

(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  
2019年10月3日(03.10.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/188595 A1

- (51) 国際特許分類:  
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)  
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)  
G03F 7/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/011492
- (22) 国際出願日: 2019年3月19日(19.03.2019)
- (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 2018-058907 2018年3月26日(26.03.2018) 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: 山本 慶(YAMAMOTO, Kei); 〒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). 大石 康史(OISHI, Yasufumi); 〒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). 丹呉 直紘(TANGO, Naohiro); 〒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). 高橋 秀知(TAKAHASHI, Hidenori); 〒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: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PRODUCTION METHOD THEREFOR, RESIST FILM, PATTERN FORMATION METHOD, AND METHOD FOR PRODUCING ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物及びその製造方法、レジスト膜、パターン形成方法、並びに、電子デバイスの製造方法

(57) Abstract: A photosensitive resin composition which comprises an ethylenically unsaturated compound, a resin which increases in polarity by the action of an acid, and metal atoms, wherein the total content of the metal atoms is 1 ppt to 30 ppb with respect to the total mass of the photosensitive resin composition and the content of the ethylenically unsaturated compound is 0.0001-1 mass% with respect to the total mass of the photosensitive resin composition; a method for producing the photosensitive resin composition; a resist film obtained from the photosensitive resin composition; and a pattern formation method and a method for producing an electronic device, in each of which the photosensitive resin composition is used.

(57) 要約: エチレン性不飽和化合物と、酸の作用により極性が増大する樹脂と、金属原子とを含み、上記金属原子の含有量の合計が、感光性樹脂組成物の全質量に対し、1 ppt 以上 30 ppb 以下であり、上記エチレン性不飽和化合物の含有量が、感光性樹脂組成物の全質量に対し、0.0001 質量% 以上 1 質量% 以下である感光性樹脂組成物及びその製造方法、並びに、上記感光性樹脂組成物を用いたレジスト膜、パターン形成方法及び電子デバイスの製造方法。



WO 2019/188595 A1

## 明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物及びその製造方法、レジスト膜、パターン形成方法、並びに、電子デバイスの製造方法

### 技術分野

[0001] 本開示は、感光性樹脂組成物及びその製造方法、レジスト膜、パターン形成方法、並びに、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、感光性組成物に含まれ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。その後、例えばアルカリ溶液を用いて、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。

上記方法において、アルカリ現像液としては、種々のものが提案されている。例えば、このアルカリ現像液として、2.38質量% TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）の水系アルカリ現像液が汎用的に用いられている。

[0003] 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。解像力を更に高める技術として、投影レンズと試料との間に高屈折率の液体（以下、「液浸液」ともいう。）を満たす方法（即ち、液浸法）が挙げられる。

また、従来の感光性樹脂組成物、及び、感光性樹脂組成物に使用される樹脂としては、例えば、特許文献1～4に記載されたものが知られている。

[0004] 特許文献1には、フォトレジスト用樹脂と溶剤とを含有する樹脂溶液における該フォトレジスト用樹脂の精製を、カラムクロマトグラフィーにより行うことを特徴とするフォトレジスト用樹脂の精製方法が記載されている。

特許文献2には、少なくとも酸によって分解してアルカリ可溶となる構造と、半導体基板に対する密着性を有する極性基を含有する脂環式炭化水素基を有するフォトレジスト用高分子化合物の製造において、単量体を重合開始剤により重合し、その重合溶液を貧溶剤に添加し、生成した高分子化合物の沈殿を、濾過操作を使用せずに、デカンテーションにより未反応単量体を除くことを特徴としたフォトレジスト用高分子化合物の製造方法が記載されている。

[0005] 特許文献3には、(A) 水不溶性かつアルカリ可溶性である樹脂、及び(B) 溶剤を含有し、且つ金属不純物の含有量が100ppb以下であることを特徴とする液浸露光用保護膜形成組成物が記載されている。

特許文献4には、[A] 塩基解離性基を含む構造単位(f)を有する含フッ素重合体を含有し、金属の合計含有量が30質量ppb以下である感放射線性樹脂組成物が記載されている。

[0006] 特許文献1：特開2010-13531号公報

特許文献2：特開2006-137829号公報

特許文献3：特開2006-30603号公報

特許文献4：特開2012-88574号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本開示の実施形態が解決しようとする課題は、調製後に経時させた感光性樹脂組成物を用いても、得られるパターンの直線性に優れる感光性樹脂組成物を提供することである。

本開示の他の実施形態が解決しようとする課題は、調製後に経時させた感光性樹脂組成物を用いても、得られるパターンの直線性に優れる感光性樹脂組成物の製造方法を提供することである。

本発明の更に他の実施形態が解決しようとする課題は、上記感光性樹脂組成物を用いたレジスト膜、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ことである。

### 課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> エチレン性不飽和化合物と、酸の作用により極性が増大する樹脂と、金属原子とを含み、上記金属原子の含有量の合計が、感光性樹脂組成物の全質量に対し、1 ppt 以上 30 ppb 以下であり、上記エチレン性不飽和化合物の含有量が、感光性樹脂組成物の全質量に対し、0.0001 質量% 以上 1 質量% 以下である感光性樹脂組成物。

<2> 上記金属原子の含有量が、1 ppt 以上 10 ppb 以下である<1> に記載の感光性樹脂組成物。

<3> 上記金属原子の含有量が、1 ppt 以上 1,000 ppt 以下である<1> 又は<2> に記載の感光性樹脂組成物。

<4> 上記エチレン性不飽和化合物の含有量が、感光性樹脂組成物の全質量に対し、0.0001 質量% 以上 0.5 質量% 以下である<1> ~<3> のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

<5> 上記エチレン性不飽和化合物の含有量が、感光性樹脂組成物の全質量に対し、0.0001 質量% 以上 0.1 質量% 以下である<1> ~<4> のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

<6> 有機溶剤を更に含有する<1> ~<5> のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

<7> 光酸発生剤を更に含有する<1> ~<6> のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

<8> 酸拡散制御剤を更に含有する<1> ~<7> のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

<9> 酸の作用により極性が増大する樹脂を混合する工程を含み、上記樹脂の金属原子の含有量の合計が、上記樹脂の全質量に対し、1 ppt 以上 3

0 p p b以下であり、上記樹脂に含まれる上記エチレン性不飽和化合物の含有量が、上記樹脂の全質量に対し、0.001質量%以上10質量%以下である<1>~<8>のいずれか1つに記載の感光性樹脂組成物の製造方法。

<10> 上記混合する工程が、上記樹脂と、金属原子の含有量の合計が1 p p t以上30 p p b以下である有機溶剤とを少なくとも混合する工程である<9>に記載の感光性樹脂組成物の製造方法。

<11> 上記混合する工程が、上記樹脂と、金属原子の含有量の合計が1 p p t以上1,000 p p b以下である光酸発生剤とを少なくとも混合する工程である<9>又は<10>に記載の感光性樹脂組成物の製造方法。

<12> 上記混合する工程が、上記樹脂と金属原子の含有量の合計が1 p p t以上1,000 p p b以下である酸拡散制御剤とを少なくとも混合する工程である<9>~<11>のいずれか1つに記載の感光性樹脂組成物の製造方法。

<13> <1>~<8>のいずれか1つに記載の感光性樹脂組成物の固化物であるレジスト膜。

<14> <13>に記載のレジスト膜を露光する工程、及び、露光した上記レジスト膜を現像する工程を含むパターン形成方法。

<15> <14>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] 本開示の実施形態によれば、調製後に経時させた感光性樹脂組成物を用いても、得られるパターンの直線性に優れる感光性樹脂組成物を提供することができる。

本開示の他の実施形態によれば、調製後に経時させた感光性樹脂組成物を用いても、得られるパターンの直線性に優れる感光性樹脂組成物の製造方法を提供することができる。

また、本発明の更に他の実施形態によれば、上記感光性樹脂組成物を用いたレジスト膜、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こ

とができる。

### 発明を実施するための形態

[0010] 以下において、本開示の内容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、本開示の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本開示はそのような実施態様に限定されるものではない。

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ことがあるが、本開示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、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含する。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。

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、特に断らない限り、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露光も含む。

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値及び上限値として含む意味で使用される。

[0011] 本明細書において、（メタ）アクリレートはアクリレート及びメタクリレートを表し、（メタ）アクリルはアクリル及びメタクリルを表す。

本明細書において、樹脂成分の重量平均分子量（M<sub>w</sub>）、数平均分子量（M<sub>n</sub>）、及び分散度（分子量分布ともいう）（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）は、GPC（G

el Permeation Chromatography) 装置 (東ソー (株) 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 (株) 製 TSK gel Multipore HXL-M、カラム温度:  $40^{\circ}\text{C}$ 、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。

[0012] 本明細書において組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する該当する複数の物質の合計量を意味する。

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

本明細書において「全固形分」とは、組成物の全組成から溶剤を除いた成分の総質量をいう。また、「固形分」とは、上述のように、溶剤を除いた成分であり、例えば、 $25^{\circ}\text{C}$ において固体であっても、液体であってもよい。

本明細書において、「質量%」と「重量%」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

また、本明細書において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[0013] (感光性樹脂組成物)

本開示に係る感光性樹脂組成物は、エチレン性不飽和化合物と、酸の作用により極性が増大する樹脂と、金属原子とを含み、上記金属原子の含有量の合計が、感光性樹脂組成物の全質量に対し、 $1\text{ppt}$ 以上 $30\text{ppb}$ 以下であり、上記エチレン性不飽和化合物の含有量が、感光性樹脂組成物の全質量に対し、 $0.0001$ 質量%以上 $1$ 質量%以下である。

[0014] 本発明者らが鋭意検討した結果、上記構成をとることにより、経時後において得られるパターンの直線性に優れる感光性樹脂組成物を提供できること

を見出した。

上記構成による優れた効果の作用機構は明確ではないが、以下のように推定している。

感光性樹脂組成物を作製する際に、各素材中に金属原子が高濃度の状態で存在すると、経時につれて、樹脂中に含まれるエチレン性不飽和化合物は、金属原子又は金属原子を有する化合物と上記エチレン性不飽和化合物とが会合し、ろ過などでも全ては除去できないような粒径の小さな粒子を形成すると推定している。感光性樹脂組成物からの上記粒子の除去はあまりに小さいため困難であり、感光性樹脂組成物を塗布露光しパターンを形成した際に、得られるパターンの直線性に劣ると推定される。

本開示に係る感光性樹脂組成物において、金属原子の含有量の合計が、感光性樹脂組成物の全質量に対し、1 p p t 以上30 p p b 以下であり、上記エチレン性不飽和化合物の含有量が、感光性樹脂組成物の全質量に対し、0.0001質量%以上1質量%以下であることにより、感光性樹脂組成物を作製し、経時させた後であっても、上記粒子の生成を抑制し、得られるパターンの直線性に優れると推定される。

また、感光性樹脂組成物中における金属原子、又は、上記エチレン性不飽和化合物の量が少ないと、露光後における加熱時の酸拡散性が十分でなく、得られるパターンの直線性に劣ることを本発明者らは見出した。この現象については、本開示に係る感光性樹脂組成物において、金属原子の含有量の合計が、感光性樹脂組成物の全質量に対し、1 p p t 以上であり、上記エチレン性不飽和化合物の含有量が、感光性樹脂組成物の全質量に対し、0.0001質量%以上であることにより、上記粒子の生成量が寄与し、上記粒子が適度な量存在することにより、上記感光性樹脂組成物中で適切な酸拡散性を誘起し、得られるパターンの直線性に優れると推定している。

[0015] 本開示に係る感光性樹脂組成物は、レジスト組成物であることが好ましく、ポジ型のレジスト組成物であっても、ネガ型のレジスト組成物であってもよい。また、アルカリ現像用のレジスト組成物であっても、有機溶剤現像用

のレジスト組成物であってもよい。

本開示に係る感光性樹脂組成物は、化学増幅型感光性樹脂組成物であることが好ましい。

以下、本開示に係る感光性樹脂組成物（単に「組成物」ともいう。）に含まれる各成分の詳細について説明する。

[0016] <金属原子の含有量>

本開示に係る感光性樹脂組成物は、金属原子の含有量（単に「金属含有量」ともいう。）の合計が、感光性樹脂組成物の全質量に対し、1 ppt 以上 30 ppb 以下である。

本開示における「金属原子」は、Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、及び、Biとする。

これら金属原子は、通常の実操作において感光性樹脂組成物に含まれる金属原子である。

また、上記金属原子の含有量の合計とは、これら金属の総含有量である。

更に、本開示に係る感光性樹脂組成物における金属原子は、含有形式は特に制限はなく、塩等の化合物の状態を含んでいても、単体の状態を含んでいても、イオンの状態を含んでいてもよい。

[0017] 本開示に係る感光性樹脂組成物における金属原子の含有量の合計は、経時後において得られるパターンの直線性の観点から、感光性樹脂組成物の全質量に対し、1 ppt 以上 10 ppb 以下であることが好ましく、1 ppt 以上 5 ppb 以下であることがより好ましく、1 ppt 以上 1,000 ppt 以下であることが更に好ましく、5 ppt 以上 100 ppt 以下であることが特に好ましい。

[0018] 本開示における感光性樹脂組成物及び上記樹脂等における金属原子の含有量は、以下に示す方法により測定するものとする。

なお、感光性樹脂組成物中における金属原子の含有量は、例えば、ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry) を用いて測定することができる。

上記金属原子は、感光性樹脂組成物中に添加されてもよいし、感光性樹脂組成物の製造工程において意図せずに感光性樹脂組成物中に混合されるものであってもよい。感光性樹脂組成物の製造工程において意図せずに混合される場合としては例えば、金属原子が、感光性樹脂組成物の製造に用いる原料（例えば、有機溶剤）に含有されている場合、及び、感光性樹脂組成物の製造工程で混合する等が挙げられるが、上記に制限されない。

[0019] <エチレン性不飽和化合物、及び、酸の作用により極性が増大する樹脂>

本開示に係る感光性樹脂組成物は、エチレン性不飽和化合物、及び、酸の作用により極性が増大する樹脂（以下、「樹脂（A）」ともいう。）を含み、上記エチレン性不飽和化合物の含有量が、感光性樹脂組成物の全質量に対し、0.0001質量%以上1質量%以下である。

本開示に係る感光性樹脂組成物においては、エチレン性不飽和化合物の含有量を上記範囲とすることにより、金属原子又は金属原子を有する化合物と上記エチレン性不飽和化合物とが会合し、ろ過などでも全ては除去できないような粒径の小さな粒子を形成することを抑制し、経時後において得られるパターンの直線性に優れると推定している。

本開示に係る感光性樹脂組成物における上記エチレン性不飽和化合物は、上記樹脂の重合時に使用されたエチレン性不飽和化合物を含むことが好ましく、感光性樹脂組成物に含まれるエチレン性不飽和化合物の全質量に対し、上記樹脂の重合時に使用されたエチレン性不飽和化合物が50質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましく、100質量%であることが特に好ましい。

上記エチレン性不飽和化合物に該当するか否かは、上記樹脂を構造解析し、モノマー単位等の構成単位により、対応するエチレン性不飽和化合物であ

るか否かを判断し、上記樹脂の重合時に使用されたエチレン性不飽和化合物に該当するか否かを判断するものとする。

上記エチレン性不飽和化合物は、エチレン性不飽和結合を1～4つ有していることが好ましく、1つであることがより好ましい。更に、上記エチレン性不飽和化合物は、単量体のモノマーであることが好ましい。

また、上記エチレン性不飽和化合物の分子量は、28～1,000が好ましく、50～800がより好ましく、100～600が特に好ましい。

[0020] 上記エチレン性不飽和化合物としては、上記樹脂の重合時に使用されたエチレン性不飽和化合物以外を用いてもよく、例えば、公知のエチレン性不飽和化合物を用いることができる。

[0021] 上記エチレン性不飽和化合物の含有量は、感光性樹脂組成物の全質量に対し、0.0001質量%以上1質量%以下であり、経時後において得られるパターンの直線性の観点から、0.0001質量%以上0.5質量%以下であることが好ましく、0.0001質量%以上0.4質量%以下であることがより好ましく、0.0001質量%以上0.2質量%以下であることが更に好ましく、0.0001質量%以上0.1質量%以下であることが特に好ましく、0.0001質量%以上0.08質量%以下であることが最も好ましい。

[0022] 本開示における感光性樹脂組成物における上記エチレン性不飽和化合物の含有量は、以下に示す方法により測定するものとする。

エチレン性不飽和化合物の含有量は、GCMS（ガスクロマトグラフ質量分析装置；gas chromatography mass spectrometry）を用いて測定することができる。

エチレン性不飽和化合物は感光性樹脂組成物中に添加されてもよいし、感光性樹脂組成物の製造工程において意図せずに感光性樹脂組成物中に混合されるものであってもよい。感光性樹脂組成物の製造工程において意図せずに混合される場合としては例えば、感光性樹脂組成物の製造に用いる原料（例えば、樹脂製造時のモノマー）に含有されている場合、及び、感光性樹脂組

成物の製造工程で混合する等が挙げられるが、上記に制限されない。

[0023] 上記酸の作用により極性が増大する樹脂（樹脂（A））は、エチレン性不飽和化合物を少なくとも重合してなる樹脂であることが好ましい。

また、酸の作用により極性が増大する樹脂は、酸分解性基を有することが好ましく、酸分解性基を有する構成単位を有する樹脂であることがより好ましい。

この場合、後述する本開示に係るパターン形成方法において、現像液としてアルカリ現像液を採用した場合には、ポジ型パターンが好適に形成され、現像液として有機系現像液を採用した場合には、ネガ型パターンが好適に形成される。

[0024] [酸分解性基を有する構成単位]

樹脂（A）は、酸分解性基を有する構成単位を有することが好ましい。

[0025] 樹脂（A）としては、公知の樹脂を適宜使用することができる。例えば、米国特許出願公開第2016/0274458号明細書の段落0055～0191、米国特許出願公開第2015/0004544号明細書の段落0035～0085、米国特許出願公開第2016/0147150号明細書の段落0045～0090に開示された公知の樹脂を樹脂（A）として好適に使用できる。

[0026] 酸分解性基は、極性基が酸の作用により分解し脱離する基（脱離基）で保護された構造を有することが好ましい。

極性基としては、カルボキシ基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、及びトリス（アルキルスルホニル）メチレン基等の酸性基（2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中で解離する基）、並びに、アルコ

ール性水酸基等が挙げられる。

[0027] なお、アルコール性水酸基とは、炭化水素基に結合した水酸基であって、芳香環上に直接結合した水酸基（フェノール性水酸基）以外の水酸基をいい、水酸基として $\alpha$ 位がフッ素原子などの電子求引性基で置換された脂肪族アルコール（例えば、ヘキサフルオロイソプロパノール基など）は除く。アルコール性水酸基としては、 $pK_a$ （酸解離定数）が12以上20以下の水酸基であることが好ましい。

[0028] 好ましい極性基としては、カルボキシ基、フェノール性水酸基、及びスルホン酸基が挙げられる。

[0029] 酸分解性基として好ましい基は、これらの基の水素原子を酸の作用により脱離する基（脱離基）で置換した基である。

酸の作用により脱離する基（脱離基）としては、例えば、 $-C(R^{36})(R^{37})(R^{38})$ 、 $-C(R^{36})(R^{37})(OR^{39})$ 、及び $-C(R^{01})(R^{02})(OR^{39})$ 等を挙げることができる。

式中、 $R^{36}\sim R^{39}$ はそれぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。 $R^{36}$ と $R^{37}$ とは、互いに結合して環を形成してもよい。

$R^{01}$ 及び $R^{02}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。

[0030]  $R^{36}\sim R^{39}$ 、 $R^{01}$ 及び $R^{02}$ のアルキル基は、炭素数1～8の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、ヘキシル基、及びオクチル基等を挙げることができる。

$R^{36}\sim R^{39}$ 、 $R^{01}$ 及び $R^{02}$ のシクロアルキル基は、単環型でも、多環型でもよい。単環型としては、炭素数3～8のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6～20のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、

$\alpha$ -ピネル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、及びアンドロスタニル基等を挙げることができる。なお、シクロアルキル基中の少なくとも1つの炭素原子が酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

$R^{36} \sim R^{39}$ 、 $R^{01}$ 及び $R^{02}$ のアリール基は、炭素数6～10のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントリル基等を挙げることができる。

$R^{36} \sim R^{39}$ 、 $R^{01}$ 及び $R^{02}$ のアラルキル基は、炭素数7～12のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、及びナフチルメチル基等を挙げることができる。

$R^{36} \sim R^{39}$ 、 $R^{01}$ 及び $R^{02}$ のアルケニル基は、炭素数2～8のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、及びシクロヘキセニル基等を挙げることができる。

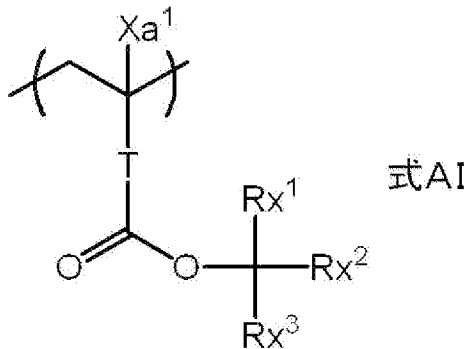
$R^{36}$ と $R^{37}$ とが互いに結合して形成される環としては、シクロアルキル基（単環又は多環）であることが好ましい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、又は、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

[0031] 酸分解性基として、クミルエステル基、エノールエステル基、アセタールエステル基、又は第3級アルキルエステル基等が好ましく、アセタール基、又は、第3級アルキルエステル基がより好ましい。

[0032] 樹脂(A)は、酸分解性基を有する構成単位として、焦点深度の許容度及びパターン直線性の観点から、下記式A1で表される構成単位を有することが好ましい。

[0033]

[化1]



[0034] 式A I中、X a<sup>1</sup>は、水素原子、フッ素原子以外のハロゲン原子、又は1価の有機基を表し、Tは、単結合又は2価の連結基を表し、R x<sup>1</sup>～R x<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、R x<sup>1</sup>～R x<sup>3</sup>のいずれか2つが結合して環構造を形成してもよく、形成しなくてもよい。

[0035] Tの2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、-C O O-R t-、及び-O-R t-等が挙げられる。式中、R tは、アルキレン基、シクロアルキレン基又はアリーレン基を表し、

Tは、単結合又は-C O O-R t-が好ましい。R tは、炭素数1～5の鎖状アルキレン基が好ましく、-C H<sub>2</sub>-、-(C H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-、又は-(C H<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-がより好ましい。Tは、単結合であることがより好ましい。

[0036] X a<sup>1</sup>は、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。

X a<sup>1</sup>のアルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、水酸基、及びフッ素原子以外のハロゲン原子が挙げられる。

X a<sup>1</sup>のアルキル基は、炭素数1～4が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、及び、ヒドロキシメチル基等が挙げられる。X a<sup>1</sup>のアルキル基は、メチル基であることが好ましい。

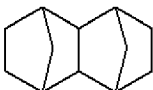
[0037] R x<sup>1</sup>、R x<sup>2</sup>及びR x<sup>3</sup>のアルキル基としては、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基などが好ましく挙げられる。アルキル基の炭素数としては、1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が更に好ましい。R x<sup>1</sup>、R x<sup>2</sup>及びR x<sup>3</sup>のアルキル基は、炭素間結合

の一部が二重結合であってもよい。

$R \times 1$ 、 $R \times 2$ 及び $R \times 3$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの単環のシクロアルキル基、又は、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、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

[0038]  $R \times 1$ 、 $R \times 2$ 及び $R \times 3$ の2つが結合して形成する環構造としては、シクロペンチル環、シクロヘキシル環、シクロヘプチル環、及びシクロオクタン環などの単環のシクロアルカン環、又はノルボルナン環、テトラシクロデカン環、テトラシクロドデカン環、及びアダマンタン環などの多環のシクロアルキル環が好ましい。シクロペンチル環、シクロヘキシル環、又はアダマンタン環がより好ましい。 $R \times 1$ 、 $R \times 2$ 及び $R \times 3$ の2つが結合して形成する環構造としては、下記に示す構造も好ましい。

[0039] [化2]



[0040] 以下に式A1で表される構成単位に相当するモノマーの具体例を挙げるが、本開示は、これらの具体例に限定されない。下記の具体例は、式A1における $X a 1$ がメチル基である場合に相当するが、 $X a 1$ は、水素原子、フッ素原子以外のハロゲン原子、又は1価の有機基に任意に置換することができる。

[0041]



[0043] また、樹脂（A）は、酸分解性基を有する構成単位として、米国特許出願公開第2016/0070167号明細書の段落0363～0364に記載された酸の作用により分解してアルコール性水酸基を生じる基を含む構成単位を有していてもよい。

[0044] 樹脂（A）は、酸分解性基を有する構成単位を、1種単独で含んでもよく、2種以上を含んでもよい。

[0045] 樹脂（A）に含まれる酸分解性基を有する構成単位の含有量（酸分解性基を有する構成単位が複数存在する場合はその合計）は、樹脂（A）の全構成単位に対して、10モル%～90モル%が好ましく、20モル%～80モル%がより好ましく、30モル%～70モル%が更に好ましい。

なお、本開示において、「構成単位」の含有量をモル比で規定する場合、上記「構成単位」は「モノマー単位」と同義であるものとする。また、本開示において上記「モノマー単位」は、高分子反応等により重合後に修飾されていてもよい。以下においても同様である。

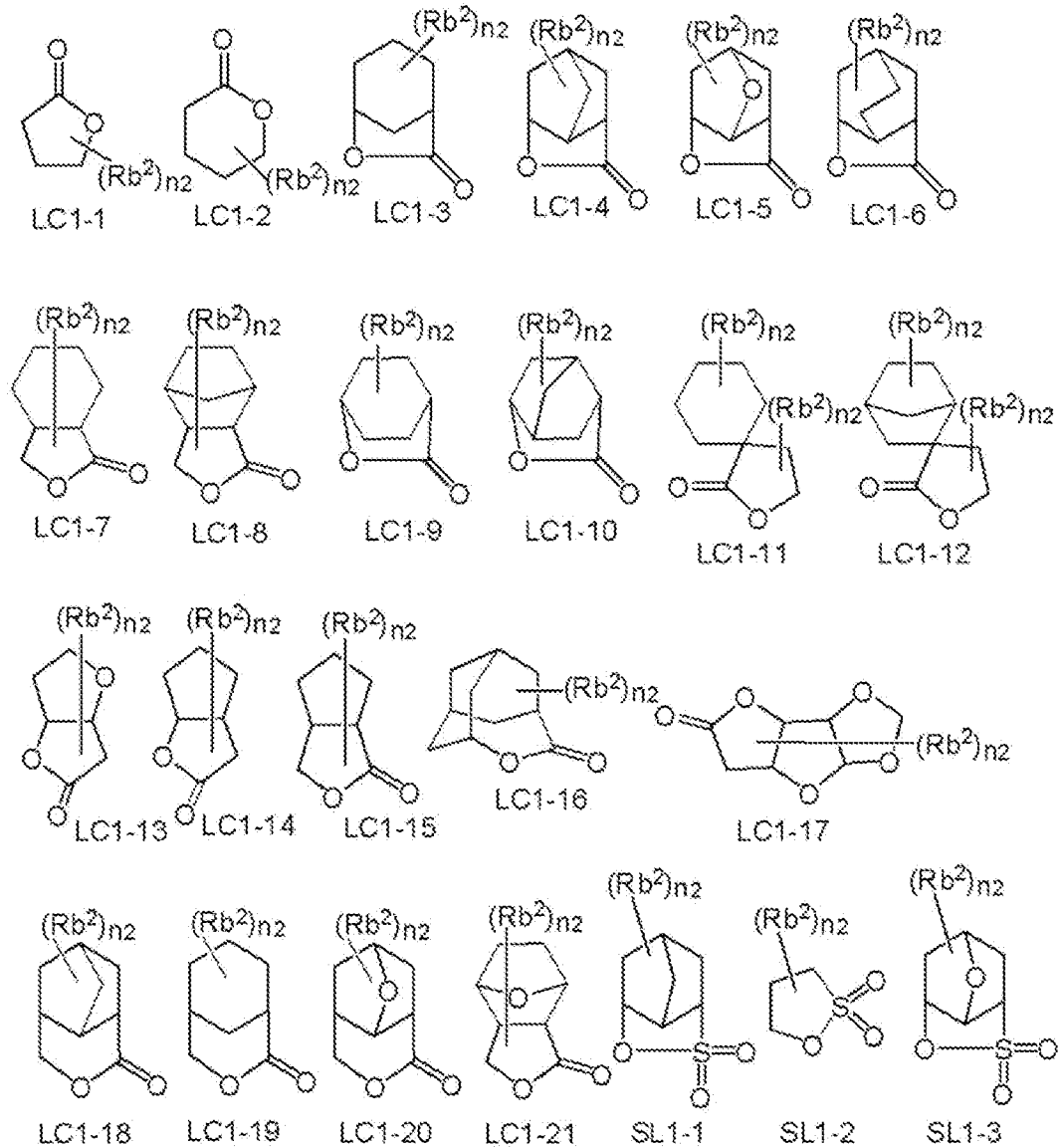
[0046] [ラクトン構造、スルトン構造、及びカーボネート構造よりなる群から選択される少なくとも1種を有する構成単位]

樹脂（A）は、ラクトン構造、スルトン構造、及びカーボネート構造よりなる群から選択される少なくとも1種を有する構成単位を有することが好ましい。

[0047] ラクトン構造又はスルトン構造としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有していればいずれでも用いることができるが、好ましくは5～7員環ラクトン構造又は5～7員環スルトン構造であり、5～7員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているもの、又は5～7員環スルトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものがより好ましい。下記式LC1-1～LC1-21のいずれかで表されるラクトン構造、又は下記式SL1-1～SL1-3のいずれかで表されるスルトン構造を有する構成単位を有することが更に好ましい。また、ラクトン構造又はスルトン構造が主鎖に直接結合していて

もよい。好ましい構造としてはLC1-1、LC1-4、LC1-5、LC1-8、LC1-16、LC1-21、SL1-1である。

[0048] [化4]



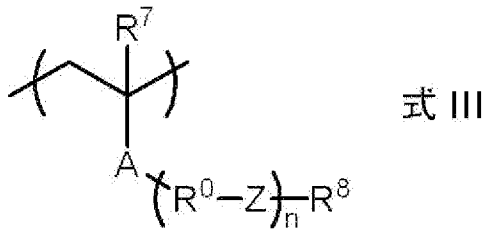
[0049] ラクトン構造部分又はスルトン構造部分は、置換基 ( $Rb^2$ ) を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基 ( $Rb^2$ ) としては、炭素数1~8のアルキル基、炭素数4~7のシクロアルキル基、炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数2~8のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、フッ素原子以外のハロゲン原子、水酸基、シアノ基、及び酸分解性基などが挙げられる。より好ましくは炭素数1~4のアルキル基、シアノ基、及び酸分解性基

である。n 2は、0～4の整数を表す。n 2が2以上の時、複数存在する置換基 (R b 2) は、同一でも異なってもよい。また、複数存在する置換基 (R b 2) 同士が結合して環を形成してもよい。

[0050] ラクトン構造又はスルトン構造を有する構成単位は、焦点深度の許容度及びパターン直線性の観点から、下記式 III で表される構成単位であることが好ましい。

また、酸分解性基を有する構成単位を有する樹脂は、焦点深度の許容度及びパターン直線性の観点から、下記式 III で表される構成単位を含むことが好ましい。

[0051] [化5]



[0052] 上記式 III 中、

Aは、エステル結合 (—COO—で表される基) 又はアミド結合 (—CONH—で表される基) を表す。

nは、—R<sup>0</sup>—Z—で表される構造の繰り返し数であり、0～5の整数を表し、0又は1であることが好ましく、0であることがより好ましい。nが0である場合、—R<sup>0</sup>—Z—は存在せず、AとR<sup>8</sup>とが単結合により結合される。

R<sup>0</sup>は、アルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表す。R<sup>0</sup>は、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、アルキレン基、シクロアルキレン基、又はその組み合わせを表す。

Zは、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合又はウレア結合を表す。Zは、複数個ある場合にはそれぞれ独立に、単結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合又はウレア結合を表す。

$R^8$ は、ラクトン構造又はスルトン構造を有する1価の有機基を表す。

$R^7$ は、水素原子、フッ素原子以外のハロゲン原子又は1価の有機基（好ましくはメチル基）を表す。

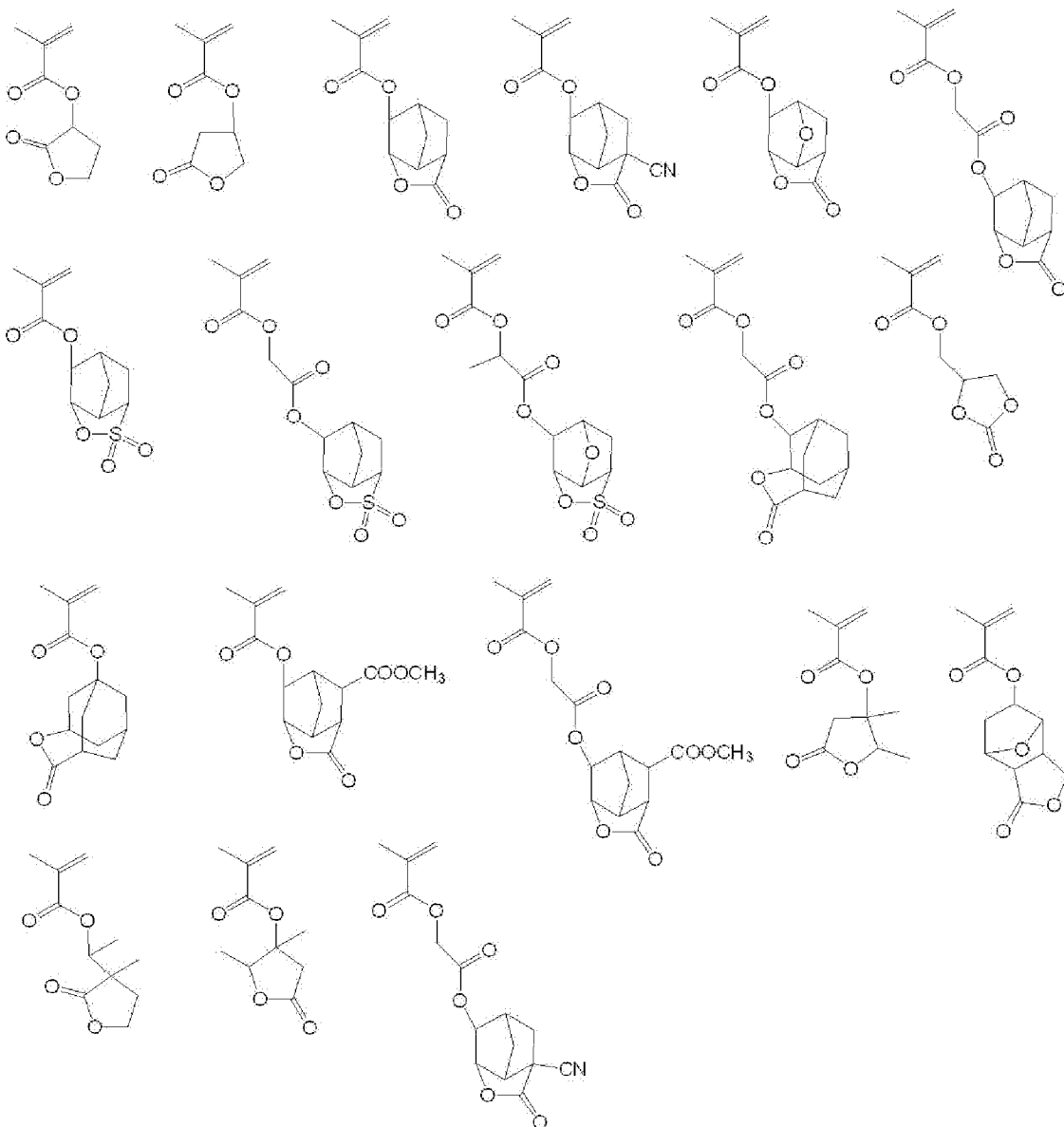
[0053]  $R^0$ のアルキレン基又はシクロアルキレン基は置換基を有してもよい。

Zは好ましくは、エーテル結合、又はエステル結合であり、より好ましくはエステル結合である。

[0054] 以下に式ⅠⅠⅠで表される構成単位に相当するモノマーの具体例、及び後述する式A-1で表される構成単位に相当するモノマーの具体例を挙げるが、本開示は、これらの具体例に限定されない。下記の具体例は、式ⅠⅠⅠにおける $R^7$ 及び後述する式A-1における $R_{A^1}$ がメチル基である場合に相当するが、 $R^7$ 及び $R_{A^1}$ は、水素原子、フッ素原子以外のハロゲン原子、又は1価の有機基に任意に置換することができる。

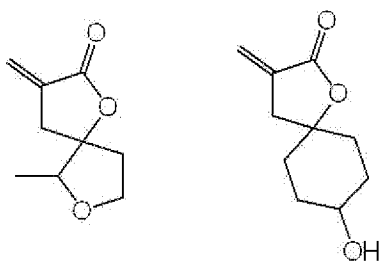
[0055]

[化6]



[0056] 上記モノマーの他に下記に示すモノマーも樹脂（A）の原料として好適に用いられる。

[0057] [化7]

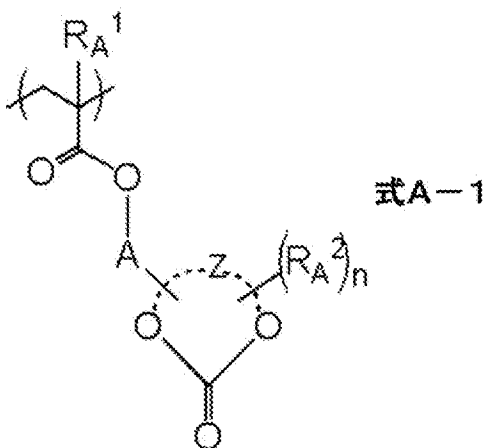


[0058] 樹脂（A）は、カーボネート構造を有する構成単位を有していてもよい。

カーボネート構造は、環状炭酸エステル構造であることが好ましい。

環状炭酸エステル構造を有する構成単位は、下記式 A-1 で表される構成単位であることが好ましい。

[0059] [化8]



[0060] 式 A-1 中、 $R_A^1$  は、水素原子、フッ素原子以外のハロゲン原子又は 1 価の有機基（好ましくはメチル基）を表し、 $n$  は 0 以上の整数を表し、 $R_A^2$  は、置換基を表す。 $R_A^2$  は、 $n$  が 2 以上の場合は各々独立して、置換基を表し、 $A$  は、単結合、又は 2 価の連結基を表し、 $Z$  は、式中の  $-O-C(=O)-O-$  で表される基と共に単環構造又は多環構造を形成する原子団を表す。

[0061] 樹脂 (A) は、ラクトン構造、スルトン構造、及びカーボネート構造よりなる群から選択される少なくとも 1 種を有する構成単位として、米国特許出願公開第 2016/0070167 号明細書の段落 0370~0414 に記載の構成単位を有することも好ましい。

[0062] 樹脂 (A) は、少なくとも 2 つのラクトン構造を有する構成単位 (a) (以下、「構成単位 (a)」ともいう。) を有していることが好ましい。

少なくとも 2 つのラクトン構造は、例えば、少なくとも 2 つのラクトン構造が縮環している構造であってもよく、また、少なくとも 2 つのラクトン構造が単結合又は連結基によって連結している構造であってもよい。

構成単位 (a) が有するラクトン構造は、特に限定されないが、5~7 員環ラクト

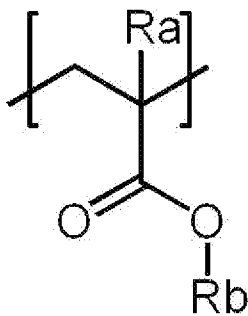
ン構造が好ましく、5～7員環ラクトン構造にビスクロ構造、スピロ構造を形成する形で

他の環構造が縮環しているものが好ましい。

上記ラクトン構造は、例えば、上述したLC1-1～LC1-21のいずれかで表されるラクトン構造が好ましく挙げられる。

[0063] 少なくとも2つのラクトン構造を有する構成単位（以下、「構成単位（a）」ともいう。）は、下記式L-1で表される構成単位であることが好ましい。

[0064] [化9]



式L-1

[0065] 式L-1中、Raは、水素原子又はアルキル基を表し、Rbは、2つ以上のラクトン構造を有する部分構造を表す。

[0066] Raのアルキル基は、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。Raのアルキル基は置換されていてもよい。置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子やメルカプト基、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t-ブトキシ基、ベンジルオキシ基等のアルコキシ基、アセチル基、プロピオニル基等のアセトキシ基が挙げられる。Raは、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、及び、ヒドロキシメチル基が好ましい。

[0067] Rb部分構造が有するラクトン構造は、例えば、上述したラクトン構造が挙げられる。

Rbの2つ以上のラクトン構造を有する部分構造は、例えば、少なくとも2つのラクトン構造が単結合又は連結基によって連結している構造、及び、

少なくとも2つのラクトン構造が縮環している構造が好ましい。

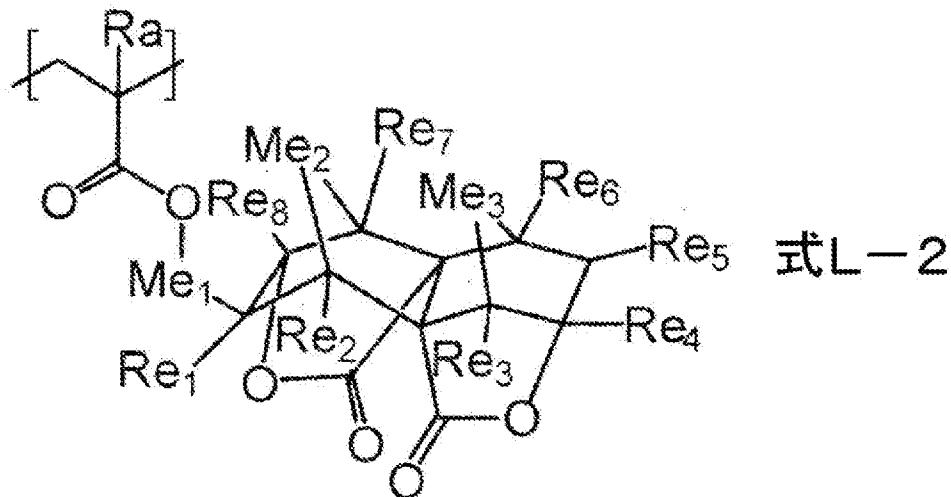
少なくとも2つのラクトン構造が縮環している構造を有する構成単位 (a 1)、及び、少なくとも2つのラクトン構造が単結合又は連結基によって連結している構造を有する構成単位 (a 2) について、以下に各々説明する。

[0068] ー少なくとも2つのラクトン構造が縮環している構造を有する構成単位 (a 1) ー

少なくとも2つのラクトン構造が縮環している構造は、2つ又は3つのラクトン構造が縮環している構造であることが好ましく、また、2つのラクトン構造が縮環している構造であることがより好ましい。

少なくとも2つのラクトン構造が縮環している構造を有する構成単位 (以下、「構成単位 (a 1)」ともいう。) は、例えば、下記式L-2で表される構成単位が挙げられる。

[0069] [化10]



[0070] 式L-2中、Raは、式L-1のRaと同義であり、Re<sub>1</sub>~Re<sub>8</sub>はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、Me<sub>1</sub>は、単結合又は2価の連結基を表し、Me<sub>2</sub>及びMe<sub>3</sub>はそれぞれ独立に、2価の連結基を表す。

[0071] Re<sub>1</sub>~Re<sub>8</sub>のアルキル基は、例えば、炭素数5以下であることが好ましく、また、炭素数1であることがより好ましい。

Re<sub>1</sub>~Re<sub>8</sub>の炭素数5以下のアルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-

ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*s*-ペンチル基、*t*-ペンチル基などが挙げられる。

中でも、 $Re_1 \sim Re_8$ は、水素原子が好ましい。

[0072]  $Me_1$ の2価の連結基は、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、及び、これらの2つ以上の基を組み合わせた基が挙げられる。

$Me_1$ のアルキレン基は、例えば、炭素数1~10であることが好ましい。また、炭素数1又は2であることがより好ましく、炭素数1又は2のアルキレン基としては、例えば、メチレン基又はエチレン基が好ましい。

$Me_1$ のアルキレン基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、例えば、メチレン基、エタン-1, 1-ジイル基、エタン-1, 2-ジイル基、プロパン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 3-ジイル基、プロパン-2, 2-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル、ヘキサン-1, 6-ジイル基などが挙げられる。

$Me_1$ のシクロアルキレン基は、例えば、炭素数5~10であることが好ましく、また、炭素数5又は6であることがより好ましい。

$Me_1$ のシクロアルキレン基は、例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロデシレン基などが挙げられる。

$Me_1$ の2価の連結基として、上記2つ以上の基を組み合わせた基は、例えば、アルキレン基と $-COO-$ とを組み合わせた基、及び、 $-OCO-$ とアルキレン基とを組み合わせた基が好ましい。また、上記2つ以上の基を組み合わせた基は、メチレン基と $-COO-$ 基とを組み合わせた基、及び、 $-COO-$ 基とメチレン基と組み合わせた基がより好ましい。

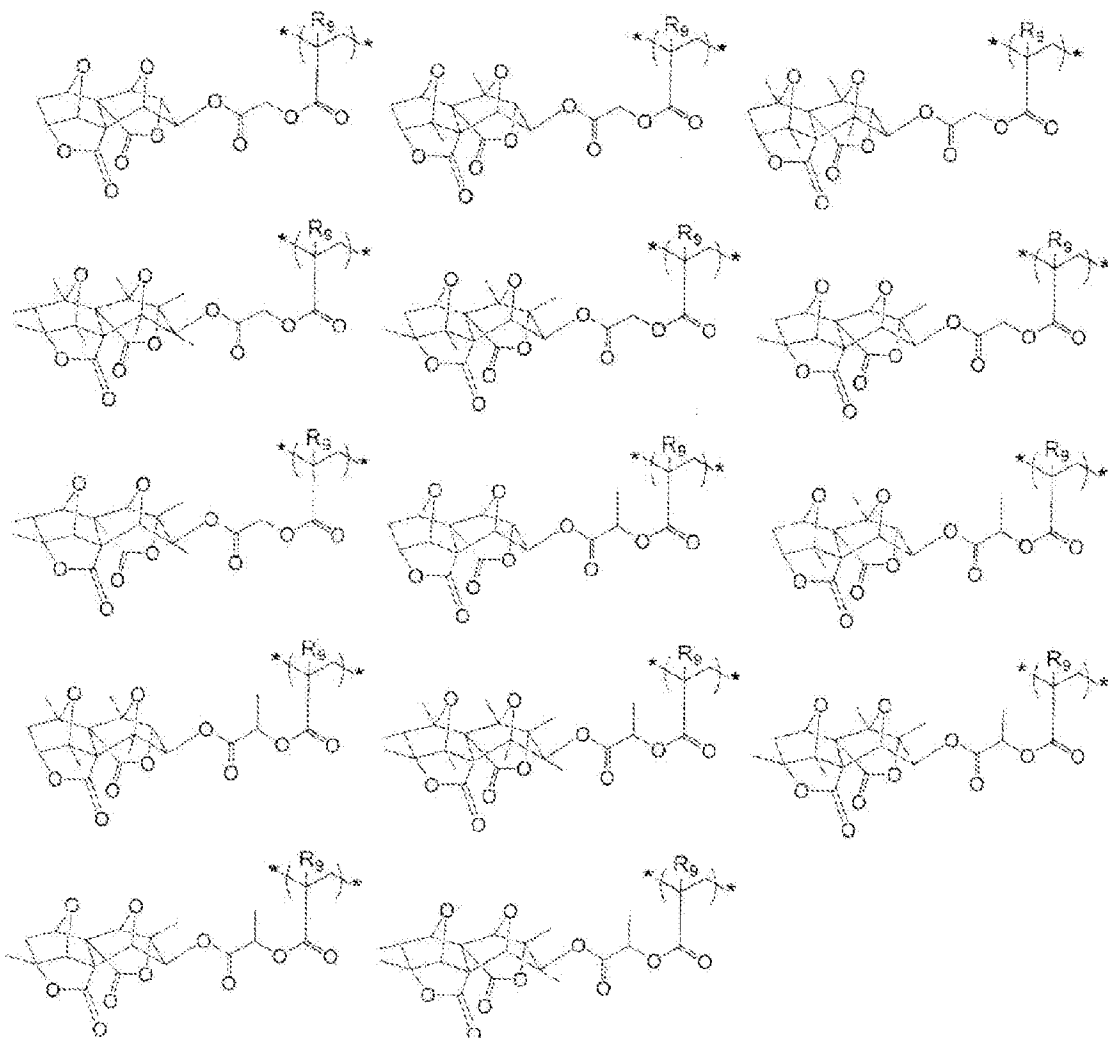
[0073]  $Me_2$ 及び $Me_3$ の2価の連結基は、例えば、アルキレン基、 $-O-$ などが挙げられる。 $Me_2$ 及び $Me_3$ の2価の連結基は、メチレン基、エチレン基、 $-O-$ が好ましく、 $-O-$ がより好ましい。

[0074] 構成単位(a1)に対応するモノマーは、例えば、特開2015-160

836号公報に記載された方法によって合成することができる。

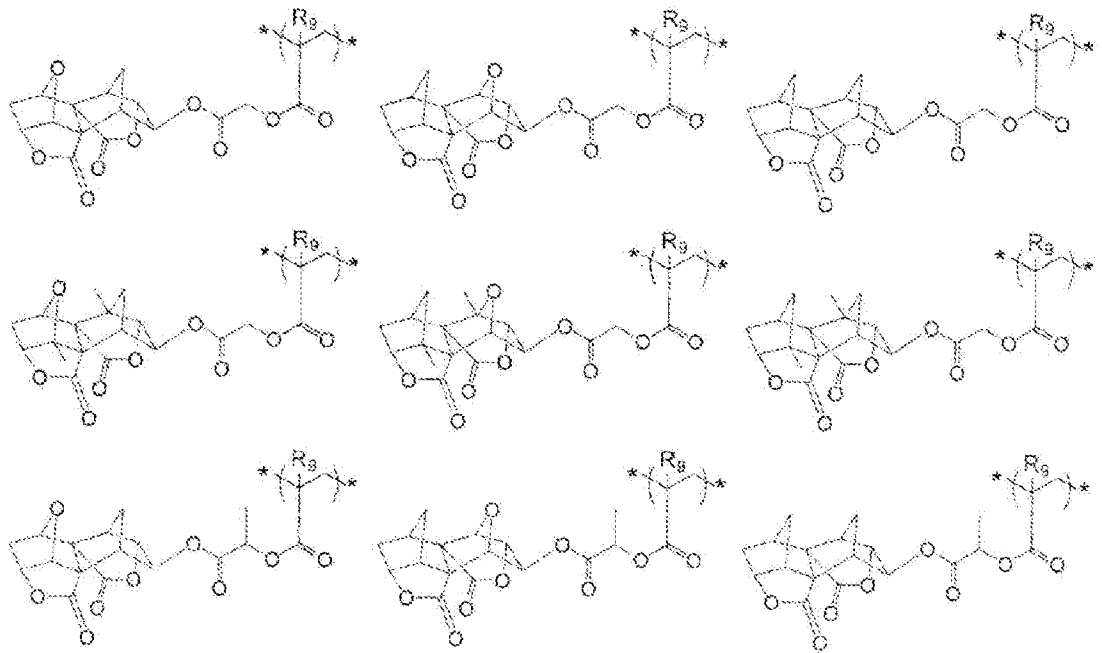
[0075] 以下に、構成単位 (a 1) の具体例を示すが、本開示はこれに限定されるものではない。以下の各式中、R<sub>9</sub>は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基を表し、\*は他の構成単位との結合位置を表す。

[0076] [化11]

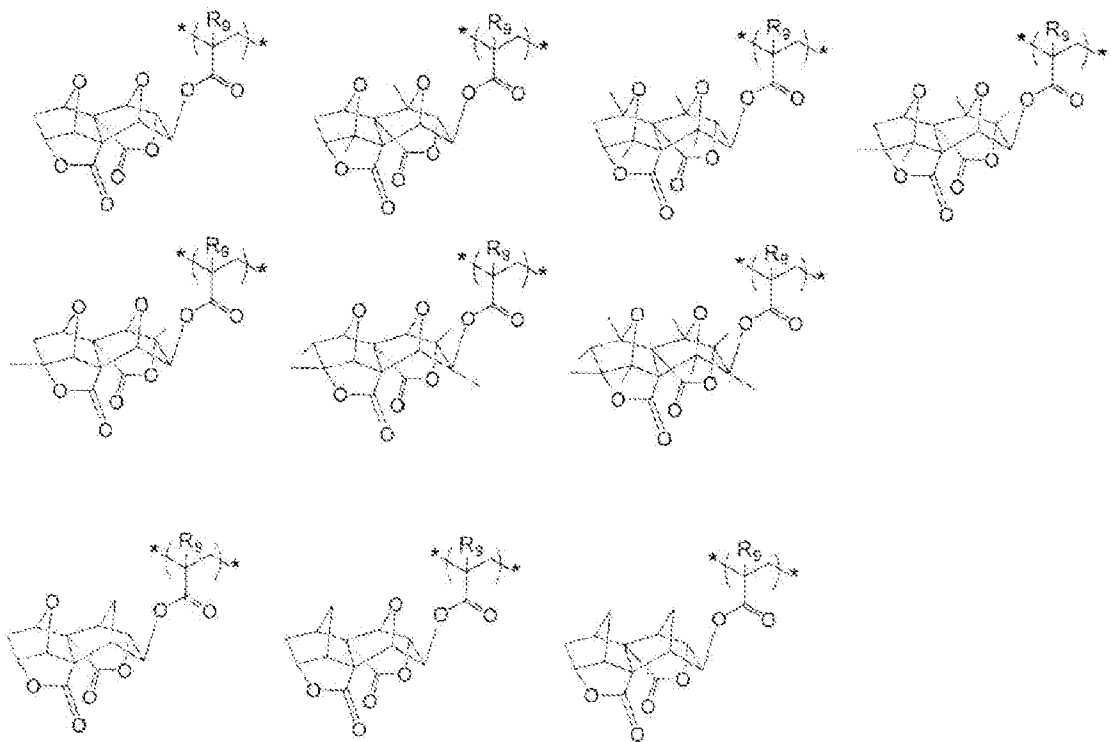


[0077]

[化12]



[0078] [化13]



[0079] ー少なくとも2つのラクトン構造が単結合又は連結基によって連結している構造を有する構成単位 (a 2) ー

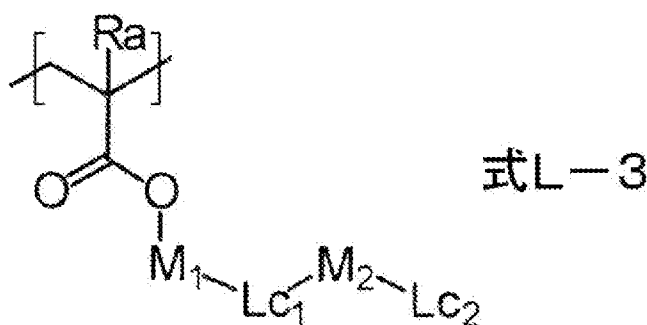
少なくとも2つのラクトン構造が単結合又は連結基によって連結している

構造は、2～4つのラクトン構造が単結合又は連結基によって連結している構造であることが好ましく、また、2つのラクトン構造が単結合又は連結基によって連結している構造であることがより好ましい。

連結基は、例えば、後述する式L-3中のM<sub>2</sub>の連結基と挙げられた基と同じ基が挙げられる。

2つ以上のラクトン構造が単結合又は連結基によって連結している構造を有する構成単位（以下、「構成単位（a2）」ともいう。）は、例えば、下記式L-3で表される構成単位が挙げられる。

[0080] [化14]



[0081] 式L-3中、Raは、上記式L-1のRaと同義であり、M<sub>1</sub>及びM<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、単結合又は連結基を表し、Lc<sub>1</sub>及びLc<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、ラクトン構造を有する基を表す。

[0082] M<sub>1</sub>の連結基は、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、及び、これらの2つ以上の基を組み合わせた基が挙げられる。

M<sub>1</sub>のアルキレン基は、例えば、炭素数1～10であることが好ましい。

M<sub>1</sub>のアルキレン基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、例えば、メチレン基、エタン-1, 1-ジイル基、エタン-1, 2-ジイル基、プロパン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 3-ジイル基、プロパン-2, 2-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル、ヘキサン-1, 6-ジイル基などが挙げられる。

M<sub>1</sub>のシクロアルキレン基は、例えば、炭素数5～10であることが好まし

い。

$M_1$ のシクロアルキレン基は、例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロデシレン基などが挙げられる。

$M_1$ の連結基として、上記2つ以上の基を組み合わせた基は、例えば、アルキレン基と $-COO-$ とを組み合わせた基、及び、 $-OCO-$ とアルキレン基とを組み合わせた基が好ましい。また、上記2つ以上の基を組み合わせた基は、メチレン基と $-COO-$ 基とを組み合わせた基、及び、 $-COO-$ 基とメチレン基と組み合わせた基がより好ましい。

$M_2$ の連結基は、例えば、 $M_1$ の連結基で挙げられた基と同じ基が挙げられる。

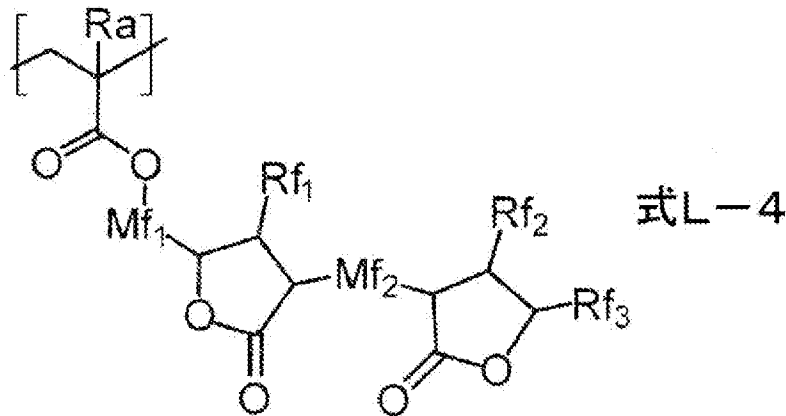
[0083]  $Lc_1$ が有するラクトン構造は、例えば、5～7員環ラクトン構造が好ましく、5～7員環ラクトン構造にビスシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。上記ラクトン構造は、上記 $LC1-1 \sim LC1-21$ のいずれかで表されるラクトン構造であることがより好ましい。更に好ましいラクトン構造としては、 $LC1-1$ 、 $LC1-4$ 、 $LC1-5$ 、 $LC1-6$ 、 $LC1-13$ 、 $LC1-14$ 及び $LC1-17$ が挙げられる。

$Lc_1$ が有するラクトン構造は、置換基を含んでもよい。 $Lc_1$ が有するラクトン構造が含んでもよい置換基は、例えば、上述したラクトン構造の置換基( $Rb2$ )と同じ置換基が挙げられる。

$Lc_2$ が有するラクトン構造は、例えば、 $Lc_1$ が有するラクトン構造で挙げられたラクトン構造と同じ構造が挙げられる。

[0084] 構成単位(a2)は、上記式 $L-3$ で表される構成単位として、下記式 $L-4$ で表される構成単位であることが好ましい。

[0085] [化15]



[0086] 式L-4中、Raは、上記式L-1のRaと同義であり、Mf<sub>1</sub>及びMf<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、単結合又は連結基を表し、Rf<sub>1</sub>、Rf<sub>2</sub>及びRf<sub>3</sub>はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、Mf<sub>1</sub>とRf<sub>1</sub>とは、互いに結合して環を形成していてもよく、Mf<sub>2</sub>と、Rf<sub>2</sub>又はRf<sub>3</sub>とはそれぞれ、互いに結合して環を形成していてもよい。

[0087] Mf<sub>1</sub>の連結基は、上記式L-3のM<sub>1</sub>の連結基と同義である。

Mf<sub>2</sub>の連結基は、上記式L-3のM<sub>2</sub>の連結基と同義である。

Rf<sub>1</sub>のアルキル基は、例えば、炭素数1~4のアルキル基が挙げられる。

Rf<sub>1</sub>の炭素数1~4のアルキル基は、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。Rf<sub>1</sub>のアルキル基は、置換基を有していてもよい。

Rf<sub>1</sub>のアルキル基が有していてもよい置換基は、例えば、ヒドロキシ基、メトキシ基及びエトキシ基などのアルコキシ基、シアノ基、フッ素原子などのハロゲン原子が挙げられる。

Rf<sub>2</sub>及びRf<sub>3</sub>のアルキル基は、Rf<sub>1</sub>のアルキル基と同義である。

[0088] Mf<sub>1</sub>とRf<sub>1</sub>とは、互いに結合して環を形成していてもよい。Mf<sub>1</sub>とRf<sub>1</sub>が互いに結合して環を形成した構造は、例えば、上述したラクトン構造中、上述したLC1-13、LC1-14又はLC1-17で表されるラクトン構造が挙げられる。

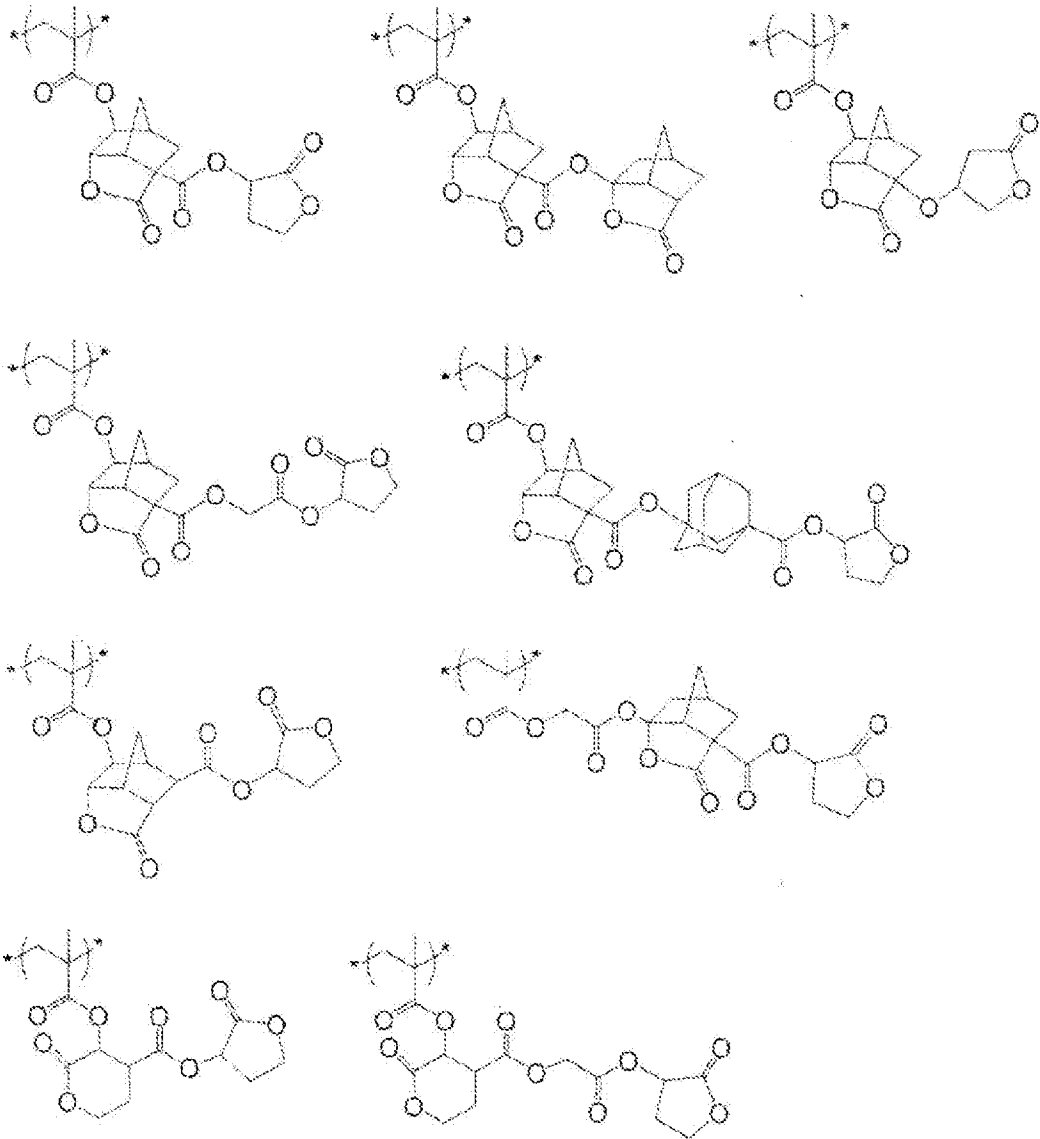
Mf<sub>2</sub>と、Rf<sub>2</sub>又はRf<sub>3</sub>とはそれぞれ、互いに結合して環を形成していてもよい。

Mf<sub>2</sub>とRf<sub>2</sub>が互いに結合して環を形成した構造は、例えば、上述したラクトン構造中、上述したLC1-7、LC1-8又はLC1-15で表されるラクトン構造が挙げられる。

Mf<sub>2</sub>とRf<sub>3</sub>とが互いに結合して環を形成した構造は、例えば、上述したラクトン構造中、上述したLC1-3~LC1-6のいずれかで表されるラクトン構造が挙げられる。

以下に、構成単位(a2)の具体例を示すが、本開示はこれに限定されるものではない。\*は他の構成単位との結合位置を表す。

[0089] [化16]



[0090] 少なくとも2つのラクトン構造を有する構成単位は、通常光学異性体が存

在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度（ $e_e$ ）が90%以上のものが好ましく、より好ましくは95%以上である。

[0091] 少なくとも2つのラクトン構造を有する構成単位の含有率は、樹脂（A）中の全構成単位に対し、10モル%～60モル%が好ましく、より好ましくは20モル%～50モル%、更に好ましくは30モル%～50モル%である。

本開示における効果を高めるために、少なくとも2つのラクトン構造を有する構成単位を2種以上併用することも可能である。少なくとも2つのラクトン構造を有する繰り返し単位を2種類以上含有する場合は、少なくとも2つのラクトン構造を有する構成単位の合計の含有率が上述の範囲となることが好ましい。

[0092] 樹脂（A）は、ラクトン構造、スルトン構造、及びカーボネート構造からなる群から選択される少なくとも1種を有する構成単位を、1種単独で含んでもよく、2種以上を併用して含んでもよい。

[0093] 樹脂（A）に含まれるラクトン構造、スルトン構造、及びカーボネート構造からなる群から選択される少なくとも1種を有する構成単位の含有量（ラクトン構造、スルトン構造、及びカーボネート構造からなる群から選択される少なくとも1種を有する構成単位が複数存在する場合はその合計）は、樹脂（A）の全構成単位に対して、5モル%～70モル%であることが好ましく、10モル%～65モル%であることがより好ましく、20モル%～60モル%であることが更に好ましい

[0094] [極性基を有する構成単位]

樹脂（A）は、極性基を有する構成単位を有することが好ましい。

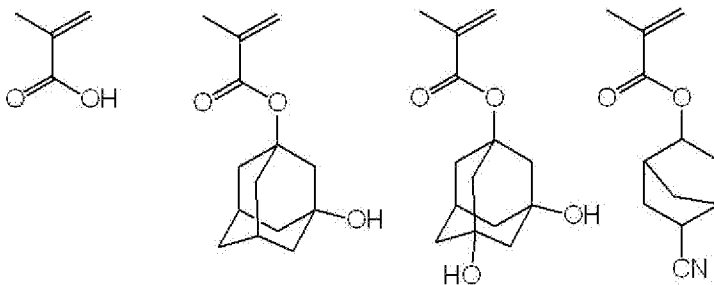
極性基としては、水酸基、シアノ基、及び、カルボキシ基等が挙げられる。

極性基を有する構成単位は、極性基で置換された脂環炭化水素構造を有す

る構成単位であることが好ましい。また、極性基を有する構成単位は、酸分解性基を有さないことが好ましい。極性基で置換された脂環炭化水素構造における、脂環炭化水素構造としては、アダマンチル基、又はノルボルニル基が好ましい。

[0095] 以下に極性基を有する構成単位に相当するモノマーの具体例を挙げるが、本開示は、これらの具体例に限定されない。また、下記具体例は、メタクリル酸エステル化合物として記載しているが、アクリル酸エステル化合物であってもよい。

[0096] [化17]



[0097] この他にも、極性基を有する構成単位的具体例としては、米国特許出願公開第2016/0070167号明細書の段落0415～0433に開示された構成単位を挙げることができる。

樹脂(A)は、極性基を有する構成単位を、1種単独で含んでもよく、2種以上を併用して含んでもよい。

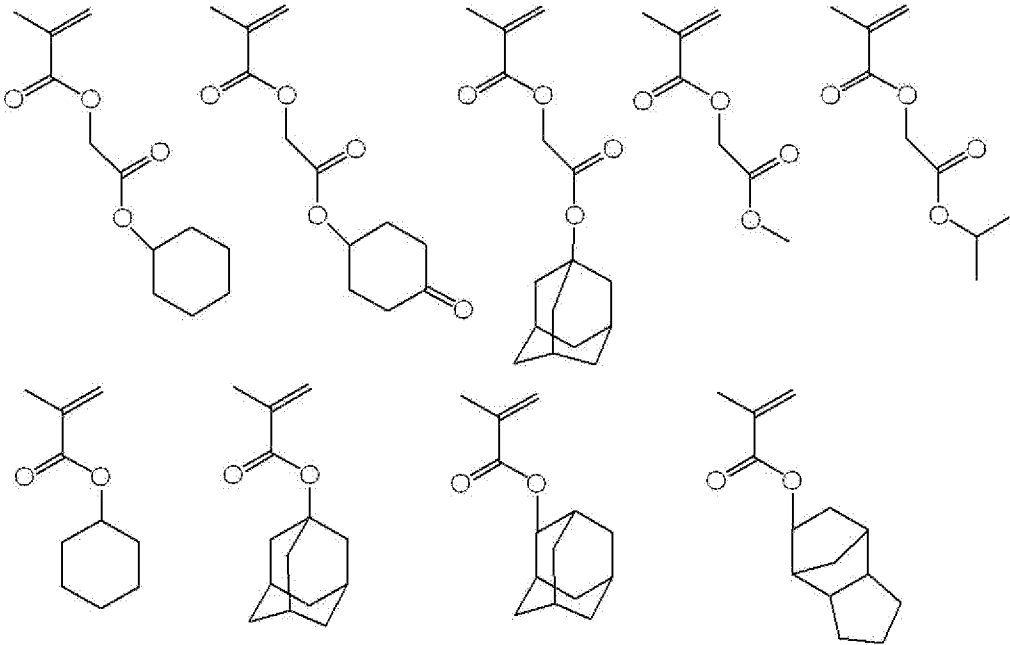
極性基を有する構成単位の含有量は、樹脂(A)中の全構成単位に対して、5モル%～40モル%が好ましく、5～30モル%がより好ましく、10モル%～25モル%が更に好ましい。

[0098] [酸分解性基及び極性基のいずれも有さない構成単位]

樹脂(A)は、更に、酸分解性基及び極性基のいずれも有さない構成単位を有することができる。酸分解性基及び極性基のいずれも有さない構成単位は、脂環炭化水素構造を有することが好ましい。酸分解性基及び極性基のいずれも有さない構成単位としては、例えば、米国特許出願公開第2016/0026083号明細書の段落0236～0237に記載された構成単位が

挙げられる。酸分解性基及び極性基のいずれも有さない構成単位に相当するモノマーの好ましい例を以下に示す。

[0099] [化18]



[0100] この他にも、酸分解性基及び極性基のいずれも有さない構成単位的具体例としては、米国特許出願公開第2016/0070167号明細書の段落0433に開示された構成単位を挙げることができる。

樹脂(A)は、酸分解性基及び極性基のいずれも有さない構成単位を、1種単独で含んでもよく、2種以上を併用して含んでもよい。

酸分解性基及び極性基のいずれも有さない構成単位の含有量は、樹脂(A)中の全構成単位に対して、5~40モル%が好ましく、5~30モル%がより好ましく、5~25モル%が更に好ましい。

[0101] 樹脂(A)は、上記の構成単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、更にレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な構成単位を有することができる。このような構成単位としては、その他の単量体に相当する構成単位を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0102] その他の単量体としては、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニル

エーテル類、及びビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げるができる。

その他にも、上記種々の構成単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

樹脂(A)において、各構成単位の含有モル比は、種々の性能を調節するために適宜設定される。

[0103] 本開示に係る感光性樹脂組成物が、フッ素アルゴン(ArF)レーザー露光用であるとき、ArF光の透過性の観点から、樹脂(A)は実質的には芳香族基を有さないことが好ましい。より具体的には、樹脂(A)の全構成単位中、芳香族基を有する構成単位が全体の5モル%以下であることが好ましく、3モル%以下であることがより好ましく、理想的には0モル%、すなわち芳香族基を有する構成単位を有さないことが更に好ましい。また、樹脂(A)は単環又は多環の脂環炭化水素構造を有することが好ましい。

[0104] 樹脂(A)は、構成単位のすべてが(メタ)アクリレート系構成単位で構成されることが好ましい。この場合、構成単位のすべてがメタクリレート系構成単位であるもの、構成単位のすべてがアクリレート系構成単位であるもの、構成単位のすべてがメタクリレート系構成単位とアクリレート系構成単位とによるもののいずれのものでも用いることができるが、アクリレート系構成単位が樹脂(A)の全構成単位に対して50モル%以下であることが好ましい。

[0105] 本開示に係る感光性樹脂組成物が、フッ化クリプトン(KrF)露光用、電子線(EB)露光用又は極紫外線(EUV)露光用であるとき、樹脂(A)は芳香族炭化水素基を有する構成単位を含むことが好ましい。樹脂(A)がフェノール性水酸基を有する構成単位を含むことがより好ましい。

フェノール性水酸基を有する構成単位としては、ヒドロキシスチレン由来の構成単位やヒドロキシスチレン(メタ)アクリレート由来の構成単位を挙げるができる。

本開示に係る感光性樹脂組成物が、KrF露光用、EB露光用又はEUV

露光用であるとき、樹脂（A）は、フェノール性水酸基の水素原子が酸の作用により分解し脱離する基（脱離基）で保護された構造を有することが好ましい。

樹脂（A）に含まれる芳香族炭化水素基を有する構成単位の含有量は、樹脂（A）中の全構成単位に対して、30モル%～100モル%が好ましく、40モル%～100モル%がより好ましく、50モル%～100モル%が更に好ましい。

[0106] 樹脂（A）の重量平均分子量は、1,000～200,000が好ましく、2,000～20,000がより好ましく、3,000～15,000が更に好ましく、3,000～11,000が特に好ましい。

分散度（ $M_w/M_n$ ）は、1.0～3.0であることが好ましく、1.0～2.6がより好ましく、1.0～2.0が更に好ましく、1.1～2.0が特に好ましい。

[0107] 樹脂（A）の具体例としては、実施例で使用されている樹脂A-1～A-14、及び、A-21～A-43が挙げられるが、これに限定されない。

[0108] 樹脂（A）は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

酸分解性基を有する構成単位を有する樹脂の含有量は、本開示に係る感光性樹脂組成物の全固形分に対し、20質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、60質量%以上が更に好ましく、80質量%以上が特に好ましい。上限は特に制限されないが、99.5質量%以下が好ましく、99質量%以下がより好ましく、97質量%以下が更に好ましい。

[0109] [フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂]

本開示に係る感光性樹脂組成物が後述する架橋剤（G）を含有する場合、本開示に係る感光性樹脂組成物は、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂（以下、「樹脂（C）」ともいう）を含有することが好ましい。樹脂（C）は、フェノール性水酸基を有する構成単位を有することが好ましい。

この場合、典型的には、ネガ型パターンが好適に形成される。

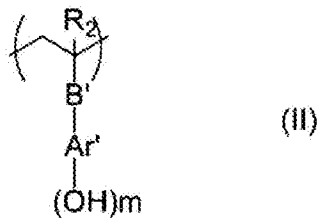
架橋剤 (G) は、樹脂 (C) に担持された形態であってもよい。

なお、樹脂 (C) のうち、酸の作用により極性が増大する樹脂に該当するものは、酸の作用により極性が増大する樹脂として扱う。また、その場合、本開示に係る感光性樹脂組成物は、酸の作用により極性が増大する樹脂以外の樹脂 (C) と、酸の作用により極性が増大する樹脂とを少なくとも含むことが好ましい。

樹脂 (C) は、上述した酸分解性基を含有していてもよい。

樹脂 (C) が有するフェノール性水酸基を有する構成単位としては、特に限定されないが、下記式 (I I) で表される構成単位であることが好ましい。

[0110] [化19]



[0111] 式 (I I) 中、 $R_2$  は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基 (好ましくはメチル基)、又はハロゲン原子 (好ましくはフッ素原子) を表し、 $B'$  は、単結合又は2価の連結基を表し、 $Ar'$  は、芳香環基を表し、 $m$  は1以上の整数を表す。

[0112] 樹脂 (C) は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

本開示に係る感光性樹脂組成物の全固形分中の樹脂 (C) の含有量は、30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることが更に好ましい。上限は特に制限されないが、99質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましく、85質量%以下であることが更に好ましい。

樹脂 (C) としては、米国特許出願公開第2016/0282720号明

細書の段落0142～0347に開示された樹脂を好適に用いることができる。

[0113] 〔疎水性樹脂〕

本開示に係る感光性樹脂組成物は、疎水性樹脂（「疎水性樹脂（E）」ともいう。）を含有することが好ましい。

本開示に係る感光性樹脂組成物は、酸の作用により極性が增大する樹脂以外の疎水性樹脂（E）と、酸の作用により極性が增大する樹脂とを少なくとも含むことが好ましい。

本開示に係る感光性樹脂組成物が、疎水性樹脂（E）を含有することにより、感活性光線性又は感放射線性膜の表面における静的／動的な接触角を制御することができる。これにより、現像特性の改善、アウトガスの抑制、液浸露光における液浸液追随性の向上、及び液浸欠陥の低減等が可能となる。

疎水性樹脂（E）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／非極性物質を均一に混合することに寄与しなくてもよい。

また、本開示において、フッ素原子を有する樹脂は、疎水性樹脂及び後述する含フッ素樹脂として扱うものとする。また、上記酸分解性基を有する構成単位を有する樹脂は、フッ素原子を有していないことが好ましい。

[0114] 疎水性樹脂（E）は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“ケイ素原子”、及び“樹脂の側鎖部分に含有された $\text{C}_3\text{H}_5$ 部分構造”からなる群から選択される少なくとも1種を有する構成単位を含む樹脂であることが好ましい。

疎水性樹脂（E）が、フッ素原子又はケイ素原子を含む場合、疎水性樹脂（E）における上記フッ素原子又はケイ素原子は、樹脂の主鎖中に含まれていてもよく、側鎖中に含まれていてもよい。

[0115] 疎水性樹脂（E）は、下記（x）～（z）の群から選ばれる基を少なくとも1つを有することが好ましい。

（x）酸基

(y) アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基（以下、極性変換基ともいう。）

(z) 酸の作用により分解する基

[0116] 酸基(x)としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)メチレン基、(アルキルスルホニル)(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルカルボニル)メチレン基、ビス(アルキルカルボニル)イミド基、ビス(アルキルスルホニル)メチレン基、ビス(アルキルスルホニル)イミド基、トリス(アルキルカルボニル)メチレン基、及びトリス(アルキルスルホニル)メチレン基等が挙げられる。

酸基としては、フッ素化アルコール基(好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール)、スルホンイミド基、又はビス(アルキルカルボニル)メチレン基が好ましい。

[0117] アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基(y)としては、例えば、ラクトン基、カルボン酸エステル基(—COO—)、酸無水物基(—C(O)OC(O)—)、酸イミド基(—NHCONH—)、カルボン酸チオエステル基(—COS—)、炭酸エステル基(—OC(O)O—)、硫酸エステル基(—OSO<sub>2</sub>O—)、及びスルホン酸エステル基(—SO<sub>2</sub>O—)などが挙げられ、ラクトン基又はカルボン酸エステル基(—COO—)が好ましい。

これらの基を含んだ構成単位は、樹脂の主鎖にこれらの基が直接結合している構成単位であり、例えば、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルによる構成単位等が挙げられる。この構成単位は、これらの基が連結基を介して樹脂の主鎖に結合していてもよい。あるいは、この構成単位は、これらの基を有する重合開始剤又は連鎖移動剤を重合時に用いて、樹脂の末端に導入されていてもよい。

ラクトン基を有する構成単位としては、例えば、先に樹脂(A)の項で説

明したラクトン構造を有する構成単位と同様のものが挙げられる。

[0118] アルカリ現像液の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増大する基 (y) を有する構成単位の含有量は、疎水性樹脂 (E) 中の全構成単位を基準として、1~100モル%が好ましく、3~98モル%がより好ましく、5~95モル%が更に好ましい。

[0119] 疎水性樹脂 (E) における、酸の作用により分解する基 (z) を有する構成単位は、樹脂 (A) で挙げた酸分解性基を有する構成単位と同様のものが挙げられる。酸の作用により分解する基 (z) を有する構成単位は、フッ素原子及びケイ素原子の少なくともいずれかを有していてもよい。酸の作用により分解する基 (z) を有する構成単位の含有量は、樹脂 (E) 中の全構成単位に対して、1モル%~80モル%が好ましく、10モル%~80モル%がより好ましく、20モル%~60モル%が更に好ましい。

[0120] 疎水性樹脂 (E) は、更に、上述した構成単位とは別の構成単位を有していてもよい。

[0121] フッ素原子を含む構成単位は、疎水性樹脂 (E) に含まれる全構成単位に対して、10モル%~100モル%が好ましく、30モル%~100モル%がより好ましい。また、ケイ素原子を含む構成単位は、疎水性樹脂 (E) に含まれる全構成単位に対して、10モル%~100モル%が好ましく、20モル%~100モル%がより好ましい。

[0122] 一方、特に疎水性樹脂 (E) が側鎖部分に  $\text{CH}_3$  部分構造を含む場合においては、疎水性樹脂 (E) が、フッ素原子及びケイ素原子を実質的に含有しない形態も好ましい。また、疎水性樹脂 (E) は、炭素原子、酸素原子、水素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれる原子のみによって構成された構成単位のみで実質的に構成されることが好ましい。

[0123] 疎水性樹脂 (E) の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、1,000~100,000が好ましく、1,000~50,000がより好ましい。

[0124] 疎水性樹脂 (E) に含まれる残存モノマー及びオリゴマー成分の合計含有

量は、0.01質量%～5質量%が好ましく、0.01質量%～3質量%がより好ましい。また、分散度 ( $M_w/M_n$ ) は、1～5の範囲が好ましく、より好ましくは1～3の範囲である。

[0125] 疎水性樹脂 (E) としては、公知の樹脂を、単独又はそれらの混合物として適宜に選択して使用することができる。例えば、米国特許出願公開第2015/0168830号明細書の段落0451～0704、米国特許出願公開第2016/0274458号明細書の段落0340～0356に開示された公知の樹脂を疎水性樹脂 (E) として好適に使用できる。また、米国特許出願公開第2016/0237190号明細書の段落0177～0258に開示された構成単位も、疎水性樹脂 (E) を構成する構成単位として好ましい。

[0126] ー含フッ素樹脂ー

疎水性樹脂 (E) は、フッ素原子を含む樹脂 (「含フッ素樹脂」ともいう。) であることが好ましい。

疎水性樹脂 (E) がフッ素原子を含む場合、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又はフッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

[0127] フッ素原子を有するアルキル基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であり、炭素数1～10が好ましく、炭素数1～4がより好ましい。

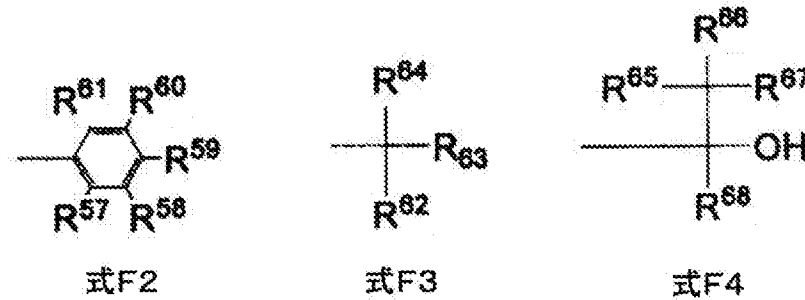
フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された単環又は多環のシクロアルキル基である。

フッ素原子を有するアリール基としては、フェニル基、及び、ナフチル基等のアリール基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられる。

[0128] フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、及びフッ素原子を有するアリール基として、式F<sub>2</sub>～F<sub>4</sub>で表される基が好

ましい。

[0129] [化20]



[0130] 式F2～F4中、

R<sup>57</sup>～R<sup>68</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はアルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）を表す。但し、R<sup>57</sup>～R<sup>61</sup>の少なくとも1つ、R<sup>62</sup>～R<sup>64</sup>の少なくとも1つ、及びR<sup>65</sup>～R<sup>68</sup>の少なくとも1つは、それぞれ独立に、フッ素原子又は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R<sup>57</sup>～R<sup>61</sup>及びR<sup>65</sup>～R<sup>67</sup>は、全てがフッ素原子であることが好ましい。R<sup>62</sup>、R<sup>63</sup>及びR<sup>68</sup>は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基（好ましくは炭素数1～4）であることが好ましく、炭素数1～4のパーフルオロアルキル基であることがより好ましい。R<sup>62</sup>とR<sup>63</sup>は、互いに連結して環を形成してもよい。

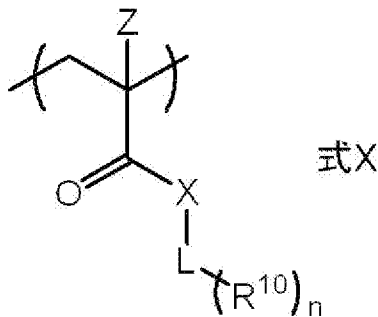
[0131] 中でも、本開示に係る効果がより優れる点で、含フッ素樹脂は、アルカリ分解性を有することが好ましい。

含フッ素樹脂がアルカリ分解性を有するとは、pH10の緩衝液2mLとTHF8mLとの混合液に含フッ素樹脂100mgを添加して、40℃にて静置し、10分後に含フッ素樹脂中の分解性基の総量の30mol%以上が加水分解することをいう。なお、分解率は、NMR分析による原料と分解物の比から算出できる。

[0132] 含フッ素樹脂は、焦点深度の許容度、パターン直線性、現像特性の改善、アウトガスの抑制、液浸露光における液浸液追従性の向上及び液浸欠陥の低減の観点から、式Xで表される構成単位を有することが好ましい。

また、本開示に係る感光性樹脂組成物は、焦点深度の許容度、パターン直線性、現像特性の改善、アウトガスの抑制、液浸露光における液浸液追従性の向上及び液浸欠陥の低減の観点から、式Xで表される構成単位を有する含フッ素樹脂を更に含むことが好ましい。

[0133] [化21]



[0134] 式X中、Zは、ハロゲン原子、 $R^{11}OCH_2-$ で表される基、又は、 $R^{12}OC(=O)CH_2-$ で表される基を表し、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ はそれぞれ独立に、置換基を表し、Xは、酸素原子、又は、硫黄原子を表す。Lは、 $(n+1)$ 価の連結基を表し、 $R^{10}$ は、アルカリ水溶液の作用により分解してアルカリ水溶液中での含フッ素樹脂の溶解度が増大する基を有する基を表し、nは正の整数を表し、nが2以上である場合、複数の $R^{10}$ は、互いに同一であっても、異なってもよい。

[0135] Zの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、フッ素原子が好ましい。

$R^{11}$ 及び $R^{12}$ としての置換基は、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数1～4）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数6～10）、及び、アリール基（好ましくは炭素数6～10）が挙げられる。また、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ としての置換基は、更に置換基を有していてもよく、このような更なる置換基としては、アルキル基（好ましくは炭素数1～4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4）、及び、カルボキシ基が挙げられる。

Lとしての連結基は、2価又は3価の連結基が好ましく（換言すれば、nが1又は2であることが好ましく）、2価の連結基がより好ましい（換言す

れば、 $n$ が1であることが好ましい)。Lとしての連結基は、脂肪族基、芳香族基及びそれらの組み合わせからなる群より選ばれる連結基であることが好ましい。

例えば、 $n$ が1であり、Lとしての連結基が2価の連結基である場合、2価の脂肪族基としては、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、又はポリアルキレンオキシ基が挙げられる。中でも、アルキレン基又はアルケニレン基が好ましく、アルキレン基がより好ましい。

2価の脂肪族基は、鎖状構造であっても環状構造であってもよいが、環状構造よりも鎖状構造の方が好ましく、分岐を有する鎖状構造よりも直鎖状構造の方が好ましい。2価の脂肪族基は、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（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、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、及び、ジアリールアミノ基が挙げられる。

2価の芳香族基としては、アリーレン基が挙げられる。中でも、フェニレン基、及び、ナフチレン基が好ましい。

2価の芳香族基は、置換基を有していてもよく、上記2価の脂肪族基における置換基の例に加えて、アルキル基が挙げられる。

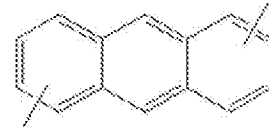
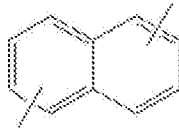
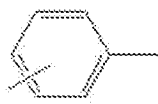
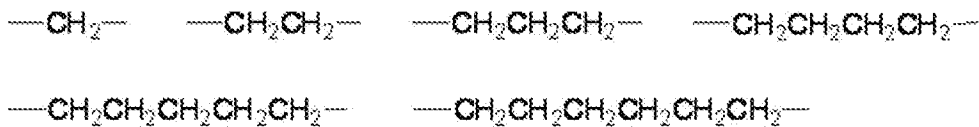
また、Lとしては、上述した式LC1-1～式LC1-21又は式SL1-1～式SL-3で表される構造から任意の位置の水素原子を2個除いた2価の基であってもよい。

$n$ が2以上である場合、 $(n+1)$ 価の連結基の具体例としては、上記した2価の連結基の具体例から、任意の $(n-1)$ 個の水素原子を除してなる基が挙げられる。

Lの具体例として、例えば、以下の連結基が挙げられる。

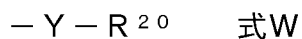
[0136]

[化22]



[0137] なお、これらの連結基は、上記したように、置換基を更に有していてもよい。

[0138]  $R^{10}$ としては、下記式Wで表される基が好ましい。

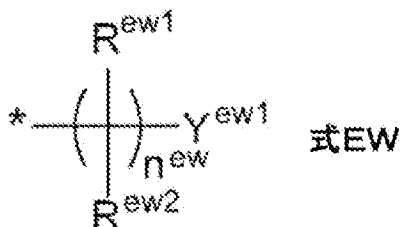


[0139] 上記式W中、Yは、アルカリ水溶液の作用により分解してアルカリ水溶液中での溶解度が増大する基を表す。 $R^{20}$ は、電子求引性基を表す。

[0140] Yとしては、カルボン酸エステル基 ( $\text{---COO---}$ 又は $\text{---OCO---}$ )、酸無水物基 ( $\text{---C(O)OC(O)---}$ )、酸イミド基 ( $\text{---NHCONH---}$ )、カルボン酸チオエステル基 ( $\text{---COS---}$ )、炭酸エステル基 ( $\text{---OC(O)O---}$ )、硫酸エステル基 ( $\text{---OSO}_2\text{O---}$ )、及び、スルホン酸エステル基 ( $\text{---SO}_2\text{O---}$ ) が挙げられ、カルボン酸エステル基が好ましい。

[0141] 上記電子求引性基としては、下記式EWで示す部分構造が好ましい。式EWにおける\*は式W中の基Yに直結している結合手を表す。

[0142] [化23]



[0143] 式EW中、

$n^{\text{ew}}$ は $\text{---C(R}^{\text{ew1}})(\text{R}^{\text{ew2}}\text{)---}$ で表される連結基の繰り返し数であり、0又は1の整数を表す。 $n^{\text{ew}}$ が0の場合は単結合を表し、直接 $\text{Y}^{\text{ew1}}$ が結合していることを示す。

$Y^{ew1}$ は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、後述の $-C(R^{f1})(R^{f2})-R^{f3}$ で表されるハロ(シクロ)アルキル基、ハロアリール基、オキシ基、カルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、及びこれらの組み合わせが挙げられる。(但し、 $Y^{ew1}$ がハロゲン原子、シアノ基又はニトロ基である場合、 $n^{ew}$ は1である。)

$R^{ew1}$ 及び $R^{ew2}$ は、それぞれ独立して任意の基を表し、例えば、水素原子、アルキル基(好ましくは炭素数1~8)、シクロアルキル基(好ましくは炭素数3~10)又はアリール基(好ましくは炭素数6~10)を表す。

$R^{ew1}$ 、 $R^{ew2}$ 及び $Y^{ew1}$ の少なくとも2つが互いに連結して環を形成していてもよい。

なお、「ハロ(シクロ)アルキル基」とは、少なくとも一部がハロゲン化したアルキル基及びシクロアルキル基を表し、「ハロアリール基」とは、少なくとも一部がハロゲン化したアリール基を表す。

[0144]  $Y^{ew1}$ としては、ハロゲン原子、 $-C(R^{f1})(R^{f2})-R^{f3}$ で表されるハロ(シクロ)アルキル基、又はハロアリール基が好ましい。

[0145]  $R^{f1}$ は、ハロゲン原子、パーハロアルキル基、パーハロシクロアルキル基、又はパーハロアリール基を表し、フッ素原子、パーフルオロアルキル基又はパーフルオロシクロアルキル基が好ましく、フッ素原子又はトリフルオロメチル基がより好ましい。

$R^{f2}$ 及び $R^{f3}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は有機基を表し、 $R^{f2}$ と $R^{f3}$ とが連結して環を形成してもよい。有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、及び、アルコキシ基が挙げられ、これらはハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)で置換されていてもよい。 $R^{f2}$ 及び $R^{f3}$ は、(ハロ)アルキル基又は(ハロ)シクロアルキル基が好ましい。 $R^{f2}$ は $R^{f1}$ と同様の基を表すか、又は $R^{f3}$ と連結して環を形成していることがより好ましい。

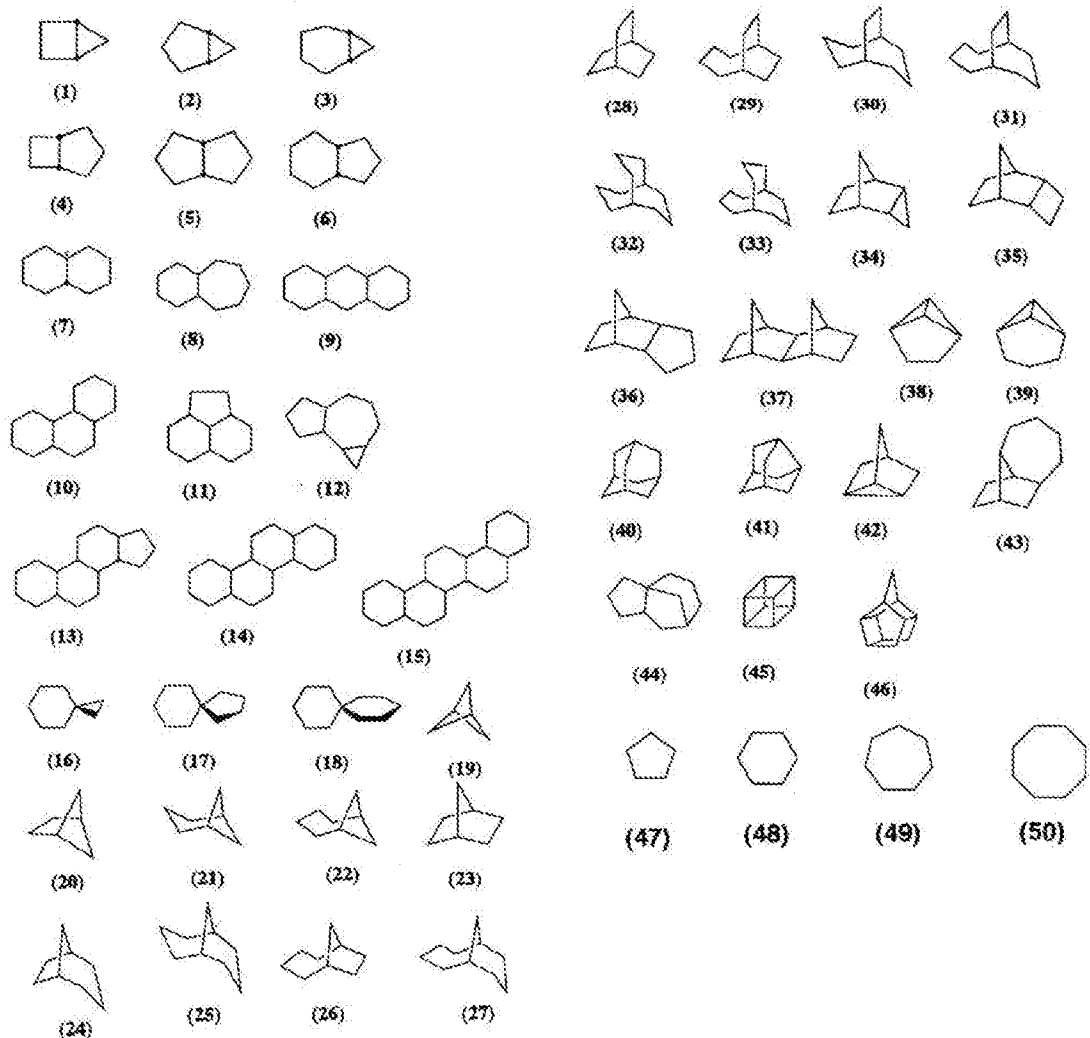
$R^{f2}$ と $R^{f3}$ とが連結して形成する環としては、(ハロ)シクロアルキル環が挙げられる。

[0146] R<sup>f1</sup>~R<sup>f3</sup>における（ハロ）アルキル基としては、直鎖状及び分岐鎖状のいずれでもよく、直鎖状（ハロ）アルキル基としては、炭素数1~30が好ましく、1~20がより好ましい。

[0147] R<sup>f1</sup>~R<sup>f3</sup>における、又は、R<sup>f2</sup>とR<sup>f3</sup>とが連結して形成する環における（ハロ）シクロアルキル基としては、単環型でもよく、多環型でもよい。多環型の場合、（ハロ）シクロアルキル基は有橋式であってもよい。即ち、この場合、（ハロ）シクロアルキル基は橋かけ構造を有していてもよい。

これら（ハロ）シクロアルキル基としては、例えば、下式により表されるもの、及び、これらがハロゲン化した基が挙げられる。なお、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

[0148] [化24]



[0149]  $R^{f2}$ 及び $R^{f3}$ における、又は、 $R^{f2}$ と $R^{f3}$ とが連結して形成する環における（ハロ）シクロアルキル基としては、 $-C_{(n)}F_{(2n-2)}H$ で表されるフルオロシクロアルキル基が好ましい。ここで炭素数  $n$  は特に限定されないが、5～13のものが好ましく、6がより好ましい。

[0150]  $Y^{ew1}$ における、又は、 $R^{f1}$ における（パー）ハロアリアル基としては、 $-C_{(n)}F_{(n-1)}$ で表されるパーフルオロアリアル基が挙げられる。ここで炭素数  $n$  は特に限定されないが、5～13が好ましく、6がより好ましい。

[0151]  $R^{ew1}$ 、 $R^{ew2}$ 及び $Y^{ew1}$ の少なくとも2つが互いに連結して形成してもよい環としては、シクロアルキル基又はヘテロ環基が好ましい。

[0152] 上記式EWで示す部分構造を構成する各基及び各環は、更に置換基を有していてもよい。

[0153] 上記式W中、 $R^{20}$ は、ハロゲン原子、シアノ基及びニトロ基からなる群から選択される1個以上で置換されたアルキル基であることが好ましく、ハロゲン原子で置換されたアルキル基（ハロアルキル基）であることがより好ましく、フルオロアルキル基であることが更に好ましい。ハロゲン原子、シアノ基及びニトロ基からなる群から選択される1個以上で置換されたアルキル基は炭素数が1～10であることが好ましく、1～5であることがより好ましい。

より具体的には、 $R^{20}$ は、 $-C(R'^1)(R'^{f1})(R'^{f2})$ 又は $-C(R'^1)(R'^2)(R'^{f1})$ で表される原子団であることが好ましい。 $R'^1$ 及び $R'^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は、電子求引性基で置換されていない（好ましくは無置換の）アルキル基を表す。 $R'^{f1}$ 及び $R'^{f2}$ は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、又は、パーフルオロアルキル基を表す。

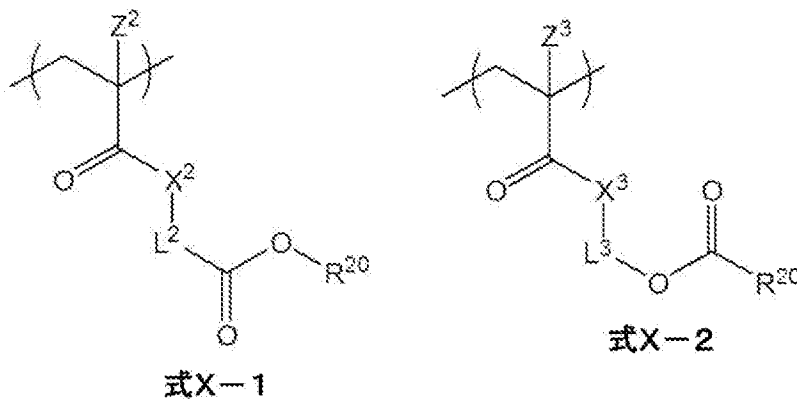
$R'^1$ 及び $R'^2$ としてのアルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、炭素数1～6が好ましい。

$R'^{f1}$ 及び $R'^{f2}$ としてのパーフルオロアルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、炭素数1～6が好ましい。

R<sup>20</sup>の好ましい具体例としては、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_4F_9$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-CF(CF_3)C_2F_5$ 、 $-CF_2CF(CF_3)_2$ 、 $-C(CF_3)_3$ 、 $-C_5F_{11}$ 、 $-C_6F_{13}$ 、 $-C_7F_{15}$ 、 $-C_8F_{17}$ 、 $-CH_2CF_3$ 、 $-CH_2C_2F_5$ 、 $-CH_2C_3F_7$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、 $-CH(CF_3)C_2F_5$ 、 $-CH_2CF(CF_3)_2$ 、及び、 $-CH_2CN$ が挙げられる。中でも、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_4F_9$ 、 $-CH_2CF_3$ 、 $-CH_2C_2F_5$ 、 $-CH_2C_3F_7$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、又は、 $-CH_2CN$ が好ましく、 $-CH_2CF_3$ 、 $-CH_2C_2F_5$ 、 $-CH_2C_3F_7$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、又は、 $-CH_2CN$ がより好ましく、 $-CH_2C_2F_5$ 、 $-CH(CF_3)_2$ 、又は、 $-CH_2CN$ が更に好ましく、 $-CH_2C_2F_5$ 、又は、 $-CH(CF_3)_2$ が特に好ましい。

[0154] 式Xで表される構成単位としては、下記式X-1又は式X-2で表される構成単位が好ましく、式X-1で表される構成単位がより好ましい。

[0155] [化25]



[0156] 式X-1中、R<sup>20</sup>は、電子求引性基を表し、L<sup>2</sup>は、2価の連結基を表し、X<sup>2</sup>は、酸素原子又は硫黄原子を表し、Z<sup>2</sup>はハロゲン原子を表す。

式X-2中、R<sup>20</sup>は、電子求引性基を表し、L<sup>3</sup>は、2価の連結基を表し、X<sup>3</sup>は、酸素原子又は硫黄原子を表し、Z<sup>3</sup>はハロゲン原子を表す。

[0157] L<sup>2</sup>及びL<sup>3</sup>としての2価の連結基の具体例及び好ましい例は、上記式Xの2価の連結基としてのLにおいて説明したものと同様である。

R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>としての電子求引性基は、上記式EWで示す部分構造であるこ

とが好ましく、具体例及び好ましい例も上述の通りであるが、ハロ（シクロ）アルキル基がより好ましい。

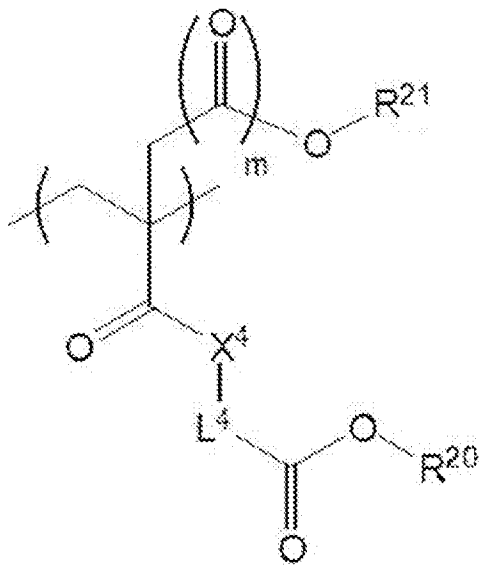
[0158] 上記式X-1においては、 $L^2$ と $R^2$ とが互いに結合して環を形成することはない。上記式X-2においては、 $L^3$ と $R^3$ とが互いに結合して環を形成することはない。

[0159]  $X^2$ 及び $X^3$ としては、酸素原子が好ましい。

$Z^2$ 及び $Z^3$ としては、フッ素原子又は塩素原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

[0160] また、式Xで表される構成単位としては、式X-3で表される構成単位も好ましい。

[0161] [化26]



式X-3

[0162] 式X-3中、 $R^{20}$ は電子求引性基を表し、 $R^{21}$ は、水素原子、アルキル基、又は、アリール基を表し、 $L^4$ は、2価の連結基を表し、 $X^4$ は、酸素原子又は硫黄原子を表し、 $m$ は、0又は1を表す。

[0163]  $L^4$ としての2価の連結基の具体例及び好ましい例は、式Xの2価の連結基としてのLにおいて説明したものと同様である。

$R^4$ としての電子求引性基は、上記式EWで示す部分構造であることが好ま

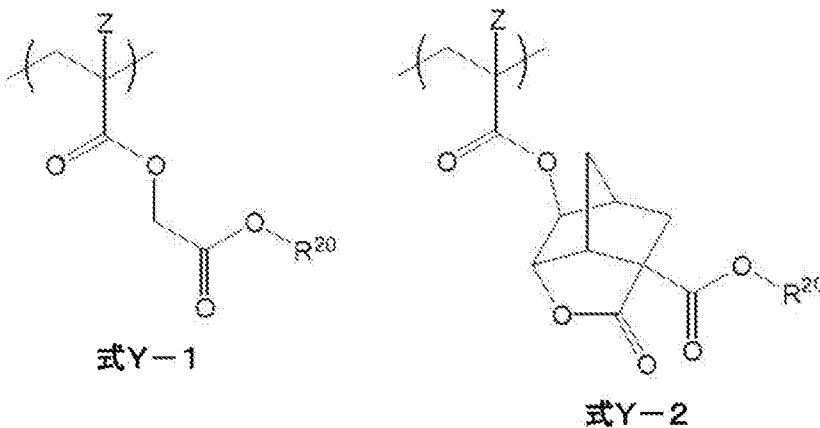
しく、具体例及び好ましい例も上述の通りであるが、ハロ（シクロ）アルキル基であることがより好ましい。

[0164] なお、上記式X-3においては、L<sup>4</sup>とR<sup>4</sup>とが互いに結合して環を形成することはない。

X<sup>4</sup>としては、酸素原子が好ましい。

[0165] また、式Xで表される構成単位としては、式Y-1で表される構成単位又は式Y-2で表される構成単位も好ましい

[0166] [化27]



[0167] 式Y-1及び式Y-2中、Zは、ハロゲン原子、R<sup>11</sup>OCH<sub>2</sub>-で表される基、又は、R<sup>12</sup>OC(=O)CH<sub>2</sub>-で表される基を表し、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>はそれぞれ独立に、置換基を表し、R<sup>20</sup>は電子求引性基を表す。

[0168] R<sup>20</sup>としての電子求引性基は、上記式EWで示す部分構造であることが好ましく、具体例及び好ましい例も上述の通りであるが、ハロ（シクロ）アルキル基であることがより好ましい。

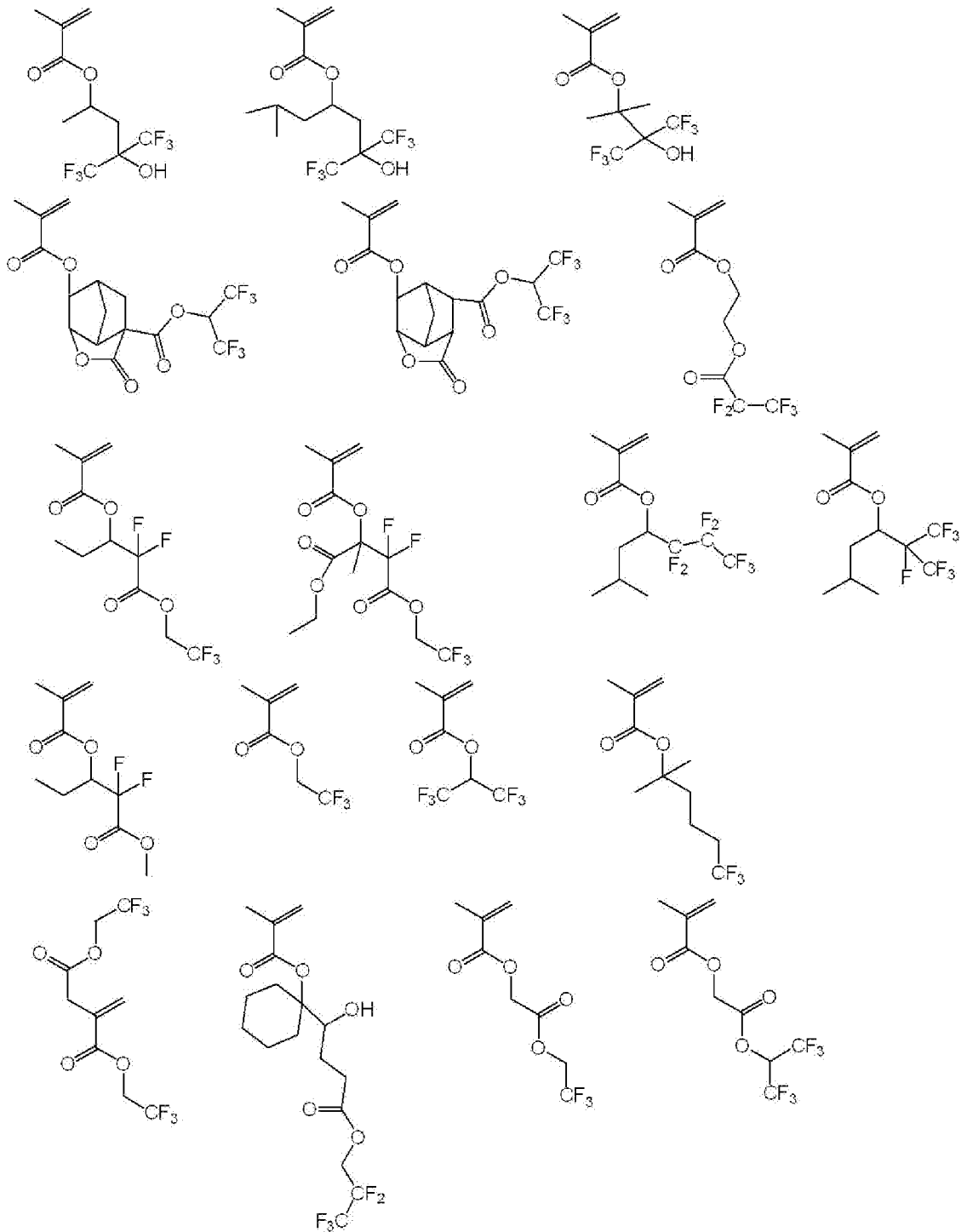
[0169] Zとしての、ハロゲン原子、R<sup>11</sup>OCH<sub>2</sub>-で表される基、及び、R<sup>12</sup>OC(=O)CH<sub>2</sub>-で表される基の具体例及び好ましい例は、上記式1において説明したものと同様である。

[0170] 式Xで表される構成単位の含有量は、含フッ素樹脂の全構成単位に対し、10モル%~100モル%が好ましく、20モル%~100モル%がより好ましく、30モル%~100モル%が更に好ましい。

[0171] 疎水性樹脂(E)を構成する構成単位の好ましい例を以下に示す。

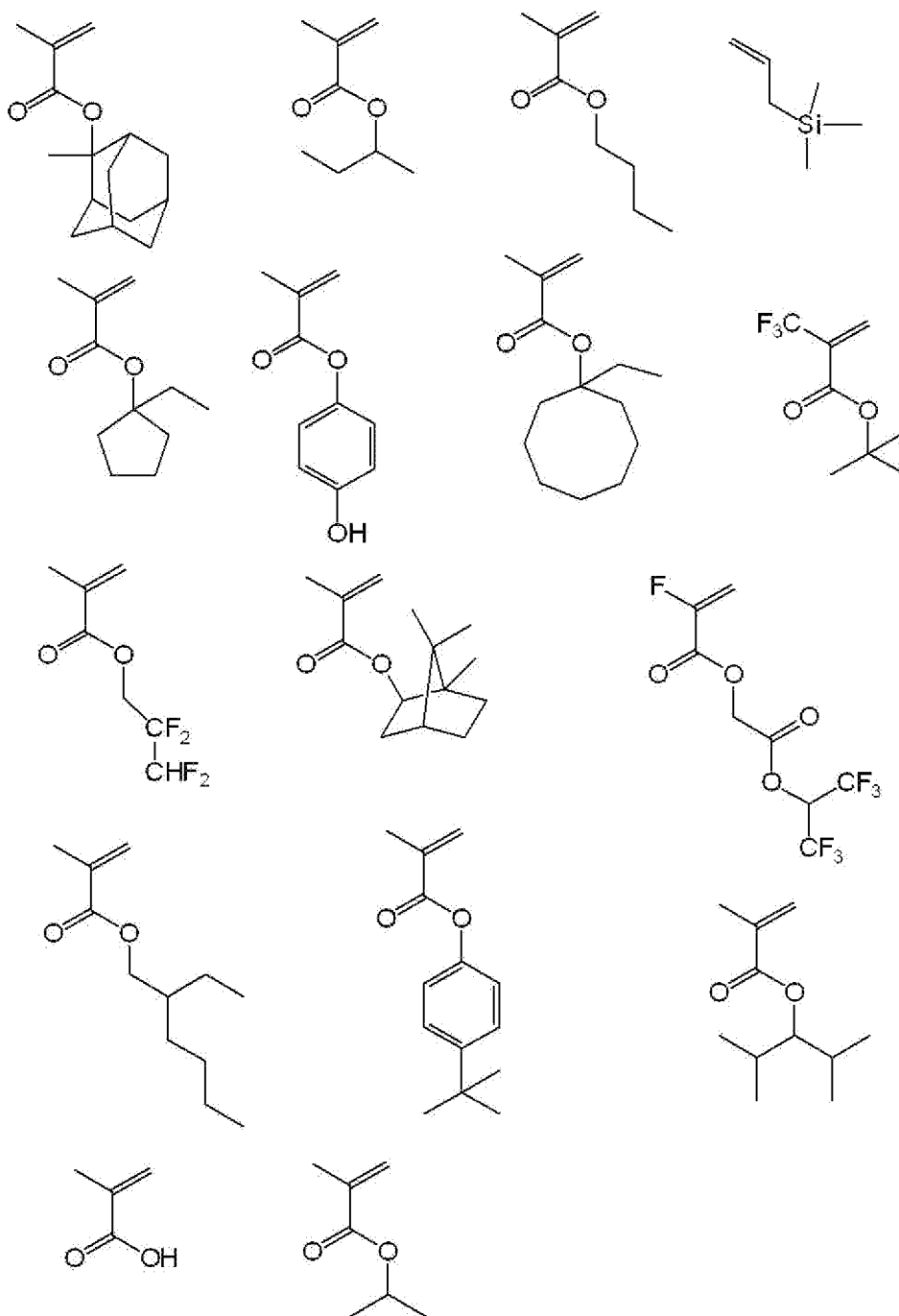
疎水性樹脂（E）としては、これらの構成単位を任意に組合せた樹脂、又は、実施例で使用されている樹脂E-1～E-23が好ましく挙げられるが、これに限定されない。

[0172] [化28]



[0173]

[化29]



[0174] 疎水性樹脂（E）は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

表面エネルギーが異なる2種以上の疎水性樹脂（E）を混合して使用することが、液浸露光における液浸液追従性と現像特性の両立の観点から好ましい。

疎水性樹脂（E）の組成物中の含有量は、本開示に係る感光性樹脂組成物の全固形分に対し、0.01質量%～10質量%が好ましく、0.05質量%～8質量%がより好ましい。

[0175] <光酸発生剤>

本開示に係る組成物は、光酸発生剤（以下、「光酸発生剤（B）」ともいう）を含むことが好ましい。

光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。

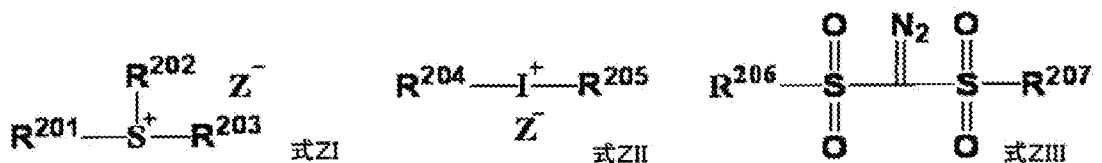
光酸発生剤としては、活性光線又は放射線の照射により有機酸を発生する化合物が好ましい。例えば、スルホニウム塩化合物、ヨードニウム塩化合物、ジアゾニウム塩化合物、ホスホニウム塩化合物、イミドスルホネート化合物、オキシムスルホネート化合物、ジアゾジスルホン化合物、ジスルホン化合物、及びo-ニトロベンジルスルホネート化合物を挙げることができる。

[0176] 光酸発生剤としては、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物を、単独又はそれらの混合物として適宜選択して使用することができる。例えば、米国特許出願公開第2016/0070167号明細書の段落0125～0319、米国特許出願公開第2015/0004544号明細書の段落0086～0094、米国特許出願公開第2016/0237190号明細書の段落0323～0402に開示された公知の化合物を光酸発生剤（B）として好適に使用できる。

[0177] [式Z I、Z II及びZ IIIで表される化合物]

光酸発生剤（B）の好適な態様としては、例えば、下記式Z I、Z II及びZ IIIで表される化合物が挙げられる。

[0178] [化30]



[0179] 上記式Z Iにおいて、

$R^{201}$ 、 $R^{202}$ 及び $R^{203}$ はそれぞれ独立に、有機基を表す。

$R^{201}$ 、 $R^{202}$ 及び $R^{203}$ としての有機基の炭素数は、好ましくは1～30であり、より好ましくは1～20である。

また、 $R^{201}$ ～ $R^{203}$ 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、エステル結合、アミド結合、又はカルボニル基を含んでいてもよい。 $R^{201}$ ～ $R^{203}$ のうちの2つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）及び $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ を挙げることができる。

Z<sup>-</sup>は、アニオンを表す。

[0180] [式Z Iで表される化合物におけるカチオン]

式Z Iにおけるカチオンの好適な態様としては、後述する化合物（Z I-1）、（Z I-2）、（Z I-3）及び（Z I-4）における対応する基を挙げることができる。

なお、光酸発生剤（C）は、式Z Iで表される構造を複数有する化合物であってもよい。例えば、式Z Iで表される化合物の $R^{201}$ ～ $R^{203}$ の少なくとも1つと、式Z Iで表されるもうひとつの化合物の $R^{201}$ ～ $R^{203}$ の少なくとも一つとが、単結合又は連結基を介して結合した構造を有する化合物であってもよい。

[0181] -化合物Z I-1-

まず、化合物（Z I-1）について説明する。

化合物（Z I-1）は、上記式Z Iの $R^{201}$ ～ $R^{203}$ の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウム化合物、すなわち、アリールスルホニウムをカチオンとする化合物である。

アリールスルホニウム化合物は、 $R^{201}$ ～ $R^{203}$ の全てがアリール基でもよいし、 $R^{201}$ ～ $R^{203}$ の一部がアリール基であり、残りがアルキル基又はシクロアルキル基であってもよい。

アリールスルホニウム化合物としては、例えば、トリアリールスルホニウム化合物、ジアリールアルキルスルホニウム化合物、アリールジアルキルス

ルホニウム化合物、ジアリールシクロアルキルスルホニウム化合物、及びア  
リールジシクロアルキルスルホニウム化合物を挙げることができる。

[0182] アリールスルホニウム化合物の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複素環構造を有するアリール基であって  
もよい。複素環構造としては、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化合物が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化合物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の直鎖アルキル基、炭素数3～15の分  
岐アルキル基、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  
を挙げることができる。

[0183]  $R^{201} \sim R^{203}$ のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基はそれぞ  
れ独立に、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）、ハロゲン原子、水酸基、又はフェニルチオ基を  
置換基として有してもよい。

[0184] ー化合物Z1-2ー

次に、化合物（Z1-2）について説明する。

化合物（Z1-2）は、式Z1における $R^{201} \sim R^{203}$ がそれぞれ独立に、  
芳香環を有さない有機基である化合物である。ここで芳香環とは、ヘテロ原  
子を含有する芳香族環も包含する。

$R^{201} \sim R^{203}$ としての芳香環を有さない有機基は、好ましくは炭素数1～  
30であり、より好ましくは炭素数1～20である。

$R^{201} \sim R^{203}$ はそれぞれ独立に、好ましくはアルキル基、シクロアルキル

基、アリル基、又はビニル基であり、より好ましくは直鎖又は分岐の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、更に好ましくは直鎖又は分岐2-オキソアルキル基である。

[0185]  $R^{201} \sim R^{203}$ のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数1～10の直鎖アルキル基又は炭素数3～10の分岐アルキル基（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）、ならびに炭素数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）を挙げることができる。

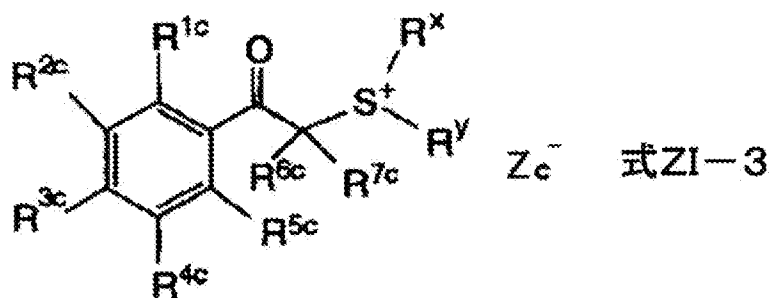
$R^{201} \sim R^{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基（例えば炭素数1～5）、水酸基、シアノ基、又はニトロ基によって更に置換されていてもよい。

[0186] ー化合物Z1-3ー

次に、化合物（Z1-3）について説明する。

化合物（Z1-3）は、下記式Z1-3で表され、フェナシルスルホニウム塩構造を有する化合物である。

[0187] [化31]



[0188] 式Z1-3中、 $R^{1c} \sim R^{5c}$ はそれぞれ独立に、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し、 $R^{6c}$ 及び $R^{7c}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、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し、 $R^x$ 及び $R^y$ はそれぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、2-オキソアルキル基

、2-オキシシクロアルキル基、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。

[0189]  $R^{1c} \sim R^{5c}$ 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、それぞれ結合して環構造を形成してもよく、この環構造はそれぞれ独立に、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。

上記環構造としては、芳香族若しくは非芳香族の炭化水素環、芳香族若しくは非芳香族の複素環、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を挙げることができる。環構造としては、3員環～10員環を挙げることができ、4員環～8員環が好ましく、5員環又は6員環がより好ましい。

[0190]  $R^{1c} \sim R^{5c}$ 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を挙げることができる。

$R^{5c}$ 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であることが好ましい。アルキレン基としては、メチレン基、及びエチレン基等を挙げることができる。

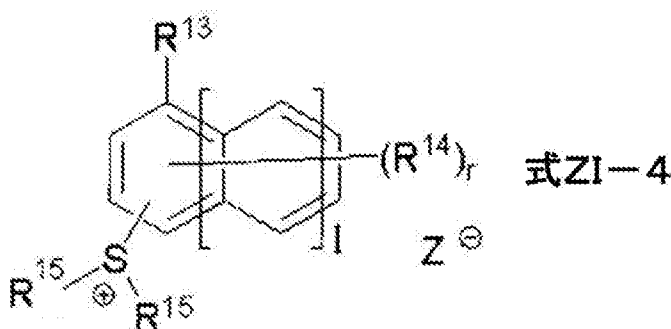
$Z^{c-}$ は、アニオンを表す。

[0191] ー化合物Z1-4ー

次に、化合物(Z1-4)について説明する。

化合物(Z1-4)は、下記式Z1-4で表される。

[0192] [化32]



[0193] 式Z I - 4中、Iは0~2の整数を表し、rは0~8の整数を表し、R<sup>13</sup>は水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、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を表し、これらの基は置換基を有してもよく、R<sup>14</sup>はそれぞれ独立に、水酸基、アルキル基、シクロアルキル基、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を表し、これらの基は置換基を有してもよく、R<sup>15</sup>はそれぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はナフチル基を表し、これらの基は置換基を有してもよく、2つのR<sup>15</sup>が互いに結合して環を形成してもよい。

2つのR<sup>15</sup>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、又は窒素原子などのヘテロ原子を含んでもよい。一態様において、2つのR<sup>15</sup>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ことが好ましい。

Z<sup>-</sup>は、アニオンを表す。

[0194] 式Z I - 4において、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>のアルキル基は、直鎖状若しくは分岐状であり、炭素原子数1~10のものが好ましく、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。

[0195] [式Z I I又は式Z I I Iで表される化合物におけるカチオン]

次に、式Z I I、及びZ I I Iについて説明する。

式Z I I、及びZ I I I中、R<sup>204</sup>~R<sup>207</sup>は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

R<sup>204</sup>~R<sup>207</sup>の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。R<sup>204</sup>~R<sup>207</sup>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複素環構造を有するアリール基であってもよい。複素環構造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を挙げることができる。

R<sup>204</sup>~R<sup>207</sup>のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、

炭素数 1～10 の直鎖アルキル基又は炭素数 3～10 の分岐アルキル基（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）、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）を挙げることができる。

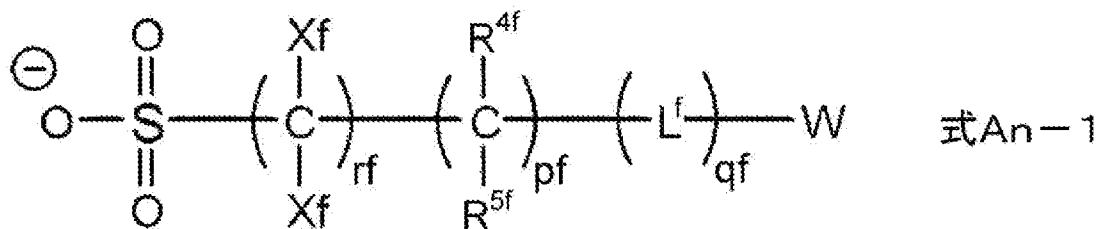
[0196] R<sup>204</sup>～R<sup>207</sup>のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基は、各々独立に置換基を有していてもよい。R<sup>204</sup>～R<sup>207</sup>のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば炭素数 1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数 3～15）、アリール基（例えば炭素数 6～15）、アルコキシ基（例えば炭素数 1～15）、ハロゲン原子、水酸基、及びフェニルチオ基等を挙げることができる。

Z<sup>-</sup>は、アニオンを表す。

[0197] [式 Z I～式 Z I I I で表される化合物におけるアニオン]

式 Z I における Z<sup>-</sup>、式 Z I I における Z<sup>-</sup>、式 Z I - 3 における Z<sup>c-</sup>、及び式 Z I - 4 における Z<sup>-</sup>としては、下記式 A n - 1 で表されるアニオンが好ましい。

[0198] [化33]



[0199] 式 A n - 1 中、p<sup>f</sup>は 0～10 の整数を表し、q<sup>f</sup>は 0～10 の整数を表し、r<sup>f</sup>は 1～3 の整数を表し、X<sup>f</sup>はそれぞれ独立に、フッ素原子、又は、少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、r<sup>f</sup>が 2 以上の整数である場合、複数の -C(X<sup>f</sup>)<sub>2</sub>-は、それぞれ同一でも異なってもよく、R<sup>4</sup>及び R<sup>5</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又は、少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、p<sup>f</sup>が 2 以上の整数である場合、複数の -C R<sup>4f</sup> R<sup>5f</sup>-は、それぞれ同一で

も異なってもよく、 $L^f$ は、2価の連結基を表し、 $q^f$ が2以上の整数である場合、複数の $L^f$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、 $W$ は、環状構造を含む有機基を表す。

[0200]  $X^f$ は、フッ素原子、又は少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。このアルキル基の炭素数は、1~10が好ましく、1~4がより好ましい。また、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基は、パーフルオロアルキル基が好ましい。

$X^f$ は、好ましくは、フッ素原子又は炭素数1~4のパーフルオロアルキル基である。 $X^f$ は、フッ素原子又は $CF_3$ であることがより好ましい。特に、双方の $X^f$ がフッ素原子であることが好ましい。

[0201]  $R^{4f}$ 及び $R^{5f}$ はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、又は少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。複数存在する場合の $R^{4f}$ 及び $R^{5f}$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

$R^{4f}$ 及び $R^{5f}$ としてのアルキル基は、置換基を有していてもよく、炭素数1~4が好ましい。 $R^{4f}$ 及び $R^{5f}$ は、好ましくは水素原子である。

少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基の具体例及び好適な態様は、式 $A_{n-1}$ 中の $X^f$ の具体例及び好適な態様と同じである。

[0202]  $L^f$ は、2価の連結基を表し、複数存在する場合の $L^f$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

2価の連結基としては、例えば、 $-COO-$  ( $-C(=O)-O-$ )、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、アルキレン基 (好ましくは炭素数1~6)、シクロアルキレン基 (好ましくは炭素数3~15)、アルケニレン基 (好ましくは炭素数2~6) 及びこれらの複数を組み合わせた2価の連結基などが挙げられる。これらの中でも、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-COO-$ アルキレン基、 $-OCO-$ アルキレン基、 $-CONH-$ アルキレン基又は $-NHCO-$ アルキレン基が好ましく、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-COO-$

−アルキレン基−又は−OCO−アルキレン基−がより好ましい。

[0203] Wは、環状構造を含む有機基を表す。これらの中でも、環状の有機基であることが好ましい。

環状の有機基としては、例えば、脂環基、アリール基、及び複素環基が挙げられる。

脂環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。単環式の脂環基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基が挙げられる。多環式の脂環基としては、例えば、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、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などの多環のシクロアルキル基が挙げられる。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、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などの炭素数7以上のかさ高い構造を有する脂環基が好ましい。

[0204] アリール基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。このアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基及びアントリル基が挙げられる。

複素環基は、単環式であってもよく、多環式であってもよい。多環式の方がより酸の拡散を抑制可能である。また、複素環基は、芳香族性を有していてもよいし、芳香族性を有していなくてもよい。芳香族性を有している複素環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、及びピリジン環が挙げられる。芳香族性を有していない複素環としては、例えば、テトラヒドロピラン環、ラクトン環、スルトン環及びデカヒドロイソキノリン環が挙げられる。ラクトン環及びスルトン環の例としては、上述の樹脂において例示したラクトン構造及びスルトン構造が挙げられる。複素環基における複素環としては、フラン環、チオフェン環、ピリジン環、又はデカヒドロイソキノリン環が特に好ましい。

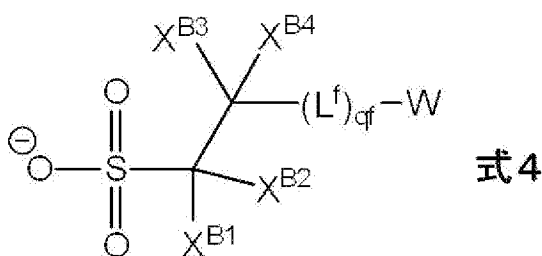
[0205] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよい。この置換基としては、

例えば、アルキル基（直鎖、分岐のいずれであってもよく、炭素数1～12が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれであってもよく、炭素数3～20が好ましい）、アリール基（炭素数6～14が好ましい）、水酸基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、及びスルホン酸エステル基が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であってもよい。

[0206] 式A<sub>n-1</sub>で表されるアニオンとしては、SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCO-(L<sup>f</sup>)<sub>q'</sub>-W、SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-CF<sub>2</sub>-CHF-CH<sub>2</sub>-OCO-(L<sup>f</sup>)<sub>q'</sub>-W、SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-CF<sub>2</sub>-COO-(L<sup>f</sup>)<sub>q'</sub>-W、SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(L<sup>f</sup>)<sub>qf</sub>-W、SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-CF<sub>2</sub>-CH(CF<sub>3</sub>)-OCO-(L<sup>f</sup>)<sub>q'</sub>-Wが好ましいものとして挙げられる。ここで、L<sup>f</sup>、q<sub>f</sub>及びWは、式A<sub>n-1</sub>と同様である。q'は、0～10の整数を表す。

[0207] 一態様において、式Z<sub>1</sub>におけるZ<sup>-</sup>、式Z<sub>1-1</sub>におけるZ<sup>-</sup>、式Z<sub>1-3</sub>におけるZ<sup>c-</sup>、及び式Z<sub>1-4</sub>におけるZ<sup>-</sup>としては、下記の式4で表されるアニオンも好ましい。

[0208] [化34]



[0209] 式4中、X<sup>B1</sup>及びX<sup>B2</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、又はフッ素原子を有さない1価の有機基を表す。X<sup>B1</sup>及びX<sup>B2</sup>は、水素原子であることが好ましい。

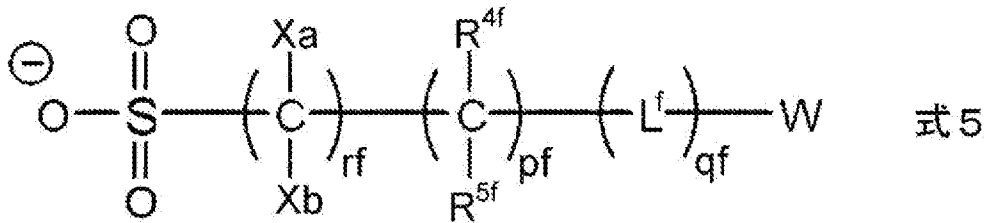
X<sup>B3</sup>及びX<sup>B4</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基を表す。X<sup>B3</sup>及びX<sup>B4</sup>の少なくとも一方がフッ素原子又はフッ素原子を有する1価の有機基であることが好ましく、X<sup>B3</sup>及びX<sup>B4</sup>の両方がフッ素原子又はフッ素原子を有する1価の有機基であることがより好ましい。X<sup>B3</sup>及びX<sup>B4</sup>の両方が、

フッ素で置換されたアルキル基であることが更に好ましい。

$L^f$ 、 $q^f$  及び  $W$  は、式 3 と同様である。

[0210] 式 Z I における  $Z^-$ 、式 Z II における  $Z^-$ 、式 Z I-3 における  $Z^c^-$ 、及び式 Z I-4 における  $Z^-$  としては、下記式 5 で表されるアニオンが好ましい。

[0211] [化35]

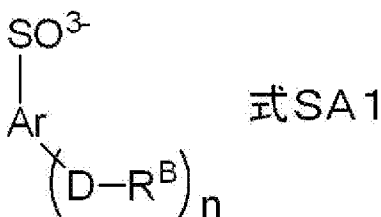


[0212] 式 5 において、 $Xa$  はそれぞれ独立に、フッ素原子、又は、少なくとも一つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表し、 $Xb$  はそれぞれ独立に、水素原子又はフッ素原子を有さない有機基を表す。 $rf$ 、 $pf$ 、 $qf$ 、 $R^{4f}$ 、 $R^{5f}$ 、 $L^f$  及び  $W$  の定義及び好ましい態様は、式 3 と同様である。

[0213] 式 Z I における  $Z^-$ 、式 Z II における  $Z^-$ 、式 Z I-3 における  $Z^c^-$ 、及び式 Z I-4 における  $Z^-$  は、ベンゼンスルホン酸アニオンであってもよく、分岐アルキル基又はシクロアルキル基によって置換されたベンゼンスルホン酸アニオンであることが好ましい。

[0214] 式 Z I における  $Z^-$ 、式 Z II における  $Z^-$ 、式 Z I-3 における  $Z^c^-$ 、及び式 Z I-4 における  $Z^-$  としては、下記の式 SA 1 で表される芳香族スルホン酸アニオンも好ましい。

[0215] [化36]



[0216] 式 SA 1 中、 $Ar$  は、アリール基を表し、スルホン酸アニオン及び  $(D-R^B)$  以外の置換基を更に有していてもよい。更に有しても良い置換基とし

ては、フッ素原子、水酸基などが挙げられる。

[0217]  $n$ は、0以上の整数を表す。 $n$ は、好ましくは1～4であり、より好ましくは2～3であり、特に好ましくは3である。

[0218]  $D$ は、単結合又は2価の連結基を表す。この2価の連結基としては、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、スルホキシド基、スルホン基、スルホン酸エステル基、エステル基、及び、これらの2種以上の組み合わせからなる基等を挙げるができる。

[0219]  $R^B$ は、炭化水素基を表す。

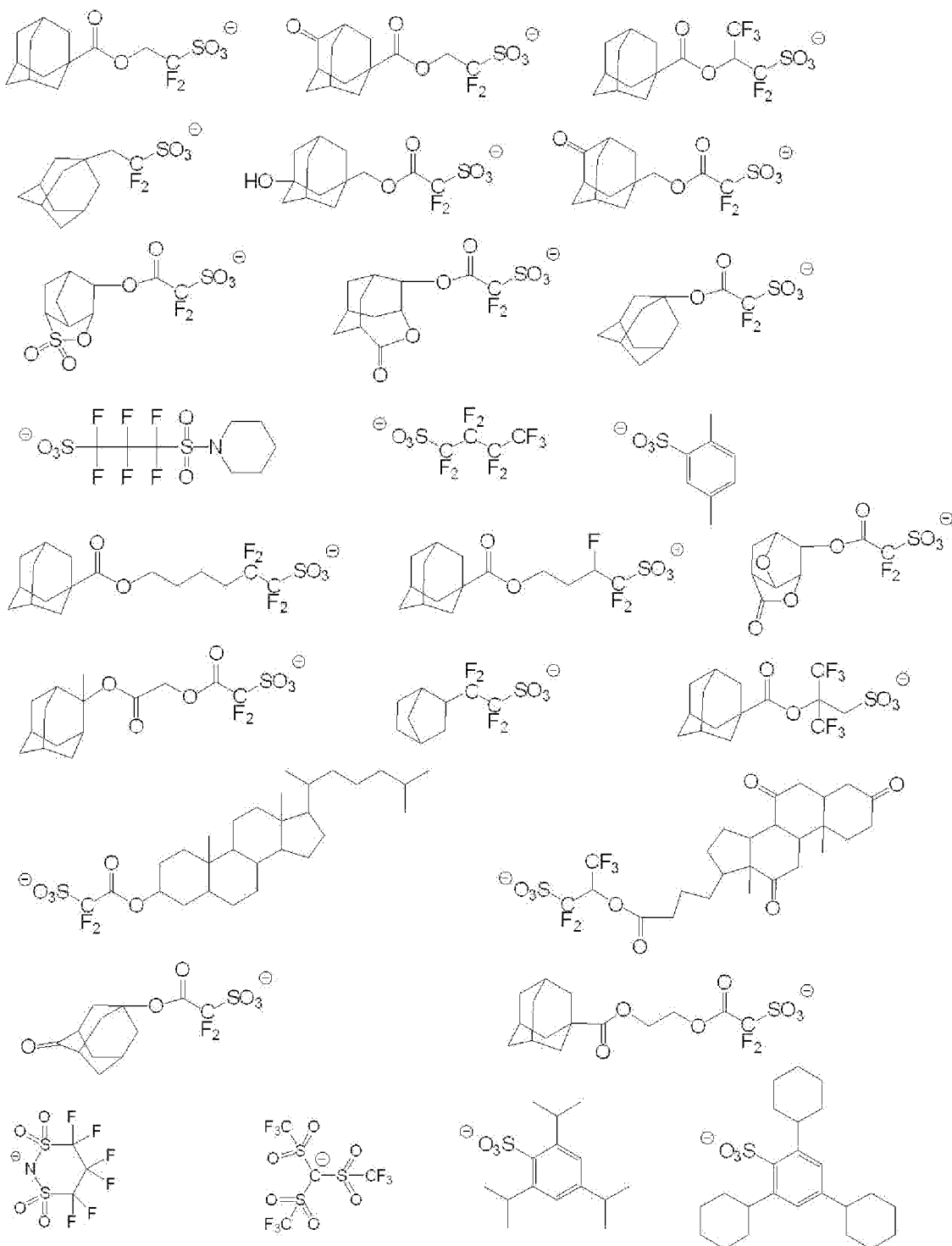
[0220] 好ましくは、 $D$ は単結合であり、 $R^B$ は脂肪族炭化水素構造である。 $R^B$ は、イソプロピル基又はシクロヘキシル基がより好ましい。

[0221] 式Z Iにおけるスルホニウムカチオン、及び式Z IIにおけるスルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンの好ましい例を以下に示す。

[0222]



## [化38]

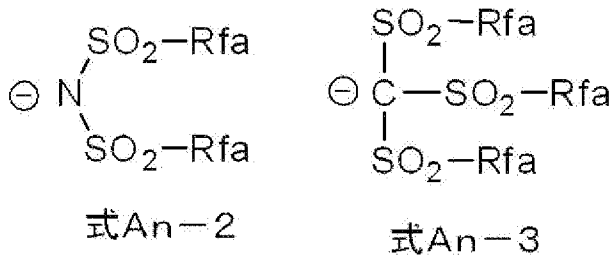


[0225] 上記のカチオン及びアニオンを任意に組み合わせて光酸発生剤として使用することができる。

中でも、上記光酸発生剤が、カチオン及びアニオンを含むイオン性化合物であり、上記アニオンが上記式A n - 1、下記式A n - 2及び下記式A n -

3のいずれかで表わされるイオンを含むことが好ましい。

[0226] [化39]



[0227] 式An-2及び式An-3中、Rfaはそれぞれ独立に、フッ素原子を有する一価の有機基を表し、複数のRfaは互いに結合して環を形成してもよい。

[0228] Rfaは、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基であることが好ましい。このアルキル基の炭素数は、1~10が好ましく、1~4がより好ましい。また、少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

また、複数のRfaは互いに結合して環を形成していることが好ましい。

[0229] 光酸発生剤は、低分子化合物の形態であってもよく、重合体の一部に組み込まれた形態であってもよい。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態を併用してもよい。

光酸発生剤は、低分子化合物の形態であることが好ましい。

光酸発生剤が、低分子化合物の形態である場合、分子量は3,000以下が好ましく、2,000以下がより好ましく、1,000以下が更に好ましい。

光酸発生剤が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、上述した樹脂(A)の一部に組み込まれてもよく、樹脂(A)とは異なる樹脂に組み込まれてもよい。

光酸発生剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

光酸発生剤の組成物中の含有量(複数種存在する場合はその合計)は、組成物の全固形分を基準として、0.1質量%~35質量%が好ましく、0.

5質量%～25質量%がより好ましく、3質量%～20質量%が更に好ましく、3質量%～15質量%が特に好ましい。

光酸発生剤として、上記式Z1-3又は式Z1-4で表される化合物を含む場合、組成物中に含まれる光酸発生剤の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、組成物の全固形分を基準として、5質量%～35質量%が好ましく、7質量%～30質量%がより好ましい。

[0230] <酸拡散制御剤>

本開示に係る感光性樹脂組成物は、酸拡散制御剤（「酸拡散制御剤（D）」ともいう。）を含有することが好ましい。

酸拡散制御剤（D）は、露光時に酸発生剤等から発生する酸をトラップし、余分な発生酸による、未露光部における酸分解性樹脂の反応を抑制するクエンチャーとして作用するものである。例えば、塩基性化合物（DA）、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物（DB）、酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩（DC）、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（DD）、又はカチオン部に窒素原子を有するオニウム塩化合物（DE）等を酸拡散制御剤として使用することができる。

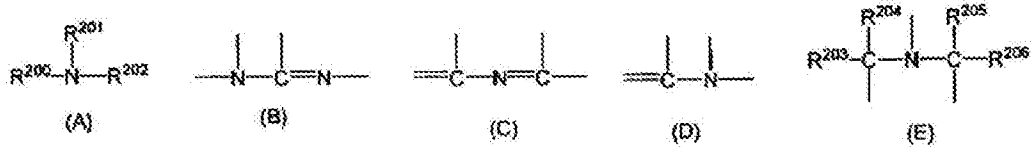
中でも、本開示に係る感光性樹脂組成物は、経時後に得られるパターンの直線性の観点から、酸拡散制御剤として、含窒素化合物を含むことが好ましく、含窒素塩基性化合物を含むことがより好ましい。

本開示に係る感光性樹脂組成物においては、公知の酸拡散制御剤を適宜使用することができる。例えば、米国特許出願公開第2016/0070167号明細書の段落0627～0664、米国特許出願公開第2015/0004544号明細書の段落0095～0187、米国特許出願公開第2016/0237190号明細書の段落0403～0423、米国特許出願公開第2016/0274458号明細書の段落0259～0328に開示された公知の化合物を酸拡散制御剤（D）として好適に使用できる。

[0231] [塩基性化合物（DA）]

塩基性化合物（DA）としては、好ましくは、下記式A～式Eで示される構造を有する化合物を挙げることができる。

[0232] [化40]



[0233] 式A及び式E中、

$R^{200}$ 、 $R^{201}$ 及び $R^{202}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（炭素数6～20）を表す。 $R^{201}$ と $R^{202}$ は、互いに結合して環を形成してもよい。

$R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ 及び $R^{206}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ独立に、炭素数1～20個のアルキル基を表す。

[0234] 式A及び式E中のアルキル基は、置換基を有していても無置換であってもよい。

上記アルキル基について、置換基を有するアルキル基としては、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基、又は炭素数1～20のシアノアルキル基が好ましい。

式A及びE中のアルキル基は、無置換であることがより好ましい。

[0235] 塩基性化合物（DA）としては、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、又はピペリジン等が好ましく、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキッド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造若しくはピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／若しくはエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、又は水酸基及び／若しくはエーテル結合を有するアニリン誘導体等がより好ましい。

[0236] [活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物

(DB) ]

活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物 (DB) (以下、「化合物 (DB)」ともいう。) は、プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解して、プロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化する化合物である。

[0237] プロトンアクセプター性官能基とは、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であって、例えば、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や、 $\pi$ 共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基を意味する。 $\pi$ 共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0238] [化41]



[0239] プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル、アザクラウンエーテル、第1級～第3級アミン、ピリジン、イミダゾール、及びピラジン構造などを挙げることができる。

[0240] 化合物 (DB) は、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下若しくは消失し、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する。ここでプロトンアクセプター性の低下若しくは消失、又はプロトンアクセプター性から酸性への変化とは、プロトンアクセプター性官能基にプロトンが付加することに起因するプロトンアクセプター性の変化であり、具体的には、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物 (DB) とプロトンとからプロトン付加体が生成するとき、その化学平衡における平衡定数が減少することを意味する。

プロトンアクセプター性は、pH測定を行うことによって確認することができる。

[0241] 活性光線又は放射線の照射により化合物（DB）が分解して発生する化合物の酸解離定数  $pK_a$  は、 $pK_a < -1$  を満たすことが好ましく、 $-1.3 < pK_a < -1$  がより好ましく、 $-1.3 < pK_a < -3$  が更に好ましい。

[0242] 酸解離定数  $pK_a$  とは、水溶液中での酸解離定数  $pK_a$  のことを表し、例えば、化学便覧（11）（改訂4版、1993年、日本化学会編、丸善株式会社）に定義される。酸解離定数  $pK_a$  の値が低いほど酸強度が大きいことを示す。水溶液中での酸解離定数  $pK_a$  は、具体的には、無限希釈水溶液を用い、25℃での酸解離定数を測定することにより実測できる。あるいは、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、計算により求めることもできる。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。

[0243] 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)。

[0244] [光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩（DC）]

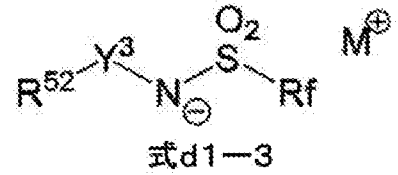
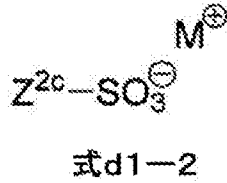
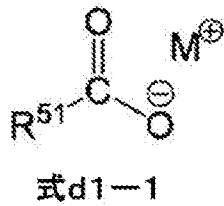
本開示に係る感光性樹脂組成物では、光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩（DC）をその他の酸拡散制御剤として使用することができる。

光酸発生剤と、光酸発生剤から生じた酸に対して相対的に弱酸である酸を発生するオニウム塩とを混合して用いた場合、活性光線性又は放射線の照射により光酸発生剤から生じた酸が未反応の弱酸アニオンを有するオニウム塩と衝突すると、塩交換により弱酸を放出して強酸アニオンを有するオニウム塩を生じる。この過程で強酸がより触媒能の低い弱酸に交換されるため、見かけ上、酸が失活して酸拡散の制御を行うことができる。

[0245] 本開示に係る感光性樹脂組成物は、焦点深度の許容度及びパターン直線性の観点から、式 d 1 - 1 ~ 式 d 1 - 3 により表される化合物よりなる群から

選ばれた少なくとも1種の化合物を更に含むことが好ましい。

[0246] [化42]



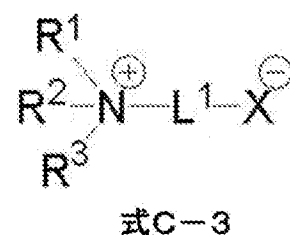
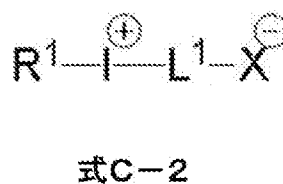
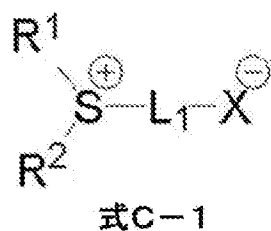
[0247] 式d1-1～式d1-3中、R<sup>51</sup>は置換基を有していてもよい炭化水素基を表し、Z<sup>2c</sup>は置換基を有していてもよい炭素数1～30の炭化水素基を表し、S原子に隣接する炭素原子にはフッ素原子が結合しないものとし、R<sup>52</sup>は有機基を表し、Y<sup>3</sup>は直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキレン基又はアリーレン基を表し、Rfはフッ素原子を含む炭化水素基を表し、M<sup>+</sup>はそれぞれ独立に、アンモニウムカチオン、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンを表す。

[0248] M<sup>+</sup>として表されるスルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンの好ましい例としては、式Z1で例示したスルホニウムカチオン及び式Z11で例示したヨードニウムカチオンを挙げることができる。

[0249] 光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩(DC)は、カチオン部位とアニオン部位を同一分子内に有し、かつ、上記カチオン部位とアニオン部位が共有結合により連結している化合物(以下、「化合物(DCA)」ともいう。)であってもよい。

化合物(DCA)としては、下記式C-1～C-3のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

[0250] [化43]



[0251] 式C-1～C-3中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及びR<sup>3</sup>はそれぞれ独立に、炭素数1以上

の置換基を表す。

L<sup>1</sup>は、カチオン部位とアニオン部位とを連結する2価の連結基又は単結合を表す。

-X-は、-COO<sup>-</sup>、-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-SO<sub>2</sub><sup>-</sup>、及び-N-R<sup>4</sup>から選択されるアニオン部位を表す。R<sup>4</sup>は、隣接するN原子との連結部位に、カルボニル基(-C(=O)-)、スルホニル基(-S(=O)<sub>2</sub>-)、及びスルフィニル基(-S(=O)-)のうち少なくとも1つを有する1価の置換基を表す。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、及びL<sup>1</sup>は、互いに結合して環構造を形成してもよい。また、式C-3において、R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>のうち2つを合わせて1つの2価の置換基を表し、N原子と2重結合により結合していてもよい。

[0252] R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>における炭素数1以上の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、シクロアルキルアミノカルボニル基、及びアリールアミノカルボニル基などが挙げられる。好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基である。

[0253] 2価の連結基としてのL<sup>1</sup>は、直鎖若しくは分岐鎖状アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合、及びこれらの2種以上を組み合わせる基等が挙げられる。L<sup>1</sup>は、好ましくは、アルキレン基、アリーレン基、エーテル結合、エステル結合、又はこれらの2種以上を組み合わせる基である。

[0254] [窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物(D D)]

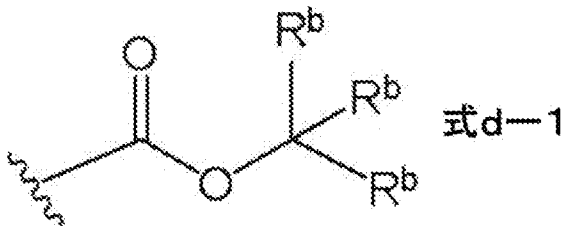
窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物(D D)(以下、「化合物(D D)」ともいう。)は、酸の作用により脱離する基を窒素原子上に有するアミン誘導体であることが好ましい。

酸の作用により脱離する基としては、アセタール基、カルボネート基、カルバメート基、3級エステル基、3級水酸基、又はヘミアミナルエーテル基が好ましく、カルバメート基、又はヘミアミナルエーテル基がより好ましい。

化合物（DD）の分子量は、100～1000が好ましく、100～700がより好ましく、100～500が更に好ましい。

化合物（DD）は、窒素原子上に保護基を有するカルバメート基を有してもよい。カルバメート基を構成する保護基としては、下記式d-1で表すことができる。

[0255] [化44]



[0256] 式d-1において、

$R^b$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～10）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～30）、アリール基（好ましくは炭素数3～30）、アラルキル基（好ましくは炭素数1～10）、又はアルコキシアルキル基（好ましくは炭素数1～10）を表す。 $R^b$ は相互に連結して環を形成していてもよい。

$R^b$ が示すアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基はそれぞれ独立に、ヒドロキシ基、シアノ基、アミノ基、ピロリジノ基、ペリジノ基、モルホリノ基、オキソ基等の官能基、アルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい。 $R^b$ が示すアルコキシアルキル基についても同様である。

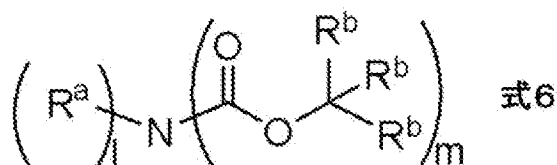
[0257]  $R^b$ としては、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基が好ましく、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又はシクロアルキル基がより好ましい。

2つのR<sup>b</sup>が相互に連結して形成する環としては、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、複素環式炭化水素及びその誘導体等が挙げられる。

式d-1で表される基の具体的な構造としては、米国特許出願公開第2012/0135348号明細書の段落0466に開示された構造を挙げることができるが、これに限定されない。

[0258] 化合物(DD)は、下記式6で表される構造を有するものであることが好ましい。

[0259] [化45]



[0260] 式6において、

lは0~2の整数を表し、mは1~3の整数を表し、l+m=3を満たす。

R<sup>a</sup>は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。lが2のとき、2つのR<sup>a</sup>は同じでも異なってもよく、2つのR<sup>a</sup>は相互に連結して式中の窒素原子と共に複素環を形成していてもよい。この複素環には式中の窒素原子以外のヘテロ原子を含んでもよい。

R<sup>b</sup>は、上記式d-1におけるR<sup>b</sup>と同義であり、好ましい例も同様である。

式6において、R<sup>a</sup>としてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基はそれぞれ独立に、R<sup>b</sup>としてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基が置換されていてもよい基として上述した基と同様な基で置換されていてもよい。

[0261] 上記R<sup>a</sup>のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基(これらの基は、上記基で置換されていてもよい)の具体例としては、R<sup>b</sup>について上述した具体例と同様な基が挙げられる。

本開示において特に好ましい化合物(DD)の具体的な構造としては、米

国特許出願公開第2012/0135348号明細書の段落0475に開示された化合物を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

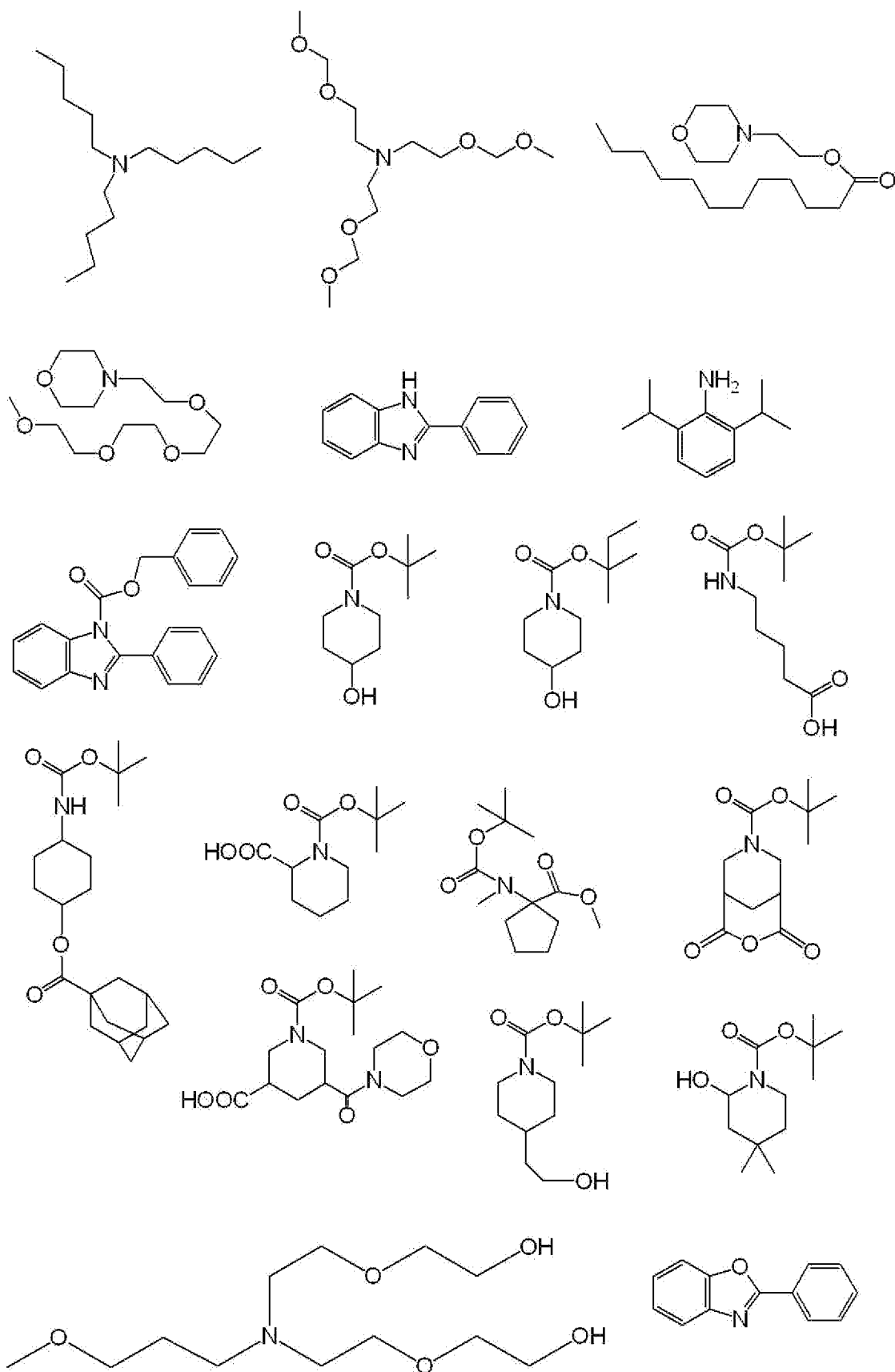
[0262] カチオン部に窒素原子を有するオニウム塩化合物（DE）（以下、「化合物（DE）」ともいう。）は、カチオン部に窒素原子を含む塩基性部位を有する化合物であることが好ましい。塩基性部位は、アミノ基であることが好ましく、脂肪族アミノ基であることがより好ましい。塩基性部位中の窒素原子に隣接する原子の全てが、水素原子又は炭素原子であることが更に好ましい。また、塩基性向上の観点から、窒素原子に対して、電子求引性の官能基（カルボニル基、スルホニル基、シアノ基、及びハロゲン原子など）が直結していないことが好ましい。

化合物（DE）の好ましい具体的な構造としては、米国特許出願公開第2015/0309408号明細書の段落0203に開示された化合物を挙げることができるが、これに限定されない。

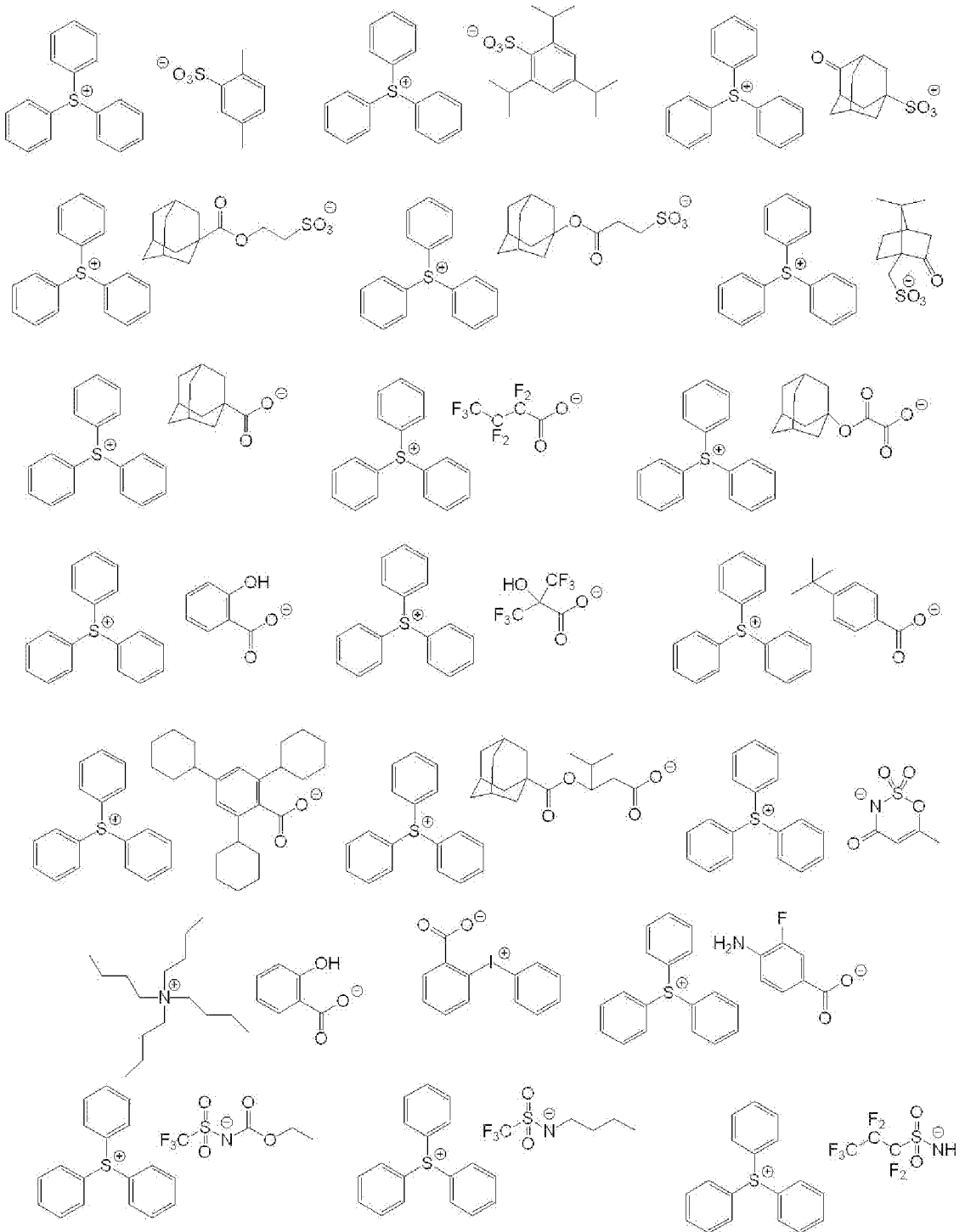
[0263] その他の酸拡散制御剤の好ましい例を以下に示す。

[0264]

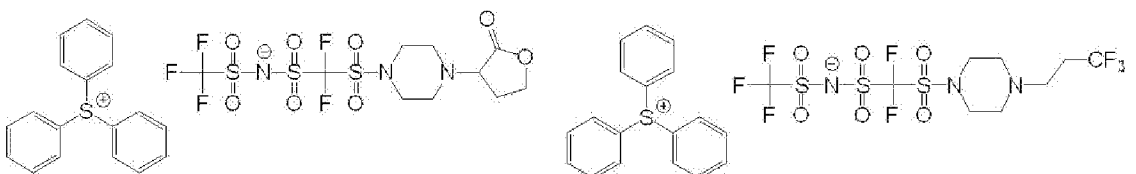
[化46]



[0265] [化47]



[0266] [化48]



[0267] 本開示に係る感光性樹脂組成物において、その他の酸拡散制御剤は1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

酸拡散制御剤の組成物中の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、組成物の全固形分を基準として、0.1質量%～10質量%が好ましく、0.1質量%～5質量%がより好ましい。

[0268] <溶剤>

本開示に係る感光性樹脂組成物は、溶剤（「溶剤（F）」ともいう。）を含むことが好ましく、有機溶剤を含むことがより好ましい。

本開示に係る感光性樹脂組成物においては、公知のレジスト溶剤を適宜使用することができる。例えば、米国特許出願公開第2016/0070167号明細書の段落0665～0670、米国特許出願公開第2015/0004544号明細書の段落0210～0235、米国特許出願公開第2016/0237190号明細書の段落0424～0426、米国特許出願公開第2016/0274458号明細書の段落0357～0366に開示された公知の溶剤を好適に使用できる。

組成物を調製する際に使用できる溶剤としては、例えば、アルキ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、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキルエステル、アルコキシプロピオン酸アルキル、環状ラクトン（好ましくは炭素数4～10）、環を有してもよいモノケトン化合物（好ましくは炭素数4～10）、アルキレンカーボネート、アルコキシ酢酸アルキル、及びピルビン酸アルキル等の有機溶剤が挙げられる。

[0269] 有機溶剤として、構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用してもよい。

水酸基を含有する溶剤、及び水酸基を含有しない溶剤としては、上述の例示化合物を適宜選択できるが、水酸基を含有する溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、又は乳酸アルキル等が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノエチルエーテル（PGE）、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、又は乳酸

エチルがより好ましい。また、水酸基を含有しない溶剤としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、アルキルアルコキシプロピオネート、環を含有してもよいモノケトン化合物、環状ラクトン、又は酢酸アルキル等が好ましく、これらの中でも、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）、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン又は酢酸ブチルがより好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、エチルエトキシプロピオネート、シクロヘキサノン、シクロペンタノン又は2-ヘプタノンが更に好ましい。水酸基を含有しない溶剤としては、プロピレンカーボネートも好ましい。これらの中でも、形成する層の均一性の観点から、溶剤は $\gamma$ -ブチロラクトンを含むことが特に好ましい。

水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比（質量比）は、1/99～99/1であり、10/90～90/10が好ましく、20/80～60/40がより好ましい。水酸基を含有しない溶剤を50質量%以上含有する混合溶剤が、塗布均一性の点で好ましい。

溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含むことが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート単独溶剤でもよいし、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有する2種類以上の混合溶剤であってもよい。

[0270] 本開示に係る感光性樹脂組成物の固形分濃度は、特に制限はないが、0.5質量%～50質量%であることが好ましく、1.0質量%～20質量%であることがより好ましく、1.0質量%～15質量%が更に好ましい。

[0271] <架橋剤>

本開示に係る感光性樹脂組成物は、酸の作用により樹脂を架橋する化合物（以下、架橋剤（G）ともいう。）を含有してもよい。

架橋剤（G）としては、公知の化合物を適宜に使用することができる。例えば、米国特許出願公開第2016/0147154号明細書の段落037

9～0431、米国特許出願公開第2016/0282720号明細書の段落0064～0141に開示された公知の化合物を架橋剤（G）として好適に使用できる。

架橋剤（G）は、樹脂を架橋しうる架橋性基を有している化合物であり、架橋性基としては、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、アシルオキシメチル基、アルコキシメチルエーテル基、オキシラン環、及びオキセタン環などを挙げることができる。

架橋性基は、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、オキシラン環又はオキセタン環であることが好ましい。

架橋剤（G）は、架橋性基を2個以上有する化合物（樹脂も含む）であることが好ましい。

架橋剤（G）は、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を有する、フェノール誘導体、ウレア系化合物（ウレア構造を有する化合物）又はメラミン系化合物（メラミン構造を有する化合物）であることがより好ましい。

架橋剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

架橋剤（G）の含有量は、組成物の全固形分に対して、1質量%～50質量%が好ましく、3質量%～40質量%がより好ましく、5質量%～30質量%が更に好ましい。

#### [0272] <界面活性剤>

本開示に係る感光性樹脂組成物は、界面活性剤（「界面活性剤（H）」ともいう。）を含有してもよいし、含有しなくてもよい。界面活性剤を含有する場合、フッ素系及びシリコン系界面活性剤（具体的には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、又はフッ素原子とケイ素原子との両方を有する界面活性剤）の少なくとも一方を含有することが好ましい。

[0273] 本開示に係る感光性樹脂組成物が界面活性剤を含有することにより、波長250nm以下、特に波長220nm以下の露光光源を使用した場合に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥の少ないレジストパターンを得ることができる。

フッ素系又はシリコン系界面活性剤として、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の段落0276に記載の界面活性剤が挙げることができる。

また、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の段落0280に記載の、フッ素系又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。

[0274] これらの界面活性剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本開示に係る感光性樹脂組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.0001質量%~2質量%が好ましく、0.0005質量%~1質量%がより好ましい。

一方、界面活性剤の含有量が、組成物の全固形分に対して0.0001質量%以上とすることにより、疎水性樹脂の表面偏在性が上がる。それにより、感活性光線性又は感放射線性膜の表面をより疎水的にすることができ、液浸露光時の水追随性が向上する。

[0275] <その他の添加剤>

本開示に係る感光性樹脂組成物は、更に、その他の公知の添加剤を含んでいてもよい。

その他の添加剤としては、酸増殖剤、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、アルカリ可溶性樹脂、溶解阻止剤、溶解促進剤等が挙げられる。

[0276] (感光性樹脂組成物の製造方法)

本開示に係る感光性樹脂組成物の製造方法は、特に制限はないが、本開示に係る感光性樹脂組成物を容易に製造する観点から、酸の作用により極性が增大する樹脂を混合する工程を含み、上記樹脂の金属原子の含有量の合計が、上記樹脂の全質量に対し、1ppm以上30ppb以下であり、上記樹脂に含まれる上記エチレン性不飽和化合物の含有量が、上記樹脂の全質量に対し、0.001質量%以上10質量%以下であることが好ましく、上記混合する工程が、酸の作用により極性が增大する樹脂と有機溶剤とを混合する工

程であることがより好ましく、上記混合する工程が、上記樹脂と、金属原子の含有量の合計が1 p p t 以上3 0 p p b 以下である有機溶剤とを少なくとも混合する工程であることが更に好ましい。

また、上記混合する工程は、本開示に係る感光性樹脂組成物を容易に製造する観点から、上記樹脂と、金属原子の含有量の合計が1 p p t 以上1, 0 0 0 p p b 以下である光酸発生剤とを少なくとも混合する工程であることが好ましい。

上記混合する工程は、本開示に係る感光性樹脂組成物を容易に製造する観点から、上記樹脂と金属原子の含有量の合計が1 p p t 以上1, 0 0 0 p p b 以下である酸拡散制御剤とを少なくとも混合する工程であることが好ましい。

[0277] 中でも、上記混合する工程が、本開示に係る感光性樹脂組成物を容易に製造する観点から、上記樹脂と、金属原子の含有量の合計が1 p p t 以上3 0 p p b 以下である有機溶剤と、金属原子の含有量の合計が1 p p t 以上1, 0 0 0 p p b 以下である光酸発生剤とを少なくとも混合する工程であることがより好ましく、上記樹脂と、金属原子の含有量の合計が1 p p t 以上3 0 p p b 以下である有機溶剤と、金属原子の含有量の合計が1 p p t 以上1, 0 0 0 p p b 以下である光酸発生剤と、金属原子の含有量の合計が1 p p t 以上1, 0 0 0 p p b 以下である酸拡散制御剤とを少なくとも混合する工程であることが特に好ましい。

[0278] 上記混合する工程に用いる上記樹脂の金属原子の含有量の合計は、経時後において得られるパターンの直線性の観点から、上記樹脂の全質量に対し、1 p p t 以上1 0 p p b 以下であることが好ましく、1 p p t 以上5 p p b 以下であることがより好ましく、1 p p t 以上1, 0 0 0 p p t 以下であることが更に好ましく、5 p p t 以上1 0 0 p p t 以下であることが特に好ましい。

また、上記混合する工程に用いる有機溶剤の金属原子の含有量の合計は、経時後において得られるパターンの直線性の観点から、上記有機溶剤の全質

量に対し、1 p p t 以上1 0 p p b 以下であることが好ましく、1 p p t 以上5 p p b 以下であることがより好ましく、1 p p t 以上1, 0 0 0 p p t 以下であることが更に好ましく、5 p p t 以上1 0 0 p p t 以下であることが特に好ましい。

[0279] 上記混合する工程に用いる光酸発生剤の金属原子の含有量の合計は、経時後において得られるパターンの直線性の観点から、上記光酸発生剤の全質量に対し、1 p p t 以上5 0 0 p p b 以下であることが好ましく、1 p p t 以上1 0 0 p p b 以下であることがより好ましく、1 p p t 以上1 0 p p b 以下であることが更に好ましく、5 p p t 以上1, 0 0 0 p p t 以下であることが特に好ましい。

上記混合する工程に用いる酸拡散制御剤の金属原子の含有量の合計は、経時後において得られるパターンの直線性の観点から、上記酸拡散制御剤の全質量に対し、1 p p t 以上5 0 0 p p b 以下であることが好ましく、1 p p t 以上1 0 0 p p b 以下であることがより好ましく、1 p p t 以上1 0 p p b 以下であることが更に好ましく、5 p p t 以上1, 0 0 0 p p t 以下であることが特に好ましい。

[0280] 上記各種材料から金属原子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を挙げることができる。フィルター孔径としては、ポアサイズ1 0 n m 以下が好ましく、5 n m 以下がより好ましく、3 n m 以下が更に好ましい。フィルターの材質としては、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、又はナイロン製のフィルターが好ましい。フィルターは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものをを用いてもよい。フィルター濾過工程では、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種類のフィルターを使用する場合は、孔径及び材質の少なくとも一方が異なるフィルターを組み合わせて使用してもよい。また、各種材料を複数回濾過してもよく、複数回濾過する工程が循環濾過工程であってもよい。フィルターとしては、特開2 0 1 6 - 2 0 1 4 2 6 号公報に開示されるような溶出物が低減されたものが好ましい。

フィルター濾過のほか、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、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル若しくはゼオライト等の無機系吸着材、又は活性炭等の有機系吸着材を使用することができる。金属吸着剤としては、例えば、特開2016-206500号公報に開示されるものを挙げるができる。

また、上記各種材料に含まれる金属原子等の不純物を除去する方法としては、各種材料を構成する原料として金属原子の含有量が少ない原料を選択する、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、又は装置内をテフロン（登録商標）でライニングする等して各種材料中の金属含有量を可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う等の方法が挙げられる。各種材料を構成する原料に対して行うフィルター濾過における好ましい条件は、上記した条件と同様である。

[0281] 上記の各種材料は、不純物の混入を防止するために、米国特許出願公開第2015/0227049号明細書、特開2015-123351号公報、特開2017-13804号公報等に記載された容器に保存されることが好ましい。

[0282] 上記混合する工程における混合順は、特に制限はなく、任意の順番で混合すればよい。例えば、2種以上をまとめて添加し混合してもよく、全成分を一度に添加し混合してもよい。

また、使用する各成分における全量を一度に添加しても、2回以上に分けて添加してもよい。また、例えば、各成分を有機溶剤の溶液としておき、その溶液を混合してもよい。

[0283] また、上記混合する工程の後、得られた感光性樹脂組成物を濾過する工程を含むことが好ましく、得られた感光性樹脂組成物をフィルター濾過する工程を含むことがより好ましい。

本開示に係る感光性樹脂組成物は、上記混合する工程又は上記濾過する工程の後、例えば、所定の支持体（基板）上に塗布して用いることが好ましい

。

フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズ（孔径）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、感光性樹脂組成物の固形分濃度が高い場合（例えば、25質量%以上）は、フィルター濾過に用いるフィルターのポアサイズは、 $3\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

。

上記フィルターは、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、又はナイロン製のものが好ましい。フィルター濾過においては、例えば特開2002-62667号公報に開示されるように、循環的な濾過を行ってもよく、複数種類のフィルターを直列又は並列に接続して濾過を行ってもよい。また、組成物を複数回濾過してもよい。更に、フィルター濾過の前後で、組成物に対して脱気処理等を行ってもよい。

[0284] 本開示に係る感光性樹脂組成物からなるレジスト膜の膜厚は、特に限定されないが、解像力向上の観点から、 $90\ \text{nm}$ 以下が好ましく、 $85\ \text{nm}$ 以下がより好ましい。組成物中の固形分濃度を適切な範囲に設定して適度な粘度をもたせ、塗布性又は製膜性を向上させることにより、このような膜厚とすることができる。

[0285] <用途>

本開示に係る感光性樹脂組成物は、光の照射により反応して性質が変化する感光性樹脂組成物である。更に詳しくは、本開示に係る感光性樹脂組成物は、IC (Integrated Circuit) 等の半導体製造工程、液晶若しくはサーマルヘッド等の回路基板の製造、インプリント用モールド構造体の作製、その他のフォトファブ리케이션工程、又は、平版印刷版若しくは酸硬化性組成物の製造に使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に関する。本開示に係る感光性樹脂組成物により形成されるレジストパターンは、エッチング工程、イオンインプランテーション工程、バンプ

電極形成工程、再配線形成工程、及び、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 等において使用することができる。

[0286] (レジスト膜)

本開示に係るレジスト膜は、本開示に係る感光性樹脂組成物の固化物である。

本開示における固化物とは、本開示に係る感光性樹脂組成物から溶剤を少なくとも1部除去したものであればよい。

具体的には、本開示に係るレジスト膜は、例えば、基板等の支持体上に本開示に係る感光性樹脂組成物を塗布した後に、乾燥することにより得られる。

上記乾燥とは、本開示に係る感光性樹脂組成物に含まれる溶剤の少なくとも一部を除去することをいう。

乾燥方法は特に限定されず、公知の方法が使用されるが、加熱（例えば、70℃～130℃、30秒～300秒間）による乾燥等が挙げられる。

加熱方法としては特に限定されず、公知の加熱手段が用いられるが、例えば、ヒーター、オーブン、ホットプレート、赤外線ランプ、赤外線レーザー等が挙げられる。

[0287] 本開示に係るレジスト膜に含まれる成分は、本開示に係る感光性樹脂組成物に含まれる成分のうち、溶剤を除いた成分と同様であり、好ましい態様も同様である。

本開示に係るレジスト膜に含まれる各成分の含有量は、本開示に係る感光性樹脂組成物の溶剤以外の各成分の含有量の説明における「全固形分」の記載を、「レジスト膜の全質量」に読み替えたものに相当する。

[0288] 本開示に係るレジスト膜の厚さは、特に限定されないが、50nm～150nmであることが好ましく、80nm～130nmであることがより好ましい。

また、メモリデバイスの三次元化に伴い、厚いレジスト膜を形成したい場

合には、例えば、 $2\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

[0289] (パターン形成方法)

本開示に係るパターン形成方法は、

本開示に係るレジスト膜を活性光線により露光する工程（露光工程）、及び、

上記露光する工程後のレジスト膜を、現像液を用いて現像する工程（現像工程）、を含む。

また、本開示に係るパターン形成方法は、本開示に係る感光性樹脂組成物によってレジスト膜を支持体上に形成する工程（成膜工程）、

上記レジスト膜を活性光線により露光する工程（露光工程）、及び、

上記露光する工程後のレジスト膜を、現像液を用いて現像する工程（現像工程）、を含む方法であってもよい。

[0290] <成膜工程>

本開示に係るパターン形成方法は、成膜工程を含んでもよい。成膜工程におけるレジスト膜の形成方法としては、例えば、上述のレジスト膜の項目で述べた乾燥によるレジスト膜の形成方法が挙げられる。

[0291] [支持体]

支持体は、特に限定されるものではなく、IC等の半導体の製造工程、又は液晶若しくはサーマルヘッド等の回路基板の製造工程のほか、その他のフォトリソグラフィケーションのリソグラフィー工程等で一般的に用いられる基板を用いることができる。支持体の具体例としては、シリコン、 $\text{SiO}_2$ 、及び $\text{SiN}$ 等の無機基板等が挙げられる。

[0292] <露光工程>

露光工程は、レジスト膜を光により露光する工程である。

露光方法は、液浸露光であってもよい。

本開示に係るパターン形成方法は、露光工程を、複数回含んでもよい。

。

露光に用いられる光（活性光線又は放射線）の種類は、光酸発生剤の特性及び得たいパターン形状等を考慮して選択すればよいが、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光（EUV）、X線、及び電子線等が挙げられ、遠紫外光が好ましい。

例えば、波長250nm以下の活性光線が好ましく、220nm以下がより好ましく、1~200nmが更に好ましい。

用いられる光として、具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（157nm）、X線、EUV（13nm）、又は電子線等であり、ArFエキシマレーザー、EUV又は電子線が好ましい。

中でも、露光する工程における露光は、フッ化アルゴンレーザーを用いた液浸露光により行われることが好ましい。

露光量としては、5mJ/cm<sup>2</sup>~200mJ/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、10mJ/cm<sup>2</sup>~100mJ/cm<sup>2</sup>であることがより好ましい。

#### [0293] <現像工程>

現像工程において使用される現像液は、アルカリ現像液であっても、有機溶剤を含有する現像液（以下、有機系現像液ともいう。）であってもよく、アルカリ水溶液であることが好ましい。

#### [0294] [アルカリ現像液]

アルカリ現像液としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドに代表される第4級アンモニウム塩が好ましく用いられるが、これ以外にも無機アルカリ、第1級~第3級アミン、アルカノールアミン、及び環状アミン等のアルカリ水溶液も使用可能である。

更に、上記アルカリ現像液は、アルコール類、及び界面活性剤の少なくとも1種を適量含有してもよい。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、0.1質量%~20質量%であることが好ましい。アルカリ現像液のpHは、10~15であることが好ましい。

アルカリ現像液を用いて現像を行う時間は、10秒～300秒であることが好ましい。

アルカリ現像液のアルカリ濃度、pH、及び現像時間は、形成するパターンに応じて、適宜調整することができる。

[0295] 〔有機系現像液〕

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ことが好ましい。

[0296] ーケトン系溶剤ー

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ることができる。

[0297] ーエステル系溶剤ー

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、エチルー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-メチルー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ることができる。

## [0298] −その他の溶剤−

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としては、米国特許出願公開第2016/0070167号明細書の段落0715~0718に開示された溶剤を使用できる。

[0299] 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%未満であることが更に好ましく、実質的に水を含有しないことが特に好ましい。

有機系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。

## [0300] −界面活性剤−

有機系現像液は、必要に応じて公知の界面活性剤を適量含有できる。

界面活性剤の含有量は、現像液の全質量に対して、0.001質量%~5質量%が好ましく、0.005質量%~2質量%がより好ましく、0.01質量%~0.5質量%が更に好ましい。

## [0301] −酸拡散制御剤−

有機系現像液は、上述した酸拡散制御剤を含んでいてもよい。

## [0302] [現像方法]

現像方法としては、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、又は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ける方法（ダイナミックディスペンス法）等を適用することができる。

[0303] アルカリ水溶液を用いて現像を行う工程（アルカリ現像工程）、及び有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程（有機溶剤現像工程）を組み合わせ

てもよい。これにより、中間的な露光強度の領域のみを溶解させずにパターン形成が行えるので、より微細なパターンを形成することができる。

[0304] <前加熱工程、露光後加熱工程>

本開示に係るパターン形成方法は、露光工程の前に、前加熱（PB：Pre Bake）工程を含むことが好ましい。

本開示に係るパターン形成方法は、前加熱工程を、複数回含んでもよい。

本開示に係るパターン形成方法は、露光工程の後、かつ、現像工程の前に、露光後加熱（PEB：Post Exposure Bake）工程を含むことが好ましい。

本開示に係るパターン形成方法は、露光後加熱工程を、複数回含んでもよい。

加熱温度は、前加熱工程及び露光後加熱工程のいずれにおいても、70℃～130℃が好ましく、80℃～120℃がより好ましい。

加熱時間は、前加熱工程及び露光後加熱工程のいずれにおいても、30秒～300秒が好ましく、30秒～180秒がより好ましく、30秒～90秒が更に好ましい。

加熱は、露光装置及び現像装置に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いてもよい。

[0305] <レジスト下層膜形成工程>

本開示に係るパターン形成方法は、成膜工程の前に、レジスト下層膜を形成する工程（レジスト下層膜形成工程）を更に含んでもよい。

レジスト下層膜形成工程は、レジスト膜と支持体との間にレジスト下層膜（例えば、SOG（Spin On Glass）、SOC（Spin On Carbon）、反射防止膜等）を形成する工程である。レジスト下層膜としては、公知の有機系又は無機系の材料を適宜用いることができる。

[0306] <保護膜形成工程>

本開示に係るパターン形成方法は、現像工程の前に、保護膜を形成する工

程（保護膜形成工程）を更に含んでもよい。

保護膜形成工程は、レジスト膜の上層に、保護膜（トップコート）を形成する工程である。保護膜としては、公知の材料を適宜用いることができる。例えば、米国特許出願公開第2007/0178407号明細書、米国特許出願公開第2008/0085466号明細書、米国特許出願公開第2007/0275326号明細書、米国特許出願公開第2016/0299432号明細書、米国特許出願公開第2013/0244438号明細書、国際公開第2016/157988号に開示された保護膜形成用組成物を好適に使用することができる。保護膜形成用組成物としては、上述した酸拡散制御剤を含むものが好ましい。

上述した疎水性樹脂を含有するレジスト膜の上層に保護膜を形成してもよい。

#### [0307] <リンス工程>

本開示に係るパターン形成方法は、現像工程の後に、リンス液を用いて洗浄する工程（リンス工程）を含むことが好ましい。

#### [0308] [アルカリ現像液を用いた現像工程の場合]

アルカリ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、例えば純水を使用できる。純水は、界面活性剤を適量含有してもよい。この場合、現像工程又はリンス工程の後に、パターン上に付着している現像液又はリンス液を超臨界流体により除去する処理を追加してもよい。更に、リンス処理又は超臨界流体による処理の後、パターン中に残存する水分を除去するために加熱処理を行ってもよい。

#### [0309] [有機系現像液を用いた現像工程の場合]

有機溶剤を含む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、レジスト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種の有機溶剤を含有す

るリンス液を用いることが好ましい。

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具体例としては、有機溶剤を含む現像液において説明したものと同様のものが挙げられる。

この場合のリンス工程に用いるリンス液としては、1価アルコールを含有するリンス液がより好ましい。

[0310] リンス工程で用いられる1価アルコールとしては、直鎖状、分岐状、又は環状の1価アルコールが挙げられる。具体的には、1-ブタノール、2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、2-ヘキサノール、シクロペンタノール、2-ヘプタノール、2-オクタノール、3-ヘキサノール、3-ヘプタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、及びメチルイソブチルカルビノールが挙げられる。炭素数5以上の1価アルコールとしては、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、及びメチルイソブチルカルビノール等が挙げられる。

[0311] 各成分は、複数混合してもよいし、上記以外の有機溶剤と混合して使用してもよい。

リンス液中の含水率は、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下が更に好ましい。含水率を10質量%以下とすることで、良好な現像特性が得られる。

[0312] リンス液は、界面活性剤を適量含有してもよい。

リンス工程においては、有機系現像液を用いる現像を行った基板を有機溶剤を含むリンス液を用いて洗浄処理する。洗浄処理の方法は特に限定されないが、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づける方法（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）、又は基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）

)等を適用することができる。中でも、回転塗布法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2,000rpm~4,000rpm(回転/分)の回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。また、リンス工程の後に加熱工程(Post Bake)を含むことも好ましい。この加熱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。リンス工程の後の加熱工程において、加熱温度は40~160℃であることが好ましく、70~95℃がより好ましい。加熱時間は10秒~3分であることが好ましく、30秒~90秒がより好ましい。

[0313] <表面荒れの改善>

本開示に係るパターン形成方法により形成されるパターンに、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、米国特許出願公開第2015/0104957号明細書に開示された、水素を含有するガスのプラズマによってレジストパターンを処理する方法が挙げられる。その他にも、特開2004-235468号公報、米国特許出願公開第2010/0020297号明細書、Proc. of SPIE Vol. 8328 83280N-1 "EUV Resist Curing Technique for LWR Reduction and Etch Selectivity Enhancement"に記載されるような公知の方法を適用してもよい。

また、上記の方法によって形成されたレジストパターンは、例えば特開平3-270227号公報及び米国特許出願公開第2013/0209941号明細書に開示されたスペーサープロセスの芯材(Core)として使用できる。

[0314] (電子デバイスの製造方法)

本開示に係る電子デバイスの製造方法は、本開示に係るパターン形成方法を含む。本開示に係る電子デバイスの製造方法により製造された電子デバイスは、電気電子機器(例えば、家電、OA(Office Automation)関連機器、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

[0315] 以下に実施例を挙げて本発明の実施形態を更に具体的に説明する。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、本発明の実施形態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、本発明の実施形態の範囲は以下に示す具体例に限定されない。なお、特に断りのない限り、「部」、「%」は質量基準である。

[0316] <合成例 1：樹脂 A-1 の合成>

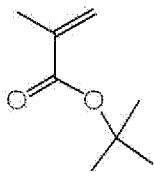
窒素気流下、8.6 g のシクロヘキサノン を 3 つ口フラスコ に入れ、これを 80 °C に加熱した。これとは別に、12.3 g の t-ブチルメタクリレートと、13.2 g のノルボルナンラクトンメタクリレートと、これらのモノマー全量に対して 8 mol % の重合開始剤 V-601 (和光純薬工業 (株) 製) とをシクロヘキサノン 79 g に溶解させて溶液を得た。次いで、この溶液を上記 3 つ口フラスコに 6 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に 80 °C で 2 時間反応させた。反応液を放冷後、ヘキサン 800 mL / 酢酸エチル 200 mL の混合液に 20 分かけて滴下し、析出した粉体を濾取、乾燥させて、19 g の樹脂 (A-1) を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算で 11,000、分散度 (Mw / Mn) は 1.5 であった。

同様にして、以下に示す他の樹脂 (A) を合成した。

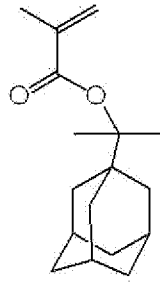
[0317] 実施例及び比較例で用いた樹脂 (A) の合成に用いたモノマーの構造を以下に示す。また、下記表 1 に、各樹脂における構成単位のリモル比率、重量平均分子量 (Mw)、分散度 (Mw / Mn) を示す。

[0318]

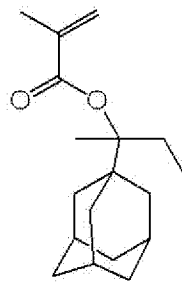
[化49]



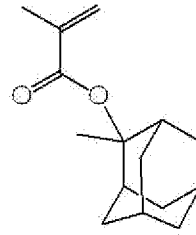
MA-1



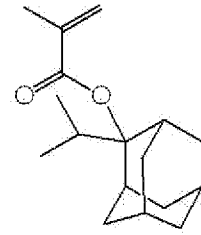
MA-2



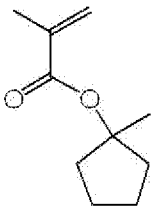
MA-3



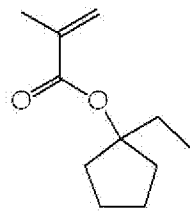
MA-4



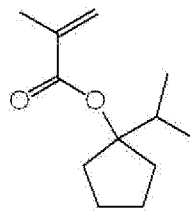
MA-5



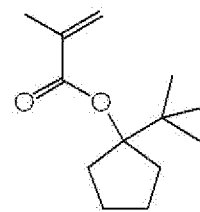
MA-6



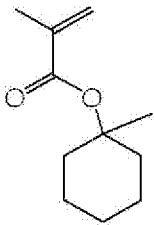
MA-7



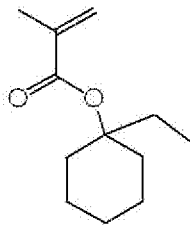
MA-8



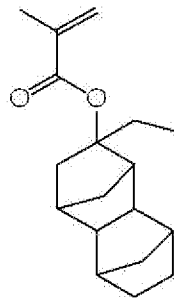
MA-9



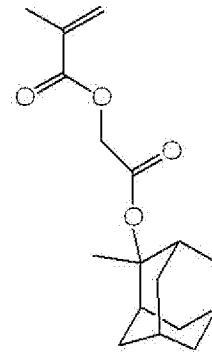
MA-10



MA-11



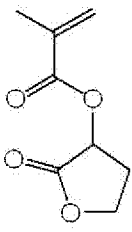
MA-12



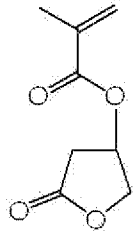
MA-13

[0319]

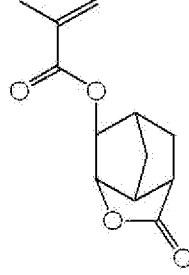
[化50]



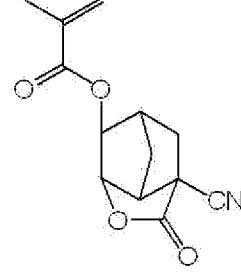
MB-1



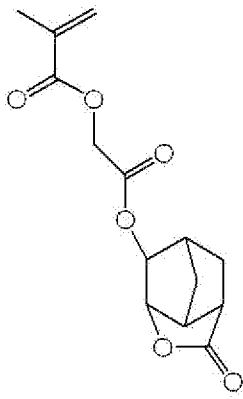
MB-2



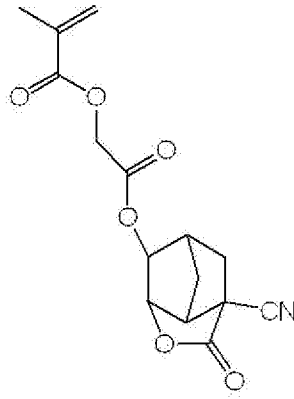
MB-3



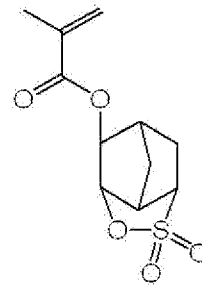
MB-4



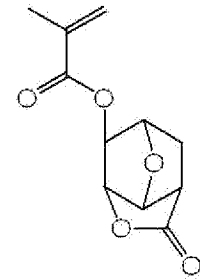
MB-5



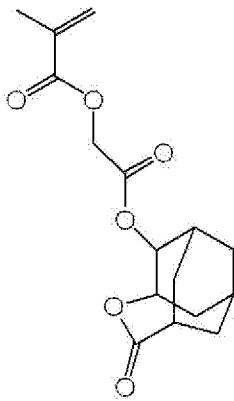
MB-6



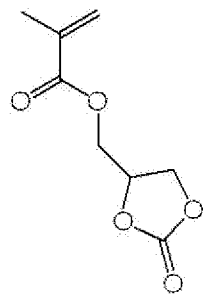
MB-7



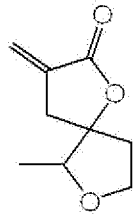
MB-8



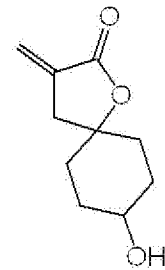
MB-9



MB-10



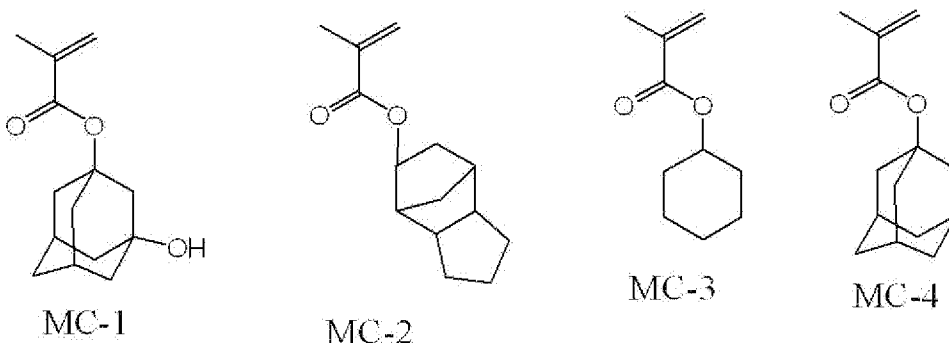
MB-11



MB-12

[0320]

## [化51]



## [0321] [表1]

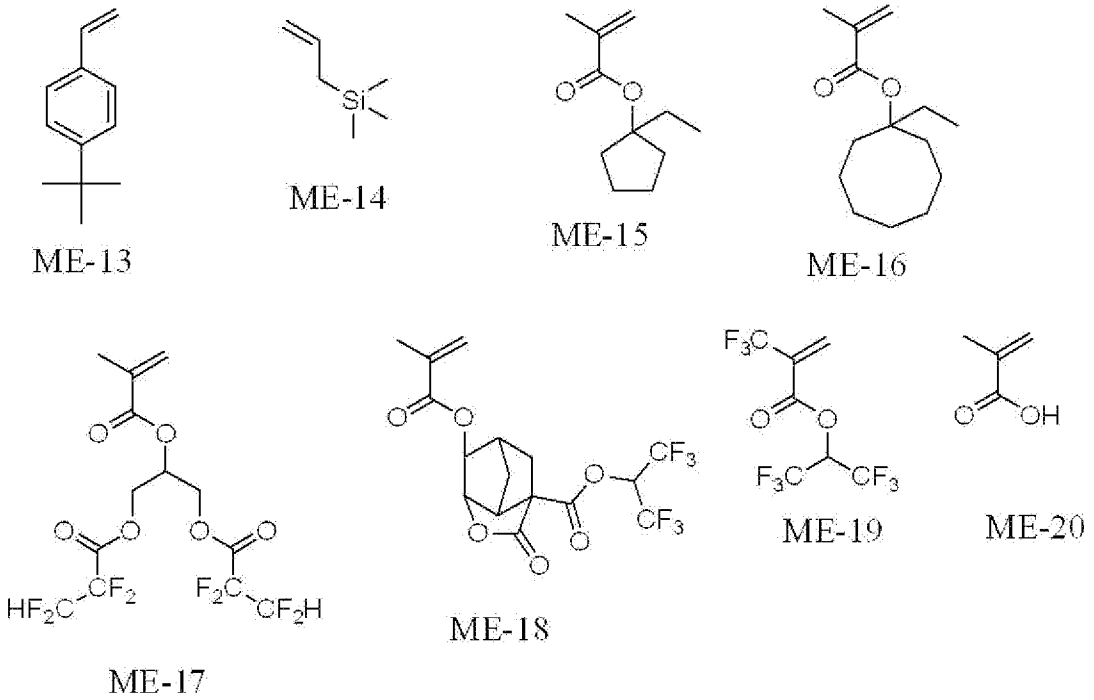
	構成単位1		構成単位2		構成単位3		構成単位4		構成単位5		Mw	Mw/Mn
	対応モノマー	モル比率 (モル%)	対応モノマー	モル比率 (モル%)	対応モノマー	モル比率 (モル%)	対応モノマー	モル比率 (モル%)	対応モノマー	モル比率 (モル%)		
樹脂A-1	MA-1	40	MB-3	60							11000	1.5
樹脂A-2	MA-2	30	MA-6	30	MB-2	40					8500	1.7
樹脂A-3	MA-4	20	MA-7	40	MB-1	30	MC-2	10			9000	1.4
樹脂A-4	MA-10	30	MB-6	50	MC-4	20					14000	1.6
樹脂A-5	MA-13	40	MB-5	40	MC-3	20					12000	1.5
樹脂A-6	MA-5	20	MA-8	40	MB-4	40					10000	1.5
樹脂A-7	MA-3	20	MA-11	30	MB-11	40	MB-12	10			9500	1.7
樹脂A-8	MA-12	50	MB-8	40	MC-1	10					7000	1.3
樹脂A-9	MA-9	50	MB-3	50							12000	1.8
樹脂A-10	MA-7	30	MA-4	20	MB-7	30	MB-5	20			13000	1.6
樹脂A-11	MA-3	50	MB-9	50							8000	1.5
樹脂A-12	MA-3	20	MA-10	40	MB-10	40					9000	1.6
樹脂A-13	MA-2	20	MA-11	40	MB-3	40					10000	1.7
樹脂A-14	MA-5	20	MA-13	30	MB-1	20	MB-5	20	MC-4	10	12000	1.6
樹脂A-15	MA-6	40	MB-1	60							11000	1.5
樹脂A-16	MA-2	20	MA-9	30	MB-3	30	MB-4	20			9000	1.8
樹脂A-17	MA-1	30	MB-5	50	MC-1	20					10000	1.6
樹脂A-18	MA-9	60	MB-7	40							13000	1.6
樹脂A-19	MA-8	50	MA-4	20	MC-1	30					8000	1.5
樹脂A-20	MA-5	60	MB-10	30	MB-11	10					15000	1.9

## [0322] &lt;合成例2：樹脂E-1の合成&gt;

0.8 gの化合物 (ME-3) と0.7 gの化合物 (ME-4) と、0.03 gの重合開始剤V-601 (和光純薬工業 (株) 製) とを、2.33 gのシクロヘキサノンに溶解させて混合液を得た。この混合液を、窒素ガス雰囲気下、85℃の系中に4時間かけて、反応容器中の0.44 gのシクロヘキサノンに滴下した。この反応溶液を2時間にわたって加熱攪拌した後、こ



[化53]



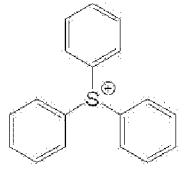
[0326] [表2]

	構成単位1		構成単位2		構成単位3		構成単位4		Mw	Mw/Mn
	対応モノマー	モル比率(モル%)	対応モノマー	モル比率(モル%)	対応モノマー	モル比率(モル%)	対応モノマー	モル比率(モル%)		
樹脂E-1	ME-3	60	ME-4	40					10000	1.4
樹脂E-2	ME-15	50	ME-1	50					12000	1.5
樹脂E-3	ME-2	40	ME-13	50	ME-9	5	ME-20	5	6000	1.3
樹脂E-4	ME-19	50	ME-14	50					9000	1.5
樹脂E-5	ME-10	50	ME-2	50					15000	1.5
樹脂E-6	ME-17	50	ME-15	50					10000	1.5
樹脂E-7	ME-7	100							23000	1.7
樹脂E-8	ME-5	100							13000	1.5
樹脂E-9	ME-6	50	ME-16	50					10000	1.7
樹脂E-10	ME-13	10	ME-18	85	ME-9	5			11000	1.4
樹脂E-11	ME-8	80	ME-11	20					13000	1.4
樹脂PT-1	ME-2	40	ME-11	30	ME-9	30			8000	1.6
樹脂PT-2	ME-2	50	ME-12	40	ME-3	10			5000	1.5
樹脂PT-3	ME-3	30	ME-4	70					8500	1.7

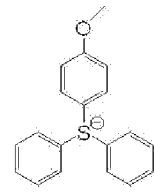
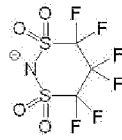
[0327] 実施例及び比較例で用いた光酸発生剤 (C) の構造を下記に示す。

[0328]

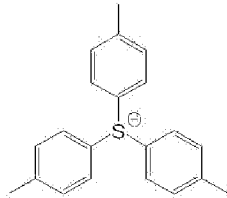
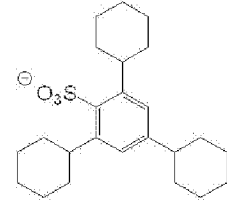
[化54]



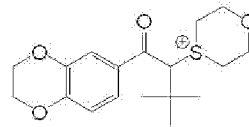
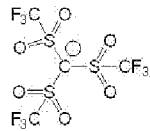
PAG-1



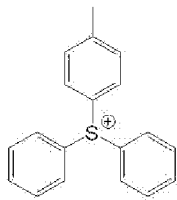
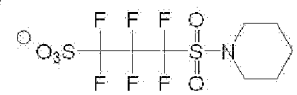
PAG-2



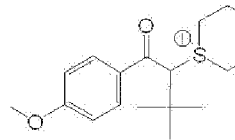
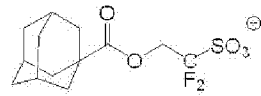
PAG-3



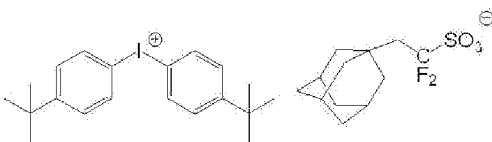
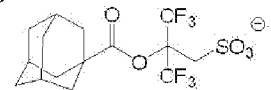
PAG-4



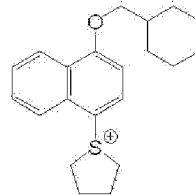
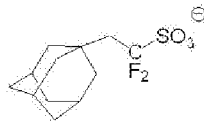
PAG-5



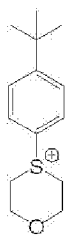
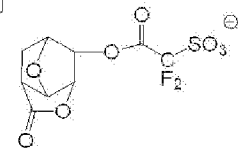
PAG-6



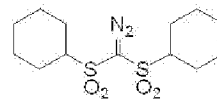
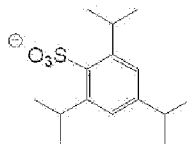
PAG-7



PAG-8



PAG-9

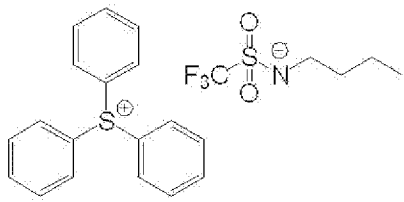


PAG-10

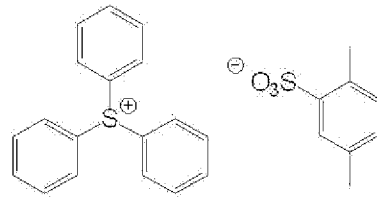
[0329] 実施例及び比較例で用いた酸拡散制御剤（D）の構造を下記に示す。

[0330]

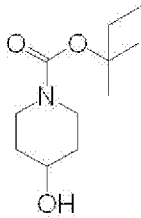
[化55]



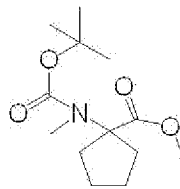
D-1



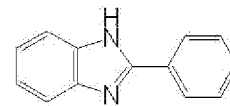
D-2



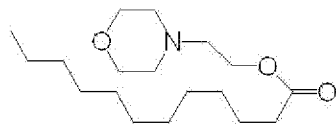
D-3



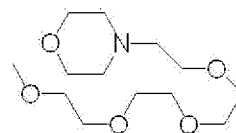
D-4



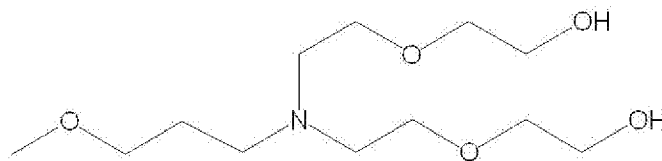
D-5



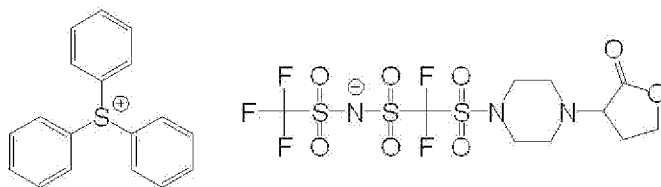
D-6



D-7



D-8



D-9

[0331] 実施例及び比較例で用いた界面活性剤（H）を下記に示す。

H-1：メガファックF176（DIC（株）製、フッ素系界面活性剤）

H-2：メガファックR08（DIC（株）製、フッ素及びシリコン系

界面活性剤)

H-3 : PF656 (OMNOVA社製、フッ素系界面活性剤)

H-4 : PF6320 (OMNOVA社製、フッ素系界面活性剤)

H-5 : FC-4430 (住友3M社製、フッ素系界面活性剤)

[0332] 実施例及び比較例で用いた溶剤 (F) を下記に示す。

F-1 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)

F-2 : 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)

F-3 : プロピレングリコールモノエチルエーテル (PGE)

F-4 : シクロヘキサノン

F-5 : シクロペンタノン

F-6 : 2-ヘプタノン

F-7 : 乳酸エチル

F-8 :  $\gamma$ -ブチロラクトン

F-9 : プロピレンカーボネート

[0333] (実施例1~16、及び、比較例1~6)

<感光性樹脂組成物の調製>

表3に示した溶剤 (F) 以外の各素材を溶剤に10質量%となるように溶解させた。得られた溶液及び溶剤 (F) を、最初に孔径50nmのポリエチレン製フィルター、次に孔径10nmのナイロン製フィルターの順番でろ過した。ここで、左記に示したろ過の繰り返し回数を変えることで、各素材中に含まれる金属原子の含有量 (金属含有量) を適宜調整した。

その後、各成分を固形分濃度が6質量%となるように混合して、感光性樹脂組成物を調製した。ここでいう固形分とは、溶剤 (F) 以外の全ての成分を意味する。感光性樹脂組成物は、最初に孔径50nmのポリエチレン製フィルター、次に孔径10nmのナイロン製フィルター、最後に孔径5nmのポリエチレン製フィルターの順番で濾過した。得られた感光性樹脂組成物を、実施例及び比較例で使用した。

[0334] [表3]

感光性樹脂組成物	樹脂(A)		光酸發生劑(B)		酸拡散制御剤(D)		疎水性樹脂(E)		界面活性剤(H)		溶剤(F)	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
Re-1	A-1	1	PAG-1	0.11	D-1	0.025	E-1	0.008	H-1	0.002	F-1	100
Re-2	A-2	1	PAG-1/PAG-2	0.08/0.04	D-2	0.028	E-2	0.012	H-2	0.003	F-1/F-2	50/50
Re-3	A-3	1	PAG-3	0.13	D-3	0.011	E-3	0.006	H-3	0.001	F-1/F-3	80/20
Re-4	A-4	1	PAG-4	0.23	D-4	0.011	-	-	H-4	0.005	F-1/F-4	70/30
Re-5	A-5	1	PAG-5	0.14	D-5	0.011	E-7	0.022	H-5	0.002	F-1/F-2/F-4	1980/10/10
Re-6	A-6	1	PAG-5/PAG-6	0.07/0.12	D-6	0.022	E-8	0.035	-	-	F-1/F-5	60/40
Re-7	A-7	1	PAG-6	0.2	D-7	0.018	E-9	0.021	-	-	F-1/F-6	70/30
Re-8	A-8	1	PAG-7	0.14	D-8	0.03	E-10	0.031	-	-	F-1/F-7	80/20
Re-9	A-9	1	PAG-8	0.13	D-9	0.042	E-3/E-10	0.005/0.023	-	-	F-1/F-8	Mar-97
Re-10	A-1/A-2	0.5/0.5	PAG-3/PAG-9	0.08/0.08	D-1/D-3	0.021/0.011	E-11	0.041	-	-	F-1-F-9	Oct-90
Re-11	A-10	1	PAG-4/PAG-10	0.09/0.05	D-3/D-9	0.022/0.013	E-4	0.008	-	-	F-1/F-2/F-9	70/25/5
Re-12	A-11	1	PAG-1	0.12	-	-	E-5	0.011	-	-	F-1/F-4/F-8	70/28/2
Re-13	A-12	1	PAG-3	0.13	D-2	0.033	E-6	0.014	H-1	0.002	F-2/F-4	80/20
Re-14	A-13	1	PAG-4	0.23	D-3	0.015	-	-	H-2	0.006	F-1/F-2/F-5	60/20/20
Re-15	A-14	1	PAG-5	0.14	D-4	0.012	E-1/E-2	0.008/0.043	-	-	F-1/F-2/F-6	70/20/10
Re-16	A-1/A-10	0.5/0.5	PAG-1/PAG-8	0.05/0.15	D-5	0.011	E-3/E-11	0.004/0.022	H-3	0.004	F-1/F-4/F-5	60/30/10
Re-A	A-15	1	PAG-1	0.11	D-1	0.025	E-1	0.008	H-1	0.002	F-1	100
Re-B	A-16	1	PAG-1/PAG-2	0.08/0.04	D-2	0.028	E-2	0.012	H-2	0.003	F-1/F-2	50/50
Re-C	A-17	1	PAG-3	0.13	D-3	0.011	E-3	0.006	H-3	0.001	F-1/F-3	80/20
Re-D	A-18	1	PAG-4	0.23	D-4	0.011	-	-	H-4	0.005	F-1/F-4	70/30
Re-E	A-19	1	PAG-5	0.14	D-5	0.011	E-7	0.022	H-5	0.002	F-1/F-2/F-4	1980/10/10
Re-F	A-20	1	PAG-5/PAG6	0.07/0.12	D-6	0.022	E-8	0.035	-	-	F-1/F-5	60/40

## [0335] (評価方法)

<各成分及び感光性樹脂組成物の金属原子の含有量（金属含有量）の測定>

表4に示した各成分及び感光性樹脂組成物の金属原子の含有量を以下のよう  
に測定した。

感光性樹脂組成物中の金属原子の含有量は、トリプル四重極誘導結合プラ  
ズマ質量分析計（Agilent社製8800）を用いて測定した。

溶剤としてN-メチルピロドン（NMP、電子グレード）を用いた。

キャリアガスとしてアルゴンガスを用い、メイクアップガスとしてアルゴ  
ン/酸素の混合ガスを用い、リアクションガスとしてヘリウム/アンモニア  
の混合ガスを用いた。

その他の条件は、特開2006-184109号公報の記載を参照し、設  
定して測定した。

## [0336] &lt;樹脂又は感光性樹脂組成物のエチレン性不飽和化合物の含有量の測定&gt;

表4に示した樹脂及び感光性樹脂組成物のエチレン性不飽和化合物の含有  
量を以下のよう  
に測定した。

樹脂又は感光性樹脂組成物中のエチレン性不飽和化合物の含有量は、（株  
）島津製作所製液体クロマトグラフ装置Prominence LC-20  
Aに逆相ODS（オタクデシル基結合シリカゲル）カラムを取り付け、メタ  
ノール/水系溶離液を用いたグラジエント送液条件で測定した。

## [0337] &lt;パターン形成方法（1）：ArF液浸露光、アルカリ水溶液現像&gt;

シリコンウエハ上に有機反射防止膜形成用組成物ARC29SR（Bre  
wer Science社製）を塗布し、205℃で60秒間ベークして、  
膜厚98nmの反射防止膜を形成した。その上に、表4に示す感光性樹脂組  
成物を塗布し、100℃で60秒間ベークして、膜厚90nmの感光性膜を  
形成した。なお、感光性樹脂組成物は調整後に35℃の恒温槽中で6ヶ月間  
保管させたものを使用した。

感光性膜に対して、ArFエキシマレーザー液浸スキャナー（ASML社  
製；XT1950i、NA1.35、C-Quad、アウターシグマ0.9

30、インナーシグマ0.730、XY偏向)を用いて、線幅45nmの1:1ラインアンドスペースパターンの6%ハーフトーンマスクを介して露光した。液浸液は、超純水を使用した。

露光後の感光性膜を100℃で60秒間ベークした後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(TMAH、2.38質量%)で30秒間現像し、次いで純水で30秒間リンスした。その後、これをスピンドライしてポジ型のパターンを得た。

[0338] <パターン形成方法(2): ArF液浸露光、有機溶剤現像>

シリコンウエハ上に有機反射防止膜形成用組成物ARC29SR(Brewer Science社製)を塗布し、205℃で60秒間ベークして、膜厚98nmの反射防止膜を形成した。その上に、表4に示す感光性樹脂組成物を塗布し、100℃で60秒間ベークして、膜厚90nmの感光性膜を形成した。なお、感光性樹脂組成物は調整後に35℃の恒温槽中で6ヶ月間保管させたものを使用した。

感光性膜に対して、ArFエキシマレーザー液浸スキャナー(ASML社製; XT1950i、NA1.35、C-Quad、アウターシグマ0.930、インナーシグマ0.730、XY偏向)を用いて、線幅45nmの1:1ラインアンドスペースパターンの6%ハーフトーンマスクを介して露光した。液浸液は、超純水を使用した。

露光後の感光性膜を100℃で60秒間ベークした後、酢酸n-ブチルで30秒間現像し、次いで4-メチル-2-ペンタノールで30秒間リンスした。その後、これをスピンドライしてネガ型のパターンを得た。

[0339] <性能評価>

[経時後に得られるパターンの直線性評価(ラインウィズスラフネス(LWR値)、単位: nm)]

最適露光量にて解像した45nm(1:1)のラインアンドスペースのレジストパターンに対して、測長走査型電子顕微鏡(SEM、(株)日立製作所製CG-4100)を使用してパターン上部から観察する際、線幅を任意

のポイントで観測し、その測定ばらつきを $3\sigma$ で評価した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

[0340] 測定した感光性樹脂組成物及び各素材中の金属含有量、エチレン性不飽和化合物の含有量、並びに、LWR値を表4に示す。

[0341]

[表4]

	感光性樹脂組成物			樹脂(A)		光酸発生剤(B)		酸拡散制御剤(D)		溶剤(F)		LWR値 [nm]		
	種類	金属含有量	エチレン性不飽和化合物の含有量 [質量%]	種類	固形物中の金属含有量	固形物中のエチレン性不飽和化合物の含有量 [質量%]	種類	固形物中の金属含有量	種類	固形物中の金属含有量	種類		溶剤中の金属含有量	パターン形成方法
実施例1	Re-1	24 ppt	0.0001%	A-1	20 ppt	0.0020%	PAG-1	100 ppt	D-1	200 ppt	F-1	30 ppt	(1)	4.0
実施例2	Re-2	105 ppt	0.13%	A-2	50 ppt	2.20%	PAG-1/PAG-2	2.0 ppb	D-2	3.0 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(1)	4.4
実施例3	Re-3	1 ppt	0.56%	A-3	5 ppt	9.30%	PAG-3	50 ppt	D-3	50 ppb	F-1/F-3	1 ppt	(1)	4.5
実施例4	Re-4	2.2 ppb	0.054%	A-4	5 ppb	0.90%	PAG-4	10 ppb	D-4	200 ppb	F-1/F-4	2.0 ppb	(1)	4.4
実施例5	Re-5	5.1 ppb	0.25%	A-5	20 ppb	4.20%	PAG-5	100 ppb	D-5	500 ppt	F-1/F-2/F-4	3.5 ppb	(1)	4.6
実施例6	Re-6	8.0 ppb	0.55%	A-6	30 ppb	9.20%	PAG-5/PAG-6	200 ppb	D-6	800 ppb	F-1/F-5	4.8 ppb	(1)	4.8
実施例7	Re-7	10 ppb	0.0087%	A-7	20 ppb	0.15%	PAG-6	250 ppb	D-7	2.0 ppb	F-1/F-6	8.0 ppb	(1)	4.6
実施例8	Re-8	23 ppb	0.12%	A-8	29 ppb	2.00%	PAG-7	800 ppb	D-8	700 ppb	F-1/F-7	16 ppb	(1)	4.9
実施例9	Re-9	28 ppb	0.58%	A-9	10 ppb	9.70%	PAG-8	10 ppb	D-9	900 ppb	F-1/F-8	27 ppb	(1)	5.0
実施例10	Re-10	520 ppt	0.079%	A-1/A-2	35 ppt	1.30%	PAG-3/PAG-9	1 ppt	D-1/D-3	8.0 ppb	F-1/F-9	600 ppt	(1)	4.1
実施例11	Re-11	980 ppt	0.15%	A-10	400 ppt	2.50%	PAG-4/PAG-10	5 ppb	D-3/D-9	11 ppb	F-1/F-2/F-9	1.0 ppb	(2)	4.3
実施例12	Re-12	90 ppt	0.51%	A-11	500 ppt	8.50%	PAG-1	100 ppt	-	-	F-1/F-4/F-8	60 ppt	(2)	4.6
実施例13	Re-13	1.1 ppb	0.06%	A-12	6 ppb	0.95%	PAG-3	50 ppt	D-2	5.0 ppb	F-2/F-4	800 ppt	(2)	4.3
実施例14	Re-14	6.1 ppb	0.33%	A-13	10 ppb	5.50%	PAG-4	10 ppb	D-3	50 ppb	F-1/F-2/F-5	5.5 ppb	(2)	4.7
実施例15	Re-15	450 ppt	0.09%	A-14	500 ppt	1.50%	PAG-5	900 ppt	D-4	100 ppb	F-1/F-2/F-6	400 ppt	(2)	4.1
実施例16	Re-16	387 ppt	0.06%	A-1/A-10	600 ppt	0.90%	PAG-1/PAG-8	5.0 ppb	D-5	300 ppb	F-1/F-4/F-5	200 ppt	(2)	4.1
比較例1	Re-A	0.5 ppt	0.63%	A-15	4 ppt	12%	PAG-1	50 ppt	D-1	50 ppt	F-1	0.2 ppt	(1)	7.0
比較例2	Re-B	20 ppb	0.000041%	A-16	11 ppb	0.0009%	PAG-1/PAG-2	800 ppt	D-2	700 ppt	F-1/F-2	20 ppb	(1)	7.4
比較例3	Re-C	1.1 ppb	1.15%	A-17	1 ppb	24%	PAG-3	500 ppt	D-3	300 ppt	F-1/F-3	1.0 ppb	(1)	7.1
比較例4	Re-D	41 ppb	0.00035%	A-18	32 ppb	0.00%	PAG-4	1050 ppb	D-4	1100 ppb	F-1/F-4	33 ppb	(1)	8.1
比較例5	Re-E	36 ppb	0.39%	A-19	15 ppb	8.20%	PAG-5	50 ppb	D-5	100 ppb	F-1/F-2/F-4	35 ppb	(1)	7.4
比較例6	Re-F	206 ppb	1.41%	A-20	105 ppb	29%	PAG-5/PAG-6	230 ppb	D-6	4000 ppb	F-1/F-5	184 ppb	(1)	8.2

[0342] なお、実施例1～16の感光性樹脂組成物において検出された金属原子は、Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Ag、Cd、Sn、W、Au、Pbであった。

表4に示すように、調製後に経時させた感光性樹脂組成物を用いても、上記の実施例で形成した感光性膜に対して、露光した膜に対してアルカリ現像又は有機溶剤現像を行い、直線性が良好なパターンが形成されることがわかる。

[0343] <樹脂K-1及びK-2の合成>

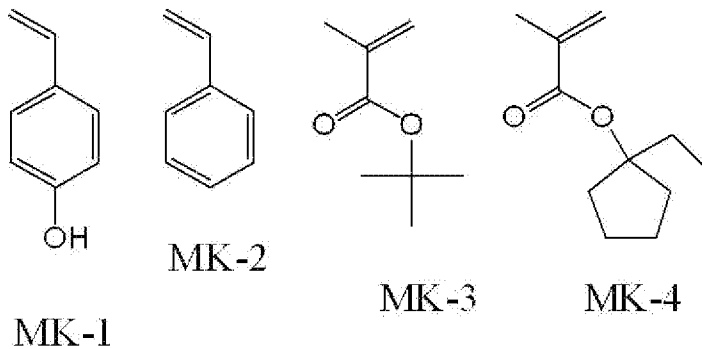
表5に示すモノマー及び構成単位のリモル比率となる量に変更した以外は、樹脂A-1の合成と同様にして、樹脂K-1及びK-2をそれぞれ合成した。また、下記表5に、各樹脂における構成単位のリモル比率、重量平均分子量(Mw)、及び分散度(Mw/Mn)を示す。

[0344] [表5]

	構成単位1		構成単位2		構成単位3		Mw	Mw/Mn
	対応モノマー	リモル比率(モル%)	対応モノマー	リモル比率(モル%)	対応モノマー	リモル比率(モル%)		
樹脂K-1	MK-1	60	MK-2	10	MK-3	30	15000	1.5
樹脂K-2	MK-1	80	MK-4	20			8500	1.6

[0345] 表5に記載のモノマーの構造を以下に示す。

[0346] [化56]



[0347] (実施例17、及び、比較例7：KrF露光)

<感光性樹脂組成物の調製>

下記表6に示す成分を下記表6に示す割合（組成物全質量中の質量％）で溶剤に溶解させ、それぞれについてのレジスト溶液を調製し、これを0.1 μmのポアサイズを有するUPE (ultra high molecular weight polyethylene) フィルターで濾過した。これにより、固形分濃度7.5質量％の感光性樹脂組成物（レジスト組成物）を調製した。

[0348] [表6]

感光性樹脂組成物	樹脂(A)		光酸発生剤(B)		酸拡散制御剤(D)		界面活性剤(H)		溶剤(F)	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	混合質量比
Re-K1	K-1	1	PAG-5	0.04	D-3	0.008	H-1	0.002	F-1/F-3	80/20
Re-K2	K-2	1	PAG-3	0.05	D-5	0.005	H-2	0.003	F-1/F-4	70/30

[0349] <パターン形成方法（3）：KrF露光、アルカリ水溶液現像>

シリコンウエハ上に有機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70nmの反射防止膜を形成した。その上に、表7に示す感光性樹脂組成物を塗布し、120℃で60秒間ベークして、膜厚300nmの感光性膜を形成した。なお、感光性樹脂組成物は調整後に35℃の恒温槽中で6ヶ月間保管させたものを使用した。

感光性膜に対して、KrFエキシマレーザースキャナー（NA0.80、Dipole、アウターシグマ0.89、インナーシグマ0.65）を用いて、線幅150nmの1：1ラインアンドスペースパターンの6%ハーフトーンマスクを介して露光した。

露光後の感光性膜を120℃で60秒間ベークした後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液（TMAH、2.38質量％）で30秒間現像し、次いで純水で30秒間リンスした。その後、これをスピン乾燥してポジ型のパターンを得た。

[0350] <経時後に得られるパターンの直線性評価（ラインウィズスラフネス（LWR値）、単位：nm）>

最適露光量にて解像した150nm(1:1)のラインアンドスペースのレジストパターンに対して、測長走査型電子顕微鏡(SEM、(株)日立製作所製CG-4100)を使用してパターン上部から観察する際、線幅を任意のポイントで観測し、その測定ばらつきを3 $\sigma$ で評価した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

[0351]

[表7]

	感光性樹脂組成物			樹脂(A)		光酸発生剤(B)		酸拡散制御剤(D)		溶剤(F)		パターン形成方法	LWR値 [nm]	
	種類	金属含有量	エチレン性不飽和化合物の含有量 [質量%]	種類	固形物中の金属含有量	固形物中のエチレン性不飽和化合物の含有量 [質量%]	種類	固形物中の金属含有量	種類	固形物中の金属含有量	種類			溶剤中の金属含有量
実施例17	Re-K1	1 ppt	0.0097%	K-1	1 ppt	0.095%	PAG-5	50 ppt	D-3	20 ppt	F-1/F-3	1 ppt	(3)	7.5
比較例7	Re-K2	125 ppb	1.22%	K-2	80 ppb	12%	PAG-3	50 ppb	D-5	50 ppb	F-1/F-4	102 ppb	(3)	11.3

## [0352] &lt;樹脂EB-1及びEB-2の合成&gt;

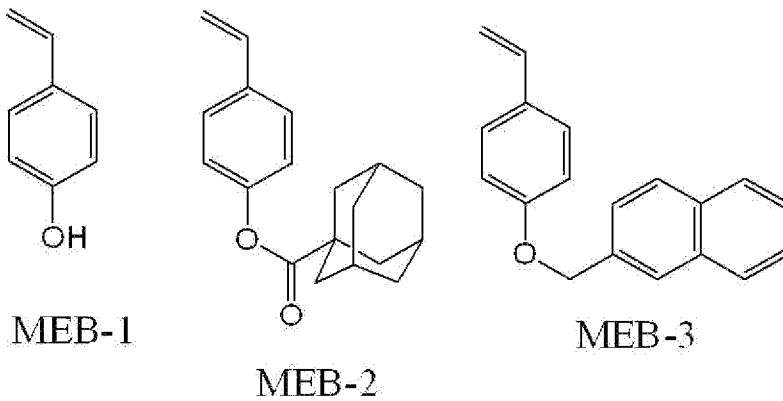
表8に示すモノマー及び構成単位のリール比率となる量に変更した以外は、樹脂A-1の合成と同様にして、樹脂EB-1及びEB-2をそれぞれ合成した。また、下記表8に、各樹脂における構成単位のリール比率、重量平均分子量(Mw)、及び分散度(Mw/Mn)を示す。

## [0353] [表8]

	構成単位1		構成単位2		Mw	Mw/Mn
	対応モノマー	モル比率(モル%)	対応モノマー	モル比率(モル%)		
樹脂EB-1	MEB-1	90	MEB-2	10	3500	1.1
樹脂EB-2	MEB-1	85	MEB-3	15	8500	1.2

[0354] 表8に記載のモノマーの構造を以下に示す。

## [0355] [化57]



[0356] (実施例18、及び、比較例8：EB露光)

## &lt;感光性樹脂組成物の調製&gt;

下記表9に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度3.5質量%の溶液を調製し、これを0.03μmのポアサイズを有するポリテトラフルオロエチレンフィルターで精密濾過してレジスト溶液を得た。

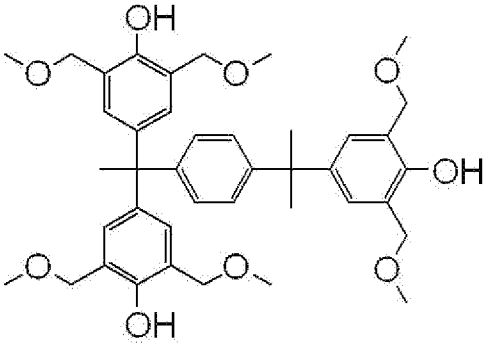
## [0357]

[表9]

感光性樹脂組成物	樹脂(A)		光酸発生剤(B)		酸拡散制御剤(D)		界面活性剤(H)		溶剤(F)		架橋剤(G)	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	混合質量比	種類	質量部
Re-EB1	EB-1	1	PAG-1	0.12	D-3	0.012	H-1	0.002	F-1/F-3	80/20	G-1	0.21
Re-EB2	EB-2	1	PAG-5	0.11	D-5	0.014	H-2	0.003	F-1/F-4	70/30	G-1	0.23

[0358] なお、表9に記載のG-1は、下記化合物である。

[0359] [化58]



G-1

[0360] <パターン形成方法(4) : EB露光、ネガ型レジストパターン、アルカリ水溶液現像>

6インチウェハー上に東京エレクトロン(株)製スピコーターMark 8を用いて表10に示す感光性樹脂組成物を塗布し、110℃、90秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚80nmのレジスト膜を得た。なお、感光性樹脂組成物は調整後に35℃の恒温槽中で6ヶ月間保管させたものを使用した。

[0361] [ネガ型レジストパターンの作製]

このレジスト膜に電子線描画装置((株)エリオニクス社製;ELS-7500、加速電圧50KeV)を用いて、パターン照射を行った。照射後に、110℃、90秒間ホットプレート上で加熱し、現像液として2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に60秒間浸漬した後、30秒間、純水でリンスして乾燥した。

[0362] <経時後に得られるパターンの直線性評価(ラインウィズスラフネス(LW

R値)、単位：nm) >

最適露光量にて解像した100nm(1:1)のラインアンドスペースのレジストパターンに対して、測長走査型電子顕微鏡(SEM、(株)日立製作所製S-9220)を使用してパターン上部から観察する際、線幅を任意のポイントで観測し、その測定ばらつきを3 $\sigma$ で評価した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

[0363]

[表10]

	感光性樹脂組成物			樹脂(A)		光酸発生剤(B)		酸拡散制御剤(D)		溶剤(F)		架橋剤(G)		パターン形成方法	LWR値 [nm]
	種類	金属含有量	エチレン性不飽和化合物の含有量 [質量%]	種類	固形物中の金属含有量	種類	固形物中の金属含有量	種類	固形物中の金属含有量	種類	溶剤中の金属含有量	種類	固形物中の金属含有量		
実施例18	Re-EB1	1 ppt	0.0054%	EB-1	1 ppt	PAG-1	80 ppt	D-3	20 ppt	F-1/F-3	1 ppt	G-1	25 ppt	(4)	4.5
比較例8	Re-EB2	125 ppb	1.22%	EB-2	80 ppb	PAG-5	100 ppb	D-5	50 ppb	F-1/F-4	102 ppb	G-1	25 ppt	(4)	7.1

[0364] <樹脂V-1及びV-2の合成>

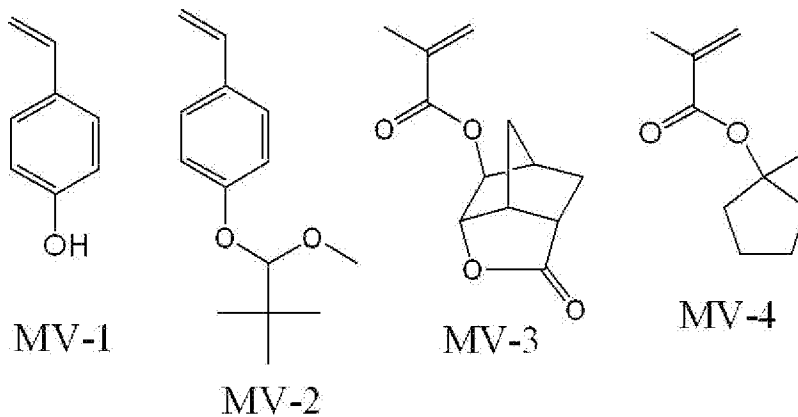
表11に示すモノマー及び構成単位のリール比率となる量に変更した以外は、樹脂A-1の合成と同様にして、樹脂V-1及びV-2をそれぞれ合成した。また、下記表11に、各樹脂における構成単位のリール比率、重量平均分子量(Mw)、及び分散度(Mw/Mn)を示す。

[0365] [表11]

	構成単位1		構成単位2		構成単位3		Mw	Mw/Mn
	対応モノマー	リール比率(モル%)	対応モノマー	リール比率(モル%)	対応モノマー	リール比率(モル%)		
樹脂V-1	MV-1	50	MV-2	40	MV-3	10	6000	1.3
樹脂V-2	MV-1	40	MV-3	20	MV-4	40	5000	1.4

[0366] 表11に記載のモノマーの構造を以下に示す。

[0367] [化59]



[0368] (実施例19、及び、比較例9：EUV露光)

<感光性樹脂組成物の調製>

下記表12に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度1.3質量%の溶液を調製し、これを0.03µmのポアサイズを有するポリテトラフルオロエチレンフィルターで精密濾過して感光性樹脂組成物を得た。

[0369]

[表12]

感光性樹脂組成物	樹脂(A)		光酸発生剤(B)		酸拡散制御剤(D)		界面活性剤(H)		溶剤(F)	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	混合質量比
Re-V1	V-1	1	PAG-5	0.15	D-1	0.015	H-1	0.002	F-1/F-3	80/20
Re-V2	V-2	1	PAG-2	0.18	D-5	0.011	H-2	0.001	F-1/F-4	70/30

[0370] <パターン形成方法(5) : EUV露光、アルカリ水溶液現像>

シリコンウエハ上にAL412 (Brewer Science社製) を塗布し、205℃で60秒間ベークして、膜厚30nmの下層膜を形成した。その上に、表13に示す感光性樹脂組成物を塗布し、120℃で60秒間ベークして、膜厚30nmの感光性膜を形成した。なお、感光性樹脂組成物は調整後に35℃の恒温槽中で6ヶ月間保管させたものを使用した。

感光性膜に対して、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、レクチルとしては、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。

露光後の感光性膜を120℃で60秒間ベーク (Post Exposure Bake; PEB) した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシサイド水溶液 (TMAH、2.38質量%) で30秒間現像し、次いで純水で30秒間リンスした。4000rpmの回転数で30秒間シリコンウエハを回転させ、更に、90℃で60秒間ベークすることにより、ピッチ40nm、ライン幅20nm (スペース幅20nm) のラインアンドスペースパターンを得た。

[0371] <経時後に得られるパターンの直線性評価 (ラインウィズスラフネス (LWR値)、単位: nm) >

最適露光量にて解像した20nm (1:1) のラインアンドスペースのレジストパターンに対して、測長走査型電子顕微鏡 (SEM、(株) 日立製作

所製CG-4100)を使用してパターン上部から観察する際、線幅を任意のポイントで観測し、その測定ばらつきを3 $\sigma$ で評価した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

[0372]

[表13]

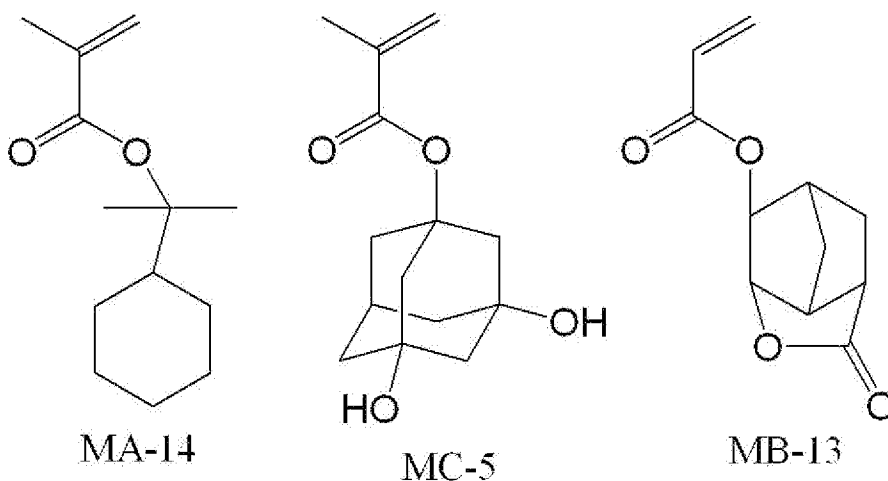
	感光性樹脂組成物			樹脂(A)		光酸発生剤(B)		酸拡散制御剤(D)		溶剤(F)		パターン形成方法	LWR値 [nm]	
	種類	金属含有量	エチレン性不飽和化合物の含有量 [質量%]	種類	固形物中の金属含有量	種類	固形物中の金属含有量	種類	固形物中の金属含有量	種類	溶剤中の金属含有量			
実施例19	Re-V1	1 ppt	0.0007%	V-1	2 ppt	0.038%	PAG-5	40 ppt	D-1	20 ppt	F-1/F-3	1 ppt	(5)	3.2
比較例9	Re-V2	181 ppb	1.05%	V-2	80 ppb	30%	PAG-2	58 ppb	D-5	61 ppb	F-1/F-4	172 ppb	(5)	5.1

[0373] <合成例3：樹脂A-21～A-43の合成>

モノマー及びその使用量を表14に記載のモノマー及びそのモル比率に変更した以外は、A-1の合成と同様にして、樹脂A-21～A-43をそれぞれ合成した。

[0374] 上述した以外の樹脂A-21～A-43の合成に用いたモノマーの構造を以下に示す。また、下記表14に、各樹脂における構成単位のモル比率、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)、分散度(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)を示す。

[0375] [化60]



[0376]

[表14]

	構成単位1		構成単位2		構成単位3		構成単位4		構成単位5		Mw	Mw/Mn
	対応モノマー	モル比率(モル%)	対応モノマー	モル比率(モル%)	対応モノマー	モル比率(モル%)	対応モノマー	モル比率(モル%)	対応モノマー	モル比率(モル%)		
樹脂A-21	MB-3	35	MA-8	45	MA-2	20					11000	1.6
樹脂A-22	MB-4	40	MC-5	15	MA-14	30	MC-3	5	ME-20	10	12000	1.7
樹脂A-23	MB-3	50	MA-11	35	MA-2	15					11000	1.6
樹脂A-24	MB-3	55	MA-11	35	MA-2	10					9000	1.7
樹脂A-25	MB-3	35	MA-11	30	MA-2	25	MC-3	10			12000	1.7
樹脂A-26	MB-3	30	MC-1	20	MA-7	30	MA-2	20			9000	1.7
樹脂A-27	MB-3	50	MA-11	20	MA-2	20	MC-3	10			12000	1.6
樹脂A-28	MB-3	30	MA-8	40	MA-2	30					9000	1.7
樹脂A-29	MB-3	50	MA-11	30	MA-2	20					11000	1.7
樹脂A-30	MB-3	50	MA-8	35	MA-2	15					10000	1.6
樹脂A-31	MB-4	30	MC-5	20	MA-14	30	MC-3	20			10000	1.6
樹脂A-32	MB-4	30	MB-6	10	MC-1	30	MA-7	15	MA-2	15	9000	1.7
樹脂A-33	MB-4	25	MB-6	25	MC-1	30	MA-7	15	MA-2	5	11000	1.6
樹脂A-34	MB-3	40	MB-6	15	MA-7	15	MA-2	30			10000	1.7
樹脂A-35	MB-4	25	MC-5	30	MA-14	30	MC-3	15			11000	1.7
樹脂A-36	MB-6	30	MC-1	20	MA-7	20	MA-2	30			10000	1.7
樹脂A-37	MB-6	35	MC-1	30	MA-7	30	MA-2	5			11000	1.6
樹脂A-38	MB-6	25	MC-5	25	MA-7	25	MA-2	25			10000	1.7
樹脂A-39	MB-3	60	MA-7	40							12000	1.7
樹脂A-40	MB-3	40	MA-11	60							9000	1.6
樹脂A-41	MB-6	30	MC-5	20	MA-7	20	MA-2	30			11000	1.7
樹脂A-42	MB-13	30	MC-5	30	MA-2	20	ME-20	20			10000	1.7
樹脂A-43	MB-6	40	MA-7	35	MA-2	25					11000	1.6

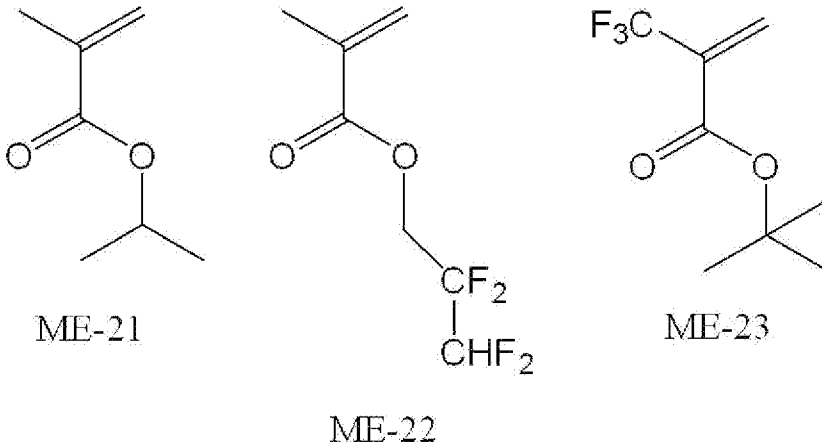
## [0377] &lt;合成例4：樹脂E-12～E-23の合成&gt;

モノマー及びその使用量を表15に記載のモノマー及びそのモル比率に変更した以外は、E-1の合成と同様にして、樹脂E-12～E-23をそれぞれ合成した。

[0378] 上述した以外の樹脂E-12～E-23の合成に用いたモノマーの構造を以下に示す。また、下記表15に、各樹脂における構成単位のモル比率、重量平均分子量(Mw)、及び分散度(Mw/Mn)を示す。

[0379]

[化61]



[0380] [表15]

	構成単位1		構成単位2		構成単位3		構成単位4		Mw	Mw/Mn
	対応モノマー	モル比率(モル%)	対応モノマー	モル比率(モル%)	対応モノマー	モル比率(モル%)	対応モノマー	モル比率(モル%)		
樹脂E-12	ME-21	50	ME-10	40	ME-22	10			10000	1.7
樹脂E-13	ME-2	30	ME-13	50	ME-20	10	ME-9	10	10000	1.6
樹脂E-14	ME-3	50	ME-4	50					9000	1.6
樹脂E-15	ME-15	60	ME-1	40					11000	1.6
樹脂E-16	ME-2	35	ME-13	45	ME-9	10	ME-20	10	7000	1.4
樹脂E-17	ME-19	60	ME-14	40					10000	1.6
樹脂E-18	ME-10	55	ME-2	45					14000	1.7
樹脂E-19	ME-17	60	ME-15	40					11000	1.6
樹脂E-20	ME-6	55	ME-16	45					12000	1.6
樹脂E-21	ME-13	20	ME-18	70	ME-9	10			10000	1.5
樹脂E-22	ME-14	40	ME-23	60					10000	1.7
樹脂E-23	ME-18	80	ME-13	10	ME-9	10			10000	1.6

[0381] (実施例20~157)

<感光性樹脂組成物の調製>

表16~表20に記載の各素材及びそれらの含有量に変更した以外は、実施例1と同様にして、感光性樹脂組成物を調製した。

また、得られた感光性樹脂組成物を用い、実施例1と同様にして、測定した感光性樹脂組成物及び各素材中の金属含有量を測定した。更に、表21~表25に記載のパターン形成方法に変更した以外は、実施例1と同様にして、LWR値を測定した。評価結果を表21~表25に示す。

[0382] [表16]

感光性樹脂組成物	樹脂(A)		光酸發生劑(B)		酸拡散制御剤(D)		疎水性樹脂(E)		界面活性剤(H)		溶剤(F)	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
Re-20	A-21	1	PAG-11/PAG-12	0.02/0.2	D-5	0.01	E-21	0.01	H-6	0.1	F-2/F-1	90/10
Re-21	A-21	1	PAG-11/PAG-12	0.02/0.2	D-1	0.1	E-12	0.05	H-6	0.1	F-2/F-1	90/10
Re-22	A-21	1	PAG-1/PAG-2	0.02/0.1	D-5	0.01	E-12	0.05	H-6	0.1	F-2/F-1	90/10
Re-23	A-1	1	PAG-11/PAG-12	0.02/0.2	D-5	0.01	E-12	0.05	H-6	0.1	F-2/F-1	90/10
Re-24	A-11	1	PAG-6	0.22	D-9	0.05	E-8	0.04	H-1	0.01	F-2/F-1	90/10
Re-25	A-12	1	PAG-1	0.14	D-7	0.02	E-10	0.03	-	-	F-2/F-1	90/10
Re-26	A-22	1	PAG-13/PAG-14	0.02/0.1	D-10/D-11	0.01/0.01	E-20	0.05	H-4	0.01	F-2/F-1	60/40
Re-27	A-22	1	PAG-13/PAG-14	0.02/0.1	D-1/D-4	0.01/0.02	E-13	0.01	H-4	0.01	F-2/F-1	60/40
Re-28	A-22	1	PAG-3	0.1	D-10/D-11	0.01/0.01	E-13	0.01	H-4	0.01	F-2/F-1	60/40
Re-29	A-2	1	PAG-13/PAG-14	0.02/0.1	D-10/D-11	0.01/0.01	E-13	0.01	H-4	0.01	F-2/F-1	60/40
Re-30	A-13	1	PAG-8	0.12	D-4	0.01	E-2	0.02	H-2	0.01	F-2/F-1	60/40
Re-31	A-14	1	PAG-7	0.13	D-2	0.03	E-3	0.01	-	-	F-2/F-1	60/40
Re-32	A-23	1	PAG-11	0.1	D-5	0.01	E-19	0.05	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-33	A-23	1	PAG-11	0.1	D-2	0.02	E-13	0.01	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-34	A-23	1	PAG-4	0.05	D-5	0.01	E-13	0.01	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-35	A-3	1	PAG-11	0.1	D-5	0.01	E-13	0.01	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-36	A-21	1	PAG-1	0.11	D-7	0.02	E-9	0.03	H-3	0.01	F-2/F-4	70/30
Re-37	A-22	1	PAG-5	0.13	D-6	0.01	E-7	0.02	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-38	A-24	1	PAG-15	0.05	D-12	0.1	E-18	0.05	-	-	F-2/F-1/F-4	60/20/20
Re-39	A-24	1	PAG-15	0.05	D-2/D-9	0.01/0.05	E-13	0.01	-	-	F-2/F-1/F-4	60/20/20
Re-40	A-24	1	PAG-5	0.1	D-12	0.1	E-13	0.01	-	-	F-2/F-1/F-4	60/20/20
Re-41	A-4	1	PAG-15	0.05	D-12	0.1	E-13	0.01	-	-	F-2/F-1/F-4	60/20/20
Re-42	A-1	1	PAG-6	0.21	D-1/D-9	0.02/0.01	E-6	0.02	H-4	0.01	F-2/F-1/F-4	60/20/20
Re-43	A-2	1	PAG-8	0.14	D-6	0.03	E-5	0.01	-	-	F-2/F-1/F-4	60/20/20
Re-44	A-25	1	PAG-15	0.1	D-5/D-13	0.02/0.02	E-17	0.01	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-45	A-25	1	PAG-15	0.1	D-4	0.01	E-13	0.01	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-46	A-25	1	PAG-6	0.1	D-5/D-13	0.02/0.02	E-13	0.01	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-47	A-5	1	PAG-15	0.1	D-5/D-13	0.02/0.02	E-13	0.01	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-48	A-3	1	PAG-2/PAG-6	0.1/0.2	D-2/D-7	0.03/0.02	E-1	0.01	H-5	0.01	F-2/F-4	70/30
Re-49	A-4	1	PAG-7	0.15	D-9	0.04	E-10	0.04	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-50	A-26	1	PAG-16	0.1	D-8	0.02	E-16	0.01	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-51	A-26	1	PAG-16	0.1	D-6	0.15	E-13	0.01	-	-	F-2/F-4	70/30

[0383] [表17]

感光性 樹脂 組成物	樹脂(A)		光酸發生劑(B)		酸拡散制御剤(D)		疎水性樹脂(E)		界面活性剤(H)		溶剤(F)	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量比
Re-52	A-26	1	PAG-7	0.1	D-8	0.02	E-13	0.01	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-53	A-6	1	PAG-16	0.1	D-8	0.02	E-13	0.01	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-54	A-5	1	PAG-9	0.1	D-1	0.04	E-4	0.01	H-1	0.01	F-2/F-4	70/30
Re-55	A-6	1	PAG-10	0.1	D-9	0.01	E-5	0.02	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-56	A-27	1	PAG-15	0.1	D-5/D-13	0.01/0.05	E-15	0.1	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-57	A-27	1	PAG-15	0.1	D-6	0.01	E-13	0.01	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-58	A-27	1	PAG-2/PAG-8	0.03/0.3	D-5/D-13	0.01/0.05	E-13	0.01	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-59	A-7	1	PAG-15	0.1	D-5/D-13	0.01/0.05	E-13	0.01	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-60	A-7	1	PAG-4	0.25	D-4	0.03	E-10	0.04	H-2	0.01	F-2/F-4	70/30
Re-61	A-8	1	PAG-5	0.15	D-2	0.03	E-1	0.03	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-62	A-28	1	PAG-11/PAG-12	0.03/0.3	D-5	0.01	E-14	0.1	-	-	F-2/F-1	90/10
Re-63	A-28	1	PAG-11/PAG-12	0.03/0.3	D-7	0.01	E-13	0.01	-	-	F-2/F-1	90/10
Re-64	A-28	1	PAG-4/PAG-9	0.02/0.15	D-5	0.01	E-13	0.01	-	-	F-2/F-1	90/10
Re-65	A-8	1	PAG-11/PAG-12	0.03/0.3	D-5	0.01	E-13	0.01	-	-	F-2/F-1	90/10
Re-66	A-9	1	PAG-2	0.1	D-9	0.01	E-5	0.01	H-3	0.01	F-2/F-1	90/10
Re-67	A-10	1	PAG-8	0.16	D-6	0.02	E-2	0.02	-	-	F-2/F-1	90/10
Re-68	A-28	1	PAG-11/PAG-17	0.02/0.15	D-13	0.13	E-13	0.01	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-69	A-29	1	PAG-11/PAG-17	0.02/0.15	D-1/D-9	0.02/0.01	E-12	0.1	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-70	A-29	1	PAG-2/PAG-5	0.06/0.07	D-13	0.13	E-12	0.1	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-71	A-9	1	PAG-11/PAG-17	0.02/0.15	D-13	0.13	E-12	0.1	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-72	A-11	1	PAG-4	0.26	D-4	0.02	E-3	0.02	H-4	0.01	F-2/F-4	70/30
Re-73	A-12	1	PAG-9	0.1	D-9	0.05	E-8	0.04	-	-	F-2/F-4	70/30
Re-74	A-30	1	PAG-11/PAG-17	0.07/0.08	D-5	0.01	E-12	0.01	-	-	F-2/F-4	75/25
Re-75	A-30	1	PAG-11/PAG-17	0.07/0.08	D-2	0.02	E-13	0.01	-	-	F-2/F-4	75/25
Re-76	A-30	1	PAG-1/PAG-6	0.02/0.2	D-5	0.01	E-13	0.01	-	-	F-2/F-4	75/25
Re-77	A-10	1	PAG-11/PAG-17	0.07/0.08	D-5	0.01	E-13	0.01	-	-	F-2/F-4	75/25
Re-78	A-13	1	PAG-4/PAG-6	0.1/0.1	D-2	0.05	E-1/E-3	0.02/0.02	H-5	0.01	F-2/F-4	75/25
Re-79	A-14	1	PAG-2	0.11	D-4	0.02	E-5	0.02	-	-	F-2/F-4	75/25
Re-80	A-31	1	PAG-13/PAG-14	0.02/0.1	D-11/D-10/D-12	0.02/0.02/0.03	E-5	0.02	H-4	0.01	F-2/F-1	60/40
Re-81	A-31	1	PAG-13/PAG-14	0.02/0.1	D-1/D-2/D-6	0.03/0.04/0.01	E-22	0.01	H-4	0.01	F-2/F-1	60/40
Re-82	A-31	1	PAG-6/PAG-7	0.15/0.20	D-11/D-10/D-12	0.02/0.02/0.03	E-22	0.01	H-4	0.01	F-2/F-1	60/40
Re-83	A-10	1	PAG-13/PAG-14	0.02/0.1	D-11/D-10/D-12	0.02/0.02/0.03	E-22	0.01	H-4	0.01	F-2/F-1	60/40

[0384]

[表18]

感光性 樹脂 組成物	樹脂(A)		光酸發生劑(B)		酸拡散制御剤(D)		疎水性樹脂(E)		界面活性剤(H)		溶剤(F)	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量比
Re-84	A-8	1	PAG-1	0.2	D-2/D-7	0.03/0.04	E-5/E-7	0.02/0.05	H-3	0.01	F-2/F-1	60/40
Re-85	A-6	1	PAG-2	0.1	D-4/D-8	0.05/0.02	E-9/E-11	0.03/0.05	-	-	F-2/F-1	60/40
Re-86	A-32	1	PAG-18/PAG-14	0.02/0.1	D-14/D-15	0.01/0.01	E-2/E-10	0.02/0.04	H-4	0.01	F-2/F-1	95/5
Re-87	A-32	1	PAG-18/PAG-14	0.02/0.1	D-1/D-4	0.02/0.03	E-13/E-23	0.02/0.1	H-4	0.01	F-2/F-1	95/5
Re-88	A-32	1	PAG-3/PAG-4	0.2/0.3	D-14/D-15	0.01/0.01	E-13/E-23	0.02/0.1	H-4	0.01	F-2/F-1	95/5
Re-89	A-12	1	PAG-18/PAG-14	0.02/0.1	D-14/D-15	0.01/0.01	E-13/E-23	0.02/0.1	H-4	0.01	F-2/F-1	95/5
Re-90	A-13	1	PAG-5/PAG-6	0.1/0.2	D-2	0.04	E-14/E-16	0.02/0.02	H-5	0.01	F-2/F-1	95/5
Re-91	A-12	1	PAG-7	0.2	D-7	0.05	E-15	0.12	-	-	F-2/F-1	95/5
Re-92	A-33	1	PAG-16/PAG-19	0.1/0.2	D-3	0.01	E-7	0.04	-	-	F-2/F-8	96.5/3.5
Re-93	A-33	1	PAG-16/PAG-19	0.1/0.2	D-6	0.01	E-23	0.1	-	-	F-2/F-8	96.5/3.5
Re-94	A-33	1	PAG-8	0.2	D-3	0.01	E-23	0.1	-	-	F-2/F-8	96.5/3.5
Re-95	A-14	1	PAG-16/PAG-19	0.1/0.2	D-3	0.01	E-23	0.1	-	-	F-2/F-8	96.5/3.5
Re-96	A-13	1	PAG-9/PAG-10	0.1/0.1	D-7	0.02	E-18	0.1	H-1	0.002	F-2/F-8	96.5/3.5
Re-97	A-11	1	PAG-1/PAG-3	0.2/0.2	D-9	0.02	E-20	0.05	-	-	F-2/F-8	96.5/3.5
Re-98	A-34	1	PAG-11/PAG-17	0.1/0.2	D-3	0.1	E-8	0.05	-	-	F-2/F-8	96.5/3.5
Re-99	A-34	1	PAG-11/PAG-17	0.1/0.2	D-6	0.05	E-23	0.05	-	-	F-2/F-8	96.5/3.5
Re-100	A-34	1	PAG-2/PAG-4	0.1/0.3	D-3	0.1	E-23	0.05	-	-	F-2/F-8	96.5/3.5
Re-101	A-2	1	PAG-11/PAG-17	0.1/0.2	D-3	0.1	E-23	0.05	-	-	F-2/F-8	96.5/3.5
Re-102	A-1	1	PAG-6	0.3	D-4	0.03	E-21	0.012	H-2	0.007	F-2/F-8	96.5/3.5
Re-103	A-3	1	PAG-8	0.15	D-1	0.02	E-2	0.02	-	-	F-2/F-8	96.5/3.5
Re-104	A-35	1	PAG-13/PAG-14	0.03/0.1	D-3/D-13	0.02/0.02	E-1/E-4	0.02/0.02	H-4	0.01	F-2/F-1	60/40
Re-105	A-35	1	PAG-13/PAG-14	0.03/0.1	D-6	0.01	E-13/E-23	0.02/0.03	H-4	0.01	F-2/F-1	60/40
Re-106	A-35	1	PAG-3/PAG-7	0.15/0.15	D-3/D-13	0.02/0.02	E-13/E-23	0.02/0.03	H-4	0.01	F-2/F-1	60/40
Re-107	A-4	1	PAG-13/PAG-14	0.03/0.1	D-3/D-13	0.02/0.02	E-13/E-23	0.02/0.03	H-4	0.01	F-2/F-1	60/40
Re-108	A-6	1	PAG-8	0.2	D-7	0.02	E-8/E-10	0.02	H-2	0.008	F-2/F-1	60/40
Re-109	A-8	1	PAG-10	0.1	D-9	0.03	E-14/E-16	0.06/0.02	-	-	F-2/F-1	60/40
Re-110	A-36	1	PAG-19/PAG-16	0.3/0.05	D-16/D-17	0.02/0.1	E-6/E-7	0.03/0.03	H-4	0.01	F-2/F-4	97.5/2.5
Re-111	A-36	1	PAG-19/PAG-16	0.3/0.05	D-2	0.01	E-13/E-23	0.01/0.04	H-4	0.01	F-2/F-4	97.5/2.5
Re-112	A-36	1	PAG-4/PAG-6	0.3/0.3	D-16/D-17	0.02/0.1	E-13/E-23	0.01/0.04	H-4	0.01	F-2/F-4	97.5/2.5
Re-113	A-6	1	PAG-19/PAG-16	0.3/0.05	D-16/D-17	0.02/0.1	E-13/E-23	0.01/0.04	H-4	0.01	F-2/F-4	97.5/2.5
Re-114	A-2	1	PAG-7	0.2	D-7	0.02	E-5/E-8	0.01/0.05	H-3	0.002	F-2/F-4	97.5/2.5
Re-115	A-7	1	PAG-3	0.2	D-6	0.04	E-6/E-8	0.014/0.04	-	-	F-2/F-4	97.5/2.5

[0385]

[表19]

感光性 樹脂 組成物	樹脂(A)		光酸發生劑(B)		酸拡散制御剤(D)		疎水性樹脂(E)		界面活性剤(H)		溶剤(F)	
	種類	質量 部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	混合 質量比
Re-116	A-37	1	PAG-20/PAG-16	0.1/0.2	D-16/D-18	0.01/0.1	E-8/E-9	0.05/0.01	-	-	F-2/F-4	97.5/2.5
Re-117	A-37	1	PAG-20/PAG-16	0.1/0.2	D-4/D-6	0.02/0.03	E-13/E-23	0.02/0.04	-	-	F-2/F-4	97.5/2.5
Re-118	A-37	1	PAG-1/PAG-8	0.1/0.2	D-16/D-18	0.01/0.1	E-13/E-23	0.02/0.04	-	-	F-2/F-4	97.5/2.5
Re-119	A-8	1	PAG-20/PAG-16	0.1/0.2	D-16/D-18	0.01/0.1	E-13/E-23	0.02/0.04	-	-	F-2/F-4	97.5/2.5
Re-120	A-9	1	PAG-3	0.3	D-7/D-9	0.02/0.02	E-14/E-21	0.12/0.01	H-3	0.001	F-2/F-4	97.5/2.5
Re-121	A-10	1	PAG-5	0.4	D-4/D-7	0.04/0.01	E-15/E-20	0.15/0.07	-	-	F-2/F-4	97.5/2.5
Re-122	A-38	1	PAG-14	0.2	D-14	0.01	E-10	0.05	H-4/H-7	0.005/0.005	F-2/F-1	60/40
Re-123	A-38	1	PAG-14	0.2	D-2	0.01	E-23	0.1	H-4/H-7	0.005/0.005	F-2/F-1	60/40
Re-124	A-38	1	PAG-3	0.35	D-14	0.01	E-23	0.1	H-4/H-7	0.005/0.005	F-2/F-1	60/40
Re-125	A-9	1	PAG-14	0.2	D-14	0.01	E-23	0.1	H-4/H-7	0.005/0.005	F-2/F-1	60/40
Re-126	A-4	1	PAG-5	0.25	D-9	0.02	E-17	0.02	H-4	0.005	F-2/F-1	60/40
Re-127	A-8	1	PAG-7	0.15	D-4	0.05	E-16	0.03	-	-	F-2/F-1	60/40
Re-128	A-39	1	PAG-16/PAG-21	0.1/0.2	D-3	0.02	E-11	0.06	-	-	F-2/F-8	98.5/3.5
Re-129	A-39	1	PAG-16/PAG-21	0.1/0.2	D-4	0.01	E-23	0.1	-	-	F-2/F-8	98.5/3.5
Re-130	A-39	1	PAG-4	0.25	D-3	0.02	E-23	0.1	-	-	F-2/F-8	98.5/3.5
Re-131	A-11	1	PAG-16/PAG-21	0.1/0.2	D-3	0.02	E-23	0.1	-	-	F-2/F-8	98.5/3.5
Re-132	A-5	1	PAG-6/PAG-8	0.23/0.16	D-7	0.02	E-8	0.035	H-5	0.003	F-2/F-8	98.5/3.5
Re-133	A-7	1	PAG-10	0.2	D-6	0.03	E-10	0.031	-	-	F-2/F-8	98.5/3.5
Re-134	A-40	1	PAG-16/PAG-22	0.1/0.2	D-3/D-13	0.01/0.02	E-14	0.15	-	-	F-2/F-8	95/5
Re-135	A-40	1	PAG-16/PAG-22	0.1/0.2	D-2/D-7	0.01/0.01	E-23	0.02	-	-	F-2/F-8	95/5
Re-136	A-40	1	PAG-3/PAG-5	0.17/0.16	D-3/D-13	0.01/0.02	E-23	0.02	-	-	F-2/F-8	95/5
Re-137	A-13	1	PAG-16/PAG-22	0.1/0.2	D-3/D-13	0.01/0.02	E-23	0.02	-	-	F-2/F-8	95/5
Re-138	A-14	1	PAG-6	0.28	D-9	0.01	E-5	0.012	H-5	0.002	F-2/F-8	95/5
Re-139	A-2	1	PAG-7	0.26	D-1	0.01	E-6	0.015	-	-	F-2/F-8	95/5
Re-140	A-41	1	PAG-14	0.1	D-14/D-12	0.01/0.02	-	-	H-4/H-7	0.005/0.005	F-2/F-1	60/40
Re-141	A-41	1	PAG-14	0.1	D-2/D-7	0.01/0.01	-	-	H-4/H-7	0.005/0.005	F-2/F-1	60/40
Re-142	A-41	1	PAG-1	0.14	D-14/D-12	0.01/0.02	-	-	H-4/H-7	0.005/0.005	F-2/F-1	60/40
Re-143	A-1	1	PAG-14	0.1	D-14/D-12	0.01/0.02	-	-	H-4/H-7	0.005/0.005	F-2/F-1	60/40

[0386] [表20]

感光性 樹脂 組成物	樹脂(A)		光酸發生劑(B)		酸拡散制御剤(D)		疎水性樹脂(E)		界面活性剤(H)		溶剤(F)	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	混合質量比
Re-144	A-2	1	PAG-2/PAG-3	0.14/0.16	D-2/D-9	0.01/0.02	-	-	H-5	0.002	F-2/F-1	60/40
Re-145	A-3	1	PAG-7/PAG-8	0.17/0.18	D-2/D-6	0.02/0.01	-	-	-	-	F-2/F-1	60/40
Re-146	A-42	1	PAG-13	0.05	D-14	0.01	-	-	H-4/H-7	0.005/0.005	F-2/F-1	60/40
Re-147	A-42	1	PAG-13	0.05	D-4	0.01	-	-	H-4/H-7	0.005/0.005	F-2/F-1	60/40
Re-148	A-42	1	PAG-3	0.12	D-14	0.01	-	-	H-4/H-7	0.005/0.005	F-2/F-1	60/40
Re-149	A-3	1	PAG-13	0.05	D-14	0.01	-	-	H-4/H-7	0.005/0.005	F-2/F-1	60/40
Re-150	A-11	1	PAG-1/PAG-8	0.10/0.10	D-6	0.01	-	-	H-3	0.002	F-2/F-1	60/40
Re-151	A-14	1	PAG-2/PAG-7	0.06/0.16	D-7	0.01	-	-	-	-	F-2/F-1	60/40
Re-152	A-43	1	PAG-23	0.2	D-3	0.02	E-17	0.02	-	-	F-2/F-4	90/10
Re-153	A-43	1	PAG-23	0.2	D-8	0.02	E-13	0.01	-	-	F-2/F-4	90/10
Re-154	A-43	1	PAG-2/PAG-5	0.05/0.16	D-3	0.02	E-13	0.01	-	-	F-2/F-4	90/10
Re-155	A-5	1	PAG-23	0.2	D-3	0.02	E-13	0.01	-	-	F-2/F-4	90/10
Re-156	A-6	1	PAG-3	0.14	D-6	0.01	E-18	0.06	H-2	0.005	F-2/F-4	90/10
Re-157	A-9	1	PAG-6	0.25	D-9	0.03	E-8	0.037	-	-	F-2/F-4	90/10

[0387] [表21]

	感光性樹脂組成物		樹脂(A)		光酸発生剤(B)		微粒放射剤(D)		溶剤(F)		LWR値 [mm]		
	種類	金属含有量	エチレン性不飽和化合物の含有率[質量%]	固形物中の金属含有量	固形物中のエチレン性不飽和化合物の含有率[質量%]	種類	固形物中の金属含有量	種類	固形物中の金属含有量	種類		溶剤中の金属含有量	
実施例20	Re-20	100 ppt	0.138%	A-21	15 ppb	2.30%	PAG-11/PAG-12	D-5	500 ppt	F-1/F-2	110 ppt	(1)	4.4
実施例21	Re-21	120 ppt	0.138%	A-21	50 ppt	2.30%	PAG-11/PAG-12	D-1	200 ppt	F-1/F-2	110 ppt	(1)	4.5
実施例22	Re-22	115 ppt	0.138%	A-21	30 ppt	2.30%	PAG-1/PAG-2	D-5	500 ppt	F-1/F-2	110 ppt	(1)	4.8
実施例23	Re-23	130 ppt	0.00012%	A-1	35 ppt	0.0020%	PAG-11/PAG-12	D-5	500 ppt	F-1/F-2	110 ppt	(1)	4.6
実施例24	Re-24	95 ppt	0.51%	A-11	10 ppt	8.50%	PAG-6	D-9	900 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(1)	4.7
実施例25	Re-25	125 ppt	0.057%	A-12	40 ppt	0.95%	PAQ-1	D-7	2.0 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(1)	4.9
実施例26	Re-26	140 ppt	0.2700%	A-22	70 ppt	4.50%	PAG-13/PAG-14	D-10/D-11	25 ppb	F-1/F-2	150 ppt	(1)	5.0
実施例27	Re-27	160 ppt	0.27%	A-22	60 ppt	4.50%	PAG-13/PAG-14	D-1/D-4	30 ppb	F-1/F-2	150 ppt	(1)	4.5
実施例28	Re-28	135 ppt	0.27%	A-22	80 ppt	4.50%	PAG-3	D-10/D-11	25 ppb	F-1/F-2	150 ppt	(1)	4.4
実施例29	Re-29	145 ppt	0.132%	A-2	55 ppt	2.20%	PAG-13/PAG-14	D-10/D-11	25 ppb	F-1/F-2	150 ppt	(1)	4.8
実施例30	Re-30	170 ppt	0.33%	A-13	70 ppt	5.50%	PAG-8	D-4	50 ppb	F-1/F-2	150 ppt	(1)	4.7
実施例31	Re-31	165 ppt	0.080%	A-14	60 ppt	1.50%	PAG-7	D-2	30 ppb	F-1/F-2	150 ppt	(1)	4.2
実施例32	Re-32	1.0 ppb	0.21%	A-23	20 ppb	3.50%	PAG-11	D-5	500 ppt	F-2/F-4	800 ppt	(1)	4.3
実施例33	Re-33	1.1 ppb	0.21%	A-23	25 ppb	3.50%	PAG-11	D-2	30 ppb	F-2/F-4	800 ppt	(1)	4.6
実施例34	Re-34	900 ppt	0.21%	A-23	30 ppb	3.50%	PAG-4	D-5	500 ppt	F-2/F-4	800 ppt	(1)	4.5
実施例35	Re-35	950 ppt	0.56%	A-3	35 ppb	9.30%	PAG-11	D-5	900 ppt	F-2/F-4	800 ppt	(1)	4.9
実施例36	Re-36	750 ppt	0.138%	A-21	20 ppb	2.30%	PAG-1	D-7	2.0 ppb	F-2/F-4	800 ppt	(1)	4.2
実施例37	Re-37	820 ppt	0.27%	A-22	10 ppb	4.50%	PAG-5	D-6	500 ppt	F-2/F-4	800 ppt	(1)	4.3
実施例38	Re-38	2.2 ppb	0.126%	A-24	5 ppb	2.10%	PAG-15	D-12	25 ppb	F-1/F-2/F-4	2.5 ppb	(1)	4.2
実施例39	Re-39	2.1 ppb	0.126%	A-24	8 ppb	2.10%	PAG-15	D-2/D-9	500 ppb	F-1/F-2/F-4	2.5 ppb	(1)	4.3
実施例40	Re-40	2.7 ppb	0.126%	A-24	7 ppb	2.10%	PAG-5	D-12	25 ppb	F-1/F-2/F-4	2.5 ppb	(1)	4.2
実施例41	Re-41	2.6 ppb	0.054%	A-4	5 ppb	0.90%	PAG-15	D-12	25 ppb	F-1/F-2/F-4	2.5 ppb	(1)	4.5
実施例42	Re-42	2.4 ppb	0.00012%	A-1	10 ppt	0.0020%	PAG-6	D-1/D-9	480 ppb	F-1/F-2/F-4	2.5 ppb	(1)	4.5
実施例43	Re-43	2.3 ppb	0.13%	A-2	3 ppb	2.20%	PAG-8	D-6	800 ppb	F-1/F-2/F-4	2.5 ppb	(1)	4.4
実施例44	Re-44	850 ppt	0.29%	A-25	1 ppb	4.80%	PAG-15	D-5/D-13	10 ppb	F-2/F-4	800 ppt	(1)	4.6
実施例45	Re-45	860 ppt	0.29%	A-25	3 ppb	4.80%	PAG-15	D-4	280 ppb	F-2/F-4	800 ppt	(1)	4.9
実施例46	Re-46	870 ppt	0.29%	A-25	5 ppb	4.80%	PAG-6	D-5/D-13	10 ppb	F-2/F-4	800 ppt	(1)	5.0
実施例47	Re-47	1.0 ppb	0.25%	A-5	10 ppb	4.20%	PAG-15	D-5/D-13	10 ppb	F-2/F-4	800 ppt	(1)	4.7
実施例48	Re-48	1.1 ppb	0.56%	A-3	2 ppb	9.30%	PAG-2/PAG-6	D-2/D-7	350 ppb	F-2/F-4	800 ppt	(1)	4.8
実施例49	Re-49	890 ppt	0.054%	A-4	3 ppb	0.90%	PAG-7	D-9	700 ppb	F-2/F-4	800 ppt	(1)	4.2
実施例50	Re-50	840 ppt	0.018%	A-26	4 ppb	0.30%	PAG-16	D-8	15 ppb	F-2/F-4	800 ppt	(1)	4.7
実施例51	Re-51	860 ppt	0.018%	A-26	5 ppb	0.30%	PAG-16	D-6	500 ppt	F-2/F-4	800 ppt	(1)	4.6

[0388]

[表22]

実施例	感光性樹脂組成物			樹脂(A)		光酸発生剤(B)		滅菌殺菌剤(D)		溶剤(F)		パターン形成方法	LWR値 [nm]
	種類	金属含有量	エチレン性不飽和化合物の含有量 [%質量]	種類	固形物中の金属含有量	種類	固形物中の金属含有量	種類	固形物中の金属含有量	種類	溶剤中の金属含有量		
実施例52	Re-52	855 ppt	0.018%	A-26	6 ppb	0.30%	PAG-7	800 ppb	D-8	15 ppb	F-2/F-4	800 ppt (1)	4.7
実施例53	Re-53	845 ppt	0.55%	A-6	10 ppb	9.20%	PAG-16	1 ppb	D-8	15 ppb	F-2/F-4	800 ppt (1)	4.8
実施例54	Re-54	833 ppt	0.25%	A-5	7 ppb	4.20%	PAG-9	800 ppt	D-1	200 ppt	F-2/F-4	800 ppt (1)	4.5
実施例55	Re-55	700 ppt	0.55%	A-6	5 ppb	9.20%	PAG-10	2.0 ppb	D-9	900 ppb	F-2/F-4	800 ppt (1)	4.5
実施例56	Re-56	760 ppt	0.45%	A-27	1 ppb	7.50%	PAG-15	3 ppb	D-5/D-13	10 ppb	F-2/F-4	800 ppt (1)	4.6
実施例57	Re-57	900 ppt	0.45%	A-27	1.2 ppb	7.50%	PAG-15	3 ppb	D-6	800 ppb	F-2/F-4	800 ppt (1)	4.5
実施例58	Re-58	950 ppt	0.45%	A-27	2 ppb	7.50%	PAG-2/PAG-8	1.0 ppb	D-5/D-13	10 ppb	F-2/F-4	800 ppt (1)	4.4
実施例59	Re-59	920 ppt	0.0090%	A-7	5 ppb	0.15%	PAG-15	3 ppb	D-5/D-13	10 ppb	F-2/F-4	800 ppt (1)	4.3
実施例60	Re-60	880 ppt	0.0090%	A-7	6 ppb	0.15%	PAG-4	10 ppb	D-4	700 ppb	F-2/F-4	800 ppt (1)	4.8
実施例61	Re-61	850 ppt	0.12%	A-8	3.2 ppb	2.00%	PAG-5	100 ppb	D-2	3.0 ppb	F-2/F-4	800 ppt (1)	4.7
実施例62	Re-62	120 ppt	0.11%	A-28	50 ppt	1.90%	PAG-11/PAG-12	2.0 ppb	D-5	500 ppt	F-1/F-2	110 ppt (1)	4.5
実施例63	Re-63	115 ppt	0.11%	A-28	50 ppt	1.90%	PAG-11/PAG-12	2.0 ppb	D-7	2.0 ppb	F-1/F-2	110 ppt (1)	4.7
実施例64	Re-64	105 ppt	0.11%	A-28	45 ppt	1.90%	PAG-4/PAG-9	5.0 ppb	D-5	500 ppt	F-1/F-2	110 ppt (1)	4.3
実施例65	Re-65	95 ppt	0.12%	A-8	40 ppt	2.00%	PAG-11/PAG-12	2.0 ppb	D-5	500 ppt	F-1/F-2	110 ppt (1)	4.5
実施例66	Re-66	130 ppt	0.58%	A-9	65 ppt	9.70%	PAG-2	1.1 ppb	D-9	500 ppt	F-1/F-2	110 ppt (1)	4.6
実施例67	Re-67	135 ppt	0.15%	A-10	35 ppt	2.50%	PAG-8	10 ppb	D-6	800 ppb	F-1/F-2	110 ppt (1)	4.8
実施例68	Re-68	1.2 ppb	0.0060%	A-29	2 ppb	0.010%	PAG-11/PAG-17	3.0 ppb	D-13	700 ppt	F-2/F-4	800 ppt (1)	4.7
実施例69	Re-69	1.1 ppb	0.0060%	A-29	3 ppb	0.010%	PAG-11/PAG-17	3.0 ppb	D-1/D-9	480 ppb	F-2/F-4	800 ppt (1)	4.9
実施例70	Re-70	1.2 ppb	0.0060%	A-29	4 ppb	0.010%	PAG-2/PAG-5	50 ppb	D-13	700 ppt	F-2/F-4	800 ppt (1)	4.5
実施例71	Re-71	1.0 ppb	0.58%	A-9	5 ppb	9.70%	PAG-11/PAG-17	3.0 ppb	D-13	700 ppt	F-2/F-4	800 ppt (1)	4.3
実施例72	Re-72	980 ppt	0.51%	A-11	1.2 ppb	8.50%	PAG-4	10 ppb	D-4	50 ppb	F-2/F-4	800 ppt (1)	4.6
実施例73	Re-73	970 ppt	0.057%	A-12	1.1 ppb	0.95%	PAG-9	1.0 ppb	D-9	800 ppb	F-2/F-4	800 ppt (1)	4.5
実施例74	Re-74	850 ppt	0.18%	A-30	700 ppt	3.00%	PAG-11/PAG-17	3.0 ppb	D-5	500 ppt	F-2/F-4	750 ppt (1)	4.6
実施例75	Re-75	780 ppt	0.18%	A-30	680 ppt	3.00%	PAG-11/PAG-17	3.0 ppb	D-2	700 ppb	F-2/F-4	750 ppt (1)	4.8
実施例76	Re-76	800 ppt	0.18%	A-30	850 ppt	3.00%	PAG-1/PAG-6	200 ppb	D-5	500 ppt	F-2/F-4	750 ppt (1)	4.3
実施例77	Re-77	745 ppt	0.15%	A-10	800 ppt	2.50%	PAG-11/PAG-17	3.0 ppb	D-5	500 ppt	F-2/F-4	750 ppt (1)	4.7
実施例78	Re-78	750 ppt	0.33%	A-13	750 ppt	5.50%	PAG-4/PAG-6	150 ppb	D-2	700 ppb	F-2/F-4	750 ppt (1)	4.4
実施例79	Re-79	760 ppt	0.090%	A-14	600 ppt	1.50%	PAG-2	1.1 ppb	D-4	200 ppb	F-2/F-4	750 ppt (1)	4.5
実施例80	Re-80	105 ppt	0.49%	A-31	30 ppt	8.20%	PAG-13/PAG-14	800 ppt	D-11/D-10/D-12	300 ppt	F-1/F-2	110 ppt (1)	4.2
実施例81	Re-81	125 ppt	0.49%	A-31	25 ppt	8.20%	PAG-13/PAG-14	800 ppt	D-1/D-2/D-6	2 ppb	F-1/F-2	110 ppt (1)	4.7
実施例82	Re-82	130 ppt	0.49%	A-31	20 ppt	8.20%	PAG-6/PAG-7	500 ppb	D-11/D-10/D-12	300 ppt	F-1/F-2	110 ppt (1)	4.6
実施例83	Re-83	140 ppt	0.15%	A-10	50 ppt	2.50%	PAG-13/PAG-14	800 ppt	D-11/D-10/D-12	300 ppt	F-1/F-2	110 ppt (1)	4.8

[0389]

[表23]

	感光性樹脂組成物			樹脂(A)		光磁発生剤(B)		酸拡散抑制剤(D)		溶解剤(F)		パターンの形成方法	LWR値 [nm]	
	種類	金属含有量	エチレン性不飽和化合物の含有量 [%]	種類	固形物中の金属含有量	固形物中のエチレン性不飽和化合物の含有量 [%]	種類	固形物中の金属含有量	種類	固形物中の金属含有量	種類			溶解剤中の金属含有量
実施例84	Re-84	150 ppt	0.12%	A-8	65 ppt	2.00%	PAG-1	100 ppt	D-2/D-7	1.5 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(1)	4.7
実施例85	Re-85	145 ppt	0.55%	A-6	70 ppt	9.20%	PAG-2	1.1 ppb	D-4/D-9	760 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(1)	4.9
実施例86	Re-86	135 ppt	0.53%	A-32	80 ppt	8.80%	PAG-18/PAG-14	950 ppt	D-14/D-15	60 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(1)	4.6
実施例87	Re-87	125 ppt	0.53%	A-32	75 ppt	9.80%	PAG-19/PAG-14	950 ppt	D-1/D-4	100 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(1)	4.7
実施例88	Re-88	115 ppt	0.53%	A-32	85 ppt	8.80%	PAG-3/PAG-4	5 ppb	D-14/D-15	60 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(1)	4.3
実施例89	Re-89	120 ppt	0.08%	A-12	30 ppt	0.95%	PAG-18/PAG-14	950 ppt	D-14/D-15	60 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(1)	4.3
実施例90	Re-90	130 ppt	0.33%	A-13	25 ppt	5.50%	PAG-5/PAG-8	180 ppb	D-2	500 ppt	F-1/F-2	110 ppt	(1)	4.2
実施例91	Re-91	125 ppt	0.057%	A-12	50 ppt	0.95%	PAG-7	800 ppb	D-7	2.0 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(1)	4.6
実施例92	Re-92	350 ppt	0.19%	A-33	250 ppt	3.20%	PAG-16/PAG-19	1.2 ppb	D-3	10 ppb	F-2/F-8	300 ppt	(1)	4.8
実施例93	Re-93	330 ppt	0.19%	A-33	300 ppt	3.20%	PAG-16/PAG-19	1.2 ppb	D-6	800 ppb	F-2/F-8	300 ppt	(1)	4.7
実施例94	Re-94	325 ppt	0.19%	A-33	450 ppt	3.20%	PAG-8	10 ppb	D-3	10 ppb	F-2/F-8	300 ppt	(1)	4.8
実施例95	Re-95	310 ppt	0.090%	A-14	200 ppt	1.50%	PAG-16/PAG-19	1.2 ppb	D-3	10 ppb	F-2/F-8	300 ppt	(1)	4.4
実施例96	Re-96	260 ppt	0.33%	A-13	150 ppt	5.50%	PAG-9/PAG-10	1.5 ppb	D-7	700 ppb	F-2/F-8	300 ppt	(1)	4.5
実施例97	Re-97	280 ppt	0.51%	A-11	170 ppt	8.50%	PAG-1/PAG-3	80 ppt	D-9	900 ppb	F-2/F-8	300 ppt	(1)	4.7
実施例98	Re-98	275 ppt	0.018%	A-34	180 ppt	0.30%	PAG-11/PAG-17	1.3 ppb	D-3	10 ppb	F-2/F-8	300 ppt	(1)	4.3
実施例99	Re-99	325 ppt	0.018%	A-34	190 ppt	0.30%	PAG-11/PAG-17	1.3 ppb	D-6	50 ppb	F-2/F-8	300 ppt	(1)	4.6
実施例100	Re-100	315 ppt	0.018%	A-34	200 ppt	0.30%	PAG-2/PAG-4	5 ppb	D-3	10 ppb	F-2/F-8	300 ppt	(1)	4.6
実施例101	Re-101	310 ppt	0.132%	A-2	250 ppt	2.20%	PAG-11/PAG-17	1.3 ppb	D-3	10 ppb	F-2/F-8	300 ppt	(1)	4.7
実施例102	Re-102	320 ppt	0.00012%	A-1	220 ppt	0.0023%	PAG-6	250 ppb	D-4	200 ppb	F-2/F-8	300 ppt	(1)	4.8
実施例103	Re-103	360 ppt	0.56%	A-3	280 ppt	9.30%	PAG-8	10 ppb	D-1	500 ppt	F-2/F-8	300 ppt	(1)	4.5
実施例104	Re-104	105 ppt	0.17%	A-35	100 ppt	2.80%	PAG-13/PAG-14	800 ppt	D-3/D-13	5 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(1)	4.9
実施例105	Re-105	120 ppt	0.17%	A-35	20 ppt	2.90%	PAG-13/PAG-14	800 ppt	D-6	800 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(1)	4.7
実施例106	Re-106	180 ppt	0.17%	A-35	100 ppt	2.80%	PAG-3/PAG-7	400 ppb	D-3/D-13	5 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(1)	4.5
実施例107	Re-107	130 ppt	0.05%	A-4	80 ppt	0.90%	PAG-13/PAG-14	800 ppt	D-3/D-13	5 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(1)	4.7
実施例108	Re-108	125 ppt	0.55%	A-6	85 ppt	9.20%	PAG-8	10 ppb	D-7	2.0 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(1)	4.4
実施例109	Re-109	140 ppt	0.12%	A-8	90 ppt	2.00%	PAG-10	1.2 ppb	D-9	900 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(1)	4.5
実施例110	Re-110	850 ppt	0.35%	A-36	800 ppt	5.90%	PAG-19/PAG-16	3 ppb	D-18/D-17	15 ppb	F-2/F-4	800 ppt	(2)	4.8
実施例111	Re-111	870 ppt	0.35%	A-36	700 ppt	5.80%	PAG-19/PAG-16	3 ppb	D-2	700 ppb	F-2/F-4	800 ppt	(2)	4.4
実施例112	Re-112	890 ppt	0.35%	A-36	500 ppt	5.90%	PAG-4/PAG-6	170 ppb	D-18/D-17	15 ppb	F-2/F-4	800 ppt	(2)	4.6
実施例113	Re-113	920 ppt	0.55%	A-6	150 ppt	9.20%	PAG-19/PAG-16	3 ppb	D-18/D-17	15 ppb	F-2/F-4	800 ppt	(2)	4.3
実施例114	Re-114	930 ppt	0.13%	A-2	200 ppt	2.20%	PAG-7	800 ppb	D-7	2.0 ppb	F-2/F-4	800 ppt	(2)	4.6
実施例115	Re-115	1.1 ppb	0.9090%	A-7	250 ppt	0.15%	PAG-3	50 ppt	D-6	800 ppb	F-2/F-4	800 ppt	(2)	4.5

[0390]

[表24]

	感光性樹脂組成物			樹脂(A)		光酸発生剤(B)		酸拡散制御剤(D)		溶剤(F)		パターン形成方法	LWR値 [nm]
	種類	金属含有量	エチレン性不飽和化合物の含有量 [質量%]	種類	固形物中の金属含有量	種類	固形物中の金属含有量	種類	固形物中の金属含有量	種類	固形物中の金属含有量		
実施例116	Re-116	1.2 ppt	0.37%	A-37	1.0 ppt	6.10%	PAG-20/PAG-16	D-16/D-18	20 ppt	F-2/F-4	800 ppt	(2)	4.3
実施例117	Re-117	1.3 ppt	0.37%	A-37	1.1 ppt	6.10%	PAG-20/PAG-16	D-4/D-6	400 ppt	F-2/F-4	800 ppt	(2)	4.2
実施例118	Re-118	890 ppt	0.37%	A-37	800 ppt	6.10%	PAG-1/PAG-8	D-16/D-18	20 ppt	F-2/F-4	800 ppt	(2)	4.7
実施例119	Re-119	950 ppt	0.12%	A-6	850 ppt	2.00%	PAG-20/PAG-16	D-16/D-16	20 ppt	F-2/F-4	800 ppt	(2)	4.5
実施例120	Re-120	970 ppt	0.58%	A-9	700 ppt	9.70%	PAG-3	D-7/D-9	300 ppt	F-2/F-4	800 ppt	(2)	4.6
実施例121	Re-121	980 ppt	0.15%	A-10	750 ppt	2.50%	PAG-5	D-4/D-7	120 ppt	F-2/F-4	800 ppt	(2)	4.7
実施例122	Re-122	105 ppt	0.41%	A-38	100 ppt	6.80%	PAG-14	D-14	30 ppt	F-1/F-2	110 ppt	(2)	4.8
実施例123	Re-123	110 ppt	0.41%	A-38	105 ppt	6.80%	PAG-14	D-2	3.0 ppt	F-1/F-2	110 ppt	(2)	4.7
実施例124	Re-124	130 ppt	0.41%	A-38	30 ppt	6.80%	PAG-3	D-14	30 ppt	F-1/F-2	110 ppt	(2)	4.5
実施例125	Re-125	180 ppt	0.58%	A-9	80 ppt	9.70%	PAG-14	D-14	30 ppt	F-1/F-2	110 ppt	(2)	4.7
実施例126	Re-126	130 ppt	0.054%	A-4	60 ppt	0.90%	PAG-5	D-9	50 ppt	F-1/F-2	110 ppt	(2)	4.7
実施例127	Re-127	170 ppt	0.55%	A-6	80 ppt	9.20%	PAG-7	D-4	200 ppt	F-1/F-2	110 ppt	(2)	4.8
実施例128	Re-128	325 ppt	0.48%	A-39	300 ppt	7.70%	PAG-16/PAG-21	D-3	10 ppt	F-2/F-6	300 ppt	(2)	4.5
実施例129	Re-129	350 ppt	0.46%	A-39	250 ppt	7.70%	PAG-16/PAG-21	D-4	200 ppt	F-2/F-8	300 ppt	(2)	4.6
実施例130	Re-130	450 ppt	0.46%	A-39	200 ppt	7.70%	PAG-4	D-3	10 ppt	F-2/F-8	300 ppt	(2)	4.7
実施例131	Re-131	400 ppt	0.51%	A-11	100 ppt	8.50%	PAG-16/PAG-21	D-3	10 ppt	F-2/F-8	300 ppt	(2)	4.9
実施例132	Re-132	360 ppt	0.25%	A-5	250 ppt	4.20%	PAG-6/PAG-8	D-7	500 ppt	F-2/F-8	300 ppt	(2)	4.6
実施例133	Re-133	340 ppt	0.01%	A-7	260 ppt	0.15%	PAG-10	D-6	800 ppt	F-2/F-8	300 ppt	(2)	4.3
実施例134	Re-134	320 ppt	0.23%	A-40	270 ppt	3.80%	PAG-16/PAG-22	D-3/D-13	5 ppt	F-2/F-8	300 ppt	(2)	4.5
実施例135	Re-135	330 ppt	0.23%	A-40	250 ppt	3.80%	PAG-16/PAG-22	D-2/D-7	300 ppt	F-2/F-8	300 ppt	(2)	4.5
実施例136	Re-136	350 ppt	0.23%	A-40	250 ppt	3.80%	PAG-3/PAG-5	D-3/D-13	5 ppt	F-2/F-8	300 ppt	(2)	4.7
実施例137	Re-137	355 ppt	0.33%	A-13	255 ppt	5.50%	PAG-16/PAG-22	D-3/D-13	5 ppt	F-2/F-8	300 ppt	(2)	4.3
実施例138	Re-138	310 ppt	0.090%	A-14	260 ppt	1.50%	PAG-6	D-9	900 ppt	F-2/F-8	300 ppt	(2)	4.6
実施例139	Re-139	315 ppt	0.13%	A-2	280 ppt	2.20%	PAG-7	D-1	200 ppt	F-2/F-8	300 ppt	(2)	4.5
実施例140	Re-140	120 ppt	0.31%	A-41	100 ppt	5.20%	PAG-14	D-14/D-12	50 ppt	F-1/F-2	110 ppt	(2)	4.4
実施例141	Re-141	130 ppt	0.31%	A-41	100 ppt	5.20%	PAG-14	D-2/D-7	2.2 ppt	F-1/F-2	110 ppt	(2)	4.2
実施例142	Re-142	140 ppt	0.31%	A-41	120 ppt	5.20%	PAG-1	D-14/D-12	50 ppt	F-1/F-2	110 ppt	(2)	4.4
実施例143	Re-143	150 ppt	0.00012%	A-1	25 ppt	0.0020%	PAG-14	D-14/D-12	50 ppt	F-1/F-2	110 ppt	(2)	4.5

[表25]

	感光性樹脂組成物			樹脂(A)		光酸発生剤(B)		酸拡散制御剤(D)		溶剤(F)		パターン形成方法	LWR値 [nm]	
	種類	金属含有量	エチレン性不飽和化合物の含有量 [質量%]	種類	固形物中の金属含有量	固形物中のエチレン性不飽和化合物含有量 [質量%]	種類	固形物中の金属含有量	種類	固形物中の金属含有量	種類			溶剤中の金属含有量
実施例144	Re-144	125 ppt	0.132%	A-2	30 ppt	2.20%	PAG-2/PAG-3	10 ppb	D-2/D-9	400 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(2)	4.7
実施例145	Re-145	135 ppt	0.56%	A-3	45 ppt	9.30%	PAG-7/PAG-8	4.8 ppb	D-2/D-6	2 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(2)	4.8
実施例146	Re-146	120 ppt	0.39%	A-42	20 ppt	6.50%	PAG-13	1.0 ppb	D-14	30 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(2)	4.6
実施例147	Re-147	200 ppt	0.39%	A-42	20 ppt	6.50%	PAG-13	1.0 ppb	D-4	200 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(2)	4.9
実施例148	Re-148	180 ppt	0.39%	A-42	25 ppt	6.50%	PAG-3	50 ppt	D-14	30 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(2)	4.8
実施例149	Re-149	180 ppt	0.56%	A-3	150 ppt	9.30%	PAG-13	1.0 ppb	D-14	30 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(2)	4.9
実施例150	Re-150	150 ppt	0.51%	A-11	100 ppt	8.50%	PAG-1/PAG-8	5 ppb	D-6	500 ppt	F-1/F-2	110 ppt	(2)	4.7
実施例151	Re-151	140 ppt	0.090%	A-14	100 ppt	1.50%	PAG-2/PAG-7	900 ppt	D-7	700 ppb	F-1/F-2	110 ppt	(2)	4.5
実施例152	Re-152	1.2 ppb	0.43%	A-43	800 ppt	7.20%	PAG-23	1.1 ppb	D-3	10 ppb	F-2/F-4	800 ppt	(2)	4.6
実施例153	Re-153	1.3 ppb	0.43%	A-43	700 ppt	7.20%	PAG-23	1.1 ppb	D-8	700 ppb	F-2/F-4	800 ppt	(2)	4.5
実施例154	Re-154	1.5 ppb	0.43%	A-43	1.0 ppb	7.20%	PAG-2/PAG-5	50 ppb	D-3	10 ppb	F-2/F-4	800 ppt	(2)	4.5
実施例155	Re-155	1.2 ppb	0.25%	A-5	1.0 ppb	4.20%	PAG-23	1.1 ppb	D-3	10 ppb	F-2/F-4	800 ppt	(2)	4.7
実施例156	Re-156	890 ppt	0.55%	A-6	850 ppt	9.20%	PAG-3	50 ppt	D-6	800 ppb	F-2/F-4	800 ppt	(2)	4.5
実施例157	Re-157	880 ppt	0.58%	A-9	700 ppt	9.70%	PAG-6	250 ppb	D-9	500 ppt	F-2/F-4	800 ppt	(2)	4.7

[0392] なお、実施例20～157の感光性樹脂組成物において検出された金属原子は、Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、Ag、Cd、Sn、W、Au、Pbであった。

表21～表25に示すように、調製後に経時させた感光性樹脂組成物を用いても、上記の実施例で形成した感光性膜に対して、露光した膜に対してアルカリ現像又は有機溶剤現像を行い、直線性が良好なパターンが形成されることがわかる。

[0393] 2018年3月26日に出願された日本国特許出願第2018-058907号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び、技術規格は、個々の文献、特許出願、及び、技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

## 請求の範囲

- [請求項1] エチレン性不飽和化合物と、酸の作用により極性が増大する樹脂と、金属原子とを含み、  
前記金属原子の含有量の合計が、感光性樹脂組成物の全質量に対し、1 ppt 以上 30 ppb 以下であり、  
前記エチレン性不飽和化合物の含有量が、感光性樹脂組成物の全質量に対し、0.0001 質量%以上 1 質量%以下である  
感光性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記金属原子の含有量が、1 ppt 以上 10 ppb 以下である請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記金属原子の含有量が、1 ppt 以上 1,000 ppt 以下である請求項 1 又は請求項 2 に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記エチレン性不飽和化合物の含有量が、感光性樹脂組成物の全質量に対し、0.0001 質量%以上 0.5 質量%以下である請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記エチレン性不飽和化合物の含有量が、感光性樹脂組成物の全質量に対し、0.0001 質量%以上 0.1 質量%以下である請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項6] 有機溶剤を更に含有する請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項7] 光酸発生剤を更に含有する請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項8] 酸拡散制御剤を更に含有する請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項9] 酸の作用により極性が増大する樹脂を混合する工程を含み、  
前記樹脂の金属原子の含有量の合計が、前記樹脂の全質量に対し、1 ppt 以上 30 ppb 以下であり、  
前記樹脂に含まれる前記エチレン性不飽和化合物の含有量が、前記

樹脂の全質量に対し、0.001質量%以上10質量%以下である

請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物の製造方法。

[請求項10] 前記混合する工程が、前記樹脂と、金属原子の含有量の合計が1ppm以上30ppb以下である有機溶剤とを少なくとも混合する工程である請求項9に記載の感光性樹脂組成物の製造方法。

[請求項11] 前記混合する工程が、前記樹脂と、金属原子の含有量の合計が1ppm以上1,000ppb以下である光酸発生剤とを少なくとも混合する工程である請求項9又は請求項10に記載の感光性樹脂組成物の製造方法。

[請求項12] 前記混合する工程が、前記樹脂と金属原子の含有量の合計が1ppm以上1,000ppb以下である酸拡散制御剤とを少なくとも混合する工程である請求項9～請求項11のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物の製造方法。

[請求項13] 請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物の固化物であるレジスト膜。

[請求項14] 請求項13に記載のレジスト膜を露光する工程、及び、露光した前記レジスト膜を現像する工程を含むパターン形成方法。

[請求項15] 請求項14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/JP2019/011492

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. G03F7/039 (2006.01) i, G03F7/004 (2006.01) i, G03F7/027 (2006.01) i,  
G03F7/038 (2006.01) i, G03F7/20 (2006.01) i

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)

Int.Cl. G03F7/039, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/038

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-137829 A (DICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 01 June 2006, paragraphs [0001]-[0003], [0047]-[0050], examples 1-2 (Family: none)	1-15
Y	WO 2003/082933 A1 (DICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 09 October 2003, page 1, line 1 to page 2, line 3, etc., page 16, line 5 to page 20, line 1, page 27, line 14 to page 47, line 6, examples 3, 11-15 & US 2005/0100815 A1 paragraphs [0001]-[0003], [0061]-[0075], [0106]-[0170], examples 3, 11-15 & EP 1491560 A1 & KR 10-2008-0009220 A & TW 200307176 A	1-15
Y	JP 2010-237313 A (JSR CORPORATION) 21 October 2010, paragraphs [0070]-[0091] (Family: none)	1-15

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

“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  
24 May 2019 (24.05.2019)

Date of mailing of the international search report  
04 June 2019 (04.06.2019)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
  
Telephone No.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. G03F7/039(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i</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>Int.Cl. G03F7/039, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/038</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>1971-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2019年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2019年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2019年	日本国実用新案登録公報	1996-2019年	日本国登録実用新案公報	1994-2019年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2019年											
日本国実用新案登録公報	1996-2019年											
日本国登録実用新案公報	1994-2019年											
<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>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>Y</td> <td>JP 2006-137829 A (ダイセル化学工業株式会社) 2006.06.01, [0001] - [0003], [0047] - [0050], 実施例1-2 (ファミリーなし)</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2003/082933 A1 (ダイセル化学工業株式会社) 2003.10.09, 第1頁第1行-第2頁第3行等, 第16頁第5行-第20頁第1行, 第27頁第14行-第47頁第6行, 実施例3, 11-15 &amp; US 2005/0100815 A1 [0001]-[0003], [0061]-[0075], [0106]-[0170], Examples3, 11-15 &amp;</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>				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	Y	JP 2006-137829 A (ダイセル化学工業株式会社) 2006.06.01, [0001] - [0003], [0047] - [0050], 実施例1-2 (ファミリーなし)	1-15	Y	WO 2003/082933 A1 (ダイセル化学工業株式会社) 2003.10.09, 第1頁第1行-第2頁第3行等, 第16頁第5行-第20頁第1行, 第27頁第14行-第47頁第6行, 実施例3, 11-15 & US 2005/0100815 A1 [0001]-[0003], [0061]-[0075], [0106]-[0170], Examples3, 11-15 &	1-15
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										
Y	JP 2006-137829 A (ダイセル化学工業株式会社) 2006.06.01, [0001] - [0003], [0047] - [0050], 実施例1-2 (ファミリーなし)	1-15										
Y	WO 2003/082933 A1 (ダイセル化学工業株式会社) 2003.10.09, 第1頁第1行-第2頁第3行等, 第16頁第5行-第20頁第1行, 第27頁第14行-第47頁第6行, 実施例3, 11-15 & US 2005/0100815 A1 [0001]-[0003], [0061]-[0075], [0106]-[0170], Examples3, 11-15 &	1-15										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p><input 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</p>		<p>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矛盾するものではなく、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>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p>24.05.2019</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>04.06.2019</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>塚田 剛士</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3231</p>										

C (続き) . 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
Y	EP 1491560 A1 & KR 10-2008-0009220 A & TW 200307176 A JP 2010-237313 A (J S R株式会社) 2010.10.21, [0070] - [0091] (ファミリーなし)	1-15