

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月10日(10.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/209754 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/004 (2006.01) C08F 12/14 (2006.01)
C07D 307/58 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
C07D 317/70 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)

区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社
社内 Tokyo (JP). 宮崎 文(MIYAZAKI,Aya);
〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2
号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/046872

(22) 国際出願日: 2023年12月27日(27.12.2023)

(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 2023-060723 2023年4月4日(04.04.2023) JP

(71) 出願人: JSR株式会社(JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁
目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 八谷 明日香(HACHIYA,Asuka);
〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2
号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 錦織 克聡
(NISHIKORI,Katsuaki); 〒1058640 東京都港区
東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
Tokyo (JP). 白谷 宗大(SHIRATANI,Motohiro);
〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2
号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 淵脇 純
太(FUCHIWAKI,Junta); 〒1058640 東京都港

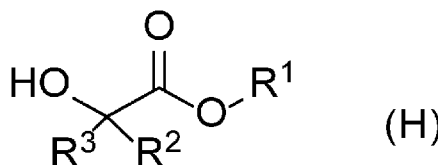
(74) 代理人: 弁理士法人ユニアス国際特許事
務所(UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE);
〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目1
3-9 新大阪MTビル1号館2階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,

(54) Title: RADIOACTIVE-RAY-SENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PATTERN FORMATION METHOD

(54) 発明の名称: 感放射線性樹脂組成物及びパターン形成方法



(57) Abstract: Provided are: a radioactive-ray-sensitive resin composition which makes it possible to form a resist film having satisfactory storage stability and also having excellent sensitivity and LWR performance when a next-generation technology is applied; and a pattern formation method. This radioactive-ray-sensitive resin composition contains: a radioactive-ray-sensitive onium salt including a fluorine atom at a cation portion; a compound represented by formula (H); and a resin including a structural unit having an acid-dissociable group. (In formula (H), R¹-R³ each independently represent a substituted or unsubstituted aliphatic hydrocarbon group having 1-20 carbon atoms.)

(57) 要約: 保存安定性が良好であるとともに、次世代技術を適用した場合に優れた感度やLWR性能を有するレジスト膜を形成可能な感放射線性樹脂組成物及びパターン形成方法を提供する。カチオン部にフッ素原子を含む感放射線性オニウム塩と、下記式(H)で表される化合物と、酸解離性基を有する構造単位を含む樹脂と、を含む、感放射線性樹脂組成物。(上記式(H)中、R¹~R³は、それぞれ独立して、置換又は非置換の炭素数1~20の脂肪族炭化水素基である。)

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)）
- 一 補正された請求の範囲及び説明書（条約第19条(1)）

明 細 書

発明の名称：感放射線性樹脂組成物及びパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、感放射線性樹脂組成物及びパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子における微細な回路形成にレジスト組成物を用いるフォトリソグラフィ技術が利用されている。代表的な手順として、例えば、レジスト組成物の被膜に対するマスクパターンを介した放射線照射による露光で酸を発生させ、その酸を触媒とする反応により露光部と未露光部とにおいて樹脂のアルカリ系や有機溶剤系の現像液に対する溶解度の差を生じさせることで、基板上にレジストパターンを形成する。

[0003] 上記フォトリソグラフィ技術ではA r Fエキシマレーザー等の短波長の放射線を用いたり、この放射線と液浸露光法（リキッドイマージョンリソグラフィ）とを組み合わせたりしてパターン微細化を推進している。次世代技術として、電子線、X線及びE U V（極端紫外線）等のさらに短波長の放射線の利用が図られており、こうした放射線の吸収効率を高めたフッ素置換ベンゼン環を有する酸発生剤を含むレジスト材料も検討されつつある。（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-2359号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記放射線の吸収効率向上技術を適用した際には、レジスト組成物の保存安定性が低下することが判明している。

[0006] 本発明は、保存安定性が良好であるとともに、次世代技術を適用した場合に優れた感度やLWR（Line Width Roughness）性能を有

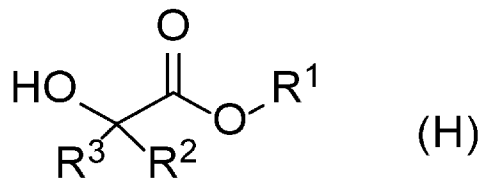
するレジスト膜を形成可能な感放射線性樹脂組成物及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、本課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、下記構成を採用することにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] 本発明は、一実施形態において、
カチオン部にフッ素原子を含む感放射線性オニウム塩と、
下記式（H）で表される化合物と、
酸解離性基を有する構造単位を含む樹脂と、
を含む、感放射線性樹脂組成物に関する。

[化1]



（上記式（H）中、

$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立して、置換又は非置換の炭素数1～20の脂肪族炭化水素基である。）

[0009] 当該感放射線性樹脂組成物は保存安定性が良好であるとともに、感度及びLWR性能を満足するレジスト膜を形成することができる。この理由は定かではないものの、以下のように推察される。オニウム塩が有するフッ素含有オニウムカチオン部分により、波長13.5nmのEUV等の放射線のフッ素原子による吸収は非常に大きくなり、二次電子発生効率も高くなって感放射線性樹脂組成物が高感度化される。

[0010] 一方で、有機酸アニオン部分として、例えば従来多用されているサリチル酸アニオンを単に適用した系では、上記フッ素含有オニウムカチオン部分の導入により保存安定性が低下することがある。本発明者らがこの原因を検討したと

ころ、フッ素含有オニウムカチオンは求電子性が高いため、塩基性の高い有機酸アニオンと併用した場合に保存安定性が低下すると考えた。これに対し、上記式（H）で表される化合物を存在させることを採用することで、フッ素含有オニウムカチオン部分の分解を抑制して良好な保存安定性を発揮することができると推測される。

- [0011] 本発明は、別の実施形態において、
当該感放射線性樹脂組成物を基板上に直接又は間接に塗布して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、
露光された上記レジスト膜を現像液で現像する工程と
を含むパターン形成方法に関する。

- [0012] 当該パターン形成方法では、保存安定性が良好であるとともに、感度及びLWR性能に優れるレジスト膜を形成可能な上記感放射線性樹脂組成物を用いているので、高品位のレジストパターンを効率的に形成することができる。

発明を実施するための形態

- [0013] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。

- [0014] 《感放射線性樹脂組成物》

本実施形態に係る感放射線性樹脂組成物（以下、単に「組成物」ともいう。）は、下記式（H）で表される化合物と、樹脂とを含む。上記組成物は、本発明の効果を損なわない限り、他の任意成分を含んでいてもよい。感放射線性樹脂組成物は、所定のオニウム塩を含むことにより良好な保存安定性を発揮可能であるとともに、得られるレジスト膜に高いレベルでの感度及びLWR性能を付与することができる。

- [0015] ＜オニウム塩＞

オニウム塩は、有機酸アニオン部分とオニウムカチオン部分とを含んでおり、露光により酸を発生する成分である。上記オニウム塩における少なくとも一部の上記オニウムカチオン部分がフッ素原子を含むフッ素含有オニウムカチ

オン部分であることで、放射線吸収効率（及び二次電子発生効率）の向上に続く酸発生効率の向上による高感度化を達成することができる。

[0016] 感放射線性樹脂組成物におけるオニウム塩の含有形態は特に限定されないものの、上記オニウム塩として、上記有機酸アニオン部分とを含む感放射線性酸発生剤、及び上記有機酸アニオン部分と上記オニウムカチオン部分とを含み、放射線の照射により上記感放射線性酸発生剤から発生する酸より高い pK_a を有する酸を発生する酸拡散制御剤からなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。これらの機能の別について以下説明する。

[0017] オニウム塩に対する露光により発生した酸は、その酸の強さによって感放射線性樹脂組成物中で、2つの機能を担うと考えられる。第1の機能としては、露光により発生した酸が、樹脂が酸解離性基を有する構造単位を含む場合は該構造単位が有する酸解離性基を解離させ、カルボキシ基等を発生させる機能が挙げられる。この第1の機能を有するオニウム塩を感放射線性酸発生剤という。第2の機能としては、上記感放射線性樹脂組成物を用いたパターン形成条件において、樹脂が有する酸解離性基を実質的に解離させず、未露光部において上記感放射線性酸発生剤から発生した酸の拡散を塩交換により抑制する機能が挙げられる。この第2の機能を有するオニウム塩を酸拡散制御剤という。感放射線性酸発生剤から発生する酸は、酸拡散制御剤から発生する酸より相対的に強い酸（ pK_a が低い酸）であるということが出来る。オニウム塩が感放射線性酸発生剤又は酸拡散制御剤として機能するかは、樹脂が有する酸解離性基が解離するのに必要とするエネルギー、およびオニウム塩の酸性度等によって決まる。感放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤の含有形態としては、オニウム塩構造がそれ単独で（低分子）化合物として存在する形態であることが好ましい。

[0018] 感放射線性樹脂組成物が上記感放射線性酸発生剤を含有することにより、露光部の樹脂の極性が増大し、露光部における樹脂が、アルカリ水溶液現像の場合は現像液に対して溶解性となり、一方、有機溶媒現像の場合は現像液に対して難溶性となる。

[0019] また、感放射線性樹脂組成物が上記酸拡散制御剤を含有することにより、未露光部での酸の拡散を抑制することができ、パターン現像性、LWR性能により優れるレジストパターンを形成することができる。

[0020] 本実施形態において、上記感放射線性酸発生剤におけるオニウムカチオン部分はフッ素含有オニウムカチオン部分である。また、例えば、上記酸拡散制御剤におけるオニウムカチオン部分及び上記感放射線性酸発生剤におけるオニウムカチオン部分の両方が上記フッ素含有オニウムカチオン部分であることが好ましい。

[0021] フッ素含有オニウムカチオン部分におけるフッ素原子の含有形態は特に限定されないものの、上記フッ素含有オニウムカチオン部分は、フッ素原子を有する芳香環構造（以下、「フッ素置換芳香環構造」ともいう。）を含むことが好ましい。電子求引性のフッ素原子と芳香環構造とを組み合わせることにより、放射線吸収効率のさらなる向上を期待することができる。なお、「フッ素原子を有する芳香環構造」には、フッ素原子が芳香環構造に直接結合する構造だけでなく、フッ素原子が他の原子を介して芳香環構造に結合する構造（例えば、芳香環構造に結合する置換基にフッ素原子が結合する構造等）も含まれる。

[0022] <感放射線性酸発生剤>

当該感放射線性樹脂組成物は、放射線の照射（露光）により上記酸拡散制御剤から発生する酸より低い pK_a を有する酸を発生する感放射線性酸発生剤を含む。感放射線性樹脂組成物が上記感放射線性酸発生剤を含有することにより、露光により発生した酸が、樹脂が有する酸解離性基を解離させ、カルボキシ基等を発生させる。その結果、露光部の樹脂の極性が増大し、露光部における樹脂が、アルカリ水溶液現像の場合は現像液に対して溶解性となり、一方、有機溶媒現像の場合は現像液に対して難溶性となる。

[0023] 感放射線性酸発生剤は、有機酸アニオン部分とオニウムカチオン部分とを含む感放射線性オニウム塩であることが好ましい。有機酸アニオン部分は、スルホン酸アニオン及びスルホンイミドアニオンからなる群より選択される少なくとも一種を有することが好ましい。露光により発生する酸としては、上記有機

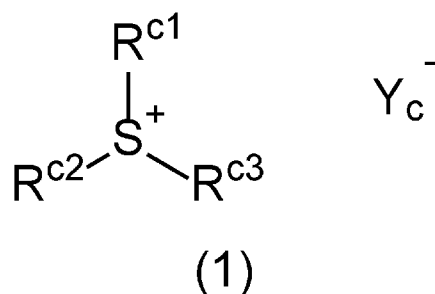
酸アニオン部分に対応して、スルホン酸、スルホンイミドが挙げられる。有機酸アニオン部分はヨウ素置換芳香環構造を含むことが好ましい。

[0024] 上記感放射線性酸発生剤におけるオニウムカチオン部分はフッ素含有オニウムカチオン部分であることができる。

[0025] また、露光によりスルホン酸を与える感放射線性酸発生剤として、スルホン酸アニオンに隣接する炭素原子に1以上のフッ素原子又はフッ素化炭化水素基が結合している化合物を好適に採用することができる。

[0026] 感放射線性酸発生剤としての感放射線性オニウム塩は、下記式(1)で表されることが好ましい。

[0027] [化2]



[0028] 式(1)中、 $\text{R}^{\text{c}1} \sim \text{R}^{\text{c}3}$ は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は置換若しくは非置換の炭素数6～12の芳香族炭化水素基であって、 $\text{R}^{\text{c}1} \sim \text{R}^{\text{c}3}$ の少なくとも1つは、フッ素原子、又は、トリフルオロメチル基を含む。

[0029] $\text{R}^{\text{c}1} \sim \text{R}^{\text{c}3}$ で表される炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状アルキル基としては、炭素数1～12のアルキル基、又は炭素数3～12のシクロアルキル基が好ましく、これらの基の水素原子の一部又は全部は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、オキソ基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、スルトン基、スルホン基又はスルホニウム塩含有基で置換されていてもよく、これらの基を構成するメチレン基の一部が、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カーボネート基又はスルホン酸エステル基で置換されていてもよい。

[0030] $R^{\circ 1} \sim R^{\circ 3}$ で表される置換若しくは非置換の炭素数6～12の芳香族炭化水素基としては、炭素数6～12のアリール基が好ましく、これらの基の水素原子の一部又は全部は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、オキシ基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、スルトン基、スルホン基又はスルホニウム塩含有基で置換されていてもよく、これらの基を構成するメチレン基の一部が、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カーボネート基又はスルホン酸エステル基で置換されていてもよい。中でも、 $R^{\circ 1} \sim R^{\circ 3}$ のうちの少なくとも1つが、パラ位にフッ素原子又はトリフルオロメチル基を含むフェニル基であるか、メタ位にフッ素原子又はトリフルオロメチル基を含むフェニル基であるか、又は、パラ位にヨウ素原子を含むフェニル基であることが好ましい。

[0031] 式(1)中、 $Y_{\circ}^{-}$ は、1価のアニオンである。

[0032] $Y_{\circ}^{-}$ で表される1価のアニオンは、特に限定されないが、例えば、 $R^{\circ \alpha} - SO_3^{-}$ で表されるアニオンが挙げられる。

[0033] 式(1)中、 $R^{\circ \alpha}$ は、1価の有機基である。

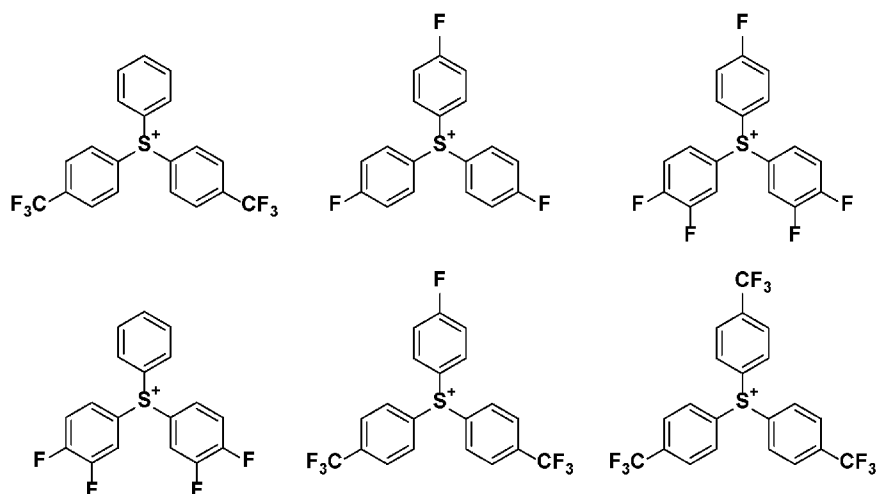
[0034] $R^{\circ \alpha}$ で表される1価の有機基は、炭素数1～40の1価の有機基から水素原子を1個取り除いた基が挙げられる。上記炭素数1～40の1価の有機基としては、鎖状構造、環状構造又はこれらの組み合わせのいずれを含む基であってもよい。上記鎖状構造としては、飽和又は不飽和、直鎖又は分岐鎖のいずれをも問わない鎖状炭化水素基が挙げられる。上記環状構造としては、脂環式、芳香族又は複素環式のいずれをも問わない環状炭化水素基が挙げられる。中でも、1価の有機基としては、炭素数1～20の1価の鎖状炭化水素基、炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基、炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基又はこれらの組み合わせが好ましい。特に、1価の有機基としては、炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基を含む基が好ましい。

[0035] 上記感放射線性オニウム塩は、ヨウ素原子を含むことが好ましい。より具体的には、上記 $R^{\circ \alpha}$ で表される1価の有機基が1～6個のヨウ素原子を含む炭素数1～40の1価の有機基であることが好ましく、1～3個のヨウ素原子で置

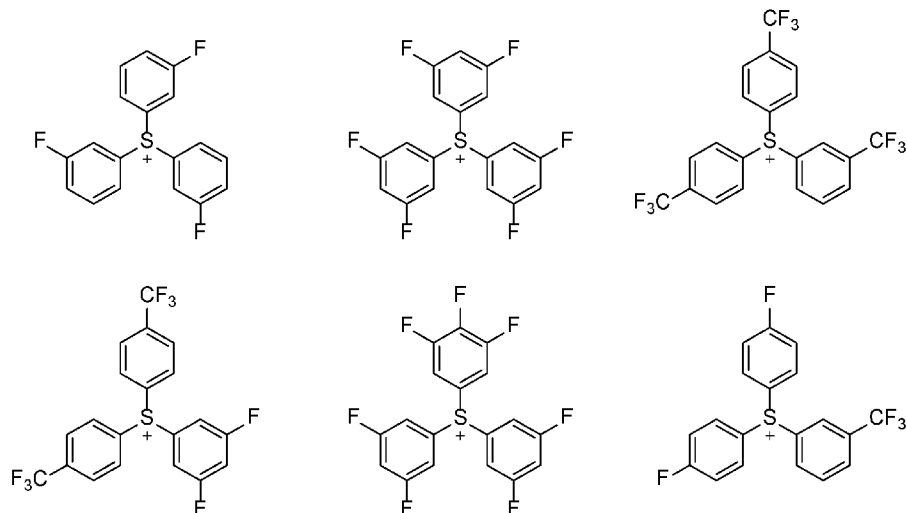
換された炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基を含む炭素数6～40の1価の有機基であることがより好ましい。また上記感放射線性オニウム塩は、酸解離性基を有する部分構造を含むことも好ましい。酸解離性基を有する部分構造としては、カルボキシ基が有する水素原子を、酸の作用により解離する基で置換した基が挙げられる。酸の作用により解離する基としては、後述するベース樹脂が有する酸解離性基と同様のものが挙げられる。

[0036] 式(1)で表される感放射線性酸発生剤のオニウムカチオン部分としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

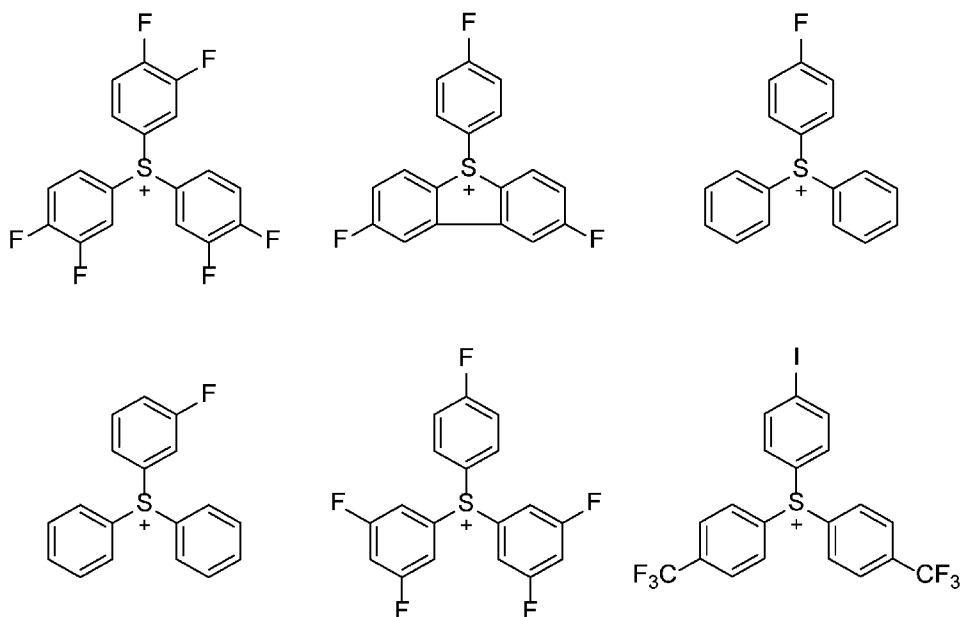
[0037] [化3]



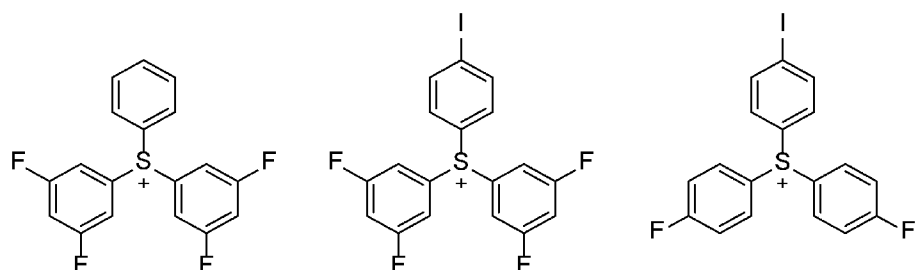
[0038] [化4]



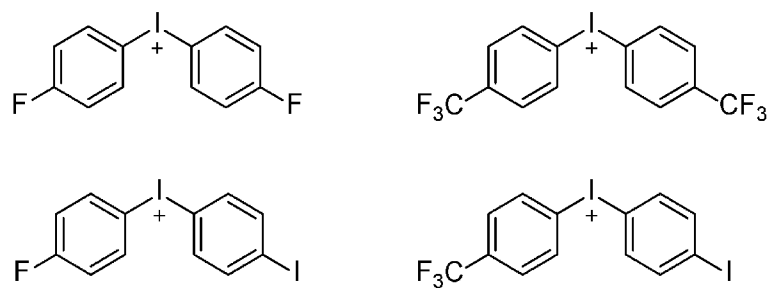
[0039] [化5]



[0040] [化6]

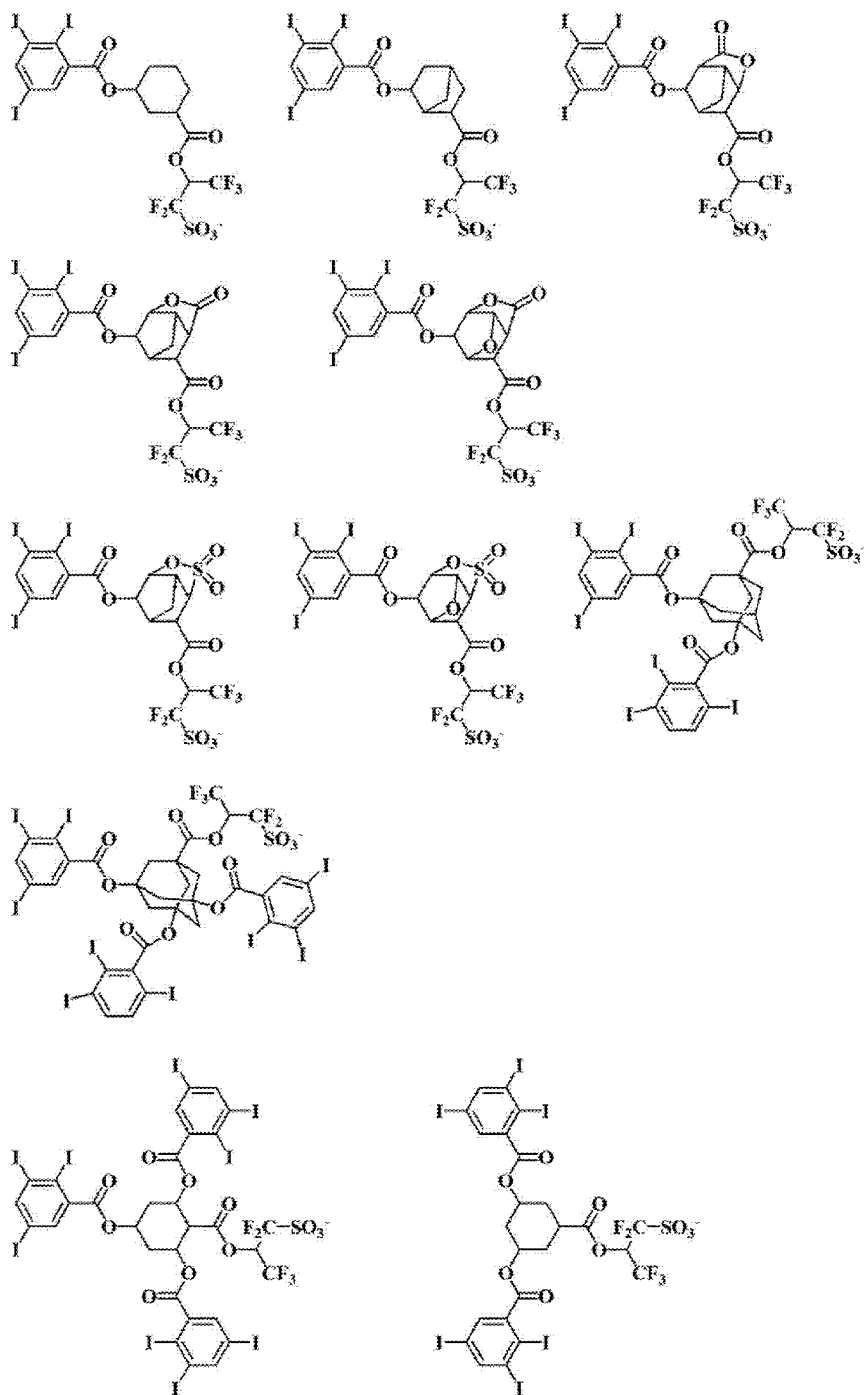


[0041] [化7]

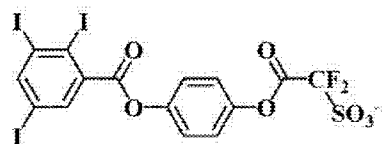
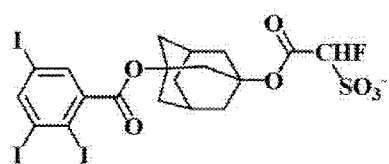
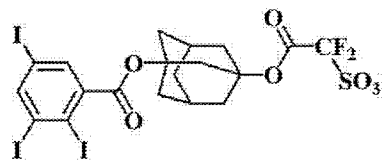
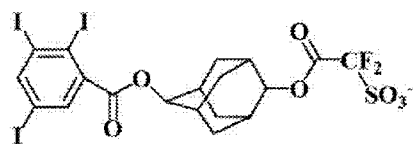
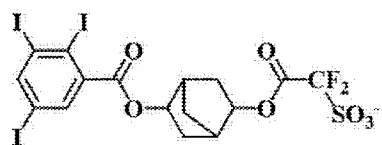
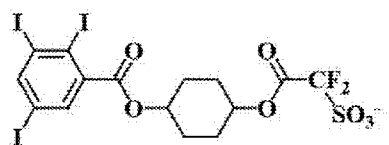


[0042] 式(1)で表される感放射線性酸発生剤の有機酸アニオン部分としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、ヨウ素置換芳香環構造を有しない有機酸アニオン部分としては、下記式中のヨウ素原子を水素

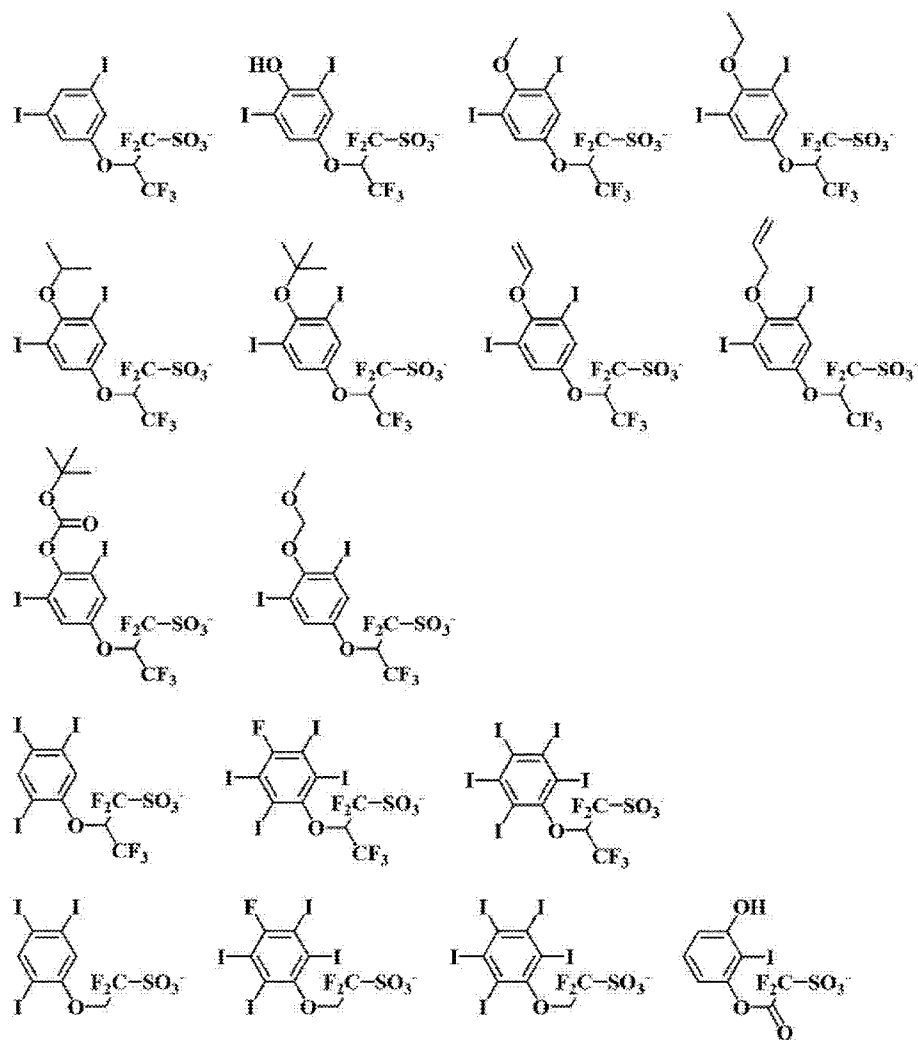
[0044] [化9]



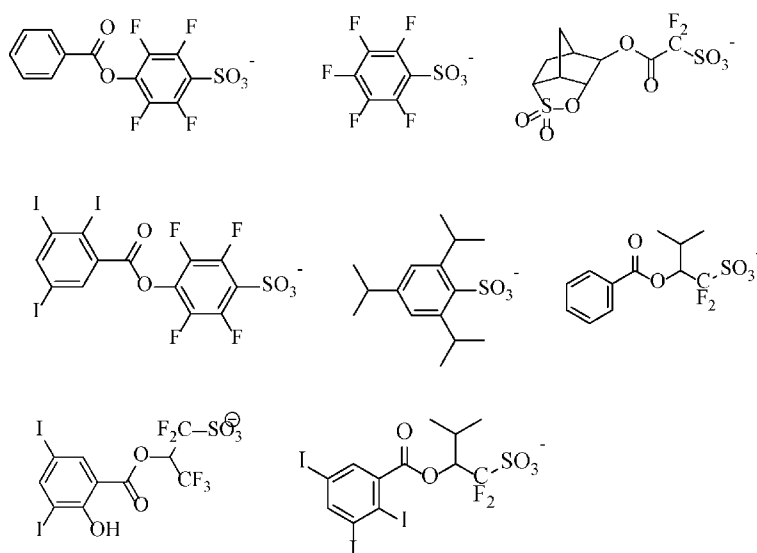
[0045] [化10]



[0046] [化11]

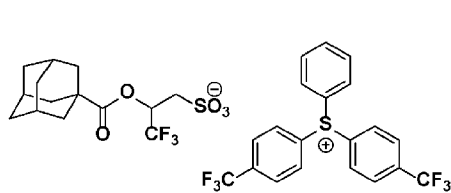


[0047] [化12]

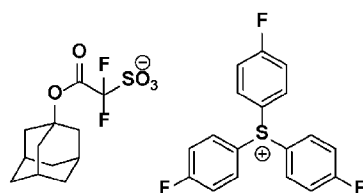


[0048] 式(1)で表される感放射線性オニウム塩としては、例えば、下記(B-1)～(B-11)で表される化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

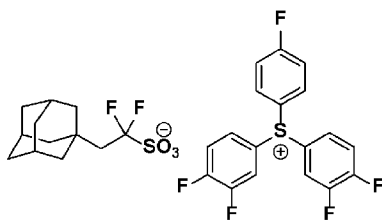
[0049] [化13]



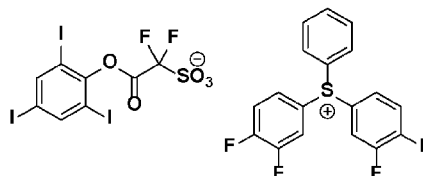
(B-1)



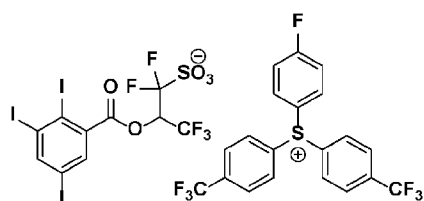
(B-2)



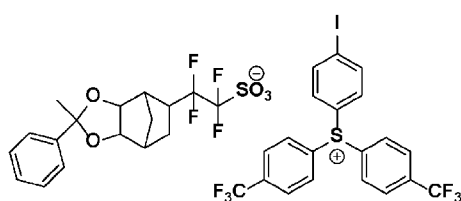
(B-3)



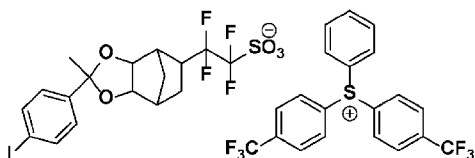
(B-4)



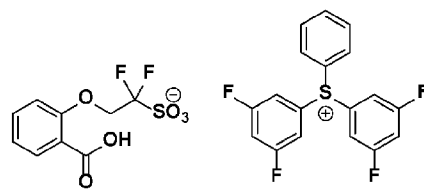
(B-5)



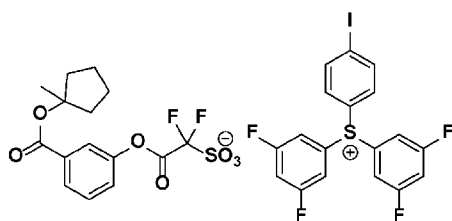
(B-6)



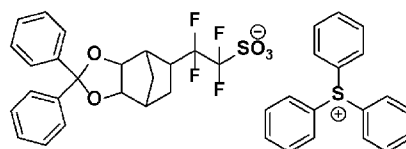
(B-7)



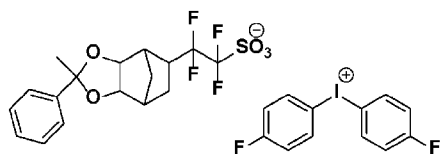
(B-8)



(B-9)



(B-10)



(B-11)

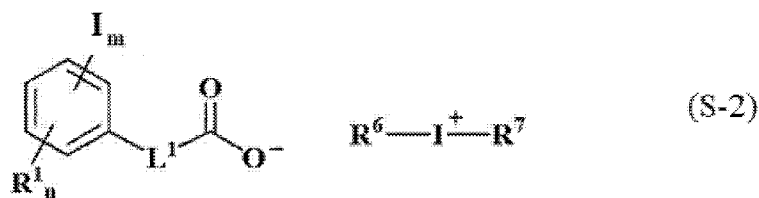
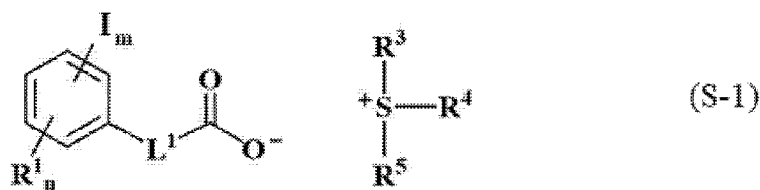
[0050] これらの感放射線性酸発生剤は、単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。感放射線性酸発生剤の含有量の下限は、樹脂100質量部に対して、

1 質量部が好ましく、3 質量部がより好ましく、5 質量部がさらに好ましく、8 質量部が特に好ましい。また、上記含有量の上限は、上記樹脂 100 質量部に対して、50 質量部以下が好ましく、40 質量部以下がより好ましく、30 質量部以下がさらに好ましく、25 質量部以下が特に好ましい。これによりレジストパターン形成の際に優れた感度やCDU性能を発揮することができる。

[0051] <酸拡散制御剤>

酸拡散制御剤は、有機酸アニオン部分とオニウムカチオン部分とを含んでおり、放射線の照射により上記感光放射線性酸発生剤から発生する酸より高い pK_a を有する酸を発生する。このような有機酸アニオン部分としては、カルボン酸が挙げられる。有機酸アニオン部分はヨウ素置換芳香環構造を含むことが好ましい。酸拡散制御剤は、下記式 (S-1) 又は下記式 (S-2) で表されることが好ましい。

[0052] [化14]



[0053] 式 (S-1) 及び (S-2) 中、 R^1 は、水素原子、ヒドロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アミノ基、ニトロ基、カルボキシ基若しくはシアノ基、若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 2～6 のアシロキシ基若しくは炭素数 1～4 のアルキルスルホニルオキシ基、又は $-NR^{1A}-C(=O)-R^1$

^B若しくは $-NR^{1A}-C(=O)-O-R^{1B}$ である。 R^{1A} は、水素原子、又は炭素数 1～6 のアルキル基であり、 R^{1B} は、炭素数 1～6 のアルキル基、又は炭素数 2～8 のアルケニル基である。

[0054] 上記炭素数 1～6 のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、炭素数 1～6 のアルコキシ基、炭素数 2～7 のアシロキシ基、炭素数 2～7 のアルコキシカルボニル基のアルキル部としては、前述したアルキル基の具体例と同様のものが挙げられ、上記炭素数 1～4 のアルキルスルホニルオキシ基のアルキル部としては、前述したアルキル基の具体例のうち炭素数 1～4 のものが挙げられる。上記炭素数 2～8 のアルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基等が挙げられる。これらのうち、 R^1 としては、フッ素原子、塩素原子、塩素原子、ヒドロキシ基、アミノ基、炭素数 1～3 のアルキル基、炭素数 1～3 のアルコキシ基、炭素数 2～4 のアシロキシ基、 $-NR^{1A}-C(=O)-R^{1B}$ 、 $-NR^{1A}-C(=O)-O-R^{1B}$ 等が好ましい。

[0055] R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1～20 の 1 価炭化水素基である。酸拡散制御剤のオニウムカチオン部分がフッ素原子を有する場合、 R^3 、 R^4 及び R^5 のうちの少なくとも 1 つは 1 個以上のフッ素原子を含み、 R^6 及び R^7 のうちの少なくとも 1 つは 1 個以上のフッ素原子を含む。また、 R^3 、 R^4 及び R^5 のいずれか 2 つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。上記 1 価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 2～12 のアルケニル基、炭素数 2～12 のアルキニル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 7～12 のアラルキ

ル基等が挙げられる。また、これらの基の水素原子の一部又は全部が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アミド基、ニトロ基、メルカプト基、スルトン基、スルホン基又はスルホニウム塩含有基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子の一部が、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、カーボネート基又はスルホン酸エステル結合で置換されていてもよい。中でも、 R^3 、 R^4 及び R^5 のうちの少なくとも1つが、パラ位にフッ素原子又はトリフルオロメチル基を含むフェニル基であるか、メタ位にフッ素原子又はトリフルオロメチル基を含むフェニル基であるか、又は、パラ位にヨウ素原子を含むフェニル基であることが好ましい。また R^6 及び R^7 のうちの少なくとも1つが、パラ位にフッ素原子又はトリフルオロメチル基を含むフェニル基であるか、メタ位にフッ素原子又はトリフルオロメチル基を含むフェニル基であるか、又は、パラ位にヨウ素原子を含むフェニル基であることが好ましい。

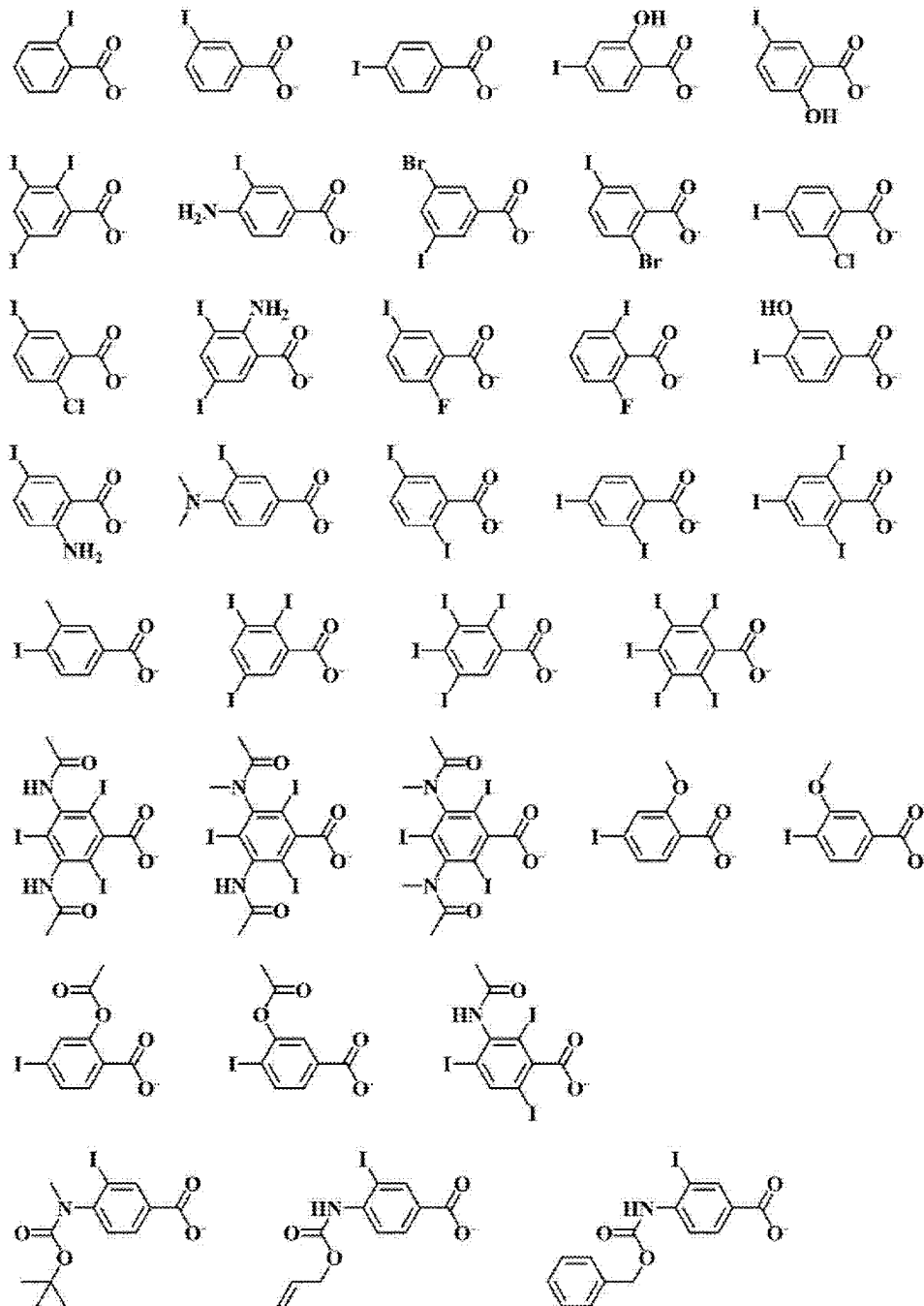
[0056] L^1 は、単結合、又は炭素数1～20の2価の連結基であり、エーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、スルトン環、ラクタム環、カーボネート結合、ハロゲン原子、ヒドロキシ基又はカルボキシ基を含んでいてもよい。

[0057] m 及び n は、 $0 \leq m \leq 5$ 、 $0 \leq n \leq 3$ 、及び $0 \leq m + n \leq 5$ を満たす整数であるが、 $1 \leq m \leq 3$ 且つ $0 \leq n \leq 3$ を満たすか、又は、 $0 \leq m \leq 3$ 且つ $1 \leq n \leq 3$ を満たす整数が好ましい。 n が1の場合、 R^1 はヒドロキシ基であることが好ましい。 n が2以上の場合、少なくとも1つの R^1 はヒドロキシ基、フッ素原子、又はフッ素化炭化水素基であることが好ましい。 n が2の場合、2つの R^1 が共にヒドロキシ基であるか、もしくは、1つの R^1 がヒドロキシ基であり且つ残余の R^1 がフッ素原子又はフッ素化炭化水素基であることが好ましい。

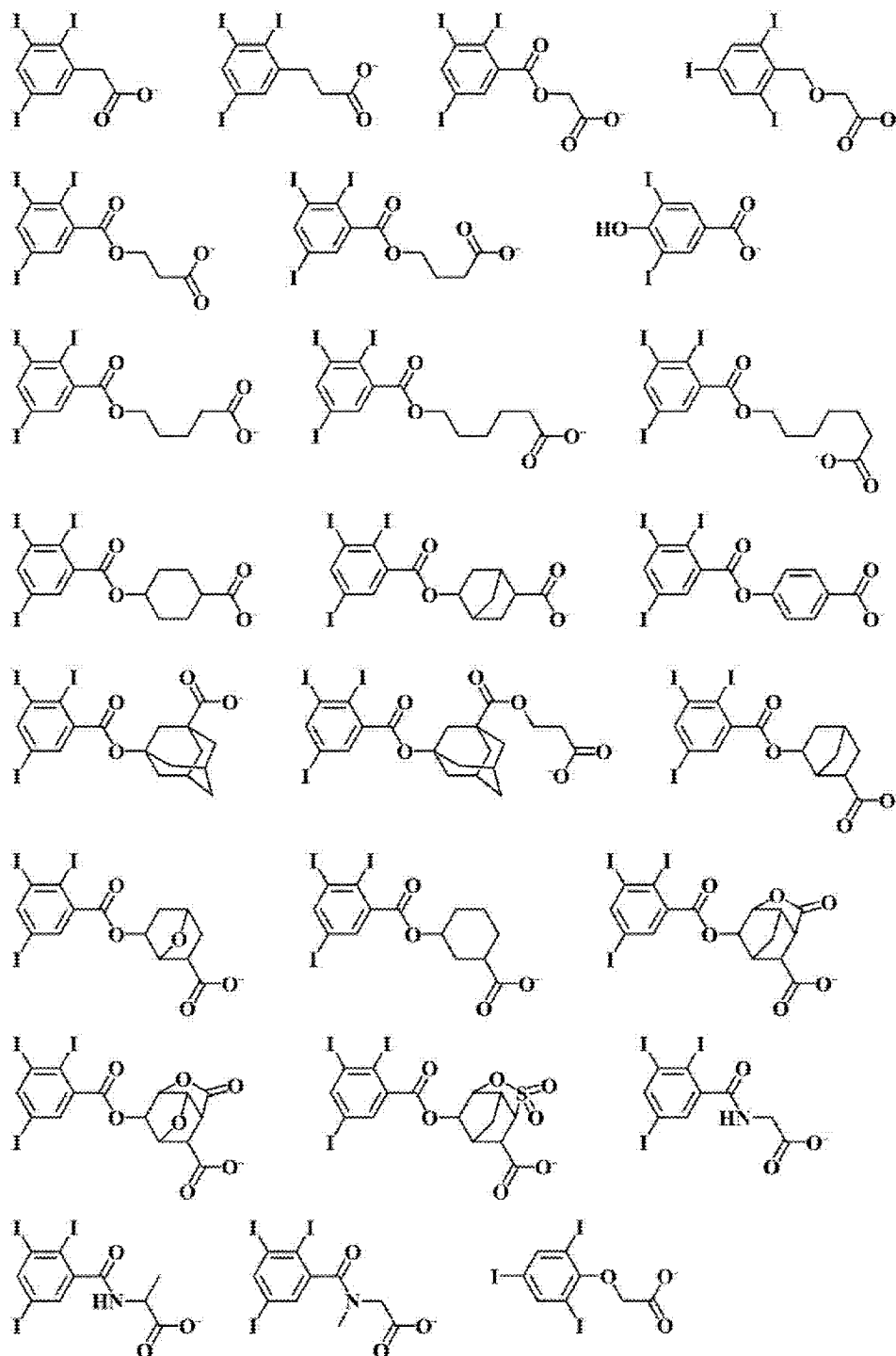
[0058] 上記式(S-1)又は(S-2)で表される酸拡散制御剤の有機酸アニオン部分としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記に示すものはいずれもヨウ素置換芳香環構造を有する有機酸アニオン

ン部分であるが、ヨウ素置換芳香環構造を有しない有機酸アニオン部分としては、下記式中のヨウ素原子を水素原子や他の置換基等のヨウ素原子以外の原子又は基で置換した構造を好適に採用することができる。

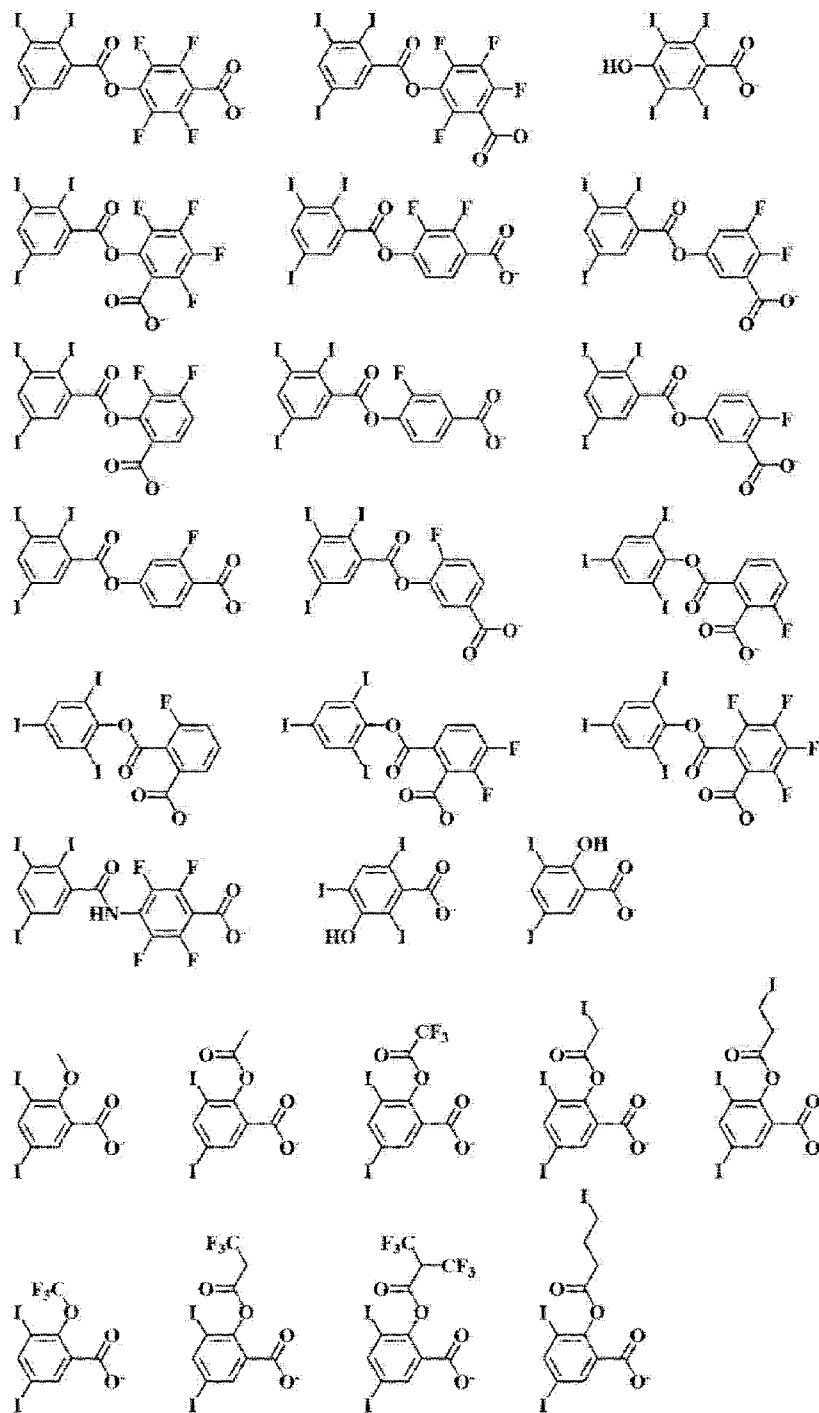
[0059] [化15]



[0060] [化16]



[0061] [化17]



[0062] 上記式（S-1）及び（S-2）で表される酸拡散制御剤におけるオニウムカチオン部分としては、フッ素原子を有する芳香環構造を含むオニウムカチオンが好ましく、フッ素原子、又はC F₃基を有する芳香環構造を含むオニウム

カチオンがより好ましい。具体的には、上記式（１）で表される感放射線性オニウム塩におけるオニウムカチオンを挙げることができる。

[0063] 上記式（Ｓ－１）及び（Ｓ－２）で表される酸拡散制御剤は公知の方法、特に塩交換反応により合成することもできる。本発明の効果を損なわない限り、公知の酸拡散制御剤を用いることもできる。

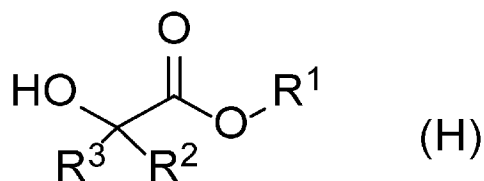
[0064] これらの酸拡散制御剤は、単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。酸拡散制御剤の含有割合は、感放射線性酸発生剤の含有量に対して、１０質量％以上が好ましく、１５質量％以上がより好ましく、２０質量％以上がさらに好ましい。また、上記割合は１００質量％以下が好ましく、８０質量％以下がより好ましく、６０質量％以下がさらに好ましい。これによりレジストパターン形成の際に優れた感度やＬＷＲ性能を発揮することができる。

[0065] また、上記酸拡散制御剤の含有割合は、感放射線性酸発生剤（複数含む場合はそれらの合計）に対して、５ｍｏｌ％以上が好ましく、１０ｍｏｌ％以上がより好ましく、１５ｍｏｌ％以上がさらに好ましい。また、上記割合は５０ｍｏｌ％以下が好ましく、４０ｍｏｌ％以下がより好ましく、３０ｍｏｌ％以下がさらに好ましい。これにより保存安定性能を発揮することができる。

[0066] ＜式（Ｈ）で表される化合物＞

式（Ｈ）で表される化合物（（以下、「化合物（Ｈ）」ともいう））は、下記式で表される。

[0067] [化18]



（上記式（Ｈ）中、

$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立して、置換又は非置換の炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基である。）

[0068] $R^1 \sim R^3$ で表される炭素数1～20の脂肪族炭化水素基は、鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基等が挙げられる。上記鎖状構造としては、飽和又は不飽和、直鎖又は分岐鎖のいずれをも問わない鎖状炭化水素基が挙げられる。上記環状構造としては、脂環式の環状炭化水素基が挙げられる。また、 R^2 及び R^3 が、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。また、これらの基の水素原子の一部又は全部が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アミド基、ニトロ基、メルカプト基、スルトン基、スルホン基又はスルホニウム塩含有基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子の一部が、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、カーボネート基又はスルホン酸エステル結合で置換されていてもよい。

[0069] 上記炭素数1～20のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。上記炭素数2～20のアルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基等が挙げられる。上記炭素数2～20のアルキニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、エチニル基、プロパルギル基等が挙げられる。

[0070] 化合物(H)は、公知又は新規の該当化合物を適宜用いることができる。

[0071] 上記化合物(H)としては、例えば、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、2-ヒドロキシイソ酪酸イソプロピル、2-ヒドロキシ2-メチル酪酸メチル等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

[0072] 上記化合物(H)は、単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。
上記化合物(H)の含有割合(上記化合物(H)を複数含む場合はそれらの合

計)は、感放射線性樹脂組成物に対して、30質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、50質量%以上がさらに好ましく、55質量%以上が特に好ましく、60質量%以上がより更に好ましい。また、上記割合は90質量%以下が好ましく、85質量%以下がより好ましく、80質量%以下がさらに好ましく、75質量%以下が特に好ましい。これにより保存安定性能を発揮することができる。

[0073] 本実施形態の感放射線性樹脂組成物が後述する溶剤を含む場合、上記化合物(H)の含有割合は上記化合物(H)および溶剤の合計に対して5質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましく、45質量%以上がさらに好ましく、55質量%以上が特に好ましく、65質量%以上がより更に好ましい。これにより保存安定性能を発揮することができる。また、上記割合は100質量%であってよく(即ち後述する溶剤を含まなくてもよく)、95質量%以下であってよい。

[0074] <樹脂>

樹脂は、酸解離性基を有する構造単位(以下、「構造単位(I)」ともいう。)を含む重合体の集合体である(以下、この樹脂を「ベース樹脂」ともいう。)。ベース樹脂は、構造単位(I)以外に、フェノール性水酸基を有する構造単位(II)、ヘテロ原子含有置換基を含む構造単位(III)、ラクトン構造等を含む構造単位(IV)等を含んでいてもよい。以下、各構造単位について説明する。

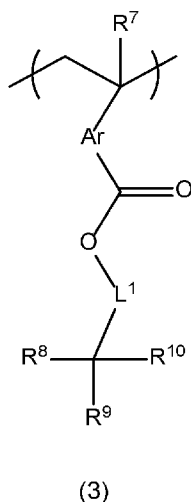
[0075] (構造単位(I))

構造単位(I)は、酸解離性基を有する構造単位である。本明細書において、「酸解離性基」とは、カルボキシ基、フェノール性水酸基、スルホ基、スルホンアミド基等のアルカリ可溶性基が有する水素原子を置換する基であって、酸の作用により解離する基をいう。従って、酸解離性基は、これらの官能基中の上記水素原子と結合していた酸素原子と結合していることになる。

[0076] 構造単位(I)としては、酸解離性基を有する限り特に限定されず、例えば、第三級アルキルエステル部分を有する構造単位、フェノール性水酸基の

水素原子が第三級アルキル基で置換された構造を有する構造単位、アセタール結合を有する構造単位等が挙げられる。中でも、当該感放射線性樹脂組成物のパターン形成性の向上の観点から、下記式（３）で表される構造単位（以下、「構造単位（１－１）」ともいう）が好ましい。

[0077] [化19]



[0078] 上記式（３）中、 R^7 は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 R^8 は、水素原子、又は炭素数１～２０の１価の炭化水素基である。 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立して、炭素数１～１０の１価の鎖状炭化水素基若しくは炭素数３～２０の１価の脂環式炭化水素基であるか、又はこれらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される炭素数３～２０の２価の脂環式基を表す。 Ar は、単結合又は置換若しくは非置換のフェニレン基である。 L^1 は、単結合又は２価の連結基を表す。

[0079] 上記 R^7 としては、構造単位（１－１）を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子、メチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

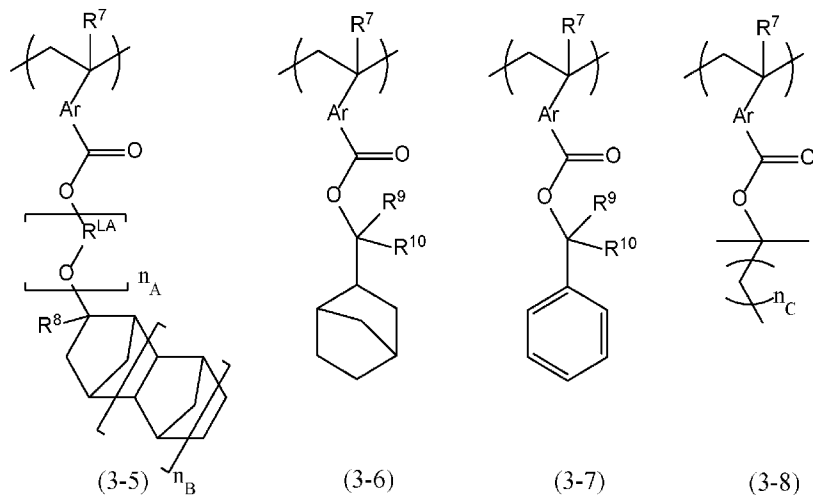
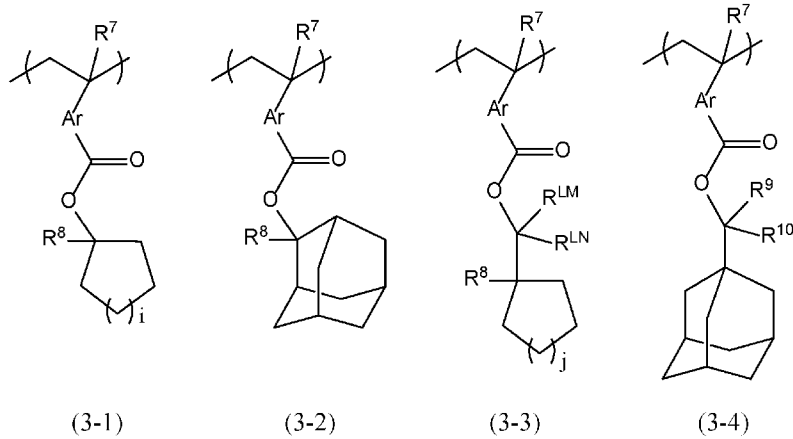
[0080] 上記 R^8 で表される炭素数１～２０の１価の炭化水素基としては、例えば、炭素数１～１０の鎖状炭化水素基、炭素数３～２０の１価の脂環式炭化水素基、炭素数６～２０の１価の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

- [0081] 上記 $R^8 \sim R^{10}$ で表される炭素数 1 ～ 10 の鎖状炭化水素基としては、炭素数 1 ～ 10 の直鎖若しくは分岐鎖飽和炭化水素基、又は炭素数 1 ～ 10 の直鎖若しくは分岐鎖不飽和炭化水素基が挙げられる。
- [0082] 上記 $R^8 \sim R^{10}$ で表される炭素数 3 ～ 20 の脂環式炭化水素基としては、単環若しくは多環の飽和炭化水素基、又は単環若しくは多環の不飽和炭化水素基が挙げられる。単環の飽和炭化水素基としてはシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基が好ましい。多環のシクロアルキル基としてはノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等の有橋脂環式炭化水素基が好ましい。なお、有橋脂環式炭化水素基とは、脂環を構成する炭素原子のうち互いに隣接しない 2 つの炭素原子間が 1 つ以上の炭素原子を含む連結基で結合された多環性の脂環式炭化水素基をいう。
- [0083] 上記 R^8 で表される炭素数 6 ～ 20 の 1 価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等のアラルキル基などが挙げられる。
- [0084] 上記 R^8 としては、炭素数 1 ～ 10 の直鎖又は分岐鎖飽和炭化水素基、炭素数 3 ～ 20 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 10 の 1 価の芳香族炭化水素基が好ましい。
- [0085] 上記 R^9 及び R^{10} が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される炭素数 3 ～ 20 の 2 価の脂環式基は、上記炭素数の単環又は多環の脂環式炭化水素の炭素環を構成する同一炭素原子から 2 個の水素原子を除いた基であれば特に限定されない。単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基のいずれでもよく、多環式炭化水素基としては、有橋脂環式炭化水素基及び縮合脂環式炭化水素基のいずれでもよく、飽和炭化水素基及び不飽和炭化水素基のいずれでもよい。なお、縮合脂環式炭化水素基とは、複数の脂環が辺（隣接する 2 つの炭素原子間の結合）を共有する形で構成された多環性の脂環式炭化水素基をいう。

- [0086] 単環の脂環式炭化水素基のうち飽和炭化水素基としては、シクロペンタジイル基、シクロヘキサンジイル基、シクロヘプタンジイル基、シクロオクタンジイル基等が好ましく、不飽和炭化水素基としてはシクロペンテンジイル基、シクロヘキセンジイル基、シクロヘプテンジイル基、シクロオクテンジイル基、シクロデセンジイル基等が好ましい。多環の脂環式炭化水素基としては、有橋脂環式飽和炭化水素基が好ましく、例えばビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,2-ジイル基（ノルボルナン-2,2-ジイル基）、ビスクロ[2.2.2]オクタン-2,2-ジイル基、トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン-2,2-ジイル基（アダマンタン-2,2-ジイル基）等が好ましい。
- [0087] Arで表されるフェニレン基は、1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,2-フェニレン基のいずれでもよい。
- [0088] 上記L¹で表される2価の連結基としては、例えば、アルカンジイル基、シクロアルカンジイル基、アルケンジイル基、 $^*-R^{LA}O-$ 、 $^*-R^{LB}COO-$ 等が挙げられる（*は酸素原子との結合手を表す。）。ただし、 $^*-R^{LB}COO-$ 以外の基の場合、上記式（3）における $COO-$ の酸素原子に結合する炭素原子は第三級炭素であり、水素原子を有しない。
- [0089] R⁸～R¹⁰及びL¹中の炭素原子上の水素原子の一部又は全部は、フッ素原子や塩素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、トリフルオロメチル基等のハロゲン化アルキル基、メトキシ基等のアルコキシ基、シアノ基等で置換されていてもよい。
- [0090] 上記アルカンジイル基としては、例えば、メタンジイル基、1,1-エタンジイル基、1,2-エタンジイル基、1,1-プロパンジイル基、1,2-プロパンジイル基、1,3-プロパンジイル基、1,4-ブタンジイル基、1,5-ペンタンジイル基、1,6-ヘキサンジイル基、1,7-ヘプタンジイル基、1,8-オクタンジイル基、1,9-ノナンジイル基、1,10-デカンジイル基等が挙げられる。上記アルカンジイル基としては、炭素数1～8のアルカンジイル基が好ましい。

- [0091] 上記シクロアルカンジイル基としては、例えば、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基等の単環のシクロアルカンジイル基；ノルボルナンジイル基、アダマンタンジイル基等の多環のシクロアルカンジイル基等が挙げられる。上記シクロアルカンジイル基としては、炭素数5～12のシクロアルカンジイル基が好ましい。
- [0092] 上記アルケンジイル基としては、例えば、エテンジイル基、プロペンジイル基、ブテンジイル基等が挙げられる。上記アルケンジイル基としては、炭素数2～6のアルケンジイル基が好ましい。
- [0093] 上記 $^* - R^{LA}O -$ の R^{LA} としては、上記アルカンジイル基、上記シクロアルカンジイル基、上記アルケンジイル基等が挙げられる。上記 $^* - R^{LB}COO -$ の R^{LB} としては、上記アルカンジイル基、上記シクロアルカンジイル基、上記アルケンジイル基、アレーンジイル基等が挙げられる。アレーンジイル基としては、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等が挙げられる。上記アレーンジイル基としては、炭素数6～15のアレーンジイル基が好ましい。
- [0094] これらの中で、 R^8 は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基であり、 R^9 及び R^{10} が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される脂環構造が多環又は単環のシクロアルカン構造であることが好ましい。 L^1 は単結合又は $^* - R^{LA}O -$ であることが好ましい。 R^{LA} としてはアルカンジイル基が好ましい。
- [0095] 構造単位(1-1)としては、例えば、下記式(3-1)～(3-8)で表される構造単位(以下、「構造単位(1-1-1)～(1-1-8)」ともいう)等が挙げられる。

[0096] [化20]



[0097] 上記式(3-1)～(3-8)中、 $R^7 \sim R^{10}$ 、 R^{LA} 及び Ar は、上記式(3)と同義である。 R^{LM} 及び R^{LN} は、それぞれ独立して、炭素数1～10の1価の炭化水素基である。 i 及び j は、それぞれ独立して、1～4の整数である。 n_A 、 n_B 、 n_C は、それぞれ独立して、0又は1である。

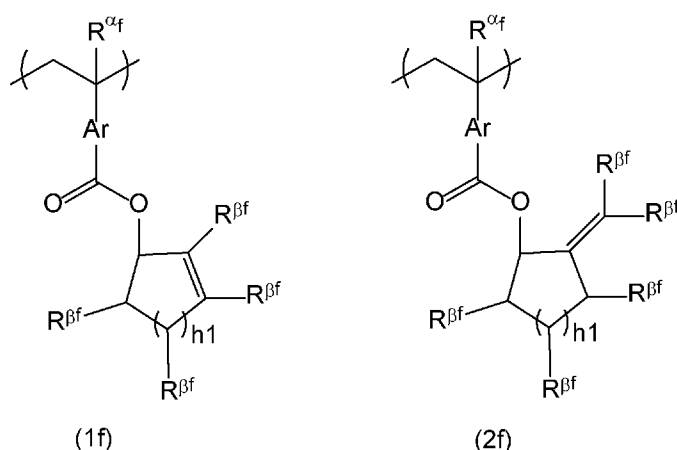
[0098] R^{LM} 及び R^{LN} としては、上記式(3)の R^8 で表される炭素数1～20の1価の炭化水素基のうち炭素数1～10に対応する基等が挙げられる。 R^{LM} 及び R^{LN} としては、メチル基、エチル基又はイソプロピル基が好ましい。

[0099] i 及び j としては、1、2又は4が好ましい。 $R^8 \sim R^{10}$ としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基又はヨードフェニル基が好ましい。

[0100] ベース樹脂は、構造単位(1)を1種又は2種以上組み合わせて含んでもよい。

[0101] さらに樹脂は、構造単位(1)として、上記構想単位(1-1)とともに又はこれに代えて、下記式(1f)～(2f)で表される構造単位を含んでもよい。

[0102] [化21]



[0103] 上記式(1f)～(2f)中、 $R^{\alpha f}$ はそれぞれ独立して水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 $R^{\beta f}$ は、それぞれ独立して水素原子又は炭素数1～5の鎖状アルキル基である。 Ar は上記式(3)と同義である。 h_1 は、それぞれ独立して1～4の整数である。

[0104] 上記 $R^{\beta f}$ としては、水素原子、メチル基又はエチル基が好ましい。 h_1 としては1又は2が好ましい。

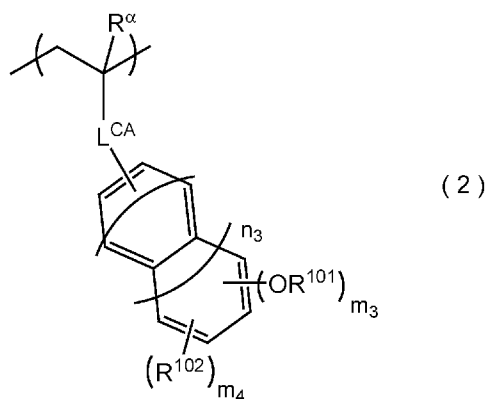
[0105] 構造単位(1)の含有割合の下限としては、ベース樹脂を構成する全構造単位に対して、20モル%が好ましく、30モル%がより好ましく、40モル%がさらに好ましく、50モル%が特に好ましい。上記含有割合の上限としては、90モル%が好ましく、80モル%がより好ましく、70モル%がさらに好ましく、65モル%が特に好ましい。構造単位(1)の含有割合を上記範囲

とすることで、当該感放射線性樹脂組成物のパターン形成性をより向上させることができる。

[0106] (構造単位 (11))

構造単位 (11) は、フェノール性水酸基を有する構造単位（ただし、構造単位 (1) に該当する場合を除く。）である。本発明には、露光による発生酸の作用により脱保護されて生成されるフェノール性水酸基も構造単位 (11) のフェノール性水酸基として含まれる。樹脂が構造単位 (11) を含むことで、現像液への溶解性をより適度に調整することができ、その結果、上記感放射線性樹脂組成物の感度等をより向上させることができる。また、レジストパターン形成方法における露光工程で照射する放射線として、KrFエキシマレーザー光、EUV、電子線等を用いる場合には、構造単位 (11) はエッチング耐性の向上と、露光部と未露光部との間の現像液溶解性の差（溶解コントラスト）の向上に寄与する。特に、電子線やEUVといった波長50nm以下の放射線による露光を用いるパターン形成に好適に適用することができる。構造単位 (11) は、下記式 (2) で表されることが好ましい。

[0107] [化22]



(上記式 (2) 中、

R^{α} は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

L^{CA} は、単結合、 $-COO-^*$ 又は $-O-$ である。 $*$ は芳香環側の結合手である。

R^{101} は水素原子又は酸の作用で脱保護される保護基である。 R^{101} が複数存在する場合、複数の R^{101} は互いに同一又は異なる。

R^{102} は、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、フッ素化アルキル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アシル基又はアシロキシ基である。 R^{102} が複数存在する場合、複数の R^{102} は互いに同一又は異なる。

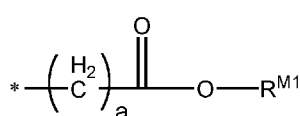
n_3 は0～2の整数であり、 m_3 は1～8の整数であり、 m_4 は0～8の整数である。ただし、 $1 \leq m_3 + m_4 \leq 2n_3 + 5$ を満たす。）

[0108] 上記 R^α としては、構造単位(ⅠⅠ)を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

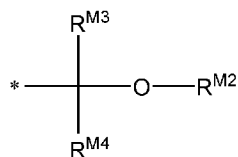
[0109] L^{CA} としては、単結合又は $-COO-^*$ が好ましい。

[0110] 上記 R^{101} で表される酸の作用で脱保護される保護基としては、例えば、下記式(AL-1)～(AL-3)で表される基等が挙げられる。

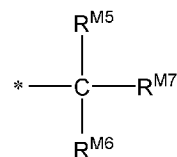
[化23]



(AL-1)



(AL-2)



(AL-3)

[0111] 上記式(AL-1)及び(AL-2)中、 $R^{\text{M}1}$ 及び $R^{\text{M}2}$ は、1価の炭化水素基であり、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、フッ素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。上記1価の炭化水素基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、炭素数1～40のアルキル基が好ましく、炭素数1～20のアルキル基がより好ましい。式(AL-1)中、 a は0～10の整数であり、1～5の整数が好ましい。上記式(AL-1)～(AL-3)中、 $*$ は他の部分との結合手である。

- [0112] 上記式 (A L - 2) 中、 R^{M3} 及び R^{M4} は、それぞれ独立に、水素原子、又は 1 価の炭化水素基であり、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、フッ素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。上記 1 価の炭化水素基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基が好ましい。また、 R^{M2} 、 R^{M3} 及び R^{M4} のいずれか 2 つが、互いに結合してこれらが結合する炭素原子又は炭素原子と酸素原子とともに炭素数 3 ~ 20 の環を形成してもよい。上記環としては、炭素数 4 ~ 16 の環が好ましく、特に脂環が好ましい。
- [0113] 上記式 (A L - 3) 中、 R^{M5} 、 R^{M6} 及び R^{M7} は、それぞれ独立に、1 価の炭化水素基であり、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、フッ素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。上記 1 価の炭化水素基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基が好ましい。また、 R^{M5} 、 R^{M6} 及び R^{M7} のいずれか 2 つが、互いに結合してこれらが結合する炭素原子とともに炭素数 3 ~ 20 の環を形成してもよい。上記環としては、炭素数 4 ~ 16 の環が好ましく、特に脂環が好ましい。
- [0114] これらの中でも、酸の作用で脱保護される保護基としては上記式 (A L - 3) で表される基が好ましい。
- [0115] R^{102} におけるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数 1 ~ 8 の直鎖又は分岐のアルキル基が挙げられる。フッ素化アルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等の炭素数 1 ~ 8 の直鎖又は分岐のフッ素化アルキル基が挙げられる。アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、ブトキシカルボニルオキシ基及びアダマンチルメチルオキシカルボニルオキシ基等の炭素数 2 ~ 16 の鎖状又は脂環のアルコキシカルボニルオキシ基が挙げられる。アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基及びアクリロイル基等の炭素数 2 ~ 12 の脂肪族又は芳香族のアシル基が挙げられる。アシロキシ基としては、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニル

オキシ基、ベンゾイルオキシ基及びアクリロイルオキシ基等の炭素数 2 ～ 12 の脂肪族又は芳香族のアシロキシ基等が挙げられる。

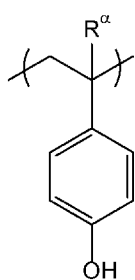
[0116] 上記 n_3 としては、0 又は 1 がより好ましく、0 がさらに好ましい。

[0117] 上記 m_3 としては、1 ～ 3 の整数が好ましく、1 又は 2 がより好ましい。

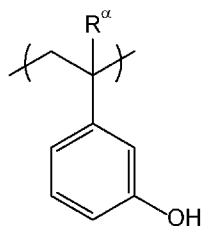
[0118] 上記 m_4 としては、0 ～ 3 の整数が好ましく、0 ～ 2 の整数がより好ましい。

[0119] 上記構造単位 (11) としては、下記式 (2-1) ～ (2-11) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (2-1) ～ 構造単位 (2-11)」ともいう。) 等であることが好ましい。

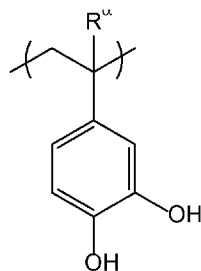
[0120] [化24]



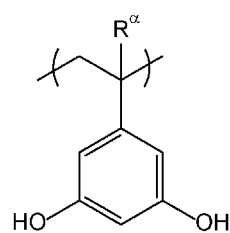
(2-1)



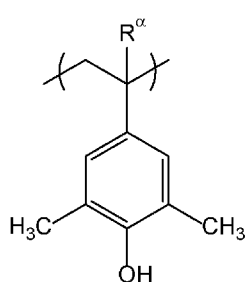
(2-2)



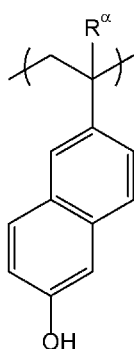
(2-3)



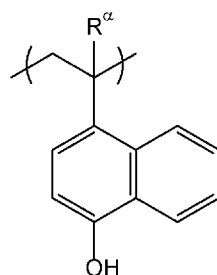
(2-4)



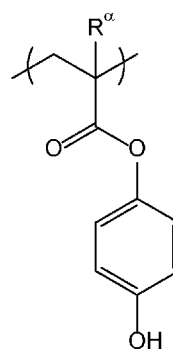
(2-5)



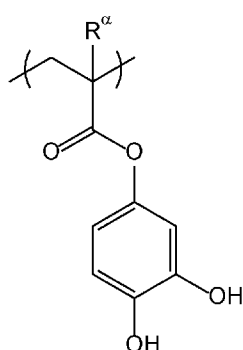
(2-6)



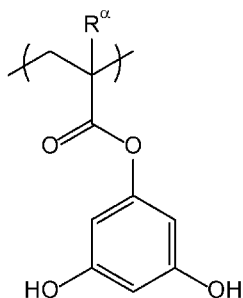
(2-7)



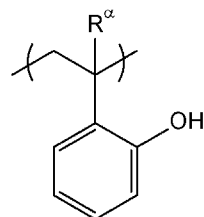
(2-8)



(2-9)



(2-10)



(2-11)

[0121] 上記式(2-1)～(2-11)中、 R^{α} は上記式(2)と同様である。

[0122] これらの中で、上記構造単位(2-1)～(2-4)、(2-6)、(2-8)、(2-9)及び(2-11)が好ましい。

[0123] 構造単位(11)の含有割合(構造単位(11)が複数種存在する場合は合計)の下限としては、ベース樹脂を構成する全構造単位に対して、10モル%が好ましく、15モル%がより好ましく、20モル%がさらに好ましく、2

5 モル％が特に好ましい。上記含有割合の上限としては、60 モル％が好ましく、55 モル％がより好ましく、50 モル％がさらに好ましく、45 モル％が特に好ましい。構造単位（ⅠⅠ）の含有割合を上記範囲とすることで、上記感光放射線性樹脂組成物は、感度、LWR 性能能及び解像度のさらなる向上を図ることができる。

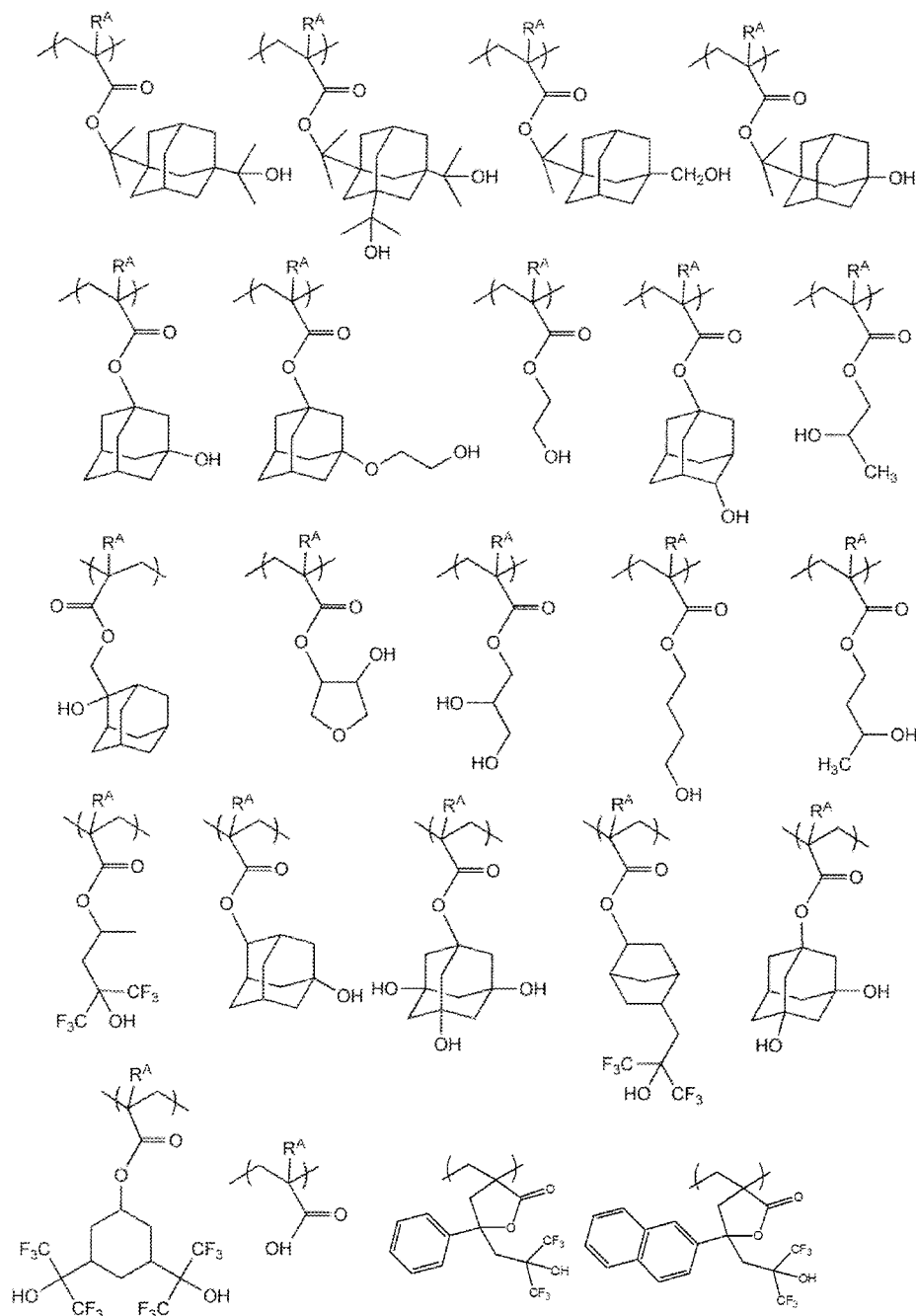
[0124] ヒドロキシスチレン等のフェノール性水酸基を有する単量体を重合させる場合、アルカリ解離性基等の保護基によりフェノール性水酸基を保護した状態で重合させておき、その後加水分解を行って脱保護することにより構造単位（ⅠⅠ）を得るようにすることが好ましい。

[0125] （構造単位（ⅠⅠⅠ））

構造単位（ⅠⅠⅠ）は、フッ素原子、アルコール性水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルホンアミド基等のヘテロ原子含有置換基を有する構造単位（構造単位（Ⅰ）～構造単位（ⅠⅠ）に対応する構造を除く。）である。これらの中で、フッ素原子を有する構造単位、アルコール性水酸基を有する構造単位及びカルボキシ基を有する構造単位が好ましく、フッ素原子を有する構造単位及びアルコール性水酸基を有する構造単位がより好ましい。

[0126] 構造単位（ⅠⅠⅠ）としては、例えば、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

[0127] [化25]



[0128] 上記式中、 R^A は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

[0129] 樹脂が構造単位 (I I I) を含む場合、構造単位 (I I I) の含有割合の下限としては、ベース樹脂を構成する全構造単位に対し、3モル%が好ましく、5モル%がより好ましく、8モル%がさらに好ましい。上記含有割合の上限と

しては、20モル%が好ましく、15モル%がより好ましく、12モル%がさらに好ましい。構造単位(ⅠⅠⅠ)の含有割合を上記範囲とすることで、樹脂の現像液への溶解性をより適度にすることができる。

[0130] (構造単位(ⅠⅤ))

構造単位(ⅠⅤ)は、ラクトン構造、環状カーボネート構造及びスルトン構造からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む構造単位である。ベース樹脂は、構造単位(ⅠⅤ)をさらに有することで、現像液への溶解性を調整することができ、その結果、当該感放射線性樹脂組成物は、解像性等のリソグラフィ性能を向上させることができる。また、ベース樹脂から形成されるレジストパターンと基板との密着性を向上させることができる。

[0131] (樹脂の合成方法)

ベース樹脂たる樹脂は、例えば、各構造単位を与える単量体を、公知のラジカル重合開始剤等を用い、適当な溶剤中で重合反応を行うことにより合成できる。

[0132] ベース樹脂たる樹脂の分子量は特に限定されないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)の下限は1,000が好ましく、2,000がより好ましく、3,000がさらに好ましく、4,000が特に好ましい。また、上記Mwの上限は、30,000が好ましく、20,000がより好ましく、10,000がさらに好ましく、8,000が特に好ましい。樹脂のMwが上記範囲内であれば、得られるレジスト膜の耐熱性及び現像性が良好である。

[0133] ベース樹脂たる樹脂のGPCによるポリスチレン換算数平均分子量(Mn)に対するMwの比(Mw/Mn)は、通常、1以上5以下であり、1以上3以下が好ましく、1以上2以下がさらに好ましい。

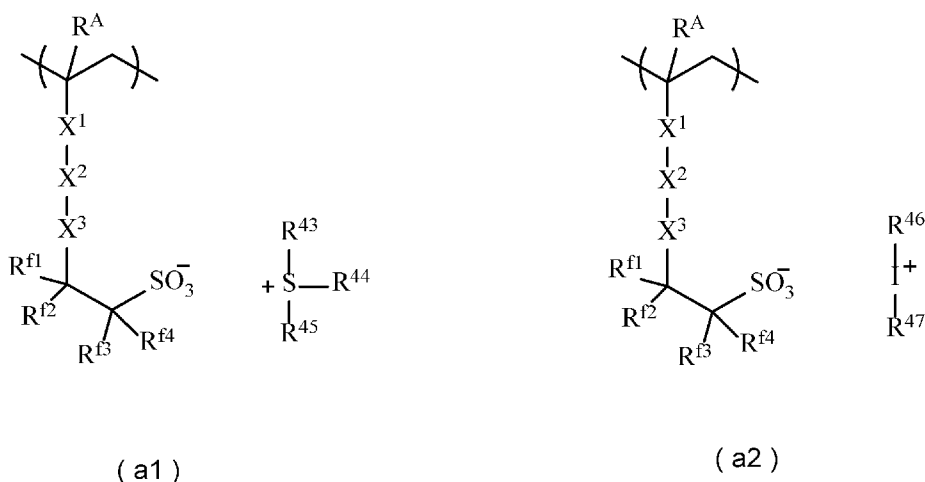
[0134] 本明細書における樹脂のMw及びMnの測定方法は実施例の記載による。

[0135] 樹脂の含有量としては、上記感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して、70質量%以上が好ましく、75質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましい。

[0136] (構造単位 (V))

樹脂は、さらなる構造単位 (V) として、有機酸アニオン部分とオニウムカチオン部分とを有する構造単位を含んでいてもよい。樹脂が構造単位 (V) を含むことにより、樹脂は酸発生剤として機能し得る。この場合、当該組成物は感放射線性酸発生剤を含有していてもよく、含有していなくてもよい。構造単位 (V) は下記式 (a 1) 又は (a 2) で表されることが好ましい。

[0137] [化26]



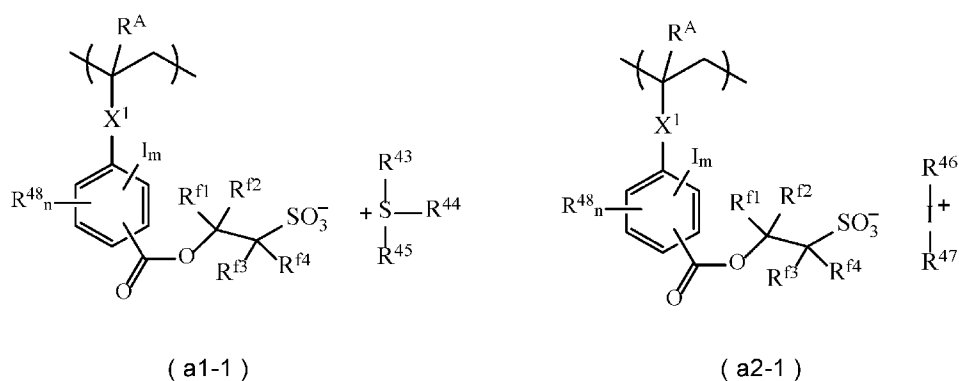
[0138] 式中、 R^A は、水素原子又はメチル基である。 X^1 は、単結合又はエステル基である。 X^2 は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～12のアルキレン基、又は炭素数6～10のアリーレン基であり、該アルキレン基を構成するメチレン基の一部が、エーテル基、エステル基又はラクトン環含有基で置換されていてもよく、また、 X^2 に含まれる少なくとも1つの水素原子がヨウ素原子で置換されていてもよい。 X^3 は、単結合、エーテル基、エステル基、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～12のアルキレン基であり、該アルキレン基を構成するメチレン基の一部が、エーテル基又はエステル基で置換されていてもよい。 $R^{f1} \sim R^{f4}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であるが、少なくとも1つはフッ素原子又はフッ素化炭化水素基である。 $R^{43} \sim R^{47}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいて

もよい炭素数 1 ～ 20 の 1 価炭化水素基であり、 R^{43} と R^{44} とが互いに結合して、これらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

[0139] $R^{43} \sim R^{47}$ における、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1 ～ 20 の 1 価炭化水素基としては、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 3 ～ 12 のシクロアルキル基、又は炭素数 6 ～ 20 のアリール基が好ましく、これらの基の水素原子の一部又は全部は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、オキソ基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、スルトン基、スルホン基又はスルホニウム塩含有基で置換されていてもよく、これらの基を構成するメチレン基の一部が、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カーボネート基又はスルホン酸エステル基で置換されていてもよい。

[0140] 上記式 (a1) 及び (a2) は、好ましくは、それぞれ下記式 (a1-1) 及び (a2-1) で表されることが好ましい。

[0141] [化27]

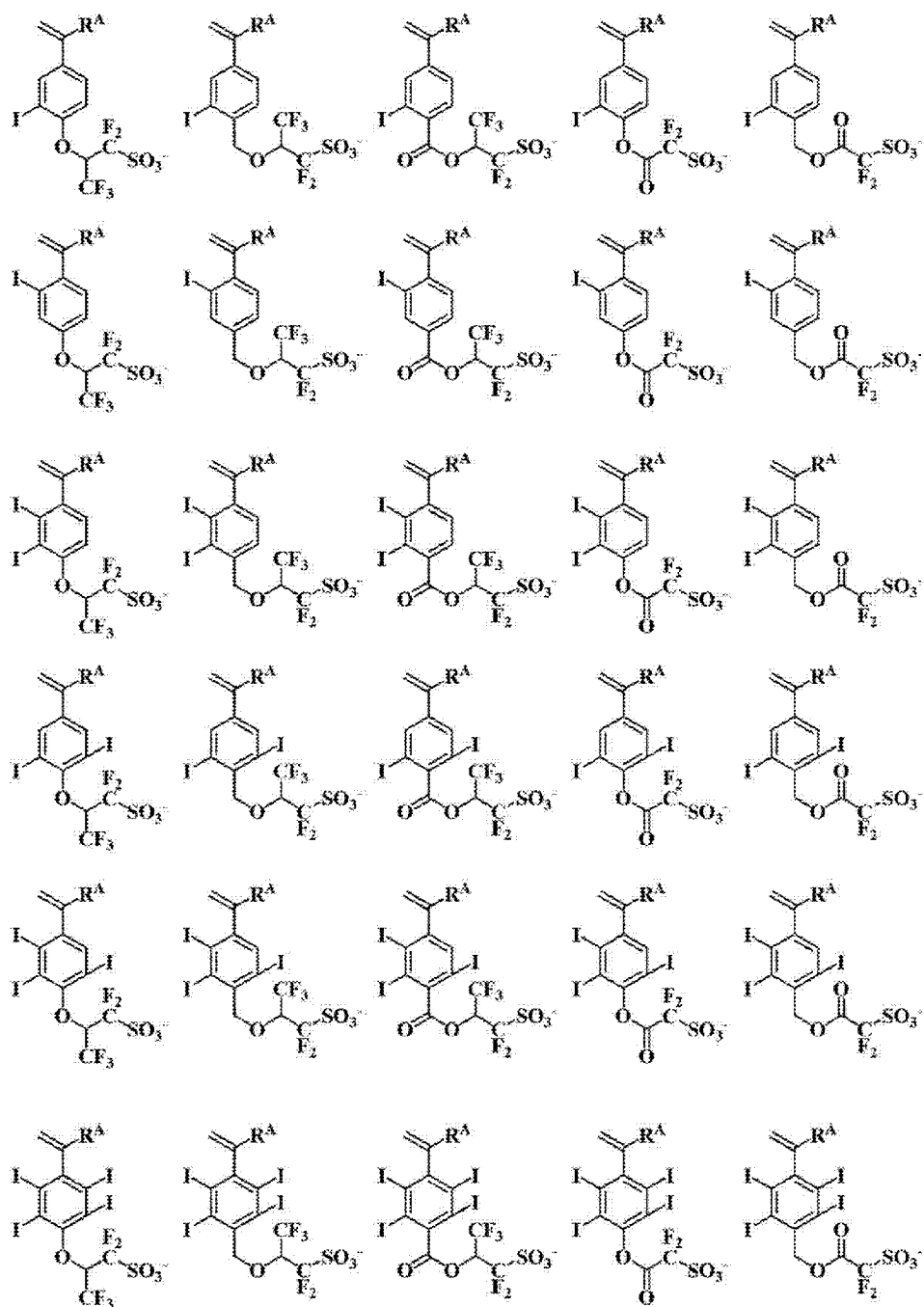


[0142] 式中、 R^A 、 $R^{43} \sim R^{47}$ 、 $R^{f1} \sim R^{f4}$ 及び X^1 は、上記式 (a1) 又は (a2) と同義である。 R^{48} は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、ヨウ素原子以外のハロゲン原子、ヒドロキシ基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ～ 5 のアルコシカルボニル基である。 m は、0 ～ 4 の整数である。 n は、0 ～ 3 の整数である。

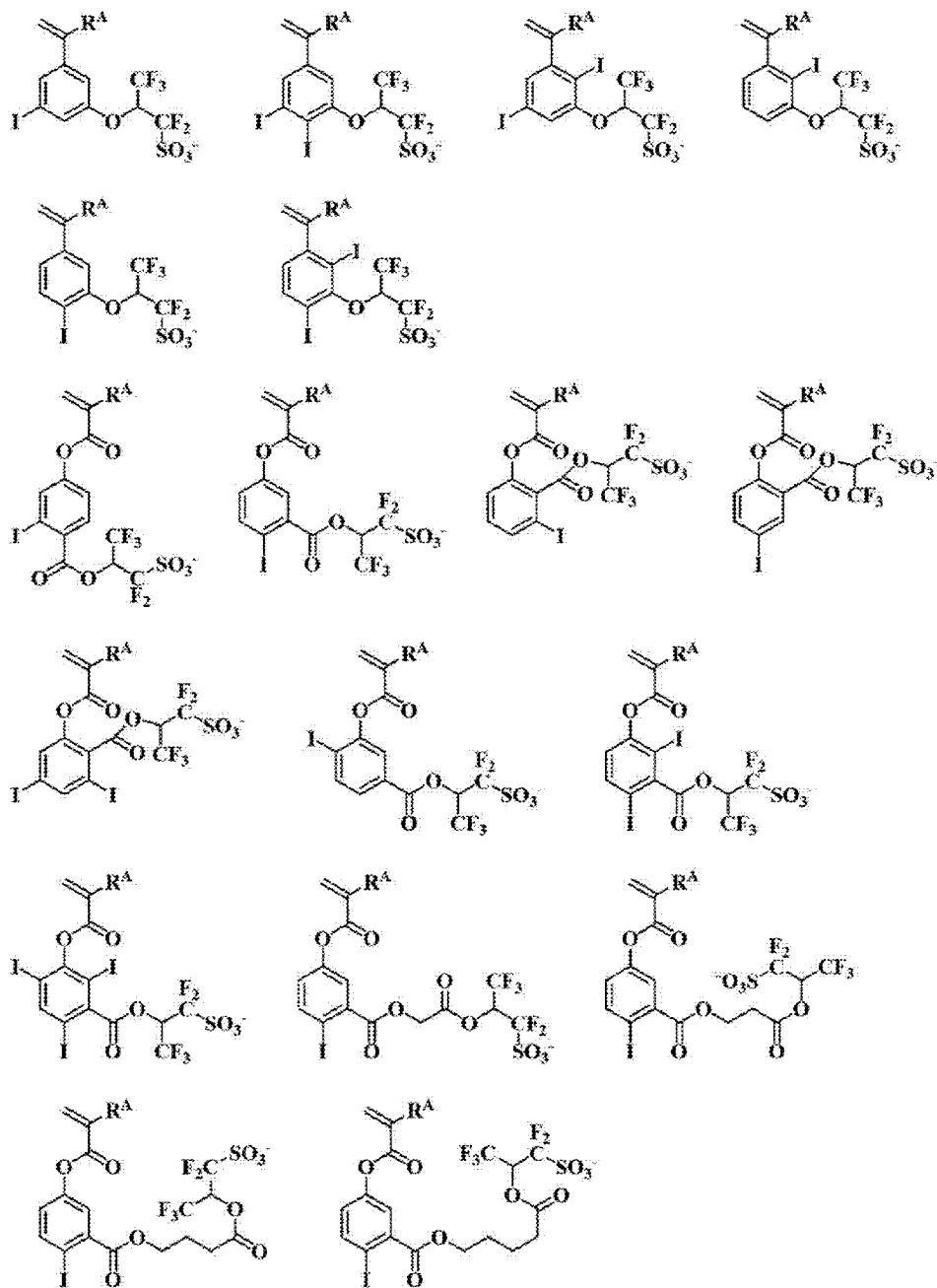
[0143] 構造単位 (V) を与える単量体の有機酸アニオン部分としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。なお、下記に示すものはいずれ

もヨウ素置換芳香環構造を有する有機酸アニオン部分であるが、ヨウ素置換芳香環構造を有しない有機酸アニオン部分としては、下記式中のヨウ素原子を水素原子や他の置換基等のヨウ素原子以外の原子又は基で置換した構造を好適に採用することができる。

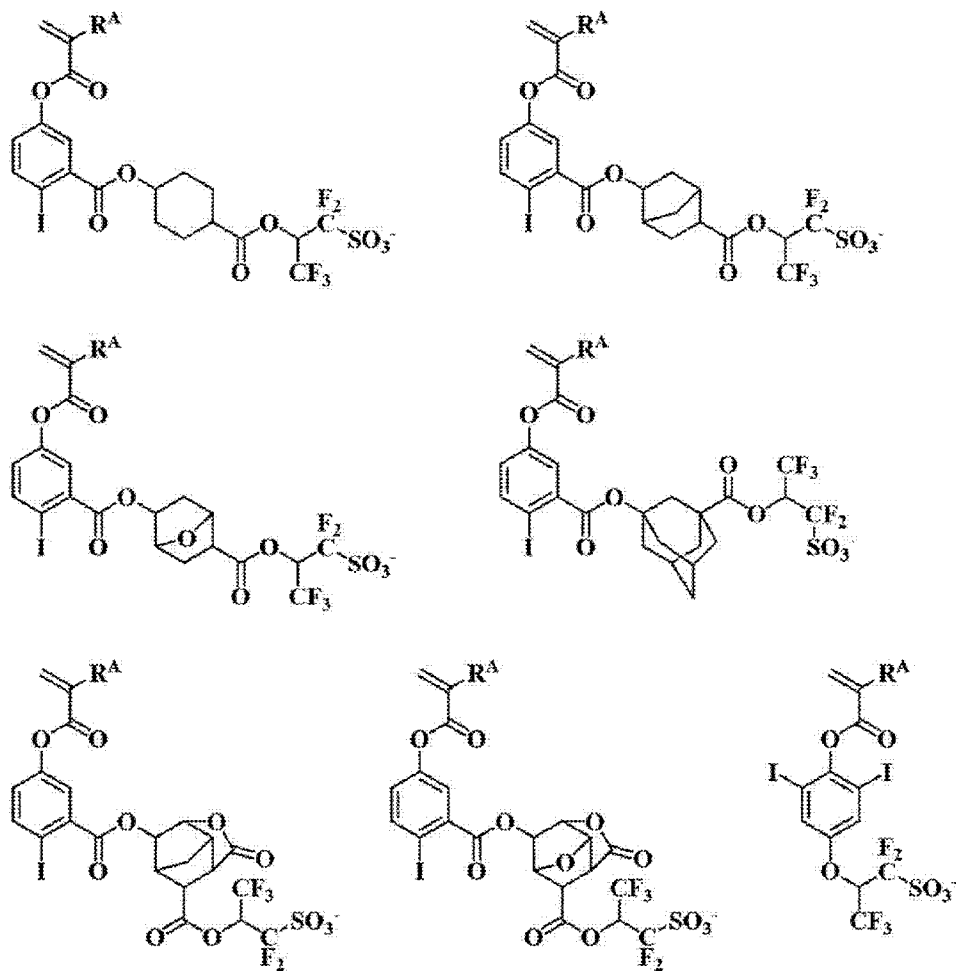
[0144] [化28]



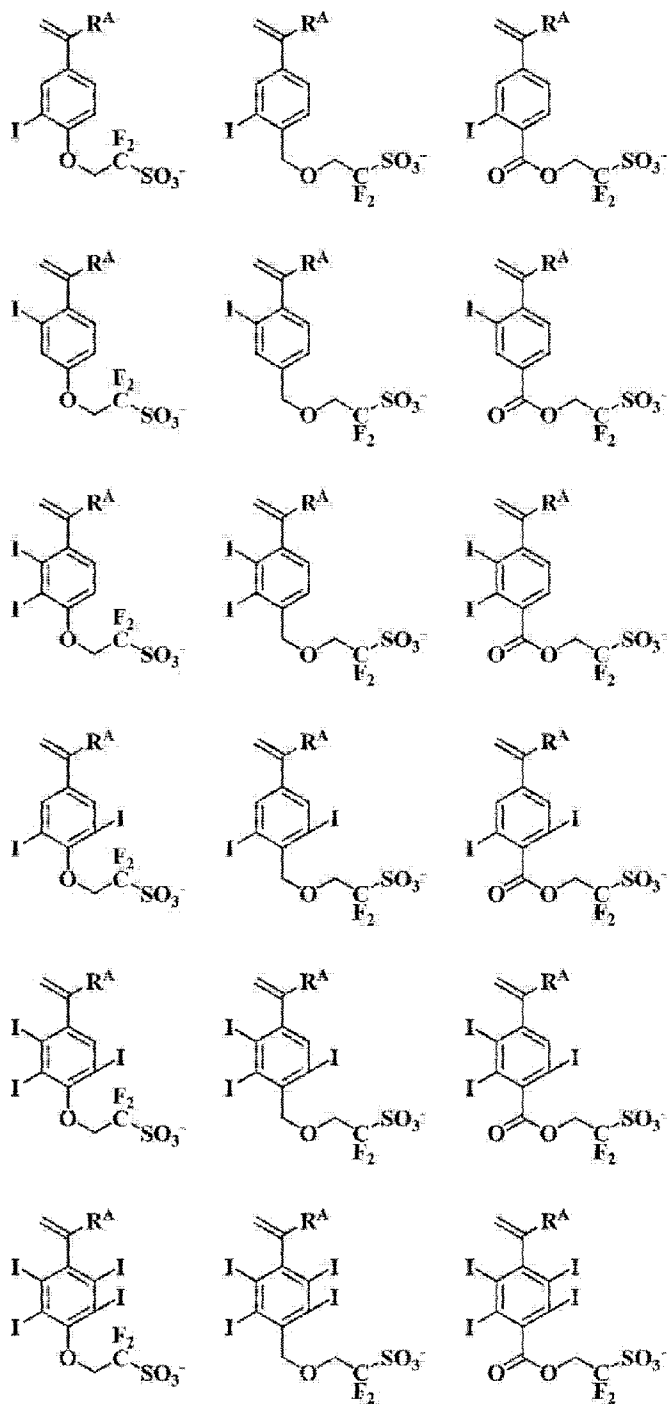
[0145] [化29]



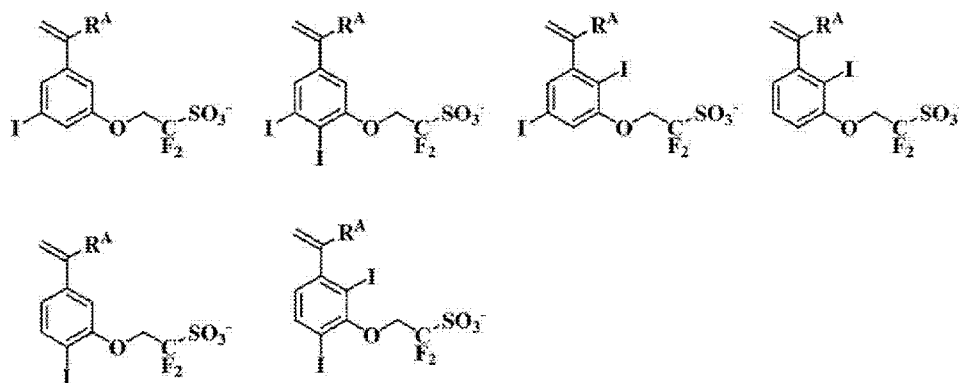
[0146] [化30]



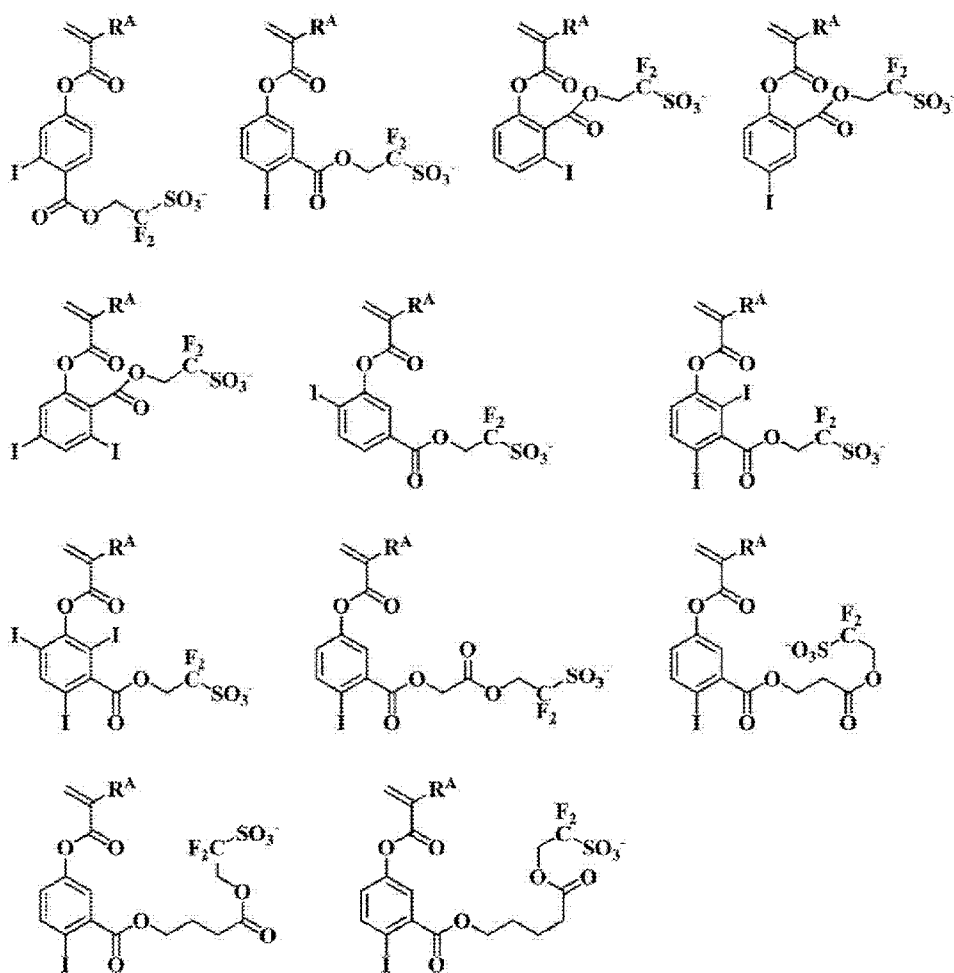
[0147] [化31]



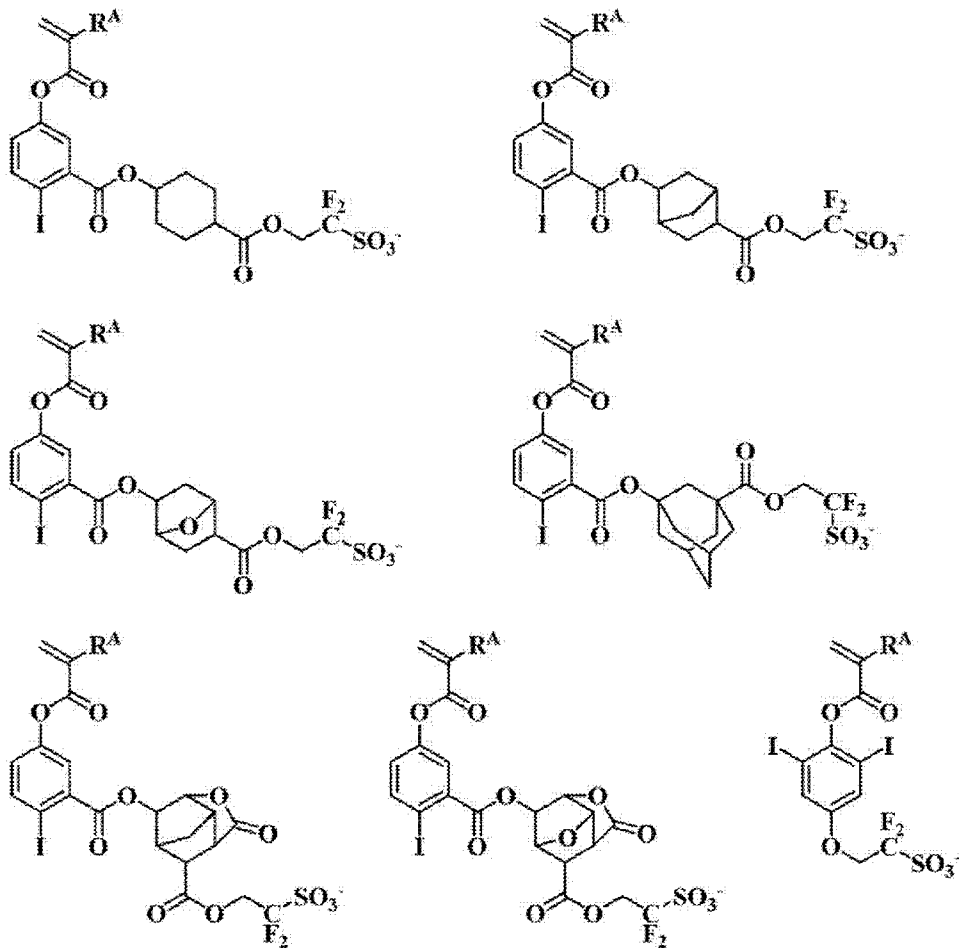
[0148] [化32]



[0149] [化33]



[0150] [化34]



[0151] 構造単位（V）におけるオニウムカチオン部分は、上記感放射線性酸発生剤及び酸拡散制御剤のオニウムカチオン部分を好適に採用することができる。

[0152] 樹脂が構造単位（V）を含む場合、構造単位（V）の含有割合（複数種含む場合は合計の含有割合）の下限は、ベース樹脂を構成する全構造単位中、5モル％が好ましく、10モル％がより好ましく、12モル％がさらに好ましい。また、上記含有割合の上限は、30モル％が好ましく、25モル％がより好ましく、20モル％がさらに好ましい。構造単位（V）の含有割合を上記範囲とすることで、樹脂の酸発生剤としての機能を十分に発揮することができる。

[0153] 構造単位（V）を与える単量体は、例えば、特許第5201363号公報に記載された重合性アニオンを有するスルホニウム塩と同様の方法で合成することができる。

[0154] <他の樹脂>

本実施形態の感放射線性樹脂組成物は、他の樹脂として、上記ベース樹脂よりもフッ素原子の質量含有率が大きい樹脂（以下、「高フッ素含有量樹脂」ともいう。）を含んでいてもよい。上記感放射線性樹脂組成物が高フッ素含有量樹脂を含有する場合、上記ベース樹脂に対してレジスト膜の表層に偏在化させることができ、その結果、レジスト膜表面の状態やレジスト膜中の成分分布を所望の状態に制御することができる。

[0155] （高フッ素含有量樹脂の合成方法）

高フッ素含有量樹脂は、上述のベース樹脂の合成方法と同様の方法により合成することができる。

[0156] <溶剤>

本実施形態に係る感放射線性樹脂組成物は、任意で、さらに溶剤を含有することができる。溶剤は、少なくともオニウム塩、ベース樹脂、及び、上記式（H）で表される化合物と、所望により含有される添加剤等とを、溶解又は分散可能な溶剤であれば特に限定されない。

[0157] なお、溶剤から、上述の「上記式（H）で表される化合物」に該当するものは除かれる。

[0158] 溶剤としては、例えば、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤、アミド系溶剤、エステル系溶剤、炭化水素系溶剤等が挙げられる。

[0159] アルコール系溶剤としては、例えば、

i s o -プロパノール、4-メチル-2-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、フルフリルアルコール、シクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ジアセトンアルコール等の炭素数1～18のモノアルコール系溶剤；

エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等の炭素数2～18の多価アルコール系溶剤；

上記多価アルコール系溶剤が有するヒドロキシ基の一部をエーテル化した多価アルコール部分エーテル系溶剤等が挙げられる。

[0160] エーテル系溶剤としては、例えば、

ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のジアルキルエーテル系溶剤；

テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル系溶剤；

ジフェニルエーテル、アニソール（メチルフェニルエーテル）等の芳香環含有エーテル系溶剤；

上記多価アルコール系溶剤が有するヒドロキシ基をエーテル化した多価アルコールエーテル系溶剤等が挙げられる。

[0161] ケトン系溶剤としては、例えばアセトン、ブタノン、メチルイソブチルケトン等の鎖状ケトン系溶剤；

シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等の環状ケトン系溶剤；

2，4－ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン等が挙げられる。

[0162] アミド系溶剤としては、例えばN，N’－ジメチルイミダゾリジノン、N－メチルピロリドン等の環状アミド系溶剤；

N－メチルホルムアミド、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N－メチルアセトアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルプロピオンアミド等の鎖状アミド系溶剤等が挙げられる。

[0163] エステル系溶剤としては、例えば、

酢酸n－ブチル、乳酸エチル等のモノカルボン酸エステル系溶剤；

ジエチレングリコールモノ－n－ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の多価アルコール部分エーテルアセテート系溶剤；

γ－ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン系溶剤；

ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶剤；

ジ酢酸プロピレングリコール、酢酸メトキシトリグリコール、シュウ酸ジエチル、アセト酢酸エチル、乳酸エチル、フタル酸ジエチル等の多価カルボン酸ジエステル系溶剤が挙げられる。

[0164] 炭化水素系溶剤としては、例えば

n-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤；

ベンゼン、トルエン、ジ-iso-プロピルベンゼン、n-アミルナフタレン等の芳香族炭化水素系溶剤等が挙げられる。

[0165] これらの中で、エーテル系溶剤、エステル系溶剤が好ましく、多価アルコール部分エーテル系溶剤、多価アルコール部分エーテルアセテート系溶剤がより好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートがさらに好ましい。当該感放射線性樹脂組成物は、溶剤を1種又は2種以上含有していてもよい。

[0166] <その他の任意成分>

上記感放射線性樹脂組成物は、上記成分以外にも、その他の任意成分を含有していてもよい。上記その他の任意成分としては、例えば、架橋剤、偏在化促進剤、界面活性剤、脂環式骨格含有化合物、増感剤等を挙げることができる。これらのその他の任意成分は、それぞれ1種又は2種以上を併用してもよい。

[0167] <感放射線性樹脂組成物の調製方法>

上記感放射線性樹脂組成物は、例えば、オニウム塩、ベース樹脂、並びに、上記式(H)で表される化合物と、必要に応じてその他の任意成分とを所定の割合で混合することにより調製できる。上記感放射線性樹脂組成物は、混合後に、例えば、孔径0.05 μm~0.4 μm程度のフィルター等でろ過することが好ましい。上記感放射線性樹脂組成物の固形分濃度としては、通常

0.1質量%～50質量%であり、0.5質量%～30質量%が好ましく、1質量%～20質量%がより好ましい。

[0168] 《パターン形成方法》

本実施形態におけるパターン形成方法は、

上記感放射線性樹脂組成物を基板に直接又は間接に塗布してレジスト膜を形成する工程（１）（以下、「レジスト膜形成工程」ともいう）、

上記レジスト膜を露光する工程（２）（以下、「露光工程」ともいう）、及び、

露光された上記レジスト膜を現像する工程（３）（以下、「現像工程」ともいう）を含む。

[0169] 上記パターン形成方法によれば、露光工程における感度やLWR性能に優れた上記感放射線性樹脂組成物を用いているため、高品位のレジストパターンを形成することができる。以下、各工程について説明する。

[0170] [レジスト膜形成工程]

本工程（上記工程（１））では、上記感放射線性樹脂組成物でレジスト膜を形成する。このレジスト膜を形成する基板としては、例えば、シリコンウェハ、二酸化シリコン、アルミニウムで被覆されたウェハ等の従来公知のもの等を挙げることができる。また、例えば、特公平6-12452号公報や特開昭59-93448号公報等に記載されている有機系又は無機系の反射防止膜を基板上に形成してもよい。塗布方法としては、例えば、回転塗布（スピンコーティング）、流延塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布した後に、必要に応じて、塗膜中の溶剤を揮発させるため、プレベーク（PB）を行ってもよい。PB温度としては、通常60℃～150℃であり、80℃～140℃が好ましい。PB時間としては、通常5秒～600秒であり、10秒～300秒が好ましい。形成されるレジスト膜の膜厚としては、10nm～1,000nmが好ましく、10nm～500nmがより好ましい。

[0171] 次工程である露光工程を波長50nm以下の放射線にて行う場合、上記組成物中のベース樹脂として上記構造単位（Ⅰ）及び構造単位（ⅠⅠ）、必要に応じて構造単位（ⅠⅠⅠ）を有する樹脂を用いることが好ましい。

[0172] [露光工程]

本工程（上記工程（2））では、上記工程（1）であるレジスト膜形成工程で形成されたレジスト膜に、フォトリソマスクを介して（場合によっては、水等の液浸媒体を介して）、放射線を照射し、露光する。露光に用いる放射線としては、目的とするパターンの線幅に応じて、例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線、EUV（極端紫外線）、X線、 γ 線等の電磁波；電子線、 α 線等の荷電粒子線などを挙げることができる。これらの中でも、遠紫外線、電子線、EUVが好ましく、ArFエキシマレーザー光（波長193nm）、KrFエキシマレーザー光（波長248nm）、電子線、EUVがより好ましく、次世代露光技術として位置付けされる波長50nm以下の電子線、EUVがさらに好ましい。

[0173] 上記露光の後、ポストエクスポージャーバーク（PEB）を行い、レジスト膜の露光された部分において、露光により感放射線性酸発生剤から発生した酸による樹脂等が有する酸解離性基の解離を促進させることが好ましい。このPEBによって、露光部と未露光部とで現像液に対する溶解性に差が生じる。PEB温度としては、通常50℃～180℃であり、80℃～130℃が好ましい。PEB時間としては、通常5秒～600秒であり、10秒～300秒が好ましい。

[0174] [現像工程]

本工程（上記工程（3））では、上記工程（2）である上記露光工程で露光されたレジスト膜を現像する。これにより、所定のレジストパターンを形成することができる。現像後は、水又はアルコール等のリンス液で洗浄し、乾燥することが一般的である。

[0175] 上記現像に用いる現像液としては、アルカリ現像の場合、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸

ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ-[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ水溶液等を挙げることができる。これらの中でも、TMAH水溶液が好ましく、2. 38質量% TMAH水溶液がより好ましい。

[0176] また、有機溶剤現像の場合、炭化水素系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤等の有機溶剤、又は有機溶剤を含有する溶剤を挙げることができる。上記有機溶剤としては、例えば、上述の感放射線性樹脂組成物の溶剤として列挙した溶剤の1種又は2種以上等を挙げることができる。これらの中でも、エステル系溶剤、ケトン系溶剤が好ましい。エステル系溶剤としては、酢酸エステル系溶剤が好ましく、酢酸*n*-ブチル、酢酸アミルがより好ましい。ケトン系溶剤としては、鎖状ケトンが好ましく、2-ヘプタノンがより好ましい。現像液中の有機溶剤の含有量としては、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、99質量%以上が特に好ましい。現像液中の有機溶剤以外の成分としては、例えば、水、シリコンオイル等を挙げることができる。

[0177] 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することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつづける方法（ダイナミックディスペンス法）等を挙げることができる。

実施例

[0178] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例における物性値は下記のようにして測定した。

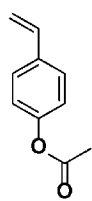
[0179] [重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n)]

東ソー製GPCカラム (G2000HXL : 2本、G3000HXL : 1本、G4000HXL : 1本) を用い、流量 : 1.0 mL / 分、溶出溶媒 : テトラヒドロフラン、試料濃度 : 1.0 質量%、試料注入量 : 100 μ L、カラム温度 : 40 $^{\circ}$ C、検出器 : 示差屈折計の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により測定した。また、分散度 (M_w / M_n) は、 M_w 及び M_n の測定結果より算出した。

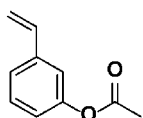
[0180] < [A] 重合体の合成 >

各実施例及び比較例における各重合体の合成で用いた単量体を以下に示す。

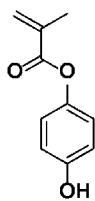
[0181] [化35]



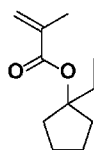
(M-1)



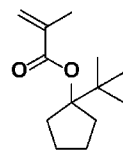
(M-2)



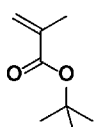
(M-3)



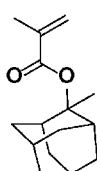
(M-4)



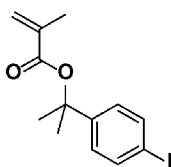
(M-5)



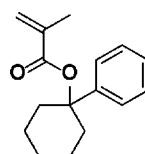
(M-6)



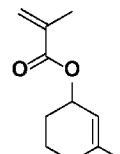
(M-7)



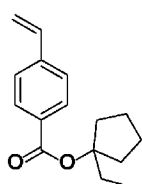
(M-8)



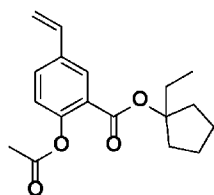
(M-9)



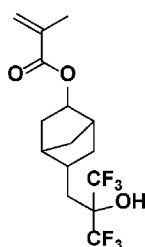
(M-10)



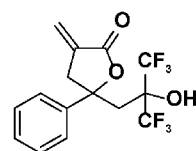
(M-11)



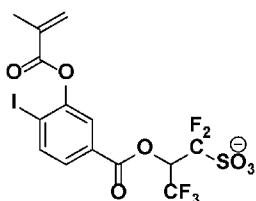
(M-12)



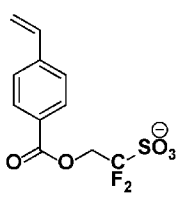
(M-13)



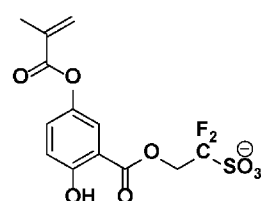
(M-14)



(M-15)



(M-16)



(M-17)

[0182] [合成例] 重合体 (A-1) の合成

化合物 (M-1)、及び化合物 (M-4) をモル比率が 40/60 となるように 1-メトキシ-2-プロパノール (全モノマー量に対して 200 質量

部)に溶解した。次に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマーに対して6モル%添加し、単量体溶液を調製した。一方、空の反応容器に1-メトキシ-2-プロパノール(全モノマー量に対して100質量部)を加え、攪拌しながら85℃に加熱した。次に、上記で調製した単量体溶液を3時間かけて滴下し、その後さらに3時間85℃で加熱した。重合反応終了後、重合溶液を室温に冷却した。

[0183] ヘキサン(重合溶液に対して500質量部)中に冷却した重合溶液を投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別した白色粉末を重合溶液に対して100質量部のヘキサンの2回洗浄した後、1-メトキシ-2-プロパノール(300質量部)に溶解した。次に、メタノール(500質量部)、トリエチルアミン(50質量部)及び超純水(10質量部)を加え、攪拌しながら70℃で6時間加水分解反応を実施した。

[0184] 反応終了後、残溶媒を留去し、得られた固体をアセトン(100質量部)に溶解させた。この溶液を500質量部の水中に滴下して樹脂を凝固させ、得られた固体をろ別した。50℃、12時間乾燥させて白色粉末状の重合体(A-1)を得た。

[0185] [合成例2～12及び14]

重合体(A-2)～(A-12)及び(A-14)についても、モノマー種と比率を表1に示すように変更した以外は上記合成例1と同様に合成した。

[0186] [合成例13]

4-ヒドロキシスチレン、(M-4)、及び化合物(M-3)をモル比率が30/60/10となるように1-メトキシ-2-プロパノール(全モノマー量に対して200質量部)に溶解した。次に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマーに対して6モル%添加し、単量体溶液を調製した。一方、空の反応容器に1-メトキシ-2-プロパノール(全モノマー量に対して100質量部)を加え、攪拌しながら85℃に加熱した。次に、上記で

調製した単量体溶液を3時間かけて滴下し、その後さらに3時間85℃で加熱した。重合反応終了後、重合溶液を室温に冷却した。

[0187] ヘキサン（重合溶液に対して500質量部）中に冷却した重合溶液を投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別した白色粉末を重合溶液に対して100質量部のヘキサンで2回洗浄した後、50℃、12時間乾燥させて白色粉末状の重合体（A-11）を得た。

[0188] [合成例15～16]

重合体（A-15）及び（A-16）についても、モノマー種と比率を表1に示すように変更した以外は上記合成例13と同様に合成した。

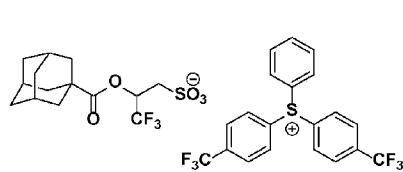
[0189] [表1]

重合体	モノマー1		モノマー2		モノマー3		Mw	Mw/Mn
	種類	使用量 (モル%)	種類	使用量 (モル%)	種類	使用量 (モル%)		
A-1	M-1	40	M-4	60	-	-	5700	1.6
A-2	M-1	40	M-5	60	-	-	5800	1.6
A-3	M-1	40	M-6	60	-	-	5900	1.5
A-4	M-1	40	M-7	60	-	-	6000	1.7
A-5	M-1	45	M-8	45	M-2	10	6200	1.7
A-6	M-1	40	M-9	60	-	-	5500	1.5
A-7	M-1	45	M-10	45	M-2	10	5400	1.6
A-8	M-1	20	M-10	40	M-11	40	5900	1.4
A-9	M-1	50	M-8	35	M-12	15	5800	1.6
A-10	M-1	60	M-4	40	-	-	6300	1.5
A-11	M-1	30	M-5	60	M-13	10	6900	1.7
A-12	M-1	35	M-5	60	M-14	5	6800	1.6
A-13	M-1	30	M-4	60	M-3	10	6700	1.7
A-14	M-1	25	M-4	55	M-15	20	6800	1.7
A-15	M-1	35	M-5	55	M-16	10	6500	1.6
A-16	M-1	35	M-9	55	M-17	10	6700	1.5

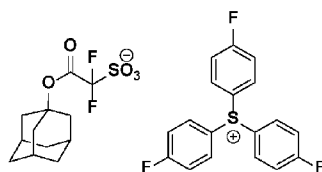
[0190] < [B] 感放射線性酸発生剤 >

感放射線性酸発生剤として下記（B-1）～（B-11）で表される化合物を用いた。

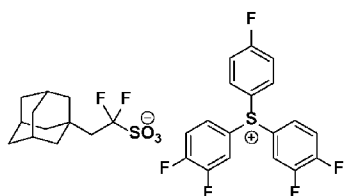
[0191] [化36]



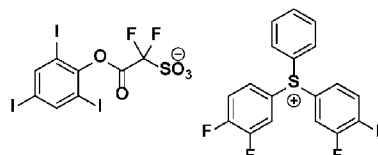
(B-1)



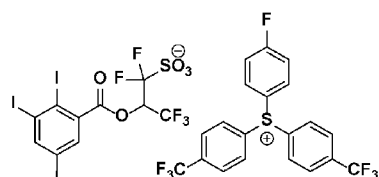
(B-2)



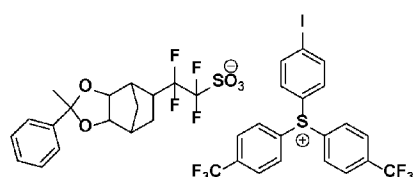
(B-3)



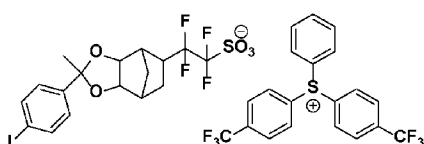
(B-4)



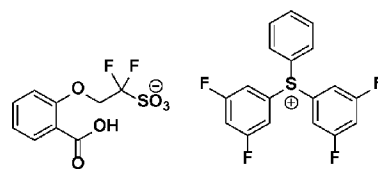
(B-5)



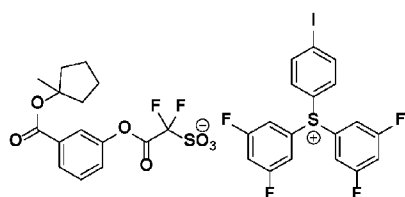
(B-6)



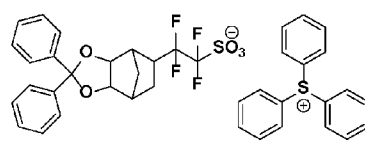
(B-7)



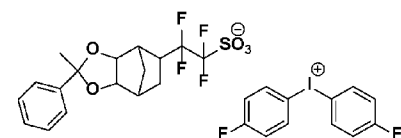
(B-8)



(B-9)



(B-10)

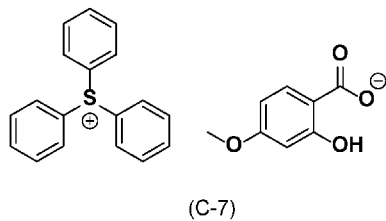
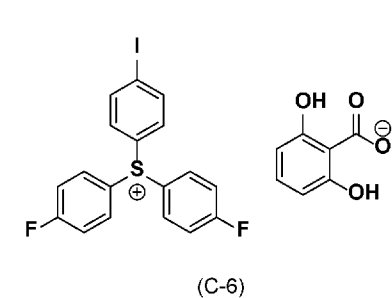
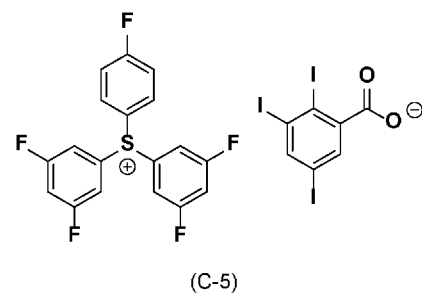
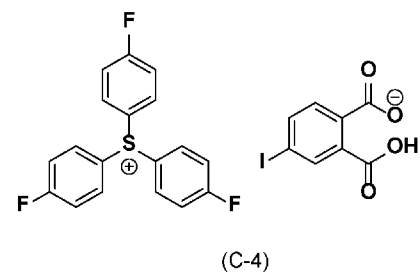
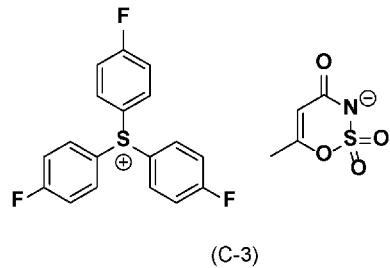
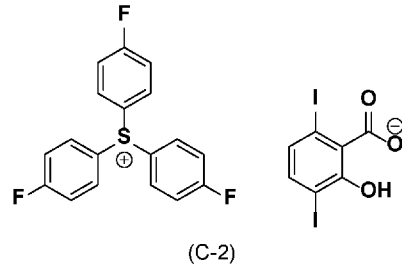
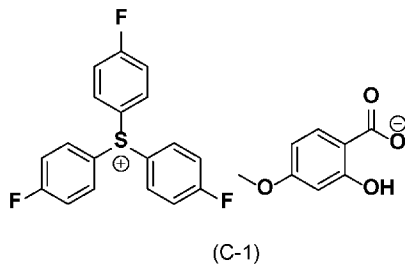


(B-11)

[0192] < [C] 酸拡散制御剤 >

酸拡散制御剤として下記 (C-1) ~ (C-7) で表される化合物を用いた。

[0193] [化37]



[0194] [実施例 1]

[A] 重合体 (A-1) 100 質量部、[B] 感放射線性酸発生剤 (B-1) 20 質量部、[C] 酸拡散制御剤 (C-1) を (B-1) に対して 20 モル%、[E] 有機溶媒 (E-1) 2,000 質量部、並びに [D] 有機溶媒 (D-1) 4,800 質量部を配合して混合したのち、孔径 0.20 μm のフィルターでろ過して感放射線性樹脂組成物 (R-1) を調製した。

[0195] [実施例 2～34 及び比較例 1～6]

下記表 2 に示す種類及び配合量の各成分を用いた以外は、実施例 1 と同様に操作して、感放射線性樹脂組成物 (R-2) ～ (R-34) 及び (CR-

1) ～ (CR-6) を調製した。次いで、実施例 1 と同様にして感度、LWR 性能及び保存安定性を評価した。結果を表 3 に示す。

[0196] [表2]

	感放射線 性樹脂組 成物	[A]重合体		[B]感放射線性 酸発生剤		[C]酸拡散制御 剤		[D]有機溶媒および[E]有機溶媒			
		種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (モル%)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)
実施例1	R-1	A-1	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例2	R-2	A-2	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例3	R-3	A-3	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例4	R-4	A-4	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例5	R-5	A-5	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例6	R-6	A-6	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例7	R-7	A-7	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例8	R-8	A-8	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例9	R-9	A-9	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例10	R-10	A-10	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例11	R-11	A-1	100	B-2	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例12	R-12	A-1	100	B-3	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例13	R-13	A-1	100	B-4	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例14	R-14	A-1	100	B-5	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例15	R-15	A-1	100	B-6	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例16	R-16	A-1	100	B-7	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例17	R-17	A-1	100	B-8	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例18	R-18	A-1	100	B-9	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例19	R-19	A-1	100	B-10	20	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例20	R-20	A-11	100	B-7	20	C-2	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例21	R-21	A-12	100	B-5	20	C-3	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例22	R-22	A-13	100	B-4	20	C-4	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例23	R-23	A-7	100	B-6	20	C-5	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例24	R-24	A-7	100	B-6	20	C-6	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例25	R-25	A-14	100	B-3	20	C-2	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例26	R-26	A-15	100	-	-	C-1	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例27	R-27	A-16	100	-	-	C-5	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例28	R-28	A-6	100	B-6	20	C-7	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例29	R-29	A-1	100	B-11	20	C-4	20	E-1	2000	D-1	4800
実施例30	R-30	A-1	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-2	4800
実施例31	R-31	A-1	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-3	4800
実施例32	R-32	A-1	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	D-4	4800
実施例33	R-33	A-1	100	B-1	20	C-1	20	E-1/E-2	1360/2720	D-1	2720
実施例34	R-34	A-1	100	B-1	20	C-1	20	E-1/E-2	4760/1360	D-1	680
比較例1	CR-1	A-1	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	E-2	4800
比較例2	CR-2	A-1	100	B-10	20	C-1	20	E-1	2000	E-2	4800
比較例3	CR-3	A-1	100	B-10	20	C-7	20	E-1	2000	D-1	4800
比較例4	CR-4	A-1	100	B-11	20	C-4	20	E-1	2000	E-2	4800
比較例5	CR-5	A-1	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	E-3	4800
比較例6	CR-6	A-1	100	B-1	20	C-1	20	E-1	2000	E-4	4800

[0197] < [D] 有機溶媒及び [E] 有機溶媒 >

D-1 : 2-ヒドロキシイソ酪酸メチル

D-2 : 2-ヒドロキシイソ酪酸エチル

D-3 : 2-ヒドロキシイソ酪酸イソプロピル

D-4 : 2-ヒドロキシ-2-メチル酪酸メチル

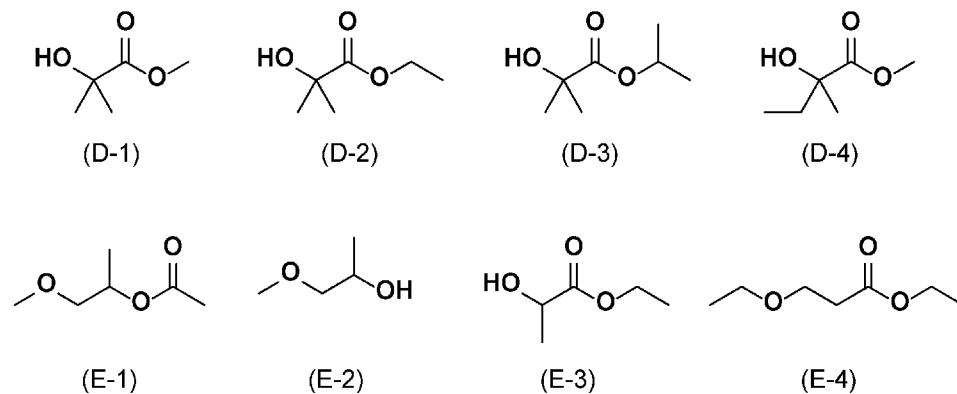
E-1 : 酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル

E-2 : プロピレングリコール1-モノメチルエーテル

E-3 : 乳酸エチル

E-4 : 3-エトキシプロピオン酸エチル

[0198] [化38]



[0199] <レジストパターンの形成（EUV露光、アルカリ現像）>

膜厚50nmの下層膜（AL412（Brewer Science社製））が形成された12インチのシリコンウエハ表面に、スピナー（CLEAN TRACK ACT12、東京エレクトロン製）を使用して、上記調製した感放射線性樹脂組成物を塗布した。130℃で60秒間SBを行った後、23℃で30秒間冷却し、膜厚50nmのレジスト膜を形成した。次に、このレジスト膜に、EUV露光機（型式「NXE3300」、ASML製、NA=0.33、照明条件：Conventional s=0.89、マスクimecDEFECT32FFR02）を用いてEUV光を照射した。上記レジスト膜に110℃で60秒間PEBを行った。次いで、2.38wt%のTMAH水溶液を用いて23℃で30秒間現像し、ポジ型の32nmラインアンドスペースパターンを形成した。

[0200] <レジストパターンの形成（KrF露光、アルカリ現像）>

膜厚20nmの下層膜（DUV42（日産化学製））が形成された12インチのシリコンウエハ表面に、スピナー（CLEAN TRACK A

C T 1 2、東京エレクトロン製）を使用して、上記調製した感放射線性樹脂組成物を塗布した。130℃で60秒間SBを行った後、23℃で30秒間冷却し、膜厚70nmのレジスト膜を形成した。次に、このレジスト膜に、KrF露光機（型式「S210D」、ニコン製、NA=0.55、照明条件：Annular s=0.8、マスク150nmLS）を用いてKrF光を照射した。上記レジスト膜に110℃で60秒間PEBを行った。次いで、2.38wt%のTMAH水溶液を用いて23℃で30秒間現像し、ポジ型の150nmラインアンドスペースパターンを形成した。

[0201] [感度]

上記EUV露光によるEUVレジストパターンの形成において、32nmラインアンドスペースパターンを形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度（ mJ/cm^2 ）とした。感度は、 $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下の場合には「A」（良好）、 $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 超 $32\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下の場合には「B」（やや良好）、 $32\text{mJ}/\text{cm}^2$ を超える場合は「C」（劣る）と判定した。

[0202] [LWR性能]

走査型電子顕微鏡を用いて、上記のEUV露光によるレジストパターン形成方法により形成されたレジストパターンを上部から観察した。線幅を任意の箇所ですべて計50点測定し、その測定値の分布から3シグマ値を求め、これをLWR（単位：nm）とした。LWR性能は、LWRの値が小さいほどラインのがたつきが小さく、良好であることを示す。LWR性能は、LWRが4.0nm以下の場合には「A」（良好）、4.0nm超4.2nm以下の場合には「B」（やや良好）、4.2nmを超える場合は「C」（不良）と評価した。

[0203] [保存安定性]

感放射線性樹脂組成物を調製後、-15℃で2週間又は35℃で2週間保管した。その後、上記に記載の感度評価方法に従って感度を求めた。15℃で2週間保管した感放射線性樹脂組成物の感度を基準として、35℃で2週間保管した感放射線性樹脂組成物の感度が1%以上高感度化または1%以上低感度化した場合は「不良」と判定した。それ以外の場合は「良好」と判定した。

－ 15℃で2週間又は35℃で2週間保管した。その後、上記に記載のKrF露光によるレジストパターン形成において、150nmラインアンドスペースパターンを形成する最適露光量を求めた。15℃で2週間保管した感放射線性樹脂組成物の最適露光量を基準として、35℃で2週間保管した感放射線性樹脂組成物の最適露光量が1.0%以上高感度化または1.0%以上低感度化した場合は「C」、0.7%以上1.0%未満高感度化または0.7%以上1.0%未満低感度化した場合は「B」と判定した。それ以外の場合は「A」と判定した。

[0204] [表3]

	感放射線性樹脂組成物	感度	LWR	保存安定性
実施例1	R-1	A	B	A
実施例2	R-2	A	A	A
実施例3	R-3	A	B	A
実施例4	R-4	A	B	A
実施例5	R-5	A	A	A
実施例6	R-6	A	B	A
実施例7	R-7	A	A	A
実施例8	R-8	A	A	A
実施例9	R-9	A	A	A
実施例10	R-10	A	B	A
実施例11	R-11	B	A	A
実施例12	R-12	A	B	A
実施例13	R-13	B	B	A
実施例14	R-14	A	A	A
実施例15	R-15	A	B	A
実施例16	R-16	A	B	A
実施例17	R-17	A	A	A
実施例18	R-18	A	A	A
実施例19	R-19	C	B	A
実施例20	R-20	A	A	A
実施例21	R-21	B	B	A
実施例22	R-22	A	B	A
実施例23	R-23	A	A	A
実施例24	R-24	A	A	A
実施例25	R-25	A	A	A
実施例26	R-26	A	A	A
実施例27	R-27	A	A	A
実施例28	R-28	B	B	A
実施例29	R-29	A	A	A
実施例30	R-30	A	B	A
実施例31	R-31	A	B	A
実施例32	R-32	A	B	A
実施例33	R-33	A	B	A
実施例34	R-34	A	B	B
比較例1	CR-1	A	B	C
比較例2	CR-2	C	C	A
比較例3	CR-3	C	C	A
比較例4	CR-4	A	A	C
比較例5	CR-5	A	B	C
比較例6	CR-6	A	B	C

[0205] 表3の結果から明らかなように、実施例の感放射線性樹脂組成物ではいずれも、比較例の感放射線性樹脂組成物対比で保存安定性を担保しつつ、感度、LWRが良好であった。

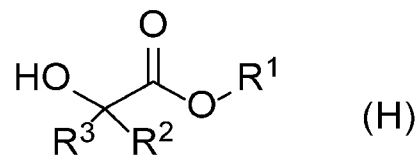
産業上の利用可能性

[0206] 本発明の感放射線性樹脂組成物及びレジストパターン形成方法によれば、保存安定性を担保しつつ、感度、LWRを改良することができる。従って、これらは半導体デバイス、液晶デバイス等の各種電子デバイスのリソグラフィー工程における微細なレジストパターン形成に好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] カチオン部にフッ素原子を含む感放射線性オニウム塩と、
下記式（H）で表される化合物と、
酸解離性基を有する構造単位を含む樹脂と、
を含む、感放射線性樹脂組成物。

[化1]

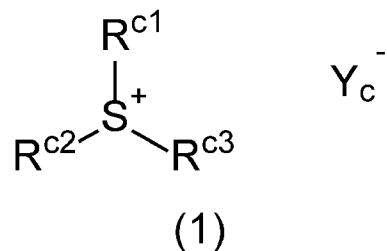


（上記式（H）中、

$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立して、置換又は非置換の炭素数1～20の脂肪族炭化水素基である。）

[請求項2] 上記感放射線性オニウム塩は、下記式（1）で表される、請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化2]



（上記式（1）中、

$\text{R}^{\text{c}1} \sim \text{R}^{\text{c}3}$ は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は置換若しくは非置換の炭素数6～12の芳香族炭化水素基であって、 $\text{R}^{\text{c}1} \sim \text{R}^{\text{c}3}$ の少なくとも1つは、フッ素原子、又は、トリフルオロメチル基を含む。

Y_c^- は、1価のアニオンである。）

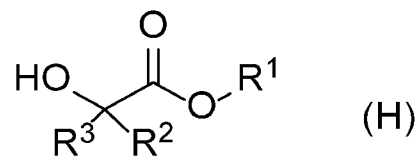
- [請求項3] $R^{c1} \sim R^{c3}$ は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数6～12の芳香族炭化水素基である、請求項2に記載の感放射線性樹脂組成物。
- [請求項4] 上記感放射線性オニウム塩は、ヨウ素原子を含む、請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。
- [請求項5] 上記カルボン酸、又は、上記アルコールは、フッ素原子、又は、トリフルオロメチル基を少なくとも1つ以上含む、請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。
- [請求項6] 上記カルボン酸、又は、上記アルコールは、酢酸、乳酸、又はノナフルオロ-tert-ブチルアルコールの少なくとも1種を含む、請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。
- [請求項7] 上記式(H)で表される化合物において、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して、置換又は非置換の炭素数1～5の脂肪族炭化水素基である、請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。
- [請求項8] 上記樹脂は、フェノール性水酸基を有する構造単位を含む、請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。
- [請求項9] 酸拡散制御剤をさらに含む、請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。
- [請求項10] 上記酸拡散制御剤は、カルボン酸含有酸拡散制御剤である、請求項9に記載の感放射線性樹脂組成物。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物を基板上に直接又は間接に塗布して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、
露光された上記レジスト膜を現像液で現像する工程とを含むパターン形成方法。
- [請求項12] 上記露光を極端紫外線又は電子線により行う、請求項11に記載のパターン形成方法。

補正された請求の範囲（条約第19条）

2024年7月3日（ 03.07.2024 ） 国際事務局受理

[請求項1] カチオン部にフッ素原子を含む感放射線性オニウム塩と、
下記式（H）で表される化合物と、
酸解離性基を有する構造単位を含む樹脂と、
を含む、感放射線性樹脂組成物。

[化1]

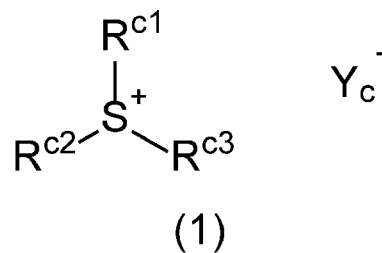


（上記式（H）中、

$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立して、置換又は非置換の炭素数1～20の脂肪族炭化水素基である。）

[請求項2] 上記感放射線性オニウム塩は、下記式（1）で表される、請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化2]



（上記式（1）中、

$\text{R}^{\text{c}1} \sim \text{R}^{\text{c}3}$ は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は置換若しくは非置換の炭素数6～12の芳香族炭化水素基であって、 $\text{R}^{\text{c}1} \sim \text{R}^{\text{c}3}$ の少なくとも1つは、フッ素原子、又は、トリフルオロメチル基を含む。

Y_0^- は、1価のアニオンである。)

[請求項3] $R^{c1} \sim R^{c3}$ は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数6～12の芳香族炭化水素基である、請求項2に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項4] 上記感放射線性オニウム塩は、ヨウ素原子を含む、請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項5] [削除]

[請求項6] [削除]

[請求項7] 上記式(H)で表される化合物において、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して、置換又は非置換の炭素数1～5の脂肪族炭化水素基である、請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項8] 上記樹脂は、フェノール性水酸基を有する構造単位を含む、請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項9] 酸拡散制御剤をさらに含む、請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項10] 上記酸拡散制御剤は、カルボン酸含有酸拡散制御剤である、請求項9に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項11] [補正後] 請求項1～4、7～10のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物を基板上に直接又は間接に塗布して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、

露光された上記レジスト膜を現像液で現像する工程とを含むパターン形成方法。

[請求項12] 上記露光を極端紫外線又は電子線により行う、請求項11に記載のパターン形成方法。

条約第19条（1）に基づく説明書

請求項 5 と 6 は削除しました。

請求項 1 1 は、請求項 1 ～ 4、 7 ～ 1 0 に従属するように補正しました。

請求項 1 ～ 4、 7 ～ 1 0、 1 2 は補正していません。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/046872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/004(2006.01)i; **C07D 307/58**(2006.01)i; **C07D 317/70**(2006.01)i; **C08F 12/14**(2006.01)i; **G03F 7/039**(2006.01)i; **G03F 7/20**(2006.01)i

FI: G03F7/004 501; G03F7/039 601; G03F7/004 503A; C07D307/58; C07D317/70; C08F12/14; G03F7/20 501; 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)

G03F7/004; C07D307/58; C07D317/70; C08F12/14; G03F7/039; G03F7/20

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAlpha/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2023/008354 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 02 February 2023 (2023-02-02) claims, paragraphs [0074], [0077], examples	1-12
A	WO 2020/054449 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 19 March 2020 (2020-03-19) claims, paragraph [0161], examples	1-12
A	WO 2022/158338 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 28 July 2022 (2022-07-28) paragraphs [0408], [0474]-[0476], [0480]	1-12
P, A	WO 2023/228843 A1 (JSR CORPORATION) 30 November 2023 (2023-11-30) paragraphs [0201], [0208]	1-12

☐ 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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

06 March 2024

Date of mailing of the international search report

19 March 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/046872

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2023/008354	A1	02 February 2023	TW	202313877	A	
WO	2020/054449	A1	19 March 2020	KR	10-2020-0031258	A	
				CN	112654926	A	
WO	2022/158338	A1	28 July 2022	KR	10-2023-0124646	A	
				TW	202235459	A	
WO	2023/228843	A1	30 November 2023	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/004(2006.01)i; C07D 307/58(2006.01)i; C07D 317/70(2006.01)i; C08F 12/14(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i FI: G03F7/004 501; G03F7/039 601; G03F7/004 503A; C07D307/58; C07D317/70; C08F12/14; G03F7/20 501; 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）） G03F7/004; C07D307/58; C07D317/70; C08F12/14; G03F7/039; G03F7/20		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	W0 2023/008354 A1（三菱瓦斯化学株式会社）02.02.2023（2023-02-02） 請求の範囲、[0074]、[0077]、実施例	1-12
A	W0 2020/054449 A1（東京応化工業株式会社）19.03.2020（2020-03-19） 請求の範囲、[0161]、実施例	1-12
A	W0 2022/158338 A1（富士フイルム株式会社）28.07.2022（2022-07-28） [0408]、[0474] - [0476]、[0480]	1-12
P, A	W0 2023/228843 A1（JSR株式会社）30.11.2023（2023-11-30） [0201]、[0208]	1-12
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06.03.2024	国際調査報告の発送日 19.03.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 福田 由紀 2C 9112 電話番号 03-3581-1101 内線 3221	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/046872

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2023/008354	A1	02.02.2023	TW	202313877	A	
WO	2020/054449	A1	19.03.2020	KR	10-2020-0031258	A	
				CN	112654926	A	
WO	2022/158338	A1	28.07.2022	KR	10-2023-0124646	A	
				TW	202235459	A	
WO	2023/228843	A1	30.11.2023	(ファミリーなし)			