

(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9月6日(06.09.2024)



(10) 国際公開番号

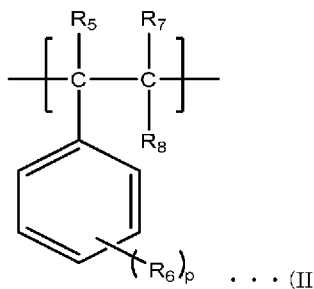
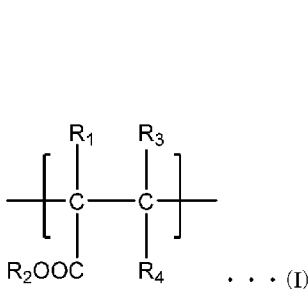
WO 2024/181177 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 220/22 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/005585
- (22) 国際出願日: 2024年2月16日(16.02.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-030551 2023年2月28日(28.02.2023) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 川上 晃也(KAWAUE Akiya); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 田口和典(TAGUCHI Kazunori); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36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).

(54) Title: COPOLYMER, POSITIVE RESIST COMPOSITION, AND RESIST PATTERN FORMATION METHOD

(54) 発明の名称: 共重合体、ポジ型レジスト組成物、およびレジストパターン形成方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a copolymer and a positive resist composition that make it possible to form a resist pattern having a wide exposure margin and a favorable shape. This copolymer is characterized by comprising a monomer unit (I) represented by formula (I) and a monomer unit (II) represented by formula (II). Note that, in the formulas, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, and R₈ are each a prescribed group, and p is an integer of 1 to 5.

(57) 要約: 本発明は、露光マージンが広く、かつ、良好な形状を有するレジストパターンを形成可能な共重合体およびポジ型レジスト組成物を提供することを目的とする。本発明の共重合体は、下記式(I)で表わされる単量体単位(I)と、下記式(II)で表わされる単量体単位(II)とを含むことを特徴とする。なお、式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈は、それぞれ所定の基であり、pは、1以上5以下の整数である。

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：

共重合体、ポジ型レジスト組成物、およびレジストパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、共重合体、ポジ型レジスト組成物、およびレジストパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、半導体製造等の分野において、電子線および極端紫外線（Extreme Ultraviolet：EUV）などの電離放射線や、紫外線などの短波長の光を含む非電離放射線（以下、まとめて「電離放射線等」と称することがある。）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が、主鎖切断型のポジ型レジストとして使用されている。

具体的には、例えば特許文献1には、微細なレジストパターンを高解像度で効率的に形成できる主鎖切断型のポジ型レジストとして、 α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル単位と、4-メチル- α -メチルスチレン単位や α -メチルスチレン単位とを有し、重量平均分子量が100000超である共重合体を含有するレジストが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2022/070928号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、半導体集積回路の高集積化等への要求から、主鎖切断型のポジ型レジストは、露光マージンが広いこと（すなわち、露光工程における露光量の多寡に対する許容幅が高いこと）が求められている。また、主鎖切断型のポジ型レジストには、露光工程、および、現像液を用いた現像処理（現像工程

）を経て形成したレジストパターンの形状が優れていることも求められている。

しかし、上記従来技術のポジ型レジストには、露光マージンを広めつつ、レジストパターンに良好な形状を付与する点において、改善の余地があった。

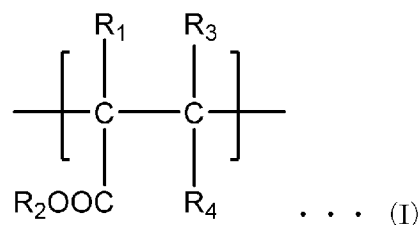
[0005] そこで、本発明は、露光マージンが広く、かつ、良好な形状を有するレジストパターンを形成可能な共重合体およびポジ型レジスト組成物を提供することを目的とする。

また本発明は、露光マージンが広く、かつ、良好な形状を有するレジストパターンを形成可能なレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。

[0006] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を行った。そして、本発明者は、所定の電子供与性基を有する単量体単位を含む共重合体を用いれば、レジストの露光マージンを広げつつ、良好な形状を有するレジストパターンを形成し得ることを新たに見出し、本発明を完成させた。

[0007] すなわち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明は、[1] 下記式(1)：

[化1]

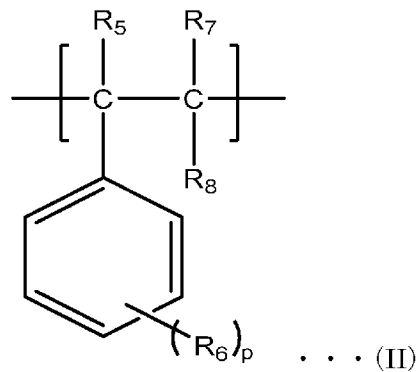


(式(1)中、 R_1 は、ハロゲン原子またはハロゲン原子で置換されたアルキル基であり、 R_2 は、有機基であり、 R_3 および R_4 は、水素原子、ハロゲン原子、非置換のアルキル基またはハロゲン原子で置換されたアルキル基であり、互いに同一でも異なってもよい。)

で表わされる単量体単位(1)と、

下記式（ⅠⅠ）：

[化2]



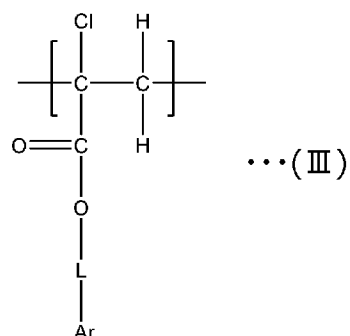
（式（ⅠⅠ）中、 R_5 、 R_7 、および R_8 は、水素原子、ハロゲン原子、非置換のアルキル基またはハロゲン原子で置換されたアルキル基であり、互いに同一でも異なっているもよく、 R_6 は、置換基を有しているもよい、ヘテロ原子を有する電子供与性基であり、 p は、1以上5以下の整数であり、 R_6 が複数存在する場合、当該複数の R_6 は結合して電子供与性を有する環を形成しているもよい。）

で表わされる単量体単位（ⅠⅠ）と、を含む、共重合体である。

このように、ヘテロ原子を有する電子供与性基を有する単量体単位（ⅠⅠ）を含む共重合体を用いれば、得られるレジストの露光マージンを高めつつ、良好な形状を有するレジストパターンを形成し得る。

[0008] [2] 上記[1]の共重合体において、前記単量体単位（Ⅰ）は、下記式（ⅠⅠⅠ）：

[化3]



(式 (111) 中、L は、フッ素原子を有する 2 価の連結基であり、Ar は、置換基を有していてもよい芳香環基である。)

で表される単量体単位であることが好ましい。

このように、単量体単位 (1) が上記式 (111) で表される単量体単位であれば、共重合体の電離放射線等に対する感度を向上することができる。

[0009] [3] 上記 [1] または [2] の共重合体において、前記 R₅ は非置換のアルキル基であり、前記 R₇ および前記 R₈ は水素原子であることが好ましい。このように、R₅ が非置換のアルキル基であり、R₇ および R₈ が水素原子であれば、露光マージンを一層広げつつ、一層良好な形状を有するレジストパターンを形成することができる。

[0010] [4] 上記 [1] ~ [3] のいずれかの共重合体において、R₆ はアルコキシ基であることが好ましい。このように、R₆ がアルコキシ基であれば、露光マージンを一層広げつつ、一層良好な形状を有するレジストパターンを形成することができる。

[0011] [5] 上記 [1] ~ [4] のいずれかの共重合体において、前記単量体単位 (11) の最低空軌道 LUMO の計算値は 0.13 eV 以上であることが好ましい。このように、単量体単位 (11) の最低空軌道 LUMO の計算値が上記下限以上であれば、露光マージンを一層広げつつ、一層良好な形状を有するレジストパターンを形成することができる。

なお、本発明において、単量体単位 (11) の最低空軌道 LUMO の値は実施例に記載の方法により求めることができる。

[0012] [6] 上記 [1] ~ [5] のいずれかの共重合体において、単量体単位 (11) の分配係数 Log P の計算値は 3.4 以上であることが好ましい。このように、単量体単位 (11) の分配係数 Log P の計算値が上記下限以上であれば、露光マージンを一層広げつつ、一層良好な形状を有するレジストパターンを形成することができる。

なお、本発明において、単量体単位 (11) の分配係数 Log P の値は実施例に記載の方法により求めることができる。

[0013] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明は、[7] 上記[1]～[6]のいずれかの共重合体と、溶剤とを含む、ポジ型レジスト組成物である。上記ポジ型レジスト組成物であれば、露光マージンを一層広げつつ、一層良好な形状を有するレジストパターンを形成することができる。

[0014] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明は、[8] 上記[7]のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜を露光する工程と、露光された前記レジスト膜を現像する工程と、を含む、レジストパターン形成方法である。上記レジストパターン形成方法によれば、広い露光マージンで良好な形状を有するレジストパターンを形成することができる。

[0015] [9] 上記[8]のレジストパターン形成方法において、前記現像はアルコール系溶剤を用いて行われることが好ましい。アルコール系溶剤を用いて現像を行えば、一層良好な形状を有するレジストパターンを形成することができる。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、露光マージンが広く、かつ、良好な形状を有するレジストパターンを形成可能な共重合体およびポジ型レジスト組成物を提供することができる。

また本発明によれば、露光マージンが広く、かつ、良好な形状を有するレジストパターンを形成可能なレジストパターン形成方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

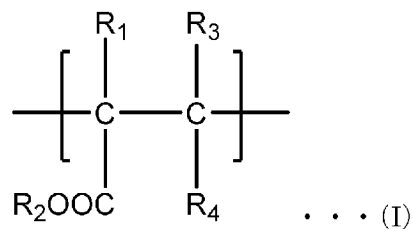
ここで、本発明の共重合体は、例えば、電離放射線等により主鎖が切断されて低分子量化する、主鎖切断型のポジ型レジスト組成物の製造に用いることができ、本発明のポジ型レジスト組成物の製造に好適に用いることができる。

る。本発明のポジ型レジスト組成物は、本発明の共重合体を含むものであり、例えば、本発明のレジストパターン形成方法に好適に用いることができる。そして、本発明のレジストパターン形成方法は、例えば、ビルドアップ基板などのプリント基板、半導体、フォトマスク、モールドなどの製造プロセスにおいてレジストパターンを形成する際に好適に用いることができる。

[0018] (共重合体)

本発明の共重合体は、下記式 (I) :

[化4]

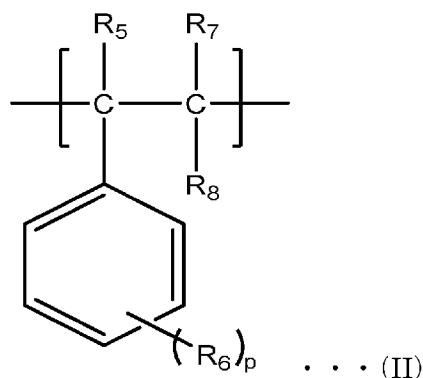


(式 (I) 中、 R_1 は、ハロゲン原子またはハロゲン原子で置換されたアルキル基であり、 R_2 は、有機基であり、 R_3 および R_4 は、水素原子、ハロゲン原子、非置換のアルキル基またはハロゲン原子で置換されたアルキル基であり、互いに同一でも異なってもよい。)

で表わされる単量体単位 (I) と、

下記式 (II) :

[化5]



(式 (II) 中、 R_5 、 R_7 、および R_8 は、水素原子、ハロゲン原子、非置換

のアルキル基またはハロゲン原子で置換されたアルキル基であり、互いに同一でも異なってもよく、 R_6 は、置換基を有していてもよい、ヘテロ原子を有する電子供与性基であり、 p は、1以上5以下の整数であり、 R_6 が複数存在する場合、当該複数の R_6 は結合して電子供与性を有する環を形成していてもよい。）

で表わされる単量体単位（ⅠⅠ）と、を含む、共重合体である。

[0019] 本発明の共重合体は、単量体単位（Ⅰ）および単量体単位（ⅠⅠ）以外のその他の単量体単位を含んでいてもよいが、共重合体を構成する全単量体単位（100mol%）中で単量体単位（Ⅰ）および単量体単位（ⅠⅠ）が占める割合は、合計で70mol%以上であることが好ましく、100mol%であること（すなわち、共重合体は、単量体単位（Ⅰ）および単量体単位（ⅠⅠ）からなること）がより好ましい。

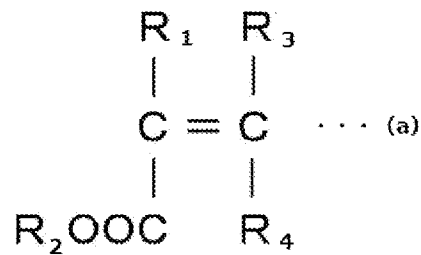
また、本発明の共重合体は、単量体単位（Ⅰ）および単量体単位（ⅠⅠ）を含む限り特に限定されず、ランダム共重合体、ブロック共重合体等のいずれであってもよい。

[0020] 本発明の共重合体は、単量体単位（Ⅰ）および単量体単位（ⅠⅠ）を含むことで、電離放射線等が照射されると、照射した部分のみの共重合体の主鎖が良好に切断されて低分子量化する。そして、低分子量化した成分は現像液に良好に溶解する。ここで、本発明の共重合体において、単量体単位（ⅠⅠ）がヘテロ原子を有する電子供与性基を有することにより、得られるレジストの露光マージンが広くなり、かつ、レジストパターンに良好な形状を付与することができる理由は必ずしも定かではないが、以下のとおりであると推察される。すなわち、単量体単位（ⅠⅠ）がヘテロ原子を有する電子供与性基を有することで、共重合体がエネルギー的により安定になり、電離放射線等の大きなエネルギーを受け取ることが可能となる。それにより、電離放射線等の照射により共重合体の主鎖が良好に切断されるものと推察される。

[0021] <単量体単位（Ⅰ）>

本発明の共重合体を含む単量体単位（Ⅰ）は、下記式（a）：

[化6]



(式 (a) 中、 $R_1 \sim R_4$ は、式 (1) と同義である。) で表される単量体 (a) に由来する単量体単位である。

[0022] ここで、式 (1) および式 (a) 中の R_1 、 R_3 、 R_4 を構成し得るハロゲン原子としては、特に限定されることはなく、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。また、式 (1) および式 (a) 中の R_1 、 R_3 、 R_4 を構成し得る、ハロゲン原子で置換されたアルキル基としては、特に限定されることなく、アルキル基中の水素原子の一部または全部を上記ハロゲン原子で置換した構造を有する基が挙げられる。

また、式 (1) および式 (a) 中の R_3 、 R_4 を構成し得る非置換のアルキル基としては、特に限定されることなく、非置換の炭素数 1 以上 10 以下のアルキル基が挙げられる。中でも、 R_3 、 R_4 を構成し得る非置換のアルキル基としては、メチル基またはエチル基が好ましい。

[0023] そして、露光光を照射した際の共重合体の主鎖の切断性を向上させてレジストパターンの形成効率を高める観点からは、式 (1) および式 (a) 中の R_1 は、塩素原子、フッ素原子またはフッ素原子で置換された炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基であることが好ましく、塩素原子、フッ素原子またはパーフルオロメチル基であることがより好ましく、塩素原子またはフッ素原子であることが更に好ましく、塩素原子であることが特に好ましい。なお、式 (a) 中の R_1 が塩素原子である単量体 (a) は、重合性に優れており、式 (1) 中の R_1 が塩素原子である単量体単位 (1) を有する共重合体は、調製が容易であるという点においても優れている。

[0024] さらに、露光光を照射した際の重合体の主鎖の切断性を向上させてレジス

トパターンの形成効率を高める観点からは、式（１）および式（a）中の R_3 および R_4 は、それぞれ、水素原子または非置換のアルキル基であることが好ましく、水素原子または非置換の炭素数１以上５以下のアルキル基であることがより好ましく、水素原子であることが更に好ましい。

[0025] 式（１）および式（a）中の R_2 を構成し得る「有機基」としては、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アルコキシアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシアルケニル基、または $L-A_r$ で表される基（式中、 L は単結合または２価の連結基であり、 A_r は置換基を有していてもよい芳香環基である。）が好ましい。上記置換基としては、特に限定されず、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子が挙げられる。

電離放射線等を照射した際の共重合体の主鎖の切断性を向上させてレジストパターンの形成効率を高める観点から、 R_2 のフッ素原子の数は０以上１１以下であることが好ましい。 R_2 のフッ素原子の数は、３以上であることがより好ましく、４以上であることがより好ましく、９以下であることが好ましい。なお、 R_2 の炭素数は、通常、１以上１２以下である。

[0026] 中でも、式（１）および式（a）中の R_2 は、アルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシアルケニル基、フルオロアルキル基、フルオロアルコキシアルキル基、フルオロアルコキシアルケニル基、または $L-A_r$ で表される基であることがより好ましい。

[0027] R_2 を構成するアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が好ましい。

R_2 を構成するアルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基が好ましい。

R_2 を構成するアルコキシアルケニル基としては、メトキシビニル基、エトキシビニル基が好ましい。

R_2 を構成するフルオロアルキル基としては、モノフルオロメチル基（フッ素原子数が１、炭素数が１）、モノフルオロエチル基（フッ素原子数が１、

炭素数が2)、2, 2-ジフルオロエチル基(フッ素原子の数が2、炭素数が2)、2, 2, 2-トリフルオロメチル基(フッ素原子の数が3、炭素数が1)、2, 2, 2-トリフルオロエチル基(フッ素原子の数が3、炭素数が2)、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基(フッ素原子の数が5、炭素数が3)、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル基(フッ素原子の数が5、炭素数が4)、2-(パーフルオロブチル)エチル基(フッ素原子の数が9、炭素数が6)、1H, 1H, 3H-テトラフルオロプロピル基(フッ素原子の数が4、炭素数が3)、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル基(フッ素原子の数が8、炭素数が5)、1H-1-(トリフルオロメチル)トリフルオロエチル基(フッ素原子の数が6、炭素数が3)、1H, 1H, 3H-ヘキサフルオロブチル基(フッ素原子の数が6、炭素数が4)、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル基(フッ素原子の数が7、炭素数が4)、または1, 2, 2, 2-テトラフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル基(フッ素原子の数が7、炭素数が3)であることが好ましく、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1H-1-(トリフルオロメチル)トリフルオロエチル基、1H, 1H, 3H-ヘキサフルオロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル基、または1, 2, 2, 2-テトラフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル基であることがより好ましい。

R₂を構成するフルオロアルコキシアルキル基としては、例えば、ペンタフルオロメトキシメチル基(フッ素原子の数が5、炭素数が2)、ペンタフルオロエトキシメチル基(フッ素原子の数が5、炭素数が3)またはペンタフルオロエトキシエチル基(フッ素原子の数が5、炭素数が4)であることが好ましい。

R₂を構成するフルオロアルコキシアルケニル基としては、例えば、ペンタフルオロエトキシビニル基(フッ素原子の数が5、炭素数が4)であることが好ましい。

[0028] 式I-A_rで表される基においてLを構成し得る2価の連結基としては、

フッ素原子を有する2価の連結基が好ましい。フッ素原子を有する2価の連結基としては、例えば、フッ素原子を有する炭素数1～5の2価の鎖状アルキル基等が挙げられる。具体的には、フッ素原子を有する2価の連結基としては、例えば、トリフルオロメチルメチレン基、ペンタフルオロエチルメチレン基、ビス（トリフルオロメチル）メチレン基等が挙げられる。これらの中でも、ペンタフルオロエチルメチレン基、ビス（トリフルオロメチル）メチレン基が好ましく、ビス（トリフルオロメチル）メチレン基がより好ましい。

[0029] Lのフッ素原子の数は3以上であることが好ましく、4以上であることがより好ましく、5以上であることが更に好ましく、11以下であることが好ましく、7以下であることがより好ましい。

Lのフッ素原子の数が上記下限以上であれば、露光光に対する感度を一層向上させることができる。

一方、Lのフッ素原子の数が上記上限以下であれば、共重合体の製造効率を向上できる。

[0030] また、式L-A_rで表される基におけるA_rとしては、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基および置換基を有していてもよい芳香族複素環基が挙げられる。

[0031] そして、芳香族炭化水素環基としては、特に限定されることなく、例えば、ベンゼン環基、ビフェニル環基、ナフタレン環基、アズレン環基、アントラセン環基、フェナントレン環基、ピレン環基、クリセン環基、ナフタセン環基、トリフェニレン環基、o-テルフェニル環基、m-テルフェニル環基、p-テルフェニル環基、アセナフテン環基、コロネン環基、フルオレン環基、フルオラントレン環基、ペンタセン環基、ペリレン環基、ペンタフェン環基、ピセン環基、ピラントレン環基などが挙げられる。

[0032] また、芳香族複素環基としては、特に限定されることなく、例えば、フラン環基、チオフェン環基、ピリジン環基、ピリダジン環基、ピリミジン環基、ピラジン環基、トリアジン環基、オキサジアゾール環基、トリアゾール環

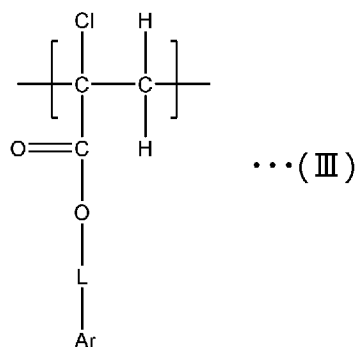
基、イミダゾール環基、ピラゾール環基、チアゾール環基、インドール環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾチアゾール環基、ベンゾオキサゾール環基、キノキサリン環基、キナゾリン環基、フタラジン環基、ベンゾフラン環基、ジベンゾフラン環基、ベンゾチオフェン環基、ジベンゾチオフェン環基、カルバゾール環基等が挙げられる。

[0033] さらに、Arが有し得る置換基としては、特に限定されることなく、例えば、アルキル基、フッ素原子およびフルオロアルキル基が挙げられる。そして、Arが有し得る置換基としてのアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基などの炭素数1～6の鎖状アルキル基が挙げられる。また、Arが有し得る置換基としてのフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基などの炭素数1～5のフルオロアルキル基が挙げられる。

[0034] 中でも、露光光に対する感度を向上させる観点からは、Arとしては、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基が好ましく、非置換の芳香族炭化水素環基がより好ましく、ベンゼン環基（フェニル基）が更に好ましい。

[0035] そして、露光光に対する感度を向上させる観点からは、式（I）および式（a）において、R₁が塩素原子であり、R₃およびR₄が水素原子であり、R₂がL-Arで表される基であり、かつ、Lがフッ素原子を有する二価の連結基であることが好ましい。すなわち、単量体単位（I）は、下記式（III）で表される単量体単位であることが好ましい。

[化7]



(式 (111) 中、L は、フッ素原子を有する 2 価の連結基であり、Ar は、置換基を有していてもよい芳香環基である。)

[0036] そして、上述した式 (1) で表される単量体単位 (1) を形成し得る、上述した式 (a) で表される単量体 (a) としては、特に限定されることなく、例えば、 α -クロロアクリル酸メチル、 α -クロロアクリル酸エチル、 α -クロロアクリル酸プロピル、 α -クロロアクリル酸ブチル等の α -クロロアクリル酸アルキルエステル； α -フルオロアクリル酸メチル、 α -フルオロアクリル酸エチル、 α -フルオロアクリル酸プロピル、 α -フルオロアクリル酸ブチル等の α -フルオロアクリル酸アルキルエステル； α -クロロアクリル酸メトキシメチルエステル、 α -クロロアクリル酸エトキシメチルエステル、 α -クロロアクリル酸エトキシエチルエステル等の α -クロロアクリル酸アルコキシアルキルエステル； α -フルオロアクリル酸メトキシメチルエステル、 α -フルオロアクリル酸エトキシメチルエステル、 α -フルオロアクリル酸エトキシエチルエステル等の α -フルオロアクリル酸アルコキシアルキルエステル； α -クロロアクリル酸メトキシビニルエステル、 α -クロロアクリル酸エトキシビニルエステル等の α -クロロアクリル酸アルコキシアルケニルエステル； α -フルオロアクリル酸メトキシビニルエステル、 α -フルオロアクリル酸エトキシビニルエステル等の α -フルオロアクリル酸アルコキシアルケニルエステル； α -クロロアクリル酸モノフルオロメチル、 α -クロロアクリル酸モノフルオロエチル、 α -クロロアクリル酸 2, 2-ジフルオロエチル、 α -クロロアクリル酸 2, 2, 2-トリフルオロエチル、 α -クロロアクリル酸 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、 α -クロロアクリル酸 3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル、 α -クロロアクリル酸 2-(パーフルオロブチル)エチル、 α -クロロアクリル酸 1H, 1H, 3H-テトラフルオロプロピル、 α -クロロアクリル酸 1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル、 α -クロロアクリル酸 1H-1-(トリフルオロメチル)トリフルオロエチル、 α -クロロアクリル酸 1H, 1H, 3H-ヘキサフルオロブチル、 α -クロロアクリル酸 2, 2, 3,

3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル、 α -クロロアクリル酸 1, 2, 2, 2-テトラフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチルなどの α -クロロアクリル酸フルオロアルキルエステル； α -フルオロアクリル酸 2, 2, 2-トリフルオロエチル、 α -フルオロアクリル酸 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、 α -フルオロアクリル酸 3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル、 α -フルオロアクリル酸 2-(パーフルオロブチル)エチル、 α -フルオロアクリル酸 1H, 1H, 3H-テトラフルオロプロピル、 α -フルオロアクリル酸 1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル、 α -フルオロアクリル酸 1H-1-(トリフルオロメチル)トリフルオロエチル、 α -フルオロアクリル酸 1H, 1H, 3H-ヘキサフルオロブチル、 α -フルオロアクリル酸 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル、 α -フルオロアクリル酸 1, 2, 2, 2-テトラフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチルなどの α -フルオロアクリル酸フルオロアルキルエステル； α -クロロアクリル酸ペンタフルオロエトキシメチルエステル、 α -クロロアクリル酸ペンタフルオロエトキシエチルエステル等の α -クロロアクリル酸フルオロアルコキシアルキルエステル； α -フルオロアクリル酸ペンタフルオロエトキシメチルエステル、 α -フルオロアクリル酸ペンタフルオロエトキシエチルエステル等の α -フルオロアクリル酸フルオロアルコキシアルキルエステル； α -クロロアクリル酸ペンタフルオロエトキシビニルエステル等の α -クロロアクリル酸フルオロアルコキシアルケニルエステル； α -フルオロアクリル酸ペンタフルオロエトキシビニルエステル等の α -フルオロアクリル酸フルオロアルコキシアルケニルエステル； α -クロロアクリル酸ベンジル； α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル (ACAFPh)；などが挙げられる。これらは、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

中でも、 α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル (ACAFPh) を用いることが好まし

い。

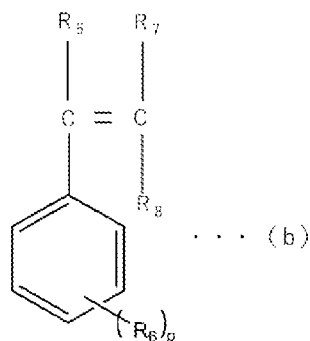
[0037] そして、共重合体中における単量体単位（１）の割合は、共重合体中の全単量体単位を１００ｍｏｌ％とした場合に、２０ｍｏｌ％以上であることが好ましく、３０ｍｏｌ％以上であることがより好ましく、４０ｍｏｌ％以上であることが更に好ましく、８０ｍｏｌ％以下であることが好ましく、７５ｍｏｌ％以下であることがより好ましく、７０ｍｏｌ％以下であることが更に好ましい。

共重合体中の単量体単位（１）の割合が、共重合体中の全単量体単位を１００ｍｏｌ％とした場合に、上記範囲内であれば電離放射線等に対する感度を高めることができる。

[0038] ＜単量体単位（１１）＞

本発明の共重合体を含む単量体単位（１１）は、下記式（ｂ）：

[化８]



（式（ｂ）中、 $R_5 \sim R_8$ は、式（１１）と同義である。）で表される単量体（ｂ）に由来する構造単位である。

[0039] ここで、単量体単位（１１）の最低空軌道ＬUMOの計算値は、０．１３ e V以上であることが好ましく、０．１５ e V以上であることが好ましい。単量体単位（１１）の最低空軌道ＬUMOの計算値が上記下限値以上であれば、露光マージンを一層広げつつ、一層良好な形状を有するレジストパターンを形成することができる。

単量体単位（１１）の最低空軌道ＬUMOの計算値の上限値は、限定され

ないが、単量体単位 (11) の最低空軌道 LUMO の計算値は、通常 1.50 eV 以下であり、1.00 eV 以下であることが好ましい。

[0040] また、単量体単位 (11) の分配係数 $\log P$ の計算値は、3.4 以上であることが好ましく、3.45 以上であることがより好ましい。単量体単位 (11) の分配係数 $\log P$ の計算値が上記下限値以上であれば、露光マージンを一層広げつつ、一層良好な形状を有するレジストパターンを形成することができる。

単量体単位 (11) の分配係数 $\log P$ の計算値の上限値は、限定されないが、単量体単位 (11) の分配係数 $\log P$ の計算値は、通常 10.0 以下であり、8.0 以下であることが好ましい。

[0041] 式 (11) および式 (b) 中の R_5 、 R_7 、 R_8 を構成し得る、ハロゲン原子、またはハロゲン原子で置換されたアルキル基としては、特に限定されることなく、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；および、アルキル基中の水素原子の一部または全部を上記ハロゲン原子で置換した構造を有する基が挙げられる。

また、式 (11) および式 (1V) 中の R_5 、 R_7 、 R_8 を構成し得る非置換のアルキル基としては、特に限定されることなく、非置換の炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基が挙げられる。中でも、 R_5 、 R_7 、 R_8 を構成し得る非置換のアルキル基としては、メチル基またはエチル基が好ましい。

[0042] そして、露光マージンを一層広げつつ、一層良好な形状を有するレジストパターンを形成する観点からは、式 (11) および式 (b) において、 R_5 は非置換のアルキル基であり、かつ、 R_7 および R_8 は水素原子であることが好ましく、 R_5 はメチル基であり、かつ、 R_7 および R_8 は水素原子であることがより好ましい。

[0043] 式 (11) および式 (b) 中の R_6 を構成し得る「置換基を有していてもよい、ヘテロ原子を有する電子供与性基」としては、ヘテロ原子（酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子）など）を有する電子供与性の基である限り特に限定され

ず、例えば、酸素原子または窒素原子をヘテロ原子として有する電子供与性基、ヘテロ原子がベンゼン環に直接結合している電子供与性基などが挙げられ、具体的には、水酸基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基などが挙げられる。中でも、アルコキシ基が好ましい。

アルコキシ基としては、炭素数1～12のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基が挙げられる。中でも、メトキシ基が好ましい。

アルキルアミノ基としては、炭素数1～12のアルキルアミノ基、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、*n*-プロピルアミノ基、*i*-プロピルアミノ基、シクロプロピルアミノ基、*n*-ブチルアミノ基、*i*-ブチルアミノ基、*s*-ブチルアミノ基、*t*-ブチルアミノ基、シクロブチルアミノ基等が挙げられる。

ジアルキルアミノ基としては、炭素数2～12のジアルキルアミノ基、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基等が挙げられる。

また、上記置換基としては、 R_6 の電子供与性を阻害しない限り限定されず、水酸基などが挙げられる。

[0044] 式(11)および式(b)中の p は、1以上3以下の整数であることが好ましく、1または2であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。

ここで、 p が3である場合、3つの R_6 は、ベンゼン環の3位、4位、5位にそれぞれ置換していることが好ましい。 p が2である場合、2つの R_6 は、ベンゼン環の3位および4位にそれぞれ置換していることが好ましい。 p が1である場合、 R_6 は、ベンゼン環の3位または4位に置換していることが好ましい。

[0045] ここで、上記 p が2以上の整数である場合（すなわち、 R_6 が複数存在する場合）に、当該複数の R_6 が結合して形成し得る環としては、電子供与性を有している限り特に限定されず、単環、多環のいずれでもよく、例えば、ジオ

キソラン環、ジオキサン環などの酸素原子を含む複素環；イミダゾール環等の窒素原子を含む複素環；テトラヒドロチオフェン環等の硫黄原子を含む複素環などが挙げられる。

[0046] また、上記 p が 2 以上の整数である場合、複数の R_6 は同一でもよいし互いに異なってもよい。さらに、複数の R_6 のうち、少なくとも 1 つはアルコキシ基であることが好ましく、メトキシ基であることがより好ましい。

[0047] そして、式 (b) で表される単量体 (b) としては、具体的には、2-メトキシ- α -メチルスチレン、3-メトキシ- α -メチルスチレン、4-メトキシ- α -メチルスチレン、2-エトキシ- α -メチルスチレン、3-エトキシ- α -メチルスチレン、4-エトキシ- α -メチルスチレン、2, 3-ジメトキシ- α -メチルスチレン、3, 4-ジメトキシ- α -メチルスチレン、3, 5-ジメトキシ- α -メチルスチレン、2, 3-ジエトキシ- α -メチルスチレン、3, 4-ジエトキシ- α -メチルスチレン、3, 5-ジエトキシ- α -メチルスチレン、3, 4, 5-トリメトキシ- α -メチルスチレン、3, 4, 5-トリエトキシ- α -メチルスチレン、3-(ジメチルアミノ)- α -メチルスチレン、4-(ジメチルアミノ)- α -メチルスチレン、3-メトキシ-4-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、3-メトキシ-5-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、5-イソプロペニル-1, 3-ベンゾジオキソール等が挙げられる。これらは 1 種単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

中でも、露光マージンを一層広げつつ、一層良好な形状を有するレジストパターンを形成する観点からは、式 (b) で表される単量体 (b) としては、3-メトキシ- α -メチルスチレン、4-メトキシ- α -メチルスチレン、3, 4-ジメトキシ- α -メチルスチレン、3, 4, 5-トリメトキシ- α -メチルスチレン、3-(ジメチルアミノ)- α -メチルスチレン、4-(ジメチルアミノ)- α -メチルスチレン、3-メトキシ-4-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ- α -メチル

スチレン、5-イソプロペニル-1, 3-ベンゾジオキソールが好ましく、3-メトキシ- α -メチルスチレン、4-メトキシ- α -メチルスチレン、3, 4-ジメトキシ- α -メチルスチレン、3, 4, 5-トリメトキシ- α -メチルスチレン、3-(ジメチルアミノ)- α -メチルスチレンがより好ましく、3-メトキシ- α -メチルスチレン、4-メトキシ- α -メチルスチレン、3, 4-ジメトキシ- α -メチルスチレンが更に好ましい。

[0048] すなわち、共重合体は、単量体単位 (I I) として、3-メトキシ- α -メチルスチレン単位、4-メトキシ- α -メチルスチレン単位、3, 4-ジメトキシ- α -メチルスチレン単位、3, 4, 5-トリメトキシ- α -メチルスチレン単位、3-(ジメチルアミノ)- α -メチルスチレン単位、4-(ジメチルアミノ)- α -メチルスチレン単位、3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ- α -メチルスチレン単位、および、3-イソプロペニル-1, 2-メチレンジオキシベンゼン単位からなる群から選択される少なくとも1種の単量体単位を含むことが好ましく、3-メトキシ- α -メチルスチレン単位、4-メトキシ- α -メチルスチレン単位、3, 4-ジメトキシ- α -メチルスチレン単位、3, 4, 5-トリメトキシ- α -メチルスチレン単位、および、3-(ジメチルアミノ)- α -メチルスチレン単位からなる群から選択される少なくとも1種の単量体単位を含むことがより好ましく、3-メトキシ- α -メチルスチレン単位、4-メトキシ- α -メチルスチレン単位、および、3, 4-ジメトキシ- α -メチルスチレン単位からなる群から選択される少なくとも1種の単量体単位を含むことが更に好ましい。

[0049] なお、上記各単量体単位のLUMO値およびLogP値は下記表1に示すとおりである。

[0050]

[表1]

単量体単位（11）の種類	LUMO値	Log P値
3-メトキシ- α -メチルスチレン単位	0.223	3.61
4-メトキシ- α -メチルスチレン単位	0.132	3.61
3,4-ジメトキシ- α -メチルスチレン単位	0.437	3.49
3,4,5-トリメトキシ- α -メチルスチレン単位	0.342	3.36
3-(ジメチルアミノ)- α -メチルスチレン単位	0.356	4.02
4-(ジメチルアミノ)- α -メチルスチレン単位	0.365	4.02
3,5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ- α -メチルスチレン単位	0.588	3.10
5-イソプロペニル-1,3-ベンゾジオキソール単位	0.185	3.52

[0051] そして、共重合体中の単量体単位（11）の割合は、特に限定されなく、共重合体中の全単量体単位を100mol%とした場合に、30mol%以上であることが好ましく、35mol%以上であることがより好ましく、40mol%以上であることが更に好ましく、また、70mol%以下であることが好ましく、60mol%以下であることがより好ましく、55mol%以下であることが更に好ましい。

[0052] <共重合体の性状>

[重量平均分子量（Mw）]

共重合体の重量平均分子量（Mw）は、10000以上であることが好ましく、17000以上であることがより好ましく、25000以上であることが更に好ましく、300000以下であることが好ましく、250000以下であることがより好ましく、200000以下であることが更に好ましい。

共重合体の重量平均分子量（Mw）が上記下限以上であれば、低い照射量でレジスト膜の現像液に対する溶解性が過剰に高まることを抑制することができ、形状が更に良好なレジストパターンを形成できる。

一方、共重合体の重量平均分子量（Mw）が上記上限以下であれば、ポジ型レジスト組成物を容易に調製できる。

なお、本明細書において、「重量平均分子量」は、実施例に記載の方法により測定できる。

[0053] [数平均分子量 (M_n)]

共重合体の数平均分子量 (M_n) は、7000以上であることが好ましく、10000以上であることがより好ましく、20000以上であることが更に好ましく、200000以下であることが好ましく、150000以下であることがより好ましく、140000以下であることが更に好ましく、100000以下であることが更に好ましい。

共重合体の数平均分子量が上記下限以上であれば、低い照射量でレジスト膜の現像液に対する溶解性が過剰に高まることを更に抑制することができ、形状が更に良好なレジストパターンを形成できる。

一方、共重合体の数平均分子量が上記上限以下であれば、ポジ型レジスト組成物を更に容易に調製できる。

なお、本明細書において、「数平均分子量」は、実施例に記載の方法により測定できる。

[0054] [分子量分布 (M_w/M_n)]

共重合体の分子量分布 (M_w/M_n) は、1.10以上であることが好ましく、1.20以上であることがより好ましく、1.50以上であることが更に好ましく、2.20以下であることが好ましく、1.90以下であることがより好ましく、1.70以下であることが更に好ましい。

共重合体の分子量分布 (M_w/M_n) が上記下限以上であれば、共重合体の製造容易性を高めることができる。

一方、共重合体の分子量分布 (M_w/M_n) が上記上限以下であれば、得られるレジストパターンの形状を一層良好にすることができる。

なお、本明細書において、「分子量分布」は、数平均分子量に対する重量平均分子量の比 (重量平均分子量/数平均分子量) を算出して求めることができる。

[0055] <共重合体の調製方法>

共重合体の調製方法は、特に限定されない。例えば、単量体単位（Ⅰ）と単量体単位（ⅠⅠ）とを含む共重合体は、単量体（a）と、単量体（b）と、これらの単量体と共重合可能な任意の単量体とを含む単量体組成物を重合させた後、得られた共重合体を回収し、任意に精製することにより調製することができる。

なお、共重合体の組成、分子量分布、数平均分子量、および重量平均分子量は、重合条件および精製条件を変更することにより調整することができる。具体的には、例えば、数平均分子量および重量平均分子量は、重合温度を低くすれば、大きくすることができる。また、数平均分子量および重量平均分子量は、重合時間を短くすれば、大きくすることができる。さらに、精製を行えば、分子量分布を小さくすることができる。

[0056] [単量体組成物の重合]

共重合体の調製に用いる単量体組成物としては、例えば、単量体（a）と、単量体（b）と、これらの単量体と共重合可能な任意の単量体とを含む単量体成分と、任意で使用可能な溶媒と、任意で使用可能な重合開始剤と、任意に添加される添加剤との混合物を用いることができる。そして、単量体組成物の重合は、既知の方法を用いて行うことができる。中でも、溶媒としては、シクロペンタノン、水等を用いることが好ましい。また、重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル 2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）等を用いることが好ましい。

[0057] 単量体組成物を重合して得られた重合物は、特に限定されることなく、重合物を含む溶液にテトラヒドロフラン等の良溶媒を添加した後、良溶媒を添加した溶液をメタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、ヘキサン等の貧溶媒中に滴下して重合物を凝固させることにより回収することができる。

[0058] [重合物の精製]

得られた重合物を精製する場合に用いる精製方法としては、特に限定されることなく、再沈殿法やカラムクロマトグラフィー法等の既知の精製方法が

挙げられる。中でも、精製方法としては、再沈殿法を用いることが好ましい。

なお、重合物の精製は、複数回繰り返して実施してもよい。

[0059] 再沈殿法による重合物の精製は、例えば、得られた重合物をテトラヒドロフラン等の良溶媒に溶解した後、得られた溶液を、テトラヒドロフラン等の良溶媒とメタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、ヘキサン等の貧溶媒との混合溶媒に滴下し、重合物の一部を析出させることにより行うことが好ましい。このように、良溶媒と貧溶媒との混合溶媒中に重合物の溶液を滴下して精製を行えば、良溶媒および貧溶媒の種類や混合比率を変更することにより、得られる共重合体の分子量分布、数平均分子量および重量平均分子量を容易に調整することができる。具体的には、例えば、混合溶媒中の良溶媒の割合を高めるほど、混合溶媒中で析出する共重合体の分子量を大きくすることができる。

[0060] 再沈殿法により重合物を精製する場合、共重合体としては、所望の性状を満たせば、良溶媒と貧溶媒との混合溶媒中で析出した重合物を用いてもよいし、混合溶媒中で析出しなかった重合物（即ち、混合溶媒中に溶解している重合物）を用いてもよい。ここで、混合溶媒中で析出しなかった重合物は、濃縮乾固等の既知の手法を用いて混合溶媒中から回収することができる。

[0061] （ポジ型レジスト組成物）

本発明のポジ型レジスト組成物は、本発明の共重合体と、溶剤とを含む。本発明のポジ型レジスト組成物は、上述した本発明の共重合体を含むため、得られるレジストの露光マージンを高めつつ、良好な形状を有するレジストパターンを形成することができる。

[0062] ＜共重合体＞

共重合体としては、上述した本発明の共重合体を用いることができる。

[0063] ポジ型レジスト組成物中の共重合体の含有割合は、ポジ型レジスト組成物の全成分の合計を100質量%とした場合に、0.5質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましく、1.5質量%以上で

あることが更に好ましく、15質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることが更に好ましい。

[0064] <溶剤>

溶剤としては、本発明の共重合体を溶解可能な溶剤であれば特に限定されることはなく、例えば特許第5938536号公報に記載の溶剤等の既知の溶剤を用いることができる。中でも、適度な粘度のポジ型レジスト組成物を得てポジ型レジスト組成物の塗工性を向上させる観点からは、溶剤としては、アニソール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、または酢酸イソアミルを用いることが好ましく、酢酸イソアミルを用いることがより好ましい。

[0065] <その他の成分>

本発明のポジ型レジスト組成物は、上述した成分に加えて、任意に、レジスト組成物に配合され得る既知の添加剤を更に含有してもよい。添加剤の配合量は特に限定されず、用途に応じて適量添加することができる。

[0066] <ポジ型レジスト組成物の調製>

ポジ型レジスト組成物は、本発明の共重合体、溶剤、および任意に用いられ得る既知の添加剤を混合することにより調製することができる。混合方法は特に限定されず、公知の方法により混合すればよい。また、各成分を混合後、混合物をろ過して調製してもよい。

[0067] [ろ過]

ここで、混合物のろ過方法としては、特に限定されず、例えばフィルターを用いてろ過することができる。フィルターとしては特に限定されず、例えば、フルオロカーボン系、セルロース系、ナイロン系、ポリエステル系、炭化水素系等のろ過膜が挙げられる。中でも、本発明の共重合体の調製時に使用することのある金属配管等から金属等の不純物がポジ型レジスト組成物中に混入するのを効果的に防ぐ観点からは、フィルターを構成する材料として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、テフロン

(登録商標)等のポリフルオロカーボン、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ナイロンおよびポリエチレンとナイロンとの複合膜等が好ましい。フィルターとして、例えば、米国特許第6103122号に開示されているものを使用してもよい。また、フィルターとして、CUNO Incorporated製のZeta Plus(登録商標)40Q等として市販されているものを使用してもよい。さらに、フィルターは、強カチオン性もしくは弱カチオン性のイオン交換樹脂を含むものであってもよい。ここで、イオン交換樹脂の平均粒度は、特に限定されないが、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である。カチオン交換樹脂としては、例えば、スルホン化されたフェノールホルムアルデヒド縮合物、スルホン化されたフェノールベンズアルデヒド縮合物、スルホン化されたスチレンージビニルベンゼンコポリマー、スルホン化されたメタクリル酸ージビニルベンゼンコポリマー、および他のタイプのスルホン酸もしくはカルボン酸基含有ポリマー等が挙げられる。カチオン交換樹脂には、 H^+ 対イオン、 NH_4^+ 対イオンまたはアルカリ金属対イオン、例えば K^+ および Na^+ 対イオンが供される。そして、カチオン交換樹脂は、水素対イオンを有することが好ましい。このようなカチオン交換樹脂としては、 H^+ 対イオンを有するスルホン化されたスチレンージビニルベンゼンコポリマーであって、Purolite社のMicrolite(登録商標)PrCHが挙げられる。このようなカチオン交換樹脂は、Rohm and Haas社のAMBERLYST(登録商標)として市販されている。

[0068] フィルターの孔径は、 $0.001\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。フィルターの孔径が上記範囲内であれば、ポジ型レジスト組成物中に金属等の不純物が混入するのを十分に防ぐことができる。

[0069] (レジストパターン形成方法)

本発明のレジストパターン形成方法は、上述した本発明のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程(レジスト膜形成工程)と、レジスト膜を露光する工程(露光工程)と、露光されたレジスト膜を現像する工程(現像工程)とを少なくとも含む。

さらに、本発明のレジストパターン形成方法は、例えば、レジスト膜形成工程の前に、レジスト膜が形成される基板上に下層膜を形成する工程（下層膜形成工程）を含んでいてもよい。また、本発明のレジストパターン形成方法は、露光工程と現像工程との間にレジスト膜を加熱する工程（ポスト露光バーク（P E B）工程）、および／または、現像工程の後に現像液を除去する工程（現像液除去工程）を更に含んでいてもよい。そして、レジストパターン形成方法によりレジストパターンを形成した後は、下層膜および／または基板をエッチングする工程（エッチング工程）を更に含んでいてもよい。

本発明のレジストパターン形成方法では、ポジ型レジスト組成物として、本発明のポジ型レジスト組成物を用いているので、広い露光マージンで良好な形状のレジストパターンを形成することができる。

[0070] ＜下層膜形成工程＞

レジスト膜形成工程の前に任意に実施し得る下層膜形成工程では基板上に下層膜を形成する。基板上に下層膜を設けることで基板の表面が疎水化される。これにより、基板とレジスト膜との親和性を高くして、基板とレジスト膜との密着性を高めることができる。下層膜は、無機系の下層膜であってもよく、有機系の下層膜であってもよい。

[0071] 無機系の下層膜は、基板上に無機系材料を塗布し、焼成等を行うことにより形成することができる。無機系材料としては、例えば、シリコン系材料等が挙げられる。

[0072] 有機系の下層膜は、基板上に有機系材料を塗布して塗膜を形成し、乾燥させることにより形成することができる。有機系材料としては、光や電子線に対する感受性を有するものに限定されず、例えば半導体分野および液晶分野等で一般的に使用されるレジスト材料や樹脂材料を用いることができる。中でも、有機系材料としては、エッチング、特にドライエッチング可能な有機系の下層膜を形成可能な材料であることが好ましい。このような有機系材料であれば、レジスト膜を加工して形成されるパターンを用いて有機系の下層

膜をエッチングすることにより、パターンを下層膜へ転写して、下層膜のパターンを形成することができる。中でも、有機系材料としては、酸素プラズマエッチング等のエッチングが可能な有機系の下層膜を形成できる材料が好ましい。有機系の下層膜の形成に用いる有機系材料としては、例えば、Brewer Science社のAL412等が挙げられる。

[0073] 上述した有機系材料の塗布は、スピコートまたはスピナー等を用いた従来公知の方法により行うことができる。また塗膜を乾燥させる方法としては、有機系材料に含まれる溶媒を揮発させることができるものであればよく、例えばベークする方法等が挙げられる。その際、ベーク条件は特に限定されないが、ベーク温度は80℃以上300℃以下であることが好ましく、200℃以上300℃以下であることがより好ましい。また、ベーク時間は30秒以上であることが好ましく、60秒以上であることがより好ましく、500秒以下であることが好ましく、400秒以下であることがより好ましく、300秒以下であることが更に好ましく、180秒以下であることが特に好ましい。そして、塗膜の乾燥後における下層膜の厚さは特に限定されないが、10nm以上100nm以下であることが好ましい。

[0074] [基板]

ここで、レジストパターン形成方法において下層膜またはレジスト膜を形成し得る基板としては、特に限定されることなく、プリント基板の製造等に用いられる、絶縁層と、絶縁層上に設けられた銅箔とを有する基板；および、基板上に遮光層が形成されてなるマスクブランクス等を用いることができる。

[0075] 基板の材質としては、例えば、金属（シリコン、銅、クロム、鉄、アルミニウム等）、ガラス、酸化チタン、二酸化ケイ素（ SiO_2 ）、シリカ、マイカ等の無機物； SiN 等の窒化物； SiON 等の酸化窒化物；アクリル、ポリスチレン、セルロース、セルロースアセテート、フェノール樹脂等の有機物等が挙げられる。中でも、基板の材質として金属が好ましい。基板として例えばシリコン基板、二酸化ケイ素基板または銅基板、好ましくはシリコン

基板または二酸化ケイ素基板を用いることで、シリンダー構造の構造体を形成することができる。

[0076] 基板の大きさおよび形状は特に限定されるものではない。なお、基板の表面は平滑であってもよく、曲面や凹凸形状を有していてもよく、薄片形状等の基板であってもよい。

[0077] 基板の表面には、必要に応じて表面処理が施されていてもよい。例えば基板の表層に水酸基を有する基板の場合、水酸基と反応可能なシラン系カップリング剤を用いて基板の表面処理を行うことができる。これにより、基板の表層を親水性から疎水性に変化させて、基板と下層膜、或いは基板とレジスト層との密着性を高めることができる。この際、シラン系カップリング剤としては特に限定されないが、ヘキサメチルジシラザンが好ましい。

[0078] <レジスト膜形成工程>

レジスト膜形成工程では、レジストパターンを利用して加工される基板などの被加工物の上（下層膜を形成した場合には下層膜の上）に、本発明のポジ型レジスト組成物を塗工して塗工層を得て（塗工工程）、次いで、得られた塗工層から溶剤を除去してレジスト膜を形成する（乾燥工程）。

[0079] [塗工工程]

塗工工程において本発明のポジ型レジスト組成物を塗工する被加工物としては、特に限定されることなく、半導体デバイスの製造等に用いられる半導体基板；プリント基板の製造等に用いられる、絶縁層と、絶縁層上に設けられた銅箔とを有する基板；および、基板上に遮光層が形成されてなるマスクブランクスなどを用いることができる。また、本発明のポジ型レジスト組成物の塗工方法としては、特に限定されず、既知の方法を採用することができる。

[0080] [乾燥工程]

塗工層から溶剤を除去する方法は、特に限定されることなく、レジスト膜の形成に一般的に用いられている乾燥方法を用いることができるが、ポジ型レジスト組成物を加熱（プリベーク）してレジスト膜を形成することが好ま

しい。

ここで、塗工層を乾燥する温度（乾燥温度）は、乾燥工程を経て形成されたレジスト膜と被加工物との密着性の観点から、 100°C 以上であることが好ましく、 110°C 以上であることがより好ましい、また、被加工物およびレジスト膜に与える熱影響を低減する観点から、 250°C 以下であることが好ましく、 200°C 以下であることがより好ましい。そして、塗工層を乾燥する時間（乾燥時間）は、より低温側の温度範囲で乾燥工程を実施して形成されたレジスト膜と被加工物との密着性を十分に向上させる観点から、 10 秒間超であることが好ましく、 30 秒間以上であることがより好ましく、 1 分間以上であることがさらに好ましく、乾燥工程前後のレジスト膜における重合体の分子量の変化の低減の観点から、 60 分間以下であることが好ましく、 30 分間以下であることがより好ましい。

[0081] <露光工程>

露光工程では、レジスト膜形成工程で形成したレジスト膜に対し、電離放射線等を照射して、所望のパターンを描画する。なお、電子線の照射には、電子線描画装置やEUV露光装置等の既知の描画装置を用いることができる。

ここで、電離放射線は、原子または分子を電離させるのに十分なエネルギーを有する放射線である。これに対し、非電離放射線は、原子または分子を電離させるのに十分なエネルギーを有しない放射線である。

[0082] 電離放射線としては、例えば、電子線、極端紫外線、ガンマ線、エックス線、アルファ線、重粒子線、陽子線、ベータ線、イオンビームなどが挙げられる。中でも、電離放射線としては電子線または極端紫外線が好ましく、電子線がより好ましい。なお、極端紫外線の波長は、特に限定されことなく、例えば、 1 nm 以上 30 nm 以下とすることができ、好ましくは 13.5 nm とすることができる。

[0083] 非電離放射線としては、特に限定されないが、波長 300 nm 以下の非電離放射線を用いることが好ましい。波長 300 nm 以下の非電離放射線とし

ては、例えば、遠紫外線のうち極端紫外線を除いたもの（波長＝40 nm以上200 nm以下）、近紫外線（波長＝200 nm超300 nm以下）などが挙げられる。中でも、KrFエキシマレーザー線（波長＝248 nm）、ArFエキシマレーザー線（波長＝193 nm）が好ましい。

[0084] ＜ポスト露光ベーク工程＞

任意に実施し得るポスト露光ベーク工程では、露光工程で露光されたレジスト膜を加熱する。ポスト露光ベーク工程を実施すれば、レジストパターンの表面粗さを低減することができる。

[0085] ここで、加熱温度は、70℃以上であることが好ましく、80℃以上であることがより好ましく、90℃以上であることが更に好ましく、200℃以下であることが好ましく、170℃以下であることがより好ましく、150℃以下であることが更に好ましい。加熱温度が上記範囲内であれば、レジストパターンの明瞭性を高めつつ、レジストパターンの表面粗さを良好に低減することができる。

[0086] ポスト露光ベーク工程においてレジスト膜を加熱する時間（加熱時間）は、10秒以上であることが好ましく、20秒以上であることがより好ましく、30秒以上であることが更に好ましい。加熱時間が10秒以上であれば、レジストパターンの明瞭性を更に高めつつ、レジストパターンの表面粗さを十分に低減することができる。一方、生産効率の観点からは、加熱時間は、例えば、10分以下であることが好ましく、5分以下であることがより好ましく、3分以下であることが更に好ましい。

[0087] ポスト露光ベーク工程においてレジスト膜を加熱する方法は、特に限定されず、例えば、レジスト膜をホットプレートで加熱する方法、レジスト膜をオーブン中で加熱する方法、レジスト膜に熱風を吹き付ける方法が挙げられる。

[0088] ＜現像工程＞

現像工程では、露光されたレジスト膜（ポスト露光ベーク工程を実施した場合には露光および加熱されたレジスト膜）を現像し、被加工物上に現像膜

を形成する。

ここで、レジスト膜の現像は、例えば、レジスト膜を現像液に接触させることを行うことができる。レジスト膜と現像液とを接触させる方法は、特に限定されることなく、現像液中へのレジスト膜の浸漬やレジスト膜への現像液の塗布等の既知の手法を用いることができる。

[0089] [現像液]

現像液は、本発明の共重合体の性状等に応じて適宜選定することができる。具体的に、現像液の選定に際しては、露光工程を実施する前のレジスト膜を溶解しない一方で、露光工程を経たレジスト膜の露光部を溶解しうる現像液を選択することが好ましい。また、現像液は1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率で混合して用いてもよい。

そして、現像液としては、例えば、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン ($\text{CF}_3\text{CFHCFHCF}_2\text{CF}_3$)、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-トリデカフルオロヘキサン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 5-デカフルオロペンタン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-ノナフルオロヘキサン等のハイドロフルオロカーボン、2, 2-ジクロロ-1, 1, 1-トリフルオロエタン、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン、1, 1-ジクロロ-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパン ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$)、1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン ($\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$) 等のハイドロクロロフルオロカーボン、メチルノナフルオロブチルエーテル ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$)、メチルノナフルオロイソブチルエーテル、エチルノナフルオロブチルエーテル ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$)、エチルノナフルオロイソブチルエーテル、パーフルオロヘキシルメチルエーテル ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_3\text{F}_7$) 等のハイドロフルオロエーテル、および、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} 、 C_5F_{12} 、 C_6F_{14} 、 C_7F_{16} 、 C_8F_{18} 、 C_9F_{20} 等のパーフルオロカーボン等のフッ素系溶剤；メタノー

ル、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール（イソプロピルアルコール）、１－ブタノール、２－ブタノール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール等のアルコール系溶剤；酢酸アミル、酢酸ヘキシル等のアルキル基を有する酢酸エステル系溶剤；フッ素系溶剤とアルコール系溶剤との混合物；フッ素系溶剤とアルキル基を有する酢酸エステル系溶剤との混合物；アルコール系溶剤とアルキル基を有する酢酸エステル系溶剤との混合物；フッ素系溶剤とアルコールと系溶剤アルキル基を有する酢酸エステル系溶剤との混合物；等を用いることができる。これらの中でも、レジストパターンに一層良好な形状を付与する観点からは、現像剤としては、アルコール系溶剤を用いることが好ましく、イソプロピルアルコールを用いることがより好ましい。

[0090] ＜現像液除去工程＞

レジストパターン形成方法が任意に含む現像液除去工程では、現像されたレジスト膜から現像液を除去し、被加工物にレジストパターンを形成する。

現像液の除去は、窒素等の気体を用いたエアブロー、またはリンス液を用いたリンス処理によって行うことができる。

ここで、リンス処理において、現像されたレジスト膜とリンス液とを接触させる方法としては、特に限定されることなく、リンス液中へのレジスト膜の浸漬やレジスト膜へのリンス液の塗布等の既知の手法を用いることができる。リンス液の具体例としては、例えば、「現像工程」の項で例示した現像液と同様のものに加え、オクタン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒や、水が挙げられる。ここで、リンス液には、界面活性剤が含まれていてもよい。そして、リンス液の選定に際しては、現像工程で使用した現像液よりも露光工程を実施する前のレジスト膜を溶解させ難く、かつ、現像液と混ざり易いリンス液を選択することが好ましい。

[0091] ＜エッチング工程＞

任意に実施し得るエッチング工程では、上述したレジストパターンをマスクとして下層膜および／または基板をエッチングし、下層膜および／または

基板にパターンを形成する。

その際、エッチング回数は特に限定されず、1回でも複数回であってもよい。また、エッチングは、ドライエッチングでもウェットエッチングでもよいが、ドライエッチングが好ましい。ドライエッチングは、公知のドライエッチング装置を用いて行うことができる。ドライエッチングに使用するエッチングガスは、エッチングされる下層膜や基板の元素組成等により適宜選択することができる。エッチングガスとして、例えば CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 等のフッ素系ガス； Cl_2 、 BCl_3 等の塩素系ガス； O_2 、 O_3 、 H_2O 等の酸素系ガス； H_2 、 NH_3 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_4 、 C_3H_6 、 C_3H_8 、 HF 、 HI 、 HBr 、 HCl 、 NO 、 BCl_3 等の還元性ガス； He 、 N_2 、 Ar 等の不活性ガス等が挙げられる。これらのガスは1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。なお、無機系の下層膜のドライエッチングには、通常、酸素系ガスが用いられる。また、基板のドライエッチングには、通常、フッ素系ガスが用いられ、フッ素系ガスと不活性ガスとを混合したものが好適に用いられる。

[0092] さらに、必要に応じて、基板をエッチングする前、または、基板をエッチングした後に、基板上に残存する下層膜を除去してもよい。基板をエッチングする前に下層膜を除去する場合、下層膜はパターンが形成された下層膜であってもよく、パターンが形成されていない下層膜であってもよい。

[0093] ここで、下層膜を除去する方法としては、例えば上述したドライエッチング等が挙げられる。また、無機系の下層膜の場合には、塩基性液または酸性液等の液体、好ましくは塩基性の液体を下層膜に接触させて下層膜を除去してもよい。ここで、塩基性液としては、特に限定されず、例えば、アルカリ性過酸化水素水等が挙げられる。アルカリ性過酸化水素水を用いてウェット剥離により下層膜を除去する方法としては、下層膜とアルカリ性過酸化水素水とが加熱条件下で一定時間接触できる方法であれば特に限定されず、例えば下層膜を加熱したアルカリ性過酸化水素水に浸漬する方法、加熱環境下で

下層膜にアルカリ性過酸化水素水を吹き付ける方法、加熱したアルカリ性過酸化水素水を下層膜に塗工する方法等が挙げられる。これらのうちのいずれかの方法を行った後、基板を水洗し、乾燥させることで、下層膜が除去された基板を得ることができる。

[0094] 以下に、本発明のポジ型レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法および形成されたレジストパターンを用いた下層膜および基板のエッチング方法の一例について説明する。ただし、以下の例で用いる基板および各工程における条件等は、上述した基板および各工程における条件等と同様にし得るため、以下では説明を省略する。なお、レジストパターン形成方法は、以下の例に示す方法に限定されるものではない。

[0095] レジストパターン形成方法の一例は、電子線またはEUVを用いたレジストパターン形成方法であって、上述した下層膜形成工程と、レジスト膜形成工程と、露光工程と、現像工程と、現像液除去工程とを含む。また、エッチング方法の一例は、レジストパターン形成方法により形成したレジストパターンをマスクとして用いるものであり、エッチング工程を含む。

[0096] 具体的には、下層膜形成工程において、基板上に無機系材料を塗布し、焼成を行うことにより無機系の下層膜を形成する。

次に、レジスト膜形成工程において、下層膜形成工程で形成した無機系の下層膜の上に、本発明のポジ型レジスト組成物を塗布し、乾燥させてレジスト膜を形成する。

それから、露光工程において、レジスト膜形成工程で形成したレジスト膜に対してEUVを照射して、所望のパターンを描画する。

さらに、現像工程において、露光工程で露光されたレジスト膜と現像液とを接触させてレジスト膜を現像し、下層膜上にレジストパターンを形成する。

そして、現像液除去工程において、現像工程で現像されたレジスト膜と、リンス液とを接触させて現像されたレジスト膜をリンスする。

それから、エッチング工程において、上記レジストパターンをマスクとし

て下層膜をエッチングし、下層膜にパターンを形成する。

次いで、パターンが形成された下層膜をマスクとして基板をエッチングして、基板にパターンを形成する。

実施例

[0097] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、複数種類の単量体を共重合して製造される共重合体において、ある単量体を重合して形成される単量体単位の前記共重合体における割合は、別に断らない限り、通常は、その共重合体の重合に用いる全単量体に占める当該ある単量体の比率（仕込み比）と一致する。

そして、実施例および比較例において、共重合体中の単量体単位の割合、共重合体中の単量体単位（I I）の最低空軌道LUMOの値およびLog Pの値、共重合体の数平均分子量、重量平均分子量および分子量分布は、下記の方法で測定または計算した。また、実施例および比較例において、レジストの露光マージン、および、レジストパターンの形状は、下記の方法で評価した。

<最低空軌道LUMOの計算>

単量体（b）に由来する単位（単量体単位（I I））の構造について、Pss i 4（計算レベル：b3 l y p / 6 - 3 1 G *）を使用して最低空軌道（LUMO）の値を計算した。

<Log Pの計算>

単量体（b）に由来する単位（単量体単位（I I））の構造について、Chemdraw 19. 1. 1. 21を使用してLog P値を計算した。

<共重合体中の単量体単位の割合>

実施例および比較例で得られた共重合体について、¹³C-NMR法を用いて共重合体中の各単量体単位の割合を算出した。

具体的には、実施例および比較例で得られた共重合体をクロロホルム-d, 99. 8%（富士フィルム和光純薬社製）に10質量%になるように溶解

させ、この溶液を用いて、核磁気共鳴装置（日本電子社製 500MHz）により共重合体中の各単量体単位の割合を算出した。

<数平均分子量、重量平均分子量、および分子量分布>

実施例および比較例で得られた共重合体について、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて数平均分子量（ M_n ）および重量平均分子量（ M_w ）を測定し、分子量分布（ M_w/M_n ）を算出した。

具体的には、ゲル浸透クロマトグラフ（東ソー社製、HLC-8420）を使用し、展開溶媒としてテトラヒドロフランを用いて、共重合体の数平均分子量（ M_n ）および重量平均分子量（ M_w ）を標準ポリスチレン換算値として求めた。そして、分子量分布（ M_w/M_n ）を算出した。

<露光マージン>

実施例および比較例で得られたポジ型レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成し、露光マージンを評価した。

具体的には、まず、スピナー（ミカサ製、MS-A150）を使用し、ポジ型レジスト組成物を、直径4インチのシリコンウェハ上に厚さ50nmになるように塗布した。次いで、塗布したポジ型レジスト組成物を温度170℃のホットプレートで1分間加熱して、シリコンウェハ上にレジスト膜を形成した（レジスト膜形成工程）。レジスト膜の厚さは50nmであった。そして、電子線描画装置（エリオニクス社製、ELS-S50）を用いてレジスト膜を100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ から400 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の範囲内で10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ずつ異ならせて露光して、パターンを描画した（露光工程）。露光工程後のレジスト膜について、現像液としてイソプロピルアルコール（IPA）を用いて温度23℃で1分間の現像処理を行った（現像工程）。その後、窒素ブローにより現像液を除去して、レジストパターンを形成した（現像液除去工程）。

そして、形成したレジストパターンのパターン分離とパターン倒れの有無を観察した。また、レジストパターンのライン（未露光領域）とスペース（露光領域）は、それぞれ30nmとした。

そして、以下の基準に従って露光マージンを評価した。結果を表2に示す。

A：パターン分離開始の露光量と、パターン倒れの露光量との差が $50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上

B：パターン分離開始の露光量と、パターン倒れの露光量との差が $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上 $50\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 未満

C：パターン分離開始の露光量と、パターン倒れの露光量との差が $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 未満

<レジストパターン形状>

実施例および比較例で得られたポジ型レジスト組成物を用いて、レジストパターンを形成し、レジストパターン形状を評価した。

具体的には、上記の露光マージンを評価した時のパターン分離からパターン倒れまでの露光量範囲の中央値の露光量で露光したパターンの形状を走査電子顕微鏡で観察した。そして、以下の基準に従ってレジストパターンの形状を評価した。結果を表2に示す。

A：レジストパターンの側壁形状が滑らか

B：レジストパターンの側壁形状が粗い

[0098]（実施例1）

<共重合体の調製>

単量体（a）としての α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロエチル（ACAFPh）3.46gと、単量体（b）としての3-メトキシ- α -メチルスチレン（3-MOAMS）1.55gと、重合開始剤としてのV-601（ジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）0.0019gと、溶媒としてのシクロペンタノン1.10gとを含む単量体組成物A1をガラス容器に入れ、ガラス容器を密閉および窒素置換して、窒素雰囲気下、78℃の恒温槽内で6時間攪拌した。

その後、室温に戻し、ガラス容器内を大気解放した後、得られた溶液にテ

トラヒドロフラン（THF）6.32gを加えた。そして、THFを加えた溶液を、溶媒としてのメタノール500g中に滴下し、重合物を析出させた。その後、析出した重合物を含む溶液をキリヤマ漏斗によりろ過し、白色の凝固物（共重合体A1）を得た。得られた共重合体A1の単量体単位の割合を ^{13}C -NMR法を用いて算出したところ、共重合体A1は、 α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロエチル単位を52mol%、3-メトキシ- α -メチルスチレン単位を48mol%含む共重合体であった。

その後、得られた共重合体A1について、数平均分子量、重量平均分子量、および分子量分布を測定した。結果を表2に示す。

[0099] <ポジ型レジスト組成物の調製>

上記のようにして調製した共重合体を溶剤としての酢酸イソアミルに溶解させて、濃度2質量%のポジ型レジスト組成物を調製した。

得られたポジ型レジスト組成物を用いてレジストパターンを形成し、露光マージン、およびレジストパターンの形状を評価した。結果を表2に示す。

[0100] （実施例2）

共重合体の調製において、単量体組成物A1に替えて、単量体（a）としての α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロエチル（ACAFPh）3.46gと、単量体（b）としての4-メトキシ- α -メチルスチレン（4-MOAMS）1.57gと、重合開始剤としてのV-601（ジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）0.0038gと、溶媒としてのシクロペンタノン3.36gとを含む単量体組成物A2を用いて共重合体A2を調製したこと以外は、実施例1と同様にして共重合体A2、ポジ型レジスト組成物を調製し、各種測定および評価を行った。結果を表2に示す。

なお、得られた共重合体A2は、 α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロエチル単位を52mol%、4-メトキシ- α -メチルスチレン単位を48mol%含む共重合体

であった。

[0101] (実施例3)

共重合体の調製において、単量体組成物A1に替えて、単量体(a)としての α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル(ACAFPh)3.26gと、単量体(b)としての3, 4-ジメトキシ- α -メチルスチレン(3, 4-diMOAM S)1.74gと、重合開始剤としてのV-601(ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)0.0018gと、溶媒としてのシクロペンタノン1.06gとを含む単量体組成物A3を用いて共重合体A3を調製したこと以外は、実施例1と同様にして共重合体A3、ポジ型レジスト組成物を調製し、各種測定および評価を行った。結果を表2に示す。

なお、得られた共重合体A3の単量体単位の割合は、 α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル単位を54mol%、3, 4-ジメトキシ- α -メチルスチレン単位を46mol%含む共重合体であった。

[0102] (実施例4)

共重合体の調製において、単量体組成物A1に替えて、単量体(a)としての α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル(ACAFPh)3.07gと、単量体(b)としての3, 4, 5-トリメトキシ- α -メチルスチレン1.93gと、重合開始剤としてのV-601(ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)0.0017gと、溶媒としてのシクロペンタノン6.43gとを含む単量体組成物A4を用いて共重合体A4を調製したこと以外は、実施例1と同様にして共重合体A4、ポジ型レジスト組成物を調製し、各種測定および評価を行った。結果を表2に示す。

なお、共重合体A4は、 α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル単位を51mol%、3, 4, 5-トリメトキシ- α -メチルスチレン単位を49mol%含む共重

合体であった。

[0103] (実施例5)

共重合体の調製において、単量体組成物A1に替えて、単量体(a)としての α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロエチル(ACAFPh)2.88gと、単量体(b)としての3,5-ジメトキシ- α -メチルスチレン2.53gと、重合開始剤としてのV-601(ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)0.0052gと、溶媒としてのシクロペンタノン3.61gとを含む単量体組成物A5を用いて共重合体A5を調製したこと以外は、実施例1と同様にして共重合体A5、ポジ型レジスト組成物を調製し、各種測定および評価を行った。結果を表2に示す。

なお、共重合体A5は、 α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロエチル単位を53mol%、3,5-ジメトキシ- α -メチルスチレン単位を47mol%含む共重合体であった。

[0104] (実施例6)

共重合体の調製において、単量体組成物A1に替えて、単量体(a)としての α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロエチル(ACAFPh)6.92gと、単量体(b)としての3,4-ジメトキシ- α -メチルスチレン2.96gと、単量体(a)および単量体(b)以外の単量体として α -メチルスチレン0.492gと、重合開始剤としてのV-70(2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメトキシバレロニトリル)0.0103gと、溶媒としてのシクロペンタノン6.23gとを含む単量体組成物A6をガラス容器に入れ、ガラス容器を密閉および窒素置換して、窒素雰囲気下、25℃の恒温槽内で24時間攪拌した。

その後、室温に戻し、ガラス容器内を大気解放した後、得られた溶液にテトラヒドロフラン(THF)17.2gを加えた。そして、THFを加えた

溶液を、溶媒としてのメタノール400g中に滴下し、重合物を析出させた。その後、析出した重合物を含む溶液をキリヤマ漏斗によりろ過し、白色の凝固物（共重合体A6）を得た。単量体組成物A6を用いて共重合体A6を調製したこと以外は、実施例1と同様にして共重合体A6、ポジ型レジスト組成物を調製し、各種測定および評価を行った。結果を表2に示す。

なお、共重合体A6は、 α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロエチル単位を51mol%、3,4-ジメトキシ- α -メチルスチレン単位を40mol%、 α -メチルスチレン単位を9mol%含む共重合体であった。

[0105]（実施例7）

共重合体の調製において、単量体組成物A6に替えて、単量体（a）としての α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロエチル（ACAFPh）6.92gと、単量体（b）としての3,4-ジメトキシ- α -メチルスチレン1.85gと、単量体（a）および単量体（b）以外の単量体として α -メチルスチレン1.23gと、重合開始剤としてのV-70（2,2'-アゾビス（4-メトキシ-2,4-ジメトキシバレロニトリル）0.00720gと、溶媒としてのシクロペンタノン5.96gとを含む単量体組成物A7を用いて共重合体A7を調製したこと以外は、実施例6と同様にして共重合体A7、ポジ型レジスト組成物を調製し、各種測定および評価を行った。結果を表2に示す。

なお、共重合体A7は、 α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロエチル単位を49mol%、3,4-ジメトキシ- α -メチルスチレン単位を27mol%、 α -メチルスチレン単位を24mol%含む共重合体であった。

[0106]（実施例8）

共重合体の調製において、単量体組成物A6に替えて、単量体（a）としての α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロエチル（ACAFPh）7.19gと、単量体（b）

としての3, 4-ジメトキシ- α -メチルスチレン0.770 gと、単量体(a)および単量体(b)以外の単量体として α -メチルスチレン2.04 gと、重合開始剤としてのV-70(2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメトキシバレロニトリル)0.00750 gと、溶媒としてのシクロペンタノン5.96 gとを含む単量体組成物A8を用いて共重合体A8を調製したこと以外は、実施例6と同様にして共重合体A8、ポジ型レジスト組成物を調製し、各種測定および評価を行った。結果を表2に示す。

なお、共重合体A8は、 α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル単位を51 mol %、3, 4-ジメトキシ- α -メチルスチレン単位を11 mol %、 α -メチルスチレン単位を38 mol %含む共重合体であった。

[0107] (比較例1)

共重合体の調製において、単量体組成物A1に替えて、単量体(a)としての α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル(ACAFPh)11.07 gと、 α -メチルスチレン3.93 gと、重合開始剤としてのV-601(ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)0.013 gと、溶媒としてのシクロペンタノン9.99 gとを含む単量体組成物A9を用いて共重合体A9を調製したこと以外は、実施例1と同様にして共重合体A9、ポジ型レジスト組成物を調製し、各種測定および評価を行った。結果を表2に示す。

なお、共重合体A9は、 α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル単位を52 mol %、 α -メチルスチレン単位を48 mol %含む共重合体であった。

[0108] (比較例2)

共重合体の調製において、単量体組成物A1に替えて、単量体(a)としての α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル(ACAFPh)2.82 gと、4-メチル- α -メチルスチレン(4-MAMS)1.68 gと、重合開始剤としてのV

ー601（ジメチル2，2′-アゾビス（2-メチルプロピオネート）0.00050gとを含む単量体組成物A10を用いて共重合体A10を調製したこと以外は、実施例1と同様にして共重合体、ポジ型レジスト組成物を調製し、各種測定および評価を行った。結果を表2に示す。

なお、共重合体A10は、 α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2，2，2-トリフルオロエチル単位を54mol%、4-メチル- α -メチルスチレン単位を46mol%含む共重合体であった。

[0109]

[表2]

	共重合体										単量体(b) LUMO (eV)	Mw/Mn	単量体(b) LogP	パターン露光		現像		露光 マージン	レジスト パターン 形状
	種類	単量体(a)	単量体(b)	単量体(a)および 単量体(b) 以外の単量体	単量体の割合(mol%)			Mn	Mw	単量体(b) LogP				条件	種類	現像剤	条件		
					単量体(a)	単量体(b)	単量体(a)および 単量体(b) 以外の単量体												
実施例1	共重合体A1	ACAFPh	3-MOAMS	—	52	48	—	—	35000	58000	1.66	0.223	3.61	170°C/1min	EB描画	IPA	1min	A	A
実施例2	共重合体A2	ACAFPh	4-MOAMS	—	52	48	—	—	28700	56000	1.95	0.132	3.61	170°C/1min	EB描画	IPA	1min	A	A
実施例3	共重合体A3	ACAFPh	3,4-diMOAMS	—	54	46	—	—	30000	66000	2.20	0.437	3.49	170°C/1min	EB描画	IPA	1min	A	A
実施例4	共重合体A4	ACAFPh	3,4,5-triMOAMS	—	51	49	—	—	47800	98000	2.05	0.342	3.36	170°C/1min	EB描画	IPA	1min	B	A
実施例5	共重合体A5	ACAFPh	3,5-diMOAMS	—	53	47	—	—	40100	72000	1.80	0.371	3.49	170°C/1min	EB描画	IPA	1min	A	A
実施例6	共重合体A6	ACAFPh	3,4-diMOAMS	AMS	51	40	9	9	44800	72200	1.61	0.437	3.49	170°C/1min	EB描画	IPA	1min	A	A
実施例7	共重合体A7	ACAFPh	3,4-diMOAMS	AMS	49	27	24	24	46800	74800	1.60	0.437	3.49	170°C/1min	EB描画	IPA	1min	A	A
実施例8	共重合体A8	ACAFPh	3,4-diMOAMS	AMS	51	11	38	38	46800	75000	1.60	0.437	3.49	170°C/1min	EB描画	IPA	1min	B	A
比較例1	共重合体A9	ACAFPh	—	AMS	52	—	48	48	33300	60000	1.80	0.124	4.16	170°C/1min	EB描画	IPA	1min	C	B
比較例2	共重合体A10	ACAFPh	—	4-MAMS	54	—	46	46	24400	39000	1.60	0.201	4.23	170°C/1min	EB描画	IPA	1min	B	B

表 2 中、

「E B」は電子線を示し、

「A C A F P h」は、 α -クロロアクリル酸-1-フェニル-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチルを示し、

「A M S」は、 α -メチルスチレンを示し、

「3-MO A M S」は、3-メトキシ- α -メチルスチレンを示し、

「4-MO A M S」は、4-メトキシ- α -メチルスチレンを示し、

「3, 4-d i M O A M S」は、3, 4-ジメトキシ- α -メチルスチレンを示し、

「3, 4, 5-t r i M O A M S」は、3, 4, 5-トリメトキシ- α -メチルスチレンを示し、

「3, 5-d i M O A M S」は、3, 5-ジメトキシ- α -メチルスチレンを示し、

「4-M A M S」は、4-メチル- α -メチルスチレンを示し、

「I P A」は、イソプロピルアルコールを示す。

[0110] 表 2 に示す結果から、ヘテロ原子を有する所定の電子供与性基を有する単量体単位を含む共重合体を用いた実施例 1 ~ 8 では、露光マージンが広いとともに、良好な形状を有するレジストパターンを形成することができることがわかる。

産業上の利用可能性

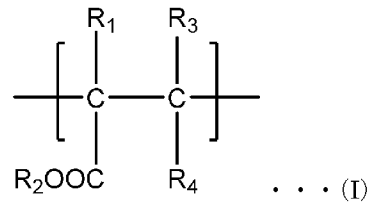
[0111] 本発明によれば、露光マージンが広く、かつ、良好な形状を有するレジストパターンを形成可能な共重合体およびポジ型レジスト組成物を提供することができる。

また本発明によれば、露光マージンが広く、かつ、良好な形状を有するレジストパターンを形成可能なレジストパターン形成方法を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（Ⅰ）：

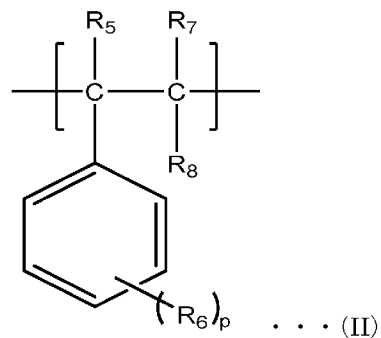
[化1]



（式（Ⅰ）中、 R_1 は、ハロゲン原子またはハロゲン原子で置換されたアルキル基であり、 R_2 は、有機基であり、 R_3 および R_4 は、水素原子、ハロゲン原子、非置換のアルキル基またはハロゲン原子で置換されたアルキル基であり、互いに同一でも異なってもよい。）
で表わされる単量体単位（Ⅰ）と、

下記式（ⅠⅠ）：

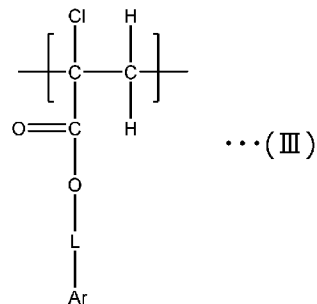
[化2]



（式（ⅠⅠ）中、 R_5 、 R_7 、および R_8 は、水素原子、ハロゲン原子、非置換のアルキル基またはハロゲン原子で置換されたアルキル基であり、互いに同一でも異なってもよく、 R_6 は、置換基を有していてもよい、ヘテロ原子を有する電子供与性基であり、 p は、1以上5以下の整数であり、 R_6 が複数存在する場合、当該複数の R_6 は結合して電子供与性を有する環を形成していてもよい。）
で表わされる単量体単位（ⅠⅠ）と、を含む、共重合体。

[請求項2] 前記単量体単位 (I) が、下記式 (III) :

[化3]



式 (III) 中、L は、フッ素原子を有する 2 価の連結基であり、Ar は、置換基を有していてもよい芳香環基である。))

で表される単量体単位である、請求項 1 に記載の共重合体。

[請求項3] 前記 R₅ が非置換のアルキル基であり、前記 R₇ および前記 R₈ が水素原子である、請求項 1 に記載の共重合体。

[請求項4] 前記 R₆ がアルコキシ基である、請求項 1 に記載の共重合体。

[請求項5] 前記単量体単位 (I) の最低空軌道 LUMO の計算値が 0.13 eV 以上である、請求項 1 に記載の共重合体。

[請求項6] 前記単量体単位 (I) の分配係数 Log P の計算値が 3.4 以上である、請求項 1 に記載の共重合体。

[請求項7] 請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の共重合体と、溶剤とを含む、ポジ型レジスト組成物。

[請求項8] 請求項 7 に記載のポジ型レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜を露光する工程と、

露光された前記レジスト膜を現像する工程と、を含む、レジストパターン形成方法。

[請求項9] 前記現像がアルコール系溶剤を用いて行われる、請求項 8 に記載のレジストパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/005585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F 220/22 (2006.01)i; G03F 7/039 (2006.01)i; G03F 7/20 (2006.01)i FI: C08F220/22; G03F7/039 501; 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) C08F220/22; G03F7/039; G03F7/20 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) 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 A	JP 2004-12898 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 15 January 2004 (2004-01-15) claims, examples	1, 3-9 2
X A	JP 2004-117688 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 15 April 2004 (2004-04-15) claims, examples	1, 3-9 2
X A	JP 2020-16699 A (ZEON CORPORATION) 30 January 2020 (2020-01-30) claims, examples	1, 3, 5-9 2, 4
A	WO 2020/066806 A1 (ZEON CORPORATION) 02 April 2020 (2020-04-02) claims, examples	1-9
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 April 2024		Date of mailing of the international search report 23 April 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/005585

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
JP	2004-12898	A	15 January 2004	US	2004/0009430	A1
				claims, examples		
				EP	1376232	A1
				KR	10-2004-0026098	A
JP	2004-117688	A	15 April 2004	US	2004/0072097	A1
				claims, examples		
				EP	1406122	A2
				KR	10-2004-0030306	A
JP	2020-16699	A	30 January 2020	(Family: none)		
WO	2020/066806	A1	02 April 2020	US	2021/0214481	A1
				claims, examples		
				EP	3868802	A1
				CN	112368308	A
				KR	10-2021-0064190	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08F 220/22(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i

FI: C08F220/22; G03F7/039 501; 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））

C08F220/22; G03F7/039; G03F7/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2024年

日本国実用新案登録公報

1996-2024年

日本国登録実用新案公報

1994-2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2004-12898 A（富士写真フイルム株式会社）15.01.2004（2004 - 01 - 15） 特許請求の範囲、実施例	1,3-9
A		2
X	JP 2004-117688 A（富士写真フイルム株式会社）15.04.2004（2004 - 04 - 15） 特許請求の範囲、実施例	1,3-9
A		2
X	JP 2020-16699 A（日本ゼオン株式会社）30.01.2020（2020 - 01 - 30） 特許請求の範囲、実施例	1,3,5-9
A		2,4
A	WO 2020/066806 A1（日本ゼオン株式会社）02.04.2020（2020 - 04 - 02） 請求の範囲、実施例	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.04.2024

国際調査報告の発送日

23.04.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

谷合 正光 4J 7879

電話番号 03-3581-1101 内線 3448

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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/JP2024/005585

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2004-12898	A	15.01.2004	US 2004/0009430 A1 特許請求の範囲、実施例 EP 1376232 A1 KR 10-2004-0026098 A	
JP	2004-117688	A	15.04.2004	US 2004/0072097 A1 特許請求の範囲、実施例 EP 1406122 A2 KR 10-2004-0030306 A	
JP	2020-16699	A	30.01.2020	(ファミリーなし)	
WO	2020/066806	A1	02.04.2020	US 2021/0214481 A1 特許請求の範囲、実施例 EP 3868802 A1 CN 112368308 A KR 10-2021-0064190 A	