

(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
2018年5月3日(03.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/079203 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 8/12 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
C08F 220/16 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
C08F 224/00 (2006.01)

〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/035839

(22) 国際出願日: 2017年10月2日(02.10.2017)

(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 2016-212953 2016年10月31日(31.10.2016) JP
特願 2017-042996 2017年3月7日(07.03.2017) 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 6 番3 0号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 金子 明 弘 (KANEKO Akihiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 平野修史 (HIRANO Shuji); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 二橋 亘 (NIHASHI Wataru);

(74) 代理人: 中島 順子, 外 (NAKASHIMA Junko et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1 2 5 0 番地 F F T P M O 棟6 F Kanagawa (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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING RESIN, AND METHOD FOR PRODUCING ACTIVE RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂の製造方法、及び、感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法

(57) Abstract: Provided are: a method for producing a resin, whereby it becomes possible to produce a resin that enables the formation of a resist film having excellent resolution and also enables the reduction in scums during the formation of a pattern; and a method for producing an active ray-sensitive or radiation-sensitive composition. The method for producing a resin comprises: a first step of producing a resin containing a repeating unit represented by general formula (1) and a repeating unit containing a group capable of generating a polar group upon being decomposed by the action of an acid, thereby producing a resin precursor containing a repeating unit represented by general formula (2) and a repeating unit containing a group capable of generating a polar group upon being decomposed by the action of an acid; and a second step of deprotecting a group represented by -OY in the repeating unit represented by general formula (2) in the resin precursor with an acid or a base to produce a repeating unit represented by general formula (1).

(57) 要約: 優れた解像性を有するレジスト膜を形成することができ、かつ、パターンを形成する際のスカムを低減することができる樹脂を製造することができる樹脂の製造方法、及び、感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法を提供する。樹脂の製造方法は、一般式(1)で表される繰り返し単位と、酸の作用により分解して極性基を生じる基を含有する繰り返し単位と、を含有する樹脂を製造し、一般式(2)で表される繰り返し単位と、酸の作用により分解して極性基を生じる基を含有する繰り返し単位と、を含有する樹脂前駆体を得る第一工程と、樹脂前駆体中の一般式(2)で表される繰り返し単位における-OYで表される基を、酸又は塩基で脱保護して、一般式(1)で表される繰り返し単位を得る第二工程と、を含有する。

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)）

明 細 書

発明の名称：

樹脂の製造方法、及び、感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法
技術分野

[0001] 本発明は、樹脂の製造方法、及び、感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、ＩＣ（Ｉｎｔｅｇｒａｔｅｄ Ｃｉｒｃｕｉｔ、集積回路）、及び、ＬＳＩ（Ｌａｒｇｅ Ｓｃａｌｅ Ｉｎｔｅｇｒａｔｅｄ ｃｉｒｃｕｉｔ、大規模集積回路）等の半導体デバイスの製造プロセスにおいては、感活性光線性又は感放射線性組成物（以下、本明細書において「レジスト組成物」ともいう。）を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。

近年、集積回路の高集積化に伴いより微細なパターン形成が求められ、微細なパターン形成には、酸を触媒とした化学増幅型の感活性光線性又は感放射線性膜（以下、本明細書において、「レジスト膜」ともいう。）が用いられている。この際の露光光源としては、ＫｒＦエキシマレーザー光、ＡｒＦエキシマレーザー光、ＥＵＶ（ＥＵＶは、Ｅｘｔｒｅｍｅ Ｕｌｔｒａ Ｖｉｏｌｅｔ、極紫外線の略語である。）、及び、ＥＢ（ＥＢはＥｌｅｃｔｒｏｎ Ｂｅａｍ、電子ビームの略語である）等の高エネルギー線が用いられることが多い。

上記の微細なパターン形成技術は、半導体製造用のフォトマスクを作製する際のフォトマスクブランク形成方法にも用いられている。

[0003] 上記レジスト組成物に用いられる樹脂として、ヒドロキシル基を含有する繰り返し単位と、酸の作用により分解して極性基を生じる基（以下、本明細書において「酸分解性基」ともいう。）と、を含有する樹脂が知られている。特許文献１には、４－ヒドロキシスチレンに基づく繰り返し単位と、酸分解性基を有する繰り返し単位と、を含有するレジスト材料が記載されている

。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2002-62652号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、特許文献1に記載されたレジスト材料を含有するレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、そのレジスト膜を露光して、現像し、パターンを形成したところ、解像性が昨今要求される水準に達していないことを明らかとした。なお、パターンを形成する際には、スカムの低減も求められていた。

[0006] そこで、本発明は、優れた解像性を有するレジスト膜を形成することができ、かつ、パターンを形成する際のスカムを低減することができる樹脂を製造することができる樹脂の製造方法を提供することを課題とする。また、本発明は、感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題を達成することができることを見出した。

[0008] [1] 一般式(1)で表される繰り返し単位と、酸の作用により分解して極性基を生じる基を含有する繰り返し単位と、を含有する樹脂を製造する、樹脂の製造方法であって、

一般式(2)で表される繰り返し単位と、酸の作用により分解して極性基を生じる基を含有する繰り返し単位と、を含有する樹脂前駆体を得る第一工程と、樹脂前駆体中の一般式(2)で表される繰り返し単位における-OYで表される基を、酸又は塩基で脱保護して、一般式(1)で表される繰り返し単位を得る第二工程と、を含有する、樹脂の製造方法。

〔２〕 酸の作用により分解して極性基を生じる基を含有する繰り返し単位が、一般式（３）で表される、〔１〕に記載の樹脂の製造方法。

〔３〕 Y が、一般式（４）で表され、第二工程において、 $-OY$ で表される基を塩基で脱保護する、〔１〕又は〔２〕に記載の樹脂の製造方法。

〔４〕 塩基の共役酸の酸解離定数が 6.0 以上である、〔３〕に記載の樹脂の製造方法。

〔５〕 Y が下記一般式（５）で表され、かつ、第二工程において、 $-OY$ で表される基を酸で脱保護するか、又は、一般式（２）で表される繰り返し単位が一般式（６）で表され、かつ、第二工程において、 $-O-Z-O-$ で表される基を酸で脱保護する、〔１〕又は〔２〕に記載の樹脂の製造方法。

〔６〕 一般式（２）で表される繰り返し単位が、一般式（６）で表され、かつ、前記第二工程において、 $-O-Z-O-$ で表される基を酸で脱保護する、〔５〕に記載の樹脂の製造方法。

〔７〕 酸の酸解離定数が -1.0 以上である、〔５〕又は〔６〕に記載の樹脂の製造方法。

〔８〕 樹脂中における一般式（１）で表される繰り返し単位の含有量が、樹脂の全繰り返し単位に対して 15 モル％以上である、〔１〕～〔７〕のいずれか一つに記載の樹脂の製造方法。

〔９〕 〔１〕～〔８〕のいずれか一つに記載の製造方法により製造された樹脂と、

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、を混合する工程を含有する、感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法。

発明の効果

〔0009〕 本発明によれば、優れた解像性を有するレジスト膜を形成することができ、かつ、パターンを形成する際のスカムを低減することができる樹脂を製造することができる樹脂の製造方法を提供することができる。また、本発明は、感活性光線性又は感放射線性組成物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] なお、本明細書における基及び原子団の表記において、置換又は無置換を明示していない場合は、置換基を含有するものと置換基を含有しないものの双方を意図する。例えば、置換又は無置換を明示しない「アルキル基」は、置換基を含有しないアルキル基（無置換アルキル基）、及び、置換基を含有するアルキル基（置換アルキル基）を意図する。

本発明において「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、極紫外線（EUV光）、X線、電子ビーム、及び、イオンビーム等を意味する。また、本発明において「光」とは、活性光線又は放射線を意味する。

また、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、X線、及び、極紫外線（EUV光）等による露光、並びに、電子ビーム、及び、イオンビーム等による描画を意図する。

また、本明細書では、「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート及びメタクリレートの少なくとも1種」を意味する。また、「（メタ）アクリル酸」とは、「アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも1種」を意味する。

また、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値、及び、上限値として含む範囲を意味する。

[0011] [樹脂の製造方法]

本発明の実施形態に係る樹脂の製造方法は、一般式（1）で表される繰り返し単位と、酸の作用により分解して極性基を生じる基を含有する繰り返し単位と、を含有する樹脂を製造する樹脂の製造方法である。本発明の実施形態に係る樹脂の製造方法は、以下の工程を含有する。

・ 第一工程：一般式（2）で表される繰り返し単位と、酸の作用により分解して極性基を生じる基を含有する繰り返し単位と、を含有する樹脂前駆体を得る工程。

・第二工程：樹脂前駆体中の一般式（２）で表される繰り返し単位における－ＯＹで表される基を、酸又は塩基で脱保護して、一般式（１）で表される繰り返し単位を得る工程。

[0012] 本発明者らは、特許文献１に記載された、ヒドロキシル基を含有する繰り返し単位と、酸分解性基を含有する繰り返し単位と、を含有する樹脂を含有するレジスト組成物により形成されたレジスト膜の解像性に改善の余地がある点について、繰り返し単位中に含有されるヒドロキシル基の数に着目して検討を進めてきた。

[0013] すなわち、多価ヒドロキシスチレンに基づく繰り返し単位を含有する樹脂を含有するレジスト組成物によれば、より優れた解像性を有するレジスト膜が得られると考え、鋭意検討を行った。ところが、多価ヒドロキシスチレンに基づく繰り返し単位を含有する樹脂を含有するレジスト組成物によるレジスト膜は、より小さな限界解像度を有するものの、現像の際に未露光部に残渣（スカム）が生じることがあった。従って、上記によつては、優れた解像性を有するレジスト膜を形成することができ、かつ、パターンを形成する際のスカムを低減するという、２つの課題を両立して改善することはできなかった。なお、本明細書において、限界解像度、及び、スカムとは、実施例に記載した方法により評価されるレジスト膜の性能を意図し、レジスト膜が優れた解像性を有するとは、小さな限界解像度を有し、かつ、スカムの発生が抑制されている状態を意図する。

[0014] 本発明者らは、鋭意検討を進めた結果、樹脂を合成する際、多価ヒドロキシスチレンが意図せず重合し、スカムの原因となっている可能性があることを初めて知見した。多価ヒドロキシスチレンは、従来のヒドロキシスチレンと比較してモノマーとしての安定性が低く、多価ヒドロキシスチレン同士で重合体を作りやすいため、樹脂の合成の際に意図しない高分子量体が生成し、これがスカムの原因になるものと推測された。そこで、一般式（２）で表される繰り返し単位と、酸の作用により分解して極性基を生じる基を含有する繰り返し単位と、を含有する樹脂前駆体を得て、上記樹脂前駆体中の－Ｏ

Yで表される基を酸又は塩基で脱保護して、多価ヒドロキシスチレンに基づく繰り返し単位と、酸分解性基を含有する繰り返し単位と、を含有する樹脂を製造する、本発明の製造方法の発明を完成させた。

[0015] 以下では、まず、上記製造方法により製造される樹脂（以下、「樹脂（A）」ともいう。）について説明し、その後、上記樹脂（A）の製造方法について、工程ごとに説明する。

[0016] 「樹脂（A）」

上記樹脂（A）は、後述する一般式（1）で表される繰り返し単位（以下「繰り返し単位（a）」ともいう）と、酸の作用により分解して極性基を生じる基を含有する繰り返し単位（以下、「繰り返し単位（b）」ともいう。）と、を含有していればよく、上記以外のその他の繰り返し単位（以下「繰り返し単位（c）」ともいう。）を含有してもよい。以下では、樹脂Aが含有する各繰り返し単位について説明する。

[0017] <繰り返し単位（a）>

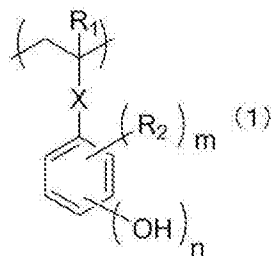
樹脂（A）は、繰り返し単位（a）を含有する。繰り返し単位（a）は、繰り返し単位中にヒドロキシル基を複数含有するため、樹脂（A）を含有するレジスト組成物により形成したレジスト膜は、後述する基板等に対して、より優れた密着性を有すると推測される。従って、樹脂（A）を含有するレジスト組成物により形成されたレジスト膜は、狭い線幅のパターンであっても、基板等から脱落しにくいため、結果として、より優れた解像性を有するものと推測される。

[0018] 樹脂（A）中における繰り返し単位（a）の含有量としては特に制限されず、一般に、樹脂の全繰り返し単位に対して、5モル%以上が好ましく、15モル%以上がより好ましく、25モル%以上が更に好ましい。上限としては特に制限されず、90モル%以下が好ましく、80モル%以下がより好ましく、70モル%以下が更に好ましい。

繰り返し単位（a）の含有量が15モル%以上であると、上記樹脂を含有するレジスト組成物はより優れた解像性を有する。

繰り返し単位（a）は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の繰り返し単位（a）を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0019] [化1]



[0020] 一般式（1）中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、又は、アルコキシカルボニル基を表し、 X は単結合、 $-COO-$ 、又は、 $-CONR_3-$ を表し、 R_2 は置換基を表し、 R_3 は水素原子、又は、アルキル基を表し、 n は2～5の整数を表し、 m は0～3の整数を表す。なお、複数ある R_2 は同一でも異なってもよい。

[0021] 一般式（1）中、 R_1 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は、ヨウ素原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

[0022] 一般式（1）中、 R_1 のアルキル基としては特に制限されず、例えば、置換基を含有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、及び、ドデシル基等が挙げられる。

アルキル基の炭素数としては特に制限されず、一般に20以下が好ましく、8以下がより好ましく、3以下が更に好ましい。

[0023] 一般式（1）中、 R_1 のシクロアルキル基としては特に制限されず、公知のシクロアルキル基が挙げられる。シクロアルキル基としては、単環型、及び、多環型のいずれでもよい。シクロアルキル基としては、例えば、置換基を含有していてもよいシクロプロピル基、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等が挙げられ、なかでも、炭素数3～8、かつ、単環型のシクロアルキル基が好ましい。

[0024] 一般式(1)中、 R_1 のアルコキシカルボニル基に含有されるアルキル基としては、上記 R_1 のアルキル基としてすでに説明したとおりである。

[0025] 一般式(1)中、 R_2 は置換基を表す。置換基としては特に制限されず、公知の置換基が挙げられる。置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、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、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、及び、ドデシル基等の炭素数が1～20の直鎖状、又は、分岐鎖状のアルキル基；上記アルキル基部分を含有するアルコキシ基；シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；上記シクロアルキル基部分を含有するシクロアルコキシ基；ハロゲン原子、アリール基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラキルチオ基、チオフェンカルボニルオキシ基、及び、チオフェンメチルカルボニルオキシ基；ピロリドン残基等のヘテロ環残基；等が挙げられる。

置換基としては、炭素数1～5の直鎖状、若しくは、分岐鎖状のアルキル基、又は、上記アルキル基部分を含有するアルコキシ基が好ましく、メチル基又はメトキシ基がより好ましい。

[0026] 一般式(1)中、 n は2～5の整数であり、2～3の整数がより好ましい。

一般式(1)中、 m は0～3の整数であり、0がより好ましい。

[0027] 一般式(1)中、 X は、単結合、 $-COO-$ 、又は、 $-CONR_3-$ を表し、 R_3 は水素原子、又は、アルキル基を表す。 R_3 のアルキル基としては、例えば、置換基を含有してもよいメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、及び、ドデシル基等の炭素数20以下のアルキル基が挙げられ、炭素数8以下のアルキル基が好ましい。

X としては、単結合、 $-COO-$ 、又は、 $-CONH-$ が好ましく、単結合、又は、 $COO-$ がより好ましい。

[0028] <繰り返し単位(b)>

樹脂（A）は酸の作用により分解して極性基を生ずる基を含有する繰返し単位（b）を含有する。繰返し単位（b）は、上記繰返し単位（a）とは異なる繰返し単位である。

[0029] 樹脂（A）中における繰返し単位（b）の含有量としては特に制限されず、一般に、樹脂の全繰返し単位に対して、5～90モル%が好ましく、10～70モル%がより好ましい。繰返し単位（b）は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の繰返し単位（b）を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0030] 極性基としては、カルボキシル基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、及び、スルホン酸基等が挙げられる。

酸分解性基としては、上記極性基が保護基で保護されてなる基（好ましくは、極性基の水素原子が保護基で置換されてなる基）であることが好ましい。

繰返し単位（b）としては、酸の作用により分解してカルボキシル基を生じる基を有する繰返し単位が好ましい。酸の作用により分解してカルボキシル基を生じる基を有する繰返し単位は、カルボキシル基の水素原子が酸の作用により分解して脱離する基（保護基）で置換された基を有する繰返し単位である。

[0031] 繰返し単位（b）としては、炭素原子と水素原子のみから構成され、炭素原子の数（炭素数）が5～12である保護基Pで極性基が保護されてなる酸分解性基を含有する繰返し単位（b）を含有することが好ましい。

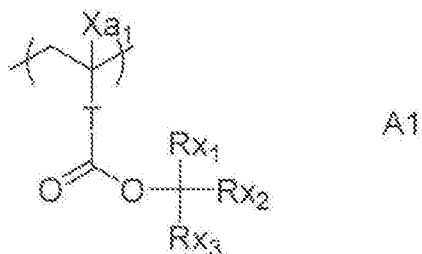
[0032] 一般式（1）で表されるヒドロキシル基を2以上有する繰返し単位（a）と、上記保護基Pで保護されてなる酸分解性基を有する繰返し単位（b）とが併用されることにより、レジスト膜はより優れた解像性を有する。

[0033] 上記効果は、保護基Pが $-C(R \times_1)(R \times_2)(R \times_3)$ で表される基の場合に特に大きい。その理由は、レジスト組成物の反応性を好ましい範囲に調整でき、高感度と高解像性とを両立できるためである。ここで、 $R \times_1$ 、 $R \times_2$ 及び $R \times_3$ により表される各符号の定義は、以下に説明する一般式（A1

) 中の R_{x1} 、 R_{x2} 及び R_{x3} と同義である。

[0034] 樹脂 (A) は、繰返し単位 (b) として下記一般式 (A1) で表される繰返し単位を含有することが好ましい。

[0035] [化2]



[0036] 一般式 (A1) において、

X_{a1} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、又は、アルコキシカルボニル基を表す。

T は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

R_{x1} 、 R_{x2} 及び R_{x3} は、それぞれ独立に、アルキル基 (直鎖状若しくは分岐鎖状)、シクロアルキル基 (単環若しくは多環)、又は、フェニル基を表す。ただし、 R_{x1} 、 R_{x2} 及び R_{x3} の全てがアルキル基 (直鎖状若しくは分岐鎖状) である場合、 R_{x1} 、 R_{x2} 及び R_{x3} のうち少なくとも 2 つはメチル基であることが好ましい。

R_{x1} 、 R_{x2} 及び R_{x3} の 2 つが結合して、環 (例えば、シクロアルキル基 (単環若しくは多環)) を形成してもよい。

R_{x1} 、 R_{x2} 及び R_{x3} は、それぞれ、炭素原子と水素原子のみから構成されることが好ましく、 R_{x1} 、 R_{x2} 及び R_{x3} に含まれる炭素数の合計は 4 以上 11 以下であることがより好ましい。

[0037] X_{a1} により表される、アルキル基としては、例えば、メチル基又は $-CH_2-R_{11}$ で表される基が挙げられる。 R_{11} は、ハロゲン原子 (フッ素原子など)、ヒドロキシル基又は 1 価の有機基を表し、例えば、炭素数 5 以下のアルキル基、炭素数 5 以下のアシル基が挙げられ、炭素数 3 以下のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。 X_{a1} は、一態様において、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が好ましい。

[0038] Tの2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、 $-\text{COO}-\text{R}_t$ 基、 $-\text{O}-\text{R}_t$ 基等が挙げられる。式中、 R_t は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

[0039] Tは、単結合、アリーレン基又は $-\text{COO}-\text{R}_t$ 基が好ましく、単結合又はアリーレン基がより好ましい。アリーレン基としては炭素数6～10のアリーレン基が好ましく、フェニレン基がより好ましい。 R_t は、炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、 $-\text{CH}_2$ -基、 $-(\text{CH}_2)_2$ -基、又は、 $-(\text{CH}_2)_3$ -基がより好ましい。

[0040] $\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ のアルキル基としては、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、及び、 t -ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

$\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基；ノルボルニル基等の多環のシクロアルキル基；が好ましい。

[0041] $\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ の2つが結合して形成される環としては、シクロアルキル基が挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、及び、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基；ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、及び、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基；が好ましい。なかでも、炭素数5～6の単環のシクロアルキル基がより好ましい。

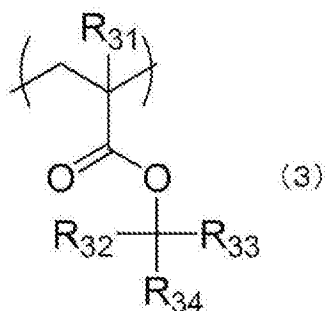
[0042] 一般式(A1)で表される繰り返し単位は、例えば、 R_{x_1} がメチル基又はエチル基であり、 R_{x_2} と R_{x_3} とが結合して上述のシクロアルキル基を形成している態様が好ましい。

[0043] 上記各基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシル基、及び、アルコキシカルボニル基（炭素数2～6）等が挙げられ、なかでも、炭素数4以下が好ましい。

[0044] 繰り返し単位(b)としては、一般式(3)で表される繰り返し単位がよ

り好ましい。

[化3]



[0045] 一般式(3)中、 R_{31} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、又は、アルコキシカルボニル基を表し、 R_{32} 、 R_{33} 、及び、 R_{34} 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_{33} と R_{34} は互いに結合して環を形成してもよい。

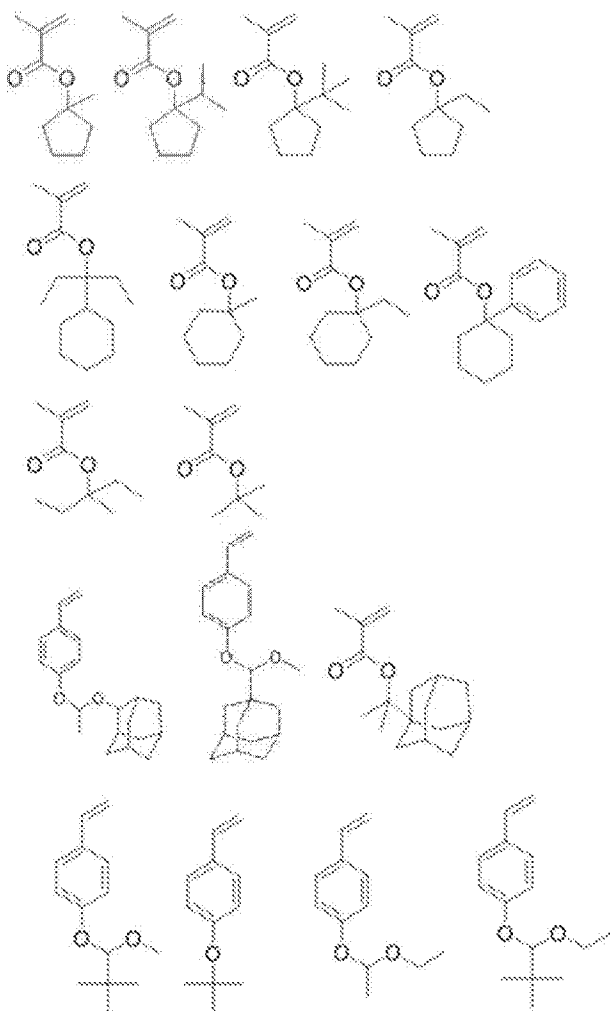
一般式(3)中、 R_{31} 中の各基の定義は、一般式(A1)中の X_{a1} 中の各基の定義と同義である。また、一般式(3)中の R_{32} 、 R_{33} 、及び、 R_{34} 中の各基は、一般式(A1)中の R_{x1} 、 R_{x2} 、及び、 R_{x3} 中の各基の定義と同じである。

[0046] 一般式(3)で表される繰り返し単位としては、酸分解性(メタ)アクリル酸3級アルキルエステル系繰り返し単位(R_{31} が水素原子又はメチル基を表す)が好ましい。なかでも、 $R_{32} \sim R_{34}$ がそれぞれ独立に、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることが好ましく、 $R_{32} \sim R_{34}$ がそれぞれ独立に、直鎖状のアルキル基であることがより好ましい。また $R_{32} \sim R_{34}$ の2つが結合して環を形成することが好ましく、炭素数5～6の単環のシクロアルキル基を形成することがより好ましい。

[0047] また、繰り返し単位(b)の具体例としては、特開2014-232309号公報の0227～0233段落に記載の具体例が援用でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0048] 以下に、繰り返し単位(b)を形成するモノマーの具体例を表すが、上記樹脂Aが含有する繰り返し単位(b)を形成するモノマーの具体例としては、以下に制限されない。

[0049] [化4]



[0050] <繰り返し単位 (c)>

樹脂 (A) は、繰り返し単位 (a)、及び、繰り返し単位 (b) 以外のその他の繰り返し単位 (c) を含有することが好ましい。その他の繰り返し単位 (c) は、繰り返し単位 (a) 及び繰り返し単位 (b) とは異なる繰り返し単位を意図する。

[0051] 樹脂 (A) 中における繰り返し単位 (c) の含有量としては特に制限されず、一般に、樹脂の全繰り返し単位に対して、1～50モル%が好ましい。繰り返し単位 (c) は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の繰り返し単位 (c) を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0052] 繰り返し単位 (c) としては、ラクトン構造を含有する繰り返し単位が好

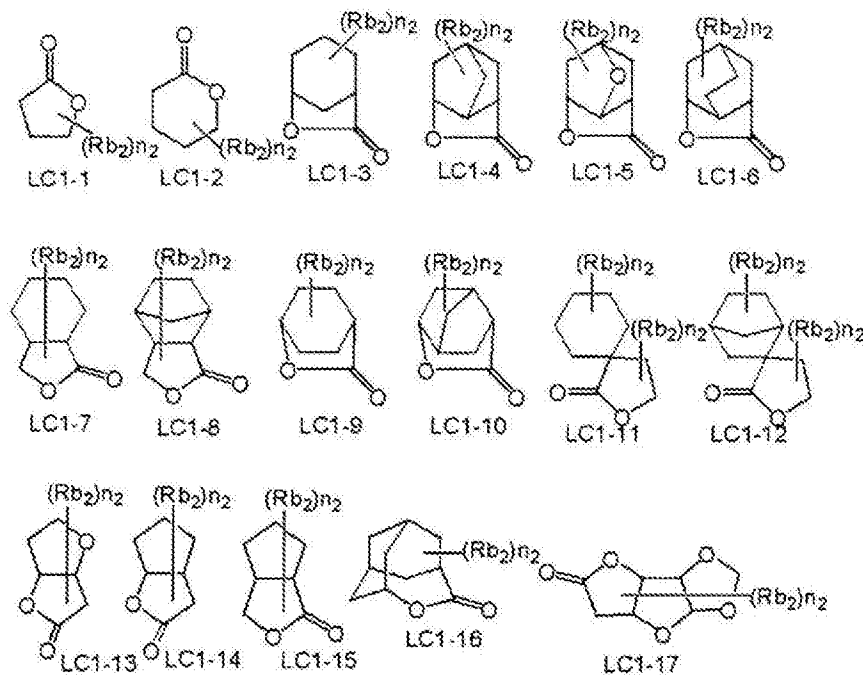
ましい。ラクトン構造を含有する繰り返し単位を含有することにより、レジスト膜はより優れた感度を有する。

[0053] ラクトン基としては、ラクトン構造を含有していれば特に制限されず、5～7員環ラクトン構造を含有する基が好ましく、5～7員環ラクトン構造にビシクロ構造、又は、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環している基がより好ましい。

ラクトン構造を含有する繰り返し単位としては、下記一般式（LC1-1）～（LC1-17）からなる群から選択される少なくとも1種の構造を含有することがより好ましく、一般式（LC1-1）、一般式（LC1-4）、一般式（LC1-5）、一般式（LC1-6）、一般式（LC1-13）、及び、一般式（LC1-14）からなる群から選択される少なくとも1種の構造を含有することが更に好ましい。

また、ラクトン構造を有する基が主鎖に直接結合していてもよい。

[0054] [化5]

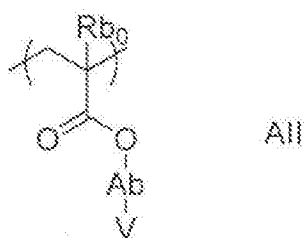


[0055] ラクトン構造部分は、置換基（ Rb_2 ）を含有しても、含有しなくてもよい。置換基（ Rb_2 ）としては、炭素数1～8のアルキル基、炭素数4～7のシクロアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数2～8のアルコキシ

カルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、又は、酸分解性基等が好ましい。 n_2 は、0～4の整数を表す。 n_2 が2以上の時、複数ある Rb_2 は、同一でも異なってもよく、また、複数ある Rb_2 同士が結合して環を形成してもよい。

[0056] 一般式(LC1-1)～(LC1-17)のいずれかで表されるラクトン構造を含有する基を含有する繰り返し単位としては、例えば、下記一般式(AII)で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0057] [化6]



[0058] 一般式(AII)において、

Rb_0 は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

Rb_0 のアルキル基は置換基を含有していてもよく、置換基としては、ヒドロキシル基、又は、ハロゲン原子が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は、ヨウ素原子が挙げられる。なかでも、 Rb_0 としては、水素原子又はメチル基が好ましい。

[0059] Ab は、単結合、又は、2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基、単環若しくは多環の脂環炭化水素構造を含有する2価の連結基、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、カルボキシル基、及び、これらを組み合わせた基等が挙げられる。

なかでも、単結合、又は、 $-Ab_1-CO_2-$ で表される基が好ましい。 Ab_1 は、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、又は、単環若しくは多環のシクロアルキレン基を表し、メチレン基、エチレン基、シクロヘキシレン基、アダマンチレン基、又は、ノルボルニレン基が好ましい。

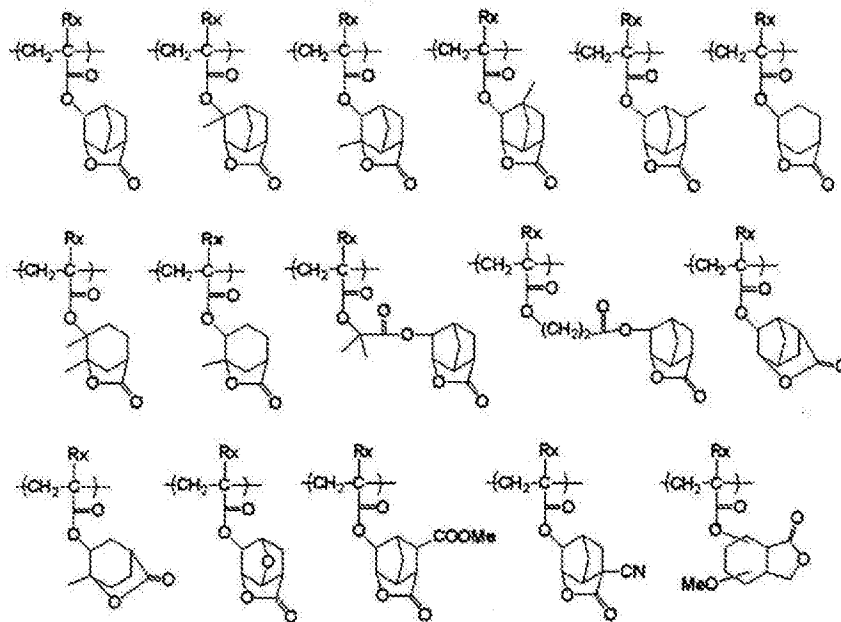
[0060] V は、上記一般式(LC1-1)～(LC1-17)のうちのいずれかで

表される構造を有する基である。

[0061] ラクトン構造を含有する基を含有する繰り返し単位は、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、その光学純度は90%以上が好ましく、95%以上がより好ましい。

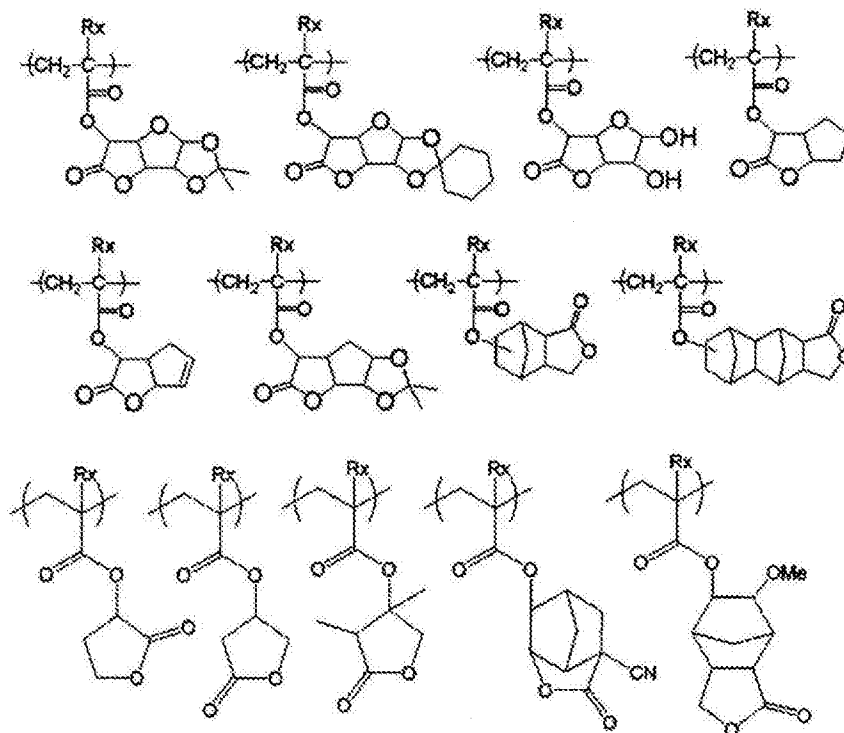
ラクトン構造を含有する基を含有する繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、ラクトン構造を含有する基を含有する繰り返し単位としては、これらに制限されない。なお、下記式中のR_xは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、又は、アルコキシカルボニル基を表す。

[0062] [化7]



[0063]

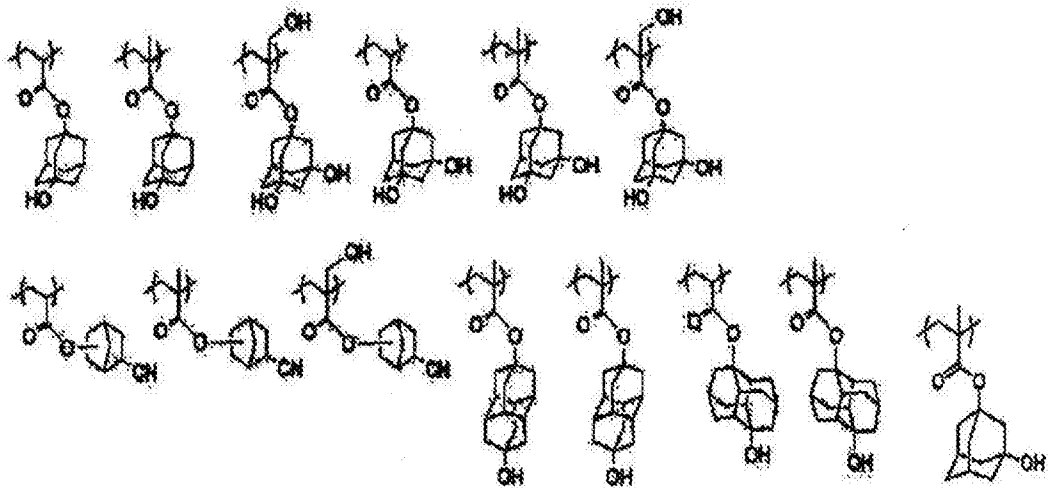
[化8]



[0064] 繰り返し単位（c）としては、上記以外にも、極性基を含有する有機基を含有する繰り返し単位、特に、極性基で置換された脂環炭化水素構造を含有する繰り返し単位が挙げられる。上記繰り返し単位を含有する樹脂を含有するレジスト組成物により形成されたレジスト膜は、より優れた基板への密着性を有し、また、より優れた現像液への親和性を有する。極性基で置換された脂環炭化水素構造としてはアダマンチル基、ジアマンチル基、又は、ノルボルナン基が好ましい。極性基としてはヒドロキシル基、又は、シアノ基が好ましい。

[0065]

[化9]

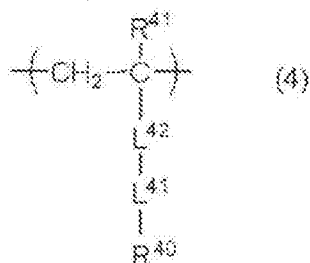


[0066] 樹脂（Ａ）が、極性基を含有する有機基を含有する繰返し単位を含有する場合、その含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰返し単位に対し、１～３０モル％が好ましく、５～２５モル％がより好ましく、５～２０モル％が更に好ましい。

[0067] 繰返し単位（ｃ）としては、上記以外に、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基（光酸発生基）を含有する繰返し単位を含有してもよい。

[0068] このような繰返し単位としては、例えば、下記一般式（４）で表される繰返し単位が挙げられる。

[化10]



[0069] R^{41} は、水素原子又はメチル基を表す。 L^{41} は、単結合又は２価の連結基を表す。 L^{42} は、２価の連結基を表す。 R^{40} は、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生させる構造部位を表す。

[0070] 一般式（４）で表される繰返し単位としては、例えば、特開２０１４－

041327号公報の0094～0105段落に記載された繰り返し単位が挙げられ、上記内容は本明細書に組み込まれる。

[0071] 樹脂（A）が光酸発生基を有する繰り返し単位を含有する場合、光酸発生基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対し、1～40モル%が好ましく、5～35モル%がより好ましく、5～30モル%が更に好ましい。

[0072] GPC（Gel Permeation Chromatography）法によりポリスチレン換算値として求められる、樹脂（A）の重量平均分子量は、1,000～200,000が好ましく、3,000～20,000がより好ましく、5,000～15,000が更に好ましい。樹脂（A）の重量平均分子量が1,000～200,000であると、レジスト膜は、耐熱性、及び／又は、ドライエッチング耐性がより劣化しにくくなり、かつ、現像性、及び／又は、製膜性がより劣化しにくくなる。

[0073] なお、本明細書において、GPC法とは、HLC-8120（東ソー（株）製）を用い、温度40℃で、カラムとしてTSK gel Multipore HXL-M（東ソー（株）製、7.8mmID×30.0cm）を、検出器として示差屈折計を、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用い、流速1mL/min、サンプル濃度0.1質量%、サンプル注入量10μLで測定する方法、又は、これに準ずる方法を意図する。

[0074] なかでも、樹脂（A）の重量平均分子量としては、7,000～14,000が特に好ましい。樹脂（A）の重量平均分子量が7,000～14,000だと、樹脂（A）を含有するレジスト組成物により形成されたレジスト膜を現像した際に、未露光部における残渣（以下、「スカム」ともいう）の発生がより抑制されやすい。

[0075] 樹脂（A）の分散度（分子量分布）は、特に制限されず、一般に1～5が好ましく、1～3がより好ましく、1.2～3.0が更に好ましく、1.2～2.0が特に好ましい。分子量分布が1～5の範囲内にあると、レジスト膜はより優れた解像性を有する。

[0076] [樹脂の製造方法：第一工程]

次に、樹脂（A）の製造方法における第一工程について詳述する。第一工程は、一般式（2）で表される繰返し単位と、酸の作用により分解して極性基を生じる基を含有する繰返し単位と、を含有する樹脂前駆体を得る工程である。

[0077] <樹脂前駆体>

樹脂前駆体は、一般式（2）で表される繰返し単位（以下、「繰返し単位（a2）」ともいう。）と、酸の作用により分解して極性基を生じる基を含有する繰返し単位（上述した「繰返し単位（b）」）とを含有する重合体である。樹脂前駆体は、上記以外の繰返し単位を含有してよく、樹脂前駆体が含有するその他の繰返し単位としては、樹脂（A）中における繰返し単位（c）としてすでに説明したとおりである。

[0078] 樹脂前駆体の製造方法としては特に制限されず、公知の製造方法を用いることができる。樹脂前駆体の製造（合成）方法としては、例えば、ラジカル重合法が挙げられる。ラジカル重合法としては、モノマー種、及び、開始剤等を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、及び、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1～10時間かけて滴下して加える滴下重合法等が挙げられ、滴下重合法が好ましい。

モノマー種としては、重合後に、後述する繰返し単位（a2）及び繰返し単位（b）となるモノマーであればよい。

[0079] 反応溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、及び、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類；メチルエチルケトン、及び、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類；ジメチルホルムアミド、及び、ジメチルアセトアミド等のアミド類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、及び、シクロヘキサノン等；が挙げられる。

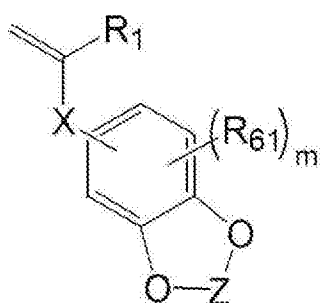
なかでも、レジスト組成物を保管した際に、より固形分が析出しにくい点で、後述するレジスト溶剤を用いて重合することが好ましい。

[0080] 重合反応は窒素、及び／又は、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、及び、ペルオキサイド等）を用いることができる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、又は、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤がより好ましい。重合開始剤の具体例としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、及び、ジメチル 2, 2' -アゾビス（2 -メチルプロピオネート）等が挙げられる。所望により重合開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、樹脂前駆体を回収する。反応物の濃度は 5 ～ 50 質量％が好ましく、10 ～ 30 質量％がより好ましい。反応温度は、特に制限されず、一般に 10 ～ 150℃が好ましく、30 ～ 120℃がより好ましく、60 ～ 100℃が更に好ましい。

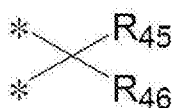
[0081] 精製の方法としては、水洗、及び／又は、適切な溶媒を組み合わせることにより残留モノマー、及び／又は、オリゴマーを除去する液液抽出法；特定の分子量以下の化合物を抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法；樹脂前駆体を含有する溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂前駆体を貧溶媒中に凝固させることにより残留モノマー等を除去する再沈殿法；ろ別した樹脂前駆体スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法；等の通常の方法を用いることができる。

[0082] 重合後に繰り返し単位（a 2）となるモノマーとしては、例えば、以下の一般式（6 a）で表されるモノマーが挙げられる。

[0083] [化11]



(6a)

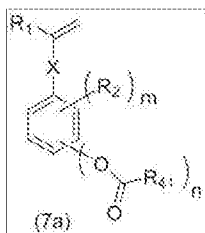


(Z)

[0084] 一般式 (6 a) 中、 R_{61} は置換基を表し、 Z は、一般式 (Z) で表される基を表し、 R_1 、 X 、及び、 m は、それぞれ一般式 (1) における R_1 、 X 、及び、 m と同義である。一般式 (Z) 中、 R_{45} 及び R_{46} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又は、アルコキシ基を表す。ただし、 R_{45} 、及び、 R_{46} からなる群から選択される少なくとも一つは、アルキル基、又は、アルコキシ基である。なお $*$ は酸素原子との結合位置を表す。なお、各基の好適形態は繰り返し単位 (a 2) の好適形態として後述する。

[0085] また、重合後に繰り返し単位 (a 2) となるモノマーとしては、例えば、以下の一般式 (7 a) で表されるモノマーも挙げられる。

[0086] [化12]

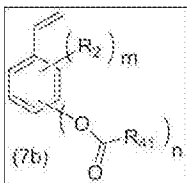


[0087] 一般式 (7 a) 中、 R_{41} はアルキル基、シクロアルキル基、又は、アリール基を表し、 R_1 、 R_2 、 X 、 m 、及び n は、それぞれ一般式 (1) における R_1 、 R_2 、 X 、 m 、及び n と同義である。なお、各基の好適形態は繰り返し単位 (a 2) の好適形態として後述する。

[0088] 一般式 (7 a) で表わされるモノマーが、以下の一般式 (7 b) で表わされるモノマーである場合、(1) 以下の一般式 (8) で表わされる化合物とマロン酸又はマロン酸エステルとを、塩基性条件下、有機溶媒中で加熱する第一段階と、(2) 後処理することなく、第一段階の加熱温度より 20°C 以上高い温度で加熱して、脱炭酸反応を行う第二段階と、(3) 後処理することなく、さらにアシル化剤を加え、一般式 (7 b) で表わされるモノマーを得る第三段階、からなる方法で合成することが好ましい。

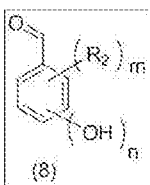
[0089]

[化13]



[0090] 一般式 (7 b) 中、 R_{41} 、 R_2 、 m 、及び n は、それぞれ一般式 (7 a) における R_{41} 、 R_2 、 m 、及び n と同義である。

[0091] [化14]



[0092] 一般式 (8) 中、 R_2 、 m 、及び n は、それぞれ一般式 (7 a) における R_2 、 m 、及び n と同義である。

[0093] 上記合成法は、安価なアルデヒド原料から、ワンポットで保護された多価ヒドロキシスチレンモノマーを合成できるため、工業的に非常に優れており好ましい。

[0094] 上記モノマー合成法の第一段階において、用いる有機溶媒は沸点が 100°C 以上であることが好ましく、ピリジンなどが挙げられる。用いる塩基は2級アミンであることが好ましく、ピペリジンなどが挙げられ、原料アルデヒドに対して $0.1 \sim 1$ 当量用いることが好ましい。反応温度は、 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

[0095] 上記モノマー合成法の第二段階においては、第一段階よりも 20°C 以上高い温度で加熱することが好ましく、反応温度は $100 \sim 180^\circ\text{C}$ であることが好ましい。第一段階と同じ温度（例えば、 $50 \sim 90^\circ\text{C}$ ）で第二段階を行うと、脱炭酸反応が進行しにくく、収率が低下する。一方、第二段階と同じ温度（例えば、 $100 \sim 140^\circ\text{C}$ ）で第一段階を行うと、原料マロン酸の分解が競争し、収率の低下につながる。

[0096] 上記モノマー合成法第三段階において、好ましいアシル化剤としては、無水酢酸、塩化アセチルなどが挙げられる。

[0097] 上記モノマー合成法において、反応液中に4-メトキシフェノール及び2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどの重合禁止剤を、モノマーに対して50～2000ppm添加しておくことが好ましい。

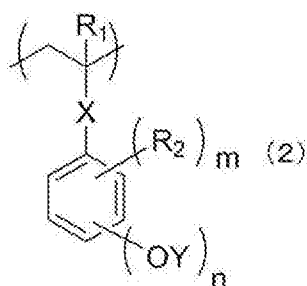
以下では、樹脂前駆体が含有する各繰り返し単位について説明する。

[0098] (繰り返し単位(a2))

繰り返し単位(a2)は、一般式(2)で表される繰り返し単位である。繰り返し単位(a2)は、保護基Yを含有する。一般式(2)で表される繰り返し単位は、後述する第二工程において、酸又は塩基で脱保護され、結果として、既に説明した繰り返し単位(a)に変換される。

[0099] 樹脂前駆体中における繰り返し単位(a2)の含有量としては特に制限されず、一般に、樹脂の全繰り返し単位に対して、下限値として、1モル%以上が好ましく、15モル%以上がより好ましく、25モル%以上が更に好ましい。また、上限値としては特に制限されず、80モル%以下が好ましく、70モル%以下がより好ましい。繰り返し単位(a2)は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の繰り返し単位(a2)を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0100] [化15]



[0101] 一般式(2)中、-OYは、酸又は塩基の作用で脱保護してヒドロキシル基を生じる基であり、Yは保護基(以下「保護基Y」ともいう。)を表す。なお、2つの-OYが互いにオルト位にある場合、2つのY同士は互いに結合して環を形成してもよい。また、R₁、R₂、X、m、及び、nは、それぞれ

れ一般式（１）における R_1 、 R_2 、 X 、 m 、及び、 n と同義である。

[0102] 一般式（２）中、 Y としては特に制限されず、公知の保護基を用いることができる。

保護基としては、例えば、Greenら、Protective Groups in Organic Synthesis, 3rd Edition, 1999, John Wiley & Sons, Inc. 等の記載を参照にすることができる。

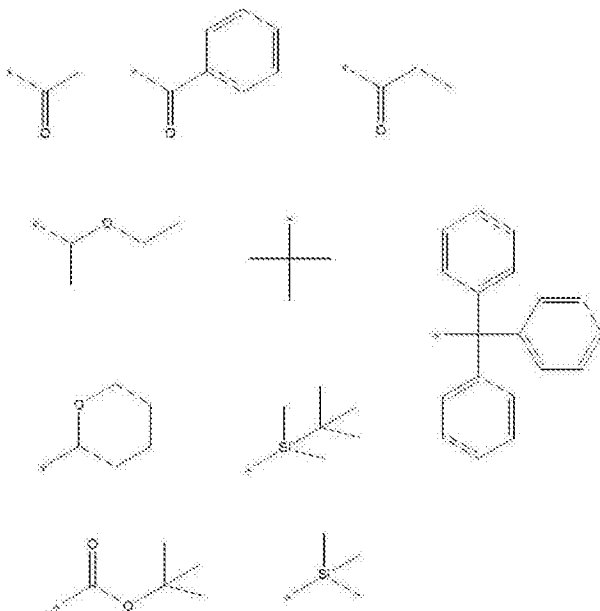
[0103] 保護基 Y としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 、アシル基、シリル基等を挙げることができる。

式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、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。

$R_{01} \sim R_{02}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。

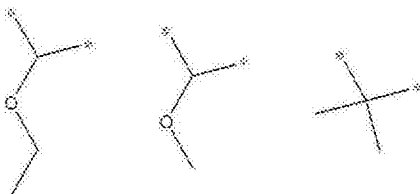
[0104] 保護基 Y の具体例を以下に示すが、保護基 Y としては以下に制限されない。なお、式中*は酸素原子との結合位置を表す（以下本明細書において同様である。）。

[0105] [化16]



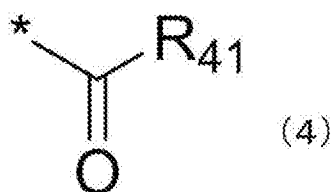
[0106] また、互いにオルト位にある－OYで表される基が環を形成する場合の保護基Yの具体例を以下に示すが、保護基Yとしては以下に制限されない。なお、*は酸素原子との結合位置を表す。

[0107] [化17]



[0108] なかでも、より簡便に、樹脂(A)を製造できる点で、保護基Yとしては、一般式(4)で表されることが好ましい。

[化18]



一般式(4)中、 R_{41} はアルキル基、シクロアルキル基、又は、アリール基を表す。また、*は酸素原子との結合位置を表す。

R_{41} のアルキル基、及び、シクロアルキル基の形態は、一般式(1)中の R_1 のアルキル基、及び、シクロアルキル基として既に説明したとおりである。

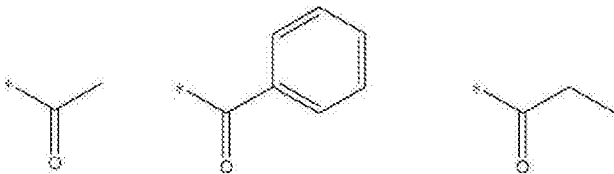
アリール基としては特に制限されず、炭素数6～12のアリール基が好ましい。

[0109] 保護基Yが一般式(4)で表される基であると、後述する第二工程において、塩基の作用で－OYで表される基をより脱保護しやすいため、酸分解性基を含有する繰り返し単位(b)も含有する樹脂前駆体に対して、より選択的に－OYで表される基を脱保護することがより容易となる。

[0110] 以下に、一般式(4)で表される保護基Yの具体例を示すが、保護基Yとしてはこれに制限されない。

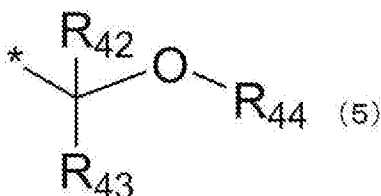
[0111]

[化19]



[0112] また、より簡便に、樹脂（A）を製造できる点で、保護基Yとしては、一般式（5）で表されることも好ましい。

[0113] [化20]



[0114] 一般式（5）中、 R_{42} はアルキル基を表し、 R_{43} 、及び、 R_{44} は、それぞれ独立に、水素原子、又は、アルキル基を表す。 R_{42} と R_{44} とは、互いに結合して環を形成してもよい。また、*は酸素原子との結合位置を表す。

[0115] R_{42} 、 R_{43} 、及び、 R_{44} のアルキル基の形態としては、一般式（1）の R_1 のアルキル基として既に説明したとおりである。

[0116] 一般式（5）で表される保護基Yの具体例を以下に示すが、保護基Yとしてはこれに制限されない。

[0117] [化21]

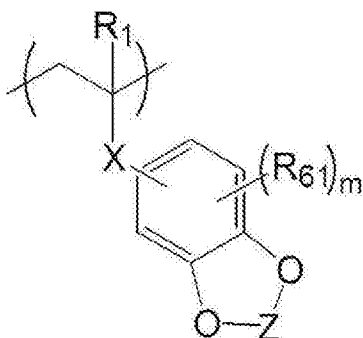


[0118] 保護基Yが一般式（5）で表される基であると、後述する第二工程において、酸の作用で-OYで表される基をより脱保護しやすいため、酸分解性基を含有する繰り返し単位（b）も含有する樹脂前駆体に対して、より選択的に-OYで表される基を脱保護することがより容易となる。

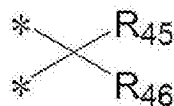
[0119] また、より簡便に樹脂（A）を製造することができる点で、繰り返し単位（a2）が、一般式（6）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0120]

[化22]



(6)



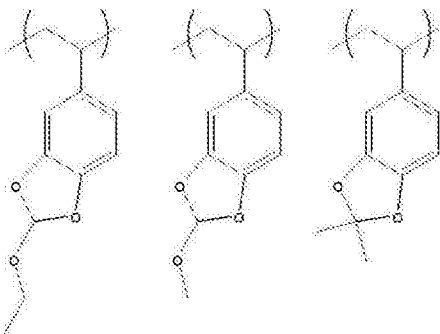
(Z)

[0121] 一般式(6)中、 R_{61} は置換基を表し、Zは、一般式(Z)で表される基を表し、 R_1 、X、及び、mは、それぞれ一般式(1)における R_1 、X、及び、mと同義である。一般式(Z)中、 R_{45} 及び R_{46} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又は、アルコキシ基を表す。ただし、 R_{45} 、及び、 R_{46} からなる群から選択される少なくとも一つは、アルキル基、又は、アルコキシ基である。なお*は酸素原子との結合位置を表す。

[0122] R_{45} 及び R_{46} のアルキル基、及び、アルコキシ基としては、一般式(1)中の R_2 のアルキル基、及び、アルコキシ基としてすでに説明したとおりである。

[0123] 一般式(6)で表される繰り返し単位(a2)の具体例を以下に示すが、繰り返し単位(a2)としては以下に制限されない。

[0124] [化23]



[0125] 繰り返し単位(a2)が一般式(6)で表される繰り返し単位であると、後述する第二工程において、酸の作用で-OYで表される基をより脱保護し

やすいため、酸分解性基を含有する繰り返し単位（b）も含有する樹脂前駆体に対して、より選択的に－OYで表される基を脱保護することがより容易となる。

[0126]（繰り返し単位（b））

樹脂前駆体は、繰り返し単位（b）を含有する。繰り返し単位（b）は、既に説明したとおりである。

樹脂前駆体中における繰り返し単位（b）の含有量としては特に制限されず、一般に、樹脂前駆体の全繰り返し単位に対して、5～90モル%が好ましく、10～70モル%がより好ましい。繰り返し単位（b）は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の繰り返し単位（b）を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0127]（繰り返し単位（c））

樹脂前駆体は、繰り返し単位（c）を含有することが好ましい。繰り返し単位（c）の形態としては、樹脂（A）が含有する繰り返し単位（c）として既に説明したとおりである。

樹脂前駆体中における繰り返し単位（c）の含有量としては特に制限されず、一般に、樹脂前駆体の全繰り返し単位に対して、1～60モル%が好ましく、1～50モル%がより好ましい。繰り返し単位（c）は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の繰り返し単位（c）を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0128]〔樹脂の製造方法：第二工程〕

第二工程は樹脂前駆体の一般式（2）で表される繰り返し単位（a2）における－OYで表される基を、酸又は塩基で脱保護して、一般式（1）で表される繰り返し単位（a）を得る工程である。

第二工程によれば、繰り返し単位（a2）を酸又は塩基で選択的に脱保護することにより、複数のヒドロキシル基を含有する構成単位（a）に変換し、樹脂（A）を製造することができる。

[0129]（脱保護の方法）

脱保護の方法としては特に制限されず、公知の方法を用いることができる。

[0130] $-OY$ で表わされる基を酸又は塩基で脱保護する方法としては、特に制限されず、公知の方法から、保護基 Y の種類に応じて選択することができる。脱保護の方法としては、Protecting Groups 3rd Edition等を参照することができる。なお、上記の方法で pK_a を計算することができない化合物については、化学便覧基礎編ⅠⅠ改定5版（日本化学会著）に記載の pK_a 値とする。

[0131] 脱保護反応に用いる酸としては、例えば、スルホン酸（硫酸、メタンスルホン酸、 p -トルエンスルホン酸、及び、トリフルオロメタンスルホン酸等）、ハロゲン化水素（フッ化水素、塩化水素、臭化水素、及び、ヨウ化水素）、ペルフルオロカルボン酸（トリフルオロ酢酸、及び、ペルフルオロブタンカルボン酸等）、及び、硝酸等が挙げられる。

これらの酸は単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。

[0132] 脱保護反応に用いる酸の酸解離定数（ pK_a ）としては特に制限されず、より優れた解像性を有するレジスト膜を形成することができるレジスト組成物が得られる点で、 -1.0 以上が好ましく、 0.5 以上がより好ましい。上限としては、 3.0 以下であることが好ましく、 2.0 以下であることがより好ましい。酸解離定数が -1.0 以上の酸としては、例えば、 10 -カンファースルホン酸（ 1.2 ）、 p -トルエンスルホン酸（ -0.43 ）、及び、トリフルオロ酢酸（ 0.53 ）等が挙げられるが、これに制限されない。

[0133] 脱保護反応は、塩基によって行うこともできる。

脱保護反応に用いる塩基としては、例えば、トリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミン、 N -メチルモルホリン、ピリジン、 4 -ジメチルアミノピリジン、ジイソプロピルエチルアミン、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、 $tert$ -ブトキシナトリウム、 $tert$ -ブトキシカリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、カリウムメトキシド、ジアザビ

シクロウンデセン、及び、ナトリウムメトキシド等が挙げられる。

[0134] 脱保護反応に用いる塩基の共役酸の酸解離定数 (pK_a) としては特に制限されず、より優れた解像性を有するレジスト膜を形成することができるレジスト組成物が得られる点で、6.0以上が好ましく、9.0以上がより好ましい。上限としては、16.0以下が好ましく、14.0以下がより好ましい。共役酸の酸解離定数が6.0以上の塩基としては、例えば、トリエチルアミン (10.6)、4-ジメチルアミノピリジン (9.5)、モルホリン (8.9)、及び、ジアザビシクロウンデセン (13.3) 等が挙げられるが、これに制限されない。

[0135] 脱保護に用いる酸又は塩基の使用量としては、保護基 Y に対し、0.1～10モル当量用いることが好ましい。

脱保護反応の温度としては特に制限されず、一般に0～100℃で行うことが好ましい。脱保護反応の時間としては特に制限されないが、20時間以内が好ましい。

なお、上記脱保護の条件については、公知の方法を用いることができ、Protecting Groups 3rd Edition等を参照することができる。

[0136] <第二工程の好適形態1>

第二工程の好適形態としては、保護基 Y が一般式 (4) で表され、繰り返し単位 (a2) が含有する-OYで表される基を塩基で脱保護する工程が挙げられる。上記方法によれば、より優れた解像性を有するレジスト膜を形成することができるレジスト組成物が得られる。

なかでも上記塩基の共役酸の酸解離定数が6.0以上であると、より優れた解像性を有するレジスト膜を形成することができるレジスト組成物が得られ、9.0以上であると、更に優れた解像性を有するレジスト膜を形成することができるレジスト組成物が得られる。

[0137] <第二工程の好適形態2>

第二工程の好適形態としては、保護基 Y が一般式 (5) で表され、かつ、

第二工程において、 $-OY$ で表される基を酸で脱保護するか、又は、一般式（２）で表される繰り返し単位が一般式（６）で表され、かつ、第二工程において、 $-O-Z-O-$ で表される基を酸で脱保護する工程が挙げられる。

なかでも上記酸の酸解離定数 -1.0 以上であると、より優れた解像性を有するレジスト膜を形成することができるレジスト組成物が得られ、酸解離定数が 1.0 以上であると、更に優れた解像性を有するレジスト膜を形成することができるレジスト組成物が得られる。

[0138] [感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法]

本発明の実施形態に係る感活性光線性又は感放射線性（レジスト）組成物の製造方法は、既に説明した製造方法により製造された樹脂（Ａ）と、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）と、を混合する工程を含有する。

樹脂（Ａ）と活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）とを混合する方法としては特に制限されず、公知の方法を用いることができる。すなわち、樹脂（Ａ）と活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）と、以下で説明する任意成分をミキサ等により混合する方法が挙げられる。以下では、上記レジスト組成物に含有される各成分について説明する。

[0139] [樹脂（Ａ）]

上記レジスト組成物は、樹脂（Ａ）を含有する。樹脂（Ａ）の形態としては、樹脂（Ａ）の製造方法において既に説明したとおりである。

レジスト組成物中における樹脂（Ａ）の含有量としては特に制限されず、一般に、レジスト組成物の全固形分に対して、 $50\sim 99$ 質量％が好ましい。樹脂（Ａ）は、１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。２種以上の樹脂（Ａ）を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0140] [活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（Ｂ）]

上記レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化

合物（Ｂ）（以下、本明細書において「光酸発生剤」、又は、「PAG」ともいう。なお、PAGは、「Photo Acid Generator」の略語である。）を含有する。

レジスト組成物中における光酸発生剤の含有量としては特に制限されず、一般に、レジスト組成物の全固形分に対して、0.1～50質量％が好ましく、5～50質量％がより好ましく、8～40質量％が更に好ましい。光酸発生剤は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の光酸発生剤を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

なお、上記レジスト組成物により形成されたレジスト膜が、電子線、及び／又は、極紫外線により露光される場合、レジスト組成物中における光酸発生剤の含有量としては、レジスト組成物の全固形分に対して、10～40質量％が好ましく、10～35質量％がより好ましい。光酸発生剤の含有量が上記範囲内であると、電子線、及び／又は、極紫外線により露光される場合に、レジスト膜はより優れた感度、及び、解像性を有する。

[0141] 光酸発生剤としては特に制限されず、公知の光酸発生剤を用いることができる。

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。

光酸発生剤が、低分子化合物の形態である場合、分子量が3000以下であることが好ましく、2000以下であることがより好ましく、1000以下であることが更に好ましい。

なかでも、光酸発生剤としては、低分子化合物が好ましい。

[0142] 光酸発生剤は、フッ素原子を含有してもよい。

光酸発生剤が含有するフッ素原子の数は、適宜調整されることが好ましい。光酸発生剤が含有するフッ素原子の数を調整すると、レジスト膜中における光酸発生剤の表面偏在性を制御できる。光酸発生剤が含有するフッ素原子

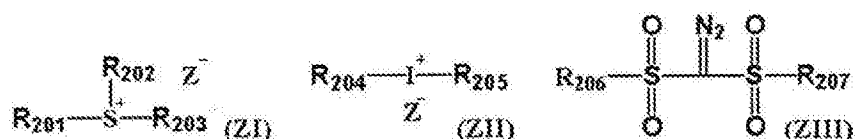
の数が多いほど、光酸発生剤はレジスト膜の表面に偏在しやすい。

[0143] 光酸発生剤としては、特に制限されず、活性光線又は放射線、好ましくは電子線又は極紫外線の照射により、有機酸を発生する化合物が好ましい。

発生する有機酸としては、特に制限されず、例えば、スルホン酸、ビス（アルキルスルホニル）イミド、及び、トリス（アルキルスルホニル）メチド等が挙げられる。光酸発生剤としては、上記の有機酸のうち、少なくともいずれかを発生する化合物が好ましい。

[0144] 光酸発生剤としては、下記一般式（Z I）、一般式（Z I I）、又は、一般式（Z I I I）で表される化合物が好ましい。

[0145] [化24]



[0146] 上記一般式（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} の炭素数としては特に制限されず、一般に、1～30が好ましく、1～20がより好ましい。

また、 R_{201} 、 R_{202} 、及び、 R_{203} のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、上記環構造内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、又は、カルボニル基を含有してもよい。 R_{201} 、 R_{202} 、及び、 R_{203} のうち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、又は、ペンチレン基）等が挙げられる。

[0147] 上記一般式（Z I）において、 Z^- は、非求核性アニオン（求核反応を起こす能力が著しく低いアニオン）を表す。

非求核性アニオンとしては、特に制限されず、例えば、スルホン酸アニオン（脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、及び、カンファースルホン酸アニオン等）；カルボン酸アニオン（脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、及び、アラルキルカルボン酸アニオン等

）；スルホニルイミドアニオン；ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン；トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオン；等が挙げられる。

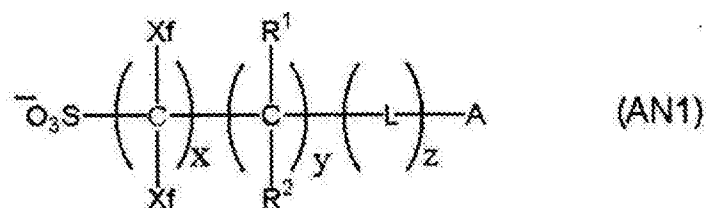
[0148] 脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、炭素数1～30の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、及び、炭素数3～30のシクロアルキル基等が好ましい。

[0149] 芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、炭素数6～14のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、及び、ナフチル基等が挙げられる。

[0150] 酸強度の観点からは、発生酸のpKaが-1以下であることが、感度向上のために好ましい。

また、非求核性アニオンとしては、以下の一般式（AN1）で表されるアニオンも好ましい態様として挙げられる。

[0151] [化25]



[0152] 式（AN1）中、Xfは、それぞれ独立に、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。

R¹、R²は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表し、複数存在する場合のR¹、及び、R²は、それぞれ同一でも異なってもよい。

Lは、二価の連結基を表し、複数存在する場合のLは、同一でも異なってもよい。

Aは、環状の有機基を表す。xは1～20の整数を表し、yは0～10の整数を表し、zは0～10の整数を表す。

[0153] 一般式（AN1）について、更に詳細に説明する。

X^f のフッ素原子で置換されたアルキル基におけるアルキル基の炭素数としては、1～10が好ましく、炭素数1～4がより好ましい。また、X^f のフッ素原子で置換されたアルキル基としては、ペルフルオロアルキル基が好ましい。

[0154] X^f としては、フッ素原子又は炭素数1～4のペルフルオロアルキル基が好ましい。X^f としては、例えば、フッ素原子、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉、及び、CH₂CH₂C₄F₉等が挙げられ、なかでもフッ素原子、又は、CF₃が好ましい。特に、双方のX^fがフッ素原子であることが好ましい。

[0155] R¹、及び、R²のアルキル基は、置換基（好ましくはフッ素原子）を含有してもよく、炭素数としては、1～4が好ましい。なかでも、炭素数1～4のペルフルオロアルキル基がより好ましい。R¹、及び、R²が置換基を含有するアルキル基である場合、例えば、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、C₅F₁₁、C₆F₁₃、C₇F₁₅、C₈F₁₇、CH₂CF₃、CH₂CH₂CF₃、CH₂C₂F₅、CH₂CH₂C₂F₅、CH₂C₃F₇、CH₂CH₂C₃F₇、CH₂C₄F₉、及び、CH₂CH₂C₄F₉等が挙げられ、なかでもCF₃が好ましい。

R¹、及び、R²としては、フッ素原子又はCF₃がより好ましい。

[0156] xは1～10が好ましく、1～5がより好ましい。

yは0～4が好ましく、0がより好ましい。

zは0～5が好ましく、0～3がより好ましい。

[0157] Lの2価の連結基としては特に限定されず、—COO—、—OCO—、—CO—、—O—、—S—、—SO—、—SO₂—、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、及び、これら複数連結した基等が挙げられ、なかでも、総炭素数が12以下の連結基が好ましい。なかでも—COO—、—OCO—、—CO—、又は、—O—が好ましく、—COO—、又は、—OCO—がより好ましい。

[0158] Aの環状の有機基としては、環状構造を有するものであれば特に制限され

ず、脂環基、アリール基、及び、複素環基（芳香族性を有するものだけでなく、芳香族性を有さないものも含む）等が挙げられる。

[0159] 脂環基としては、単環でも多環でもよく、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の単環のシクロアルキル基；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、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基；が好ましい。なかでも、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、アダマンチル基等の炭素数7以上のかさ高い構造を有する脂環基が、露光後の加熱工程において、光酸発生剤がレジスト膜中において拡散するのを抑制することができ、MEEF (mask error enhancement factor) がより向上する点で好ましい。

[0160] アリール基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナンスレン環、及び、アントラセン環等が挙げられる。

[0161] 複素環基としては、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、ピリジン環由来のもの等が挙げられる。なかでもフラン環、チオフェン環、及び、ピリジン環由来のものが好ましい。

[0162] また、環状の有機基としては、ラクトン構造も挙げることができ、具体例としては、一般式 (LC1-1) ~ (LC1-17) で表されるラクトン構造が挙げられる。

[0163] 上記環状の有機基は、置換基を含有していてもよく、上記置換基としては、アルキル基（直鎖状、分岐鎖状、及び、環状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、及び、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）、ヒドロキシ基、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等が挙げられる。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。

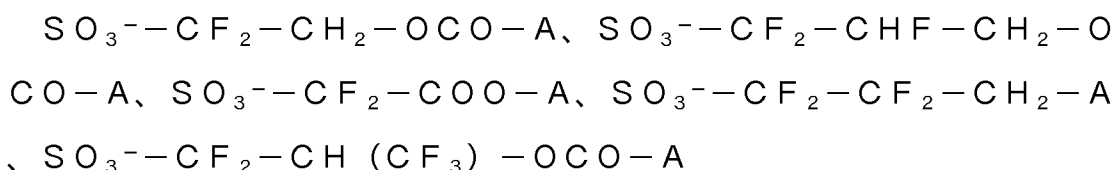
[0164] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} の有機基としては、アリール基、アルキル基、及び、シクロアルキル基等が挙げられる。

[0165] R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} のうち、少なくとも1つがアリール基であることが好ましく、三つ全てがアリール基であることがより好ましい。アリール基としては、フェニル基、及び、ナフチル基等の他に、インドール残基、及び、ピロール残基等のヘテロアリール基が挙げられる。 R_{201} 、 R_{202} 及び R_{203} のアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数1～10の直鎖状、又は、分岐鎖状のアルキル基、及び、炭素数3～10のシクロアルキル基が好ましい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、及び、*n*-ブチル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては、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、シクロヘプチル基等が挙げられる。これらの基は更に置換基を有していてもよい。

上記置換基としては、ニトロ基、ハロゲン原子（フッ素原子等）、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、及び、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）等が挙げられるが、これらに制限さない。

[0166] 一般式（AN1）で表されるアニオンの好ましい例としては、以下が挙げられる。下記例においてAは環状の有機基を表す。



一般式（Z11）、及び、一般式（Z111）中、 $R_{204} \sim R_{207}$ は、それ

ぞれ独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

[0167] $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、及び、シクロアルキル基は、前述の化合物（Z 1）における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、及び、シクロアルキル基として説明したものと同様である。

[0168] $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、及び、シクロアルキル基は、置換基を含有してもよい。上記置換基は、化合物（Z 1）における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、及び、シクロアルキル基が有していてもよい置換基として説明した置換基と同様である。

[0169] Z^- は、非求核性アニオンを表し、一般式（Z 1）における Z^- の非求核性アニオンと同様のものが挙げられる。

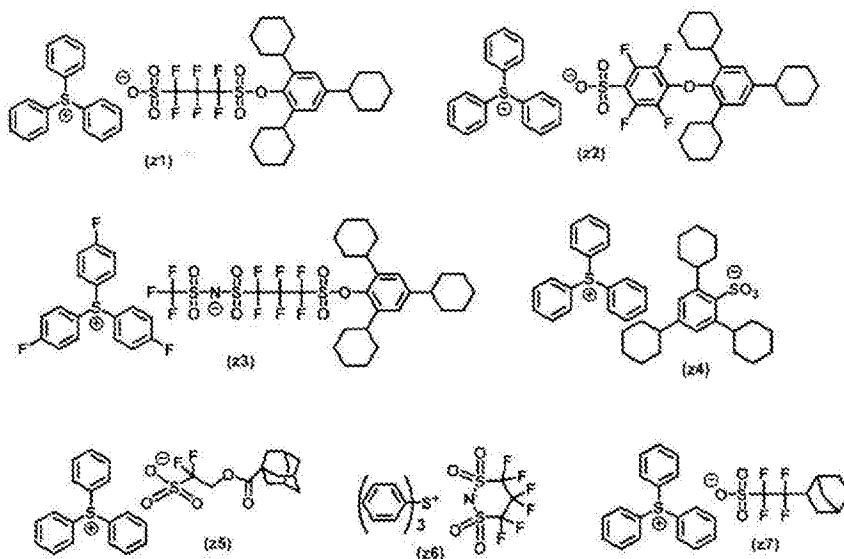
[0170] 上記光酸発生剤は、露光により発生した酸の未露光部への拡散を抑制し、解像性を良好にする観点から、電子線又は極紫外線の照射により、体積 $130 \text{ \AA}^3$ （ $10 \text{ \AA} = 1 \text{ nm}$ ）以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることが好ましく、体積 $190 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることがより好ましく、体積 $270 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることが更に好ましく、体積 $400 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることが特に好ましい。ただし、感度、及び／又は、塗布溶剤に対する溶解性の観点から、上記体積は、 $2000 \text{ \AA}^3$ 以下であることが好ましく、 $1500 \text{ \AA}^3$ 以下であることがより好ましい。

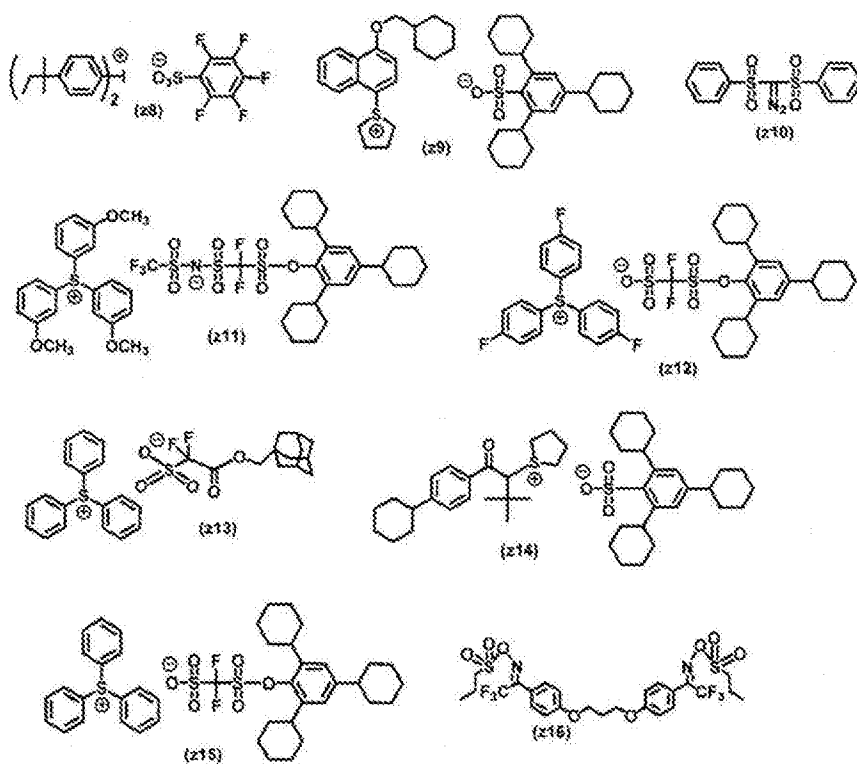
なお、上記体積の値は、富士通株式会社製の「WinMOPAC」を用いて求めた体積を意図する。すなわち、酸の化学構造を入力し、次に、この構造を初期構造としてMM3法（MMはMolecular Mechanicsの略語である。）を用いた分子力場計算により、酸の最安定立体配座を決定し、その後、これら最安定立体配座についてPM3法（PMはParameterized Modelの略語である。）を用いた分子軌道計算を行うことにより、酸の「accessible volume」を計算する

ことができる。上記体積は、「*accessible volume*」を意図する。

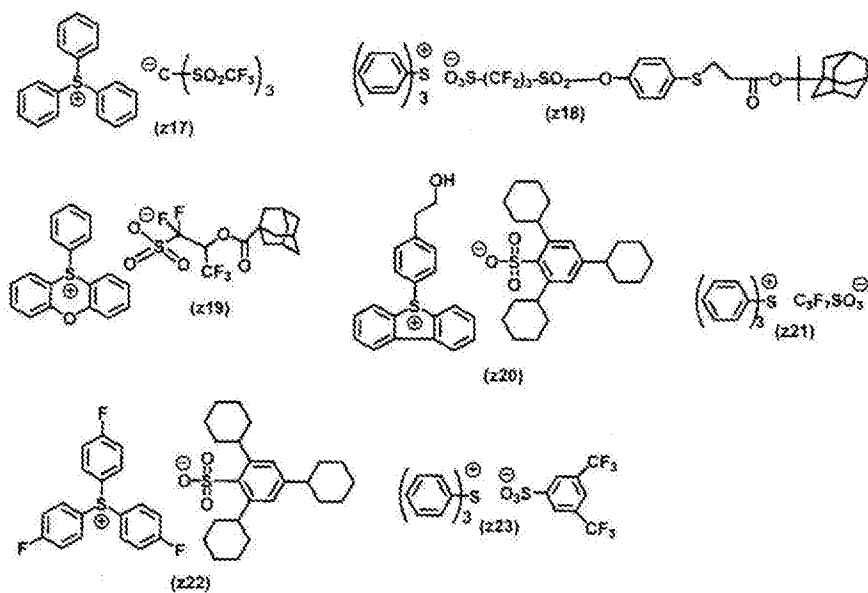
[0171] 光酸発生剤としては、特開2014-41328号公報の0368～0377段落、特開2013-228681号公報の0240段落～0262段落（対応する米国特許出願公開第2015/004533号明細書の0339段落）が援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、好ましい具体例として以下の化合物が挙げられるが、これらに制限されない。

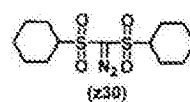
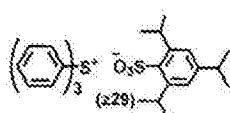
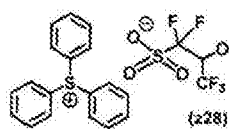
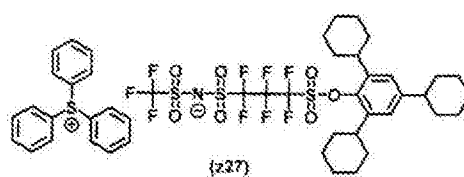
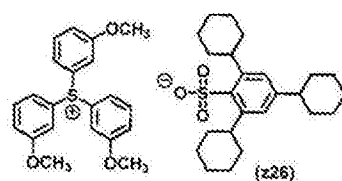
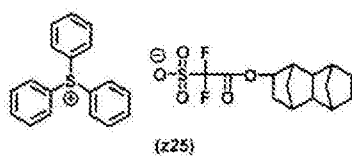
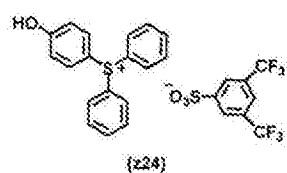
[0172] [化26]



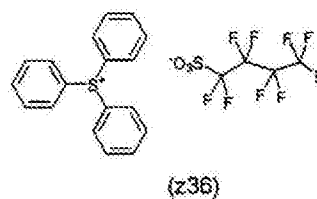
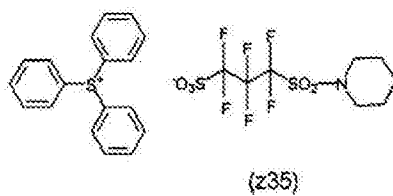
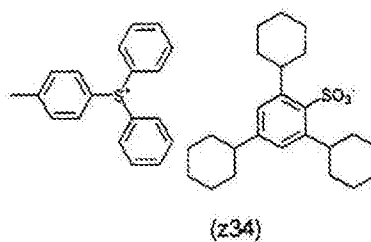
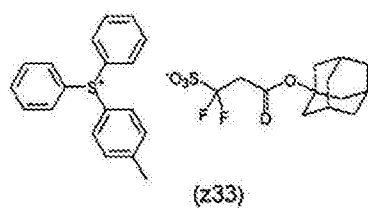
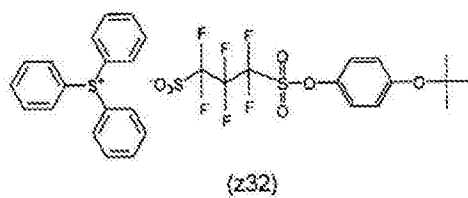
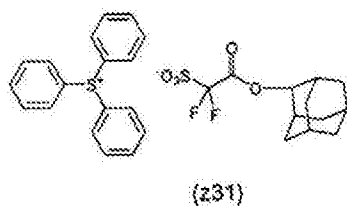


[0173] [化27]



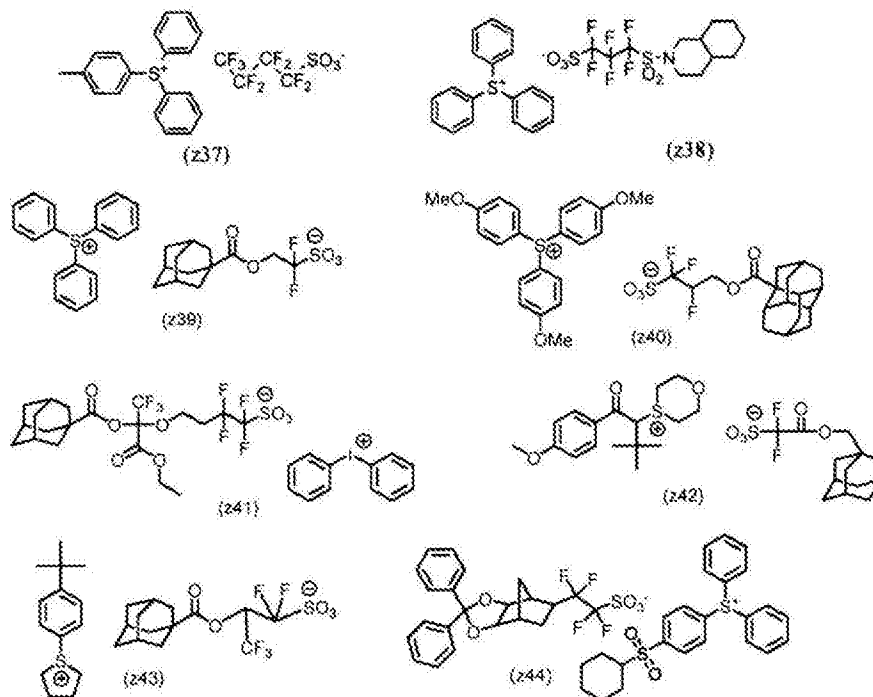


[0174] [化28]



[0175]

[化29]



[0176] [任意成分]

上記レジスト組成物は、樹脂（A）及び光酸発生剤以外の任意成分を含有することが好ましい。任意成分としては、例えば、溶剤、塩基性化合物、疎水性樹脂、界面活性剤、及び、その他の添加剤等が挙げられる。以下では、各任意成分について詳述する。

[0177] <溶剤>

上記レジスト組成物は溶剤（以下、本明細書において「レジスト溶剤」ともいう。）を含有することが好ましい。

上記レジスト組成物中における溶剤の含有量としては特に制限されず、一般に、レジスト組成物の固形分含有量が、0.5～30質量％に調整されることが好ましく、1～20質量％に調整されることがより好ましい。レジスト組成物の固形分含有量が0.5～30質量％であると、レジスト組成物はより優れた塗布性を有する。

溶剤は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の溶剤を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

なお、レジスト組成物の固形分含有量を調整することにより、後述するレ

ジスト膜の厚みを調整することができる。

[0178] 溶剤としては特に制限されず、公知の溶剤を用いることができる。

溶剤は、異性体（同じ原子数で異なる構造の化合物）を含有してもよい。また、異性体は、1種のみが含有されてもよいし、複数種含有されてもよい。

上記レジスト組成物は、成分（M1）：プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、並びに、成分（M2）：プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸エステル、酢酸（又は酪酸）エステル、アルコキシプロピオン酸エステル、鎖状ケトン、環状ケトン、ラクトン、及びアルキレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも1種、からなる群から選択される少なくとも1種を溶剤として含有することが好ましい。上記レジスト組成物は、成分（M1）及び／又は、成分（M2）以外の溶剤を更に含有してもよい。

[0179] 成分（M1）としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、及び、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートからなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートがより好ましい。

[0180] 成分（M2）としては、以下のものが好ましい。

プロピレングリコールモノアルキルエーテルとしては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、又は、プロピレングリコールモノエチルエーテルが好ましい。

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

[0181] 酢酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、酢酸イソアミル、又は酢酸3-メトキシブチルが好ましい。

酪酸エステルとしては、酪酸ブチルが好ましい。

[0182] アルコキシプロピオン酸エステルとしては、3-メトキシプロピオン酸メチル（MMP）、又は、3-エトキシプロピオン酸エチル（EEP）が好ましい。

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

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

[0183] ラクトンとしては、 γ -ブチロラクトンが好ましい。

アルキレンカーボネートとしては、プロピレンカーボネートが好ましい。

[0184] 成分（M2）としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、 γ -ブチロラクトン又はプロピレンカーボネートがより好ましい。

[0185] 上記成分の他、炭素数が7以上（7～14が好ましく、7～12がより好ましく、7～10が更に好ましい）、かつ、ヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤を用いることが好ましい。

[0186] 炭素数が7以上かつヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤としては、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-メチルブチル、酢酸1-メチルブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、プロピオン酸ヘプチル、及び、ブタン酸ブチル等が挙げられ、なかでも、酢酸イソアミルが好ましい。

[0187] 成分（M2）としては、引火点（以下、 f_p ともいう）が37℃以上であるものが好ましい。このような成分（M2）としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ f_p ：47℃）、乳酸エチル（ f_p ：53℃）、3

ーエトキシプロピオン酸エチル（f p : 4 9℃）、メチルアミルケトン（f p : 4 2℃）、シクロヘキサノン（f p : 4 4℃）、酢酸ペンチル（f p : 4 5℃）、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル（f p : 4 5℃）、 γ -ブチロラクトン（f p : 1 0 1℃）、又は、プロピレンカーボネート（f p : 1 3 2℃）が好ましい。なかでも、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル、酢酸ペンチル、又は、シクロヘキサノンがより好ましく、プロピレングリコールモノエチルエーテル又は乳酸エチルが更に好ましい。なお、本明細書において「引火点」とは、東京化成工業株式会社又はシグマアルドリッチ社の試薬カタログに記載されている値を意図する。

[0188] 溶剤は、成分（M 1）を含有することが好ましい。溶剤としては、実質的に成分（M 1）のみからなるか、又は、成分（M 1）と他の成分との併用（混合溶剤）がより好ましい。溶剤が、上記混合溶剤である場合、溶剤は、成分（M 1）と成分（M 2）とを含有することが更に好ましい。

[0189] レジスト組成物中における、成分（M 1）の含有量に対する、成分（M 2）の含有量の含有質量比としては、0～85／15が好ましく、0～60／40がより好ましく、0～40／60が更に好ましい。なお、上記含有質量比が0である場合とは、レジスト組成物が成分（M 2）を含有しないことを表す。上記含有質量比が、0～85／15の範囲内だと、レジスト膜はより優れた欠陥抑制性能を有する。

[0190] なお、レジスト組成物が、成分（M 1）と成分（M 2）とを含有する場合、レジスト組成物中における、成分（M 1）の含有量に対する、成分（M 2）の含有量の含有質量比としては、1／99以上が好ましい。

[0191] 上述した通り、レジスト組成物は、溶剤として、成分（M 1）及び（M 2）以外の溶剤を更に含有してもよい。この場合、成分（M 1）及び（M 2）以外の溶剤の含有量は、各溶剤の合計質量に対して、5～30質量％の範囲内にあることが好ましい。

[0192] <塩基性化合物>

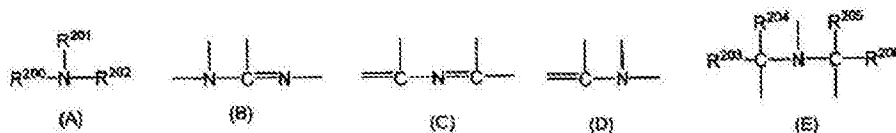
上記レジスト組成物は、塩基性化合物を含有することが好ましい。レジス

ト組成物が塩基性化合物を含有すると、レジスト膜を露光して、その後加熱するまでの間におけるレジスト膜の性能変化をより低減できる。

レジスト組成物中における塩基性化合物の含有量としては特に制限されず、一般に、レジスト組成物の全固形分に対して、0.001～10質量%が好ましく、0.01～5質量%がより好ましい。塩基性化合物は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の塩基性化合物を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0193] 塩基性化合物としては特に制限されず、公知の塩基性化合物を用いることができる。塩基性化合物としては、例えば、下記式(A)～(E)で表される構造を含有する化合物が挙げられる。

[化30]



[0194] 一般式(A)及び(E)中、 R^{200} 、 R^{201} 及び R^{202} は、同一でも異なってもよく、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（好ましくは炭素数6～20）を表し、ここで、 R^{201} と R^{202} は、互いに結合して環を形成してもよい。

[0195] 上記アルキル基について、置換基を含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。

[0196] R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} 及び R^{206} は、同一でも異なってもよく、炭素数1～20のアルキル基を表す。

これら一般式(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。

[0197] 塩基性化合物としては、例えば、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

オリン、及び、ピペリジン等が挙げられる。なかでも、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、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、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物；ヒドロキシル基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体；ヒドロキシル基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体；等が好ましい。

[0198] 塩基性化合物としては、フェノキシ基を有するアミン化合物、又は、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物がより好ましい。

[0199] アミン化合物としては、1級、2級、又は、3級のアミン化合物を用いることができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアミン化合物が好ましい。アミン化合物は、3級アミン化合物であることがより好ましい。アミン化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、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（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。

[0200] また、アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を含有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。アミン化合物がオキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上が好ましく、3～9つがより好ましく、4～6つが更に好ましい。なかでも、オキシアルキレン基としては、オキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）又は、オキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 、又は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、オキシエチレン基がより好ましい。

[0201] アンモニウム塩化合物は、1級、2級、3級、及び、4級のアンモニウム塩化合物を用いることができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアンモニウム塩化合物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、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（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合して

いてもよい。

[0202] アンモニウム塩化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を含有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。アンモニウム塩化合物が含有するオキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上が好ましく、3～9つがより好ましく、4～6つが更に好ましい。なかでも、オキシアルキレン基としては、オキシエチレン基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)、又は、オキシプロピレン基 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$)、又は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ が好ましく、オキシエチレン基がより好ましい。

[0203] アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、及び、フォスフェート等が挙げられる。なかでもハロゲン原子、又は、スルホネートが好ましい。ハロゲン原子としては、クロライド、ブロマイド、又は、アイオダイドが好ましい。スルホネートとしては、炭素数1～20の有機スルホネートが好ましい。

[0204] フェノキシ基を含有するアミン化合物は、フェノキシ基を含有する1級、又は、2級アミンとハロアルキルエーテルを加熱して反応させ、反応物を得た後、上記反応物に対して、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加して、混合液を得た後、上記混合液に、酢酸エチル、及び、クロロホルム等の有機溶剤を加えて抽出することにより得ることができる。

フェノキシ基を含有するアミン化合物の他の作製方法としては、1級、又は、2級アミンと、末端にフェノキシ基を有するハロアルキルエーテルと、を加熱して反応させ、反応物を得た後、上記反応物に対して、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加して、混合液を得た後、上記混合液に、酢酸エチル、及び、クロロホルム等の有機溶剤を加えて抽出する方法を用いることもできる。

[0205] 上記塩基性化合物の具体例としては、国際公開第2015/178375号の0237段落～0294段落に記載されたものを援用することができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0206] ・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する、若しくは、消失する、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、化合物（PA）

レジスト組成物は、塩基性化合物として、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する、若しくは、消失する、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、化合物（以下、本明細書において、「化合物（PA）」ともいう）を更に含有してもよい。

[0207] 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る。プロトンアクセプター性官能基としては、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、及び、 π 共役に寄与しない非共有電子対を含有する窒素原子を含有する官能基等が挙げられる。 π 共役に寄与しない非共有電子対を含有する窒素原子とは、例えば、下記一般式で表される部分構造を含有する窒素原子を意図する。

[0208] [化31]



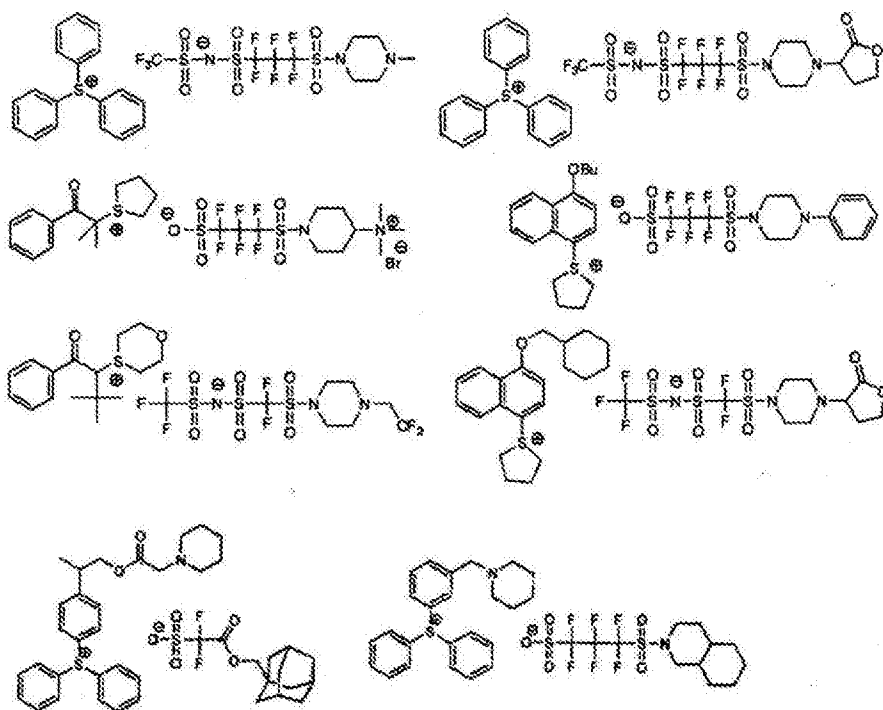
[0209] プロトンアクセプター性官能基の部分構造としては、例えば、クラウンエーテル、アザクラウンエーテル、1～3級アミン、ピリジン、イミダゾール、及び、ピラジン構造等が挙げられる。

[0210] 化合物（PA）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する、若しくは、消失する、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を発生する。ここで、プロトンアクセプター性が低下する、若しくは、消失する、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を発生するとは、プロトンアクセプター性官能基にプロ

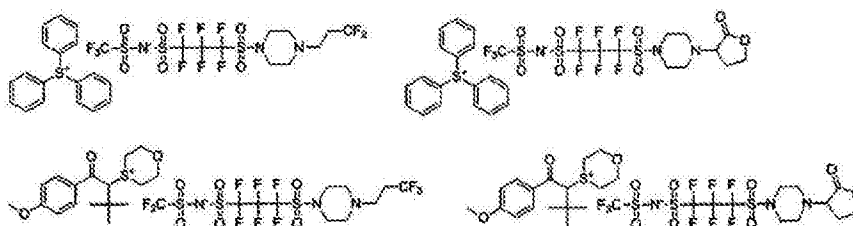
トンが付加すること起因するプロトンアクセプター性の変化であり、具体的には、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物（PA）とプロトンからプロトン付加体が生成する時、その化学平衡における平衡定数が減少することを意味する。

[0211] 化合物（PA）としては、例えば、下記化合物を挙げることができる。また、化合物（PA）としては、例えば、特開2014-41328号公報の0421段落～0428段落、特開2014-134686号公報の0108段落～0116段落に記載されたものを援用することができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0212] [1732]



[0213] [1733]



[0214] レジスト組成物中における、塩基性化合物の含有量（モル量）に対する、

光酸発生剤の含有量（モル量）の含有モル比としては特に制限されず、2.5～300が好ましく、5.0～200がより好ましく、7.0～150が更に好ましい。上記含有モル比が2.5以上であると、レジスト膜は、より優れた感度、及び、より優れた解像性を有し、上記含有モル比が300以下であると、露光後、加熱処理までの間におけるレジストパターンの太りをより抑制することができ、結果として、レジスト膜がより優れた解像性を有する。

[0215] 塩基性化合物としては、例えば、特開2013-11833号公報の0140段落～0144段落に記載の化合物（アミン化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、及び、含窒素複素環化合物等）を用いることができ、上記内容は本明細書に組み込まれる。

[0216] <疎水性樹脂>

上記レジスト組成物は疎水性樹脂を含有することが好ましい。疎水性樹脂は、既に説明した樹脂（A）とは異なる樹脂を意図する。

上記レジスト組成物中における疎水性樹脂の含有量としては特に制限されず、一般に、レジスト組成物の全固形分に対して、0.01～20質量%が好ましく、0.01～10質量%がより好ましく、0.05～8質量%が更に好ましく、0.5～5質量%が特に好ましい。疎水性樹脂は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の疎水性樹脂を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0217] 疎水性樹脂としては、特に制限されず、公知の疎水性樹脂を用いることができる。

疎水性樹脂としては、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、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。

[0218] レジスト組成物が疎水性樹脂を含有することにより、水に対するレジスト膜表面の静的、及び／又は、動的な接触角をより容易に制御することができ、また、アウトガスの発生をより抑制することができる。

[0219] 疎水性樹脂は、レジスト膜表層へより偏在化しやすい点で、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 CH_3 部分構造、からなる群から選択される少なくとも1種を含有することが好ましく、2種以上を含有することがより好ましい。

また、疎水性樹脂は、炭素数5以上の炭化水素基を含有することが好ましい。疎水性樹脂は、これらの基を主鎖に含有しても、側鎖に含有してもよい。

[0220] 疎水性樹脂が、フッ素原子、及び／又は、ケイ素原子を含有する場合、疎水性樹脂はフッ素原子及び／又はケイ素原子を、主鎖に含有してもよく、側鎖に含有してもよい。

[0221] 疎水性樹脂がフッ素原子を含有する場合、フッ素原子を含有する部分構造として、フッ素原子を含有するアルキル基、フッ素原子を含有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を含有するアリール基を含有することが好ましい。

[0222] フッ素原子を含有するアルキル基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～4）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、分岐鎖状アルキル基であり、更に、フッ素原子以外の置換基を含有してもよい。

[0223] フッ素原子を含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り、更にフッ素原子以外の置換基を含有してもよい。

[0224] フッ素原子を含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、更にフッ素原子以外の置換基を含有してもよい。

[0225] フッ素原子、及び／又は、ケイ素原子を含有する繰り返し単位としては、US2012/0251948A1の0519段落に記載されたものを用いることもでき、上記内容は本明細書に組み込まれる。

[0226] また、疎水性樹脂は、側鎖に CH_3 部分構造を含有することが好ましい。

疎水性樹脂中の側鎖が含有する CH_3 部分構造としては、エチル基、及び、プロピル基等が含有する CH_3 部分構造を含むものとする。

[0227] 一方、疎水性樹脂の主鎖に直接結合しているメチル基（例えば、メタクリル酸構造を含有する繰り返し単位の α -メチル基）は、主鎖の影響により疎水性樹脂の表面偏在化への寄与が小さいため、上記 CH_3 部分構造には含まれないものとする。

[0228] 疎水性樹脂としては、特開2014-010245号公報の0348段落～0415段落の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

また、疎水性樹脂としては、特開2011-248019号公報、特開2010-175859号公報、特開2012-032544号公報に記載された樹脂を用いることができ、上記内容は、本明細書に組み込まれる。

[0229] <界面活性剤>

上記レジスト組成物は、界面活性剤を含有することが好ましい。

界面活性剤を含有するレジスト組成物により形成されるレジスト膜は、波長が250nm以下、特には220nm以下の露光光源を使用した場合に、より優れた感度、及び、より優れた解像性を有し、更に、より優れた密着性を有し、現像欠陥のより少ないパターンを形成することができる。

[0230] レジスト組成物中における界面活性剤の含有量としては特に制限されず、一般に、レジスト組成物の全固形分に対して、0.0001～2質量%が好ましく、0.0005～1質量%がより好ましい。界面活性剤は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の界面活性剤を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。

[0231] 界面活性剤としては特に制限されず、公知の界面活性剤を用いることができる。

界面活性剤としては、例えば、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の0280段落に記載されている界面活性剤を用いることもでき、上記内容は本明細書に組み込まれる。

[0232] 界面活性剤としては、フッ素系、及び／又は、シリコン系界面活性剤が好ましい。

フッ素系、及び／又は、シリコン系界面活性剤としては、例えば、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の0276段落に記載の界面活性剤が挙げられ、上記内容は本明細書に組み込まれる。

[0233] 界面活性剤の市販品としては、例えば、エフトップEF301、及び、EF303等（新秋田化成社製）；フロラードFC430、431、及び、4430等（住友スリーエム社製）；メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120、及び、R08等（DIC社製）；サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、及び、106等（旭硝子社製）；トロイゾルS-366（トロイケミカル社製）；GF-300、及び、GF-150等（東亜合成化学社製）；サーフロンS-393（セイミケミカル社製）；エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802、及び、EF601等（ジェムコ社製）；PF636、PF656、PF6320、及び、PF6520等（OMNOVA社製）；FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D、及び、222D等（ネオス社製）；ポリシロキサンポリマーKP-341等（信越化学工業社製）；等が挙げられるが、これに制限されない。

[0234] また、界面活性剤としては、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）又はオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物を用いて合成された化合物が挙げられる。具体的には、フルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を含有する重合体を、界面活性剤として用いてもよい。このフルオロ脂肪族化合物は、例えば、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成できる。

[0235] （その他の添加剤）

レジスト組成物は、上記以外にも溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び、現像液に対する溶解性を促進させる化合物（例えば、分子量1000以下のフェノール化合物、又は、カルボキシル基を含有する脂環族、若しくは、脂肪族化合物）等を更に含有してもよい。

[0236] レジスト組成物は、溶解阻止化合物を更に含有してもよい。ここで「溶解阻止化合物」とは、酸の作用により分解して有機系現像液中での溶解度が減少する、分子量3000以下の化合物を意図する。

[0237] [パターン形成方法]

次に、上記レジスト組成物を用いたパターン形成方法について説明する。上記レジスト組成物を用いたパターン形成方法としては特に制限されず、公知のパターン形成方法を用いることができる。以下では、上記レジスト組成物を用いたパターン形成方法の好適形態について説明する。

[0238] 上記レジスト組成物を用いたパターン形成方法の好適形態としては、上記感活性光線性又は感放射線性組成物（レジスト組成物）を含有する感活性光線性又は感放射線性膜（レジスト膜）を形成する感活性光線性又は感放射線性膜（レジスト膜）形成工程と、上記感活性光線性又は感放射線性膜を露光する露光工程と、露光された上記感活性光線性又は感放射線性膜を現像液により現像する現像工程と、を含有する、パターン形成方法が挙げられる。以下では、工程ごとに説明する。

[0239] [感活性光線性又は感放射線性膜形成工程]

感活性光線性又は感放射線性膜形成工程（以下、「レジスト膜形成工程」ともいう。）は、レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程である。レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する方法としては特に制限されず、公知の方法を用いることができる。

レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する方法としては、例えば、レジスト組成物を用いて、基板上に、レジスト膜を形成する方法が挙げられる。

[0240] レジスト組成物を用いて、基板上に、レジスト膜を形成する方法としては

特に制限されず、公知の方法を用いることができる。

レジスト組成物を用いて、基板上に、レジスト膜を形成する方法としては、溶剤を含有するレジスト組成物を、基板上に塗布してレジスト組成物層を形成し、必要に応じて、レジスト組成物層を乾燥、及び／又は、加熱して、レジスト膜を形成する方法が挙げられる。レジスト組成物は、集積回路素子の製造に使用されるような公知の材料からなる基板上に、スピナー等の塗布方法により塗布されることが好ましい。

[0241] レジスト組成物は、塗布前に、フィルタろ過してもよい。

フィルタろ過に用いるフィルタとしては、特に制限されず、フィルタのポアサイズとしては、 $0.1\ \mu\text{m}$ 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。

フィルタの材料としては特に制限されず、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、又は、ナイロンが好ましい。

[0242] なお、基板とレジスト膜との間には、必要に応じて、各種下地膜（無機膜、有機膜、又は、反射防止膜）が形成されてもよい。

[0243] 上記乾燥方法としては、特に制限されず、加熱して乾燥する方法が好ましい。加熱は通常の露光・現像機が備え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。加熱温度は $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $80\sim 140^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $80\sim 130^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。

加熱時間は $30\sim 1000$ 秒が好ましく、 $60\sim 800$ 秒がより好ましく、 $60\sim 600$ 秒が更に好ましい。

[0244] レジスト膜の厚みは、 $5\sim 80\ \text{nm}$ が好ましく、 $5\sim 60\ \text{nm}$ がより好ましく、 $15\sim 45\ \text{nm}$ が更に好ましい。レジスト膜の厚みが $5\sim 80\ \text{nm}$ の範囲だと、レジスト膜はより優れたレジスト性能を有する。

[0245] ここで、「厚み」とは、レジスト組成物を基板上に塗布しレジスト組成物層を形成し、上記レジスト組成物層を乾燥させた後のレジスト膜の厚みを意図する。従い、レジスト膜に対して、露光などの追加処理を行う前に測定されたレジスト膜の厚みを意図する。

[0246] <上層膜形成工程>

なお、上記パターン形成方法は、レジスト膜の上層に更に上層膜（トップコート）を形成する、上層膜形成工程を含有してもよい。

レジスト膜の上層に、更に上層膜を形成する方法としては特に制限されず、公知の方法を用いることができる。なかでも、上層膜形成用組成物を用いて、レジスト膜上に、上層膜形成用組成物層を形成し、必要に応じて、上層膜形成用組成物層を乾燥、加熱、及び／又は、硬化させて、上層膜を形成する方法が好ましい。

[0247] 次に、上層膜形成用組成物（トップコート形成用組成物）について説明する。

上層膜形成用組成物としては特に制限されず、公知の上層膜形成用組成物を用いることができる。なお、上層膜形成用組成物としては、レジスト膜と混合せず、更にレジスト膜上層に均一に塗布できることが好ましい。

上層膜の厚みは、特に制限されず、10～200nmが好ましく、20～100nmがより好ましく、40～80nmが更に好ましい。

レジスト膜上に上層膜を形成する方法としては、例えば、特開2014-059543号公報の0072～0082段落に記載された方法を用いることができ、上記内容は本明細書に組み込まれる。

[0248] [露光工程]

露光工程は、レジスト膜を露光する工程である。レジスト膜を露光する方法としては特に制限されず、公知の方法を用いることができる。

レジスト膜を露光する方法としては、例えばレジスト膜に、所定のマスクを通して活性光線又は放射線を照射する方法が挙げられる。また、レジスト膜に電子ビームを照射する方法の場合は、マスクを介さないで照射してもよい（これを、「直描」ともいう。）。

[0249] 露光に用いられる活性光線又は放射線としては特に制限されず、例えば、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、極紫外線（EUV、Extreme Ultra Violet）、及び、電子線（EB、Ele

ctron Beam) 等が挙げられ、極紫外線又は電子線が好ましい。露光は液浸露光であってもよい。

[0250] <PEB (Post Exposure Bake) 工程>

上記パターン形成方法は、露光工程と、現像工程の前に、露光後のレジスト膜をベーク (PEB: Post Exposure Bake) する、PEB工程を更に含有することが好ましい。ベークにより露光部の反応が促進され、感度、及び／又は、パターン形状がより良好となる。

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

加熱時間は30～1000秒が好ましく、60～800秒がより好ましく、60～600秒が更に好ましい。

加熱は通常の露光・現像機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行ってもよい。

[0251] [現像工程]

現像工程は、露光されたレジスト膜（以下、「露光後のレジスト膜」ともいう。）を現像液によって現像する工程である。

現像方法としては、特に制限されず、公知の現像方法を用いることができる。現像方法としては、例えば、ディップ法、パドル法、スプレー法、及び、ダイナミックディスペンス法等が挙げられる。

また、上記パターン形成方法は、現像工程の後に、現像液を他の溶剤に置換し、現像を停止する工程を更に含有してもよい。

現像時間はとしては、特に制限されず、一般に10～300秒が好ましく、10～120秒がより好ましい。現像液の温度としては、0～50℃が好ましく、15～35℃がより好ましい。パターン形成方法は、現像工程を少なくとも1回含有していればよく、複数回含有してもよい。

[0252] <現像液>

現像液としては特に制限されず、公知の現像液を用いることができる。現像液としては、例えば、アルカリ現像液、及び、有機溶剤を含有する現像液

(有機系現像液)が挙げられる。

[0253] (アルカリ現像液)

アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、及び、アンモニア水等の無機アルカリ類；エチルアミン、及び、*n*-プロピルアミン等の第一級アミン類；ジエチルアミン、及び、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二級アミン類；トリエチルアミン、及び、メチルジエチルアミン等の第三級アミン類；ジメチルエタノールアミン、及び、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリアミルアンモニウムヒドロキシド、及び、ジブチルジペンチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド；ジメチルビス(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、及び、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩；ピロール、及び、ペリジン等の環状アミン類等；等のアルカリ性水溶液等が挙げられるが、これに制限されない。

[0254] 更に、アルカリ現像液は、更にアルコール類、及び、界面活性剤等を含有してもよい。

アルカリ現像液のアルカリ濃度としては、特に制限されず、一般に0.1～20質量%が好ましい。アルカリ現像液のpHとしては、特に制限されず、一般に10.0～15.0が好ましい。

[0255] (有機系現像液)

次に、有機系現像液に含有される有機溶剤について説明する。

有機溶剤の蒸気圧（混合溶剤である場合は全体としての蒸気圧）としては特に制限されず、20℃において、5 kPa以下が好ましく、3 kPa以下がより好ましく、2 kPa以下が更に好ましい。

有機溶剤としては特に制限されず、例えば、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、及び、炭化水素系溶剤等が挙げられる。

[0256] 露光にEUV、又は、電子線（EB: Electron Beam）を用いる場合、レジスト膜の膨潤がより抑制される点で、有機溶剤の炭素数としては7以上が好ましく、7～14がより好ましく、7～12が更に好ましく、7～10が特に好ましい。また、有機溶剤のヘテロ原子数としては、2以下が好ましい。ヘテロ原子とは、炭素原子、及び、水素原子のいずれでもない原子であって、例えば、酸素原子、窒素原子、及び、硫黄原子等が挙げられる。なかでも、上記特性を有するエステル系溶剤が好ましい。

[0257] 炭素数が7以上、かつ、ヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤としては、例えば、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-メチルブチル、酢酸1-メチルブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、プロピオン酸ヘプチル、及び、ブタン酸ブチル等が挙げられ、酢酸イソアミルが好ましい。

[0258] 有機系現像液に含有される有機溶剤としては、露光にEUV、又は、EBを用いる場合、炭素数が7以上かつヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤に代えて、上記エステル系溶剤、及び、炭化水素系溶剤の混合溶剤、又は、ケトン系溶剤、及び、炭化水素系溶剤の混合溶剤を用いることもできる。この場合においても、レジスト膜の膨潤の抑制に効果的である。

[0259] エステル系溶剤と炭化水素系溶剤とを組み合わせる場合には、エステル系溶剤として酢酸イソアミルを用いることが好ましい。また、炭化水素系溶剤としては、レジスト膜の溶解性を調整するという観点から、飽和炭化水素系溶剤（例えば、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、ウンデカン、及び、ヘキサデカン等）を用いることが好ましい。

[0260] ケトン系溶剤と炭化水素系溶剤とを組み合わせる場合には、ケトン系溶剤として2-ヘプタノンを用いることが好ましい。また、炭化水素系溶剤としては、レジスト膜の溶解性を調整するという観点から、飽和炭化水素系溶剤（例えば、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、ウンデカン、及び、ヘキサデカン等）を用いることが好ましい。

[0261] 上記の混合溶剤を用いる場合において、炭化水素系溶剤の含有量は、レジスト膜の溶剤溶解性に依存するため、特に制限されず、適宜して必要量を決定すればよい。

[0262] 上記の有機溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤、及び／又は、水と混合して使用してもよい。現像液中の水分の含有量としては、現像液の全質量に対して、10質量%未満が好ましく、実質的に水分を含有しないことがより好ましい。現像液中の有機溶剤（複数混合の場合は合計）の含有量としては、現像液の全質量に対して、50質量%以上が好ましく、50～100質量%がより好ましく、85～100質量%が更に好ましく、90～100質量%が特に好ましく、95～100質量%が最も好ましい。なかでも、現像液としては、実質的に有機溶剤のみからなることが好ましい。なお、実質的に有機溶剤のみからなる現像液は、界面活性剤、酸化防止剤、安定剤、及び、消泡剤等を含有してもよい。

[0263] 現像液は、酸化防止剤を含有することが好ましい。酸化防止剤としては特に制限されず、例えば、アミン系酸化防止剤、及び、フェノール系酸化防止剤等が挙げられる。

現像液中における酸化防止剤の含有量としては、特に限定されず、現像液の全質量に対して、0.0001～1質量%が好ましく、0.0001～0.1質量%がより好ましく、0.0001～0.01質量%が更に好ましい。0.0001質量%以上であるとより優れた酸化防止効果が得られ、1質量%以下であると、現像残渣をより抑制することができる。

[0264] 現像液は、塩基性化合物を含有してもよい。塩基性化合物としては特に制限されず、公知の塩基性化合物が挙げられる。塩基性化合物の具体例として

は、レジスト組成物が含有する塩基性化合物として既に説明したとおりである。

[0265] 現像液は、界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤を含有する現像液は、レジスト膜に対するより優れた濡れ性を有し、現像をより効果的に進行させることができる。

界面活性剤としては、特に制限されず、公知の界面活性剤を用いることができる。界面活性剤の具体例としては、レジスト組成物が含有する界面活性剤として既に説明したとおりである。

現像液中における界面活性剤の含有量としては、現像液の全質量に対して、0.001～5質量%が好ましく、0.005～2質量%がより好ましく、0.01～0.5質量%が更に好ましい。

[0266] なお、現像工程においては、有機溶剤を含有する現像液を用いた現像と、アルカリ現像液による現像を両方行ってもよい（いわゆる二重現像を行ってもよい）。

[0267] <リンス工程>

上記パターン形成方法は、現像工程の後に更にリンス工程を含有することが好ましい。

リンス工程は、現像後のレジスト膜を備えるウェハを、リンス液を用いて洗浄する工程である。

洗浄方法としては特に制限されず、公知の洗浄方法を用いることができる。洗浄方法としては、例えば、回転吐出法、ディップ法、及び、スプレー法等が挙げられる。

なかでも回転吐出法で洗浄し、洗浄後にウェハを2000～4000rpm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。

リンス時間としては、一般に10～300秒が好ましく、10～180秒がより好ましく、20～120秒が更に好ましい、リンス液の温度としては0～50℃が好ましく、15～35℃がより好ましい。

[0268] (リンス液)

アルカリ現像液を用いた現像後に、レジスト膜を備えるウェハをリンスする場合、リンス液としては、純水が好ましく、界面活性剤を含有する純水であってもよい。

有機系現像液を用いた現像後に、レジスト膜を備えるウェハをリンスする場合、リンス液としては、有機溶剤を含有するリンス液が好ましく、リンス液が含有する有機溶剤として例えば、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、及び、アミド系溶剤、及び、エーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤が好ましく、炭化水素系溶剤、エーテル系溶剤、及び、ケトン系溶剤からなる群から選択される少なくとも1種がより好ましく、炭化水素系溶剤、及び、エーテル系溶剤からなる群から選択される少なくとも1種が更に好ましい。

[0269] リンス液は、エーテル系溶剤を含有してもよい。エーテル系溶剤としては、例えば、ヒドロキシル基を含有するグリコールエーテル系溶剤；ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、及び、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のヒドロキシル基を含有しないグリコールエーテル系溶剤；アニソール、及び、フェネトール等の芳香族エーテル溶剤；ジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、パーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、シクロペンチルイソプロピルエーテル、シクロペンチルsec-ブチルエーテル、シクロペンチルtert-ブチルエーテル、シクロヘキシルイソプロピルエーテル、シクロヘキシルsec-ブチルエーテル、及び、シクロヘキシルtert-ブチルエーテルの環式脂肪族エーテル系溶剤；ジ-n-プロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-n-ペンチルエーテル、及び、ジ-n-ヘキシルエーテル等の直鎖状アルキル基を有する非環式脂肪族エーテル系溶剤；ジイソヘキシルエーテル、メチルイソペンチルエーテル、エチルイソペンチルエーテル、プロピルイソペンチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、メチルイソブチルエーテル、エチルイソブチルエーテル、プ

ロピルイソブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、及び、ジイソヘキシルエーテル等の分岐鎖状アルキル基を含有する非環式脂肪族エーテル系溶剤；等が挙げられる。なかでも、ウェハの面内均一性の観点から、炭素数8～12の非環式脂肪族エーテル系溶剤が好ましく、炭素数8～12の分岐鎖状アルキル基を含有する非環式脂肪族エーテル系溶剤がより好ましく、ジイソブチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、又は、ジイソヘキシルエーテルが更に好ましい。

なお、リンス液が含有する有機溶剤のその他の具体例としては、現像液に含有される有機溶剤として説明したものと同様である。

[0270] リンス液の蒸気圧としては特に制限されず、20℃において0.05 kPa以上が好ましく、5.0 kPa以下がより好ましく、0.1～5.0 kPaが更に好ましく、0.12～3 kPaが特に好ましい。リンス液が複数の溶剤を含有する場合、全体としての蒸気圧が上記範囲であることが好ましい。リンス液の蒸気圧が0.05～5.0 kPaであると、レジスト膜を備えるウェハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、レジスト膜を備えるウェハ面内の寸法均一性が良化する。

[0271] リンス液が含有する有機溶剤としては、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の有機溶剤を併用する場合には、合計含有量が上記範囲内であることが好ましい。有機溶剤を併用する場合としては、例えば、ウンデカンとジイソブチルケトンとを含有するリンス液が挙げられる。

[0272] リンス液は、界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤を含有するリンス液は、より優れたレジスト膜への濡れ性を有しており、これにより、リンス後のレジスト膜、及び／又は、ウェハ上における異物の発生がより抑制される。

界面活性剤としては、特に制限されず、公知の界面活性剤を用いることができる。界面活性剤の具体例としては、レジスト組成物が含有する界面活性剤として、既に説明したとおりである。

リンス液中における界面活性剤の含有量としては特に制限されず、リンス液の全質量に対して、0.001～5質量%が好ましく、0.005～2質量%がより好ましく、0.01～0.5質量%が更に好ましい。

[0273] リンス液は、酸化防止剤を含有してもよい。酸化防止剤としては特に制限されず、公知の酸化防止剤を用いることができる。酸化防止剤の具体例としては、現像液が含有する酸化防止剤として、既に説明したとおりである。

リンス液中における酸化防止剤の含有量としては特に制限されず、リンス液の全質量に対して、0.0001～1質量%が好ましく、0.0001～0.1質量%がより好ましく、0.0001～0.01質量%が更に好ましい。

[0274] 現像工程において、有機溶剤を含有する現像液を用いる場合、上記パターン形成方法は、現像工程の後に、リンス工程を含有してもよく、スループット（生産性）の観点から、リンス工程を含有しなくてもよい。

リンス工程を含有しないパターン形成方法としては、例えば、特開2015-216403号公報の0014段落～0086段落の記載が援用でき、上記内容は本明細書に組み込まれる。

[0275] なお、リンス液としてはMIBC（メチルイソブチルカルビノール）、又は、現像液と同じ液体（特に酢酸ブチル）も好ましい。

[0276] ＜その他の工程＞

上記パターン形成方法は、既に説明した工程に加えて、その他の工程を含有してもよい。その他の工程としては例えば、超臨界流体による洗浄工程、及び、加熱工程等が挙げられる。

[0277] （超臨界流体による除去工程）

超臨界流体による除去工程は、現像処理、及び／又は、リンス処理の後に、パターン上に付着している現像液、及び／又は、リンス液を超臨界流体により除去する工程である。

[0278] （加熱工程）

加熱工程は、現像工程、リンス工程、又は、超臨界流体による除去工程の

後に、パターン中に残存する溶剤を除去するためにレジスト膜を加熱する工程である。

加熱温度は、特に制限されず、一般に40～160℃が好ましく、50～150℃がより好ましく、50～110℃が更に好ましい。

加熱時間は、特に制限されないが、一般に15～300秒が好ましく、15～180秒がより好ましい。

[0279] 上記パターン形成方法により得られるパターンをマスクとして用い、適宜エッチング処理及びイオン注入などを行い、半導体微細回路、インプリント用モールド構造体、及び、フォトマスク等を製造することができる。

[0280] 上記の方法によって形成されたパターンは、DSA (Directed Self-Assembly) におけるガイドパターン形成 (例えば、ACS Nano Vol. 4 No. 8 Page 4815-4823 参照) にも用いることができる。また、上記の方法によって形成されたパターンは、例えば特開平3-270227 及び特開2013-164509 号公報に開示されたスペーサープロセスの芯材 (コア) として使用できる。

[0281] なお、本発明のパターン形成方法を用いてインプリント用モールドを作成する場合のプロセスについては、例えば、特許第4109085 号公報、特開2008-162101 号公報、及び「ナノインプリントの基礎と技術開発・応用展開—ナノインプリントの基板技術と最新の技術展開—編集：平井義彦 (フロンティア出版)」に記載されている。

[0282] 本発明のパターン形成方法を用いて製造されるフォトマスクは、ArF エキシマレーザー等で用いられる光透過型マスクであっても、EUV 光を光源とする反射系リソグラフィーで用いられる光反射型マスクであってもよい。

[0283] また、上記パターン形成方法、及び／又は、上記パターン形成方法により形成されるパターンは、電子デバイスの製造に用いることができる。

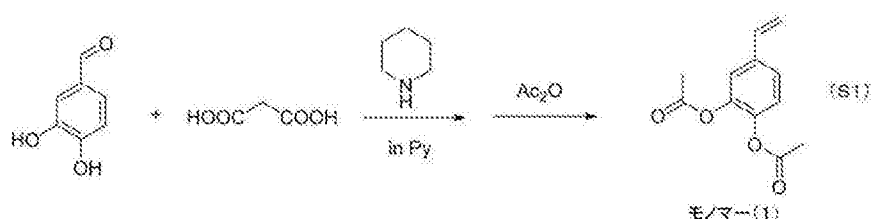
本発明の電子デバイスの製造方法により製造される電子デバイスは、電気電子機器 (家電、OA (Office Appliance) ・メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等) 等が挙げられる。

実施例

[0284] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従い、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0285] <モノマー（１）の合成１>

[化34]



[0286] 50.0 gの3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドと、5.6 gのピペリジンと、283 gのピリジンを混合し、これに37.7 gのマロン酸を加えて混合液を得た。この混合液を加熱して、液温を95℃とし、1.5時間攪拌した。攪拌後の混合液に対し、更に37.7 gのマロン酸を加え、液温を95℃に保持して1.5時間加熱攪拌した。その後、更に37.7 gのマロン酸を加えて加熱し、3時間攪拌して反応液を得た。上記反応液中における、原料の3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドが消費したことを確認した後、反応液を120℃に昇温した。液温を保ちながら2時間攪拌した後、攪拌後の反応液を氷浴で5℃以下まで冷却した。冷却後の反応液に110.9 gの無水酢酸を、過度に発熱しないよう注意深く滴下し、室温で2時間攪拌した。反応終了後、上記反応液に酢酸エチル600 mLと飽和塩化アンモニウム水溶液600 mLとを加え、分液操作し、有機層を回収した。次に、有機層を飽和塩化アンモニウム水溶液で2回、その後、水で3回洗浄した。硫酸マグネシウムで脱水した後で硫酸マグネシウムをろ別し、得られたろ液を減圧濃縮して残留溶剤を留去して残留物を得た。残留物を蒸留精製（2.5 Torr、沸点132℃）して、38.6 gのモノマー（１）を得た。なお、スキーム（S1）には、モノマー（１）の合成方法を簡略化して表した

。なお、NMRとはnuclear magnetic resonanceの略語である。

$^1\text{H-NMR}$ (Acetone- d_6 : ppm) δ : 7.36 (d, 1H)、7.33 (s, 1H)、7.19 (d, 1H)、6.74 (dd, 1H)、5.80 (d, 1H)、5.27 (d, 1H)、2.26 (s, 3H)、2.25 (s, 3H)

[0287] <モノマー(1)の合成2>

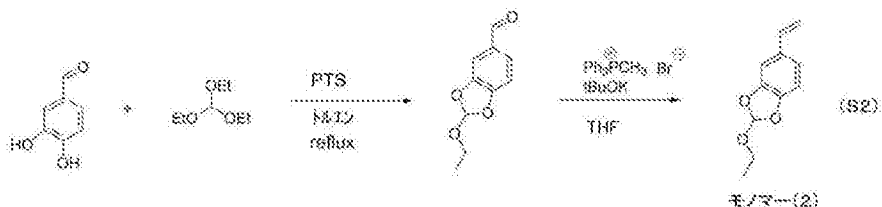
150.0gの3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドと、46.2gのピペリジンと、0.03gの4-メトキシフェノールと、850gのピリジンを混合し、これに113.0gのマロン酸を加えて混合液を得た。この混合液を加熱して、液温を70℃とし、1.5時間攪拌した。攪拌後の混合液に対し、更に113.0gのマロン酸を加え、液温を70℃に保持して1.5時間加熱攪拌した後、上記反応液中における、原料の3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドが消費したことを確認した。反応液を110℃に昇温して、液温を保ちながら2時間攪拌した後、攪拌後の反応液を氷浴で5℃以下まで冷却した。冷却後の反応液に332.6gの無水酢酸を、過度に発熱しないよう注意深く滴下し、室温で2時間攪拌した。反応終了後、上記反応液に酢酸エチル1800mL、飽和塩化アンモニウム水溶液900mL、及び水600mLを加え、分液操作し、有機層を回収した。次に、有機層を飽和塩化アンモニウム水溶液900mLで2回、その後、飽和食塩水900mLで3回洗浄した。硫酸マグネシウムで脱水した後で硫酸マグネシウムをろ別し、得られたろ液に4-メトキシフェノール0.15gを加えてから減圧濃縮して残留溶剤を留去して残留物を得た。残留物を蒸留精製(2.5 Torr、沸点132℃)して、モノマー(1)の合成1と同様のスキームで、123.0gのモノマー(1)を得た。なお、NMRとはnuclear magnetic resonanceの略語である。

$^1\text{H-NMR}$ (Acetone- d_6 : ppm) δ : 7.36 (d, 1H)、7.33 (s, 1H)、7.19 (d, 1H)、6.74 (dd, 1H)、

5. 80 (d、1H)、5. 27 (d、1H)、2. 26 (s、3H)、2. 25 (s、3H)

[0288] <モノマー (2) の合成>

[化35]



[0289] (中間体 (2-1) の合成)

25.0gの3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドと、1.8gのパラトルエンスルホン酸一水和物と、トルエン500mLとを混合し混合液を得た。次に、混合液を30分間加熱環流した後、加熱還流後の混合液に52.7gのオルトギ酸エチルを加え、副生するエタノールを除去しながら更に3時間加熱環流した。次に、上記加熱還流後の混合液に、30gのオルトギ酸エチルを加え、更に2時間加熱環流して、反応液を得た。反応液中における原料の3,4-ジヒドロキシベンズアルデヒドが消費したことを確認した後、反応液を室温まで放冷した。次に、放冷後の反応液を、2%炭酸水素ナトリウム水溶液500mLに加え、分液操作し、有機層を回収した。次に有機層を水で3回洗浄した後、減圧濃縮して残留溶剤を留去し、36.2gの中間体2-1を得た。得られた中間体2-1の純度は98質量%だった(2質量%のオルトギ酸エチルを含有していた。)。この中間体(2-1)はこれ以上の精製はせずに次の反応に用いた。

$^1\text{H-NMR}$ (Acetone- d_6 : ppm) δ : 9.88 (s、1H)、7.59 (d、1H)、7.39 (s、1H)、7.14 (s、1H)、7.12 (d、1H)、3.78 (q、2H)、1.23 (s、3H)

[0290] (モノマー (2) の合成)

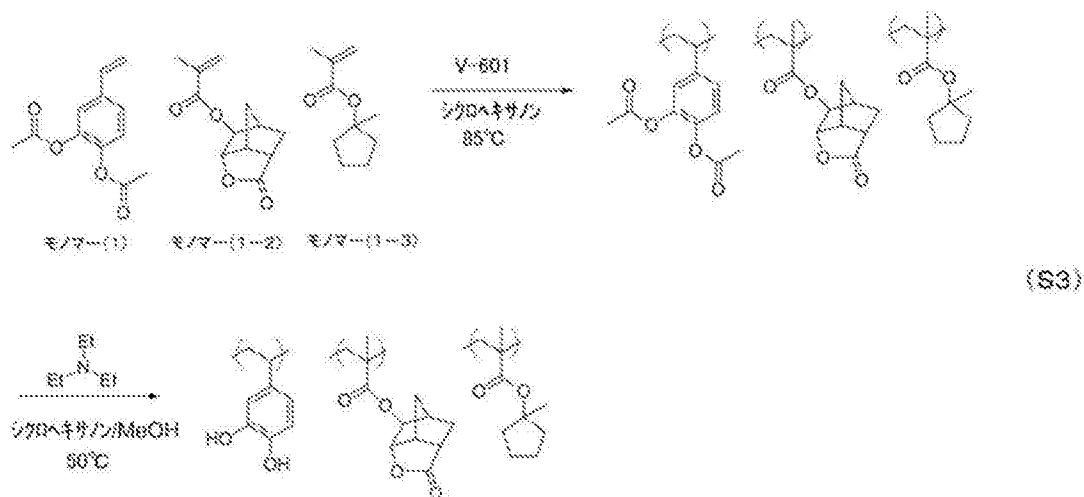
70.9gのメチルトリフェニルホスホニウムブロミドと、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.02gと、テトラヒドロフラン35

0 mLを混合して、混合液を得た。次に、混合液を窒素雰囲気下で、5℃以下に氷冷した。次に、氷冷後の混合液に23.4 gのtert-ブトキシカリウムを、過度に発熱しないよう注意深く添加し、室温に戻した後、1時間攪拌して、反応液を得た。次に、反応液を5℃以下に氷冷し、26.2 gの中間体2-1（純度98%）とテトラヒドロフラン15 mLとを混合した溶液を、過度に発熱しないよう注意深く反応液に滴下した。次に、反応液の液温を室温に戻して更に3時間攪拌した後で5℃以下に氷冷した。次に、350 mLの水を、過度に発熱しないよう注意深く氷冷後の反応液に滴下した。次に、反応液に、更に酢酸エチル350 mLを加え、分液操作し、有機層を回収した。次に有機層を水で5回洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水した。次に、硫酸ナトリウムをろ別し、ろ液を得た。次に、ろ液を減圧濃縮して溶剤を留去して、残留物を得た。残留物にn-ヘキサン及び酢酸エチルの混合溶液（n-ヘキサン／酢酸エチル＝95／5（質量比））を加え、析出した結晶をろ別し、得られた溶液を減圧濃縮した後に蒸留精製（2.8 Torr、沸点98℃）して、16.5 gのモノマー（2）を得た。なお、スキーム（S2）には、モノマー（2）の合成方法を簡略化して表した。

$^1\text{H-NMR}$ (Acetone- d_6 : ppm) δ : 7.10 (d, 1H)、6.98 (s, 1H)、6.95 (d, 1H)、6.86 (d, 1H)、6.68 (dd, 1H)、5.67 (d, 1H)、5.12 (d, 1H)、3.72 (q, 2H)、1.21 (s, 3H)

[0291] <樹脂（A-1）の合成>

[化36]



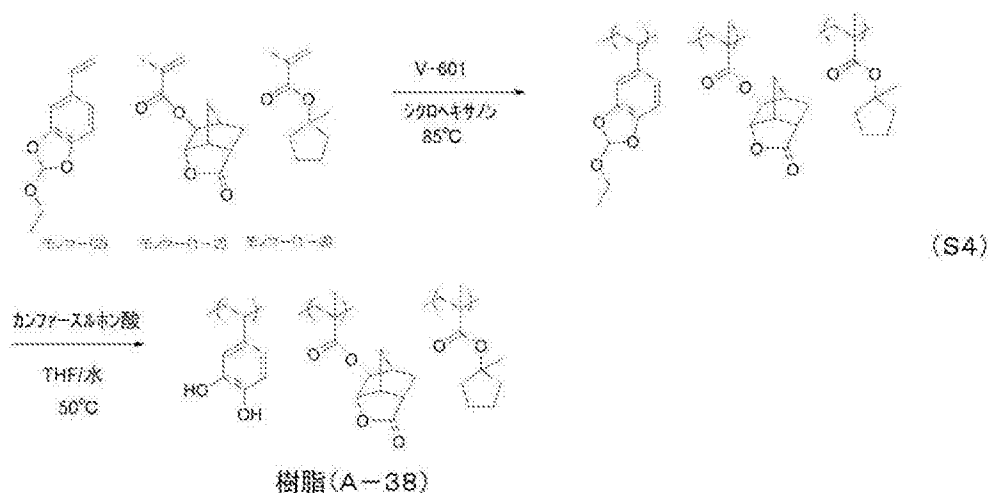
- [0292] 11. 9 gのモノマー(1)と、8.0 gのモノマー(1-2)と、15.1 gのモノマー(1-3)と、1.12 gの重合開始剤V-601(和光純薬工業(株)製)とを、129.0 gのシクロヘキサノンに溶解させて混合液を得た。次に、反応容器中に69.5 gのシクロヘキサノンを入れ、窒素ガス雰囲気下、85℃に保持した反応容器中のシクロヘキサノンに混合液を4時間かけて滴下して、反応液を得た。反応液を2時間に亘って加熱しながら攪拌した後、反応液を室温まで放冷した。次に、反応液に、メタノール49.6 gと4.9 gのトリエチルアミンとを加え、50℃で18時間加熱攪拌した後、反応液を室温まで放冷した。次に、反応液に酢酸エチル200 gと水200 gとを加え、分液操作し、有機層を回収した。有機層を水で3回洗浄した後、溶媒を減圧留去した。残った固体をPGMEA(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)200 gに溶解し、溶媒を減圧留去することで共沸脱水した後、シクロヘキサノン198.5 gを加え、溶液を得た。次に、溶液を、2336 gの、*n*-ヘプタン及び酢酸エチルの混合溶液(*n*-ヘプタン/酢酸エチル=9/1(質量比))中に滴下し、固体を沈殿させ、ろ過した。次に、701 gの、*n*-ヘプタン及び酢酸エチルの混合溶液(*n*-ヘプタン/酢酸エチル=9/1(質量比))を用いて、ろ過した固体のかけ洗いを行なった。その後、洗浄後の固体を減圧乾燥して、2

3. 8 g の樹脂 (A-1) を得た。 ^1H NMR 及び ^{13}C NMR より、樹脂中の組成比は、繰返し単位 (a) / 繰返し単位 (c) / 繰返し単位 (b) = 30 / 20 / 50 (モル比) と算出された。また、GPC により求めた重量平均分子量及び分散度は表 1 に記載の値であった。なお、スキーム (S3) には、樹脂 (A-1) の合成方法を簡略化して表した。なお DMSO とはジメチルスルホキシドの略語である。

^1H -NMR (DMSO- d_6 : ppm) δ : 8.76-8.29、6.88-5.80、4.71-2.84、2.63-0.21 (ピークはいずれもブロード)

[0293] <樹脂 (A-38) の合成>

[化37]



[0294] 5.8 g のモノマー (2) と、4.4 g のモノマー (1-2) と、8.4 g のモノマー (1-3) と、0.69 g の重合開始剤 V-601 (和光純薬工業 (株) 製) とを、67.2 g のシクロヘキサノンに溶解させて混合液を得た。次に、反応容器中に 36.9 g のシクロヘキサノンを入れ、窒素ガス雰囲気下、85℃保持したシクロヘキサノンに混合液を 4 時間かけて滴下して、反応溶液を得た。反応溶液を 2 時間に亘って加熱しながら攪拌した後、反応溶液を室温まで放冷した。次に、1242 g の、メタノール及び水の混合溶液 (メタノール / 水 = 9 / 1 (質量比)) 中に反応溶液を滴下し、固体を沈殿させ、ろ過した。372 g の、メタノール及び水の混合溶液 (メタノ

ール／水＝9／1（質量比））を用いて、ろ過した固体のかけ洗いを行なった。その後、洗浄後の固体を減圧乾燥して、14.3 gの樹脂A-38前駆体を得た。次に、14 gの樹脂A-38前駆体を189 gのテトラヒドロフランに溶解し溶解液を得た。次に、1.6 gの（±）-10-カンファースルホン酸を水8.0 gに溶解させた溶液を、溶解液に滴下し、50℃で10時間加熱攪拌して、反応液を得た。次に、反応液に酢酸エチル200 gと水200 gとを加え、分液操作し、有機層を回収した。次に、有機層を水で3回洗浄した後、減圧濃縮により溶剤を留去して残留物を得た。残留物を酢酸エチル61.2 gに溶解し、720 gの、n-ヘプタン及び酢酸エチルの混合溶液（n-ヘプタン／酢酸エチル＝9／1（質量比））中に滴下し、固体を沈殿させ、ろ過した。216 gの、n-ヘプタン及び酢酸エチルの混合溶液（n-ヘプタン／酢酸エチル＝9／1（質量比））を用いて、ろ過した固体のかけ洗いを行なった。その後、洗浄後の固体を減圧乾燥して、10.8 gの樹脂A-38を得た。¹H NMR及び¹³C NMRより、樹脂中の組成比は、繰返し単位（a）／繰返し単位（c）／繰返し単位（b）＝30／20／50（モル比）と算出された。また、GPCにより求めた重量平均分子量及び分散度は表1に記載の値であった。なお、スキーム（S4）には、樹脂（A-38）の合成方法を簡略化して表した。

¹H-NMR（DMSO-d₆：ppm）δ：8.76-8.29、6.88-5.80、4.71-2.84、2.63-0.21（ピークはいずれもブロード）

[0295] 上記合成例と同様の操作を行い、樹脂（A）として表1に示す樹脂（A-1）～樹脂（A-75）、樹脂（R-1）、及び、樹脂（R-2）を合成した。

なお、樹脂（R-2）は、ジヒドロキシスチレンをモノマーとして用いて、合成した樹脂である。すなわち、上記第一工程、及び、第二工程を経ずに合成した樹脂である。表中では、「未保護」と記載した。

[0296] なお、表1中における重量平均分子量、及び、分散度は、最終的に得られ

た各樹脂の重量平均分子量、及び、分散度を表す。なお、重量平均分子量、及び、分散度はGPC法により求めたポリスチレン換算の値である。

[0297] [表1]

表1(その1)								
樹脂	繰り返し単位(a)を形成するモノマーであり、糖又は糖基により保護されて、繰り返し単位(a)を形成するモノマー	繰り返し単位(b)を形成するモノマー	繰り返し単位(c)を形成するモノマー	樹脂(A)における、各繰り返し単位(モル比)(繰り返し単位(a)/繰り返し単位(b)/繰り返し単位(c))	重量平均分子量	分散度	糖又は糖基の種類	糖の糖解糖定数又は、糖基の共役糖の糖解糖定数
A-1				30/20/50	12800	1.51	トリエチルアミン	10.6
A-2				20/20/50	12800	1.51	DMAP	9.5
A-3				20/20/50	12800	1.51	モルホリン	9.9
A-4				30/20/50	12800	1.51	ピリジン	5.2
A-5				30/20/50	12800	1.51	水	3.7
A-6				30/10/60	13600	1.50	トリエチルアミン	10.6
A-7				10/20/70	13100	1.53	トリエチルアミン	10.6
A-8				30/30/40	8100	1.48	トリエチルアミン	10.6
A-9				50/0/50	7700	1.46	トリエチルアミン	10.6
A-10				50/0/50	7700	1.48	DMAP	13.3
A-11				50/30/20	8100	1.49	トリエチルアミン	10.6
A-12				20/10/70	12200	1.53	トリエチルアミン	10.6
A-13				50/20/30	12900	1.55	トリエチルアミン	10.6
A-14				70/0/30	7700	1.46	トリエチルアミン	10.6

[表2]

表1(その2)								
樹脂	繰り返し単位(a-2)を形成するモノマーであり、酸又は塩基により脱保護して、繰り返し単位(a)を形成するモノマー	繰り返し単位(b)を形成するモノマー	繰り返し単位(c)を形成するモノマー	樹脂(A)における、各繰り返し単位の組成(モル比) (繰り返し単位(a)/繰り返し単位(c)/繰り返し単位(b))	重量平均分子量	分散度	酸又は塩基の種類	樹脂の酸解離定数又は、塩基の共役酸の酸解離定数
A-15				30/30/40	7500	1.50	トリエチルアミン	10.6
A-16				70/0/30	8200	1.47	トリエチルアミン	10.6
A-17				30/30/40	7900	1.51	トリエチルアミン	10.6
A-18				30/20/50	12700	1.53	トリエチルアミン	10.6

[表3]

表1(その3)								
例	繰り返し単位(a-2)を形成するモノマーであり、酸又は塩基により脱保護して、繰り返し単位(a)を形成するモノマー	繰り返し単位(is)を形成するモノマー	繰り返し単位(is)を形成するモノマー	樹脂(A)における、各繰り返し単位の組成(モル比)(繰り返し単位(a)/繰り返し単位(c)/繰り返し単位(is))	重量平均分子量	分散度	酸又は塩基の種類	樹脂の樹脂組成数又は、塩基の対位塩の樹脂組成数
A-19				50/0/50	8500	1.48	トリエチルアミン	10.5
A-20				30/30/30	12800	1.51	トリエチルアミン	10.5
A-21				30/20/50	12800	1.53	エチルホリン	8.9
A-22				30/10/60	12200	1.51	トリエチルアミン	10.5
A-23				30/30/40	7800	1.50	トリエチルアミン	10.5
A-24				50/0/50	7200	1.47	トリエチルアミン	10.5
A-25				30/30/40	7690	1.53	トリエチルアミン	10.5
A-26				70/0/30	8000	1.48	トリエチルアミン	10.5
A-27				50/0/50	8200	1.46	トリエチルアミン	10.5
A-28				30/20/50	12400	1.55	トリエチルアミン	10.5
A-29				70/0/30	7800	1.50	トリエチルアミン	10.5
A-30				30/30/30	7800	1.55	トリエチルアミン	10.5

[表4]

樹脂	繰り返し単位(a)を形成するモノマーであり、酸又は塩基により脱保護して、繰り返し単位(c)を形成するモノマー	繰り返し単位(b)を形成するモノマー	繰り返し単位(c)を形成するモノマー	樹脂(A)における、各繰り返し単位の組成(モル比) (繰り返し単位(a)/繰り返し単位(b)/繰り返し単位(c))	重量平均分子重量	分散度	酸又は塩基の種類	樹脂の酸解離定数又は、塩基の共役塩の酸解離定数
A-31				30/20/50	12700	1.34	トリエチルアミン	10.6
A-32				30/20/50	12700	1.34	モルホリン	8.9
A-33				30/30/40	8000	1.48	トリエチルアミン	10.6
A-34				50/0/50	7800	1.50	トリエチルアミン	10.6
A-35				70/0/30	7600	1.65	トリエチルアミン	10.6
A-36				30/30/40	7000	1.89	トリエチルアミン	10.6
A-37				50/0/50	8400	1.51	トリエチルアミン	10.6
A-38				30/20/50	12500	1.53	DBA	1.2
A-39				30/20/50	12500	1.53	PYB	-6.43
A-40				30/20/50	12500	1.53	HCl	-3.7
A-41				30/20/50	12500	1.53	CF ₃ COOH	0.55

[表5]

表1(その5)								
樹脂	繰り返し単位(a-2)を形成するモノマーであり、酸又は塩基により脱保護して、繰り返し単位(a)を形成するモノマー	繰り返し単位(b)を形成するモノマー	繰り返し単位(c)を形成するモノマー	樹脂(A)における、各繰り返し単位の組成(モル比) (繰り返し単位(a)/繰り返し単位(c)/繰り返し単位(b))	重量平均分子量	分散度	酸又は塩基の種類	酸の脱保護定数又は、塩基の共役酸の脱保護定数
A-42				15/25/60	12300	1.51	CSA	1.2
A-43				30/30/40	7700	1.48	CSA	1.2
A-44				50/0/50	7300	1.49	CSA	1.2
A-45				70/0/30	8100	1.55	CSA	1.2
A-46				30/30/40	7100	1.54	CSA	1.2
A-47				30/10/60	11800	1.55	CSA	1.2
A-48				30/30/40	7600	1.52	CSA	1.2
A-49				30/10/60	12100	1.50	CSA	1.2
A-50				30/10/60	11600	1.56	CSA	1.2
A-51				30/10/60	12300	1.53	CSA	1.2

[表6]

表1(その6)								
樹脂	繰り返し単位(a-2)を形成するモノマーであり、酸又は塩基により脱保護して、繰り返し単位(a)を形成するモノマー	繰り返し単位(b)を形成するモノマー	繰り返し単位(c)を形成するモノマー	樹脂(A)における、各繰り返し単位の組成(モル比)(繰り返し単位(a)/繰り返し単位(c)/繰り返し単位(b))	重量平均分子量	分散度	酸又は塩基の種類	酸の酸解離定数又は、塩基の共役酸の酸解離定数
A-52				30/30/40	7100	1.54	CSA	1.2
A-53				30/20/50	11500	1.51	CF ₃ COOH	0.58
A-54				30/20/50	12400	1.55	CSA	1.2
A-55				30/30/40	7700	1.54	CSA	1.2
A-56				70/0/30	7500	1.50	CSA	1.2
A-57				70/0/30	7900	1.48	CSA	1.2
A-58				30/20/50	13800	1.56	FHS	<0.43
A-59				30/20/50	12500	1.53	CSA	1.2
A-60				30/20/50	13500	1.54	HCl	<3.7
A-61				30/20/50	12400	1.55	CSA	1.2
A-62				70/0/30	7800	1.53	CSA	1.2

[表7]

表1(その7)								
樹脂	繰り返し単位(a-2)を形成するモノマーであり、酸又は塩基により脱保護して、繰り返し単位(a)を形成するモノマー	繰り返し単位(b)を形成するモノマー	繰り返し単位(c)を形成するモノマー	樹脂(A)における、各繰り返し単位の組成(モル比)(繰り返し単位(a)/繰り返し単位(c)/繰り返し単位(b))	重量平均分子重	分岐度	酸又は塩基の種類	酸の酸解離定数又は、塩基の共役酸の酸解離定数
A-53				70/0/30	7800	1.48	HCl	~3.7
A-54				70/0/30	7300	1.50	CSA	1.2
A-55				70/0/30	8100	1.49	CSA	1.2
A-56				30/70/50	12500	1.53	CF ₃ COOH	0.53
A-57				30/20/50	12600	1.55	CSA	1.2
A-58				30/30/40	8100	1.51	CSA	1.2
A-59				30/30/40	7900	1.56	CSA	1.2
A-70				50/0/50	7700	1.47	CSA	1.2
A-71				70/0/30	8400	1.49	CSA	1.2
A-72				35/20/50	13100	1.55	CSA	1.2
A-73				30/20/50	13700	1.52	HCl	~3.7

[表8]

表1(その8)								
樹脂	繰り返し単位(a-2)を形成するモノマーであり、酸又は塩基により脱保護して、繰り返し単位(a)を形成するモノマー	繰り返し単位(b)を形成するモノマー	繰り返し単位(c)を形成するモノマー	樹脂(A)における、各繰り返し単位の組成(モル比)(繰り返し単位(a)/繰り返し単位(c)/繰り返し単位(b))	重量平均分子量	分散度	酸又は塩基の種類	酸の酸解離定数又は、塩基の共役酸の酸解離定数
A-24				30/20/50	12900	1.55	CSA	1.2
A-25				70/0/30	8300	1.48	CSA	1.2

[表9]

表1(その9)								
樹脂	比較モノマー	繰り返し単位(b)を形成するモノマー	繰り返し単位(c)を形成するモノマー	樹脂(A)における、各繰り返し単位の組成(モル比)(繰り返し単位(a)/繰り返し単位(c)/繰り返し単位(b))	重量平均分子量	分散度	酸又は塩基の種類	酸の酸解離定数又は、塩基の共役酸の酸解離定数
R-1				30/20/50	12500	1.54	トリエチルアミン	10.6
R-2	未保護			30/20/50	11700	1.55	使用せず	使用せず

[0298] 表中、各略号は以下の化合物を表す。

- ・DMA P : 4-ジメチルアミノピリジン
- ・CSA : (±)-10-カンファースルホン酸
- ・PTS : p-トルエンスルホン酸
- ・HCl : 塩酸
- ・CF₃COOH : トリフルオロ酢酸
- ・DBU : ジアザビスクロウンデセン

また、表中、pKaは酸解離定数を表し、塩基性物質のpKaは共役酸のpKaを表す。

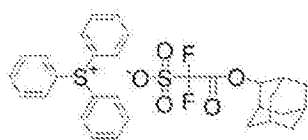
[0299] レジスト組成物の調製に用いた上記樹脂以外の成分として、光酸発生剤、

塩基性化合物、界面活性剤、疎水性樹脂、及び、溶剤は以下のとおりである。

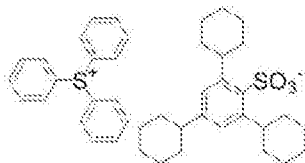
。

〔光酸発生剤〕

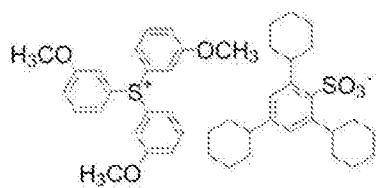
[化38]



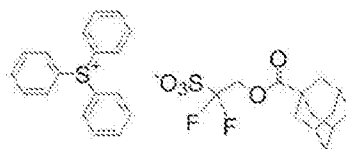
B-1



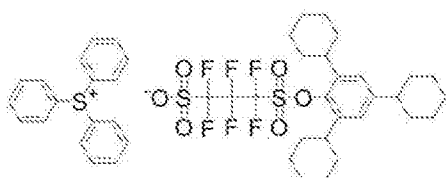
B-2



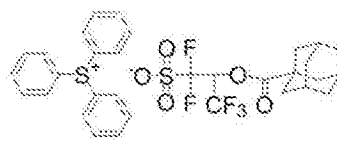
B-3



B-4

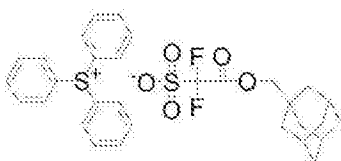


B-5

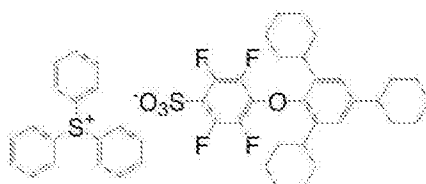


B-6

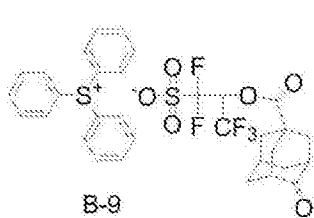
[化39]



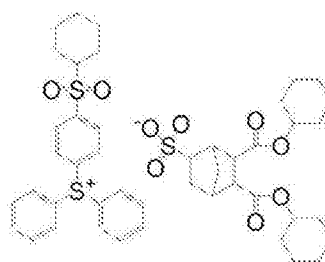
B-7



B-8



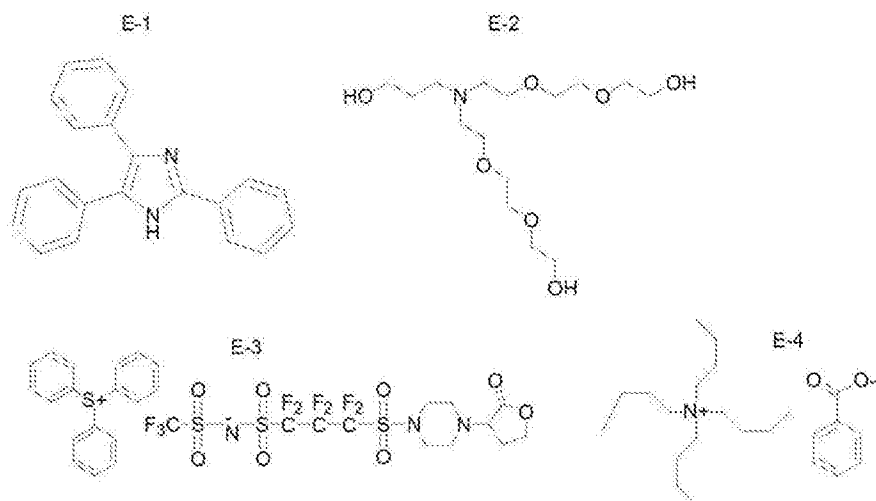
B-9



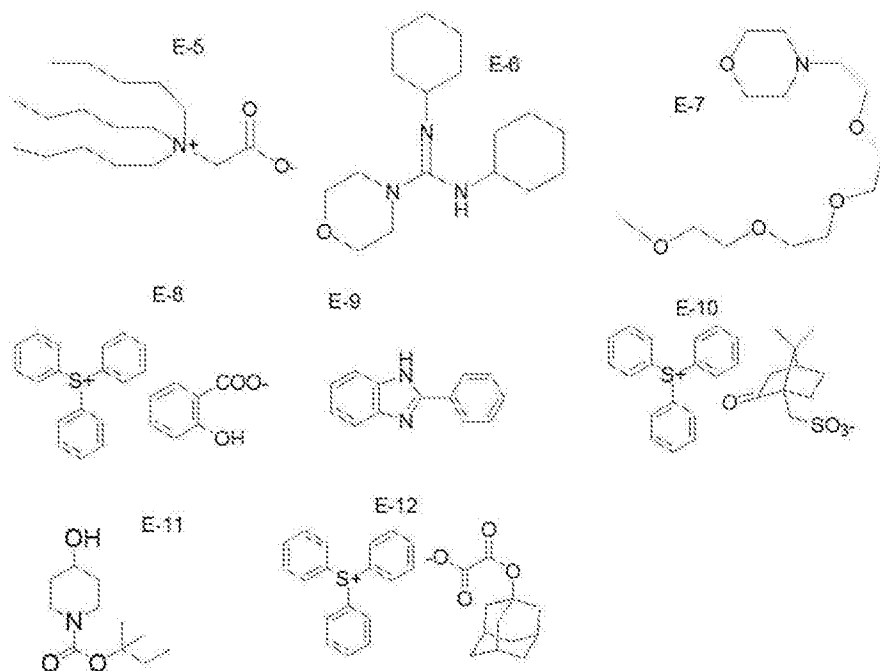
B-10

[0300] 〔塩基性化合物〕

[化40]



[化41]



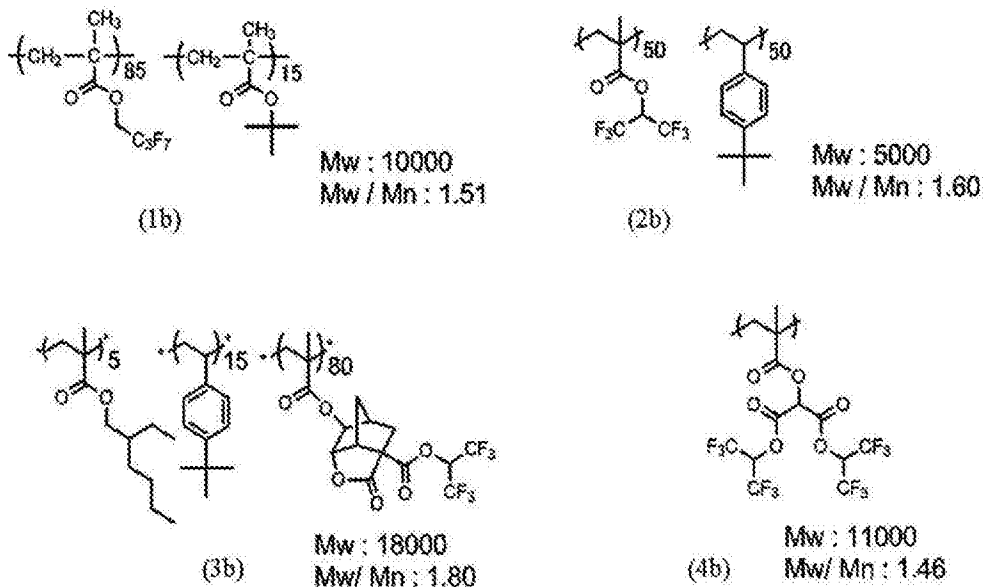
[0301] [界面活性剤]

- ・ W-1 : メガファック F 1 7 6 (D I C 社製) (フッ素系)
- ・ W-2 : メガファック R 0 8 (D I C 社製) (フッ素及びシリコン系)
- ・ W-3 : ポリシロキサンポリマー K P-3 4 1 (信越化学工業社製) (シリコン系)
- ・ W-4 : トロイゾル S-3 6 6 (トロイケミカル社製)

・ W-5 : KH-20 (旭化成社製)

[0302] [疎水性樹脂]

[化42]



[0303] [溶剤]

- ・ C1 : 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)
- ・ C2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)
- ・ C3 : 乳酸エチル
- ・ C4 : シクロヘキサノン
- ・ C5 : 2-ヘプタノン
- ・ C6 : γ -ブチロラクトン

[0304] [現像液及びリンス液]

- ・ G1 : 酢酸ブチル
- ・ G2 : 2-ヘプタノン
- ・ G3 : ジイソブチルケトン
- ・ G4 : 酢酸イソアミル
- ・ G5 : ジブチルエーテル
- ・ G6 : ウンデカン

[0305] <レジスト組成物の調製>

表2に示す各成分（各成分の濃度（質量％）は全固形分に対する各成分の含有量を表す）を混合し、それぞれを、孔径が0.03 μm のポリエチレンフィルターでろ過して、レジスト組成物を得た。

[0306]

[表10]

表2(その1)						
レジスト組成物	樹脂	光酸発生剤	塩基性化合物	疎水性樹脂	界面活性剤	溶剤
N1	A-1 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N2	A-1 0.77g	B-5 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N3	A-1 0.77g	B-4 0.2g	E-8 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N4	A-1 0.77g	B-1 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C3 60g/15g
N5	A-1 0.76g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	1b 0.01g	なし	C1/C2 60g/15g
N6	A-1 0.76g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	2b 0.01g	なし	C1/C2 60g/15g
N7	A-1 0.76g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	3b 0.01g	なし	C1/C2 60g/15g
N8	A-1 0.76g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	4b 0.01g	なし	C1/C2 60g/15g
N9	A-2 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N10	A-3 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N11	A-4 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N12	A-5 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N13	A-6 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N14	A-6 0.77g	B-9 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N15	A-6 0.77g	B-4/B-8 0.1g/0.1g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N16	A-6 0.77g	B-4 0.2g	E-5 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N17	A-7 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N18	A-7 0.77g	B-5 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N19	A-8 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N20	A-8 0.77g	B-6 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N21	A-8 0.72g	B-8 0.25g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N22	A-8 0.77g	B-4 0.2g	E-7 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g

[表11]

表2(その2)						
レジスト組成物	樹脂	光酸発生剤	塩基性化合物	疎水性樹脂	界面活性剤	溶剤
N23	A-9 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N24	A-9 0.77g	B-4 0.2g	E-9 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N25	A-10 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N26	A-11 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N27	A-12 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N28	A-13 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N29	A-13 0.72g	B-8 0.25g	E-2 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N30	A-14 0.76g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	W-1 0.01g	C1/C2 60g/15g
N31	A-15 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N32	A-16 0.72g	B-2 0.25g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C3 60g/15g
N33	A-16 0.72g	B-3 0.25g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C3 60g/15g
N34	A-17 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N35	A-17 0.77g	B-7 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N36	A-18 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N37	A-19 0.72g	B-4 0.25g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N38	A-20 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N39	A-1/A-20 0.4g/0.37g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N40	A-20 0.72g	B-8 0.25g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N41	A-20 0.77g	B-4 0.2g	E-3 0.03g	なし	W-2 0.01g	C1/C2 60g/15g
N42	A-20 0.77g	B-5 0.2g	E-4 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N43	A-21 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N44	A-22 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N45	A-23 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g

[表12]

表2(その3)						
レジスト組成物	樹脂	光酸発生剤	塩基性化合物	疎水性樹脂	界面活性剤	溶剤
N46	A-23 0.77g	B-4 0.2g	E-11 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N47	A-24 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N48	A-25 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N49	A-26 0.72g	B-10 0.25g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C6 60g/15g
N50	A-26 0.72g	B-3 0.25g	E-6 0.03g	なし	なし	C1/C3 60g/15g
N51	A-27 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N52	A-27 0.77g	B-5 0.2g	E-5 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N53	A-28 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N54	A-29 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N55	A-30 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N56	A-31 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N57	A-31 0.77g	B-1 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C4 60g/15g
N58	A-32 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N59	A-33 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N60	A-34 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N61	A-35 0.72g	B-3 0.25g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C3 60g/15g
N62	A-35 0.72g	B-10 0.25g	E-7 0.03g	なし	なし	C1/C3 60g/15g
N63	A-36 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N64	A-37 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N65	A-37 0.77g	B-8 0.2g	E-12 0.03g	なし	W-3 0.01g	C1/C2 60g/15g
N66	A-38 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N67	A-38 0.77g	B-5 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N68	A-38 0.77g	B-4 0.2g	E-8 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N69	A-38 0.76g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	3b 0.01g	なし	C1/C2 60g/15g
N70	A-39 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N71	A-40 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N72	A-41 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g

[表13]

表2(その4)						
レジスト組成物	樹脂	光酸発生剤	塩基性化合物	疎水性樹脂	界面活性剤	溶剤
N73	A-42 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N74	A-42 0.72g	B-7 0.25g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C5 60g/15g
N75	A-43 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N76	A-43 0.77g	B-4 0.2g	E-1/E-7 0.02g/0.01g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N77	A-44 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N78	A-44 0.76g	B-4 0.2g	E-10 0.03g	なし	W-4 0.01g	C1/C2 60g/15g
N79	A-45 0.72g	B-2 0.25g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C3 60g/15g
N80	A-44/A-45 0.36g/0.36g	B-8 0.25g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C3 60g/15g
N81	A-46 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N82	A-47 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N83	A-48 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N84	A-48 0.77g	B-10 0.2g	E-8 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N85	A-49 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N86	A-49 0.77g	B-4 0.2g	E-2 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N87	A-50 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N88	A-51 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N89	A-52 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N90	A-52 0.77g	B-4 0.2g	E-9 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N91	A-53 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N92	A-54 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N93	A-55 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N94	A-55 0.77g	B-1 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N95	A-56 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N96	A-57 0.77g	B-10 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C3 60g/15g
N97	A-57 0.77g	B-10 0.2g	E-11 0.03g	なし	なし	C1/C3 60g/15g
N98	A-58 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N99	A-59 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g

[表14]

表2(その5)						
レジスト組成物	樹脂	光酸発生剤	塩基性化合物	疎水性樹脂	界面活性剤	溶剤
N100	A-60 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N101	A-61 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N102	A-62 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N103	A-62 0.76g	B-4 0.2g	E-5 0.03g	なし	W-5 0.01g	C1/C2 60g/15g
N104	A-63 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N105	A-64 0.72g	B-3 0.25g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C3 60g/15g
N106	A-65 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N107	A-66 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N108	A-67 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N109	A-67 0.77g	B-6 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N110	A-67 0.77g	B-4 0.2g	E-3 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N111	A-68 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N112	A-69 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N113	A-70 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N114	A-71 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N115	A-72 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N116	A-72 0.77g	B-4/B-5 0.1g/0.1g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N117	A-73 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N118	A-74 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
N119	A-75 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし	なし	C1/C2 60g/15g
NR1	R-1 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし		C1/C2 60g/15g
NR2	R-2 0.77g	B-4 0.2g	E-1 0.03g	なし		C1/C2 60g/15g

[0307] [評価]

上記レジスト組成物を用いて、下記の方法で評価した。

[0308] [レジストパターン（ラインアンドスペースパターン）の形成／EUV露光（溶剤現像）]

[0309] シリコンウェハ上に有機反射防止膜形成用組成物ARC29SR（Brewe r社製）を塗布し、205℃で60秒間ベークし、厚み86nmの反射防止膜をシリコンウェハ上に形成した。次いで、反射防止膜上に、上記表2

に示すレジスト組成物を塗布し、120℃で60秒間に亘ってベークし、シリコンウェハ上に、厚み40nmのレジスト膜を形成した。

[0310] EUV露光装置（Exitech社製 Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupole、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36）を用いて、露光マスク（ライン／スペース＝1／1を有するマスク）を使用して、レジスト膜を備えるシリコンウェハをパターン露光した。パターン露光後、加熱したホットプレート上に、露光後のレジスト膜を備えるシリコンウェハを、シリコンウェハ面を下にして載置し、表3中に記載の温度で60秒間ベークした。ベーク後のレジスト膜を、表3に記載の現像液で30秒間パドル現像して、その後、表3に記載のリンス液でリンスした。次いで、2000rpmの回転数で30秒間ウェハを回転させた後、線幅16～30nmまでの1：1ラインアンドスペースパターンを得た。なお後述の解像性及びスカムを評価する際の最適露光量（Eopt）は、線幅30nmの1：1ラインアンドスペースパターンを解像する時の照射エネルギーをとした。

[0311] [レジストパターンの評価／EUV露光]

レジストパターンの性能評価は走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製S-9380II）を用いて行った。

[0312] <解像性>

最適露光量（Eopt）で各レジスト膜を露光し、線幅16～30nmまでの1：1ラインアンドスペースパターンを、形成する際の限界解像度（倒れずに分離解像する最小の線幅）を解像性（nm）とした。この値が小さいほど、レジスト膜は優れた解像性を有しており、好ましい。

[0313] <スカム評価>

上記、解像性評価において、スカムを以下のように評価した。

A：スカムが全く見られなかった。

B：限界解像度よりも広い線幅においてスカムが見られた。

[0314] [レジストパターン（ラインアンドスペースパターンの形成）／EUV露光]

〔アルカリ現像〕

表3に記載の現像液に代えて、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（2.38質量%、表4中ではTMAHと表記した。）を用い、表3に記載のリンス液に代えて純水を用いた以外は、上記と同様の手順に従って、1:1ラインアンドスペースパターンを形成し、解像性、及び、スカムを評価した。結果を表4に示した。

[0315] 〔電子線（EB）照射装置を用いた場合の評価〕

EUV露光装置の代わりに電子線照射装置（（株）JEOL製JBX6000；加速電圧50keV）を用いて、2.5nm刻みで線幅18~30nmのラインアンドスペースパターン（長さ方向0.2mm、描画本数40本）が形成されるように照射量を変えて露光したことを除いては、上記と同様の方法により、パターンを形成し、解像性、及び、スカムを評価した。なお、現像液、及び、リンス液としては、それぞれ表5、及び、表6に記載したものを使用した。

[0316]

[表15]

表3(その1) EUV評価結果	レジスト 組成物	PEB (°C)	現像液	リンス液	限界解像度 (nm)	スカム
実施例1E	N1	90	G1	なし	16	A
実施例2E	N1	90	G1	G5	16	A
実施例3E	N1	90	G1	G6	16	A
実施例4E	N2	90	G1	なし	16	A
実施例5E	N3	90	G1	なし	17	A
実施例6E	N4	90	G1	なし	16	A
実施例7E	N5	90	G1	なし	16	A
実施例8E	N6	90	G1	なし	16	A
実施例9E	N7	90	G1	なし	16	A
実施例10E	N8	90	G1	なし	16	A
実施例11E	N9	90	G1	なし	16	A
実施例12E	N10	90	G1	なし	18	A
実施例13E	N11	90	G1	なし	19	A
実施例14E	N12	90	G1	なし	22	A
実施例15E	N13	90	G1	なし	17	A
実施例16E	N13	90	G4	なし	16	A
実施例17E	N13	90	G4	G6	16	A
実施例18E	N13	90	G3	なし	16	A
実施例19E	N14	90	G1	なし	17	A
実施例20E	N15	90	G1	なし	17	A
実施例21E	N16	90	G1	なし	17	A
実施例22E	N17	90	G1	なし	20	A
実施例23E	N18	90	G1	なし	19	A
実施例24E	N19	100	G1	なし	17	A
実施例25E	N19	90	G2	なし	17	A
実施例26E	N25	90	G1	なし	17	A
実施例27E	N26	90	G1	なし	17	A
実施例28E	N27	85	G1	なし	16	A
実施例29E	N28	80	G1	なし	17	A
実施例30E	N28	80	G4	なし	16	A
実施例31E	N29	90	G1	なし	17	A
実施例32E	N30	110	G1	なし	17	A
実施例33E	N36	85	G1	なし	16	A
実施例34E	N37	90	G4	なし	19	A
実施例35E	N38	90	G1	なし	16	A
実施例36E	N38	90	G1	G6	16	A
実施例37E	N39	90	G1	なし	16	A
実施例38E	N40	90	G1	なし	17	A
実施例39E	N41	90	G1	なし	16	A
実施例40E	N42	90	G1	なし	16	A

[表16]

表3(その2) EUV評価結果	レジスト 組成物	PEB (°C)	現像液	リンス液	限界解像度 (nm)	スカム
実施例41E	N43	90	G1	なし	18	A
実施例42E	N44	90	G4	なし	16	A
実施例43E	N47	85	G1	なし	16	A
実施例44E	N51	100	G1	なし	17	A
実施例45E	N52	100	G1	なし	17	A
実施例46E	N53	90	G1	なし	17	A
実施例47E	N56	90	G1	なし	17	A
実施例48E	N56	90	G4	なし	16	A
実施例49E	N56	90	G4	G5	16	A
実施例50E	N57	90	G1	なし	17	A
実施例51E	N58	90	G1	なし	18	A
実施例52E	N60	85	G1	なし	17	A
実施例53E	N64	80	G1	なし	16	A
実施例54E	N65	80	G1	なし	16	A
実施例55E	N66	90	G1	なし	17	A
実施例56E	N66	90	G1	G5	16	A
実施例57E	N66	90	G1	G6	16	A
実施例58E	N67	90	G1	なし	17	A
実施例59E	N68	90	G1	なし	17	A
実施例60E	N69	90	G1	なし	17	A
実施例61E	N70	90	G1	なし	18	A
実施例62E	N71	90	G1	なし	19	A
実施例63E	N72	90	G1	なし	18	A
実施例64E	N73	90	G1	なし	18	A
実施例65E	N73	90	G3	なし	18	A
実施例66E	N74	90	G1	なし	18	A
実施例67E	N77	90	G1	なし	17	A
実施例68E	N78	90	G1	なし	16	A
実施例69E	N82	90	G4	なし	18	A
実施例70E	N85	90	G4	なし	16	A
実施例71E	N86	90	G4	なし	16	A
実施例72E	N87	85	G4	なし	16	A
実施例73E	N88	110	G4	なし	17	A
実施例74E	N91	85	G1	なし	21	A
実施例75E	N92	90	G1	なし	17	A
実施例76E	N98	90	G1	なし	21	A
実施例77E	N99	100	G1	なし	19	A
実施例78E	N100	90	G1	なし	21	A
実施例79E	N101	90	G1	なし	17	A
実施例80E	N107	90	G1	なし	22	A
実施例81E	N108	90	G1	なし	18	A
実施例82E	N108	90	G1	G6	18	A
実施例83E	N109	90	G1	なし	18	A
実施例84E	N110	90	G1	なし	18	A
実施例85E	N113	110	G1	なし	18	A
実施例86E	N115	90	G1	なし	17	A
実施例87E	N116	90	G1	なし	16	A
実施例88E	N117	85	G1	なし	19	A
実施例89E	N118	90	G1	なし	18	A
比較例1ER	NR1	90	G1	なし	26	A
比較例2ER	NR2	90	G1	なし	19	B

[表17]

表4(EUV評価結果) (その1)	レジスト 組成物	PEB (°C)	現像液	リンス液	限界解像度 (nm)	スカム
実施例1EA	N1	90	TMAH	純水	17	A
実施例2EA	N2	90	TMAH	純水	17	A
実施例3EA	N5	90	TMAH	純水	17	A
実施例4EA	N6	90	TMAH	純水	17	A
実施例5EA	N9	90	TMAH	純水	17	A
実施例6EA	N10	90	TMAH	純水	18	A
実施例7EA	N11	90	TMAH	純水	20	A
実施例8EA	N12	90	TMAH	純水	21	A
実施例9EA	N19	100	TMAH	純水	17	A
実施例10EA	N19	90	TMAH	純水	17	A
実施例11EA	N20	90	TMAH	純水	17	A
実施例12EA	N21	90	TMAH	純水	17	A
実施例13EA	N22	90	TMAH	純水	17	A
実施例14EA	N23	90	TMAH	純水	17	A
実施例15EA	N24	90	TMAH	純水	17	A
実施例16EA	N25	90	TMAH	純水	17	A
実施例17EA	N26	90	TMAH	純水	17	A
実施例18EA	N30	110	TMAH	純水	17	A
実施例19EA	N31	90	TMAH	純水	17	A
実施例20EA	N32	80	TMAH	純水	20	A
実施例21EA	N33	80	TMAH	純水	20	A
実施例22EA	N34	85	TMAH	純水	17	A
実施例23EA	N35	85	TMAH	純水	17	A
実施例24EA	N37	90	TMAH	純水	19	A
実施例25EA	N45	90	TMAH	純水	17	A
実施例26EA	N46	90	TMAH	純水	17	A
実施例27EA	N47	85	TMAH	純水	17	A
実施例28EA	N48	85	TMAH	純水	17	A
実施例29EA	N49	85	TMAH	純水	19	A
実施例30EA	N50	85	TMAH	純水	19	A
実施例31EA	N51	100	TMAH	純水	17	A
実施例32EA	N52	100	TMAH	純水	17	A
実施例33EA	N54	85	TMAH	純水	17	A
実施例34EA	N55	110	TMAH	純水	17	A
実施例35EA	N59	90	TMAH	純水	17	A
実施例36EA	N60	85	TMAH	純水	17	A
実施例37EA	N61	85	TMAH	純水	19	A
実施例38EA	N62	85	TMAH	純水	19	A
実施例39EA	N63	90	TMAH	純水	17	A
実施例40EA	N64	80	TMAH	純水	17	A

[表18]

表4(EUV評価結果 (その2))	レジスト 組成物	PEB (°C)	現像液	リンス液	限界解像度 (nm)	スカム
実施例41EA	N65	80	TMAH	純水	17	A
実施例42EA	N75	90	TMAH	純水	17	A
実施例43EA	N76	90	TMAH	純水	17	A
実施例44EA	N77	90	TMAH	純水	17	A
実施例45EA	N78	90	TMAH	純水	17	A
実施例46EA	N79	85	TMAH	純水	19	A
実施例47EA	N80	85	TMAH	純水	18	A
実施例48EA	N81	85	TMAH	純水	17	A
実施例49EA	N83	85	TMAH	純水	17	A
実施例50EA	N84	85	TMAH	純水	17	A
実施例51EA	N89	90	TMAH	純水	18	A
実施例52EA	N90	90	TMAH	純水	18	A
実施例53EA	N93	90	TMAH	純水	18	A
実施例54EA	N94	90	TMAH	純水	18	A
実施例55EA	N95	85	TMAH	純水	18	A
実施例56EA	N96	85	TMAH	純水	19	A
実施例57EA	N97	85	TMAH	純水	19	A
実施例58EA	N102	90	TMAH	純水	18	A
実施例59EA	N103	90	TMAH	純水	18	A
実施例60EA	N104	110	TMAH	純水	21	A
実施例61EA	N105	85	TMAH	純水	19	A
実施例62EA	N106	90	TMAH	純水	21	A
実施例63EA	N111	90	TMAH	純水	18	A
実施例64EA	N112	90	TMAH	純水	18	A
実施例65EA	N113	110	TMAH	純水	18	A
実施例66EA	N114	85	TMAH	純水	19	A
実施例67EA	N119	85	TMAH	純水	18	A
比較例1EA	NR1	90	TMAH	純水	27	A
比較例2EA	NR2	90	TMAH	純水	20	B

[0317]

[表19]

表5(EB評価結果)	レジスト組成物	PEB(°C)	現像液	リンス液	限界解像度(nm)	スカム
実施例1EB	N1	90	G1	なし	19	A
実施例2EB	N1	90	G1	G5	18	A
実施例3EB	N1	90	G1	G6	18	A
実施例4EB	N7	90	G1	なし	18	A
実施例5EB	N9	90	G1	なし	19	A
実施例6EB	N10	90	G1	なし	20	A
実施例7EB	N11	90	G1	なし	22	A
実施例8EB	N12	90	G1	なし	23	A
実施例9EB	N13	90	G4	なし	19	A
実施例10EB	N15	90	G1	なし	19	A
実施例11EB	N17	90	G1	なし	22	A
実施例12EB	N19	100	G1	なし	19	A
実施例13EB	N27	85	G1	なし	19	A
実施例14EB	N36	85	G1	なし	19	A
実施例15EB	N37	90	G4	なし	21	A
実施例16EB	N38	90	G1	なし	19	A
実施例17EB	N39	90	G1	なし	19	A
実施例18EB	N40	90	G1	なし	19	A
実施例19EB	N43	90	G1	なし	20	A
実施例20EB	N47	85	G1	なし	19	A
実施例21EB	N53	90	G1	なし	19	A
実施例22EB	N56	90	G1	なし	19	A
実施例23EB	N58	90	G1	なし	20	A
実施例24EB	N64	80	G1	なし	19	A
実施例25EB	N66	90	G1	なし	19	A
実施例26EB	N68	90	G1	なし	19	A
実施例27EB	N70	90	G1	なし	20	A
実施例28EB	N71	90	G1	なし	22	A
実施例29EB	N72	90	G1	なし	20	A
実施例30EB	N73	90	G1	なし	20	A
実施例31EB	N74	90	G1	なし	20	A
実施例32EB	N77	90	G1	なし	19	A
実施例33EB	N82	90	G4	なし	19	A
実施例34EB	N85	90	G4	なし	19	A
実施例35EB	N87	85	G4	なし	19	A
実施例36EB	N88	110	G4	なし	19	A
実施例37EB	N91	85	G1	なし	24	A
実施例38EB	N92	90	G1	なし	19	A
実施例39EB	N98	90	G1	なし	23	A
実施例40EB	N99	100	G1	なし	21	A
実施例41EB	N100	90	G1	なし	25	A
実施例42EB	N101	90	G1	なし	20	A
実施例43EB	N107	90	G1	なし	24	A
実施例44EB	N108	90	G1	なし	20	A
実施例45EB	N109	90	G1	なし	20	A
実施例46EB	N110	90	G1	なし	20	A
実施例47EB	N113	110	G1	なし	20	A
実施例48EB	N115	90	G1	なし	19	A
実施例49EB	N116	90	G1	なし	19	A
実施例50EB	N117	85	G1	なし	21	A
実施例51EB	N118	90	G1	なし	20	A
比較例1EBR	NR1	90	G1	なし	29	A
比較例2EBR	NR2	90	G1	なし	21	B

[表20]

表6(EB評価結果)	レジスト組成物	PEB(°C)	現像液	リンス液	限界解像度(nm)	スカム
実施例1EC	N1	90	TMAH	純水	20	A
実施例2EC	N2	90	TMAH	純水	20	A
実施例3EC	N5	90	TMAH	純水	19	A
実施例4EC	N9	90	TMAH	純水	20	A
実施例5EC	N10	90	TMAH	純水	21	A
実施例6EC	N11	90	TMAH	純水	23	A
実施例7EC	N12	90	TMAH	純水	24	A
実施例8EC	N19	90	TMAH	純水	20	A
実施例9EC	N21	90	TMAH	純水	20	A
実施例10EC	N22	90	TMAH	純水	20	A
実施例11EC	N23	90	TMAH	純水	20	A
実施例12EC	N25	90	TMAH	純水	20	A
実施例13EC	N26	90	TMAH	純水	20	A
実施例14EC	N32	80	TMAH	純水	22	A
実施例15EC	N33	80	TMAH	純水	22	A
実施例16EC	N34	85	TMAH	純水	20	A
実施例17EC	N37	90	TMAH	純水	22	A
実施例18EC	N45	90	TMAH	純水	19	A
実施例19EC	N47	85	TMAH	純水	20	A
実施例20EC	N49	85	TMAH	純水	22	A
実施例21EC	N55	110	TMAH	純水	20	A
実施例22EC	N59	90	TMAH	純水	20	A
実施例23EC	N61	85	TMAH	純水	22	A
実施例24EC	N63	90	TMAH	純水	20	A
実施例25EC	N66	90	TMAH	純水	20	A
実施例26EC	N70	90	TMAH	純水	21	A
実施例27EC	N71	90	TMAH	純水	23	A
実施例28EC	N72	90	TMAH	純水	21	A
実施例29EC	N75	90	TMAH	純水	19	A
実施例30EC	N76	90	TMAH	純水	19	A
実施例31EC	N77	90	TMAH	純水	20	A
実施例32EC	N79	85	TMAH	純水	22	A
実施例33EC	N80	85	TMAH	純水	21	A
実施例34EC	N83	85	TMAH	純水	20	A
実施例35EC	N89	90	TMAH	純水	21	A
実施例36EC	N93	90	TMAH	純水	21	A
実施例37EC	N96	85	TMAH	純水	22	A
実施例38EC	N102	90	TMAH	純水	21	A
実施例39EC	N106	90	TMAH	純水	24	A
実施例40EC	N111	90	TMAH	純水	21	A
実施例41EC	N114	85	TMAH	純水	22	A
実施例42EC	N119	85	TMAH	純水	21	A
比較例1ECR	NR1	90	TMAH	純水	30	A
比較例2ECR	NR2	90	TMAH	純水	22	B

[0318] 表4～6に示した結果から、各実施例のレジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜は、優れた解像性を有していた。言い換えれば、限界解像度が小さく、現像時における未露光部の残渣（スカム）の発生が抑制されていた

。

一方、繰返し単位（a）を含有しない（複数のヒドロキシル基を含有しない）樹脂を含有するレジスト組成物NR1を用いた比較例では、形成されたレジスト膜は、限界解像度が大きく、本発明の効果を有していなかった。

また、第一工程、及び、第二工程を経ずに製造した樹脂（R-2）を含有するレジスト組成物NR2を用いた比較例では、形成されたレジスト膜は、限界解像度は小さいものの、現像後、未露光部に残渣（スカム）が生じ、本発明の効果を有していなかった。

[0319] また、酸の作用により分解して極性基を生じる基を含有する繰返し単位が、一般式（3）で表される実施例1E；実施例1EA；実施例1EB；実施例1ECのレジスト組成物は、それぞれ、実施例34E；実施例20EA、実施例21EA、実施例24EA、実施例29EA、実施例30EA、実施例37EA、実施例38EA、実施例46EA、実施例47EA、実施例56EA、及び、実施例57EA；実施例15EB；実施例14EC、実施例15EC、実施例17EC、実施例20EC、実施例23EC、実施例37EC、及び、41ECのレジスト組成物と比較して、得られるレジスト膜が、より小さい限界解像度を有し、より優れた解像性を有していた。

また、実施例47EAは、実施例46EAと比較して、一般式（3）で表される繰返し単位を含有する樹脂を多く含有しているため、より限界解像度が小さかった。

[0320] また、一般式（2）中のYが、一般式（4）で表され、第二工程において、-OYで表される基を塩基で脱保護した、実施例1E；実施例1EA；実施例1EB；実施例1ECのレジスト組成物は、それぞれ、実施例14E；実施例8EA；実施例8EB；実施例7ECのレジスト組成物と比較して、得られるレジスト膜が、より小さい限界解像度を有し、より優れた解像性を有していた。

[0321] また、第二工程において、-OYで表される基を共役酸の酸解離定数が6.0以上の塩基で脱保護した、実施例12E；実施例7EA；実施例7EB

；実施例 6 E C のレジスト組成物は、それぞれ、実施例 1 3 E ；実施例 8 E A ；実施例 8 E B ；実施例 7 E C のレジスト組成物と比較して、得られるレジスト膜が、より小さい限界解像度を有し、より優れた解像性を有していた。

また、第二工程において、 $-OY$ で表される基を共役酸の酸解離定数が 9 . 0 以上の塩基で脱保護した、実施例 1 E ；実施例 1 E A ；実施例 1 E B ；実施例 1 E C のレジスト組成物は、それぞれ、実施例 1 2 E ；実施例 7 E A ；実施例 7 E B ；実施例 6 E C のレジスト組成物と比較して、得られるレジスト膜が、より小さい限界解像度を有し、より優れた解像性を有していた。

[0322] また、一般式 (2) 中の Y が、一般式 (5) で表されるか、又は、一般式 (2) で表される繰り返し単位が一般式 (6) で表される場合に、第二工程において、 $-OY$ で表される基を酸で脱保護する、実施例 7 7 E ；実施例 4 0 E B のレジスト組成物は、それぞれ、実施例 7 4 E 、実施例 7 8 E ；実施例 3 7 E B 、及び、実施例 4 1 E B のレジスト組成物と比較して、得られるレジスト膜が、より小さい限界解像度を有し、より優れた解像性を有していた。

[0323] また、一般式 (2) で表される繰り返し単位が、一般式 (6) で表される場合に、第二工程において、 $-OY$ で表される基を酸で脱保護する、実施例 5 7 E ；実施例 2 5 E B のレジスト組成物は、それぞれ、実施例 7 7 E ；実施例 4 0 E B のレジスト組成物と比較して、得られるレジスト膜が、より小さい限界解像度を有し、より優れた解像性を有していた。

[0324] また、第二工程において、 $-OY$ で表される基を酸解離定数が $-1 . 0$ 以上の酸で脱保護した、実施例 6 1 E ；実施例 2 7 E B のレジスト組成物は、それぞれ、実施例 6 2 E ；実施例 2 8 E B のレジスト組成物と比較して、得られるレジスト膜が、より小さい限界解像度を有し、より優れた解像性を有していた。

また、第二工程において、 $-OY$ で表される基を酸解離定数が $1 . 0$ 以上の酸で脱保護した、実施例 6 0 E ；実施例 2 6 E のレジスト組成物は、実施

例 6 1 E ; 実施例 2 7 E B のレジスト組成物と比較して、得られるレジスト膜が、より小さい限界解像度を有し、より優れた解像性を有していた。

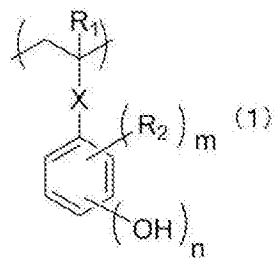
[0325] また、樹脂前駆体中における式 (2) で表される繰り返し単位の含有量が、樹脂前駆体の全繰り返し単位に対して 1 5 モル%以上である、実施例 1 E ; 実施例 1 E B のレジスト組成物は、それぞれ、実施例 2 2 E、及び、実施例 2 3 E ; 実施例 1 1 E B のレジスト組成物と比較して、得られるレジスト膜が、より小さい限界解像度を有し、より優れた解像性を有していた。

請求の範囲

[請求項1]

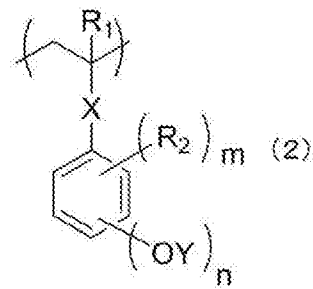
一般式（１）で表される繰り返し単位と、
 酸の作用により分解して極性基を生じる基を含有する繰り返し単位
 と、
 を含有する樹脂を製造する、樹脂の製造方法であって、
 一般式（２）で表される繰り返し単位と、
 酸の作用により分解して極性基を生じる基を含有する繰り返し単位
 と、
 を含有する樹脂前駆体を得る第一工程と、
 前記樹脂前駆体中の前記一般式（２）で表される繰り返し単位にお
 ける－ＯＹで表される基を、酸又は塩基で脱保護して、前記一般式（
 １）で表される繰り返し単位を得る第二工程と、
 を含有する、樹脂の製造方法。

[化1]



前記一般式（１）中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、又は、アルコキシカルボニル基を表し、 X は単結合、 $-COO-$ 、又は、 $-CONR_3-$ を表し、 R_2 は置換基を表し、 R_3 は水素原子、又は、アルキル基を表し、 n は２～５の整数を表し、 m は０～３の整数を表す。なお、複数ある R_2 は同一でも異なってもよい。

[化2]

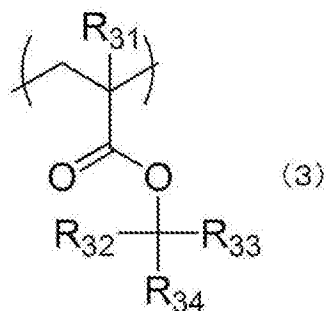


前記一般式（２）中、－ＯＹで表される基は、酸又は塩基の作用で脱保護してヒドロキシル基を生じる基であり、Ｙは保護基である。なお、２つの前記－ＯＹで表される基が互いにオルト位にある場合、２つの前記Ｙ同士は互いに結合して環を形成してもよい。また、 R_1 、 R_2 、 X 、 m 、及び、 n は、それぞれ前記一般式（１）における R_1 、 R_2 、 X 、 m 、及び、 n と同義である。

[請求項2]

前記酸の作用により分解して極性基を生じる基を含有する繰り返し単位が、一般式（３）で表される、請求項１に記載の樹脂の製造方法。

[化3]



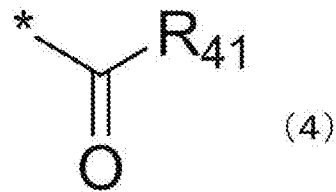
前記一般式（３）中、 R_{31} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、又は、アルコキシカルボニル基を表し、 R_{32} 、 R_{33} 、及び、 R_{34} はそれぞれ独立に、アルキル基、又は、シクロアルキル基を表し、 R_{33} と R_{34} は互いに結合して環を形成してもよい。

[請求項3]

前記Ｙが、一般式（４）で表され、前記第二工程において、前記－ＯＹで表される基を塩基で脱保護する、請求項１又は２に記載の樹脂

の製造方法。

[化4]



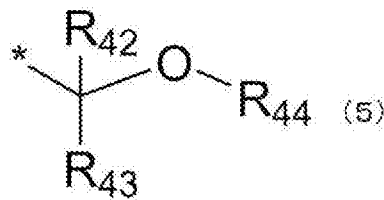
前記一般式（４）中、 R_{41} はアルキル基、シクロアルキル基、又は、アリール基を表す。また、*は酸素原子との結合位置を表す。

[請求項4] 前記塩基の共役酸の酸解離定数が6.0以上である、請求項3に記載の樹脂の製造方法。

[請求項5] 前記Yが下記一般式（５）で表され、かつ、前記第二工程において、前記－OYで表される基を酸で脱保護するか、又は、

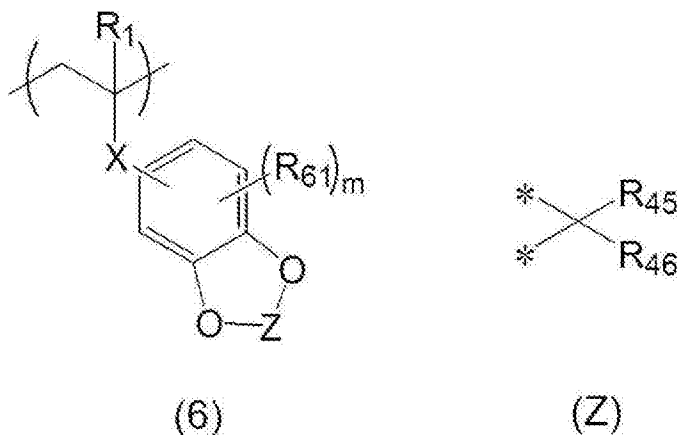
前記一般式（２）で表される繰り返し単位が一般式（６）で表され、かつ、前記第二工程において、－O－Z－O－で表される基を酸で脱保護する、請求項1又は2に記載の樹脂の製造方法。

[化5]



前記一般式（５）中、 R_{42} はアルキル基を表し、 R_{43} 、及び、 R_{44} は、それぞれ独立に、水素原子、又は、アルキル基を表す。また、 R_{42} と R_{44} とは、互いに結合して環を形成してもよい。また、*は酸素原子との結合位置を表す。

[化6]



前記一般式(6)中、 R_{61} は置換基を表し、 Z は、一般式(Z)で表される基を表し、 R_1 、 X 、及び、 m は、それぞれ前記一般式(1)における R_1 、 X 、及び、 m と同義である。前記一般式(Z)中、 R_{45} 及び R_{46} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又は、アルコキシ基を表す。ただし、 R_{45} 、及び、 R_{46} からなる群から選択される少なくとも一方は、アルキル基、又は、アルコキシ基である。なお*は酸素原子との結合位置を表す。

[請求項6] 前記一般式(2)で表される繰返し単位が、前記一般式(6)で表され、かつ、前記第二工程において、 $-O-Z-O-$ で表される基を酸で脱保護する、請求項5に記載の樹脂の製造方法。

[請求項7] 前記酸の酸解離定数が -1.0 以上である、請求項5又は6に記載の樹脂の製造方法。

[請求項8] 前記樹脂中における前記一般式(1)で表される繰返し単位の含有量が、前記樹脂の全繰返し単位に対して 15 モル%以上である、請求項1～7のいずれか一項に記載の樹脂の製造方法。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の製造方法により製造された樹脂と、

活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、を混合する工程を含有する、感活性光線性又は感放射線性組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/035839

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F8/12(2006.01)i, C08F212/14(2006.01)i, C08F220/16(2006.01)i,
C08F224/00(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(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. C08F8/12, C08F212/14, C08F220/16, C08F224/00, G03F7/038, G03F7/039,
G03F7/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	1994-2017

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2012-219162 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 12 November 2012, claims, paragraphs [0031], [0055], [0071]-[0073] (Family: none)	1-4, 8-9 6 5, 7
X Y A	JP 2012-219164 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 12 November 2012, claims, paragraphs [0031], [0056], [0072]-[0074] (Family: none)	1-2, 5, 7-9 6 3-4

☒ 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
13 November 2017 (13.11.2017)

Date of mailing of the international search report
28 November 2017 (28.11.2017)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/035839

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2009-086354 A (FUJIFILM CORP.) 23 April 2009, claims, paragraphs [0077], [0114], [0142]-[0143] (Family: none)	1-2, 5, 7-9 6 3-4
X Y A	JP 4982228 B1 (FUJIFILM CORP.) 27 April 2012, claims, paragraphs [0035], [0050] & JP 2008-250229 A & US 2008/0241749 A1 (claims, paragraphs [0058], [0092]) & EP 1975715 A2 & KR 10-2008-0089228 A & TW 200903164 A	1-2, 5, 7-9 6 3-4
X Y A	JP 5046965 B1 (FUJIFILM CORP.) 27 July 2012, claims, paragraphs [0035], [0040], [0059]-[0060] & JP 2008-268871 A & US 2008/0241743 A1 (claims, paragraphs [0063], [0071], [0093]-[0103]) & EP 1975713 A2 & KR 10-2008-0087763 A & TW 200903165 A	1-2, 5, 7-9 6 3-4
Y	JP 08-286375 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 01 November 1996, claims, paragraph [0013] (Family: none)	6
A	JP 2011-170315 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 01 September 2011, entire text & US 2011/0076617 A1 (whole document) & CN 102033426 A & KR 10-2011-0033794 A & TW 201116936 A	1-9
A	JP 2014-074893 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 24 April 2014, entire text & US 2014/0072914 A1 (whole document) & KR 10-2014-0035288 A & TW 201432384 A	1-9
A	JP 2011-053365 A (FUJIFILM CORP.) 17 March 2011, entire text & KR 10-2011-0023773 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F8/12(2006.01)i, C08F212/14(2006.01)i, C08F220/16(2006.01)i, C08F224/00(2006.01)i,
G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F8/12, C08F212/14, C08F220/16, C08F224/00, G03F7/038, G03F7/039, G03F7/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-219162 A (住友化学株式会社)	1-4, 8-9
Y	2012. 11. 12, 特許請求の範囲、段落 [0031]、[0055]、[0071] ~ [0073]	6
A	(ファミリーなし)	5, 7
X	JP 2012-219164 A (住友化学株式会社)	1-2, 5, 7-9
Y	2012. 11. 12, 特許請求の範囲、段落 [0031]、[0056]、[0072] ~ [0074]	6
A	(ファミリーなし)	3-4

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 11. 2017

国際調査報告の発送日

28. 11. 2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

柳本 航佑

4 J

5080

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
X Y A	JP 2009-086354 A (富士フイルム株式会社) 2009. 04. 23, 特許請求の範囲、段落 [0077]、[0114]、[0142] ~ [0143] (ファミリーなし)	1-2, 5, 7-9 6 3-4
X Y A	JP 4982228 B1 (富士フイルム株式会社) 2012. 04. 27, 特許請求の範囲、段落 [0035]、[0050] & JP 2008-250229 A & US 2008/0241749 A1 (Claims, paragraph [0058]、 [0092] & EP 1975715 A2 & KR 10-2008-0089228 A & TW 200903164 A	1-2, 5, 7-9 6 3-4
X Y A	JP 5046965 B1 (富士フイルム株式会社) 2012. 07. 27, 特許請求の範囲、段落 [0035]、[0040]、[0059] ~ [0060] & JP 2008-268871 A & US 2008/0241743 A1 (Claims, paragraph [0063]、 [0071]、[0093] ~ [0103]) & EP 1975713 A2 & KR 10-2008-0087763 A & TW 200903165 A	1-2, 5, 7-9 6 3-4
Y	JP 08-286375 A (信越化学工業株式会社) 1996. 11. 01, 特許請求の範囲、段落 [0013] (ファミリーなし)	6
A	JP 2011-170315 A (住友化学株式会社) 2011. 09. 01, 全文 & US 2011/0076617 A1 (whole document) & CN 102033426 A & KR 10-2011-0033794 A & TW 201116936 A	1-9
A	JP 2014-074893 A (信越化学工業株式会社) 2014. 04. 24, 全文 & US 2014/0072914 A1 (whole document) & KR 10-2014-0035288 A & TW 201432384 A	1-9
A	JP 2011-053365 A (富士フイルム株式会社) 2011. 03. 17, 全文 & KR 10-2011-0023773 A	1-9