

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年9月28日(28.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/182040 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/039 (2006.01) C08F 220/22 (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/009567

(22) 国際出願日: 2023年3月13日(13.03.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-050193 2022年3月25日(25.03.2022) JP

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

(72) 発明者: 白川 三千紘 (SHIRAKAWA Michihiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 高橋 智美 (TAKAHASHI Satomi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (ITOH Hideaki et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 Tokyo (JP).

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

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

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

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: an actinic-ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition with which a pattern having excellent LWR can be formed; a resist film; a pattern forming method; a method for producing an electronic device; and an electronic device. An actinic-ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition according to the present invention includes: a resin, which includes repeating units represented by formula (Ia) and repeating units represented by formula (IIa) and the main chain of which is cleaved by exposure to rays/radiation; and an ionic compound represented by formula (III), wherein the resin satisfies requirement 1 and requirement 2.

(57) 要約: 本発明は、LWR性能に優れるパターンを形成できる、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法及び電子デバイスの提供を課題とする。本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、式(Ia)で表される繰り返し単位、及び、式(IIa)で表される繰り返し単位を含み、露光により主鎖が切断される樹脂と、式(III)で表されるイオン性化合物と、を含み、樹脂が、要件1及び要件2を満たす。



WO 2023/182040 A1

明 細 書

発明の名称：

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

技術分野

[0001] 本発明は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法及び電子デバイスに関する。

背景技術

[0002] KrFエキシマレーザー（248nm）用レジスト以降、光吸収による感度低下を補うべく、化学増幅を利用したパターン形成方法が用いられている。例えば、ポジ型の化学増幅法では、まず、露光部に含まれる光酸発生剤が、光照射により分解して酸を発生する。そして、露光後のベーク（PEB：Post Exposure Bake）過程等において、発生した酸の触媒作用により、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に含まれる樹脂が有するアルカリ不溶性の基をアルカリ可溶性の基に変化させる等して現像液に対する溶解性を変化させる。その後、例えば塩基性水溶液を用いて、現像を行う。これにより、露光部を除去して、所望のパターンを得る。

半導体素子の微細化のために、露光光源の短波長化及び投影レンズの高開口数（高NA）化が進み、現在では、193nmの波長を有するArFエキシマレーザーを光源とする露光機が開発されている。また、昨今では、極紫外線（EUV光：Extreme Ultraviolet）及び電子線（EB：Electron Beam）を光源としたパターン形成方法も検討されつつある。

このような現状のもと、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物として、種々の構成が提案されている。

[0003] 例えば、特許文献1では、超微細なパターン（例えば、40nm以下）の形成において、解像性に極めて優れるパターンを形成できるポジ型レジスト

組成物として「(A) イオン性化合物、及び、(B) 上記イオン性化合物におけるイオン性基と相互作用する相互作用性基を有する繰返し単位 (b 1) を有し、X線、電子線、又は極紫外線の照射により主鎖が分解する樹脂を含有するポジ型レジスト組成物」を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2021-153466号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方で、近年、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るパターンのLWR (Line Width Roughness) 性能のより一層の向上が求められている。

本発明者らは、特許文献1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、パターンの形成を検討したところ、LWR性能が昨今のより高い要求レベルを満たしておらず、更に改善する余地があることを知見した。

[0006] そこで、本発明は、LWR性能に優れるパターンを形成できる、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する、レジスト膜、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を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題を解決できることを見出した。

[0008] [1]

後述する式(1a)で表される繰返し単位、及び、後述する式(11a)で表される繰返し単位を含み、露光により主鎖が切断される樹脂と、後述する式(111)で表されるイオン性化合物と、を含み、

上記樹脂が、後述する要件 1 及び要件 2 を満たす、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔2〕

後述する要件 3 を満たす、〔1〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔3〕

後述する要件 4 を満たす、〔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〕

上記合分量 A が、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して、 $0.10 \sim 1.50 \text{ mmol/g}$ である、〔1〕～〔3〕のいずれか 1 つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔5〕

上記樹脂の重量平均分子量が 20000 以上である、〔1〕～〔4〕のいずれか 1 つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔6〕

上記樹脂の重量平均分子量が 30000 以上である、〔1〕～〔5〕のいずれか 1 つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔7〕

上記樹脂の多分散度が 2.0 以下である、〔1〕～〔6〕のいずれか 1 つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔8〕

上記樹脂の多分散度が 1.7 以下である、〔1〕～〔7〕のいずれか 1 つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔9〕

上記イオン性化合物の含有量が、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して、 $0.10 \sim 1.00 \text{ mmol/g}$ である、〔1〕～〔8〕のいずれか 1 つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

〔10〕

〔1〕～〔9〕のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された、レジスト膜。

〔11〕

〔1〕～〔9〕のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程1と、

上記レジスト膜を露光する工程2と、

有機溶剤を含む現像液を用いて、上記露光されたレジスト膜を現像して、パターンを得る工程3と、を有するパターン形成方法。

〔12〕

上記工程3の後に、有機溶剤を含むリンス液を用いて上記パターンを洗浄する工程4を更に有する、〔11〕に記載のパターン形成方法。

〔13〕

上記パターン形成方法が、上記工程3の後に、有機溶剤を含むリンス液を用いて上記パターンを洗浄する工程4を有していない場合、上記現像液が2種以上の有機溶剤を含み、

上記パターン形成方法が、上記工程3の後に、有機溶剤を含むリンス液を用いて上記パターンを洗浄する工程4を有する場合、上記現像液及び上記リンス液の少なくとも一方が2種以上の有機溶剤を含む、〔11〕に記載のパターン形成方法。

〔14〕

上記2種以上の有機溶剤が第1有機溶剤及び第2有機溶剤を含み、

上記第1有機溶剤の沸点が上記第2有機溶剤の沸点よりも高く、

上記第1有機溶剤のClogP値が上記第2有機溶剤のClogP値よりも大きい、〔13〕に記載のパターン形成方法。

〔15〕

〔11〕～〔14〕のいずれか1つ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。

[16]

[15]に記載の電子デバイスの製造方法により製造された、電子デバイス。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、LWR性能に優れるパターンを形成できる、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供できる。

また、本発明によれば、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する、レジスト膜、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を提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について詳細に説明する。

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

本明細書における「置換基」は、特に断らない限り、1価の置換基が好ましい。

本明細書における「有機基」とは、少なくとも1個の炭素原子を含む基をいう。

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

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

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

本明細書において表記される二価の基の結合方向は、特に断らない限り、

限定されない。例えば、「X-Y-Z」なる一般式で表される化合物中の、Yが-COO-である場合、Yは、-CO-O-であってもよく、-O-CO-O-であってもよい。また、上記化合物は「X-CO-O-Z」であってもよく「X-O-CO-Z」であってもよい。

[0011] 本明細書における「ppm」は、「parts-per-million (10^{-6})」を意味し、「ppb」は「parts-per-billion (10^{-9})」を意味し、「ppt」は「parts-per-trillion (10^{-12})」を意味する。

[0012] 本明細書において、重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn) 及び多分散度 (分子量分布ともいう) (Mw/Mn) は、GPC (Gel Permeation Chromatography) 装置 (東ソー製 HLC-8120 GPC) による GPC 測定 (溶媒: テトラヒドロフラン、流量 (サンプル注入量): $10 \mu\text{L}$ 、カラム: 東ソー社製 TSK gel Multipore HXL-M、カラム温度: 40°C 、流速: $1.0 \text{ mL}/\text{分}$ 、検出器: 示差屈折率検出器 (Refractive Index Detector)) によるポリスチレン換算値として定義される。

[0013] ClogP 値は、Daylight Chemical Information System, Inc. から入手できるプログラム「CLOGP」で計算された値である。このプログラムは、Hansch, Leo のフラグメントアプローチ (下記文献参照) により算出される「計算 log P」の値を提供する。フラグメントアプローチは化合物の化学構造に基づいており、化学構造を部分構造 (フラグメント) に分割し、そのフラグメントに対して割り当てられた log P 寄与分を合計して化合物の log P 値を推算している。その詳細は以下の文献に記載されている。本明細書では、プログラム CLOGP v4.82 により計算した ClogP 値を用いる。

A. J. Leo, Comprehensive Medicinal Chemistry, Vol. 4, C. Hansch, P. G. Sammens, J. B. Taylor and C. A

. Ramsden, Eds., p. 295, Pergamon Press, 1990 C. Hansch & A. J. Leo. Substituent Constants For Correlation Analysis in Chemistry and Biology. John Wiley & Sons. A. J. Leo. Calculating logP_{oct} from structure. Chem. Rev., 93, 1281-1306, 1993.

[0014] log Pは、分配係数P (Partition Coefficient) の常用対数を意味し、ある有機化合物が油（一般的には1-オクタノール）と水の2相系の平衡でどのように分配されるかを定量的な数値として表す物性値であり、以下の式で示される。

$$\log P = \log (C_{oil} / C_{water})$$

式中、C_{oil}は油相中の化合物のモル濃度を、C_{water}は水相中の化合物のモル濃度を表す。

log Pの値が0をはさんでプラスに大きくなると油溶性が増し、マイナスで絶対値が大きくなると水溶性が増し、有機化合物の水溶性と負の相関があり、有機化合物の親疎水性を見積るパラメータとして広く利用されている。

[0015] 本明細書において、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

[0016] 本明細書において、固形分とは、レジスト膜を形成する成分を意図し、溶剤は含まれない。また、レジスト膜を形成する成分であれば、その性状が液体状であっても、固形分とみなす。

[0017] [感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物]

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、「レジスト組成物」ともいう。）は、後述する式(1a)で表される繰り返し単位、及び、後述する式(11a)で表される繰り返し単位を含み、露光により主鎖が切断される樹脂（以下、「樹脂(C)」ともいう。）と、

後述する式(111)で表されるイオン性化合物(以下、「特定光酸発生剤」ともいう。)と、を含み、

樹脂(C)が、後述する要件1及び要件2を満たす。

上記構成のレジスト組成物を用いた場合、本発明の課題が解決されるメカニズムは必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推測している。

特許文献1においては、イオン性化合物と主鎖切断型ポリマーとが静電相互作用によって会合状態を形成することで、レジスト膜は現像液に対する溶解速度が小さい状態にある。このレジスト膜が露光されると、上記会合状態は解除され、未露光部と露光部との間に、現像液に対する溶解速度の差(いわゆる溶解コントラスト)が生じる。

一方、本発明のレジスト組成物においては、樹脂(C)が後述する要件1及び後述する要件2を満たすことにより、所望の効果が得られることを見出している。より具体的には、樹脂(C)が後述する要件1を満たす場合、樹脂(C)が所定量のフェノール性水酸基を有することになり、このフェノール性水酸基が特定光酸発生剤と相互作用して溶解コントラストを生じやすくなる。また同時に、樹脂(C)が後述する要件2を満たすため、樹脂(C)と特定光酸発生剤との現像液に対する溶解速度の差を小さくなりやすい。更に、各要件による効果が協奏的に作用する結果、LWRに優れるパターンが得られると推測される。

以下、LWR性能がより優れることを、本発明の効果がより優れるともいう。

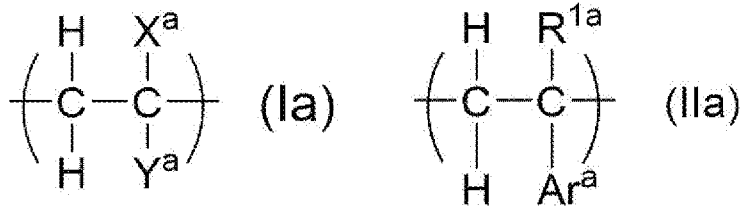
以下、本発明のレジスト組成物が含む成分について説明する。

[0018] [樹脂(C)]

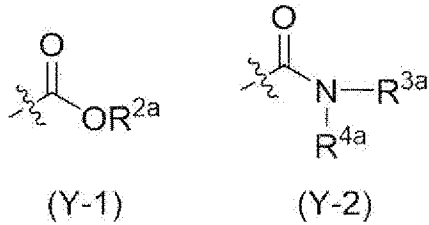
レジスト組成物は、式(1a)で表される繰り返し単位、及び、式(11a)で表される繰り返し単位を含み、露光により主鎖が切断される樹脂(樹脂(C))を含む。

[0019]

[化1]



[0020] [化2]

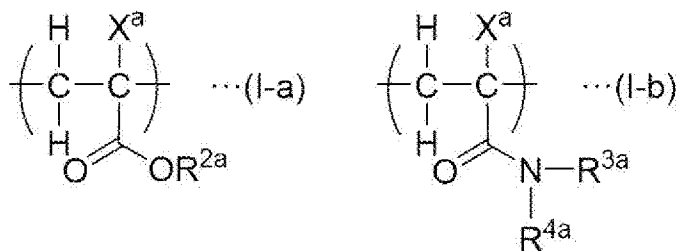


[0021] 式(Ia)中、 X^a は、ハロゲン原子を表す。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が好ましく、塩素原子又はヨウ素原子がより好ましく、塩素原子が更に好ましい。

[0022] 式(Ia)中、 Y^a は、式(Y-1)で表される基、又は、式(Y-2)で表される基を表す。式(Y-1)中、及び、式(Y-2)中、波線部は、結合位置を表す。

なお、例えば、式(Ia)中の Y^a が式(Y-1)で表される基である場合は式(I-a)で表され、式(Ia)中の Y^a が式(Y-2)で表される基である場合は式(I-b)で表される。

[0023] [化3]



[0024] 式(Y-1)中、 R^{2a} は、水素原子又は1価の有機基を表す。

[0025] R^{2a} で表される1価の有機基としては、特に制限されないが、例えば、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい1価の芳香

族基及び置換基を有していてもよいアルキル基が挙げられる。

上記アルキル基、上記1価の芳香族基及び上記アルキル基がそれぞれ有していてもよい置換基（以下、「置換基T」ともいう。）としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基及びtert-ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基及びp-トリルオキシ基等のアリールオキシ基；メトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基及びフェノキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基及びベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；アセチル基、ベンゾイル基、イソブチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基及びメトキサリル基等のアシル基；メチルスルファニル基及びtert-ブチルスルファニル基等のアルキルスルファニル基；フェニルスルファニル基及びp-トリルスルファニル基等のアリールスルファニル基；アルキル基；シクロアルキル基；アリール基；ヘテロアリール基；水酸基；カルボキシ基；ホルミル基；スルホ基；シアノ基；アルキルアミノカルボニル基；アリールアミノカルボニル基；スルホンアミド基；シリル基；アミノ基；モノアルキルアミノ基；ジアルキルアミノ基；アリールアミノ基、ニトロ基；ホルミル基；チオール基；並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

置換基Tとしては、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基が好ましい。本明細書において、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、カルボニル基、ホルミル基、カルボモイルキ基、エーテル基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、イミノ基、ニトロ基、チオール基、チオエーテル基、チオエステル基、スルホ基、スルホニル基及びスルホンアミド基が挙げられる。

R^{2a} で表される1価の有機基は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む1価の有機基であってもよい。 R^{2a} は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含んでいてもよい1価の有機基であって

もよい。

[0026] R^{2a} で表される1価の有機基としては、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい1価の芳香族基、又は、置換基を有していてもよく、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含んでいてもよいアラルキル基が好ましい。

なかでも、置換基を有していてもよいアルキル基、又は、置換基を有していてもよい1価の芳香族基が好ましい。上記アルキル基の炭素数は、1~20が好ましく、1~6がより好ましく、1又は2が更に好ましく、1が特に好ましい。

上記アルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基及び*n*-ヘキシル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びに、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が挙げられる。

なかでも、上記アルキル基としては、直鎖状アルキル基が好ましい。上記直鎖状アルキル基の炭素数は1~20が好ましく、1~6がより好ましく、1又は2が更に好ましく、1が特に好ましい。また、上記アルキル基が置換基を有する場合、上記アルキル基の末端に置換基を有することが好ましい。上記アルキル基が有していてもよい置換基は、上述したとおりであり、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基が好ましい。置換基の数は特に限定されず、1~4が好ましく、1~2がより好ましい。

上記1価の芳香族基は、特に限定されず、アリール基及びヘテロアリール基のいずれであってもよい。

上記1価の芳香族基は、単環及び多環のいずれであってもよく、環員原子の数は、6~15が好ましく、6~10がより好ましい。

なかでも、上記1価の芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基又はアントラセニル基が好ましく、フェニル基又はナフチル基がより好ましく、フ

エニル基が更に好ましい。

上記フェニル基が置換基を有する場合、フェニル基のパラ位に置換基を有するのが好ましい。1価の芳香族基が有していてもよい置換基は、上述したとおりであり、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基が好ましい。置換基の数は特に限定されず、1～4が好ましく、1～2がより好ましい。

上記置換基を有していてもよい1価の芳香族基としては、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基を有していてもよい1価の芳香族基、及び、置換基を有していてもよい、環員原子として酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含むヘテロアリアル基も好ましい。

[0027] 式(Y-2)中、 R^{3a} 及び R^{4a} は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。

[0028] R^{3a} 及び R^{4a} で表される1価の有機基としては、特に制限されないが、例えば、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい1価の芳香族基及び置換基を有していてもよく、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含んでいてもよいアラルキル基が挙げられる。

上記アルキル基、1価の芳香族基及びアラルキル基がそれぞれ有していてもよい置換基としては、特に限定されず、上述した置換基Tとして例示した基が挙げられ、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基が好ましい。

R^{3a} 及び R^{4a} で表される1価の有機基は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む1価の有機基であってもよい。 R^{3a} 及び R^{4a} は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含んでいてもよい1価の有機基であってもよい。

[0029] なかでも、 R^{3a} 及び R^{4a} で表される1価の有機基としては、置換基を有していてもよいアルキル基が好ましい。

上記アルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～6がより好ましく、1又は2が更に好ましく、1が特に好ましい。

上記アルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基及び*n*-ヘキシル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びに、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が挙げられる。

なかでも、上記アルキル基としては、直鎖状アルキル基が好ましい。上記直鎖状アルキル基の炭素数は、1~20が好ましく、1~6がより好ましく、1又は2が更に好ましく、1が特に好ましい。また、上記アルキル基が置換基を有する場合、上記アルキル基の末端に置換基を有するのが好ましい。上記アルキル基が有していてもよい置換基は、置換基Tとして例示した基が挙げられ、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基が好ましい。置換基の数は特に限定されず、1~4が好ましく、1~2がより好ましい。

[0030] 式(1a)で表される繰り返し単位は、フェノール性水酸基を有することも好ましい。

式(1a)で表される繰り返し単位中のフェノール性水酸基の位置は、特に制限されないが、式(Y-1)中のR^{2a}がフェノール性水酸基を有する基であることが好ましく、R^{2a}が水酸基を有するフェニル基であることがより好ましい。

[0031] 式(1a)で表される繰り返し単位の含有量は、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対して、20~80モル%が好ましく、40~70モル%がより好ましく、50~70モル%が更に好ましい。

[0032] 式(11a)中、R^{1a}は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。Ar^aは、置換基を有していてもよい1価の芳香族基を表す。

[0033] 上記アルキル基の炭素数は、1~20が好ましく、1~6がより好ましく、1又は2が更に好ましく、1が特に好ましい。

上記アルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれであっても

よく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基及び*n*-ヘキシル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びに、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が挙げられる。

なかでも、上記アルキル基としては、直鎖状アルキル基が好ましく、炭素数1~5の直鎖状アルキル基がより好ましく、メチル基又はエチル基が更に好ましく、メチル基が特に好ましい。

上記アルキル基が有していてもよい置換基としては、特に限定されず、置換基Tとして例示した基が挙げられる。置換基の数は特に限定されず、1~4が好ましく、1~2がより好ましい。

R^{1a}で表されるアルキル基は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基を有するアルキル基であってもよい。R^{1a}は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基を有していてもよいアルキル基であってもよい。

[0034] A^rで表される1価の芳香族基は、特に限定されず、置換基を有していてもよいアリール基及び置換基を有していてもよいヘテロアリール基のいずれであってもよい。

1価の芳香族基は、単環及び多環のいずれであってもよく、環員原子の数は、6~15が好ましく、6~10がより好ましい。

なかでも、上記1価の芳香族基としては、置換基を有していてもよいアリール基が好ましく、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基又はアントラセニル基がより好ましく、置換基を有していてもよいフェニル基又はナフチル基が更に好ましく、置換基を有していてもよいフェニル基が特に好ましい。

上記フェニル基が置換基を有する場合、フェニル基のパラ位に置換基を有するのが好ましい。置換基の数は特に限定されず、1~4が好ましく、1~2がより好ましい。

上記1価の芳香族基が有していてもよい置換基としては、上述した置換基Tで例示された基が挙げられ、水酸基が好ましく、フェノール性水酸基がより好ましい。置換基の数は特に限定されず、1~4が好ましく、1~2がより好ましい。

上記1価の芳香族基としては、水酸基（好ましくはフェノール性水酸基）を有するフェニル基又は水酸基（好ましくはフェノール性水酸基）を有するナフチル基が好ましい。

A^rで表される1価の芳香族基は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基を有する1価の芳香族基、及び、置換基を有していてもよく、環員原子として酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含むヘテロアリアル基であってもよい。A^rで表される1価の芳香族基は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基を有していてもよい1価の芳香族基、及び、置換基を有していてもよく、環員原子として酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含むヘテロアリアル基であってもよい。

[0035] 式(11a)で表される繰り返し単位は、フェノール性水酸基を有することも好ましい。

式(11a)で表される繰り返し単位中のフェノール性水酸基の位置は、特に制限されないが、A^rがフェノール性水酸基を有する1価の芳香族基であることが好ましく、フェノール性水酸基を有するフェニル基又はフェノール性水酸基を有するナフチル基であることがより好ましい。

[0036] 式(11a)で表される繰り返し単位の含有量は、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対して、20~80モル%が好ましく、30~70モル%がより好ましく、30~50モル%が更に好ましい。

[0037] 樹脂(C)は、式(1a)で表される繰り返し単位及び式(11a)で表される繰り返し単位のいずれにも該当しない他の繰り返し単位を含んでいてもよい。

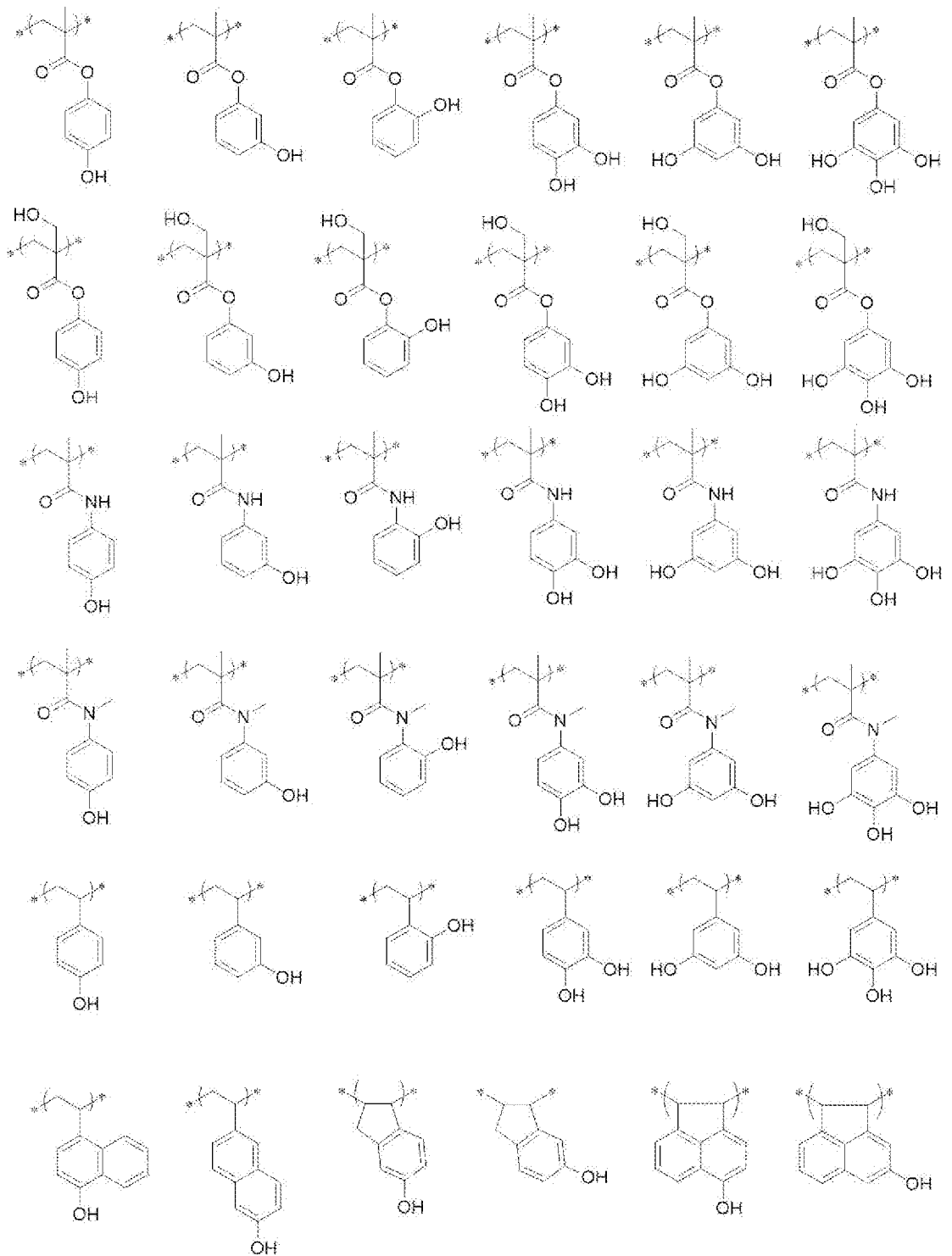
樹脂(C)は、式(1a)で表される繰り返し単位、及び、式(11a)

で表される繰り返し単位のいずれとも異なり、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位（以下、「繰り返し単位Z」ともいう。）を有することが好ましい。フェノール性水酸基の数は特に限定されず、1～4が好ましく、1～2がより好ましい。

[0038] 繰り返し単位Zとしては、例えば、以下の繰り返し単位が挙げられる。

[0039]

[化4]



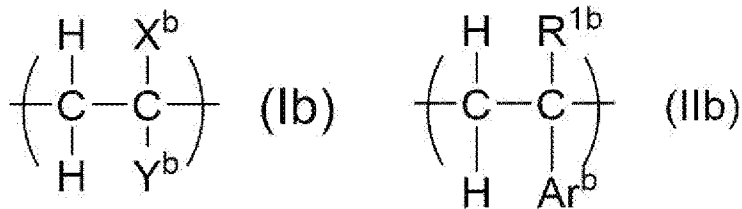
[0040] 繰り返し単位Zの含有量は、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対して、0～50モル%が好ましく、0～30モル%がより好ましく、0～10モル%が更に好ましい。

[0041] 式(1a)で表される繰り返し単位としては、式(1b)で表される繰り返し

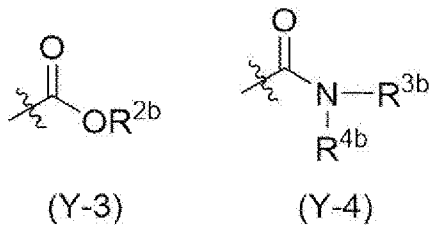
返し単位も好ましい。また、式 (I a) で表される繰り返し単位としては、式 (I b) で表される繰り返し単位も好ましい。

換言すると、樹脂 (C) は、式 (I b) で表される繰り返し単位及び後述する式 (I b) で表される繰り返し単位の少なくとも一方を含むことが好ましい。

[0042] [化5]



[0043] [化6]



[0044] 式 (I b) 中、 X^b は、ハロゲン原子を表す。

X^b としては、例えば、式 (I a) 中、 X^a で表されるハロゲン原子が挙げられる。

[0045] 式 (I b) 中、 Y^b は、式 (Y-3) で表される基、又は、式 (Y-4) で表される基を表す。式 (Y-3) 中、及び、式 (Y-4) 中、波線部は、結合位置を表す。

波線部の意味としては、上述した式 (Y-1) 中、及び、式 (Y-2) 中、波線部の説明を参照できる。

式 (Y-3) 中、 R^{2b} は、水素原子、又は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む1価の有機基を表す。

[0046] R^{2b} で表される酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む1価の有機基としては、特に制限されないが、例えば、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基を有するアルキル基、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基を有する1価の芳香

族基、又は、置換基を有していてもよく、環員原子として酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含むヘテロアリアル基が好ましい。

[0047] 上記アルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～6がより好ましく、1又は2が更に好ましく、1が特に好ましい。

上記アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれであってもよく、直鎖状が好ましい。

上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基及び*n*-ヘキシル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びに、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が挙げられる。

上記アルキル基が有する置換基としては、置換基Tとして例示した基のうち、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基が挙げられ、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、カルボモイル基、エーテル基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、スルホニル基又はスルホンアミド基が好ましい。置換基の数は特に限定されず、1～4が好ましく、1～2がより好ましい。

なお、上記アルキル基は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基以外の置換基を有していてもよい。

[0048] 酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基を有する1価の芳香族基としては、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基を有するアリアル基、及び、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基を有するヘテロアリアル基が挙げられる。

上記アリアル基は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基以外の置換基を更に有していてもよい。

上記アリアル基は、単環及び多環のいずれであってもよく、環員原子の数は6～15が好ましく、6～10がより好ましい。

上記ヘテロアリアル基は、単環及び多環のいずれであってもよく、環員原子の数は5～15が好ましく、5～10がより好ましい。

なかでも、上記アリアル基としては、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基を有する、フェニル基、ナフチル基又はアントラセニル基が好ましく、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基を有する、フェニル基又はナフチル基がより好ましく、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基を有するフェニル基が更に好ましい。

上記ヘテロアリアル基としては、例えば、置換基を有していてもよい、ピロリル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、トリアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基及びテトラゾリル基等の5員環のヘテロアリアル基、並びに、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基及びトリアジニル基等の6員環のヘテロアリアル基が挙げられる。

上記アリアル基が有する及び上記ヘテロアリアル基が有し得る、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基としては、例えば、置換基Tとして例示した基のうち、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基が挙げられ、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、カルボモイル基、エーテル基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、ニトロ基、チオール基、スルホ基、スルホニル基又はスルホンアミド基が好ましい。置換基の数は特に限定されず、1～4が好ましく、1～2がより好ましい。

なお、上記アリアル基及び上記ヘテロアリアル基は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基以外の置換基を有していてもよい。

[0049] 置換基を有していてもよく、環員原子として酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含むヘテロアリアル基におけるヘテロアリアル基の

好適態様は、上記酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基を有するヘテロアリール基で説明した好適態様と同じである。

上記ヘテロアリール基は、更に置換基を有していてもよい。上記置換基としては、特に制限されないが、例えば、上述した置換基Tで例示された基が挙げられる。置換基の数は特に限定されず、1~4が好ましく、1~2がより好ましい。

[0050] 式(Y-4)中、 R^{3b} 及び R^{4b} は、それぞれ独立に、水素原子、又は、1価の有機基を表す。

[0051] R^{3b} 及び R^{4b} で表される1価の有機基としては、特に制限されないが、例えば、 R^{3a} 及び R^{4a} で表される1価の有機基として例示した、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい1価の芳香族基及び置換基を有していてもよく、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含んでいてもよいアラルキル基が挙げられる。

上記アルキル基、上記1価の芳香族基及び上記アラルキル基がそれぞれ有していてもよい置換基としては、特に限定されず、上述した置換基Tとして例示した基が挙げられ、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基が好ましい。

R^{3b} 及び R^{4b} で表される1価の有機基は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む1価の有機基であってもよい。 R^{3b} 及び R^{4b} は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含んでいてもよい1価の有機基であってもよい。

[0052] なかでも、 R^{3b} 及び R^{4b} で表される1価の有機基としては、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基を有していてもよいアルキル基が好ましい。

上記アルキル基の炭素数は、1~20が好ましく、1~6がより好ましく、1又は2が更に好ましく、1が特に好ましい。

上記アルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*

ーブチル基、*t*-ブチル基及び*n*-ヘキシル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びに、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が挙げられる。

[0053] ただし、 R^{3b} 及び R^{4b} の少なくとも一方は、水素原子を表すか、又は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む1価の有機基を表す。

酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む1価の有機基としては、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基を有するアルキル基が好ましい。上記アルキル基としては、 R^{3b} 及び R^{4b} で表される1価の有機基で例示した、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基を有するアルキル基が好ましい。

R^{3b} 及び R^{4b} の少なくとも一方は、水素原子を表し、他方は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含まない1価の有機基を表すことが好ましい。

酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含まない1価の有機基としては、無置換のアルキル基が好ましい。無置換のアルキル基の炭素数は、1~20が好ましく、1~6がより好ましく、1又は2が更に好ましく、1が特に好ましい。

上記無置換のアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基及び*n*-ヘキシル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びに、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が挙げられる。

[0054] 式(1b)で表される繰り返し単位の含有量は、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対して、1~60モル%が好ましく、5~55モル%がより好まし

く、5～50モル%が更に好ましい。

[0055] 式(11b)中、 R^{1b} は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

$A r^b$ は、置換基を有していてもよい1価の芳香族基を表す。

[0056] R^{1b} で表される上記アルキル基としては、例えば、 R^{1a} で表される置換基を有していてもよいアルキル基が挙げられる。

なかでも、 R^{1b} で表される上記アルキル基としては、 R^{3b} 及び R^{4b} で表される酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基を有していてもよいアルキル基が好ましい。

$A r^b$ で表される上記1価の芳香族基としては、例えば、 $A r^a$ で表される置換基を有していてもよい1価の芳香族基が挙げられる。

なかでも、 $A r^b$ で表される上記1価の芳香族基としては、 $A r^a$ で表される酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基を有していてもよい1価の芳香族基、又は、置換基を有していてもよく、環員原子として酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含むヘテロアリール基が好ましい。

[0057] ただし、 R^{1b} が酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を含む置換基を有するアルキル基を表すか、 $A r^b$ が酸素原子、窒素原子若しくは硫黄原子を含む置換基を有する1価の芳香族基を表すか、及び、 $A r^b$ が置換基を有していてもよく、酸素原子、窒素原子若しくは硫黄原子を含むヘテロアリール基を表すか、の少なくとも1つを満たす。

[0058] 式(1a)で表される繰り返し単位及び式(11a)で表される繰り返し単位の合計含有量は、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対して、80～100モル%が好ましく、90～100モル%がより好ましく、95～100モル%が更に好ましい。

[0059] ただし、式(1b)で表される繰り返し単位及び式(11b)で表される繰り返し単位は、フェノール性水酸基を有さない。

換言すると、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位は、式(1a)で表される繰り返し単位、式(11a)で表される繰り返し単位及び繰り返し

単位Zのいずれかに該当し、式(1b)で表される繰り返し単位及び式(11b)で表される繰り返し単位のいずれにも該当しない。

式(1b)で表される繰り返し単位において、 Y^b で表される式(Y-3)中の R^{2b} 、並びに、(Y-4)中の R^{3b} 及び R^{4b} は、フェノール性水酸基を有する基を含まない。

式(11b)で表される繰り返し単位において、 R^{b1} 及び A^r^b で表される基は、フェノール性水酸基を有する基を含まない。

[0060] <要件1及び要件2>

樹脂(C)は、以下の要件1及び要件2を満たす。

要件1：式(1a)で表される繰り返し単位がフェノール性水酸基を有するか、式(11a)で表される繰り返し単位がフェノール性水酸基を有するか、並びに、樹脂が式(1a)で表される繰り返し単位及び式(11a)で表される繰り返し単位のいずれとも異なる、フェノール性水酸基を有する他の繰り返し単位を含むか、の少なくとも1つを満たし、かつ、

フェノール性水酸基を有する式(1a)で表される繰り返し単位、フェノール性水酸基を有する式(11a)で表される繰り返し単位、及び、フェノール性水酸基を有する他の繰り返し単位の合計量Aが、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して、 0.10 mmol/g 以上である。

以下、フェノール性水酸基を有する式(1a)で表される繰り返し単位、フェノール性水酸基を有する式(11a)で表される繰り返し単位、並びに、式(1a)で表される繰り返し単位及び式(11a)で表される繰り返し単位のいずれとも異なる、フェノール性水酸基を有する他の繰り返し単位を、総称して、特定単位1ともいう。

[0061] 要件2：式(1a)で表される繰り返し単位がフェノール性水酸基を有するか、式(11a)で表される繰り返し単位がフェノール性水酸基を有するか、樹脂が式(1a)で表される繰り返し単位及び式(11a)で表される繰り返し単位のいずれとも異なる、フェノール性水酸基を有する他の繰り返し

し単位を含むか、式 (1 a) で表される繰り返し単位が式 (1 b) で表される繰り返し単位を含むか、並びに、式 (11 a) で表される繰り返し単位が式 (11 b) で表される繰り返し単位を含むか、の少なくとも1つを満たし、かつ、

フェノール性水酸基を有する式 (1 a) で表される繰り返し単位、フェノール性水酸基を有する式 (11 a) で表される繰り返し単位、フェノール性水酸基を有する他の繰り返し単位、式 (1 b) で表される繰り返し単位、及び、式 (11 b) で表される繰り返し単位の合計量 B が、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して、 0.80 mmol/g 以上である。

以下、フェノール性水酸基を有する式 (1 a) で表される繰り返し単位、フェノール性水酸基を有する式 (11 a) で表される繰り返し単位、式 (1 a) で表される繰り返し単位及び式 (11 a) で表される繰り返し単位のいずれとも異なる、フェノール性水酸基を有する他の繰り返し単位、式 (1 b) で表される繰り返し単位、及び、式 (11 b) で表される繰り返し単位を、総称して、特定単位 2 ともいう。

[0062] 要件 1 を言い換えると、要件 1 は、樹脂 (C) が、特定単位 1 のうち少なくとも1つの繰り返し単位を有し、特定単位 1 の合計量 A が、レジスト組成物の全固形分に対して、 0.10 mmol/g 以上であることを規定する。

また、要件 2 を言い換えると、要件 2 は、樹脂 (C) が、特定単位 2 のうち少なくとも1つの繰り返し単位を有し、特定単位 2 の合計量 B が、レジスト組成物の全固形分に対して、 0.80 mmol/g 以上であることを規定する。

[0063] 例えば、樹脂 (C) が、特定単位 1 及び特定単位 2 のいずれにも該当する、フェノール性水酸基を有する式 (1 a) で表される繰り返し単位を有し、その繰り返し単位以外の特定単位 1 及び特定単位 2 を有さない場合、フェノール性水酸基を有する式 (1 a) で表される繰り返し単位の合計量が、レジスト組成物の全固形分に対して、 0.80 mmol/g 以上である場合は、

その樹脂 (C) は、要件 1 及び要件 2 を満たす。

より具体的には、上記である場合、樹脂 (C) は、特定単位 1 のうちフェノール性水酸基を有する式 (I a) で表される繰り返し単位を有し、特定単位 1 の合計量 A が、 0.80 mmol/g 以上であるため、要件 1 を満たす。また、樹脂 (C) は、特定単位 2 のうちフェノール性水酸基を有する式 (I a) で表される繰り返し単位を有し、特定単位 2 の合計量 B が、 0.80 mmol/g 以上であるため、要件 2 も満たす。よって、上記である場合、その樹脂 (C) は、要件 1 及び要件 2 を満たすことになる。つまり、樹脂 (C) が、特定単位 1 及び特定単位 2 のいずれにも該当する繰り返し単位を有し、その繰り返し単位以外の特定単位 1 及び特定単位 2 を有さない場合であっても、その繰り返し単位の合計量が、 0.80 mmol/g 以上であれば、要件 1 及び要件 2 を満たすことになる。

[0064] また、樹脂 (C) は、特定単位 2 のうち特定単位 1 に該当しない繰り返し単位、すなわち、式 (I b) で表される繰り返し単位、及び、式 (II b) で表される繰り返し単位の少なくとも 1 つを有することも好ましい。

以下、式 (I b) で表される繰り返し単位、及び、式 (II b) で表される繰り返し単位を、総称して、特定単位 3 ともいう。また、特定単位 3 の合計量を、合計量 C ともいう。

樹脂 (C) が特定単位 3 を有する場合、樹脂 (C) の現像液に対する溶解速度を調整しやすく、つまり、特定光酸発生剤の現像液に対する溶解速度との差を小さくしやすく、また樹脂 (C) の切断時に副反応である架橋反応の進行をより抑制できる。

[0065] 合計量 A は、レジスト組成物の全固形分に対して、 0.10 mmol/g 以上であり、 0.15 mmol/g 以上が好ましく、 0.20 mmol/g 以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、 5.00 mmol/g 以下であってもよく、 3.00 mmol/g 以下が好ましく、 1.50 mmol/g 以下がより好ましい。

合計量 B は、レジスト組成物の全固形分に対して、 0.80 mmol/g

以上であり、 1.00 mmol/g 以上が好ましく、 1.20 mmol/g 以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、 5.00 mmol/g 以下であってもよく、 4.00 mmol/g 以下が好ましい。

合计量Cは、レジスト組成物の全固形分に対して、 0 mmol/g 以上であってもよく、 0.40 mmol/g 以上が好ましく、 0.50 mmol/g 以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、 5.00 mmol/g 以下であってもよく、 4.00 mmol/g 以下が好ましく、 3.00 mmol/g 以下がより好ましい。

[0066] 樹脂(C)中の特定単位1の含有量は、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対して、 $1\sim 50$ モル%が好ましく、 $5\sim 30$ モル%がより好ましい。

樹脂(C)が特定単位2を含む場合、樹脂(C)中の特定単位2の含有量は特に限定されず、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対して、 $10\sim 100$ モル%が好ましく、 $20\sim 80$ モル%がより好ましい。

樹脂(C)が特定単位3を含む場合、樹脂(C)中の特定単位3の含有量は特に限定されず、樹脂(C)中の全繰り返し単位に対して、 $0\sim 90$ モル%であってもよく、 $10\sim 90$ モル%が好ましく、 $20\sim 80$ モル%がより好ましい。

[0067] 樹脂(C)の重量平均分子量(M_w)は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、 15000 以上が好ましく、 20000 以上がより好ましく、 30000 以上が更に好ましい。上限は、特に制限されないが、 200000 以下が好ましく、 150000 以下がより好ましい。

[0068] 樹脂(C)の数平均分子量(M_n)は特に制限されないが、 5000 以上が好ましく、 10000 以上がより好ましく、 15000 以上が更に好ましい。上限は、特に制限されないが、 150000 以下が好ましく、 100000 以下がより好ましく、 50000 以下が更に好ましい。

[0069] 樹脂(C)の多分散度は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、 2.5 以下が好ましく、 2.0 以下がより好ましく、 1.7 以下が更に好ましい。下限は特に限定されず、 1.0 以上であってもよい。

[0070] 樹脂 (C) の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、レジスト組成物の全固形分に対して、40～99質量%が好ましく、60～97質量%がより好ましく、65～97質量%が更に好ましい。

レジスト組成物は樹脂 (C) を1種のみ含んでもよく、2種以上含んでもよい。2種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0071] [特定光酸発生剤]

レジスト組成物は、式 (III) で表されるイオン性化合物 (特定光酸発生剤) を含む。

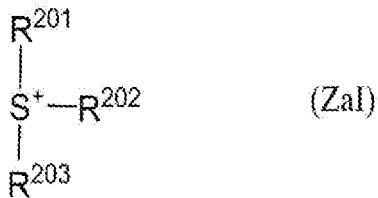
[0072] [化7]



[0073] 式 (III) 中、 B^+ は、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンを表す。 B^+ で表されるカチオンは、照射された光を吸収することで分解し、発生したラジカルカチオン種が水素を引き抜く役割を果たす。

B^+ で表されるカチオンとしては、式 (ZaI) で表されるカチオン (カチオン (ZaI))、又は、式 (ZaII) で表されるカチオン (カチオン (ZaII)) が好ましい。

[0074] [化8]



[0075] 式 (ZaI) 中、 $R^{201} \sim R^{203}$ は、それぞれ独立に、有機基を表す。

$R^{201} \sim R^{203}$ で表される有機基の炭素数は、1～30が好ましく、1～20がより好ましい。また、 $R^{201} \sim R^{203}$ で表される有機基のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、形成される環内に酸素原子、硫黄原子、エス

テル基、アミド基、又はカルボニル基を含んでいてもよい。上記環構造中で、 $R^{201} \sim R^{203}$ で表される有機基のうち2つが結合して形成する基としては、例えば、アルキレン基（例えば、ブチレン基及びペンチレン基）、及び $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ が挙げられる。

[0076] 式 (Z a 1 1) 中、 R^{204} 及び R^{205} は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい1価の芳香族基、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表し、本発明の効果がより優れる点で、1価の芳香族基が好ましい。

[0077] R^{204} 及び R^{205} の1価の芳香族基としては、アリール基、及び、ヘテロアリール基が挙げられる。

アリール基としては、フェニル基、又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

ヘテロアリール基は、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子等のヘテロ原子を有する。ヘテロアリール基を構成する環としては、ピロール環、フラン環、チオフェン環、インドール環、ベンゾフラン環、及びベンゾチオフェン環等が挙げられる。

R^{204} 及び R^{205} のアルキル基としては、炭素数1~10の直鎖状アルキル基若しくは炭素数3~10の分岐鎖状アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びペンチル基）、又は炭素数3~10の環状のアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びノルボルニル基）が好ましい。

[0078] R^{204} 及び R^{205} の1価の芳香族基、及びアルキル基は、更に他の置換基を有していてもよく、他の置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数1~15）、1価の芳香族基（例えば炭素数6~15）、アルコキシ基（例えば炭素数1~15）、ハロゲン原子、水酸基、及びフェニルチオ基等が挙げられる。

[0079] 上述のカチオン (Z a 1) としては、なかでも、カチオン (Z a 1-1)、カチオン (Z a 1-2)、又は、式 (Z a 1-3 b) 若しくは式 (Z a 1-4 b) で表される有機カチオンが好ましい。

[0080] まず、カチオン (Z a l - 1) について説明する。

カチオン (Z a l - 1) において、R²⁰¹~R²⁰³の少なくとも1つは、置換基を有していてもよい1価の芳香族基を表す。R²⁰¹~R²⁰³の全てが1価の芳香族基であってもよいし、R²⁰¹~R²⁰³の一部が1価の芳香族基であり、残りが置換基を有していてもよいアルキル基であってもよい。

また、R²⁰¹~R²⁰³のうちの1つが1価の芳香族基であり、R²⁰¹~R²⁰³のうちの残りの2つが結合して環構造を形成してもよく、形成される環内に酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、又はカルボニル基を含んでいてもよい。R²⁰¹~R²⁰³のうちの2つが結合して形成する基としては、例えば、1つ以上のメチレン基が酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、及び／又はカルボニル基で置換されていてもよいアルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基、又は-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-）が挙げられる。

[0081] カチオン (Z a l - 1) において、1価の芳香族基としては、アリール基、及び、ヘテロアリール基が挙げられる。

アリール基としては、フェニル基、又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

ヘテロアリール基は、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子等のヘテロ原子を有する。ヘテロアリール基を構成する環としては、ピロール環、フラン環、チオフェン環、インドール環、ベンゾフラン環、及びベンゾチオフェン環等が挙げられる。

カチオン (Z a l - 1) において、R²⁰¹~R²⁰³の2つ以上が1価の芳香族基である場合に、2つ以上ある1価の芳香族基は同一であっても異なってもよい。

[0082] カチオン (Z a l - 1) において、アルキル基としては、炭素数1~15の直鎖状アルキル基、炭素数3~15の分岐鎖状アルキル基、又は炭素数3~15の環状アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、シクロプロピル基

、シクロブチル基、及びシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0083] $R^{201} \sim R^{203}$ の1価の芳香族基、及び、アルキル基が有していてもよい置換基としては、それぞれ独立に、アルキル基（例えば炭素数1～15）、1価の芳香族基（例えば炭素数6～14）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキルアルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、及びフェニルチオ基が挙げられる。

上記置換基は、更に他の置換基を有していてもよく、例えば、上記アルキル基が置換基としてハロゲン原子を有して、トリフルオロメチル基等のハロゲン化アルキル基となってもよい。

[0084] カチオン（Z a 1 - 1）としては、例えば、トリアリールスルホニウムカチオン、ジアリールアルキルスルホニウムカチオン、アリールジアルキルスルホニウムカチオン、ジアリールシクロアルキルスルホニウムカチオン、及び、アリールジシクロアルキルスルホニウムカチオンが挙げられるが、本発明の効果がより優れる点で、トリアリールスルホニウムカチオンが好ましい。

[0085] 次に、カチオン（Z a 1 - 2）について説明する。

カチオン（Z a 1 - 2）において、 $R^{201} \sim R^{203}$ のいずれも、それぞれ独立に、芳香環を有さない有機基を表す。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含む複素環も含む。

$R^{201} \sim R^{203}$ で表される芳香環を有さない有機基は、一般的に炭素数1～30であり、炭素数1～20が好ましい。

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

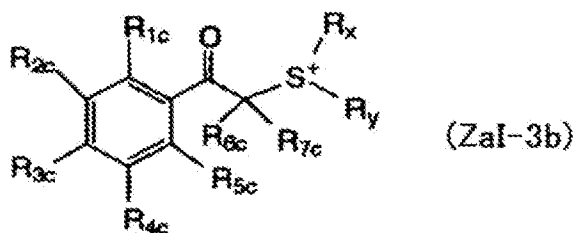
[0086] カチオン（Z a 1 - 2）において、アルキル基としては、例えば、炭素数1～10の直鎖状アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びペンチル基）、炭素数3～10の分岐鎖状アルキル基、及び

、炭素数3～10の環状アルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びノルボルニル基）が挙げられる。

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

[0087] 次に、式（Z a l - 3 b）で表される有機カチオンについて説明する。

[0088] [化9]



[0089] 式（Z a l - 3 b）中、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、1価の芳香族基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アルキルチオ基、又はアリールチオ基を表す。

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

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

[0090] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{5c} と R_{6c} 、 R_{6c} と R_{7c} 、 R_{5c} と R_{8c} 、及び R_{8c} と R_{9c} は、それぞれ結合して環を形成してもよく、形成される環は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル基、又はアミド結合を含んでいてもよい。

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

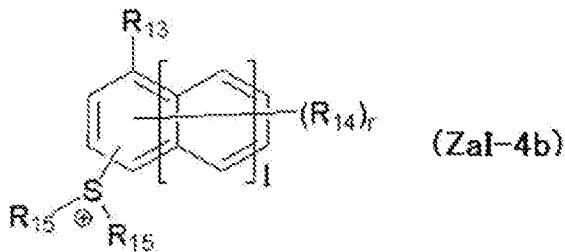
5又は6員環がより好ましい。

[0091] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{6c} と R_{7c} 、及び R_x と R_y が結合して形成する基としては、ブチレン基及びペンチレン基等のアルキレン基が挙げられる。このアルキレン基中のメチレン基が酸素原子等のヘテロ原子で置換されていてもよい。

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

[0092] 次に、式(Za1-4b)で表される有機カチオンについて説明する。

[0093] [化10]



[0094] 式(Za1-4b)中、 l は0～2の整数を表し、 r は0～8の整数を表す。

R_{13} は、水素原子、フッ素原子、水酸基、直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、又はシクロアルキル基を有する基（シクロアルキル基そのものであってもよく、シクロアルキル基の一部を含む基であってもよい。）を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

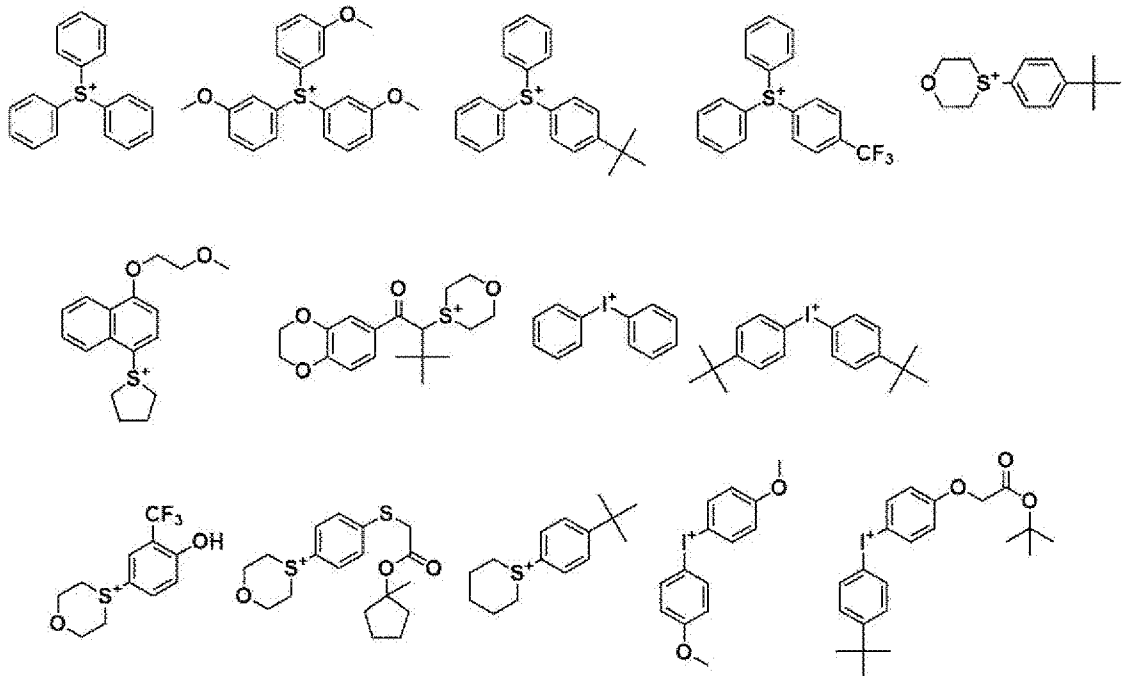
R_{14} は、水酸基、直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、又はシクロアルキル基を有する基（シクロアルキル基そのものであってもよく、シクロアルキル基の一部を含む基であってもよい。）を表す。これらの基は置換基を有してもよい。 R_{14} は、複数存在する場合はそれぞれ独立して、水酸基等の上記基を表す。

R₁₅は、それぞれ独立して、アルキル基、又はナフチル基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。2つのR₁₅が互いに結合して環を形成してもよい。2つのR₁₅が互いに結合して環を形成するとき、環骨格内に、酸素原子、又は窒素原子等のヘテロ原子を含んでもよい。一態様において、2つのR₁₅がアルキレン基であり、互いに結合して環構造を形成するのが好ましい。

[0095] 式(Za1-4b)中、R₁₅で表されるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれでもよい。アルキル基の炭素数は、1~10が好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-ブチル基、又はt-ブチル基が好ましい。

[0096] 以下、B⁺で表されるカチオンの好適態様を示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0097] [化11]



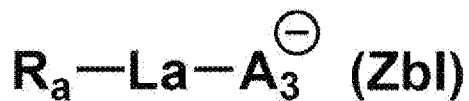
[0098]

[0099] その他、B⁺としては、特開2013-127526号公報の段落[0177] - [0188]、[0193]、[0197]に記載の内容も参酌でき、本内容は本明細書に組み込まれる。

[0100] 式(111)中、D⁻は、水酸化物イオン(OH⁻)、水酸基を有する化合物中の水酸基からプロトン(H⁺)が解離してなるアニオン、又は、カルボキシ基を有する化合物中のカルボキシ基からプロトンが解離してなるアニオンを表す。

[0101] D⁻で表されるアニオンとしては、水酸化物イオン又は式(Zb1)で表される有機アニオンが好ましい。

[0102] [化13]



[0103] 式(Zb1)中、

R_aは、水素原子、又は1価の有機基を表す。

L_aは、単結合、又は2価の連結基を表す。

A₃⁻は、-O⁻、又は、-COO⁻を表す。

[0104] R_aで表される1価の有機基としては、特に限定されないが、1価の有機基の炭素数は1~30が好ましく、1~20がより好ましい。

1価の有機基としては、例えば、アルキル基、1価の芳香族基、又は、アラルキル基等が挙げられる。なかでも、R_aで表される1価の有機基としては、アルキル基、又はアリール基が好ましい。なお、上記アルキル基、及びアリール基は、更に置換基を有していてもよい。上記アルキル基、及びアリール基が有していてもよい置換基としては、特に限定されないが、上記置換基Tで例示した基が挙げられ、例えば、水酸基、ハロゲン原子、及び、ハロゲン原子が置換していてもよいアルキル基が挙げられる。

[0105] アルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。

直鎖状及び分岐鎖状アルキル基の炭素数は、1~20が好ましく、1~1

5がより好ましく、1～10が更に好ましい。

アルキル基が環状である場合、環状アルキル基（シクロアルキル基）は単環でも多環でもよい。環状アルキル基の炭素数は、3～20が好ましく、3～15より好ましく、3～10が更に好ましい。

アリール基としては、単環でも多環でもよい。

アリール基の炭素数は、6～20が好ましく、6～15がより好ましく、6～10が更に好ましい。

[0106] シクロアルキル基は、環員原子として、ヘテロ原子を含んでいてもよい。ヘテロ原子としては、特に限定されないが、窒素原子、酸素原子等が挙げられる。

また、シクロアルキル基は、環員原子として、カルボニル結合 ($>C=O$) を含んでいてもよい。

[0107] L_a で表される2価の連結基は、特に限定されないが、例えば、アルキレン基、2価の芳香族基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、及びこれらを2つ以上組み合わせてなる基が挙げられる。

[0108] アルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。直鎖状及び分岐鎖状アルキレン基の炭素数は、1～20が好ましく、1～10がより好ましい。

アルキレン基が環状である場合、環状アルキレン基（シクロアルキレン基）は単環でも多環でもよい。環状アルキレン基の炭素数は、3～20が好ましく、3～10がより好ましい。

2価の芳香族基の炭素数は、6～20が好ましく、6～15がより好ましい。

2価の芳香族基を構成する芳香環は特に限定されず、芳香族炭化水素、又は芳香族複素環のいずれであってもよい。芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、及びチオフェン環等が挙げられ、ベンゼン環又はナフタレン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

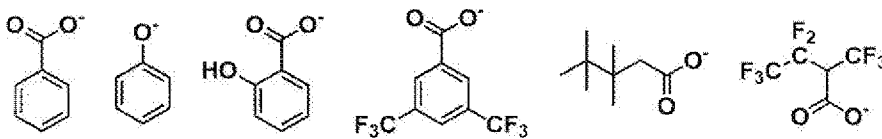
[0109] アルキレン基、及び2価の芳香族基は、更に置換基を有していてもよい。

アルキレン基、及び2価の芳香族基が有していてもよい置換基としては、特に限定されないが、上記置換基Tで例示した基が挙げられ、ハロゲン原子が好ましい。

[0110] A_3^- は、 $-O^-$ 、又は、 $-COO^-$ を表す。 $-O^-$ は、水酸基($-OH$)からプロトンが解離して形成される基である。 $-COO^-$ は、カルボキシ基($-COOH$)からプロトンが解離して形成される基である。

[0111] 以下、 D^- で表されるアニオンの好適態様を示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0112] [化14]



[0113] その他、 D^- で表されるアニオンとしては、例えば、特開2013-127526号公報の段落[0215] - [0216]、[0220]、[0229] - [0230]に記載の内容も参酌でき、本内容は本明細書に組み込まれる。

[0114] ただし、 D^- が、カルボキシ基を有し、芳香環を含まない特定化合物中のカルボキシ基からプロトンが解離してなるアニオンである場合、特定化合物の $ClogP$ 値は、3.00以下である。

上記特定化合物の $ClogP$ 値の下限は限定されないが、-2.00以上が好ましい。

上記特定化合物としては、例えば、式(V)で表され、 $ClogP$ 値が3.00以下である化合物が挙げられる。



Rは、芳香環を含まない置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

アルキル基の炭素数は、1~20が好ましく、3~10がより好ましい。

置換基としては、上述した置換基Tで例示した基のうち芳香環を含まない置換基が挙げられ、ハロゲン原子が好ましい。

[0115] D^- が上記特定化合物中のカルボキシ基からプロトンが解離してなるアニオ

ン以外のアニオンである場合、アニオンにプロトンが結合して形成される化合物 ($D-H^+$) の $C \log P$ 値は特に制限されないが、5.00以下が好ましく、4.00以下がより好ましく、3.00以下が更に好ましい。また、下限は特に制限されないが、-2.00以上であってもよい。

[0116] レジスト組成物中の特定光酸発生剤の含有量は特に限定されず、レジスト組成物の全固形分に対して、0.01~1.50 mmol/g であってもよく、本発明の効果がより優れる点で、0.10~1.00 mmol/g が好ましい。

レジスト組成物は特定光酸発生剤を1種のみ含んでもよく、2種以上含んでもよい。2種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0117] [その他の任意成分]

<溶剤>

レジスト組成物は、溶剤を含んでもよい。

溶剤は、(M1) プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 等)、並びに、(M2) プロピレングリコールモノアルキルエーテル (プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、又はプロピレングリコールモノエチルエーテル (PGE) 等)、乳酸エステル (乳酸エチル等)、酢酸エステル、アルコキシプロピオン酸エステル、鎖状ケトン、環状ケトン (2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、又はシクロペンタノン等)、ラクトン (γ-ブチロラクトン等)、及びアルキレンカーボネート (プロピレンカーボネート等) からなる群より選択される少なくとも1つ、の少なくとも一方を含んでいるのが好ましい。なお、この溶剤は、成分 (M1) 及び (M2) 以外の成分を更に含んでもよい。

[0118] 溶剤は、成分 (M1) を含むのが好ましい。溶剤は、実質的に成分 (M1) のみからなるか、又は成分 (M1) と他の成分との混合溶剤であるのがより好ましい。後者の場合、溶剤は、成分 (M1) と成分 (M2) との双方を

含むのが更に好ましい。

[0119] 成分 (M1) と成分 (M2) との質量比 (M1/M2) は、「100/0」～「0/100」が好ましく、「100/0」～「15/85」がより好ましく、「100/0」～「40/60」が更に好ましく、「100/0」～「60/40」が特に好ましい。

[0120] 上述した通り、溶剤は、成分 (M1) 及び (M2) 以外の成分を更に含んでいてもよい。この場合、成分 (M1) 及び (M2) 以外の成分の含有量は、溶剤の全量に対して、5～30質量%が好ましい。

[0121] レジスト組成物中の溶剤の含有量は、固形分濃度が0.5～30質量%となるように定めるのが好ましく、1～20質量%となるように定めるのがより好ましい。

[0122] <界面活性剤>

レジスト組成物は、界面活性剤を更に含んでいてもよい。

界面活性剤は、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤が好ましい。

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

[0123] レジスト組成物が界面活性剤を含む場合、界面活性剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.0001～2質量%が好ましく、0.0005～1質量%がより好ましい。

レジスト組成物は界面活性剤を1種のみ含んでもよく、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0124] レジスト組成物は、溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び/又は現像液に対する溶解性を促進させる化合物を更に含んでいてもよい。

[0125] [要件3]

本発明の効果がより優れる点で、レジスト組成物は、下記要件3を満たす

ことが好ましい。

要件3：感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト膜に含まれる樹脂の多分散度を $PD I_0$ とし、

レジスト膜中の樹脂が切断されて得られる生成物の重量平均分子量が樹脂の重量平均分子量の $1/2$ となる照射条件にてレジスト膜に対して露光処理を行った際に、樹脂が切断されて得られる生成物の多分散度を $PD I_2$ とし、

レジスト膜中の樹脂が切断されて得られる生成物の重量平均分子量が樹脂の重量平均分子量の $1/3$ となる照射条件にてレジスト膜に対して露光処理を行った際に、樹脂が切断されて得られる生成物の多分散度を $PD I_3$ とし、

レジスト膜中の樹脂が切断されて得られる生成物の重量平均分子量が樹脂の重量平均分子量の $1/4$ となる照射条件にてレジスト膜に対して露光処理を行った際に、樹脂が切断されて得られる生成物の多分散度を $PD I_4$ とし、

レジスト膜中の樹脂が切断されて得られる生成物の重量平均分子量が樹脂の重量平均分子量の $1/5$ となる照射条件にてレジスト膜に対して露光処理を行った際に、樹脂が切断されて得られる生成物の多分散度を $PD I_5$ とし、

$PD I_2 \sim PD I_5$ のうちの最も値が大きいものを $PD I_{max}$ とした際に、式(1)の関係を満たす。

$$\text{式(1)} \quad PD I_{max} < 1.3 \times PD I_0$$

[0126] 上記 $PD I_0$ 、及び、 $PD I_2 \sim PD I_5$ で表される多分散度は、上述したGPC装置により測定できる。

[0127] 上記要件3の具体的な手順としては、まず、シリコンウエハ上に所定のレジスト組成物を塗布して、レジスト膜を形成する。レジスト膜の厚みは、 $15 \sim 100 \text{ nm}$ が好ましい。

レジスト膜を形成する際には、レジスト組成物を塗布後、必要に応じて、乾燥処理を実施してもよい。乾燥処理の条件は、後述する工程1で述べる条件が挙げられる。

次に、レジスト膜に所定の露光量の光照射を行う。光照射の光としては、上記樹脂(C)の主鎖が切断される光が用いられ、EUV光が好ましい。

露光後のレジスト膜を所定の溶媒（例えば、N-メチルピロリドン）に浸漬して、レジスト膜を溶解させ、得られた溶液試料を用いて、樹脂（C）が切断されて得られる生成物の重量平均分子量を測定する。

上記手順によって、樹脂（C）が切断されて得られる生成物の重量平均分子量が、照射前の樹脂（C）の重量平均分子量に対して、 $1/2$ 、 $1/3$ 、 $1/4$ 、及び、 $1/5$ となる照射条件（露光量）を見出し、それぞれの照射条件にて得られる樹脂（C）が切断されて得られる生成物の多分散度 $PD I_2 \sim PD I_5$ を求める。

得られた多分散度 $PD I_2 \sim PD I_5$ のうちの最も値が大きいものを $PD I_{max}$ として選択し、 $PD I_{max}$ と照射前の樹脂（C）の多分散度 $PD I_0$ とを比較して、上記式（1）の関係を満たすかどうかを調べる。

[0128] レジスト組成物が上記要件3を満たす場合、樹脂（C）の切断時に架橋反応が進行しづらく、結果として溶解コントラストの低下が少なく、LWR性能がより優れる。

上記のような要件3を満たすためには、例えば、レジスト組成物に含まれる樹脂（C）中のフェノール性水酸基を1つのみ有する繰り返し単位の含有量を減らす方法がある。

[0129] [要件4]

本発明の効果がより優れる点で、レジスト組成物は、下記要件4を満たすことが好ましい。

要件4：感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物をシリコンウエハ上に塗布して、 80°C で60秒間加熱して得られるレジスト膜の酢酸ブチルへの溶解速度を DR_1 とし、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物をシリコンウエハ上に塗布して、 130°C で60秒間加熱して得られるレジスト膜の酢酸ブチルへの溶解速度を DR_2 とした際に、式（2）の関係を満たす。

$$\text{式（2） } DR_1 > 1.1 \times DR_2$$

[0130] 上記要件4の具体的な手順としては、まず、シリコンウエハ上に所定のレジスト組成物を塗布して、得られた塗膜を 80°C で60秒間加熱して、レジ

スト膜を形成する。レジスト膜の厚みは、15～100nmが好ましい。

次に、形成されるレジスト膜と酢酸ブチルとを接触させて、レジスト膜の溶解速度 DR_1 を算出する。レジスト膜と酢酸ブチルとの接触方法としては、レジスト膜付きシリコンウエハを酢酸ブチル中に浸漬する方法が挙げられる。浸漬時間としては、100～2000秒間が好ましい。浸漬中の酢酸ブチルの温度としては、0～50℃が好ましい。浸漬後のレジスト膜をスピコータ（回転数400rpm、回転時間30秒間）で乾燥させ、得られたレジスト膜の膜厚 FT_1 を測定する。

次に、酢酸ブチルと接触させる前のレジスト膜の膜厚（初期膜厚）と、上記膜厚 FT_1 と、浸漬時間とを用いて、以下式から溶解速度 DR_1 を算出する。

$$\text{溶解速度 } DR_1 = (\text{初期膜厚} - FT_1) \div (\text{浸漬時間}) \quad (\text{nm}/\text{秒})$$

また、80℃で60秒の加熱処理の条件を、130℃で60秒間に変更した以外は、上記と同様の手順に従って、溶解速度 DR_2 を算出する。

算出された溶解速度 DR_1 及び DR_2 が、上記式（2）の関係を満たすかどうかを調べる。

[0131] レジスト組成物が上記要件4を満たす場合、レジスト膜がより高温で加熱された際に有機溶剤への溶解速度が小さく、加熱によってレジスト膜中で樹脂（C）とイオン性化合物との間の相互作用がより強くなっているといえる。上記相互作用が強いとは、すなわち、露光時、未露光部と露光部との間の溶解コントラストが高い状態であるため、レジスト膜のLWR性能がより優れることを意味する。

上記のような要件4を満たすためには、例えば、レジスト組成物におけるイオン性化合物の含有量を比較的多くすることにより、樹脂（C）とイオン性化合物との間の相互作用を強くする方法がある。

[0132] [レジスト膜、パターン形成方法]

上記レジスト組成物を用いたパターン形成方法の手順は特に制限されないが、以下の工程を有するのが好ましい。

工程 1 : レジスト組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程

工程 2 : レジスト膜を露光する工程

工程 3 : 有機溶剤を含む現像液を用いて、露光されたレジスト膜を現像して、パターンを得る工程

以下、上記それぞれの工程の手順について詳述する。

[0133] <工程 1 : レジスト膜形成工程>

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

レジスト組成物の定義は、上述のとおりである。

[0134] レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する方法としては、例えば、レジスト組成物を基板上に塗布する方法が挙げられる。

なお、塗布前にレジスト組成物を必要に応じてフィルターろ過するのが好ましい。フィルターのポアサイズは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.03\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。また、フィルターは、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、又は、ナイロン製が好ましい。

[0135] レジスト組成物は、集積回路素子の製造に用いられるような基板（例：シリコン、二酸化シリコン被覆）上に、スピナー又はコーター等の適当な塗布方法により塗布できる。塗布方法は、スピナーを用いたスピン塗布が好ましい。スピナーを用いたスピン塗布をする際の回転数は、 $1000\sim 3000\ \text{rpm}$ が好ましい。

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

被加工基板及びその最表層を構成する材料は、例えば、半導体用ウエハの場合、シリコンウエ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 、 SiO_2 、 SiN 、 SiON 、 TiN 、 WSi 、 BPSG (Boro-Phospho. Silicate Glass)、 SOG (Spin

On Glass)、及び、有機反射防止膜等が挙げられる。

[0136] 乾燥方法としては、例えば、加熱して乾燥する方法が挙げられる。加熱は通常の露光機、及び／又は、現像機に備わっている手段で実施でき、ホットプレート等を用いて実施してもよい。加熱温度は80～150℃が好ましく、80～140℃がより好ましく、80～130℃が更に好ましい。加熱時間は30～1000秒が好ましく、60～800秒がより好ましく、60～600秒が更に好ましい。レジスト膜は、例えば、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形成することができる。

[0137] レジスト膜の膜厚は特に制限されないが、より高精度な微細パターンを形成できる点から、10～120nmが好ましい。なかでも、EUV露光とする場合、レジスト膜の膜厚としては、10～65nmがより好ましく、15～50nmが更に好ましい。

[0138] なお、レジスト膜の上層にトップコート組成物を用いてトップコートを形成してもよい。

トップコート組成物は、レジスト膜と混合せず、更にレジスト膜上層に均一に塗布できるのが好ましい。

トップコートの膜厚は、10～200nmが好ましく、20～100nmがより好ましく、40～80nmが更に好ましい。

トップコートは、特に限定されず、従来公知のトップコートを、従来公知の方法によって形成でき、例えば、特開2014-059543号公報の段落[0072]～[0082]の記載に基づいてトップコートを形成できる。

例えば、特開2013-061648号公報に記載されたような塩基性化合物を含むトップコートを、レジスト膜上に形成するのが好ましい。トップコートが含む塩基性化合物の具体的な例は、レジスト組成物が含んでもよい塩基性化合物が挙げられる。

また、トップコートは、エーテル結合、チオエーテル結合、水酸基、チオ

ール基、カルボニル基、及びエステル基からなる群より選択される基又は結合を少なくとも一つ含む化合物を含むのも好ましい。

[0139] <工程2：露光工程>

工程2は、レジスト膜を露光する工程である。

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

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

[0140] 露光後、現像を行う前に露光後加熱処理(露光後ベークともいう。)を行うのが好ましい。露光後加熱処理により露光部の反応が促進され、感度及びパターン形状がより良好となる。

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

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

加熱は通常の露光機及び/又は現像機に備わっている手段で実施でき、ホットプレート等を用いて行ってもよい。この工程は露光後ベークともいう。

[0141] <工程3：現像工程>

工程3は、有機溶剤を含む現像液を用いて、露光されたレジスト膜を現像して、パターンを得る工程である。

[0142] 現像方法としては、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法(ディップ法)、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止して現像する方法(パドル法)、基板表面に現像液を噴霧する方法(スプレー法)、及び一定速度で回転している基板上に一定速度で現

像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）が挙げられる。

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

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

現像液の温度は0～50℃が好ましく、15～35℃がより好ましい。

[0143] 現像液に含まれる有機溶剤としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、及び炭化水素系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0144] 現像液に含まれる有機溶剤のClogP値としては、特に制限されないが、0.00以上が好ましく、1.00以上がより好ましい。2種以上の有機溶剤を含む場合、それらの混合溶剤のClogP値が上記範囲となることが好ましい。

[0145] ケトン系溶剤としては、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、2-ヘプタノン（メチルアミルケトン）、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、及び、プロピレンカーボネート等を挙げられる。

[0146] エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチルー3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチルー

3-メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、ブタン酸ブチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、酢酸イソアミル、イソ酪酸イソブチル、及び、プロピオン酸ブチル等を挙げられる。

[0147] アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、及び、炭化水素系溶剤としては、例えば、米国特許出願公開第2016/0070167号明細書の段落[0715]～[0718]に開示された溶剤を使用できる。

[0148] 上記の溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤又は水と混合してもよい。現像液全体としての含水率は、50質量%未満が好ましく、20質量%未満がより好ましく、10質量%未満が更に好ましく、実質的に水分を含まないのが特に好ましい。

現像液中の有機溶剤の含有量は、現像液の全量に対して、50～100質量%が好ましく、80～100質量%がより好ましく、90～100質量%が更に好ましく、95～100質量%が特に好ましい。

本発明の効果がより優れる点で、現像液は第1有機溶剤及び第2有機溶剤を含むことが好ましく、上記第1有機溶剤の沸点が上記第2有機溶剤の沸点よりも高く、且つ、上記第1有機溶剤のClogP値が上記第2有機溶剤のClogP値よりも大きいことがより好ましい。なお、上記沸点は、1気圧(760mmHg)下での沸点を意味する。

[0149] 現像液中における第1有機溶剤と第2有機溶剤との含有量比は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、第1有機溶剤の含有量に対する第2有機溶剤の含有量の質量比が、1～50が好ましく、3～20がより好ましい。

[0150] 現像液中における、上記第2有機溶剤としては、本発明の効果がより優れる点で、上記ケトン系溶剤、又は上記エステル系溶剤が好ましく、エステル系溶剤がより好ましく、酢酸ブチル又は酪酸イソアミルが更に好ましい。また、上記第1有機溶剤としては、特に制限されないが、ClogP値が3.00以上の有機溶剤が好ましく、炭化水素系溶剤がより好ましい。

[0151] <工程 4 : リンス工程>

上記パターン形成方法は、工程 3 の後に、有機溶剤を含むリンス液を用いてパターンを洗浄する工程 4 を含むのが好ましい。

[0152] リンス液は、有機溶剤を含む。

リンス液に含まれる有機溶剤としては、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも 1 種の有機溶剤が好ましい。

炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、及びエーテル系溶剤の例としては、有機溶剤を含む現像液において説明したものと同様のものが挙げられる。

[0153] 本発明の効果がより優れる点で、リンス液は第 1 有機溶剤及び第 2 有機溶剤を含むことが好ましく、上記第 1 有機溶剤の沸点が上記第 2 有機溶剤の沸点よりも高く、且つ、上記第 1 有機溶剤の ClogP 値が上記第 2 有機溶剤の ClogP 値よりも大きいことがより好ましい。なお、上記沸点は、1 気圧 (760 mmHg) 下での沸点を意味する。

[0154] リンス液中における第 1 有機溶剤と第 2 有機溶剤との含有量比は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、第 1 有機溶剤の含有量に対する第 2 有機溶剤の含有量の質量比が、1~50 が好ましく、3~20 がより好ましい。

[0155] リンス液中における、上記第 2 有機溶剤としては、本発明の効果がより優れる点で、上記ケトン系溶剤、又は上記エステル系溶剤が好ましく、エステル系溶剤がより好ましく、酢酸ブチル又は酪酸イソアミルが更に好ましい。また、上記第 1 有機溶剤としては、特に制限されないが、 ClogP 値が 3.00 以上の有機溶剤が好ましく、炭化水素系溶剤がより好ましい。

[0156] リンス工程の方法は特に限定されず、例えば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつつける方法 (回転塗布法)、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法 (ディップ法)、及び基板表面にリンス液を噴霧する方法 (スプレー法) 等が挙げられる。

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

[0157] また、形成されたパターンをマスクとして、被エッチング物である基板のエッチング処理を実施してもよい。つまり、工程3にて形成されたパターンをエッチングマスクとして、基板（又は、下層膜及び基板）を加工して、基板にパターンを形成してもよい。

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

[0158] なお、本発明の効果がより優れる点で、パターン形成方法が工程4を有していない場合、現像液が2種以上の有機溶剤を含み、パターン形成方法が工程4を有する場合、現像液及びリンス液の少なくとも一方が2種以上の有機溶剤を含むことが好ましい。

なお、現像液及びリンス液に含まれる2種以上の有機溶剤としては、上述した第1有機溶剤及び第2有機溶剤の組み合わせが好ましい。

[0159] レジスト組成物、及び本発明のパターン形成方法において用いられる各種材料（例えば、溶剤、現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、トップコート形成用組成物等）は、金属等の不純物を含まないのが好ましい。これら材料に含まれる不純物の含有量は、1質量ppm以下が好ましく、10質量ppb以下がより好ましく、100質量ppt以下が更に好ましく、10質量ppt以下が特に好ましく、1質量ppt以下が最も好ましい。ここで、金属不純物としては、例えば、Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al

、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W、及びZn等が挙げられる。

[0160] 各種材料から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、フィルターを用いたろ過が挙げられる。フィルターを用いたろ過の詳細は、国際公開第2020/004306号公報の段落[0321]に記載される。

[0161] また、各種材料に含まれる金属等の不純物を低減する方法としては、例えば、各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する方法、各種材料を構成する原料に対してフィルターろ過を行う方法、及び装置内をテフロン（登録商標）でライニングする等してコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う方法等が挙げられる。

[0162] フィルターろ過の他、吸着材による不純物の除去を行ってもよく、フィルターろ過と吸着材とを組み合わせ用いてもよい。吸着材としては、公知の吸着材を使用でき、例えば、シリカゲル及びゼオライト等の無機系吸着材、並びに、活性炭等の有機系吸着材を使用できる。上記各種材料に含まれる金属等の不純物を低減するためには、製造工程における金属不純物の混入を防止する必要がある。製造装置から金属不純物が十分に除去されたかどうかは、製造装置の洗浄に使用された洗浄液中に含まれる金属成分の含有量を測定して確認できる。使用後の洗浄液に含まれる金属成分の含有量は、100質量ppt (parts per trillion) 以下が好ましく、10質量ppt以下がより好ましく、1質量ppt以下が更に好ましい。

[0163] 本発明の方法により形成されるパターンに対して、パターンの表面荒れを改善する方法を適用してもよい。パターンの表面荒れを改善する方法としては、例えば、国際公開第2014/002808号に開示された水素を含むガスのプラズマによってパターンを処理する方法が挙げられる。その他にも、特開2004-235468号公報、米国特許出願公開第2010/0020297号明細書、特開2008-83384号公報、及び、Proc. of SPIE Vol. 8328 83280N-1 "EUV Resist Curing Technique for LWR Reduc

tion and Etch Selectivity Enhancement”に記載されているような公知の方法が挙げられる。

[0164] [電子デバイスの製造方法]

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

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

実施例

[0165] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容及び処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜変更できる。したがって、本発明の範囲は、以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

なお、特定光酸発生剤中のD-で表されるアニオンの共役酸のClogP値、並びに、現像液及びリンス液に含まれる有機溶媒のClogP値は、いずれもプログラムCLOGP v4.82により計算した値である。

[0166] [レジスト組成物の各種成分]

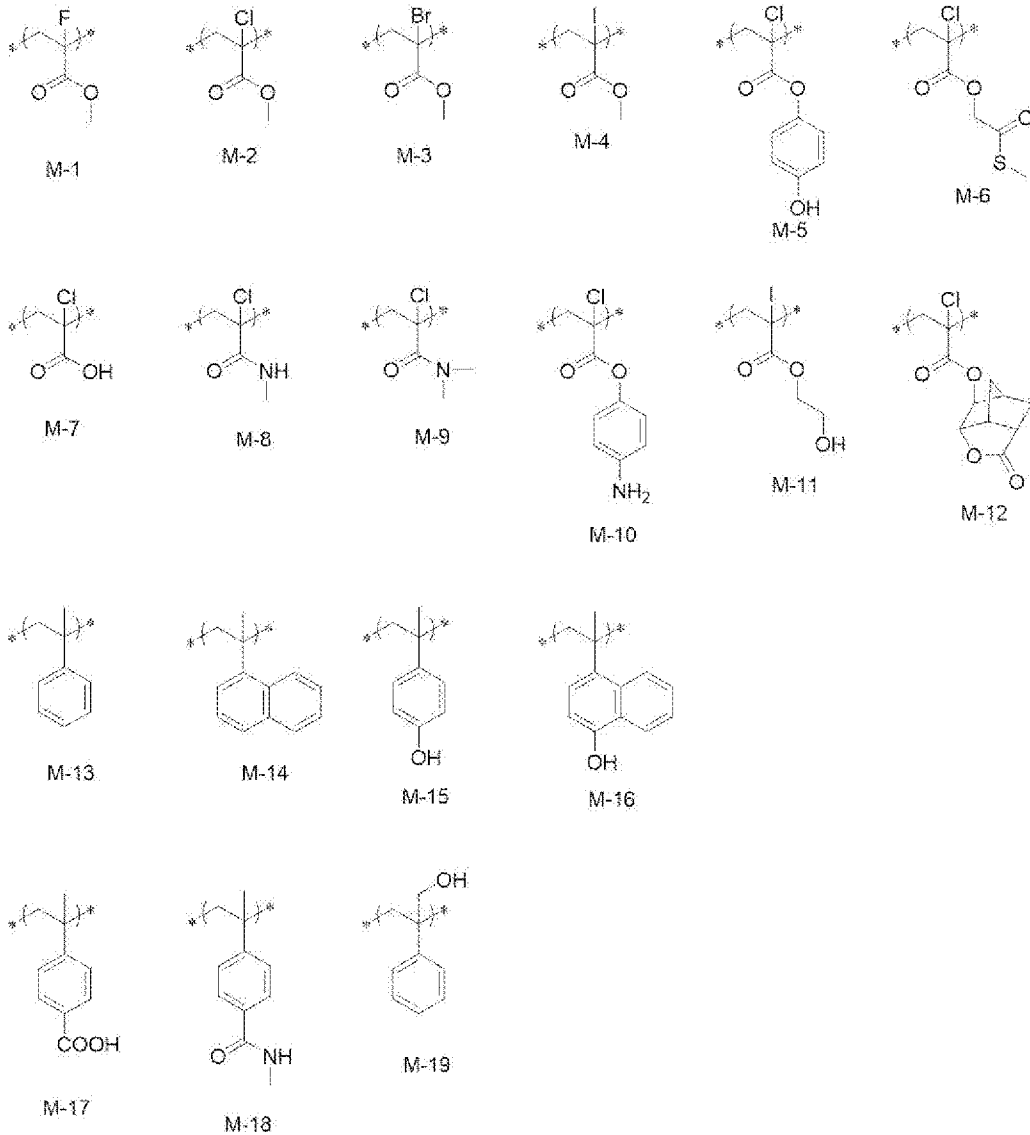
以下に、レジスト組成物の調製に用いた各種成分及び評価に用いた材料を示す。

[0167] [樹脂(C)]

以下に、樹脂C-1～樹脂C-14が有する繰り返し単位の構造を示す。

[0168]

[化15]



[0169] 樹脂C-1の合成方法（合成例1）は、後述するとおりである。

樹脂C-2～樹脂C-14は、それぞれ、樹脂C-1の合成方法（下記合成例1）、又は、既知の方法に準じて合成した。表1に、樹脂C-1～樹脂C-14の各繰り返し単位の組成比（モル％比）、重量平均分子量（ Mw_0 ）、数平均分子量（ Mn_0 ）及び多分散度（ Mw_0/Mn_0 ）を示す。

なお、樹脂C-1～樹脂C-14の各繰り返し単位の組成比（モル％比）は、¹³C-NMR（Nuclear Magnetic Resonance）により測定した。また、樹脂C-1～樹脂C-14の重量平均分子量（ Mw_0 ）、数平均分子量（ Mn_0 ）及び多分散度（ Mw_0/Mn_0 ）は、GPC

(Gel Permeation Chromatography) 装置 (東ソー社製、HLC-8120GPC) によるGPC測定 (溶媒: テトラヒドロフラン、流量 (サンプル注入量) : $10\mu\text{L}$ 、カラム: 東ソー社製TSK gel Multipore HXL-M、カラム温度: 40°C 、流速: $1.0\text{mL}/\text{分}$ 、検出器: 示差屈折率検出器によってポリスチレン換算値として測定した。

[0170]

[表1]

樹脂(C)	繰り返し単位の含有量				Mw ₀	Mn ₀	Mw ₀ /Mn ₀
C-1	M-2	M-7	M-15	M-13	18,000	8,500	2.1
	40mol%	10mol%	5mol%	45mol%			
C-2	M-2	M-8	M-15	M-13	18,000	8,500	2.1
	47mol%	3mol%	22mol%	28mol%			
C-3	M-2	M-7	M-15	M-13	24,000	11,500	2.1
	40mol%	10mol%	5mol%	45mol%			
C-4	M-2	M-15	M-14	-	35,000	17,000	2.1
	50mol%	20mol%	30mol%	-			
C-5	M-3	M-12	M-15	M-19	35,000	19,000	1.8
	50mol%	10mol%	10mol%	30mol%			
C-6	M-9	M-5	M-17	M-13	35,000	22,000	1.6
	30mol%	10mol%	10mol%	50mol%			
C-7	M-1	M-8	M-15	M-13	18,000	8,500	2.1
	30mol%	10mol%	5mol%	55mol%			
C-8	M-4	M-6	M-16	M-18	18,000	8,500	2.1
	30mol%	30mol%	20mol%	20mol%			
C-9	M-10	M-11	M-15	M-14	35,000	22,000	1.6
	25mol%	25mol%	5mol%	45mol%			
C-10	M-2	M-5	M-15	M-13	35,000	22,000	1.6
	40mol%	10mol%	10mol%	40mol%			
C-11	M-2	M-15	M-13	-	18,000	8,500	2.1
	45mol%	25mol%	30mol%	-			
C-12	M-2	M-12	M-15	M-13	18,000	8,500	2.1
	35mol%	20mol%	1mol%	44mol%			
C-13	M-2	M-8	M-15	M-13	18,000	8,500	2.1
	45mol%	5mol%	5mol%	45mol%			
C-14	M-4	M-5	M-18	M-14	18,000	8,500	2.1
	40mol%	15mol%	15mol%	30mol%			

[0171] <合成例1：樹脂C-1の合成>

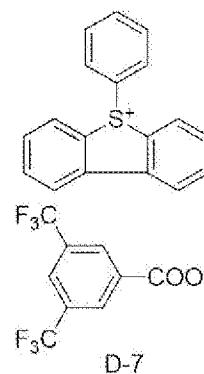
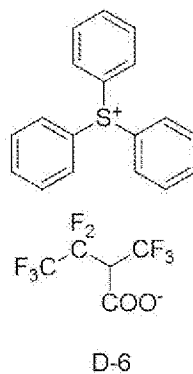
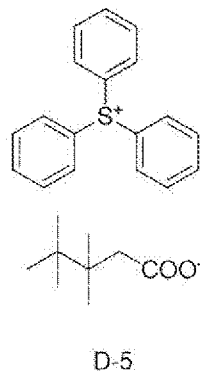
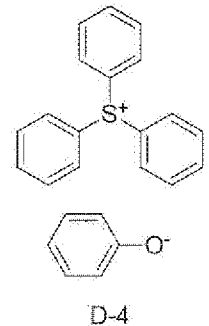
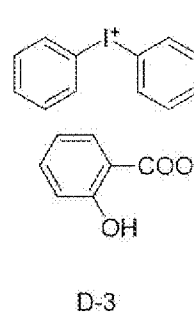
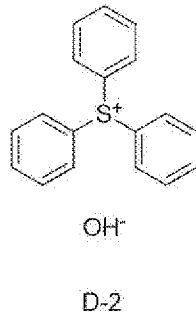
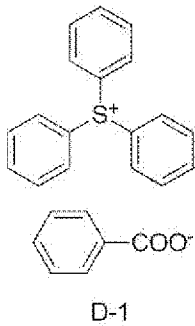
窒素気流下シクロヘキサノン（194.3g）を3つ口フラスコに入れ、これを80℃に加熱した。これに、樹脂C-1が表1に示す繰り返し単位を有するように、その繰り返し単位の由来となる各モノマーを表1の左から順

に、M-2 (40.6 g)、M-7 (8.9 g)、M-15 (5.6 g) 及びM-13 (44.8 g) を加え、更に重合開始剤V-601 (富士フィルム和光純薬社製、2.17 g) をシクロヘキサノン (105 g) に溶解させた溶液を6時間かけて滴下した。滴下終了後、更に80℃で2時間反応させた。放冷した後、反応液をメタノール及び水の混合液に20分間かけて滴下した。次いで、滴下により析出した析出物をろ取して乾燥することで、樹脂C-1 (31.6 g) を得た。

[0172] [特定光酸発生剤]

特定光酸発生剤D-1～D-7の構造を以下に示す。

[0173] [化16]

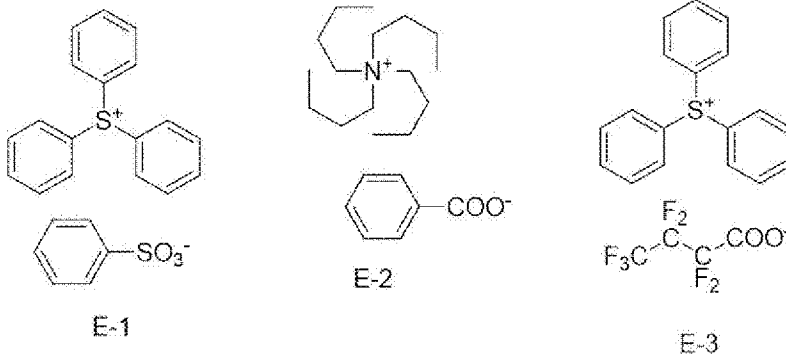


[0174] [その他添加剤]

その他添加剤E-1～E-3の構造を以下に示す。

[0175]

[化17]



[0176] [溶剤]

溶剤を以下に示す。

SL-1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)

SL-2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)

SL-3 : シクロヘキサノン

SL-4 : γ -ブチロラクトン

SL-5 : 乳酸エチル

SL-6 : ジアセトンアルコール

[0177] [現像液及びリンス液]

現像液及びリンス液を以下に示す。

SD-1 : 酢酸ブチル

SD-2 : 酢酸イソアミル : n-オクタン = 90 : 10 (質量比)

SD-3 : 酢酸ブチル : n-ウンデカン = 90 : 10 (質量比)

現像液、及び、リンス液として使用した有機溶剤の物性を表2に示す。なお、表2中の「沸点」は、1気圧 (760 mmHg) 下での沸点を意味する。

。

[0178]

[表2]

有機溶剤	沸点	ClogP
酢酸ブチル	126℃	1.77
酪酸イソアミル	178℃	3.23
<i>n</i> -オクタン	125℃	4.93
<i>n</i> -ウンデカン	196℃	6.51

[0179] 下記表に示す各種成分を混合して混合液を得て、更に得られた混合液を0.03 μmのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過してレジスト組成物を調製した。なお、レジスト組成物の固形分濃度は、表4に示す膜厚で塗布できるように適宜調整した。固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。

[0180] 表3中、「アニオン共役酸のClogP」の欄は、特定光酸発生剤及びその他添加剤におけるアニオンの共役酸のClogP値を示す。具体的には、特定光酸発生剤である場合、式(111)中のD⁻で表されるアニオンの共役酸(D⁻H⁺)のClogP値を示す。

「合計量A (mmol/g)」の欄は、レジスト組成物の全固形分に対する、要件1におけるフェノール性水酸基を有する式(1a)で表される繰り返し単位、フェノール性水酸基を有する式(11a)で表される繰り返し単位、及び、フェノール性水酸基を有する他の繰り返し単位(繰り返し単位Z)の合計量を示す。

「合計量B (mmol/g)」の欄は、レジスト組成物の全固形分に対する、要件2におけるフェノール性水酸基を有する式(1a)で表される繰り返し単位、フェノール性水酸基を有する式(11a)で表される繰り返し単位、フェノール性水酸基を有する他の繰り返し単位(繰り返し単位Z)、式(1b)で表される繰り返し単位、及び、式(11b)で表される繰り返し単位の合計量を示す。

「合計量C (mmol/g)」の欄は、レジスト組成物の全固形分に対する、式(1b)で表される繰り返し単位、及び、式(11b)で表される繰り返し単位の合計量を示す。

「特定光酸発生剤の含有量」の欄は、レジスト組成物の全固形分に対する特定光酸発生剤の含有量 (mmol/g) を示す。

[0181] [表3]

レジスト組成物	樹脂(C)			特定光酸発生剤			その他の添加剤			商標 (割合)	レジスト固形分中の含有量 (mmol/g)			
	種類	含有量 (%)	特定単位1	種類	含有量 (%)	アニオン共役剤 ClpP	種類	含有量 (%)	アニオン共役剤 ClpP		合計値A	合計値B	合計値C	特定光酸発生剤 の含有量
R-1	C-1	84.6%	M-15	D-1	15.4%	1.89	-	-	-	SL-1/SL-2 =80/20	0.36	0.71	1.07	0.40
R-2	C-2	88.6%	M-15	D-2	11.2%	-1.38	-	-	-	SL-1/SL-2/SL-3 =60/20/20	1.59	0.72	1.81	0.40
R-3	C-3	85.7%	M-15	D-4	14.3%	1.48	-	-	-	SL-1/SL-2/SL-5 =30/20/50	0.36	0.72	1.08	0.40
R-4	C-4	83.3%	M-15	D-3	16.7%	2.08	-	-	-	SL-3 =100	1.21	-	1.21	0.40
R-5	C-5	84.6%	M-15	D-1	15.4%	1.89	-	-	-	SL-1 =100	0.53	2.11	2.64	0.40
R-6	C-6	84.6%	M-5	D-1	15.4%	1.89	-	-	-	SL-1/SL-6 =20/80	0.63	0.63	1.26	0.40
R-7	C-7	96.9%	M-15	D-1	3.1%	1.89	-	-	-	SL-1/SL-2/SL-4 =80/15/5	0.42	0.84	1.26	0.08
R-8	C-8	69.2%	M-16	D-2	30.8%	-1.38	-	-	-	SL-2/SL-2 =60/40	0.71	1.76	2.49	1.10
R-9	C-9	84.6%	M-15	D-2	15.4%	-1.38	-	-	-	SL-1/SL-2 =80/20	0.22	2.20	2.42	0.40
R-10	C-10	84.6%	M-5, M-15	D-1	15.4%	1.89	-	-	-	SL-1/SL-2 =80/20	1.31	-	1.31	0.40
R-11	C-1	83.2%	M-15	D-5	16.8%	2.99	-	-	-	SL-2/SL-2 =80/20	0.35	0.70	1.05	0.40
R-12	C-1	79.7%	M-15	D-6	20.3%	2.53	-	-	-	SL-1/SL-2 =80/20	0.34	0.67	1.01	0.40
R-13	C-1	79.3%	M-15	D-7	20.7%	3.88	-	-	-	SL-1/SL-2 =80/20	0.33	0.67	1.00	0.40
R-14	C-11	88.8%	M-15	D-2	11.2%	-1.38	-	-	-	SL-1/SL-2/SL-3 =60/20/20	1.80	-	1.80	0.40
R-15	C-12	64.6%	M-15	D-1	15.4%	1.89	-	-	-	SL-1/SL-2 =80/20	0.06	1.17	1.23	0.40
R-16	C-13	84.6%	M-15	D-1	15.4%	1.89	-	-	-	SL-2/SL-4 =50/50	0.35	0.35	0.70	0.40
R-17	C-14	83.2%	M-5	M-18	-	-	E-1	16.8%	-0.65	SL-2/SL-2 =80/20	0.65	0.65	1.30	-
R-18	C-14	85.5%	M-5	M-18	-	-	E-2	14.5%	1.89	SL-1/SL-2 =80/20	0.67	0.67	1.34	-
R-19	C-1	80.9%	M-15	M-7	-	-	E-3	19.1%	3.03	SL-1/SL-2 =80/20	0.34	0.66	1.02	-

[0182] [要件3：式(1)の評価]

[EUV露光におけるPDI_{max}評価]

シリコンウエハ上に、下層膜形成用組成物SHB-A940（信越化学工業社製）を塗布し、205℃で60秒間ベークして、膜厚20nmの下層膜を形成した。その上に、下記表に示すレジスト組成物を塗布し、下記表に記載の条件（膜厚及びPreBake）でレジスト膜を形成した。これにより、レジスト膜を有するシリコンウエハを形成した。

上述の手順により得られたレジスト膜を有するシリコンウエハに対して、ASML社製EUVスキャナーNXE3300（NA0.33）を用いて、それぞれ上記樹脂（C）が切断されて得られる生成物の重量平均分子量が、上記樹脂（C）の重量平均分子量 Mw_0 の $1/2$ 、 $1/3$ 、 $1/4$ 、又は、 $1/5$ となる照射条件にてオープンフレーム露光を行った。

上記露光後のシリコンウエハをN-メチルピロリドンに浸漬することでレジスト成分を抽出した。得られた抽出液を試料として、樹脂（C）が切断されて得られる生成物の重量平均分子量、数平均分子量、及び多分散度を上述の条件にてGPCにより測定し、上述した、 $PDI_2 \sim PDI_5$ 、及び、 PDI_{max} を算出した。

算出された PDI_{max} と PDI_0 との間で下記式（1）の関係が成り立つ場合、レジスト組成物は要件3を満たす。

$$\text{式（1） } PDI_{max} < 1.3 \times PDI_0$$

[0183] [要件4：式（2）の評価]

[レジスト溶解速度 DR_1 及び DR_2 の測定]

シリコンウエハ上に、下層膜形成用組成物ARC29SR（日産化学社製）を塗布し、205℃で60秒間ベークして、膜厚60nmの下層膜を形成した。その上に、下記表に示すレジスト組成物を塗布し、80℃で60秒間ベークして、膜厚40nmのレジスト膜を形成した。膜厚は、エリプソ式膜厚測定装置を用いて測定した。これにより、レジスト膜を有するシリコンウエハを形成した。

上述の手順により得られたレジスト膜を有するシリコンウエハを、酢酸ブチルに600秒間浸漬した後、4000rpmの回転数で30秒間ウエハを

回転させ、再びエリプソ式膜厚測定装置を用いて現像後レジスト膜厚（ FT_1 ）を測定し、下記式（A）を用いてレジスト膜の溶解速度 DR_1 を算出した。また、レジスト組成物塗布後のベーク温度を 130°C に変更した以外は同じ操作を行い、現像後レジスト膜厚（ FT_2 ）を測定し、下記式（B）を用いてレジスト膜の溶解速度 DR_2 を算出した。求めた DR_1 と DR_2 との間で下記式（2）の関係が成り立つ場合、レジスト組成物は要件4を満たす。

$$\text{式 (A)} \quad DR_1 = (40 - FT_1) \div 600 \quad (\text{nm/秒})$$

$$\text{式 (B)} \quad DR_2 = (40 - FT_2) \div 600 \quad (\text{nm/秒})$$

$$\text{式 (2)} \quad DR_1 > 1.1 \times DR_2$$

[0184] 表4中、「式（1）」の欄は、要件3における式（1）の関係を満たす場合は「A」とし、式（1）の関係を満たさない場合は「B」とした。

「式（2）」の欄は、要件4における式（2）の関係を満たす場合は「A」とし、式（2）の関係を満たさない場合は「B」とした。

[0185]

[表4]

	レジスト組成物塗布条件		PEB・現像条件		要件3							要件4				
	レジスト組成物	膜厚 (nm)	PreBake	PEB	現像液	リソ液	PDI ₀	PDI ₂	PDI ₃	PDI ₄	PDI ₅	PDI _{max}	式(1)	DR ₁ (nm/秒)	DR ₂ (nm/秒)	式(2)
実施例1	R-1	40	120°C/60秒	120°C/60秒	SD-1	-	2.1	2.3	2.3	2.2	2.1	2.3	A	0.0038	0.0030	A
実施例2	R-2	40	120°C/60秒	-	SD-1	-	2.1	2.4	2.8	2.5	2.3	2.8	B	0.0041	0.0030	A
実施例3	R-3	35	100°C/60秒	120°C/60秒	SD-1	-	2.1	2.2	2.3	2.2	2.2	2.3	A	0.0053	0.0040	A
実施例4	R-4	45	120°C/60秒	100°C/60秒	SD-1	-	2.1	2.5	2.5	2.3	2.1	2.5	A	0.0080	0.0060	A
実施例5	R-5	40	100°C/60秒	120°C/60秒	SD-1	-	1.8	1.9	1.9	1.8	1.8	1.9	A	0.0070	0.0050	A
実施例6	R-6	40	130°C/60秒	120°C/60秒	SD-1	-	1.6	1.7	1.6	1.6	1.5	1.7	A	0.0067	0.0050	A
実施例7	R-7	40	120°C/60秒	130°C/60秒	SD-1	-	2.1	2.4	2.6	2.2	2.1	2.6	A	0.0075	0.0070	B
実施例8	R-8	40	120°C/60秒	120°C/60秒	SD-1	-	2.1	2.1	2.2	2.1	2.0	2.2	A	0.0027	0.0020	A
実施例9	R-9	40	80°C/60秒	120°C/60秒	SD-2	-	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	A	0.0028	0.0020	A
実施例10	R-10	40	120°C/60秒	120°C/60秒	SD-1	SD-3	1.6	1.7	1.6	1.6	1.6	1.7	A	0.0040	0.0030	A
実施例11	R-11	40	120°C/60秒	120°C/60秒	SD-1	-	2.1	2.4	2.3	2.2	2.1	2.4	A	0.0045	0.0038	A
実施例12	R-12	40	120°C/60秒	120°C/60秒	SD-1	-	2.1	2.3	2.3	2.2	2.1	2.3	A	0.0053	0.0044	A
実施例13	R-13	40	120°C/60秒	120°C/60秒	SD-1	-	2.1	2.3	2.4	2.2	2.1	2.4	A	0.0060	0.0050	A
実施例14	R-14	40	120°C/60秒	120°C/60秒	SD-1	-	2.1	2.5	2.8	2.5	2.3	2.8	B	0.0053	0.0040	A
比較例1	R-15	35	120°C/60秒	120°C/60秒	SD-1	-	2.1	2.5	2.6	2.4	2.3	2.6	A	0.0022	0.0020	B
比較例2	R-16	45	120°C/60秒	120°C/60秒	SD-1	-	2.1	2.3	2.4	2.3	2.2	2.4	A	0.0021	0.0020	B
比較例3	R-17	40	120°C/60秒	120°C/60秒	SD-1	-	2.1	2.3	3.0	2.8	2.7	3.0	B	0.0021	0.0020	B
比較例4	R-18	40	120°C/60秒	120°C/60秒	SD-1	-	2.1	2.2	2.1	2.1	2.1	2.2	A	0.0067	0.0050	A
比較例5	R-19	40	120°C/60秒	120°C/60秒	SD-1	-	2.1	2.3	2.3	2.4	2.1	2.4	A	0.0070	0.0069	B

[0186] [パターン形成及び評価]

〔EUV露光によるパターン形成〕

シリコンウエハ上に、下層膜形成用組成物SHB-A940（信越化学工業社製）を塗布し、205℃で60秒間ベークして、膜厚20nmの下層膜を形成した。その上に、上記表に示すレジスト組成物を塗布し、上記表に記載の条件（膜厚及びPreBake）でレジスト膜を形成した。これにより、レジスト膜を有するシリコンウエハを形成した。

上述の手順により得られたレジスト膜を有するシリコンウエハに対して、ASML社製EUVスキャナーNXE3300（NA0.33、 σ 0.9/0.7、ダイポール照明）を用いてパターン照射を行った。なお、レクチルとしては、ラインサイズが20nmであり、かつ、ライン：スペース=1：1であるマスクを用いた。その後、記載がある場合に限り、上記表に示した条件でベーク（Post Exposure Bake；PEB）した後、上記表に示した現像液で30秒間パドルして現像し、記載がある場合に限り、1000rpmの回転数でウエハを回転させながら、上記表に示したリンス液を10秒間かけ流してリンスした後、4000rpmの回転数で30秒間ウエハを回転させることにより、ピッチ40nmのラインアンドスペースパターンを得た。

[0187] 〔最適露光量〕

上記EUV露光によるパターン形成を、測長走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope（日立ハイテクノロジー社製 CG-4100））を用いて、露光量を変化させながらラインアンドスペースパターンのライン幅を測定し、ライン幅が20nmとなる際の露光量を求め、これを最適露光量（ mJ/cm^2 ）とした。

[0188] 〔ラインウィズスラフネス（LWR）〕

上記最適露光量にて解像したラインアンドスペースのレジストパターンの観測において、測長走査型電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope（日立ハイテクノロジー社製 CG-4100））を用いてライン幅を任意のポイント（100ポイント）で観測し

、その測定ばらつきの分布を評価した際の、 3σ の値 (nm) をLWR (nm) として評価した。 3σ の値が小さいほどLWR性能に優れることを示す。

[0189] 表5中、「 Mw_0 」の欄は、樹脂(C)の重量平均分子量を示す。

「 Mn_0 」の欄は、樹脂(C)の数平均分子量を示す。

「 Mw_0/Mn_0 」の欄は、樹脂(C)の多分散度を示す。

「特定光酸発生剤」の「含有量」の欄は、レジスト組成物の全固形分に対する特定光酸発生剤の含有量 ($mmol/g$) を示す。

「アニオン共役酸のClogP」、「合計量A」、「合計量B」及び「合計量C」は、表3中の各記載と同じ意味である。

「式(1)」の欄は、要件3における式(1)の関係を満たす場合は「A」とし、式(1)の関係を満たさない場合は「B」とした。

「式(2)」の欄は、要件4における式(2)の関係を満たす場合は「A」とし、式(2)の関係を満たさない場合は「B」とした。

[0190]

[表5]

レジスト組成物	樹脂(C)			特定光酸発生剤			合計量A (mmol/g)	合計量C (mmol/g)	合計量B (mmol/g)	式(1)	式(2)	現像液	リンズ液	LWR (nm)	
	種類	Mw ₀	Mw ₀ /Mh ₀	種類	含有率 (mmol/g)	アミン 共役量ClogP									
実施例1	R-1	C-1	18000	2.1	D-1	0.40	1.89	0.36	0.71	1.07	A	A	酢酸ブチル	-	2.8
実施例2	R-2	C-2	18000	2.1	D-2	0.40	-1.38	1.59	0.22	1.81	B	A	酢酸ブチル	-	3.0
実施例3	R-3	C-3	24000	2.1	D-4	0.40	1.48	0.36	0.72	1.08	A	A	酢酸ブチル	-	2.6
実施例4	R-4	C-4	35000	2.1	D-3	0.40	2.08	1.21	-	1.21	A	A	酢酸ブチル	-	2.4
実施例5	R-5	C-5	35000	1.8	D-1	0.40	1.89	0.53	2.11	2.64	A	A	酢酸ブチル	-	2.2
実施例6	R-6	C-6	35000	1.6	D-1	0.40	1.89	0.63	0.63	1.26	A	A	酢酸ブチル	-	2.0
実施例7	R-7	C-7	18000	2.1	D-1	0.08	1.89	0.42	0.84	1.26	A	B	酢酸ブチル	-	3.0
実施例8	R-8	C-8	18000	2.1	D-2	1.10	-1.38	0.71	1.78	2.49	A	A	酢酸ブチル	-	3.0
実施例9	R-9	C-9	35000	1.6	D-2	0.40	-1.38	0.22	2.20	2.42	A	A	酢酸ブチル 酢酸イソアミル /n-オクタノール	-	1.8
実施例10	R-10	C-10	35000	1.6	D-1	0.40	1.89	1.31	-	1.31	A	A	酢酸ブチル	酢酸ブチル /n-ウンデカン	1.6
実施例11	R-11	C-1	18000	2.1	D-5	0.40	2.99	0.35	0.70	1.05	A	A	酢酸ブチル	-	2.8
実施例12	R-12	C-1	18000	2.1	D-6	0.40	2.53	0.34	0.67	1.01	A	A	酢酸ブチル	-	2.7
実施例13	R-13	C-1	18000	2.1	D-7	0.40	3.88	0.33	0.67	1.00	A	A	酢酸ブチル	-	2.9
実施例14	R-14	C-11	18000	2.1	D-2	0.40	-1.38	1.80	-	1.80	B	A	酢酸ブチル	-	3.0
比較例1	R-15	C-12	18000	2.1	D-1	0.40	1.89	0.06	1.17	1.23	A	B	酢酸ブチル	-	4.2
比較例2	R-16	C-13	18000	2.1	D-1	0.40	1.89	0.35	0.35	0.70	A	B	酢酸ブチル	-	4.5
比較例3	R-17	C-14	18000	2.1	-	-	-	0.65	0.65	1.30	B	B	酢酸ブチル	-	5.2
比較例4	R-18	C-14	18000	2.1	-	-	-	0.67	0.67	1.34	A	A	酢酸ブチル	-	5.5
比較例5	R-19	C-1	18000	2.1	-	-	-	0.34	0.68	1.02	A	B	酢酸ブチル	-	5.5

[0191] 表5の結果から、本発明のレジスト組成物を用いて形成されるパターンは、LWRに優れることが確認された。

要件3を満たす場合、本発明の効果がより優れることが確認された。また

、合計量Aが、レジスト組成物の全固形分に対して、 1.50 mmol/g 以下である場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例1、2及び14）。

樹脂（C）の重量平均分子量が、20000以上である場合、本発明の効果がより優れることが確認された。また、樹脂（C）の重量平均分子量が、30000以上である場合、本発明の効果が更に優れることが確認された（実施例1、3及び4）。

樹脂の多分散度が、2.0以下である場合、本発明の効果がより優れることが確認された。また、樹脂の多分散度が、1.7以下である場合、本発明の効果が更に優れることが確認された（実施例4～6）。

特定光酸発生剤の含有量が、レジスト組成物の全固形分に対して、 $0.10\sim 1.00\text{ mmol/g}$ である場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例1、7及び8）。

パターン形成方法が、工程3の後に、有機溶剤を含むリンス液を用いてパターンを洗浄する工程4を更に有する場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例6及び10）。

パターン形成方法が、工程3の後に、有機溶剤を含むリンス液を用いてパターンを洗浄する工程4を有していない場合、現像液が2種以上の有機溶剤を含み、パターン形成方法が、工程3の後に、有機溶剤を含むリンス液を用いてパターンを洗浄する工程4を有する場合、現像液及びリンス液の少なくとも一方が2種以上の有機溶剤を含む場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例6、9及び10）。

現像液又はリンス液が第1有機溶剤及び第2有機溶剤を含み、かつ、上記第1有機溶剤の沸点が上記第2有機溶剤の沸点よりも高く、上記第1有機溶剤の ClogP 値が上記第2有機溶剤の ClogP 値よりも大きい場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例9及び10）。

請求の範囲

[請求項1]

式(1a)で表される繰り返し単位、及び、式(11a)で表される繰り返し単位を含み、露光により主鎖が切断される樹脂と、

式(111)で表されるイオン性化合物と、を含み、

前記樹脂が、要件1及び要件2を満たす、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

要件1：前記式(1a)で表される繰り返し単位がフェノール性水酸基を有するか、前記式(11a)で表される繰り返し単位がフェノール性水酸基を有するか、並びに、前記樹脂が前記式(1a)で表される繰り返し単位及び前記式(11a)で表される繰り返し単位のいずれとも異なる、フェノール性水酸基を有する他の繰り返し単位を含むか、の少なくとも1つを満たし、かつ、

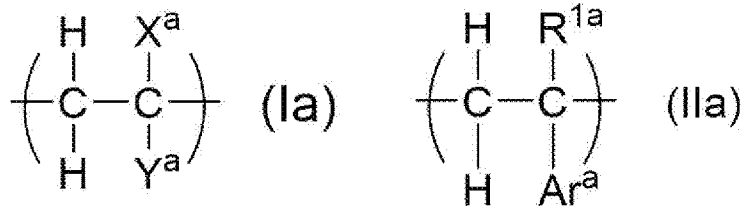
フェノール性水酸基を有する前記式(1a)で表される繰り返し単位、フェノール性水酸基を有する前記式(11a)で表される繰り返し単位、及び、前記フェノール性水酸基を有する他の繰り返し単位の合計量Aが、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して、0.10mmol/g以上である。

要件2：前記式(1a)で表される繰り返し単位がフェノール性水酸基を有するか、前記式(11a)で表される繰り返し単位がフェノール性水酸基を有するか、前記樹脂が前記式(1a)で表される繰り返し単位及び前記式(11a)で表される繰り返し単位のいずれとも異なる、フェノール性水酸基を有する他の繰り返し単位を含むか、前記式(1a)で表される繰り返し単位が式(1b)で表される繰り返し単位を含むか、並びに、前記式(11a)で表される繰り返し単位が式(11b)で表される繰り返し単位を含むか、の少なくとも1つを満たし、かつ、

フェノール性水酸基を有する前記式(1a)で表される繰り返し単位、フェノール性水酸基を有する前記式(11a)で表される繰り返し

し単位、前記フェノール性水酸基を有する他の繰り返し単位、前記式 (I b) で表される繰り返し単位、及び、前記式 (I I b) で表される繰り返し単位の合計量 B が、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して、0.80 mmol/g 以上である。

[化1]



式 (I a) 中、

X^a は、ハロゲン原子を表す。

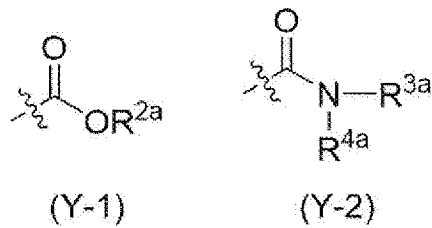
Y^a は、式 (Y-1) で表される基、又は、式 (Y-2) で表される基を表す。

式 (I I a) 中、

R^{1a} は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Ar^a は、置換基を有していてもよい1価の芳香族基を表す。

[化2]



式 (Y-1) 中、

R^{2a} は、水素原子又は1価の有機基を表す。波線部は、結合位置を表す。

式 (Y-2) 中、

R^{3a} 及び R^{4a} は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。波線部は、結合位置を表す。

[化3]



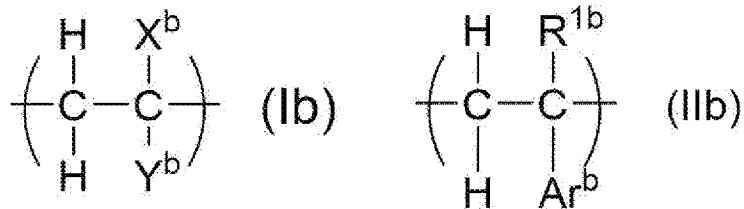
式 (I I I) 中、

B^+ は、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンを表す。

D^- は、水酸化物イオン、水酸基を有する化合物中の前記水酸基からプロトンが解離してなるアニオン、又は、カルボキシ基を有する化合物中の前記カルボキシ基からプロトンが解離してなるアニオンを表す。

ただし、 D^- が、カルボキシ基を有し、芳香環を含まない特定化合物中の前記カルボキシ基からプロトンが解離してなるアニオンである場合、前記特定化合物のClogP値は、3.00以下である。

[化4]



式 (I b) 中、

X^b は、ハロゲン原子を表す。

Y^b は、式 (Y - 3) で表される基、又は、式 (Y - 4) で表される基を表す。

式 (I I b) 中、

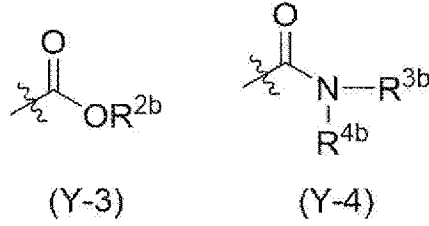
R^{1b} は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Ar^b は、置換基を有していてもよい1価の芳香族基を表す。

ただし、 R^{1b} が酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基を有するアルキル基を表すか、 Ar^b が酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む置換基を有する1価の芳香族基を表すか、及び、 Ar^b が置換基を有していてもよく、環員原子として酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含むへ

テロアリアル基を表すか、の少なくとも1つを満たす。

[化5]



式 (Y-3) 中、

R^{2b} は、水素原子、又は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む1価の有機基を表す。波線部は、結合位置を表す。

式 (Y-4) 中、

R^{3b} 及び R^{4b} は、それぞれ独立に、水素原子、又は、1価の有機基を表す。波線部は、結合位置を表す。

ただし、 R^{3b} 及び R^{4b} の少なくとも一方は、水素原子を表すか、又は、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子の少なくとも1つを含む1価の有機基を表す。

ただし、前記式 (I b) で表される繰り返し単位及び前記式 (II b) で表される繰り返し単位は、フェノール性水酸基を有さない。

[請求項2]

要件3を満たす、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。

要件3：前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト膜に含まれる前記樹脂の多分散度を $PD1_0$ とし、

前記レジスト膜中の前記樹脂が切断されて得られる生成物の重量平均分子量が前記樹脂の重量平均分子量の $1/2$ となる照射条件にて前記レジスト膜に対して露光処理を行った際に、前記樹脂が切断されて得られる生成物の多分散度を $PD1_2$ とし、

前記レジスト膜中の前記樹脂が切断されて得られる生成物の重量平均分子量が前記樹脂の重量平均分子量の $1/3$ となる照射条件にて前

記レジスト膜に対して露光処理を行った際に、前記樹脂が切断されて得られる生成物の多分散度を PDI_3 とし、

前記レジスト膜中の前記樹脂が切断されて得られる生成物の重量平均分子量が前記樹脂の重量平均分子量の $1/4$ となる照射条件にて前記レジスト膜に対して露光処理を行った際に、前記樹脂が切断されて得られる生成物の多分散度を PDI_4 とし、

前記レジスト膜中の前記樹脂が切断されて得られる生成物の重量平均分子量が前記樹脂の重量平均分子量の $1/5$ となる照射条件にて前記レジスト膜に対して露光処理を行った際に、前記樹脂が切断されて得られる生成物の多分散度を PDI_5 とし、

$PDI_2 \sim PDI_5$ のうちの最も値が大きいものを PDI_{max} とした際に、式 (1) の関係を満たす。

$$\text{式 (1)} \quad PDI_{max} < 1.3 \times PDI_0$$

[請求項3]

要件4を満たす、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。

要件4：前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物をシリコンウエハ上に塗布して、 80°C で60秒間加熱して得られるレジスト膜の酢酸ブチルへの溶解速度を DR_1 とし、

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物をシリコンウエハ上に塗布して、 130°C で60秒間加熱して得られるレジスト膜の酢酸ブチルへの溶解速度を DR_2 とした際に、式 (2) の関係を満たす。

$$\text{式 (2)} \quad DR_1 > 1.1 \times DR_2$$

[請求項4]

前記合計量Aが、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して、 $0.10 \sim 1.50 \text{ mmol/g}$ である、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項5]

前記樹脂の重量平均分子量が20000以上である、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項6]

前記樹脂の重量平均分子量が30000以上である、請求項1に記載

載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

- [請求項7] 前記樹脂の多分散度が2.0以下である、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項8] 前記樹脂の多分散度が1.7以下である、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項9] 前記イオン性化合物の含有量が、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して、0.10～1.00 mmol/gである、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された、レジスト膜。
- [請求項11] 請求項1～9のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程1と、
前記レジスト膜を露光する工程2と、
有機溶剤を含む現像液を用いて、前記露光されたレジスト膜を現像して、パターンを得る工程3と、を有するパターン形成方法。
- [請求項12] 前記工程3の後に、有機溶剤を含むリンス液を用いて前記パターンを洗浄する工程4を更に有する、請求項11に記載のパターン形成方法。
- [請求項13] 前記パターン形成方法が、前記工程3の後に、有機溶剤を含むリンス液を用いて前記パターンを洗浄する工程4を有していない場合、前記現像液が2種以上の有機溶剤を含み、
前記パターン形成方法が、前記工程3の後に、有機溶剤を含むリンス液を用いて前記パターンを洗浄する工程4を有する場合、前記現像液及び前記リンス液の少なくとも一方が2種以上の有機溶剤を含む、請求項11に記載のパターン形成方法。
- [請求項14] 前記2種以上の有機溶剤が第1有機溶剤及び第2有機溶剤を含み、前記第1有機溶剤の沸点が前記第2有機溶剤の沸点よりも高く、前記第1有機溶剤のClogP値が前記第2有機溶剤のClogP

値よりも大きい、請求項 1 3 に記載のパターン形成方法。

[請求項15] 請求項 1 1 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16] 請求項 1 5 に記載の電子デバイスの製造方法により製造された、電子デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/009567

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G03F 7/039</i> (2006.01)i; <i>C08F 212/14</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/22</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/20</i> (2006.01)i FI: G03F7/039 501; C08F212/14; C08F220/22; G03F7/20 521		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F7/039; C08F212/14; C08F220/22; G03F7/20		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/153466 A1 (FUJIFILM CORP.) 05 August 2021 (2021-08-05) paragraphs [0057]-[0212], [0221]-[0240], [0250]-[0278]	1-16
A	WO 2020/218071 A1 (ZEON CORP.) 29 October 2020 (2020-10-29) paragraphs [0059]-[0097]	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 10 April 2023		Date of mailing of the international search report 25 April 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/009567

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/153466	A1	05 August 2021	US 2022/0382153 A1 paragraphs [0157]-[0504], [0527]-[0574], [0594]-[0649] EP 004098672 A1 CN 115023652 A KR 10-2022-0123427 A	
WO	2020/218071	A1	29 October 2020	US 2022/0187708 A1 paragraphs [0102]-[0174] KR 10-2022-0004811 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>G03F 7/039(2006.01)i; C08F 212/14(2006.01)i; C08F 220/22(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i FI: G03F7/039 501; C08F212/14; C08F220/22; G03F7/20 521</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>G03F7/039; C08F212/14; C08F220/22; G03F7/20</p> <p>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</p> <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 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年	
日本国実用新案公報	1922 - 1996年										
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年										
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年										
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年										
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2021/153466 A1 (富士フイルム株式会社) 05.08.2021 (2021 - 08 - 05) [0057]-[0212], [0221]-[0240], [0250]-[0278]</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020/218071 A1 (日本ゼオン株式会社) 29.10.2020 (2020 - 10 - 29) [0059]-[0097]</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	WO 2021/153466 A1 (富士フイルム株式会社) 05.08.2021 (2021 - 08 - 05) [0057]-[0212], [0221]-[0240], [0250]-[0278]	1-16	A	WO 2020/218071 A1 (日本ゼオン株式会社) 29.10.2020 (2020 - 10 - 29) [0059]-[0097]	1-16
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X	WO 2021/153466 A1 (富士フイルム株式会社) 05.08.2021 (2021 - 08 - 05) [0057]-[0212], [0221]-[0240], [0250]-[0278]	1-16									
A	WO 2020/218071 A1 (日本ゼオン株式会社) 29.10.2020 (2020 - 10 - 29) [0059]-[0097]	1-16									
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>10.04.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>25.04.2023</p>										
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>中澤 俊彦 2C 9221</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3221</p>										

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/009567

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/153466	A1	05.08.2021	US	2022/0382153	A1	
					[0157]-[0504], [0527]- [0574], [0594]-[0649]		
				EP	004098672	A1	
				CN	115023652	A	
				KR	10-2022-0123427	A	

WO	2020/218071	A1	29.10.2020	US	2022/0187708	A1	
					[0102]-[0174]		
				KR	10-2022-0004811	A	
