芳香族スルホン酸アニオンにおけると同様のアリール基を挙げることができる。

アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数6~12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルブチル基等を挙げることができる。

脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基は、置換基を有していてもよい。脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基の置換基としては、例えば、芳香族スルホン酸アニオンにおけると同様のハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンを挙げることができる。

ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチルアニオンにおけるアルキル基は、炭素数1~5のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基

10

20

30

40

50

、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基の置換基としてはハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、シクロアルキルアリーロキシスルホニル基等を挙げることができ、フッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。また、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオンにおける2つのアルキル基が、互いに結合して環状構造を形成している態様も好ましい。この場合、形成される環状構造は5~7員環であることが好ましい。

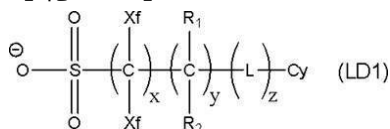
その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げることができる。

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

また、非求核性アニオンは、例えば、下記一般式(LD1)により表されることが好ましい。

【0169】

【化60】



【0170】

式中、

Xfは、各々独立に、フッ素原子、又は、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R₁及びR₂は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表す。

Lは、各々独立に、2価の連結基を表す。

Cyは、環状の有機基を表す。

xは、1~20の整数を表す。

yは、0~10の整数を表す。

zは、0~10の整数を表す。

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。

Xf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。より具体的には、Xfは、フッ素原子、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉、又はCH₂CH₂C₄F₉であることが好ましい。

R₁及びR₂は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基である。このアルキル基は、置換基(好ましくはフッ素原子)を有していてもよく、炭素数1~4のものが好ましい。さらに好ましくは炭素数1~4のパーフルオロアルキル基である。R₁及びR₂としての置換基を有するアルキル基の具体例としては、例えば、CF₃、C₂F₅

10

20

30

40

50

、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 C_5F_{11} 、 C_6F_{13} 、 C_7F_{15} 、 C_8F_{17} 、 CH_2CF_3 、 $CH_2CH_2CF_3$ 、 $CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2C_4F_9$ 、及び $CH_2CH_2C_4F_9$ が挙げられ、中でも CF_3 が好ましい。

Lは、2価の連結基を表す。この2価の連結基としては、例えば、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、アルキレン基、シクロアルキレン基、及びアルケニレン基が挙げられる。これらの中でも、 $-CONH-$ 、 $-CO-$ 、又は $-SO_2-$ が好ましく、 $-CONH-$ 又は $-SO_2-$ がより好ましい。

Cyは、環状の有機基を表す。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。

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、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、ラクトン環の例としては、上記一般式（N-I）における R_A および R_B に関して例示したラクトン環が挙げられる。

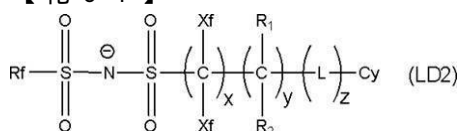
上記環状の有機基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及びスルホン酸エステル基が挙げられる。アルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。また、アルキル基は、炭素数が1~12であることが好ましい。シクロアルキル基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。また、シクロアルキル基は、炭素数が3~12であることが好ましい。アリール基は、炭素数が6~14であることが好ましい。

xは1~8が好ましく、中でも1~4が好ましく、1が特に好ましい。yは0~4が好ましく、0がより好ましい。zは0~8が好ましく、中でも0~4が好ましい。

また、非求核性アニオンは、例えば、下記一般式（LD2）により表されることも好ましい。

【0171】

【化61】



10

20

30

40

50

【 0 1 7 2 】

一般式 (L D 2) 中、 X f、 R₁、 R₂、 L、 C y、 x、 y 及び z は、一般式 (L D 1) における各々と同義である。 R f は、フッ素原子を含んだ基である。

R f による表されるフッ素原子を含んだ基としては、例えば、少なくとも 1 つのフッ素原子を有するアルキル基、少なくとも 1 つのフッ素原子を有するシクロアルキル基、及び少なくとも 1 つのフッ素原子を有するアリール基が挙げられる。

これらアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、フッ素原子により置換されていてもよく、フッ素原子を含んだ他の置換基により置換されていてもよい。 R f が少なくとも 1 つのフッ素原子を有するシクロアルキル基又は少なくとも 1 つのフッ素原子を有するアリール基である場合、フッ素原子を含んだ他の置換基としては、例えば、少なくとも 1 つのフッ素原子で置換されたアルキル基が挙げられる。

また、これらアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基は、フッ素原子を含んでいない置換基によって更に置換されていてもよい。この置換基としては、例えば、先に C y について説明したもののうち、フッ素原子を含んでいないものを挙げるができる。

R f により表される少なくとも 1 つのフッ素原子を有するアルキル基としては、例えば、 X f により表される少なくとも 1 つのフッ素原子で置換されたアルキル基として先に説明したのと同様のものが挙げられる。 R f により表される少なくとも 1 つのフッ素原子を有するシクロアルキル基としては、例えば、パーフルオロシクロペンチル基、及びパーフルオロシクロヘキシル基が挙げられる。 R f により表される少なくとも 1 つのフッ素原子を有するアリール基としては、例えば、パーフルオロフェニル基が挙げられる。

化合物 (E) のアニオン部分の好ましい態様としては、上述した一般式 (L D 1) 及び (L D 2) で表される構造の他に、光酸発生剤の好ましいアニオン構造として例示する構造を挙げるができる。

また、化合物 (E) は、 (化合物中に含まれる全フッ素原子の質量の合計) / (化合物中に含まれる全原子の質量の合計) により表されるフッ素含有率が 0 . 3 0 以下であることが好ましく、 0 . 2 5 以下であることがより好ましく、 0 . 2 0 以下であることが更に好ましく、 0 . 1 5 以下であることが特に好ましく、 0 . 1 0 以下であることが最も好ましい。

以下に、化合物 (E) の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

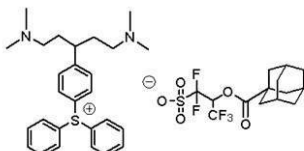
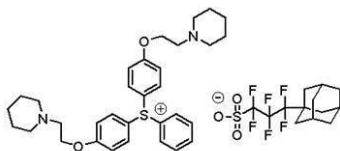
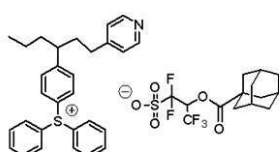
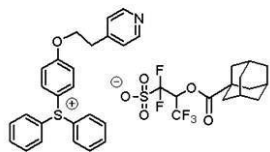
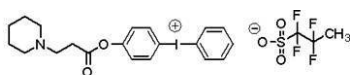
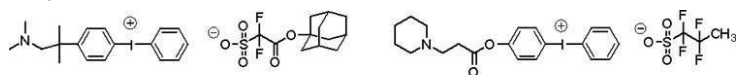
【 0 1 7 3 】

10

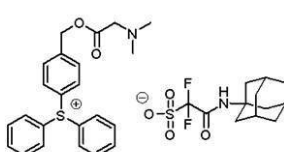
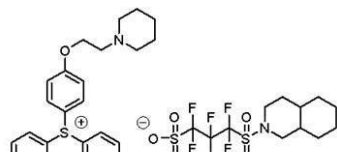
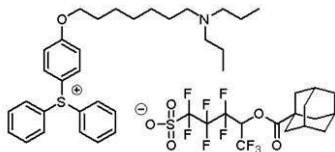
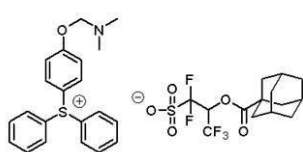
20

30

【化 6 2】



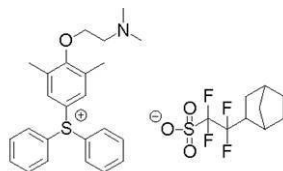
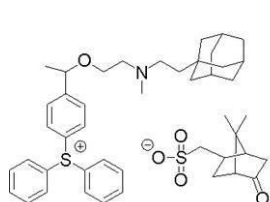
10



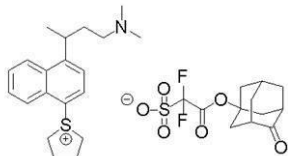
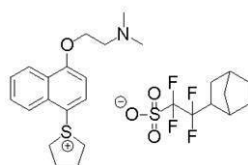
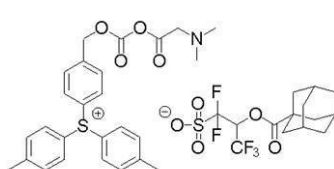
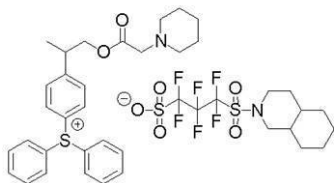
20

【 0 1 7 4】

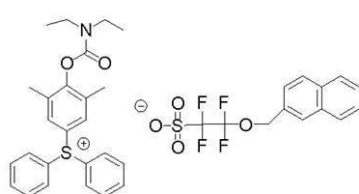
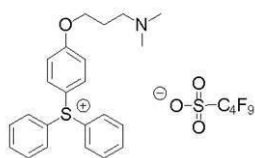
【化 6 3】



30

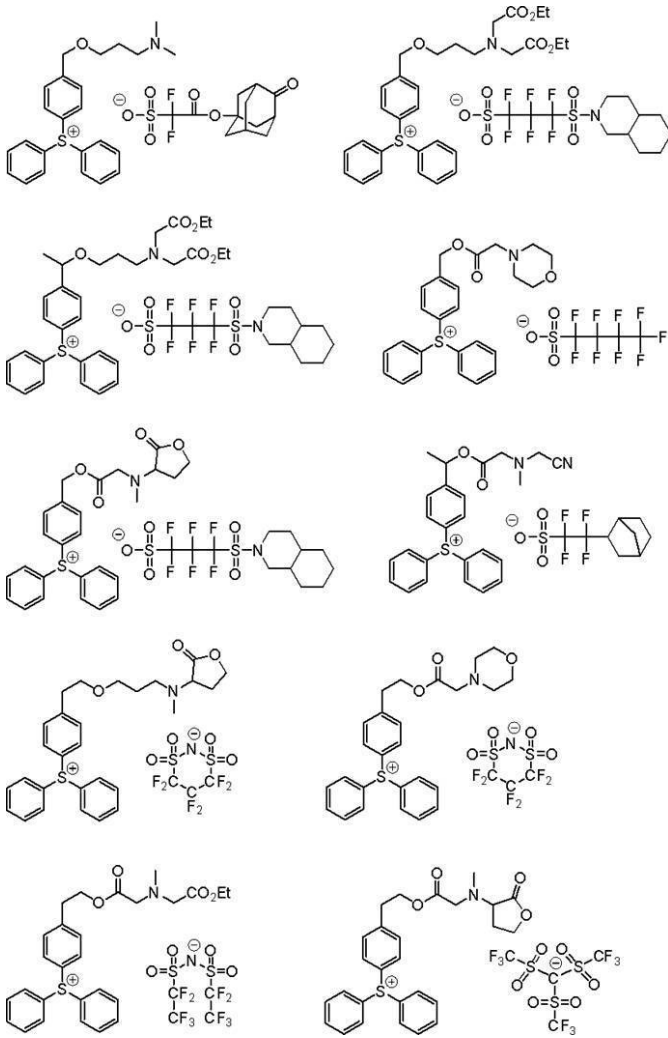


40



【 0 1 7 5】

【化 6 4】



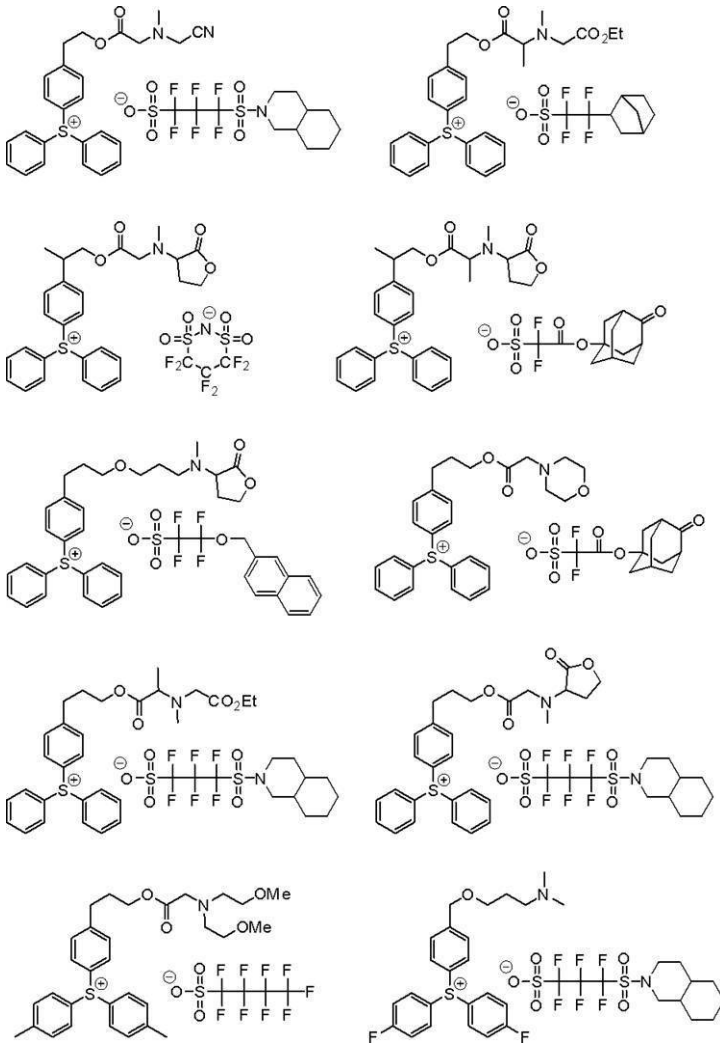
10

20

【 0 1 7 6】

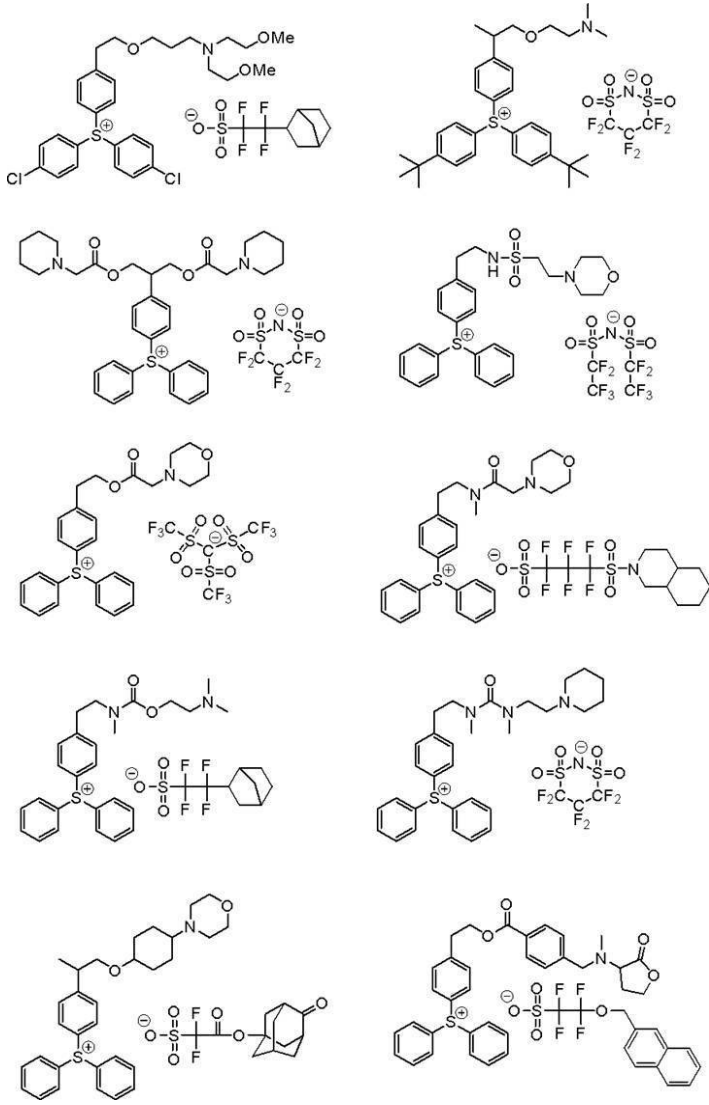
30

【化 6 5】



【 0 1 7 7】

【化 6 6】



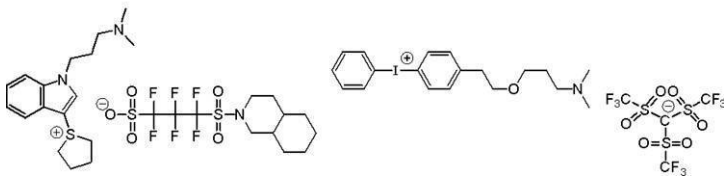
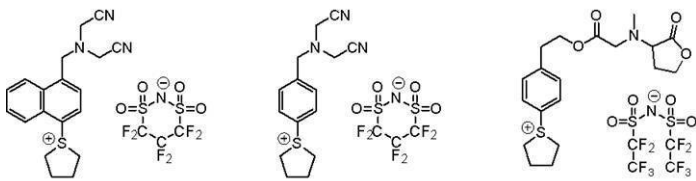
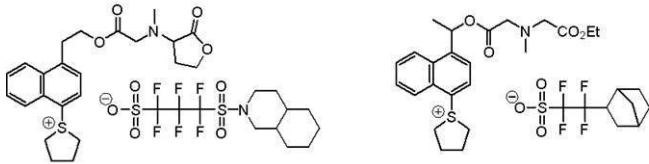
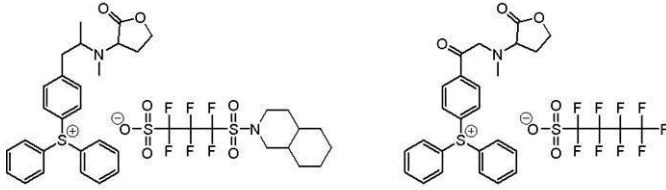
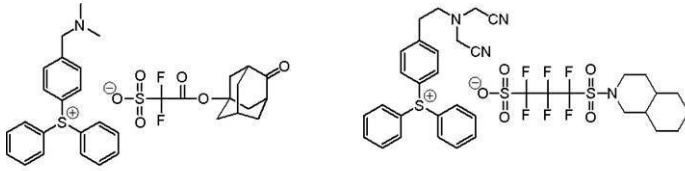
10

20

30

【 0 1 7 8 】

【化 6 7】

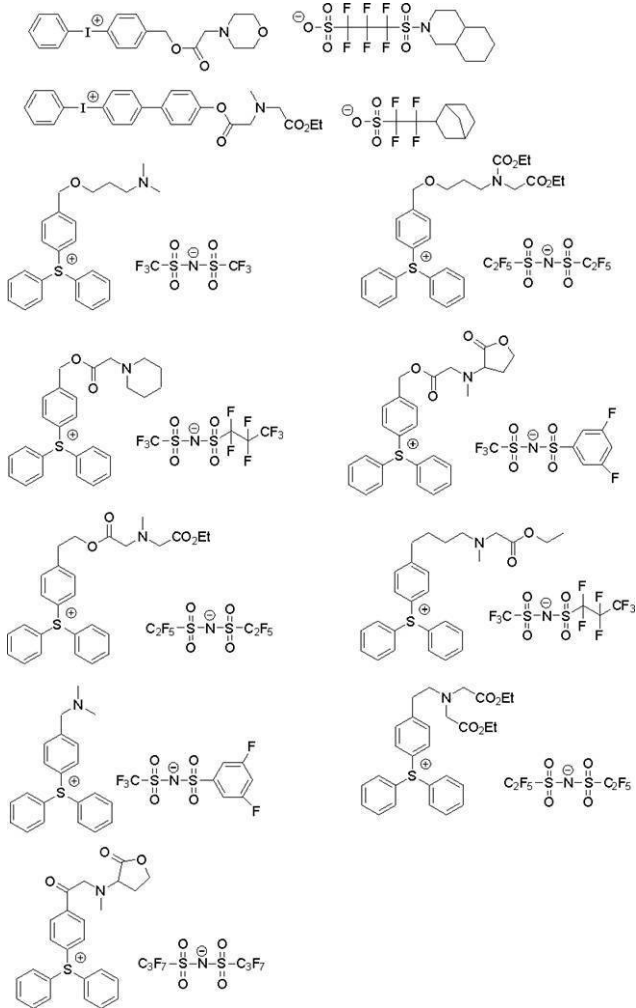


【 0 1 7 9】

10

20

【化 6 8】

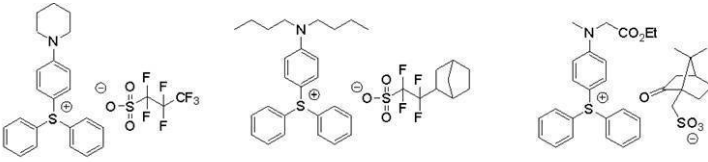


10

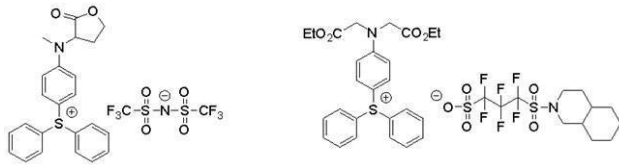
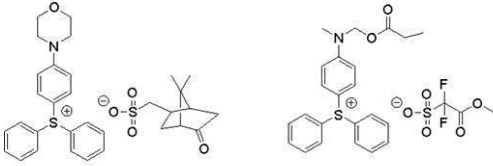
20

【 0 1 8 0】

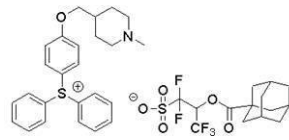
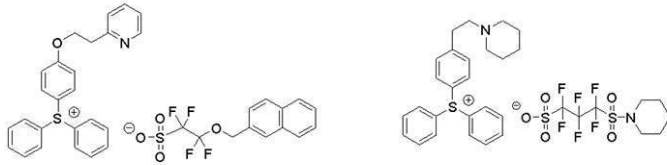
【化 6 9】



10

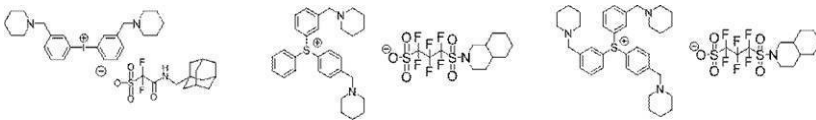


20



【 0 1 8 1】

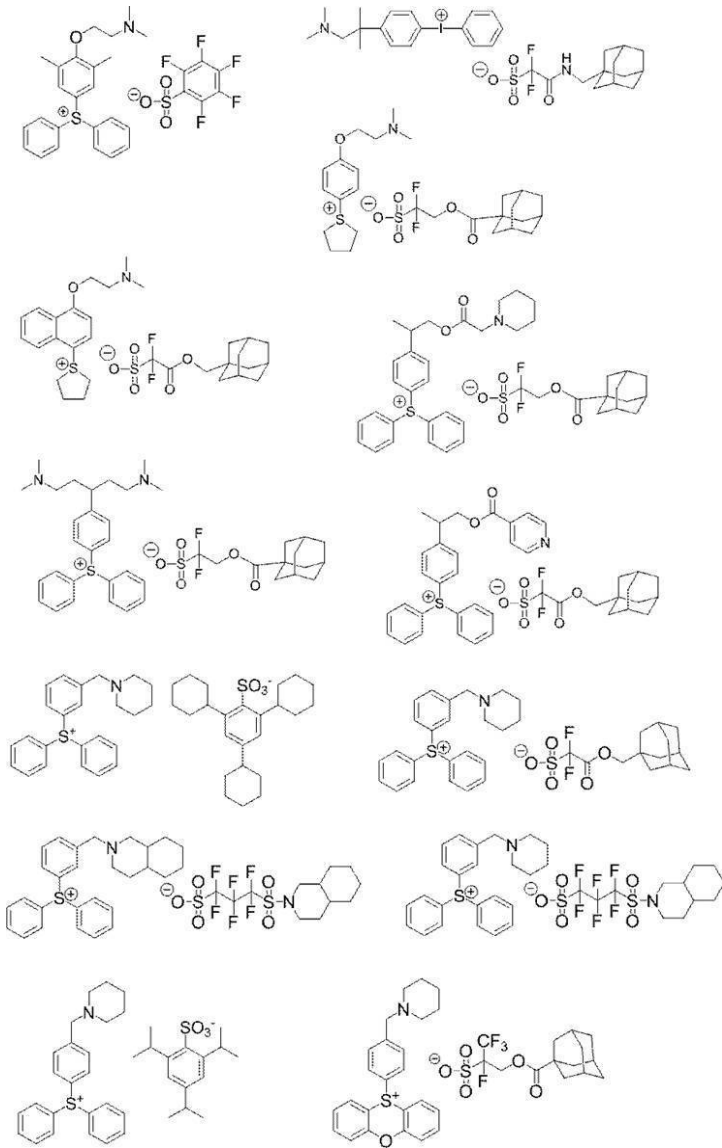
【化 7 0】



30

【 0 1 8 2】

【化 7 1】



10

20

30

【 0 1 8 3 】

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

化合物 (E) の含有量は、組成物の全固形分を基準として、通常は 0 . 0 0 1 ~ 1 0 質量 % の範囲内にあり、好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 質量 % 、より好ましくは 1 ~ 1 0 質量 % の範囲内にある。

なお、化合物 (E) からの発生酸の体積が大きい方が、解像性向上の観点から好ましい。

【 0 1 8 4 】

40

< 疎水性樹脂 >

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

疎水性樹脂は、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、極性物質および / または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、液浸液追随性の向上、アウトガスの抑制などを挙げることができる。

【 0 1 8 5 】

疎水性樹脂は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“珪素原子”、及び、

50

“樹脂の側鎖部分に含有された CH_3 部分構造”のいずれか1種以上を有することが好ましく、2種以上を有することがさらに好ましい。

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

【0186】

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

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

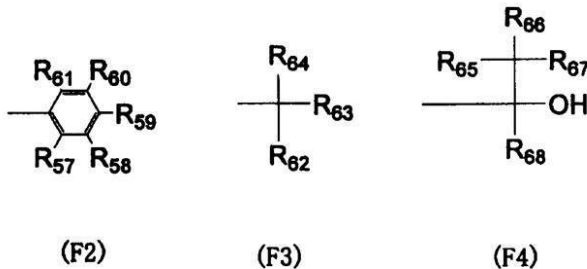
フッ素原子を有するシクロアルキル基及びフッ素原子を有するアリール基は、それぞれ、1つの水素原子がフッ素原子で置換されたシクロアルキル基及びフッ素原子を有するアリール基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

【0187】

フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、及びフッ素原子を有するアリール基として、好ましくは、下記一般式(F2)~(F4)で表される基を挙げることができるが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0188】

【化72】



【0189】

一般式(F2)~(F4)中、

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

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

【0190】

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

フッ素原子又は珪素原子を有する繰り返し単位の例としては、US2012/0251948A1〔0519〕に例示されたものを挙げることができる。

【0191】

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

10

20

30

40

50

い。

ここで、疎水性樹脂中の側鎖部分が有する CH_3 部分構造（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、疎水性樹脂の主鎖に直接結合しているメチル基（例えば、メタクリル酸構造を有する繰り返し単位の -メチル基）は、主鎖の影響により疎水性樹脂の表面偏在化への寄与が小さいため、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。

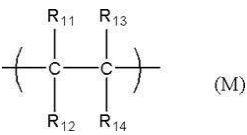
【0192】

より具体的には、疎水性樹脂が、例えば、下記一般式（M）で表される繰り返し単位などの、炭素-炭素二重結合を有する重合性部位を有するモノマーに由来する繰り返し単位を含む場合であって、 $R_{11} \sim R_{14}$ が CH_3 「そのもの」である場合、その 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、C-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。

【0193】

【化73】



【0194】

上記一般式（M）中、

$R_{11} \sim R_{14}$ 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。

【0195】

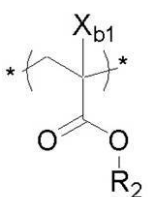
疎水性樹脂は、側鎖部分に CH_3 部分構造を有する繰り返し単位を有する樹脂であることが好ましく、このような繰り返し単位として、下記一般式（II'）で表される繰り返し単位、及び、下記一般式（III）で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位（x）を有していることがより好ましい。

【0196】

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。

【0197】

【化74】



(II')

【0198】

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、酸の作用により分解して極性基を生

じる基（酸分解性基）を有さない有機基であることが好ましい。

【0199】

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。

10

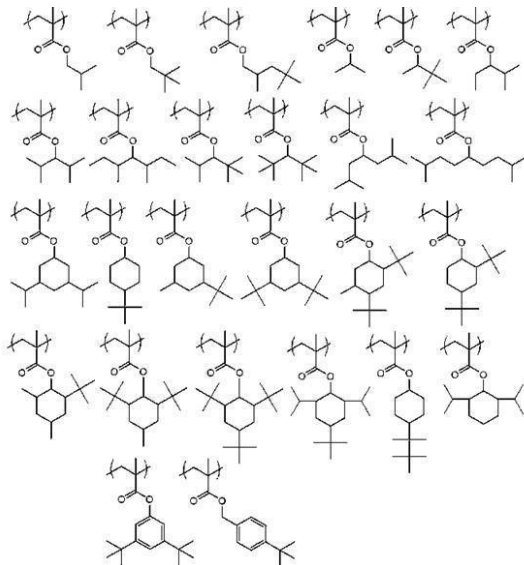
R_2 は、1つ以上の CH_3 部分構造を有する、アルキル基又はアルキル置換シクロアルキル基が好ましい。

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

一般式 (I 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。

【0200】

【化75】



20

30

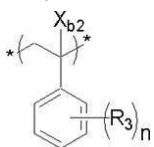
【0201】

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。

【0202】

【化76】



(III)

40

【0203】

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。

50

X_{b_2} 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、 X_{b_2} は水素原子である事が好ましい。

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“酸分解性基”を有さない有機基であることが好ましい。

【0204】

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。

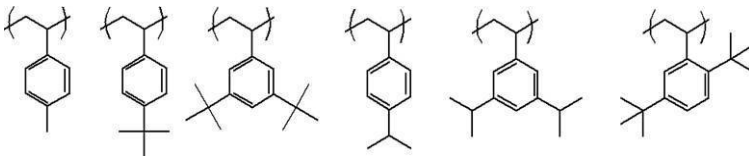
n は1から5の整数を表し、1~3の整数を表すことがより好ましく、1又は2を表すことが更に好ましい。

【0205】

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。

【0206】

【化77】



【0207】

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。

【0208】

疎水性樹脂が、側鎖部分に CH_3 部分構造を含む場合であり、更に、特にフッ素原子及び珪素原子を有さない場合、一般式 (I I ') で表される繰り返し単位、及び、一般式 (I I I) で表される繰り返し単位のうち少なくとも一種の繰り返し単位 (x) の含有量は、疎水性樹脂の全繰り返し単位に対して、90モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることがより好ましい。含有量は、疎水性樹脂の全繰り返し単位に対して、通常、100モル%以下である。

【0209】

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

【0210】

また、疎水性樹脂は、(i) フッ素原子及び/又は珪素原子を含む場合においても、(i i) 側鎖部分に CH_3 部分構造を含む場合においても、下記 (x) ~ (z) の群から選ばれた基を少なくとも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

【0211】

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、

10

20

30

40

50

ビス(アルキルカルボニル)メチレン基、ビス(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルスルホニル)メチレン基、ビス(アルキルスルホニル)イミド基、トリス(アルキルカルボニル)メチレン基、トリス(アルキルスルホニル)メチレン基等が挙げられる。

好ましい酸基としては、フッ素化アルコール基(好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基)、スルホンイミド基、ビス(アルキルカルボニル)メチレン基が挙げられる。

【0212】

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的具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。式中、R_xは水素原子、CH₃、CF₃、又は、CH₂OHを表す。

【0213】

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、先に塩基性化合物の項で説明したラクトン基と同様のラクトン基を有する繰り返し単位が挙げられる。

【0216】

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

【0217】

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

疎水性樹脂は、更に、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。

【0218】

フッ素原子を含む繰り返し単位は、疎水性樹脂に含まれる全繰り返し単位中10~100モル%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。

【0219】

一方、特に疎水性樹脂が側鎖部分にCH₃部分構造を含む場合においては、疎水性樹脂が、フッ素原子及び珪素原子を実質的に含有しない形態も好ましい。また、疎水性樹脂は、炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれる原子のみによって構成された繰り返し単位のみで実質的に構成されることが好ましい。

【0220】

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

また、疎水性樹脂は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

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

【0221】

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

【0222】

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

【0223】

<界面活性剤>

本発明の組成物は、更に、塗布性を向上させるため界面活性剤を含有していてもよい。界面活性剤の例としては、特に限定されるものではないが、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどのノニオン系界面活性剤、メガファックF171及びメガファックF176(DIC(株)製)やフロラードFC430(住友スリーエム製)やサーフィノールE1004(旭硝子製)、OMNOVA社製のPF656及びPF6320、等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマー、ポリシロキサンポリマーが

10

20

30

40

50

挙げられる。

本発明の組成物が界面活性剤を含有する場合、その含有率は、組成物の全量（溶剤を除く）に対して、好ましくは0.0001～2質量%であり、より好ましくは0.0005～1質量%である。

【0224】

<有機カルボン酸>

本発明の組成物は、上記成分の他に、有機カルボン酸を含有することが好ましい。このような有機カルボン酸化合物として、脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸、不飽和脂肪族カルボン酸、オキシカルボン酸、アルコキシカルボン酸、ケトカルボン酸、安息香酸誘導体、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸などを挙げることができるが、電子線露光を真空下で行う際には、レジスト膜表面より揮発して描画チャンバー内を汚染してしまう恐れがあるので、好ましい化合物としては、芳香族有機カルボン酸、その中でも例えば安息香酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸が好適である。

有機カルボン酸の配合率は、組成物の全固形分に対して、好ましくは0.5～15質量%であり、より好ましくは2～10質量%である。

本発明の組成物は、必要に応じて、更に、染料、可塑剤、酸増殖剤（国際公開第95/29968号公報、国際公開第98/24000号公報、特開平8-305262号公報、特開平9-34106号公報、特開平8-248561号公報、特表平8-503082号公報、米国特許第5,445,917号明細書、特表平8-503081号公報、米国特許第5,534,393号明細書、米国特許第5,395,736号明細書、米国特許第5,741,630号明細書、米国特許第5,334,489号明細書、米国特許第5,582,956号明細書、米国特許第5,578,424号明細書、米国特許第5,453,345号明細書、米国特許第5,445,917号明細書、欧州特許第665,960号明細書、欧州特許第757,628号明細書、欧州特許第665,961号明細書、米国特許第5,667,943号明細書、特開平10-1508号公報、特開平10-282642号公報、特開平9-512498号公報、特開2000-62337号公報、特開2005-17730号公報、特開2008-209889号公報等に記載）等を含含有していてもよい。これらの化合物については、いずれも特開2008-268935号公報に記載のそれぞれの化合物を挙げることができる。

【0225】

<カルボン酸オニウム塩>

本発明の組成物は、カルボン酸オニウム塩を含有してもよい。カルボン酸オニウム塩としては、カルボン酸スルホニウム塩、カルボン酸ヨードニウム塩、カルボン酸アンモニウム塩などを挙げることができる。特に、カルボン酸オニウム塩としては、カルボン酸スルホニウム塩、カルボン酸ヨードニウム塩が好ましい。更に、本発明においては、カルボン酸オニウム塩のカルボキシレート残基が芳香族基、炭素-炭素2重結合を含有しないことが好ましい。特に好ましいアニオン部としては、炭素数1～30の直鎖、分岐、単環または多環環状アルキルカルボン酸アニオンが好ましい。さらに好ましくはこれらのアルキル基の一部または全てがフッ素で置換されたカルボン酸のアニオンが好ましい。アルキル鎖中に酸素原子を含んでいても良い。これにより220nm以下の光に対する透明性が確保され、感度、解像力が向上し、疎密依存性、露光マージンが改良される。

カルボン酸オニウム塩の配合率は、組成物の全固形分に対して、好ましくは1～15質量%であり、より好ましくは2～10質量%である。

【0226】

<酸増殖剤>

本発明の感活性光線性又は感放射線性組成物は、更に、酸の作用により分解して酸を発生する化合物（以下、酸増殖剤とも表記する）を1種又は2種以上含んでいてもよい。酸増殖剤が発生する酸は、スルホン酸、メチド酸又はイミド酸であることが好ましい。酸増

増殖剤の含有量としては、樹脂組成物の全固形分を基準として、0.1～50質量%であることが好ましく、0.5～30質量%であることがより好ましく、1.0～20質量%であることが更に好ましい。

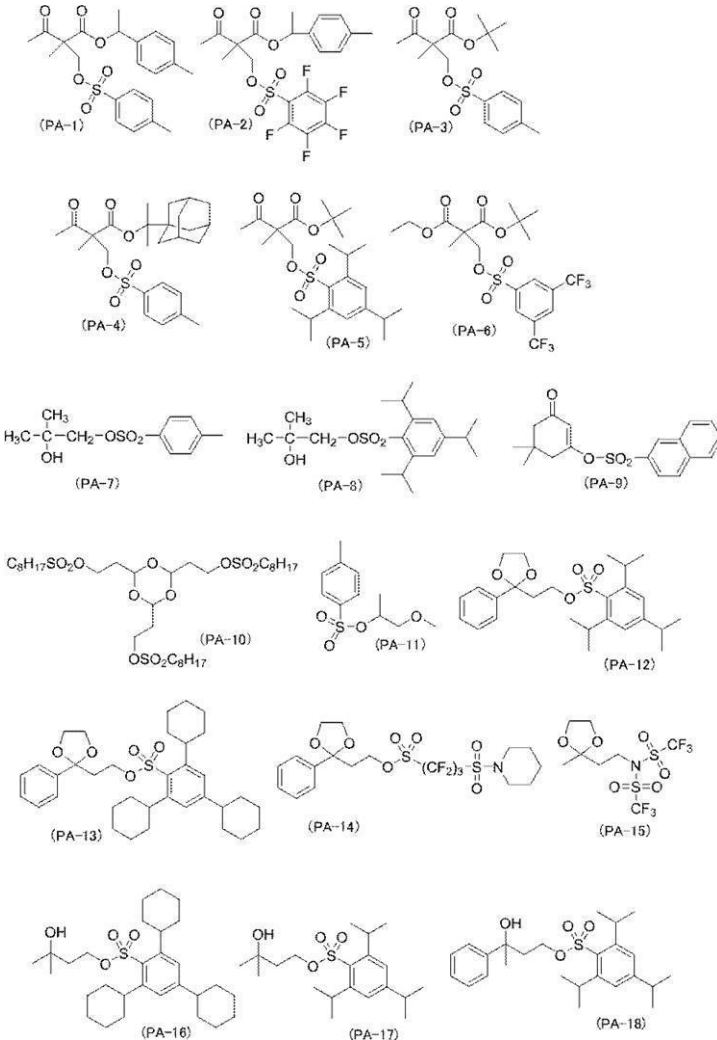
酸増殖剤と酸発生剤との量比（組成物中の全固形分を基準にした酸増殖剤の固形分量／組成物中の全固形分を基準にした酸発生剤の固形分量）としては、特に制限されないが、0.01～50が好ましく、0.1～20がより好ましく、0.2～1.0が特に好ましい。

以下に本発明に用いることができる酸増殖剤の例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0227】

10

【化80】



20

30

【0228】

< 溶剤 >

40

本発明の組成物は溶剤を含有していてもよく、溶剤としては、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、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）、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）、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、1-メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ε-ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピレンカーボ

50

ネート、エチレンカーボネートなどが好ましい。これらの溶剤は単独もしくは組み合わせて用いられる。

本発明の組成物の固形分は、上記溶剤に溶解し、本発明の組成物の固形分濃度は、1～40質量%が好ましく、より好ましくは1～30質量%、更に好ましくは3～20質量%である。

【0229】

<感活性光線性又は感放射線性膜、及びマスクブランクス>

本発明は、本発明の組成物を含む感活性光線性又は感放射線性膜にも関し、このような膜は、例えば、本発明の組成物が基板等の支持体上に塗布されることにより形成される。この膜の厚みは、0.02～0.1μmが好ましい。基板上に塗布する方法としては、スピコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により基板上に塗布されるが、スピン塗布が好ましく、その回転数は1000～3000rpmが好ましい。塗布膜は60～150で1～20分間、好ましくは80～120で1～10分間プリベークして薄膜を形成する。

被加工基板及びその最表層を構成する材料は、例えば、半導体用ウェハの場合、シリコンウェハを用いることができ、最表層となる材料の例としては、Si、SiO₂、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG、SOG、有機反射防止膜等が挙げられる。

【0230】

また、本発明は、上記のようにして得られる感活性光線性又は感放射線性膜を備えたマスクブランクスにも関する。このようなレジスト膜を具備するマスクブランクスを得るために、フォトリソ作製のフォトリソマスクブランクス上にパターンを形成する場合、使用される透明基板としては、石英、フッ化カルシウム等の透明基板を挙げることができる。一般には、上記基板上に、遮光膜、反射防止膜、更に位相シフト膜、追加的にはエッチングストッパー膜、エッチングマスク膜といった機能性膜の必要なものを積層する。機能性膜の材料としては、ケイ素、又はクロム、モリブデン、ジルコニウム、タンタル、タングステン、チタン、ニオブ等の遷移金属を含有する膜が積層される。また、最表層に用いられる材料としては、ケイ素又はケイ素に酸素及び/又は窒素を含有する材料を主構成材料とするもの、更にそれらに遷移金属を含有する材料を主構成材料とするケイ素化合物材料や、遷移金属、特にクロム、モリブデン、ジルコニウム、タンタル、タングステン、チタン、ニオブ等より選ばれる1種以上、又は更にそれらに酸素、窒素、炭素より選ばれる元素を1以上含む材料を主構成材料とする遷移金属化合物材料が例示される。

遮光膜は単層でもよいが、複数の材料を塗り重ねた複層構造であることがより好ましい。複層構造の場合、1層当たりの膜の厚みは、特に限定されないが、5～100nmであることが好ましく、10～80nmであることがより好ましい。遮光膜全体の厚みとしては、特に制限されるものではないが、5～200nmであることが好ましく、10～150nmであることがより好ましい。

これらの材料のうち、一般にクロムに酸素や窒素を含有する材料を最表層に具備するフォトリソマスクブランクス上で、組成物を用いてパターン形成を行った場合、基板付近でくびれ形状が形成される、いわゆるアンダーカット形状となりやすいが、本発明を用いた場合、従来のものに比べてアンダーカット問題を改善することができる。

水で、この感活性光線性又は感放射線性膜には活性光線又は放射線（電子線等）を照射し（以下、「露光」とも称する）、好ましくはベーク（通常80～150、より好ましくは90～130）を行った後、現像する。これにより良好なパターンを得ることができる。そしてこのパターンをマスクとして用いて、適宜エッチング処理及びイオン注入などを行い、半導体微細回路及びインプリント用モールド構造体等を作成する。

なお、本発明の組成物を用いて、インプリント用モールドを作製する場合のプロセスについては、例えば、特許第4109085号公報、特開2008-162101号公報、及び、「ナノインプリントの基礎と技術開発・応用展開 ナノインプリントの基板技術と最新の技術展開 編集：平井義彦（フロンティア出版）」に記載されている。

【0231】

10

20

30

40

50

<パターン形成方法>

本発明の組成物は、以下に示すネガ型パターンの形成プロセスに好適に用いることができる。すなわち、本発明の組成物を基板上に塗布してレジスト膜を形成することと、レジスト膜に活性光線又は放射線を照射（すなわち露光）することと、露光した膜を現像液を用いて現像することによりネガ型パターンを形成することを含むプロセスに好ましく用いることができる。このようなプロセスとしては、例えば、特開2008-292975号公報、特開2010-217884号公報などに記載されているプロセスを用いることができる。

本発明は、上記レジスト膜、または、上記膜を備えたマスクブランクスを露光すること、及び、上記露光されたレジスト膜、または、露光された上記膜を具備するマスクブランクスを現像することを含む、パターン形成方法にも関する。本発明において、上記露光が電子線又は極紫外線を用いて行われることが好ましい。

10

【0232】

精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上への露光（パターン形成工程）は、まず、本発明のレジスト膜にパターン状に電子線又は極紫外線（EUV）照射を行うことが好ましい。露光量は、電子線の場合、 $0.1 \sim 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度、好ましくは $3 \sim 10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度、極紫外線の場合、 $0.1 \sim 20 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度、好ましくは $3 \sim 15 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度となるように露光する。次いで、ホットプレート上で、 $60 \sim 150$ で $1 \sim 20$ 分間、好ましくは $80 \sim 120$ で $1 \sim 10$ 分間、露光後加熱（ポストエクスポージャーバーク）を行い、次いで、現像、リンス、乾燥することによりパターンを形成する。続いて、現像液を用いて、 $0.1 \sim 3$ 分間、好ましくは $0.5 \sim 2$ 分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像する。

20

【0233】

現像液としては、アルカリ現像液を使用することができる。

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級アミン、2級アミン、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。さらに、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使用することもできる。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常 $0.1 \sim 20$ 質量%である。アルカリ現像液のpHは、通常 $10.0 \sim 15.0$ である。

30

さらに、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

本発明の組成物は、ネガ型パターンの形成に用いられるネガ型レジスト組成物であるため、未露光部分の膜は溶解し、露光された部分は化合物の架橋により現像液に溶解し難い。これを利用して、基板上に目的のパターンを形成することができる。

【0234】

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。

40

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パーサブプロセスの芯材（コア）として使用できる。

【0235】

なお、本発明におけるパターン形成方法においては、レジスト膜の上層にトップコート形成しても良い。トップコートは、レジスト膜と混合せず、さらにレジスト膜上層に均一に塗布できることが好ましい。

トップコートについては、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、例えば、特開2014-059543号公報の段落<0072>～<0082>の記載に基づいてトップコートを形成できる。

50

【0236】

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

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

【実施例】

【0237】

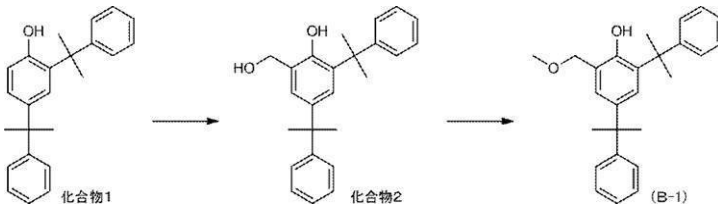
以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0238】

（合成例）化合物（B-1）の合成

【0239】

【化81】



【0240】

化合物2の合成：フラスコ中で水酸化カリウム（4.24g）、メタノール（60g）、水（20g）を混合し、そこへ化合物1（20g）、パラホルムアルデヒド（5.5g）を加えた。次いで、この混合液を50℃で8時間攪拌した。この反応液に1N塩酸100ml、酢酸エチル200mlを加え、分液を行い、得られた有機層を水（200ml×3）で洗浄後、濃縮することにより化合物2を得た。得られた化合物2は精製を行わず次の反応に使用した。

化合物（B-1）の合成：上記で得られた化合物2の全量をメタノール（100g）に溶解した後、そこへ硫酸（0.6g）を加え、溶液を50℃で5時間攪拌した。この反応液に、酢酸エチル（200ml）、飽和重曹水（100ml）を加え、分液を行い、得られた有機層を水（200ml×3）で洗浄し、B-1の粗生成物を得た。この粗生成物をカラムクロマトグラフィーにて精製することにより、化合物（B-1）を9.2g得た。

得られた化合物（B-1）の¹H-NMRチャート（¹H/aceton-d₆）を図1に示す。

【0241】

実施例及び比較例で使用した化合物を以下に示す。

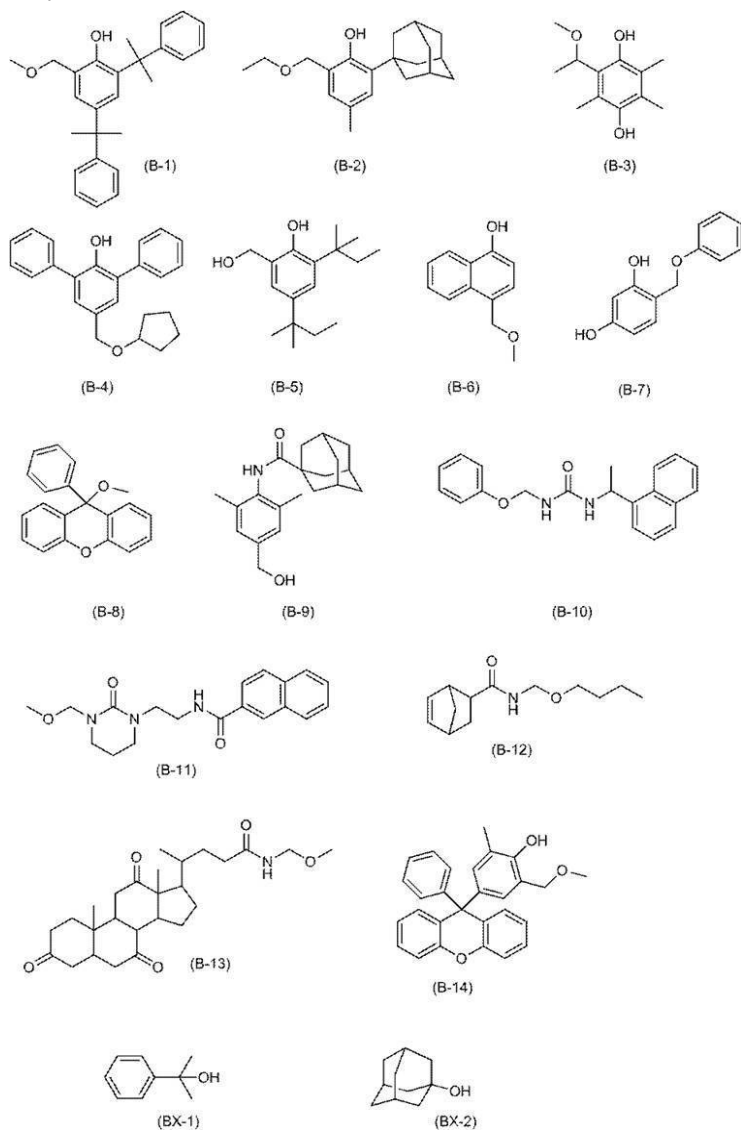
【0242】

10

20

30

【化 8 2】



10

20

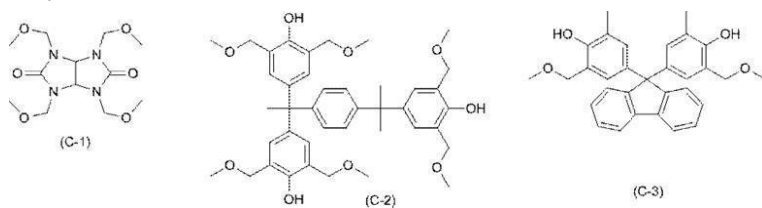
30

【 0 2 4 3 】

< 架橋剤 >

【 0 2 4 4 】

【化 8 3】



40

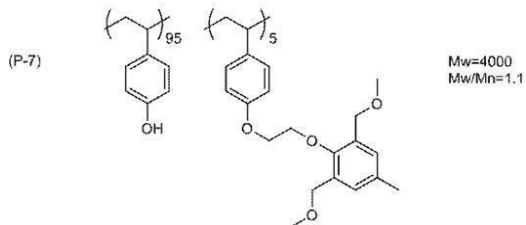
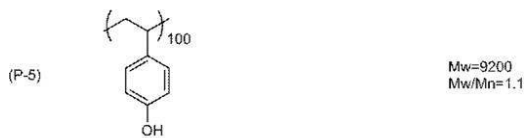
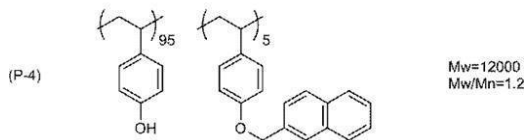
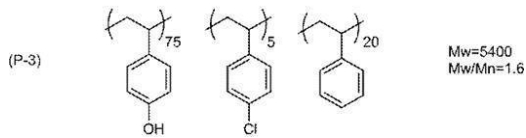
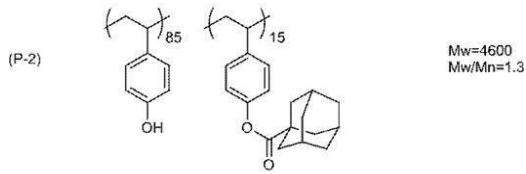
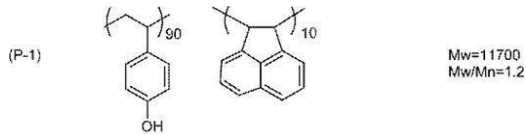
【 0 2 4 5 】

< アルカリ可溶性樹脂 >

アルカリ可溶性樹脂 (A) として、下記に示す樹脂 (P - 1) ~ (P - 7) を使用した。組成比 (モル比)、重量平均分子量 M_w 、分散度 M_w / M_n と共に示す。ここで、重量平均分子量 M_w (ポリスチレン換算)、数平均分子量 M_n (ポリスチレン換算) 及び分散度 M_w / M_n は、GPC (溶媒: THF) 測定により算出した。また、組成比 (モル比) は $^1\text{H-NMR}$ 測定により算出した。

【 0 2 4 6 】

【化 8 4】



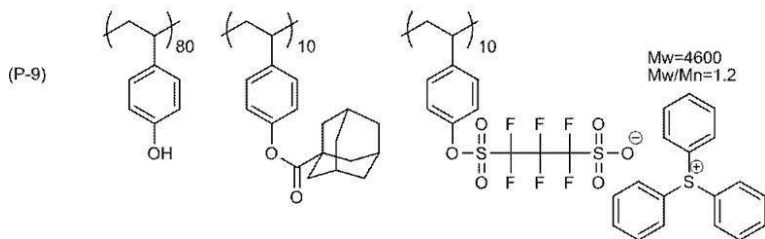
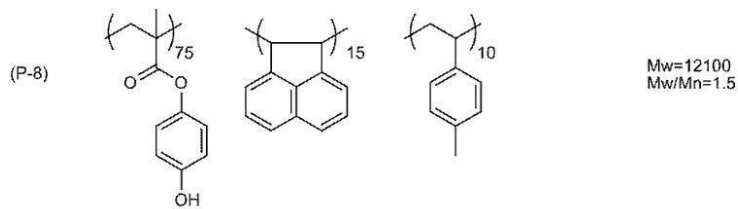
10

20

30

【 0 2 4 7 】

【化 8 5】



40

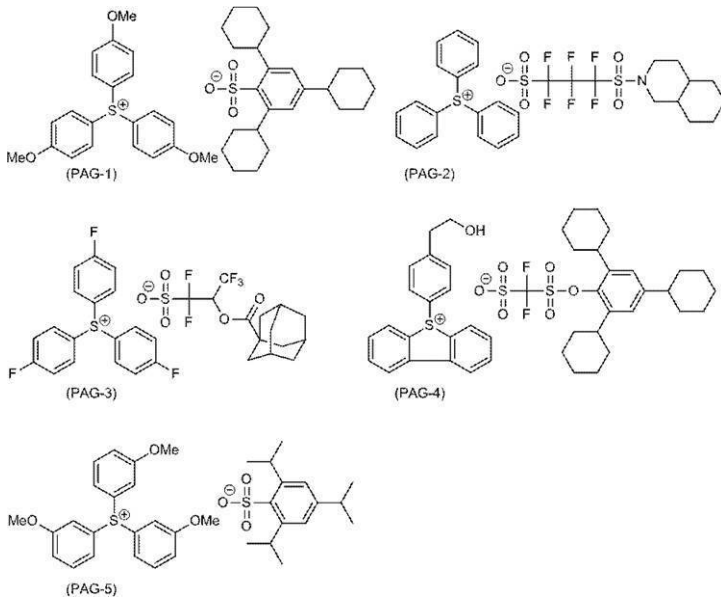
【 0 2 4 8 】

< 酸発生剤 >

酸発生剤として、下記に示す化合物 P A G - 1 ~ P A G - 5 を使用した。

【 0 2 4 9 】

【化 8 6】



10

【 0 2 5 0 】

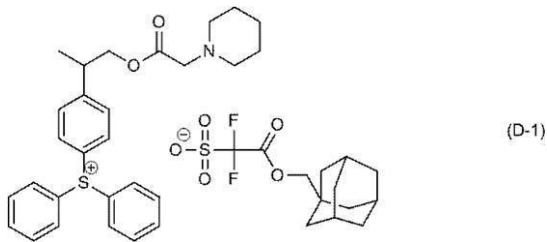
< 塩基性化合物 >

塩基性化合物として、下記に示す化合物 D - 1 ~ D - 5 を使用した。

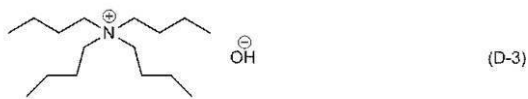
20

【 0 2 5 1 】

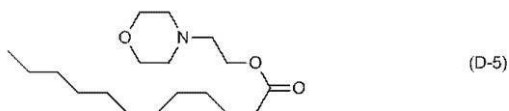
【化 8 7】



30



40



【 0 2 5 2 】

< 添加剤 (有機カルボン酸) >

E 1 : 2 - ヒドロキシ - 3 - ナフトエ酸

E 2 : 2 - ナフトエ酸

50

E 3 : 安息香酸

< 界面活性剤 >

W - 1 : PF 6 3 2 0 (OMNOVA (株) 製)

W - 2 : メガファック F 1 7 6 (DIC (株) 製 ; フッ素系)

W - 3 : ポリシロキサンポリマー KP - 3 4 1 (信越化学工業 (株) 製 ; シリコン系)

< 溶剤 >

SL - 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (1 - メトキシ - 2 - プロパノール)

SL - 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (1 - メトキシ - 2 - アセトキシプロパン)

SL - 3 : 2 - ヘプタノン

SL - 4 : 乳酸エチル

SL - 5 : シクロヘキサノン

SL - 6 : - ブチロラクトン

SL - 7 : プロピレンカーボネート

【 0 2 5 3 】

【表 1】

表1	レジスト組成物	アルカリ可溶性樹脂	(g)	化合物B	(g)	酸発生剤	(g)	塩基性化合物	(g)	架橋剤	(g)	添加剤	(g)	界面活性剤	(g)	溶剤	(質量比)	固形分濃度 (wt%)
R-1	P-1	B-1	10	B-1	4.5	PAG-1	2.9	D-2	0.5					W-2	0.05	SL-3/SL-6	70/30	4.0
R-2	P-2	B-2	10	B-2	4.6	PAG-2	3.0	D-5	0.4					W-3	0.05	SL-1/SL-5	60/40	4.0
R-3	P-3	B-3	10	B-3	4.2	PAG-4	2.3	D-3	0.2					W-2	0.05	SL-1/SL-5	80/20	4.0
R-4	P-4	B-4	10	B-4	5.1	PAG-5	1.8	D-4	0.4					W-3	0.05	SL-3/SL-4	80/20	4.0
R-5	P-5	B-5	10	B-5	5.5	PAG-3	2.5	D-5	0.5					W-2	0.05	SL-1/SL-5/SL-7	70/20/10	4.0
R-6	P-6	B-6	10	B-6	4.6	PAG-3	2.4	D-4	0.5					W-3	0.05	SL-3/SL-6	90/10	4.0
R-7	P-3	B-7	10	B-7	4.2	PAG-5	2.8	D-5	0.4			E-1	0.2	W-1	0.05	SL-2/SL-7	90/10	4.0
R-8	P-1	B-8	10	B-8	4.7	PAG-5	2.4	D-3	0.5					W-1	0.05	SL-1/SL-6	80/20	4.0
R-9	P-2	B-9	10	B-9	4.5	PAG-4	2.7	D-2	0.2					W-1	0.05	SL-1/SL-5	60/40	4.0
R-10	P-3	B-10	10	B-10	5.5	PAG-1	2.3	D-4	0.4					W-1	0.05	SL-3/SL-6	90/10	4.0
R-11	P-5/P-6	B-11	8/2	B-11	5.6	PAG-4	2.7	D-1	0.5					W-1	0.05	SL-2/SL-7	90/10	4.0
R-12	P-4	B-12	10	B-12	4.3	PAG-3	3.1	D-3	0.5			E-2	0.3	W-3	0.05	SL-1/SL-5	60/40	4.0
R-13	P-2/P-7	B-13	5/5	B-13	4.2	PAG-2	2.7	D-1	0.3					W-3	0.05	SL-1/SL-7	90/10	4.0
R-14	P-1	B-1	10	B-1	4.8	PAG-5	2.6	D-5	0.5			E-2	2	W-1	0.05	SL-3/SL-6	70/30	4.0
R-15	P-2	B-8	10	B-8	4.1	PAG-4	2.1	D-3	0.5			C-2	1.2	W-1	0.05	SL-1/SL-5	80/20	4.0
R-16	P-5	B-11	10	B-11	4.6	PAG-3	1.9	D-4	0.2			C-3	1.5	W-3	0.05	SL-1/SL-5	70/30	4.0
R-17	P-8	B-1	10	B-1	5.6	PAG-3	2.6	D-5	0.4					W-2	0.05	SL-1/SL-5	80/20	4.0
R-18	P-9	B-2	10	B-2	4.0	PAG-3	2.3	D-4	0.4			E-3	0.3	W-1	0.05	SL-1/SL-5	70/30	4.0
R-19	P-3	B-1/B-10	10	B-1/B-10	2.2/2.0	PAG-4	2.7	D-5	0.4					W-3	0.05	SL-1/SL-5	60/40	4.0
R-20	P-1	B-14	10	B-14	4.8	PAG-3	2.6	D-3	0.5					W-1	0.05	SL-2/SL-7	90/10	4.0
	レジスト組成物	化合物	(g)	化合物	(g)	酸発生剤	(g)	塩基性化合物	(g)	架橋剤	(g)	添加剤	(g)	界面活性剤	(g)	溶剤	(質量比)	固形分濃度 (wt%)
R-21	P-1	BX-1	10	BX-1	4.3	PAG-1	2.9	D-2	0.5					W-2	0.05	SL-3/SL-6	70/30	4.0
R-22	P-5	BX-2	10	BX-2	4.4	PAG-3	2.5	D-5	0.5					W-2	0.05	SL-1/SL-5/SL-7	70/20/10	4.0

10

20

30

【0254】

< EB露光 ; ネガ型 ; アルカリ現像 >

40

[支持体の準備]

支持体として、酸化Cr蒸着した6インチシリコンウェハー（通常のフォトマスクブランクスに使用する遮蔽膜処理を施したものを）を準備した。

【0255】

[レジスト塗布液の準備]

表1に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについて全固形分濃度4.0質量%の溶液を調製し、これを0.04μmの孔径を有するポリテトラフルオロエチレンフィルターで濾過してレジスト塗布液を調製した。

【0256】

[レジスト膜の作製]

50

酸化Cr蒸着した上記6インチウェハー上に東京エレクトロン製スピコートマーMark 8を用いてレジスト塗布液を塗布し、110、90秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚50nmのレジスト膜を得た。すなわち、レジスト塗布マスクブランクスを得た。

【0257】

[ネガ型レジストパターンの作製]

このレジスト膜に電子線描画装置((株)エリオニクス社製;ELS-7500、加速電圧50keV)を用いて、電子線をパターン照射した。照射後に、ウェハーを110、90秒間ホットプレート上で加熱し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)水溶液を用いて60秒間浸漬した後、30秒間、水でリンスして乾燥した。

10

【0258】

[レジストパターンの評価]

得られたパターンの、感度、解像力(L/S解像力、孤立スペースパターン解像力)、ブリッジマージン、ラインエッジラフネス(LEER)、真空PED安定性について、下記の方法で評価した。

【0259】

[感度]

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡((株)日立製作所製S-4300)を用いて観察した。線幅50nmの1:1ラインアンドスペースのレジストパターンを解像するときの露光量を感度とした。この値が小さいほど、感度が高い。

20

【0260】

[L/S解像力]

上記の感度を示す露光量における限界解像力(ラインとスペース(ライン:スペース=1:1)が分離解像する最小の線幅)をL/S解像力(nm)とした。

【0261】

[ブリッジマージン]

線幅50nmのラインパターンを露光する際に、上記の感度から照射量を大きくしたときに、スペース間にブリッジが発生し始めたときのスペース幅を「ブリッジマージン」の指標とした。上記の値が小さいほど性能が良好であることを示す。

【0262】

[孤立スペースパターン解像力]

上記感度における孤立スペース(ライン:スペース=100:1)の限界解像力(ラインとスペースが分離解像する最小のスペース幅)を求めた。そして、この値を「孤立スペースパターン解像力(nm)」とした。この値が小さいほど性能が良好であることを示す。

30

【0263】

[真空PED]

0.1μmラインパターンを、上記線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンを解像する感度の露光量で露光後、速やかに露光機から取り出してPEB処理(120、90秒)したライン線幅寸法(0h)と、24時間後に露光機から取り出してPEB処理(120、90秒)したウェハー上のライン線幅寸法(24h)を測長し、線幅変化率を以下の式により算出した。

40

線幅変化率(%) = (|ライン線幅寸法(0h) - ライン線幅寸法(24h)|) μm / 0.1 μm × 100

値が小さいほど良好な性能であることを示し、真空PED安定性の指標とした。

【0264】

[ラインエッジラフネス(LEER)]

上記の感度を示す露光量で、線幅50nmの1:1ラインアンドスペースパターンを形成した。そして、その長さ方向50μmに含まれる任意の30点について、走査型電子顕微鏡((株)日立製作所製S-9220)を用いて、エッジがあるべき基準線から実際の

50

エッジまでの距離を測定した。そして、この距離の標準偏差を求め、3 を算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【 0 2 6 5 】

【 表 2 】

表2 EB露光/アルカリ現像/ネガ型

実施例	レジスト組成物	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	L/S解像力 [nm]	真空PED	孤立スペース パターン解像力 [nm]	ブリッジ マージン [nm]	LER [nm]
実施例1	R-1	20.3	20	0.7	25	75.0	4.0
実施例2	R-2	20.3	20	0.7	25	75.0	4.2
実施例3	R-3	21.1	20	1.3	25	75.0	4.9
実施例4	R-4	20.6	20	0.9	25	75.0	4.2
実施例5	R-5	20.1	20	0.8	25	75.0	4.6
実施例6	R-6	20.4	22.5	1.4	27.5	75.0	4.4
実施例7	R-7	20.4	22.5	1.2	27.5	75.0	4.3
実施例8	R-8	27.5	25	0.9	25	75.0	4.9
実施例9	R-9	20.4	20	0.8	25	75.0	4.1
実施例10	R-10	20.2	20	0.7	25	75.0	4.5
実施例11	R-11	20.9	20	0.9	25	75.0	4.1
実施例12	R-12	20.5	20	1.3	25	75.0	4.3
実施例13	R-13	20.7	22.5	0.9	27.5	75.0	4.0
実施例14	R-14	20.7	20	0.8	25	75.0	4.6
実施例15	R-15	24.4	20	0.9	25	75.0	4.4
実施例16	R-16	20.4	22.5	0.7	27.5	75.0	5.1
実施例17	R-17	20.5	20	0.8	25	75.0	4.6
実施例18	R-18	21.0	20	0.9	25	75.0	4.3
実施例19	R-19	20.5	22.5	0.8	25	75.0	4.4
実施例20	R-20	20.2	20	0.7	25	75.0	4.6

実施例	レジスト組成物	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	LS解像力 [nm]	真空PED	孤立スペース パターン解像力 [nm]	ブリッジ マージン [nm]	LER [nm]
比較例1	R-21	38.7	35	5.1	35	112.5	6.5
比較例2	R-22	解像せず	-	-	-	-	-

【 0 2 6 6 】

表 2 に示す結果から、アルカリ可溶性樹脂 (A) と本発明における化合物 (B) とを含有する実施例 1 ~ 2 0 のレジスト組成物は、本発明における化合物 (B) を含有しない比較例 1 ~ 2 のレジスト組成物に対して、EB露光において、感度、解像力、ブリッジマージン、LER、真空PED安定性に優れていた。

特に、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する塩基性化合物を使用した実施例 1、9、11及び13は、LERがより優れたものとなった。

また、分子量が250以上の化合物 (B) を使用した実施例 1、2、4、5、8~11及び13~20は、真空PED安定性がより優れたものとなった。

【 0 2 6 7 】

< EUV露光 ; ネガ型 ; アルカリ現像 >

[レジスト塗布液の準備]

上述したEB露光において使用したレジスト塗布液と同じレジスト塗布液を調製した。

【 0 2 6 8 】

[レジスト膜の作製]

酸化Cr蒸着した上記6インチウェハ-上に東京エレクトロン製スピンコーターMar

10

20

30

40

50

k 8 を用いてレジスト塗布溶液を塗布し、110、90 秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚 50 nm のレジスト膜を得た。すなわち、レジスト塗布マスクブランクスを得た。

【0269】

[ネガ型レジストパターンの作製]

このレジスト膜に、EUV 光 (波長 13 nm) を用いて、線幅 50 nm の 1 : 1 ラインアンドスペースパターンの反射型マスクを介して、露光を行った後、110 で 90 秒間ベークした。その後、2.38 質量% テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) 水溶液を用いて現像した。

【0270】

[レジストパターンの評価]

得られたレジストパターンに関し、下記の方法で、感度、解像力、パターン形状およびラインエッジラフネス (LER) について評価した。

【0271】

[感度]

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡 ((株)日立製作所製 S-4300) を用いて観察した。線幅 50 nm の 1 : 1 ラインアンドスペースのレジストパターンを解像するときの露光量を感度とした。この値が小さいほど、感度が高い。

【0272】

[L/S 解像力]

得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡 ((株)日立製作所製 S-4300) を用いて観察した。線幅 50 nm の 1 : 1 ラインアンドスペースのレジストパターンを解像するときの露光量における限界解像力 (ラインとスペース (ライン : スペース = 1 : 1) が分離解像する最小の線幅) を L/S 解像力 (nm) とした。

【0273】

[ラインエッジラフネス (LER)]

上記の感度を示す露光量で、線幅 50 nm の 1 : 1 ラインアンドスペースパターンを形成した。そして、その長さ方向 50 μm に含まれる任意の 30 点について、走査型電子顕微鏡 ((株)日立製作所製 S-9220) を用いて、エッジがあるべき基準線からの距離を測定した。そして、この距離の標準偏差を求め、3 を算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【0274】

10

20

30

【表 3】

表3 EUVアルカリ現像ネガ

実施例	レジスト組成物	感度 (mJ/cm ²)	L/S解像力 [nm]	LER [nm]
実施例21	R-1	15.6	20	4.1
実施例22	R-2	15.5	20	4.2
実施例23	R-3	16.1	21	4.3
実施例24	R-4	15.5	21	4.2
実施例25	R-5	16.4	21	4.6
実施例26	R-6	15.8	23	4.3
実施例27	R-7	15.7	22	4.2
実施例28	R-8	18.1	20	4.9
実施例29	R-9	15.6	20	4.0
実施例30	R-10	15.7	21	4.4
実施例31	R-11	15.8	19	4.1
実施例32	R-12	15.9	21	4.3
実施例33	R-13	15.8	21	4.0
実施例34	R-14	15.7	21	4.3
実施例35	R-15	17.5	24	4.9
実施例36	R-16	16.1	21	4.2
実施例37	R-17	15.8	20	4.2
実施例38	R-18	15.9	20	4.3
実施例39	R-19	15.7	20	4.3
実施例40	R-20	16.1	20	4.2
実施例	レジスト組成物	感度 (mJ/cm ²)	LS解像力 [nm]	LER [nm]
比較例3	R-21	23.5	33	5.5
比較例4	R-22	解像せず	-	-

【 0 2 7 5 】

表 3 に示す結果から、アルカリ可溶性樹脂 (A) と本発明における化合物 (B) とを含有する実施例 2 1 ~ 4 0 のレジスト組成物は、本発明における化合物 (B) を含有しない比較例 3 ~ 4 のレジスト組成物に対して、EUV露光において、感度、解像力、LERに優れていた。

特に、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下する塩基性化合物を使用した実施例 2 1、2 9、3 1 及び 3 3 は、LERがより優れたものとなった。

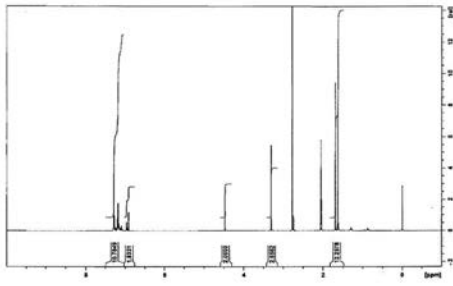
10

20

30

40

【 図 1 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2015/075456
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F7/004-7/18 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-016478 A (Fujifilm Corp.), 30 January 2014 (30.01.2014), claims 1 to 18; paragraph [0001]; examples & US 2015/0086911 A1 claims 1 to 18; paragraph [0003]; examples; paragraphs [0493] to [0711] & WO 2014/010392 A1 & TW 201403227 A & KR 10-2015-0004425 A	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 23 October 2015 (23.10.15)		Date of mailing of the international search report 02 November 2015 (02.11.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/075456

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-137524 A (Fujifilm Corp.), 11 July 2013 (11.07.2013), claims 1 to 15; paragraph [0001]; examples; paragraph [0205], Res-16, 19; paragraph [0211], Ad-1 & US 2014/0248556 A1 claims 1 to 18; paragraph [0002]; examples; paragraph [0416], Res-15, Res-18; paragraph [0419], Ad-1 & WO 2013/081168 A1 & TW 201321895 A & CN 104067174 A & KR 10-2014-0090615 A	1-5, 7-9, 12
X	JP 2013-064988 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 11 April 2013 (11.04.2013), claims 1 to 16; examples; paragraphs [0148] to [0169] & US 2013/0052587 A1 claims 1 to 16; examples; paragraphs [0156] to [0184] & KR 10-2013-0023141 A & TW 201319742 A	1-9, 12
X	JP 2014-134686 A (Fujifilm Corp.), 24 July 2014 (24.07.2014), claims 1 to 19; examples & WO 2014/109337 A1 & TW 201430495 A & KR 10-2015-0095762 A & CN 104919369 A	1-12

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 7 5 4 5 6													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(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 (IPC)) Int.Cl. G03F7/004-7/18															
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2015年														
日本国実用新案登録公報	1996-2015年														
日本国登録実用新案公報	1994-2015年														
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用了用語)															
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 2014-016478 A (富士フイルム株式会社) 2014.01.30, 請求項 1-18, [0001], 実施例 & US 2015/0086911 A1, Claims 1-18, [0003], EXAMPLES [0493]-[0711] & WO 2014/010392 A1 & TW 201403227 A & KR 10-2015-0004425 A	1-12													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。													
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 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	
* 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 23.10.2015		国際調査報告の発送日 02.11.2015													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 倉持 俊輔	2H 5706												
		電話番号 03-3581-1101 内線 3231													

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 7 5 4 5 6
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-137524 A (富士フイルム株式会社) 2013. 07. 11, 請求項 1-15, [0001], 実施例, [0205] Res-16, 19, [0211] Ad-1 & US 2014/0248556 A1, Claims 1-18, [0002], EXAMPLES [0416] Res-15, Res-18, [0419] Ad-1 & WO 2013/081168 A1 & TW 201321895 A & CN 104067174 A & KR 10-2014-0090615 A	1-5, 7-9, 12
X	JP 2013-064988 A (信越化学工業株式会社) 2013. 04. 11, 請求項 1-16, 実施例, [0148]-[0169] & US 2013/0052587 A1, Claims 1-16, EXAMPLES [0156]-[0184] & KR 10-2013-0023141 A & TW 201319742 A	1-9, 12
X	JP 2014-134686 A (富士フイルム株式会社) 2014. 07. 24, 請求項 1-19, 実施例 & WO 2014/109337 A1 & TW 201430495 A & KR 10-2015-0095762 A & CN 104919369 A	1-12

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

Fターム(参考) 2H225 AC00 AE04P AE05P AE22P AF23P AF24P AF27P AF28P AF29P AF39P
 AF52P AF53P AF54P AF56P AF64P AF67P AF68P AF70P AF94P AF99P
 AM12P AM13P AM15P AM16P AM66P AM86P AN02P AN08P AN11P AN21P
 AN24P AN29P AN30P AN32P AN38P AN39P AN42P AN45P AN54P AN57P
 AN61P AN67P AN68P AN82P AN88P BA01P BA02P BA26P BA32P BA33P
 CA08 CB14 CB18 CC01 CC17
 5F146 AA32

(54)【発明の名称】感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、感活性光線性又は感放射線性膜、感活性光線性又は感放射線性膜を備えたマスクブランクス、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法、及び電子デバイス

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。