

(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7月11日(11.07.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/147289 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/029 (2006.01)  
C08F 20/10 (2006.01) G03F 7/031 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/045815

(22) 国際出願日: 2023年12月20日(20.12.2023)

(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 2023-001264 2023年1月6日(06.01.2023) JP

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

(72) 発明者: 石地 洋平 (ISHIJI Yohei); 〒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). 戸次 洋佑 (BEKKI Yosuke); 〒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). 榎澤 佑真 (KURUMISAWA Yuma); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 後藤 研由 (GOTO Akiyoshi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 川端 健志 (KAWABATA Takeshi); 〒4210396 静岡県

榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人航栄事務所 (KOH-EI, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, 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, 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,

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

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

(57) Abstract: Provided are: an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition that has excellent sensitivity and resolution; a resist film; a pattern formation method; and an electronic device production method which includes the pattern formation method. Provided are: an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition containing a solvent and a resin containing a terminal group which has an SP value of at least  $21\text{MPa}^{1/2}$ , and also has a specific structure and a main chain that breaks down in response to irradiation by actinic rays or radiation; a resist film; a pattern formation method; and an electronic device production method which includes the pattern formation method.

(57) 要約: 感度及び解像性に優れる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、及び上記パターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法を提供する。活性光線又は放射線の照射により分解する主鎖、及び特定の構造を有し、SP値が $21\text{MPa}^{1/2}$ 以上である末端基を含む樹脂と、溶剤とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、及び上記パターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法。



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)）

## 明 細 書

発明の名称：

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

### 技術分野

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

### 背景技術

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

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

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

[0003] また、活性光線又は放射線の照射により主鎖が切断される樹脂を用いたパターン形成方法も知られている。

例えば、特許文献1には、電子線やEUVなどの照射により主鎖が切断されて低分子量化する特定構造の重合体と溶剤とを含むポジ型レジスト組成物が記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2021-33293号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 昨今、形成されるパターンの更なる微細化などにより、レジスト組成物に求められる性能はますます高くなっている。特に、感度及び解像性に優れたレジスト組成物が求められている。

[0006] 本発明は、感度及び解像性に優れた感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト膜、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いるパターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、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。

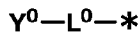
[0008] [1]

樹脂と溶剤とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

上記樹脂は、活性光線又は放射線の照射により分解する主鎖、及び上記主鎖と結合した下記式（U-1）で表される末端基を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0009]

[化1]

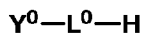


(U-1)

[0010] 上記式 (U-1) 中、 $Y^{\circ}$  は水素原子又は置換基を表す。 $L^{\circ}$  はモノマー単位を含まない2価の連結基を表す。 $*$  は主鎖との結合位置を表す。

ただし、 $*$  に水素原子が結合してなる下記式 (U-1H) で表される化合物のSP値は  $2.1 \text{ MPa}^{1/2}$  以上である。

[0011] [化2]



(U-1H)

[0012] 上記式 (U-1H) 中、 $Y^{\circ}$  及び  $L^{\circ}$  は、それぞれ上記式 (U-1) 中の  $Y^{\circ}$  及び  $L^{\circ}$  と同じ意味を表す。

[2]

上記式 (U-1) で表される末端基の分子量が、上記主鎖の数平均分子量より小さい、[1] に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

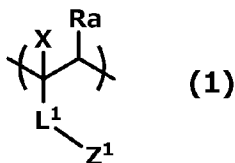
[3]

上記式 (U-1) で表される末端基の分子量が5000未満である、[1] 又は [2] に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[4]

上記樹脂の主鎖が、下記式 (1) で表される繰り返し単位を含む、[1] ~ [3] のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0013] [化3]



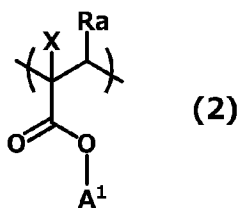
[0014] 式 (1) 中、 $X$  はハロゲン原子、フッ化アルキル基又はフッ化シクロアルキル基を表す。 $Ra$  は水素原子又は置換基を表す。 $L^1$  は  $-CO-$ 、 $-SO-$

又は $-SO_2-$ を表す。 $Z^1$ は $-OR^1$ 又は $-NR^2R^3$ を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は、各々独立に水素原子又は有機基を表す。 $R^1$ と $R^a$ 、 $R^2$ と $R^a$ 、及び $R^2$ と $R^3$ はそれぞれ、互いに連結して環を形成してもよい。

[5]

上記樹脂の主鎖が、下記式(2)で表される繰り返し単位を含む、[1]～[4]のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0015] [化4]

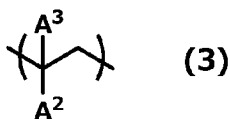


[0016] 式(2)中、Xはハロゲン原子、フッ化アルキル基又はフッ化シクロアルキル基を表す。 $R^a$ は水素原子又は置換基を表す。 $A^1$ は有機基を表す。

[6]

上記樹脂の主鎖が、下記式(3)で表される繰り返し単位を含む、[1]～[5]のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0017] [化5]



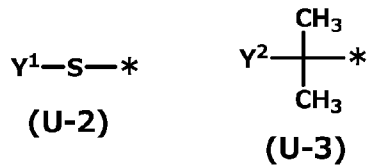
[0018] 式(3)中、 $A^2$ は芳香環基を表す。 $A^3$ は水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

[7]

上記式(U-1)で表される末端基が、下記式(U-2)で表される基及び下記式(U-3)で表される基からなる群より選ばれる少なくとも1つである、[1]～[6]のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0019]

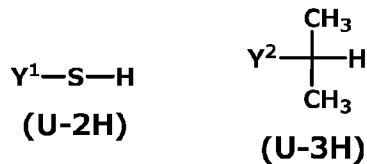
[化6]



[0020] 上記式 (U-2) 及び上記式 (U-3) 中、 $\text{Y}^1$  及び  $\text{Y}^2$  は、各々独立に置換基を表す。 $*$  は主鎖との結合位置を表す。

ただし、 $*$  に水素原子が結合してなる下記式 (U-2H) で表される化合物及び下記式 (U-3H) で表される化合物の  $\text{SP}$  値はそれぞれ  $2.1 \text{ MP a}^{1/2}$  以上である。

[0021] [化7]



[0022] 上記式 (U-2H) 及び上記式 (U-3H) 中、 $\text{Y}^1$  及び  $\text{Y}^2$  は、それぞれ上記式 (U-2) 及び上記式 (U-3) 中の  $\text{Y}^1$  及び  $\text{Y}^2$  と同じ意味を表す。

[8]

上記式 (U-1H) で表される化合物の  $\text{SP}$  値が  $2.5 \text{ MP a}^{1/2}$  以上である、[1] ~ [7] のいずれか 1 つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[9]

上記樹脂が、酸性プロトンをもつ酸性基を含む繰り返し単位を主鎖に有する、[1] ~ [8] のいずれか 1 つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[10]

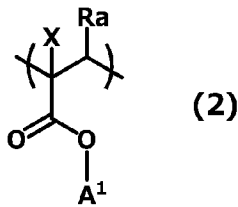
更に、オニウム塩を含有する、[1] ~ [9] のいずれか 1 つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[11]

樹脂と溶剤とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって

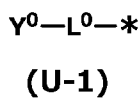
、  
上記樹脂は、下記式（2）で表される繰り返し単位を含む主鎖、及び上記主鎖と結合した下記式（U-1）で表される末端基を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0023] [化8]



[0024] 式（2）中、Xはハロゲン原子、フッ化アルキル基又はフッ化シクロアルキル基を表す。Raは水素原子又は置換基を表す。A<sup>1</sup>は有機基を表す。

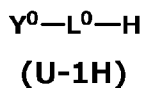
[0025] [化9]



[0026] 上記式（U-1）中、Y<sup>0</sup>は水素原子又は置換基を表す。L<sup>0</sup>はモノマー単位を含まない2価の連結基を表す。\*は主鎖との結合位置を表す。

ただし、\*に水素原子が結合してなる下記式（U-1H）で表される化合物のSP値は2.1MPa<sup>1/2</sup>以上である。

[0027] [化10]



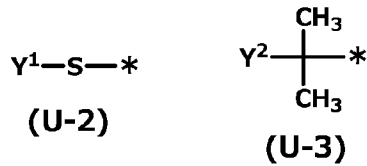
[0028] 上記式（U-1H）中、Y<sup>0</sup>及びL<sup>0</sup>は、それぞれ上記式（U-1）中のY<sup>0</sup>及びL<sup>0</sup>と同じ意味を表す。

[12]

上記式（U-1）で表される末端基が、下記式（U-2）で表される基及び下記式（U-3）で表される基からなる群より選ばれる少なくとも1つで

ある、[11]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

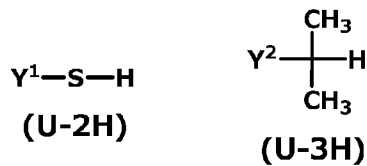
[0029] [化11]



[0030] 上記式(U-2)及び上記式(U-3)中、 $\text{Y}^1$ 及び $\text{Y}^2$ は、各々独立に置換基を表す。 $*$ は主鎖との結合位置を表す。

ただし、 $*$ に水素原子が結合してなる下記式(U-2H)で表される化合物及び下記式(U-3H)で表される化合物のSP値はそれぞれ $2.1 \text{ MPa}^{1/2}$ 以上である。

[0031] [化12]



[0032] 上記式(U-2H)及び上記式(U-3H)中、 $\text{Y}^1$ 及び $\text{Y}^2$ は、それぞれ上記式(U-2)及び上記式(U-3)中の $\text{Y}^1$ 及び $\text{Y}^2$ と同じ意味を表す。

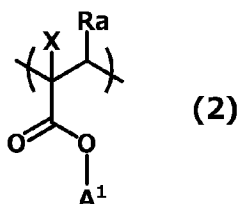
[13]

樹脂と溶剤とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

上記樹脂は、下記式(2)で表される繰り返し単位を含む主鎖、及び上記主鎖と結合した末端基を含み、

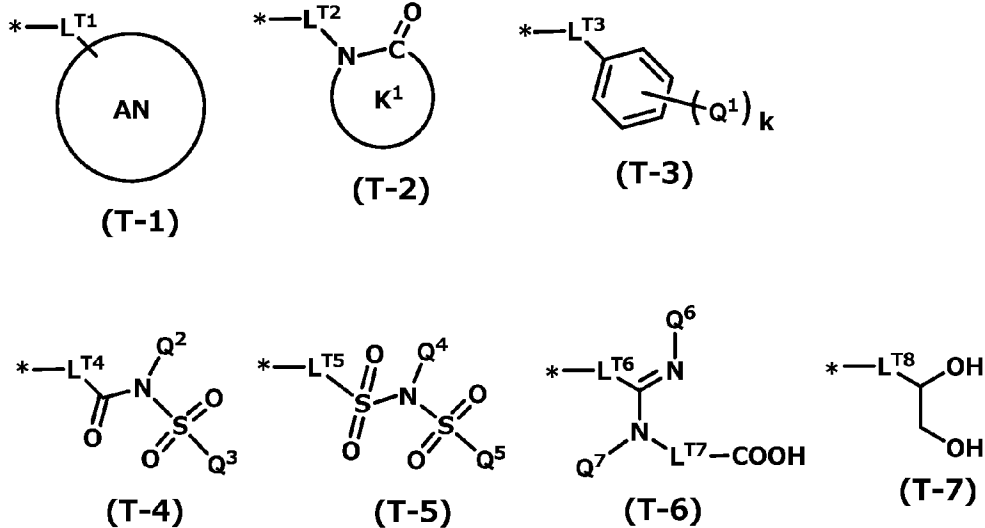
上記末端基のうち少なくとも1つは、下記式(T-1)～(T-7)のいずれかで表される基を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0033] [化13]



[0034] 式(2)中、Xはハロゲン原子、フッ化アルキル基又はフッ化シクロアルキル基を表す。R<sub>a</sub>は水素原子又は置換基を表す。A<sup>1</sup>は有機基を表す。

[0035] [化14]



[0036] 上記式(T-1)～(T-7)中、L<sup>T1</sup>～L<sup>T8</sup>は、各々独立に単結合又は2価の連結基を表す。ANは窒素含有芳香族基を表す。K<sup>1</sup>はCO及びNを含む環を表す。Q<sup>1</sup>はスルホン酸基、アルキルカルボニル基、アリアルカルボニル基、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、-CO-NQ<sup>8</sup>Q<sup>9</sup>、-SO<sub>2</sub>-NQ<sup>8</sup>Q<sup>9</sup>、-CO-NQ<sup>8</sup>-CO-Q<sup>9</sup>、-CO-NQ<sup>8</sup>-SO<sub>2</sub>-Q<sup>9</sup>、-SO<sub>2</sub>-NQ<sup>8</sup>-CO-Q<sup>9</sup>、又は-SO<sub>2</sub>-NQ<sup>8</sup>-SO<sub>2</sub>-Q<sup>9</sup>を表す。kは1～5の整数を表す。kが2以上である場合、複数存在するQ<sup>1</sup>は互いに同一でも異なってもよい。Q<sup>2</sup>、Q<sup>4</sup>、Q<sup>6</sup>及びQ<sup>7</sup>は、各々独立に水素原子、アルキル基、アリアル基又は窒素含有芳香族基を表す。Q<sup>3</sup>及びQ<sup>5</sup>は、各々独立にアルキル基、アリアル基又は窒素含有芳香族基を表す。Q<sup>8</sup>及びQ<sup>9</sup>は、各々独立に水素原子又は置換基を表す。Q<sup>8</sup>及びQ<sup>9</sup>は、各々独立に式(T-3)中に記載されているベンゼン環又はL<sup>T3</sup>と結合してもよい。\*は結合位置を表す。

[14]

[1]～[13]のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された、レジスト膜。

[15]

[1] ~ [13] のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、上記レジスト膜を露光する工程と、上記露光されたレジスト膜を現像液を用いて現像する工程と、を有する、パターン形成方法。

[16]

[15] に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

### 発明の効果

[0037] 本発明によれば、感度及び解像性に優れる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を提供できる。

また、本発明によれば、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト膜、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたパターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法を提供できる。

### 発明を実施するための形態

[0038] 以下、本発明について詳細に説明する。

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

本明細書中における基（原子団）の表記について、本発明の趣旨に反しない限り、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さない基と共に置換基を有する基をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含する。また、本明細書中における「有機基」とは、少なくとも1個の炭素原子を含む基をいう。

置換基は、特に断らない限り、1価の置換基が好ましい。

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

」とは、活性光線又は放射線を意味する。

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

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

本明細書において表記される2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、「X-Y-Z」なる式で表される化合物中の、Yが-COO-である場合、Yは、-CO-O-であってもよく、-O-CO-であってもよい。また、上記化合物は「X-CO-O-Z」であってもよく「X-O-CO-Z」であってもよい。

[0039] 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 (分子量分布ともいう) (Mw/Mn) は、GPC (Gel Permeation Chromatography) 装置 (東ソー製 HLC-8120GPC) によるGPC測定 (溶媒: テトラヒドロフラン、流量 (サンプル注入量): 10  $\mu$ L、カラム: 東ソー社製 TSK gel Multipore HXL-M、カラム温度: 40°C、流速: 1.0 mL/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。

[0040] 本明細書において酸解離定数 (pKa) とは、水溶液中での pKa を表し、具体的には、下記ソフトウェアパッケージ1を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を、計算により求められる値である。本明細書中に記載した pKa の値は、全て、このソフトウェアパッケージを用いて計算により求めた値を示す。

[0041] ソフトウェアパッケージ1: Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V8.14 for Solaris (1994-2007 ACD/Lab

s)。

[0042] 一方で、 $pK_a$ は、分子軌道計算法によっても求められる。この具体的な方法としては、熱力学サイクルに基づいて、水溶液中における $H^+$ 解離自由エネルギーを計算することで算出する手法が挙げられる。 $H^+$ 解離自由エネルギーの計算方法については、例えばDFT（密度汎関数法）により計算することができるが、他にも様々な手法が文献等で報告されており、これに制限されるものではない。なお、DFTを実施できるソフトウェアは複数存在するが、例えば、Gaussian 16が挙げられる。

[0043] 本明細書中の $pK_a$ とは、前述した通り、ソフトウェアパッケージ1を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を計算により求められる値を指すが、この手法により $pK_a$ が算出できない場合には、DFT（密度汎関数法）に基づいてGaussian 16により得られる値を採用するものとする。

また、本明細書中の $pK_a$ は、前述した通り「水溶液中での $pK_a$ 」を指すが、水溶液中での $pK_a$ が算出できない場合には、「ジメチルスルホキシド（DMSO）溶液中での $pK_a$ 」を採用するものとする。

[0044] 本明細書において、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

[0045] 本明細書において、固形分とは、レジスト膜を形成する成分を意図し、溶剤は含まれない。また、レジスト膜を形成する成分であれば、その性状が液体状であっても、固形分とみなす。

[0046] [感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物]

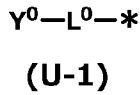
本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、典型的には、レジスト組成物として用いることができる。

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下、「レジスト組成物」ともいう。）は、樹脂と溶剤とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

上記樹脂は、活性光線又は放射線の照射により分解する主鎖、及び主鎖と

結合した下記式（U-1）で表される末端基を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物である。

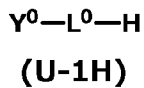
[0047] [化15]



[0048] 上記式（U-1）中、 $Y^{\circ}$ は水素原子又は置換基を表す。 $L^{\circ}$ はモノマー単位を含まない2価の連結基を表す。 $*$ は主鎖との結合位置を表す。

ただし、 $*$ に水素原子が結合してなる下記式（U-1H）で表される化合物のSP値は $2.1 \text{ MP a}^{1/2}$ 以上である。

[0049] [化16]



[0050] 上記式（U-1H）中、 $Y^{\circ}$ 及び $L^{\circ}$ は、それぞれ上記式（U-1）中の $Y^{\circ}$ 及び $L^{\circ}$ と同じ意味を表す。

[0051] 本発明のレジスト組成物が感度及び解像性に優れる理由は、詳細には明らかではないが、本発明者らは以下のように推定している。ただし、本発明は以下の推定メカニズムに拘束されない。

本発明のレジスト組成物に含まれる樹脂は、末端基としてSP値が特定の値以上の構造を有するため、上記末端基を有しない場合よりも、現像液に対する溶解性が小さいと考えられる。また、本発明のレジスト組成物に含まれる樹脂は、露光により主鎖が分解すると現像液に対する溶解性が大きくなるため、露光部と未露光部の現像液に対する溶解性の差（溶解コントラスト）を大きくすることができ、これによって、感度及び解像性が良化したと考えられる。

[0052] 以下、まず、レジスト組成物に含まれる各種成分について説明する。

[0053] [樹脂]

本発明のレジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により分解する主

鎖、及び主鎖と結合した式（U-1）で表される末端基を含む樹脂（以下、「特定樹脂」ともいう。）を含有する。

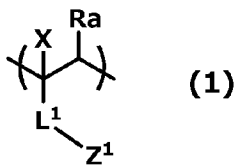
[0054] [主鎖]

特定樹脂の主鎖について説明する。

特定樹脂の主鎖は、活性光線又は放射線の照射により分解するポリマー鎖であり、X線、電子線又は極端紫外線の照射により分解するポリマー鎖であることが好ましい。

[0055] 特定樹脂の主鎖は、下記式（1）で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。

[0056] [化17]



[0057] 式（1）中、Xはハロゲン原子、フッ化アルキル基又はフッ化シクロアルキル基を表す。Raは水素原子又は置換基を表す。L<sup>1</sup>は-CO-、-SO-又は-SO<sub>2</sub>-を表す。Z<sup>1</sup>は-OR<sup>1</sup>又は-NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、各々独立に水素原子又は有機基を表す。R<sup>1</sup>とRa、R<sup>2</sup>とRa、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は互いに連結して環を形成してもよい。

[0058] 式（1）中、Xは、ハロゲン原子、フッ化アルキル基又はフッ化シクロアルキル基を表す。

Xで表されるハロゲン原子としては、本発明の効果がより優れる点で、塩素原子が好ましい。

Xで表されるフッ化アルキル基におけるアルキル基としては、直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。また、アルキル基に置換するフッ素原子は1個以上であればよいが、本発明の効果がより優れる点で、パーフルオロアルキル基であるのが好ましい。

Xで表されるフッ化アルキル基の炭素数としては、1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい。

Xで表されるフッ化シクロアルキル基におけるシクロアルキル基としては、単環でも多環でもよい。また、シクロアルキル基に置換するフッ素原子は1個以上であればよいが、本発明の効果がより優れる点で、パーフルオロシクロアルキル基であるのが好ましい。

Xで表されるフッ化シクロアルキル基の炭素数としては、3~20が好ましく、4~15がより好ましく、5~10が更に好ましい。

Xとしては、本発明の効果がより優れる点で、ハロゲン原子であるのが好ましく、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子であるのがより好ましく、塩素原子であるのが特に好ましい。

[0059] 式(1)中、R<sub>a</sub>は水素原子又は置換基を表す。

R<sub>a</sub>で表される置換基としては特に制限されないが、有機基であることが好ましく、アルキル基又はシクロアルキル基であることが好ましい。アルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。シクロアルキル基は単環でも多環でもよい。

上記アルキル基の炭素数としては、1~12が好ましく、1~6がより好ましく、1~3が更に好ましい。

上記シクロアルキル基としては、単環でも多環でもよい。

上記シクロアルキル基の炭素数としては、3~20が好ましく、4~15がより好ましく、5~10が更に好ましい。

また、上記アルキル基及び上記シクロアルキル基は、置換基を有してもよい。置換基としては、特に制限されないが、例えば、ハロゲン原子(好ましくはフッ素原子又はヨウ素原子)及び特定官能基等が挙げられる。

R<sub>a</sub>としては、本発明の効果がより優れる点で、水素原子が好ましい。

[0060] 式(1)中、L<sup>1</sup>は-CO-、-SO-又は-SO<sub>2</sub>-を表し、-CO-を表すことが好ましい。

[0061] 式(1)中、Z<sup>1</sup>は-OR<sup>1</sup>又は-NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、各々独立に水素原子又は有機基を表し、有機基を表すことが好ましい。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>で表される有機基としては、特に制限されないが、アルキ

ル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、ホルミル基、及び後述するオニウム塩構造を含む基等が挙げられる。

上記アルキル基としては、直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。

上記アルキル基の炭素数としては特に制限されず、例えば、1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～6が更に好ましい。

上記シクロアルキル基としては、単環及び多環のいずれであってもよい。また、シクロアルキル基の炭素数としては特に制限されないが、例えば、5～15が好ましく、5～10がより好ましい。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挙げられる。

また、上記アルキル基及び上記シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されず、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子又はヨウ素原子）及び特定官能基等が挙げられる。

[0062] また、アルキル基の一態様として、 $-C(R^{x1})(R^{x2})(R^{x3})$ で表される基が挙げられる。 $R^{x1} \sim R^{x3}$ は、各々独立に、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R^{x1} \sim R^{x3}$ で表されるアルキル基の炭素数としては特に制限されず、例えば、1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～6が更に好ましい。また、上記シクロアルキル基としては、単環及び多環のいずれであってもよい。また、シクロアルキル基の炭素数としては特に制限されないが、例えば、5～15が好ましく、5～10がより好ましい。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挙げられる。

$R^{x1} \sim R^{x3}$ としては、各々独立に、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基（好ましくは直鎖状のアルキル基）を表すか、 $R^{x1} \sim R^{x3}$ のうちの2つが結合して単環又は多環の5～8員環の脂環を形成するのが好ましい。

また、上記  $R^{x1} \sim R^{x3}$  で表されるアルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されず、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子又はヨウ素原子）及び特定官能基等が挙げられる。

[0063] 上記アリール基としては、単環及び多環のいずれであってもよく、炭素数 6～20 のアリール基が好ましく、炭素数 6～15 のアリール基がより好ましく、炭素数 6～10 のアリール基が更に好ましい。上記アリール基としては、なかでも、フェニル基又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

また、上記アリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されず、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子又はヨウ素原子）及び特定官能基等が挙げられ、なかでも、フッ素原子、ヨウ素原子、又は水酸基が好ましい。

[0064] 上記アラルキル基としては、前述したアルキル基中の水素原子のうちの 1 つが前述したアリール基で置換された構造であるのが好ましい。上記アラルキル基の炭素数としては、7～20 が好ましく、7～15 がより好ましい。

$Z^1$  は  $-OR^1$  を表すことが好ましい。

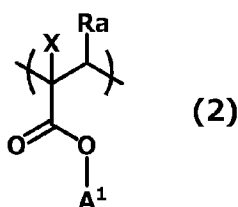
[0065] 上記オニウム塩構造を含む基としては、後述のとおりである。

[0066] 式 (1) 中、 $R^1$  と  $R^a$ 、 $R^2$  と  $R^a$ 、及び、 $R^2$  と  $R^3$  はそれぞれ、互いに連結して環を形成してもよい。

$R^1$  と  $R^a$  とが互いに結合して形成する環は、5～8員環であるのが好ましく、5又は6員環であるのがより好ましい。

[0067] 上記式 (1) で表される繰り返し単位は、下記式 (2) で表される繰り返し単位であることが好ましい。すなわち、特定樹脂の主鎖は、下記式 (2) で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。

[0068] [化18]



[0069] 式(2)中、Xはハロゲン原子、フッ化アルキル基又はフッ化シクロアルキル基を表す。R<sub>a</sub>は水素原子又は置換基を表す。A<sup>1</sup>は有機基を表す。

[0070] 式(2)中、X及びR<sub>a</sub>は、式(1)中のX及びR<sub>a</sub>と同じ意味を表し、具体例及び好ましい範囲も同じである。

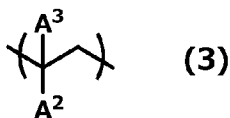
式(2)中、A<sup>1</sup>は有機基を表す。A<sup>1</sup>で表される有機基としては、前述のR<sup>1</sup>で表される有機基と同様のものが挙げられる。

[0071] 特定樹脂の主鎖中の式(1)で表される繰り返し単位(好ましくは式(2)で表される繰り返し単位)の含有量としては、特定樹脂の主鎖の全繰り返し単位に対して、5~95モル%が好ましく、10~90モル%がより好ましく、20~80モル%が更に好ましい。

特定樹脂の主鎖中、式(1)で表される繰り返し単位は1種であっても2種以上であってもよい。式(1)で表される繰り返し単位が2種以上である場合、その合計含有量が上記数値範囲となることが好ましい。

[0072] 特定樹脂の主鎖は、下記式(3)で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。

[0073] [化19]



[0074] 式(3)中、A<sup>2</sup>は芳香環基を表す。A<sup>3</sup>は水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

[0075] 式(3)中、A<sup>2</sup>は芳香環基を表す。A<sup>2</sup>で表される芳香環基は、芳香族炭化水素基でもよいし、芳香族ヘテロ環基でもよいが、芳香族炭化水素基が好ましい。

上記芳香族炭化水素基は、単環及び多環のいずれであってもよい。また、上記芳香族炭化水素基の炭素数としては特に制限されないが、例えば、6~15が好ましく、6~10がより好ましい。上記芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基又はアントリル基が好ましく、フェニル基がより

好ましい。上記芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されないが、例えば、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子又はヨウ素原子）及び特定官能基等が挙げられる。

上記芳香族ヘテロ環基は、単環及び多環のいずれであってもよい。また、上記芳香族ヘテロ環基の炭素数としては特に制限されないが、例えば、2～15が好ましく、3～10がより好ましい。上記芳香族ヘテロ環基は、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群より選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含むことが好ましい。上記芳香族ヘテロ環基としては、例えば、ピロール残基（ピロールの任意の水素原子を1つ取り除いてなる基。「残基」について以下同様である。）、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、ベンゾチオフェン残基等が挙げられる。上記芳香族ヘテロ環基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されないが、例えば、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子又はヨウ素原子）及び特定官能基等が挙げられる。

[0076] 式(3)中、 $A^3$ は水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$A^3$ で表されるアルキル基としては、直鎖状及び分岐鎖状いずれであってもよい。上記アルキル基の炭素数としては、1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましい。また、上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されないが、例えば、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子又はヨウ素原子）及び特定官能基等が挙げられる。

$A^3$ で表されるシクロアルキル基としては、単環でも多環でもよい。上記シクロアルキル基の炭素数としては特に制限されないが、例えば、3～20が好ましく、4～15がより好ましく、5～10が更に好ましい。また、上記シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に制限されないが、例えば、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子又はヨウ素原子）及び特定官能基等が挙げられる。

$A^3$ としては、本発明の効果がより優れる点で、アルキル基が好ましく、炭

素数 1～6 のアルキル基がより好ましく、1～3 のアルキル基が更に好ましく、メチル基又はエチル基が特に好ましく、メチル基が最も好ましい。

[0077] 特定樹脂の主鎖が式 (3) で表される繰り返し単位を含む場合、特定樹脂の主鎖中の式 (3) で表される繰り返し単位の含有量としては、特定樹脂の主鎖の全繰り返し単位に対して、5～95 モル%が好ましく、10～90 モル%がより好ましく20～80 モル%が更に好ましい。

特定樹脂の主鎖中、式 (3) で表される繰り返し単位は1種であっても2種以上であってもよい。式 (3) で表される繰り返し単位が2種以上である場合、その合計含有量が上記数値範囲となることが好ましい。

[0078] (特定樹脂の主鎖の好適態様)

特定樹脂の主鎖は、上記式 (1) で表される繰り返し単位を含むのが好ましく、上記式 (1) で表される繰り返し単位及び上記式 (3) で表される繰り返し単位を含むのがより好ましい。また、上記式 (1) で表される繰り返し単位は、上記式 (2) で表される繰り返し単位であることが好ましい。

特定樹脂の主鎖が複数種の繰り返し単位を含む共重合体である場合、ランダム共重合体、ブロック共重合体、及び交互共重合体等のいずれの形態であってもよい。

[0079] (オニウム塩構造を含む基)

以下、特定樹脂中に含まれ得る、オニウム塩構造を含む基について説明する。

オニウム塩構造とは、カチオン及びアニオンのイオン対を有する構造部位であり、「 $X^{n-} n M^{+}$ 」で表される構造部位 ( $n$  は、例えば、1～3 の整数を表し、1又は2を表すのが好ましい。) であるのが好ましい。

$M^{+}$  は、正電荷を帯びた原子又は原子団を含む構造部位であり、 $X^{n-}$  は、負電荷を帯びた原子又は原子団を含む構造部位を表す。オニウム塩構造におけるアニオンは、非求核性アニオン (求核反応を起こす能力が著しく低いアニオン) であるのが好ましい。オニウム塩構造におけるアニオンが非求核性アニオンである場合、光分解型オニウム塩構造となりやすい。非求核性アニオ

ンとしては、後述する光分解型オニウム塩化合物における非求核性アニオンと同様である。オニウム塩構造におけるカチオンについては、後述する光分解型オニウム塩化合物のカチオン部位と同様である。

[0080] (特定官能基)

特定樹脂は、水酸基（アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基）、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、イミド基、チオール基、アセチル基、スルホン酸基、スルホンアミド基及びアセトキシ基からなる群から選ばれる1種以上の官能基（特定官能基）を含むのが好ましく、フェノール性水酸基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる1種以上の官能基を含むのがより好ましい。特定樹脂が特定官能基を有していると、レジスト組成物が含有し得るイオン性化合物と相互作用することで、レジスト膜において未露光部と露光部にて溶解コントラストがより一層高まり、本発明の効果がより優れやすい。

[0081] ここで、フェノール性水酸基とは、芳香族環の環員原子に置換した水酸基を意図する。

芳香族環としては、ベンゼン環に制限されず、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環のいずれであってもよい。また、芳香族環は、単環及び多環のいずれであってもよい。

また、アルコール性水酸基とは、フェノール性水酸基とは区別されるものであって、本明細書においては、脂肪族炭化水素基に置換する水酸基を意図する。

また、アミノ基としては、 $-N(R^p)_2$ で表される基が好ましい。アミド基としては、 $-CO-N(R^q)_2$ で表される基、又は、 $-CO-N(R^q)-$ で表される基が好ましい。イミド基としては、 $-CO-N(R^q)-CO-$ で表される基が好ましい。スルホンアミド基としては、 $-SO_2-N(R^q)_2$ で表される基、又は、 $-SO_2-N(R^q)-$ で表される基が好ましい。上記 $R^p$ 及び $R^q$ は、各々独立に、水素原子又は1価の有機基（好ましくは、炭素数1～6のアルキル基）を表すのが好ましく、水素原子を表すのがより好ましい

。なお、特定樹脂が特定官能基として $-CO-N(R^a)-$ 、 $-CO-N(R^a)-CO-$ 、又は $-SO_2-N(R^a)-$ で表される基を含む場合とは、例えば、前述した式(1)で表される繰り返し単位において $R^a$ と $R^2$ 又は $R^3$ とが互いに連結して環を形成し、かつ、環内に $-CO-N(R^a)-$ で表される構造部位、 $-CO-N(R^a)-CO-$ で表される構造部位、又は $-SO_2-N(R^a)-$ で表される構造部位を有する場合等が該当する。

[0082] 特定樹脂の主鎖は、特定官能基を含む繰り返し単位を含むのが好ましい。

特定樹脂の主鎖中、特定官能基を含む繰り返し単位の含有量としては、特定樹脂の主鎖の全繰り返し単位に対して、5~100モル%が好ましく、10~100モル%がより好ましく、20~100モル%が更に好ましい。

特定樹脂の主鎖中、特定官能基を含む繰り返し単位は1種であっても2種以上であってもよい。特定官能基を含む繰り返し単位が2種以上である場合、その合計含有量が上記数値範囲となることが好ましい。

[0083] (酸性プロトンを有する酸性基)

特定樹脂は、酸性プロトンを有する酸性基を含む繰り返し単位を主鎖に有することが好ましい。酸性プロトンを有する酸性基としては、水酸基(アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基等)、カルボキシル基、スルホン酸基、 $-SO_2NHR^N$ ( $R^N$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はシアノ基を表す)、アミド基( $-NH-COR$ 基； $R$ は置換基を表す)、イミド基( $-CO-NH-COR$ 基； $R$ は置換基を表す)、スルホニルイミド基( $-SO_2-NH-SO_2R^P$ 基； $R^P$ は、アルキル基、アリール基又は窒素含有芳香族基を表す)、芳香環の環員原子に置換したチオール基、及び、 $-C(=O)NHSO_2R^P$ ( $R^P$ は、アルキル基、アリール基又は窒素含有芳香族基を表す)からなる群から選択される少なくとも1つの基等が挙げられる。

上記窒素含有芳香族基についての説明、具体例及び好ましい範囲は、後述の式(T-1)中のANと同様である。

特定樹脂の主鎖中、酸性プロトンを有する酸性基を含む繰り返し単位の含有量としては、特定樹脂の主鎖の全繰り返し単位に対して、5～100モル%が好ましく、10～100モル%がより好ましく、20～100モル%が更に好ましい。

特定樹脂の主鎖中、酸性プロトンを有する酸性基を含む繰り返し単位は1種であっても2種以上であってもよい。酸性プロトンを有する酸性基を含む繰り返し単位が2種以上である場合、その合計含有量が上記数値範囲となることが好ましい。

[0084] 特定樹脂の主鎖の数平均分子量は特に限定されないが、800～150000が好ましく、2000～100000がより好ましく、3000～70000が更に好ましい。

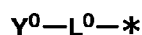
なお、特定樹脂の主鎖の数平均分子量は、例えば、GPC測定によって求めた特定樹脂の数平均分子量から、式(U-1)で表される末端基の分子量を引くことで求めることができる。

[0085] [末端基]

特定樹脂の末端基について説明する。

特定樹脂は、式(U-1)で表される末端基(以下、「特定末端基」ともいう。)を少なくとも1つ有する。

[0086] [化20]

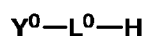


(U-1)

[0087] 式(U-1)中、 $Y^{\circ}$ は水素原子又は置換基を表す。 $L^{\circ}$ はモノマー単位を含まない2価の連結基を表す。 $*$ は主鎖との結合位置を表す。

ただし、 $*$ に水素原子が結合してなる下記式(U-1H)で表される化合物のSP値は $2.1 \text{ MPa}^{1/2}$ 以上である。

[0088] [化21]



(U-1H)

[0089] 式 (U-1H) 中、 $Y^{\circ}$  及び  $L^{\circ}$  は、それぞれ式 (U-1) 中の  $Y^{\circ}$  及び  $L^{\circ}$  と同じ意味を表す。

[0090] 式 (U-1) 中、 $Y^{\circ}$  は水素原子又は置換基を表す。

$Y^{\circ}$  で表される置換基は、例えば、窒素含有芳香族基を有する基、酸性プロトンをも有する酸性基を有する基、極性基（上記窒素含有芳香族基及び上記酸性プロトンをも有する酸性基以外の極性基）を有する基等が好ましい。

[0091] 窒素含有芳香族基の芳香環は、単環であってもよく、多環であってもよい。窒素含有芳香族基の芳香環に含まれる窒素原子の数は特に限定されないが、1~4 が好ましく、1又は2がより好ましい。

窒素含有芳香族基の芳香環としては、例えば、炭素数2~20の窒素含有芳香環が挙げられる。具体的には、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環等が挙げられ、単環が好ましく、イミダゾール環、ピリジン環がより好ましい。上記芳香環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に限定されないが、例えば、水酸基、シアノ基等が挙げられる。

窒素含有芳香族基を有する基としては、例えば、窒素含有芳香族基、及び、アルキル基又はシクロアルキル基に窒素含有芳香族基が置換した基などが挙げられる。

[0092] 酸性プロトンをも有する酸性基としては、水酸基（アルコール性水酸基及びフェノール性水酸基等）、カルボキシル基、スルホン酸基、 $-SO_2NHR^N$ （ $R^N$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はシアノ基を表す）、アミド基（ $-NH-COR$ 基； $R$ は置換基を表す）、イミド基（ $-CO-NH-COR$ 基； $R$ は置換基を表す）、スルホニルイミド基（ $-SO_2-NH-SO_2R^P$ 基； $R^P$ は、アルキル基、アリール基又は窒素含有芳香族基を表す）、芳香環の環員原子に置換したチオール基、及び、 $-C(=O)NHSO_2R^P$ （ $R^P$ は、アルキル基、アリー

ル基又は窒素含有芳香族基を表す) からなる群から選択される少なくとも 1 つの基等が挙げられる。

酸性プロトンを有する酸性基を有する基としては、例えば、酸性プロトン  
を有する酸性基、及び、アルキル基、シクロアルキル基又はアリアル基に酸  
性プロトンを有する酸性基が置換した基などが挙げられる。

[0093] 極性基としては、アミド基 ( $-\text{NR}^{\text{Q}}-\text{COR}$  基)、イミド基 ( $-\text{CO}-\text{NR}^{\text{Q}}-\text{COR}$  基、又は  $-\text{N}-(\text{COR})_2$  基)、スルホニルイミド基 ( $-\text{SO}_2-\text{NR}^{\text{Q}}-\text{SO}_2\text{R}^{\text{P}}$  基)、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^{\text{Q}}\text{SO}_2\text{R}^{\text{P}}$ 、アルコキシカルボニル基、カルボニル基、カーボネート基、シアノ基等が挙げられる。上記 R 及び  $\text{R}^{\text{Q}}$  は各々独立に置換基を表し、 $\text{R}^{\text{P}}$  は、アルキル基、アリアル基又は窒素含有芳香族基を表す。

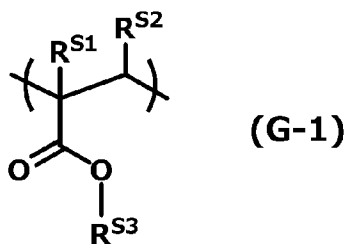
極性基を有する基としては、例えば、極性基、及び、アルキル基、シクロアルキル基又はアリアル基に極性基が置換した基などが挙げられる。

[0094]  $\text{Y}^{\circ}$  で表される置換基は、1 種以上のモノマー単位を含む基 (すなわちポリマー鎖) であってもよい。

$\text{Y}^{\circ}$  がポリマー鎖である場合の特定末端基を、高分子型特定末端基とも呼ぶ。これに対して、 $\text{Y}^{\circ}$  がポリマー鎖ではない特定末端基を、低分子型特定末端基とも呼ぶ。

$\text{Y}^{\circ}$  で表される置換基がポリマー鎖である場合、上記ポリマー鎖に含まれるモノマー単位は特に限定されないが、例えば、下記式 (G-1) で表されるモノマー単位であることが好ましい。

[0095] [化22]



[0096] 式 (G-1) 中、 $\text{R}^{\text{S1}}$  及び  $\text{R}^{\text{S2}}$  は、各々独立に水素原子又はアルキル基を

表す。R<sup>S3</sup>は窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群より選ばれる少なくとも1種のヘテロ原子を含む基を表す。

[0097] 式(G-1)中、R<sup>S1</sup>及びR<sup>S2</sup>は、各々独立に水素原子又はアルキル基を表す。

上記アルキル基としては、直鎖状及び分岐鎖状いずれであってもよい。上記アルキル基の炭素数としては、1~12が好ましく、1~6がより好ましく、1~3が更に好ましい。また、上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。

[0098] 式(G-1)中、R<sup>S3</sup>は窒素原子、酸素原子及び硫黄原子からなる群より選ばれる少なくとも1種のヘテロ原子を含む基を表す。R<sup>S3</sup>としては、例えば、前述した窒素含有芳香族基を有する基、酸性プロトンをもつ酸性基を有する基、極性基を有する基等が好ましい。

[0099] Y<sup>0</sup>で表される置換基がポリマー鎖である場合、上記ポリマー鎖は、式(G-1)で表されるモノマー単位とは異なるモノマー単位(その他のモノマー単位)を含んでいてもよい。その他のモノマー単位としては、例えば、(メタ)アクリレート系単位、スチレン系単位などが挙げられる。

[0100] 式(U-1)中、L<sup>0</sup>はモノマー単位を含まない2価の連結基を表す。「モノマー単位」とは、モノマーの重合により得られる構造単位である。

L<sup>0</sup>としては、例えば、2価の炭化水素基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-NR<sup>0</sup>-、-N=CR<sup>0</sup>-、2価のヘテロ環基、及びこれらを組み合わせてなる2価の連結基が挙げられる。R<sup>0</sup>は水素原子又は有機基を表す。

上記2価の炭化水素基としては、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、アルキニレン基、アリーレン基が挙げられる。

上記アルキレン基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。上記アルキレン基の炭素数としては、1~12が好ましく、1~6がより好ましい。

上記シクロアルキレン基は単環でも多環でもよい。上記シクロアルキレン基の炭素数としては、3~20が好ましく、5~12がより好ましい。

上記アルケニレン基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。上記アルケニレン基の炭素数としては、2～12が好ましく、2～6がより好ましい。

上記アルキニレン基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。上記アルキニレン基の炭素数としては、2～12が好ましく、2～6がより好ましい。

上記アリーレン基の炭素数は、6～20が好ましく、6～12がより好ましい。

上記2価の炭化水素基は、置換基を有していてもよい。

[0101] 上記2価のヘテロ環基としては、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む2価のヘテロ環基が挙げられる。上記2価のヘテロ環基は、芳香族基でもよいし、非芳香族基でもよい。上記2価のヘテロ環基の炭素数は2～10が好ましく、2～6がより好ましい。

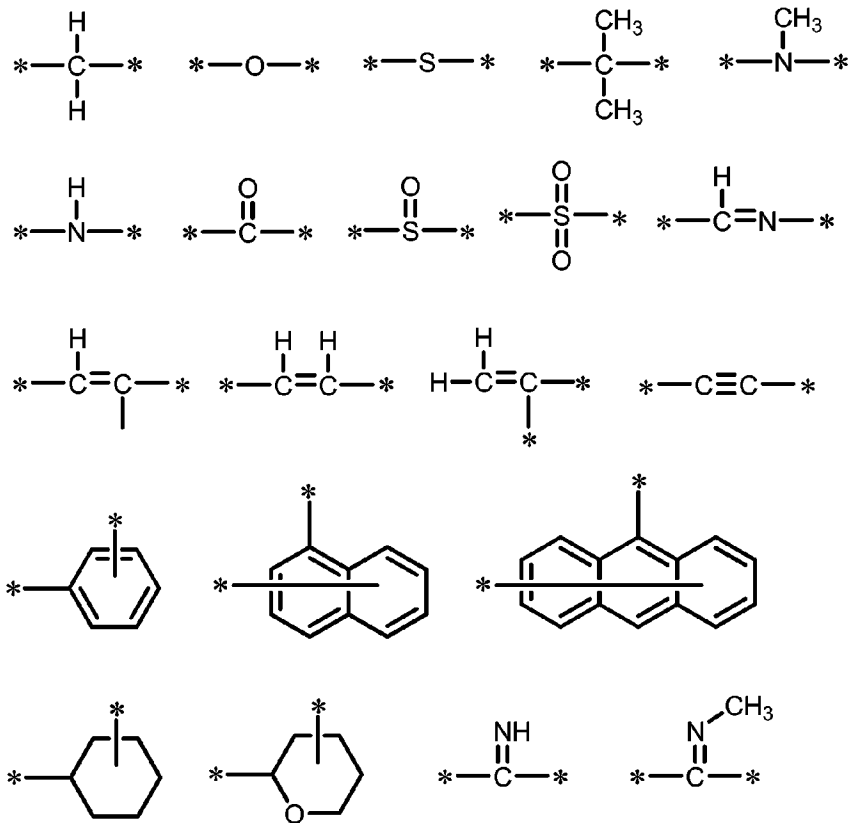
上記2価のヘテロ環基は、置換基を有していてもよい。

[0102] 上記R<sup>o</sup>で表される有機基としてはアルキル基が好ましい。上記アルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。上記アルキル基の炭素数としては、1～12が好ましく、1～6がより好ましい。上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。

[0103] L<sup>o</sup>の具体例としては、下記2価の連結基又は下記2価の連結基を2つ以上組み合わせてなる2価の連結基が挙げられる。下記構造式中、\*は結合位置を表す。

[0104]

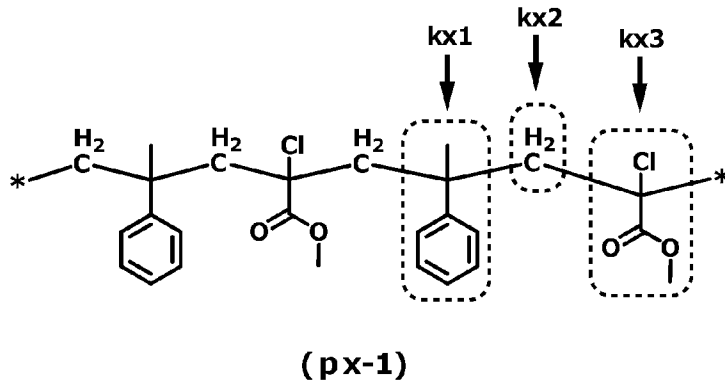
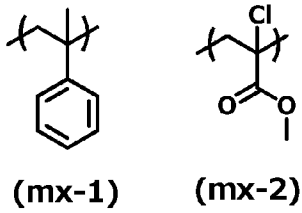
[化23]



[0105] なお、1種以上のモノマー単位が繰り返つながって構成されたポリマー鎖の主鎖骨格の一部としての2価の連結基は、 $L^0$ には該当しない（このような2価の連結基を $L^0$ としては扱わない）。例えば、下記式（ $m \times - 1$ ）で表されるモノマー単位と下記式（ $m \times - 2$ ）で表されるモノマー単位とからなる、下記式（ $p \times - 1$ ）で表されるポリマー鎖の主鎖骨格の一部である、点線で囲まれた $k \times 1$ 、 $k \times 2$ 及び $k \times 3$ を $L^0$ としては扱わない。式（ $p \times - 1$ ）中、\*は結合位置を表す。

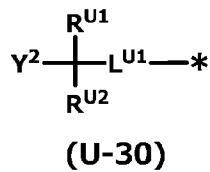
[0106]

[化24]



[0107] 式 (U-1) で表される末端基は、下記式 (U-30) で表される基であることも好ましい。

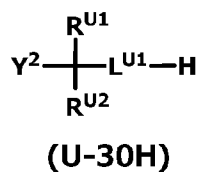
[0108] [化25]



[0109] 式 (U-30) 中、 $\text{R}^{\text{U}1}$  及び  $\text{R}^{\text{U}2}$  は、各々独立に水素原子又は有機基を表す。 $\text{R}^{\text{U}1}$  と  $\text{R}^{\text{U}2}$  とが結合して環を形成していてもよい。 $\text{L}^{\text{U}1}$  は酸素原子又は単結合を表す。 $\text{Y}^2$  は置換基を表す。 $*$  は主鎖との結合位置を表す。

ただし、 $*$  に水素原子が結合してなる下記式 (U-30H) で表される化合物の  $\text{SP}$  値は  $2.1 \text{ MPa}^{1/2}$  以上である。

[0110] [化26]



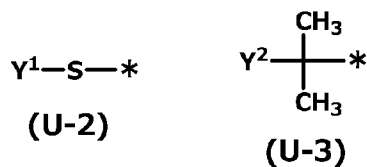
[0111] 上記式 (U-30H) 中、 $Y^2$  は上記式 (U-30) 中の  $Y^2$  と同じ意味を表す。

[0112]  $R^{U1}$  及び  $R^{U2}$  で表される有機基の説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の式 (1) 中の  $R^1$  についてのもと同様である。

$Y^2$  で表される置換基の説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の  $Y^0$  で表される置換基についてのもと同様である。

[0113] 式 (U-1) で表される末端基は、下記式 (U-2) で表される基及び下記式 (U-3) で表される基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つであることも好ましい。

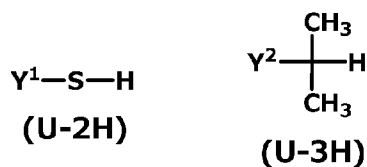
[0114] [化27]



[0115] 上記式 (U-2) 及び上記式 (U-3) 中、 $Y^1$  及び  $Y^2$  は、各々独立に置換基を表す。\* は主鎖との結合位置を表す。

ただし、\* に水素原子が結合してなる下記式 (U-2H) で表される化合物及び下記式 (U-3H) で表される化合物の  $SP$  値はそれぞれ  $2.1 \text{ MPa}^{1/2}$  以上である。

[0116] [化28]



[0117] 上記式 (U-2H) 及び上記式 (U-3H) 中、 $Y^1$  及び  $Y^2$  は、それぞれ上記式 (U-2) 及び上記式 (U-3) 中の  $Y^1$  及び  $Y^2$  と同じ意味を表す。

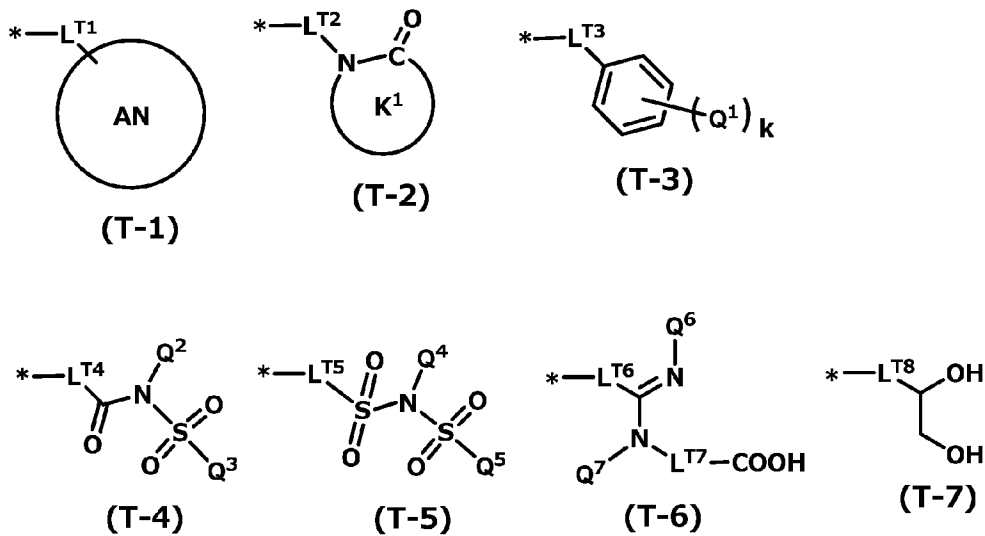
[0118]  $Y^1$  及び  $Y^2$  で表される置換基の説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の  $Y^0$  で表される置換基についてのもと同様である。

[0119] 特定樹脂が有する特定末端基のうち少なくとも 1 つは、下記式 (T-1)

～(T-7)のいずれかで表される基を含むことも好ましい。

特定末端基が高分子型特定末端基である場合、ポリマー鎖である $Y^0$ に下記式(T-1)～(T-7)のいずれかで表される基を含むことも好ましいし、 $L^0$ に下記式(T-1)～(T-7)のいずれかで表される基を含むことも好ましい。

[0120] [化29]



[0121] 上記式(T-1)～(T-7)中、 $L^{T1} \sim L^{T8}$ は、各々独立に単結合又は2価の連結基を表す。ANは窒素含有芳香族基を表す。 $K^1$ はCO及びNを含む環を表す。 $Q^1$ はスルホン酸基、アルキルカルボニル基、アリアルカルボニル基、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、 $-CO-NQ^8Q^9$ 、 $-SO_2-NQ^8Q^9$ 、 $-CO-NQ^8-CO-Q^9$ 、 $-CO-NQ^8-SO_2-Q^9$ 、 $-SO_2-NQ^8-CO-Q^9$ 、又は $-SO_2-NQ^8-SO_2-Q^9$ を表す。 $k$ は1～5の整数を表す。 $k$ が2以上である場合、複数存在する $Q^1$ は互いに同一でも異なってもよい。 $Q^2$ 、 $Q^4$ 、 $Q^6$ 及び $Q^7$ は、各々独立に水素原子、アルキル基、アリアル基又は窒素含有芳香族基を表す。 $Q^3$ 及び $Q^5$ は、各々独立にアルキル基、アリアル基又は窒素含有芳香族基を表す。 $Q^8$ 及び $Q^9$ は、各々独立に水素原子又は置換基を表す。 $Q^8$ 及び $Q^9$ は、各々独立に式(T-3)中に記載されているベンゼン環又は $L^{T3}$ と結合してもよい。 $*$ は結合位置を表す。

[0122] 式 (T-1) ~ (T-7) 中、 $L^{T1} \sim L^{T8}$  は、各々独立に単結合又は2価の連結基を表す。

$L^{T1} \sim L^{T8}$  で表される2価の連結基としては、例えば、2価の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-N=C$   
 $R^0-$ 、2価のヘテロ環基、及びこれらを組み合わせてなる2価の連結基が挙げられる。 $R^0$  は水素原子又は有機基を表す。

上記2価の炭化水素基としては、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、アルキニレン基、アリーレン基が挙げられる。

上記アルキレン基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。上記アルキレン基の炭素数としては、1~12が好ましく、1~6がより好ましい。

上記シクロアルキレン基は単環でも多環でもよい。上記シクロアルキレン基の炭素数としては、3~20が好ましく、5~12がより好ましい。

上記アルケニレン基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。上記アルケニレン基の炭素数としては、2~12が好ましく、2~6がより好ましい。

上記アルキニレン基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。上記アルキニレン基の炭素数としては、2~12が好ましく、2~6がより好ましい。

上記アリーレン基の炭素数は、6~20が好ましく、6~12がより好ましい。

上記2価の炭化水素基は、置換基を有していてもよい。

[0123] 上記2価のヘテロ環基としては、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子からなる群より選ばれる少なくとも1つを含む2価のヘテロ環基が挙げられる。上記2価のヘテロ環基は、芳香族基でもよいし、非芳香族基でもよい。上記2価のヘテロ環基の炭素数は2~10が好ましく、2~6がより好ましい。

上記2価のヘテロ環基は、置換基を有していてもよい。

[0124] 上記 $R^0$  で表される有機基としてはアルキル基が好ましい。上記アルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。上記アルキル基の炭素数としては、1~12が好ましく、1~6がより好ましい。上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。

[0125] 式 (T-1) 中、ANは窒素含有芳香族基を表す。

ANで表される窒素含有芳香族基の芳香環は、単環であってもよく、多環であってもよい。窒素含有芳香族基の芳香環に含まれる窒素原子の数は特に限定されないが、1~4が好ましく、1又は2がより好ましい。

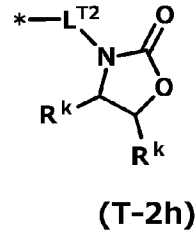
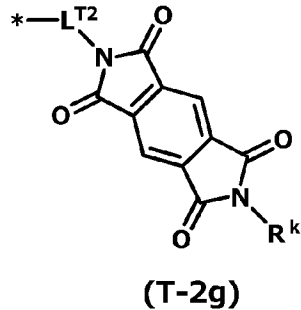
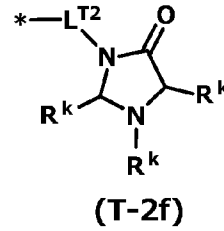
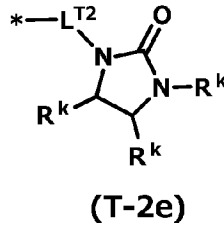
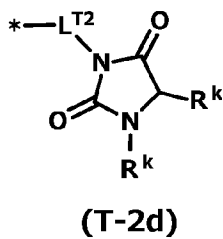
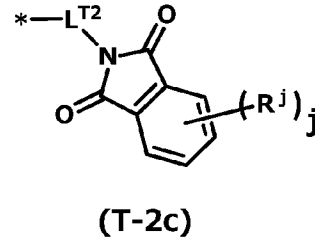
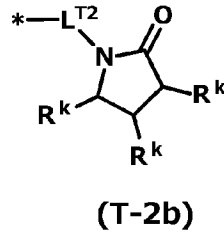
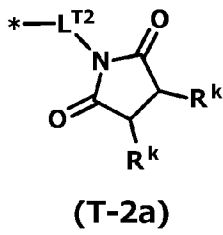
窒素含有芳香族基の芳香環としては、例えば、炭素数2~20の窒素含有芳香環が挙げられる。具体的には、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環等が挙げられ、単環が好ましく、イミダゾール環、ピリジン環がより好ましい。上記芳香環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に限定されないが、例えば、水酸基、シアノ基等が挙げられる。

[0126] 式 (T-2) 中、K<sup>1</sup>はCO及びNを含む環を表す。K<sup>1</sup>は単環でも多環でもよい。K<sup>1</sup>は5~8員環であることが好ましく、5又は6員環であることがより好ましい。K<sup>1</sup>が表す環に、芳香環が縮環していてもよい。K<sup>1</sup>が表す環は置換基を有していてもよい。

式 (T-2) で表される基は、下記式 (T-2 a) ~ (T-2 h) のいずれかで表される基であることが好ましい。

[0127]

[化30]



[0128] 式 (T-2a) ~ (T-2h) 中、 $L^{T2}$  は単結合又は 2 価の連結基を表す。 $R^k$  は水素原子又は置換基を表す。 $R^j$  は置換基を表す。 $j$  は 0 ~ 4 の整数を表す。 $R^k$  及び  $R^j$  が複数存在する場合、複数の  $R^k$  及び  $R^j$  はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0129]  $R^k$  及び  $R^j$  で表される置換基は特に限定されないが、有機基が好ましく、アルキル基がより好ましい。上記アルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。上記アルキル基の炭素数としては、1 ~ 12 が好ましく、1 ~ 6 がより好ましい。上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。

[0130] 式 (T-3) 中、 $Q^1$  はスルホン酸基、アルキルカルボニル基、アリアルカルボニル基、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、 $-CO-NQ^8Q^9$ 、 $-S$

$O_2-NQ^8Q^9$ 、 $-CO-NQ^8-CO-Q^9$ 、 $-CO-NQ^8-SO_2-Q^9$ 、 $-SO_2-NQ^8-CO-Q^9$ 、又は $-SO_2-NQ^8-SO_2-Q^9$ を表す。kは1～5の整数を表す。kが2以上である場合、複数存在する $Q^1$ は互いに同一でも異なってもよい。 $Q^8$ 及び $Q^9$ は、各々独立に水素原子又は置換基を表す。 $Q^8$ 及び $Q^9$ は、各々独立に式(T-3)中に記載されているベンゼン環又は $L^{T3}$ と結合してもよい。

$Q^8$ 及び $Q^9$ で表される置換基としては特に限定されないが、有機基が好ましく、アルキル基がより好ましい。上記アルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。上記アルキル基の炭素数としては、1～12が好ましく、1～6がより好ましい。上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。

kは1～3の整数が好ましく、1又は2がより好ましい。

[0131] 式(T-4)～(T-6)中、 $Q^2$ 、 $Q^4$ 、 $Q^6$ 及び $Q^7$ は、各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基又は窒素含有芳香族基を表す。上記アルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。上記アルキル基の炭素数としては、1～12が好ましく、1～6がより好ましい。上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。上記アリール基の炭素数としては、6～20が好ましく、6～10がより好ましい。上記アリール基は、置換基を有していてもよい。上記窒素含有芳香族基についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の式(T-1)中のANと同様である。

[0132] 式(T-4)～(T-5)中、 $Q^3$ 及び $Q^5$ は、各々独立にアルキル基、アリール基又は窒素含有芳香族基を表す。上記アルキル基の炭素数としては、1～12が好ましく、1～6がより好ましい。上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。上記アリール基の炭素数としては、6～20が好ましく、6～10がより好ましい。上記アリール基は、置換基を有していてもよい。上記窒素含有芳香族基についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の式(T-1)中のANと同様である。

[0133] (SP値)

式(U-1)中の\*に水素原子が結合してなる式(U-1H)で表される

化合物のSP値は $2.1 \text{ MP a}^{1/2}$ 以上であり、 $2.3 \text{ MP a}^{1/2}$ 以上であることが好ましく、 $2.5 \text{ MP a}^{1/2}$ 以上であることがより好ましい。また、式(U-1H)で表される化合物のSP値は $3.5 \text{ MP a}^{1/2}$ 以下であることが好ましい。

式(U-1H)で表される化合物のSP値を $2.1 \text{ MP a}^{1/2}$ 以上にするための方法は特に限定されないが、 $Y^0$ 及び $L^0$ の構造を前述した好ましい態様にするなどが挙げられる。

本発明において、SP値とは、ハンセン溶解度パラメーターであり、ハンセン(Hansen)の手法を用いて導出する。ハンセンの手法とは、一つの物質のエネルギーを、分散エネルギー項( $\delta_D$ )、分極エネルギー項( $\delta_P$ )、水素結合エネルギー項( $\delta_H$ )の3成分で表し、3次元空間にベクトルとして表すものである。

本発明においてSP値は、ソフトウェアHansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP) ver. 4.1.07によって計算された値である。

ただし、ソフトウェアで算出できない場合は、「<https://pirika.com/index-j.html>」のホームページの山本予稿Part1 (<https://pirika.com/HSP/HSP-J/HSP50/Preprint-Part1%20Yamamoto.pdf>)に掲載された論文「Hansen Solubility Parameters 50th anniversary conference, preprint PP. 1-13, (2017), Hiroshi Yamamoto, Steven Abbott, Charles M. Hansen」のTable 2を元に上記論文に記載された方法で計算した値を用いる。

SP値は、下記式(spa)に基づいて算出する。SP値の単位は、 $\text{MP a}^{1/2}$ である。

$$[\text{SP値}] = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)^{1/2} \quad \text{式(spa)}$$

[0134] 特定末端基が高分子型特定末端基である場合のSP値の算出方法について説明する。

高分子型特定末端基のY<sup>0</sup>で表されるポリマー鎖が、n種のモノマー単位からなっており、各種のモノマー単位の量体数（モノマー単位の数）をm<sub>i</sub>とし、全モノマー単位の量体数の合計（全量体数）をm<sub>A</sub>とする。nは1以上の整数であり、iは1～nの整数である。すなわち、下記数式（F1）の関係が成り立つ。

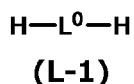
[0135] [数1]

$$m_A = \sum_{i=1}^n m_i \quad (\text{F1})$$

[0136] 各種のモノマー単位に対応するモノマーのSP値を、SP<sub>i</sub>とする。iは1～nの整数である。

また、下記式（L-1）で表される化合物のSP値をSP<sub>L</sub>とする。

[0137] [化31]



[0138] 式（L-1）中、L<sup>0</sup>は式（U-1）中のL<sup>0</sup>と同じ意味を表す。

[0139] 高分子型特定末端基のSP値をSP<sub>P</sub>とすると、SP<sub>P</sub>は下記数式（F2）で求めることができる。式（L-1）で表される化合物の数は1とする。

[0140] [数2]

$$SP_P = \frac{SP_L}{m_A + 1} + \sum_{i=1}^n \left[ \frac{m_i}{m_A + 1} \times SP_i \right] \quad (\text{F2})$$

[0141] また、各種のモノマー単位の全モノマー単位に対する含有量（モル%）をt<sub>i</sub>とすると、下記数式（F3）の関係が成り立つ。iは1～nの整数である。なお、各種のモノマー単位の全モノマー単位に対する含有量は、<sup>13</sup>C-N

MR (Nuclear Magnetic Resonance) により測定できる。

[0142] [数3]

$$m_i = m_A \times \frac{t_i}{100} \quad (\text{F3})$$

[0143] Y<sup>0</sup>中の各種のモノマー単位に対応するモノマーの分子量をMW<sub>i</sub>とし、Y<sup>0</sup>中のモノマー単位に対応するモノマーの平均分子量をMW<sub>av</sub>とすると、下記数式(F4)の関係が成り立つ。

[0144] [数4]

$$MW_{av} = \sum_{i=1}^n \left[ MW_i \times \frac{t_i}{100} \right] \quad (\text{F4})$$

[0145] 式(L-1)で表される化合物の分子量をMW<sub>L</sub>とし、高分子型特定末端基の数平均分子量をM<sub>np</sub>とすると、m<sub>A</sub>は下記数式(F5)で求めることができる。なお、高分子型特定末端基の数平均分子量はGPC測定により求められる。

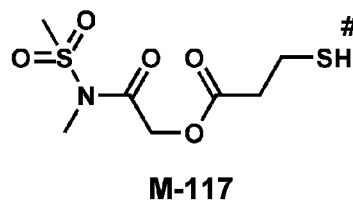
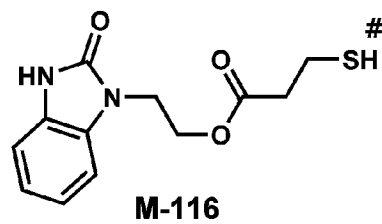
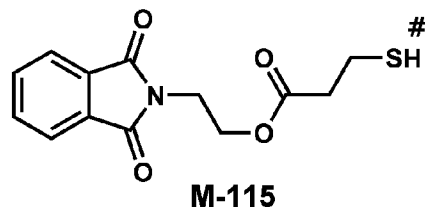
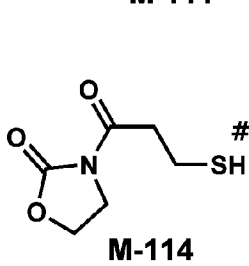
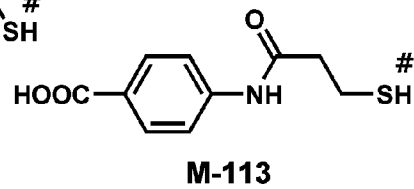
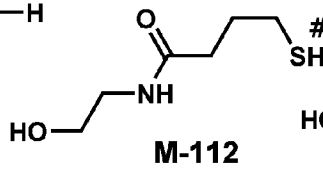
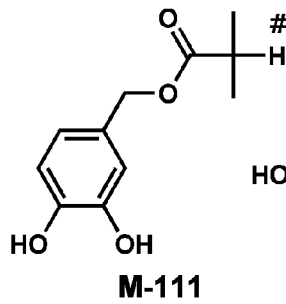
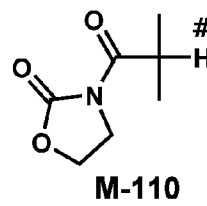
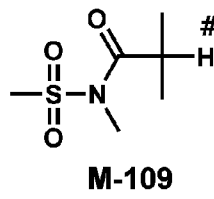
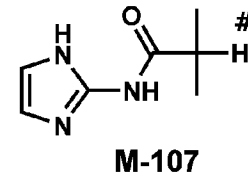
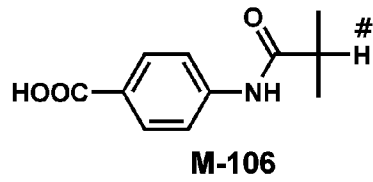
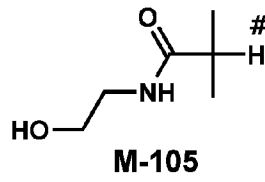
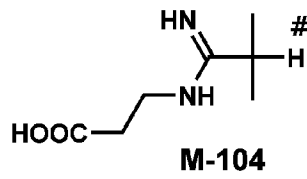
[0146] [数5]

$$m_A = \frac{M_{np} - MW_L}{MW_{av}} \quad (\text{F5})$$

[0147] 式(U-1H)で表される化合物の具体例(M-104~M-107、M-109~M-122)を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。下記構造式中に記載された#の下の水素原子が取り除かれた構造が、式(U-1)で表される末端基(特に、低分子型特定末端基)に対応する。

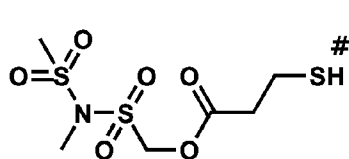
[0148]

[化32]

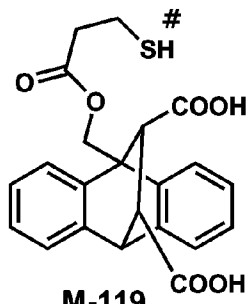


[0149]

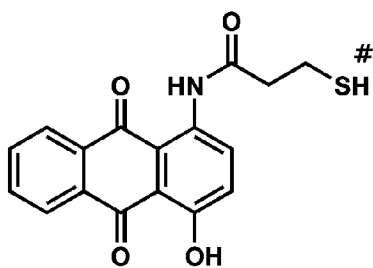
[化33]



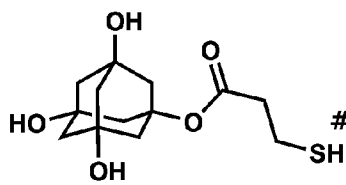
M-118



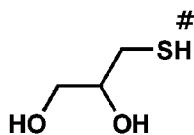
M-119



M-120



M-121

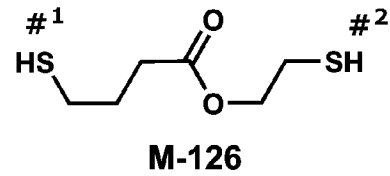
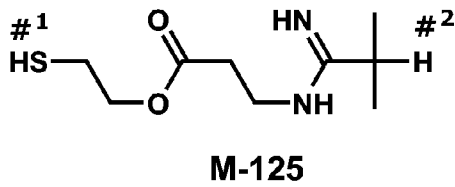
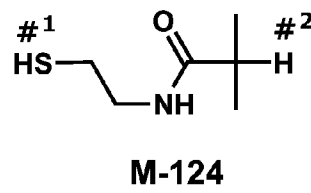
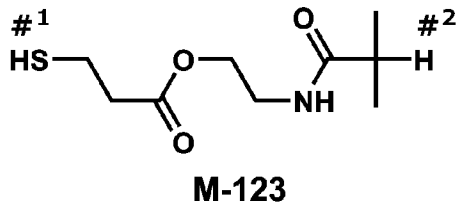


M-122

[0150] 特定末端基が高分子型特定末端基である場合の上記式（L-1）で表される化合物の具体例（M-123～M-126）を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。下記構造式中に記載された#<sup>1</sup>の下の水素原子が取り除かれて、特定樹脂の主鎖と結合し、#<sup>2</sup>の下の水素原子が取り除かれて、ポリマー鎖であるY<sup>0</sup>と結合する。

[0151]

[化34]



[0152] M-104~M-107、M-109~M-126の分散エネルギー項 ( $\delta_D$ )、分極エネルギー項 ( $\delta_P$ )、水素結合エネルギー項 ( $\delta_H$ )、及びSP値を下記表1に示す。

[0153]

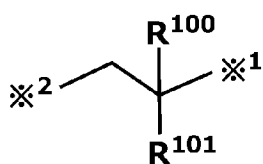
[表1]

No	$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$	SP値 (MPa <sup>1/2</sup> )
M-104	17.25	9.60	15.50	25.10
M-105	17.50	13.50	13.09	25.69
M-106	19.02	11.45	9.94	24.32
M-107	18.72	15.44	9.91	26.21
M-109	17.59	18.17	8.78	26.77
M-110	18.32	10.02	5.87	21.69
M-111	18.43	5.98	11.39	22.48
M-112	18.52	14.94	15.05	28.15
M-113	20.18	13.47	12.61	27.34
M-114	19.31	16.03	8.91	26.63
M-115	20.04	8.80	6.98	22.97
M-116	19.42	10.57	9.67	24.13
M-117	18.63	19.20	11.92	29.29
M-118	18.13	21.33	12.31	30.58
M-119	19.51	5.84	9.14	22.32
M-120	21.27	16.67	11.02	29.18
M-121	19.31	10.73	8.96	23.84
M-122	18.56	11.08	22.00	30.84
M-123	17.63	11.54	8.45	22.70
M-124	17.75	12.16	8.33	23.07
M-125	17.54	9.63	11.52	23.09
M-126	17.93	8.69	9.12	21.91

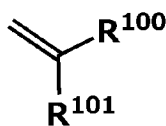
[0154] 特定末端基が高分子型特定末端基である場合のY<sup>0</sup>（ポリマー鎖）に含まれるモノマー単位に対応するモノマーの具体例（W-1～W-57）を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。なお、モノマー単位に対応するモノマーとは、そのモノマーの重合性基が重合反応したと考えた場合に得られる構造が、そのモノマー単位の構造であるものをいい、そのモノマー単位が実際にそのモノマーを用いて得られたものである必要はない（例えば、別のモノマーを用いて重合反応を行った後で、化学反応により構造を変更して

、そのモノマー単位を得てもよい)。モノマーの重合性基としては、例えば、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの炭素-炭素二重結合を含む基が挙げられる。重合反応としては、例えば、付加重合反応が挙げられる。モノマー単位と、そのモノマー単位に対応するモノマーの例としては、下記式 (RM-1) で表されるモノマー単位と、これに対応するモノマーである下記式 (RM-2) で表されるモノマーが挙げられる。

[0155] [化35]



(RM-1)



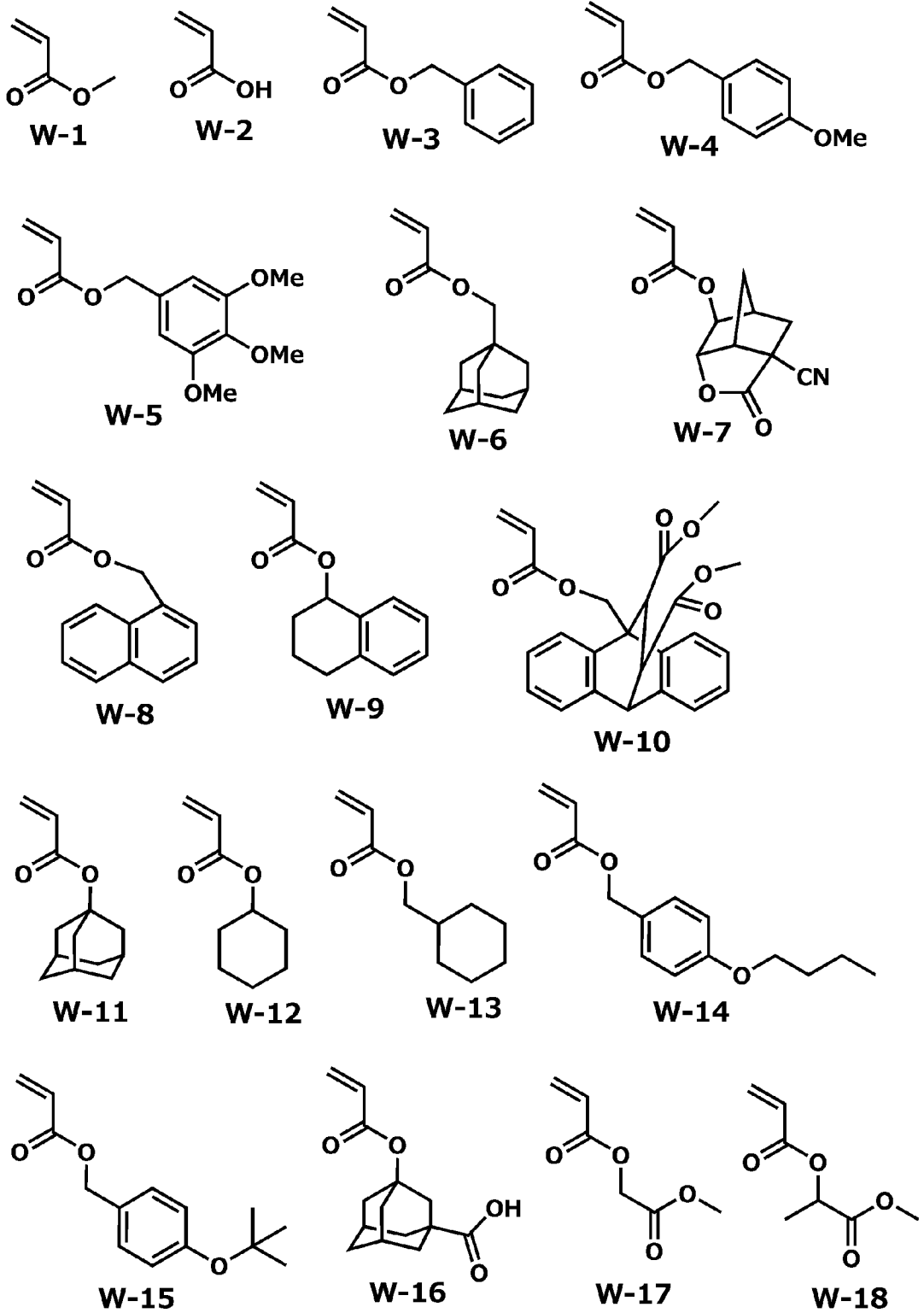
(RM-2)

[0156] 式 (RM-1) 及び (RM-2) 中、R<sup>100</sup>は水素原子又は置換基を表す。

R<sup>101</sup>は置換基を表す。※<sup>1</sup>及び※<sup>2</sup>は結合位置を表す。

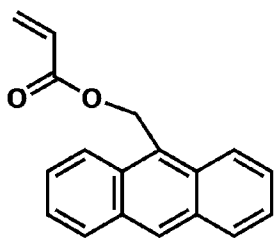
[0157]

[化36]

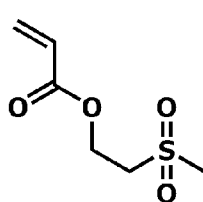


[0158]

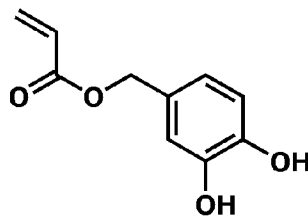
[化37]



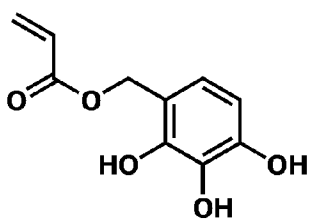
W-19



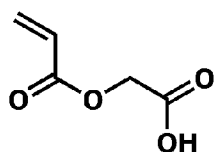
W-20



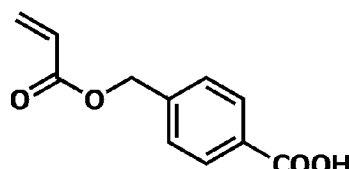
W-21



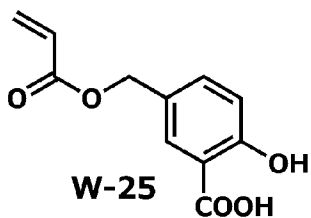
W-22



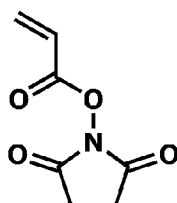
W-23



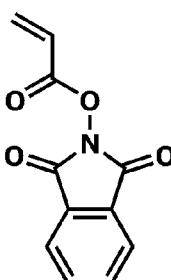
W-24



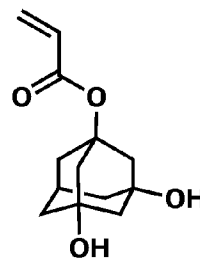
W-25



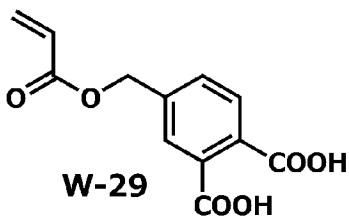
W-26



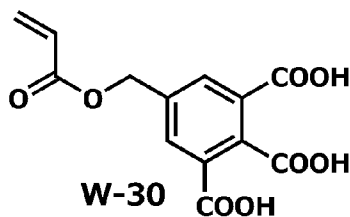
W-27



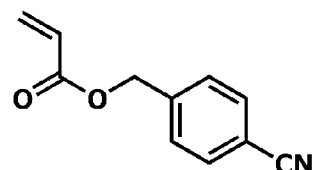
W-28



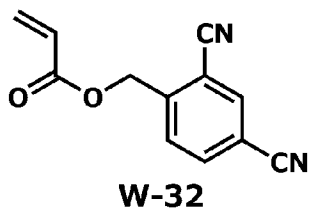
W-29



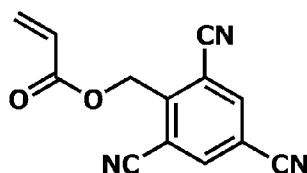
W-30



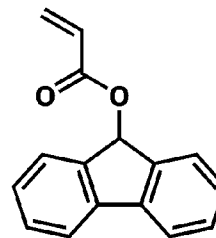
W-31



W-32



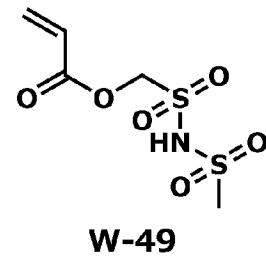
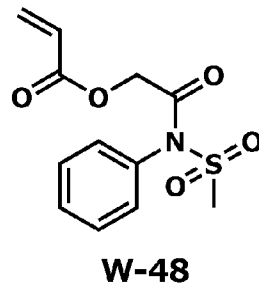
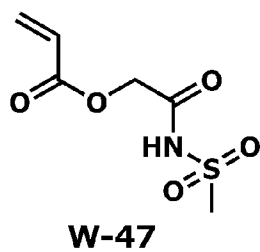
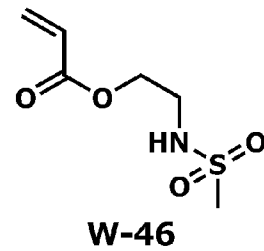
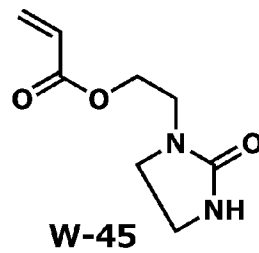
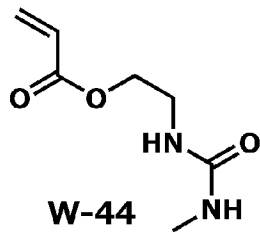
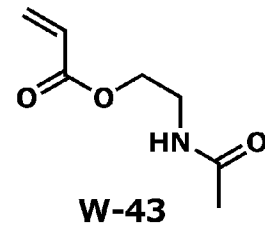
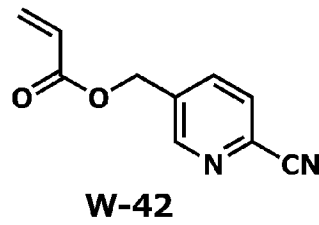
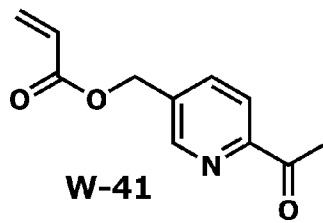
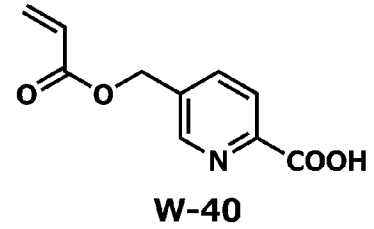
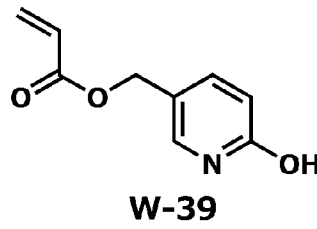
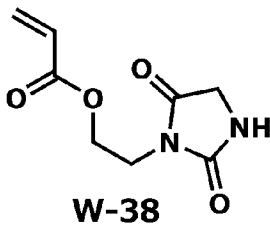
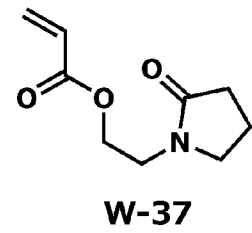
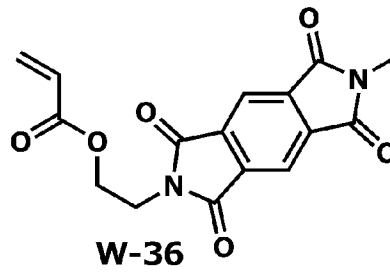
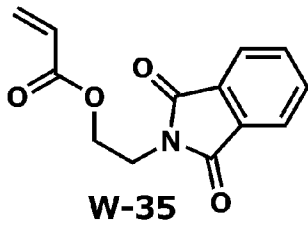
W-33



W-34

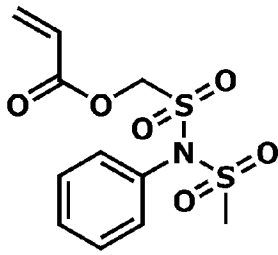
[0159]

[化38]

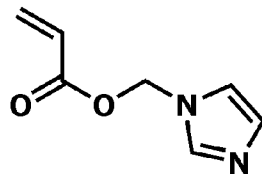


[0160]

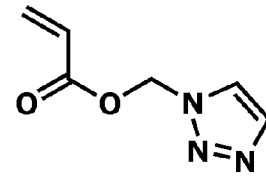
[化39]



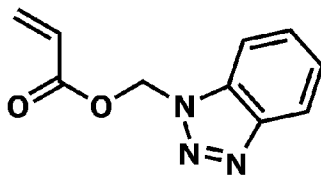
W-50



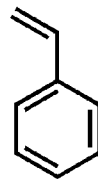
W-51



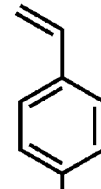
W-52



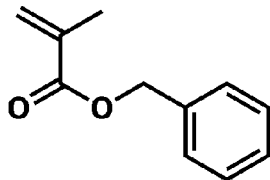
W-53



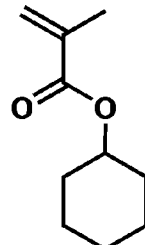
W-54



W-55



W-56



W-57

[0161] W-1 ~ W-57の分散エネルギー項 ( $\delta_D$ )、分極エネルギー項 ( $\delta_P$ )、水素結合エネルギー項 ( $\delta_H$ )、及びSP値を下記表2及び表3に示す。

[0162]

[表2]

No	$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$	SP値 (MPa <sup>1/2</sup> )
W-1	16.05	6.21	7.53	18.78
W-2	15.77	5.76	8.49	18.81
W-3	17.77	3.89	5.43	18.98
W-4	18.15	5.39	6.26	19.94
W-5	18.14	5.31	6.96	20.14
W-6	16.85	3.79	3.69	17.66
W-7	17.79	9.70	5.46	20.99
W-8	19.14	3.83	5.25	20.21
W-9	18.26	3.70	4.00	19.06
W-10	18.56	2.82	3.98	19.19
W-11	16.89	3.93	3.74	17.74
W-12	16.94	3.54	4.83	17.97
W-13	16.89	3.36	4.66	17.84
W-14	17.63	4.47	5.37	18.96
W-15	17.14	3.92	4.52	18.15
W-16	17.74	5.77	8.28	20.41
W-17	16.76	6.34	8.42	19.80
W-18	16.59	5.26	7.37	18.90
W-19	20.51	4.97	6.02	21.95
W-20	17.17	14.37	8.44	23.93
W-21	19.04	6.41	13.38	24.14
W-22	19.44	6.65	14.05	24.89
W-23	17.35	8.14	14.75	24.18
W-24	18.56	6.05	9.35	21.64
W-25	18.95	6.35	13.36	24.04
W-26	19.24	10.69	7.71	23.32
W-27	20.20	8.07	6.11	22.59
W-28	18.48	7.94	10.25	22.57
W-29	18.75	6.29	12.42	23.35

[0163]

[表3]

No	$\delta_D$	$\delta_p$	$\delta_H$	SP値 (MPa <sup>1/2</sup> )
W-30	18.70	6.63	14.88	24.80
W-31	18.62	7.87	5.00	20.82
W-32	19.03	9.93	4.36	21.90
W-33	19.36	11.37	3.45	22.72
W-34	19.17	3.19	3.72	19.79
W-35	19.58	7.04	5.45	21.51
W-36	20.79	7.79	6.04	23.01
W-37	17.76	7.51	6.86	20.47
W-38	18.91	15.38	9.62	26.20
W-39	18.54	7.43	11.00	22.80
W-40	18.53	7.52	9.77	22.26
W-41	18.46	8.35	5.96	21.12
W-42	18.58	9.46	5.56	21.58
W-43	17.65	11.81	9.63	23.32
W-44	17.87	11.82	10.74	23.97
W-45	18.23	9.08	8.85	22.21
W-46	17.42	14.12	9.63	24.40
W-47	18.45	20.60	12.47	30.34
W-48	18.80	15.10	7.97	25.40
W-49	18.17	21.85	12.57	31.07
W-50	18.86	17.49	10.34	27.72
W-51	17.98	8.16	7.32	21.06
W-52	17.95	10.29	7.85	22.13
W-53	18.95	8.42	5.80	21.53
W-54	17.84	2.46	3.51	18.35
W-55	18.74	5.30	10.10	21.94
W-56	17.53	3.50	4.94	18.55
W-57	16.81	3.19	4.37	17.66

[0164] 式 (U-1) で表される末端基の分子量は、主鎖の数平均分子量より小さいことが好ましい。「式 (U-1) で表される末端基の分子量」とは、低分子型特定末端基の場合は、式 (U-1H) で表される化合物の分子量とし、高分子型特定末端基の場合は、GPC測定により求められる式 (U-1) で表される末端基の数平均分子量とする。

式 (U-1) で表される末端基の分子量は、5000未満であることが好ましい。

[0165] 特定樹脂は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成できる。例えば、ラジカル重合を用いる場合、酸性基や極性基を有する重合開始剤を用いる方法が適用できる。酸性基や極性基を有する重合開始剤としては、アゾ系開始剤や有機過酸化物などを用いることができ、アゾ系開始剤が好ましく用いられる。酸性基や極性基を有するアゾ系開始剤としては、VA-057、VA-086、VA-061、V-50、VA-044、V-501（富士フィルム和光純薬株式会社製）などが挙げられる。また、酸性基や極性基を有するチオール化合物を連鎖移動剤として用いる方法も適用できる。

GPC法によるポリスチレン換算値として、特定樹脂の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、1000~200000が好ましく、2500~150000がより好ましく、5000~80000が更に好ましい。重量平均分子量が上記数値範囲の場合、耐熱性及びドライエッチング耐性の劣化をより一層抑制できる。また、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もより一層抑制できる。

GPC法によるポリスチレン換算値として、特定樹脂の数平均分子量 ( $M_n$ ) は、1000~100000が好ましく、2000~80000がより好ましく、5000~60000が更に好ましい。

特定樹脂の分散度（分子量分布、 $M_w/M_n$ ）は、通常1.0~5.0であり、1.0~3.0が好ましく、1.2~3.0がより好ましく、1.2~2.0が更に好ましい。分散度が小さいものほど、解像度及びレジスト形状がより優れる。

[0166] 本発明のレジスト組成物中、特定樹脂の含有量は、レジスト組成物の全固形分に対して、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、65質量%以上が更に好ましく、70質量%以上が特に好ましい。特定樹脂の含有量の上限は特に限定されず、100質量%以下でもよいし、99質量%以下でもよいし、97質量%以下でもよい。

また、特定樹脂は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。2種以上を使用する場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であるのが好ましい。

[0167] [溶剤]

本発明のレジスト組成物は、溶剤を含むことが好ましい。

溶剤は、(M1) プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、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んでいるのが好ましい。なお、この溶剤は、成分(M1)及び(M2)以外の成分を更に含んでもよい。

[0168] このような溶剤と特定樹脂とを組み合わせる用いた場合、レジスト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し易い。この理由として、これら溶剤は、特定樹脂の溶解性、沸点、及び粘度のバランスに優れるため、レジスト組成物から形成された膜であるレジスト膜の膜厚のムラ及びスピンコート中の析出物の発生等を抑制できることに起因していると推測される。

[0169] 成分(M1)としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA: propylene glycol monomethyl ether acetate)、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、及び、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートからなる群より選択される少なくとも1つが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) がより好ましい。

[0170] 成分(M2)としては、以下のものが好ましい。

プロピレングリコールモノアルキルエーテルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME: propylene glycol monomethyl ether)、及び、プロピレングリコールモノエチ

ルエーテル (PGEE: propylene glycol monoethyl ether) が好ましい。

乳酸エステルとしては、乳酸エチル、乳酸ブチル、又は、乳酸プロピルが好ましい。

酢酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、酢酸イソアミル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、又は、酢酸3-メトキシブチルが好ましい。

また、酪酸ブチルも好ましい。

アルコキシプロピオン酸エステルとしては、3-メトキシプロピオン酸メチル (MMP: methyl 3-Methoxypropionate)、又は、3-エトキシプロピオン酸エチル (EEP: ethyl 3-ethoxypropionate) が好ましい。

鎖状ケトンとしては、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、又は、メチルアミルケトンが好ましい。

環状ケトンとしては、メチルシクロヘキサノン、イソホロン、シクロペンタノン、又は、シクロヘキサノンが好ましい。

ラクトンとしては、 $\gamma$ -ブチロラクトンが好ましい。

アルキレンカーボネートとしては、プロピレンカーボネートが好ましい。

[0171] 成分 (M2) としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、乳酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、又は、プロピレンカーボネートがより好ましい。

[0172] 溶剤としては、前述の成分の他、炭素数が7以上 (7~14が好ましく、7~12がより好ましく、7~10が更に好ましい)、かつ、ヘテロ原子数

が2以下のエステル系溶剤を含むのも好ましい。

炭素数が7以上かつヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤としては、酢酸アミル、酢酸2-メチルブチル、酢酸1-メチルブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、プロピオン酸ヘプチル、又は、ブタン酸ブチルが好ましく、酢酸イソアミルがより好ましい。

[0173] 溶剤は、成分(M1)を含んでいることが好ましい。溶剤は、実質的に成分(M1)のみからなるか、又は、成分(M1)と他の成分との混合溶剤であることがより好ましい。後者の場合、溶剤は、成分(M1)と成分(M2)との双方を含んでいることが更に好ましい。

成分(M1)と成分(M2)との質量比(M1/M2)は、「100/0」～「15/85」の範囲内にあることが好ましく、「100/0」～「40/60」の範囲内にあることがより好ましく、「100/0」～「60/40」の範囲内にあることが更に好ましい。つまり、溶剤は、成分(M1)のみからなるか、又は、成分(M1)と成分(M2)との双方を含んでおり、かつ、それらの質量比が以下の通りであることが好ましい。即ち、後者の場合、成分(M2)に対する成分(M1)の質量比は、15/85以上であることが好ましく、40/60以上であることよりが好ましく、60/40以上であることが更に好ましい。このような構成を採用すると、現像欠陥数を更に減少させることが可能となる。

[0174] なお、溶剤が成分(M1)と成分(M2)との双方を含んでいる場合、成分(M2)に対する成分(M1)の質量比は、例えば、99/1以下とすることができる。

[0175] 溶剤が成分(M1)及び(M2)以外の成分を更に含む場合、成分(M1)及び(M2)以外の成分の含有量は、溶剤の全量に対して、5～30質量%が好ましい。

[0176] 本発明のレジスト組成物中の溶剤の含有量は、塗布性がより優れる点で、固形分濃度が0.5～30質量%となるように定めるのが好ましく、1～2

0質量%となるように定めるのがより好ましい。

[0177] [その他の成分]

本発明のレジスト組成物は、特定樹脂及び溶剤以外のその他の成分を含んでいてもよい。

その他の成分としては特に制限されないが、例えば、イオン性化合物（具体的には、光分解型オニウム塩化合物）、疎水性樹脂、界面活性剤等が挙げられる。

[0178] <イオン性化合物>

本発明のレジスト組成物は、イオン性化合物を含むのが好ましい。イオン性化合物は、上記特定樹脂とは異なる成分であることが好ましい。

イオン性化合物は、活性光線又は放射線の照射によって分解する化合物でもよいし、分解しない化合物でもよい。活性光線又は放射線の照射によって分解する化合物としては、活性光線又は放射線の照射によって分解して酸を発生する化合物であってもよいし、活性光線又は放射線の照射によって分解して塩基を発生する化合物であってもよい。

イオン性化合物としては、オニウム塩であることが好ましい。すなわち、本発明のレジスト組成物は、オニウム塩を含有することが好ましい。イオン性化合物としては、活性光線又は放射線の照射によって酸を発生するオニウム塩構造の化合物（光分解型オニウム塩化合物）であることがより好ましい。

レジスト組成物が光分解型オニウム塩化合物等のイオン性化合物を含む場合、未露光部分においては、特定樹脂は、特定樹脂中に含まれ得る上記特定官能基を介してイオン性化合物と凝集し易い。一方で、露光を受けると、イオン性化合物と上記特定官能基との解離や光分解型オニウム塩化合物の開裂が生じることにより、上記凝集構造が解除され得る。つまり、上記作用によりレジスト膜において未露光部と露光部にて溶解コントラストがより一層高まり、本発明の効果がより優れやすい。

レジスト組成物が光分解型オニウム塩化合物等のイオン性化合物を含む場

合、レジスト組成物が含む特定樹脂は、上記特定官能基を有しているのが好ましい。

[0179] 以下、光分解型オニウム塩化合物について説明する。

光分解型オニウム塩化合物とは、アニオン部位とカチオン部位とから構成される塩構造部位を少なくとも1つ有し、かつ露光により分解して酸（好ましくは有機酸）を発生する化合物であるのが好ましい。

光分解型オニウム塩化合物の上記塩構造部位は、露光によって分解し易く、かつ有機酸の生成性により優れる点で、なかでも、有機カチオン部位と求核性が著しく低い有機アニオン部位とから構成されているのが好ましい。

上記塩構造部位は、光分解型オニウム塩化合物における一部分であってもよいし、全体であってもよい。なお、上記塩構造部位が光分解型オニウム塩化合物における一部分である場合とは、例えば、後述する光分解型オニウム塩PG2の如く、2つ以上の塩構造部位が連結している構造等が該当する。

光分解型オニウム塩における塩構造部位の個数としては特に制限されないが、1～10が好ましく、1～6が好ましく、1～3が更に好ましい。

[0180] 前述の露光の作用により光分解型オニウム塩化合物から発生する有機酸としては、例えば、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）、カルボニルスルホニルイミド酸、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。

また、露光の作用により光分解型オニウム塩化合物から発生する有機酸は、酸基を2つ以上有する多価酸であってもよい。例えば、光分解型オニウム塩化合物が後述する光分解型オニウム塩化合物PG2である場合、光分解型オニウム塩化合物の露光による分解により生じる有機酸は、酸基を2つ以上有する多価酸となる。

[0181] 光分解型オニウム塩化合物において、塩構造部位を構成するカチオン部位としては、有機カチオン部位であるのが好ましく、なかでも、後述する、式

(Z a I) で表される有機カチオン (カチオン (Z a I)) 又は式 (Z a I I) で表される有機カチオン (カチオン (Z a I I)) が好ましい。

[0182] (光分解型オニウム塩化合物 P G 1)

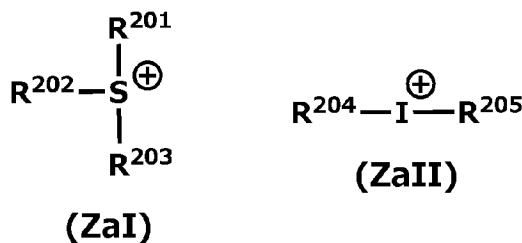
光分解型オニウム塩化合物の好適態様の一例としては、「M<sup>+</sup> X<sup>-</sup>」で表されるオニウム塩化合物であって、露光により有機酸を発生する化合物 (以下「光分解型オニウム塩化合物 P G 1」ともいう) が挙げられる。

「M<sup>+</sup> X<sup>-</sup>」で表される化合物において、M<sup>+</sup>は有機カチオンを表し、X<sup>-</sup>は有機アニオンを表す。

以下、光分解型オニウム塩化合物 P G 1 について説明する。

[0183] 光分解型オニウム塩化合物 P G 1 中の M<sup>+</sup> で表される有機カチオンとしては、式 (Z a I) で表される有機カチオン (カチオン (Z a I)) 又は式 (Z a I I) で表される有機カチオン (カチオン (Z a I I)) が好ましい。

[0184] [化40]



[0185] 上記式 (Z a I) において、

R<sup>201</sup>、R<sup>202</sup>、及び R<sup>203</sup> は、各々独立に、有機基を表す。

R<sup>201</sup>、R<sup>202</sup>、及び R<sup>203</sup> としての有機基の炭素数は、通常 1 ~ 30 であり、1 ~ 20 が好ましい。また、R<sup>201</sup> ~ R<sup>203</sup> のうち 2 つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、又はカルボニル基を含んでいてもよい。R<sup>201</sup> ~ R<sup>203</sup> の内の 2 つが結合して形成する基としては、例えば、アルキレン基 (例えば、ブチレン基及びペンチレン基)、及び -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- が挙げられる。

[0186] 式 (Z a I) における有機カチオンの好適な態様としては、後述する、カチオン (Z a I - 1)、カチオン (Z a I - 2)、式 (Z a I - 3 b) で表

される有機カチオン（カチオン（Z a l - 3 b））、及び式（Z a l - 4 b）で表される有機カチオン（カチオン（Z a l - 4 b））が挙げられる。

[0187] まず、カチオン（Z a l - 1）について説明する。

カチオン（Z a l - 1）は、上記式（Z a l）の $R^{201} \sim R^{203}$ の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウムカチオンである。

アリールスルホニウムカチオンは、 $R^{201} \sim R^{203}$ の全てがアリール基でもよいし、 $R^{201} \sim R^{203}$ の一部がアリール基であり、残りがアルキル基又はシクロアルキル基であってもよい。

また、 $R^{201} \sim R^{203}$ のうちの1つがアリール基であり、 $R^{201} \sim R^{203}$ のうちの残りの2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、又はカルボニル基を含んでいてもよい。 $R^{201} \sim R^{203}$ のうちの2つが結合して形成する基としては、例えば、1つ以上のメチレン基が酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、及び／又はカルボニル基で置換されていてもよいアルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基、又は $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ ）が挙げられる。

アリールスルホニウムカチオンとしては、例えば、トリアリールスルホニウムカチオン、ジアリールアルキルスルホニウムカチオン、アリールジアルキルスルホニウムカチオン、ジアリールシクロアルキルスルホニウムカチオン、及びアリールジシクロアルキルスルホニウムカチオンが挙げられる。

[0188] アリールスルホニウムカチオンに含まれるアリール基としては、フェニル基又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。アリール基は、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子等を有するヘテロ環構造を有するアリール基であってもよい。ヘテロ環構造としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、及びベンゾチオフェン残基等が挙げられる。アリールスルホニウムカチオンが2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

アリールスルホニウムカチオンが必要に応じて有しているアルキル基又は

シクロアルキル基は、炭素数 1～15 の直鎖状アルキル基、炭素数 3～15 の分岐鎖状アルキル基、又は炭素数 3～15 のシクロアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、及びシクロヘキシル基等がより好ましい。

[0189]  $R^{201} \sim R^{203}$  のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、各々独立に、アルキル基（例えば炭素数 1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数 3～15）、アリール基（例えば炭素数 6～14）、アルコキシ基（例えば炭素数 1～15）、シクロアルキルアルコキシ基（例えば炭素数 1～15）、ハロゲン原子（例えばフッ素、ヨウ素）、水酸基、カルボキシル基、エステル基、スルフィニル基、スルホニル基、アルキルチオ基、及びフェニルチオ基等が好ましい。

上記置換基は可能な場合さらに置換基を有していてもよく、例えば、上記アルキル基が置換基としてハロゲン原子を有して、トリフルオロメチル基などのハロゲン化アルキル基となっていることも好ましい。

[0190] 次に、カチオン ( $Za1-2$ ) について説明する。

カチオン ( $Za1-2$ ) は、式 ( $Za1$ ) における  $R^{201} \sim R^{203}$  が、各々独立に、芳香環を有さない有機基を表すカチオンである。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含む芳香族環も包含する。

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

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

[0191]  $R^{201} \sim R^{203}$  のアルキル基及びシクロアルキル基としては、例えば、炭素数 1～10 の直鎖状アルキル基又は炭素数 3～10 の分岐鎖状アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びペンチル基）、

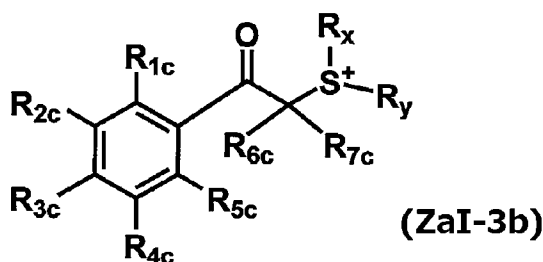
並びに、炭素数3～10のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びノルボルニル基）が挙げられる。

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

[0192] 次に、カチオン（Z a l - 3 b）について説明する。

カチオン（Z a l - 3 b）は、下記式（Z a l - 3 b）で表されるカチオンである。

[0193] [化41]



[0194] 式（Z a l - 3 b）中、

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

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

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

[0195]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 $R_{5c}$ と $R_{6c}$ 、 $R_{6c}$ と $R_{7c}$ 、 $R_{5c}$ と $R_x$ 、及び $R_x$ と $R_y$ は、それぞれ互いに結合して環を形成してもよく、この環は、各々独立に、酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、又はアミド結合を含んでいてもよい。

上記環としては、芳香族又は非芳香族の炭化水素環、芳香族又は非芳香族

のヘテロ環、及びこれらの環が2つ以上組み合わされてなる多環縮合環が挙げられる。環としては、3～10員環が挙げられ、4～8員環が好ましく、5又は6員環がより好ましい。

[0196]  $R_{1c} \sim R_{5c}$  中のいずれか2つ以上、 $R_{6c}$ と $R_{7c}$ 、及び $R_x$ と $R_y$ が結合して形成する基としては、ブチレン基及びペンチレン基等のアルキレン基が挙げられる。このアルキレン基中のメチレン基が酸素原子等のヘテロ原子で置換されていてもよい。

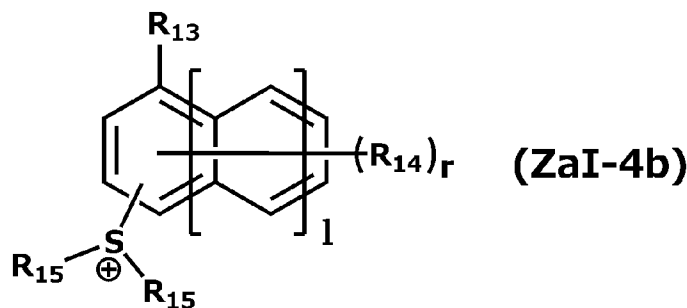
$R_{5c}$ と $R_{6c}$ 、及び $R_{5c}$ と $R_x$ が結合して形成する基としては、単結合又はアルキレン基が好ましい。アルキレン基としては、メチレン基及びエチレン基等が挙げられる。

[0197]  $R_{1c} \sim R_{5c}$ 、 $R_{6c}$ 、 $R_{7c}$ 、 $R_x$ 、 $R_y$ 、並びに、 $R_{1c} \sim R_{5c}$  中のいずれか2つ以上、 $R_{5c}$ と $R_{6c}$ 、 $R_{6c}$ と $R_{7c}$ 、 $R_{5c}$ と $R_x$ 、及び、 $R_x$ と $R_y$ がそれぞれ互いに結合して形成する環は、置換基を有していてもよい。

[0198] 次に、カチオン (Z a I - 4 b) について説明する。

カチオン (Z a I - 4 b) は、下記式 (Z a I - 4 b) で表されるカチオンである。

[0199] [化42]



[0200] 式 (Z a I - 4 b) 中、

l は 0 ~ 2 の整数を表す。

r は 0 ~ 8 の整数を表す。

$R_{13}$  は、水素原子、ハロゲン原子 (例えば、フッ素原子、ヨウ素原子等)、水酸基、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、カルボキシ

ル基、アルコキシカルボニル基、又はシクロアルキル基を有する基（シクロアルキル基そのものであってもよく、シクロアルキル基を一部に含む基であってもよい）を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

$R_{14}$ は、水酸基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、ヨウ素原子等）、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、又はシクロアルキル基を有する基（シクロアルキル基そのものであってもよく、シクロアルキル基を一部に含む基であってもよい）を表す。これらの基は置換基を有してもよい。 $R_{14}$ は、複数存在する場合はそれぞれ独立して、水酸基等の上記基を表す。

$R_{15}$ は、それぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基、又はナフチル基を表す。2つの $R_{15}$ が互いに結合して環を形成してもよい。2つの $R_{15}$ が互いに結合して環を形成するとき、環骨格内に、酸素原子、又は窒素原子等のヘテロ原子を含んでもよい。一態様において、2つの $R_{15}$ がアルキレン基であり、互いに結合して環構造を形成するのが好ましい。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、及び上記ナフチル基、並びに、2つの $R_{15}$ が互いに結合して形成する環は置換基を有してもよい。

[0201] 式 (Z a 1 - 4 b) において、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、及び $R_{15}$ のアルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状であるのが好ましい。アルキル基の炭素数は、1~10が好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -ブチル基、又は $t$ -ブチル基等がより好ましい。

[0202] 次に、式 (Z a 1 1) について説明する。

式 (Z a 1 1) 中、 $R^{204}$ 及び $R^{205}$ は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

$R^{204}$ 及び $R^{205}$ のアリール基としては炭素数2~20が好ましく、フェニル基又はナフチル基がより好ましく、フェニル基が特に好ましい。 $R^{204}$ 及び $R^{205}$ のアリール基は、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子等を有するヘテロ環を有するアリール基であってもよい。ヘテロ環を有するアリール基の骨格

としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、及びベンゾチオフェン等が挙げられる。

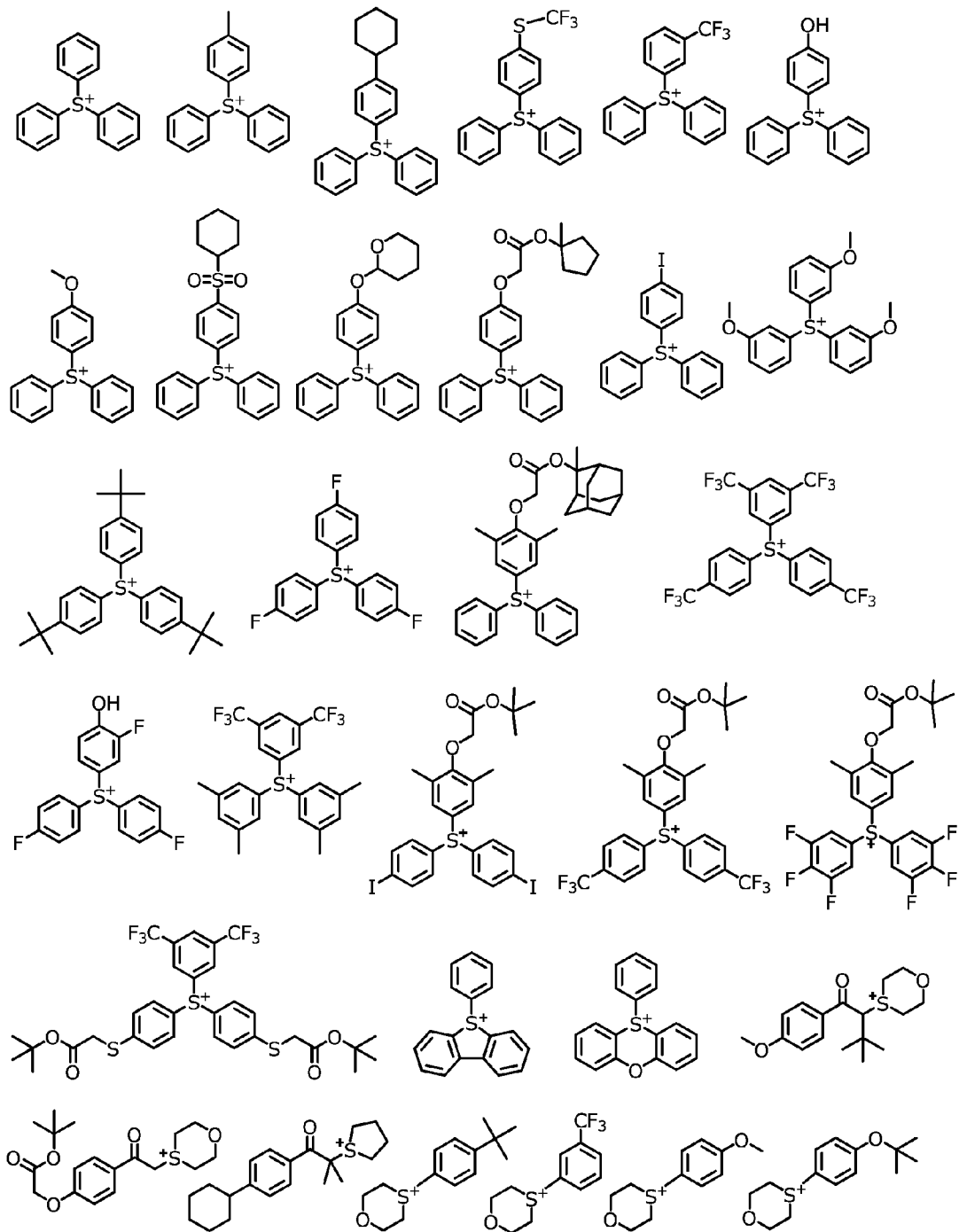
R<sup>204</sup>及びR<sup>205</sup>のアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数1～10の直鎖状アルキル基又は炭素数3～10の分岐鎖状アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又はペンチル基）、又は炭素数3～10のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、又はノルボルニル基）が好ましい。

[0203] R<sup>204</sup>及びR<sup>205</sup>のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基は、各々独立に、置換基を有していてもよい。R<sup>204</sup>及びR<sup>205</sup>のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例えば炭素数6～15）、アルコキシ基（例えば炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基、及びフェニルチオ基等が挙げられる。

[0204] 以下にM<sup>+</sup>で表される有機カチオンの具体例を示すが、本発明は、これに制限されるものではない。

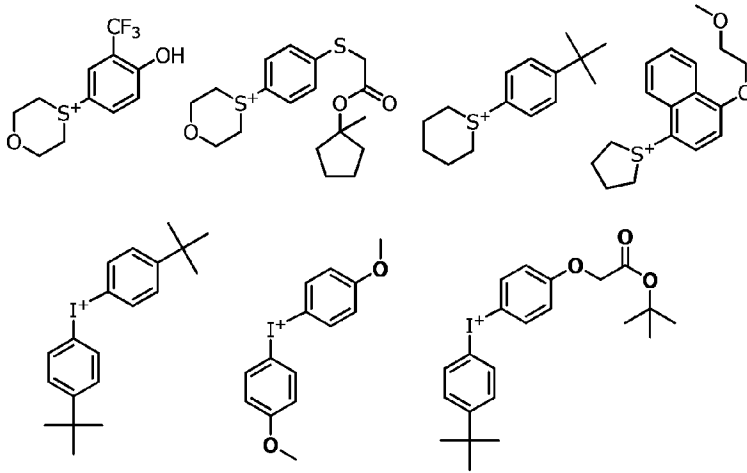
[0205]

[化43]



[0206]

[化44]



[0207] 光分解型オニウム塩化合物PG1中のX<sup>-</sup>で表される有機アニオンとしては、非求核性アニオン（求核反応を起こす能力が著しく低いアニオン）であるのが好ましい。

非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン（脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、及び、カンファースルホン酸アニオン等）、カルボン酸アニオン（脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、及び、アラルキルカルボン酸アニオン等）、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、及びトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオン等が挙げられる。

[0208] 上記有機アニオンとしては、例えば、下記式(DA)で表される有機アニオンであるのも好ましい。

[0209] [化45]

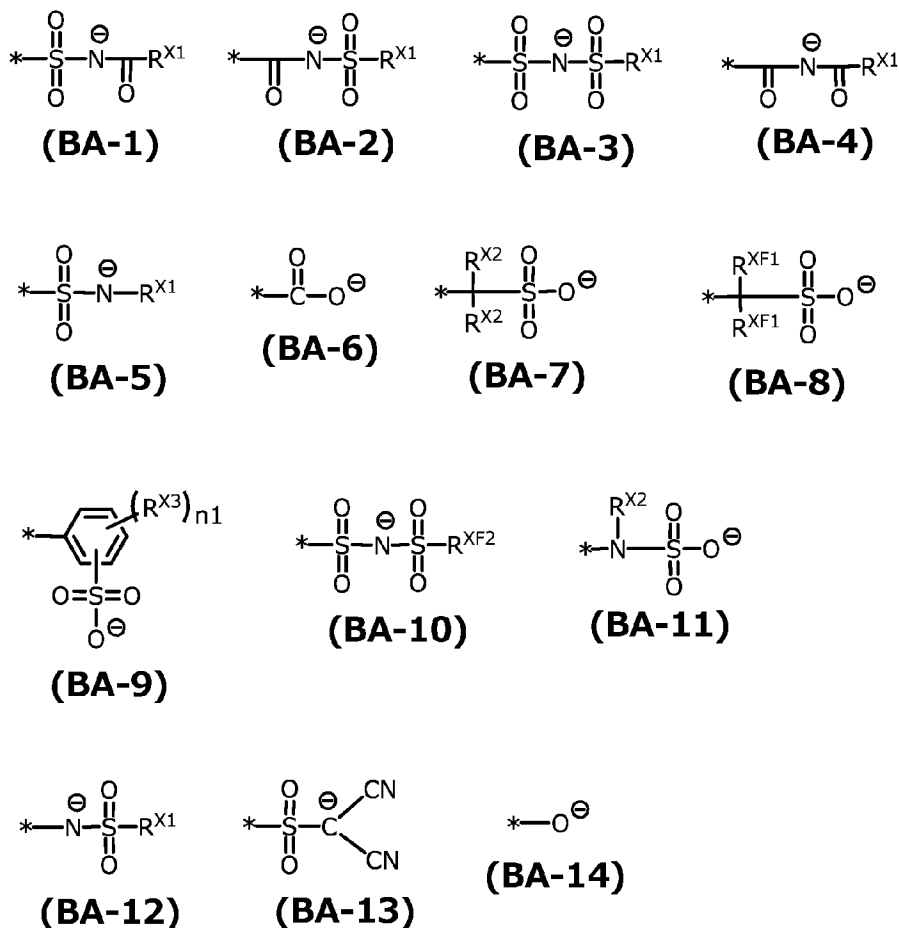


[0210] 式(DA)中、A<sub>31</sub><sup>-</sup>はアニオン性基を表す。R<sub>a1</sub>は水素原子又は1価の有機基を表す。L<sub>a1</sub>は単結合又は2価の連結基を表す。A<sub>31</sub><sup>-</sup>とR<sub>a1</sub>は互いに結合して環を形成してもよい。

[0211] A<sub>31</sub><sup>-</sup>はアニオン性基を表す。A<sub>31</sub><sup>-</sup>で表されるアニオン性基としては、特に制限されないが、例えば、式(BA-1)～(BA-14)で表される基

からなる群から選択される基であるのが好ましく、式 (BA-1)、式 (BA-2)、式 (BA-3)、式 (BA-4)、式 (BA-5)、式 (BA-6)、式 (BA-10)、式 (BA-12)、式 (BA-13)、及び式 (BA-14) がより好ましい。

[0212] [化46]



[0213] 式 (BA-1) ~ (BA-14) 中、\*は結合位置を表す。

式 (BA-1) ~ (BA-5)、及び式 (BA-12) 中、R<sup>X1</sup>は、各々独立に、1価の有機基を表す。

式 (BA-7) 及び式 (BA-11) 中、R<sup>X2</sup>は、各々独立に、水素原子、又は、フッ素原子及びパーフルオロアルキル基以外の置換基を表す。式 (BA-7) における2個のR<sup>X2</sup>は、同一であっても異なってもよい。

式 (BA-8) 中、R<sup>XF1</sup>は、水素原子、フッ素原子、又はパーフルオロア

ルキル基を表す。ただし、2つの $R^{XF1}$ のうち、少なくとも1つはフッ素原子又はパーフルオロアルキル基を表す。式(BA-8)における2つの $R^{XF1}$ は、同一であっても異なってもよい。

式(BA-9)中、 $R^{X3}$ は、水素原子、ハロゲン原子、又は1価の有機基を表す。 $n1$ は、0~4の整数を表す。 $n1$ が2~4の整数を表す場合、複数の $R^{X3}$ は同一であっても異なってもよい。

式(BA-10)中、 $R^{XF2}$ は、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を表す。

式(BA-14)の\*で表される結合位置と結合する相手は、置換基を有していてもよいフェニレン基であるのが好ましい。上記フェニレン基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子等が挙げられる。

[0214] 式(BA-1)~(BA-5)、及び式(BA-12)中、 $R^{X1}$ は、各々独立に、1価の有機基を表す。

$R^{X1}$ としては、アルキル基(直鎖状でも分岐鎖状でもよい。炭素数は1~15が好ましい。)、シクロアルキル基(単環でも多環でもよい。炭素数は3~20が好ましい。)、又はアリール基(単環でも多環でもよい。炭素数は6~20が好ましい。)が好ましい。また、 $R^{X1}$ で表される上記基は、置換基を有していてもよい。

式(BA-5)において $R^{X1}$ 中の、N-と直接結合する原子は、-CO-における炭素原子、及び-SO<sub>2</sub>-における硫黄原子のいずれでもないのも好ましい。

[0215]  $R^{X1}$ におけるシクロアルキル基は単環でも多環でもよい。

$R^{X1}$ におけるシクロアルキル基としては、例えば、ノルボルニル基及びアダマンチル基が挙げられる。

[0216]  $R^{X1}$ におけるシクロアルキル基が有してもよい置換基は、特に制限されないが、アルキル基(直鎖状でも分岐鎖状でもよい。好ましくは炭素数1~5)が好ましい。 $R^{X1}$ におけるシクロアルキル基の環員原子である炭素原子のうち1個以上が、カルボニル炭素原子で置き換わっていてもよい。

[0217]  $R^{X1}$ におけるアルキル基の炭素数は1～10が好ましく、1～5がより好ましい。

$R^{X1}$ におけるアルキル基が有してもよい置換基は、特に制限されないが、例えば、シクロアルキル基、フッ素原子、又はシアノ基が好ましい。上記置換基としてのシクロアルキル基の例は、 $R^{X1}$ がシクロアルキル基である場合において説明したシクロアルキル基と同様である。

$R^{X1}$ におけるアルキル基が、上記置換基としてのフッ素原子を有する場合、上記アルキル基は、パーフルオロアルキル基となってもよい。

また、 $R^{X1}$ におけるアルキル基は、1つ以上の $-CH_2-$ がカルボニル基で置換されていてもよい。

[0218]  $R^{X1}$ におけるアリール基としては、フェニル基が好ましい。

$R^{X1}$ におけるアリール基が有してもよい置換基は、特に制限されないが、アルキル基、フッ素原子、又はシアノ基が好ましい。上記置換基としてのアルキル基の例は、 $R^{X1}$ がアルキル基である場合において説明したアルキル基と同様である。

[0219] 式(BA-7)及び(BA-11)中、 $R^{X2}$ は、各々独立に、水素原子、又はフッ素原子及びパーフルオロアルキル基以外の置換基(例えば、フッ素原子を含まないアルキル基及びフッ素原子を含まないシクロアルキル基が挙げられる。)を表す。式(BA-7)における2つの $R^{X2}$ は、同一であっても異なってもよい。

[0220] 式(BA-8)中、 $R^{XF1}$ は、水素原子、フッ素原子、又はパーフルオロアルキル基を表す。ただし、複数の $R^{XF1}$ のうち、少なくとも1つはフッ素原子又はパーフルオロアルキル基を表す。式(BA-8)における2つの $R^{XF1}$ は、同一であっても異なってもよい。 $R^{XF1}$ で表されるパーフルオロアルキル基の炭素数は、1～15が好ましく、1～10がより好ましく、1～6が更に好ましい。

[0221] 式(BA-9)中、 $R^{X3}$ は、水素原子、ハロゲン原子、又は1価の有機基を表す。 $R^{X3}$ としてのハロゲン原子は、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭

素原子、及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

$R^{X^3}$ としての1価の有機基は、 $R^{X^1}$ として記載した1価の有機基と同様である。

$n_1$ は、0～4の整数を表す。

$n_1$ は、0～2の整数が好ましく、0又は1が好ましい。 $n_1$ が2～4の整数を表す場合、複数の $R^{X^3}$ は同一であっても異なってもよい。

[0222] 式(BA-10)中、 $R^{XF^2}$ は、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を表す。

$R^{XF^2}$ で表されるパーフルオロアルキル基の炭素数は、1～15が好ましく、1～10がより好ましく、1～6が更に好ましい。

[0223] 式(DA)中、 $R_{a_1}$ の1価の有機基の炭素数は、特に制限されないが、炭素数1～30が好ましく、炭素数1～20がより好ましい。

$R_{a_1}$ は、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基であることが好ましい。

アルキル基としては、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、炭素数1～20のアルキル基が好ましく、炭素数1～15のアルキル基がより好ましく、炭素数1～10のアルキル基が更に好ましい。

シクロアルキル基としては、単環でも多環でもよく、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましく、炭素数3～15のシクロアルキル基がより好ましく、炭素数3～10のシクロアルキル基が更に好ましい。

アリール基としては、単環でも多環でもよく、炭素数6～20のアリール基が好ましく、炭素数6～15のアリール基がより好ましく、炭素数6～10のアリール基が更に好ましい。

シクロアルキル基は、環員原子として、ヘテロ原子を含んでもよい。

ヘテロ原子としては、特に制限されないが、窒素原子、酸素原子等が挙げられる。

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

上記アルキル基、シクロアルキル基及びアリアル基は、更に置換基を有してもよい。

また、 $A_{31}$ -と $R_{a1}$ は、互いに結合して、環を形成してもよい。

[0224]  $L_{a1}$ としての2価の連結基としては、特に制限されないが、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、芳香族基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、及びこれらを2つ以上組み合わせてなる基が挙げられる。

アルキレン基は、直鎖状又は分岐鎖状でもよく、炭素数1~20であるのが好ましく、炭素数1~10であるのがより好ましい。

シクロアルキレン基は、単環でも多環でもよく、炭素数3~20であるのが好ましく、炭素数3~10であるのがより好ましい。

芳香族基は、2価の芳香族基であり、炭素数6~20の芳香族基が好ましく、6~15の芳香族基がより好ましい。

芳香族基を構成する芳香環は、芳香族炭化水素環でもよいし、芳香族複素環でもよい。芳香環としては特に制限されないが、例えば、炭素数6~20の芳香環が挙げられ、具体的には、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、及びチオフェン環等が挙げられる。芳香族基を構成する芳香環としては、ベンゼン環又はナフタレン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

アルキレン基、シクロアルキレン基、及び芳香族基は、更に置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子が好ましい。

$L_{a1}$ は、単結合を表すのが好ましい。

[0225] 光分解型オニウム塩化合物PG1としては、例えば、国際公開第2018/193954号の段落[0135]~[0171]、国際公開第2020/066824号の段落[0077]~[0116]、国際公開第2017/154345号の段落[0018]~[0075]及び[0334]~[0335]に開示された光酸発生剤等を使用するのも好ましい。

[0226] 光分解型オニウム塩化合物PG1の分子量は、3000以下が好ましく、2000以下がより好ましく、1000以下が更に好ましい。また、光分解型オニウム塩化合物PG1の分子量は、100以上が好ましい。

## [0227] (光分解型オニウム塩化合物PG2)

また、光分解型オニウム塩化合物の好適態様の他の一例として、下記化合物(1)及び化合物(11)(以下、「化合物(1)及び化合物(11)」を「光分解型オニウム塩化合物PG2」ともいう。)が挙げられる。光分解型オニウム塩化合物PG2は、前述の塩構造部位を2つ以上有し、露光により多価の有機酸を発生する化合物である。

以下、光分解型オニウム塩化合物PG2について説明する。

## [0228] 《化合物(1)》

化合物(1)は、1つ以上の下記構造部位X及び1つ以上の下記構造部位Yを有する化合物であって、活性光線又は放射線の照射によって、下記構造部位Xに由来する下記第1の酸性部位と下記構造部位Yに由来する下記第2の酸性部位とを含む酸を発生する化合物である。

構造部位X：アニオン部位 $A_1^-$ とカチオン部位 $M_1^+$ とからなり、かつ活性光線又は放射線の照射によって $HA_1$ で表される第1の酸性部位を形成する構造部位

構造部位Y：アニオン部位 $A_2^-$ とカチオン部位 $M_2^+$ とからなり、かつ活性光線又は放射線の照射によって $HA_2$ で表される第2の酸性部位を形成する構造部位

但し、化合物(1)は、下記条件Iを満たす。

[0229] 条件I：上記化合物(1)において上記構造部位X中の上記カチオン部位 $M_1^+$ 及び上記構造部位Y中の上記カチオン部位 $M_2^+$ を $H^+$ に置き換えてなる化合物P1が、上記構造部位X中の上記カチオン部位 $M_1^+$ を $H^+$ に置き換えてなる $HA_1$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 $a_1$ と、上記構造部位Y中の上記カチオン部位 $M_2^+$ を $H^+$ に置き換えてなる $HA_2$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 $a_2$ を有し、かつ、上記酸解離定数 $a_1$ よりも上記酸解離定数 $a_2$ の方が大きい。

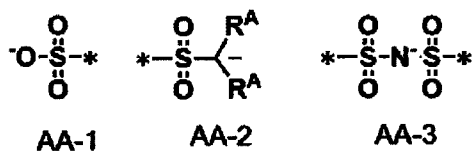
上記化合物P1とは、化合物(1)に活性光線又は放射線を照射した場合に、発生する酸に該当する。

[0230] 化合物(1)が2つ以上の構造部位Xを有する場合、構造部位Xは、各々同一であっても異なってもよい。また、2つ以上の上記A<sub>1</sub><sup>-</sup>、及び、2つ以上の上記M<sub>1</sub><sup>+</sup>は、各々同一であっても異なってもよい。

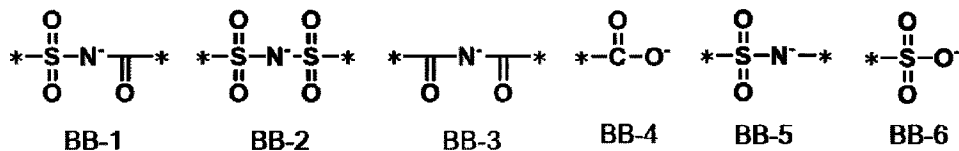
また、化合物(1)中、上記A<sub>1</sub><sup>-</sup>及び上記A<sub>2</sub><sup>-</sup>、並びに、上記M<sub>1</sub><sup>+</sup>及び上記M<sub>2</sub><sup>+</sup>は、各々同一であっても異なってもよいが、上記A<sub>1</sub><sup>-</sup>及び上記A<sub>2</sub><sup>-</sup>は、各々異なっているのが好ましい。

[0231] アニオン部位A<sub>1</sub><sup>-</sup>及びアニオン部位A<sub>2</sub><sup>-</sup>は、負電荷を帯びた原子又は原子団を含む構造部位であり、例えば、以下に示す式(AA-1)～(AA-3)及び式(BB-1)～(BB-6)からなる群から選ばれる構造部位が挙げられる。なお、以下の式(AA-1)～(AA-3)及び式(BB-1)～(BB-6)中、\*は、結合位置を表す。また、R<sup>A</sup>は、1価の有機基を表す。R<sup>A</sup>で表される1価の有機基としては、シアノ基、トリフルオロメチル基、及びメタンスルホニル基等が挙げられる。

[0232] [化47]



[0233] [化48]



[0234] また、カチオン部位M<sub>1</sub><sup>+</sup>及びカチオン部位M<sub>2</sub><sup>+</sup>は、正電荷を帯びた原子又は原子団を含む構造部位であり、例えば、電荷が1価の有機カチオンが挙げられる。なお、有機カチオンとしては特に制限されないが、前述した式(Za I)で表される有機カチオン(カチオン(Za I))又は式(Za II)で表される有機カチオン(カチオン(Za II))が好ましい。

## [0235] 《化合物 (11)》

化合物 (11) は、2つ以上の上記構造部位 X 及び 1つ以上の下記構造部位 Z を有する化合物であって、活性光線又は放射線の照射によって、上記構造部位 X に由来する上記第 1 の酸性部位を 2つ以上と上記構造部位 Z とを含む酸を発生する化合物である。

構造部位 Z : 酸を中和可能な非イオン性の部位

[0236] 上記化合物 (11) は、活性光線又は放射線を照射によって、上記構造部位 X 中の上記カチオン部位  $M_1^+$  を  $H^+$  に置き換えてなる  $HA_1$  で表される酸性部位を有する化合物 P 11 (酸) を発生し得る。つまり、化合物 P 11 は、上記  $HA_1$  で表される酸性部位と、酸を中和可能な非イオン性の部位である構造部位 Z と、を有する化合物を表す。

なお、化合物 (11) 中、構造部位 X の定義、並びに、 $A_1^-$  及び  $M_1^+$  の定義は、前述した化合物 (1) 中の構造部位 X の定義、並びに、 $A_1^-$  及び  $M_1^+$  の定義と同義であり、好適態様も同じである。

また、上記 2つ以上の構造部位 X は、各々同一であっても異なってもよい。また、2つ以上の上記  $A_1^-$ 、及び、2つ以上の上記  $M_1^+$  は、各々同一であっても異なってもよい。

[0237] 構造部位 Z 中の酸を中和可能な非イオン性の部位としては特に制限されず、例えば、プロトンと静電的に相互作用し得る基又は電子を有する官能基を含む部位であるのが好ましい。

プロトンと静電的に相互作用し得る基又は電子を有する官能基としては、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基、又は  $\pi$  共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基等が挙げられる。 $\pi$  共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0238]

[化49]



[0239] プロトンと静電的に相互作用し得る基又は電子を有する官能基の部分構造としては、例えば、クラウンエーテル構造、アザクラウンエーテル構造、1～3級アミン構造、ピリジン構造、イミダゾール構造、及びピラジン構造等が挙げられ、なかでも、1～3級アミン構造が好ましい。

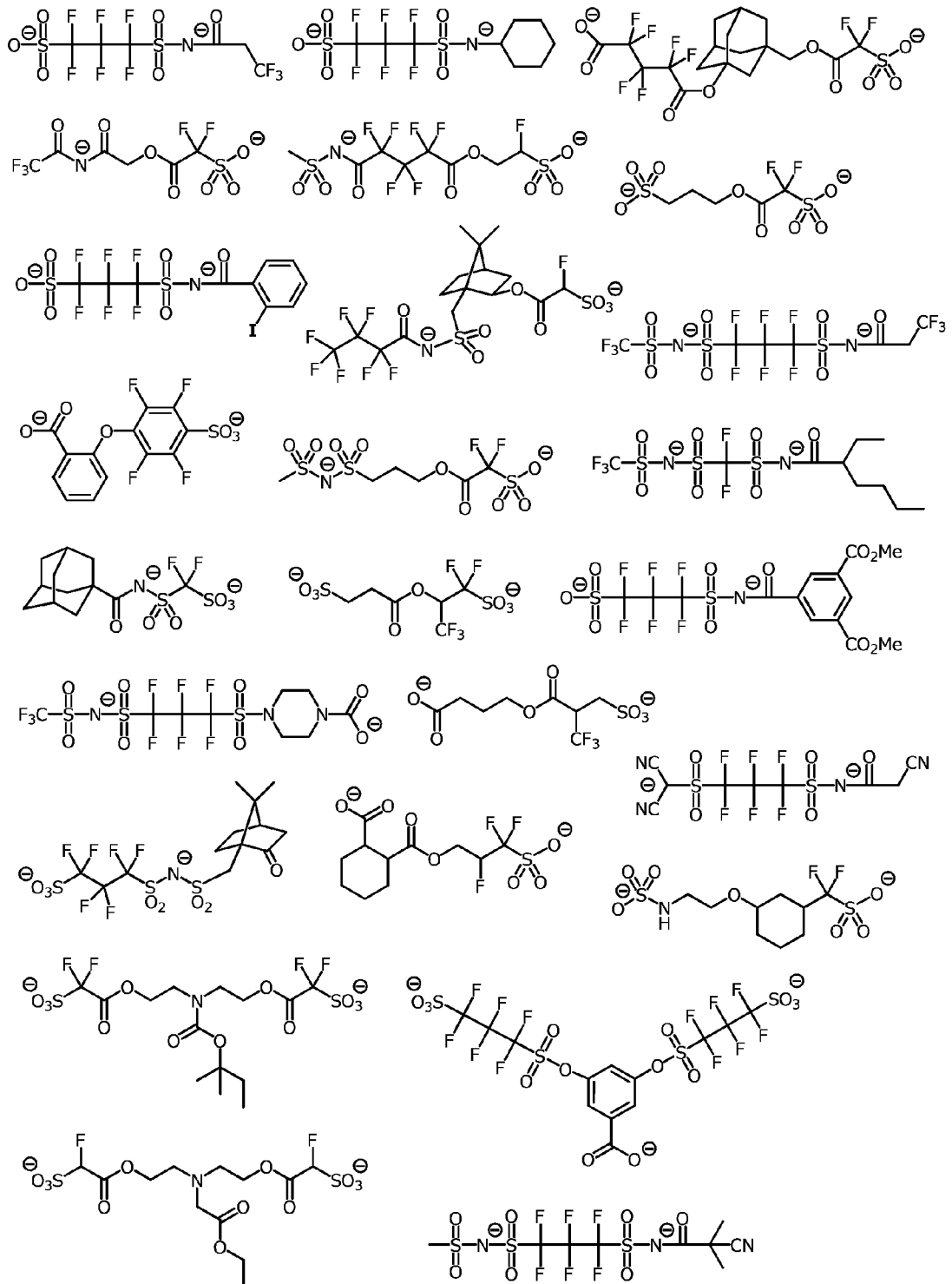
[0240] 光分解型オニウム塩化合物PG2の分子量は100～10000が好ましく、100～2500がより好ましく、100～1500が更に好ましい。

[0241] 光分解型オニウム塩化合物PG2としては、国際公開第2020/158313号の段落[0023]～[0095]に例示された化合物を引用できる。

[0242] 以下、光分解型オニウム塩化合物PG2が有し得る、カチオン以外の部位の一例を示す。

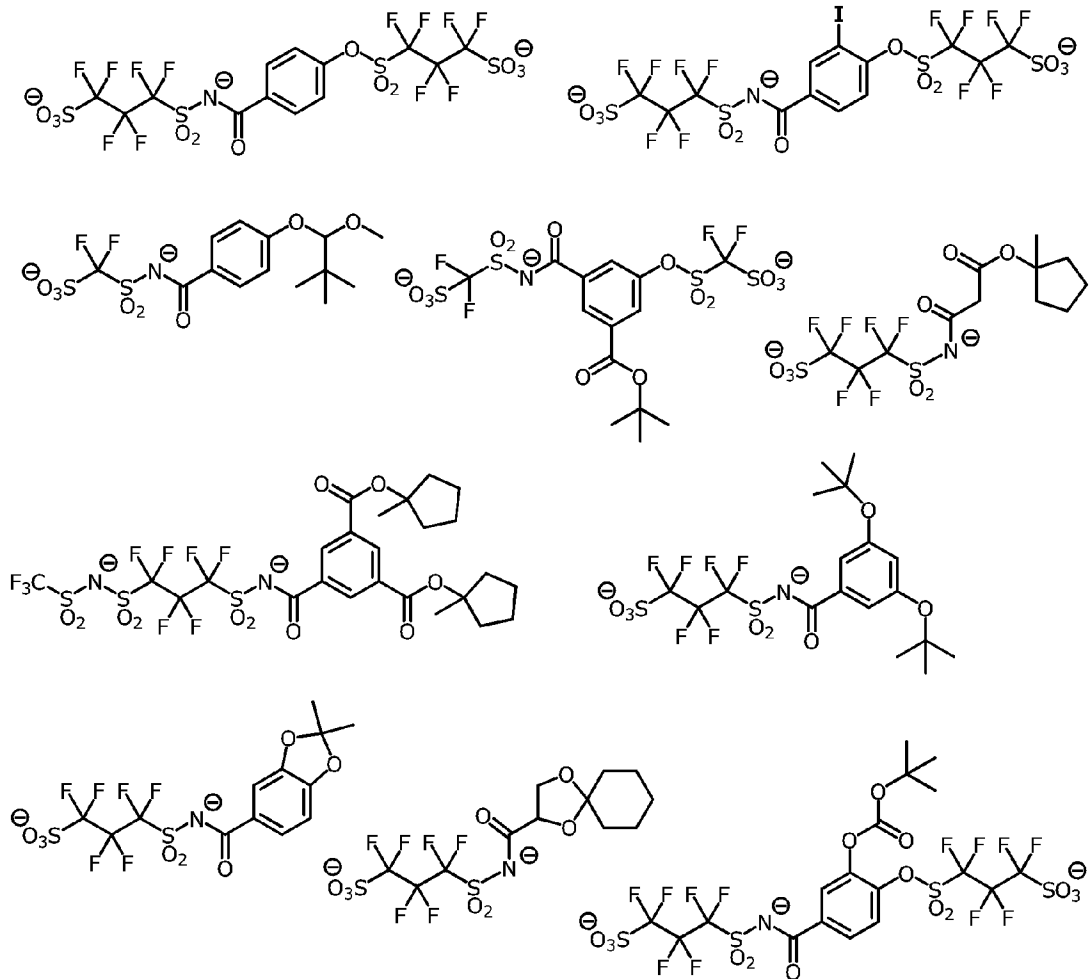
[0243]

[化50]



[0244]

[化51]



[0245] 本発明のレジスト組成物がイオン性化合物を含有する場合、イオン性化合物の含有量は特に制限されないが、レジスト組成物の全固形分に対して、0.5質量%以上が好ましく、1.0質量%以上がより好ましく、5.0質量%以上が更に好ましい。また、イオン性化合物の含有量は、レジスト組成物の全固形分に対して、50.0質量%以下が好ましく、40.0質量%以下がより好ましい。

イオン性化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。2種以上使用する場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であるのが好ましい。

[0246] <疎水性樹脂>

本発明のレジスト組成物は、更に、特定樹脂とは異なる疎水性樹脂を含ん

でいてもよい。

疎水性樹脂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の均一な混合に寄与しなくてもよい。

疎水性樹脂の添加による効果として、現像液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、アウトガスの抑制が挙げられる。

[0247] 疎水性樹脂は、膜表層への偏在化の点から、フッ素原子、珪素原子、及び、樹脂の側鎖部分に含まれた $\text{C H}_3$ 部分構造のいずれか1種以上を有するのが好ましく、2種以上を有することがより好ましい。上記疎水性樹脂は、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。

疎水性樹脂としては、国際公開第2020/004306号の段落[0275]～[0279]に記載される化合物が挙げられる。

[0248] 本発明のレジスト組成物が疎水性樹脂を含む場合、疎水性樹脂の含有量は、レジスト組成物の全固形分に対して、0.01～20.0質量%が好ましく、0.1～15.0質量%がより好ましい。

疎水性樹脂は、1種で使用してもよいし、2種以上使用してもよい。2種以上使用する場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であるのが好ましい。

[0249] <界面活性剤>

レジスト組成物は、界面活性剤を含んでいてもよい。界面活性剤を含むと、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。

界面活性剤は、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤が好ましい。

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

レジスト組成物が界面活性剤を含む場合、界面活性剤の含有量は、レジスト組成物の全固形分に対して、0.0001～2質量%が好ましく、0.0

0.05～1質量%がより好ましい。

界面活性剤は、1種で使用してもよいし、2種以上使用してもよい。2種以上使用する場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であるのが好ましい。

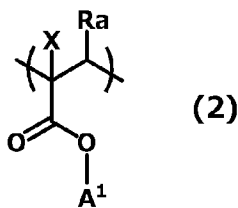
[0250] 本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（レジスト組成物）の好ましい一態様は、

樹脂と溶剤とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

上記樹脂は、下記式（2）で表される繰り返し単位を含む主鎖、及び上記主鎖と結合した下記式（U-1）で表される末端基を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物である。

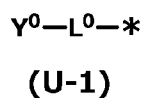
各成分及び各式の詳細は前述したとおりである。

[0251] [化52]



[0252] 式（2）中、Xはハロゲン原子、フッ化アルキル基又はフッ化シクロアルキル基を表す。Raは水素原子又は置換基を表す。A<sup>1</sup>は有機基を表す。

[0253] [化53]

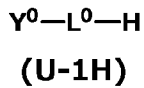


[0254] 上記式（U-1）中、Y<sup>0</sup>は水素原子又は置換基を表す。L<sup>0</sup>はモノマー単位を含まない2価の連結基を表す。\*は主鎖との結合位置を表す。

ただし、\*に水素原子が結合してなる下記式（U-1H）で表される化合物のSP値は2.1MPa<sup>1/2</sup>以上である。

[0255]

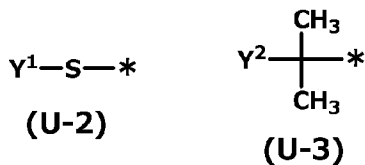
[化54]



[0256] 上記式 (U-1H) 中、 $Y^0$  及び  $L^0$  は、それぞれ上記式 (U-1) 中の  $Y^0$  及び  $L^0$  と同じ意味を表す。

[0257] 上記式 (U-1) で表される末端基が、下記式 (U-2) で表される基及び下記式 (U-3) で表される基からなる群より選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

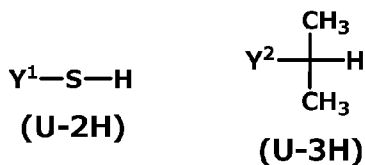
[0258] [化55]



[0259] 上記式 (U-2) 及び上記式 (U-3) 中、 $Y^1$  及び  $Y^2$  は、各々独立に置換基を表す。 $*$  は主鎖との結合位置を表す。

ただし、 $*$  に水素原子が結合してなる下記式 (U-2H) で表される化合物及び下記式 (U-3H) で表される化合物の S P 値はそれぞれ  $2.1 \text{ MP a}^{1/2}$  以上である。

[0260] [化56]



[0261] 上記式 (U-2H) 及び上記式 (U-3H) 中、 $Y^1$  及び  $Y^2$  は、それぞれ上記式 (U-2) 及び上記式 (U-3) 中の  $Y^1$  及び  $Y^2$  と同じ意味を表す。

[0262] また、本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（レジスト組成物）の別の好ましい一態様は、

樹脂と溶剤とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって

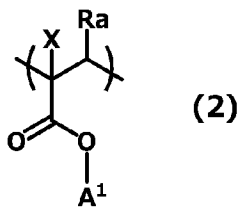
、

上記樹脂は、下記式（２）で表される繰り返し単位を含む主鎖、及び上記主鎖と結合した末端基を含み、

上記末端基のうち少なくとも１つは、下記式（Ｔ－１）～（Ｔ－７）のいずれかで表される基を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物である。

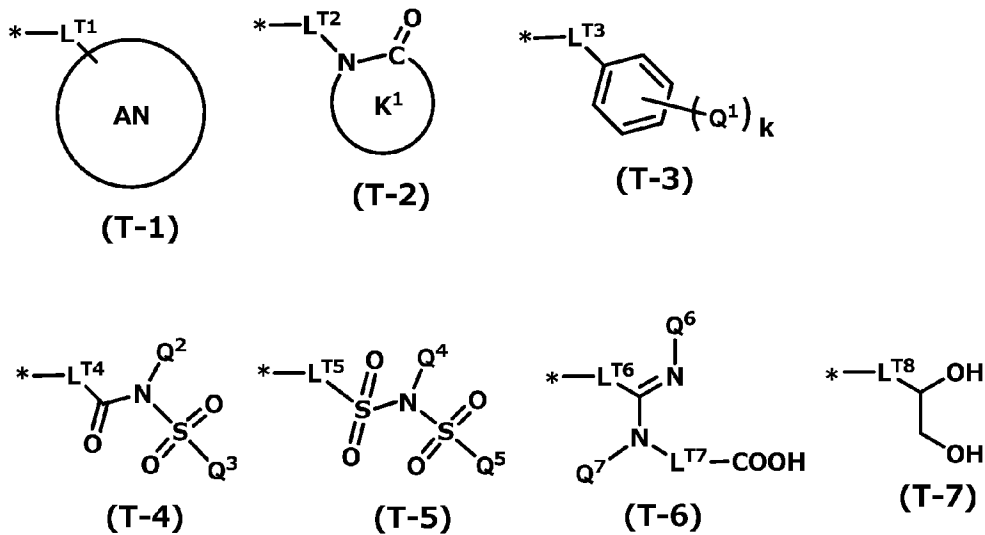
各成分及び各式の詳細は前述したとおりである。

[0263] [化57]



[0264] 式（２）中、Xはハロゲン原子、フッ化アルキル基又はフッ化シクロアルキル基を表す。Raは水素原子又は置換基を表す。A<sup>1</sup>は有機基を表す。

[0265] [化58]



[0266] 上記式（Ｔ－１）～（Ｔ－７）中、L<sup>T1</sup>～L<sup>T8</sup>は、各々独立に単結合又は２価の連結基を表す。ANは窒素含有芳香族基を表す。K<sup>1</sup>はC O及びNを含む環を表す。Q<sup>1</sup>はスルホン酸基、アルキルカルボニル基、アリアルカルボニル基、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、 $-CO-NQ^8Q^9$ 、 $-SO_2-N$

$Q^8Q^9$ 、 $-CO-NQ^8-CO-Q^9$ 、 $-CO-NQ^8-SO_2-Q^9$ 、 $-SO_2-NQ^8-CO-Q^9$ 、又は $-SO_2-NQ^8-SO_2-Q^9$ を表す。kは1~5の整数を表す。kが2以上である場合、複数存在する $Q^1$ は互いに同一でも異なってもよい。 $Q^2$ 、 $Q^4$ 、 $Q^6$ 及び $Q^7$ は、各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基又は窒素含有芳香族基を表す。 $Q^3$ 及び $Q^5$ は、各々独立にアルキル基、アリール基又は窒素含有芳香族基を表す。 $Q^8$ 及び $Q^9$ は、各々独立に水素原子又は置換基を表す。 $Q^8$ 及び $Q^9$ は、各々独立に式(T-3)中に記載されているベンゼン環又は $L^{T3}$ と結合してもよい。\*は結合位置を表す。

[0267] [レジスト膜、パターン形成方法]

本発明は、上記レジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜、及び上記レジスト膜を用いるパターン形成方法にも関する。

本発明のパターン形成方法は、上記レジスト組成物を用いて膜を形成する工程と、上記膜を露光する工程と、露光された膜を現像液を用いて現像する工程と、を有する、パターン形成方法であることが好ましい。

[0268] 上記パターン形成方法の手順は特に制限されないが、以下の工程を有するのが好ましい。

工程1：レジスト組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程

工程2：レジスト膜を活性光線又は放射線で露光する工程

工程3：露光されたレジスト膜を現像液を用いて現像する工程

以下、上記それぞれの工程の手順について詳述する。

[0269] <工程1：レジスト膜形成工程>

工程1は、レジスト組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程である。

[0270] レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する方法としては、例えば、レジスト組成物を基板上に塗布する方法が挙げられる。

なお、塗布前にレジスト組成物を必要に応じてフィルター濾過するのが好ましい。フィルターのポアサイズは、 $0.1\mu m$ 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。

[0271] レジスト組成物は、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、二酸化シリコンで被覆されたシリコン）上に、スピナー又はコーター等の適当な塗布方法により塗布できる。塗布方法は、スピナーを用いたスピン塗布が好ましい。スピナーを用いたスピン塗布をする際の回転数は、 $1000\sim 3000\text{rpm}$  (rotations per minute) が好ましい。

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

[0272] 乾燥方法としては、例えば、加熱して乾燥する方法が挙げられる。加熱は通常の露光機、及び／又は、現像機に備わっている手段で実施でき、ホットプレート等を用いて実施してもよい。加熱温度は $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $80\sim 140^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。加熱時間は $30\sim 1000$ 秒が好ましく、 $60\sim 800$ 秒がより好ましく、 $60\sim 600$ 秒が更に好ましい。

[0273] レジスト膜の膜厚は特に制限されないが、より高精度な微細パターンを形成できる点から、 $10\sim 120\text{nm}$ が好ましい。なかでも、EUV露光及びEB露光とする場合、レジスト膜の膜厚としては、 $10\sim 65\text{nm}$ がより好ましく、 $15\sim 50\text{nm}$ が更に好ましい。また、ArF液浸露光とする場合、レジスト膜の膜厚としては、 $10\sim 120\text{nm}$ がより好ましく、 $15\sim 90\text{nm}$ が更に好ましい。

[0274] なお、レジスト膜の上層にトップコート組成物を用いてトップコートを形成してもよい。

トップコート組成物は、レジスト膜と混合せず、更にレジスト膜上層に均一に塗布できるのが好ましい。トップコートは、特に限定されず、従来公知

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

例えば、特開2013-061648号公報に記載されたような塩基性化合物を含むトップコートを、レジスト膜上に形成するのが好ましい。

また、トップコートは、エーテル結合、チオエーテル結合、水酸基、チオール基、カルボニル結合、及びエステル結合からなる群より選択される基又は結合を少なくとも一つ含む化合物を含むのも好ましい。

[0275] <工程2：露光工程>

工程2は、レジスト膜を露光する工程である。

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

活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極端紫外線、X線、及び電子線が挙げられ、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下、特に好ましくは1～200nmの波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F<sub>2</sub>エキシマレーザー(157nm)、EUV(13nm)、X線、及び電子線が挙げられる。活性光線又は放射線としては、極端紫外線、X線又は電子線が好ましい。

[0276] 露光後、現像を行う前に露光後加熱処理(露光後ベークともいう。)を行うのが好ましい。露光後加熱処理により露光部の反応が促進され、感度及びパターン形状がより良好となる。

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

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

加熱は通常の露光機及び／又は現像機に備わっている手段で実施でき、ホットプレート等を用いてもよい。

[0277] <工程 3 : 現像工程>

工程 3 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。

現像液は、アルカリ現像液であっても、有機溶剤を含む現像液（以下、有機系現像液ともいう）であってもよいが、有機系現像液であることが好ましい。

[0278] 現像方法としては、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止して現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、及び一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）が挙げられる。

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

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

現像液の温度は0～50℃が好ましく、15～35℃がより好ましい。

[0279] アルカリ現像液は、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。アルカリ水溶液の種類は特に制限されないが、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドに代表される4級アンモニウム塩、無機アルカリ、1級アミン、2級アミン、3級アミン、アルコールアミン、又は、環状アミン等を含むアルカリ水溶液が挙げられる。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、界面活性剤等を適当量添加してもよい。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常、0.1～20質量%であることが好ましい。アルカリ現像液のpHは、通常、10.0～15.0であることが好ましい。

[0280] 有機系現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、ア

ミド系溶剤、エーテル系溶剤、及び炭化水素系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤を含有する現像液であるのが好ましい。

[0281] 上記の溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤又は水と混合してもよい。現像液全体としての含水率は、50質量%未満が好ましく、20質量%未満がより好ましく、10質量%未満が更に好ましく、実質的に水分を含有しないのが特に好ましい。

有機系現像液に対する有機溶剤の含有量は、現像液の全量に対して、50質量%以上100質量%以下が好ましく、80質量%以上100質量%以下がより好ましく、90質量%以上100質量%以下が更に好ましく、95質量%以上100質量%以下が特に好ましい。

[0282] <他の工程>

上記パターン形成方法は、工程3の後に、リンス液を用いて洗浄する工程を含むのが好ましい。

[0283] アルカリ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、界面活性剤を適量添加してもよい。

リンス液には、界面活性剤を適量添加してもよい。

[0284] 有機系現像液を用いた現像工程の後のリンス工程に用いるリンス液は、パターンを溶解しないものであれば特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用できる。リンス液は、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤を含有するリンス液を用いるのが好ましい。

[0285] リンス工程の方法は特に限定されず、例えば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつつける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、及び基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）等が挙げられる。

また、本発明のパターン形成方法は、リンス工程の後に加熱工程（P o s

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

[0286] 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3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）の加工方法は特に限定されないが、工程3で形成されたパターンをマスクとして、基板（又は、下層膜及び基板）に対してドライエッチングを行うことにより、基板にパターンを形成する方法が好ましい。ドライエッチングは、酸素プラズマエッチングが好ましい。

[0287] レジスト組成物、及び本発明のパターン形成方法において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のが好ましい。これら材料に含まれる不純物の含有量は、1質量ppm (parts per million) 以下が好ましく、10質量ppb (parts per billion) 以下がより好ましく、100質量ppt (parts per trillion) 以下が更に好ましく、10質量ppt以下が特に好ましく、1質量ppt以下が最も好ましい。ここで、金属不純物としては、例えば、Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W、及びZn等が挙げられる。

[0288] 各種材料から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、フィルターを用いた濾過が挙げられる。フィルターを用いた濾過の詳細は、国際公開第2020/004306号の段落[0321]に記載される。

[0289] また、各種材料に含まれる金属等の不純物を低減する方法としては、例え

ば、各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する方法、各種材料を構成する原料に対してフィルター濾過を行う方法、及び装置内をテフロン（登録商標）でライニングする等してコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う方法等が挙げられる。

[0290] フィルター濾過の他、吸着材による不純物の除去を行ってもよく、フィルター濾過と吸着材とを組み合わせ使用してもよい。吸着材としては、公知の吸着材を使用でき、例えば、シリカゲル及びゼオライト等の無機系吸着材、並びに、活性炭等の有機系吸着材を使用できる。上記各種材料に含まれる金属等の不純物を低減するためには、製造工程における金属不純物の混入を防止する必要がある。製造装置から金属不純物が十分に除去されたかどうかは、製造装置の洗浄に使用された洗浄液中に含まれる金属成分の含有量を測定して確認できる。使用後の洗浄液に含まれる金属成分の含有量は、100質量ppm以下が好ましく、10質量ppm以下がより好ましく、1質量ppm以下が更に好ましい。

[0291] また、レジスト組成物は、不純物として水を含む場合もある。不純物として水を含む場合、水の含有量としては、少ない程好ましいが、レジスト組成物全体に対して、1～30000質量ppm含まれていてもよい。

また、レジスト組成物は、不純物として残存モノマー（例えば、特定樹脂の合成に使用された原料モノマーに由来するモノマー（単量体））を含む場合もある。不純物として残存モノマーを含む場合、残存モノマーの含有量としては、少ない程好ましいが、レジスト組成物の全固形分に対して、1～30000質量ppm含まれていてもよい。

[0292] リンス液等の有機系処理液には、静電気の帯電、引き続き生じる静電気放電に伴う、薬液配管及び各種パーツ（フィルター、オーリング、チューブ等）の故障を防止する為、導電性の化合物を添加してもよい。導電性の化合物は特に制限されないが、例えば、メタノールが挙げられる。添加量は特に制限されないが、好ましい現像特性又はリンス特性を維持する点で、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。

薬液配管としては、例えば、SUS（ステンレス鋼）、又は、帯電防止処理の施されたポリエチレン、ポリプロピレン、若しくは、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、又は、パーフロオロアルコキシ樹脂等）で被膜された各種配管を使用できる。フィルター及びOリングに関しても同様に、帯電防止処理の施されたポリエチレン、ポリプロピレン、又は、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、又は、パーフロオロアルコキシ樹脂等）を使用できる。

[0293] [電子デバイスの製造方法]

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

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

### 実施例

[0294] 以下に実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。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することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0295] [感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の各種成分]

[樹脂]

樹脂として、下記表4に示したA-1～A-33、B-1～B-6を使用した。各樹脂の主鎖は表4の繰返し単位1～3を表4に示した含有量（mol%）で含む。繰返し単位1～3の含有量は、主鎖中の全繰返し単位に対する各繰返し単位のモル基準の含有率である。各樹脂の主鎖には、表4に示した末端基が結合している。表4には末端基のSP値と分子量（高分子型特定末端基の場合はGPC測定による数平均分子量）を記載した。また、表4には各樹脂のGPC測定による数平均分子量（全体Mn）と、主鎖の数平均分子量（主鎖Mn）も記載した。主鎖Mnは、全体Mnから末端基の

分子量を引くことで求めた。

A-1～A-33、B-1～B-6はいずれも活性光線又は放射線の照射により分解する主鎖を含む。A-1～A-33は特定樹脂に該当し、B-1～B-6は特定樹脂に該当しない。

[0296]

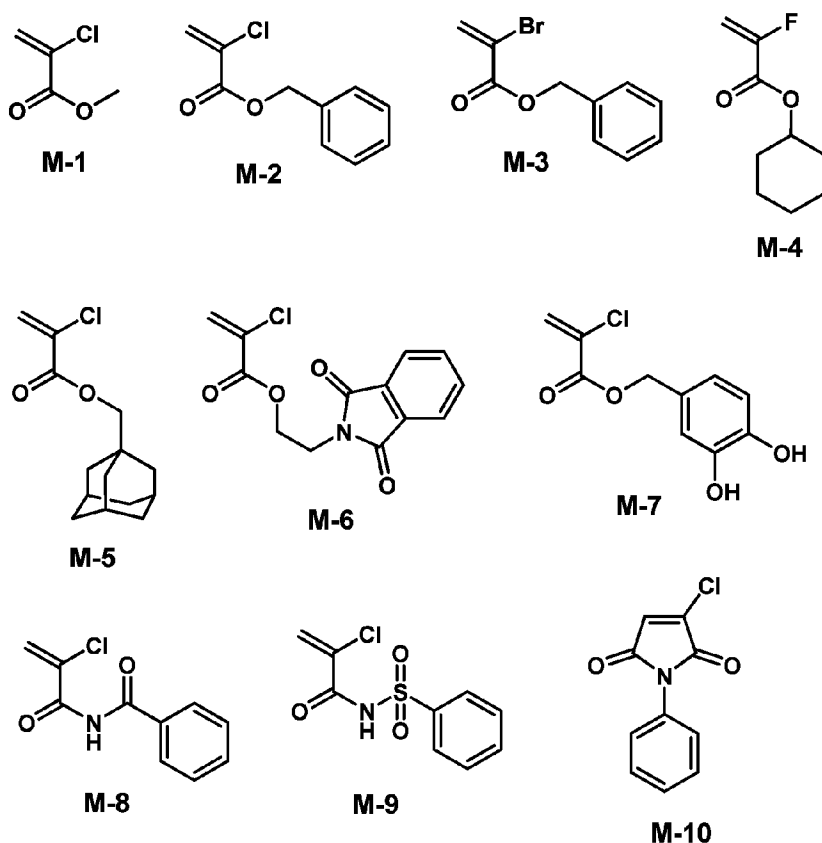
[表4]

樹脂	主鎖						末端基			数平均分子量	
	繰り返し単位 1		繰り返し単位 2		繰り返し単位 3		種類	SP値 (MPa <sup>1/2</sup> )	分子量	全体 Mn	主鎖 Mn
	種類	mol%	種類	mol%	種類	mol%					
A-1	N-2	25	M-1	51	N-4	24	M-110	21.69	157	12000	11843
A-2	N-2	49	M-1	25	M-2	26	M-110	21.69	157	14000	13843
A-3	N-2	49	M-1	51	-	-	M-110	21.69	157	8000	7843
A-4	N-2	49	M-1	51	-	-	M-111	22.48	210	14000	13790
A-5	N-2	49	M-1	51	-	-	M-116	24.13	266	30000	29734
A-6	N-2	49	M-1	51	-	-	M-104	25.10	158	32000	31842
A-7	N-2	49	M-1	51	-	-	M-105	25.69	131	9500	9369
A-8	N-2	49	M-1	51	-	-	M-114	26.63	175	15000	14825
A-9	N-2	49	M-1	51	-	-	M-113	27.34	225	18000	17775
A-10	N-2	49	M-1	51	-	-	M-117	29.29	255	18000	17745
A-11	N-2	49	M-1	51	-	-	M-122	30.84	108	19500	19392
A-12	N-2	49	M-1	51	-	-	P-22	21.62	2671	11000	8329
A-13	N-2	49	M-1	51	-	-	P-29	22.10	2771	12000	9229
A-14	N-2	49	M-1	51	-	-	P-28	23.14	3622	37000	33378
A-15	N-2	49	M-1	51	-	-	P-27	23.82	3177	48000	44823
A-16	N-2	49	M-1	51	-	-	P-31	24.10	7987	49000	41013
A-17	N-2	49	M-1	51	-	-	P-26	25.26	3630	54000	50371
A-18	N-2	49	M-1	51	-	-	P-20	26.06	4309	52500	48191
A-19	N-2	49	M-1	51	-	-	P-30	27.39	2046	41000	38954
A-20	N-1	46	M-3	54	-	-	M-111	22.48	210	13000	12790
A-21	N-2	44	M-4	56	-	-	M-111	22.48	210	15000	14790
A-22	N-3	41	M-5	59	-	-	M-111	22.48	210	18000	17790
A-23	N-4	48	M-6	52	-	-	M-105	25.69	131	21000	20869
A-24	N-5	48	M-7	52	-	-	M-105	25.69	131	9500	9369
A-25	N-6	47	M-8	53	-	-	M-105	25.69	131	8000	7869
A-26	N-7	46	M-9	54	-	-	M-122	30.84	108	32000	31892
A-27	N-8	46	M-10	54	-	-	M-122	30.84	108	25000	24892
A-28	-	-	M-7	100	-	-	M-122	30.84	108	15000	14892
A-29	N-3	20	M-7	56	N-4	24	P-29	22.10	2771	31000	28229
A-30	N-5	48	M-7	52	-	-	P-29	22.10	2771	27000	24229
A-31	N-6	47	M-8	53	-	-	P-29	22.10	2771	26000	23229
A-32	N-7	46	M-9	54	-	-	P-26	25.26	3630	22000	18371
A-33	N-8	46	M-10	54	-	-	P-26	25.26	3630	29000	25371
B-1	N-1	48	M-1	52	-	-	M-101	19.45	69	32000	31931
B-2	N-1	48	M-1	52	-	-	M-102	17.47	102	48000	47898
B-3	N-1	48	M-1	52	-	-	M-108	20.02	191	14000	13809
B-4	N-1	46	M-1	54	-	-	P-1R	20.77	4064	42000	37937
B-5	N-1	48	M-1	52	-	-	P-2R	20.29	2212	29000	26789
B-6	N-1	46	M-1	54	-	-	P-3R	18.87	2334	15000	12666

[0297] 表4の繰り返し単位1～3の種類(M-1～M-10、N-1～N-8)に対応するモノマーの構造式を以下に示す。なお、繰り返し単位に対応するモノマーとは、そのモノマーの重合性基が重合反応したと考えた場合に得ら

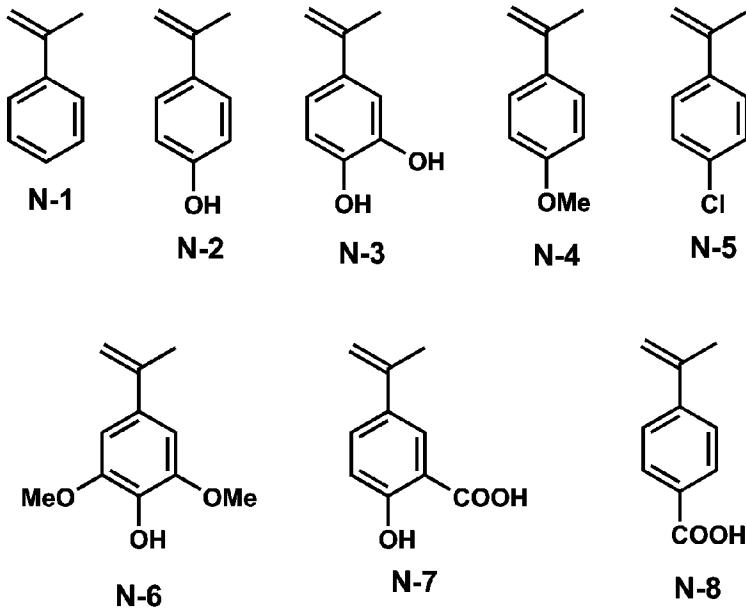
れる構造が、その繰り返し単位の構造であるものをいい、その繰り返し単位が実際にそのモノマーを用いて得られたものである必要はない（例えば、別のモノマーを用いて重合反応を行った後で、化学反応により構造を変更して、その繰り返し単位を得てもよい）。例えば、樹脂A-6はN-2を「対応するモノマー」とする繰り返し単位を有するが、後述する合成例に示すように、A-6はN-2を用いて得られたものではなく、N-2aを用いて得られたものについて、化学反応により構造を変更したものである。

[0298] [化59]



[0299]

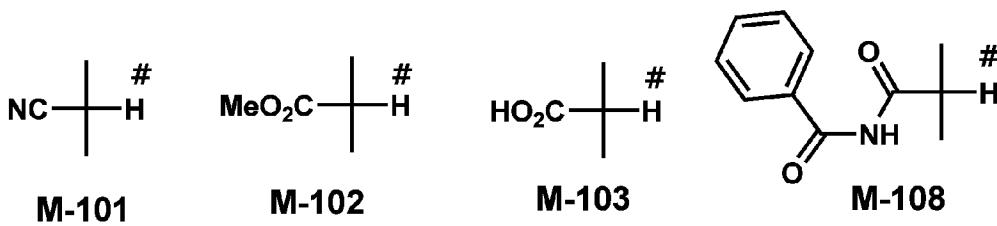
[化60]



[0300] 表4の末端基の「種類」のうち、M-104、M-105、M-110、M-111、M-113、M-114、M-116、M-117、M-122は、前掲した式(U-1H)で表される化合物の具体例にそれぞれ対応しており、前掲の構造式中に記載された#の下の水素原子が取り除かれてなる基(低分子型特定末端基)である。

表4の末端基の「種類」のうち、M-101、M-102及びM-108は、下記構造式の化合物にそれぞれ対応しており、下記構造式中に記載された#の下の水素原子が取り除かれてなる基である。なお、参考のためM-103も記載した。

[0301] [化61]



[0302] 上記構造式で表される化合物M-101~M-103、及びM-108の

分散エネルギー項 ( $\delta_D$ )、分極エネルギー項 ( $\delta_P$ )、水素結合エネルギー項 ( $\delta_H$ )、及びSP値を下記表5に示す。

[0303] [表5]

No	$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$	SP値 (MPa <sup>1/2</sup> )
M-101	15.26	10.83	5.32	19.45
M-102	15.55	5.09	6.13	17.47
M-103	15.29	4.90	10.99	19.46
M-108	17.83	6.30	6.56	20.02

[0304] 表4の末端基の「種類」のうち、P-20、P-22、P-26、P-27、P-28、P-29、P-30、P-31は、下記表6に示す末端基（高分子型特定末端基）である。また、表6にはP-1R、P-2R、P-3Rについても記載した。

表6に示す末端基は、式(U-1)のL<sup>o</sup>として、表6に記載したL<sup>o</sup>（連結基）を有し、式(U-1)のY<sup>o</sup>として、表6に記載したY<sup>o</sup>（ポリマー鎖）を有する。

表6に記載したL<sup>o</sup>（連結基）のM-123~M-126は、前掲した式(L-1)で表される化合物の具体例にそれぞれ対応しており、前掲の構造式中に記載された#<sup>1</sup>の下の水素原子が取り除かれて主鎖と結合し、#<sup>2</sup>の下の水素原子が取り除かれてY<sup>o</sup>と結合する連結基である。

表6に記載したY<sup>o</sup>（ポリマー鎖）は、表6に示したモノマー単位1~3を表6に示した含有量(mol%)で含む。モノマー単位1~3の含有量は、Y<sup>o</sup>中の全繰返し単位に対する各繰返し単位のモル基準の含有率である。また、表6には、各種のモノマー単位の量体数(各種のモノマー単位の数)も記載した。表6のモノマー単位1~3の種類(W-1、W-2、W-3、W-7、W-20、W-21、W-35、W-38、W-47、W-54、W-55、W-56、W-57)に対応するモノマーは、それぞれ前掲したものである。

[0305]

[表6]

末端基	L <sup>0</sup> (連結基)	Y <sup>0</sup> (ポリマー鎖)									SP値 (MPa <sup>1/2</sup> )	末端基 のMn
		モノマー単位1			モノマー単位2			モノマー単位3				
		種類	量体数	mol%	種類	量体数	mol%	種類	量体数	mol%		
P-20	M-123	W-38	21	100.0	—	0	0.0	—	0	0.0	26.06	4309
P-21	M-124	W-20	10	100.0	—	0	0.0	—	0	0.0	23.85	1929
P-22	M-123	W-35	10	100.0	—	0	0.0	—	0	0.0	21.62	2671
P-23	M-123	W-38	19	70.4	W-1	8	29.6	—	0	0.0	23.96	4945
P-24	M-123	W-38	10	66.7	W-3	5	33.3	—	0	0.0	23.73	2801
P-25	M-125	W-38	5	23.8	W-1	10	47.6	W-7	6	28.6	21.26	4509
P-26	M-125	W-38	16	88.9	W-2	2	11.1	—	0	0.0	25.26	3630
P-27	M-125	W-21	14	87.5	W-55	2	12.5	—	0	0.0	23.82	3177
P-28	M-126	W-21	15	83.3	W-56	3	16.7	—	0	0.0	23.14	3622
P-29	M-126	W-21	10	66.7	W-54	3	20.0	W-57	2	13.3	22.10	2771
P-30	M-126	W-47	8	80.0	W-54	2	20.0	—	0	0.0	27.39	2046
P-31	M-123	W-38	40	100.0	—	0	0.0	—	0	0.0	24.10	7987
P-1 R	M-123	W-21	8	38.1	W-56	13	61.9	—	0	0.0	20.77	4064
P-2 R	M-123	W-21	3	27.3	W-56	8	72.7	—	0	0.0	20.29	2212
P-3 R	M-123	W-56	12	100.0	—	0	0.0	—	0	0.0	18.87	2334

## [0306] &lt; A-6 の合成例 &gt;

窒素気流下にて、シクロヘキサノン 0.99 g を 3 つ口フラスコに入れ、これを 85 °C に加熱した。次いで、上記 3 つ口フラスコ内に、モノマー M-1 を 12.2 g と、モノマー N-2 a を 17.8 g と、重合開始剤 VA-057 (富士フィルム和光純薬株式会社製) の 20 質量% シクロヘキサノン溶液を 0.3 g と、シクロヘキサノンを 3.47 g との混合溶液を 4 時間かけて滴下し、滴下終了後、更に 85 °C にて 2 時間反応させた。反応終了後、反応液を放冷した。次いで、放冷後の反応液を、攪拌したメタノール 300 g 中に滴下し、滴下により析出した粉体をろ取して乾燥することで、A-6 a を得た。

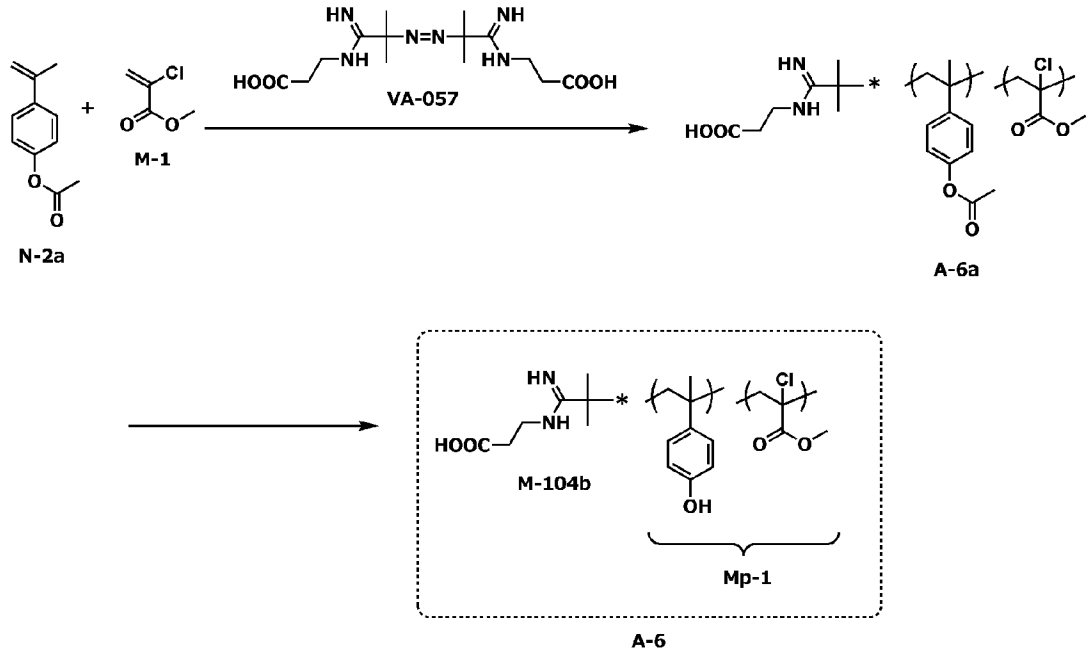
次いで、窒素気流下にて、A-6 a (全量)、シクロヘキサノン 12.0 g、メタノール 12.0 g を 3 つ口フラスコに入れ攪拌した。次いで、上記 3 つ口フラスコ内に、トリエチルアミン 2 g を添加し、80 °C にて 16 時間反応させた。

反応終了後、反応液を放冷した。次いで、放冷後の反応液に酢酸エチル 200 g を加え、0.1 mol/l 塩酸 70 g を用いて洗浄し、更に水 70 g を用いて洗浄した。得られた酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール 20 g に溶解させた後、得られた溶液を水 200 g 中に滴下し、析出した粉体をろ取

して乾燥することで、A-6を9.8g得た。

[0307] A-6は、下記Mp-1で表される主鎖と、主鎖と結合した下記M-104bで表される末端基（前掲のM-104の#の下の水素原子が取り除かれてなる基）とを有する。M-104b中の\*は主鎖との結合位置を表す。

[0308] [化62]



[0309] <A-11の合成例>

窒素気流下にて、シクロヘキサノン0.99gを3つ口フラスコに入れ、これを85℃に加熱した。次いで、上記3つ口フラスコ内に、モノマーM-1を12.2gと、モノマーN-2aを17.8gと、 $\alpha$ -チオグリセロール0.3g（東京化成社製）、重合開始剤V-601（富士フィルム和光純薬株式会社製）の20質量%シクロヘキサノン溶液を0.1gと、シクロヘキサノンを3.47gとの混合溶液を4時間かけて滴下し、滴下終了後、更に85℃にて2時間反応させた。反応終了後、反応液を放冷した。次いで、放冷後の反応液を、攪拌したメタノール300g中に滴下し、滴下により析出した粉体をろ取して乾燥することで、A-11aを得た。

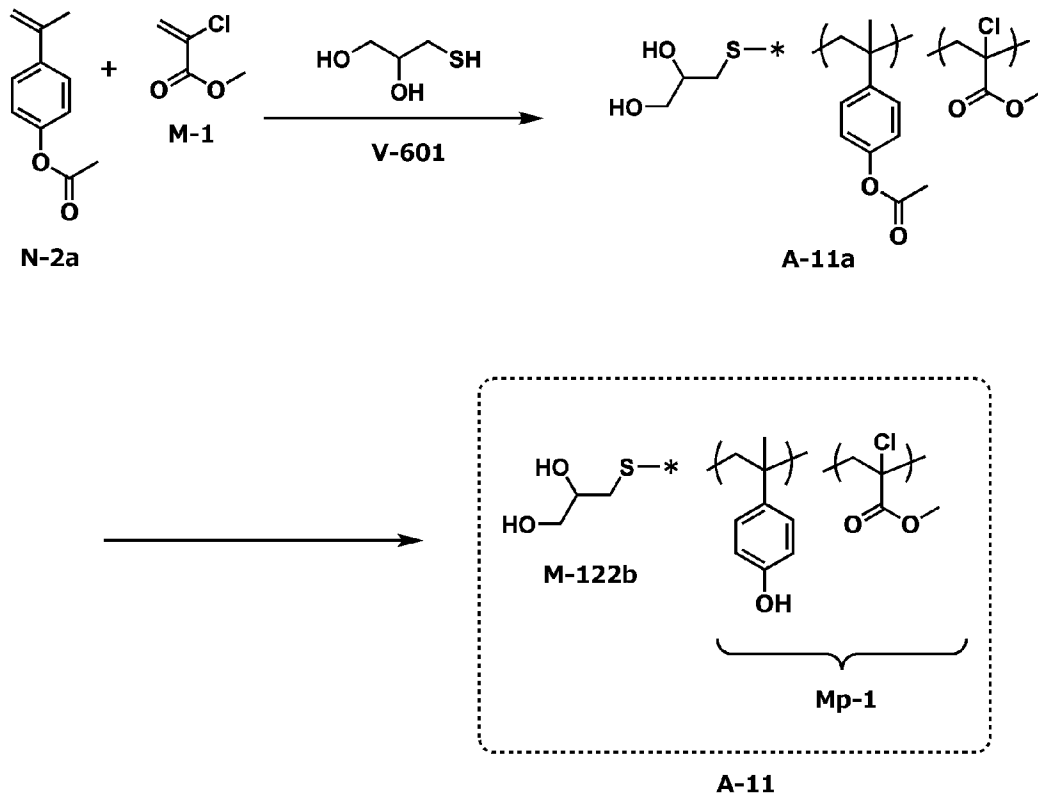
次いで、窒素気流下にて、A-11a（全量）、シクロヘキサノン12.0g、メタノール12.0gを3つ口フラスコに入れ攪拌した。次いで、上

記3つ口フラスコ内に、トリエチルアミン2gを添加し、80℃にて16時間反応させた。

反応終了後、反応液を放冷した。次いで、放冷後の反応液に酢酸エチル200gを加え、0.1mol/l塩酸70gを用いて洗浄し、更に水70gを用いて洗浄した。得られた酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール20gに溶解させた後、得られた溶液を水200g中に滴下し、析出した粉体をろ取して乾燥することで、A-11を10.5g得た。

[0310] A-11は、下記Mp-1で表される主鎖と、主鎖と結合した下記M-122bで表される末端基（前掲のM-122の#の下の水素原子が取り除かれてなる基）とを有する。M-122b中の\*は主鎖との結合位置を表す。

[0311] [化63]



[0312] <A-18の合成例>

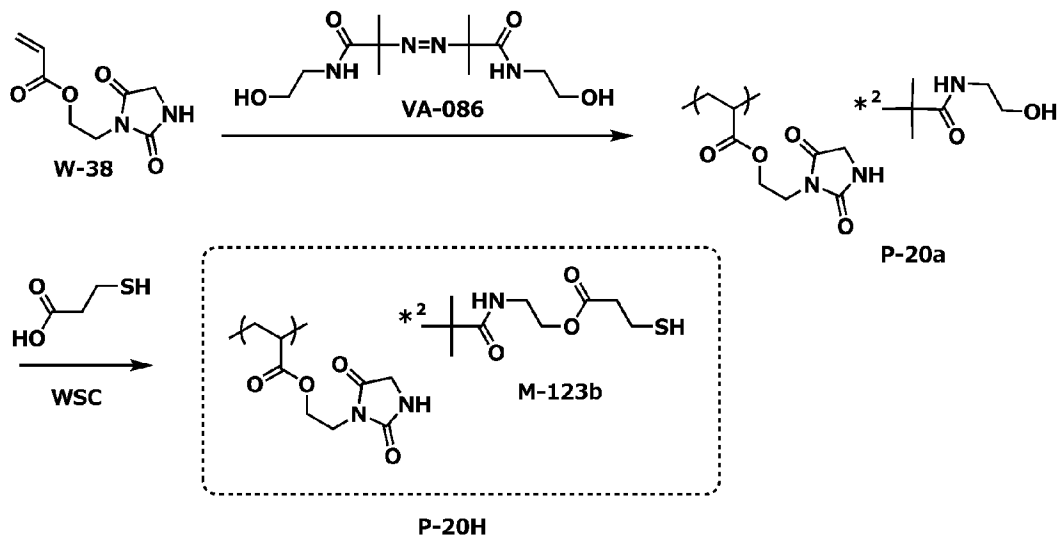
窒素気流下にて、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）0.99gを3つ口フラスコに入れ、これを100℃に加熱した。次いで、上記3つ口フラスコ内に、W-38を20.0gと、重合開始剤VA-08

6（富士フィルム和光純薬株式会社製）3 gと、PGMEを40 gとの混合溶液を4時間かけて滴下し、滴下終了後、更に100℃にて2時間反応させた。反応終了後、放冷後の反応液を、攪拌したイソプロピルエーテル300 g中に滴下し、滴下により析出した粉体をろ取して乾燥することで、P-20aを得た。

次いで、窒素気流下にて、P-20a（2.2 g）に塩化メチレン20 g、メルカプトプロピオン酸0.3 gを加えて冷却し、1-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]-3-エチルカルボジイミド（WSC）1.5 gを加え、1時間攪拌した。さらにトリエチルアミン2 gを添加して1時間反応後、1 mol/l塩酸20 gで分液し、次いで飽和炭酸水素ナトリウム水溶液20 gで2回分液し、さらに水洗した。得られた塩化メチレン層を濃縮し乾燥することで、P-20Hを1.8 g得た。

[0313] P-20Hは、モノマー単位W-38からなるポリマー鎖と、上記ポリマー鎖と結合した下記M-123bで表される末端基（前掲のM-123の#<sup>2</sup>の下の水素原子が取り除かれてなる基）とを有する。M-123b中の\*<sup>2</sup>は上記ポリマー鎖との結合位置を表す。

[0314] [化64]



[0315] 窒素気流下にて、シクロヘキサノン0.99 gを3つ口フラスコに入れ、これを85℃に加熱した。次いで、上記3つ口フラスコ内に、モノマーM-

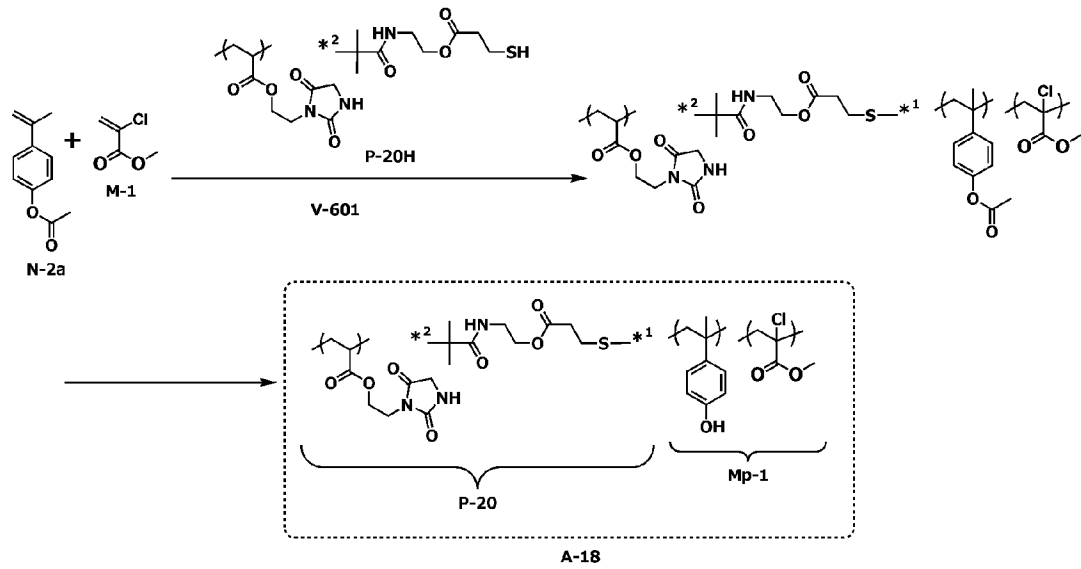
1を12.2gと、モノマーN-2aを17.8gと、P-20を1.8g、重合開始剤V-601（富士フィルム和光純薬株式会社製）の10質量%シクロヘキサノン溶液を0.2gと、シクロヘキサノンを3.47gとの混合溶液を4時間かけて滴下し、滴下終了後、更に85℃にて2時間反応させた。反応終了後、反応液を放冷した。次いで、放冷後の反応液を、攪拌したメタノール300g中に滴下し、滴下により析出した粉体をろ取して乾燥することで、A-18aを得た。

次いで、窒素気流下にて、A-18a（全量）、シクロヘキサノン12.0g、メタノール12.0gを3つ口フラスコに入れ攪拌した。次いで、上記3つ口フラスコ内に、トリエチルアミン2gを添加し、80℃にて16時間反応させた。反応終了後、反応液を放冷した。次いで、放冷後の反応液に酢酸エチル200gを加え、0.1mol/l塩酸70gを用いて洗浄し、更に水70gを用いて洗浄した。得られた酢酸エチル溶液を濃縮し、メタノール20gに溶解させた後、得られた溶液を水200g中に滴下し、析出した粉体をろ取して乾燥することで、A-18を5.5g得た。

[0316] A-18は、下記Mp-1で表される主鎖と、主鎖と結合した下記P-20で表される末端基とを有する。P-20中の\*<sup>1</sup>は主鎖との結合位置を表す。\*<sup>2</sup>は前述のとおりモノマー単位W-38からなるポリマー鎖との結合位置を表す。

[0317]

[化65]



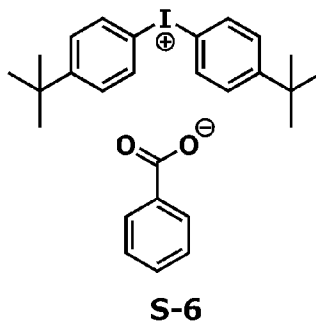
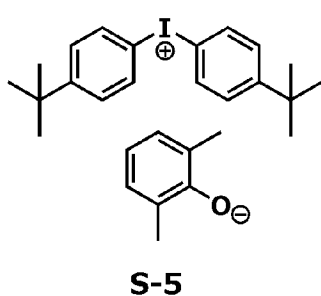
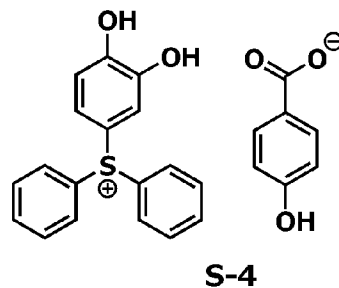
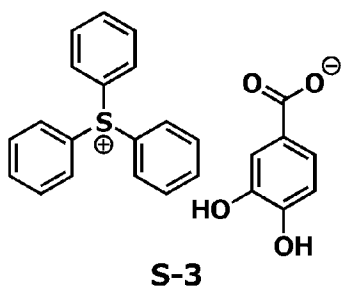
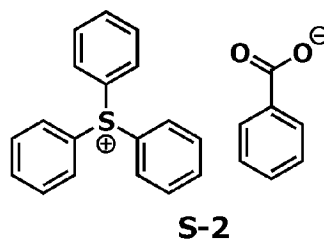
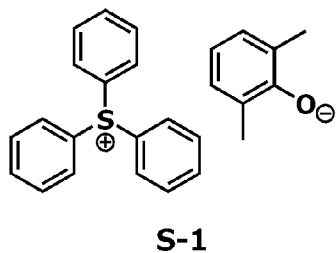
[0318] その他の樹脂も上記と同様の方法で合成した。

[0319] [イオン性化合物]

使用したイオン性化合物S-1～S-6の構造式を以下に示す。S-1～S-6は光分解型オニウム塩化合物である。

[0320]

[化66]



[0321] [溶剤]

使用した溶剤を以下に示す。

G 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ( P G M E A )

G 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル ( P G M E )

G 3 : ダイアセトンアルコール ( D A A )

G 4 : γ-ブチロラクトン ( G B L )

G 5 : 乳酸エチル ( E L )

G 6 : ジメチルホルムアミド

G7：シクロヘキサノン

G8：シクロペンタノン

[0322] (実施例1～44、比較例1～6：EUV露光)

<レジスト組成物の調製>

表7に示す成分を表7に示す溶剤に溶解させ、固形分濃度が2.0質量%の溶液を調製し、これを0.02 $\mu$ mのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、レジスト組成物を調製した。

なお、固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。得られたレジスト組成物を、実施例及び比較例で使用した。

表7中、各成分の含有量は、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%)を示す。また、表7には用いた溶剤の使用量(質量比)を記載した。

[0323] <パターン形成方法>

シリコンウエハ上に下層膜形成用組成物AL412(Brewer Science社製)を塗布し、205℃で60秒間ベークして、膜厚20nmの下層膜を形成した。下層膜の上に、表7に示すレジスト組成物を塗布し、100℃で60秒間ベークして、膜厚30nmのレジスト膜を形成した。

EUV露光装置(Exitech社製、Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupol、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36)を用いて、得られたレジスト膜を有するシリコンウエハに対してパターン照射を行った。なお、レチクルとしては、ラインサイズ=24nmであり、かつ、ライン：スペース=1：1であるマスクを用いた。

露光後のレジスト膜を100℃で60秒間ベークした後、酢酸n-ブチルで30秒間パドルして現像した後、4000rpmの回転数で30秒間ウエハを回転させることにより、ラインサイズ=24nmであり、かつ、ライン：スペース=1：1であるラインアンドスペースパターンを得た。

[0324] <評価>

(感度)

測長走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope、日立ハイテクノロジー社製 CG-4100) を用いて、露光量を変化させながらラインアンドスペースパターンのライン幅を測定し、ライン幅が 24 nm となる際の露光量を求め、これを感度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) とした。

[0325] (解像性)

上記レジストパターンの形成の露光及び現像条件において、線幅 24 nm のマスクパターンを再現する露光量を最適露光量とし、最適露光量から更に露光量を増大させて形成されるラインアンドスペースパターンの線幅を細らせた際に、パターンが断線することなく解像する限界最小のライン幅を、解像性を示す値 (nm) として定義した。解像性を示す値が小さいほど、より微細なパターンが解像することを表し、解像力が高いことを示す。

[0326]

[表7]

	レジスト組成物	樹脂				イオン性化合物				溶剤		性能評価	
		第一樹脂		第二樹脂		第一化合物		第二化合物		種類	質量比	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像性 (nm)
		種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)				
実施例1	Re-1	A-1	100	-	0	-	0	-	0	G1/G2	1/2	75	18
実施例2	Re-2	A-2	95	-	0	S-1	5	-	0	G2/G4	7/3	65	17
実施例3	Re-3	A-3	92	-	0	S-1	8	-	0	G2/G3	7/3	68	17
実施例4	Re-4	A-4	90	-	0	S-2	10	-	0	G1/G2	1/2	61	17
実施例5	Re-5	A-5	87	-	0	S-3	13	-	0	G1/G2	1/2	62	17
実施例6	Re-6	A-6	92	-	0	S-4	8	-	0	G1/G8	10/1	58	16
実施例7	Re-7	A-7	95	-	0	S-5	5	-	0	G2/G4	7/3	55	16
実施例8	Re-8	A-8	92	-	0	S-6	8	-	0	G1/G5	6/3	52	16
実施例9	Re-9	A-9	100	-	0	-	0	-	0	G2/G6	7/3	64	17
実施例10	Re-10	A-10	93	-	0	S-1	7	-	0	G1/G5	10/1	50	16
実施例11	Re-11	A-11	100	-	0	-	0	-	0	G1/G8	10/1	66	17
実施例12	Re-12	A-12	100	-	0	-	0	-	0	G1/G2	1/2	62	17
実施例13	Re-13	A-13	100	-	0	-	0	-	0	G1/G2	1/2	65	17
実施例14	Re-14	A-14	100	-	0	-	0	-	0	G1/G8	10/1	66	17
実施例15	Re-12	A-12	94	-	0	S-1	6	-	0	G1/G2	1/2	69	17
実施例16	Re-13	A-13	92	-	0	S-2	8	-	0	G2/G7	7/3	61	17
実施例17	Re-14	A-14	91	-	0	S-3	9	-	0	G1/G2	1/2	65	17
実施例18	Re-15	A-15	88	-	0	S-4	12	-	0	G2/G4	10/1	63	17
実施例19	Re-16	A-16	86	-	0	S-1	14	-	0	G2/G7	7/3	86	19
実施例20	Re-17	A-17	88	-	0	S-5	12	-	0	G1/G8	10/1	55	16
実施例21	Re-18	A-18	90	-	0	S-6	10	-	0	G2/G4	7/3	59	16
実施例22	Re-19	A-19	100	-	0	-	0	-	0	G1/G5	6/3	65	17
実施例23	Re-20	A-20	92	-	0	S-1	8	-	0	G2/G6	7/3	61	17
実施例24	Re-21	A-21	92	-	0	S-1	8	-	0	G1/G5	10/1	67	17
実施例25	Re-22	A-22	100	-	0	-	0	-	0	G1/G8	10/1	77	18
実施例26	Re-23	A-23	93	-	0	S-1	7	-	0	G1/G2	1/2	66	17
実施例27	Re-24	A-24	95	-	0	S-1	5	-	0	G2/G4	10/1	53	16
実施例28	Re-25	A-25	100	-	0	-	0	-	0	G1/G8	10/1	62	17
実施例29	Re-26	A-26	91	-	0	S-1	9	-	0	G2/G4	7/3	53	16
実施例30	Re-27	A-27	100	-	0	-	0	-	0	G1/G5	6/3	66	17
実施例31	Re-28	A-28	90	-	0	S-1	10	-	0	G2/G4	7/3	68	17
実施例32	Re-29	A-29	90	-	0	S-1	10	-	0	G2/G3	7/3	68	17
実施例33	Re-30	A-30	100	-	0	-	0	-	0	G1/G2	1/2	75	18
実施例34	Re-31	A-31	91	-	0	S-1	9	-	0	G1/G2	1/2	66	17
実施例35	Re-32	A-32	100	-	0	-	0	-	0	G2/G3/G4	7/2/1	61	17
実施例36	Re-33	A-33	94	-	0	S-1	6	-	0	G1/G5	6/3	50	16
実施例37	Re-34	A-3	80	A-12	20	-	0	-	0	G2/G6	7/3	72	18
実施例38	Re-35	A-3	73	A-12	20	S-1	7	-	0	G1/G8	10/1	66	17
実施例39	Re-36	A-3	70	A-12	20	S-1	5	S-4	5	G1/G2	1/2	65	17
実施例40	Re-37	A-1	70	A-12	20	S-4	5	S-6	5	G1/G2	1/2	68	17
実施例41	Re-38	A-19	60	A-26	32	S-1	8	-	0	G2/G4	10/1	62	17
実施例42	Re-39	A-8	60	A-11	28	S-1	12	-	0	G1/G8	10/1	55	16
実施例43	Re-40	A-29	50	A-31	35	S-1	10	S-6	5	G2/G4	7/3	62	17
実施例44	Re-41	A-17	50	A-18	40	S-1	10	-	0	G1/G5	6/3	52	16
比較例1	Hre-1	B-1	100	-	0	-	0	-	0	G1/G8	10/1	101	21
比較例2	Hre-2	B-2	100	-	0	-	0	-	0	G1/G8	10/1	105	22
比較例3	Hre-3	B-3	100	-	0	-	0	-	0	G1/G2	1/2	120	22
比較例4	Hre-4	B-4	100	-	0	-	0	-	0	G1/G2	1/2	114	22
比較例5	Hre-5	B-5	100	-	0	-	0	-	0	G1/G2	1/2	120	23
比較例6	Hre-6	B-6	100	-	0	-	0	-	0	G1/G8	10/1	109	24

[0327] 表7の結果から、実施例のレジスト組成物は感度及び解像性に優れるものであることが確認された。

産業上の利用可能性

[0328] 本発明によれば、感度及び解像性に優れる感活性光線性又は感放射線性樹

脂組成物を提供できる。

また、本発明によれば、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト膜、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いたパターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法を提供できる。

[0329] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

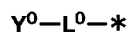
本出願は、2023年1月6日出願の日本特許出願（特願2023-001264）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

## 請求の範囲

[請求項1] 樹脂と溶剤とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

前記樹脂は、活性光線又は放射線の照射により分解する主鎖、及び前記主鎖と結合した下記式（U-1）で表される末端基を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化1]

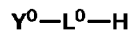


(U-1)

上記式（U-1）中、 $Y^{\circ}$ は水素原子又は置換基を表す。 $L^{\circ}$ はモノマー単位を含まない2価の連結基を表す。 $*$ は主鎖との結合位置を表す。

ただし、 $*$ に水素原子が結合してなる下記式（U-1H）で表される化合物のSP値は $2.1 \text{ MPa}^{1/2}$ 以上である。

[化2]



(U-1H)

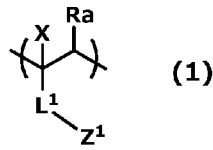
上記式（U-1H）中、 $Y^{\circ}$ 及び $L^{\circ}$ は、それぞれ上記式（U-1）中の $Y^{\circ}$ 及び $L^{\circ}$ と同じ意味を表す。

[請求項2] 前記式（U-1）で表される末端基の分子量が、前記主鎖の数平均分子量より小さい、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項3] 前記式（U-1）で表される末端基の分子量が5000未満である、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項4] 前記樹脂の主鎖が、下記式（1）で表される繰り返し単位を含む、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

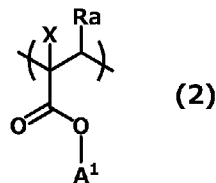
[化3]



式(1)中、Xはハロゲン原子、フッ化アルキル基又はフッ化シクロアルキル基を表す。Raは水素原子又は置換基を表す。L<sup>1</sup>は-CO-、-SO-又は-SO<sub>2</sub>-を表す。Z<sup>1</sup>は-OR<sup>1</sup>又は-NR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、各々独立に水素原子又は有機基を表す。R<sup>1</sup>とRa、R<sup>2</sup>とRa、及び、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>はそれぞれ、互いに連結して環を形成してもよい。

[請求項5] 前記樹脂の主鎖が、下記式(2)で表される繰り返し単位を含む、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

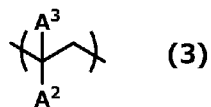
[化4]



式(2)中、Xはハロゲン原子、フッ化アルキル基又はフッ化シクロアルキル基を表す。Raは水素原子又は置換基を表す。A<sup>1</sup>は有機基を表す。

[請求項6] 前記樹脂の主鎖が、下記式(3)で表される繰り返し単位を含む、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化5]

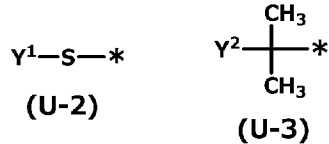


式(3)中、A<sup>2</sup>は芳香環基を表す。A<sup>3</sup>は水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

[請求項7] 前記式(U-1)で表される末端基が、下記式(U-2)で表され

る基及び下記式 (U-3) で表される基からなる群より選ばれる少なくとも1つである、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

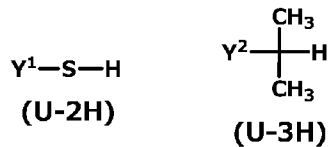
[化6]



上記式 (U-2) 及び上記式 (U-3) 中、 $\text{Y}^1$  及び  $\text{Y}^2$  は、各々独立に置換基を表す。 $*$  は主鎖との結合位置を表す。

ただし、 $*$  に水素原子が結合してなる下記式 (U-2H) で表される化合物及び下記式 (U-3H) で表される化合物の S P 値はそれぞれ  $2.1 \text{ MP a}^{1/2}$  以上である。

[化7]



上記式 (U-2H) 及び上記式 (U-3H) 中、 $\text{Y}^1$  及び  $\text{Y}^2$  は、それぞれ上記式 (U-2) 及び上記式 (U-3) 中の  $\text{Y}^1$  及び  $\text{Y}^2$  と同じ意味を表す。

[請求項8] 前記式 (U-1H) で表される化合物の S P 値が  $2.5 \text{ MP a}^{1/2}$  以上である、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項9] 前記樹脂が、酸性プロトンをもつ酸性基を含む繰り返し単位を主鎖に有する、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

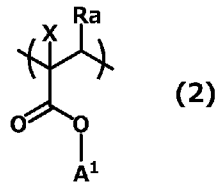
[請求項10] 更に、オニウム塩を含有する、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項11] 樹脂と溶剤とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物で

あって、

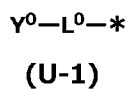
前記樹脂は、下記式（2）で表される繰り返し単位を含む主鎖、及び前記主鎖と結合した下記式（U-1）で表される末端基を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化8]



式（2）中、Xはハロゲン原子、フッ化アルキル基又はフッ化シクロアルキル基を表す。Raは水素原子又は置換基を表す。A<sup>1</sup>は有機基を表す。

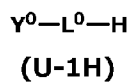
[化9]



上記式（U-1）中、Y<sup>0</sup>は水素原子又は置換基を表す。L<sup>0</sup>はモノマー単位を含まない2価の連結基を表す。\*は主鎖との結合位置を表す。

ただし、\*に水素原子が結合してなる下記式（U-1H）で表される化合物のSP値は $2.1 \text{ MPa}^{1/2}$ 以上である。

[化10]



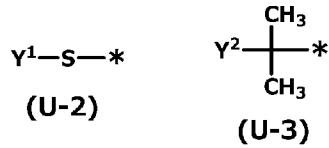
上記式（U-1H）中、Y<sup>0</sup>及びL<sup>0</sup>は、それぞれ上記式（U-1）中のY<sup>0</sup>及びL<sup>0</sup>と同じ意味を表す。

[請求項12]

前記式（U-1）で表される末端基が、下記式（U-2）で表される基及び下記式（U-3）で表される基からなる群より選ばれる少なくとも1つである、請求項11に記載の感活性光線性又は感放射線性

樹脂組成物。

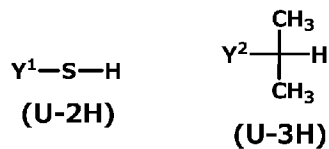
[化11]



上記式 (U-2) 及び上記式 (U-3) 中、 $\text{Y}^1$  及び  $\text{Y}^2$  は、各々独立に置換基を表す。 $*$  は主鎖との結合位置を表す。

ただし、 $*$  に水素原子が結合してなる下記式 (U-2H) で表される化合物及び下記式 (U-3H) で表される化合物の  $\text{SP}$  値はそれぞれ  $2.1 \text{ MPa}^{1/2}$  以上である。

[化12]



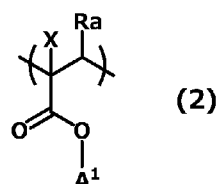
上記式 (U-2H) 及び上記式 (U-3H) 中、 $\text{Y}^1$  及び  $\text{Y}^2$  は、それぞれ上記式 (U-2) 及び上記式 (U-3) 中の  $\text{Y}^1$  及び  $\text{Y}^2$  と同じ意味を表す。

[請求項13] 樹脂と溶剤とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

前記樹脂は、下記式 (2) で表される繰り返し単位を含む主鎖、及び前記主鎖と結合した末端基を含み、

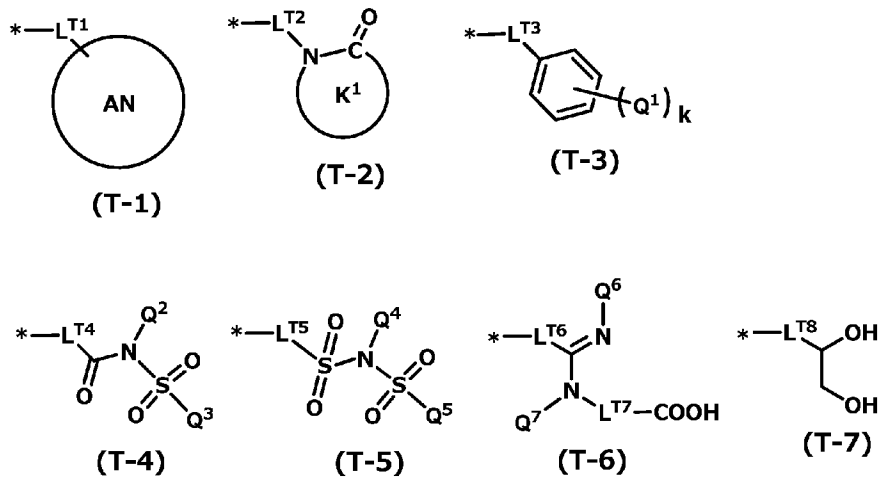
前記末端基のうち少なくとも1つは、下記式 (T-1) ~ (T-7) のいずれかで表される基を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化13]



式(2)中、Xはハロゲン原子、フッ化アルキル基又はフッ化シクロアルキル基を表す。R<sub>a</sub>は水素原子又は置換基を表す。A<sup>1</sup>は有機基を表す。

[化14]



上記式(T-1)～(T-7)中、L<sup>T1</sup>～L<sup>T8</sup>は、各々独立に単結合又は2価の連結基を表す。ANは窒素含有芳香族基を表す。K<sup>1</sup>はC O及びNを含む環を表す。Q<sup>1</sup>はスルホン酸基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、—CO—NQ<sup>8</sup>Q<sup>9</sup>、—SO<sub>2</sub>—NQ<sup>8</sup>Q<sup>9</sup>、—CO—NQ<sup>8</sup>—CO—Q<sup>9</sup>、—CO—NQ<sup>8</sup>—SO<sub>2</sub>—Q<sup>9</sup>、—SO<sub>2</sub>—NQ<sup>8</sup>—CO—Q<sup>9</sup>、又は—SO<sub>2</sub>—NQ<sup>8</sup>—SO<sub>2</sub>—Q<sup>9</sup>を表す。kは1～5の整数を表す。kが2以上である場合、複数存在するQ<sup>1</sup>は互いに同一でも異なってもよい。Q<sup>2</sup>、Q<sup>4</sup>、Q<sup>6</sup>及びQ<sup>7</sup>は、各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基又は窒素含有芳香族基を表す。Q<sup>3</sup>及びQ<sup>5</sup>は、各々独立にアルキル基、アリール基又は窒素含有芳香族基を表す。Q<sup>8</sup>及びQ<sup>9</sup>は、各々独立に水素原子又は置換基を表す。Q<sup>8</sup>及びQ<sup>9</sup>は、各々独立に式(T-3)中に記載されているベンゼン環又はL<sup>T3</sup>と結合してもよい。\*は結合位置を表す。

[請求項14]

請求項1～13のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された、レジスト膜。

- [請求項15] 請求項1～13のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を露光する工程と、前記露光されたレジスト膜を現像液を用いて現像する工程と、を有する、パターン形成方法。
- [請求項16] 請求項15に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/045815

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>G03F 7/039</i> (2006.01)i; <i>C08F 20/10</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/029</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/031</i> (2006.01)i FI: G03F7/039 501; G03F7/031; G03F7/029; C08F20/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F7/039; C08F20/10; G03F7/029; G03F7/031		
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) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-351080 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 04 December 2002 (2002-12-04) claims, example 2	1-16
Y		7, 12-13
X	JP 2003-040840 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 13 February 2003 (2003-02-13) example 9	1-6, 8-11, 14-16
Y		7, 12-13
X	JP 2002-006497 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 09 January 2002 (2002-01-09) examples 3, 4	1-6, 8-11, 14-16
Y		7, 12-13
X	JP 2020-016699 A (NIPPON ZEON CO.) 30 January 2020 (2020-01-30) examples	1-6, 8-9, 11, 14-16
Y		7, 12-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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 <b>27 February 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>12 March 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/045815

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 61-126547 A (FUJITSU LIMITED) 14 June 1986 (1986-06-14) examples	1-6, 8-9, 11, 14-16
Y		7, 12-13
X	JP 2012-093737 A (FUJIFILM CORPORATION) 17 May 2012 (2012-05-17) example 52	1-16
Y		7, 12-13
X	WO 2021/153466 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 05 August 2021 (2021-08-05) examples	1-6, 8-11, 14-16
Y		7, 12-13
X	WO 2019/187803 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 03 October 2019 (2019-10-03) examples	1-16
Y		7, 12-13
X	JP 2006-189788 A (HITACHI CHEMICAL DUPONT MICROSYSTEMS LTD.) 20 July 2006 (2006-07-20) examples	1-3, 8-10, 14-16
A	JP 2010-026221 A (JSR CORPORATION) 04 February 2010 (2010-02-04) paragraph [0056]	7, 12-13

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1: JP 2002-351080 A (TORAY INDUSTRIES INC.) 04 December 2002 (2002-12-04)  
claims, example 2  
(Family: none)

Document 2: JP 2003-040840 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 13 February 2003 (2003-02-13)  
example 9

& US 2003/0078352 A1  
example 9

& TW 593274 B

& KR 10-2003-0011581 A

Document 3: JP 2002-006497 A (TORAY INDUSTRIES INC.) 09 January 2002 (2002-01-09)  
examples 3, 4

& US 2003/0003392 A1  
examples 3, 4

& EP 1229390 A1

& KR 10-2002-0071842 A

Document 4: JP 2020-016699 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 30 January 2020 (2020-01-30)  
examples

(Family: none)

Document 5: JP 61-126547 A (FUJITSU LTD.) 14 June 1986 (1986-06-14)  
examples

(Family: none)

Document 6: JP 2012-093737 A (FUJIFILM CORP.) 17 May 2012 (2012-05-17)  
example 52

& US 2012/0076997 A1  
example 52

& KR 10-2012-0032452 A

& TW 201219970 A

Document 7: WO 2021/153466 A1 (FUJIFILM CORP.) 05 August 2021 (2021-08-05)  
examples

& US 2022/0382153 A1  
examples

& EP 4098672 A1

& CN 115023652 A

& KR 10-2022-0123427 A

& TW 202132243 A

Document 8: WO 2019/187803 A1 (FUJIFILM CORP.) 03 October 2019 (2019-10-03)  
examples

(Family: none)

Document 9: JP 2006-189788 A (HITACHI CHEMICAL DUPONT MICROSYSTEMS, LTD.) 20 July 2006  
(2006-07-20)

examples

& US 2009/0181224 A1  
examples

& KR 10-2008-0052668 A

& TW 200712773 A

(Invention 1) Claims 1-12 and 14-16

Claims 1-12 and 14-16 lack novelty in the light of any one of documents 1-9, or is merely an invention obtained by adding a well-known feature to the inventions disclosed in documents 1-9, and thus do not have special technical features.

Therefore, claims 1-12 and 14-16 are classified as invention 1.

(Invention 2) Claim 13

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

In claim 13, the SP value of the "compound formed when hydrogen atoms bond to formulas (T-1) to (T-7)" is unclear, and thus claim 13 does not share the feature of "a terminal group (U-1) derived from the compound represented by formula (U-1H) having an SP value of 21 MPa<sup>1/2</sup> or greater" of claim 1.

Accordingly, claim 13 shares, with claims 1-12 and 14-16 classified as invention 1, the feature of "an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition containing a resin and a solvent, wherein the resin includes a main chain that is decomposed by irradiation by actinic rays or radiation, and a terminal group bonded to the main chain".

However, this feature does not make a contribution over the prior art in the light of the content disclosed in documents 1-9, and thus this feature cannot be said to be a special technical feature. Furthermore, there are no other identical or corresponding special technical features among these inventions.

Additionally, claim 13 does not depend from claims 1-12 and 14-16.

Moreover, claim 13 is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Therefore, claim 13 cannot be classified as invention 1.

Claim 13 is classified as invention 2.

**(Additional Remarks)**

Formulas (T-1) to (T-7) of claim 13 do not have a shared structure and the SP value is also not specified. Thus, the formulas are considered to not inherently satisfy unity of invention. However, if considering the individual structures as unimportant and viewing that only the SP value needs to be high and the structure needs to be an acidic group or polar group (see paragraph [0165] of the present specification), then the formulas may be listed as equivalent terminal groups and thus are not treated as additional inventions.

Furthermore, in view of the examples, it is found that the terminal groups of the main chain scission type resin includes a low molecular type and a high molecular type. The distinction between the high molecular-type terminal group and the main chain is unclear, and the high molecular-type terminal group is a structure differing from the low molecular-type terminal group. Thus, it can be said that the low molecular-type terminal group and the high molecular-type terminal group are different inventions, which further increases the number of inventions of the present application.

However, the high molecular-type terminal group falls outside the definition of the terminal groups of claim 1 and thus cannot be a subject of examination, and thus was not treated as an additional invention.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/045815**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2002-351080	A 04 December 2002	(Family: none)	
JP 2003-040840	A 13 February 2003	US 2003/0078352 A1 example 9 TW 593274 B KR 10-2003-0011581 A	
JP 2002-006497	A 09 January 2002	US 2003/0003392 A1 examples 3, 4 EP 1229390 A1 KR 10-2002-0071842 A	
JP 2020-016699	A 30 January 2020	(Family: none)	
JP 61-126547	A 14 June 1986	(Family: none)	
JP 2012-093737	A 17 May 2012	US 2012/0076997 A1 example 52 KR 10-2012-0032452 A TW 201219970 A	
WO 2021/153466	A1 05 August 2021	US 2022/0382153 A1 examples EP 4098672 A1 CN 115023652 A KR 10-2022-0123427 A TW 202132243 A	
WO 2019/187803	A1 03 October 2019	(Family: none)	
JP 2006-189788	A 20 July 2006	US 2009/0181224 A1 examples KR 10-2008-0052668 A TW 200712773 A	
JP 2010-026221	A 04 February 2010	KR 10-2010-0009506 A TW 201009503 A	

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; C08F 20/10(2006.01)i; G03F 7/029(2006.01)i; G03F 7/031(2006.01)i FI: G03F7/039 501; G03F7/031; G03F7/029; C08F20/10		
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; C08F20/10; G03F7/029; G03F7/031 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
X Y	JP 2002-351080 A（東レ株式会社）04.12.2002（2002 - 12 - 04） 特許請求の範囲、実施例 2	1-16 7, 12-13
X Y	JP 2003-040840 A（セントラル硝子株式会社）13.02.2003（2003 - 02 - 13） 実施例 9	1-6, 8-11, 14-16 7, 12-13
X Y	JP 2002-006497 A（東レ株式会社）09.01.2002（2002 - 01 - 09） 実施例 3 - 4	1-6, 8-11, 14-16 7, 12-13
X Y	JP 2020-016699 A（日本ゼオン株式会社）30.01.2020（2020 - 01 - 30） 実施例	1-6, 8-9, 11, 14-16 7, 12-13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 27.02.2024	国際調査報告の発送日 12.03.2024	
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	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 61-126547 A (富士通株式会社) 14.06.1986 (1986 - 06 - 14)	1-6, 8-9, 11, 14-16
Y	実施例	7, 12-13
X	JP 2012-093737 A (富士フイルム株式会社) 17.05.2012 (2012 - 05 - 17)	1-16
Y	実施例 5 2	7, 12-13
X	WO 2021/153466 A1 (富士フイルム株式会社) 05.08.2021 (2021 - 08 - 05)	1-6, 8-11, 14-16
Y	実施例	7, 12-13
X	WO 2019/187803 A1 (富士フイルム株式会社) 03.10.2019 (2019 - 10 - 03)	1-16
Y	実施例	7, 12-13
X	JP 2006-189788 A (日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社) 20.07.2006 (2006 - 07 - 20)	1-3, 8-10, 14-16
	実施例	
A	JP 2010-026221 A (J S R株式会社) 04.02.2010 (2010 - 02 - 04) [0056]	7, 12-13

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

文献1：JP 2002-351080 A（東レ株式会社）04.12.2002(2002-12-04)

特許請求の範囲、実施例2  
（ファミリーなし）

文献2：JP 2003-040840 A（セントラル硝子株式会社）13.02.2003(2003-02-13)

実施例9

& US 2003/0078352 A1

実施例9

& TW 593274 B

& KR 10-2003-0011581 A

文献3：JP 2002-006497 A（東レ株式会社）09.01.2002(2002-01-09)

実施例3-4

& US 2003/0003392 A1

実施例3-4

& EP 1229390 A1

& KR 10-2002-0071842 A

文献4：JP 2020-016699 A（日本ゼオン株式会社）30.01.2020(2020-01-30)

実施例

（ファミリーなし）

文献5：JP 61-126547 A（富士通株式会社）14.06.1986(1986-06-14)

実施例

（ファミリーなし）

文献6：JP 2012-093737 A（富士フイルム株式会社）17.05.2012(2012-05-17)

実施例52

& US 2012/0076997 A1

実施例52

& KR 10-2012-0032452 A

& TW 201219970 A

文献7：WO 2021/153466 A1（富士フイルム株式会社）05.08.2021(2021-08-05)

実施例

& US 2022/0382153 A1

実施例

& EP 4098672 A1

& CN 115023652 A

& KR 10-2022-0123427 A

& TW 202132243 A

文献8：WO 2019/187803 A1（富士フイルム株式会社）03.10.2019(2019-10-03)

実施例

（ファミリーなし）

文献9：JP 2006-189788 A（日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社）20.07.2006(2006-07-20)

実施例

& US 2009/0181224 A1

実施例

& KR 10-2008-0052668 A

& TW 200712773 A

（発明1）請求項1-12，14-16

請求項1-12，14-16は、文献1-9のいずれかにより新規性が欠如しているか、又は、文献1-9に記載された発明に対し、周知技術を付加等した発明に過ぎないため、特別な技術的特徴を有しない。

したがって、請求項1-12，14-16を発明1に区分する。

（発明2）請求項13

請求項13は、「式(T-1)～(T-7)に水素原子が結合してなる化合物」のSP値が不明なため、発明1の「SP値が $21\text{MPa}^{1/2}$ 以上の式(U-1H)で表される化合物由来の末端基(U-1)」と共通しない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

よって、請求項13は、発明1に区分された請求項1-12, 14-16と「樹脂と溶剤を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、前記樹脂は、活性光線又は放射線の照射により分解する主鎖、及び主鎖と結合した末端基を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物」という共通の技術的事項を有している。

しかしながら、当該技術的特徴は、文献1-9の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項13は、請求項1-12, 14-16の従属請求項ではない。

また、請求項13は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項13は発明1に区分できない。

そして、請求項13は、発明2に区分する。

## &lt;付記&gt;

請求項13の式(T-1)～(T-7)は、共通する構造がなく、SP値も規定されていないので、本来は単一性を満たしていないと考えられるが、個々の構造は重要ではなく、SP値が高めで酸性基や極性基であることさえ共通していれば良いということであれば（本願明細書[0165]参照）、同等の末端基として併記しても良いとし、発明の数に追加しなかった。

また、実施例を参酌すると、主鎖切断型樹脂の末端基は、低分子型と高分子型があり、高分子型の末端基は、主鎖との区別が不明瞭である上に、低分子型の末端基とは異なる構造であって、低分子型末端基と高分子型末端基は別発明といえ、本願の発明の数は更に増加する。

しかし、高分子型の末端基は、請求項1の末端基の定義から外れることから、調査の対象とならないので、発明の数に追加しなかった。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2023/045815

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2002-351080 A	04.12.2002	(ファミリーなし)	
JP 2003-040840 A	13.02.2003	US 2003/0078352 A1 実施例 9 TW 593274 B KR 10-2003-0011581 A	
JP 2002-006497 A	09.01.2002	US 2003/0003392 A1 実施例 3 - 4 EP 1229390 A1 KR 10-2002-0071842 A	
JP 2020-016699 A	30.01.2020	(ファミリーなし)	
JP 61-126547 A	14.06.1986	(ファミリーなし)	
JP 2012-093737 A	17.05.2012	US 2012/0076997 A1 実施例 5 2 KR 10-2012-0032452 A TW 201219970 A	
WO 2021/153466 A1	05.08.2021	US 2022/0382153 A1 実施例 EP 4098672 A1 CN 115023652 A KR 10-2022-0123427 A TW 202132243 A	
WO 2019/187803 A1	03.10.2019	(ファミリーなし)	
JP 2006-189788 A	20.07.2006	US 2009/0181224 A1 実施例 KR 10-2008-0052668 A TW 200712773 A	
JP 2010-026221 A	04.02.2010	KR 10-2010-0009506 A TW 201009503 A	