

(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3月28日(28.03.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/062943 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/032793
- (22) 国際出願日: 2023年9月8日(08.09.2023)
- (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 2022-150448 2022年9月21日(21.09.2022) 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: 福原 敏明 (FUKUHARA Toshiaki); 〒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: 伊東 秀明, 外 (ITOHI Hideaki et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, 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: ACTIVE-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、電子デバイスの製造方法

(57) Abstract: The present invention provides: an active-ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition that, when used as a mask during an etching process, makes it possible to form a resist pattern in which the occurrence of defects in an etching target is suppressed; a resist film; a pattern formation method; and an electronic device production method. An active-ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition according to the present invention comprises: a main chain scission-type resin including a repeating unit A which is derived from an aromatic vinyl compound and a repeating unit B which is derived from an α -halogenoacrylic acid ester; and a dimer of a compound which is selected from the group consisting of aromatic vinyl compounds and α -halogenoacrylic acid esters, wherein the dimer content is 1-100,000 mass ppm with respect to the entire amount of the active-ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition.

(57) 要約: 本発明は、エッチング処理時のマスクとして用いた際に被エッチング物における欠陥の発生が抑制されるレジストパターンを形成可能な、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を提供する。本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、芳香族ビニル化合物由来の繰り返し単位Aと、 α -ハロゲノアクリル酸エステル由来の繰り返し単位Bとを含む主鎖切断型樹脂と、芳香族ビニル化合物、及び、 α -ハロゲノアクリル酸エステルからなる群から選択される化合物の二量体と、を含み、二量体の含有量が、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全質量に対して、1~100000質量ppmである。

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、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、極紫外線（EUV光：Extreme Ultraviolet）及び電子線（EB：Electron Beam）を光源としたパターン形成方法も検討されている。

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

[0003] 例えば、特許文献1では、電子線の照射により主鎖が切断されて現像液に

対する溶解性が増大する重合体と、溶媒と、芳香族ビニル単量体とを含み、重合体に対する芳香族ビニル単量体の含有量が、10質量ppm以上30000質量ppm以下である、レジスト組成物を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2019-150966号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らが、特許文献1を参照して感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製し、その特性について検討した。具体的には、上記組成物を用いて塗膜を形成し、塗膜に対する露光処理及び現像処理を行うことで得たレジストパターンをマスクとし、基板のエッチング処理を行った。その結果、エッチング処理後の基板において欠陥の発生が確認され、更なる改良の余地があることを知見した。

ここで、上記欠陥とは、レジストパターンをマスクとして基板に対してエッチング処理を施した際に、本来エッチング処理により除去されるべき部分に残っている残渣物や、エッチング処理で除去されるべきでない部分での欠け部など、設計とは異なる部分のことを意味する。

[0006] そこで、本発明においては、エッチング処理時のマスクとして用いた際に被エッチング物における欠陥の発生が抑制されるレジストパターンを形成可能な、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の提供を課題とする。

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、並びに、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も課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を完成させ

るに至った。すなわち、以下の構成により上記課題が解決されることを見出した。

[0008] (1) 芳香族ビニル化合物由来の繰り返し単位 A と、 α -ハロゲノアクリル酸エステル由来の繰り返し単位 B とを含む主鎖切断型樹脂と、

芳香族ビニル化合物、及び、 α -ハロゲノアクリル酸エステルからなる群から選択される化合物の二量体と、を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、

二量体の含有量が、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全質量に対して、1~100000質量ppmである、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(2) Na、K、Ca、Zn、及び、Feからなる群から選択される金属元素を含み、金属元素の含有量が、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全質量に対して、1~50質量ppbである、(1)に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(3) 主鎖切断型樹脂の重量平均分子量が30000以上である、(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) 主鎖切断型樹脂の多分散度が1.7以下である、(1)~(3)のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(5) 芳香族ビニル化合物が、 α -メチルスチレン又はその誘導体である、(1)~(4)のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(6) α -ハロゲノアクリル酸エステルが、 α -クロロアクリル酸メチルである、(1)~(5)のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

(7) (1)~(6)のいずれか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。

(8) (1)~(6)のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程1と、

レジスト膜を露光する工程2と、
有機溶剤を含む現像液を用いて、露光されたレジスト膜を現像して、レジストパターンを得る工程3と、を有する、パターン形成方法。

(9) (8)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

[0009] 本発明によれば、エッチング処理時のマスクとして用いた際に被エッチング物における欠陥の発生が抑制されるレジストパターンを形成可能な、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、並びに、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も提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について詳細に説明する。

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

[0011] 本明細書における「有機基」とは、少なくとも1個の炭素原子を含む基をいう。

本明細書中における「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、極紫外線（EUV光： Extreme Ultraviolet）、X線及び電子線（EB： Electron Beam）等を意味する。本明細書中における「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、特段の断りがない限り、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線、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、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において表記される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。

[0012] 本明細書における「ppm」は、「parts-per-million (10^{-6})」を意味し、「ppb」は「parts-per-billion (10^{-9})」を意味し、「ppt」は「parts-per-trillion (10^{-12})」を意味する。

[0013] なお、本願明細書において、樹脂とは分子量が1000以上である成分を意味する。

本明細書において、主鎖切断型樹脂等の樹脂の重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn)、及び多分散度 (以下、「分子量分布」ともいう。) (Mw/Mn) は、GPC (Gel Permeation Chromatography) 装置 (HLC-8120GPC、東ソー社製) によるGPC測定 (溶剤: テトラヒドロフラン、流量 (サンプル注入量): $10\mu\text{L}$ 、カラム: TSK gel Multipore HXL-M (東ソー社製)、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。なお、Mw及びMnなどを算出する際には、上述したように分子量が1000以上の樹脂を算出対象とする。

[0014] 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。

[0015] ClogP値は、Daylight Chemical Information System, Inc. から入手できるプログラム「CLOG

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

A. J. Leo, Comprehensive Medicinal Chemistry, Vol. 4, C. Hansch, P. G. Sammnens, J. B. Taylor and C. A. Ramsden, Eds., p. 295, Pergamon Press, 1990 C. Hansch & A. J. Leo. Substituent Constants For Correlation Analysis in Chemistry and Biology. John Wiley & Sons. A. J. Leo. Calculating logPoct from structure. Chem. Rev., 93, 1281-1306, 1993.

[0016] logPは、分配係数P (Partition Coefficient) の常用対数を意味し、ある有機化合物が油（一般的には1-オクタノール）と水の2相系の平衡でどのように分配されるかを定量的な数値として表す物性値であり、以下の式で示される。

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

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

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

[0017] 本明細書において、沸点とは、1気圧（760mmHg）下での沸点を意味する。

[0018] 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。

[0019] [感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物]

以下、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。）について詳細に説明する。

本発明のレジスト組成物は、芳香族ビニル化合物由来の繰り返し単位Aと、 α -ハロゲノアクリル酸エステル由来の繰り返し単位Bとを含む主鎖切断型樹脂と、上記芳香族ビニル化合物、及び上記 α -ハロゲノアクリル酸エステルからなる群から選択される化合物の二量体とを含むレジスト組成物であって、上記二量体の含有量が、上記レジスト組成物の全質量に対して、1～100000質量ppmである。

本発明のレジスト組成物が上記のような構成を取ることで、本発明の課題を解決できる機序は必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下の通り推察している。

なお、下記推測により、効果が得られる機序が制限されるものではない。換言すれば、下記以外の機序により効果が得られる場合でも、本発明の範囲に含まれる。

上記二量体の含有量は、上記レジスト組成物の全質量に対して、1～100000質量ppmである。

二量体の含有量が100000質量ppm超である場合には、詳細の機序は不明であるものの、形成したレジストパターンをマスクとして用いてエッチング処理を施す際に、レジストパターンがエッチングにより除去されやすくなり、レジストパターンで保護していた被エッチング物の領域のエッチングが進行してしまい、欠陥として検出される。

一方、二量体の含有量が1質量ppm未満である場合には、レジストパターンを形成する際の現像工程において非パターン部（露光部）において、二

量体の含有量が不足することで現像液に対するレジスト膜の溶解性が不足し、レジスト膜が除去されにくくなるため、非パターン部にレジスト膜由来の欠陥が発生し、そのままエッチング時に転写されることでエッチング時の欠陥として検出されることとなる。

したがって、二量体の含有量が1～100000質量ppmの範囲にあることで、欠陥の発生を十分に抑制することが可能となる。

以下、基板における欠陥の発生がより抑制されることを、「本発明の効果がより優れる」ともいう。

[0020] [主鎖切断型樹脂]

本発明のレジスト組成物は、繰り返し単位Aと繰り返し単位Bとを含む主鎖切断型樹脂を含む。

本明細書において「主鎖切断型樹脂」とは、露光によって解重合反応が起こることで、主鎖が分断され現像液に対する溶解性が向上する樹脂を意味する。露光部は未露光部に対し現像液への溶解性が向上した結果、溶解コントラストが生じるため、現像処理によってレジストパターン形成が可能となる。

以下、主鎖切断型樹脂に含まれる繰り返し単位について説明する。

[0021] <繰り返し単位A>

上記繰り返し単位Aは、芳香族ビニル化合物に由来する繰り返し単位である。

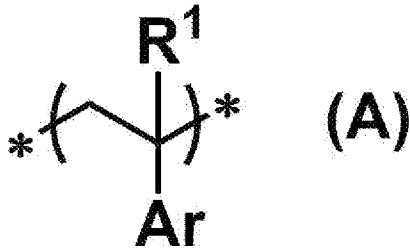
上記芳香族ビニル化合物は、エチレンにおける水素原子の少なくとも1つが1価の芳香族基で置換された化合物を表す。

上記1価の芳香族基としては、特に限定されず、置換基を有していてもよいアリール基及び置換基を有していてもよいヘテロアリール基のいずれであってもよい。1価の芳香族基の具体的な態様については後述する。

[0022] 上記繰り返し単位Aとしては、例えば、下記式(A)で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0023]

[化1]



[0024] 式 (A) 中、*は結合位置を表す。

[0025] 式 (A) 中、R¹は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

上記アルキル基が有していてもよい置換基の数は特に限定されず、1～4が好ましく、1又は2がより好ましい。

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

なお、アルキル基がフッ素原子を有する場合、パーフルオロアルキル基であってもよい。

[0026] 上記アルキル基（置換基を含まないアルキル基部分）の炭素数は、1～20が好ましく、1～6がより好ましく、1又は2が更に好ましく、1が特に好ましい。

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

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

[0027] なかでも、 R^1 で表される、置換基を有していてもよいアルキル基としては、直鎖状アルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基が更に好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0028] 式(A)中、 A_r は、置換基を有していてもよい1価の芳香族基を表す。

[0029] 上記1価の芳香族基が有していてもよい置換基の数は特に限定されず、1～4が好ましく、1又は2がより好ましい。

上記1価の芳香族基が有していてもよい置換基としては、上述した置換基Tで例示された基が挙げられる。なかでも、1価の芳香族基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子を有していてもよいアルキル基が好ましく、フッ素原子を有していてもよいアルキル基がより好ましい。なお、アルキル基がフッ素原子を有する場合、パーフルオロアルキル基であってもよい。

上記アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよい。

なかでも、上記アルキル基としては、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましく、炭素数1～5の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基がより好ましく、メ

チル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、又は
t-ブチル基が更に好ましい。

[0030] 上記1価の芳香族基としては、特に限定されず、単環及び多環のいずれであつてもよいし、アリール基及びヘテロアリール基のいずれであつてもよい。

上記1価の芳香族基の環員原子の数は、6~15が好ましく、6~10がより好ましい。

1価の芳香族基としては、アリール基が好ましく、フェニル基、ナフチル基、又はアントラセニル基がより好ましく、フェニル基が更に好ましい。

[0031] なかでも、*A_r*で表される、置換基を有していてもよい1価の芳香族基としては、置換基を有していてもよいアリール基が好ましく、置換基を有していてもよい、フェニル基、ナフチル基、又はアントラセニル基がより好ましく、*t*-ブチル基又はトリフルオロメチル基を有していてもよいフェニル基が更に好ましく、フェニル基が特に好ましい。なお、フェニル基が置換基を有する場合、フェニル基上のパラ位に置換基を有することが好ましい。

[0032] 上記芳香族ビニル化合物としては、 α -メチルスチレン又はその誘導体が好ましく、 α -メチルスチレンがより好ましい。すなわち、式(A)中、*R*¹がメチル基であり、*A_r*が置換基を有していてもよいフェニル基であることが好ましく、式(A)中、*R*¹がメチル基であり、*A_r*がフェニル基であることがより好ましい。

[0033] 主鎖切断型樹脂中、繰り返し単位Aの含有量は、主鎖切断型樹脂中の全繰り返し単位に対し、20~80モル%が好ましく、30~70モル%がより好ましく、40~60モル%が更に好ましい。

主鎖切断型樹脂は、繰り返し単位Aを2種以上含んでいてもよく、その場合には、全ての繰り返し単位Aの合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

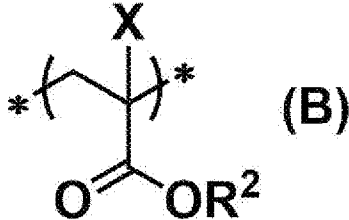
[0034] <繰り返し単位B>

上記繰り返し単位Bは、 α -ハロゲノアクリル酸エステルに由来する繰り

返し単位である。

上記繰り返し単位Bとしては、例えば、下記式 (B) で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0035] [化2]



[0036] 式 (B) 中、*は結合位置を表す。

[0037] 式 (B) 中、Xはハロゲン原子を表す。

ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、及びフッ素原子が挙げられ、塩素原子が好ましい。

[0038] 式 (B) 中、R²は、1価の有機基を表す。

上記1価の有機基としては、例えば、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい1価の芳香族基、及び置換基を有していてもよいアラルキル基が挙げられる。

[0039] 上記アルキル基が有していてもよい置換基の数は、1～6が好ましく、1～4がより好ましく、1～2が更に好ましい。

上記アルキル基が有していてもよい置換基としては、上述した置換基Tで例示された基が挙げられる。なかでも、上記置換基としては、ハロゲン原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。なお、アルキル基がフッ素原子を有する場合、パーフルオロアルキル基であってもよい。

上記アルキル基（置換基を含まないアルキル基部分）の炭素数は、1～20が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましく、1又は2が特に好ましい。

上記アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、及びn-ヘキシル基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキ

ル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、並びに、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が挙げられる。

なかでも、上記アルキル基としては、直鎖状アルキル基又は多環のシクロアルキル基が好ましく、直鎖状アルキル基又はアダマンチル基がより好ましい。上記直鎖状アルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が更に好ましく、1が特に好ましい。

[0040] 上記1価の芳香族基が有していてもよい置換基の数は特に限定されず、1～4が好ましく、1又は2がより好ましい。

上記1価の芳香族基が有していてもよい置換基としては、上述した置換基Tで例示された基が挙げられる。なかでも、上記置換基としては、ハロゲン原子が好ましい。

上記1価の芳香族基としては、特に限定されず、単環及び多環のいずれであってもよいし、アリール基及びヘテロアリール基のいずれであってもよい。

上記1価の芳香族基の環員原子の数は、6～15が好ましく、6～10がより好ましい。

1価の芳香族基としては、アリール基が好ましく、フェニル基、ナフチル基、又はアントラセニル基がより好ましく、フェニル基が更に好ましい。

上記フェニル基が置換基を有する場合、フェニル基のパラ位に置換基を有することが好ましい。

[0041] 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。

上記アラルキル基が置換基を有する場合、置換基の数は、1～6が好ましく、1～4がより好ましく、1又は2が更に好ましい。また、上記置換基としては、上述した置換基Tで例示された基が挙げられ、ハロゲン原子が好ましい。

[0042] R^2 で表される1価の有機基としては、置換基を有していてもよいアルキル基、又は、置換基を有していてもよい1価の芳香族基が好ましく、置換基を有していてもよいアルキル基がより好ましい。

なかでも、 R^2 で表される1価の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アダマンチル基、トリフルオロメチル基、又はペンタフルオロエチル基が好ましく、メチル基、エチル基、アダマンチル基、又はペンタフルオロエチル基がより好ましく、メチル基が更に好ましい。

[0043] 上記 α -ハロゲノアクリル酸エステルとしては、 α -クロロアクリル酸アルキルエステルが好ましく、 α -クロロアクリル酸メチルがより好ましい。すなわち、式(B)中、Xが塩素原子であり、 R^2 が置換基を有していてもよいアルキル基であることが好ましく、式(B)中、Xが塩素原子であり、 R^2 がメチル基であることがより好ましい。

[0044] 主鎖切断型樹脂中、繰り返し単位Bの含有量は、主鎖切断型樹脂中の全繰り返し単位に対し、20~80モル%が好ましく、30~70モル%がより好ましく、40~60モル%が更に好ましい。

主鎖切断型樹脂は、繰り返し単位Bを2種以上含んでいてもよく、その場合には、全ての繰り返し単位Bの合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0045] 主鎖切断型樹脂は、繰り返し単位A及び繰り返し単位Bのいずれにも該当しない他の繰り返し単位を含んでいてもよい。

主鎖切断型樹脂中、上記他の繰り返し単位の含有量は、主鎖切断型樹脂中の全繰り返し単位に対し、0~20モル%が好ましく、0~10モル%がより好ましく、0~5モル%が更に好ましい。

[0046] 主鎖切断型樹脂の重量平均分子量(M_w)は、特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、15000以上が好ましく、20000以上がより好ましく、30000以上が更に好ましい。上限は特に制限されないが、200000以下が好ましく、150000以下がより好ましく、100000以下が更に好ましい。

主鎖切断型樹脂の数平均分子量 (M_n) は、本発明の効果がより優れる点で、5000以上が好ましく、10000以上がより好ましく、16000以上が更に好ましく、19000以上が特に好ましい。上限は特に制限されないが、150000以下が好ましく、100000以下がより好ましく、50000以下が更に好ましい。

主鎖切断型樹脂の多分散度 (M_w/M_n) は、特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、2.5以下が好ましく、2.0以下がより好ましく、1.7以下が更に好ましい。下限は特に限定されず、1.0以上が挙げられる。

[0047] 主鎖切断型樹脂の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、レジスト組成物の全質量に対して、0.1～30質量%が好ましく、0.5～20質量%がより好ましく、0.5～10質量%が更に好ましい。

主鎖切断型樹脂の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、レジスト組成物の全固形分に対し、5～99質量%が好ましく、10～97質量%がより好ましく、15～97質量%が更に好ましい。

[0048] [二量体]

本発明のレジスト組成物は、芳香族ビニル化合物、及び、 α -ハロゲノアクリル酸エステルからなる群から選択される化合物の二量体を含み、上記二量体の含有量がレジスト組成物の全質量に対して、1～100000質量ppmである。

なお、上記芳香族ビニル化合物、及び、 α -ハロゲノアクリル酸エステルの具体的な態様及び好適態様は上述の通りである。

上記二量体は、芳香族ビニル化合物2分子が結合した構造、及び α -ハロゲノアクリル酸エステル2分子が結合した構造のいずれかを有する二量体（以下、「二量体X」ともいう。）のみならず、芳香族ビニル化合物1分子と α -ハロゲノアクリル酸エステル1分子とが結合した構造を有する二量体（以下、「二量体Y」ともいう。）であってもよい。なお、上記二量体Xにお

ける芳香族ビニル化合物同士及び α -ハロゲノアクリル酸エステル同士は、それぞれ同一の構造であってもよく、異なる構造であってもよい。

また、二量体の末端構造は特に制限されず、後述する重合開始剤等に由来する構造を有していてもよい。

本明細書において、「二量体」とは上述した二量体X及び二量体Yのいずれも含んだ形態を指すものとする。

[0049] 二量体の分子量は、1000未満である場合が多く、50~900が好ましく、150~650がより好ましく、200~530が更に好ましい。

[0050] 二量体の含有量は、レジスト組成物の全質量に対して、1~100000質量ppmであれば特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、1~10000質量ppmが好ましく、1~5000質量ppmがより好ましく、1~1000質量ppmが更に好ましい。

上記二量体の含有量とは、上記二量体X及び二量体Yの合計含有量である。

例えば、主鎖切断型樹脂をラジカル重合などで合成して得られる生成物には二量体などが副生成物として含まれる場合があるため、この生成物に対し低分子量成分を除去する処理を施すことで、主鎖切断型樹脂及び二量体の混合物中における二量体の含有量を調整できる。このように二量体の含有量が調整された混合物を用いてレジスト組成物を製造することにより、二量体の含有量を所定の範囲に調整できる。

なお、上記低分子量成分を除去する処理としては、例えば、GPCによる分子量分画法、及び再沈殿法が挙げられる。なお、再沈殿法においては、使用する再沈殿溶媒の種類を選択することにより、析出物中における二量体の含有量を調整できる。

なお、主鎖切断型樹脂及び二量体の混合物中における二量体の含有量は、例えば、GPC測定によって得られる全ピーク面積に対する、二量体の分子量に相当するピークの面積の比を取ることで算出できる。

[0051] また、主鎖切断型樹脂をラジカル重合などにより製造する際に、使用する

モノマーの添加のタイミングを調整することにより、生成物中における二量体の量を調整することもできる。より具体的には、所定量のモノマーを用いて重合を行った後に、反応系を開放し、その後、その反応系に別途モノマー及び重合開始剤を追加する後添処理を実施することにより、高分子量の樹脂と二量体とを含む生成物を簡便に合成することができる。特に、後添処理に使用されるモノマー量が多い場合、二量体の生成量が多くなる傾向がある。また、後添処理において使用する重合開始剤量を多くすることによっても、二量体の生成量を多くできる。

このような製造手順により製造される主鎖切断型樹脂及び二量体を含む混合物を用いて、レジスト組成物を調製してもよい。

[0052] [金属元素]

本発明のレジスト組成物は、Na、K、Ca、Zn、及び、Feからなる群から選択される金属元素を含んでいてもよい。

上記金属元素は、レジスト組成物に含まれる各成分に由来してレジスト組成物中に存在する場合があります、金属元素の含有量が上記範囲にあることで、レジストパターンを形成した際に残存する欠陥を少なくできるため好ましい。

[0053] 上記金属元素の含有量は、1～1000質量ppbの場合が多く、本発明の効果がより優れる点で、1～300質量ppbが好ましく、1～50質量ppbがより好ましく、1～20質量ppbが更に好ましく、1～10質量ppbが特に好ましい。

上記金属元素の含有量は、例えば、炭酸ナトリウム等の金属源をレジスト組成物に添加することで調整できる。

また、上記金属元素の含有量は、例えば、誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）等の元素分析手法により算出できる。

[0054] [その他の成分]

<溶剤>

レジスト組成物は、溶剤を含んでいてもよい。

溶剤としては、上記主鎖切断型樹脂を溶解可能であれば特に制限されず、公知の溶剤を使用できる。

溶剤としては、例えば、アニソール、酢酸エステル（酢酸メチル、酢酸エチル、及び酢酸ブチル等）、テトラヒドロフラン（THF）、鎖状ケトン（アセトン等）、環状ケトン（2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、又はシクロペンタノン等）、プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等）、プロピレングリコールモノアルキルエーテル（プロピレングリコールモノメチルエーテル又はプロピレングリコールモノエチルエーテル等）、乳酸エステル（乳酸エチル等）、ラクトン（ γ -ブチロラクトン等）、アルキレンカーボネート（プロピレンカーボネート等）、及びアルコキシプロピオン酸エステル（3-メトキシプロピオン酸メチル等）が挙げられる。

[0055] 溶剤の含有量は、レジスト組成物の全質量に対して、70～99.9質量%が好ましく、80～99.5質量%がより好ましい。

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

[0056] <光酸発生剤又は光塩基発生剤>

レジスト組成物は、光酸発生剤又は光塩基発生剤を含んでもよい。

光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物であれば特に制限されないが、なかでも、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を有する化合物（光分解型オニウム塩化合物）が好ましい。光分解型オニウム塩化合物は、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、且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。

光分解型オニウム塩化合物の上記塩構造部位は、露光による分解しやすさ及び有機酸の生成性により優れる点で、有機カチオン部位と非求核性有機アニオン部位とから構成されることが好ましい。

光酸発生剤としては、例えば、特開2021-026053号公報の段落[0027]～[0030]、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]、並びに、国際公開第2017/154345号の段落[0018]～[0075]及び[0334]～[0335]に記載された化合物を使用できる。

[0057] 光塩基発生剤は、活性光線又は放射線の照射によって塩基を発生する化合物であれば特に制限されない。光塩基発生剤としては、例えば、特開2021-026053号公報の段落[0031]に記載された化合物を使用できる。

[0058] レジスト組成物が光酸発生剤を含む場合、光酸発生剤の含有量は、レジスト組成物の全固形分に対して、0.5～40.0質量%が好ましく、1.0～40.0質量%がより好ましく、5.0～30.0質量%が更に好ましい。

レジスト組成物が光塩基発生剤を含む場合、光塩基発生剤の含有量は、レジスト組成物の全固形分に対して、0.5～40.0質量%が好ましく、1.0～40.0質量%がより好ましく、5.0～30.0質量%が更に好ましい。

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

[0059] <界面活性剤>

レジスト組成物は、界面活性剤を更に含んでもよい。

界面活性剤としては、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤が好ましい。

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

[0060] 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。

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

[0061] <その他の添加剤>

レジスト組成物は、その他の添加剤として、溶解阻止化合物（酸の作用により分解して有機系現像液中での溶解度が減少する、分子量3000以下の化合物）、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量1000以下のフェノール化合物、及びカルボン酸基を含んだ脂環族若しくは脂肪族化合物）からなる群から選択される少なくとも1種の添加剤を含んでもよい。

[0062] レジスト組成物中における、上述した、主鎖切断型樹脂、二量体、光酸発生剤、光塩基発生剤、及び、界面活性剤の合計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、99質量%以上が好ましく、99.5質量%以上が好ましく、99.99質量%以上が更に好ましく、99.999質量%以上が特に好ましい。上限は特に制限されないが、100質量%が挙げられる。

また、レジスト組成物中における、上述した、主鎖切断型樹脂及び二量体の合計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、99質量%以上が好ましく、99.5質量%以上がより好ましく、99.99質量%以上が更に好ましく、99.999質量%以上が特に好ましい。上限は特に制限されないが、100質量%が挙げられる。

レジスト組成物中における、主鎖切断型樹脂の含有量に対する二量体の含有量の質量比は特に制限されないが、0.00001～5が好ましく、0.00001～1がより好ましく、0.00001～0.01が更に好ましい。

[0063] <レジスト組成物の調製方法>

本発明のレジスト組成物は上述した成分を所定量含んでいれば、その製造方法は特に制限されない。

例えば、主鎖切断型樹脂及び二量体をそれぞれ別途用意して両者を混合してレジスト組成物を製造してもよい。

また、上述したように、主鎖切断型樹脂をラジカル重合などで合成して得られる生成物には二量体などが副生成物として含まれる場合がある。そこで、ラジカル重合による生成物に対し低分子量成分を除去する処理を施すことで、主鎖切断型樹脂及び二量体の混合物中における二量体の含有量を調整し、得られた主鎖切断型樹脂及び二量体の混合物を用いてレジスト組成物を製造してもよい。

さらに、上述したように、主鎖切断型樹脂をラジカル重合などにより製造する際に、使用するモノマーの添加のタイミングを調整して、生成物中における二量体の量を調整し、得られた主鎖切断型樹脂及び二量体の混合物を用いてレジスト組成物を製造してもよい。

また、上述した低分子量成分を除去する処理と、上述したモノマーの添加のタイミングを調整する処理とを組み合わせ、所定の主鎖切断型樹脂及び二量体の混合物を得て、レジスト組成物を製造してもよい。

[0064] [レジスト膜、パターン形成方法]

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

工程1：レジスト組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程

工程2：レジスト膜を露光する工程

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

以下、各工程の手順について詳細に説明する。

[0065] [工程1：レジスト膜の形成]

工程1は、レジスト組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程

である。

レジスト組成物の定義は、上述のとおりである。

[0066] レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する方法としては、例えば、レジスト組成物を基板上に塗布する方法が挙げられる。

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

[0067] レジスト組成物は、例えば、集積回路素子の製造に用いられる基板（例えばシリコン、二酸化シリコン被覆）上に、スピナー又はコーター等を用いて塗布できる。塗布方法としては、スピナーを用いたスピン塗布が好ましい。スピナーを用いたスピン塗布をする際の回転数は、 $1000\sim 3000\ \text{rpm}$ が好ましい。

レジスト膜の下層に、下地膜（例えば、無機膜、有機膜、及び反射防止膜）を形成してもよい。

被加工基板としては、例えば、半導体用ウエハの場合、シリコンウエハを用いることができる。被加工基板の最表層となる材料としては、例えば、Si、 SiO_2 、SiN、SiON、TiN、WSi、BPSG (Boro-Phospho. Silicate Glass)、SOG (Spin On Glass)、及び有機反射防止膜等が挙げられる。

[0068] レジスト組成物の塗布後、乾燥処理を実施してレジスト膜を形成してもよい。

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、

60～800秒がより好ましく、60～600秒が更に好ましい。

レジスト膜は、例えば、60～150℃で1～20分間、好ましくは80～120℃で1～10分間プリベーク（PreBake）して形成できる。

[0069] 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露光を実施する場合、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。

[0070] 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組成物が好ましい。

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

トップコートの組成及び形成方法は特に限定されず、公知のトップコートを公知の方法を用いて形成できる。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ことが好ましい。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、カルボニル基、及びエステル基からなる群より選択される基又は結合を少なくとも一つ含む化合物を含むことも好ましい。

[0071] [工程2：露光工程]

工程2は、レジスト膜を露光する工程である。

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

活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X線、及び電子線が挙げられ、好ましくは250nm以下、より好ま

しくは220nm以下、特に好ましくは1~200nmの波長の遠紫外光、具体的には、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、EUV(13nm)、X線、及び電子ビームが挙げられる。

[0072] 露光後、現像を行う前に露光後加熱処理(露光後ベーク、PEB: Post Exposure Bake)を行うことが好ましい。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。

[0073] [工程3: 現像工程]

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

[0074] 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。

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

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

現像液の温度は0~50℃が好ましく、15~35℃がより好ましい。

[0075] 現像液に含まれる有機溶剤としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、ア

ルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、及び炭化水素系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。

[0076] 現像液に含まれる有機溶剤のClogP値としては、特に制限されないが、0.00以上が好ましく、1.00以上がより好ましい。2種以上の有機溶剤を含む場合、それらの混合溶剤のClogP値が上記範囲となることが好ましい。

[0077] ケトン系溶剤としては、例えば、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、2-ヘプタノン（メチルアミルケトン）、4-ヘプタノン、1-ヘキサノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、イオノン、ジアセトニルアルコール、アセチルカービノール、アセトフェノン、メチルナフチルケトン、イソホロン、及びプロピレンカーボネート等を挙げられる。

[0078] エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、ブタン酸ブチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、酢酸イソアミル、イソ酪酸イソブチル、及びプロピオン酸ブチル等を挙げられる。

[0079] アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、及び炭化水素系溶剤としては、例えば、米国特許出願公開第2016/0070167号明細書の段落[0715]～[0718]に記載された溶剤を使用できる。

[0080] 上記の溶剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いて

もよく、また、上記以外の溶剤又は水と混合してもよい。現像液全体の含水率は、50質量%未満が好ましく、20質量%未満がより好ましく、10質量%未満が更に好ましく、実質的に水分を含まないことが特に好ましい。

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

[0081] 本発明の効果がより優れる点で、現像液は第1有機溶剤及び第2有機溶剤の2種を含むことが好ましく、上記第1有機溶剤の沸点が上記第2有機溶剤の沸点よりも高く、且つ、上記第1有機溶剤のClogP値が上記第2有機溶剤のClogP値よりも大きいことがより好ましい。

[0082] 現像液中における第1有機溶剤と第2有機溶剤との含有量比は特に制限されないが、第1有機溶剤の含有量に対する第2有機溶剤の含有量の質量比が、1～50が好ましく、3～20がより好ましい。

[0083] 現像液中における上記第1有機溶剤としては、特に制限されないが、ClogP値が3.00以上の有機溶剤が好ましく、炭化水素系溶剤がより好ましい。現像液中における上記第2有機溶剤としては、上記ケトン系溶剤、又は上記エステル系溶剤が好ましく、エステル系溶剤がより好ましく、酢酸ブチル又は酪酸イソアミルが更に好ましい。

[0084] [その他の工程]

上記パターン形成方法は、上記以外のその他の工程を有していてもよい。その他の工程としては、例えば、リンス工程及び加熱工程が挙げられる。

[0085] 上記パターン形成方法は、工程3の後に、有機溶剤を含むリンス液を用いてパターンを洗浄するリンス工程を含むことが好ましい。

[0086] 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。

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

炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、及びエーテル系溶剤の例及び好適態様は、現像液に含まれる有機溶剤における上記溶剤と同様である。

- [0087] リンス液は第1有機溶剤及び第2有機溶剤の2種を含むことが好ましい。なかでも、上記第1有機溶剤の沸点が上記第2有機溶剤の沸点よりも高く、且つ、上記第1有機溶剤のClogP値が上記第2有機溶剤のClogP値よりも大きいことがより好ましい。
- [0088] リンス液中における第1有機溶剤と第2有機溶剤との含有量比は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、第1有機溶剤の含有量に対する第2有機溶剤の含有量の質量比が、1～50が好ましく、3～20がより好ましい。
- [0089] リンス液中における上記第1有機溶剤としては、特に制限されないが、ClogP値が3.00以上の有機溶剤が好ましく、炭化水素系溶剤がより好ましい。リンス液中における上記第2有機溶剤としては、上記ケトン系溶剤、又は上記エステル系溶剤が好ましく、エステル系溶剤がより好ましく、酢酸ブチル又は酪酸イソアミルが更に好ましい。
- [0090] 上記洗浄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）が挙げられる。
- [0091] パターン形成方法がリンス工程を有しない場合、現像液が2種以上の有機溶剤を含み、パターン形成方法がリンス工程を有する場合、現像液及びリンス液の少なくとも一方が2種以上の有機溶剤を含むことが好ましい。
- なお、現像液及びリンス液に含まれる2種以上の有機溶剤としては、上述した第1有機溶剤及び第2有機溶剤の組み合わせが好ましい。
- [0092] 上記パターン形成方法は、リンス工程の後の加熱工程（Post Bake）を含んでいてもよい。本工程により、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。

上記リンス工程の後の加熱工程は、40～250℃（好ましくは90～200℃）で、10秒間～3分間（好ましくは30秒間～120秒間）行うことが好ましい。

[0093] 形成されたパターンをマスクとして、被エッチング物である基板のエッチング処理を実施してもよい。つまり、工程3にて形成されたパターンをマスクとして、基板（又は、下層膜及び基板）を加工して、基板にパターンを形成してもよい。

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

[0094] 本発明のパターン形成方法において使用される、レジスト組成物以外の各種材料（例えば、現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、及びトップコート形成用組成物等）は、金属等の不純物を含まないことが好ましい。これら材料に含まれる不純物の含有量は、1質量ppm以下が好ましく、10質量ppb以下がより好ましく、100質量ppt以下が更に好ましく、10質量ppt以下が特に好ましく、1質量ppt以下が最も好ましい。ここで、金属不純物としては、例えば、Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W、及びZn等が挙げられる。

[0095] 各種材料から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、フィルターを用いたろ過が挙げられる。フィルターを用いたろ過は、国際公開第2020/004306号の段落[0321]に記載の方法を使用できる。

[0096] また、各種材料に含まれる金属等の不純物を低減する方法としては、例えば、各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する方法、各種材料を構成する原料に対してフィルターろ過を行う方法、及び装置内をテフロン（登録商標）でライニングする等してコンタミネーションを可能

な限り抑制した条件下で蒸留を行う方法等が挙げられる。

[0097] フィルターろ過の他、吸着材による不純物の除去を行ってもよく、フィルターろ過と吸着材とを組み合わせ使用してもよい。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ppt (parts per trillion) 以下が好ましく、10質量ppt以下がより好ましく、1質量ppt以下が更に好ましい。

[0098] 現像液及び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、及びチューブ等）の故障を防止するため、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。

[0099] 本発明の方法により形成されるパターンに対して、パターンの表面荒れを改善する方法を適用してもよい。パターンの表面荒れを改善する方法としては、例えば、国際公開第2014/002808号に開示された水素を含むガスのプラズマによってパターンを処理する方法が挙げられる。その他、特

開2004-235468号公報、米国特許出願公開第2010/0020297号明細書、特開2008-83384号公報、及びProc. of SPIE Vol. 8328 83280N-1” EUV Resist Curing Technique for LWR Reduction and Etch Selectivity Enhancement”に記載されているような公知の方法が挙げられる。

[0100] [電子デバイスの製造方法]

本発明は、上記の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。

実施例

[0101] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。

以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更できる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきではない。

[0102] [レジスト組成物の調製方法]

以下に、レジスト組成物の調製に用いた各種成分及び評価に用いた材料を示す。

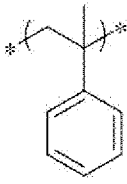
[0103] [主鎖切断型樹脂の構造]

以下に、主鎖切断型樹脂が有する繰り返し単位の構造を示す。

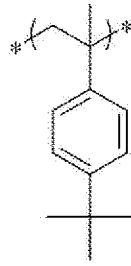
なお、A-1～A-3は繰り返し単位Aに対応し、B-1～B-4は繰り返し単位Bに対応する。＊は結合位置を表す。

[0104]

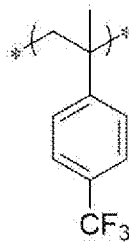
[化3]



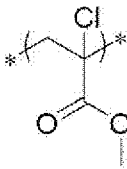
A-1



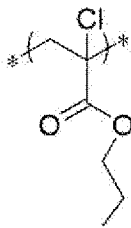
A-2



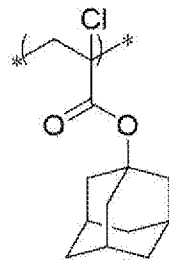
A-3



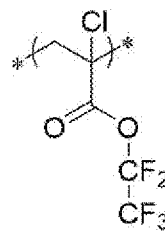
B-1



B-2



B-3



B-4

[0105] [主鎖切断型樹脂の合成方法]

<実施例1の主鎖切断型樹脂の合成方法>

ガラス容器に窒素気流下にてシクロペンタノン（10.00g）を入れ、モノマーとして α -メチルスチレン（10.00g）及び α -クロロアクリル酸メチル（10.20g）、並びに、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN、0.0278g）を溶解させた。ガラス溶液を密閉、窒素置換し、窒素雰囲気下75℃にて36時間攪拌した（初期重合）。その後、室温まで冷却し、大気解放した後、 α -メチルスチレン（10.00g）、 α -クロロアクリル酸メチル（10.20g）、及び、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN、0.0278g）を添加し、再度ガラス溶液を密閉、窒素置換し、窒素雰囲気下75℃にて更に12時間攪拌した（後期重合）。その後、室温まで冷却し、大気解放した後、得られた溶液にテトラヒドロフラン（THF、10g）を添加した。得られた溶液を攪拌中のメタノール（100g）中で再沈殿した後、キリヤマ漏斗を用いてろ過し、得られた固体を真空乾燥することで固形分を得た。

[0106] <実施例1の主鎖切断型樹脂及び二量体の混合物の調製方法（精製処理法）>

>

上記<実施例1の主鎖切断型樹脂の合成>にて得られた固形分(10g)を酢酸エチル(40g)に溶解させ、得られた溶液を攪拌中のメタノール及び水の混合溶媒(500g)中に滴下することで固形分を析出させた後、析出した固形分をろ別する再沈殿精製を行った。この再沈殿精製を3回実施することで固形分中の二量体の含有量を調整し、実施例1で用いる主鎖切断型樹脂及び二量体の混合物を得た。

なお、後述するように、再沈殿溶媒であるメタノール及び水の混合溶媒中におけるメタノール及び水の混合割合を変更することにより、得られる混合物中における二量体の含有量を調整できる。

[0107] 上記主鎖切断型樹脂における各繰り返し単位の組成比(モル比)、重量平均分子量(Mw)、及び、多分散度(Mw/Mn)は、表1に示した通りである。

なお、主鎖切断型樹脂の重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)、及び、多分散度(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 μ L、カラム:東ソー社製TSK gel Multipore HXL-M、カラム温度:40 $^{\circ}$ C、流速:1.0mL/分、検出器:示差屈折率検出器(Refractive Index Detector))によってポリスチレン換算値として測定した。

また、上記(精製処理法)にて得られた混合物中における二量体の含有量は、上記GPC測定によるクロマトグラムにおいてピーク面積比を比較する面積法によって算出した。すなわち、上記(精製処理法)にて得られた混合物の全ピーク面積に対する、二量体の分子量に相当するピークの面積の比を取ることで混合物の全質量に対する二量体の含有量を算出した。この混合物中における二量体の含有量の記載を基にして、混合物の使用量を調整することにより、レジスト組成物中での二量体の含有量を調整した。

[0108] <実施例 2～30 及び比較例 1～5 の主鎖切断型樹脂及び二量体の混合物の合成>

表 1 に示す通り、モノマーの種類及び添加量を調整したこと、上記再沈殿精製操作の回数を変更したこと、初期重合及び後期重合で使用するモノマー量を調整したこと、並びに、上記再沈殿精製操作における再沈殿溶媒中におけるメタノール及び水の混合比率を変更して二量体の析出量を調整したこと以外は、<実施例 1 の主鎖切断型樹脂の合成方法>及び<実施例 1 の主鎖切断型樹脂及び二量体の混合物の調製方法（精製処理法）>に準じて、各実施例及び比較例で用いる主鎖切断型樹脂及び二量体の混合物を合成した。

なお、比較例 2 においては、初期重合において使用するモノマーの全てを用いて重合を行い、後期重合を実施しなかった。

[0109] [レジスト組成物の調製方法]

上記手順に従い合成した主鎖切断型樹脂及び二量体の混合物を用いて、後述する表 1 に示す成分濃度（主鎖切断型樹脂含有量、及び、二量体含有量）となるように、混合物をアニソールに溶解させた。

得られた溶液に、各金属元素の合計の含有量が表 1 に示す値となるように、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、炭酸カリウム (K_2CO_3)、炭酸カルシウム (CaCO_3)、酸化鉄 (II) (FeO) 及び酸化亜鉛 (ZnO) をそれぞれ等量ずつ添加した。

更に得られた溶液を $0.03\ \mu\text{m}$ 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得た。

なお、各実施例で作製した各レジスト組成物中における、主鎖切断型樹脂及び二量体の合計含有量は、レジスト組成物の全固形分に対して、99.999 質量%以上であった。

[0110] [エッチング処理後の欠陥数の評価]

各実施例及び各比較例のレジスト組成物を用いて、以下の評価を行った。

[0111] [レジストパターンの形成]

直径 12 インチのシリコンウエハ上に、下層膜形成用組成物 SHB-A 9

40（信越化学工業社製）を塗布し、205℃で60秒間ベークして、厚み20nmの下層膜を形成した。

その上に、上記表1に示すレジスト組成物をそれぞれ塗布し、塗膜を100℃で60秒間ベークして、膜厚35nmのレジスト膜を有するシリコウエハを作製した。

EUV露光装置（ASML社製NXE3400、NA0.33、 σ 0.9/0.7、ダイポール照明）を用いて、上述の手順により得られたレジスト膜を有するシリコウエハに対して30mJ/cm²の露光量にてパターン露光を行った。なお、レクチルとしては、ウエハ上の寸法でライン幅が30nmであり、かつ、ライン：スペース＝1：1であるマスクを用いた。

パターン露光されたレジスト膜を110℃で60秒間ベークした後、レジスト膜を有するシリコウエハを、現像液として酢酸ブチル及びウンデカンの混合液（酢酸ブチル：ウンデカン＝90：10（質量比））を用いて、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、ピッチ60nmのラインアンドスペースパターンを得た。

[0112] [シリコウエハのパターンの形成、及びエッチング処理後の欠陥数の測定]

上記の方法で製造されたレジストパターンを有するシリコウエハに対して、エッチング装置（製品名「Tactras Vigus」、東京エレクトロン株式会社製）を用いて、レジストパターンをマスクとして下層膜に対してドライエッチング処理（酸素プラズマエッチング）を施した。ドライエッチング処理をシリコウエハの表面が露出するまで行い、下層膜にパターンを形成した。

その後、EKC265（DuPont社製）を用いて、レジストパターンを剥離し、得られたシリコウエハを欠陥評価装置「UVision8」（Applied Materials社製）で検査し、欠陥マップを作成した。その後、SEMVision G4（Applied Materia

Is社製)を用いて欠陥の画像を取得し、シリコンウエハ上における欠陥数(個/cm²)を算出した。

[0113] [結果]

評価結果を表1に示す。

表1中、「繰り返し単位種」欄は、繰り返し単位A及び繰り返し単位Bの構造を示す。

表1中、「組成比」欄は、主鎖切断型樹脂の全繰り返し単位に対する繰り返し単位A(左欄)及び繰り返し単位B(右欄)の含有量(mol%)を示す。

表1中、「主鎖切断型樹脂含有量(質量%)」欄は、レジスト組成物の全質量に対する主鎖切断型樹脂の含有量を表す。

表1中、「二量体含有量(質量ppm)」欄は、レジスト組成物の全質量に対する二量体の含有量を示す。

表1中、「金属元素量」欄は、レジスト組成物の全質量に対するNa、K、Ca、Zn、及び、Feからなる群から選択される金属元素の含有量を示す。なお、上記金属元素の含有量は、以下の方法により測定した。

具体的には、金属元素の含有量について、Agilent 8900 トリプル四重極ICP-MS(半導体分析用、オプション#200)を用いて、以下の測定条件にしたがって測定した。

[0114] (測定条件)

サンプル導入系は石英のトーチと同軸型PFA(パーフルオロアルコキシアルカン)ネブライザ(自吸用)、及び、白金インターフェースコーンを使用した。クールプラズマ条件の測定パラメータは以下のとおりである。

- ・RF(Radio Frequency)出力(W):600
- ・キャリアガス流量(L/min):0.7
- ・メークアップガス流量(L/min):1

なお、測定サンプルの調製は、以下のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)/硝酸の混合溶媒を用いてレジスト組成物を希釈することにより行った

NMP：富士フィルム和光純薬株式会社製電子工業グレード品を蒸留精製して、使用した。

硝酸：多摩化学工業株式会社製超高純度分析試薬グレード品を使用した。

[0115] [表1]

表1	レジスト組成物										結果 欠陥数 (個/ cm ²)
	主鎖切断型樹脂						再沈殿 回数	主鎖 切断型樹脂 含有量 (質量%)	二量体 含有量 (質量ppm)	金属元素量 (質量ppb)	
	繰り返し 単位A	含有量 (mol%)	繰り返し 単位B	含有量 (mol%)	Mw	Mw/Mn					
実施例1	A-1	49	B-1	51	31500	1.6	3	2.2	92000	5	10
実施例2	A-1	50	B-1	50	31000	1.6	3	2.2	11000	4	1
実施例3	A-1	51	B-1	49	31500	1.5	3	2.2	4000	3	0.5
実施例4	A-1	48	B-1	52	31000	1.6	3	2.2	1000	4	0.1
実施例5	A-1	49	B-1	51	31500	1.6	3	2.2	500	2	0.05
実施例6	A-1	50	B-1	50	32000	1.6	3	2.2	300	5	0.06
実施例7	A-1	51	B-1	49	31900	1.6	3	2.2	100	4	0.06
実施例8	A-1	48	B-1	52	31000	1.5	3	2.2	50	2	0.06
実施例9	A-1	52	B-1	48	33000	1.6	3	2.2	5	5	0.05
実施例10	A-1	48	B-1	52	31500	1.6	3	2.2	50	5	0.1
実施例11	A-1	49	B-1	51	31000	1.6	3	2.2	45	10	1
実施例12	A-1	51	B-1	49	31450	1.6	3	2.2	50	50	10
実施例13	A-1	50	B-1	50	31450	1.6	3	2.2	45	70	100
実施例14	A-1	51	B-1	49	31550	1.5	3	2.2	50	520	200
実施例15	A-1	50	B-1	50	61000	1.6	3	2.2	520	5	0.05
実施例16	A-1	49	B-1	51	40000	1.6	3	2.2	490	5	0.05
実施例17	A-1	50	B-1	50	25000	1.6	3	2.2	520	5	0.1
実施例18	A-1	50	B-1	50	15000	1.6	3	2.2	520	5	0.2
実施例19	A-1	50	B-1	50	31500	1.8	3	2.2	490	2	0.1
実施例20	A-1	50	B-1	50	31500	1.4	3	2.2	490	2	0.05
実施例21	A-1	50	B-1	50	31500	1.2	3	2.2	490	2	0.05
実施例22	A-2	50	B-1	50	31200	1.6	3	2.2	500	4	2
実施例23	A-1	48	B-2	52	31100	1.6	3	2.2	400	5	1
実施例24	A-3	49	B-1	51	32500	1.6	3	2.2	400	2	0.06
実施例25	A-1	50	B-3	50	33000	1.5	3	2.2	500	2	0.06
実施例26	A-1	50	B-4	50	33000	1.6	3	2.2	500	2	0.06
実施例27	A-1	60	B-1	40	32500	1.6	3	2.2	600	2	0.05
実施例28	A-1	55	B-1	45	31500	1.6	3	2.2	500	2	0.05
実施例29	A-1	45	B-1	55	31500	1.5	3	2.2	400	2	0.05
実施例30	A-1	40	B-1	60	31000	1.6	3	2.2	550	2	0.05
比較例1	-	-	B-1	100	32000	1.6	3	2.2	400	10	350
比較例2	A-1	50	B-1	50	32000	1.6	3	2.2	0.05	0.5	400
比較例3	A-1	50	B-1	50	31000	1.6	3	2.2	0.07	0.8	400
比較例4	A-1	50	B-1	50	31500	1.6	1	2.2	120000	100	450
比較例5	A-1	50	B-1	50	32500	1.6	0	2.2	200000	500	500

[0116] 表1の結果より、本発明のレジスト組成物は、レジストパターンの形成に用いた際に、基板における欠陥の発生が抑制されることが確認された。

[0117] レジスト組成物の全質量に対する二量体の含有量が、1~10000質量

ppmである場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例1～5の対比等）。

Na、K、Ca、Zn、及び、Feからなる群から選択される金属元素の含有量が、レジスト組成物の全質量に対し、1～50質量ppbである場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例10～14の対比等）。

主鎖切断型樹脂の重量平均分子量が30000以上である場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例9と実施例17との対比等）。

主鎖切断型樹脂の多分散度が1.7以下である場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例5と19との比較等）。

請求の範囲

- [請求項1] 芳香族ビニル化合物由来の繰り返し単位Aと、 α -ハロゲノアクリル酸エステル由来の繰り返し単位Bとを含む主鎖切断型樹脂と、
前記芳香族ビニル化合物、及び、前記 α -ハロゲノアクリル酸エステルからなる群から選択される化合物の二量体と、を含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であって、
前記二量体の含有量が、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全質量に対して、1～100000質量ppmである、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項2] Na、K、Ca、Zn、及び、Feからなる群から選択される金属元素を含み、
前記金属元素の含有量が、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全質量に対して、1～50質量ppb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3] 前記主鎖切断型樹脂の重量平均分子量が30000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4] 前記主鎖切断型樹脂の多分散度が1.7以下である、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記芳香族ビニル化合物が、 α -メチルスチレン又はその誘導体である、請求項1に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記 α -ハロゲノアクリル酸エステルが、 α -クロロアクリル酸メチルである、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7] 請求項1～6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8] 請求項1～6のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する工程1と、
前記レジスト膜を露光する工程2と、

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

[請求項9] 請求項8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/JP2023/032793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G03F 7/004</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/10</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/039</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/20</i> (2006.01)i FI: G03F7/004 501; G03F7/039; C08F220/10; G03F7/20 501; G03F7/20 521		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F7/004; C08F220/10; G03F7/039; G03F7/20		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 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	WO 2019/150966 A1 (ZEON CORP.) 08 August 2019 (2019-08-08) examples 1-12	1-9
X	WO 99/062964 A1 (ZEON CORP.) 09 December 1999 (1999-12-09) page 9, lines 13-16, examples 1-6	1-9
<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 25 October 2023		Date of mailing of the international search report 07 November 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/032793

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2019/150966 A1	08 August 2019	US 2021/0055654 A1 examples 1-12 EP 3751345 A1 CN 111587402 A KR 10-2020-0117995 A TW 201934593 A	
WO 99/062964 A1	09 December 1999	KR 10-2001-0052543 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/004(2006.01)i; C08F 220/10(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i FI: G03F7/004 501; G03F7/039; C08F220/10; G03F7/20 501; G03F7/20 521		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G03F7/004; C08F220/10; G03F7/039; G03F7/20		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 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		
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	WO 2019/150966 A1 (日本ゼオン株式会社) 08.08.2019 (2019 - 08 - 08) 実施例 1 - 12	1-9
X	WO 99/062964 A1 (日本ゼオン株式会社) 09.12.1999 (1999 - 12 - 09) 第9頁第13 - 16行, 実施例 1 - 6	1-9
<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。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “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	25. 10. 2023	国際調査報告の発送日 07. 11. 2023
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） 塚田 剛士 2C 8359 電話番号 03-3581-1101 内線 3221	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/032793

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/150966	A1	08.08.2019	US	2021/0055654	A1	
				Examples 1-12			
				EP	3751345	A1	
				CN	111587402	A	
				KR	10-2020-0117995	A	
				TW	201934593	A	

WO	99/062964	A1	09.12.1999	KR	10-2001-0052543	A	
