

(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6月6日(06.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/116798 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/039 (2006.01) C08F 220/22 (2006.01)
C08F 212/06 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/040639

(22) 国際出願日: 2023年11月10日(10.11.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-192074 2022年11月30日(30.11.2022) JP

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

(72) 発明者: 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). 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).

(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, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ACTINIC RAY- OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST FILM, PATTERN FORMING METHOD, AND ELECTRONIC DEVICE MANUFACTURING 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- or radiation-sensitive resin composition having excellent resolution; a resist film; a pattern forming method; and an electronic device manufacturing method including said pattern forming method. An actinic ray- or radiation-sensitive resin composition containing a solvent and a specific resin including at least one of a star-shaped polymer or a highly branched polymer, in which polymer chains are decomposable by irradiation with actinic rays or radiation; a resist film formed using said actinic ray- or radiation-sensitive resin composition; a pattern forming method using said actinic ray- or radiation-sensitive resin composition; and an electronic device manufacturing method including said pattern forming method.

(57) 要約: 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ポリマー鎖が分解する星型ポリマー及び高分岐ポリマーの少なくとも1種を含む特定の樹脂と、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、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たレジスト膜、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、及び上記パターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法。



WO 2024/116798 A1

明 細 書

発明の名称：

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、レジスト膜、パターン形成方法、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、 α -メチルスチレン単位と、 α -クロロアクリル酸メチル単位とを含有し、分子量分布 (M_w/M_n) が1.24以上1.48未満であり、重量平均分子量 (M_w) が36000以上70000以下であり、分子量が6000未満の成分の割合が0.2%以下であり、分子量が100000超の成分の割合が1.0%以上である、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：日本国特許第6680289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、微細パターンを形成することができる解像性が求められている。

[0006] 本発明は、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。

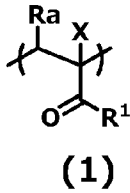
課題を解決するための手段

[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]

下記式(1)で表される繰り返し単位を含む高分岐ポリマー及び下記式(1)で表される繰り返し単位を含む星型ポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂と、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。

[0009] [化1]

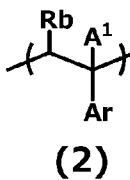


[0010] 式(1)中、Xは、ハロゲン原子、フッ化アルキル基又はフッ化シクロアルキル基を表す。Raは水素原子又は置換基を表す。R¹は置換基を表す。R¹とRaは互いに結合して環を形成してもよい。

[2]

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

[0011] [化2]

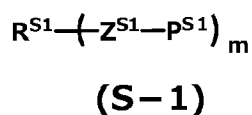


[0012] 式(2)中、A¹は水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。Rbは水素原子又は置換基を表す。Arは芳香族炭化水素基を表す。ArとRbは互いに結合して環を形成してもよい。

[3]

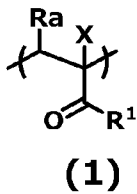
下記式(S-1)で表される樹脂と、溶剤とを含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0013] [化3]



[0014] 式 (S-1) 中、 R^{S1} は m 価の連結基を表す。 Z^{S1} は単結合又は 2 価の連結基を表す。 P^{S1} は下記式 (1) で表される繰り返し単位を含むポリマー鎖を表す。 m は 2 以上の整数を表す。複数存在する Z^{S1} 及び P^{S1} はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

[0015] [化4]

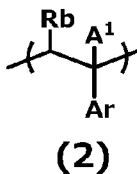


[0016] 式 (1) 中、 X は、ハロゲン原子、フッ化アルキル基又はフッ化シクロアルキル基を表す。 R^a は水素原子又は置換基を表す。 R^1 は置換基を表す。 R^1 と R^a は互いに結合して環を形成してもよい。

[4]

上記 P^{S1} が、更に、下記式 (2) で表される繰り返し単位を含む、[3] 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 (2) 中、 A^1 は水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。 R^b は水素原子又は置換基を表す。 A^r は芳香族炭化水素基を表す。 A^r と R^b は互いに結合して環を形成してもよい。

[5]

上記樹脂が、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。

[6]

上記樹脂が、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、[1]～[5]のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[7]

上記式(1)中のXが、塩素原子を表す、[1]～[6]のいずれか1つに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[8]

更に、光分解型オニウム塩化合物を含む、[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]

[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を用いて形成された、レジスト膜。

[10]

[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、

上記レジスト膜を活性光線又は放射線で露光する工程と、

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、

を含む、パターン形成方法。

[11]

[10]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

[0019] 本発明によれば、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

[0020] 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。

- [0021] 本明細書において、樹脂の重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、及び分散度 (分子量分布ともいう) (M_w/M_n) 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): $10\ \mu\text{L}$ 、カラム: 東ソー社製 TSK gel Multipore HXL-M、カラム温度: 40°C 、流速: $1.0\ \text{mL}/\text{分}$ 、検出器: 示差屈折率検出器 (Refractive Index Detector)) によるポリスチレン換算値として定義される。
- [0022] 本明細書において酸解離定数 (pK_a) とは、水溶液中での pK_a 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 pK_a 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。
- [0023] 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/Labs)。
- [0024] 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、Gaussian16が挙げられる。
- [0025] 本明細書中の pK_a とは、上述した通り、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Gaussian16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、上述した通り「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。

[0026] 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。

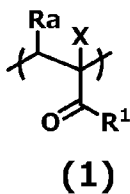
[0027] 本明細書において、固形分とは、レジスト膜を形成する成分を意図し、溶剤は含まれない。また、レジスト膜を形成する成分であれば、その性状が液体状であっても、固形分とみなす。

[0028] [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、下記式（1）で表される繰り返し単位を含む高分岐ポリマー及び下記式（1）で表される繰り返し単位を含む星型ポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂（以下、「特定樹脂」ともいう。）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。

[0029] [化6]



[0030] 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。R¹は置換基を表す。R¹とRaは互いに結合して環を形成してもよい。

[0031] 本発明のレジスト組成物が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測している。

本発明のレジスト組成物に含まれる特定樹脂は、活性光線又は放射線の照射によりポリマー鎖が分解する樹脂であって、かつ高分岐ポリマー又は星型ポリマーである。特定樹脂は、ポリマー鎖の分解の前後で分子量の変化が大きくなり、現像液に対する溶解速度変化（溶解コントラスト）も大きくなることで、解像性が良化すると考えられる。

[0032] 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。

[0033] [特定樹脂]

特定樹脂は、典型的には、活性光線又は放射線の照射によりポリマー鎖が分解する樹脂であり、X線、電子線又は極端紫外線の照射によりポリマー鎖が分解する樹脂であることが好ましい。

特定樹脂の具体的な態様としては、上記式（1）で表される繰り返し単位を含む高分岐ポリマー、又は上記式（1）で表される繰り返し単位を含む星型ポリマーであるのが好ましい。

[0034] また、特定樹脂としては、本発明の効果がより優れる点で、後述するとおり、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（以下「特定官能基」ともいう。）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。

[0035] <式（1）で表される繰り返し単位>

式（1）で表される繰り返し単位について説明する。

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、塩素原子であるのがより好ましい。

[0036] 式(1)中、R^aは水素原子又は置換基を表す。

R^a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。

R^a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。

[0037] 式(1)中、R¹は置換基を表す。

R¹で表される置換基としては特に制限されず、例えば、下記式(1-1)

で表される基、水酸基、及び、 $-NH_2$ 等が挙げられる。

[0038] 式(1-1) : $*-L^{1A}-R^{1A}$

[0039] 式(1-1)中、*は結合位置を表す。

式(1-1)中、 L^{1A} は単結合、 $-O-$ 又は $-N(R^X)-$ を表す。

R^X は水素原子又は有機基を表す。

上記 R^X で表される有機基としては特に制限されないが、例えば、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であるのが好ましい。

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。

R^X 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。

[0040] 式(1-1)中、 R^{1A} は水素原子又は有機基を表す。

R^{1A} 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、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。

[0041] 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。

なお、アルキル基が $-C(R^{x1})(R^{x2})(R^{x3})$ で表される基を表す場合、上記L^{1A}としては、 $-O-$ 又は $-N(R^x)-$ を表すのが好ましく、 $-O-$ を表すのがより好ましい。

[0042] 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。

[0043] 上記アラルキル基としては、上述したアルキル基中の水素原子のうちの1つが上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。

[0044] 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。

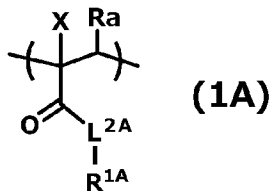
[0045] 式(1)中、 R^1 と R^a は互いに結合して環を形成してもよい。

R^1 と R^a とが互いに結合して形成する環は、式(1)中に明示される2つの炭素原子及び1つのカルボニル($>C=O$)炭素を少なくとも含む環であり、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。

また、上記環は、ヘテロ原子（例えば、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子等）を環員原子として含んでいてもよい。また、上記環における炭素原子（但し、式(1)中に明示される2つの炭素原子を除く）以外の炭素原子がカルボニル($>C=O$)炭素で置換されていてもよい。

[0046] 式(1)で表される繰り返し単位としては、本発明の効果がより優れる点で、下記式(1A)で表される繰り返し単位を表すのが好ましい。

[0047] [化7]



[0048] 式(1A)中、 X 及び R^a は、式(1)中の X 及び R^a と同義であり、好適態様も同じである。

式(1A)中、 L^{2A} は、 $-O-$ 又は $-N(R^x)-$ を表す。 R^x は、水素原

子又は有機基を表す。上記 R^x で表される有機基としては、上述の式(1-1)における R^x と同様のものが挙げられる。

式(1A)中、 R^{1A} は、水素原子又は有機基を表す。 R^{1A} で表される有機基としては、上述の式(1-1)における R^{1A} と同様のものが挙げられる。

R^a と R^{1A} とは、互いに連結して環を形成してもよい。 R^a と R^{1A} とが互いに連結して形成する環としては、上述の式(1)において R^a と R^1 とが互いに連結して形成する環と同様のものが挙げられる。

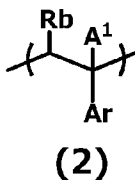
[0049] 特定樹脂中の式(1)で表される繰返し単位の含有量としては、特定樹脂の全繰返し単位に対して、5~95モル%が好ましく、10~90モル%がより好ましく、20~80モル%が更に好ましい。

特定樹脂中、式(1)で表される繰返し単位は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。

[0050] 特定樹脂は、式(1)で表される繰返し単位に加えて、式(1)で表される繰返し単位以外の繰返し単位を含んでいてもよい。

[0051] 特定樹脂は、更に、下記式(2)で表される繰返し単位を含むことが好ましい。

[0052] [化8]



[0053] 式(2)中、 A^1 は水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。 R^b は水素原子又は置換基を表す。 A^r は芳香族炭化水素基を表す。 A^r と R^b は互いに結合して環を形成してもよい。

[0054] 式(2)中、 A^1 は水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。 A^1 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。

A¹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。

A¹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。

[0055] 式(2)中、R^bは水素原子又は置換基を表す。

R^b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。

R^b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。

[0056] 式(2)中、A^rは芳香族炭化水素基を表す。

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。

[0057] 特定樹脂が式(2)で表される繰り返し単位を含む場合、特定樹脂中の式(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。

特定樹脂中、式(2)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(2)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。

[0058] (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。

[0059] (特定樹脂の好適態様)

特定樹脂としては、上記式(1)で表される繰り返し単位及び上記式(2)で表される繰り返し単位を含むのが特に好ましい。

特定樹脂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。

[0060] <特定樹脂のその他の態様>

特定樹脂としては、本発明の効果がより優れる点で、上述のとおり、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。後述するように、特定樹脂が上記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。

[0061] 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、 $-SO_2-N(R^a)_2$ で表される基、又は、 $-SO_2-N(R^a)-$ 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 $-CO-N(R^q)-$ 、 $-CO-N(R^q)-CO-$ 、又は $-SO_2-N(R^q)-$ で表される基を含む場合とは、例えば、上述した式(1)で表される繰り返し単位において R^a と R^{1A} とが互いに連結して環を形成し、かつ、環内に $-CO-N(R^q)-$ で表される構造部位、 $-CO-N(R^q)-CO-$ で表される構造部位、又は又は $-SO_2-N(R^q)-$ で表される構造部位を有する場合等が該当する。

[0062] 特定樹脂としては、本発明の効果がより優れる点で、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のが好ましい。

[0063] <特定樹脂の構造>

上述したように、特定樹脂は、式(1)で表される繰り返し単位を含む高分岐ポリマー、又は式(1)で表される繰り返し単位を含む星型ポリマーであるのが好ましい。

[0064] (星型ポリマー)

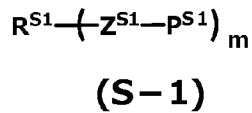
式(1)で表される繰り返し単位を含む星型ポリマーは、コア部と、コア部から放射状に伸びる複数のポリマー鎖とを有し、少なくとも1つのポリマー鎖に式(1)で表される繰り返し単位を含むポリマーであることが好ましい。

式(1)で表される繰り返し単位を含む星型ポリマーは、下記式(S-1

) で表される樹脂であることが好ましい。

本発明のレジスト組成物の好ましい一態様としては、下記式 (S-1) で表される樹脂と、溶剤とを含有する態様が挙げられる。

[0065] [化9]



[0066] 式 (S-1) 中、 R^{S1} は m 価の連結基を表す。 Z^{S1} は単結合又は 2 価の連結基を表す。 P^{S1} は上記式 (1) で表される繰り返し単位を含むポリマー鎖を表す。 m は 2 以上の整数を表す。複数存在する Z^{S1} 及び P^{S1} はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

[0067] 式 (S-1) 中の R^{S1} は m 価の連結基を表す。

m は 2 以上の整数を表し、3 以上の整数を表すことが好ましく、3~10 の整数を表すことがより好ましく、4~8 の整数を表すことが特に好ましい。

R^{S1} は特に限定されないが、例えば、炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-N=CR-$ 、ヘテロ環基、及びこれらを組み合わせてなる基が挙げられる。 R は水素原子又は有機基を表す。

上記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、及びこれらから $m-2$ (ただし、この場合、 m は 3 以上の整数である) 個の水素原子を取り除いてなる基が挙げられる。

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が好ましい。

上記アリーレン基の炭素数は、6～20が好ましい。

上記炭化水素基は、置換基を有していてもよい。

[0068] 上記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つを含むヘテロ環基が挙げられる。上記ヘテロ環基は、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。

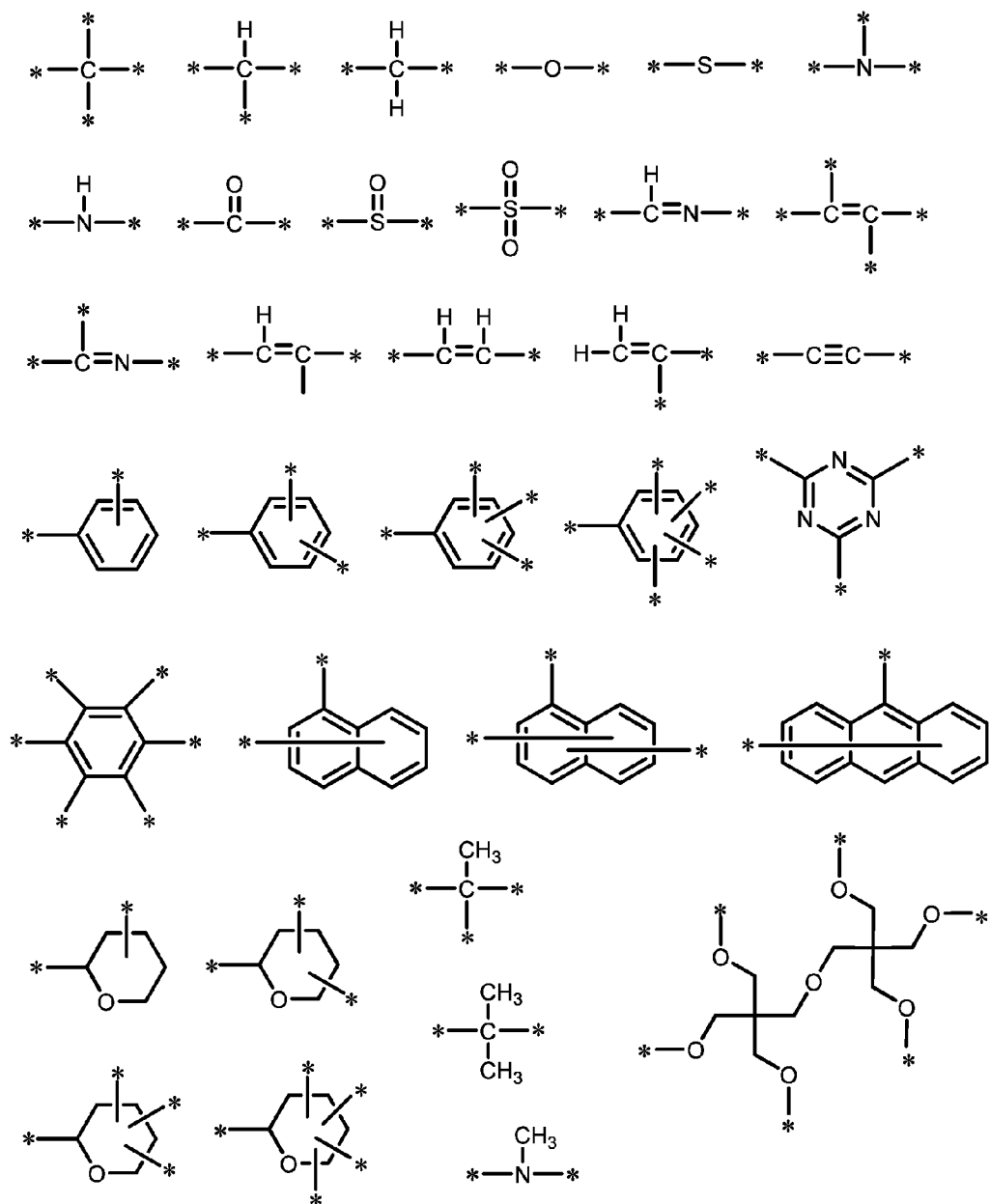
上記ヘテロ環基は、置換基を有していてもよい。

[0069] 上記R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。

[0070] R^{s1} の具体例としては、下記連結基又は下記連結基を2つ以上組み合わせる連結基（環構造を形成していてもよい）が挙げられる。下記構造式中、*は結合位置を表す。

[0071]

[化10]



[0072] 式 (S-1) 中、 Z^{S1} は単結合又は 2 価の連結基を表す。

Z^{S1} で表される 2 価の連結基は特に限定されないが、例えば、2 価の炭化水素基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-N=C R-$ 、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 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が好ましい。

上記アリーレン基の炭素数は、6～20が好ましい。

上記2価の炭化水素基は、置換基を有していてもよい。

[0073] 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。

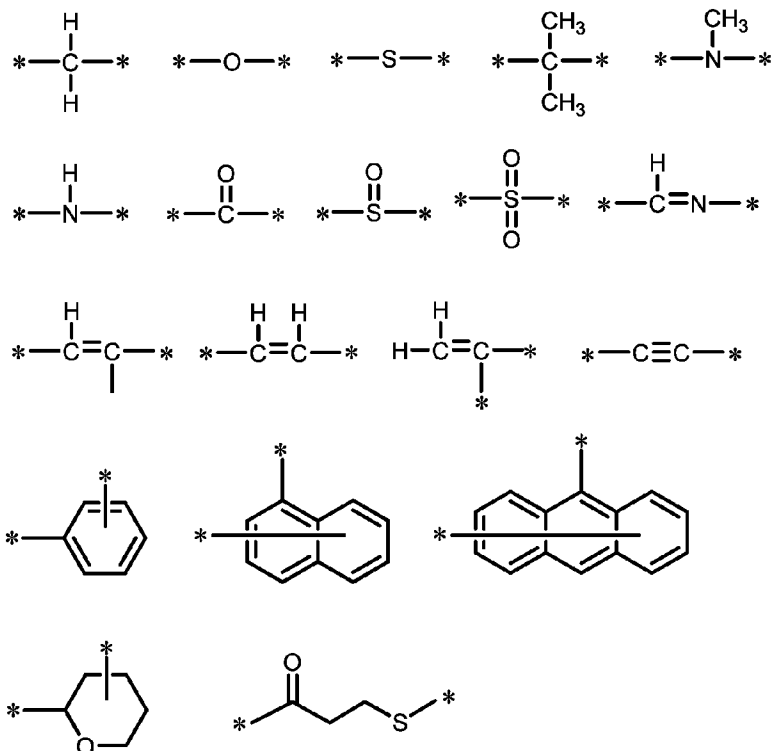
上記2価のヘテロ環基は、置換基を有していてもよい。

[0074] 上記R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。

[0075] Z^{s1} 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（環構造を形成していてもよい）が挙げられる。下記構造式中、*は結合位置を表す。

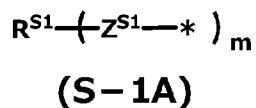
[0076]

[化11]



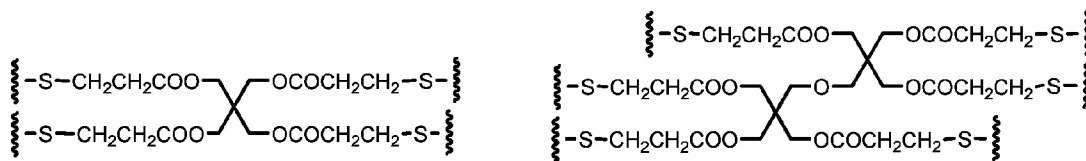
[0077] 式 (S-1) 中の R^{S1} と m 個の Z^{S1} からなる部分構造 (下記式 (S-1A) で表される m 個の基) の具体例 (式 (R-1) ~ (R-19) で表される基) を以下に示すが、本発明はこれらに限定されない。式 (S-1A) 中、 R^{S1} 、 Z^{S1} 及び m は、それぞれの式 (S-1) 中の R^{S1} 、 Z^{S1} 及び m と同義であり、好適態様も同じである。* は結合位置を表す。

[0078] [化12]



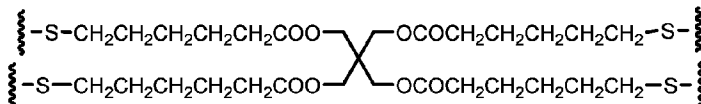
[0079]

[化13]

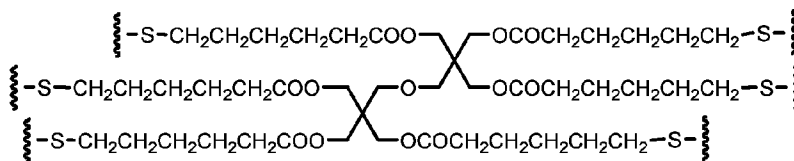


(R-1)

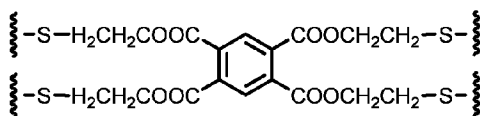
(R-2)



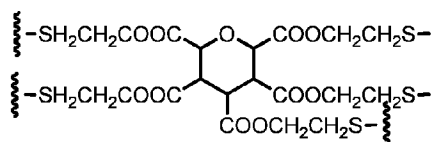
(R-3)



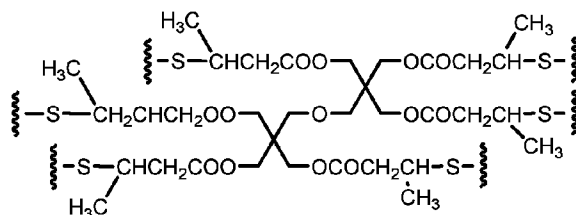
(R-4)



(R-5)



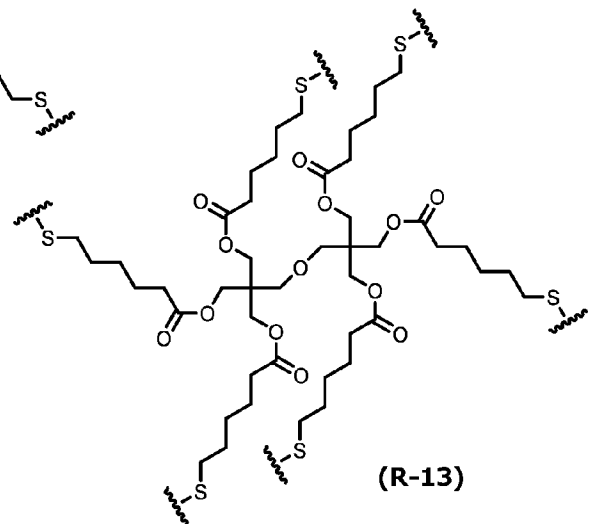
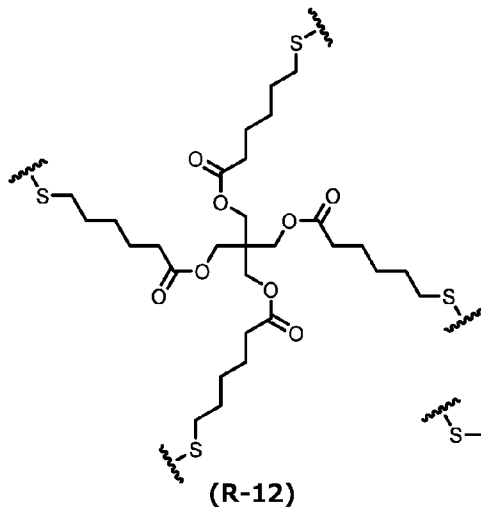
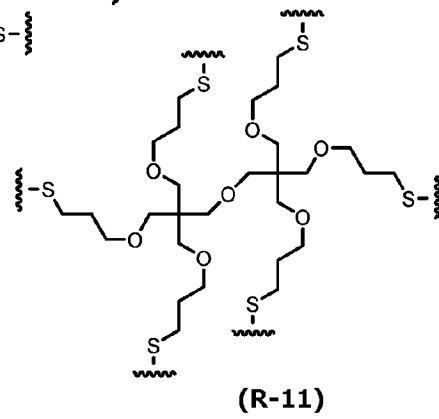
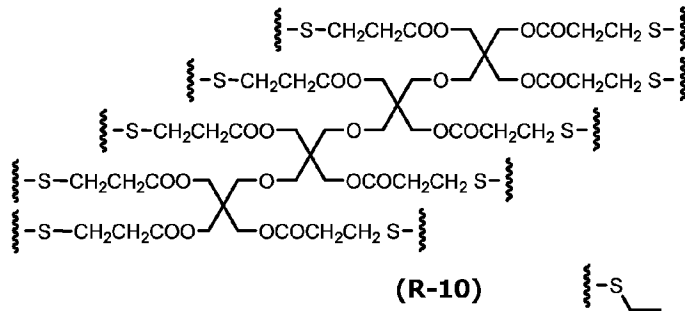
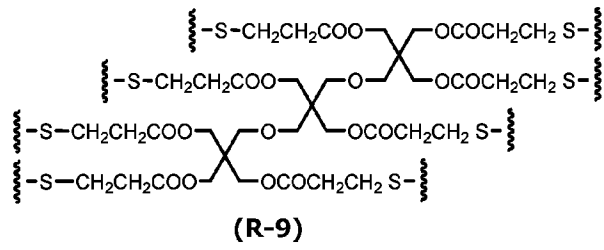
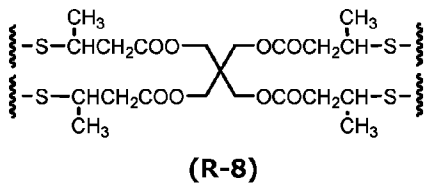
(R-6)



(R-7)

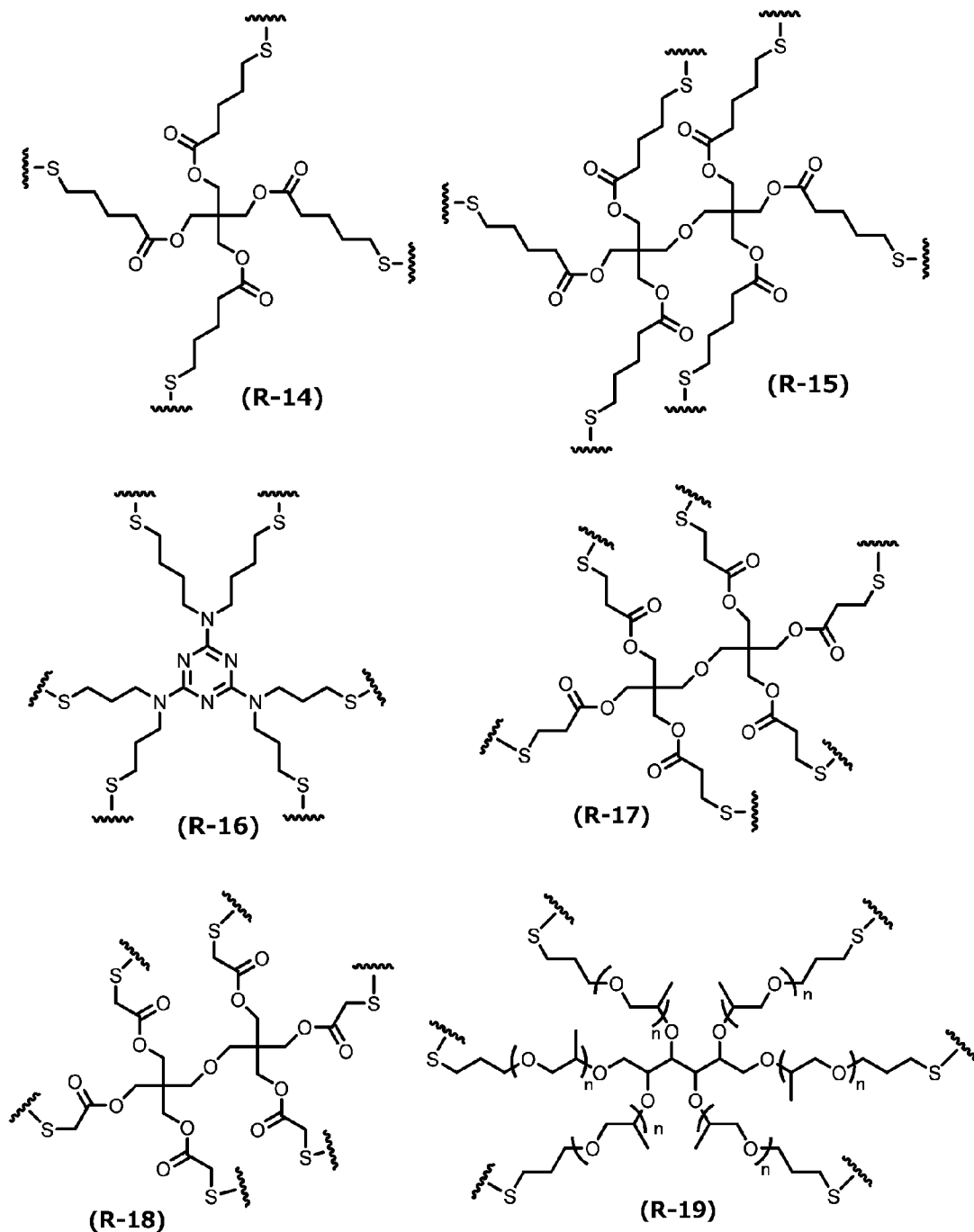
[0080]

[化14]



[0081]

[化15]



[0082] 式 (S-1) 中、 P^{S1} は上記式 (1) で表される繰り返し単位を含むポリマー鎖を表す。

P^{S1} は上記式 (1) で表される繰り返し単位に加えて、上記式 (2) で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。式 (1) で表される繰り返し単

位及び式（２）で表される繰り返し単位の好適態様は上述のとおりである。

[0083] 各 P^{S1} 中の式（１）で表される繰り返し単位の含有量としては、各 P^{S1} 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。

各 P^{S1} 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。

[0084] P^{S1} が式（２）で表される繰り返し単位を含む場合、各 P^{S1} 中の式（２）で表される繰り返し単位の含有量としては、各 P^{S1} 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。

各 P^{S1} 中、式（２）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（２）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。

[0085] 各 P^{S1} 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。

[0086] （高分岐ポリマー）

式（１）で表される繰り返し単位を含む高分岐ポリマーとしては、分岐点を３つ以上有する分岐ポリマーの少なくとも１つのポリマー鎖に式（１）で表される繰り返し単位を含むポリマーであることが好ましい。

式（１）で表される繰り返し単位を含む高分岐ポリマーは、少なくとも１つのポリマー鎖に式（１）で表される繰り返し単位及び式（２）で表される繰り返し単位を含むポリマーであることがより好ましい。

式（１）で表される繰り返し単位を含む高分岐ポリマーは、例えば、グラフトポリマー、デンドリマー、ハイパーブランチポリマーなどであってもよい。

上記グラフトポリマーは、主鎖及びグラフト鎖の少なくとも１つのポリマ

一鎖に式（１）で表される繰り返し単位を含むことが好ましく、式（１）で表される繰り返し単位及び式（２）で表される繰り返し単位を含むことがより好ましい。

い。グラフトポリマーは、楕型ポリマーであってもよい。

上記デンドリマーは、側鎖のポリマー鎖に式（１）で表される繰り返し単位を含むことが好ましく、式（１）で表される繰り返し単位及び式（２）で表される繰り返し単位を含むことがより好ましい。

上記ハイパーブランチポリマーは、ポリマーを構成するポリマー鎖の少なくとも１つに式（１）で表される繰り返し単位を含むことが好ましく、式（１）で表される繰り返し単位及び式（２）で表される繰り返し単位を含むことがより好ましい。

[0087] 高分岐ポリマーの各ポリマー鎖中の式（１）で表される繰り返し単位の含有量としては、各ポリマー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。

各ポリマー鎖中、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。

[0088] 高分岐ポリマーのポリマー鎖が式（２）で表される繰り返し単位を含む場合、各ポリマー鎖中の式（２）で表される繰り返し単位の含有量としては、各ポリマー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。

各ポリマー鎖中、式（２）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（２）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。

[0089] 各ポリマー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。

[0090] 特定樹脂の合成方法としては、特に制限されないが、例えば、石津浩二編著「分岐ポリマーのナノテクノロジー」（アイピーシー）に記載されている合成方法を用いることができる。

特定樹脂の重量平均分子量は、GPC法によるポリスチレン換算値として、1000～200000が好ましく、2500～150000がより好ましく、4000～80000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。

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。

[0091] 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。上限としては、100質量%以下であればよく、95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。

[0092] [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。

。

[0093] 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。

[0094] 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。

[0095] 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-et

hoxypionate) 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、 γ -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。

[0096] 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、 γ -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。

[0097] 溶剤としては、上述の成分の他、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。

[0098] 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。

[0099] 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。

[0100] 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。

[0101] 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、1～20質量%となるように定めるのがより好ましい。

[0102] [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)、及び界面活性剤等が挙げられる。

[0103] <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、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。

[0104] 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。

[0105] 上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。

[0106] 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 1）で表される有機カチオン（カチオン（Z a 1））又は式（Z a 1 1）で表される有機カチオン（カチオン（Z a 1 1））が好ましい。

[0107]（光分解型オニウム塩化合物PG1）

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⁺ X⁻」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PG1」ともいう）が挙げられる。

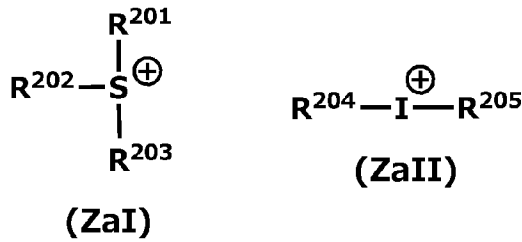
「M⁺ X⁻」で表される化合物において、M⁺は有機カチオンを表し、X⁻は有機アニオンを表す。

以下、光分解型オニウム塩化合物PG1について説明する。

[0108] 光分解型オニウム塩化合物PG1中のM⁺で表される有機カチオンとしては、式（Z a 1）で表される有機カチオン（カチオン（Z a 1））又は式（Z a 1 1）で表される有機カチオン（カチオン（Z a 1 1））が好ましい。

[0109]

[化16]



[0110] 上記式 (Z a I) において、

R²⁰¹、R²⁰²、及びR²⁰³は、各々独立に、有機基を表す。

R²⁰¹、R²⁰²、及びR²⁰³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、R²⁰¹～R²⁰³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。R²⁰¹～R²⁰³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-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-が挙げられる。

[0111] 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 I-3 b))、及び式 (Z a I-4 b) で表される有機カチオン (カチオン (Z a I-4 b)) が挙げられる。

[0112] まず、カチオン (Z a I-1) について説明する。

カチオン (Z a I-1) は、上記式 (Z a I) のR²⁰¹～R²⁰³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、R²⁰¹～R²⁰³の全てがアリール基でもよいし、R²⁰¹～R²⁰³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、R²⁰¹～R²⁰³のうちの1つがアリール基であり、R²⁰¹～R²⁰³のうちの残りの2つが結合して環構造を形成してもよく、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。R²

$R^{201} \sim R^{203}$ 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 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ）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。

[0113] 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。

[0114] $R^{201} \sim R^{203}$ 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。

[0115] 次に、カチオン (Z a l - 2) について説明する。

カチオン (Z a l - 2) は、式 (Z a l) における R²⁰¹~R²⁰³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。

R²⁰¹~R²⁰³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。

R²⁰¹~R²⁰³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。

[0116] R²⁰¹~R²⁰³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。

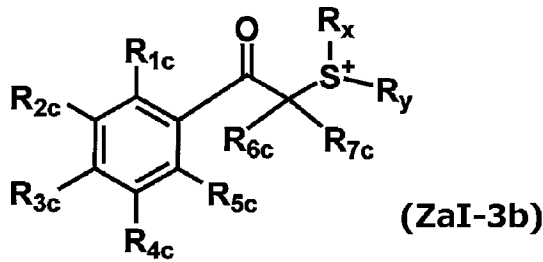
R²⁰¹~R²⁰³は、ハロゲン原子、アルコキシ基 (例えば炭素数 1~5)、水酸基、シアノ基、又はニトロ基によって更に置換されていてもよい。

[0117] 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。

[0118]

[化17]



[0119] 式 (Z a I - 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。

[0120] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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つ以上組み合わせられてなる多環縮合環が挙げられる。環としては、3～10員環が挙げられ、4～8員環が好ましく、5又は6員環がより好ましい。

[0121] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 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。

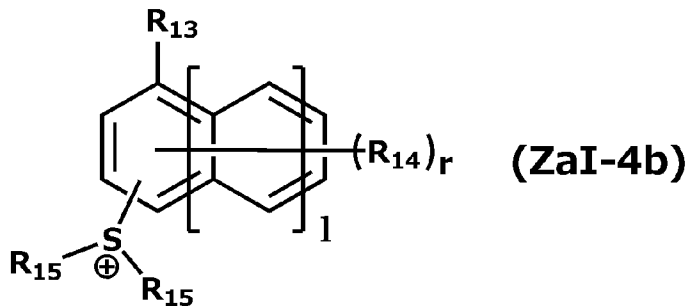
R_{5c} と R_{6c} 、及び R_{5c} と R_x が結合して形成する基としては、単結合又はアルキレン基が好ましい。アルキレン基としては、メチレン基及びエチレン基等が挙げられる。

[0122] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 、 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。

[0123] 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。

[0124] [化18]



[0125] 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。R₁₄は、複数存在する場合はそれぞれ独立して、水酸基等の上記基を表す。

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

[0126] 式(Z a 1-4 b)において、R₁₃、R₁₄、及びR₁₅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。

[0127] 次に、式(Z a 1 1)について説明する。

式(Z a 1 1)中、R²⁰⁴及びR²⁰⁵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。

R²⁰⁴及びR²⁰⁵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。R²⁰⁴及びR²⁰⁵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。

R²⁰⁴及びR²⁰⁵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

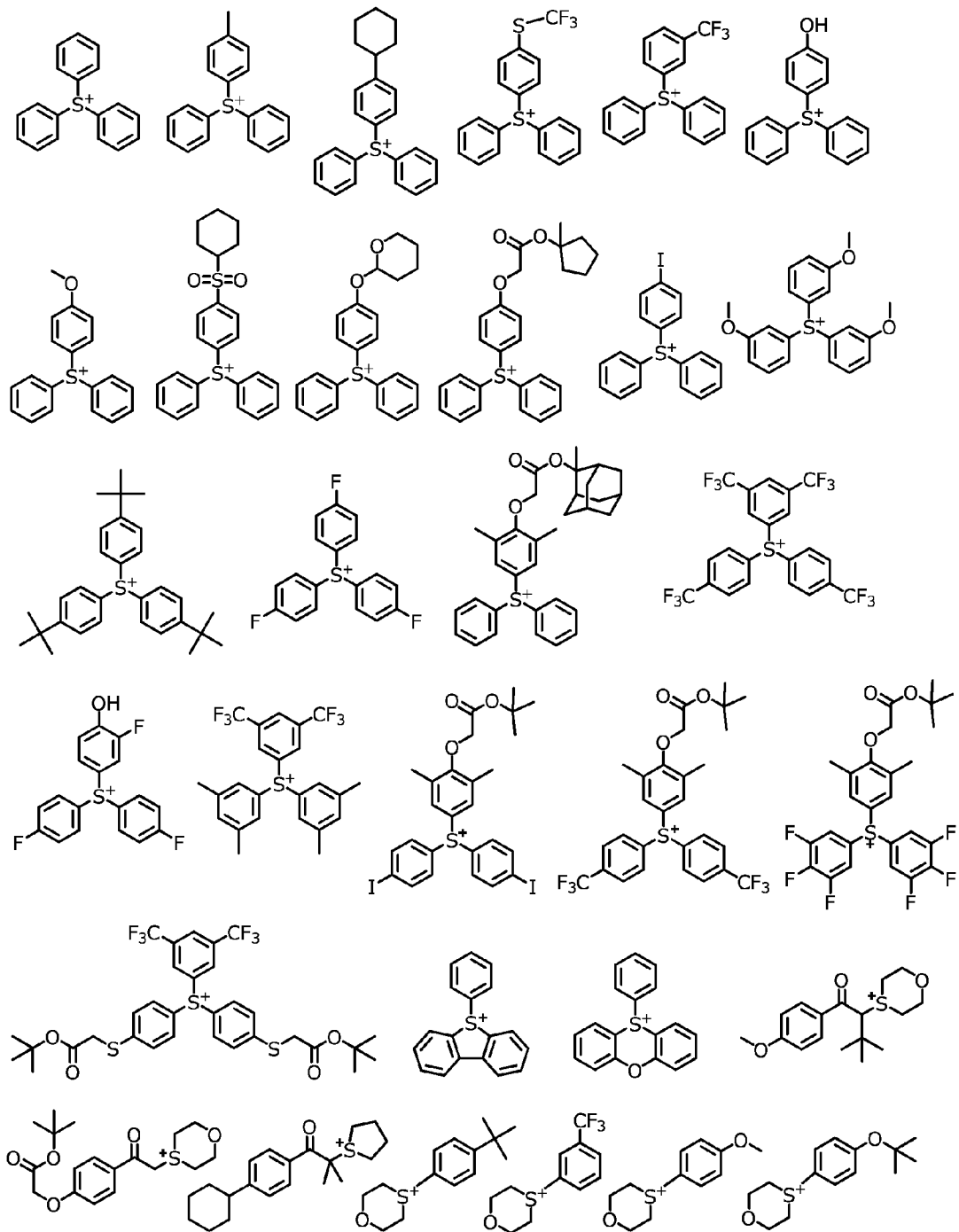
素数3～10のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、又はノルボルニル基）が好ましい。

[0128] R^{204} 及び R^{205} 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^{204} 及び R^{205} 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。

[0129] 以下に M^+ 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。

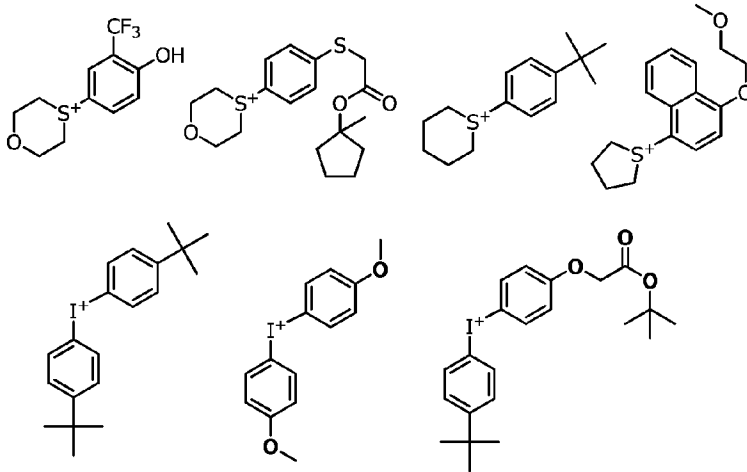
[0130]

[化19]



[0131]

[化20]

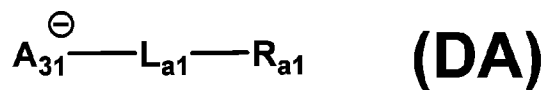


[0132] 光分解型オニウム塩化合物PG1中のX⁻で表される有機アニオンとしては、非求核性アニオン（求核反応を起こす能力が著しく低いアニオン）であるのが好ましい。

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。

[0133] 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。

[0134] [化21]

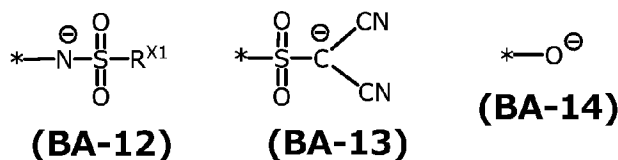
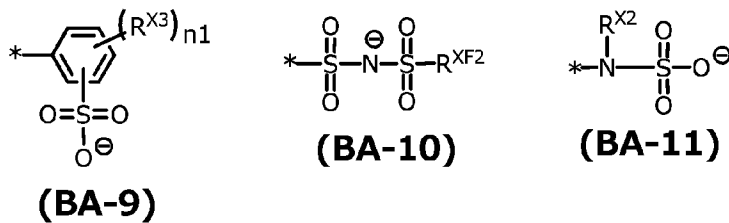
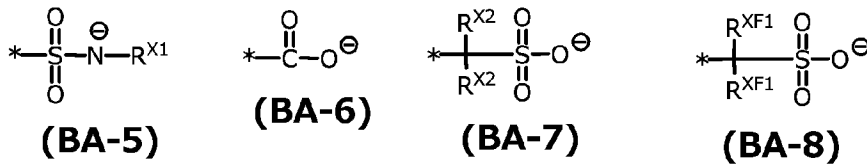
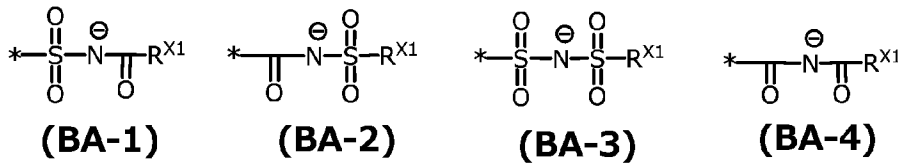


[0135] 式(DA)中、A³¹⁻はアニオン性基を表す。R_{a1}は水素原子又は1価の有

機基を表す。L_{a1}は単結合又は2価の連結基を表す。A³¹⁻とR_{a1}は互いに結合して環を形成してもよい。

[0136] A³¹⁻はアニオン性基を表す。A³¹⁻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。

[0137] [化22]



[0138] 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^{X1}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^{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を表す。式 (BA-7) における2個の R^{x2} は、同一であっても異なってもよい。

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、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。

[0139] 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。

なお、式 (B-5) において R^{x1} 中の、N-と直接結合する原子は、-C-O-における炭素原子、及び-SO₂-における硫黄原子のいずれでもないのも好ましい。

[0140] 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。

[0141] 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の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。

[0142] 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。

[0143] 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。

[0144] 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。

[0145] 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。

[0146] 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^{X3} としての1価の有機基は、 R^{X1} として記載した1価の有機基と同様である。

$n1$ は、0～4の整数を表す。

$n1$ は、0～2の整数が好ましく、0又は1が好ましい。 $n1$ 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。

[0147] 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。

R^{XF2} 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。

[0148] 式(DA)中、 R_{a1} 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_{a1} 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いてもよい。

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 ($>C=O$) を含んでいてもよい。

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。

[0149] 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。

[0150] 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。

[0151] 光分解型オニウム塩化合物PG1の分子量としては、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。

[0152] (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、上述の塩構造部位を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。

[0153] 《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。

[0154] 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PI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。

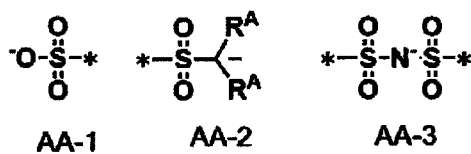
上記化合物 P 1 とは、化合物 (1) に活性光線又は放射線を照射した場合に、発生する酸に該当する。

[0155] 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_{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。

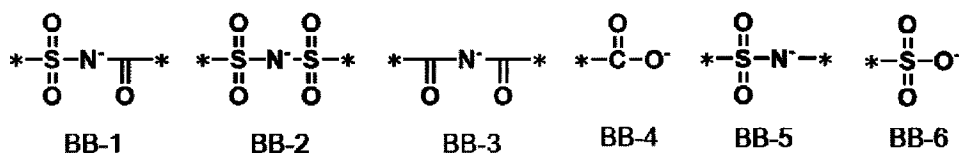
また、化合物 (1) 中、上記 A_{1-} 及び上記 A_{2-} 、並びに、上記 M_{1+} 及び上記 M_{2+} は、各々同一であっても異なってもよいが、上記 A_{1-} 及び上記 A_{2-} は、各々異なっているのが好ましい。

[0156] アニオン部位 A_{1-} 及びアニオン部位 A_{2-} 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^A は、1 価の有機基を表す。 R^A 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。

[0157] [化23]



[0158] [化24]



[0159] また、カチオン部位 M_1^+ 及びカチオン部位 M_2^+ 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、上述した式(Z a l)で表される有機カチオン(カチオン(Z a l))又は式(Z a l l)で表される有機カチオン(カチオン(Z a l l))が好ましい。

[0160] 《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

[0161] 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、上述した化合物(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。

[0162] 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 π 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

。π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。

[0163] [化25]



[0164] 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。

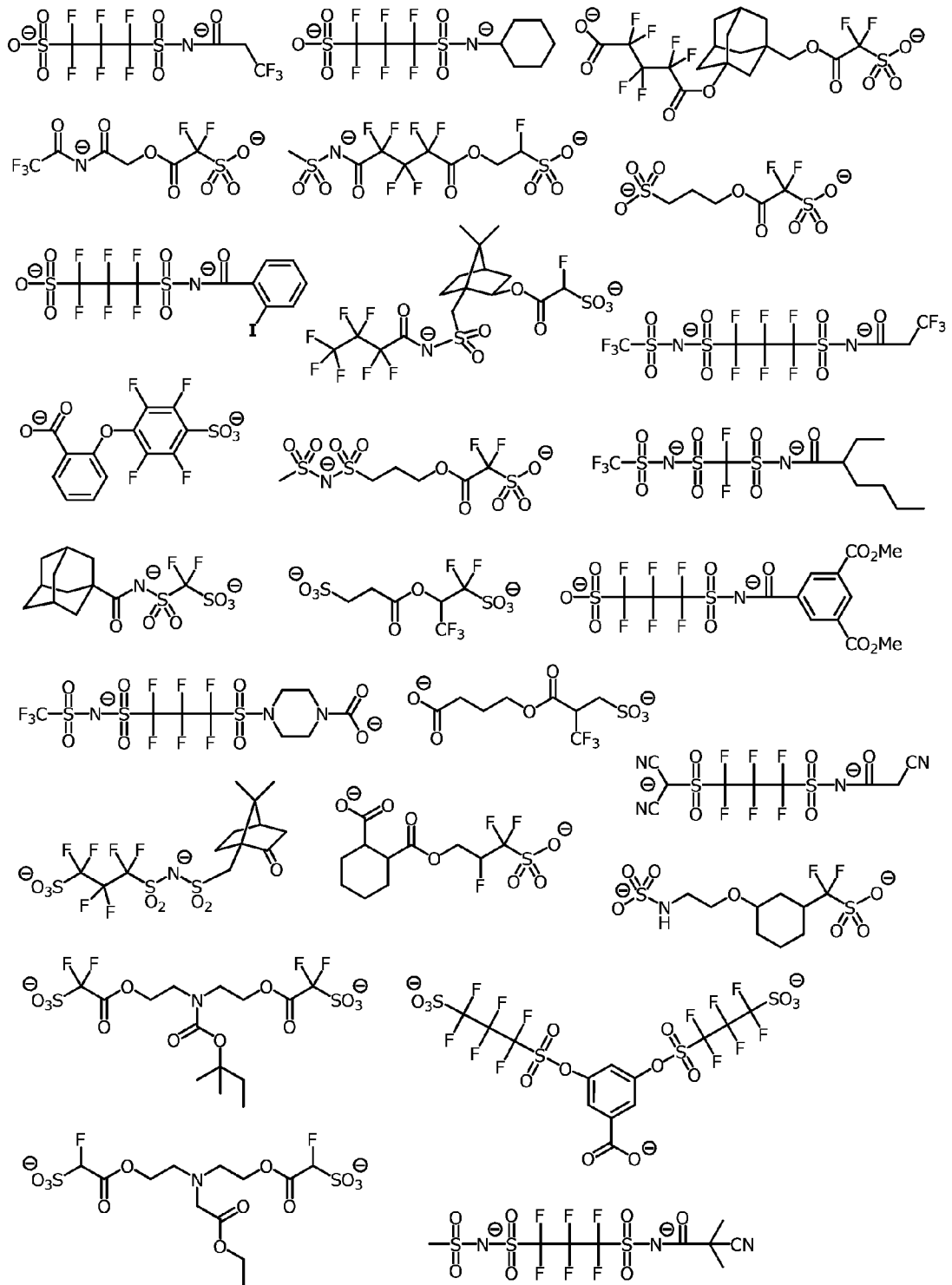
[0165] 光分解型オニウム塩化合物PG2の分子量は100～10000が好ましく、100～2500がより好ましく、100～1500が更に好ましい。

[0166] 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。

[0167] 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。

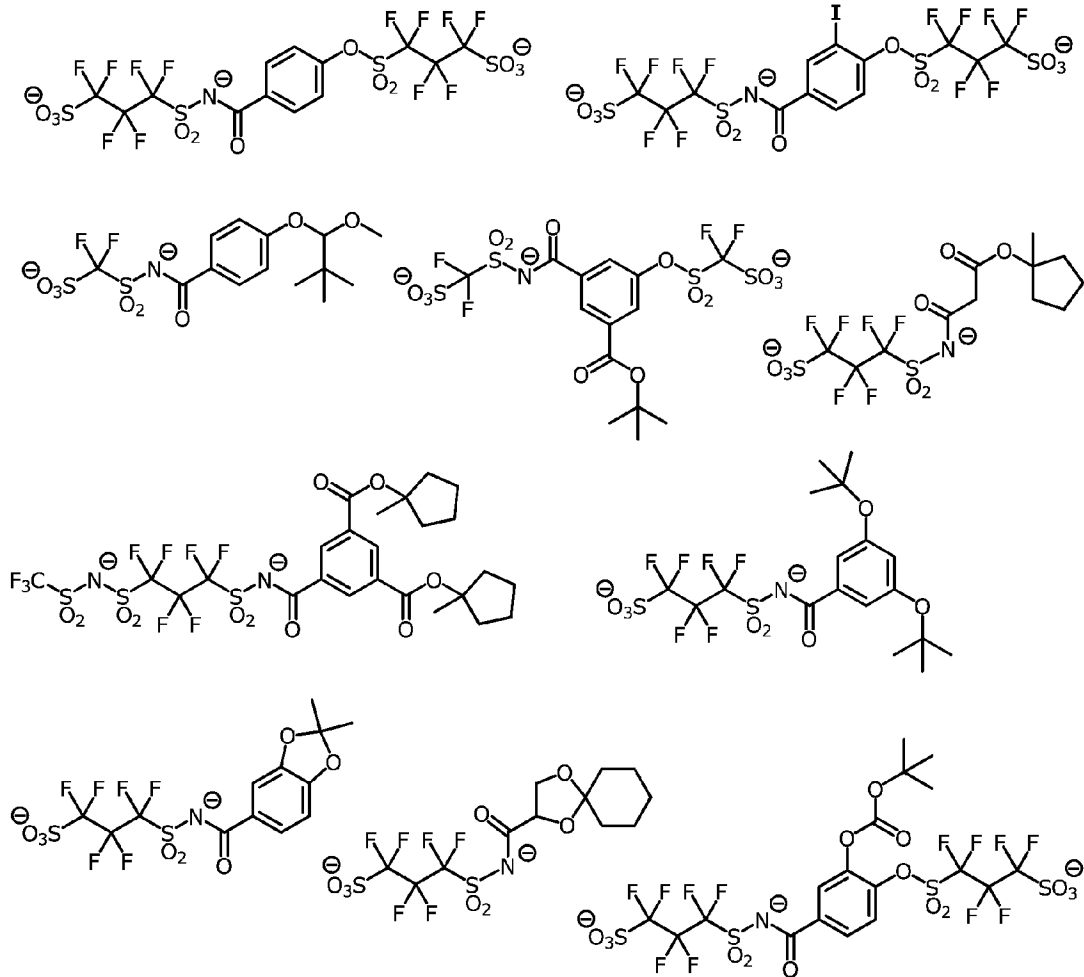
[0168]

[化26]



[0169]

[化27]



[0170] 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。

[0171] <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。

[0172] 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 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。

[0173] 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。

[0174] <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、0.0005～1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。

[0175] [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。

[0176] 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。

[0177] <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。

[0178] 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 μ m以下が好ましく、0.05 μ m以下がより好ましく、0.03 μ 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。

[0179] 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、二酸化シリコン被覆) 上に、スピナー又はコーター等の適当な塗布方法により塗布できる。塗布方法は、スピナーを用いたスピン塗布が好ましい。スピナーを用いたスピン塗布をする際の回転数は、1000~3000 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。

[0180] 乾燥方法としては、例えば、加熱して乾燥する方法が挙げられる。加熱は通常の露光機、及び/又は、現像機に備わっている手段で実施でき、ホットプレート等を用いて実施してもよい。加熱温度は80~150℃が好ましく、80~140℃がより好ましく、80~130℃が更に好ましい。加熱時間は30~1000秒が好ましく、60~800秒がより好ましく、60~600秒が更に好ましい。

[0181] レジスト膜の膜厚は特に制限されないが、より高精度な微細パターンを形成できる点から、10~120nmが好ましい。なかでも、EUV露光及びEB露光とする場合、レジスト膜の膜厚としては、10~65nmがより好ましく、15~50nmが更に好ましい。また、ArF液浸露光とする場合、レジスト膜の膜厚としては、10~120nmがより好ましく、15~90nmが更に好ましい。

[0182] 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。

[0183] <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 250 nm 以下、より好ましくは 220 nm 以下、特に好ましくは 1~200 nm の波長の遠紫外光、具体的には、KrF エキシマレーザー (248 nm)、ArF エキシマレーザー (193 nm)、F₂ エキシマレーザー (157 nm)、EUV (13 nm)、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。

[0184] 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。

[0185] <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。

[0186] 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。

[0187] 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。

[0188] 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。

[0189] 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。

[0190] <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。

[0191] 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。

[0192] 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。

[0193] リンス工程の方法は特に限定されず、例えば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつつける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、及び基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）等が挙げられる。

また、本発明のパターン形成方法は、リンス工程の後に加熱工程（Post Bake）を含んでいてもよい。本工程により、ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。また、本工程により、レジストパターンがなまされ、パターンの表面荒れが改善される効果もある。リンス工程の後の加熱工程は、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～1

20秒間) 行う。

[0194] 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。

[0195] 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。

[0196] 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。

[0197] 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。

[0198] 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。

[0199] 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。

[0200] 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。フィルター及びオー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。

[0201] [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

[0202] 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。

[0203] [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]

使用した樹脂B-1～B-20、RB-1及びRB-2の構造式、各繰り返し単位の含有量（モル%）、重量平均分子量（Mw）、及び分散度（Mw/Mn）を以下に示す。*は結合位置を表す。重量平均分子量（Mw）及び分散度（Mw/Mn）は、GPC（キャリア：テトラヒドロフラン（THF））により測定した（ポリスチレン換算量である）。また、各繰り返し単位の含有量は、¹³C-NMR（Nuclear Magnetic Resonance）により測定した。

B-1～B-20は特定樹脂に該当する。B-1～B-12は星型ポリマーであり、B-13～B-20は高分岐ポリマー（櫛型ポリマー）である。RB-1及びRB-2は特定樹脂に該当しない。B-1～B-20、及びRB-2は、活性光線又は放射線の照射によりポリマー鎖が分解する樹脂である。

B-1～B-12の構造式において、[]の添え字は、各樹脂1分子中

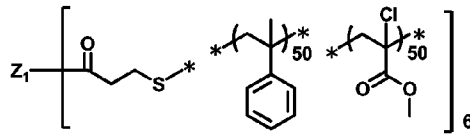
の [] 内のポリマー鎖を含む基の数を表す。 [] 内のポリマー鎖における () の添え字は、各ポリマー鎖に含まれる全繰り返し単位に対する各繰り返し単位の含有量（モル分率）を表す。 [] 内のポリマー鎖の片方の末端は、B-1～B-6では硫黄原子に、B-7～B-12では酸素原子に結合している。

B-13～B-20の構造式において、 [] 内のポリマー鎖は、主鎖（幹ポリマー）に結合する枝ポリマーである。() の添え字は、主鎖（幹ポリマー）においては、主鎖（幹ポリマー）に含まれる全繰り返し単位に対する各繰り返し単位の含有量（モル分率）を表し、枝ポリマーにおいては、枝ポリマーに含まれる全繰り返し単位に対する各繰り返し単位の含有量（モル分率）を表す。枝ポリマーの片方の末端は、B-13、B-14、B-19及びB-20では主鎖（幹ポリマー）の側鎖にある硫黄原子に、B-15～B-18では主鎖（幹ポリマー）の側鎖にある酸素原子に結合している。

[0204]

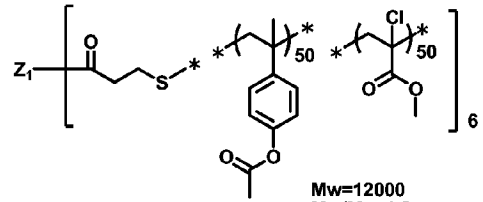
[化28]

B-1



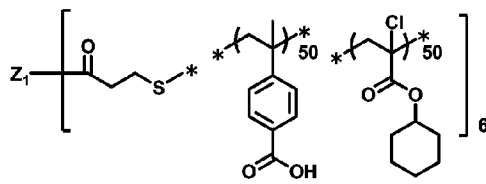
Mw=25000
Mw/Mn=1.7

B-2



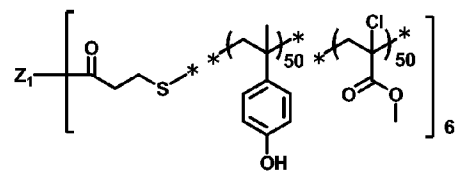
Mw=12000
Mw/Mn=1.9

B-3



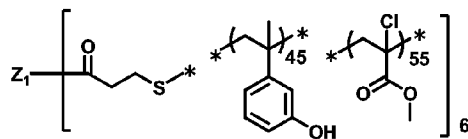
Mw=32000
Mw/Mn=1.5

B-4



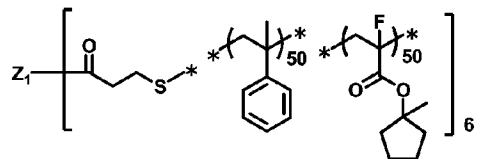
Mw=18000
Mw/Mn=1.6

B-5



Mw=31000
Mw/Mn=1.7

B-6

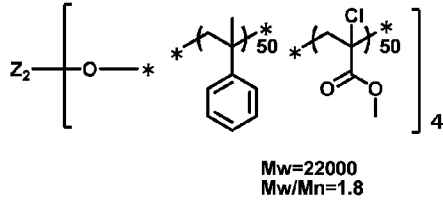


Mw=18000
Mw/Mn=1.7

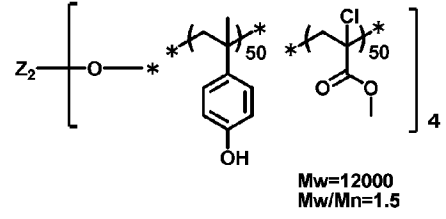
[0205]

[化29]

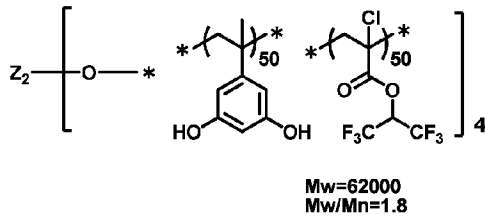
B-7



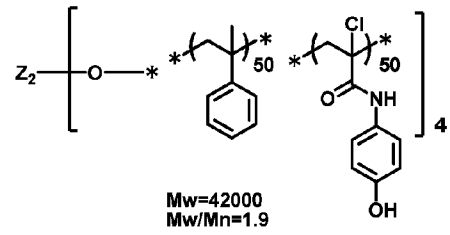
B-8



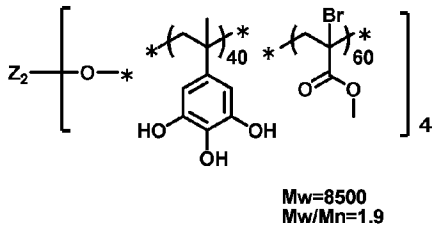
B-9



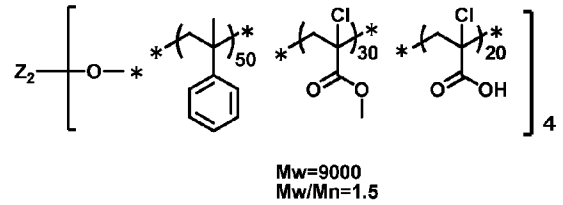
B-10



B-11

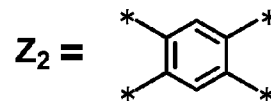
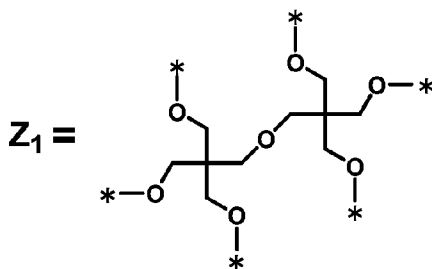


B-12

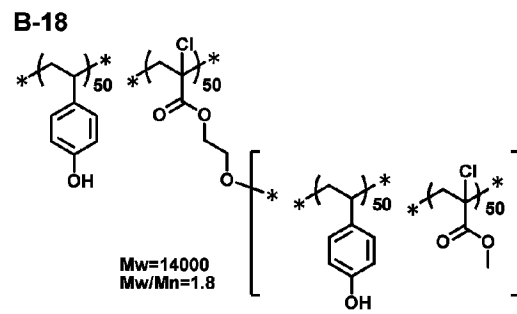
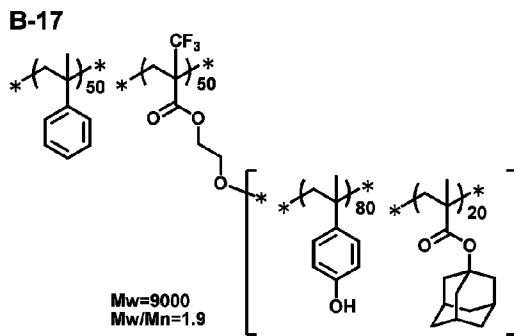
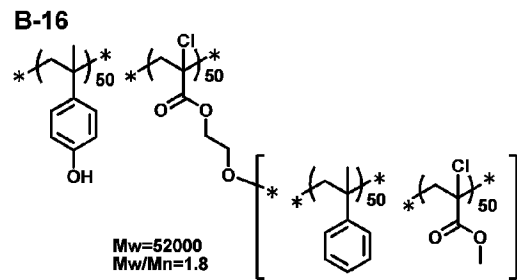
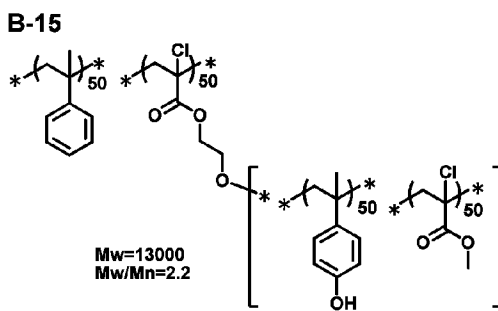
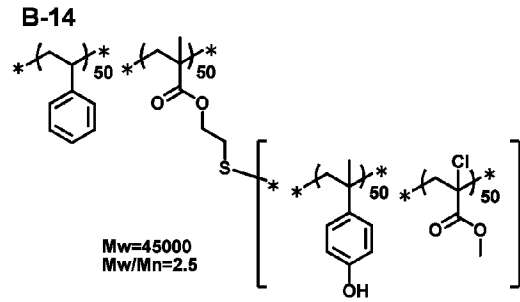
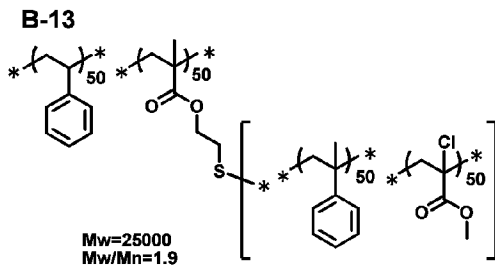


[0206] B-1 ~ B-12 中の Z₁ 及び Z₂ は下記構造式で表される基である。Z₁ の * はカルボニル基の炭素原子との結合位置を表し、Z₂ の * は酸素原子との結合位置を表す。

[0207] [化30]

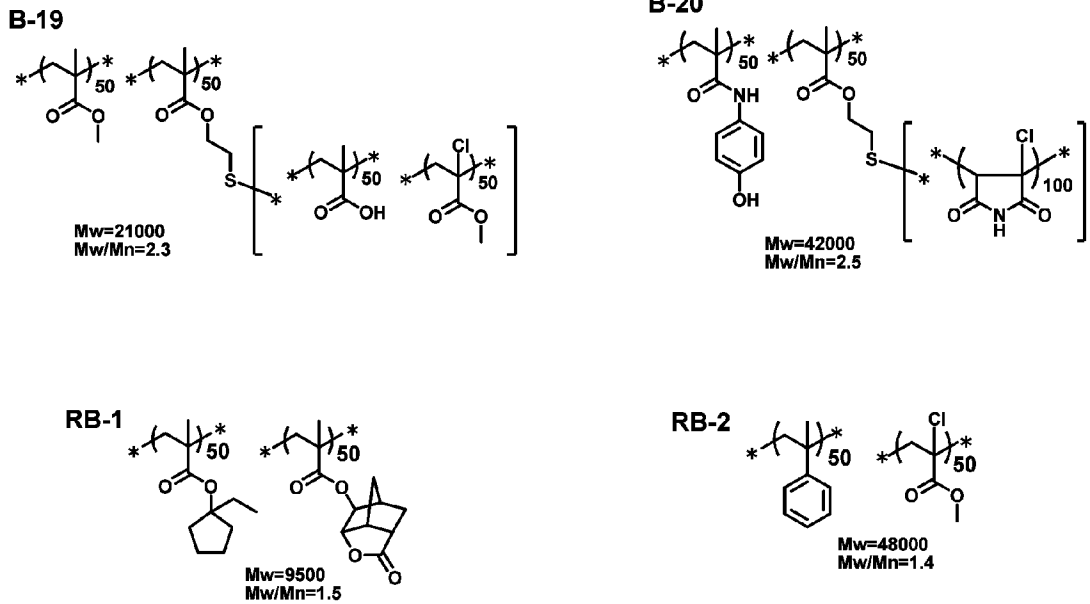


[0208] [化31]



[0209]

[化32]



[0210] (樹脂B-1の合成例)

上記樹脂B-1の合成例を以下に示す。

窒素気流下にて、シクロヘキサノン3.87g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、モノマーである α -メチルスチレンを12.26gと、モノマーである α -クロロアクリル酸メチルを8.12gと、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0.72gと、DPMP(Dipentaerythritol hexakis(3-mercaptopropionate)、ジペンタエリトリールの3-メルカプトプロピオン酸エステル)0.36gと、シクロヘキサノン15.05g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700g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、樹脂B-1(12.5g)を得た。残存しているモノマー量を測定した結果、樹脂B-1に対して、0.1質量%以下であった。

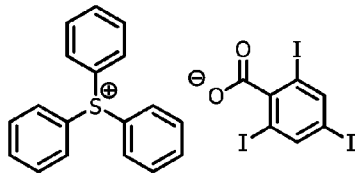
[0211] 樹脂B-2～B-12も上記樹脂B-1の合成例と同様の方法で合成した。また、樹脂B-13～B-20は公知の方法で合成した。

[0212] [イオン性化合物]

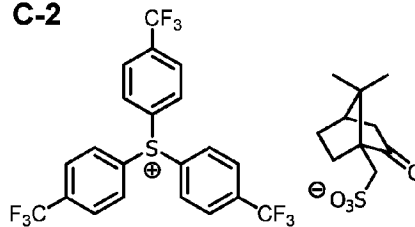
使用したイオン性化合物C-1～C-5の構造式を以下に示す。C-1～C-5は光分解型オニウム塩化合物である。

[0213] [化33]

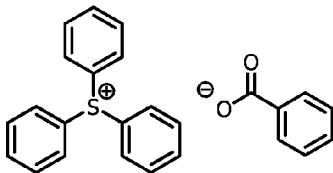
C-1



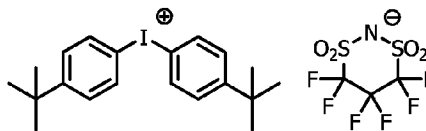
C-2



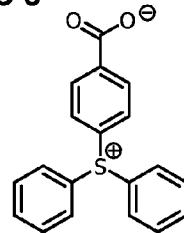
C-3



C-4



C-5



[0214] [溶剤]

使用した溶剤を以下に示す。

- D-1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)
- D-2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)
- D-3 : シクロヘキサノン
- D-4 : 乳酸エチル

D-5 : γ -ブチロラクトン

D-6 : ジアセトンアルコール

[0215] [現像液、リンス液]

使用した現像液及びリンス液を以下に示す。

E-1 : 酢酸ブチル

E-2 : 酢酸イソプロピル

E-3 : 酢酸ブチル / n-ウンデカン = 90 / 10 (質量比)

E-4 : 4-メチル-2-ペンタノール

[0216] (実施例1-1~1-21、比較例1-1~1-2 : EUV露光)

<レジスト組成物の調製>

表1に示す成分を表1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 μm のポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、レジスト組成物を調製した。

なお、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1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1には用いた溶剤の使用量(質量比)を記載した。

表1において、各成分を2種以上使用した場合は、それぞれの種類と使用量を「/」で区切って表した。例えば、実施例1-21のレジスト組成物で「B-1 / RB-2」は、樹脂としてB-1とRB-2の2種を使用したことを表し、「50 / 50」はB-1とRB-2をそれぞれ50質量%ずつ使用したことを表す。

[0217] <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°C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1に示す製造直後のレジスト組成物を塗布し、100°C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=20nmであり、かつ、ライン：スペース=1：1であるマスクを用いた。

露光後のレジスト膜を100℃で60秒間ベークした後、表1に示した現像液で30秒間パドルして現像し、記載がある場合に限り、1000rpmの回転数でウエハを回転させながら下記表1に示したリンス液を10秒間かけ流してリンスした後、4000rpmの回転数で30秒間ウエハを回転させることにより、ピッチ40nmのラインアンドスペースパターンを得た。

[0218] <評価>

（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20nm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。より具体的には、解像性は、17nm以下であることが好ましく、16nm以下であることがより好ましく、15nm以下であることが更に好ましい。

[0219]

[表1]

表1 EUV露光

	樹脂		イオン性化合物		溶剤		現像液	リンス液	性能 解像性 (nm)
	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類	質量比			
実施例1-1	B-1	90	C-2	10	D-1/D-2	80/20	E-1	-	18
実施例1-2	B-2	100	-	-	D-1/D-2	70/30	E-1	E-3	17
実施例1-3	B-3	95	C-3	5	D-1/D-2/D-5	70/25/5	E-2	-	16
実施例1-4	B-4	80	C-1	20	D-1/D-2	80/20	E-1	E-3	15
実施例1-5	B-5	95	C-3	5	D-1/D-2	40/60	E-2	E-3	15
実施例1-6	B-6	100	-	-	D-1/D-2/D-5	80/10/10	E-1	-	18
実施例1-7	B-7	100	-	-	D-1/D-2	70/30	E-1	E-3	18
実施例1-8	B-8	85	C-1	15	D-1/D-3	90/10	E-2	-	16
実施例1-9	B-9	95	C-2	5	D-1/D-6	50/50	E-1	E-3	15
実施例1-10	B-10	90	C-1	10	D-1/D-2	80/20	E-1	-	15
実施例1-11	B-11	95	C-3	5	D-1/D-2	70/30	E-1	E-3	17
実施例1-12	B-12	90	C-3	10	D-1/D-2	70/30	E-3	-	15
実施例1-13	B-13	100	-	-	D-1/D-2	80/20	E-1	-	18
実施例1-14	B-14	95	C-2	5	D-1/D-2	70/30	E-3	E-4	16
実施例1-15	B-15	95	C-4	5	D-1/D-2	70/30	E-1	-	16
実施例1-16	B-16	95	C-5	5	D-1/D-2	70/30	E-3	-	16
実施例1-17	B-17	100	-	-	D-1/D-2	40/60	E-1	-	17
実施例1-18	B-18	100	-	-	D-1/D-3	50/50	E-1	-	17
実施例1-19	B-19	100	-	-	D-1/D-2	80/20	E-1	-	16
実施例1-20	B-20	100	-	-	D-1/D-2	80/20	E-1	-	16
実施例1-21	B-1/RB-2	50/50	-	-	D-1/D-4	80/20	E-1	-	17
比較例1-1	RB-1	80	C-1	20	D-1/D-2	80/20	E-1	E-3	解像しない
比較例1-2	RB-2	100	-	-	D-1/D-2	70/30	E-1	E-3	22

[0220] (実施例2-1~2-2 1、比較例2-1~2-2 : EB露光)

<レジスト組成物の調製>

表2に示す成分を表2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0.02μm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2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2には用いた溶剤の使用量(質量比)を記載した。

表2において、各成分を2種以上使用した場合は、それぞれの種類と使用量を「/」で区切って表した。例えば、実施例2-2 1のレジスト組成物で「B-1/RB-2」は、樹脂としてB-1とRB-2の2種を使用したこ

とを表し、「50/50」はB-1とRB-2をそれぞれ50質量%ずつ使用したことを表す。

[0221] <パターン形成>

ACTM（東京エレクトロン（株）製）を用いて、152mm角の最表面がCrであるマスクブランク上に、反射防止膜形成用組成物DUV44（Brewer Science社製）を塗布し、205℃で60秒間ベークして膜厚60nmの下層膜を形成した。表2に示す製造直後の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。これにより、レジスト膜を有するマスクブランクを形成した。

上述の手順により得られたレジスト膜を有するマスクブランクに対して、電子線露光装置（（株）ニューフレアテクノロジー製EBM-9000、加速電圧50kV）を用いて、パターン照射を行った。この際、ラインサイズ=22nmであり、かつ、1:1のラインアンドスペースが形成されるように描画を行った。

露光後のレジスト膜を100℃で60秒間ベークした後、表2に示した現像液で30秒間パドルして現像し、記載がある場合に限り、1000rpmの回転数でウエハを回転させながら下記表2に示したリンス液を10秒間かけ流してリンスした後、4000rpmの回転数で30秒間ウエハを回転させることにより、ピッチ44nmのラインアンドスペースパターンを得た。

[0222] <評価>

（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22nm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。より具体的には、解像性は、22nm以下であることが好ましく、20nm以下であ

ることがより好ましく、18 nm以下であることが更に好ましい。

[0223] [表2]

表2 EB露光

	樹脂		イオン性化合物		溶剤		現像液	リンス液	性能 解像性 (nm)
	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類	質量比			
実施例2-1	B-1	90	C-2	10	D-1/D-2	80/20	E-1	-	24
実施例2-2	B-2	100	-	-	D-1/D-2	70/30	E-1	E-3	20
実施例2-3	B-3	95	C-3	5	D-1/D-2/D-5	70/25/5	E-2	-	18
実施例2-4	B-4	80	C-1	20	D-1/D-2	80/20	E-1	E-3	18
実施例2-5	B-5	95	C-3	5	D-1/D-2	40/60	E-2	E-3	18
実施例2-6	B-6	100	-	-	D-1/D-2/D-5	80/10/10	E-1	-	22
実施例2-7	B-7	100	-	-	D-1/D-2	70/30	E-1	E-3	24
実施例2-8	B-8	85	C-1	15	D-1/D-3	90/10	E-2	-	18
実施例2-9	B-9	95	C-2	5	D-1/D-6	50/50	E-1	E-3	18
実施例2-10	B-10	90	C-1	10	D-1/D-2	80/20	E-1	-	18
実施例2-11	B-11	95	C-3	5	D-1/D-2	70/30	E-1	E-3	20
実施例2-12	B-12	90	C-3	10	D-1/D-2	70/30	E-3	-	18
実施例2-13	B-13	100	-	-	D-1/D-2	80/20	E-1	-	22
実施例2-14	B-14	95	C-2	5	D-1/D-2	70/30	E-3	E-4	18
実施例2-15	B-15	95	C-4	5	D-1/D-2	70/30	E-1	-	18
実施例2-16	B-16	95	C-5	5	D-1/D-2	70/30	E-3	-	18
実施例2-17	B-17	100	-	-	D-1/D-2	40/60	E-1	-	20
実施例2-18	B-18	100	-	-	D-1/D-3	50/50	E-1	-	20
実施例2-19	B-19	100	-	-	D-1/D-2	80/20	E-1	-	18
実施例2-20	B-20	100	-	-	D-1/D-2	80/20	E-1	-	18
実施例2-21	B-1/RB-2	50/50	-	-	D-1/D-4	80/20	E-1	-	20
比較例2-1	RB-1	80	C-1	20	D-1/D-2	80/20	E-1	E-3	解像しない
比較例2-2	RB-2	100	-	-	D-1/D-2	70/30	E-1	E-3	28

[0224] 表1及び表2の結果から、実施例のレジスト組成物は解像性に優れるものであることが分かった。

産業上の利用可能性

[0225] 本発明によれば、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。

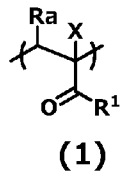
[0226] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2022年11月30日出願の日本特許出願（特願2022-192074）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] 下記式（1）で表される繰り返し単位を含む高分岐ポリマー及び下記式（1）で表される繰り返し単位を含む星型ポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂と、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。

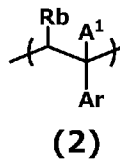
[化1]



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。R aは水素原子又は置換基を表す。R¹は置換基を表す。R¹とR aは互いに結合して環を形成してもよい。

[請求項2] 前記樹脂が、更に、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。

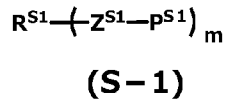
[化2]



式（2）中、A¹は水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。R bは水素原子又は置換基を表す。A rは芳香族炭化水素基を表す。A rとR bは互いに結合して環を形成してもよい。

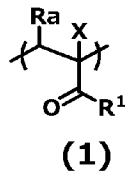
[請求項3] 下記式（S-1）で表される樹脂と、溶剤とを含有する、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化3]



式 (S-1) 中、 R^{S1} は m 価の連結基を表す。 Z^{S1} は単結合又は 2 価の連結基を表す。 P^{S1} は下記式 (1) で表される繰り返し単位を含むポリマー鎖を表す。 m は 2 以上の整数を表す。複数存在する Z^{S1} 及び P^{S1} はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

[化4]

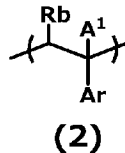


式 (1) 中、 X は、ハロゲン原子、フッ化アルキル基又はフッ化シクロアルキル基を表す。 R_a は水素原子又は置換基を表す。 R^1 は置換基を表す。 R^1 と R_a は互いに結合して環を形成してもよい。

[請求項4]

前記 P^{S1} が、更に、下記式 (2) で表される繰り返し単位を含む、請求項 3 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化5]



式 (2) 中、 A^1 は水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。 R_b は水素原子又は置換基を表す。 A_r は芳香族炭化水素基を表す。 A_r と R_b は互いに結合して環を形成してもよい。

[請求項5]

前記樹脂が、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種以上の官能基を含む、請求項3に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項6] 前記樹脂が、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、請求項3に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項7] 前記式(1)中のXが、塩素原子を表す、請求項3に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項8] 更に、光分解型オニウム塩化合物を含む、請求項3に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された、レジスト膜。

[請求項10] 請求項1～8のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、
前記レジスト膜を活性光線又は放射線で露光する工程と、
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、
を含む、パターン形成方法。

[請求項11] 請求項10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/JP2023/040639

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G03F 7/039</i> (2006.01)i; <i>C08F 212/06</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/22</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/20</i> (2006.01)i FI: G03F7/039 501; G03F7/20 501; C08F212/06; C08F220/22		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F7/039; C08F212/06; C08F220/22; G03F7/20		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-201853 A (TORAY IND INC) 27 July 2001 (2001-07-27) claims, examples	1-11
X	JP 2004-093690 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 25 March 2004 (2004-03-25) claims, examples	1-11
X	JP 2004-093768 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 25 March 2004 (2004-03-25) claims, examples	1-11
A	JP 2013-228705 A (FUJIFILM CORP) 07 November 2013 (2013-11-07) claims, examples	1-11
A	JP 2022-540547 A (LG CHEM, LTD.) 16 September 2022 (2022-09-16) claims, examples	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 January 2024		Date of mailing of the international search report 23 January 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

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:

(Invention 1) Claims 1-2 and 9-11

Claims 1-2 and claims 9-11 lack novelty in light of document 1, and thus do not have a special technical feature. Thus, claims 1-2 and 9-11 are classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 3-8

Claim 3 is an invention for a light sensitive or radiation sensitive resin composition comprising "a resin represented by formula (S-1)", wherein "formula (S-1)" does not necessarily correspond to the "hyperbranched polymer" or "star-shaped polymer" according to claim 1. It cannot be said that claims 3-8 have a technical feature identical or corresponding to that of claim 1 classified as invention 1.

Also, claims 3-8 are not dependent on claim 1 classified as invention 1.

Furthermore, claims 3-8 are not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Thus, claims 3-8 cannot be classified as invention 1.

claims 3-8 are classified as invention 2.

Document 1: JP 2001-201853 A (TORAY IND INC) 27 July 2001 (2001-07-27) claims, examples (Family: none)

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/JP2023/040639

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2001-201853	A 27 July 2001	(Family: none)	
JP 2004-093690	A 25 March 2004	(Family: none)	
JP 2004-093768	A 25 March 2004	(Family: none)	
JP 2013-228705	A 07 November 2013	(Family: none)	
JP 2022-540547	A 16 September 2022	US 2022/0390841 A1 claims, examples KR 10-2021-0009883 A TW 202108583 A CN 114096539 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>G03F 7/039(2006.01)i; C08F 212/06(2006.01)i; C08F 220/22(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i</p> <p>FI: G03F7/039 501; G03F7/20 501; C08F212/06; C08F220/22</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>G03F7/039; C08F212/06; C08F220/22; G03F7/20</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2001-201853 A (東レ株式会社) 27.07.2001 (2001 - 07 - 27) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2004-093690 A (富士写真フイルム株式会社) 25.03.2004 (2004 - 03 - 25) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2004-093768 A (富士写真フイルム株式会社) 25.03.2004 (2004 - 03 - 25) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-228705 A (富士フイルム株式会社) 07.11.2013 (2013 - 11 - 07) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2022-540547 A (エルジー・ケム・リミテッド) 16.09.2022 (2022 - 09 - 16) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table> <p><input 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。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>			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 2001-201853 A (東レ株式会社) 27.07.2001 (2001 - 07 - 27) 特許請求の範囲, 実施例	1-11	X	JP 2004-093690 A (富士写真フイルム株式会社) 25.03.2004 (2004 - 03 - 25) 特許請求の範囲, 実施例	1-11	X	JP 2004-093768 A (富士写真フイルム株式会社) 25.03.2004 (2004 - 03 - 25) 特許請求の範囲, 実施例	1-11	A	JP 2013-228705 A (富士フイルム株式会社) 07.11.2013 (2013 - 11 - 07) 特許請求の範囲, 実施例	1-11	A	JP 2022-540547 A (エルジー・ケム・リミテッド) 16.09.2022 (2022 - 09 - 16) 特許請求の範囲, 実施例	1-11
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 2001-201853 A (東レ株式会社) 27.07.2001 (2001 - 07 - 27) 特許請求の範囲, 実施例	1-11																		
X	JP 2004-093690 A (富士写真フイルム株式会社) 25.03.2004 (2004 - 03 - 25) 特許請求の範囲, 実施例	1-11																		
X	JP 2004-093768 A (富士写真フイルム株式会社) 25.03.2004 (2004 - 03 - 25) 特許請求の範囲, 実施例	1-11																		
A	JP 2013-228705 A (富士フイルム株式会社) 07.11.2013 (2013 - 11 - 07) 特許請求の範囲, 実施例	1-11																		
A	JP 2022-540547 A (エルジー・ケム・リミテッド) 16.09.2022 (2022 - 09 - 16) 特許請求の範囲, 実施例	1-11																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>05.01.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>23.01.2024</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP)</p> <p>〒100-8915</p> <p>日本国</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>高橋 純平 2C 5706</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3221</p>																			

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。

（発明1）請求項1～2、9～11

請求項1～2及び9～11は、文献1により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。

したがって、請求項1～2及び9～11を発明1に区分する。

（発明2）請求項3～8

請求項3は、「式（S-1）で表される樹脂」を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の発明であるが、「式（S-1）」は、必ずしも請求項1に記載された「高分岐ポリマー」又は「星型ポリマー」に対応するものではないから、請求項3～8は、発明1に区分された請求項1と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。

また、請求項3～8は、発明1に区分された請求項1の従属請求項ではない。

さらに、請求項3～8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3～8は発明1に区分できない。

請求項3～8は、発明2に区分する。

文献1：JP 2001-201853 A（東レ株式会社）27.07.2001(2001-07-27)

特許請求の範囲，実施例

（ファミリーなし）

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/JP2023/040639

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2001-201853 A	27.07.2001	(ファミリーなし)	
JP 2004-093690 A	25.03.2004	(ファミリーなし)	
JP 2004-093768 A	25.03.2004	(ファミリーなし)	
JP 2013-228705 A	07.11.2013	(ファミリーなし)	
JP 2022-540547 A	16.09.2022	US 2022/0390841 A1 Claims, Examples KR 10-2021-0009883 A TW 202108583 A CN 114096539 A	