

(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
2021年9月30日(30.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/192802 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/007199

(22) 国際出願日: 2021年2月25日(25.02.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

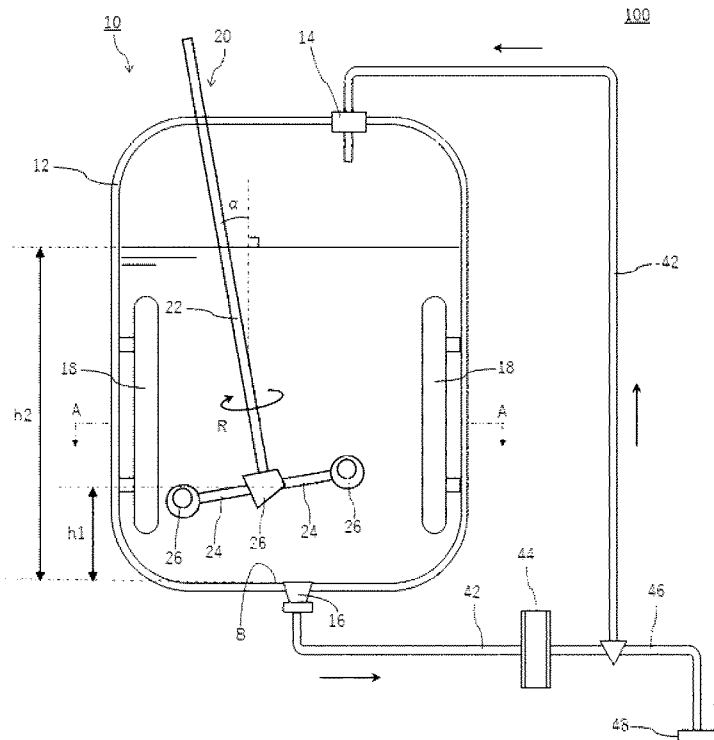
(30) 優先権データ:
特願 2020-055609 2020年3月26日(26.03.2020) JP

(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26番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 田中 匠 (TANAKA Takumi); 〒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). 坂内 隆 (BANNAI Takashi); 〒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). 富賀 敬充 (TOMIGA Takamitsu); 〒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). 東 耕平 (HIGASHI Kohei); 〒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). 吉野 文博 (YOSHINO Fumihito); 〒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). 榑澤 佑真 (KURUMISAWA Yuma); 〒4210396 静岡県

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING PATTERN

(54) 発明の名称: 感放射線性樹脂組成物の製造方法、パターン形成方法



(57) Abstract: Provided are a method for producing a composition and a method for forming a pattern wherein a composition in which the occurrence of defects in formed patterns is suppressed even after long-term storage is produced. This method for producing a composition, in which a composition is produced using a stirring device provided with a stirring tank and a stirrer, comprises: a mixing step in which a resin, an acid generator, and a solvent are loaded into the stirring tank; and a stirring step in which the mixture accommodated in the stirring tank is stirred using a stirrer. The ratio c of

榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 中島 順子, 外 (NAKASHIMA Junko et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松 1 2 5 0 番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (JP).

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

acid generator content to total mass of the mixture is 0.3-2.5 mass%, the stirrer is provided with a stirring shaft capable of rotating, a plurality of support parts attached to the stirring shaft, and a plurality of stirring elements respectively attached to the ends of the plurality of support parts, the shape and arrangement of the stirring elements are specified, and the positions of the plurality of stirring elements are specified so as to satisfy a specific formula (1).

(57) 要約: 長期間保管した後においても、形成されるパターンの欠陥の発生が抑制される組成物を製造する、組成物の製造方法、及び、パターン形成方法の提供。攪拌槽及び攪拌機を備える攪拌装置を用いて組成物を製造する、組成物の製造方法は、攪拌槽に樹脂、酸発生剤及び溶剤を投入する混合工程と、攪拌槽に収容された混合物を攪拌機を用いて攪拌する攪拌工程と、を有し、混合物の全質量に対する酸発生剤の含有量の比率 c が、 $0.3 \sim 2.5$ 質量%であり、攪拌機は、回転可能な攪拌軸、攪拌軸に取り付けられた複数の支持部、及び、複数の支持部の端部にそれぞれ取り付けられた複数の攪拌素子を備え、攪拌素子の形状及び配置が特定されており、特定の式 (1) を満たすように複数の攪拌素子の位置が特定されている。

明 細 書

発明の名称：

感放射線性樹脂組成物の製造方法、パターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、感放射線性樹脂組成物の製造方法、及び、パターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] IC (Integrated Circuit、集積回路) 及びLSI (Large Scale Integrated circuit、大規模集積回路) 等の半導体デバイスの製造プロセスにおいては、感放射線性樹脂組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。

リソグラフィーの方法としては、感放射線性樹脂組成物によりレジスト膜を形成した後、得られた膜を露光して、その後、現像する方法が挙げられる。

[0003] 特許文献1には、支持体上に、レジスト組成物を用いて膜厚7 μ m以上のレジスト膜を形成する工程(i)、レジスト膜を露光する工程(ii)及び露光後のレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程(iii)を有するレジストパターン形成方法であって、レジスト組成物が、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分(A)と、特定の酸発生剤(B1)と、を含有する、レジストパターン形成方法に関する発明等が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2019-120766号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方で、感放射線性樹脂組成物を用いたパターン（レジストパターン）の

形成においては、形成されるパターンにおいて欠陥が少ないことが望ましい。なお、本明細書において、欠陥とは、現像処理を実施して得られるパターンにおいて、凹み、又は、欠けがある、及び、所定の大きさのパターンとなっていないこと等を意味する。

感放射線性樹脂組成物は所定期間保管した後に用いられる場合が多い。

そこで、本発明者らは、特許文献 1 を参考にして所定の攪拌装置を用いて感放射線性樹脂組成物を製造して、その特性について検討を行ったところ、長期間保管した後の感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたパターンにおいて、欠陥の発生が観察され、更なる改良がある余地があることを知見した。

[0006] 本発明は、長期間保管した後においても、形成されるパターンの欠陥の発生が抑制される感放射線性樹脂組成物を製造する、感放射線性樹脂組成物の製造方法を提供することを課題とする。

また、本発明は、パターン形成方法を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、以下の構成により上記課題を解決できることを見出した。

[0008] [1]

攪拌槽及び攪拌機を備える攪拌装置を用いて感放射線性樹脂組成物を製造する、感放射線性樹脂組成物の製造方法であって、

上記攪拌槽に樹脂、酸発生剤及び溶剤を投入して、上記樹脂、上記酸発生剤及び上記溶剤を含む混合物を得る混合工程と、

上記攪拌槽に収容された上記混合物を、上記攪拌機を用いて攪拌する攪拌工程と、を有し、

上記混合物の全質量に対する上記酸発生剤の含有量の比率 c が、 $0.3 \sim 2.5$ 質量％であり、

上記攪拌機は、回転可能な攪拌軸、上記攪拌軸に取り付けられた複数の支持部、及び、上記複数の支持部の端部にそれぞれ取り付けられた複数の攪拌素子を備え、

上記攪拌素子は、互いに対向する第 1 開口部及び第 2 開口部を有する管状体からなり、

上記第 1 開口部の開口面積は、上記第 2 開口部の開口面積よりも広く、

上記攪拌素子は、上記第 2 開口部から上記第 1 開口部に向かう方向が上記攪拌軸の回転方向と一致するように配置され、

上記管状体の中心軸が、上記攪拌軸に直交する面に対して傾斜しており、

上記攪拌機が、特定の式（１）を満たす、感放射線性樹脂組成物の製造方法。

〔２〕

上記混合物の固形分濃度が 10 質量%以上である、〔１〕に記載の感放射線性樹脂組成物の製造方法。

〔３〕

上記攪拌機が、特定の式（２）を満たす、〔１〕又は〔２〕に記載の感放射線性樹脂組成物の製造方法。

〔４〕

上記攪拌機が、特定の式（３）を満たす、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の感放射線性樹脂組成物の製造方法。

〔５〕

上記攪拌槽が、上記攪拌槽の内周面に設けられた邪魔板を備える、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の感放射線性樹脂組成物の製造方法。

〔６〕

上記攪拌軸の軸方向と鉛直方向とのなす角度が、 1° 以上 35° 未満である、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の感放射線性樹脂組成物の製造方法。

〔７〕

上記攪拌工程において、上記攪拌軸の回転数を変動させる、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の感放射線性樹脂組成物の製造方法。

〔８〕

〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の製造方法より製造される感放射線性樹脂組成物。

脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、
上記レジスト膜を露光する工程と、
現像液を用いて、露光された上記レジスト膜を現像し、パターンを形成する工程と、を有する、パターン形成方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、長期間保管した後においても、形成されるパターンの欠陥の発生が抑制される感放射線性樹脂組成物を製造する、感放射線性樹脂組成物の製造方法を提供できる。

また、本発明によれば、パターン形成方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の感放射線性樹脂組成物の製造方法に用いられる攪拌装置を備える製造装置の一実施形態を示す概略図である。

[図2]本発明の感放射線性樹脂組成物の製造方法に用いられる攪拌素子の一実施形態を示す概略図である。

[図3]鉛直方向下方から内部を観察した攪拌装置の一実施形態を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に、本発明を実施するための形態の一例を説明する。

本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書における基（原子団）の表記において、置換又は無置換を記していない表記は、置換基を有していない基と共に置換基を有する基をも含む。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）をも含む。

[0012] 本明細書において表記される二価の基の結合方向は、特に断らない限り制限されない。例えば、「 $L-M-N$ 」なる一般式で表される化合物中の、 M が $-O-C-O-C(CN)=CH-$ である場合、 L 側に結合している位置を＊

1、N側に結合している位置を*2とすると、Mは、 $*1-O-C-O-C(CN)=CH-*2$ であってもよく、 $*1-CH=C(CN)-COO-*2$ であってもよい。

本明細書における、「(メタ)アクリル」とは、アクリル及びメタクリルを含む総称であり、「アクリル及びメタクリルの少なくとも1種」を意味する。同様に「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタクリル酸を含む総称であり、「アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも1種」を意味する。

[0013] 本明細書において、樹脂の重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)、及び分散度(分子量分布とも記載する)(Mw/Mn)は、GPC(Gel Permeation Chromatography)装置(東ソー社製HLC-8120GPC)によるGPC測定(溶剤:テトラヒドロフラン、流量(サンプル注入量):10 μ L、カラム:東ソー社製TSK gel Multipore HXL-M、カラム温度:40 $^{\circ}$ C、流速:1.0mL/分、検出器:示差屈折率検出器(Refractive Index Detector))によるポリスチレン換算値として定義される。

[0014] 本明細書における「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:Extreme Ultra Violet)、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、放射線を意味する。

[0015] [感放射線性樹脂組成物の製造方法]

本発明の感放射線性樹脂組成物(以下、「レジスト組成物」又は単に「組成物」とも記載する。)の製造方法は、攪拌槽及び攪拌機を備える攪拌装置を用いて、感放射線性樹脂組成物を製造する方法であり、以下の混合工程及び攪拌工程をこの順に有する。

混合工程:上記攪拌槽に樹脂、酸発生剤及び溶剤を投入して、樹脂、酸発生剤及び溶剤を含む混合物を得る工程。

攪拌工程：上記攪拌槽に収容された上記混合物を、上記攪拌機を用いて攪拌する工程。

ここで、上記混合物の全質量に対する上記酸発生剤の含有量の比率 c が、 0.3 質量%以上である。また、上記攪拌機は、回転可能な攪拌軸、上記攪拌軸に取り付けられた複数の支持部、及び、上記複数の支持部の端部にそれぞれ取り付けられた複数の攪拌素子を備え、上記攪拌素子は、特定の形状を有し、特定の方向を向いて配置されるとともに、上記攪拌素子の位置と上記比率 c とが後述する式（１）を満たしている。

[0016] 本発明の製造方法の特徴点としては、酸発生剤を比較的多く含むレジスト組成物の製造方法である点と、レジスト組成物を構成する各成分の混合物を攪拌する際に、上記混合物の全質量に対する酸発生剤の含有量の比率（以下、「比率 c 」とも記載する。）に応じて、後述する式（１）を満たすように攪拌素子の鉛直方向の位置を調整している点が挙げられる。

[0017] 上記のように攪拌素子の鉛直方向の位置を調整することによって、長期間保管した後の感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるパターンの欠陥の発生が抑制されるメカニズムは定かではないが、本発明者らは以下のように推測している。

感放射線性樹脂組成物は、樹脂、酸発生剤、溶剤及び酸拡散制御剤等の原料を攪拌槽に入れ、攪拌して各成分を均一化することにより、製造される。ここで、KrF露光用のレジスト膜形成用等の酸発生剤の含有量が多い感放射線性樹脂組成物では、極性の高い酸発生剤が凝集し、溶剤に溶解し難い凝集体を形成する結果、これらの凝集体が、パターン欠陥の原因の１つである残渣物（不純物）となることが考えられる。それに対して、本発明の感放射線性樹脂組成物の製造方法では、酸発生剤の含有量が多い感放射線性樹脂組成物製造用の混合物に対して、特定の攪拌素子を用いることによって攪拌効率を向上させて各成分の溶解を促進するとともに、攪拌素子の設置位置を規定することによって酸発生剤の凝集体が多く存在すると推定される領域における混合物の流動性を高めた結果、酸発生剤の凝集体に起因するパターン欠

陷数を低減できる感放射線性樹脂組成物が得られたものと推測される。

[0018] <攪拌装置及び製造装置>

以下、図 1 及び図 2 を参照しながら、本発明の製造方法に用いる攪拌装置、及び、攪拌装置を備える製造装置について説明する。

[0019] 図 1 は、本発明の組成物の製造方法で用いられる攪拌装置を備える製造装置の一実施形態を示す概略図である。

攪拌装置 10 は、攪拌槽 12 と、攪拌機 20 とを少なくとも備える。攪拌装置 10 は、攪拌槽 12 の内部において後述する組成物を構成する成分の混合物を収容し、攪拌機 20 を用いて攪拌槽 12 の内部に収容された混合物を攪拌することにより、組成物を製造する。

[0020] 攪拌槽 12 には、後述する混合工程により、樹脂、酸発生剤及び溶剤が少なくとも投入され、その結果、攪拌槽 12 には、樹脂、酸発生剤及び溶剤を少なくとも含む混合物が収容される。

また、攪拌槽 12 に収容される混合物は、混合物の全質量に対する酸発生剤の含有量の比率 c が、0.3～2.5 質量%である。

本発明の製造方法において、上記の混合物を後述する攪拌工程により攪拌することにより、各成分の含有量が均一であり、本発明の効果を有する感放射線性樹脂組成物が得られる。

[0021] なお、攪拌槽 12 に収容される混合物については、樹脂、酸発生剤及び溶剤を含むこと及び上記比率 c の範囲以外は特に制限されず、その好ましい態様も含めて、後述する感放射線性樹脂組成物と同じであってよい。即ち、本発明の製造方法で製造される感放射線性樹脂組成物は、樹脂、酸発生剤及び溶剤を少なくとも含み、かつ、感放射線性樹脂組成物の全質量に対する酸発生剤の含有量の比率 c が、0.3～2.5 質量%である。

混合物は、固形分濃度が 0.5～40 質量%となるように各成分の含有量を定めることが好ましい。中でも、固形分濃度は 10 質量%以上であることが好ましい。

[0022] 攪拌槽 12 は、感放射線性樹脂組成物に含まれる樹脂、酸発生剤及び溶剤

等の各成分を収容できる機能を有する容器であれば、特に制限されず、公知の攪拌槽が挙げられる。

攪拌槽 1 2 の胴部の形状は特に制限されず、円筒形状、楕円筒形状、及び、角筒形状が挙げられ、円筒形状、又は、楕円筒形状が好ましい。

攪拌槽 1 2 の底部の形状は特に制限されず、皿形鏡板形状、半楕円鏡板形状、平鏡板形状、及び、円錐鏡板形状が挙げられ、皿型鏡板形状、又は、半楕円鏡板形状が好ましい。

[0023] 攪拌槽 1 2 の頂部には、後述する循環配管 4 2 に連結している供給口 1 4 が設けられていてもよい。また、攪拌槽 1 2 の底部には、循環配管 4 2 に連結している排出口 1 6 が設けられていてもよい。

攪拌槽 1 2 は、各種材料を攪拌槽内に投入するための材料投入口を有していてもよい。

また、攪拌槽 1 2 は、その内部に気体を導入するための気体導入口を有していてもよく、その内部の気体を攪拌槽外に排出するための気体排出口を有していてもよい。

[0024] 攪拌槽 1 2 は、攪拌槽 1 2 の内周面に設けられた邪魔板 1 8 を備えていてもよい。邪魔板 1 8 を攪拌槽の内周面に設けることにより、攪拌効率を高め、本発明の効果をより向上させることができる。なお、一部の邪魔板 1 8 については図示しないが、図 1 に示す攪拌装置 1 0 では、攪拌槽 1 2 の内周面に 4 枚の邪魔板 1 8 が対称的に配置されていてもよい。

なお、邪魔板の形状及び枚数は、図 1 に示す邪魔板 1 8 の態様に制限されない。また、本発明の製造方法において、邪魔板を有さない攪拌槽を用いてもよい。

邪魔板の形状としては、高さ方向（鉛直方向）に延在する形状が好ましく、平板状、又は、円柱状（パイプ状）が好ましい。

邪魔板の水平方向（鉛直方向に対して直交する方向）の長さ（幅）は特に制限されず、攪拌槽の内径の $1/16 \sim 1/4$ が好ましく、 $1/16 \sim 1/8$ がより好ましい。

邪魔板の鉛直方向の長さは特に制限されないが、攪拌槽の底部から液面までの距離に対して $1/2$ 以上が好ましく、 $2/3$ 以上がより好ましく、 $3/4$ 以上が更に好ましい。上限値は特に制限されず、攪拌槽の底部から液面までの距離に対して 1 以下が好ましい。

邪魔板の枚数は特に制限されず、 $2 \sim 8$ 枚が好ましく、 3 枚又は 4 枚がより好ましい。

攪拌槽 12 が複数の邪魔板を備える場合、複数の邪魔板は、攪拌槽 12 の内周面において、隣り合う邪魔板同士の間隔が等しくなるように対称的に配置されていることが好ましい。

[0025] 攪拌装置 10 は、攪拌槽 12 に収容された液体を攪拌する機能を有する攪拌機 20 を備える。

攪拌機 20 は、回転可能な攪拌軸 22 と、攪拌軸 22 に取り付けられた複数の支持部 24 と、複数の支持部 24 の端部にそれぞれ取り付けられた複数の攪拌素子 26 とを備える。ここで、支持部 24 及び攪拌素子 26 のいくつかは図示されていないが、図 1 に示す攪拌機 20 では、攪拌軸 22 の下端部から 4 本の支持部 24 が径方向に延在し、各支持部 24 の径方向側の端部に 4 個の攪拌素子 26 が取り付けられている。

[0026] 攪拌軸 22 は、攪拌槽 12 の外部から内部に延在し、攪拌槽 12 の外部側において図示しない駆動源（例えばモータ等）と回転可能に取り付けられている。駆動源により攪拌軸 22 が R で示す向きで回転することにより、攪拌素子 26 が攪拌軸 22 の周方向に沿って移動し、攪拌槽 12 内に投入された各成分が攪拌される。

[0027] 図 1 に示す攪拌装置 10 では、攪拌軸 22 が鉛直方向に対して傾斜している。本発明の効果がより優れる点で、攪拌軸 22 の軸方向と鉛直方向のなす角度 α が 1° 以上 35° 未満であることが好ましく、 $15 \sim 30^\circ$ であることがより好ましい。攪拌軸 22 が鉛直方向に対して上記範囲で傾斜することにより、攪拌素子 26 によって形成される対流が不均一になるため、本発明の効果がより向上すると推測される。

なお、本発明の製造方法に用いる攪拌機は、鉛直方向に沿って配置された ($\alpha = 0^\circ$) 攪拌軸を備えていてもよい。

[0028] 支持部 24 は、攪拌軸 22 と攪拌素子 26 とを連結する部材である。図 1 に示す支持部 24 は、攪拌軸 22 の下端部から、攪拌軸 22 の径方向、即ち、攪拌軸 22 が延在する方向と直交する面上に配置され、攪拌軸 22 から遠ざかる方向に延在しており、その末端には攪拌素子 26 が取り付けられている。

なお、支持部の形状及び構成材料は、混合物を攪拌する際に攪拌素子を支持できる力学的特性を有するものであれば、図 1 に示す態様に制限されない。

[0029] 攪拌素子 26 は、攪拌軸 22 の回転に伴って周方向に移動することにより、攪拌槽 12 に貯留される液体を強制的に流動させる機能を有する。これにより、攪拌槽 12 に収容された混合物が攪拌され、混合物に含まれる各成分の濃度が均一化される。

図 1 に示す攪拌機 20 は、4 個の攪拌素子 26 を備えるが、攪拌素子 26 の個数はこれに制限されない。攪拌機が備える攪拌素子の個数は、2～8 個が好ましく、3～6 個がより好ましい。攪拌機が複数の攪拌素子を備える場合、それら複数の攪拌素子は、攪拌軸が延在する方向から見て等間隔かつ攪拌軸に対して対称的に配置されていることが好ましい。

また、複数の攪拌素子が、攪拌軸の軸方向の異なる位置に配置されていてもよい。即ち、攪拌軸を鉛直方向に配置した場合に、複数の攪拌素子は、同じ高さに配置されていてもよく、異なる高さに配置されていてもよい。

[0030] 攪拌素子 26 について、図 2 を参照しながら詳しく説明する。

図 2 は、攪拌装置 10 が備える攪拌素子 26 の一実施形態を示す概略図である。図 2 では、支持部 24 が延在する方向（径方向の外側）から見た攪拌素子 26 の構成を表している。

図 2 に示すように、攪拌素子 26 は、互いに対向する第 1 開口部 30 及び第 2 開口部 32 を有する管状体 28 からなる。

第1開口部30の開口面積は、第2開口部32の開口面積よりも広い。

また、攪拌素子26は、第2開口部32から第1開口部30に向かう方向が攪拌軸22の回転方向Rと一致するように配置されている。換言すれば、攪拌機20（攪拌軸22）は、攪拌素子26の第2開口部32から第1開口部30に向かう方向に回転する。

また、攪拌素子26は、管状体28の中心軸Lが、攪拌軸22に直交する面Pに対して傾斜するように配置されている。ここで、管状体28の中心軸Lは、第1開口部30の中心と第2開口部32の中心とを通る直線を意味する。

本発明の製造方法に用いる攪拌素子26は、上記の構成を有することにより、後述する混合物を攪拌する際に、パドル翼及びプロペラ翼等の攪拌素子と比較して、トルクを抑制するとともに、溶存ガスを低減することができる。

なお、図1に示す第1開口部30及び第2開口部32の形状は円形であるが、第1開口部及び第2開口部の形状は円形に制限されない。各開口部の形状が円形ではない場合、例えば、各開口部の形状が楕円形又は多角形である場合、各開口部の「中心」とは、各開口部の形状の重心を意味する。

[0031] 加えて、本発明の製造方法に用いる攪拌機20は、下記式(1)を満たす。

$$h \leq -0.2 \times \ln(c) + 0.25 \quad (1)$$

式(1)中、hは、攪拌槽12に収容された混合物の液面から攪拌槽12の底部Bまでの深さh2に対する複数の攪拌素子26から攪拌槽12の底部Bまでの深さの平均値（平均深さ）h1の比率を表す。

また、式(1)中、 $\ln(c)$ は、混合物の全質量に対する酸発生剤の含有量の比率c（単位：質量%）の自然対数を表す。

攪拌機20が備える複数の攪拌素子26の平均深さの比率hが上記式(1)を満たすことにより、酸発生剤の含有量が多い場合であっても、長期間保管した後、形成されるパターンの欠陥の発生を抑制できる感放射線性樹脂組

成物を製造できる。

なお、本明細書において、上記の複数の攪拌素子 26 の平均深さの比率 h を算出する際の「攪拌槽 12 の底部 B」とは、攪拌槽 12 の鉛直方向において最も低い（最も深い）位置を意味する。

また、平均深さ h_1 とは、攪拌機が備える攪拌素子の重心から攪拌槽の底部までの深さを平均した値である。図 1 に示す攪拌機 20 では、4 つの攪拌素子 26 の重心から攪拌槽 12 の底部 B までの深さを平均した値である。

[0032] 攪拌機 20 は、本発明の効果がより優れる点で、下記式 (2) を満たすことが好ましい。

$$h \leq -0.1 \times \ln(c) + 0.15 \quad (2)$$

式 (2) 中の h 及び $\ln(c)$ は、上記式 (1) 中の h 及び $\ln(c)$ と同義である。

[0033] 上記の複数の攪拌素子 26 の平均深さの比率 h の下限は特に制限されないが、攪拌槽 12 に収容された混合物の液面から攪拌槽 12 の底部 B までの深さ h_2 に対する、第 1 開口部 30 の直径を 3 倍した値の比率を超えることが好ましい。換言すれば、複数の攪拌素子 26 から攪拌槽 12 の底部 B までの深さの平均値 h_1 は、第 1 開口部 30 の直径を 3 倍した値を超えることが好ましい。

[0034] 組成物の製造に用いる攪拌機は、複数の攪拌素子の中心が、攪拌槽の水平方向の断面の中心に位置していてもよく、上記中心に位置していなくてもよいが、本発明の効果がより優れる点で、複数の攪拌素子の中心が攪拌槽の水平方向の断面の中心に位置しないことが好ましい。

より具体的には、組成物の製造に用いる攪拌機が下記式 (3) を満たすことが好ましい。

$$1/16 \leq d_1/d_2 \leq 3/8 \quad (3)$$

式 (3) 中、 d_1 は、攪拌装置を鉛直方向から観察した際、複数の攪拌素子の中心に位置する地点 C1 と、攪拌槽の内周面の中心に位置する地点 C2 との距離を表す。また、式 (3) 中、 d_2 は、攪拌槽の水平方向の断面にお

ける攪拌槽の内径を表す。

攪拌機が上記式（３）を満たすことにより、本発明の効果がより向上する。これは、複数の攪拌素子によって形成される対流が不均一になるためと推測される。

[0035] 図３を参照しながら、上記式（３）について詳しく説明する。

図３は、鉛直方向下方から内部を観察した攪拌装置１０の構成の一例を示す概略図である。なお、図３に示す攪拌装置１０では、説明の簡素化のため、攪拌軸２２及び排出口１６を省略している。

図３に示すように、地点Ｃ１は、攪拌装置１０を鉛直方向から観察した際、複数の攪拌素子２６の中心に位置する。ここで「複数の攪拌素子の中心」とは、各攪拌素子から等距離にある点を意味する。攪拌機が備える全ての攪拌素子から等距離にある地点を一義的に定めることができない場合、地点Ｃ１は、攪拌軸の回転によって形成される攪拌素子の円軌道を含む平面と攪拌軸との交点を意味し、そのような交点が複数存在するときは、それら交点の座標を平均した座標に位置する地点を意味する。

地点Ｃ２は、攪拌装置を鉛直方向から観察した際の攪拌槽の内周面の中心に位置する。

攪拌槽の胴部の形状が円筒形状以外である場合、上記の「攪拌槽の内周面の中心」は、攪拌槽の内周面と、上記地点Ｃ１を含む水平方向の断面との交線からなる形状（例えば、楕円及び多角形等）の重心を意味する。

式（３）中の d_1 は、上記地点Ｃ１と上記地点Ｃ２との間の距離を表す（図３参照）。

[0036] また、図３に示すように、式（３）中の d_2 は、攪拌槽１２の水平方向の断面（攪拌槽１２を鉛直方向から観察した断面）における攪拌槽１２の内径を表す。なお、 d_2 によって表される「攪拌槽の水平方向の断面における攪拌槽の内径」は、攪拌槽の胴部の形状が円筒形状以外である場合、上記地点Ｃ２から攪拌槽の内周面までの最短距離の２倍を意味する。例えば、攪拌槽の胴部の水平断面の形状が楕円である場合、その楕円の短径の２倍が上記の

攪拌槽の内径に相当する。

[0037] 攪拌素子 26 において、管状体 28 の中心軸 L の傾斜の向きについては特に制限されない。即ち、攪拌軸 22 に直交する面 P に対して、中心軸 L の第 1 開口部 30 側が下方に位置するように傾斜していてもよく、上方に位置するように傾斜していてもよい（図 2 参照）。また、管状体 28 の中心軸 L と、攪拌軸 22 に直交する面 P とのなす角度 β は、特に制限されないが、角度 β の絶対値が $5 \sim 25^\circ$ であることが好ましく、 $10 \sim 20^\circ$ であることがより好ましい。

第 1 開口部 30 及び第 2 開口部 32 の開口面積は特に制限されず、粘度等の混合物の物性に依じて設定すればよい。攪拌素子 26 において、第 2 開口部 32 の開口面積に対する第 1 開口部 30 の開口面積の比率は、 $1.4 \sim 3$ が好ましい。

[0038] 上記攪拌装置及び後述する製造装置の接液部（液と接する箇所）は、フッ素樹脂等でライニング、又は、コーティングされていることが好ましい。

[0039] 図 1 に戻り、製造装置 100 は、上記の攪拌装置 10 と、循環配管 42 と、循環配管 42 に配置されたフィルター 44 と、フィルター 44 よりも下流側で循環配管 42 に連結した排出配管 46 と、排出配管 46 の下流側端部に設けられた排出ノズル 48 とを備える。

[0040] 循環配管 42 は、一端が排出口 16 を介して攪拌槽 12 の底部に連結し、他端が供給口 14 を介して攪拌槽 12 の頂部に連結している。循環配管 42 を用いることにより、攪拌槽 12 から排出された組成物を攪拌槽 12 に返送することができる。循環配管 42 の機能については、後述の循環ろ過工程において詳しく説明する。

[0041] フィルター 44 としては、特に制限されず、公知のフィルターを使用できる。

フィルターの孔径（ポアサイズ）としては、 $0.20 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.10 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.05 \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。下限値としては特に制限されないが、 $0.001 \mu\text{m}$ 以上であればよい。

フィルターの材質としては、ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシアルカン、パーフルオロエチレンプロペンコポリマー、ポリビニリデンフルオライド、及び、エチレンテトラフルオロエチレンコポリマー等のフッ素樹脂、ポリプロピレン、及び、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂、ナイロン6及びナイロン66等のポリアミド樹脂、並びに、ポリイミド樹脂が挙げられる。ポリイミド樹脂製のフィルター（ポリイミドフィルター）としては、例えば、特開2017-064711号公報、特開2017-064712号公報に記載されるポリイミドフィルターが挙げられる。

フィルターは、有機溶剤で予め洗浄したものをを用いてもよい。

フィルターとしては、特開2016-201426号公報に開示されるような溶出物が低減されたものが好ましい。

[0042] 攪拌槽12にて製造された組成物は、循環配管42を介して排出配管46に送液され、排出ノズル48を介して排出ノズル48に連結している所定の容器（図示しない）に収容される。

製造装置100において、フィルター44の下流側にろ過された組成物を貯留するバッファタンクが配置されていてもよい。

[0043] 上記攪拌装置を用いる組成物の製造は、クリーンルーム内で実施することが好ましい。

即ち、組成物の製造に用いる攪拌装置及び製造装置は、クリーンルーム内に設置されることが好ましい。クリーン度としては、国際統一規格ISO 14644-1におけるクラス6以下が好ましく、クラス5以下がより好ましく、クラス4以下が更に好ましい。

[0044] 以下、本発明の組成物の製造方法が有する各工程について、説明する。

なお、本発明の組成物の製造方法に用いる攪拌装置及び製造装置の構成は、図1及び図2に示す態様に制限されない。

[0045] <混合工程>

本発明の製造方法は、攪拌槽に樹脂、酸発生剤及び溶剤を投入して、樹脂、酸発生剤及び溶剤を含む混合物を得る混合工程を有する。

混合工程において、上記成分を攪拌槽に投入する手順は特に制限されない。

例えば、攪拌槽の材料投入口から、樹脂、酸発生剤、溶剤及び他の成分を投入する方法が挙げられる。各成分を投入する際、各成分を順次投入してもよいし、全成分を一括して投入してもよい。また、1種の成分を投入する際、複数回に分けて投入してもよい。

また、攪拌槽内に各成分を順次投入する場合、投入の順序は特に制限されないが、最初に溶剤を投入し、次いで、残りの成分を順次又は一括して投入することが好ましい。

[0046] また、溶剤以外の成分を攪拌槽内に投入する際には、成分を溶剤中に溶解させた溶液又は分散させた分散液として攪拌槽内に投入してもよい。その際、溶液中の不溶物を除去するために、フィルターろ過した上記溶液を使用してもよい。

上記成分の溶液又は分散液中の成分濃度は特に制限されないが、溶液全質量に対して、10～50質量%が好ましい。

また、溶剤を攪拌槽内に投入する際には、溶剤をフィルターろ過した後、攪拌槽内に投入してもよい。上記で使用されるフィルターとしては、上記のフィルター44として使用されるフィルターが挙げられる。

各種成分を攪拌槽内に投入する際には、送液ポンプを利用してもよい。

[0047] <攪拌工程>

本発明の製造方法は、攪拌槽に収容された混合物を、攪拌機を用いて攪拌する攪拌工程を有する。

攪拌工程は、上記で説明した攪拌槽及び攪拌機を使用して混合物を攪拌する処理であれば、攪拌の方法は特に制限されないが、混合物が十分に攪拌され、各成分の濃度が均一になるよう、攪拌の条件を設定することが好ましい。

[0048] 攪拌工程により攪拌される混合物の温度は特に制限されないが、15～32℃が好ましく、20～24℃がより好ましい。

また、攪拌工程において混合物の温度は一定に保たれていることが好ましく、設定温度から $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 以内が好ましく、 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内がより好ましく、 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内が更に好ましい。

攪拌工程の処理時間は特に制限されないが、得られる組成物の均一性、及び、生産性のバランスの点から、1～48時間が好ましく、15～24時間がより好ましい。

攪拌工程における攪拌軸の回転速度は特に制限されないが、20～500 rpm (revolution per minute、毎分回転数) が好ましく、40～350 rpm がより好ましく、50～300 rpm が更に好ましい。

[0049] また、本発明の効果がより優れる点で、攪拌工程において、攪拌軸の回転速度を変動させることが好ましい。攪拌軸の回転速度を変動させる方法としては、攪拌軸を回転させる期間と攪拌軸の回転を停止する期間とを繰り返す方法、及び、回転速度がそれぞれ異なる複数の期間を繰り返す方法が挙げられ、本発明の効果が更に優れる点で、回転速度がそれぞれ異なる2以上の期間を繰り返す方法が好ましい。

回転速度がそれぞれ異なる2以上の期間を繰り返す方法としては、回転速度が相対的に速い期間Aと回転速度が相対的に遅い期間Bとを少なくとも含む複数の期間を繰り返す方法が挙げられる。

上記期間Aにおける攪拌軸の回転速度は特に制限されないが、100～500 rpm が好ましく、150～300 rpm がより好ましい。上記期間Bにおける攪拌軸の回転速度は特に制限されないが、20～200 rpm が好ましく、50 rpm 以上150 rpm 未満がより好ましい。また、上記の各期間の長さは特に制限されないが、5分間～5時間（より好ましくは10分間～1時間）程度で回転速度を変更することが好ましい。

また、攪拌軸の回転速度を上記の好ましい範囲内で連続的に変動させてもよい。

攪拌工程を終了する際は、各成分が溶剤に溶解していることを確認するこ

とが好ましい。各成分が溶剤に溶解していることの確認方法は、特に制限されないが、例えば、感度評価により確認する方法が挙げられる。より具体的には、異なる攪拌時間で（例えば攪拌開始から10時間後、11時間後及び12時間後等の各経過時に）混合物をサンプリングし、感度（規定したパターンサイズを得るために必要な露光量）が一定になっていれば、混合物が均一に溶解したと判断する方法が挙げられる。

攪拌工程において、混合物に超音波をかけてもよい。

[0050] 攪拌槽12にて製造された組成物は、上記の通り、循環配管42の一部、排出配管46及び排出ノズル48を介して所定の容器に充填される。

感放射線性樹脂組成物を容器へ充填する際、例えば0.75L以上5L未満の容器であれば、充填速度としては0.3~3L/minが好ましく、0.4~2.0L/minがより好ましく、0.5~1.5L/minが更に好ましい。

充填効率を上げるために、並列に複数並べた排出ノズルを用いて、複数の容器に同時に充填してもよい。

容器としては、例えば、ブルーム処理されたガラス容器、及び、接液部がフッ素樹脂となるよう処理された容器が挙げられる。

[0051] 容器内に組成物が収容された場合、容器内の空間部（組成物が占有していない容器内の領域）を所定のガスで置換してもよい。ガスとしては組成物に対して不活性又は非反応性のガスが好ましく、例えば、窒素、並びに、ヘリウム及びアルゴン等の希ガスが挙げられる。

なお、容器中に組成物を収容する前に、組成物中の溶存ガスを除去するための脱気処理を実施してもよい。脱気方法としては、超音波処理、及び、脱泡処理が挙げられる。

[0052] <他の工程>

本発明の製造方法は、上記の混合工程及び攪拌工程以外の他の工程を有していてもよい。

他の工程としては、ろ過処理及び洗浄工程が挙げられる。

[0053] (ろ過処理)

組成物の製造方法において、上記の攪拌工程により得られた組成物に対してろ過処理を施してもよい。ろ過処理を実施することにより、最終製品として得られる組成物に含まれる不純物の含有量を低減できる。

[0054] 以下、図1に示す製造装置100を参照しながら、ろ過処理について説明する。

製造装置100を用いる組成物のろ過処理としては、攪拌槽12内に収容された組成物を循環配管42に送液し、フィルター44でろ過する方法が挙げられる。攪拌槽12から循環配管42への組成物の送液は、例えば、図示しないバルブを開放することにより行うことができる。

[0055] 攪拌槽12から循環配管42に組成物を送液する方法は特に制限されず、重力を利用した送液方法、組成物の液面側から圧力を加える方法、循環配管42側を負圧にする方法、及び、これらを2つ以上組み合わせた方法が挙げられる。

組成物の液面側から圧力を加える方法の場合、送液で生じる流液圧を利用する方法、及び、ガスを加圧する方法が挙げられる。

流液圧は、例えば、ポンプ（送液ポンプ、及び、循環ポンプ等）等により発生させることが好ましい。ポンプとしては、ロータリーポンプ、ダイヤフラムポンプ、定量ポンプ、ケミカルポンプ、プランジャーポンプ、ベローズポンプ、ギアポンプ、真空ポンプ、エアーポンプ、及び、液体ポンプの使用が挙げられ、そのほかにも適宜、市販のポンプが挙げられる。ポンプが配置される位置は特に制限されない。

加圧に用いるガスとしては、組成物に対して不活性又は非反応性のガスが好ましく、具体的には、窒素、並びに、ヘリウム及びアルゴン等の希ガス等が挙げられる。なお、循環配管42側は減圧せず、大気圧であることが好ましい。

[0056] 循環配管42側を負圧にする方法としては、ポンプによる減圧が好ましく、真空にまで減圧することがより好ましい。

[0057] フィルター４４の具体例については、上記の通りである。

フィルター４４にかかる差圧（上流側と下流側との圧力差）は２００ｋＰａ以下が好ましく、１００ｋＰａ以下がより好ましい。

また、フィルター４４でろ過する際には、ろ過中における差圧の変化が少ないことが好ましい。フィルターに通液を開始した時点から、ろ過される溶液の９０質量％の通液が終了する時点までの、ろ過前後の差圧を、通液を開始した時点のろ過前後の差圧の±５０ｋＰａ以内に維持することが好ましく、±２０ｋＰａ以内に維持することがより好ましい。

フィルター４４でろ過する際には、線速度は３～１５０Ｌ／（ｈｒ・ｍ²）の範囲が好ましく、５～１２０Ｌ／（ｈｒ・ｍ²）がより好ましく、１０～１００Ｌ／（ｈｒ・ｍ²）が更に好ましい。

[0058] （循環ろ過工程）

製造装置１００において、フィルター４４を通過した組成物を循環配管４２に送液して、供給口１４を介して攪拌槽１２に返送し、再度フィルター４４でろ過する循環ろ過工程を施してもよい。

[0059] 組成物の循環ろ過を行う場合、同時に組成物を排出配管４６及び排出ノズル４８を介して所定の容器に排出してもよいし、排出配管４６に設けられたバルブ（図示しない）を閉じて排出ノズル４８への送液を停止して、フィルター４４を通過した組成物の全量を循環配管４２を介して攪拌槽１２に返送してもよい。

[0060] 組成物に含まれる不純物がより低減される点で、上記循環ろ過を実施することが好ましい。循環ろ過の回数は、特に制限されないが、攪拌槽１２に収容された組成物を、攪拌槽１２に１回以上返送する（組成物が循環配管４２を１周以上周回する）ことが好ましく、１０回以上返送することがより好ましく、２０回以上返送することが更に好ましい。上限値は特に制限されないが、１００回以下が好ましい。

上記の循環ろ過の回数は、攪拌槽１２に収容された組成物の貯留量、及び、フィルター４４を通過する組成物の流量から算出される。即ち、攪拌槽１

2に收容された組成物の貯留量に対するフィルター44を通過する組成物の流量の積算値の比率（組成物の積算流量／組成物の貯留量）が、体積比で2倍以上である場合、組成物が攪拌槽12に1回以上返送されたことを意味する。同様に、上記比率が体積比で3倍以上である場合、組成物が攪拌槽12に2回以上返送されたことを意味し、上記比率が体積比で4倍以上である場合、3回以上返送されたことを意味する。

[0061] （洗浄工程）

組成物の製造方法において、混合工程の前に、溶剤を用いて製造装置を洗浄する洗浄工程を実施してもよい。洗浄工程を実施することにより、製造装置に付着している感放射線性樹脂組成物由来の残渣物（例えば、樹脂由来の残渣物、及び、光酸発生剤由来の残渣物）を除去できる。

[0062] 洗浄工程では、少なくとも、上記の製造方法において組成物が接液する製造装置の接液部（特に、攪拌槽の接液部）を溶剤（以下「溶剤A」とも記載する）によって洗浄することが好ましい。

溶剤Aとしては特に制限されないが、例えば、アミド系溶剤、アルコール系溶剤、エステル系溶剤、グリコールエーテル系溶剤（置換基を有するグリコールエーテル系溶剤を含む）、ケトン系溶剤、脂環式エーテル系溶剤、脂肪族炭化水素系溶剤、芳香族エーテル系溶剤、及び、芳香族炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0063] 洗浄工程において、洗浄を複数回行ってもよい。洗浄の回数は、3回以上が好ましく、10回以上がより好ましい。

また、洗浄工程において、製造装置内で溶剤Aを循環させながら洗浄してもよい。つまり、いわゆる循環洗浄を行ってもよい。循環洗浄を実施する際、溶剤Aが通液する管路にフィルターを配置してもよい。フィルターを配置することにより、洗浄により生じた不溶物等を除去できる。

なお、循環洗浄において使用されるフィルターとしては特に制限されず、好ましい態様も含めて、上記フィルター44として記載したフィルターが挙げられる。

[0064] 洗浄工程における溶剤Aの液温は、20℃以上が好ましい。溶剤Aの液温の上限は、溶剤Aの引火点及び設備の耐熱性等の安全上の点から適宜選択される。

液温の制御方法は特に制限されず、あらかじめ加温しておいた溶剤を設備に投入する手法、及び、調合設備に備え付けた温度調節機器を使用する手法が挙げられる。

[0065] 洗浄工程において使用する溶剤Aは、使用前にフィルターでろ過されることが好ましい。使用されるフィルターとしては、特に制限されず、好ましい態様も含めて、上記フィルター44として記載したフィルターが挙げられる。

[0066] 溶剤Aをフィルターでろ過する際には、複数のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数のフィルターを用いる場合は、孔径及び／又は材質が異なるフィルターを組み合わせ使用してもよい。また、フィルターでろ過する際には、循環ろ過を実施してもよい。循環ろ過の方法としては、例えば、特開2002-062667号公報に開示されるような手法が好ましい。

なお、上記フィルターろ過の後、更に、吸着材による不純物の除去を行ってもよい。

[0067] また、製造装置の洗浄工程では、水を用いて洗浄してもよい。水での洗浄方法としては、ナノバブル又はマイクロバブルを用いた洗浄方法が挙げられる。

[0068] [パターン形成方法]

上述した製造方法によって製造された感放射線性樹脂組成物は、パターン形成に用いられる。

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

工程A：本発明の組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程

工程B：レジスト膜を露光する工程

工程C：現像液を用いて、露光されたレジスト膜を現像し、パターンを形成する工程

以下、上記それぞれの工程の手順について詳述する。

[0069] <工程A：レジスト膜形成工程>

工程Aは、本発明の組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程である。

本発明の組成物については、上述のとおりである。

[0070] 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、組成物を基板上に塗布する方法が挙げられる。

なお、塗布前に組成物を必要に応じてフィルターろ過することが好ましい。フィルターのポアサイズとしては、 $0.1\mu\text{m}$ 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。

[0071] 組成物は、集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン、二酸化シリコン被覆）上に、スピナー又はコーター等の適当な塗布方法により塗布できる。塗布方法としては、スピナーを用いたスピン塗布が好ましい。

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、又は、反射防止膜）を形成してもよい。

[0072] 乾燥方法としては、加熱する方法（プリベーク：PB）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行うことができ、ホットプレート等を用いて行ってもよい。

加熱温度は $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $80\sim 140^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

加熱時間は $30\sim 1000$ 秒間が好ましく、 $40\sim 800$ 秒間がより好ましい。

[0073] レジスト膜の膜厚は特に制限されないが、KrF露光用のレジスト膜の場合

合、 $0.2 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $1 \sim 12 \mu\text{m}$ が更に好ましい。

また、ArF露光用又はEUV露光用のレジスト膜の場合、 $30 \sim 700 \text{nm}$ が好ましく、 $40 \sim 400 \text{nm}$ がより好ましい。

[0074] 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ことが好ましい。

トップコートの膜厚は、 $10 \sim 200 \text{nm}$ が好ましく、 $20 \sim 100 \text{nm}$ がより好ましい。

トップコートについては、特に制限されず、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。

[0075] <工程B：露光工程>

工程B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放射線を照射する方法が挙げられる。

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、EB (Electron Beam) が挙げられ、好ましくは 250nm 以下、より好ましくは 220nm 以下、更に好ましくは $1 \sim 200 \text{nm}$ 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)、 F_2 エキシマレーザー (157nm)、EUV (13nm)、X線、及び、EBが挙げられる。

[0076] 露光後、現像を行う前にベーク（ポストエクスポージャーベーク：PEB）を行うことが好ましい。

加熱温度は $80 \sim 150^\circ\text{C}$ が好ましく、 $80 \sim 140^\circ\text{C}$ がより好ましい。

加熱時間は $10 \sim 1000$ 秒間が好ましく、 $10 \sim 180$ 秒間がより好ま

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行うことができ、ホットプレート等を用いて行ってもよい。

この工程は露光後ベークとも記載する。

[0077] <工程C：現像工程>

工程Cは、現像液を用いて、露光されたレジスト膜を現像し、パターンを形成する工程である。

[0078] 現像方法としては、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静置することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、及び、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつづける方法（ダイナミックディスペンス法）が挙げられる。

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

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

現像液の温度は0～50℃が好ましく、15～35℃がより好ましい。

[0079] 現像液としては、アルカリ現像液、及び、有機溶剤現像液が挙げられる。

アルカリ現像液としては、アルカリを含むアルカリ水溶液を用いることが好ましい。中でも、アルカリ現像液は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）に代表される4級アンモニウム塩の水溶液であることが好ましい。アルカリ現像液には、アルコール類、界面活性剤等を適量添加してもよい。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常、0.1～20質量％である。また、アルカリ現像液のpHは、通常、10.0～15.0である。

[0080] 有機溶剤現像液とは、有機溶剤を含む現像液である。

有機溶剤現像液に用いられる有機溶剤としては、公知の有機溶剤が挙げられ、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エ

ーテル系溶剤、及び、炭化水素系溶剤が挙げられる。

[0081] <他の工程>

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

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

リンス液には、界面活性剤を適当量添加してもよい。

[0082] また、形成されたパターンをマスクとして、基板のエッチング処理を実施してもよい。つまり、工程Cにて形成されたパターンをマスクとして、基板（又は、下層膜及び基板）を加工して、基板にパターンを形成してもよい。

基板（又は、下層膜及び基板）の加工方法は特に制限されないが、工程C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、1段のエッチングであっても、複数段からなるエッチングであってもよい。エッチングが複数段からなるエッチングである場合、各段のエッチングは同一の処理であっても異なる処理であってもよい。

エッチングは、公知の方法をいずれも用いることができ、各種条件等は、基板の種類又は用途等に応じて、適宜、決定される。例えば、国際光工学会紀要（Proc. of SPIE）Vol. 6924, 692420（2008）、特開2009-267112号公報等に準じて、エッチングを実施できる。また、「半導体プロセス教本 第四版 2007年刊行 発行人：SEMジャパン」の「第4章 エッチング」に記載の方法に準ずることもできる。

中でも、ドライエッチングとしては、酸素プラズマエッチングが好ましい。

[0083] 本発明の製造方法及び組成物において使用される各種材料（例えば、溶剤

、現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、トップコート形成用組成物等）は、金属等の不純物を含まないことが好ましい。これら材料に含まれる不純物の含有量としては、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、Na、K、Ca、Fe、Cu、Mn、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Mo、Zr、Pb、Ti、V、W、及び、Zn等が挙げられる。

[0084] 上記各種材料から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、フィルターを用いたろ過が挙げられる。フィルター孔径としては、 $0.20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.01\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

フィルターの材質としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）及びパーフルオロアルコキシアルカン（PFA）等のフッ素樹脂、ポリプロピレン及びポリエチレン等のポリオレフィン樹脂、ナイロン6及びナイロン66等のポリアミド樹脂が好ましい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものを用いてもよい。フィルターろ過工程では、複数又は複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種類のフィルターを使用する場合は、孔径及び／又は材質が異なるフィルターを組み合わせ使用してもよい。また、各種材料を複数回ろ過してもよく、複数回ろ過する工程が循環ろ過工程であってもよい。循環ろ過工程としては、例えば、特開2002-062667号公報に開示されるような手法が好ましい。

フィルターとしては、特開2016-201426号公報に開示されるような溶出物が低減されたものが好ましい。

フィルターろ過のほか、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使用してもよい。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル若しくはゼオライト等の無機系吸着材、又は、活性炭等の有機系吸着材を使用できる。金属吸着剤

としては、例えば、特開 2016-206500 号公報に開示されるものが挙げられる。

また、上記各種材料に含まれる金属等の不純物を低減する方法としては、各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する、各種材料を構成する原料に対してフィルターろ過を行う、又は、装置内をフッ素樹脂等でライニング若しくはコーティ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等の方法が挙げられる。各種材料を構成する原料に対して行うフィルターろ過における好ましい条件は、上記した条件と同様である。

上記の各種材料は、不純物の混入を防止するために、米国特許出願公開第 2015/0227049 号明細書、特開 2015-123351 号公報、特開 2017-013804 号公報等に記載された容器に保存されることが好ましい。

各種材料は組成物に使用する溶剤により希釈し、使用してもよい。

[0085] 〔感放射線性樹脂組成物〕

本発明の感放射線性樹脂組成物は、樹脂、酸発生剤、及び、溶剤を少なくとも含む。

以下、感放射線性樹脂組成物に含まれる成分について詳述する。

[0086] <樹脂>

感放射線性樹脂組成物は、樹脂を含む。

樹脂としては、酸の作用により極性が増大する樹脂（以下、単に「樹脂（A）」とも記載する。）が好ましい。

なお、樹脂は、ケイ素原子を有する繰返し単位を有さず、（メタ）アクリル基を有するモノマー由来の繰返し単位を有することが好ましい。

[0087] 樹脂（A）は、酸分解性基を有する繰返し単位（A-a）（以下、単に「繰返し単位（A-a）」とも記載する）を有することが好ましい。

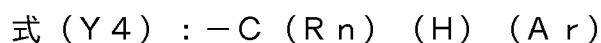
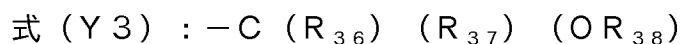
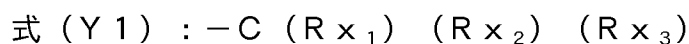
酸分解性基とは、酸の作用により分解し、極性基を生じる基をいう。酸分解性基は、酸の作用により脱離する脱離基で極性基が保護された構造を有す

ることが好ましい。つまり、樹脂（A）は、酸の作用により分解し、極性基を生じる基を有する繰り返し単位（A-a）を有する。この繰り返し単位（A-a）を有する樹脂は、酸の作用により極性が増大してアルカリ現像液に対する溶解度が増大し、有機溶剤に対する溶解度が減少する。

[0088] 極性基としては、アルカリ可溶性基が好ましく、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、及び、トリス（アルキルスルホニル）メチレン基等の酸性基、並びに、アルコール性水酸基等が挙げられる。

中でも、極性基としては、カルボキシル基、フェノール性水酸基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、又は、スルホン酸基が好ましい。

[0089] 酸の作用により脱離する脱離基としては、例えば、式（Y1）～（Y4）で表される基が挙げられる。



[0090] 式（Y1）及び式（Y2）中、 $\text{R}_{x1} \sim \text{R}_{x3}$ は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖状もしくは分岐鎖状）又はシクロアルキル基（単環もしくは多環）を表す。なお、 $\text{R}_{x1} \sim \text{R}_{x3}$ の全てがアルキル基（直鎖状もしくは分岐鎖状）である場合、 $\text{R}_{x1} \sim \text{R}_{x3}$ のうち少なくとも2つはメチル基であることが好ましい。

中でも、 $\text{R}_{x1} \sim \text{R}_{x3}$ は、それぞれ独立に、直鎖状又は分岐鎖状のアルキ

ル基を表すことが好ましく、 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ は、それぞれ独立に、直鎖状のアルキル基を表すことがより好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の2つが結合して、単環又は多環を形成してもよい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、及び、 t -ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

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

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

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

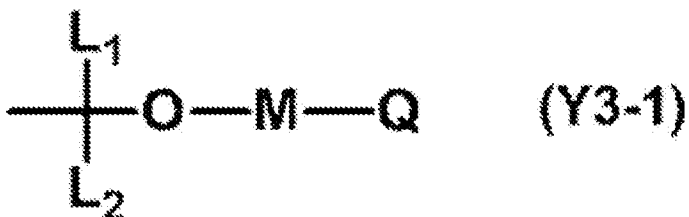
式(Y1)又は式(Y2)で表される基は、例えば、 R_{x_1} がメチル基又はエチル基であり、 R_{x_2} と R_{x_3} とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

[0091] 式(Y3)中、 $R_{36} \sim R_{38}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の置換基を表す。 R_{37} と R_{38} とは、互いに結合して環を形成してもよい。1価の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基等が挙げられる。 R_{36} は水素原子であることも好ましい。

[0092] 式(Y3)としては、下記式(Y3-1)で表される基が好ましい。

[0093]

[化1]



[0094] ここで、 L_1 及び L_2 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、これらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とアリール基とを組み合わせた基）を表す。

Mは、単結合又は2価の連結基を表す。

Qは、ヘテロ原子を有していてもよいアルキル基、ヘテロ原子を有していてもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を有していてもよいアリール基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基、アルデヒド基、又は、これらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）を表す。

アルキル基及びシクロアルキル基は、例えば、メチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

なお、 L_1 及び L_2 のうち一方は水素原子であり、他方はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又は、アルキレン基とアリール基とを組み合わせた基であることが好ましい。

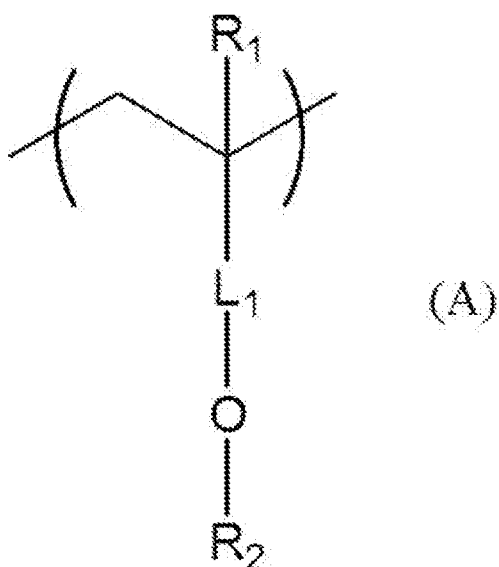
Q、M、及び、 L_1 の少なくとも2つが結合して環（好ましくは、5員又は6員環）を形成してもよい。

パターンの微細化の点では、 L_2 が2級又は3級アルキル基であることが好ましく、3級アルキル基であることがより好ましい。2級アルキル基としては、イソプロピル基、シクロヘキシル基、及び、ノルボルニル基が挙げられ、3級アルキル基としては、tert-ブチル基、及び、アダマンタン環基が挙げられる。これらの態様では、T_g（ガラス転移温度）及び活性化エネルギーが高くなるため、膜強度の担保に加え、かぶりの抑制ができる。

[0095] 式 (Y4) 中、Arは、芳香環基を表す。Rnは、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。RnとArとは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。Arはより好ましくはアリール基である。

[0096] 繰り返し単位 (A-a) としては、式 (A) で表される繰り返し単位も好ましい。

[0097] [化2]



[0098] L₁は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい2価の連結基を表し、R₁は水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、又は、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基を表し、R₂は酸の作用によって脱離し、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい脱離基を表す。ただし、L₁、R₁、及び、R₂のうち少なくとも1つは、フッ素原子又はヨウ素原子を有する。

L₁は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい2価の連結基を表す。フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい2価の連結基としては、—CO—、—O—、—S—、—SO—、—SO₂—、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい炭化水素基（例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基等）、及び、これらの複数が連結した連結基等が挙げられる。中でも、本発明の効果がより優れる点で、L₁としては、—CO—、又は、—アリーレン基—フッ素原子もしくはヨウ素原子を有す

るアルキレン基が好ましい。

アリーレン基としては、フェニレン基が好ましい。

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

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

[0099] R_1 は、水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、フッ素原子もしくはヨウ素原子が有していてもよいアルキル基、又は、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基を表す。

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

フッ素原子又はヨウ素原子を有するアルキル基に含まれるフッ素原子及びヨウ素原子の合計数は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、1以上が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が更に好ましい。

上記アルキル基は、ハロゲン原子以外の酸素原子等のヘテロ原子を有していてもよい。

[0100] R_2 は、酸の作用によって脱離し、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい脱離基を表す。

中でも、脱離基としては、式(Z1)～(Z4)で表される基が挙げられる。

式(Z1)： $-C(R_{x11})(R_{x12})(R_{x13})$

式(Z2)： $-C(=O)OC(R_{x11})(R_{x12})(R_{x13})$

式(Z3)： $-C(R_{136})(R_{137})(OR_{138})$

式(Z4)： $-C(R_{n1})(H)(Ar_1)$

[0101] 式(Z1)、(Z2)中、 $R_{x11} \sim R_{x13}$ は、それぞれ独立に、フッ素原

子もしくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基（直鎖状もしくは分岐鎖状）、又は、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基（単環もしくは多環）を表す。なお、 $R_{x_{11}} \sim R_{x_{13}}$ の全てがアルキル基（直鎖状もしくは分岐鎖状）である場合、 $R_{x_{11}} \sim R_{x_{13}}$ のうち少なくとも2つはメチル基であることが好ましい。

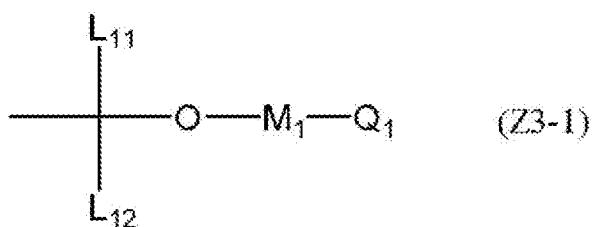
$R_{x_{11}} \sim R_{x_{13}}$ は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい点以外は、上述した（Y1）、（Y2）中の $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ と同じであり、アルキル基及びシクロアルキル基の定義及び好適範囲と同じである。

[0102] 式（Z3）中、 $R_{136} \sim R_{138}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよい1価の置換基を表す。 R_{137} と R_{138} とは、互いに結合して環を形成してもよい。フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい1価の置換基としては、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいアリール基、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいアラルキル基、及び、これらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）が挙げられる。

なお、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及び、アラルキル基には、フッ素原子及びヨウ素原子以外に、酸素原子等のヘテロ原子が含まれていてもよい。つまり、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及び、アラルキル基は、例えば、メチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、又は、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

[0103] 式（Z3）としては、下記式（Z3-1）で表される基が好ましい。

[0104] [化3]



[0105] ここで、 L_{11} 及び L_{12} は、それぞれ独立に、水素原子；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を有していてもよいアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を有していてもよいシクロアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を有していてもよいアリール基；又は、これらを組み合わせた基（例えば、フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を有していてもよい、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）を表す。

M_1 は、単結合又は2価の連結基を表す。

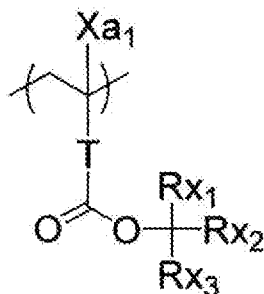
Q_1 は、フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を有していてもよいアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を有していてもよいシクロアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を有していてもよいアリール基；アミノ基；アンモニウム基；メルカプト基；シアノ基；アルデヒド基；又は、これらを組み合わせた基（例えば、フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群より選択されるヘテロ原子を有していてもよい、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）を表す。

[0106] 式（Z4）中、 Ar_1 は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい芳香環基を表す。 R_{n1} は、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、又は、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基を表す。 R_{n1} と Ar_1 とは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。

[0107] 繰り返し単位（A-a）としては、一般式（A1）で表される繰り返し単位も好ましい。

[0108]

[化4]



(A I)

[0109] 一般式 (A I) において、

Xa_1 は、水素原子、又は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

T は、単結合、又は、2 価の連結基を表す。

$Rx_1 \sim Rx_3$ は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖状、又は、分岐鎖状）、又は、シクロアルキル基（単環、又は、多環）を表す。ただし、 $Rx_1 \sim Rx_3$ の全てがアルキル基（直鎖状、又は、分岐鎖状）である場合、 $Rx_1 \sim Rx_3$ のうち少なくとも 2 つはメチル基であることが好ましい。

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

[0110] Xa_1 により表される、置換基を有していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル基又は $-CH_2-R_{11}$ で表される基が挙げられる。 R_{11} は、ハロゲン原子（フッ素原子等）、水酸基又は 1 価の置換基を表し、例えば、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数 5 以下のアルキル基、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数 5 以下のアシル基、及び、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数 5 以下のアルコキシ基が挙げられ、炭素数 3 以下のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。 Xa_1 としては、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又は、ヒドロキシメチル基が好ましい。

[0111] T の 2 価の連結基としては、アルキレン基、芳香環基、 $-COO-R_t-$ 基、及び、 $-O-R_t-$ 基等が挙げられる。式中、 R_t は、アルキレン基、又は、シクロアルキレン基を表す。

Tは、単結合又は —COO—R_t —基が好ましい。Tが —COO—R_t —基を表す場合、 R_t は、炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、 —CH_2 —基、 $\text{—(CH}_2)_2$ —基、又は、 $\text{—(CH}_2)_3$ —基がより好ましい。

[0112] $\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n —プロピル基、イソプロピル基、 n —ブチル基、イソブチル基、及び、 t —ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

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

$\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基が好ましく、その他にも、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。中でも、炭素数5～6の単環のシクロアルキル基が好ましい。

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

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

[0113] 上記各基が置換基を有する場合、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシ基、及び、アルコシカルボニル基（炭素数2～6）等が挙げられる。置換基中の炭素数は、8以下が好ましい。

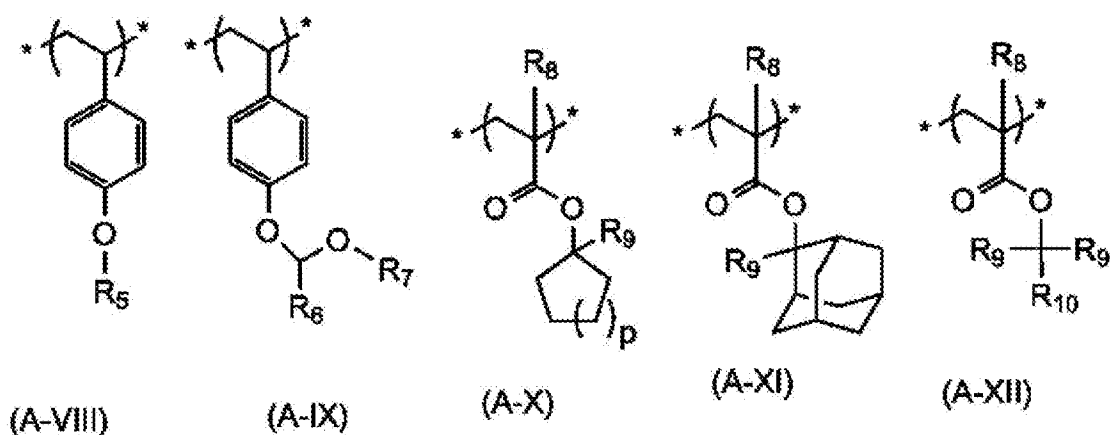
[0114] 一般式(A1)で表される繰り返し単位としては、好ましくは、酸分解性（メタ）アクリル酸3級アルキルエステル系繰り返し単位（ X_{a_1} が水素原子又はメチル基を表し、かつ、Tが単結合を表す繰り返し単位）である。

[0115] 樹脂（Ａ）は、繰返し単位（Ａ－ａ）を１種単独で有していてもよく、２種以上を有していてもよい。

繰返し単位（Ａ－ａ）の含有量（２種以上の繰返し単位（Ａ－ａ）が存在する場合は合計含有量）は、樹脂（Ａ）中の全繰返し単位に対し、１５～８０モル％が好ましく、２０～７０モル％がより好ましい。

[0116] 樹脂（Ａ）は、繰返し単位（Ａ－ａ）として、下記一般式（Ａ－Ⅷ）～（Ａ－ⅩⅠ）で表される繰返し単位からなる群より選択される少なくとも１つの繰返し単位を有することが好ましい。

[0117] [化５]



[0118] 一般式（Ａ－Ⅷ）～（Ａ－ⅩⅠ）中、Ｒ_５は、ｔｅｒｔ－ブチル基、又は、－ＣＯ－Ｏ－（ｔｅｒｔ－ブチル）基を表す。

一般式（Ａ－Ⅹ）中、Ｒ_６及びＲ_７は、それぞれ独立に、１価の置換基を表す。１価の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び、アルケニル基等が挙げられる。

一般式（Ａ－Ⅹ）中、ｐは、１又は２を表す。

一般式（Ａ－Ⅹ）～（Ａ－ⅩⅠ）中、Ｒ_８は、水素原子又は炭素数１～３のアルキル基を表し、Ｒ_９は、炭素数１～３のアルキル基を表す。

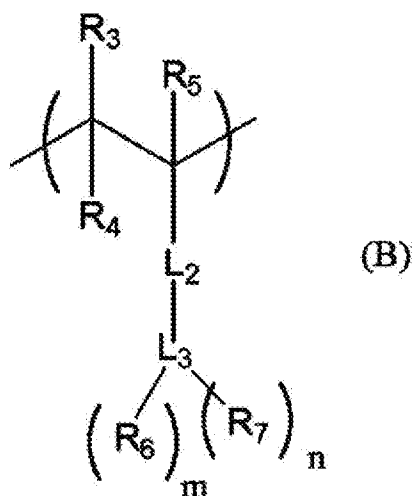
一般式（Ａ－ⅩⅠ）中、Ｒ_{１０}は、炭素数１～３のアルキル基又はアダマンチル基を表す。

[0119] （酸基を有する繰返し単位）

樹脂（Ａ）は、酸基を有する繰返し単位を有してもよい。

酸基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（B）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0120] [化6]



[0121] R_3 は、水素原子、又は、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよい1価の置換基を表す。フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい1価の置換基としては、 $-L_4-R_8$ で表される基が好ましい。 L_4 は、単結合、又は、エステル基を表す。 R_8 は、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基、又は、これらを組み合わせた基が挙げられる。

[0122] R_4 及び R_5 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、又は、フッ素原子もしくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基を表す。

[0123] L_2 は、単結合、又は、エステル基を表す。

L_3 は、 $(n+m+1)$ 価の芳香族炭化水素環基、又は、 $(n+m+1)$ 価の脂環式炭化水素環基を表す。芳香族炭化水素環基としては、ベンゼン環基、及び、ナフタレン環基が挙げられる。脂環式炭化水素環基としては、単環であっても、多環であってもよく、例えば、シクロアルキル環基が挙げられる。

R_6 は、水酸基、又は、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）を表す。なお、 R_6 が水酸基の場合、 L_3 は $(n+m$

+ 1) 価の芳香族炭化水素環基であることが好ましい。

R_7 は、ハロゲン原子を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及び、ヨウ素原子が挙げられる。

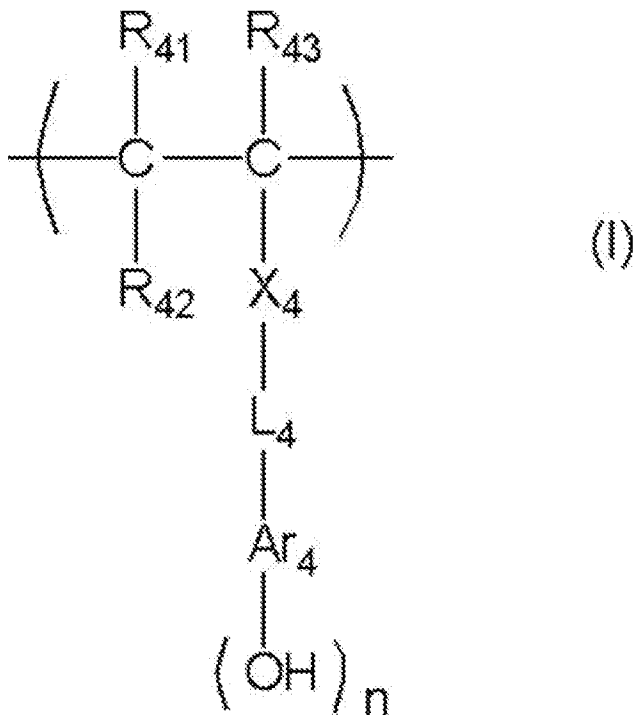
m は、1以上の整数を表す。 m は、1～3の整数が好ましく、1～2の整数がより好ましい。

n は、0又は1以上の整数を表す。 n は、1～4の整数が好ましい。

なお、 $(n + m + 1)$ は、1～5の整数が好ましい。

[0124] 酸基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(Ⅰ)で表される繰り返し単位も好ましい。

[0125] [化7]



[0126] 一般式(Ⅰ)中、

R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} 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、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、 R_{42} は Ar_4 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{42} は単結合又はアルキレン基を表す。

X_4 は、単結合、 $-COO-$ 、又は $-CONR_{64}-$ を表し、 R_{64} は、水素原子又はアルキル基を表す。

L_4 は、単結合又はアルキレン基を表す。

Ar_4 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{42} と結合して環を形成する場合には $(n+2)$ 価の芳香環基を表す。

n は、1～5の整数を表す。

[0127] 一般式 (1) における R_{41} 、 R_{42} 、及び、 R_{43} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、及び、ドデシル基等の炭素数20以下のアルキル基が好ましく、炭素数8以下のアルキル基がより好ましく、炭素数3以下のアルキル基が更に好ましい。

[0128] 一般式 (1) における R_{41} 、 R_{42} 、及び、 R_{43} のシクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよい。中でも、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個で単環型のシクロアルキル基が好ましい。

一般式 (1) における R_{41} 、 R_{42} 、及び、 R_{43} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及び、ヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

一般式 (1) における R_{41} 、 R_{42} 、及び、 R_{43} のアルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

[0129] Ar_4 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表す。 n が1である場合における2価の芳香環基は、置換基を有していてもよく、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、及び、アントラセニレン基等の炭素数6～18のアリーレン基、又は、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、及び、チアゾール環等のヘテロ環を含む芳香環基が好ましい。

[0130] n が2以上の整数である場合における $(n+1)$ 価の芳香環基の具体例としては、2価の芳香環基の上記した具体例から、 $(n-1)$ 個の任意の水素

原子を除してなる基が挙げられる。(n+1)価の芳香環基は、更に置換基を有していてもよい。

[0131] 上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基、及び、(n+1)価の芳香環基が有し得る置換基としては、例えば、一般式(1)における R_{41} 、 R_{42} 、及び、 R_{43} で挙げたアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、及び、ブトキシ基等のアルコキシ基；フェニル基等のアリール基；等が挙げられる。

X_4 により表わされる $-\text{CONR}_{64}-$ (R_{64} は、水素原子又はアルキル基を表す)における R_{64} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、及び、ドデシル基等の炭素数20以下のアルキル基が挙げられ、炭素数8以下のアルキル基が好ましい。

X_4 としては、単結合、 $-\text{COO}-$ 、又は、 $-\text{CONH}-$ が好ましく、単結合、又は、 $-\text{COO}-$ がより好ましい。

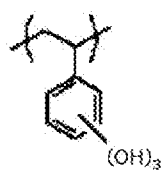
[0132] L_4 におけるアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、及び、オクチレン基等の炭素数1~8のアルキレン基が好ましい。

Ar_4 としては、炭素数6~18の芳香環基が好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基、及び、ビフェニレン環基がより好ましい。

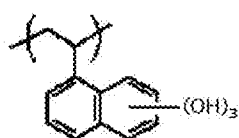
[0133] 以下、一般式(1)で表される繰り返し単位的具体例を示すが、本発明は、これに制限されるものではない。式中、*a*は1又は2を表す。

[0134]

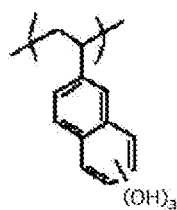
[化8]



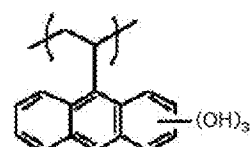
(B-1)



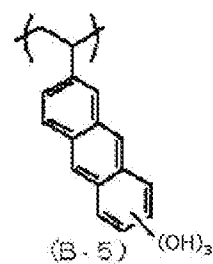
(B-2)



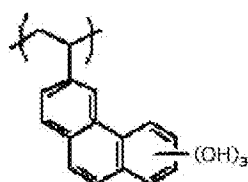
(B-3)



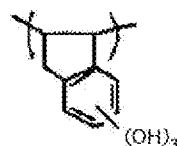
(B-4)



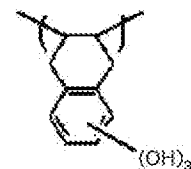
(B-5)



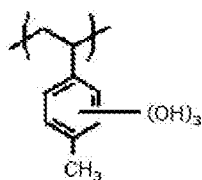
(B-6)



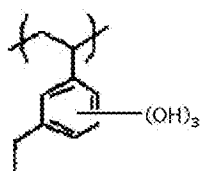
(B-7)



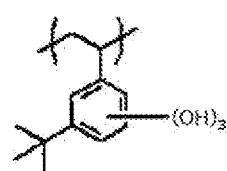
(B-8)



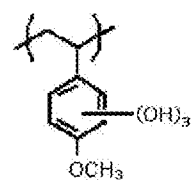
(B-9)



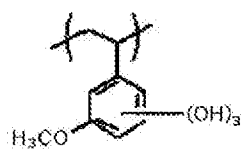
(B-10)



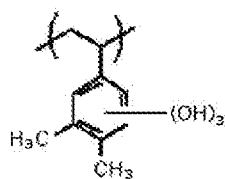
(B-11)



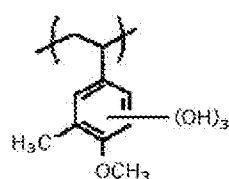
(B-12)



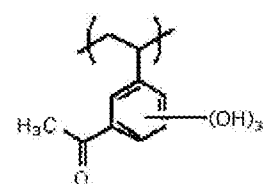
(B-13)



(B-14)



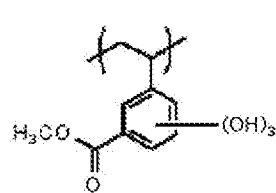
(B-15)



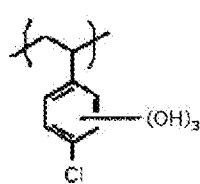
(B-16)

[0135]

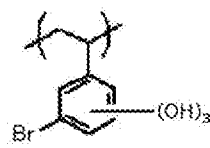
[化9]



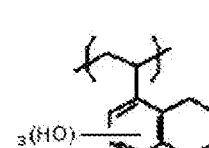
(B-17)



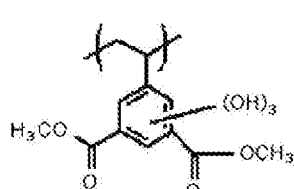
(B-18)



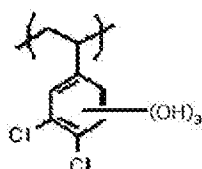
(B-19)



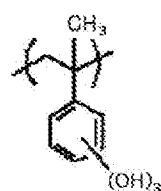
(B-20)



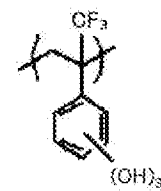
(B-21)



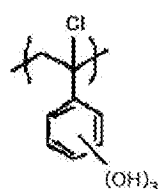
(B-22)



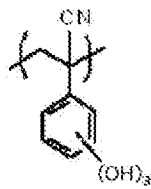
(B-23)



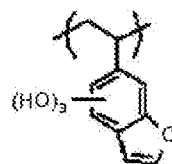
(B-24)



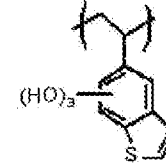
(B-25)



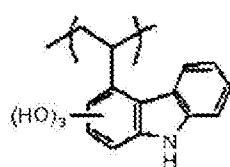
(B-26)



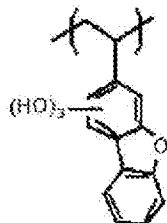
(B-27)



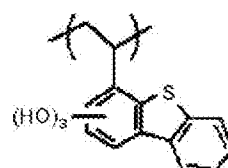
(B-28)



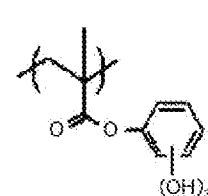
(B-29)



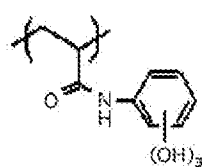
(B-30)



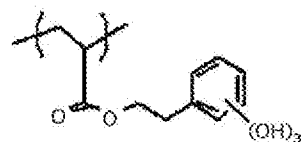
(B-31)



(B-32)



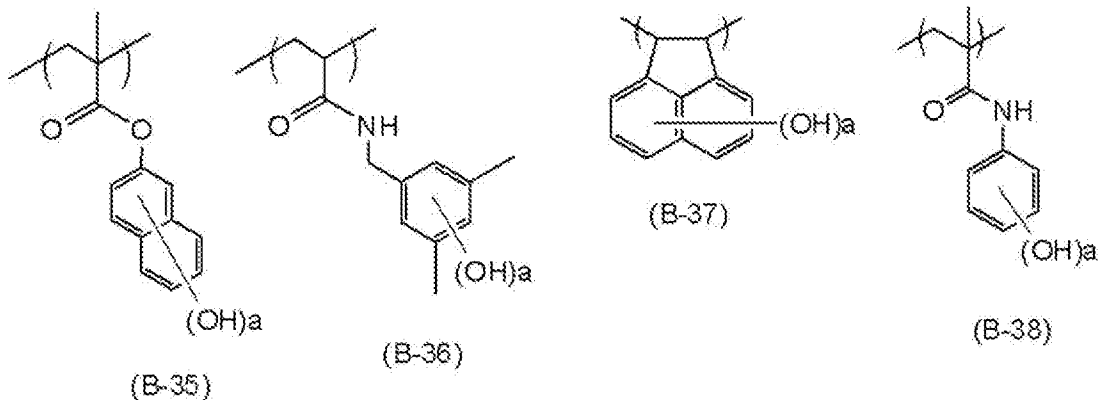
(B-33)



(B-34)

[0136]

[化10]

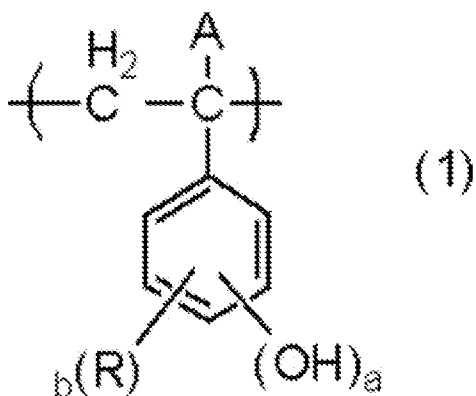


[0137] (ヒドロキシスチレンに由来する繰り返し単位 (A-1))

樹脂 (A) は、酸基を有する繰り返し単位として、ヒドロキシスチレンに由来する繰り返し単位 (A-1) を有することが好ましい。

ヒドロキシスチレンに由来する繰り返し単位 (A-1) としては、下記一般式 (1) で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0138] [化11]



[0139] 一般式 (1) 中、

Aは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表す。

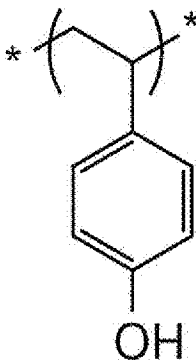
Rは、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基を表し、複数個ある場合には同じであっても異なってもよい。複数のRを有する場合には、互いに共同して環を形成していてもよい。

。Rとしては水素原子が好ましい。

aは1～3の整数を表し、bは0～(5-a)の整数を表す。

[0140] 繰り返し単位(A-1)としては、下記一般式(A-1)で表される繰り返し単位が好ましい。

[0141] [化12]



(A-I)

[0142] 繰り返し単位(A-1)を有する樹脂(A)を含む組成物は、KrF露光用、EB露光用又はEUV露光用として好ましい。この場合の繰り返し単位(A-1)の含有量は、樹脂(A)中の全繰り返し単位に対して、30～100モル%が好ましく、40～100モル%がより好ましく、50～100モル%が更に好ましい。

[0143] (ラクトン構造、スルトン構造、カーボネート構造、及びヒドロキシアダマンタン構造からなる群より選択される少なくとも1種を有する繰り返し単位(A-2))

樹脂(A)は、ラクトン構造、カーボネート構造、スルトン構造、及びヒドロキシアダマンタン構造からなる群より選択される少なくとも1種を有する繰り返し単位(A-2)を有していてもよい。

[0144] ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰り返し単位におけるラクトン構造又はスルトン構造は、特に制限されないが、5～7員環ラクトン構造又は5～7員環スルトン構造が好ましく、5～7員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているもの、又は5～7

員環スルトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものがより好ましい。

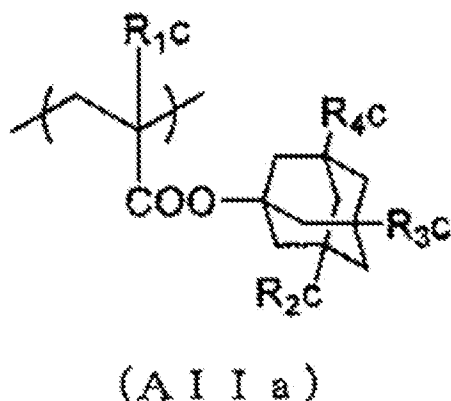
ラクトン構造又はスルトン構造を有する繰返し単位としては、WO 2016/136354号の段落0094～0107に記載の繰返し単位が挙げられる。

[0145] 樹脂(A)は、カーボネート構造を有する繰返し単位を有していてもよい。カーボネート構造は、環状炭酸エステル構造であることが好ましい。

カーボネート構造を有する繰返し単位としては、WO 2019/054311号の段落0106～0108に記載の繰返し単位が挙げられる。

[0146] 樹脂(A)は、ヒドロキシアダマンタン構造を有する繰返し単位を有していてもよい。ヒドロキシアダマンタン構造を有する繰返し単位としては、下記一般式(A I I a)で表される繰返し単位が挙げられる。

[0147] [化13]



[0148] 一般式(A I I a)中、 R_1c は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表す。 $R_2c \sim R_4c$ は、それぞれ独立に、水素原子又は水酸基を表す。但し、 $R_2c \sim R_4c$ のうちの少なくとも1つは、水酸基を表す。 $R_2c \sim R_4c$ のうちの1つ又は2つが水酸基で、残りが水素原子であることが好ましい。

[0149] (フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰返し単位)

樹脂(A)は、フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰返し単位を有していてもよい。

フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰返し単位としては、特開 2019-045864 号公報の段落 0080～0081 に記載の繰返し単位が挙げられる。

[0150] (光酸発生基を有する繰返し単位)

樹脂 (A) は、上記以外の繰返し単位として、放射線の照射により酸を発生する基を有する繰返し単位を有していてもよい。

フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰返し単位としては、特開 2019-045864 号公報の段落 0092～0096 に記載の繰返し単位が挙げられる。

[0151] (アルカリ可溶性基を有する繰返し単位)

樹脂 (A) は、アルカリ可溶性基を有する繰返し単位を有していてもよい。

アルカリ可溶性基としては、カルボキシ基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビススルホニルイミド基、及び、 α 位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール基 (例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール基) が挙げられ、カルボキシ基が好ましい。

樹脂 (A) がアルカリ可溶性基を有する繰返し単位を有することにより、コンタクトホール用途での解像性が増す。

アルカリ可溶性基を有する繰返し単位としては、アクリル酸及びメタクリル酸による繰返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰返し単位、又は、連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰返し単位が挙げられる。なお、連結基は、単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。

アルカリ可溶性基を有する繰返し単位としては、アクリル酸又はメタクリル酸による繰返し単位が好ましい。

[0152] (酸分解性基及び極性基のいずれも有さない繰返し単位)

樹脂 (A) は、更に、酸分解性基及び極性基のいずれも有さない繰返し単位を有してもよい。酸分解性基及び極性基のいずれも有さない繰返し単

位は、脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

[0153] 酸分解性基及び極性基のいずれも有さない繰返し単位としては、例えば、米国特許出願公開第2016/0026083号明細書の段落0236～0237に記載された繰返し単位、及び、米国特許出願公開第2016/0070167号明細書の段落0433に記載された繰返し単位が挙げられる。

[0154] 樹脂(A)は、上記の繰返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性、標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、解像力、耐熱性、及び、感度等を調節する目的で様々な繰返し構造単位を有していてもよい。

[0155] (樹脂(A)の特性)

樹脂(A)としては、繰返し単位のすべてが(メタ)アクリレート系モノマー((メタ)アクリル基を有するモノマー)に由来する繰返し単位で構成されることが好ましい。この場合、繰返し単位のすべてがメタアクリレート系モノマーに由来するもの、繰返し単位のすべてがアクリレート系モノマーに由来するもの、繰返し単位のすべてがメタアクリレート系モノマー及びアクリレート系モノマーに由来するもののいずれの樹脂でも用いることができる。アクリレート系モノマーに由来する繰返し単位が、樹脂(A)中の全繰返し単位に対して50モル%以下であることが好ましい。

[0156] 組成物がフッ化アルゴン(ArF)露光用であるとき、ArF光の透過性の観点から、樹脂(A)は実質的には芳香族基を有さないことが好ましい。より具体的には、芳香族基を有する繰返し単位が、樹脂(A)の全繰返し単位に対して5モル%以下であることが好ましく、3モル%以下であることがより好ましく、理想的には0モル%、すなわち芳香族基を有する繰返し単位を有さないことが更に好ましい。

また、組成物がArF露光用であるとき、樹脂(A)は、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましく、また、フッ素原子及び珪素原子のいずれも含まないことが好ましい。

[0157] 組成物がフッ化クリプトン(KrF)露光用、EB露光用又はEUV露光

用であるとき、樹脂（Ａ）は芳香族炭化水素基を有する繰返し単位を有することが好ましく、フェノール性水酸基を有する繰返し単位を有することがより好ましい。

フェノール性水酸基を有する繰返し単位としては、上記ヒドロキシスチレン由来の繰返し単位（Ａ－１）、及び、ヒドロキシスチレン（メタ）アクリレート由来の繰返し単位を挙げることができる。

また、組成物が、ＫｒＦ露光用、ＥＢ露光用又はＥＵＶ露光用であるとき、樹脂（Ａ）は、フェノール性水酸基の水素原子が酸の作用により分解し脱離する基（脱離基）で保護された構造を有する繰返し単位を有することも好ましい。

組成物が、ＫｒＦ露光用、ＥＢ露光用又はＥＵＶ露光用であるとき、樹脂（Ａ）に含まれる芳香族炭化水素基を有する繰返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰返し単位に対して、３０～１００モル％が好ましく、４０～１００モル％がより好ましく、５０～１００モル％が更に好ましい。

[0158] 樹脂（Ａ）は、常法（例えばラジカル重合）に従って合成できる。

樹脂（Ａ）の重量平均分子量（ M_w ）は、１，０００～２００，０００が好ましく、３，０００～２０，０００がより好ましく、５，０００～１５，０００が更に好ましい。樹脂（Ａ）の重量平均分子量（ M_w ）を、１，０００～２００，０００とすることにより、耐熱性及びドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、更に、現像性の劣化、及び、粘度が高くなって製膜性が劣化することを防ぐことができる。なお、樹脂（Ａ）の重量平均分子量（ M_w ）は、上述のＧＰＣ法により測定されたポリスチレン換算値である。

樹脂（Ａ）の分散度（分子量分布）は、通常１～５であり、１～３が好ましく、１．１～２．０がより好ましい。分散度が小さいものほど、解像度、及び、レジスト形状が優れ、更に、パターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

[0159] 本発明の組成物において、樹脂（Ａ）の含有量は、組成物の全固形分に対して、５０～９９．９質量％が好ましく、６０～９９．０質量％がより好ま

しい。

また、樹脂（A）は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

なお、本明細書において、固形分とは溶剤を除いたレジスト膜を構成し得る成分を意味する。上記成分の性状が液状であっても、固形分として扱う。

[0160] <酸発生剤>

本発明の組成物は、酸発生剤を含む。

酸発生剤としては、光酸発生剤（P）が好ましい。光酸発生剤（P）は、放射線の照射により酸を発生する化合物であれば特に制限されない。

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

光酸発生剤（P）が、低分子化合物の形態である場合、重量平均分子量（Mw）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。

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

本発明において、光酸発生剤（P）は、低分子化合物の形態であることが好ましい。

光酸発生剤（P）としては、公知のものであれば特に制限されないが、放射線の照射により、有機酸を発生する化合物が好ましく、分子中にフッ素原子又はヨウ素原子を有する光酸発生剤がより好ましい。

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

[0161] 光酸発生剤（P）より発生する酸の体積は特に制限されないが、露光で発生した酸の非露光部への拡散を抑制し、解像性を良好にする点から、 $240 \text{ \AA}^3$ 以上が好ましく、 $305 \text{ \AA}^3$ 以上がより好ましく、 $350 \text{ \AA}^3$ 以上が更に好ましく、 $400 \text{ \AA}^3$ 以上が特に好ましい。なお、感度又は塗布溶剤への溶解性の点から、光酸発生剤（P）より発生する酸の体積は、 $1500 \text{ \AA}^3$ 以下が好ましく、 $1000 \text{ \AA}^3$ 以下がより好ましく、 $700 \text{ \AA}^3$ 以下が更に好ましい。

上記体積の値は、富士通株式会社製の「WinMOPAC」を用いて求める。上記体積の値の計算にあたっては、まず、各例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MM（Molecular Mechanics）3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PM（Parameterized Model number）3法を用いた分子軌道計算を行うことにより、各酸の「accessible volume」を計算できる。

[0162] 光酸発生剤（P）より発生する酸の構造は特に制限されないが、酸の拡散を抑制し、解像性を良好にする点で、光酸発生剤（P）より発生する酸と樹脂（A）との間の相互作用が強いことが好ましい。この点から、光酸発生剤（P）より発生する酸が有機酸である場合、例えば、スルホン酸基、カルボン酸基、カルボニルスルホニルイミド酸基、ビススルホニルイミド酸基、及び、トリススルホニルメチド酸基等の有機酸基、以外に、更に極性基を有することが好ましい。

極性基としては、例えば、エーテル基、エステル基、アミド基、アシル基、スルホ基、スルホニルオキシ基、スルホンアミド基、チオエーテル基、チオエステル基、ウレア基、カーボネート基、カーバメート基、ヒドロキシル基、及び、メルカプト基が挙げられる。

発生する酸が有する極性基の数は特に制限されず、1個以上であることが好ましく、2個以上であることがより好ましい。ただし、過剰な現像を抑制する観点から、極性基の数は、6個未満であることが好ましく、4個未満であることがより好ましい。

[0163] 中でも、本発明の効果がより優れる点で、光酸発生剤（P）は、アニオン部及びカチオン部からなる光酸発生剤であることが好ましい。

光酸発生剤（P）としては、特開2019-045864号公報の段落0144～0173に記載の光酸発生剤が挙げられる。

[0164] 上記の通り、レジスト組成物の全質量に対する光酸発生剤（P）の含有量の比率cは、0.3～2.5質量%である。比率cは、0.35～2.0質量%が好ましく、0.50～1.5質量%がより好ましい。

また、光酸発生剤（P）の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1～20質量%が好ましく、0.3～10質量%がより好ましく、0.5～5質量%が更に好ましい。

光酸発生剤（P）は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。光酸発生剤（P）を2種以上併用する場合は、その合計量が上記範囲内であることが好ましい。

[0165] <溶剤（F）>

本発明の組成物は、溶剤（F）を含む。

本発明の組成物がEUV用の感放射線性樹脂組成物である場合、溶剤（F）は、（M1）プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、並びに、（M2）プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸エステル、酢酸エステル、アルコキシプロピオン酸エステル、鎖状ケトン、環状ケトン、ラクトン、及び、アルキレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも1つの少なくとも一方を含むことが好ましい。この場合の溶剤は、成分（M1）及び（M2）以外の成分を更に含んでもよい。

成分（M1）又は（M2）を含む溶剤は、上述した樹脂（A）とを組み合わせると、組成物の塗布性が向上すると共に、現像欠陥数の少ないパターンが形成可能となるため、好ましい。

[0166] また、本発明の組成物がArF用の感放射線性樹脂組成物である場合、溶剤（F）としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキ

ルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数4～10）、環を含んでもよいモノケトン化合物（好ましくは炭素数4～10）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、及び、ピルビン酸アルキル等の有機溶剤が挙げられる。

[0167] 本発明の組成物中の溶剤（F）の含有量は、固形分濃度が0.5～40質量%となるように定めることが好ましい。

中でも、固形分濃度は10質量%以上であることが好ましい。

[0168] <酸拡散制御剤（Q）>

本発明の組成物は、酸拡散制御剤（Q）を含んでもよい。

酸拡散制御剤（Q）は、露光時に光酸発生剤（P）等から発生する酸をトラップし、余分な発生酸による、未露光部における酸分解性樹脂の反応を抑制するクエンチャーとして作用するものである。酸拡散制御剤（Q）としては、例えば、塩基性化合物（DA）、放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物（DB）、光酸発生剤（P）に対して相対的に弱酸となるオニウム塩（DC）、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（DD）、及び、カチオン部に窒素原子を有するオニウム塩化合物（DE）等が使用できる。

本発明の組成物においては、公知の酸拡散制御剤を適宜使用できる。例えば、米国特許出願公開2016/0070167号明細書の段落[0627]～[0664]、米国特許出願公開2015/0004544号明細書の段落[0095]～[0187]、米国特許出願公開2016/0237190号明細書の段落[0403]～[0423]、及び、米国特許出願公開2016/0274458号明細書の段落[0259]～[0328]に開示された公知の化合物を、酸拡散制御剤（Q）として好適に使用できる。

[0169] 塩基性化合物（DA）としては、特開2019-045864号公報の段落0188～0208に記載の繰り返し単位が挙げられる。

[0170] 本発明の組成物では、光酸発生剤（P）に対して相対的に弱酸となるオニウム塩（DC）を酸拡散制御剤（Q）として使用できる。

光酸発生剤（P）と、光酸発生剤（P）から生じた酸に対して相対的に弱酸である酸を発生するオニウム塩とを混合して用いた場合、活性光線性又は放射線の照射により光酸発生剤（P）から生じた酸が未反応の弱酸アニオンを有するオニウム塩と衝突すると、塩交換により弱酸を放出して強酸アニオンを有するオニウム塩を生じる。この過程で強酸がより触媒能の低い弱酸に交換されるため、見かけ上、酸が失活して酸拡散を制御できる。

[0171] 光酸発生剤（P）に対して相対的に弱酸となるオニウム塩としては、特開 2019-070676 号公報の段落 0226～0233 に記載のオニウム塩が挙げられる。

[0172] 本発明の組成物に酸拡散制御剤（Q）が含まれる場合、酸拡散制御剤（Q）の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、組成物の全固形分に対して、0.1～10.0 質量％が好ましく、0.1～5.0 質量％がより好ましい。

本発明の組成物において、酸拡散制御剤（Q）は 1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0173] <疎水性樹脂（E）>

本発明の組成物は、疎水性樹脂（E）として、上記樹脂（A）とは異なる疎水性の樹脂を含んでいてもよい。

疎水性樹脂（E）は、レジスト膜の表面に偏在するように設計されることが好ましいが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性物質及び非極性物質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（E）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及び動的な接触角の制御、並びに、アウトガスの抑制等が挙げられる。

[0174] 疎水性樹脂（E）は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“珪素原子”、及び、“樹脂の側鎖部分に含まれた 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より好ましい。

また、疎水性樹脂（E）は、炭素数5以上の炭化水素基を有することが好ましい。これらの基は樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

[0175] 疎水性樹脂（E）が、フッ素原子及び／又は珪素原子を含む場合、疎水性樹脂にお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。

[0176] 疎水性樹脂（E）がフッ素原子を有している場合、フッ素原子を有する部分構造としては、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状又は分岐鎖状のアルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

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

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

フッ素原子又は珪素原子を有する繰り返し単位の例としては、US 2012/0251948の段落0519に例示されたものが挙げられる。

[0177] また、上記したように、疎水性樹脂（E）は、側鎖部分に CH_3 部分構造を有することも好ましい。

ここで、疎水性樹脂中の側鎖部分が有する CH_3 部分構造は、エチル基、及び、プロピル基等を有する CH_3 部分構造を含む。

一方、疎水性樹脂（E）の主鎖に直接結合しているメチル基（例えば、メタクリル酸構造を有する繰り返し単位の α -メチル基）は、主鎖の影響により疎水性樹脂（E）の表面偏在化への寄与が小さいため、本発明におけるC

H₃部分構造に含まれないものとする。

[0178] 疎水性樹脂（E）に関しては、特開2014-010245号公報の段落0348～0415の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0179] なお、疎水性樹脂（E）としては、特開2011-248019号公報、特開2010-175859号公報、特開2012-032544号公報に記載された樹脂も、好ましく用いることができる。

[0180] 本発明の組成物が疎水性樹脂（E）を含む場合、疎水性樹脂（E）の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01～20質量%が好ましく、0.1～15質量%がより好ましい。

[0181] <界面活性剤（H）>

本発明の組成物は、界面活性剤（H）を含んでいてもよい。界面活性剤（H）を含むことにより、密着性により優れ、現像欠陥のより少ないパターンを形成できる。

界面活性剤（H）としては、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、例えば、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の段落0276に記載の界面活性剤が挙げられる。また、

エフトップEF301又はEF303（新秋田化成（株）製）；フロラードFC430、

431又は4430（住友スリーエム（株）製）；メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120又はR08（DIC（株）製）；サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105又は106（旭硝子（株）製）；トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）；GF-300又はGF-150（東亜合成化学（株）製）、サーフロンS-393（セイミケミカル（株）製）；エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、E

F 1 2 5 M、E F 1 3 5 M、E F 3 5 1、E F 3 5 2、E F 8 0 1、E F 8 0 2 又は E F 6 0 1（（株）ジェムコ製）；P F 6 3 6、P F 6 5 6、P F 6 3 2 0 又は P F 6 5 2 0（OMNOVA社製）；KH-20（旭化成（株）製）；FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D 又は 222D（（株）ネオス製）を用いてもよい。なお、ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）も、シリコン系界面活性剤として用いることができる。

[0182] また、界面活性剤（H）は、上記に示すような公知の界面活性剤の他に、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）又はオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物を用いて合成してもよい。具体的には、このフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を備えた重合体を、界面活性剤（H）として用いてもよい。このフルオロ脂肪族化合物は、例えば、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成できる。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート及び／又は（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、及び、ポリ（オキシブチレン）基が挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）等同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。更に、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマー、及び、異なる2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）等を同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

例えば、市販の界面活性剤としては、メガファックF 178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（DIC（株）製）、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_3F_7 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体が挙げられる。

また、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の段落[0280]に記載されているフッ素系及び／又はシリコン系以外の界面活性剤を使用してもよい。

[0183] これら界面活性剤（H）は、1種を単独で用いてもよく、又は、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0184] 界面活性剤（H）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。

[0185] <その他の添加剤>

本発明の組成物は、架橋剤、アルカリ可溶性樹脂、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もよい。

実施例

[0186] 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ない。

[0187] [各成分の準備]

<樹脂（A）の合成>

実施例及び比較例において、樹脂（A）として、以下に例示する樹脂A-1～A-20を用いた。樹脂A-1～A-20はいずれも、公知技術に基づいて合成したものを用いた。

表 1 に、樹脂（A）中の各繰り返し単位の組成比（モル比；左から順に対応）、重量平均分子量（Mw）、及び、分散度（Mw/Mn）を示す。

なお、樹脂 A-1～A-20 の重量平均分子量（Mw）及び分散度（Mw/Mn）は、上述の GPC 法（キャリア：テトラヒドロフラン（THF））により測定したポリスチレン換算値である。また、樹脂中の繰り返し単位の組成比（モル％比）は、 ^{13}C -NMR（nuclear magnetic resonance）により測定した。

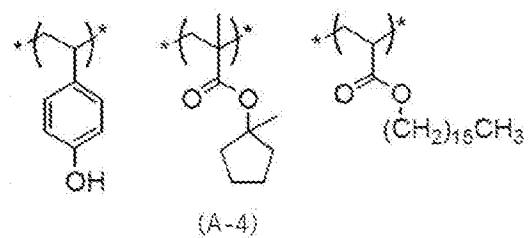
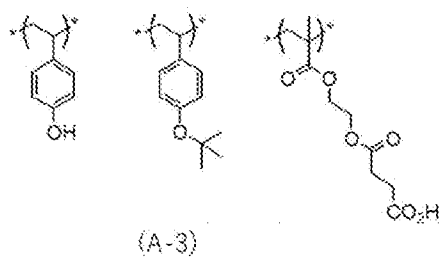
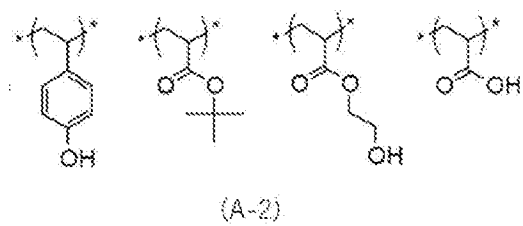
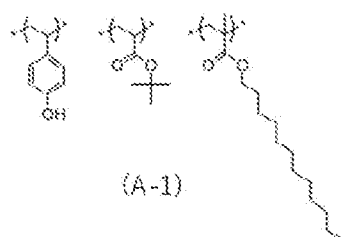
[0188] [表1]

表 1

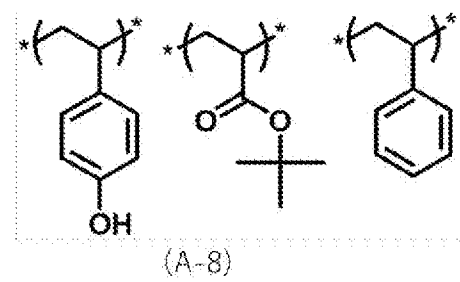
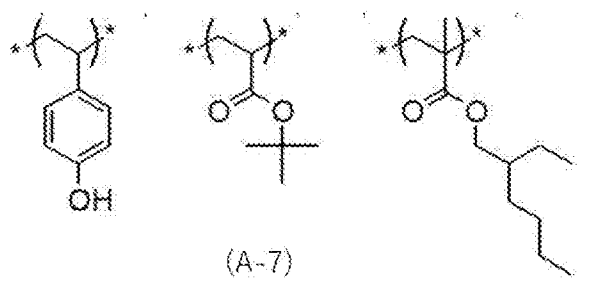
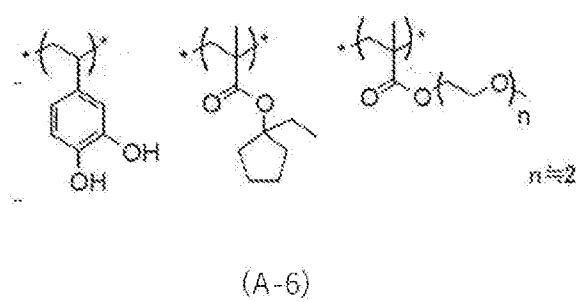
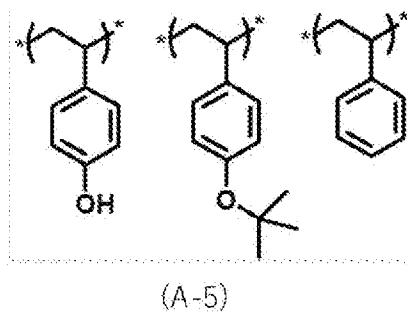
樹脂	繰り返し単位のモル比率				Mw	Mw/Mn
A-1	64	18	18		21000	1.5
A-2	62	13	20	5	13000	1.3
A-3	75	20	5		10000	1.4
A-4	40	18	42		28000	1.9
A-5	70	25	5		7000	1.7
A-6	53	12	35		15000	1.6
A-7	70	12	18		17000	1.6
A-8	60	20	20		12000	2.8
A-9	75	25			21000	1.3
A-10	75	25			21000	1.3
A-11	65	25	10		21000	1.3
A-12	68	25	7		21000	1.9
A-13	65	25	10		21000	1.4
A-14	55	35	10		21000	1.4
A-15	65	25	10		21000	1.3
A-16	65	25	10		21000	1.3
A-17	65	25	10		21000	1.3
A-18	40	50	10		13000	1.4
A-19	65	15	20		10000	2.5
A-20	68	22	10		25000	1.5

[0189]

[化14]

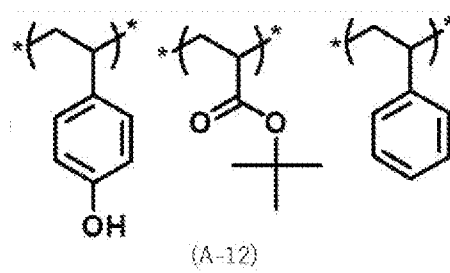
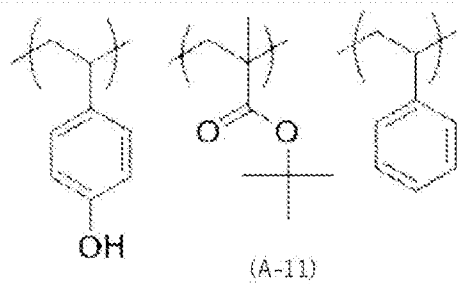
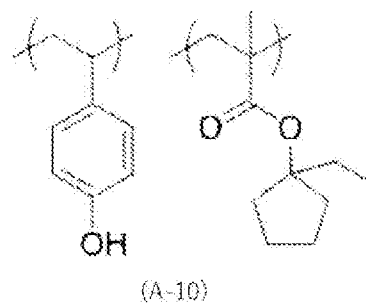
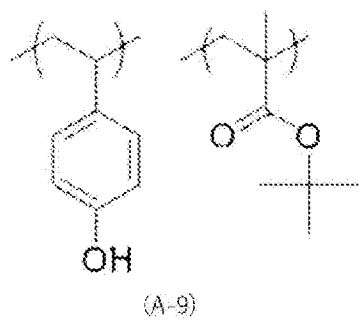


[0190] [化15]

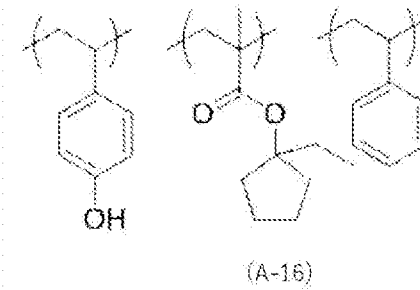
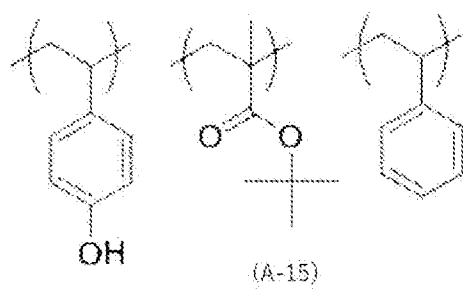
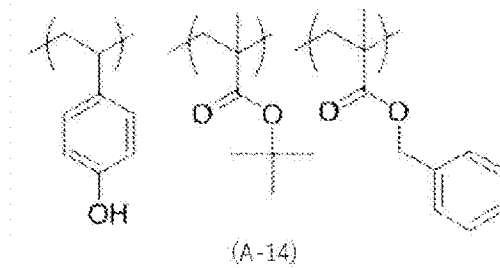
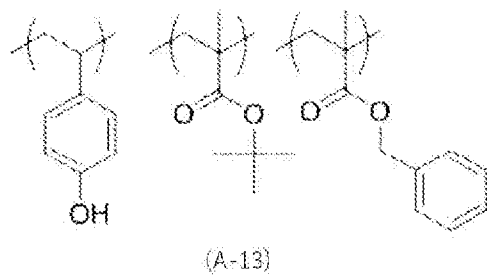


[0191]

[化16]

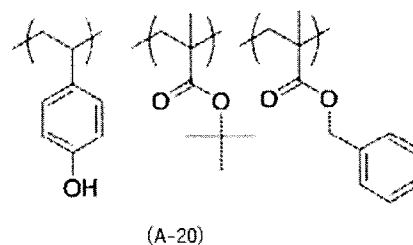
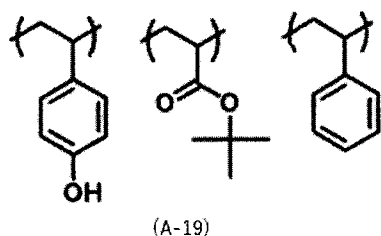
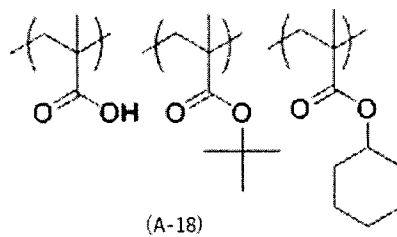
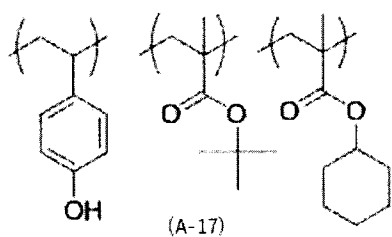


[0192] [化17]



[0193]

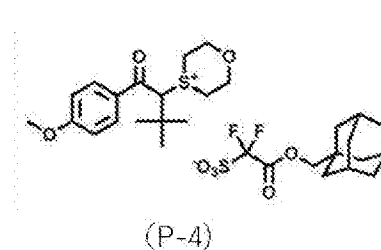
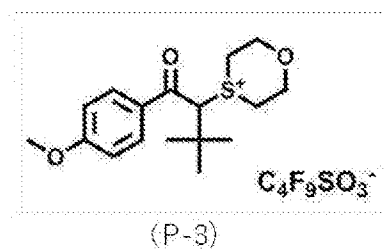
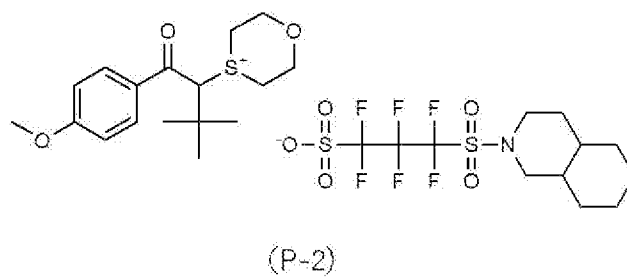
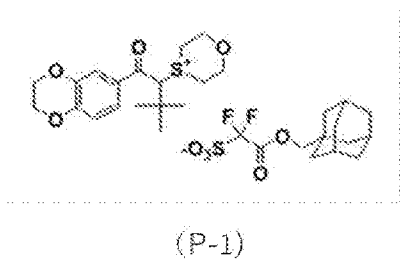
[化18]



[0194] <光酸発生剤>

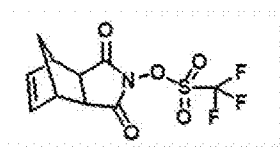
実施例及び比較例において光酸発生剤として使用した化合物 P-1 ~ P-19 の構造を以下に示す。

[0195] [化19]

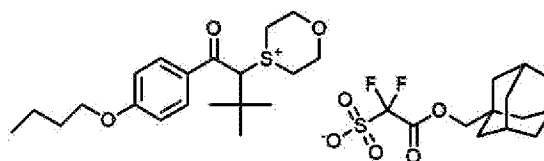


[0196]

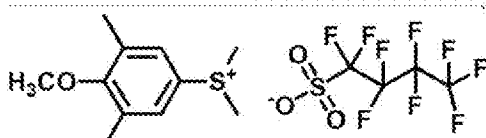
[化20]



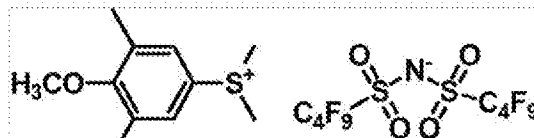
(P-5)



(P-6)

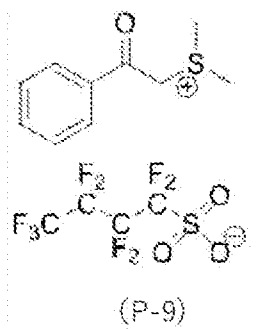


(P-7)

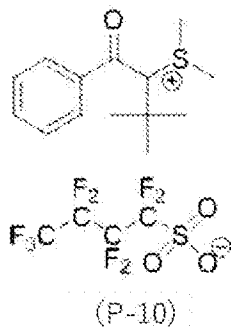


(P-8)

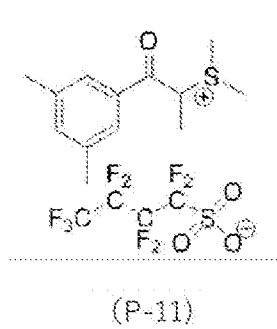
[0197] [化21]



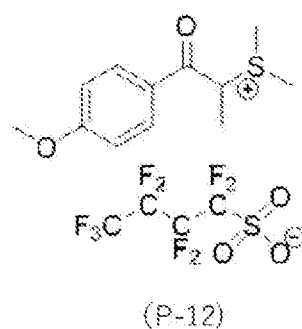
(P-9)



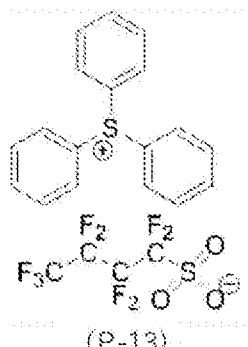
(P-10)



(P-11)

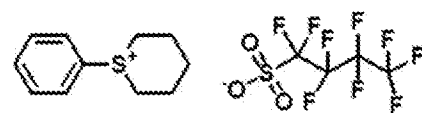


(P-12)

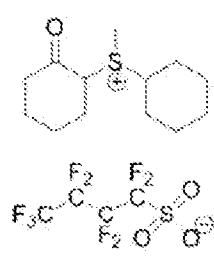


(P-13)

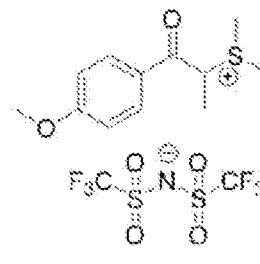
[0198] [化22]



(P-14)

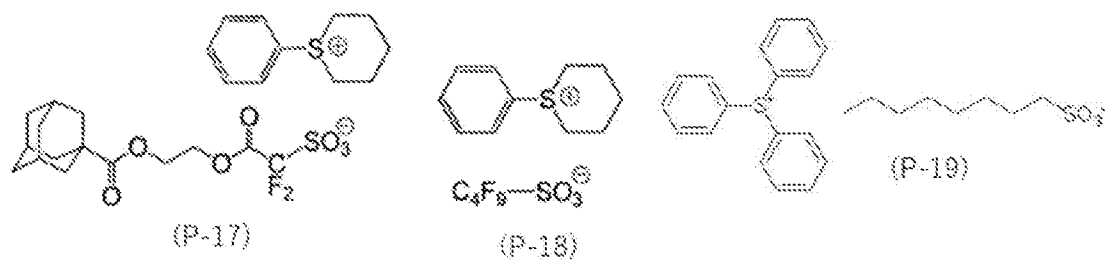


(P-15)



(P-16)

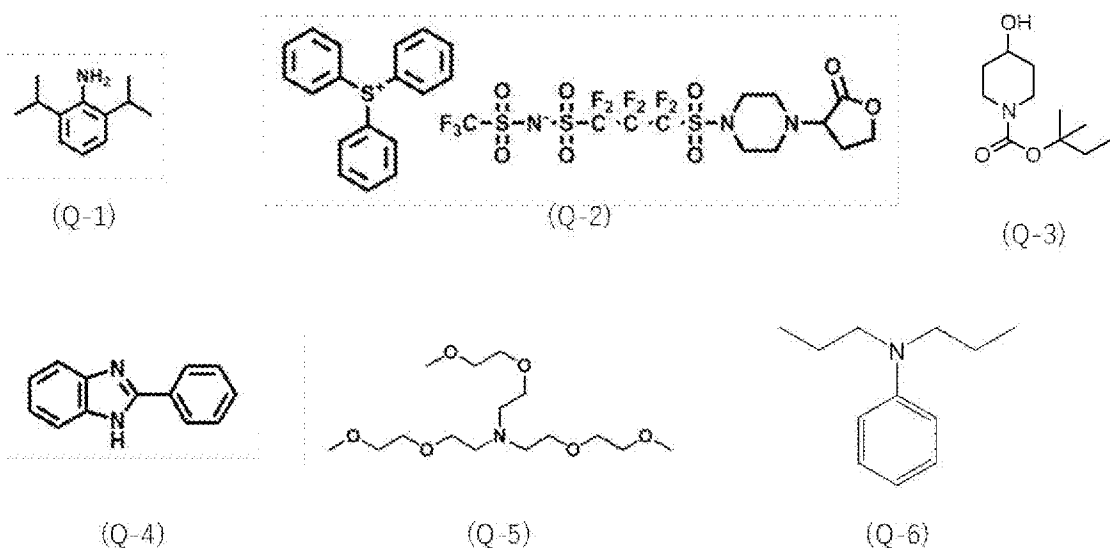
[0199] [化23]



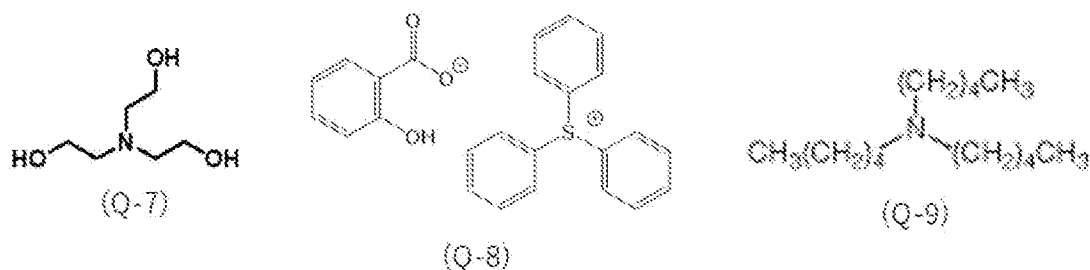
[0200] <酸拡散制御剤 (Q)>

実施例及び比較例において酸拡散制御剤として使用した化合物 Q-1 ~ Q-9 の構造を以下に示す。

[0201] [化24]



[0202] [化25]



[0203] <溶剤>

実施例及び比較例において使用した溶剤を以下に示す。

P G M E A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

P G M E : プロピレングリコールモノメチルエーテル

E L : エチルラクテート

B A : 酢酸ブチル

M A K : 2-ヘプタノン

M M P : 3-メトキシプロピオン酸メチル

[0204] <界面活性剤 (H)>

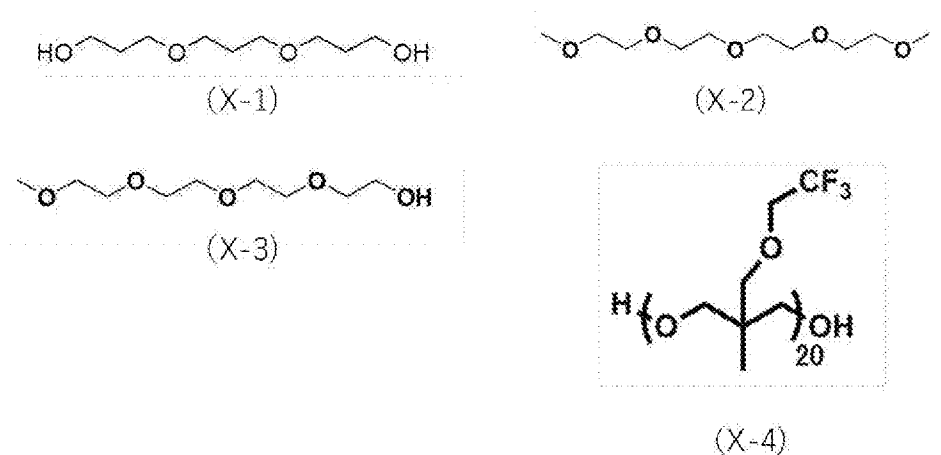
実施例及び比較例において使用した界面活性剤を以下に示す。

H-1 : メガファック R-41 (D I C (株) 製)

[0205] <添加剤 (X)>

実施例及び比較例において使用した添加剤を以下に示す。

[0206] [化26]

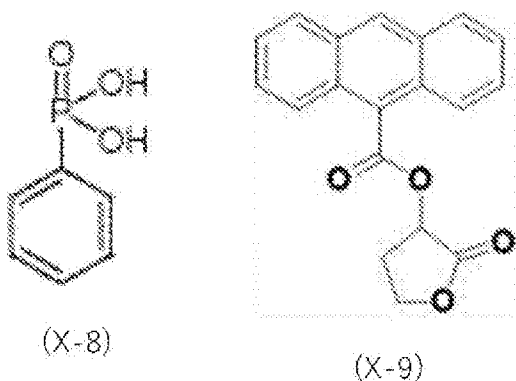


[0207] X-5 : ポリビニルメチルエーテルルトナールM40 (B A S F 社製)

X-6 : K F-53 (信越化学工業株式会社製)

X-7 : サリチル酸

[0208] [化27]



[0209] 〔実施例及び比較例〕

＜レジスト組成物の調製＞

温度 22.0℃、湿度 58%、気圧 102.6 kPa である、クラス 6（国際統一規格 ISO 14644-1 のクラス表記）のクリーンルーム内において後述する操作を実施した。

具体的には、後述する表 2 に示すレジスト組成物を、図 1 に示す製造装置 100 を用いて、以下の手順で製造した。

[0210] （混合工程）

クリーンルーム内に配置された攪拌槽（容量 200 L）に、後述する表 3 に記載のレジスト組成物（レジスト 1～18）の組成となるように、各成分を投入して、混合物を得る混合工程を実施した。その際、溶剤の投入に関しては、溶剤をポアサイズ 3 nm のポリエチレンフィルターに通液させて、攪拌槽に投入した。また、溶剤以外の成分の投入に関しては、まず、各レジスト組成物の調製に使用される溶剤の一部をポアサイズ 3 nm のポリエチレンフィルターに通液させ、通液された溶剤に各成分を予め溶解させて希釈溶液をそれぞれ調製した。その後、得られた希釈溶液をフィルターに通液させて、攪拌槽に投入した。

上記希釈溶液の希釈濃度及びフィルターの種類は、通液する成分に応じて変更した。

具体的には、表 3 中のレジスト組成物（レジスト 1～18）を調製する際には、樹脂を溶解させた希釈溶液の希釈濃度は 50 質量%であり、その他の材料（光酸発生剤、酸拡散制御剤、添加剤 1、添加剤 2）を溶解させた希釈溶液の希釈濃度は 20 質量%であった。また、樹脂を溶解させた希釈溶液に対しては、ポアサイズ 0.1 μm のポリエチレンフィルターを用い、その他の材料（光酸発生剤、酸拡散制御剤、添加剤 1、添加剤 2）を溶解させた希釈溶液に対しては、ポアサイズ 0.05 μm のポリエチレンフィルターを用いた。なお、後述するように、レジスト 1～18 は、KrF 露光用レジスト膜の形成に用いた。

[0211] (攪拌工程)

次に、後述する表 2 に示す構成を有する攪拌装置を用いて、上記混合工程で得られた混合物を攪拌した。攪拌時の混合物の温度は、22℃であった。

表 2 に、各攪拌工程において使用した攪拌装置（攪拌機及び攪拌槽）の構成、並びに、攪拌条件を示す。

[0212] [表2]

表 2	攪拌装置				攪拌条件
	攪拌素子	攪拌素子の位置	邪魔板の枚数	攪拌軸の傾き	
攪拌工程H1	パドル翼	中心	0枚	0°	条件 1
攪拌工程H2	プロペラ翼	中心	0枚	0°	条件 1
攪拌工程J1	円錐管状素子	中心	0枚	0°	条件 1
攪拌工程J2	円錐管状素子	中心から1/4	0枚	0°	条件 1
攪拌工程J3	円錐管状素子	中心から1/4	0枚	20°	条件 1
攪拌工程J4	円錐管状素子	中心から1/4	0枚	0°	条件 2
攪拌工程J5	円錐管状素子	中心から1/4	0枚	0°	条件 3
攪拌工程J6	円錐管状素子	中心から1/4	4枚	0°	条件 1
攪拌工程J7	円錐管状素子	中心から1/4	4枚	20°	条件 3

[0213] 表 2 中、「攪拌素子」欄は、各攪拌工程で用いた攪拌機が有する攪拌素子の種類を示す。具体的には、「パドル翼」は、パドル翼を 4 枚備える攪拌機を使用したことを示す。「プロペラ翼」は、プロペラ翼を 3 枚備える攪拌機を使用したことを示す。「円錐管状素子」は、図 2 に示す攪拌素子 26 を 4 個備える攪拌機 20 を使用したことを示す。

表 2 中、「攪拌素子の位置」欄は、攪拌素子との距離がいずれも等しくかつ最短である地点 C 1 の位置を示す。具体的には、「中心」は、上記地点 C 1 が、上記地点 C 1 を含む水平方向の断面における攪拌槽の内周面の中心に位置する地点 C 2 と一致することを意味し、「中心から 1/4」は、地点 C 1 と地点 C 2 との距離が、地点 C 2 から攪拌槽の内周面までの最短距離（上記内周面の内径 d 2 の 1/2）の 1/4 であることを示す。

表 2 中、「邪魔板の枚数」欄は、攪拌槽の内周面に設けた邪魔板の枚数を示す。具体的には、「邪魔板の枚数」欄が「0 枚」である場合、攪拌槽は邪魔板を備えていないことを意味し、「邪魔板の枚数」欄が「4 枚」である場

合、攪拌槽は、図 1 に示すような鉛直方向に延在する平板状の邪魔板を 4 枚備えることを意味する。

表 2 中、「攪拌軸の傾き」欄は、攪拌軸の軸方向と鉛直方向とのなす角度 α を示す。

[0214] 表 2 中、「攪拌条件」欄は、攪拌工程を実施する際に設定した攪拌機が有する攪拌軸の回転数（単位：rpm）を示す。具体的には、「条件 1」では、200 rpm の回転数で攪拌軸を回転させた。「条件 2」では、200 rpm の回転数で攪拌軸を 3 時間回転させる期間と、攪拌機を 1 時間停止する期間とを繰り返した。「条件 3」では、200 rpm の回転数で攪拌軸を 20 分間回転させる期間と、100 rpm の回転数で攪拌軸を 20 分間回転させる期間とを繰り返した。

[0215] 各実施例、各比較例及び各参考例において実施した攪拌工程を、後述する表 4 に示す。また、各攪拌工程では、攪拌槽に収容された混合物の液面から攪拌槽の底部までの深さに対する複数の攪拌素子から攪拌槽の底部までの深さの平均値の比率 h が、表 4 中の「比率 h 」欄に記載の数値となるように、攪拌機の鉛直方向の位置を調整した。

以上の条件で、攪拌機を用いて上記混合工程で得られた混合物を攪拌した。攪拌工程を 12 時間行った後、攪拌工程を終了した。

[0216] （循環ろ過工程）

攪拌工程が終了した後、攪拌槽 12 の底部に設けた排出バルブ、及び、排出バルブに連結された循環配管 42 上に配置されたバルブを順次開き、送液ポンプを用いて、攪拌槽 12 内の混合物を循環配管 42 に送液した。これにより、混合物を、循環配管 42 の内部で循環させ、循環配管 42 上に配置されたフィルター 44 に繰り返し通過させる、循環ろ過工程を実施した。この循環ろ過工程は、フィルター 44 を通過した混合物の液量の積算値が、循環ろ過工程の開始前に攪拌槽 12 に収容されていた混合物の液量の 4 倍を超えるまで、実施した。

上記の循環ろ過工程では、フィルター 44 として、ポアサイズ 0.02 μ

mのナイロン66からなるフィルターと、ポアサイズ0.01 μm のポリエチレンフィルターとから構成される2段フィルターを用いた。

[0217] 循環配管42の返送路に配置されたバルブを閉じた後、排出配管46に配置されたバルブ及び排出バルブを順次開いて、排出配管46及び排出バルブを経由して、得られたレジスト組成物を充填した。

上記の方法で製造されたレジスト組成物を収容した上記容器を、35℃の恒温槽で1か月保管し、後述するKrF露光実験を実施した。

[0218] 表3に、レジスト組成物の組成、及び、後述するKrF露光実験におけるレジスト膜の形成条件を示す。

表3中、「現像液」欄の「TMAH (2.38%)」は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの含有量が2.38質量%である水溶液を表す。

表3中、各成分の「含有量」欄は、各成分のレジスト組成物中の全固形分に対する含有量（質量%）を表す。

表3中、「光酸発生剤」の「比率c」欄は、レジスト組成物の全質量に対する光酸発生剤の含有量（2種の光酸発生剤を使用した場合は、合計含有量）の比率c（質量%）を表す。

表3中、「溶剤」欄の数値は、各成分の含有質量比を表す。

表3中、「固形分」欄は、レジスト組成物中の全固形分濃度（質量%）を表す。

[0219]

得られたレジスト膜に対して、KrFエキシマレーザースキャナー（ASML製；PAS5500/850C、波長248nm、NA=0.60、 $\sigma=0.75$ ）を用いて、パターンのスペース幅が5 μ m、ピッチ幅が20 μ mとなるような、ラインアンドスペースパターンを有するマスクを介して、パターン露光を行った。

露光後のレジスト膜を表3に示す各レジスト組成物に対応するPEB条件でベークした後、表3に示す各レジスト組成物に対応する現像液で30秒間現像し、これをスピンド乾燥してスペース幅が5 μ m、ピッチ幅が20 μ mの孤立スペースパターンを得た。

なお、パターンサイズの測定は、走査型電子顕微鏡（株式会社日立ハイテクノロジーズ社製938011）を用いた。

[0221]（欠陥評価）

KLA2360（ケー・エル・エー・テンコール社製）を用いて、シリコンウエハ上における欠陥分布を検出し、SEMVisionG3（AMAT社製）を用いて、欠陥の形状を観察した。観察した欠陥の内、パターン部に凹みがあるモード及びパターンエッジ部分が欠けているモードの欠陥の数をカウントし、欠陥検査の走査面積で割った欠陥の発生密度（count/cm²）で集計し、下記基準に従って評価した。結果を表4に示す。

[0222] ～評価基準～

AAA：欠陥の発生密度が0.02count/cm²未満。

AA：欠陥の発生密度が0.02count/cm²以上0.03count/cm²未満。

A：欠陥の発生密度が0.03count/cm²以上0.05count/cm²未満。

B：欠陥の発生密度が0.05count/cm²以上0.09count/cm²未満。

C：欠陥の発生密度が0.09count/cm²以上0.13count/cm²未満。

D : 欠陥の発生密度が 0.13 count/cm^2 以上。

[0223] [表4]

表 4	レジスト組成物	比率 α	式(1)右辺	式(2)右辺	露光工程	比率 β	欠陥評価
実施例1	レジスト1	0.48%	0.40	0.22	露光工程J1	0.35	C
実施例2	レジスト1	0.46%	0.40	0.22	露光工程J1	0.20	B
実施例3	レジスト1	0.48%	0.40	0.22	露光工程J2	0.35	B
実施例4	レジスト1	0.48%	0.40	0.22	露光工程J2	0.20	B
実施例5	レジスト1	0.48%	0.40	0.22	露光工程J3	0.20	AA
実施例6	レジスト1	0.48%	0.40	0.22	露光工程J4	0.20	A
実施例7	レジスト1	0.46%	0.40	0.22	露光工程J5	0.20	AA
実施例8	レジスト1	0.48%	0.40	0.22	露光工程J6	0.20	A
実施例9	レジスト1	0.48%	0.40	0.22	露光工程J7	0.20	AAA
実施例10	レジスト5	1.58%	0.16	0.10	露光工程J1	0.15	C
実施例11	レジスト5	1.58%	0.16	0.10	露光工程J1	0.07	B
実施例12	レジスト17	0.36%	0.45	0.25	露光工程J1	0.40	C
実施例13	レジスト17	0.36%	0.45	0.25	露光工程J1	0.20	B
実施例14	レジスト2	0.83%	0.29	0.17	露光工程J1	0.15	B
実施例15	レジスト3	0.89%	0.27	0.16	露光工程J1	0.15	B
実施例16	レジスト4	0.96%	0.26	0.15	露光工程J1	0.10	B
実施例17	レジスト6	0.81%	0.29	0.17	露光工程J1	0.15	B
実施例18	レジスト7	0.47%	0.40	0.23	露光工程J1	0.20	B
実施例19	レジスト8	0.70%	0.32	0.19	露光工程J1	0.15	B
実施例20	レジスト9	0.34%	0.47	0.26	露光工程J1	0.20	B
実施例21	レジスト10	0.38%	0.44	0.25	露光工程J1	0.20	B
実施例22	レジスト11	0.32%	0.48	0.26	露光工程J1	0.20	B
実施例23	レジスト12	0.56%	0.37	0.21	露光工程J1	0.15	B
実施例24	レジスト13	0.36%	0.44	0.25	露光工程J1	0.20	B
実施例25	レジスト14	0.38%	0.44	0.25	露光工程J1	0.20	B

[0224]

[表5]

表 4 (続き)	レジスト 組成物	比率 c	式(1)右辺	式(2)右辺	攪拌工程	比率 b	欠陥評価
実施例26	レジスト15	0.38%	0.44	0.25	攪拌工程J1	0.20	B
実施例27	レジスト16	0.36%	0.45	0.25	攪拌工程J1	0.10	B
実施例28	レジスト2	0.83%	0.29	0.17	攪拌工程J7	0.15	AAA
実施例29	レジスト3	0.89%	0.27	0.16	攪拌工程J7	0.15	AAA
実施例30	レジスト4	0.96%	0.26	0.15	攪拌工程J7	0.10	AAA
実施例31	レジスト5	1.58%	0.16	0.10	攪拌工程J7	0.07	AAA
実施例32	レジスト6	0.81%	0.29	0.17	攪拌工程J7	0.15	AAA
実施例33	レジスト7	0.47%	0.40	0.23	攪拌工程J7	0.20	AAA
実施例34	レジスト8	0.70%	0.32	0.19	攪拌工程J7	0.15	AAA
実施例35	レジスト9	0.34%	0.47	0.26	攪拌工程J7	0.20	AAA
実施例36	レジスト10	0.38%	0.44	0.25	攪拌工程J7	0.20	AAA
実施例37	レジスト11	0.32%	0.48	0.26	攪拌工程J7	0.20	AAA
実施例38	レジスト12	0.55%	0.37	0.21	攪拌工程J7	0.15	AAA
実施例39	レジスト13	0.38%	0.44	0.25	攪拌工程J7	0.20	AAA
実施例40	レジスト14	0.38%	0.44	0.25	攪拌工程J7	0.20	AAA
実施例41	レジスト15	0.38%	0.44	0.25	攪拌工程J7	0.20	AAA
実施例42	レジスト16	0.36%	0.45	0.25	攪拌工程J7	0.10	AAA
実施例43	レジスト17	0.36%	0.45	0.25	攪拌工程J7	0.20	AAA

[0225]

[表6]

表 4 (続き)	レジスト 組成物	比率 c	式(1)右辺	式(2)右辺	攪拌工程	比率 h	欠陥評価
比較例1	レジスト1	0.48%	0.40	0.22	攪拌工程H1	0.20	D
比較例2	レジスト1	0.48%	0.40	0.22	攪拌工程H2	0.20	D
比較例3	レジスト1	0.48%	0.40	0.22	攪拌工程J1	0.45	D
比較例4	レジスト5	1.58%	0.16	0.10	攪拌工程J1	0.20	D
比較例5	レジスト17	0.36%	0.45	0.25	攪拌工程J1	0.50	D
比較例6	レジスト2	0.83%	0.29	0.17	攪拌工程J1	0.35	D
比較例7	レジスト3	0.89%	0.27	0.16	攪拌工程J1	0.35	D
比較例8	レジスト4	0.96%	0.26	0.15	攪拌工程J1	0.35	D
比較例9	レジスト6	0.81%	0.29	0.17	攪拌工程J1	0.35	D
比較例10	レジスト7	0.47%	0.40	0.23	攪拌工程J1	0.45	D
比較例11	レジスト8	0.70%	0.32	0.19	攪拌工程J1	0.35	D
比較例12	レジスト9	0.34%	0.47	0.26	攪拌工程J1	0.50	D
比較例13	レジスト10	0.38%	0.44	0.25	攪拌工程J1	0.50	D
比較例14	レジスト11	0.32%	0.48	0.26	攪拌工程J1	0.50	D
比較例15	レジスト12	0.55%	0.37	0.21	攪拌工程J1	0.40	D
比較例16	レジスト13	0.38%	0.44	0.25	攪拌工程J1	0.50	D
比較例17	レジスト14	0.38%	0.44	0.25	攪拌工程J1	0.50	D
比較例18	レジスト15	0.38%	0.44	0.25	攪拌工程J1	0.50	D
参考例1	レジスト18	0.09%	0.73	0.39	攪拌工程J1	0.70	B
参考例2	レジスト18	0.09%	0.73	0.39	攪拌工程J1	0.50	A
参考例3	レジスト18	0.09%	0.73	0.39	攪拌工程J1	0.30	AAA
参考例4	レジスト18	0.09%	0.73	0.39	攪拌工程H1	0.70	B
参考例5	レジスト18	0.09%	0.73	0.39	攪拌工程H1	0.50	A
参考例6	レジスト18	0.09%	0.73	0.39	攪拌工程H1	0.30	AAA

[0226] 表4に示すように、本発明の製造方法によれば、所望の効果が得られることが確認された。

なお、混合物の全質量に対する酸発生剤の含有量の比率cが0.3質量%未満である場合、本発明の製造方法によるパターン欠陥抑制の効果は得られなかった（参考例1～6参照）。

[0227] また、攪拌機が上記式(2)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（実施例1と実施例2との比較等）。

攪拌機が上記式(3)を満たす場合、本発明の効果がより優れることが確

認められた（実施例 1 と実施例 3 との比較）。

攪拌軸の軸方向と鉛直方向のなす角度 α が 1° 以上 35° 未満である場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例 4 と実施例 5 との比較）。

[0228] また、攪拌工程において、攪拌軸の回転速度を変動させた場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例 4 と実施例 6 及び 7 との比較）。

中でも、攪拌工程において、攪拌軸の回転速度が速い期間と遅い期間とを繰り返した場合、攪拌軸を回転させる期間と攪拌軸の回転を停止する期間とを繰り返す方法に比較して、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例 7 と実施例 6 との比較）。

[0229] また、攪拌槽の内周面に邪魔板を設けた場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例 2 と実施例 8 との比較）。

符号の説明

[0230] 1 0 攪拌装置
 1 2 攪拌槽
 1 4 供給口
 1 6 排出口
 1 8 邪魔板
 2 0 攪拌装置
 2 2 攪拌軸
 2 4 支持部
 2 6 攪拌素子
 2 8 管状体
 3 0 第 1 開口部
 3 2 第 2 開口部
 4 2 循環配管
 4 4 フィルター

4 6 排出配管

4 8 排出ノズル

1 0 0 製造装置

請求の範囲

[請求項1]

攪拌槽及び攪拌機を備える攪拌装置を用いて感放射線性樹脂組成物を製造する、感放射線性樹脂組成物の製造方法であって、

前記攪拌槽に樹脂、酸発生剤及び溶剤を投入して、前記樹脂、前記酸発生剤及び前記溶剤を含む混合物を得る混合工程と、

前記攪拌槽に収容された前記混合物を、前記攪拌機を用いて攪拌する攪拌工程と、を有し、

前記混合物の全質量に対する前記酸発生剤の含有量の比率 c が、 $0.3 \sim 2.5$ 質量％であり、

前記攪拌機は、回転可能な攪拌軸、前記攪拌軸に取り付けられた複数の支持部、及び、前記複数の支持部の端部にそれぞれ取り付けられた複数の攪拌素子を備え、

前記攪拌素子は、互いに対向する第1開口部及び第2開口部を有する管状体からなり、

前記第1開口部の開口面積は、前記第2開口部の開口面積よりも広く、

前記攪拌素子は、前記第2開口部から前記第1開口部に向かう方向が前記攪拌軸の回転方向と一致するように配置され、

前記管状体の中心軸が、前記攪拌軸に直交する面に対して傾斜しており、

前記攪拌機が、下記式(1)を満たす、感放射線性樹脂組成物の製造方法。

$$h \leq -0.2 \times \ln(c) + 0.25 \quad (1)$$

式(1)中、 h は、前記攪拌槽に収容された前記混合物の液面から前記攪拌槽の底部までの深さに対する前記複数の攪拌素子から前記攪拌槽の底部までの深さの平均値の比率を表し、

$\ln(c)$ は、前記比率 c (単位：質量％) の自然対数を表す。

[請求項2]

前記混合物の固形分濃度が10質量％以上である、請求項1に記載

の感放射線性樹脂組成物の製造方法。

[請求項3] 前記攪拌機が、下記式(2)を満たす、請求項1又は2に記載の感放射線性樹脂組成物の製造方法。

$$h \leq -0.1 \times \ln(c) + 0.15 \quad (2)$$

式(2)中の h 及び $\ln(c)$ は、前記式(1)中の h 及び $\ln(c)$ と同義である。

[請求項4] 前記攪拌機が、下記式(3)を満たす、請求項1～3のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物の製造方法。

$$1/16 \leq d_1/d_2 \leq 3/8 \quad (3)$$

式(3)中、 d_1 は、前記攪拌装置を鉛直方向から観察した際、前記複数の攪拌素子の中心に位置する地点 C_1 と、前記攪拌槽の内周面の中心に位置する地点 C_2 との間の距離を表す。

d_2 は、前記攪拌槽の水平方向の断面における前記攪拌槽の内径を表す。

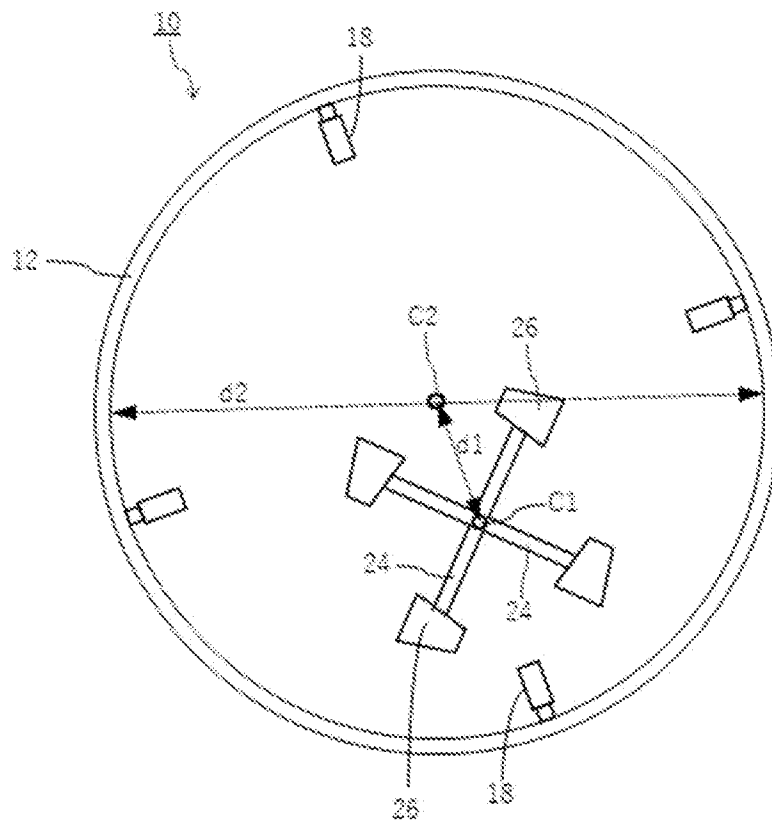
[請求項5] 前記攪拌槽が、前記攪拌槽の内周面に設けられた邪魔板を備える、請求項1～4のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物の製造方法。

[請求項6] 前記攪拌軸の軸方向と鉛直方向とのなす角度が、 1° 以上 35° 未満である、請求項1～5のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物の製造方法。

[請求項7] 前記攪拌工程において、前記攪拌軸の回転数を変動させる、請求項1～6のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物の製造方法。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法より製造される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と、
前記レジスト膜を露光する工程と、
現像液を用いて、露光された前記レジスト膜を現像し、パターンを形成する工程と、を有する、パターン形成方法。

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/007199

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G03F7/039(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i, G03F7/26(2006.01)i
FI: G03F7/26, G03F7/039601, G03F7/20521

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)

Int.Cl. G03F7/039, G03F7/20, G03F7/26

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
A	JP 2019-120766 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 22 July 2019 (2019-07-22), claims	1-8
A	US 5037209 A (WYSS, K. W.) 06 August 1991 (1991-08-06), claims	1-8
A	JP 2004-513776 A (INOTEC GMBH TRANSPORT- UND FORDERSYSTEME) 13 May 2004 (2004-05-13), claims	1-8
A	JP 2018-527175 A (PROTECHNA S.A.) 20 September 2018 (2018-09-20), claims	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 2021

Date of mailing of the international search report

18 May 2021

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/007199

JP 2019-120766 A	22 July 2019	WO 2019/131447 A1
US 5037209 A	06 August 1991	GB 2215628 A DE 3901894 A FR 2626787 A CH 675215 A
JP 2004-513776 A	13 May 2004	US 2004/0037163 A1 claims WO 2002/041982 A1
JP 2018-527175 A	20 September 2018	US 2018/0236419 A1 claims WO 2017/045846 A2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/26(2006.01)i FI: G03F7/26; G03F7/039 601; G03F7/20 521														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G03F7/039; G03F7/20; G03F7/26														
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 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021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 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021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 - 2021年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
A	JP 2019-120766 A（東京応化工業株式会社）22.07.2019（2019 - 07 - 22） 特許請求の範囲	1-8												
A	US 5037209 A (WYSS; KURT W.) 06.08.1991 (1991 - 08 - 06) Claims	1-8												
A	JP 2004-513776 A（イノテック・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング・トランスポート・ウント・フエルデルジステーメ）13.05.2004（2004 - 05 - 13） 特許請求の範囲	1-8												
A	JP 2018-527175 A（プロテクナ エスアー）20.09.2018（2018 - 09 - 20） 特許請求の範囲	1-8												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 参考文献のカテゴリー</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</td> </tr> <tr> <td>“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</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>“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>“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>“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>“&” 同一パテントファミリー文献</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></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の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 参考文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 参考文献のカテゴリー	“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													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 28.04.2021	国際調査報告の発送日 18.05.2021													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 川口 真隆 2H 3809 電話番号 03-3581-1101 内線 3231													

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/JP2021/007199

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2019-120766	A	22.07.2019	WO	2019/131447	A1	
US	5037209	A	06.08.1991	GB	2215628	A	
				DE	3901894	A	
				FR	2626787	A	
				CH	675215	A	
JP	2004-513776	A	13.05.2004	US	2004/0037163	A1	
				Claims			
				WO	2002/041982	A1	
JP	2018-527175	A	20.09.2018	US	2018/0236419	A1	
				Claims			
				WO	2017/045846	A2	