

(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
2020年12月30日(30.12.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/262134 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 25/18 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C07C 381/12 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
C07D 217/08 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
C07D 327/04 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
C07D 327/06 (2006.01) *G03F 7/26* (2006.01)
C07D 333/46 (2006.01) *C07D 295/26* (2006.01)
C07D 411/06 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
C07D 493/18 (2006.01) *C07D 285/15* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/023711

(22) 国際出願日: 2020年6月17日(17.06.2020)

(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 2019-122354 2019年6月28日(28.06.2019) JP

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

(72) 発明者: 丹呉 直紘 (TANGO Naohiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 山本 慶 (YAMAMOTO Kei); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 王 惠瑜 (OU Keiyu); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (ITO HIDEAKI et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 ザイマックス岩本町ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: PURIFICATION METHOD FOR ACTINIC RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, PATTERN-FORMING METHOD, AND PRODUCTION METHOD FOR ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a purification method for an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition which can be used to form a pattern in which defects are inhibited. The present invention also addresses another problem of providing: a pattern-forming method including a purification step based on the purification method; and a method for producing an electronic device using the pattern-forming method. The purification method according to the present invention is for an actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition containing at least a resin having polarity which increases due to action of an acid, a compound which generates an acid due to irradiation with an actinic ray or a radiation, and a solvent, wherein the compound which generates an acid due to irradiation with an actinic ray or a radiation, includes one or more compounds selected from the group consisting of compounds (I)-(III), and the method comprises step X for filtering the actinic ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition through two or more filters.

(57) 要約: 本発明の課題は、欠陥が抑制されたパターンを形成し得る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法を提供することである。また、本発明の他の課題は、上記精製方法に基づく精製工程を含むパターン形成方法、及び、上記パターン形成方法を用いた電子デバイスの製造方法を提供することである。本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法は、酸の作用により極性が増大する樹脂と、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、溶剤と、を少なくとも含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法であり、上記活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物が、化合物(Ⅰ)～化合物(Ⅲ)からなる群より選ばれる1種以上の化合物を含み、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を2種以上のフィルタに通過させてろ過する工程Xを含む。

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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法、パターン形成方法、電子デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] K r F エキシマレーザー（248 nm）用レジスト以降、光吸収による感度低下を補うべく、化学増幅を利用したパターン形成方法が用いられている。例えば、ポジ型の化学増幅法では、まず、露光部に含まれる光酸発生剤が、光照射により分解して酸を発生する。そして、露光後のベーク（P E B : P o s t E x p o s u r e B a k e）過程等において、発生した酸の触媒作用により、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下「レジスト組成物」ともいう。）に含まれる樹脂が有するアルカリ不溶性の基をアルカリ可溶性の基に変化させる等して現像液に対する溶解性を変化させる。その後、例えば塩基性水溶液を用いて、現像を行う。これにより、露光部を除去して、所望のパターンを得る。

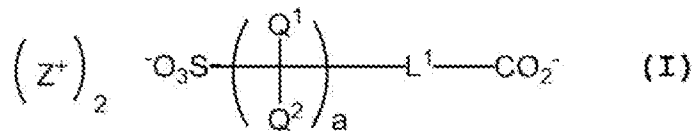
半導体素子の微細化のために、露光光源の短波長化及び投影レンズの高開口数（高 N A）化が進み、現在では、193 nm の波長を有する A r F エキシマレーザーを光源とする露光機が開発されている。

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

[0003] 例えば、特許文献 1 では、レジスト組成物に使用する成分として、下記式（1）で表される塩を含む酸発生剤が開示されている。

[0004]

[化1]



先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2015-024989号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らは、特許文献1に記載されたレジスト組成物について検討したところ、上記レジスト組成物を用いてパターンを形成した際、パターンに欠陥が多く発生していることを知見した。つまり、上記レジスト組成物の製造に際して、形成されるパターンの欠陥を抑制する更なる改善が必要であることを明らかとした。

[0007] そこで、本発明は、欠陥が抑制されたパターンを形成し得る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法を提供することを課題とする。

また、本発明は、上記精製方法に基づく精製工程を含むパターン形成方法、及び、上記パターン形成方法を用いた電子デバイスの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明を完成させた。すなわち、以下の構成により上記課題を解決できることを見出した。

[0009] 〔1〕 酸の作用により極性が増大する樹脂と、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、溶剤と、を少なくとも含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法であり、

上記活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物が、後述する化合物(Ⅰ)～化合物(Ⅲ)からなる群より選ばれる1種以上の化合物

を含み、

上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を2種以上のフィルタに通過させてろ過する工程Xを含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法。

〔2〕 上記フィルタの臨界表面張力が $10 \sim 90 \text{ dyne/cm}$ である、〔1〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法。

〔3〕 上記フィルタのうちの少なくとも1種の臨界表面張力が、 $40 \sim 90 \text{ dyne/cm}$ である、〔1〕又は〔2〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法。

〔4〕 上記フィルタのうちの少なくとも1種の臨界表面張力が $40 \sim 90 \text{ dyne/cm}$ であり、上記フィルタのうちの少なくとも1種の臨界表面張力が $10 \sim 39 \text{ dyne/cm}$ である、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法。

〔5〕 上記工程Xが、流路に配置された2種以上のフィルタに上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を通過させてろ過した後、上記フィルタを通過した上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を更に同じフィルタに導いて再度ろ過を行う工程X2である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法。

〔6〕 上記工程Xの前に、上記工程Xにて使用される上記フィルタを有機溶剤に浸漬する工程Yを有する、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法。

〔7〕 上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が有機溶剤を含み、上記フィルタを浸漬する有機溶剤と、上記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に含まれる有機溶剤とが同じ種類である、〔6〕に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法。

〔8〕 〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法により、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を精製する工程と、

上記精製された感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、支持体上にレジスト膜を形成する工程と、

上記レジスト膜を露光する工程と、

上記露光されたレジスト膜を、現像液を用いて現像する工程と、を有する、パターン形成方法。

〔９〕 〔８〕に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

[0010] 本発明によれば、欠陥が抑制されたパターンを形成し得る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法を提供できる。

また、本発明によれば、上記精製方法に基づく精製工程を含むパターン形成方法、及び、上記パターン形成方法を用いた電子デバイスの製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]工程×１の実施形態の一例を説明するための装置の概略図である。

[図2]工程×２の実施形態の一例を説明するための装置の概略図である。

[図3]パターン形成後欠陥評価の評価方法を説明するための模式図であり、観察される欠陥の一例である。

[図4]パターン形成後欠陥評価の評価方法を説明するための模式図であり、観察される欠陥の他の一例である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明に係る、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法、パターン形成方法、及び電子デバイスの製造方法について詳細に説明する。

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

本明細書中における基（原子団）の表記について、本発明の趣旨に反しない限り、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さない基と共に置換基を有する基をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有

さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含する。また、本明細書中における「有機基」とは、少なくとも1個の炭素原子を含む基をいう。

置換基は、特に断らない限り、1価の置換基が好ましい。

本明細書中における「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光：Extreme Ultraviolet）、X線、及び電子線（EB：Electron Beam）等を意味する。本明細書中における「光」とは、活性光線又は放射線を意味する。

本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線、X線、及びEUV光等による露光のみならず、電子線、及びイオンビーム等の粒子線による描画も含む。

本明細書において、「～」とはその前後に記載される数値を下限值及び上限値として含む意味で使用される。

本明細書において表記される二価の基の結合方向は、特に断らない限り制限されない。例えば、「X-Y-Z」なる一般式で表される化合物中の、Yが-COO-である場合、Yは、-CO-O-であってもよく、-O-CO-O-であってもよい。また、上記化合物は「X-CO-O-Z」であってもよく「X-O-CO-Z」であってもよい。

[0013] 本明細書において、（メタ）アクリレートはアクリレート及びメタクリレートを表し、（メタ）アクリルはアクリル及びメタクリルを表す。

本明細書において、樹脂の重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）、及び分散度（分子量分布ともいう）（Mw/Mn）は、GPC（Gel Permeation Chromatography）装置（東ソー製HLC-8120GPC）によるGPC測定（溶媒：テトラヒドロフラン、流量（サンプル注入量）：10μL、カラム：東ソー社製TSK gel Multipore HXL-M、カラム温度：40℃、流速：1.0mL

／分、検出器：示差屈折率検出器（Refractive Index Detector））によるポリスチレン換算値として定義される。

[0014] 本明細書において酸解離定数（ pK_a ）とは、水溶液中での酸解離定数（ pK_a ）を表し、具体的には、下記ソフトウェアパッケージ1を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を、計算により求められる値である。本明細書中に記載した酸解離定数（ pK_a ）の値は、全て、このソフトウェアパッケージを用いて計算により求めた値を示す。

[0015] ソフトウェアパッケージ1： Advanced Chemistry Development（ACD/Labs） Software V8.14 for Solaris（1994–2007 ACD/Labs）。

[0016] 一方で、酸解離定数（ pK_a ）は、分子軌道計算法によっても求められる。この具体的な方法としては、熱力学サイクルに基づいて、水溶液中における H^+ 解離自由エネルギーを計算することで算出する手法が挙げられる。 H^+ 解離自由エネルギーの計算方法については、例えばDFT（密度汎関数法）により計算することができるが、他にも様々な手法が文献等で報告されており、これに制限されるものではない。なお、DFTを実施できるソフトウェアは複数存在するが、例えば、Gaussian16が挙げられる。

[0017] 本明細書中の酸解離定数（ pK_a ）とは、上述した通り、ソフトウェアパッケージ1を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を計算により求められる値を指すが、この手法により酸解離定数（ pK_a ）が算出できない場合には、DFT（密度汎関数法）に基づいてGaussian16により得られる値を採用するものとする。

また、本明細書中の酸解離定数（ pK_a ）は、上述した通り「水溶液中での酸解離定数（ pK_a ）」を指すが、水溶液中での酸解離定数（ pK_a ）が算出できない場合には、「ジメチルスルホキシド（DMSO）溶液中での酸解離定数（ pK_a ）」を採用するものとする。

[0018] 本明細書において、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

[0019] 「感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法」

本発明の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法（以下「本発明の精製方法」ともいう。）は、酸の作用により極性が増大する樹脂（以下「酸分解性樹脂」又は「樹脂（A）」ともいう。）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（以下「光酸発生剤」ともいう。）と、溶剤と、を少なくとも含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下「レジスト組成物」ともいう。）の精製方法に関する。

本発明の精製方法の第1の特徴点としては、光酸発生剤が、後述する化合物（I）～化合物（III）からなる群より選ばれる1種以上の光酸発生剤（以下「特定光酸発生剤」ともいう。）を含む点が挙げられる。また、本発明の精製方法の第2の特徴点としては、精製の対象となるレジスト組成物を2種以上のフィルタに通過させてろ過する工程Xを含む点が挙げられる。

[0020] 今般、本発明者らは、特許文献1にて使用される上記一般式（I）で表される光酸発生剤の如く、分子内に多価（例えば2価）の塩構造を含む光酸発生剤は、レジスト組成物中において上記塩構造に起因して光酸発生剤同士での凝集体及び／又は他の配合成分との凝集体を形成し易く、この結果として、パターンを形成した際に欠陥が多く発生することを知見した。

本発明者らは上記知見に対して鋭意検討を行ったところ、分子内に多価の塩構造を含む光酸発生剤である特定酸発生剤を含むレジスト組成物においては、上記レジスト組成物を2種以上のフィルタに通過させてろ過する工程Xを実施することにより、得られるパターンの欠陥発生量を顕著に低減できることを明らかとした。

この作用機序は明らかではないが、上記工程Xによれば、レジスト組成物に含まれる特定光酸発生剤の凝集性が緩和され、結果として、特定光酸発生剤同士及び／又は特定光酸発生剤と他の配合成分との凝集体の形成が抑制されるためと推測される。

[0021] また、後述するように、上記工程Xにおいて使用されるフィルタの臨界表面張力は、 $10 \sim 90 \text{ dyne/cm}$ であることが好ましい。特に、上記工程Xにおいて使用されるフィルタのうちの少なくとも1種の臨界表面張力が $40 \sim 90 \text{ dyne/cm}$ である場合（なかでも、上記工程Xにおいて使用されるフィルタのうち、少なくとも1種のフィルタの臨界表面張力が $40 \sim 90 \text{ dyne/cm}$ であり、少なくとも1種のフィルタの臨界表面張力が $10 \sim 39 \text{ dyne/cm}$ である場合）、得られるパターンの欠陥抑制性がより優れることを確認している。

[0022] また、後述するように、本発明の精製方法が、精製方法T1であるか、又は精製方法T2（好ましくは精製方法T3）である場合、得られるパターンの欠陥抑制性がより優れることを確認している。

[0023] 以下において、本発明の精製方法が含む工程Xについて説明する。

[0024] [工程X]

工程Xは、レジスト組成物を2種以上のフィルタ（以下「フィルタX」ともいう。）に通過させてろ過する工程である。

ここで、「ろ過」という用語には、通常使用される化学的な「ろ過」（「多孔質性物質の膜や相を用いて流動体の相〔気体若しくは液体〕だけを透過させ、半固相若しくは固体を流動体の相から分離すること」化学大事典9 昭和37年7月31日発行 共立出版株式会社）の意味に加えて、単に「フィルタを通過させる」場合、すなわち膜等の分離部材を通過させることによって分離部材によってトラップされた半固相もしくは固体が視覚的に確認できない場合等も含むものとする。

また、本発明において、フィルタを通過させるレジスト組成物は、製品と同様の濃度のレジスト組成物でもよいし、希釈前の固形分濃度の比較的高い、いわゆる「原液」も含む概念とする。また、本明細書においては、特に原液と製品と同様の濃度のものとを区別していない場合は、原液を含む概念として記載されているものとする。

[0025] また、「2種以上のフィルタ」とは、表面臨界張力が異なるフィルタを意

図する。つまり、工程Xにおいては、表面臨界張力が異なる2種以上のフィルタを使用する。したがって、例えば、表面臨界張力さえ異なっていれば、素材及び孔径等のその他の構成が同一であってもよい。

[0026] 以下においては、まず、フィルタXについて説明した後、手順について説明する。

フィルタXの構造としては特に制限されず、例えば、樹脂等から形成された膜（以下「樹脂膜」ともいう。）であってもよいし、及び樹脂膜と上記樹脂膜を支持する支持部材とから構成されたものであってもよい。

[0027] 上記フィルタXの素材としては特に制限されないが、例えば、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、及びポリイミド樹脂等の樹脂が挙げられる。

上記ポリアミド樹脂としては、ナイロン（ナイロンとしては、ナイロン6、ナイロン66、及びナイロン46等が挙げられる。）が好ましい。

上記ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン（PE）又はポリプロピレン（PP）が好ましい。

上記フッ素樹脂としては、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）が好ましい。

[0028] また、上記フィルタXとしては、上述したポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、及びポリイミド樹脂等の樹脂から形成された樹脂膜であってもよいし、上記樹脂膜と上記樹脂膜を支持する支持部材とから構成されたものであってもよい。

[0029] フィルタXの孔径としては特に制限されないが、ろ過効率の観点から、例えば、 $0.5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.4\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.3\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。孔径の下限值は特に制限されないが、例えば、 $0.001\mu\text{m}$ 以上である。なお、本明細書において、「孔径」とは、メーカーの公称径値を意図する。

[0030] フィルタXとしては、なかでも、形成されるパターン of の欠陥抑制性がより優れる点で、臨界面張力が $10\sim 90\text{dyne/cm}$ のものが好ましい。

ここで「臨界面張力」とは、表面張力（ γ ）既知の複数の測定標準液体

物質を用いて固体表面の接触角 (θ) を各々測定し、その「 $\cos \theta$ 」対「表面張力 (γ)」をプロット (Zisman プロット) し、固／液体の接触角で $\cos \theta = 1$ を与えるときの表面張力 γ_{LV} の外挿値をいう。

なお、本明細書における「臨界表面張力」とは、メーカーの公称値を意図する。メーカーの公称値がない場合、測定標準液体物質として水及びヨードメタンを使用し、且つ温度 23℃、湿度 40% の条件下にて上記方法により測定される値を意図する。

[0031] フィルタ X の臨界表面張力が 10～90 dyne/cm である場合に、形成されるパターンの欠陥抑制性がより優れるのは、下記理由によると推測される。

フィルタを通過する対象物は、その表面張力が、フィルタにおける臨界表面張力と近いときに、フィルタとの親和性が高くなり、フィルタに吸着されやすい傾向がある。対象物の表面張力は、素材によって異なる。素材固有の表面張力に適合した臨界表面張力を備えるフィルタにより、所望の対象物のみを除去することができる。より具体的には、界面活性剤及び気泡を例に挙げて説明すると、界面活性剤と気泡との表面張力はそれぞれ異なる。従って、フィルタの臨界表面張力を、界面活性剤の表面張力の適合範囲から外し、且つ気泡の表面張力に適合するように制御すれば、界面活性剤を吸着させずに気泡のみを吸着できる。

本発明者らの検討によれば、フィルタ X の臨界表面張力が 10～90 dyne/cm である場合（特に、フィルタ X の臨界表面張力が 40～90 dyne/cm である場合）、特定光酸発生剤を起因とする凝集物の表面張力に適合し、凝集物がフィルタ X に吸着され易いと考えられる。

[0032] 臨界表面張力が 10～90 dyne/cm であるフィルタとしては、例えば、支持部材に支持されたナイロン膜（臨界表面張力：77 dyne/cm）、ナイロン膜単体（臨界表面張力：46 dyne/cm）、支持部材に支持されたポリエチレン膜（臨界表面張力：36 dyne/cm）、支持部材に支持された PTFE（臨界表面張力：28 dyne/cm）、PTFE 膜

単体（臨界表面張力：18.5 dyne/cm）、及びポリイミド膜単体（臨界表面張力：45 dyne/cm）等が挙げられる。

[0033] 特定光酸発生剤を起因とする凝集物がフィルタXにより吸着しやすく、形成されるパターンの欠陥抑制性がより優れる点で、フィルタXのうちの少なくとも1種の臨界表面張力が、40～90 dyne/cmであることが好ましく、フィルタXのうちの少なくとも1種の臨界表面張力が40～90 dyne/cmであり、且つフィルタXのうちの少なくとも1種の臨界表面張力が10～39 dyne/cmであることがより好ましい。

また、工程Xにおいて、臨界表面張力が10～90 dyne/cmを満たすフィルタを2種以上使用する場合、臨界表面張力の最も大きいフィルタの臨界表面張力と、臨界表面張力の最も小さいフィルタの臨界表面張力との差が、8 dyne/cm以上であることが好ましい。なお、上記差の上限値としては特に制限されないが、50 dyne/cm以下であることが好ましい。

[0034] 工程Xで使用するフィルタXの枚数は特に制限されないが、例えば、2枚以上が好ましく、3枚以上がより好ましい。上限値としては特に制限されないが、例えば、10枚以下が好ましく、6枚以下がより好ましい。なお、工程Xで使用するフィルタXのうち2種以上の臨界表面張力が互いに異なっていさえすれば、その他のフィルタXの臨界表面張力は同一であっても異なってもよい。

[0035] 以下において、工程Xの具体的な手順について説明する。

[0036] 工程Xは、15～25℃の温度環境下にて実施されることが好ましい。

[0037] 工程Xにおいて、各フィルタX間の差圧（各フィルタX前後の圧力損失を意図する。）は、0.3 MPa以下が好ましく、0.2 MPa以下がより好ましく、0.1 MPa未満が更に好ましい。下限とは特に制限されないが、0 MPaが挙げられる。

また、工程Xにおいて、レジスト組成物が、流路に配置されたフィルタのうち最上流側のフィルタを通過する前と、最下流側のフィルタを通過した後

との差圧は、0.3 MPa以下が好ましく、0.2 MPa以下がより好ましく、0.1 MPa未満が更に好ましい。下限は特に制限されないが、0 MPaが挙げられる。

[0038] 工程Xとしては、具体的に、下記工程X1及び下記工程X2が挙げられる。形成されるパターンの欠陥抑制性により優れる点で、工程X2が好ましい。

工程X1：流路に配置された2種以上のフィルタXに、レジスト組成物を一回通過させる一回通液型ろ過工程

工程X2：流路に配置された2種以上のフィルタXにレジスト組成物を通過させてろ過した後、上記フィルタXを通過したレジスト組成物を更に同じフィルタに導いて再度ろ過を行う循環型ろ過工程

すなわち、工程X1は、2種以上のフィルタXが直列に接続された系中にレジスト組成物を一回通過させる一回通液方式に該当し、工程X2は、フィルタXを通過した上記レジスト組成物を更に同じフィルタに導き、閉鎖系内を循環させる循環方式に該当する。なお、工程X1により本発明の精製方法を実施する場合、工程X1を複数回繰り返して実施してもよい。

[0039] 工程Xが工程X2である場合、レジスト組成物の循環回数は、例えば2回以上であり、3回以上が好ましい。また、その上限値としては特に制限されないが、例えば、15回以下であり、10回以下が好ましい。

[0040] 本発明の精製方法は、形成されるパターンの欠陥抑制性がより優れる点で、工程Xの前に、工程Xにて使用されるフィルタXを有機溶剤に浸漬する工程Yを含むことが好ましい。

上記有機溶剤としては特に制限されないが、プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸エステル、酢酸エステル、酪酸ブチル、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等が挙げられる。

[0041] 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としては、

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、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等が挙げられる。

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

乳酸エステルとしては、乳酸エチル、乳酸ブチル、又は乳酸プロピルが好ましい。

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

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

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

ラクトンとしては、 γ －ブチロラクトンが好ましい。

アルキレンカーボネートとしては、プロピレンカーボネートが好ましい。

[0042] 浸漬時間としては特に制限されないが、６～２４時間が好ましい。

また浸漬時の有機溶剤の温度としては特に制限されないが、１５～２５℃が好ましい。

[0043] 有機溶剤としては、形成されるパターンの欠陥抑制性がより優れる点で、

レジスト組成物に含まれる有機溶剤であることが好ましい。つまり、フィルタXを浸漬する有機溶剤と、レジスト組成物に含まれる有機溶剤とが同じ種類であることが好ましい。

[0044] 以下において、工程Xの実施形態の一例について、図面を参照して説明する。図1及び図2は、工程Xに用いられる装置の概略図である。

[0045] 図1の装置は、工程Xとして工程X1（1回のみの一回通液方式）を実施する場合に用いられる装置である。

図1の装置は、3枚のフィルタX（フィルタX1、X2、X3）を有し、3枚のフィルタXのうちの1枚は臨界表面張力が $10 \sim 39 \text{ dyne/cm}$ であり、1枚は臨界表面張力が $40 \sim 90 \text{ dyne/cm}$ である。

図3の装置では、タンク1、ポンプ2、フィルタX1が設置されたカラム100、フィルタX2が設置されたカラム200、及びフィルタX3が設置されたカラム300が、流路5、6、7、9、及び10で接続されている。更に、流路7に、流量計3、及び充填口8が設置されている。ポンプ2を駆動させることにより、タンク1に充填されたレジスト組成物はカラム100、カラム200、及びカラム300を通過し、カラム300を通過したレジスト組成物が処理液充填容器4に充填される。

[0046] 図2の装置は、工程Xとして工程X2（循環方式）を実施する場合に用いられる装置である。

図2の装置は、3枚のフィルタX（フィルタX4、X5、X6）を有し、3枚のフィルタXのうちの1枚は臨界表面張力が $10 \sim 39 \text{ dyne/cm}$ であり、1枚は臨界表面張力が $40 \sim 90 \text{ dyne/cm}$ である。

図2の装置では、タンク1、ポンプ2、フィルタX4が設置されたカラム400、フィルタX5が設置されたカラム500、及びフィルタX6が設置されたカラム600が、流路5、6、7、9、及び10で接続されている。

また、流路7は、タンク1にも接続されており、ポンプ2を駆動させることにより、タンク1内に収容されたレジスト組成物が、系内で循環されるようになっている。更に、流路7に、充填口8が設置されており、所定の循環

ろ過工程を経たレジスト組成物が処理液充填容器 4 に充填されるようになっている。

ここで、所定の循環回数を達成できるように、ポンプの駆動開始時点では充填口 8 は閉じられている場合が多い。

循環回数は流路 7 に設置された流量計 3 を用いて計算できる。

[0047] また、工程 X において、フィルタ X のうちの少なくとも 1 種の臨界表面張力が $40 \sim 90 \text{ dyne/cm}$ であり、且つフィルタ X のうちの少なくとも 1 種の臨界表面張力が $10 \sim 39 \text{ dyne/cm}$ である場合、臨界表面張力が $40 \sim 90 \text{ dyne/cm}$ のフィルタを臨界表面張力が $10 \sim 39 \text{ dyne/cm}$ のフィルタよりも上流側に配置することが好ましい。

[0048] 本発明の精製方法は、形成されるパターンの欠陥抑制性がより優れる点で、工程 X において使用されるフィルタ X のうち、少なくとも 1 種以上が臨界表面張力が $10 \sim 39 \text{ dyne/cm}$ のフィルタであり、少なくとも 1 種以上が臨界表面張力が $40 \sim 90 \text{ dyne/cm}$ のフィルタであり、且つ、下記精製方法 T 1 であるか、又は下記精製方法 T 2（好ましくは下記精製方法 T 3）が好ましい。

精製方法 T 1：工程 X 1（一回通液型ろ過工程）を含み、且つ工程 X 1 を実施する前に、工程 X 1 で使用されるフィルタ X をレジスト組成物に含まれる有機溶剤に浸漬する工程 Y を実施する、精製方法。

精製方法 T 2：工程 X 2（循環型ろ過工程）を含む精製方法。

精製方法 T 3：工程 X 2（循環型ろ過工程）を含み、且つ工程 X 2 を実施する前に、工程 X 2 で使用されるフィルタ X をレジスト組成物に含まれる有機溶剤に浸漬する工程 Y を実施する、精製方法。

[0049] 次に、本発明の精製方法の対象となるレジスト組成物について説明する。

[0050] [レジスト組成物]

本発明の精製方法の対象となるレジスト組成物（以下「特定レジスト組成物」ともいう。）は、特定光酸発生剤を含む光酸発生剤、酸分解性樹脂（樹脂（A））、及び溶剤を少なくとも含む。

特定レジスト組成物は、ポジ型のレジスト組成物であっても、ネガ型のレジスト組成物であってもよい。また、アルカリ現像用のレジスト組成物であっても、有機溶剤現像用のレジスト組成物であってもよい。

特定レジスト組成物は、典型的には、化学増幅型のレジスト組成物である。

以下において、まず、特定レジスト組成物の各種成分について詳述する。

[0051] <光酸発生剤>

特定レジスト組成物は、活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物（光酸発生剤）を含む。

特定レジスト組成物中、光酸発生剤の含有量（複数種含まれる場合は、その合計含有量）は、組成物の全固形分に対して、1.0～30.0質量%が好ましく、5.0～20.0質量%がより好ましい。ここでいう光酸発生剤の含有量とは、例えば、特定レジスト組成物中に含まれる光酸発生剤が後述する特定光酸発生剤と後述する特定光酸発生剤以外のその他の光酸発生剤の2種である場合、特定光酸発生剤とその他の光酸発生剤の合計含有量（質量%）を意図する。

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

[0052] 上記光酸発生剤は、後述する化合物（I）～（III）からなる群より選ばれる化合物（特定光酸発生剤）を含む。

特定光酸発生剤の含有量（複数種含む場合はその合計含有量）は、組成物の全固形分に対して、1.0～20.0質量%が好ましく、2.0～15.0質量%がより好ましい。

特定光酸発生剤は1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

[0053] 以下において、特定光酸発生剤、及びその他の光酸発生剤について説明する。

[0054] (特定光酸発生剤)

特定光酸発生剤は、後述する化合物(1)～(111)からなる群より選ばれる化合物である。以下、化合物(1)～(111)について各々説明する。

[0055] ≪化合物(1)≫

以下において、化合物(1)について説明する。

化合物(1)：下記構造部位Xと下記構造部位Yとを各々1つずつ有する化合物であって、活性光線又は放射線の照射によって、下記構造部位Xに由来する下記第1の酸性部位と下記構造部位Yに由来する下記第2の酸性部位とを含む酸を発生する化合物

構造部位X：アニオン部位 A_1^- とカチオン部位 M_1^+ とからなり、且つ活性光線又は放射線の照射によって HA_1 で表される第1の酸性部位を形成する構造部位

構造部位Y：アニオン部位 A_2^- とカチオン部位 M_2^+ とからなり、且つ活性光線又は放射線の照射によって、上記構造部位Xにて形成される上記第1の酸性部位とは異なる構造の HA_2 で表される第2の酸性部位を形成する構造部位

但し、化合物(1)は、下記条件1を満たす。

条件1：上記化合物(1)において上記構造部位X中の上記カチオン部位 M_1^+ 及び上記構造部位Y中の上記カチオン部位 M_2^+ を H^+ に置き換えてなる化合物P1が、上記構造部位X中の上記カチオン部位 M_1^+ を H^+ に置き換えてなる HA_1 で表される酸性部位に由来する酸解離定数 a_1 と、上記構造部位Y中の上記カチオン部位 M_2^+ を H^+ に置き換えてなる HA_2 で表される酸性部位に由来する酸解離定数 a_2 を有し、且つ、上記酸解離定数 a_1 よりも上記の酸解離定数 a_2 の方が大きい。

なお、酸解離定数 a_1 及び酸解離定数 a_2 は、上述した方法により求められる。化合物P1の酸解離定数 a_1 及び酸解離定数 a_2 とは、より具体的に説明すると、化合物P1の酸解離定数を求めた場合において、化合物P1(

化合物 P I は、「 HA_1 と HA_2 を有する化合物」に該当する。）が「 A_1^- と HA_2 を有する化合物」となる際の pK_a が酸解離定数 a_1 であり、上記「 A_1^- と HA_2 を有する化合物」が「 A_1^- と A_2^- を有する化合物」となる際の pK_a が酸解離定数 a_2 である。

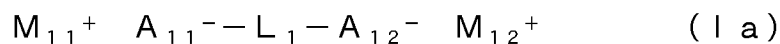
また、上記化合物 P I とは、化合物 (I) に活性光線又は放射線を照射することにより発生する酸に該当する。

[0056] 形成されるパターンの LWR 性能がより優れる点で、上記化合物 P I において、酸解離定数 a_1 と上記酸解離定数 a_2 との差は、2.0 以上が好ましく、3.0 以上がより好ましい。なお、酸解離定数 a_1 と上記酸解離定数 a_2 との差の上限値は特に制限されないが、例えば、15.0 以下である。

[0057] また、上記化合物 P I において、酸解離定数 a_2 は、例えば、6.5 以下であり、レジスト組成物内での化合物 (I) のカチオン部位の安定性がより優れる点で、2.0 以下が好ましく、1.0 以下がより好ましい。なお、酸解離定数 a_2 の下限値としては、例えば、-3.5 以上であり、-2.0 以上が好ましい。

[0058] また、形成されるパターンの LWR 性能がより優れる点で、上記化合物 P I において、酸解離定数 a_1 は、2.0 以下が好ましく、0.5 以下がより好ましく、-0.1 以下が更に好ましい。なお、酸解離定数 a_1 の下限値としては、-15.0 以上が好ましい。

[0059] 化合物 (I) としては特に制限されないが、例えば、下記一般式 (I a) で表される化合物が挙げられる。



[0060] 一般式 (I a) 中、「 $M_{11}^+A_{11}^-$ 」及び「 $A_{12}^-M_{12}^+$ 」は、各々、構造部位 X 及び構造部位 Y に該当する。化合物 (I a) は、活性光線又は放射線の照射によって、 $HA_{11}-L_1-A_{21}H$ で表される酸を発生する。つまり、「 $M_{11}^+A_{11}^-$ 」は、 HA_{11} で表される第 1 の酸性部位を形成し、「 $A_{12}^-M_{12}^+$ 」は、上記第 1 の酸性部位とは異なる構造の HA_{12} で表される第 2 の酸性部位を形成する。

[0061] 一般式 (I a) 中、 M_{11}^{+} 及び M_{12}^{+} は、それぞれ独立に、有機カチオンを表す。

A_{11}^{-} 及び A_{12}^{-} は、それぞれ独立に、アニオン性官能基を表す。但し、 A_{12}^{-} は、 A_{11}^{-} で表されるアニオン性官能基とは異なる構造を表す。

L_1 は、2 価の連結基を表す。

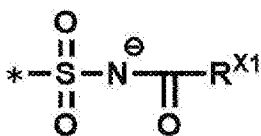
但し、上記一般式 (I a) において、 M_{11}^{+} 及び M_{12}^{+} で表される有機カチオンを H^{+} に置き換えてなる化合物 P I a ($HA_{11}-L_1-A_{12}H$) において、 $A_{12}H$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 a_2 は、 HA_{11} で表される酸性部位に由来する酸解離定数 a_1 よりも大きい。なお、酸解離定数 a_1 と酸解離定数 a_2 の好適値については、上述した通りである。

[0062] 一般式 (I a) 中、 M_{11}^{+} 及び M_{12}^{+} で表される有機カチオンについては、後述のとおりである。

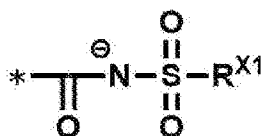
[0063] A_{11}^{-} 及び A_{12}^{-} で表されるアニオン性官能基としては、例えば、下記一般式 (B-1) ~ 一般式 (B-13) で表される基が挙げられる。

[0064]

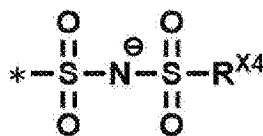
[化2]



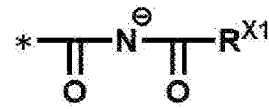
B-1



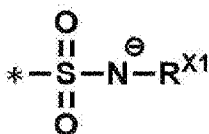
B-2



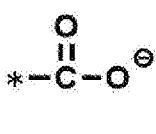
B-3



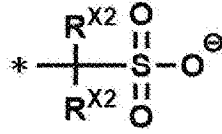
B-4



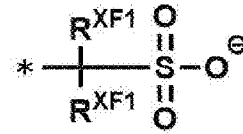
B-5



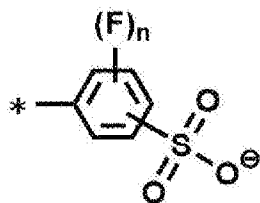
B-6



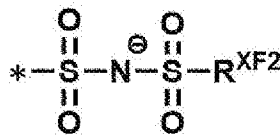
B-7



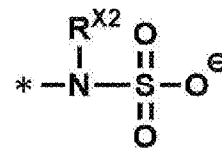
B-8



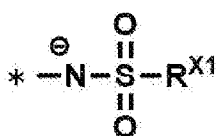
B-9



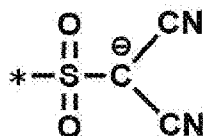
B-10



B-11



B-12



B-13

[0065] 一般式 (B-1)、(B-2)、(B-4)、(B-5)、及び (B-12) 中、 $\text{R}^{\text{X}1}$ は、置換基を表す。

$\text{R}^{\text{X}1}$ としては、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキル基が好ましい。

上記アルキル基の炭素数は 1～15 が好ましく、1～10 がより好ましい。

上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、フッ素原子、又はシアノ基が好ましい。上記アルキル基が置換基としてフッ素原子を有する場合、パーフルオロアルキル基であってもよい。

また、上記アルキル基は、炭素原子がカルボニル基で置換されていてもよい。

[0066] 一般式 (B-3) 中、 R^{x4} は、置換基を表す。

R^{x4} としては、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキル基が好ましい。

上記アルキル基の炭素数は 1 ~ 15 が好ましく、1 ~ 10 がより好ましい。

上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、フッ素原子、又はシアノ基が好ましい。なお、 R^{x4} が置換基としてフッ素原子を有するアルキル基である場合、パーフルオロアルキル基でないことが好ましい。

また、上記アルキル基は、炭素原子がカルボニル基で置換されていてもよい。

[0067] 一般式 (B-7) 及び (B-11) 中、 R^{x2} は、水素原子、又は、フッ素原子及びパーフルオロアルキル基以外の置換基を表す。

R^{x2} で表されるフッ素原子及びパーフルオロアルキル基以外の置換基としては、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキル基が好ましい。

上記アルキル基の炭素数は 1 ~ 15 が好ましく、1 ~ 10 がより好ましい。

上記アルキル基は、フッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

[0068] 一般式 (B-8) 中、 R^{xF1} は、水素原子、フッ素原子、又はパーフルオロアルキル基を表す。但し、複数の R^{xF1} のうち、少なくとも 1 つはフッ素原子又はパーフルオロアルキル基を表す。

R^{xF1} で表されるパーフルオロアルキル基の炭素数は 1 ~ 15 が好ましく、1 ~ 10 がより好ましく、1 ~ 6 が更に好ましい。

[0069] 一般式 (B-10) 中、 R^{xF2} は、フッ素原子、又はパーフルオロアルキル基を表す。

R^{xF2} で表されるパーフルオロアルキル基の炭素数は 1 ~ 15 が好ましく、1 ~ 10 がより好ましく、1 ~ 6 が更に好ましい。

[0070] 一般式 (B-9) 中、 n は、0～4 の整数を表す。

[0071] A_{11}^- 及び A_{12}^- で表されるアニオン性官能基の組み合わせとしては特に制限されないが、例えば、 A_{11}^- が一般式 (B-8) 又は (B-10) で表される基である場合、 A_{12}^- で表されるアニオン性官能基としては、一般式 (B-1) ～ (B-7)、(B-9)、又は (B-11) ～ (B-13) で表される基が挙げられ、 A_{11}^- が一般式 (B-7) で表される基である場合、 A_{12}^- で表されるアニオン性官能基としては、一般式 (B-6) で表される基が挙げられる。

[0072] 一般式 (I a) 中、 L_1 で表される 2 価の連結基としては特に制限されず、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、アルキレン基（好ましくは炭素数 1～6。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、シクロアルキレン基（好ましくは炭素数 3～15）、アルケニレン基（好ましくは炭素数 2～6）、2 価の脂肪族複素環基（少なくとも 1 つの N 原子、O 原子、S 原子、又は Se 原子を環構造内に有する 5～10 員環が好ましく、5～7 員環がより好ましく、5～6 員環が更に好ましい。）、及びこれらの複数を組み合わせた 2 価の連結基等が挙げられる。上記 R は、水素原子又は 1 価の置換基が挙げられる。1 価の置換基としては特に制限されないが、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数 1～6）が好ましい。

これらの 2 価の連結基は、更に、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、及び $-SO_2-$ からなる群から選択される基を含んでいてもよい。

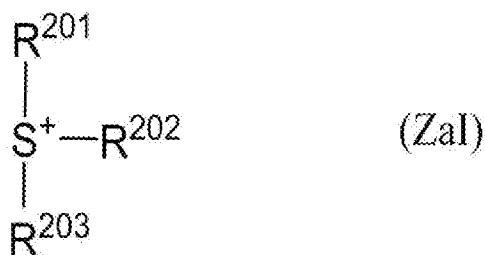
また、上記アルキレン基、上記シクロアルキレン基、上記アルケニレン基、及び上記 2 価の脂肪族複素環基は、置換基で置換されていてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）が挙げられる。

[0073] 一般式 (I a) 中、 M_{11}^+ 及び M_{12}^+ で表される有機カチオンの好ましい形態について詳述する。

M_{11}^+ 及び M_{12}^+ で表される有機カチオンは、それぞれ独立に、一般式 (Z a I) で表される有機カチオン（カチオン (Z a I)）又は一般式 (Z a I

Ⅰ) で表される有機カチオン (カチオン (Z a Ⅰ Ⅰ)) が好ましい。

[0074] [化3]



[0075] 上記一般式 (Z a Ⅰ) において、

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

R^{201} 、 R^{202} 、及び R^{203} としての有機基の炭素数は、通常1～30であり、1～20が好ましい。また、 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、又はカルボニル基を含んでいてもよい。 $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ の内の2つが結合して形成する基としては、例えば、アルキレン基 (例えば、ブチレン基及びペンチレン基)、及び $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$ が挙げられる。

[0076] 一般式 (Z a Ⅰ) における有機カチオンの好適な態様としては、後述する、カチオン (Z a Ⅰ-1)、カチオン (Z a Ⅰ-2)、一般式 (Z a Ⅰ-3 b) で表される有機カチオン (カチオン (Z a Ⅰ-3 b))、及び一般式 (Z a Ⅰ-4 b) で表される有機カチオン (カチオン (Z a Ⅰ-4 b)) が挙げられる。

[0077] まず、カチオン (Z a Ⅰ-1) について説明する。

カチオン (Z a Ⅰ-1) は、上記一般式 (Z a Ⅰ) の $\text{R}^{201} \sim \text{R}^{203}$ の少なくとも1つがアリール基である、アリールスルホニウムカチオンである。

アリールスルホニウムカチオンは、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の全てがアリール基でもよいし、 $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{203}$ の一部がアリール基であり、残りがアルキル基又はシクロアルキル基であってもよい。

また、 $R_{201} \sim R_{203}$ のうちの1つがアリール基であり、 $R_{201} \sim R_{203}$ のうちの残りの2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、又はカルボニル基を含んでいてもよい。 $R_{201} \sim R_{203}$ のうちの2つが結合して形成する基としては、例えば、1つ以上のメチレン基が酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、及び／又はカルボニル基で置換されていてもよいアルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基、又は $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ ）が挙げられる。

アリールスルホニウムカチオンとしては、例えば、トリアリールスルホニウムカチオン、ジアリールアルキルスルホニウムカチオン、アリールジアルキルスルホニウムカチオン、ジアリールシクロアルキルスルホニウムカチオン、及びアリールジシクロアルキルスルホニウムカチオンが挙げられる。

[0078] アリールスルホニウムカチオンに含まれるアリール基としては、フェニル基又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。アリール基は、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子等を有するヘテロ環構造を有するアリール基であってもよい。ヘテロ環構造としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、及びベンゾチオフェン残基等が挙げられる。アリールスルホニウムカチオンが2つ以上のアリール基を有する場合に、2つ以上あるアリール基は同一であっても異なってもよい。

アリールスルホニウムカチオンが必要に応じて有しているアルキル基又はシクロアルキル基は、炭素数1～15の直鎖状アルキル基、炭素数3～15の分岐鎖状アルキル基、又は炭素数3～15のシクロアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、及びシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0079] $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、それぞれ独立に、アルキル基（例えば炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば炭素数3～15）、アリール基（例え

ば炭素数6～14)、アルコキシ基(例えば炭素数1～15)、シクロアルキルアルコキシ基(例えば炭素数1～15)、ハロゲン原子、水酸基、及びフェニルチオ基が挙げられる。

上記置換基は可能な場合更に置換基を有していてもよく、例えば、上記アルキル基が置換基としてハロゲン原子を有して、トリフルオロメチル基などのハロゲン化アルキル基となってもよい。

[0080] 次に、カチオン(Z a 1-2)について説明する。

カチオン(Z a 1-2)は、式(Z a 1)における $R^{201} \sim R^{203}$ が、それぞれ独立に、芳香環を有さない有機基を表すカチオンである。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含む芳香族環も包含する。

$R^{201} \sim R^{203}$ としての芳香環を有さない有機基は、一般的に炭素数1～30であり、炭素数1～20が好ましい。

$R^{201} \sim R^{203}$ は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリル基、又はビニル基が好ましく、直鎖状又は分岐鎖状の2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、又はアルコキシカルボニルメチル基がより好ましく、直鎖状又は分岐鎖状の2-オキソアルキル基が更に好ましい。

[0081] $R^{201} \sim R^{203}$ のアルキル基及びシクロアルキル基としては、例えば、炭素数1～10の直鎖状アルキル基又は炭素数3～10の分岐鎖状アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びペンチル基)、並びに、炭素数3～10のシクロアルキル基(例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びノルボルニル基)が挙げられる。

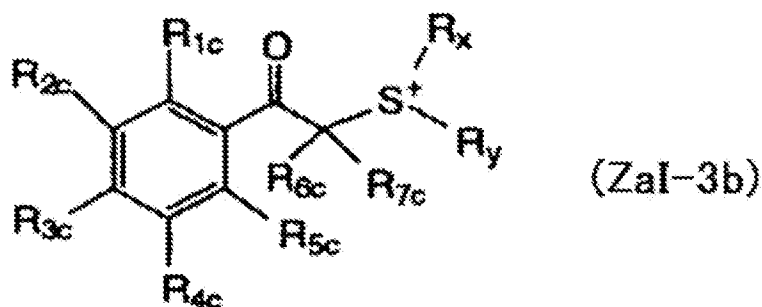
$R^{201} \sim R^{203}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば炭素数1～5)、水酸基、シアノ基、又はニトロ基によって更に置換されていてもよい。

[0082] 次に、カチオン(Z a 1-3 b)について説明する。

カチオン(Z a 1-3 b)は、下記一般式(Z a 1-3 b)で表されるカチオンである。

[0083]

[化4]



[0084] 一般式 (ZaI-3b) 中、

$R_{1c} \sim R_{5c}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、シクロアルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アルキルチオ基、又はアリールチオ基を表す。

R_{6c} 及び R_{7c} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基（ t -ブチル基等）、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、又はアリール基を表す。

R_x 及び R_y は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、2-オキソアルキル基、2-オキソシクロアルキル基、アルコキシカルボニルアルキル基、アリル基、又はビニル基を表す。

[0085] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{5c} と R_{6c} 、 R_{6c} と R_{7c} 、 R_{5c} と R_x 、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環を形成してもよく、この環は、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、ケトン基、エステル結合、又はアミド結合を含んでいてもよい。

上記環としては、芳香族又は非芳香族の炭化水素環、芳香族又は非芳香族のヘテロ環、及びこれらの環が2つ以上組み合わせられてなる多環縮合環が挙げられる。環としては、3～10員環が挙げられ、4～8員環が好ましく、5又は6員環がより好ましい。

[0086] $R_{1c} \sim R_{5c}$ 中のいずれか2つ以上、 R_{6c} と R_{7c} 、及び R_x と R_y が結合して

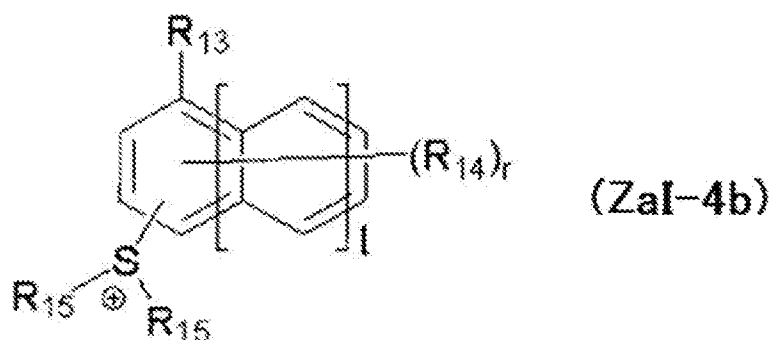
形成する基としては、ブチレン基及びペンチレン基等のアルキレン基が挙げられる。このアルキレン基中のメチレン基が酸素原子等のヘテロ原子で置換されていてもよい。

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

[0087] 次に、カチオン（Z a l - 4 b）について説明する。

カチオン（Z a l - 4 b）は、下記一般式（Z a l - 4 b）で表されるカチオンである。

[0088] [化5]



[0089] 一般式（Z a l - 4 b）中、

l は 0 ～ 2 の整数を表す。

r は 0 ～ 8 の整数を表す。

R_{13} は、水素原子、フッ素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、又はシクロアルキル基を有する基（シクロアルキル基そのものであってもよく、シクロアルキル基を一部に含む基であってもよい）を表す。これらの基は置換基を有してもよい。

R_{14} は、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、又はシクロアルキル基を有する基（シクロアルキル基そのものであってもよく、シクロアルキル基を一部に含む基であってもよい）を表す。これらの基は置換基を有してもよい。 R_{14} は、複数存在する場合はそれぞれ独立し

て、水酸基等の上記基を表す。

R_{15} は、それぞれ独立して、アルキル基、シクロアルキル基、又はナフチル基を表す。これらの基は置換基を有してもよい。2つの R_{15} が互いに結合して環を形成してもよい。2つの R_{15} が互いに結合して環を形成するとき、環骨格内に、酸素原子、又は窒素原子等のヘテロ原子を含んでもよい。一態様において、2つの R_{15} がアルキレン基であり、互いに結合して環構造を形成するのが好ましい。

[0090] 一般式 (Z a l - 4 b) において、 R_{13} 、 R_{14} 、及び R_{15} のアルキル基は、直鎖状又は分岐鎖状である。アルキル基の炭素数は、1～10が好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、又は*t*-ブチル基等がより好ましい。

[0091] 次に、一般式 (Z a l l) について説明する。

一般式 (Z a l l) 中、 R^{204} 及び R^{205} 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。

R^{204} 及び R^{205} のアリール基としてはフェニル基、又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。 R^{204} 及び R^{205} のアリール基は、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子等を有するヘテロ環を有するアリール基であってもよい。ヘテロ環を有するアリール基の骨格としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、及びベンゾチオフェン等が挙げられる。

R^{204} 及び R^{205} のアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数1～10の直鎖状アルキル基又は炭素数3～10の分岐鎖状アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又はペンチル基）、又は炭素数3～10のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、又はノルボルニル基）が好ましい。

[0092] R^{204} 及び R^{205} のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい。 R^{204} 及び R^{205} のアリール基、アルキル基、及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例

例えば、アルキル基（例えば炭素数 1 ～ 15）、シクロアルキル基（例えば炭素数 3 ～ 15）、アリール基（例えば炭素数 6 ～ 15）、アルコキシ基（例えば炭素数 1 ～ 15）、ハロゲン原子、水酸基、及びフェニルチオ基等が挙げられる。

[0093] ≪化合物 (11) ≫

次に、化合物 (11) について説明する。

化合物 (11) : 上記構造部位 X を 2 つ以上と上記構造部位 Y とを有する化合物であって、活性光線又は放射線の照射によって、上記構造部位 X に由来する上記第 1 の酸性部位を 2 つ以上と上記構造部位 Y に由来する上記第 2 の酸性部位とを含む酸を発生する化合物

但し、化合物 (11) は、下記条件 11 を満たす。

条件 11 : 上記化合物 (11) において上記構造部位 X 中の上記カチオン部位 M_1^+ 及び上記構造部位 Y 中のカチオン部位 M_2^+ を H^+ に置き換えてなる化合物 P 11 が、上記構造部位 X 中の上記カチオン部位 M_1^+ を H^+ に置き換えてなる HA_1 で表される酸性部位に由来する酸解離定数 a_1 と、上記構造部位 Y 中の上記カチオン部位 M_2^+ を H^+ に置き換えてなる HA_2 で表される酸性部位に由来する酸解離定数 a_2 を有し、且つ、上記酸解離定数 a_1 よりも上記酸解離定数 a_2 の方が大きい。

酸解離定数 a_1 及び酸解離定数 a_2 は、上述した方法により求められる。

ここで、化合物 P 11 の酸解離定数 a_1 及び酸解離定数 a_2 について、より具体的に説明する。化合物 (11) が、例えば、上記構造部位 X に由来する上記第 1 の酸性部位を 2 つと、上記構造部位 Y に由来する上記第 2 の酸性部位を 1 つ有する酸を発生する化合物である場合、化合物 P 11 は「2 つの HA_1 と HA_2 を有する化合物」に該当する。この化合物 P 11 の酸解離定数を求めた場合、化合物 P 11 が「1 つの A_1^- と 1 つの HA_1 と HA_2 とを有する化合物」となる際の pK_a が酸解離定数 a_1 であり、「2 つの A_1^- と HA_2 とを有する化合物」が「2 つの A_1^- と A_2^- を有する化合物」となる際の pK_a が酸解離定数 a_2 である。つまり、化合物 P 11 が、上記構造部位 X 中の

上記カチオン部位 M_1^+ を H^+ に置き換えてなる HA_1 で表される酸性部位に由来する酸解離定数を複数有する場合、その最も小さい値を酸解離定数 a_1 とみなす。

[0094] また、上記化合物P 1 1とは、化合物（1 1）に活性光線又は放射線を照射することにより発生する酸に該当する。

なお、化合物（1 1）は、上記構造部位Yを複数有していてもよい。

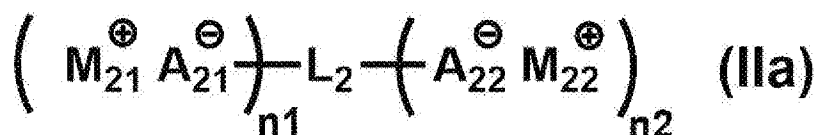
[0095] 形成されるパターンのLWR性能がより優れる点で、上記化合物P 1 1において、酸解離定数 a_1 と上記酸解離定数 a_2 との差は、2.0以上が好ましく、3.0以上がより好ましい。なお、酸解離定数 a_1 と上記酸解離定数 a_2 との差の上限値は特に制限されないが、例えば、15.0以下である。

[0096] また、上記化合物P 1 1において、酸解離定数 a_2 は、例えば、6.5以下であり、レジスト組成物内での化合物（1）のカチオン部位の安定性がより優れる点で、2.0以下が好ましく、1.0以下がより好ましい。なお、酸解離定数 a_2 の下限値としては、例えば、-3.5以上であり、-2.0以上が好ましい。

[0097] また、形成されるパターンのLWR性能がより優れる点で、上記化合物P 1 1において、酸解離定数 a_1 は、2.0以下が好ましく、0.5以下がより好ましく、-0.1以下が更に好ましい。なお、酸解離定数 a_1 の下限値としては、-15.0以上が好ましい。

[0098] 化合物（1 1）としては特に制限されず、例えば、下記一般式（1 1 a）で表される化合物が挙げられる。

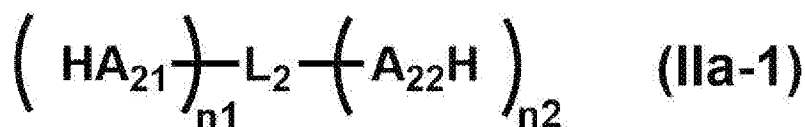
[0099] [化6]



[0100] 一般式（1 a）中、「 $M_{21}^+ A_{21}^-$ 」及び「 $A_{22}^- M_{22}^+$ 」は、各々、構造部位X及び構造部位Yに該当する。化合物（1 1 a）は、活性光線又は放射線の照射によって、下記一般式（1 1 a-1）で表される酸を発生する。つまり、「 $M_{21}^+ A_{21}^-$ 」は、 HA_{21} で表される第1の酸性部位を形成し、「A

$_{22}^{-}M_{22}^{+}$ 」は、上記第1の酸性部位とは異なる構造の HA_{22} で表される第2の酸性部位を形成する。

[0101] [化7]



[0102] 一般式(IIa)中、 M_{21}^{+} 及び M_{22}^{+} は、それぞれ独立に、有機カチオンを表す。

A_{21}^{-} 及び A_{22}^{-} は、それぞれ独立に、アニオン性官能基を表す。但し、 A_{22}^{-} は、 A_{21}^{-} で表されるアニオン性官能基とは異なる構造を表す。

L_2 は、 $(n1 + n2)$ 価の有機基を表す。

$n1$ は、2以上の整数を表す

$n2$ は、1以上の整数を表す。

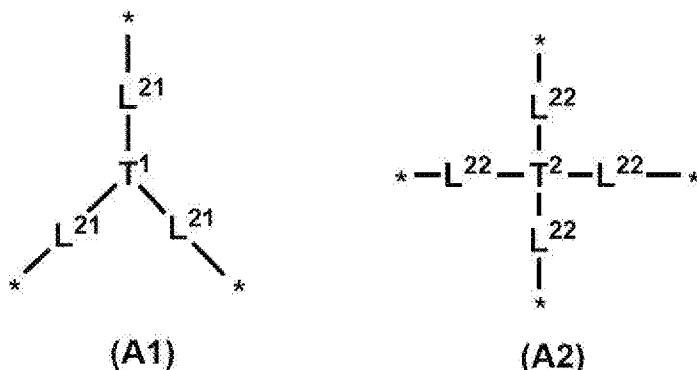
但し、上記下記一般式(IIa)において、 M_{21}^{+} 及び M_{22}^{+} で表される有機カチオンを H^{+} に置き換えてなる化合物PIIa(上記一般式(IIa-1))で表される化合物に該当する。)において、 $A_{22}H$ で表される酸性部位に由来する酸解離定数 $a2$ は、 HA_{21} で表される酸性部位に由来する酸解離定数 $a1$ よりも大きい。なお、酸解離定数 $a1$ と酸解離定数 $a2$ の好適値については、上述した通りである。

[0103] 上記一般式(IIa)中、 M_{21}^{+} 、 M_{22}^{+} 、 A_{21}^{-} 、及び A_{22}^{-} は、各々上述した一般式(Ia)中の M_{11}^{+} 、 M_{12}^{+} 、 A_{11}^{-} 、及び A_{12}^{-} と同義であり、好適態様も同じである。

上記一般式(IIa)中、 $n1$ 個の M_{21}^{+} 同士、 $n1$ 個の A_{21}^{-} 同士は、各々互いに同一の基を表す。

[0104] 上記一般式(IIa)中、 L_2 で表される $(n1 + n2)$ 価の有機基としては特に制限されず、例えば、下記(A1)及び下記(A2)で表される基等が挙げられる。なお、下記(A1)及び(A2)中、*のうち少なくとも2個は A_{21}^{-} との結合位置を表し、*のうち少なくとも1個は A_{22}^{-} との結合位置を表す。

[0105] [化8]



[0106] 上記 (A1) 及び (A2) 中、 T^1 は、3 価の炭化水素環基、又は 3 価の複素環基を表し、 T^2 は、炭素原子、4 価の炭化水素環基、又は 4 価の複素環基を表す。

[0107] 上記炭化水素環基は、芳香族炭化水素環基であっても、脂肪族炭化水素環基であってもよい。上記炭化水素環基に含まれる炭素数は、6～18 が好ましく、6～14 がより好ましい。

上記複素環基は、芳香族複素環基であっても、脂肪族複素環基であってもよい。上記複素環は、少なくとも 1 つの N 原子、O 原子、S 原子、又は Se 原子を環構造内に有する 5～10 員環であることが好ましく、5～7 員環がより好ましく、5～6 員環が更に好ましい。

[0108] また、上記 (A1) 及び (A2) 中、 L^{21} 及び L^{22} は、それぞれ独立に、単結合又は 2 価の連結基を表す。

L^{21} 及び L^{22} で表される 2 価の連結基としては、上記一般式 (Ia) 中の L_1 で表される 2 価の連結基と同義であり、好適態様も同じである。

n_1 は、2 以上の整数を表す。上限は特に制限されないが、例えば、6 以下であり、4 以下が好ましく、3 以下がより好ましい。

n_2 は、1 以上の整数を表す。上限は特に制限されないが、例えば、3 以下であり、2 以下が好ましい。

[0109] 《化合物 (III)》

次に、化合物 (III) について説明する。

化合物 (III)：上記構造部位 X を 2 つ以上と、下記構造部位 Z とを有

する化合物であって、活性光線又は放射線の照射によって、上記構造部位 X に由来する上記第 1 の酸性部位を 2 つ以上と上記構造部位 Z とを含む酸を発生する化合物

構造部位 Z : 酸を中和可能な非イオン性の部位

[0110] 構造部位 Z 中の酸を中和可能な非イオン性の有機部位としては特に制限されず、例えば、プロトンと静電的に相互作用し得る基又は電子を有する官能基を含む部位（好ましくは有機部位）であることが好ましい。

プロトンと静電的に相互作用し得る基又は電子を有する官能基としては、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基、又は π 共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基等が挙げられる。 π 共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0111] [化9]



[0112] プロトンと静電的に相互作用し得る基又は電子を有する官能基の部分構造としては、例えば、クラウンエーテル構造、アザクラウンエーテル構造、1～3級アミン構造、ピリジン構造、イミダゾール構造、及びピラジン構造等が挙げられ、なかでも、1～3級アミン構造が好ましい。

[0113] 上記化合物 (I I I) において上記構造部位 X 中の上記カチオン部位 M_1^+ を H^+ に置き換えてなる化合物 P I I I において、上記構造部位 X 中の上記カチオン部位 M_1^+ を H^+ に置き換えてなる HA_1 で表される酸性部位に由来する酸解離定数 a_1 は、形成されるパターンの LWR 性能がより優れる点で、2.0 以下が好ましく、0.5 以下がより好ましく、-0.1 以下が更に好ましい。なお、酸解離定数 a_1 の下限値としては、-15.0 以上が好ましい。

なお、化合物 P I I I が、上記構造部位 X 中の上記カチオン部位 M_1^+ を H^+

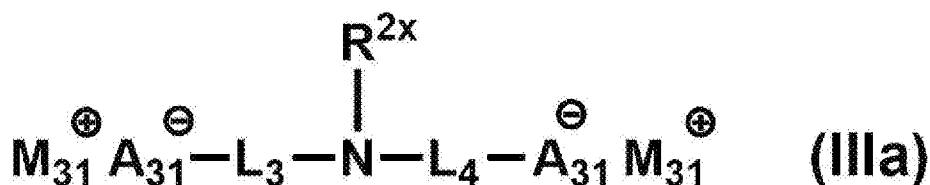
に置き換えてなる HA_1 で表される酸性部位に由来する酸解離定数を複数有する場合、その最も小さい値を酸解離定数 a_1 とみなす。

つまり、化合物 (111) が、例えば、上記構造部位 X に由来する上記第 1 の酸性部位を 2 つと上記構造部位 Z とを有する酸を発生する化合物である場合、化合物 P 111 は「2 つの HA_1 を有する化合物」に該当する。この化合物 P 111 の酸解離定数を求めた場合、化合物 P 111 が「1 つの A_1^- と 1 つの HA_1 とを有する化合物」となる際の pK_a が酸解離定数 a_1 である。つまり、化合物 P 111 が、上記構造部位 X 中の上記カチオン部位 M_1^+ を H^+ に置き換えてなる HA_1 で表される酸性部位に由来する酸解離定数を複数有する場合、その最も小さい値を酸解離定数 a_1 とみなす。

なお、上記化合物 (111) において上記構造部位 X 中の上記カチオン部位 M_1^+ を H^+ に置き換えてなる化合物 P 111 とは、例えば、化合物 (111) が後述する化合物 (111a) で表される化合物である場合、 $HA_{31}-L_3-N(R^{2x})-L_4-A_{31}H$ が該当する。

[0114] 化合物 (111) としては特に制限されないが、例えば、下記一般式 (111a) で表される化合物が挙げられる。

[0115] [化10]



[0116] 一般式 (111a) 中、「 $M_{31}^+ A_{31}^-$ 」は、構造部位 X に該当する。化合物 (111a) は、活性光線又は放射線の照射によって、 $HA_{31}-L_3-N(R^{2x})-L_4-A_{31}H$ で表される酸を発生する。つまり、「 $M_{31}^+ A_{31}^-$ 」は、 HA_{31} で表される第 1 の酸性部位を形成する。

[0117] 一般式 (111a) 中、 M_{31}^+ は、有機カチオンを表す。

A_{31}^- は、アニオン性官能基を表す。

L_3 及び L_4 は、それぞれ独立に、2 価の連結基を表す。

R^{2x} は、1 価の置換基を表す。

[0118] 上記一般式 (I I I a) 中、 M_{31}^{+} 、及び A_{31}^{-} は、各々上述した一般式 (I a) 中の M_{11}^{+} 、及び A_{11}^{-} と同義であり、好適態様も同じである。

上記一般式 (I I I a) 中、 L_3 及び L_4 は、各々上述した一般式 (I a) 中の L_1 と同義であり、好適態様も同じである。

上記一般式 (I I I a) 中、2 個の M_{31}^{+} 同士、及び 2 個の A_{31}^{-} 同士は、各々互いに同一の基を表す。

[0119] 一般式 (I I I a) 中、 $R^{2\times}$ で表される 1 価の置換基としては特に制限されず、例えば、 $-CH_2-$ が、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、及び $-SO_2-$ よりなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上の組み合わせで置換されていてもよい、アルキル基（好ましくは炭素数 1～10。直鎖状でも分岐鎖状でもよい）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3～15）、又はアルケニル基（好ましくは炭素数 2～6）等が挙げられる。

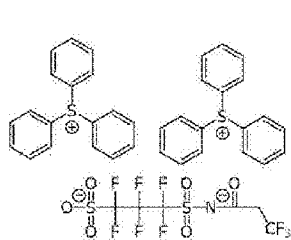
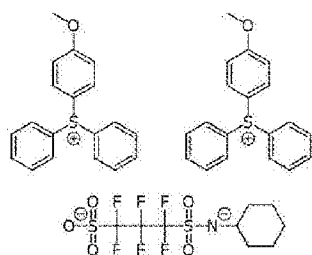
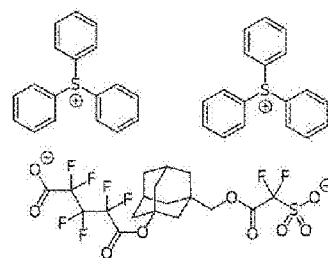
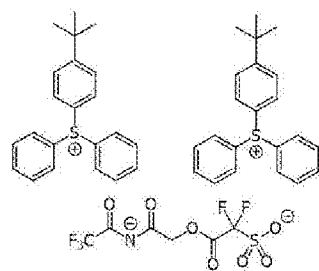
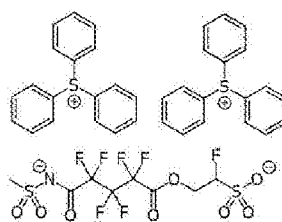
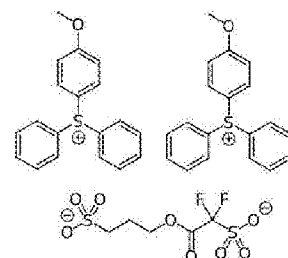
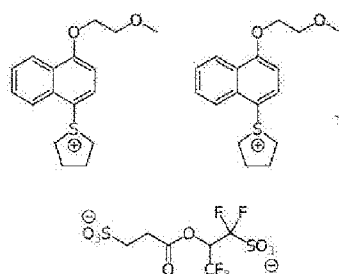
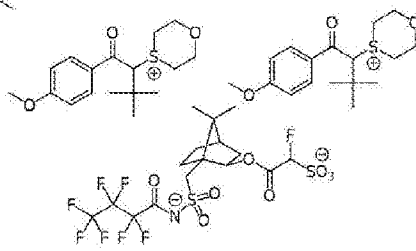
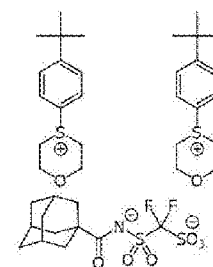
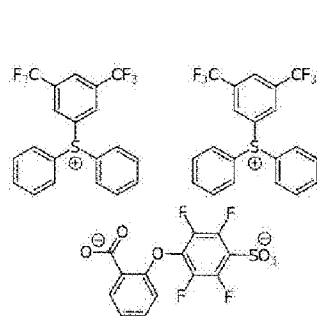
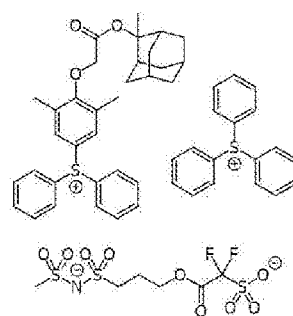
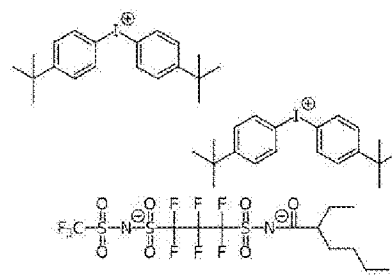
また、上記アルキレン基、上記シクロアルキレン基、及び上記アルケニレン基は、置換基で置換されていてもよい。

[0120] 上記化合物 (I) ～ (I I I) で表される化合物の分子量は 300 以上 3000 未満が好ましく、500～2000 がより好ましく、700～1500 が更に好ましい。

[0121] 以下に、上記化合物 (I) ～ (I I I) で表される化合物の好ましい例を示す。

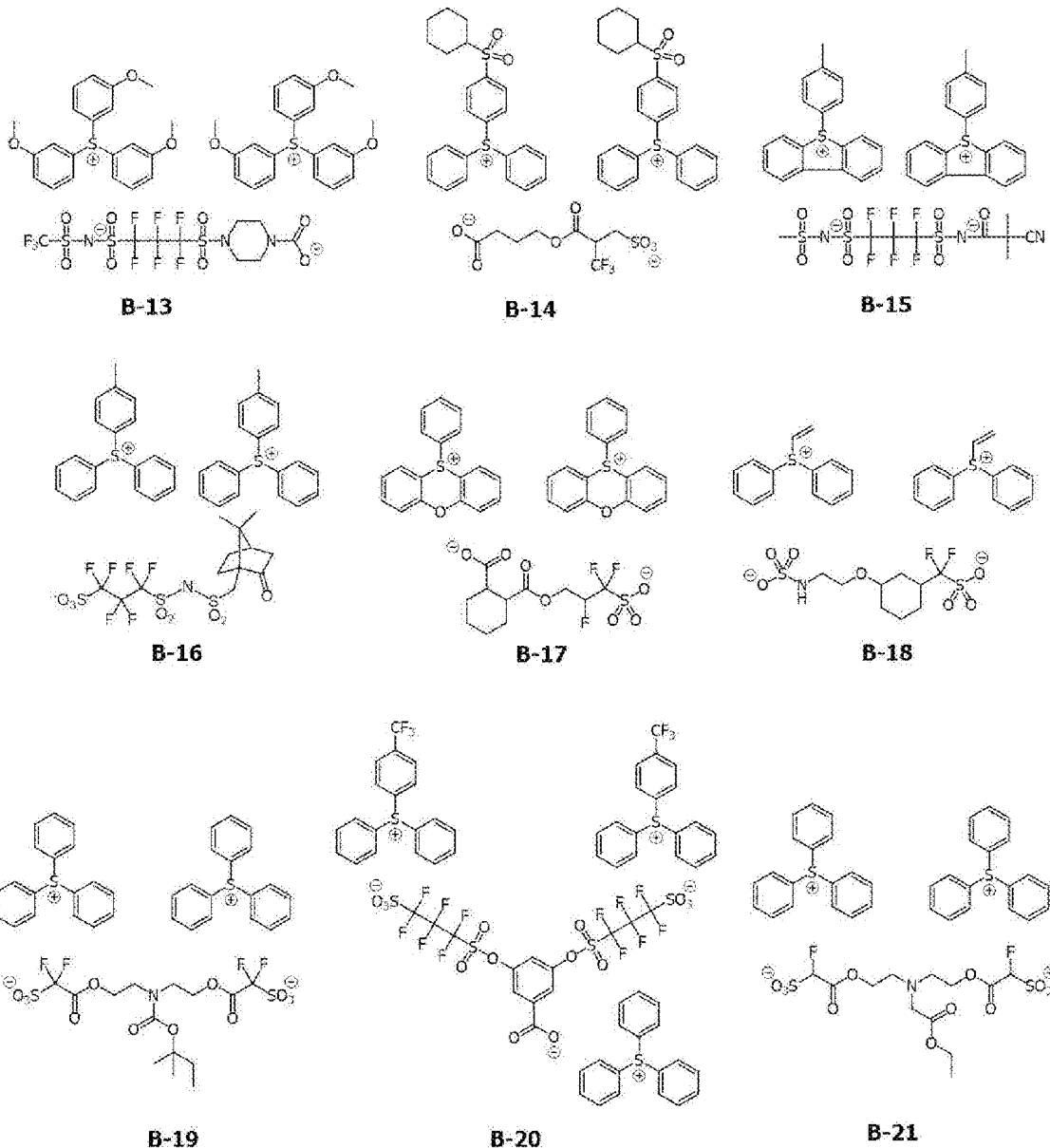
[0122]

[化11]

**B-1****B-2****B-3****B-4****B-5****B-6****B-7****B-8****B-9****B-10****B-11****B-12**

[0123]

[化12]



[0124] (その他の光酸発生剤)

特定レジスト組成物が含み得る、特定光酸発生剤以外のその他の光酸発生剤としては、特に制限されない。その他の光酸発生剤としては、例えば、米国特許出願公開2016/0070167A1号明細書の段落[0125]～[0319]、米国特許出願公開2015/0004544A1号明細書の段落[0086]～[0094]、米国特許出願公開2016/0237190A1号明細書の段落[0323]～[0402]、並びに、特開2018-155788号明細書の段落[0074]～[0122]及び[01

37] ~ [0146] に開示された公知の化合物を好適に使用できる。

[0125] 特定レジスト組成物がその他の光酸発生剤を含む場合、その他の光酸発生剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1 ~ 10.0 質量%が好ましい。

上記その他の光酸発生剤は1種単独で使用してもよく、2種以上を使用してもよい。2種以上使用する場合は、その合計含有量が、上記好適含有量の範囲内であるのが好ましい。

[0126] <酸分解性樹脂（樹脂（A））>

特定レジスト組成物は、酸の作用により分解して極性が増大する樹脂（以下、「酸分解性樹脂」又は「樹脂（A）」ともいう）を含む。

つまり、本発明のパターン形成方法において、典型的には、現像液としてアルカリ現像液を採用した場合には、ポジ型パターンが好適に形成され、現像液として有機系現像液を採用した場合には、ネガ型パターンが好適に形成される。

樹脂（A）は、通常、酸の作用により分解し極性が増大する基（以下、「酸分解性基」ともいう）を含み、酸分解性基を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。

[0127] <<酸分解性基を有する繰り返し単位>>

酸分解性基とは、酸の作用により分解して極性基を生じる基をいう。酸分解性基は、酸の作用により脱離する脱離基で極性基が保護された構造を有することが好ましい。つまり、樹脂（A）は、酸の作用により分解し、極性基を生じる基を有する繰り返し単位を有する。この繰り返し単位を有する樹脂は、酸の作用により極性が増大してアルカリ現像液に対する溶解度が増大し、有機溶剤に対する溶解度が減少する。

極性基としては、アルカリ可溶性基が好ましく、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、フッ素化アルコール基、スルホン酸基、リン酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）メチレン基、（アルキルスルホニル）（アルキルカルボニル）

）イミド基、ビス（アルキルカルボニル）メチレン基、ビス（アルキルカルボニル）イミド基、ビス（アルキルスルホニル）メチレン基、ビス（アルキルスルホニル）イミド基、トリス（アルキルカルボニル）メチレン基、及びトリス（アルキルスルホニル）メチレン基等の酸性基、並びにアルコール性水酸基等が挙げられる。

なかでも、極性基としては、カルボキシル基、フェノール性水酸基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、又はスルホン酸基が好ましい。

[0128] 酸の作用により脱離する脱離基としては、例えば、式（Y 1）～（Y 4）で表される基が挙げられる。

式（Y 1）： $-C(R_{x1})(R_{x2})(R_{x3})$

式（Y 2）： $-C(=O)OC(R_{x1})(R_{x2})(R_{x3})$

式（Y 3）： $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{38})$

式（Y 4）： $-C(R_n)(H)(Ar)$

[0129] 式（Y 1）及び式（Y 2）中、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）又はシクロアルキル基（単環若しくは多環）、アルケニル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、又はアリール基（単環若しくは多環）を表す。なお、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 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、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ 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。

なかでも、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ は、それぞれ独立に、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表すことが好ましく、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ は、それぞれ独立に、直鎖状のアルキル基を表すことがより好ましい。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ の2つが結合して、単環又は多環を形成してもよい。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ 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1～5のアルキル基が好ましい。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ 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、並びにノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ のアリール基としては、炭素数6～10のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントリル基等が挙げられる。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ のアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ 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好ましい。 $R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、若しくは、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基、又はノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、若しくは、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましく、炭素数5～6の単環のシクロアルキル基がより好ましい。

$R_{x_1} \sim R_{x_3}$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基、又はビニリデン基で置き換わっていてもよい。また、これらのシクロアルキル基は、シクロアルカン環を構成するエチレン基の1つ以上が、ビニレン基で置き換わっていてもよい。

式(Y1)又は式(Y2)で表される基は、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。

[0130] 式(Y3)中、 $R_{36} \sim R_{38}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。 R_{37} と R_{38} とは、互いに結合して環を形成してもよい。1価の有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基等が挙げられる。 R_{36} は水素原子であることも好ましい。

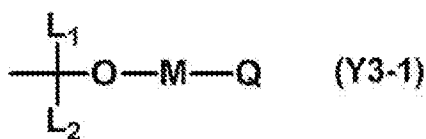
なお、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基には、酸素原子等のヘテロ原子及び／又はカルボニル基等のヘテロ原子を

有する基が含まれていてもよい。例えば、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、例えば、メチレン基の1つ以上が、酸素原子等のヘテロ原子及び／又はカルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

また、 R_{3g} は、繰り返し単位の主鎖が有する別の置換基と互いに結合して、環を形成してもよい。 R_{3g} と繰り返し単位の主鎖が有する別の置換基とが互いに結合して形成する基は、メチレン基等のアルキレン基が好ましい。

[0131] 式(Y3)としては、下記式(Y3-1)で表される基が好ましい。

[0132] [化13]



[0133] ここで、 L_1 及び L_2 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はこれらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とアリール基とを組み合わせた基）を表す。

Mは、単結合又は2価の連結基を表す。

Qは、ヘテロ原子を含んでもよいアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいシクロアルキル基、ヘテロ原子を含んでもよいアリール基、アミノ基、アンモニウム基、メルカプト基、シアノ基、アルデヒド基、又はこれらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）を表す。

アルキル基及びシクロアルキル基は、例えば、メチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、又はカルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

なお、 L_1 及び L_2 のうち一方は水素原子であり、他方はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアルキレン基とアリール基とを組み合わせた基であることが好ましい。

Q、M、及び L_1 の少なくとも2つが結合して環（好ましくは、5員若しくは6員環）を形成してもよい。

パターンの微細化の点では、 L_2 が2級又は3級アルキル基であることが好ましく、3級アルキル基であることがより好ましい。2級アルキル基としては、イソプロピル基、シクロヘキシル基又はノルボルニル基が挙げられ、3級アルキル基としては、tert-ブチル基又はアダマンタン基が挙げられる。これらの態様では、 T_g （ガラス転移温度）及び活性化エネルギーが高くなるため、膜強度の担保に加え、かぶりの抑制ができる。

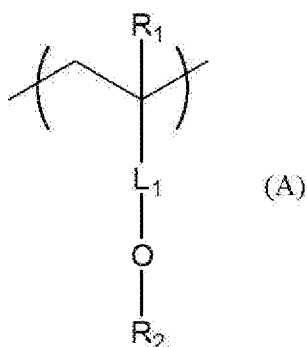
[0134] 式（Y4）中、Arは、芳香環基を表す。Rnは、アルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基を表す。RnとArとは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。Arはより好ましくはアリール基である。

[0135] 繰り返し単位の酸分解性が優れる点から、極性基を保護する脱離基において、極性基（又はその残基）に非芳香族環が直接結合している場合、上記非芳香族環中の、上記極性基（又はその残基）と直接結合している環員原子に隣接する環員原子は、置換基としてフッ素原子等のハロゲン原子を有さないのも好ましい。

[0136] 酸の作用により脱離する脱離基は、他にも、3-メチルー2-シクロペンテニル基のような置換基（アルキル基等）を有する2-シクロペンテニル基、及び、1, 1, 4, 4-テトラメチルシクロヘキシル基のような置換基（アルキル基等）を有するシクロヘキシル基でもよい。

[0137] 酸分解性基を有する繰り返し単位としては、式（A）で表される繰り返し単位も好ましい。

[0138] [化14]



[0139] L_1 は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい2価の連結基を表し

、 R_1 は水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基を表し、 R_2 は酸の作用によって脱離し、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい脱離基を表す。ただし、 L_1 、 R_1 、及び R_2 のうち少なくとも1つは、フッ素原子又はヨウ素原子を有する。

L_1 は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい2価の連結基を表す。フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい2価の連結基としては、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい炭化水素基（例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基等）、及びこれらの複数が連結した連結基等が挙げられる。なかでも、 L_1 としては、 $-CO-$ 、又は $-アリーレン基-フッ素原子若しくはヨウ素原子を有するアルキレン基-$ が好ましい。

アリーレン基としては、フェニレン基が好ましい。

アルキレン基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。アルキレン基の炭素数は特に制限されないが、1～10が好ましく、1～3がより好ましい。

フッ素原子又はヨウ素原子を有するアルキレン基に含まれるフッ素原子及びヨウ素原子の合計数は特に制限されないが、2以上が好ましく、2～10がより好ましく、3～6が更に好ましい。

[0140] R_1 は、水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、フッ素原子若しくはヨウ素原子が有していてもよいアルキル基、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基を表す。

アルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。アルキル基の炭素数は特に制限されないが、1～10が好ましく、1～3がより好ましい。

フッ素原子又はヨウ素原子を有するアルキル基に含まれるフッ素原子及びヨウ素原子の合計数は特に制限されないが、1以上が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が更に好ましい。

上記アルキル基は、ハロゲン原子以外の酸素原子等のヘテロ原子を含んでもよい。

[0141] R_2 は、酸の作用によって脱離し、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい脱離基を表す。

なかでも、脱離基としては、式 (Z 1) ~ (Z 4) で表される基が挙げられる。

式 (Z 1) : $-C(R_{x11})(R_{x12})(R_{x13})$

式 (Z 2) : $-C(=O)OC(R_{x11})(R_{x12})(R_{x13})$

式 (Z 3) : $-C(R_{136})(R_{137})(OR_{138})$

式 (Z 4) : $-C(R_{n1})(H)(Ar_1)$

[0142] 式 (Z 1)、(Z 2) 中、 $R_{x11} \sim R_{x13}$ は、それぞれ独立に、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基（単環若しくは多環）、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルケニル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基（単環若しくは多環）を表す。なお、 $R_{x11} \sim R_{x13}$ 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、 $R_{x11} \sim R_{x13}$ 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。

$R_{x11} \sim R_{x13}$ は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい点以外は、上述した (Y 1)、(Y 2) 中の $R_{x1} \sim R_{x3}$ と同じであり、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、及びアリール基の定義及び好適範囲と同じである。

[0143] 式 (Z 3) 中、 $R_{136} \sim R_{138}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよい1価の有機基を表す。 R_{137} と R_{138} とは、互いに結合して環を形成してもよい。フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい1価の有機基としては、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいアリール基

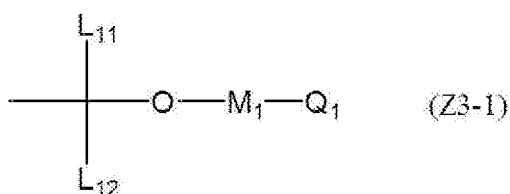
、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよいアラルキル基、及びこれらを組み合わせた基（例えば、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）が挙げられる。

なお、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基には、フッ素原子及びヨウ素原子以外に、酸素原子等のヘテロ原子が含まれていてもよい。つまり、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、例えば、メチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、又はカルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

また、 R_{138} は、繰り返し単位の主鎖が有する別の置換基と互いに結合して、環を形成してもよい。この場合、 R_{138} と繰り返し単位の主鎖が有する別の置換基とが互いに結合して形成する基は、メチレン基等のアルキレン基が好ましい。

[0144] 式（Z3）としては、下記式（Z3-1）で表される基が好ましい。

[0145] [化15]



[0146] ここで、 L_{11} 及び L_{12} は、それぞれ独立に、水素原子；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいシクロアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいアリール基；又はこれらを組み合わせた基（例えば、フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよい、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）を表す。

M_1 は、単結合又は2価の連結基を表す。

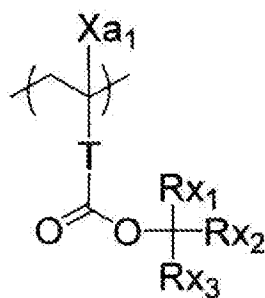
Q_1 は、フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘ

テロ原子を有していてもよいアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよいシクロアルキル基；フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるアリール基；アミノ基；アンモニウム基；メルカプト基；シアノ基；アルデヒド基；又はこれらを組み合わせた基（例えば、フッ素原子、ヨウ素原子及び酸素原子からなる群から選択されるヘテロ原子を有していてもよい、アルキル基とシクロアルキル基とを組み合わせた基）を表す。

[0147] 式（Y4）中、 $A r_1$ は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい芳香環基を表す。 $R n_1$ は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基を表す。 $R n_1$ と $A r_1$ とは互いに結合して非芳香族環を形成してもよい。

[0148] 酸分解性基を有する繰り返し単位としては、一般式（A1）で表される繰り返し単位も好ましい。

[0149] [化16]



(A1)

[0150] 一般式（A1）において、

$X a_1$ は、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Tは、単結合、又は2価の連結基を表す。

$R x_1 \sim R x_3$ は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖状、又は分岐鎖状）、シクロアルキル基（単環若しくは多環）、アルケニル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、又はアリール（単環若しくは多環）基を表す。ただし、 $R x_1 \sim$

$R \times_3$ の全てがアルキル基（直鎖状、又は分岐鎖状）である場合、 $R \times_1 \sim R \times_3$ 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。

$R \times_1 \sim R \times_3$ の2つが結合して、単環又は多環（単環又は多環のシクロアルキル基等）を形成してもよい。

[0151] $X a_1$ により表される、置換基を有していてもよいアルキル基としては、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（フッ素原子等）、水酸基又は1価の有機基を表し、例えば、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数5以下のアルキル基、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数5以下のアシル基、及びハロゲン原子が置換していてもよい炭素数5以下のアルコキシ基が挙げられ、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。 $X a_1$ としては、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又はヒドロキシメチル基が好ましい。

[0152] T の2価の連結基としては、アルキレン基、芳香環基、 $-COO-R_t-$ 基、及び $-O-R_t-$ 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。

T は、単結合又は $-COO-R_t-$ 基が好ましい。 T が $-COO-R_t-$ 基を表す場合、 R_t は、炭素数1～5のアルキレン基が好ましく、 $-CH_2-$ 基、 $-(CH_2)_2-$ 基、又は $-(CH_2)_3-$ 基がより好ましい。

[0153] $R \times_1 \sim R \times_3$ 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。

$R \times_1 \sim R \times_3$ 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、又はノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。

$R \times_1 \sim R \times_3$ のアリール基としては、炭素数6～10のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、ナフチル基、及びアントリル基等が挙げられる。

$R \times_1 \sim R \times_3$ のアルケニル基としては、ビニル基が好ましい。

$R \times_1 \sim R \times_3$ の2つが結合して形成さ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が好ましく、その他にも、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、及びアダマンチル基等の多環のシクロアルキル基が好ましい。なかでも、炭素数5～6の単環のシクロアルキル基が好ましい。

$R \times_1 \sim R \times_3$ の2つが結合して形成されるシクロアルキル基は、例えば、環を構成するメチレン基の1つが、酸素原子等のヘテロ原子、カルボニル基等のヘテロ原子を有する基、又はビニリデン基で置き換わっていてもよい。また、これらのシクロアルキル基は、シクロアルカン環を構成するエチレン基の1つ以上が、ビニレン基で置き換わっていてもよい。

一般式(A1)で表される繰り返し単位は、例えば、 $R \times_1$ がメチル基又はエチル基であり、 $R \times_2$ と $R \times_3$ 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。

[0154] 上記各基が置換基を有する場合、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、水酸基、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシ基、及びアルコキシカルボニル基（炭素数2～6）等が挙げられる。置換基中の炭素数は、8以下が好ましい。

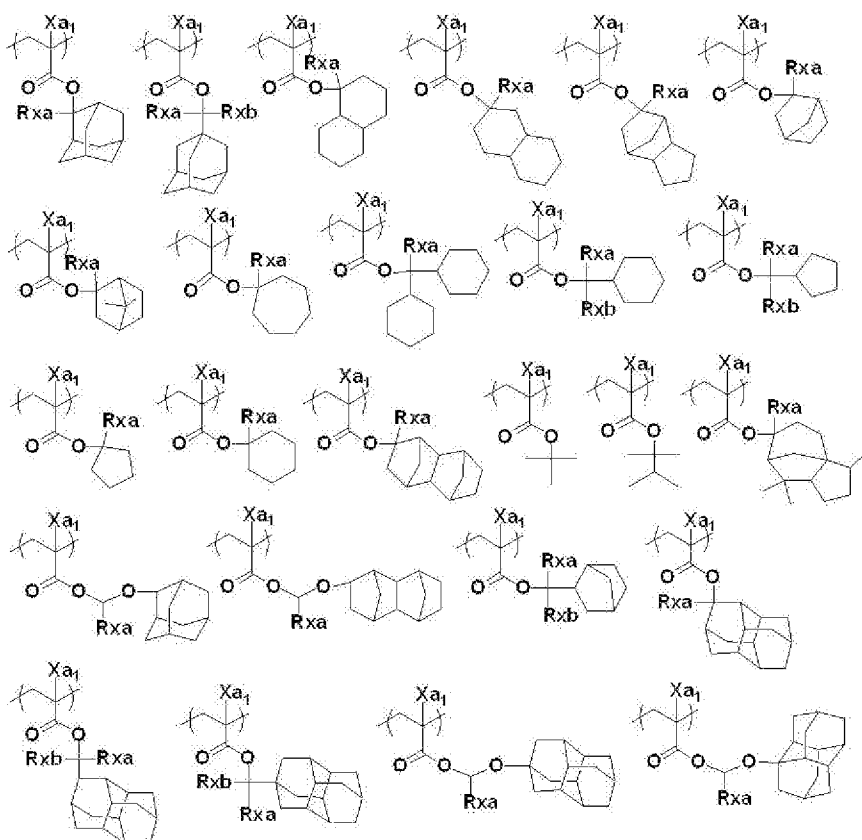
[0155] 一般式(A1)で表される繰り返し単位としては、好ましくは、酸分解性（メタ）アクリル酸3級アルキルエステル系繰り返し単位（ $X a_1$ が水素原子又はメチル基を表し、且つ、Tが単結合を表す繰り返し単位）である。

[0156] 酸分解性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、15モル%以上が好ましく、20モル%以上がより好ましく、30モル%以上が更に好ましい。また、その上限値としては、80モル%以下が好ましく、70モル%以下がより好ましく、60モル%以下が特に好ましい。

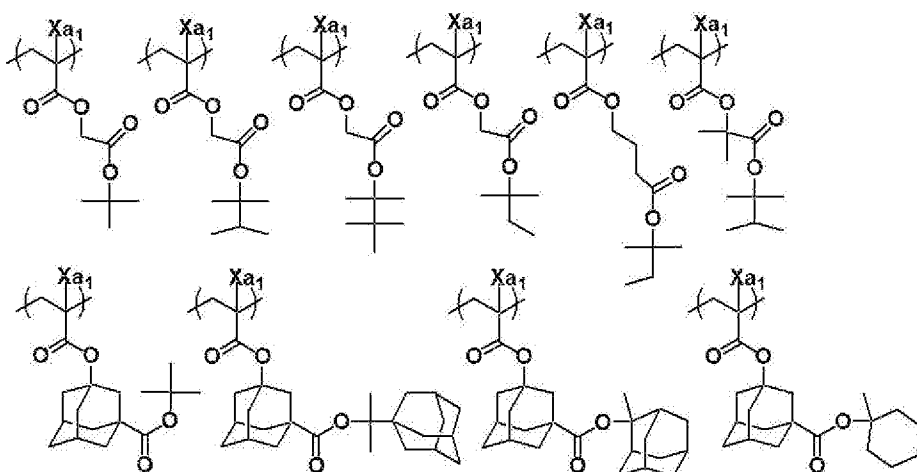
[0157] 酸分解性基を有する繰り返し単位の実例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、式中、 $X a_1$ はH、 CH_3 、 CF_3 、及び

CH₂OHのいずれか、R_xa及びR_xbはそれぞれ炭素数1～5の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を表す。

[0158] [化17]

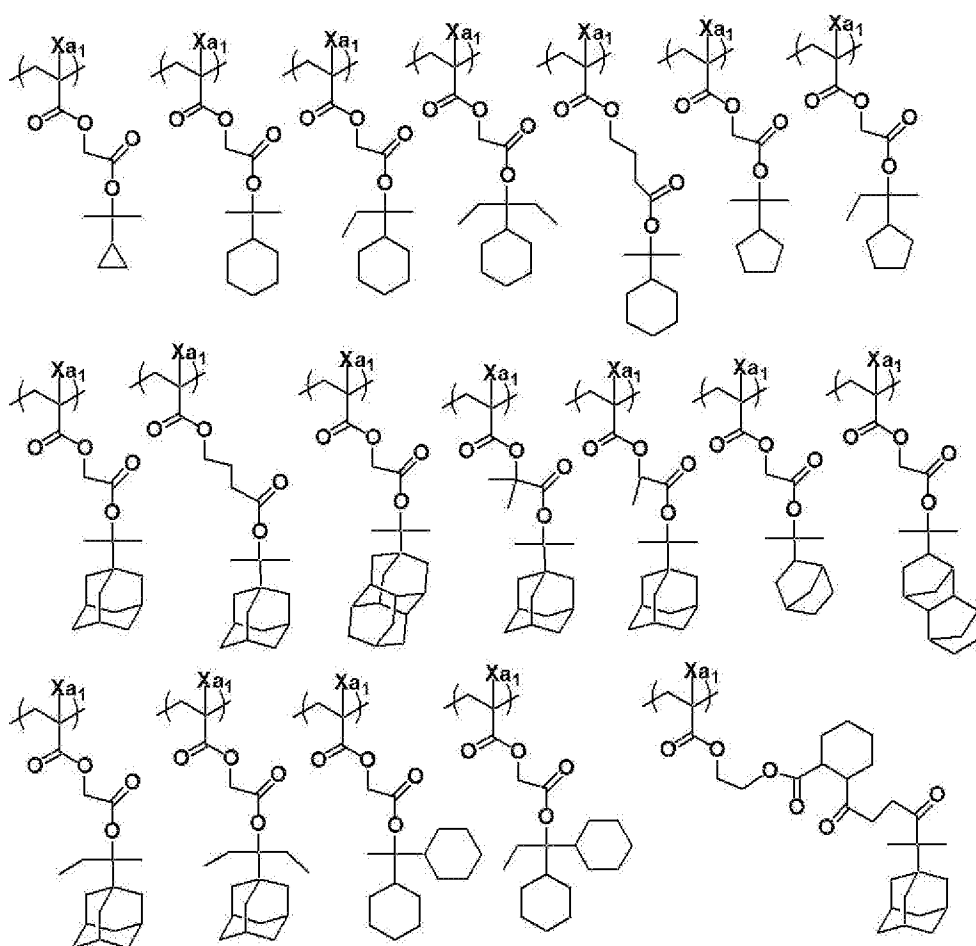


[0159] [化18]



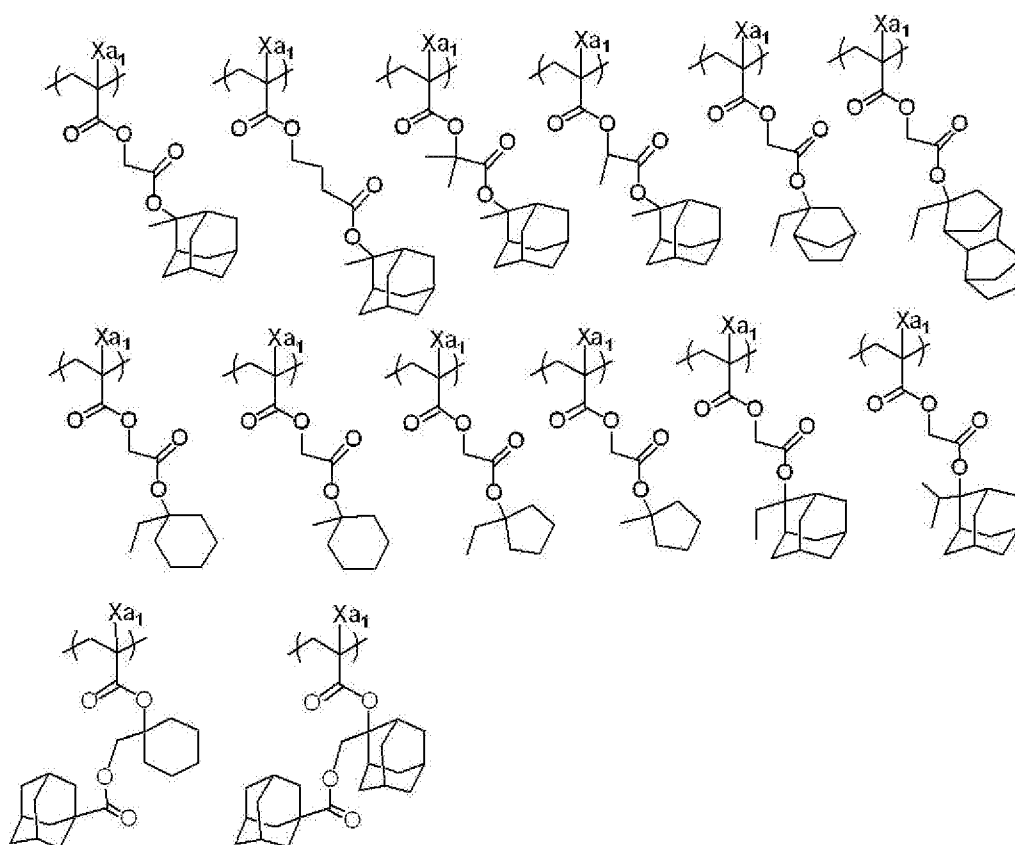
[0160]

[化19]



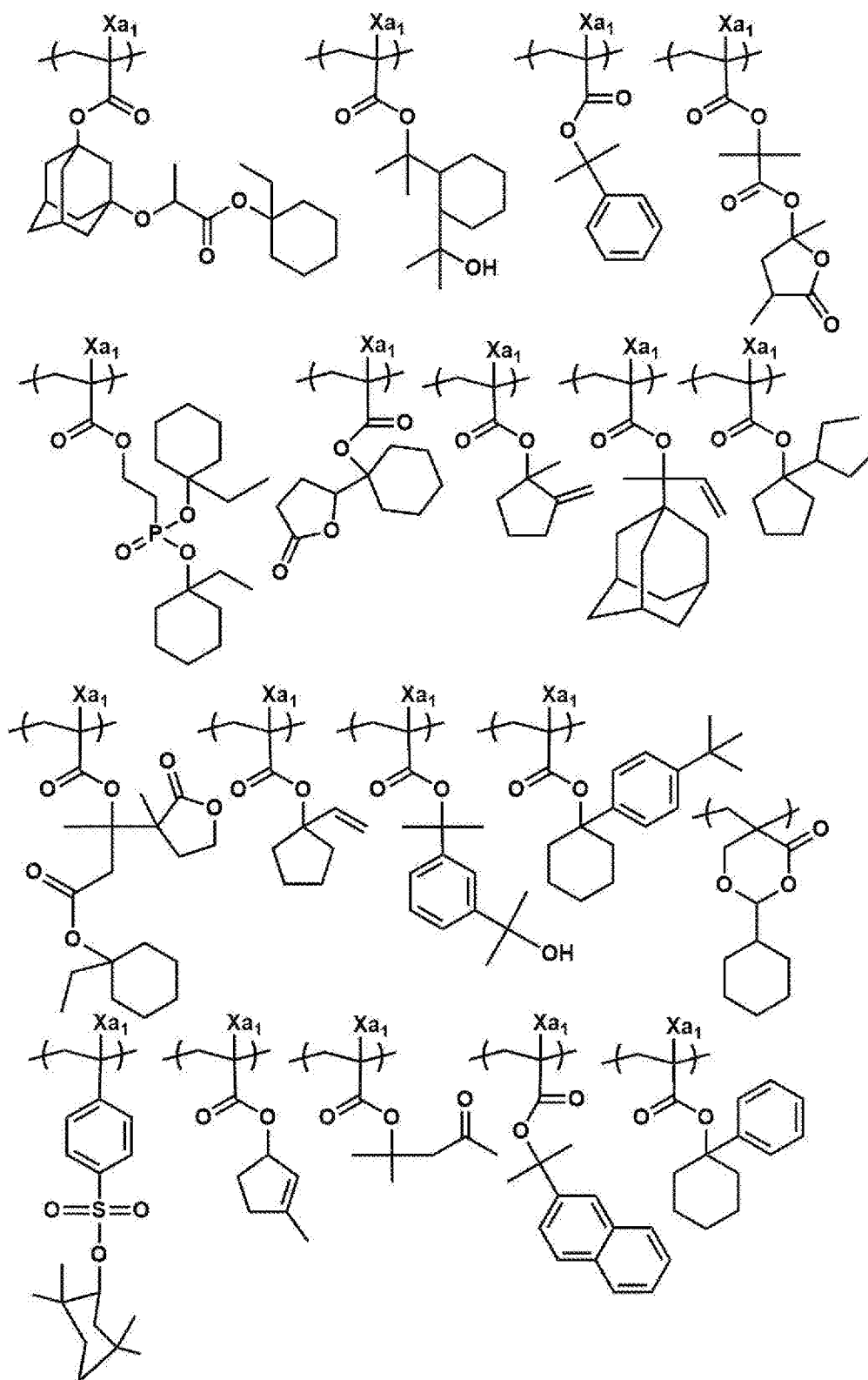
[0161]

[化20]



[0162]

[化21]



[0163] 樹脂（A）は、上述した繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。

例えば、樹脂（A）は、以下のA群からなる群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位、及び／又は以下のB群からなる群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位を含んでいてもよい。

A群：以下の（20）～（29）の繰り返し単位からなる群。

（20）後述する、酸基を有する繰り返し単位

（21）後述する、フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位

（22）後述する、ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位

（23）後述する、光酸発生基を有する繰り返し単位

（24）後述する、一般式（V-1）又は下記一般式（V-2）で表される繰り返し単位

（25）後述する、式（A）で表される繰り返し単位

（26）後述する、式（B）で表される繰り返し単位

（27）後述する、式（C）で表される繰り返し単位

（28）後述する、式（D）で表される繰り返し単位

（29）後述する、式（E）で表される繰り返し単位

B群：以下の（30）～（32）の繰り返し単位からなる群。

（30）後述する、ラクトン基、スルトン基、カーボネート基、水酸基、シアノ基、及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも1種類の基を有する繰り返し単位

（31）後述する、脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位

（32）後述する、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式（I-I）で表される繰り返し単位

[0164] 特定レジスト組成物がEUV用のレジスト組成物として用いられる場合、樹脂（A）は上記A群からなる群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位を有することが好ましい。

また、特定レジスト組成物がEUV用のレジスト組成物として用いられる

場合、樹脂（A）は、フッ素原子及びヨウ素原子の少なくとも一方を含むことが好ましい。樹脂（A）がフッ素原子及びヨウ素原子の両方を含む場合、樹脂（A）は、フッ素原子及びヨウ素原子の両方を含む1つの繰り返し単位を有していてもよいし、樹脂（A）は、フッ素原子を有する繰り返し単位とヨウ素原子を含む繰り返し単位との2種を含んでいてもよい。

また、特定レジスト組成物がEUV用のレジスト組成物として用いられる場合、樹脂（A）が、芳香族基を有する繰り返し単位を有するのも好ましい。

特定レジスト組成物がArF用のレジスト組成物として用いられる場合、樹脂（A）は上記B群からなる群から選択される少なくとも1種の繰り返し単位を有することが好ましい。

なお、特定レジスト組成物がArF用のレジスト組成物として用いられる場合、樹脂（A）は、フッ素原子及び珪素原子のいずれも含まないことが好ましい。

また、特定レジスト組成物がArF用のレジスト組成物として用いられる場合、樹脂（A）は、芳香族基を有さないことが好ましい。

[0165] 《酸基を有する繰り返し単位》

樹脂（A）は、酸基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

酸基としては、 pK_a が13以下の酸基が好ましい。

酸基としては、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、フッ素化アルコール基（好ましくはヘキサフルオロイソプロパノール基）、スルホン酸基、スルホンアミド基、又はイソプロパノール基等が好ましい。

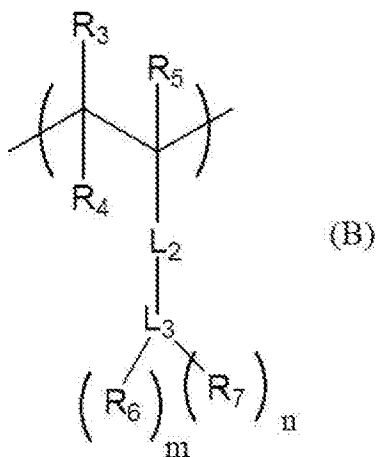
また、上記ヘキサフルオロイソプロパノール基は、フッ素原子の1つ以上（好ましくは1～2つ）が、フッ素原子以外の基（アルコキシカルボニル基等）で置換されてもよい。このように形成された $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$ も、酸基として好ましい。また、フッ素原子の1つ以上がフッ素原子以外の基に置換されて、 $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$ を含む環を形成してもよい。

酸基を有する繰返し単位は、上述の酸の作用により脱離する脱離基で極性基が保護された構造を有する繰返し単位、及び後述するラクトン基、スルホン基、又はカーボネート基を有する繰返し単位とは異なる繰返し単位であるのが好ましい。

[0166] 酸基を有する繰返し単位は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい。

[0167] 酸基を有する繰返し単位としては、式（B）で表される繰返し単位が好ましい。

[0168] [化22]



[0169] R_3 は、水素原子、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよい1価の有機基を表す。

フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい1価の有機基としては、 $-L_4-R_8$ で表される基が好ましい。 L_4 は、単結合、又はエステル基を表す。 R_8 は、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基、又はこれらを組み合わせた基が挙げられる。

[0170] R_4 及び R_5 は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基を表す。

[0171] L_2 は、単結合、又はエステル基を表す。

L_3 は、 $(n+m+1)$ 価の芳香族炭化水素環基、又は $(n+m+1)$ 価の

脂環式炭化水素環基を表す。芳香族炭化水素環基としては、ベンゼン環基、及びナフタレン環基が挙げられる。脂環式炭化水素環基としては、単環であっても、多環であってもよく、例えば、シクロアルキル環基が挙げられる。

R_6 は、水酸基、又はフッ素化アルコール基（好ましくは、ヘキサフルオロイソプロパノール基）を表す。なお、 R_6 が水酸基の場合、 L_3 は $(n+m+1)$ 価の芳香族炭化水素環基であることが好ましい。

R_7 は、ハロゲン原子を表す。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。

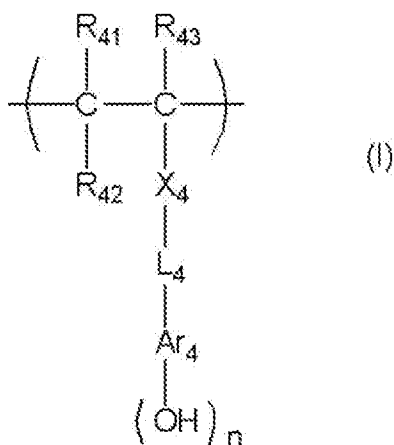
m は、1以上の整数を表す。 m は、1～3の整数が好ましく、1～2の整数が好ましい。

n は、0又は1以上の整数を表す。 n は、1～4の整数が好ましい。

なお、 $(n+m+1)$ は、1～5の整数が好ましい。

[0172] 酸基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（I）で表される繰り返し単位も好ましい。

[0173] [化23]



[0174] 一般式（I）中、

R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基又はアルコキシカルボニル基を表す。但し、 R_{42} は Ar_4 と結合して環を形成していてもよく、その場合の R_{42} は単結合又はアルキレン基を表す。

X_4 は、単結合、 $-COO-$ 、又は $-CONR_{64}-$ を表し、 R_{64} は、水素原

子又はアルキル基を表す。

L_4 は、単結合又はアルキレン基を表す。

Ar_4 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表し、 R_{42} と結合して環を形成する場合には $(n+2)$ 価の芳香環基を表す。

n は、1～5の整数を表す。

[0175] 一般式 (I) における R_{41} 、 R_{42} 、及び R_{43} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 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好ましく、炭素数8以下のアルキル基がより好ましく、炭素数3以下のアルキル基が更に好ましい。

[0176] 一般式 (I) における R_{41} 、 R_{42} 、及び R_{43} のシクロアルキル基としては、単環型でも、多環型でもよい。なかでも、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の炭素数3～8個で単環型のシクロアルキル基が好ましい。

一般式 (I) における R_{41} 、 R_{42} 、及び R_{43} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

一般式 (I) における R_{41} 、 R_{42} 、及び R_{43} のアルコキシカルボニル基に含まれるアルキル基としては、上記 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} におけるアルキル基と同様のものが好ましい。

[0177] 上記各基における好ましい置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、及びニトロ基が挙げられる。置換基の炭素数は8以下が好ましい。

[0178] Ar_4 は、 $(n+1)$ 価の芳香環基を表す。 n が1である場合における2価の芳香環基は、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、及びアントラセニレン基等の炭素数6～18のアリーレン基、又はチオフェン環、

フラン環、ピロール環、ベンゾチオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾピロール環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、及びチアゾール環等のヘテロ環を含む2価の芳香環基が好ましい。なお、上記芳香環基は、置換基を有していてもよい。

[0179] n が2以上の整数である場合における $(n+1)$ 価の芳香環基の具体例としては、2価の芳香環基の上記した具体例から、 $(n-1)$ 個の任意の水素原子を除してなる基が挙げられる。

$(n+1)$ 価の芳香環基は、更に置換基を有していてもよい。

[0180] 上述したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキレン基、及び $(n+1)$ 価の芳香環基が有し得る置換基としては、例えば、一般式(1)における R_{41} 、 R_{42} 、及び R_{43} で挙げたアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、及びブトキシ基等のアルコキシ基；フェニル基等のアリール基；等が挙げられる。

X_4 により表される $-CONR_{64}-$ (R_{64} は、水素原子又はアルキル基を表す)における R_{64} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 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_4 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。

[0181] L_4 におけるアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、及びオクチレン基等の炭素数1~8のアルキレン基が好ましい。

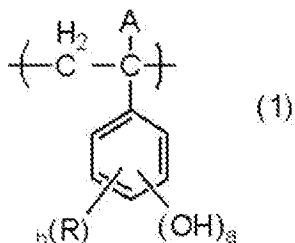
Ar_4 としては、炭素数6~18の芳香環基が好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基、及びビフェニレン環基がより好ましい。

一般式(1)で表される繰り返し単位は、ヒドロキシスチレン構造を備えていることが好ましい。即ち、 Ar_4 は、ベンゼン環基であることが好ましい。

。

[0182] 一般式（１）で表される繰り返し単位としては、下記一般式（１）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0183] [化24]



[0184] 一般式（１）中、

Aは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、又はシアノ基を表す。

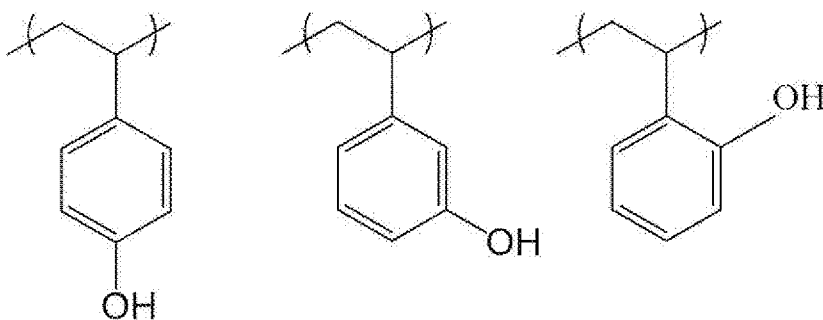
Rは、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基又はアリールオキシカルボニル基を表し、複数個ある場合には同じであっても異なってもよい。複数のRを有する場合には、互いに共同して環を形成していてもよい。Rとしては水素原子が好ましい。

aは1～3の整数を表す。

bは0～（5－a）の整数を表す。

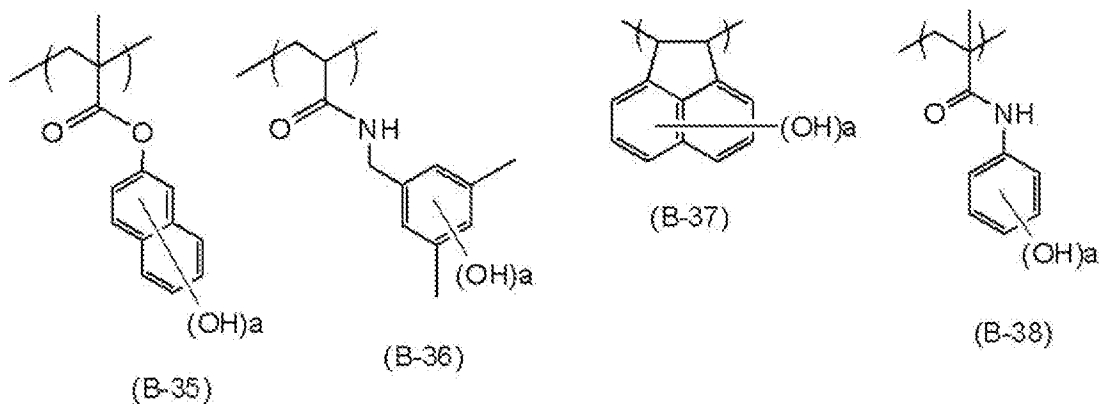
[0185] 以下、酸基を有する繰り返し単位を以下に例示する。式中、aは1又は2を表す。

[0186] [化25]



[0187]

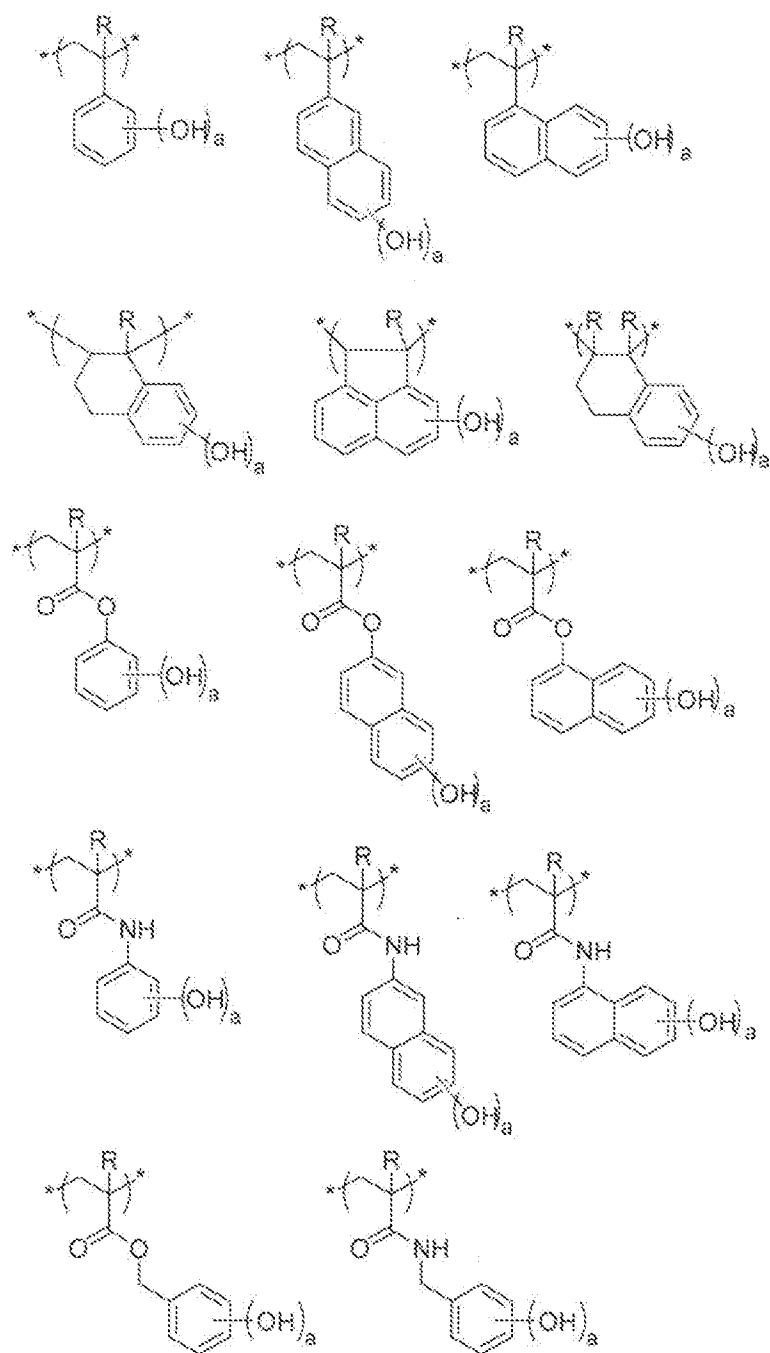
[0188] [化27]



[0189] なお、上記繰り返し単位のなかでも、以下に具体的に記載する繰り返し単位が好ましい。式中、Rは水素原子又はメチル基を表し、aは2又は3を表す。

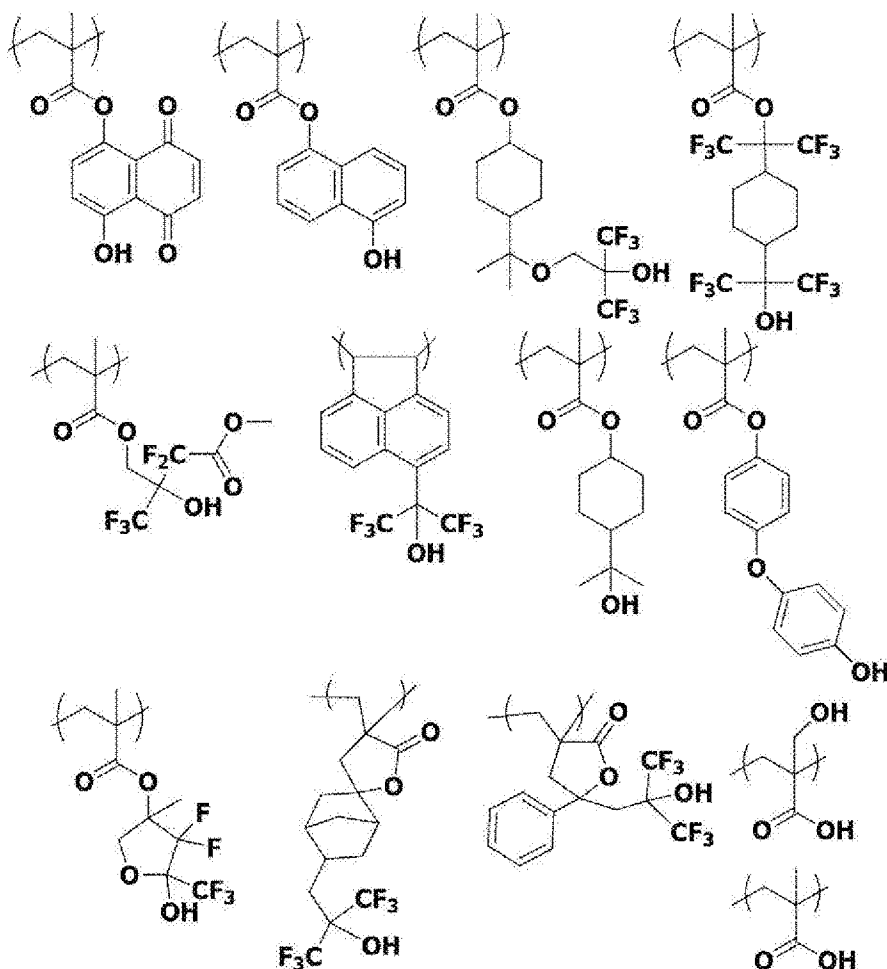
[0190]

[化28]



[0191]

[化29]



[0192] 酸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、10モル%以上が好ましく、15モル%以上がより好ましい。また、その上限値としては、70モル%以下が好ましく、65モル%以下がより好ましく、60モル%以下が更に好ましい。

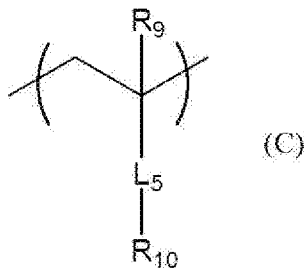
[0193] ≪フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位≫

樹脂（A）は、上述した≪酸分解性基を有する繰り返し単位≫及び≪酸基を有する繰り返し単位≫とは別に、フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位を有していてもよい。また、ここで言う≪フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位≫は、後述の≪ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位≫、及び≪光酸発生基を有する繰り返し単位≫等の、A群に属する他の種類の繰り返し単位とは異なるのが好ましい。

[0194] フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位としては、式（C）で表

される繰り返し単位が好ましい。

[0195] [化30]



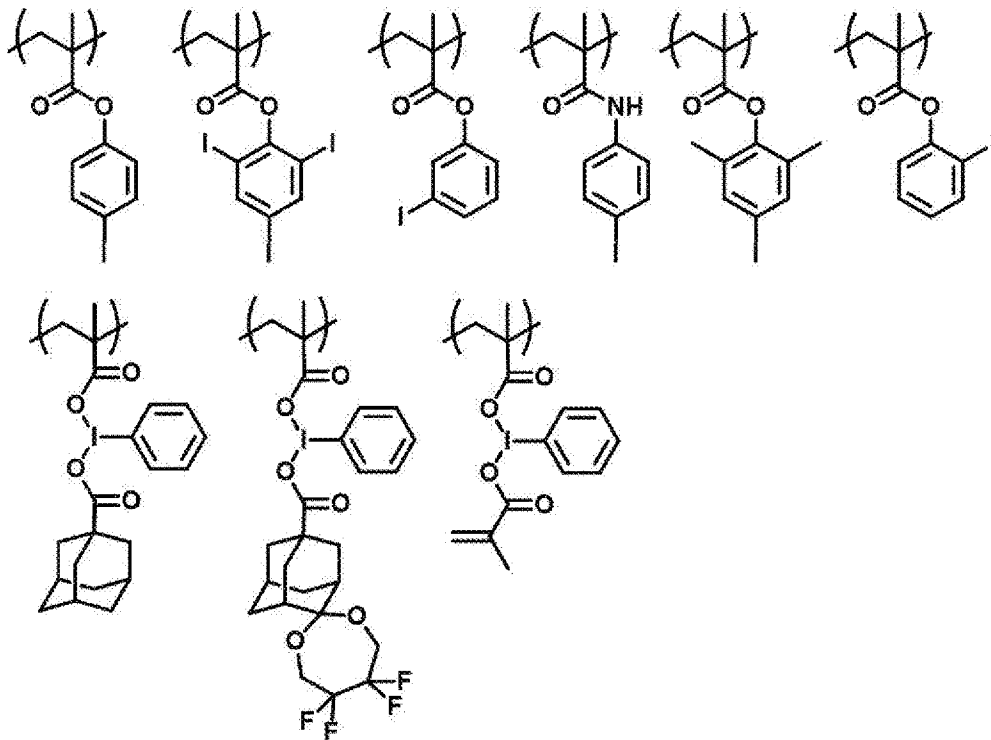
[0196] L_5 は、単結合、又はエステル基を表す。

R_9 は、水素原子、又はフッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基を表す。

R_{10} は、水素原子、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいシクロアルキル基、フッ素原子若しくはヨウ素原子を有していてもよいアリール基、又はこれらを組み合わせた基を表す。

[0197] フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位を以下に例示する。

[0198] [化31]



[0199] フッ素原子又はヨウ素原子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、0モル%以上が好ましく、5モル%以上がより好ましく、10モル%以上が更に好ましい。また、その上限値としては、50モル%以下が好ましく、45モル%以下がより好ましく、40モル%以下が更に好ましい。

なお、上述したように、フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位には、《酸分解性基を有する繰り返し単位》及び《酸基を有する繰り返し単位》は含まれないことから、上記フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位の含有量も、《酸分解性基を有する繰り返し単位》及び《酸基を有する繰り返し単位》を除いたフッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位の含有量を意図する。

[0200] 樹脂(A)の繰り返し単位のうち、フッ素原子及びヨウ素原子の少なくとも一方を含む繰り返し単位の合計含有量は、樹脂(A)の全繰り返し単位に対して、20モル%以上が好ましく、30モル%以上がより好ましく、40モル%以上が更に好ましい。上限値は特に制限されないが、例えば、100モル%以下である。

なお、フッ素原子及びヨウ素原子の少なくとも一方を含む繰り返し単位としては、例えば、フッ素原子又はヨウ素原子を有し、且つ、酸分解性基を有する繰り返し単位、フッ素原子又はヨウ素原子を有し、且つ、酸基を有する繰り返し単位、及びフッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位が挙げられる。

[0201] 《ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位》

樹脂(A)は、ラクトン基、スルトン基、及びカーボネート基からなる群から選択される少なくとも1種を有する繰り返し単位(以下、総称して「ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位」とも言う)を有していてもよい。

ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位は、ヘキサフルオロプロパノール基等の酸基を有さないのも好ましい。

[0202] ラクトン基又はスルトン基としては、ラクトン構造又はスルトン構造を有

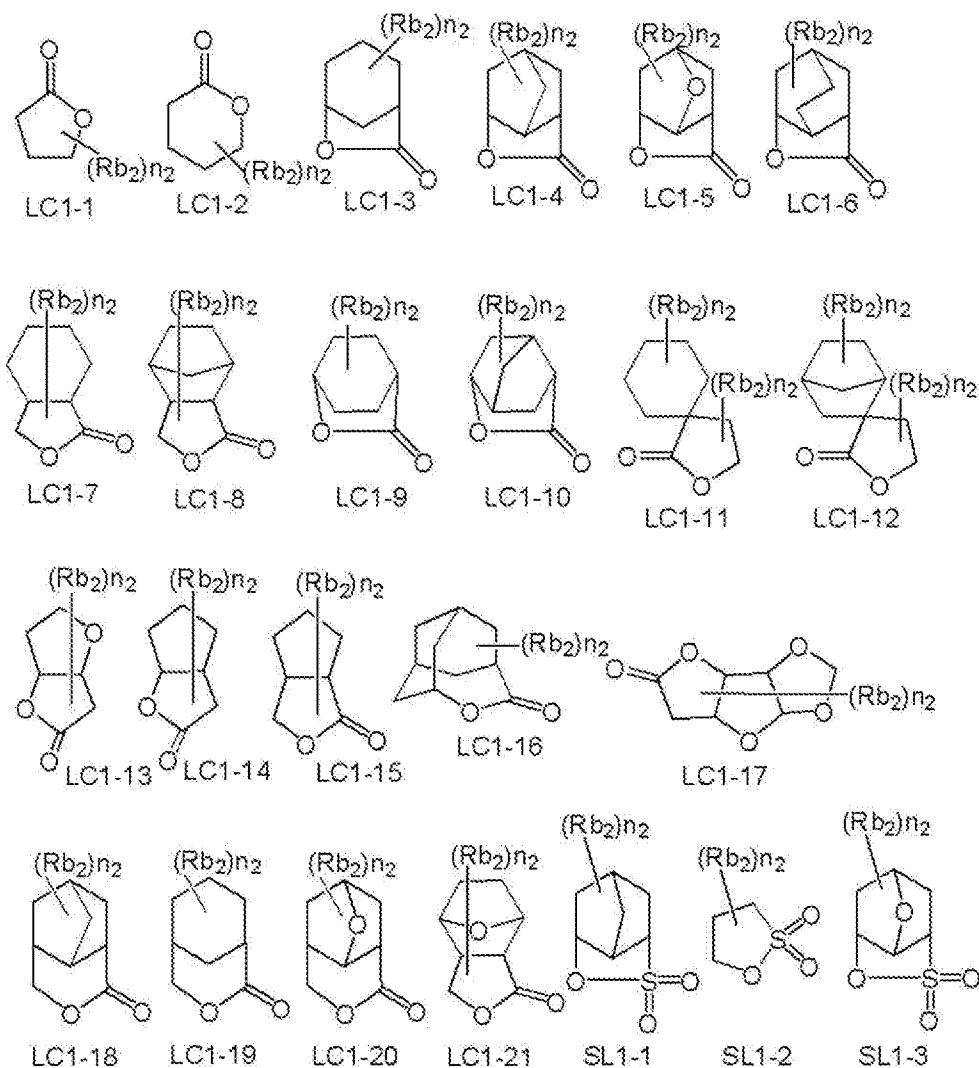
していればよい。ラクトン構造又はスルトン構造は、5～7員環ラクトン構造又は5～7員環スルトン構造が好ましい。なかでも、ビシクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で5～7員環ラクトン構造に他の環構造が縮環しているもの、又はビシクロ構造若しくはスピロ構造を形成する形で5～7員環スルトン構造に他の環構造が縮環しているもの、がより好ましい。

樹脂（A）は、下記一般式（LC1-1）～（LC1-21）のいずれかで表されるラクトン構造、又は下記一般式（SL1-1）～（SL1-3）のいずれかで表されるスルトン構造の環員原子から、水素原子を1つ以上引き抜いてなるラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位を有することが好ましい。

また、ラクトン基又はスルトン基が主鎖に直接結合していてもよい。例えば、ラクトン基又はスルトン基の環員原子が、樹脂（A）の主鎖を構成してもよい。

[0203]

[化32]

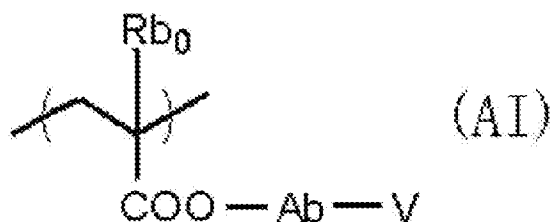


[0204] 上記ラクトン構造又はスルトン構造部分は、置換基 (Rb_2) を有していてもよい。好ましい置換基 (Rb_2) としては、炭素数1～8のアルキル基、炭素数4～7のシクロアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、及び酸分解性基等が挙げられる。 n_2 は、0～4の整数を表す。 n_2 が2以上の時、複数存在する Rb_2 は、異なってもよく、また、複数存在する Rb_2 同士が結合して環を形成してもよい。

[0205] 一般式 (LC1-1) ～ (LC1-21) のいずれかで表されるラクトン構造又は一般式 (SL1-1) ～ (SL1-3) のいずれかで表されるスルトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、例えば、下記一般式 (

A I) で表される繰り返し単位等が挙げられる。

[0206] [化33]



[0207] 一般式 (A I) 中、 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 のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、及びハロゲン原子が挙げられる。

Rb_0 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。 Rb_0 は、水素原子又はメチル基が好ましい。

Ab は、単結合、アルキレン基、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する 2 価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシ基、又はこれらを組み合わせた 2 価の基を表す。なかでも、単結合、又は $-Ab_1-CO_2-$ で表される連結基が好ましい。 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であり、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。

V は、一般式 (LC 1-1) ～ (LC 1-21) のいずれかで表されるラクトン構造の環員原子から水素原子を 1 つ引き抜いてなる基、又は一般式 (SL 1-1) ～ (SL 1-3) のいずれかで表されるスルトン構造の環員原子から水素原子を 1 つ引き抜いてなる基を表す。

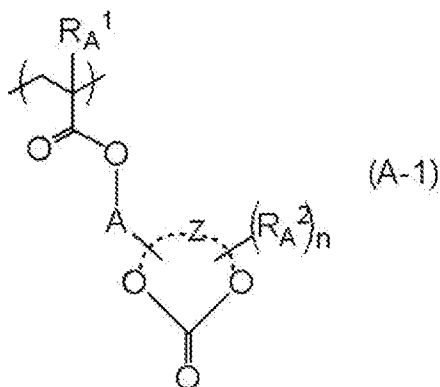
[0208] ラクトン基又はスルトン基を有する繰り返し単位に、光学異性体が存在する場合、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1 種の光学異性体を単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1 種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度 (ee) は 90 以上が好ましく、95 以

上がより好ましい。

[0209] カーボネート基としては、環状炭酸エステル基が好ましい。

環状炭酸エステル基を有する繰り返し単位としては、下記一般式（A-1）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0210] [化34]



[0211] 一般式（A-1）中、 R_A^1 は、水素原子、ハロゲン原子、又は1価の有機基（好ましくはメチル基）を表す。

n は0以上の整数を表す。

R_A^2 は、置換基を表す。 n が2以上の場合、複数存在する R_A^2 は、それぞれ同一でも異なってもよい。

A は、単結合又は2価の連結基を表す。上記2価の連結基としては、アルキレン基、単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する2価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシル基、又はこれらを組み合わせた2価の基が好ましい。

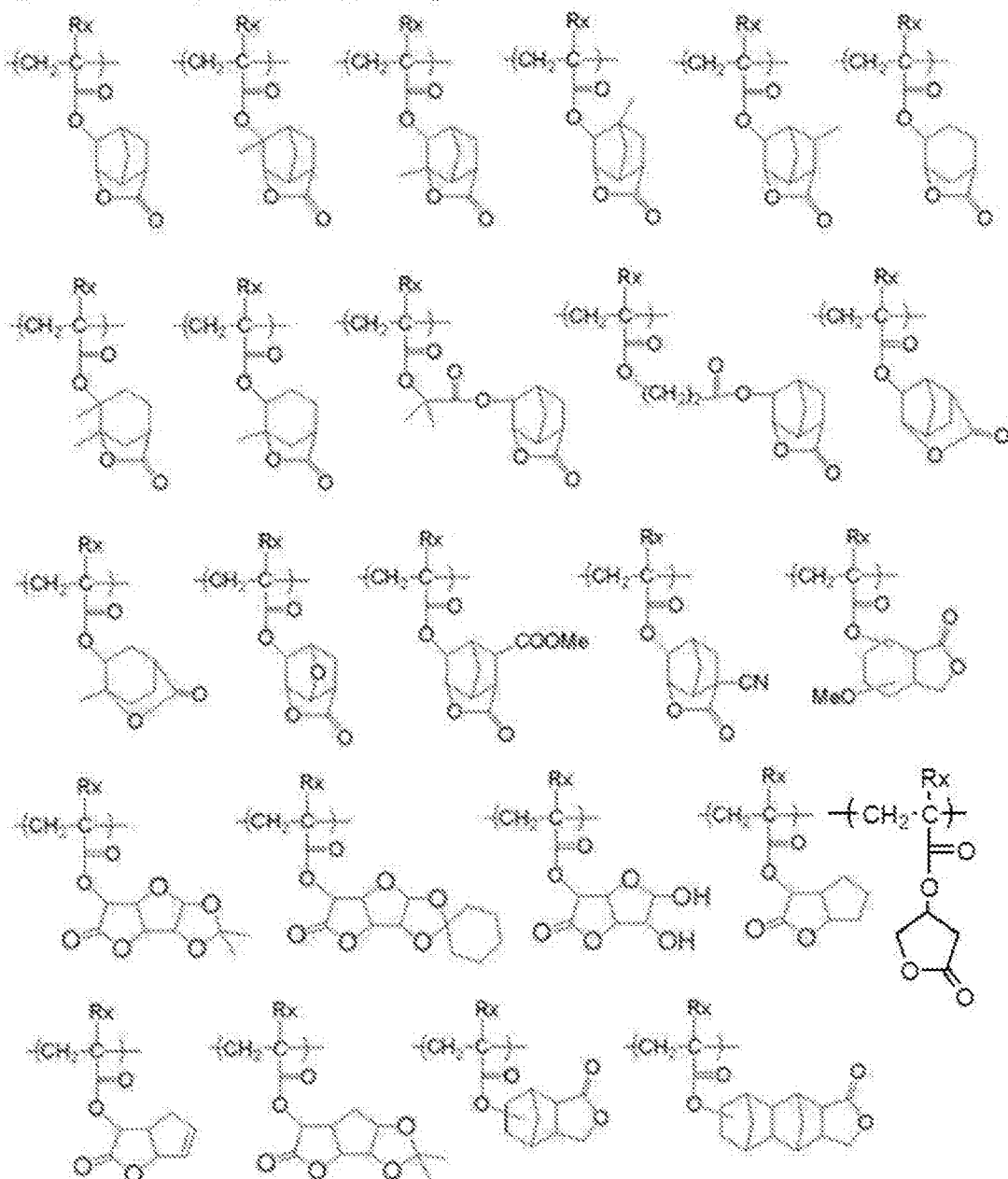
Z は、式中の $-O-CO-O-$ で表される基と共に単環又は多環を形成する原子団を表す。

[0212] ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位を以下に例示する。

[0213]

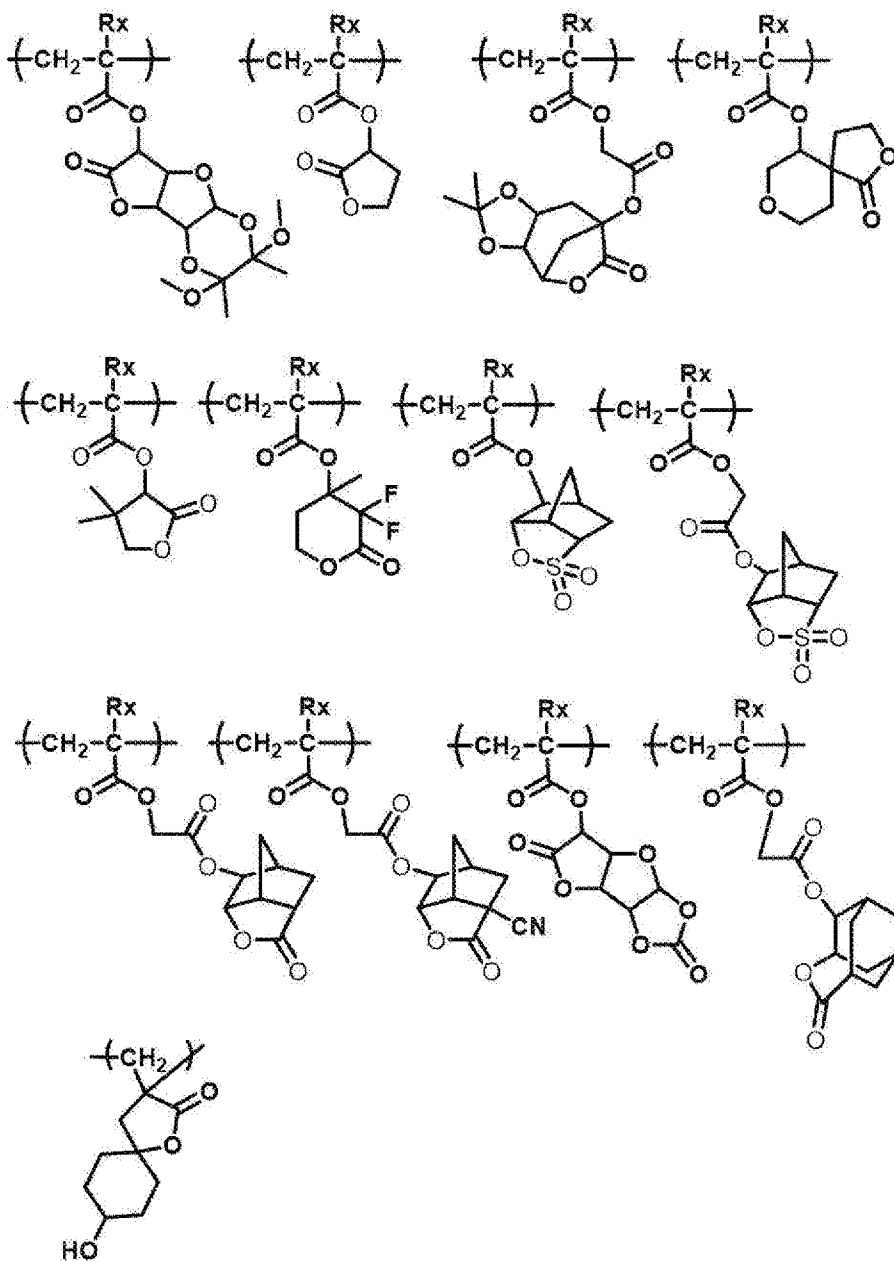
[化35]

(CH₃)₃Si(CH₂)₂CH₂OH, H₂O, NaOH, H₂SO₄)



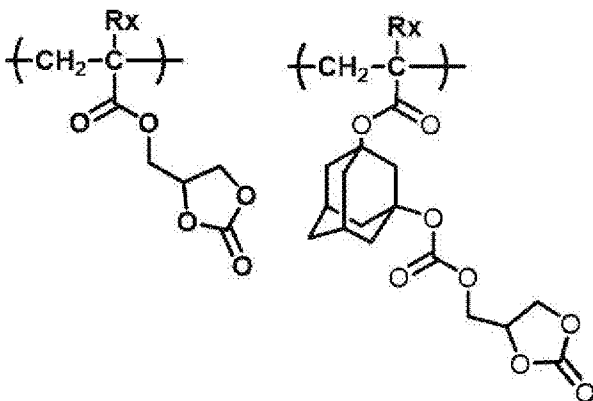
[0214]

[化36]

(式中Rxは、H、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

[0215]

[化37]

(式中Rxは、H、CH₃、CH₂OH、またはCF₃)

[0216] ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート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モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましい。また、その上限値としては、85モル%以下が好ましく、80モル%以下がより好ましく、70モル%以下が更に好ましく、60モル%以下が特に好ましい。

[0217] ≪光酸発生基を有する繰り返し単位≫

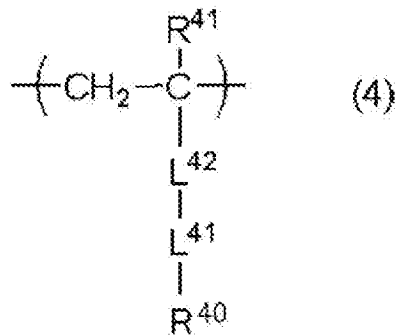
樹脂（A）は、上記以外の繰り返し単位として、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基（以下「光酸発生基」ともいう）を有する繰り返し単位を有していてもよい。

この場合、この光酸発生基を有する繰り返し単位が、後述する活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（「光酸発生剤」ともいう。）にあたると考えることができる。

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

[0218]

[化38]

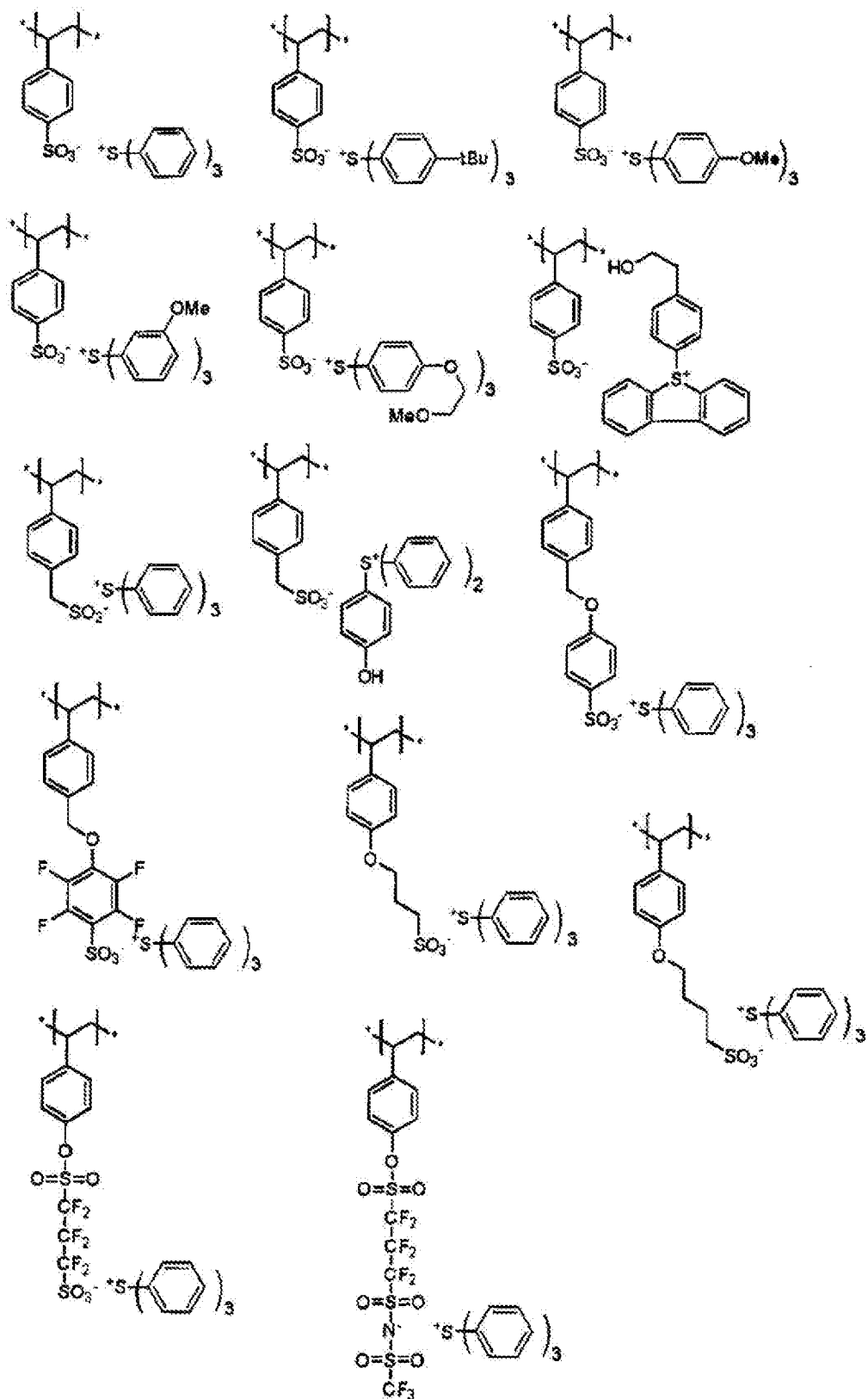


[0219] R^{41} は、水素原子又はメチル基を表す。 L^{41} は、単結合、又は2価の連結基を表す。 L^{42} は、2価の連結基を表す。 R^{40} は、活性光線又は放射線の照射により分解して側鎖に酸を発生させる構造部位を表す。

[0220] 光酸発生基を有する繰り返し単位を以下に例示する。

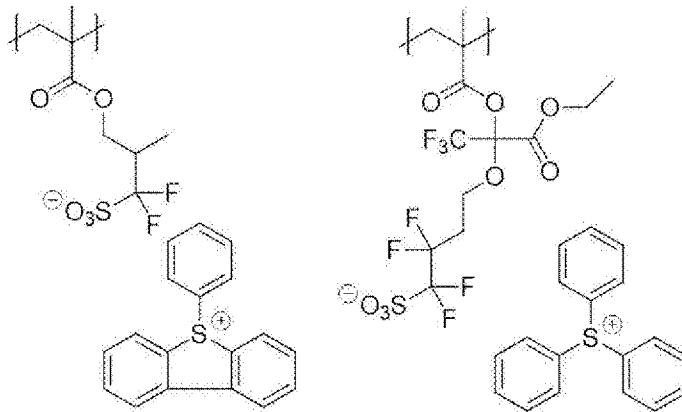
[0221]

[化39]



[0222]

[化40]



[0223] そのほか、一般式（４）で表される繰り返し単位としては、例えば、特開 2014-041327号公報の段落〔0094〕～〔0105〕に記載された繰り返し単位が挙げられる。

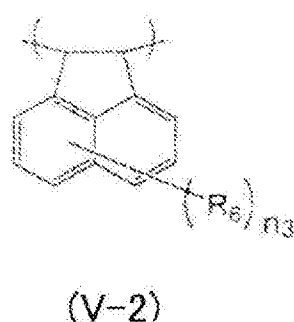
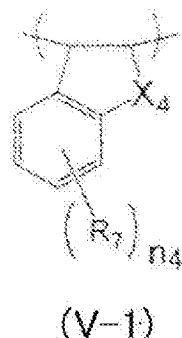
[0224] 光酸発生基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（Ａ）中の全繰り返し単位に対して、１モル％以上が好ましく、５モル％以上がより好ましい。また、その上限値としては、４０モル％以下が好ましく、３５モル％以下がより好ましく、３０モル％以下が更に好ましい。

[0225] ≪一般式（Ｖ－１）又は下記一般式（Ｖ－２）で表される繰り返し単位≫

樹脂（Ａ）は、下記一般式（Ｖ－１）、又は下記一般式（Ｖ－２）で表される繰り返し単位を有していてもよい。

下記一般式（Ｖ－１）、及び下記一般式（Ｖ－２）で表される繰り返し単位は上述の繰り返し単位とは異なる繰り返し単位であるのが好ましい。

[0226] [化41]



[0227] 式中、

R_6 及び R_7 は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（ $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ 又は $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}$: R は炭素数 1～6 のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又はカルボキシル基を表す。アルキル基としては、炭素数 1～10 の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基が好ましい。

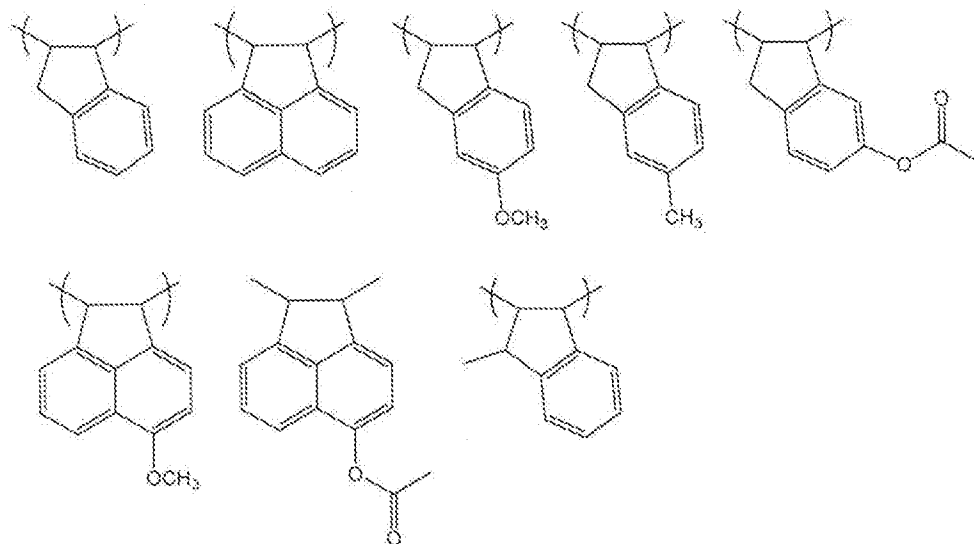
n_3 は、0～6 の整数を表す。

n_4 は、0～4 の整数を表す。

X^4 は、メチレン基、酸素原子、又は硫黄原子である。

一般式 (V-1) 又は (V-2) で表される繰り返し単位を以下に例示する。

[0228] [化42]



[0229] ≪主鎖の運動性を低下させるための繰り返し単位≫

樹脂 (A) は、発生酸の過剰な拡散又は現像時のパターン崩壊を抑制できる観点から、ガラス転移温度 (T_g) が高い方が好ましい。 T_g は、 90°C より大きいことが好ましく、 100°C より大きいことがより好ましく、 110°C より大きいことが更に好ましく、 125°C より大きいことが特に好ましい。なお、過度な高 T_g 化は現像液への溶解速度低下を招くため、 T_g は 400°C 以下が好ましく、 350°C 以下がより好ましい。

なお、本明細書において、樹脂 (A) 等のポリマーのガラス転移温度 (T_g)

g) は、以下の方法で算出する。まず、ポリマー中に含まれる各繰り返し単位のみからなるホモポリマーの T_g を、Bicerano 法によりそれぞれ算出する。以後、算出された T_g を、「繰り返し単位の T_g 」という。次に、ポリマー中の全繰り返し単位に対する、各繰り返し単位の質量割合 (%) を算出する。次に、Fox の式 (Materials Letters 62 (2008) 3152 等に記載) を用いて各質量割合における T_g を算出して、それらを総和して、ポリマーの T_g (°C) とする。

Bicerano 法は Prediction of polymer properties, Marcel Dekker Inc, New York (1993) 等に記載されている。また Bicerano 法による T_g の算出は、ポリマーの物性概算ソフトウェア MDL Polymer (MDL Information Systems, Inc.) を用いて行うことができる。

[0230] 樹脂 (A) の T_g を大きくする (好ましくは、 T_g を 90°C 超とする) には、樹脂 (A) の主鎖の運動性を低下させることが好ましい。樹脂 (A) の主鎖の運動性を低下させる方法は、以下の (a) ~ (e) の方法が挙げられる。

- (a) 主鎖への嵩高い置換基の導入
- (b) 主鎖への複数の置換基の導入
- (c) 主鎖近傍への樹脂 (A) 間の相互作用を誘発する置換基の導入
- (d) 環状構造での主鎖形成
- (e) 主鎖への環状構造の連結

なお、樹脂 (A) は、ホモポリマーの T_g が 130°C 以上を示す繰り返し単位を有することが好ましい。

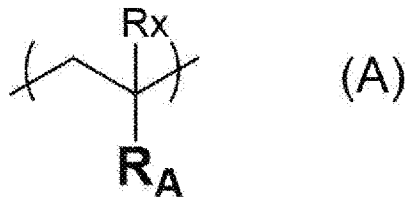
なお、ホモポリマーの T_g が 130°C 以上を示す繰り返し単位の種類は特に制限されず、Bicerano 法により算出されるホモポリマーの T_g が 130°C 以上である繰り返し単位であればよい。なお、後述する式 (A) ~ 式 (E) で表される繰り返し単位中の官能基の種類によっては、ホモポリマ

一の T_g が 130°C 以上を示す繰り返し単位に該当する。

[0231] (式 (A) で表される繰り返し単位)

上記 (a) の具体的な達成手段の一例としては、樹脂 (A) に式 (A) で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

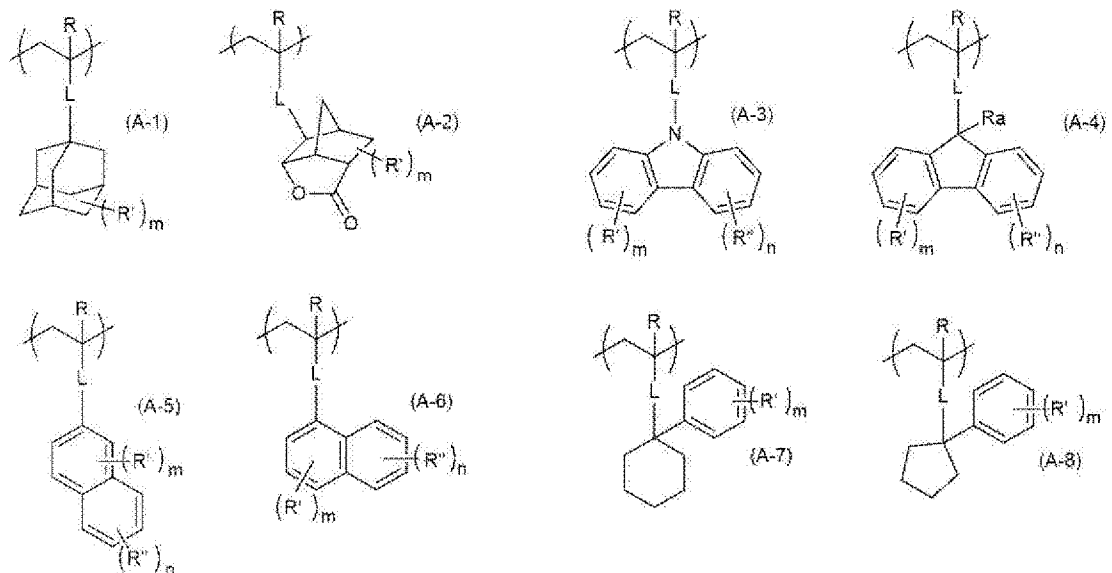
[0232] [化43]



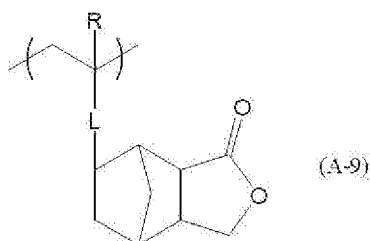
[0233] 式 (A)、 R_A は、多環構造を有する基を表す。 R_x は、水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。多環構造を有する基とは、複数の環構造を有する基であり、複数の環構造は縮合していても、縮合していなくてもよい。

式 (A) で表される繰り返し単位的具体例としては、下記繰り返し単位が挙げられる。

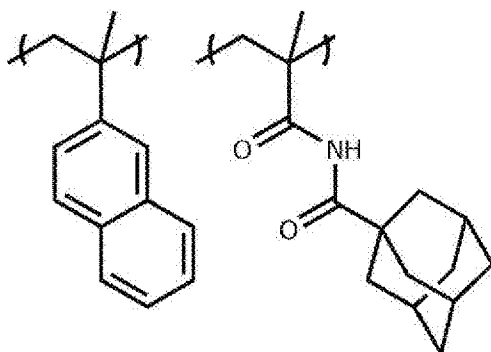
[0234] [化44]



[0235] [化45]



[0236] [化46]



[0237] 上記式中、Rは、水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。

R_aは、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、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（ $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}'$ 又は $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}'$ ；R'は炭素数1～20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又はカルボキシ基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び上記アルケニル基は、それぞれ、置換機を有してもよい。また、R_aで表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

また、R'及びR''は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（ $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}'$ 又は $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}'$ ；R'は炭素数1～20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又はカルボキシ基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び上記アルケニル基は、それぞれ、置換機を有してもよい。また、R'及びR''で表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

L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、例えば、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 、アルキレン

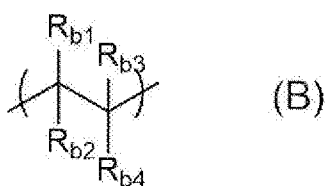
基、シクロアルキレン基、アルケニレン基、及びこれらの複数が連結した連結基等が挙げられる。

m及びnは、それぞれ独立に、0以上の整数を表す。m及びnの上限は特に制限されないが、2以下の場合が多く、1以下の場合が多い。

[0238] (式(B)で表される繰り返し単位)

上記(b)の具体的な達成手段の一例としては、樹脂(A)に式(B)で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0239] [化47]



[0240] 式(B)中、 $R_{b1} \sim R_{b4}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $R_{b1} \sim R_{b4}$ のうち少なくとも2つ以上が有機基を表す。

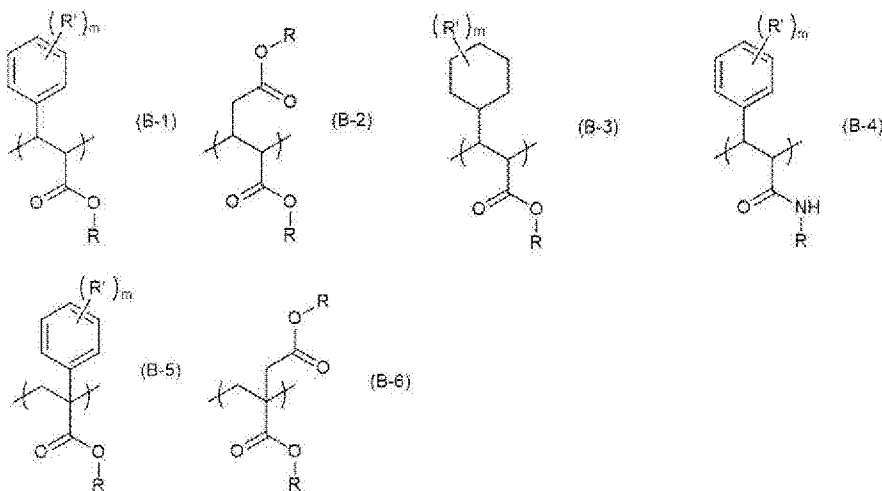
また、有機基の少なくとも1つが、繰り返し単位中の主鎖に直接環構造が連結している基である場合、他の有機基の種類は特に制限されない。

また、有機基のいずれも繰り返し単位中の主鎖に直接環構造が連結している基ではない場合、有機基の少なくとも2つ以上は、水素原子を除く構成原子の数が3つ以上である置換基である。

[0241] 式(B)で表される繰り返し単位的具体例としては、下記繰り返し単位が挙げられる。

[0242]

[化48]



[0243] 上記式中、 R は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、置換機を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基、等の有機基が挙げられる。

R' は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基 ($-O-C(=O)-R''$ 又は $-C(=O)-OR''$) : R'' は炭素数1~20のアルキル基又はフッ素化アルキル基)、又はカルボキシ基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び上記アルケニル基は、それぞれ、置換機を有してもよい。また、 R' で表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

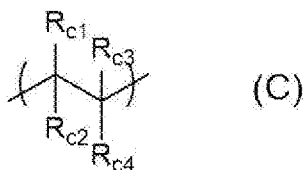
m は0以上の整数を表す。 m の上限は特に制限されないが、2以下の場合が多く、1以下の場合が多い。

[0244] (式(C)で表される繰り返し単位)

上記(c)の具体的な達成手段の一例としては、樹脂(A)に式(C)で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0245]

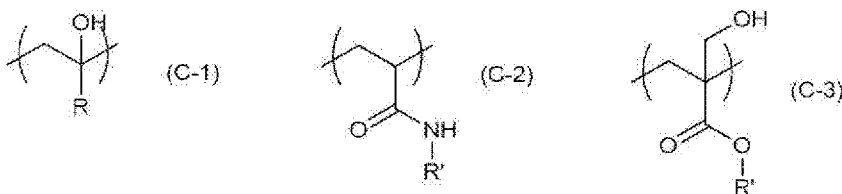
[化49]



[0246] 式 (C) 中、 $\text{R}_{c1} \sim \text{R}_{c4}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表し、 $\text{R}_{c1} \sim \text{R}_{c4}$ のうち少なくとも 1 つが、主鎖炭素から原子数 3 以内に水素結合性の水素原子を有する基である。なかでも、樹脂 (A) の主鎖間の相互作用を誘発するうえで、原子数 2 以内 (より主鎖近傍側) に水素結合性の水素原子を有することが好ましい。

[0247] 式 (C) で表される繰り返し単位的具体例としては、下記繰り返し単位が挙げられる。

[0248] [化50]



[0249] 上記式中、R は有機基を表す。有機基としては、置換機を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、及びエステル基 ($-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{R}$ 又は $-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$: R は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又はフッ素化アルキル基) 等が挙げられる。

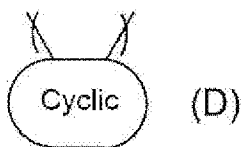
R' は、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基、等の有機基が挙げられる。なお、有機基中の水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

[0250] (式 (D) で表される繰り返し単位)

上記 (d) の具体的な達成手段の一例としては、樹脂 (A) に式 (D) で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0251]

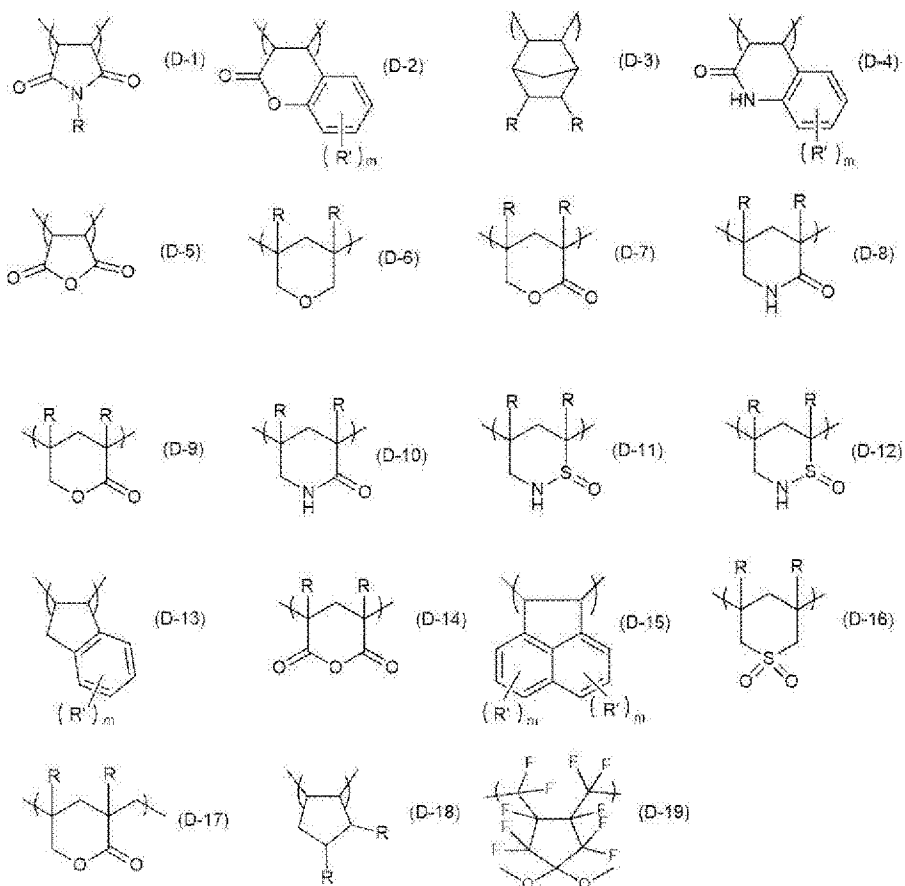
[化51]



[0252] 式 (D) 中、「cyclic」は、環状構造で主鎖を形成している基を表す。環の構成原子数は特に制限されない。

[0253] 式 (D) で表される繰り返し単位の実例としては、下記繰り返し単位が挙げられる。

[0254] [化52]



[0255] 上記式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（ $-\text{OCOR}'$ または $-\text{COOR}'$: R' は炭素数1～20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又はカルボキシル基を表す。なお、上記アル

キル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び上記アルケニル基は、それぞれ、置換機を有してもよい。また、Rで表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

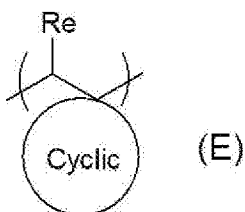
上記式中、R' は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（ $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{R}'$ 又は $-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{R}'$ ）：R' は炭素数1～20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又はカルボキシル基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び上記アルケニル基は、それぞれ、置換機を有してもよい。また、R' で表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

mは0以上の整数を表す。mの上限は特に制限されないが、2以下の場合が多く、1以下の場合が多い。

[0256] (式(E)で表される繰り返し単位)

上記(e)の具体的な達成手段の一例としては、樹脂(A)に式(E)で表される繰り返し単位を導入する方法が挙げられる。

[0257] [化53]

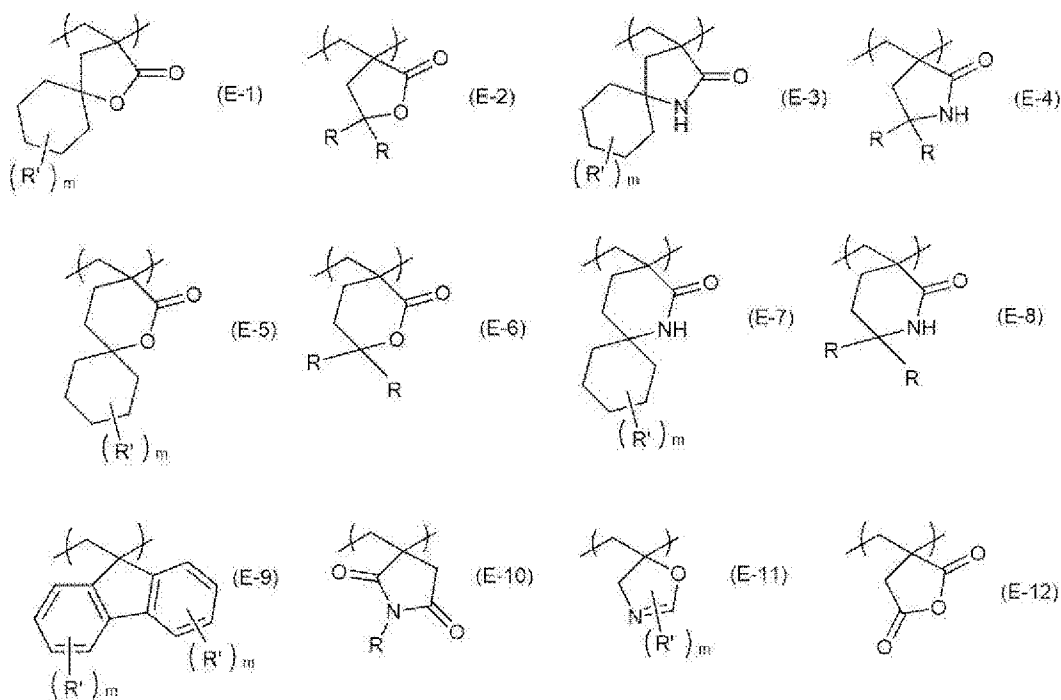


[0258] 式(E)中、Reは、それぞれ独立に、水素原子又は有機基を表す。有機基としては、置換機を有してもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基等が挙げられる。

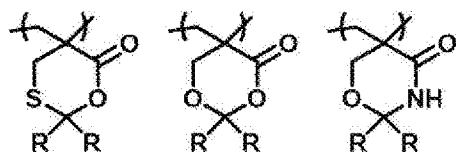
「cyclic」は、主鎖の炭素原子を含む環状基である。環状基に含まれる原子数は特に制限されない。

[0259] 式(E)で表される繰り返し単位の実例としては、下記繰り返し単位が挙げられる。

[0260] [化54]



[0261] [化55]



[0262] 上記式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及びアルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基(−OCOR' '又は−COOR' ' : R' 'は炭素数1~20のアルキル基又はフッ素化アルキル基)、又はカルボキシル基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び上記アルケニル基は、それぞれ、置換機を有してもよい。また、Rで表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

R' 'は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ア

リール基、アラルキル基、及びアルケニル基、水酸基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、エステル基（ $-\text{O-C-O-R}'$ 、又は $-\text{C-O-O-R}'$ ； R' は炭素数1～20のアルキル基又はフッ素化アルキル基）、又はカルボキシル基を表す。なお、上記アルキル基、上記シクロアルキル基、上記アリール基、上記アラルキル基、及び上記アルケニル基は、それぞれ、置換機を有してもよい。また、 R' で表される基中の炭素原子に結合している水素原子は、フッ素原子又はヨウ素原子で置換されていてもよい。

m は0以上の整数を表す。 m の上限は特に制限されないが、2以下の場合が多く、1以下の場合が多い。

また、式（E-2）、式（E-4）、式（E-6）、及び式（E-8）中、2つ R は互いに結合して環を形成していてもよい。

[0263] 式（E）で表され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て、5モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましい。また、その上限値としては、60モル%以下が好ましく55モル%以下がより好ましい。

[0264] ≪ラクトン基、スルトン基、カーボネート基、水酸基、シアノ基、及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも1種類の基を有する繰り返し単位≫

樹脂（A）は、ラクトン基、スルトン基、カーボネート基、水酸基、シアノ基、及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも1種類の基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

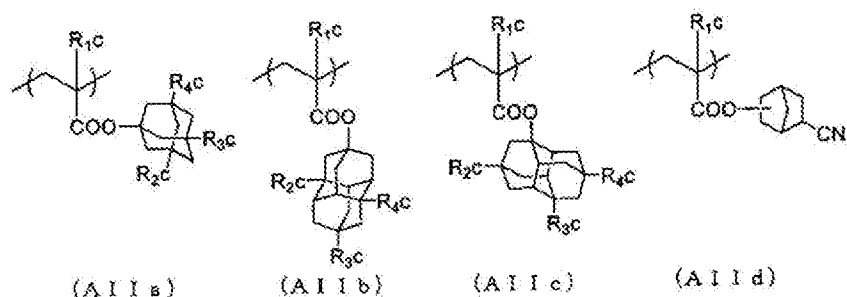
樹脂（A）が有するラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位としては、上述した≪ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位≫で説明した繰り返し単位が挙げられる。好ましい含有量も上述した≪ラクトン基、スルトン基、又はカーボネート基を有する繰り返し単位≫で説明した通りである。

[0265] 樹脂（A）は、水酸基又はシアノ基を有する繰り返し単位を有していてもよい。これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。

水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰返し単位であることが好ましい。

水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位は、酸分解性基を有さないことが好ましい。水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位としては、下記一般式 (A I I a) ~ (A I I d) で表される繰返し単位が挙げられる。

[0266] [化56]



[0267] 一般式 (A I I a) ~ (A I I d) において、

R_{1c} は、水素原子、メチル基、トリフロロメチル基又はヒドロキメチル基を表す。

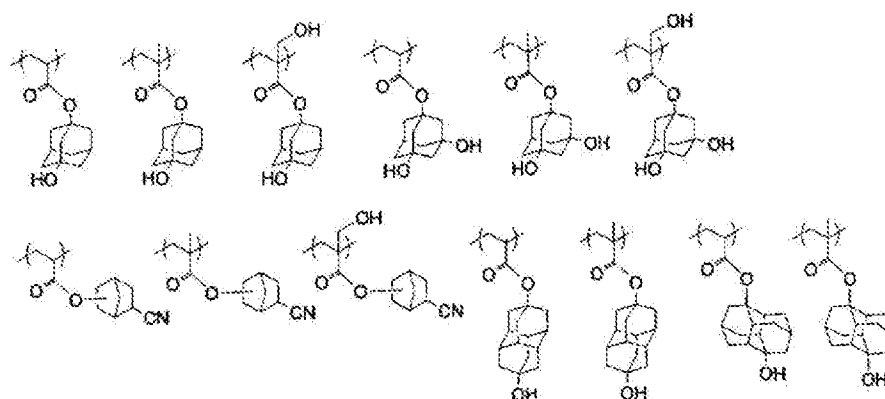
$R_{2c} \sim R_{4c}$ は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基又はシアノ基を表す。ただし、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ のうちの少なくとも1つは、水酸基又はシアノ基を表す。好ましくは、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ の内の1つ又は2つが水酸基で、残りが水素原子である。より好ましくは、 $R_{2c} \sim R_{4c}$ の内の2つが水酸基で、残りが水素原子である。

[0268] 水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位の含有量は、樹脂 (A) 中の全繰返し単位に対して、5モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましい。また、その上限値としては、40モル%以下が好ましく、35モル%以下がより好ましく、30モル%以下が更に好ましい。

[0269] 水酸基又はシアノ基を有する繰返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0270]

[化57]



[0271] 樹脂（Ａ）は、アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を有していてもよい。

アルカリ可溶性基としては、カルボキシル基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、ビススルホニルイミド基、 α 位が電子吸引性基で置換された脂肪族アルコール（例えば、ヘキサフロロイソプロパノール基）が挙げられ、カルボキシル基が好ましい。樹脂（Ａ）がアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含むことにより、コンタクトホール用途での解像性が増す。

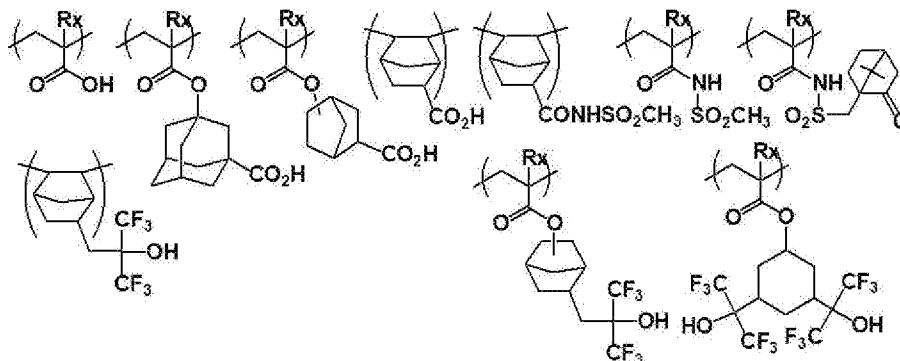
アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸及びメタクリル酸による繰り返し単位のような樹脂の主鎖に直接アルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位、又は連結基を介して樹脂の主鎖にアルカリ可溶性基が結合している繰り返し単位が挙げられる。なお、連結基は、単環又は多環の環状炭化水素構造を有していてもよい。

アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、アクリル酸又はメタクリル酸による繰り返し単位が好ましい。

[0272] アルカリ可溶性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て、０モル％以上が好ましく、３モル％以上がより好ましく、５モル％以上が更に好ましい。その上限値としては、２０モル％以下が好ましく、１５モル％以下がより好ましく、１０モル％以下が更に好ましい。

[0273] アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位の実例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。具体例中、 R_x はH、 CH_3 、 CH_2OH 又は CF_3 を表す。

[0274] [化58]



[0275] ラクトン基、水酸基、シアノ基、及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも1種類の基を有する繰り返し単位として、ラクトン基、水酸基、シアノ基、及びアルカリ可溶性基から選ばれる少なくとも2つを有する繰り返し単位が好ましく、シアノ基とラクトン基を有する繰り返し単位がより好ましく、一般式(LC1-4)で表されるラクトン構造にシアノ基が置換した構造を有する繰り返し単位が更に好ましい。

[0276] ≪脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位≫

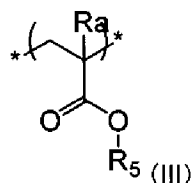
樹脂(A)は、脂環炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位を有してもよい。これにより液浸露光時にレジスト膜から液浸液への低分子成分の溶出が低減できる。このような繰り返し単位として、例えば、1-アダマンチル(メタ)アクリレート、ジアダマンチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、又はシクロヘキシル(メタ)アクリレート由来の繰り返し単位等が挙げられる。

[0277] ≪水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式(III)で表される繰り返し単位≫

樹脂(A)は、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式(III)で表される繰り返し単位を有していてもよい。

[0278]

[化59]



[0279] 一般式 (I I I) 中、 R_5 は少なくとも一つの環状構造を有し、水酸基及びシアノ基のいずれも有さない炭化水素基を表す。

R_a は水素原子、アルキル基又は $-CH_2-O-R_{a2}$ 基を表す。式中、 R_{a2} は、水素原子、アルキル基又はアシル基を表す。

[0280] R_5 が有する環状構造には、単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基が含まれる。単環式炭化水素基としては、例えば、炭素数 3～12（より好ましくは炭素数 3～7）のシクロアルキル基、又は炭素数 3～12 のシクロアルケニル基が挙げられる。

[0281] 多環式炭化水素基としては、環集合炭化水素基及び架橋環式炭化水素基が挙げられる。架橋環式炭化水素環としては、2 環式炭化水素環、3 環式炭化水素環、及び 4 環式炭化水素環等が挙げられる。また、架橋環式炭化水素環としては、5～8 員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

架橋環式炭化水素基として、ノルボルニル基、アダマンチル基、ビスシクロオクタニル基、又はトリシクロ [5、2、1、0^{2,6}] デカニル基が好ましく、ノルボニル基又はアダマンチル基がより好ましい。

[0282] 脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよく、置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、保護基で保護されたヒドロキシル基、及び保護基で保護されたアミノ基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、臭素原子、塩素原子、又はフッ素原子が好ましい。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、又は *t*-ブチル基が好ましい。上記アルキル基は更に置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、保護基で保護されたヒドロキシル基、又

は保護基で保護されたアミノ基が挙げられる。

[0283] 保護基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、置換メチル基、置換エチル基、アルコキシカルボニル基、及びアラルキルオキシカルボニル基が挙げられる。

アルキル基としては、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基が好ましい。

置換メチル基としては、メトキシメチル基、メトキシチオメチル基、ベンジルオキシメチル基、*t*-ブトキシメチル基、又は 2-メトキシエトキシメチル基が好ましい。

置換エチル基としては、1-エトキシエチル基、又は 1-メチル-1-メトキシエチル基が好ましい。

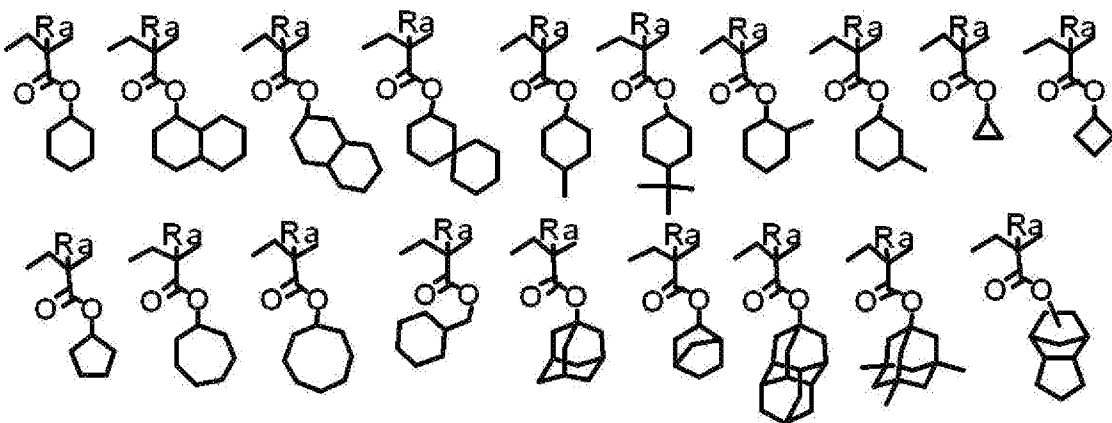
アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、及びピバロイル基等の炭素数 1 ～ 6 の脂肪族アシル基が好ましい。

アルコキシカルボニル基としては、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシカルボニル基が好ましい。

[0284] 水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、一般式 (I I I) で表され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、0 ～ 40 モル%が好ましく、0 ～ 20 モル%がより好ましい。

一般式 (I I I) で表される繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。式中、 R_a は、H、 CH_3 、 CH_2OH 、又は CF_3 を表す。

[0285] [化60]



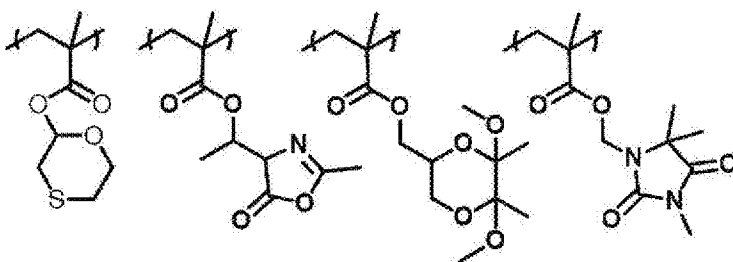
[0286] 《その他の繰り返し単位》

更に、樹脂（A）は、上述した繰り返し単位以外の繰り返し単位を有してもよい。

例えば樹脂（A）は、オキサチアン環基を有する繰り返し単位、オキサゾロン環基を有する繰り返し単位、ジオキサン環基を有する繰り返し単位、及びヒダントイン環基を有する繰り返し単位からなる群から選択される繰り返し単位を有していてもよい。

このような繰り返し単位を以下に例示する。

[0287] [化61]



[0288] 樹脂（A）は、上記の繰り返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性、標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、解像力、耐熱性、及び感度等を調節する目的で様々な繰り返し構造単位を有していてもよい。

[0289] 樹脂（A）としては、（特に、特定レジスト組成物がArF用のレジスト組成物として用いられる場合）繰り返し単位のすべてが（メタ）アクリレート系繰り返し単位で構成されるのも好ましい。この場合、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがアクリレート系繰り返し単位であるもの、繰り返し単位のすべてがメタクリレート系繰り返し単位とアクリレート系繰り返し単位とによるもののいずれのものでも用いることができ、アクリレート系繰り返し単位が全繰り返し単位の50モル%以下であることが好ましい。

[0290] 樹脂（A）は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成できる。

GPC法によりポリスチレン換算値として、樹脂（A）の重量平均分子量は、3,000～20,000が好ましく、5,000～15,000がより好ましい。樹脂（A）の重量平均分子量を、3,000～200,000

とすることにより、耐熱性及びドライエッチング耐性の劣化をより一層抑制できる。また、現像性の劣化、及び粘度が高くなって製膜性が劣化することもより一層抑制できる。

樹脂（Ａ）の分散度（分子量分布）は、通常１～５であり、１～３が好ましく、１．２～３．０がより好ましく、１．２～２．０が更に好ましい。分散度が小さいものほど、解像度、及びレジスト形状がより優れ、更に、レジストパターンの側壁がよりスムーズであり、ラフネス性にもより優れる。

[0291] 特定レジスト組成物において、樹脂（Ａ）の含有量は、組成物の全固形分に対して、５０～９９．９質量％が好ましく、６０～９９．０質量％がより好ましい。

なお、固形分とは、組成物中の溶剤を除いた成分を意図し、溶剤以外の成分であれば液状成分であっても固形分とみなす。

また、樹脂（Ａ）は、１種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

[0292] <酸拡散制御剤>

特定レジスト組成物は、更に、酸拡散制御剤を含んでいてもよい。

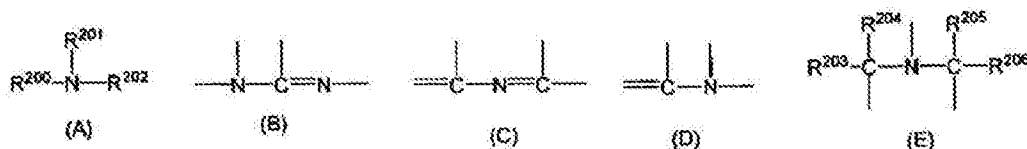
酸拡散制御剤は、露光時に光酸発生剤等から発生する酸をトラップし、余分な発生酸による、未露光部における酸分解性樹脂の反応を抑制するクエンチャーとして作用するものである。酸拡散制御剤としては、例えば、塩基性化合物（ＤＡ）、活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物（ＤＢ）、窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（ＤＤ）、及びカチオン部に窒素原子を有するオニウム塩化合物（ＤＥ）等を酸拡散制御剤として使用できる。特定レジスト組成物においては、公知の酸拡散制御剤を適宜使用できる。例えば、米国特許出願公開２０１６／００７０１６７Ａ１号明細書の段落〔０６２７〕～〔０６６４〕、米国特許出願公開２０１５／０００４５４４Ａ１号明細書の段落〔００９５〕～〔０１８７〕、米国特許出願公開２０１６／０２３７１９０Ａ１号明細書の段落〔０４０３〕～〔０４２３〕、及び米国特許出願公開２０１６／０２７４４５８Ａ１号明細書の段落〔０２５９〕～〔０３２８〕に開示さ

れた公知の化合物を酸拡散制御剤として好適に使用できる。

[0293] (塩基性化合物 (DA))

塩基性化合物 (DA) としては、下記式 (A) ~ (E) で示される構造を有する化合物が好ましい。

[0294] [化62]



[0295] 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、各々独立に、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 20）又はアリール基（炭素数 6 ~ 20）を表す。 R^{201} と R^{202} は、互いに結合して環を形成してもよい。

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

[0296] 一般式 (A) 及び (E) 中のアルキル基は、置換基を有していても無置換であってもよい。

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

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。

[0297] 塩基性化合物 (DA) としては、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、又はピペリジンが好ましく、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、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、アニリン構造若しくはピリジン構造を有する化合物、水酸

基及び／若しくはエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、又は水酸基及び／若しくはエーテル結合を有するアニリン誘導体がより好ましい。

[0298] (活性光線又は放射線の照射により塩基性が低下又は消失する塩基性化合物(D B))

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

[0299] プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基又は電子を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基、又は π 共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基を意味する。 π 共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0300] [化63]



[0301] プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル構造、アザクラウンエーテル構造、1～3級アミン構造、ピリジン構造、イミダゾール構造、及びピラジン構造が挙げられる。

[0302] 化合物(D B)は、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下若しくは消失し、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する。ここでプロトンアクセプター性の低下若しくは消失、又はプロトンアクセプター性から酸性への変化とは、プロトンアクセプター性官能基にプロトンが付加することに起因するプロトンアクセプター性の変化であり、具体的には、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物(D B)とプロトンとからプロトン付加体が生成するとき、その化学平

衡における平衡定数が減少することを意味する。

プロトンアクセプター性は、pH測定を行うことによって確認できる。

[0303] 活性光線又は放射線の照射により化合物（DB）が分解して発生する化合物の酸解離定数（pKa）は、 $pKa < -1$ を満たすことが好ましく、 $-1.3 < pKa < -1$ を満たすことがより好ましく、 $-1.3 < pKa < -3$ を満たすことが更に好ましい。

[0304] なお、酸解離定数（pKa）とは、上述した方法により求めることができる。

[0305] （窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（DD））

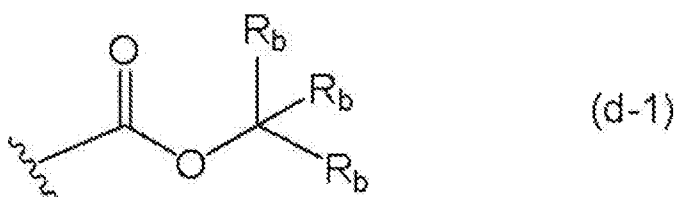
窒素原子を有し、酸の作用により脱離する基を有する低分子化合物（DD）（以下、「化合物（DD）」ともいう）は、酸の作用により脱離する基を窒素原子上に有するアミン誘導体であることが好ましい。

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

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

化合物（DD）は、窒素原子上に保護基を有するカルバメート基を有してもよい。カルバメート基を構成する保護基としては、下記一般式（d-1）で表される。

[0306] [化64]



[0307] 一般式（d-1）において、

R_bは、各々独立に、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～10）

、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～30）、アリール基（好ましくは炭素数3～30）、アラルキル基（好ましくは炭素数1～10）、又はアルコキシアルキル基（好ましくは炭素数1～10）を表す。R_bは相互に連結して環を形成していてもよい。

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

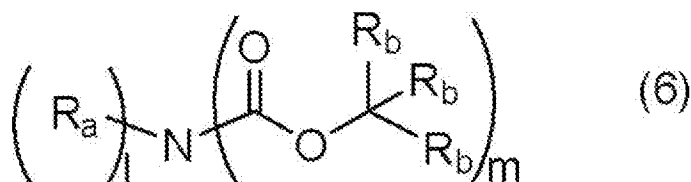
[0308] R_bとしては、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、シクロアルキル基、又はアリール基が好ましく、直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、又はシクロアルキル基がより好ましい。

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

一般式（d-1）で表される基の具体的な構造としては、米国特許公報US 2012/0135348 A1号明細書の段落[0466]に開示された構造が挙げられるが、これに制限されない。

[0309] 化合物（DD）は、下記一般式（6）で表される化合物であることが好ましい。

[0310] [化65]



[0311] 一般式（6）において、

lは0～2の整数を表し、mは1～3の整数を表し、l+m=3を満たす。

R_aは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。lが2のとき、2つのR_aは同じでも異なってもよく、2

つの R_a は相互に連結して式中の窒素原子と共に複素環を形成していてもよい。この複素環には式中の窒素原子以外のヘテロ原子を含んでいてもよい。

R_b は、上記一般式(d-1)における R_b と同義であり、好ましい例も同様である。

一般式(6)において、 R_a としてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、各々独立に、 R_b としてのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基が置換されていてもよい基として前述した基と同様な基で置換されていてもよい。

[0312] 上記 R_a のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基(これらの基は、上記基で置換されていてもよい)の具体例としては、 R_b について前述した具体例と同様な基が挙げられる。

本発明における特に好ましい化合物(DD)の具体例としては、米国特許出願公開2012/0135348A1号明細書の段落[0475]に開示された化合物が挙げられるが、これに制限されない。

[0313] (カチオン部に窒素原子を有するオニウム塩化合物(DE))

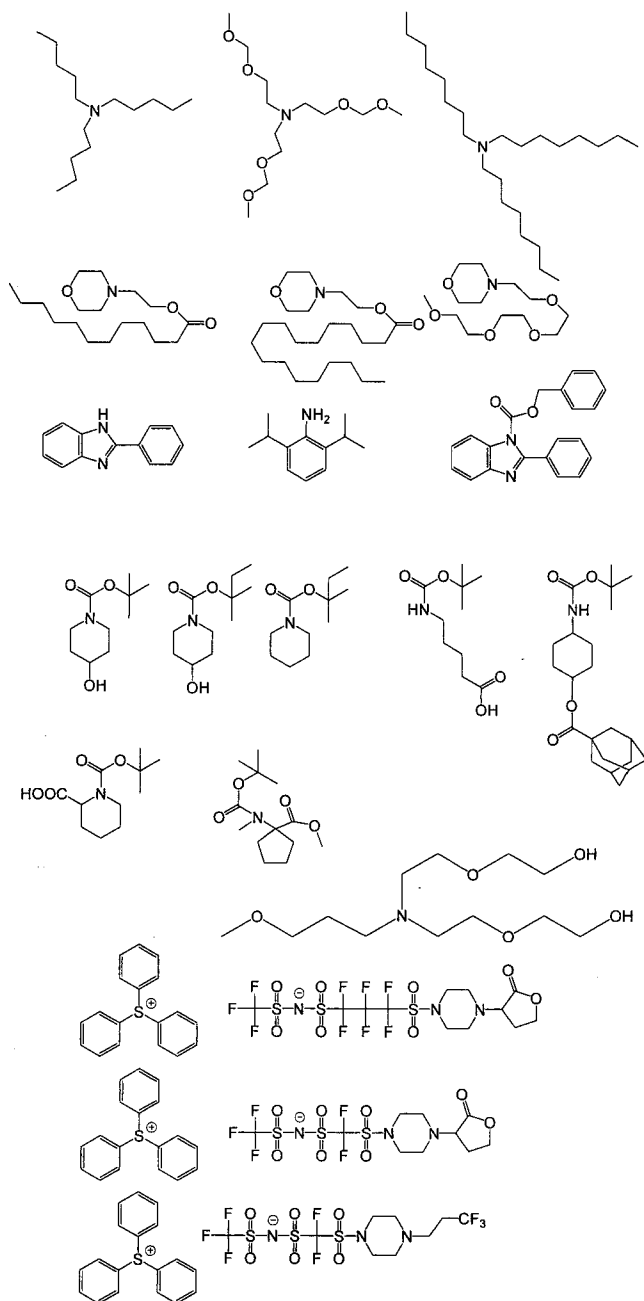
カチオン部に窒素原子を有するオニウム塩化合物(DE)(以下、「化合物(DE)」ともいう)は、カチオン部に窒素原子を含む塩基性部位を有する化合物であることが好ましい。塩基性部位は、アミノ基であることが好ましく、脂肪族アミノ基であることがより好ましい。塩基性部位中の窒素原子に隣接する原子の全てが、水素原子又は炭素原子であることが更に好ましい。また、塩基性向上の観点から、窒素原子に対して、電子求引性の官能基(カルボニル基、スルホニル基、シアノ基、及びハロゲン原子等)が直結していないことが好ましい。

化合物(DE)の好ましい具体例としては、米国特許出願公開2015/0309408A1号明細書の段落[0203]に開示された化合物が挙げられるが、これに制限されない。

[0314] 酸拡散制御剤の好ましい例を以下に示す。

[0315]

[化66]



[0316] 特定レジスト組成物に酸拡散制御剤が含まれる場合、酸拡散制御剤の含有量（複数種存在する場合はその合計）は、組成物の全固形分に対して、0.1～11.0質量%が好ましく、0.1～10.0質量%がより好ましく、0.1～8.0質量%が更に好ましく、0.1～5.0質量%が特に好ましい。

特定レジスト組成物において、酸拡散制御剤は1種単独で使用してもよい

し、2種以上を併用してもよい。

[0317] <疎水性樹脂>

特定レジスト組成物は、上記樹脂（A）とは別に樹脂（A）とは異なる疎水性樹脂を含んでいてもよい。

疎水性樹脂はレジスト膜の表面に偏在するように設計されることが好ましいが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性物質及び非極性物質を均一に混合することに寄与しなくてもよい。

疎水性樹脂を添加することの効果として、水に対するレジスト膜表面の静的及び動的な接触角の制御、並びにアウトガスの抑制等が挙げられる。

[0318] 疎水性樹脂は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“珪素原子”、及び“樹脂の側鎖部分に含まれたC H₃部分構造”のいずれか1種以上を有することが好ましく、2種以上を有することがより好ましい。また、上記疎水性樹脂は、炭素数5以上の炭化水素基を有することが好ましい。これらの基は樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

[0319] 疎水性樹脂が、フッ素原子及び／又は珪素原子を含む場合、疎水性樹脂における上記フッ素原子及び／又は珪素原子は、樹脂の主鎖中に含まれていてもよく、側鎖中に含まれていてもよい。

[0320] 疎水性樹脂がフッ素原子を含んでいる場合、フッ素原子を有する部分構造としては、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又はフッ素原子を有するアリール基が好ましい。

フッ素原子を有するアルキル基（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のアルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された単環又は多環のシクロアルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

フッ素原子を有するアリール基としては、フェニル基、及びナフチル基等

のアリール基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

フッ素原子又は珪素原子を有する繰返し単位の例としては、US 2012/0251948 A1の段落[0519]に例示されたものが挙げられる。

[0321] また、上記したように、疎水性樹脂は、側鎖部分に CH_3 部分構造を含むことも好ましい。

ここで、疎水性樹脂中の側鎖部分が有する CH_3 部分構造は、エチル基、及びプロピル基等有する CH_3 部分構造を含むものである。

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有する繰返し単位の 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、本発明における CH_3 部分構造に含まれないものとする。

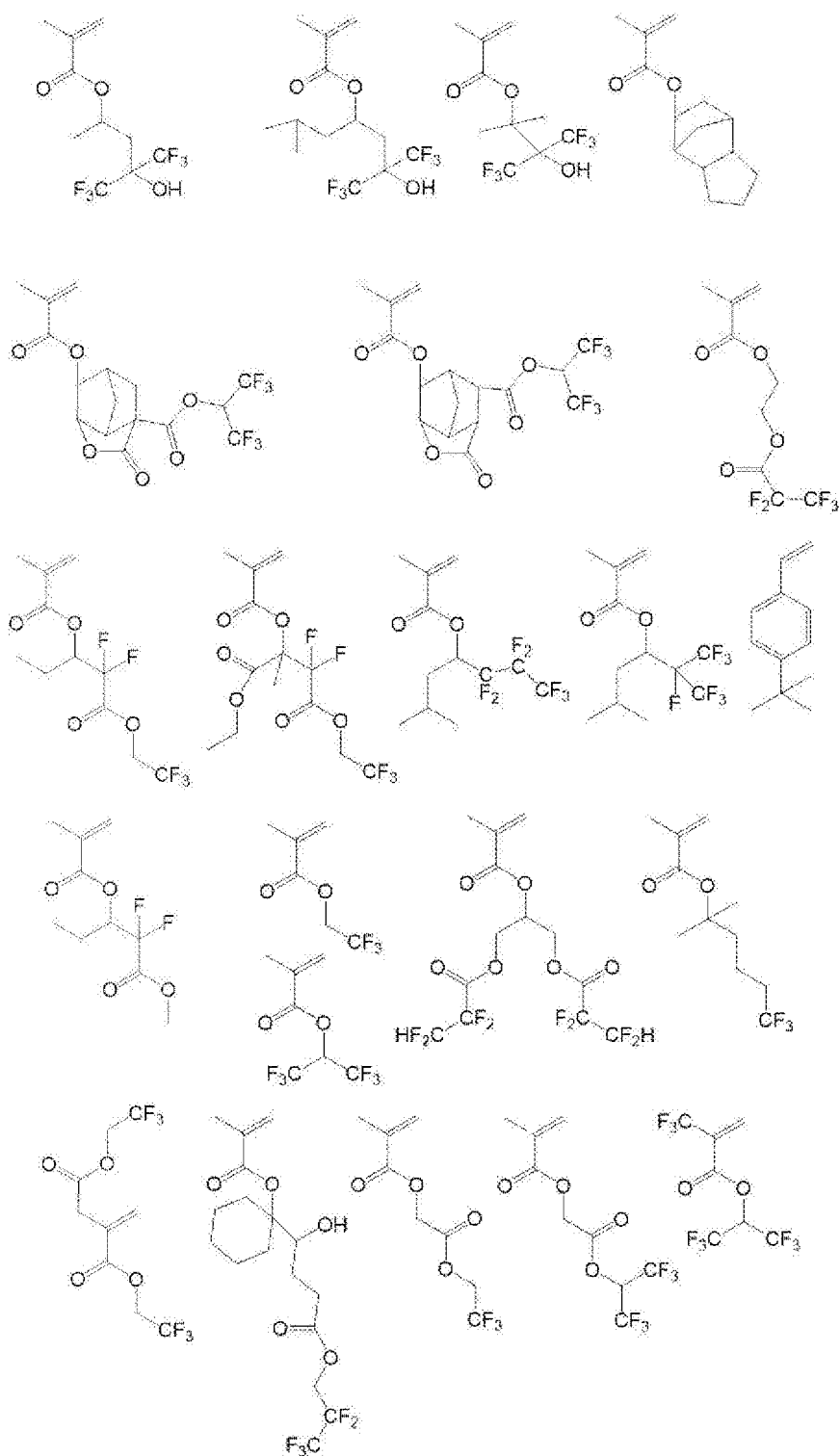
[0322] 疎水性樹脂に関しては、特開2014-010245号公報の段落[0348]～[0415]の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0323] なお、疎水性樹脂としてはこの他にも特開2011-248019号公報、特開2010-175859号公報、特開2012-032544号公報記載の樹脂も好ましく用いることができる。

[0324] 疎水性樹脂を構成する繰返し単位に相当するモノマーの好ましい例を以下に示す。

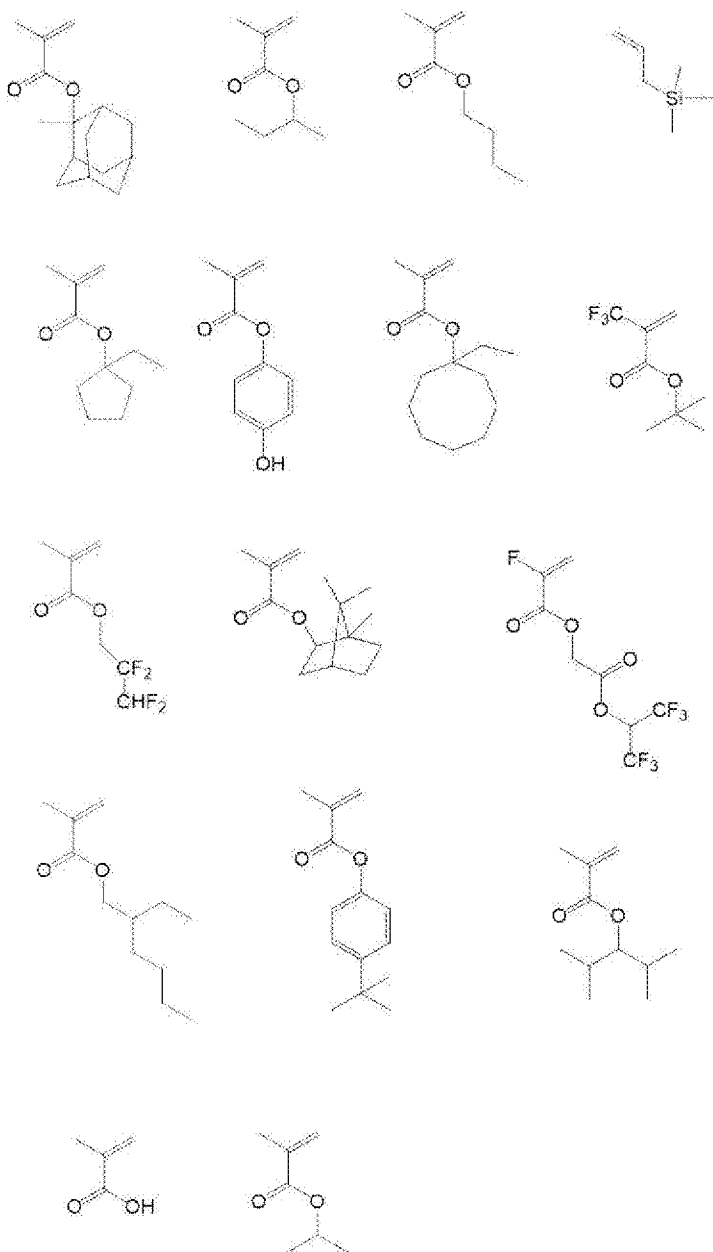
[0325]

[化67]



[0326]

[化68]



[0327] 特定レジスト組成物が疎水性樹脂を含む場合、疎水性樹脂の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.01～20.0質量%が好ましく、0.1～15.0質量%がより好ましく、0.1～10.0質量%が更に好ましく、0.1～6.0質量%が特に好ましい。

[0328] <界面活性剤>

特定レジスト組成物は、界面活性剤を含んでもよい。界面活性剤を含むことにより、密着性により優れ、現像欠陥のより少ないパターンを形成で

きる。

界面活性剤としては、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号明細書の段落[0276]に記載の界面活性剤が挙げられる。また、エフトップEF301又はEF303（新秋田化成（株）製）；フロラードFC430、431又は4430（住友スリーエム（株）製）；メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120又はR08（DIC（株）製）；サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105又は106（旭硝子（株）製）；トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）；GF-300又はGF-150（東亜合成化学（株）製）、サーフロンS-393（セイミケミカル（株）製）；エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802又はEF601（（株）ジェムコ製）；PF636、PF656、PF6320又はPF6520（OMNOVA社製）；KH-20（旭化成（株）製）；FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D又は222D（（株）ネオス製）を用いてもよい。なお、ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）も、シリコン系界面活性剤として用いることができる。

[0329] また、界面活性剤は、上記に示すような公知の界面活性剤の他に、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してもよい。具体的には、この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備えた重合体を、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。

フルオロ脂肪族基を有する重合体としては、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート及び／又は（ポリ（オキシアルキレン））メタクリレートとの共重合体が好ましく、不規則に分布しているものでも、ブロック共重合していてもよい。また、ポリ（オキシアルキレン）基としては、ポリ（オキシエチレン）基、ポリ（オキシプロピレン）基、及びポリ（オキシブチレン）基が挙げられ、また、ポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとオキシエチレンとのブロック連結体）やポリ（オキシエチレンとオキシプロピレンとのブロック連結体）等同じ鎖長内に異なる鎖長のアルキレンを有するようなユニットでもよい。更に、フルオロ脂肪族基を有するモノマーと（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体は2元共重合体ばかりでなく、異なる2種以上のフルオロ脂肪族基を有するモノマー、及び異なる2種以上の（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）等を同時に共重合した3元系以上の共重合体でもよい。

例えば、市販の界面活性剤としては、メガファックF 178、F-470、F-473、F-475、F-476、F-472（DIC（株）製）、 C_6F_{13} 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシアルキレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体、 C_3F_7 基を有するアクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシエチレン））アクリレート（又はメタクリレート）と（ポリ（オキシプロピレン））アクリレート（又はメタクリレート）との共重合体が挙げられる。

また、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の段落[0280]に記載されているフッ素系及び／又はシリコン系以外の界面活性剤を使用してもよい。

[0330] これら界面活性剤は、1種を単独で用いてもよく、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

界面活性剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.0001～2.0質量%が好ましく、0.0005～1.0質量%がより好ましい。

[0331] <溶剤>

特定レジスト組成物は、溶剤を含む。

溶剤としては、(M1) プロピレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、並びに (M2) プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸エステル、酢酸エステル、酪酸ブチル、アルコキシプロピオン酸エステル、鎖状ケトン、環状ケトン、ラクトン、及びアルキレンカーボネートからなる群より選択される少なくとも1つの少なくとも一方を含んでいることが好ましい。なお、この溶剤は、成分 (M1) 及び (M2) 以外の成分を更に含んでいてもよい。

[0332] 本発明者らは、このような溶剤と上述した樹脂 (A) とを組み合わせると、組成物の塗布性が向上すると共に、現像欠陥数の少ないパターンが形成可能となることを見出している。その理由は必ずしも明らかではないが、これら溶剤は、上述した樹脂 (A) の溶解性、沸点及び粘度のバランスが良いため、組成物膜の膜厚のムラ及びスピンコート中の析出物の発生等を抑制できることに起因していると本発明者らは考えている。

[0333] 成分 (M1) としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)、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1種以上が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) がより好ましい。

[0334] 成分 (M2) としては、以下のものが好ましい。

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

乳酸エステルとしては、乳酸エチル、乳酸ブチル、又は乳酸プロピルが好ましい。

酢酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、酢酸イソアミル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブ

チル、蟻酸プロピル、又は酢酸 3-メトキシブチルが好ましい。

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

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

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

ラクトンとしては、 γ -ブチロラクトンが好ましい。

アルキレンカーボネートとしては、プロピレンカーボネートが好ましい。

[0335] 成分 (M2) としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)、乳酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、 γ -ブチロラクトン、又はプロピレンカーボネートが好ましい。

[0336] 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。

[0337] 炭素数が7以上かつヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤としては、酢酸アミル、酢酸2-メチルブチル、酢酸1-メチルブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、プロピオン酸ヘプチル、又はブタン酸ブチルが好ましく、酢酸イソアミルがより好ましい。

[0338] 成分 (M2) としては、引火点 (以下、fp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-エトキシプロピオン酸エチル（f p : 49℃）、メチルアミルケトン（f p : 42℃）、シクロヘキサノン（f p : 44℃）、酢酸ペンチル（f p : 45℃）、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル（f p : 45℃）、 γ -ブチロラクトン（f p : 101℃）、又はプロピレンカーボネート（f p : 132℃）が好ましい。これらのうち、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、ここで「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味している。

[0339] 成分（M1）と成分（M2）との混合溶剤における混合の質量比（M1／M2）は、「100／0」～「15／85」の範囲内にあることが好ましく、「100／0」～「40／60」の範囲内にあることがより好ましい。このような構成を採用すると、現像欠陥数を更に減少させることが可能となる。

[0340] 上述した通り、溶剤は、成分（M1）及び（M2）以外の成分を更に含んでいてもよい。この場合、成分（M1）及び（M2）以外の成分の含有量は、溶剤の全量に対して、30質量％以下の範囲内が好ましく、5～30質量％の範囲内がより好ましい。

[0341] 特定レジスト組成物中の溶剤の含有量は、固形分濃度が0.5～30.0質量％となるように定めることが好ましく、1.0～20.0質量％となるように定めることがより好ましい。こうすると、特定レジスト組成物の塗布性がより優れる。

[0342] <その他の添加剤>

特定レジスト組成物は、更に、上述した以外の樹脂、架橋剤、酸増殖剤、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、アルカリ可溶性樹脂、溶解阻止剤、又は溶解促進剤等を含んでいてもよい。

[0343] [パターン形成方法]

本発明のパターン形成方法は、下記工程 1 ～ 4 を含む。

工程 1：本発明の精製方法により、レジスト組成物を精製する工程

工程 2：精製されたレジスト組成物を用いて、支持体（基板上）にレジスト膜を形成する工程

工程 3：レジスト膜を露光する工程

工程 4：現像液を用いて、露光されたレジスト膜を現像し、パターンを形成する工程

以下、上記それぞれの工程の手順について詳述する。

[0344] [工程 1；精製工程]

本発明の精製方法については、既述のとおりである。

また、レジスト組成物としては、レジスト組成物を使用できる。特定レジスト組成物については、既述のとおりである。

[0345] <その他の精製処理、レジスト組成物の保管>

本発明のパターン形成方法において使用されるレジスト組成物中においては、金属原子の含有量が低減されているのが好ましい。レジスト組成物中において金属原子の含有量を低減する具体的な方法としては、レジスト組成物中の各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する方法、組成物中の各種材料を構成する原料に対してフィルタ濾過を行う方法、及び装置内をテフロン（登録商標）でライニングする等してコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う方法等が挙げられる。

[0346] また、組成物中の金属原子の含有量を低減する方法としては、レジスト組成物に対して吸着材による除去を行う方法も挙げられる。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル及びゼオライト等の無機系吸着材、並びに活性炭等の有機系吸着材を使用できる。

また、組成物中の金属原子の含有量を低減するためには、製造工程における金属不純物の混入を防止することが必要である。製造装置から金属不純物が十分に除去されたかどうかは、製造装置の洗浄に使用された洗浄液中に含

まれる金属成分の含有量を測定することで確認できる。

- [0347] レジスト組成物の製造装置の内部は、窒素等の不活性ガスによってガス置換を行うことが好ましい。これにより、酸素等の活性ガスが組成物中に溶解することを抑制できる。特定レジスト組成物は各種精製を経た後、清浄な容器に充填される。容器に充填された組成物は、冷蔵保存されることが好ましい。これにより、経時による性能劣化が抑制される。組成物の容器への充填が完了してから、冷蔵保存を開始するまでの時間は短い程好ましく、一般的には24時間以内であり、16時間以内が好ましく、12時間以内がより好ましく、10時間以内が更に好ましい。保存温度は0～15℃が好ましく、0～10℃がより好ましく、0～5℃が更に好ましい。

- [0348] [工程2：レジスト膜形成工程]

工程2は、精製されたレジスト組成物を用いて、支持体（基板上）にレジスト膜を形成する工程である。

- [0349] 次に、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を説明する。

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、レジスト組成物を基板上に塗布する方法が挙げられる。

- [0350] レジスト組成物は、集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン、二酸化シリコン被覆）上に、スピナー又はコーター等の適当な塗布方法により塗布できる。塗布方法としては、スピナーを用いたスピン塗布が好ましい。スピナーを用いたスピン塗布をする際の回転数は、1000～3000rpmが好ましい。

レジスト組成物の塗布後、基板を乾燥し、レジスト膜を形成してもよい。なお、必要により、レジスト膜の下層に、各種下地膜（無機膜、有機膜、反射防止膜）を形成してもよい。

- [0351] 乾燥方法としては、加熱して乾燥する方法が挙げられる。加熱は通常の露光機、及び／又は現像機に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いて行ってもよい。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。

[0352] レジスト膜の膜厚は特に制限されないが、より高精度な微細パターンを形成できる点から、10～150nmが好ましく、15～100nmがより好ましい。

[0353] なお、レジスト膜の上層にトップコート組成物を用いてトップコートを形成してもよい。

トップコート組成物は、レジスト膜と混合せず、更にレジスト膜上層に均一に塗布できることが好ましい。

また、トップコートの形成前にレジスト膜を乾燥することが好ましい。次いで、得られたレジスト膜上に、上記レジスト膜の形成方法と同様の手段によりトップコート組成物を塗布し、更に乾燥することで、トップコートを形成できる。

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

トップコート組成物は、例えば、樹脂と添加剤と溶剤とを含む。

上記樹脂としては、上述の疎水性樹脂と同様の樹脂を使用できる。樹脂の含有量は、トップコート組成物の全固形分に対して、50～99.9質量%が好ましく、60～99.7質量%がより好ましい。

上記添加剤としては、上述の酸拡散制御剤を使用できる。また、N-オキシルフリーラジカル基を有する化合物のようなラジカルトラップ基を有する化合物も使用できる。このような化合物としては、例えば、[4-(ベンゾイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシ]ラジカルが挙げられる。添加剤の含有量は、トップコート組成物の全固形分に対して、0.01～20質量%が好ましく、0.1～15質量%がより好ましい。

上記溶剤は、レジスト膜を溶解しないのが好ましく、例えば、アルコール系溶剤（4-メチル-2-ペンタノール等）、エーテル系溶剤（ジイソアミ

ルエーテル等)、エステル系溶剤、フッ素系溶剤、及び炭化水素系溶剤(n-デカン等)が挙げられる。

トップコート組成物中の溶剤の含有量は、固形分濃度が0.5～30質量%となるように定めることが好ましく、1～20質量%となるように定めることがより好ましい。

また、トップコート組成物は、上述の添加剤以外に界面活性剤を含んでもよく、上記界面活性剤としては、本発明の組成物が含んでもよい界面活性剤を使用できる。界面活性剤の含有量は、トップコー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。

その他にも、トップコートは、特に限定されず、従来公知のトップコートを、従来公知の方法によって形成でき、例えば、特開2014-059543号公報の段落[0072]～[0082]の記載に基づいてトップコートを形成できる。

例えば、特開2013-61648号公報に記載されたような塩基性化合物を含むトップコートを、レジスト膜上に形成することが好ましい。トップコートが含み得る塩基性化合物の具体的な例は、本発明の組成物が含んでもよい塩基性化合物が挙げられる。

また、トップコートは、エーテル結合、チオエーテル結合、水酸基、チオール基、カルボニル結合及びエステル結合からなる群より選択される基又は結合を少なくとも一つ含む化合物を含むことが好ましい。

[0354] [工程3：露光工程]

工程3は、レジスト膜を露光する工程である。

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

活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X線、及び電子線が挙げられ、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下、特に好ましくは1～200nmの波長の遠紫外光、

具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、EUV（13nm）、X線、及び電子ビームが挙げられる。

[0355] 露光後、現像を行う前にベーク（加熱）を行うことが好ましい。ベークにより露光部の反応が促進され、感度及びパターン形状がより良好となる。

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

加熱時間は10～1000秒が好ましく、10～180秒がより好ましく、30～120秒が更に好ましい。

加熱は通常の露光機、及び／又は現像機に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いて行ってもよい。

この工程は露光後ベークともいう。

[0356] [工程4：現像工程]

工程4は、現像液を用いて、露光されたレジスト膜を現像し、パターンを形成する工程である。

[0357] 現像方法としては、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、及び一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつづける方法（ダイナミックディスペンス法）が挙げられる。

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

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

現像液の温度は0～50℃が好ましく、15～35℃がより好ましい。

[0358] 現像液としては、アルカリ現像液、及び有機溶剤現像液が挙げられる。

アルカリ現像液は、アルカリを含むアルカリ水溶液を用いることが好まし

い。アルカリ水溶液の種類は特に制限されないが、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドに代表される4級アンモニウム塩、無機アルカリ、1級アミン、2級アミン、3級アミン、アルコールアミン、又は環状アミン等を含むアルカリ水溶液が挙げられる。なかでも、アルカリ現像液は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）に代表される4級アンモニウム塩の水溶液であることが好ましい。アルカリ現像液には、アルコール類、界面活性剤等を適当量添加してもよい。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常、0.1～20質量%である。また、アルカリ現像液のpHは、通常、10.0～15.0である。

[0359] 有機溶剤現像液とは、有機溶剤を含む現像液である。

有機溶剤現像液に含まれ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）は、20℃において、5kPa以下が好ましく、3kPa以下がより好ましく、2kPa以下が更に好ましい。有機溶剤の蒸気圧を5kPa以下にすることにより、現像液の基板上又は現像カップ内での蒸発が抑制され、ウエハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウエハ面内の寸法均一性が良化する。

[0360] 有機溶剤現像液に用いられる有機溶剤としては、公知の有機溶剤が挙げられ、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が挙げられる。

[0361] 有機溶剤現像液に含まれる有機溶剤は、上記露光工程においてEUV及び電子線を用いる場合において、レジスト膜の膨潤を抑制できるという点から、炭素原子数が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。

[0362] 上記エステル系溶剤のヘテロ原子は、炭素原子及び水素原子以外の原子であって、例えば、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子等が挙げられる。ヘテロ原子数は、2以下が好ましい。

[0363] 炭素原子数が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、又はブタン酸ブチル等が好ましく、酢酸イソアミルがより好ましい。

[0364] 有機溶剤現像液に含まれる有機溶剤は、上記露光工程においてＥＵＶ及び電子線を用いる場合において、炭素原子数が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上記炭化水素系溶剤の混合溶剤、又は上記ケトン系溶剤及び上記炭化水素溶剤の混合溶剤を用いてもよい。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。

[0365] 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製するという点から、飽和炭化水素溶剤（例えば、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、ウンデカン、ヘキサデカン等）が好ましい。

[0366] 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製するという点から、飽和炭化水素溶剤（例えば、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、ウンデカン、ヘキサデカン等）が好ましい。

[0367] 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、特に限定されず、適宜調製して必要量を決定すればよい。

[0368] 上記の有機溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤や水と混合し使用してもよい。但し、本発明の効果を十二分に奏するためには、現像液全体としての含水率が１０質量％未満であることが好ましく、実質的に水分を含有しないことがより好ましい。現像液における有機溶剤（複数混合の場合は合計）の濃度は、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。

[0369] 〔他の工程〕

上記パターン形成方法は、工程4の後に、リンス液を用いて洗浄する工程を含むことが好ましい。

現像液を用いて現像する工程の後のリンス工程に用いるリンス液としては、例えば、純水が挙げられる。なお、純水には、界面活性剤を適当量添加してもよい。

リンス液には、界面活性剤を適当量添加してもよい。

[0370] リンス工程の方法は特に限定されないが、例えば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつつける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、及び基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）等が挙げられる。

また、本発明のパターン形成方法は、リンス工程の後に加熱工程（Post Bake）を含んでいてもよい。本工程により、ベークによりパターン間及びパターン内部に残留した現像液及びリンス液が除去される。また、本工程により、レジストパターンがなまされ、パターンの表面荒れが改善される効果もある。リンス工程の後の加熱工程は、通常40～250℃（好ましくは90～200℃）で、通常10秒間～3分間（好ましくは30～120秒間）行う。

[0371] また、形成されたパターンをマスクとして、基板のエッチング処理を実施してもよい。つまり、工程4にて形成されたパターンをマスクとして、基板（又は下層膜及び基板）を加工して、基板にパターンを形成してもよい。

基板（又は下層膜及び基板）の加工方法は特に限定されないが、工程4で形成されたパターンをマスクとして、基板（又は下層膜及び基板）に対してドライエッチングを行うことにより、基板にパターンを形成する方法が好ましい。

ドライエッチングは、1段のエッチングであっても、複数段からなるエッチングであってもよい。エッチングが複数段からなるエッチングである場合

、各段のエッチングは同一の処理であっても異なる処理であってもよい。

エッチングは、公知の方法をいずれも用いることができ、各種条件等は、基板の種類又は用途等に応じて、適宜、決定される。例えば、国際光工学会紀要 (Proc. of SPIE) Vol. 6924, 692420 (2008)、特開2009-267112号公報等に準じて、エッチングを実施できる。また、「半導体プロセス教本 第四版 2007年刊行 発行人：SEMIジャパン」の「第4章 エッチング」に記載の方法に準ずることもできる。

なかでも、ドライエッチングとしては、酸素プラズマエッチングが好ましい。

[0372] 本発明のパターン形成方法において使用されるレジスト組成物以外の各種材料（例えば現像液、リンス液、反射防止膜形成用組成物、トップコート形成用組成物等）は、金属等の不純物（例えば、Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W、及びZn等）が少ないほど好ましい。これら材料に含まれる不純物の含有量としては、例えば、1質量ppm以下が好ましい。

[0373] レジスト組成物以外の各種材料中の金属等の不純物の低減方法としては、例えば、フィルタを用いた濾過が挙げられる。フィルタ孔径としては、ポアサイズ100nm未満が好ましく、10nm以下がより好ましく、5nm以下が更に好ましい。フィルタとしては、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、又はナイロン製のフィルタが好ましい。フィルタは、上記フィルタ素材とイオン交換メディアとを組み合わせた複合材料で構成されていてもよい。フィルタは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものをを用いてもよい。フィルタ濾過工程では、複数種類のフィルタを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種類のフィルタを使用する場合は、孔径及び／又は素材が異なるフィルタを組み合わせ使用してもよい。また、各種材料を複数回濾過してもよく、複数回濾過する工程が循環濾過工程であってもよい。

[0374] また、レジスト組成物以外の各種材料中の金属等の不純物を低減する方法としては、各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する方法、各種材料を構成する原料に対してフィルタ濾過を行う方法、及び装置内をテフロン（登録商標）でライニングする等してコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う方法等が挙げられる。

[0375] また、レジスト組成物以外の各種材料中の金属等の不純物を低減する方法としては、上述したフィルタ濾過の他、吸着材による不純物の除去を行ってもよく、フィルタ濾過と吸着材とを組み合わせ使用してもよい。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル及びゼオライト等の無機系吸着材、並びに活性炭等の有機系吸着材を使用できる。上記レジスト組成物以外の各種材料に含まれる金属等の不純物を低減するためには、製造工程における金属不純物の混入を防止することが必要である。製造装置から金属不純物が十分に除去されたかどうかは、製造装置の洗浄に使用された洗浄液中に含まれる金属成分の含有量を測定することで確認できる。

[0376] リンス液等の有機系処理液には、静電気の帯電、引き続き生じる静電気放電に伴う、薬液配管及び各種パーツ（フィルタ、オーリング、チューブ等）の故障を防止する為、導電性の化合物を添加してもよい。導電性の化合物は特に制限されないが、例えば、メタノールが挙げられる。添加量は特に制限されないが、好ましい現像特性又はリンス特性を維持する観点で、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。

薬液配管としては、SUS（ステンレス鋼）、又は帯電防止処理の施されたポリエチレン、ポリプロピレン、若しくはフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、パーフロオロアルコキシ樹脂等）で被膜された各種配管を用いることができる。フィルタ及びオーリングに関しても同様に、帯電防止処理の施されたポリエチレン、ポリプロピレン、又はフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、パーフロオロアルコキシ樹脂等）を用いることができる。

[0377] 本発明の方法により形成されるパターンに対して、パターンの表面荒れを改善する方法を適用してもよい。パターンの表面荒れを改善する方法として

は、例えば、国際公開第2014/002808号に開示された水素を含むガスのプラズマによってパターンを処理する方法が挙げられる。その他にも、特開2004-235468号公報、米国特許出願公開第2010/0020297号明細書、特開2008-83384号公報、及びProc. of SPIE Vol. 8328 83280N-1 "EUV Resist Curing Technique for LWR Reduction and Etch Selectivity Enhancement"に記載されているような公知の方法が挙げられる。

[0378] 形成されるパターンがライン状である場合、パターン高さをライン幅で割った値で求められるアスペクト比が、2.5以下が好ましく、2.1以下がより好ましく、1.7以下が更に好ましい。

形成されるパターンがトレンチ（溝）パターン状又はコンタクトホールパターン状である場合、パターン高さをトレンチ幅又はホール径で割った値で求められるアスペクト比が、4.0以下が好ましく、3.5以下がより好ましく、3.0以下が更に好ましい。

[0379] 本発明のパターン形成方法は、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。

[0380] 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号公報、及び特開2013-164509号公報に開示されたスパーサープロセスの芯材（コア）として使用できる。

[0381] [電子デバイスの製造方法]

また、本発明は、上記したパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法にも関する。上記電子デバイスとしては、電気電子機器（家電、OA (Office Automation)、メディア関連機器、光学用機器、及び通信機器等）に、好適に搭載されるものである。

実施例

[0382] 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。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0383] [感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の各種成分]

[酸分解性樹脂（樹脂A）]

表3及び表7に示される樹脂A（樹脂A-1～A-6、A-8～A-20）を以下に示す。

樹脂A-1～A-6、A-8～A-20は、後述する樹脂A-1の合成方法（合成例1）に準じて合成したものをを用いた。表1に、後掲に示される各繰返し単位の組成比（モル比；左から順に対応）、重量平均分子量（ M_w ）、及び分散度（ M_w/M_n ）を示す。

なお、樹脂A-1～A-6、A-8～A-20の重量平均分子量（ M_w ）及び分散度（ M_w/M_n ）はGPC（キャリア：テトラヒドロフラン（THF））により測定した（ポリスチレン換算量である）。また、樹脂の組成比（モル％比）は、 ^{13}C -NMR（nuclear magnetic resonance）により測定した。

[0384]

[表1]

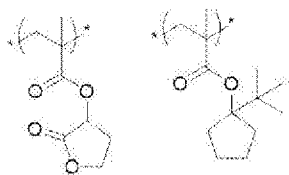
表1	繰り返しのモル比率				Mw	Mw/Mn
樹脂A-1	50	50	—	—	6500	1.52
樹脂A-2	45	55	—	—	8300	1.65
樹脂A-3	40	30	30	—	7800	1.55
樹脂A-4	40	50	10	—	12000	1.68
樹脂A-5	50	50	—	—	5500	1.49
樹脂A-6	25	30	30	15	8600	1.63
樹脂A-8	40	5	55	—	10200	1.64
樹脂A-9	30	20	40	10	7500	1.54
樹脂A-10	40	10	40	10	7000	1.61
樹脂A-11	40	10	10	40	6500	1.63
樹脂A-12	40	30	30	—	5900	1.59
樹脂A-13	10	30	60	—	5200	1.53
樹脂A-14	25	15	60	—	6200	1.48
樹脂A-15	50	50	—	—	7000	1.73
樹脂A-16	30	10	60	—	11500	1.56
樹脂A-17	35	10	55	—	8400	1.58
樹脂A-18	40	10	50	—	9200	1.66
樹脂A-19	25	25	50	—	5700	1.75
樹脂A-20	30	20	50	—	7600	1.56

[0385] 表1に示される樹脂A-1～A-6、A-8～A-20の構造式を以下に示す。

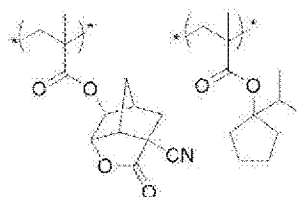
[0386]

[化69]

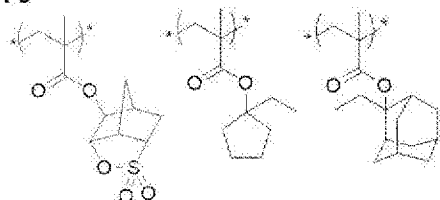
A-1



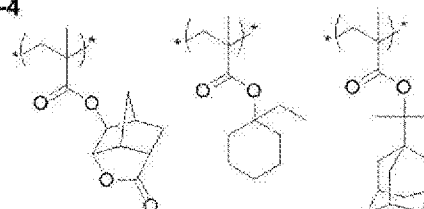
A-2



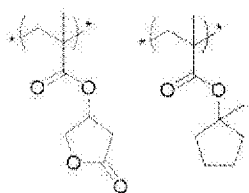
A-3



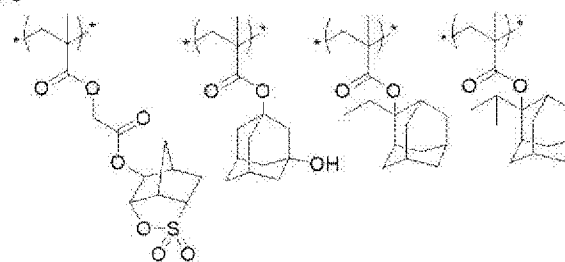
A-4



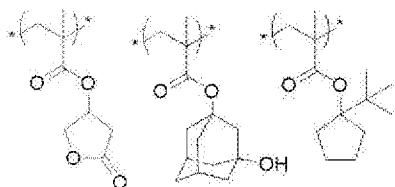
A-5



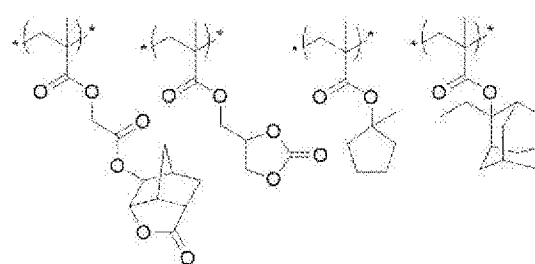
A-6



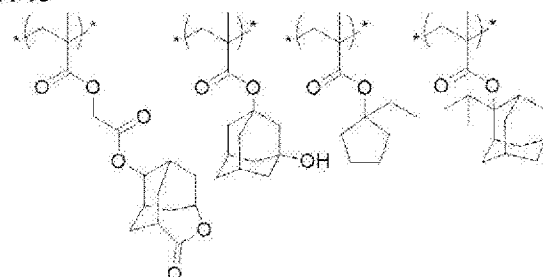
A-8



A-9



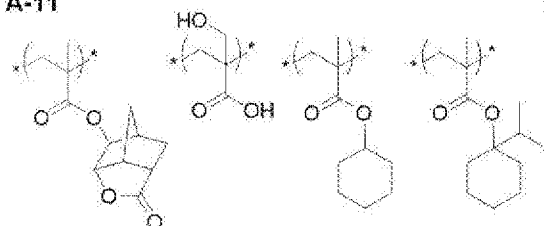
A-10



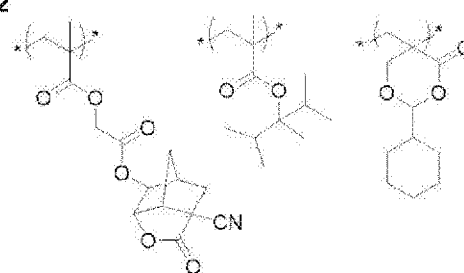
[0387]

[化70]

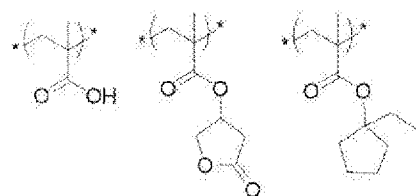
A-11



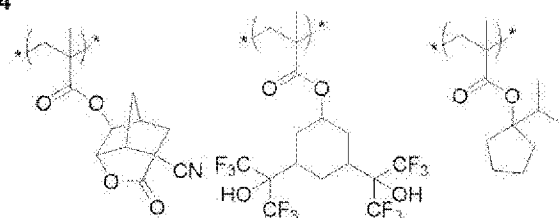
A-12



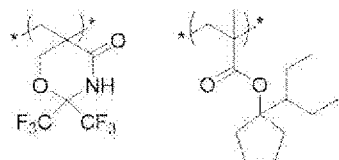
A-13



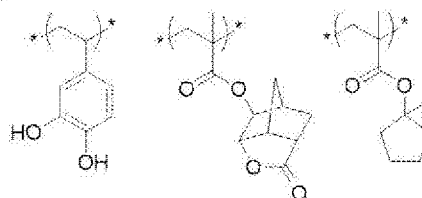
A-14



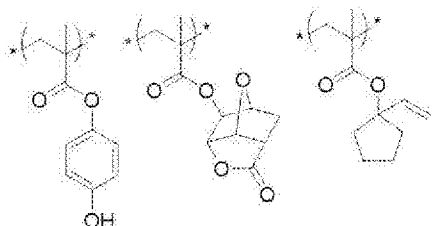
A-15



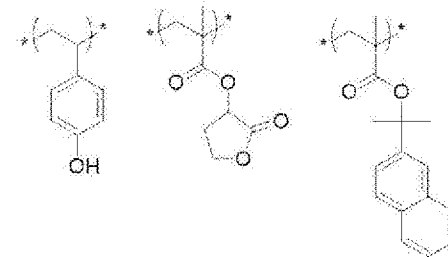
A-16



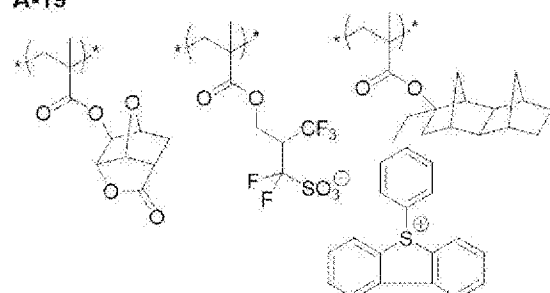
A-17



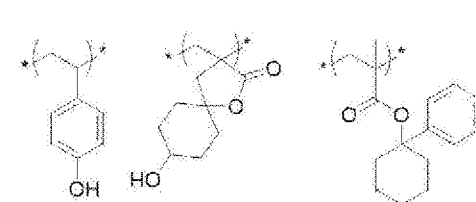
A-18



A-19



A-20

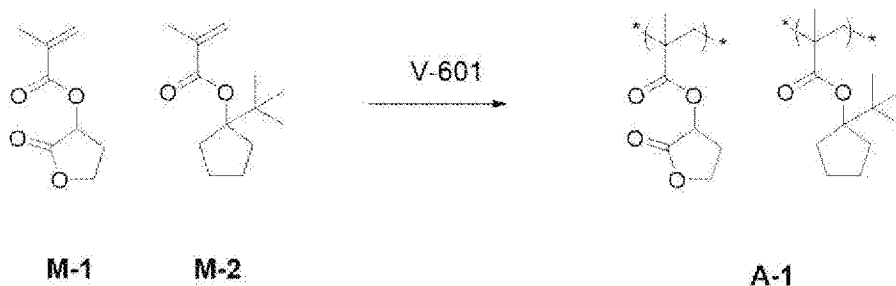


[0388] <合成例 1 : 樹脂 A-1 の合成>

シクロヘキサノン (113 g) を窒素気流下にて 80℃ に加熱した。この液を攪拌しながら、下記式 M-1 で表されるモノマー (25.5 g)、下記式 M-2 で表されるモノマー (31.6 g)、シクロヘキサノン (210 g

）、及び2，2′-アゾビスイソ酪酸ジメチル〔V-601、和光純薬工業（株）製〕（6.21g）の混合溶液を6時間かけて滴下し、反応液を得た。滴下終了後、反応液を80℃にて更に2時間攪拌した。得られた反応液を放冷後、多量のメタノール／水（質量比9：1）で再沈殿した後、ろ過し、得られた固体を真空乾燥することで、樹脂A-1を52g得た。

[0389] [化71]



[0390] 得られた樹脂A-1のGPC（キャリア：テトラヒドロフラン（THF））から求めた重量平均分子量（Mw：ポリスチレン換算）は6500であり、分散度（Mw／Mn）は1.52であった。¹³C-NMR（nuclear magnetic resonance）により測定した組成比はモル比で50／50であった。

[0391] [光酸発生剤]

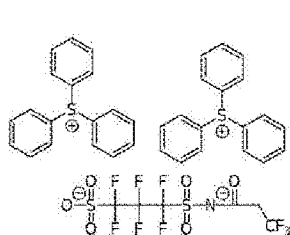
＜第1の光酸発生剤＞

表3及び表7に示される光酸発生剤B（化合物B-1～B-15）の構造を以下に示す。

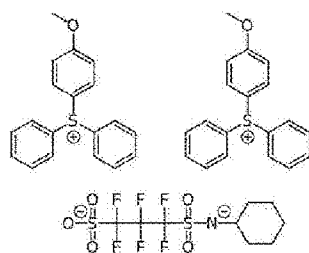
なお、化合物B-1～B-15は、上述した化合物（I）に該当する。

[0392]

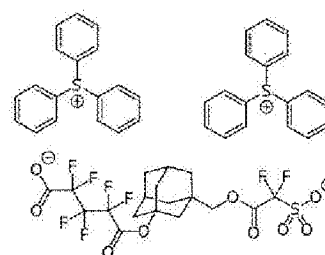
[化72]



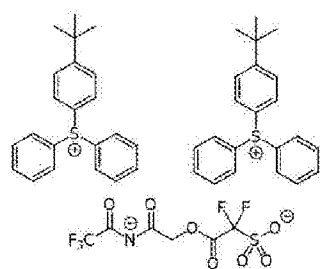
B-1



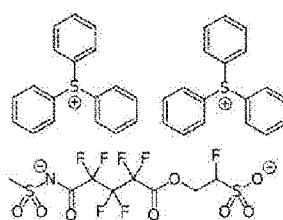
B-2



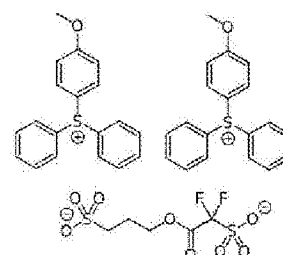
B-3



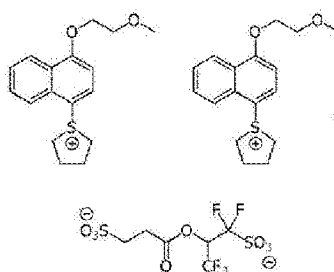
B-4



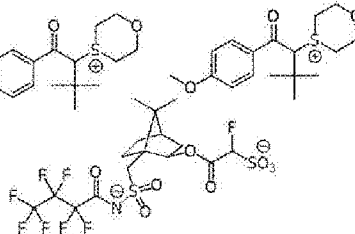
B-5



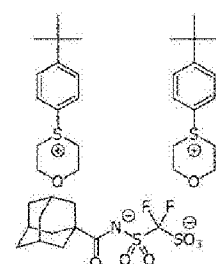
B-6



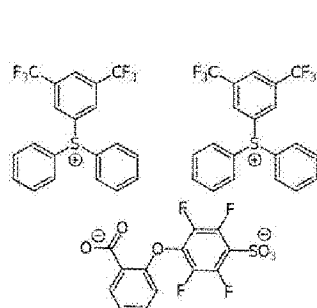
B-7



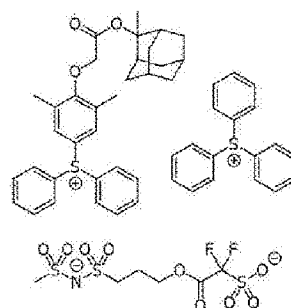
B-8



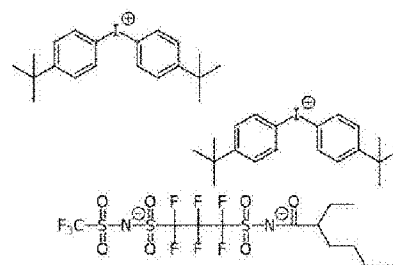
B-9



B-10



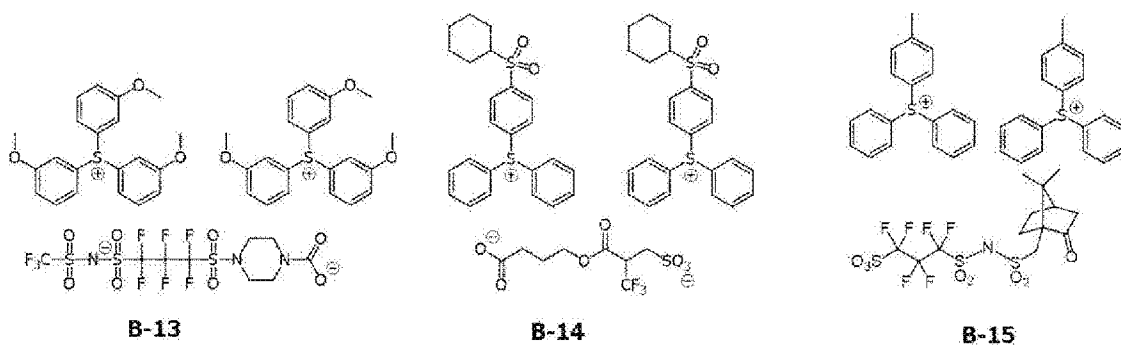
B-11



B-12

[0393]

[化73]

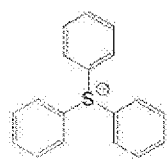


[0394] <第2の光酸発生剤>

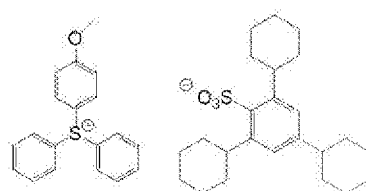
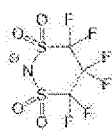
表3及び表7に示される第2の光酸発生剤（C-1～C-17）の構造を以下に示す。

[0395]

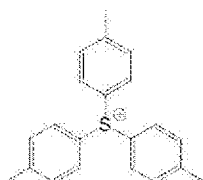
[化74]



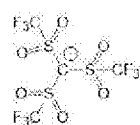
C-1



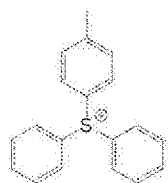
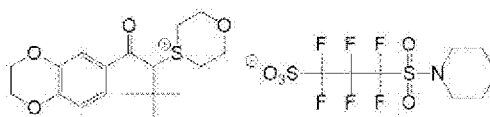
C-2



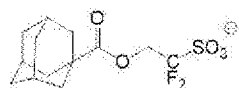
C-3



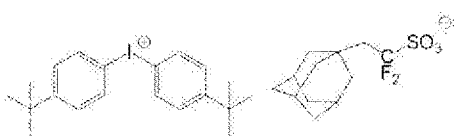
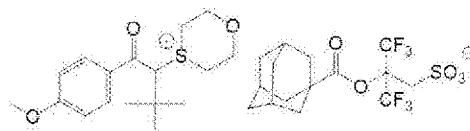
C-4



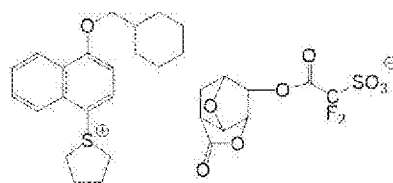
C-5



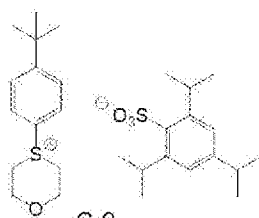
C-6



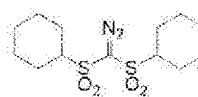
C-7



C-8



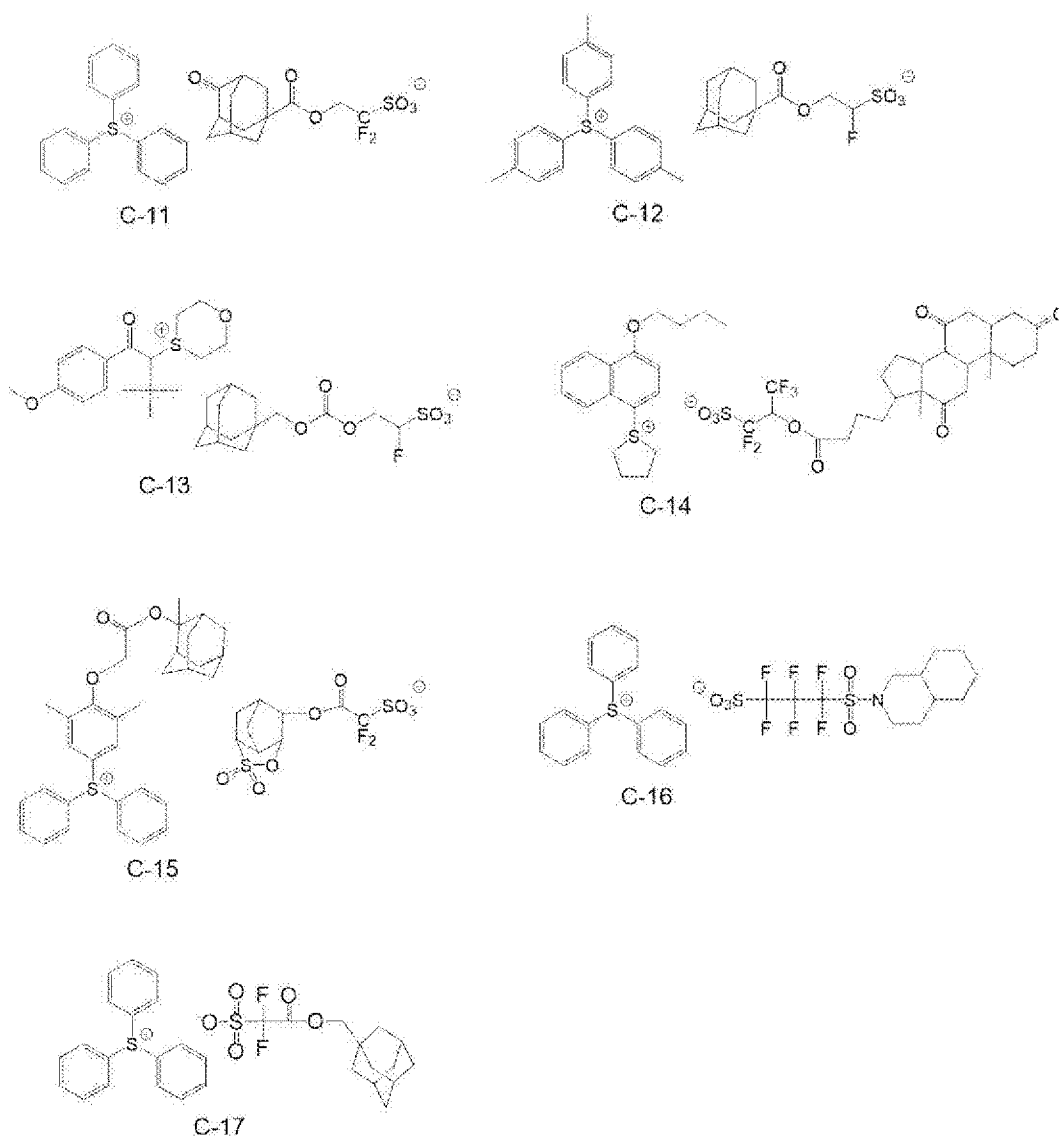
C-9



C-10

[0396]

[化75]

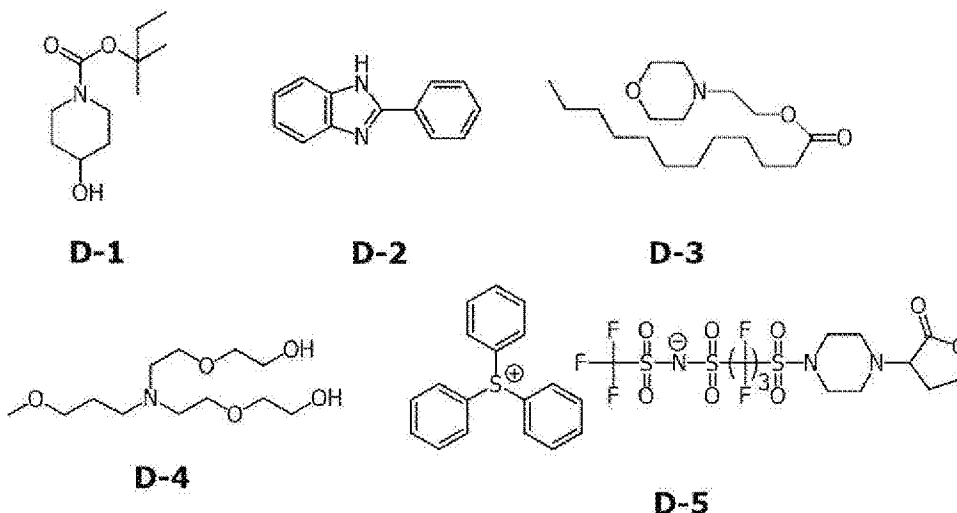


[0397] [酸拡散制御剤]

表3及び表7に示される酸拡散制御剤（化合物D-1～D-5）の構造を以下に示す。

[0398]

[化76]



[0399] [添加性樹脂（樹脂（B））及びトップコート用樹脂]

表3及び表7に示される添加樹脂（E-1～E-11）及び表5に示されるトップコート用樹脂（PT-1～PT-3）は合成したものを用了。

表2に、表3及び表7に示される添加樹脂（E-1～E-11）及び表5に示されるトップコート用樹脂（PT-1～PT-3）における繰り返し単位のモル比率、重量平均分子量（Mw）、及び分散度（Mw/Mn）を示す。

なお、添加樹脂E-1～E-11及びトップコート用樹脂PT-1～PT-3の重量平均分子量（Mw）及び分散度（Mw/Mn）はGPC（キャリア：テトラヒドロフラン（THF））により測定した（ポリスチレン換算量である）。また、樹脂の組成比（モル％比）は、 ^{13}C -NMR（nuclear magnetic resonance）により測定した。

[0400]

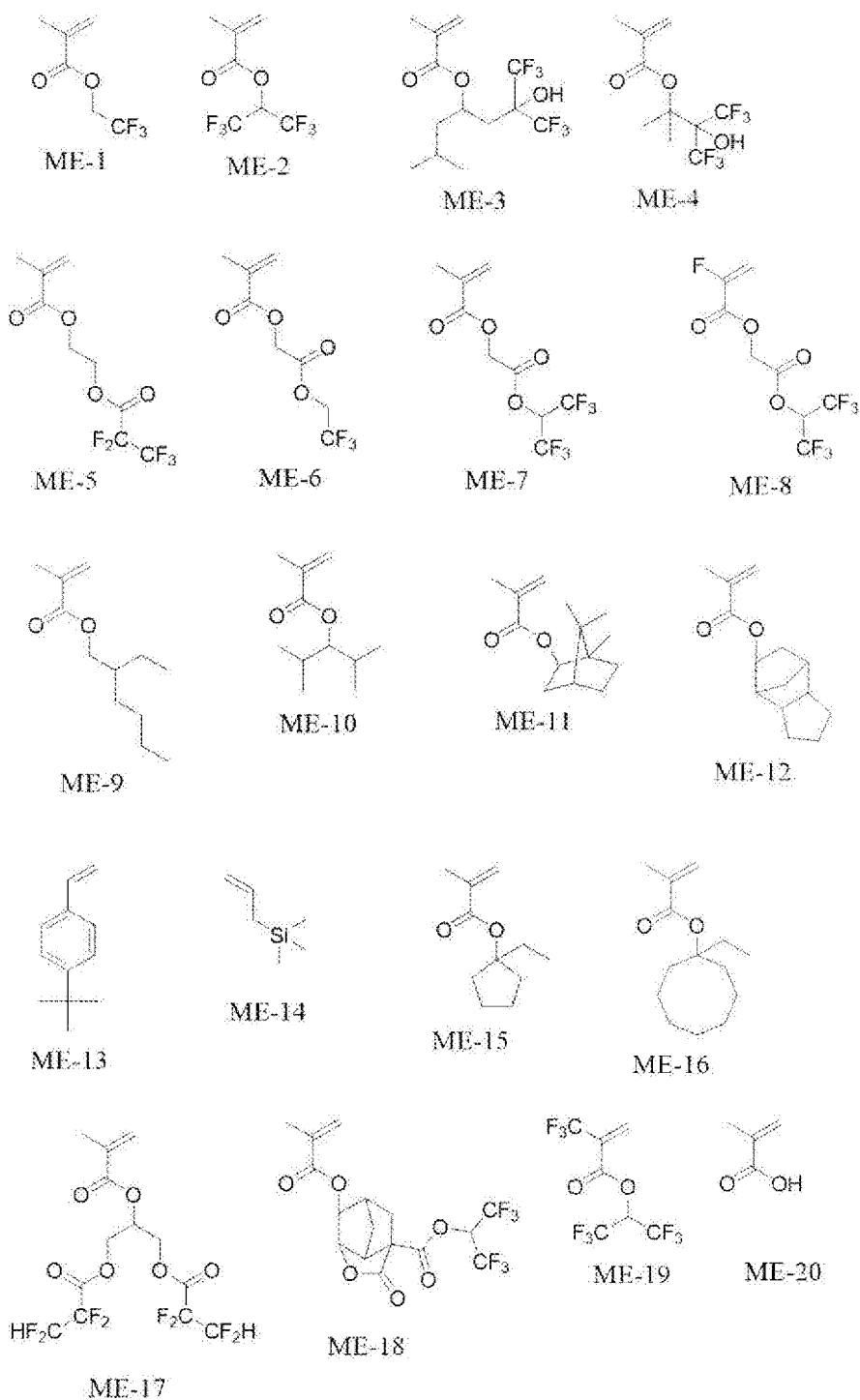
[表2]

表2	繰り返し単位1 のモル比率		繰り返し単位2 のモル比率		繰り返し単位3 のモル比率		繰り返し単位4 のモル比率		Mw	Mw/Mn
樹脂 E-1	ME-3	60	ME-4	40					10000	1.4
樹脂 E-2	ME-15	50	ME-1	50					12000	1.5
樹脂 E-3	ME-2	40	ME-13	50	ME-9	5	ME-20	5	6000	1.3
樹脂 E-4	ME-19	50	ME-14	50					9000	1.5
樹脂 E-5	ME-10	50	ME-2	50					15000	1.5
樹脂 E-6	ME-17	50	ME-15	50					10000	1.5
樹脂 E-7	ME-7	100							23000	1.7
樹脂 E-8	ME-5	100							13000	1.5
樹脂 E-9	ME-6	50	ME-16	50					10000	1.7
樹脂 E-10	ME-13	10	ME-18	85	ME-9	5			11000	1.4
樹脂 E-11	ME-8	80	ME-11	20					13000	1.4
樹脂 PT-1	ME-2	40	ME-11	30	ME-9	30			8000	1.6
樹脂 PT-2	ME-2	50	ME-12	40	ME-3	10			5000	1.5
樹脂 PT-3	ME-3	30	ME-4	70					8500	1.7

[0401] 表2に示される添加樹脂E-1～E-11及びトップコート用樹脂PT-1～PT-3の合成に用いたモノマー構造を以下に示す。

[0402]

[化77]



[0403] [界面活性剤]

表3、表5及び表7に示される界面活性剤を以下に示す。

H-1：メガファックF176（DIC（株）製、フッ素系界面活性剤）

H-3：PF656（OMNOVA社製、フッ素系界面活性剤）

[0404] [溶剤]

表3及び表7に示される溶剤を以下に示す。

F-1：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）

F-2：プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）

F-4：シクロヘキサノン

F-5：シクロペンタノン

F-6：2-ヘプタノン

F-7：乳酸エチル

F-8： γ -ブチロラクトン

F-9：プロピレンカーボネート

[0405] [感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の調製及び精製、パターン形成、及び欠陥評価：ArF液浸露光]

[ArF液浸露光用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の調製（1）]

表3に示した各成分を固形分濃度が4.0質量%となるように混合し、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物（以下「レジスト組成物」ともいう）を調製した。なお、レジスト組成物において、固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。得られたレジスト組成物を、実施例及び比較例で使用した。

[0406] 表3において、各成分の含有量（質量%）は、全固形分に対する含有量を意味する。

[0407]

[表3]

表3	酸分解性樹脂 (樹脂A)		第1の 光酸発生剤		第2の 光酸発生剤		酸拡散制御剤		添加樹脂(樹脂B)		界面活性剤		溶剤	
	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類	混合比 (質量比)
Re-1-0	A-1	80.1	B-1	8.5	C-1	1.2			E-1	2.2			F-1/F-9	90/10
Re-2-0	A-2	87.6	B-2	9.2	C-2	2.3	D-5	0.3	E-2	0.5	H-1	0.1	F-1/F-2	80/20
Re-3-0	A-3	90.9	B-3	8.5					E-3	0.6			F-1/F-8	85/15
Re-4-0	A-4	83.3	B-4	9.5	C-3	4.2			E-4	3.0			F-1	100
Re-5-0	A-6	83.3	B-6	9.5	C-5	3.0			E-6	4.2			F-1/F-2/F-8	50/40/10
Re-6-0	A-8	93.4	B-8	4.2					E-8	2.4			F-7	100
Re-7-0	A-9	87.8	B-9	9.2	C-7	0.9	D-1	0.3	E-9	1.8			F-7	100
Re-8-0	A-10	83.9	B-10	8.3	C-8	3.0			E-10	4.8			F-1/F-8	90/10
Re-9-0	A-11	88.8	B-11	7.8					E-11	2.3	H-1	0.1	F-1/F-5	50/50
Re-10-0	A-12	89.2	B-12	9.2			D-3	0.6	E-1	1.0			F-4	100
Re-11-0	A-13	86.5	B-13	9.4	C-9	3.6			E-2	0.5			F-1/F-2	70/30
Re-12-0	A-14	83.5	B-14	10.5	C-10	2.4			E-3	1.6			F-1/F-2	70/30
Re-13-0	A-5	94.7	B-5	2.5	C-4	2.1	D-2	0.4	E-5	0.3			F-1/F-2	80/20
Re-14-0	A-15	83.1			C-11	14.7	D-4	0.3	E-4	1.9			F-1/F-8	85/15

[0408] [A r F液浸露光用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製(1)]

]

得られた各レジスト組成物 (R e - 1 - 0 ~ R e - 1 3 - 0) に対して、以下に示す手順により、フィルタリングによるろ過処理を実施し、レジスト組成物 (R e - 1 - 1 ~ R e - 1 3 - 1) を得た。

[0409] <各種フィルタ>

以下に、まず、表4に示されるフィルタについて各々説明する。

「N y l o n」:

支持部材に支持されたナイロン膜、臨界面張力: 7 7 d y n e / c m

「P E」:

支持部材に支持されたポリエチレン膜、臨界面張力: 3 6 d y n e / c m

「P I」:

ポリイミド膜単体、臨界面張力: 4 5 d y n e / c m

[0410] <精製例 1 - 1>

まず、表4に示す第1のフィルタと第2のフィルタとを直列に繋いだろ過設備を準備した。次いで、調製したレジスト組成物 (R e - 1 - 0) を、2 3℃の環境下、線速度 4 0 L / (h r · m²) の条件にて、第1のフィルタから第2のフィルタの順に通液させることで、レジスト組成物 (R e - 1 - 1) を得た。

[0411] <精製例 1 - 2>

まず、表4に示す第1のフィルタと第2のフィルタと第3のフィルタとを直列に繋いだろ過設備を準備した。次いで、調製したレジスト組成物 (R e - 2 - 0) を、2 3℃の環境下、線速度 4 0 L / (h r · m²) の条件にて、第1のフィルタから第3のフィルタまで通液させることで、レジスト組成物 (R e - 2 - 1) を得た。

[0412] <精製例 1 - 3、1 - 6>

レジスト組成物の種類及びフィルタの種類を表4に記載のものに変更した以外は、精製例 1 - 2 と同様の方法によりレジスト組成物 (R e - 3 - 0、

R e - 6 - 0) のろ過処理を実施し、レジスト組成物 (R e - 3 - 1、R e - 6 - 1) を得た。

[0413] <精製例 1 - 4>

まず、表 4 に示す第 1 のフィルタと第 2 のフィルタと第 3 のフィルタと第 4 のフィルタとを直列に繋いだろ過設備を準備した。次いで、調製したレジスト組成物 (R e - 4 - 0) を、23℃の環境下、線速度 40 L / (h r · m²) の条件にて、第 1 のフィルタから第 4 のフィルタまで通液させることで、レジスト組成物 (R e - 4 - 1) を得た。

[0414] <精製例 1 - 5>

レジスト組成物の種類及びフィルタの種類を表 4 に記載のものに変更した以外は、精製例 1 - 1 と同様の方法によりレジスト組成物 (R e - 5 - 0) のろ過処理を実施し、レジスト組成物 (R e - 5 - 1) を得た。

[0415] <精製例 1 - 7>

まず、表 4 に示す第 1 のフィルタと第 2 のフィルタとを繋いだ循環型のろ過設備を準備した。次いで、調製したレジスト組成物 (R e - 7 - 0) を、23℃の環境下、線速度 40 L / (h r · m²) の条件にて、第 1 のフィルタから第 2 のフィルタの順で 10 回循環させることで、レジスト組成物 (R e - 7 - 1) を得た。

[0416] <精製例 1 - 8>

まず、表 4 に示す第 1 のフィルタと第 2 のフィルタを、23℃のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) に 6 時間浸漬した。そして、浸漬後の第 1 のフィルタと浸漬後の第 2 のフィルタとを直列に繋いだろ過設備を準備した。次いで、調製したレジスト組成物 (R e - 8 - 0) を、23℃の環境下、線速度 40 L / (h r · m²) の条件にて、第 1 のフィルタから第 2 のフィルタ順に通液させることで、レジスト組成物 (R e - 8 - 1) を得た。

[0417] <精製例 1 - 9>

まず、表 4 に示す第 1 のフィルタと第 2 のフィルタを、23℃のプロピレ

ングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に12時間浸漬した。そして、浸漬後の第1のフィルタと浸漬後の第2のフィルタとを繋いだ循環型のろ過設備を準備した。次いで、調製したレジスト組成物（Re-9-0）を、23℃の環境下、線速度40L／（hr・m²）の条件にて、第1のフィルタから第2のフィルタの順で8回循環させることで、レジスト組成物（Re-9-1）を得た。

[0418] <精製例1-10>

レジスト組成物の種類及びフィルタの種類を表4に記載のものに変更した以外は、精製例1-9と同様の方法によりレジスト組成物（Re-10-0）のろ過処理を実施し、レジスト組成物（Re-10-1）を得た。

[0419] <精製例1-11>

調製したレジスト組成物（Re-11-0）を、23℃の環境下、線速度40L／（hr・m²）の条件にて、表4に示す第1のフィルタに通液させることで、レジスト組成物（Re-11-1）を得た。

[0420] <精製例1-12>

レジスト組成物の種類及びフィルタの種類を表4に記載のものに変更した以外は、精製例1-11と同様の方法によりレジスト組成物（Re-12-0）のろ過処理を実施し、レジスト組成物（Re-12-1）を得た。

[0421] <精製例1-13>

レジスト組成物の種類及びフィルタの種類を表4に記載のものに変更した以外は、精製例1-1と同様の方法によりレジスト組成物（Re-13-0）のろ過処理を実施し、レジスト組成物（Re-13-1）を得た。

[0422] 以下に、表4を示す。

[0423]

[表4]

表 4	精製番号	レジスト組成物	第1のフィルタ	第2のフィルタ	第3のフィルタ	第4のフィルタ	循環方式又は一回通液方式	フィルタの事前浸漬の有無 (有機溶剤: PGMEA)	ろ過後のレジスト組成物	備考	
										臨界面張力が10~39dyne/cmのフィルタの有無	臨界面張力が40~90dyne/cmのフィルタの有無
実施例1-1	精製例1-1	Re-1-0	Nylon	PE	-	-	一回通液	無	Re-1-1	有	有
実施例1-2	精製例1-2	Re-2-0	Nylon	PE	PE	-	一回通液	無	Re-2-1	有	有
実施例1-3	精製例1-3	Re-3-0	Nylon	Nylon	PE	-	一回通液	無	Re-3-1	有	有
実施例1-4	精製例1-4	Re-4-0	Nylon	Nylon	PE	PE	一回通液	無	Re-4-1	有	有
実施例1-5	精製例1-5	Re-5-0	Nylon	PI	-	-	一回通液	無	Re-5-1	無	有
実施例1-6	精製例1-6	Re-6-0	Nylon	PE	PI	-	一回通液	無	Re-6-1	有	有
実施例1-7	精製例1-7	Re-7-0	Nylon	PE	-	-	循環	無	Re-7-1	有	有
実施例1-8	精製例1-8	Re-8-0	Nylon	PE	-	-	一回通液	有	Re-8-1	有	有
実施例1-9	精製例1-9	Re-9-0	Nylon	PE	-	-	循環	有	Re-9-1	有	有
実施例1-10	精製例1-10	Re-10-0	Nylon	PE	PE	-	循環	有	Re-10-1	有	有
比較例1-1	精製例1-11	Re-11-0	Nylon	-	-	-	一回通液	無	Re-11-1	無	有
比較例1-2	精製例1-12	Re-12-0	PE	-	-	-	一回通液	無	Re-12-1	有	無
比較例1-3	精製例1-13	Re-13-0	PE	PE	-	-	一回通液	無	Re-13-1	無	無

[0424] [トップコート組成物の調製]

以下に、表5に示すトップコート組成物に含まれる各種成分を示す。

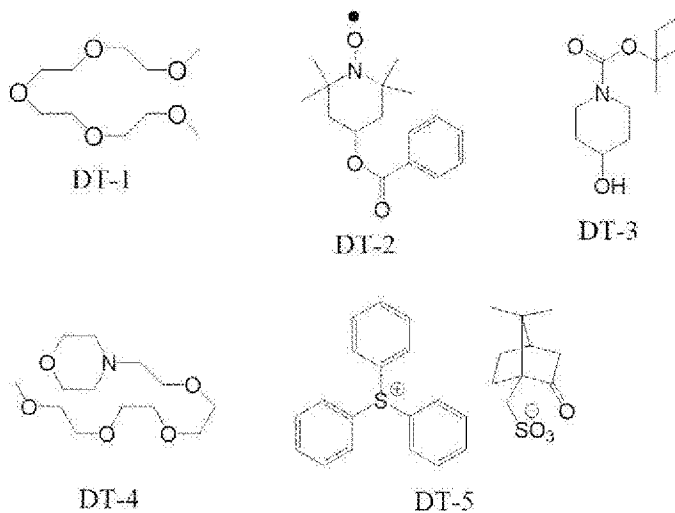
<樹脂>

表5に示される樹脂としては、表2に示した樹脂PT-1～PT-3を用いた。

<添加剤>

表5に示される添加剤の構造を以下に示す。

[0425] [化78]



[0426] <界面活性剤>

表5に示される界面活性剤としては、上記界面活性剤H-3を用いた。

[0427] <溶剤>

表5に示される溶剤を以下に示す。

FT-1：4-メチル-2-ペンタノール (MIBC)

FT-2：n-デカン

FT-3：ジイソアミルエーテル

[0428] <トップコート組成物の調製>

表5に示した各成分を固形分濃度が3.0質量%となるように混合して、次いで、得られた混合液を、最初に孔径50nmのポリエチレン製フィルタ、次に孔径10nmのナイロン製フィルタ、最後に孔径5nmのポリエチレン製フィルタの順番で濾過することにより、トップコート組成物を調製した。なお、ここでの固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。得られ

たトップコート組成物を、実施例で使用した。

[0429] [表5]

表5	樹脂		添加剤		界面活性剤		溶剤	
	種類	質量 [g]	種類	質量 [g]	種類	質量 [g]	種類	混合比(質量)
TC-1	PT-1	10	DT-1/DT-2	1.3/0.06			FT-1/FT-2	70/30
TC-2	PT-2	10	DT-3/DT-4	0.04/0.06	H-3	0.005	FT-1/FT-3	75/25
TC-3	PT-3	10	DT-5	0.05			FT-1/FT-3	10/90

[0430] [パターン形成及び欠陥評価 (1) : A r F 液浸露光、アルカリ水溶液現像]

シリコンウエハ上に有機反射防止膜形成用組成物 A R C 2 9 S R (B r e w e r S c i e n c e 社製) を塗布し、205℃で60秒間ベークして、膜厚98nmの反射防止膜を形成した。その上に、表6に示す過後のレジスト組成物(ろ過後のレジスト組成物の組成については表3及び表4を参照。)を塗布し、100℃で60秒間ベークして、膜厚90nmのレジスト膜(感活性光線性又は感放射線性膜)を形成した。なお、実施例1-2、及び実施例1-9については、レジスト膜の上層にトップコート膜を形成した(使用したトップコート組成物の組成については表5に示す)。トップコート膜の膜厚は、いずれにおいても100nmとした。

レジスト膜に対して、A r F エキシマレーザー液浸スキャナー(A S M L 社製; X T 1 7 0 0 i、NA1.20、D i p o l e、アウターシグマ0.950、インナーシグマ0.850、Y 偏光)を用いて、線幅45nmの1:1ラインアンドスペースパターンの6%ハーフトーンマスクを介して露光した。液浸液は、超純水を使用した。

露光後のレジスト膜を90℃で60秒間ベークした後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液(2.38質量%)で30秒間現像し、次いで純水で30秒間リンスした。

[0431] <欠陥抑制性評価>

得られたパターンウエハをA p p l i e d M a t e r i a l s 社製欠陥評価装置U V i s i o n 5で検査し、欠陥MAPを作成した。その後S E M

Vision G4 (Applied Materials社製)を用いて欠陥の画像を取得し、シリコンウエハ1枚当たりの実欠陥数を算出した。なお、パターンウエハに生じた実欠陥は、例えば、図1及び図2のような画像として観察される。

得られた実欠陥数を下記評価基準に従って評価した。欠陥数が少ないほど良好な結果を示す。評価結果を下記表6に示す。

「S」：欠陥数が50個以下

「A」：欠陥数が50個超200個以下

「B」：欠陥数が200個超300個以下

「C」：欠陥数が300個超400個以下

「D」：欠陥数が400個超

[0432] [パターン形成及び欠陥評価(2)：ArF液浸露光、有機溶剤現像]

現像液として酢酸n-ブチルを用いて30秒間パドルして現像し、次いで4-メチルー2-ペンタノールで30秒間リンスし、これをスピン乾燥して線幅45nmの1:1ラインアンドスペースのネガ型のパターンを形成した以外は、上述した[パターン形成及び欠陥評価(1)：ArF液浸露光、アルカリ水溶液現像]と同様の方法によりパターン形成及び欠陥数の評価を実施した。評価結果を下記表6に示す。

[0433] 以下に表6を示す。

表6中、「パターン形成方法」欄において「P」はアルカリ水溶液現像を表し、「N」は有機溶剤現像を表す。

[0434]

[表6]

表6	ろ過後のレジスト組成物	トップコート組成物	パターン形成方法	欠陥抑制性
実施例1-1	Re-1-1	-	P	B
実施例1-2	Re-2-1	TC-1	N	B
実施例1-3	Re-3-1	-	N	B
実施例1-4	Re-4-1	-	P	B
実施例1-5	Re-5-1	-	P	C
実施例1-6	Re-6-1	-	N	B
実施例1-7	Re-7-1	-	N	A
実施例1-8	Re-8-1	-	P	A
実施例1-9	Re-9-1	TC-3	P	S
実施例1-10	Re-10-1	-	N	S
比較例1-1	Re-11-1	-	P	D
比較例1-2	Re-12-1	-	N	D
比較例1-3	Re-13-1	-	N	D

[0435] 表6の結果から、実施例のレジスト組成物の精製方法により得られるレジスト組成物を用いた場合、形成されるパターンの欠陥抑制性が優れていることが明らかである。

また、表6の結果から、工程Xにおいて使用されるフィルタXのうち、少なくとも1種以上が臨界表面張力が $10 \sim 39 \text{ dyne/cm}$ のフィルタであり、且つ、少なくとも1種以上が臨界表面張力が $40 \sim 90 \text{ dyne/cm}$ のフィルタである場合、形成されるパターンの欠陥抑制性がより優れていることが明らかである（実施例1-5以外が該当）。特に、精製方法が、下記精製方法T1であるか（実施例1-8が該当）、又は下記精製方法T2である場合（実施例1-7、実施例1-9、及び実施例1-10が該当）、好ましくは下記精製方法T3である場合（実施例1-9及び実施例1-10が該当）、形成されるパターンの欠陥抑制性が更に優れていることが明らかで

ある。

精製方法 T 1 : 工程 X 1 (一回通液型ろ過工程)を含み、且つ工程 X 1 を実施する前に、工程 X 1 で使用されるフィルタ X をレジスト組成物に含まれる有機溶剤に浸漬する工程 Y を実施する、精製方法。

精製方法 T 2 : 工程 X 2 (循環型ろ過工程)を含む精製方法。

精製方法 T 3 : 工程 X 2 (循環型ろ過工程)を含み、且つ工程 X 2 を実施する前に、工程 X 2 で使用されるフィルタ X をレジスト組成物に含まれる有機溶剤に浸漬する工程 Y を実施する、精製方法。

[0436] 一方、比較例の精製方法では、所望の要求を満たさないことは明らかである。

なお、レジスト組成物 R e - 1 4 - 0 について、上述した精製方法に準じて、互いに臨界面張力の異なる 2 種のフィルターを用いて精製してパターンを形成した場合と、1 種のフィルターを用いて精製してパターンを形成した場合とで、形成されるパターンの欠陥抑制能に差はほぼ観察されなかった。言い換えると、互いに臨界面張力の異なる 2 種のフィルターを用いて精製することによる改善はほぼ観察されなかった。

これに対して、上述した通り、第 1 の光酸発生剤を含むレジスト組成物を用いた実施例の精製方法は、互いに臨界面張力の異なる 2 種のフィルターを用いて精製することによって欠陥抑制能を顕著に改善できた。

[0437] [感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の調製及び精製、パターン形成、及び欠陥評価 : E U V 露光]

[E U V 露光用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の調製 (2)]

表 7 に示した各成分を固形分濃度が 2 . 0 質量%となるように混合し、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物 (以下「レジスト組成物」ともいう) を調製した。なお、レジスト組成物において、固形分とは、溶剤以外の全ての成分を意味する。得られた樹脂組成物を、実施例及び比較例で使用した。

[0438] なお、表 7 において、各成分の含有量 (質量%) は、全固形分に対する含有量を意味する。

[0439] [表7]

表7	酸分解性樹脂 (樹脂A)		第1の 光酸発生剤		第2の 光酸発生剤		酸拡散制御剤		添加樹脂(樹脂B)		界面活性剤		溶剤	
	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類	混合比 (質量比)
Re-15-0	A-6	88.6	B-14	8.6	C-1	1.2			E-1	1.6			F-1/F-8	85/15
Re-16-0	A-15	87.8	B-2	10.8	C-2	0.8	D-1	0.2	E-2	0.6			F-1/F-2	70/30
Re-17-0	A-16	83.2	B-3	12.8	C-3	3.0			E-3	1.0			F-4	100
Re-18-0	A-17	81.4	B-4	12.2	C-4	4.2			E-4	2.1	H-1	0.1	F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-19-0	A-5	85.5	B-10	10.8	C-6	2.5			E-6	1.2			F-1/F-2/F-8	50/40/10
Re-20-0	A-18	87.4	B-5	9.8	C-11	1.8			E-7	0.9	H-1	0.1	F-1/F-2	70/30
Re-21-0	A-20	78.1	B-7	17.7	C-12	1.2			E-8	3.0			F-1/F-9	90/10
Re-22-0	A-12	83.9	B-11	12.9					E-9	3.2			F-1/F-8	85/15
Re-23-0	A-13	89.7	B-11	5.0	C-13	1.3			E-10	4.0			F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-24-0	A-19	89.3	B-6	7.1	C-14	2.4			E-11	1.2			F-1/F-2	80/20
Re-25-0	A-1	88.3	B-9	8.7	C-15	3.0							F-1	100
Re-26-0	A-15/A-16	43.5/43.6	B-12	10.4	C-16	2.4	D-2	0.1					F-1/F-8	90/10
Re-27-0	A-4	87.2	B-13	9.4	C-17	1.0			E-2	2.4			F-1/F-2/F-8	70/25/5
Re-28-0	A-19	80.5	B-15	19.5									F-1/F-6	40/60
Re-29-0	A-14	88.5	B-4	10.5	C-15	1.0							F-1/F-8	85/15
Re-30-0	A-13	82.4	B-8	15.6			D-4	0.2	E-5	1.8			F-1/F-8	85/15
Re-31-0	A-16	86.3			C-14	12.4	D-1	0.3	E-1	1.0			F-4	100

[0440] [EUV露光用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製(2)]

得られた各レジスト組成物（R e - 1 5 - 0 ~ R e - 3 0 - 0）に対して、以下に示す手順により、フィルタリングによるろ過処理を実施し、レジスト組成物（R e - 1 5 - 1 ~ R e - 3 0 - 1）を得た。

[0441] <各種フィルタ>

以下に、まず、表8に示されるフィルタについて各々説明する。

「N y l o n」：

支持部材に支持されたナイロン膜、臨界表面張力：7 7 d y n e / c m

「P E」：

支持部材に支持されたポリエチレン膜、臨界表面張力：3 6 d y n e / c m

「P I」：

ポリイミド膜単体、臨界表面張力：4 5 d y n e / c m

[0442] <精製例2-1>

まず、表8に示す第1のフィルタと第2のフィルタとを直列に繋いだろ過設備を準備した。次いで、調製したレジスト組成物（R e - 1 5 - 0）を、2 3℃の環境下、線速度4 0 L / (h r · m²) の条件にて、第1のフィルタから第2のフィルタの順に通液させることで、レジスト組成物（R e - 1 5 - 1）を得た。

[0443] <精製例2-2>

まず、表8に示す第1のフィルタと第2のフィルタと第3のフィルタとを直列に繋いだろ過設備を準備した。次いで、調製したレジスト組成物（R e - 1 6 - 0）を、2 3℃の環境下、線速度4 0 L / (h r · m²) の条件にて、第1のフィルタから第3のフィルタまで通液させることで、レジスト組成物（R e - 1 6 - 1）を得た。

[0444] <精製例2-3、2-6、2-12>

レジスト組成物の種類及びフィルタの種類を表8に記載のものに変更した以外は、精製例2-2と同様の方法によりレジスト組成物（R e - 1 7 - 0、R e - 2 0 - 0、R e - 2 6 - 0）のろ過処理を実施し、レジスト組成物

(R e - 1 7 - 1、R e - 2 0 - 1、R e - 2 6 - 1) を得た。

[0445] <精製例 2 - 4>

まず、表 8 に示す第 1 のフィルタと第 2 のフィルタと第 3 のフィルタと第 4 のフィルタとを直列に繋いだろ過設備を準備した。次いで、調製したレジスト組成物 (R e - 1 8 - 0) を、23℃の環境下、線速度 40 L / (h r · m²) の条件にて、第 1 のフィルタから第 4 のフィルタまで通液させることで、レジスト組成物 (R e - 1 8 - 1) を得た。

[0446] <精製例 2 - 5、2 - 11>

レジスト組成物の種類及びフィルタの種類を表 8 に記載のものに変更した以外は、精製例 2 - 1 と同様の方法によりレジスト組成物 (R e - 1 9 - 0、R e - 2 5 - 0) のろ過処理を実施し、レジスト組成物 (R e - 1 9 - 1、R e - 2 5 - 1) を得た。

[0447] <精製例 2 - 7>

まず、表 8 に示す第 1 のフィルタと第 2 のフィルタとを繋いだ循環型のろ過設備を準備した。次いで、調製したレジスト組成物 (R e - 2 1 - 0) を、23℃の環境下、線速度 40 L / (h r · m²) の条件にて、第 1 のフィルタから第 2 のフィルタの順で 6 回循環させることで、レジスト組成物 (R e - 2 1 - 1) を得た。

[0448] <精製例 2 - 8>

まず、表 8 に示す第 1 のフィルタと第 2 のフィルタを、23℃のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) に 10 時間浸漬した。そして、浸漬後の第 1 のフィルタと浸漬後の第 2 のフィルタとを直列に繋いだろ過設備を準備した。次いで、調製したレジスト組成物 (R e - 2 2 - 0) を、23℃の環境下、線速度 40 L / (h r · m²) の条件にて、第 1 のフィルタから第 2 のフィルタ順に通液させることで、レジスト組成物 (R e - 2 2 - 1) を得た。

[0449] <精製例 2 - 9>

まず、表 8 に示す第 1 のフィルタと第 2 のフィルタを、23℃のプロピレ

ングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に18時間浸漬した。そして、浸漬後の第1のフィルタと浸漬後の第2のフィルタとを繋いだ循環型のろ過設備を準備した。次いで、調製したレジスト組成物（Re-23-0）を、23℃の環境下、線速度40L／（hr・m²）の条件にて、第1のフィルタから第2のフィルタの順で10回循環させることで、レジスト組成物（Re-23-1）を得た。

[0450] <精製例2-10>

まず、表8に示す第1のフィルタと第2のフィルタと第3のフィルタを、23℃の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）に10時間浸漬した。そして、浸漬後の第1のフィルタと浸漬後の第2のフィルタと浸漬後の第3のフィルタとを繋いだ循環型のろ過設備を準備した。次いで、調製したレジスト組成物（Re-24-0）を、23℃の環境下、線速度40L／（hr・m²）の条件にて、第1のフィルタから第3のフィルタの順で4回循環させることで、レジスト組成物（Re-24-1）を得た。

[0451] <精製例2-13>

まず、表8に示す第1のフィルタと第2のフィルタと第3のフィルタとを繋いだ循環型のろ過設備を準備した。次いで、調製したレジスト組成物（Re-27-0）を、23℃の環境下、線速度40L／（hr・m²）の条件にて、第1のフィルタから第3のフィルタの順で12回循環させることで、レジスト組成物（Re-27-1）を得た。

[0452] <精製例2-14>

調製したレジスト組成物（Re-28-0）を、23℃の環境下、線速度40L／（hr・m²）の条件にて、表8に示す第1のフィルタに通液させることで、レジスト組成物（Re-28-1）を得た。

[0453] <精製例2-15>

レジスト組成物の種類及びフィルタの種類を表8に記載のものに変更した以外は、精製例2-16と同様の方法によりレジスト組成物（Re-29-

0) のろ過処理を実施し、レジスト組成物 (R e - 2 9 - 1) を得た。

[0454] <精製例 2 - 1 6 >

レジスト組成物の種類及びフィルタの種類を表 8 に記載のものに変更した
以外は、精製例 2 - 1 と同様の方法によりレジスト組成物 (R e - 3 0 - 0
) のろ過処理を実施し、レジスト組成物 (R e - 3 0 - 1) を得た。

[0455] 以下に、表 8 を示す。

[0456]

[表8]

表8	精製番号	レジスト組成物	第1のフィルタ	第2のフィルタ	第3のフィルタ	第4のフィルタ	循環方式又は一回通液方式	フィルタの事前浸漬の有無(有機溶剤: PGMEA)	ろ過後のレジスト組成物	備考	
										臨界面張力が10~39dyne/cmのフィルタの有無	臨界面張力が40~90dyne/cmのフィルタの有無
実施例2-1	精製例2-1	Re-15-0	Nylon	PE	-	-	一回通液	無	Re-15-1	有	有
実施例2-2	精製例2-2	Re-16-0	Nylon	PE	PE	-	一回通液	無	Re-16-1	有	有
実施例2-3	精製例2-3	Re-17-0	Nylon	Nylon	PE	-	一回通液	無	Re-17-1	有	有
実施例2-4	精製例2-4	Re-18-0	Nylon	Nylon	PE	PE	一回通液	無	Re-18-1	有	有
実施例2-5	精製例2-5	Re-19-0	Nylon	PI	-	-	一回通液	無	Re-19-1	無	有
実施例2-6	精製例2-6	Re-20-0	Nylon	PE	PI	-	一回通液	無	Re-20-1	有	有
実施例2-7	精製例2-7	Re-21-0	Nylon	PE	-	-	循環	無	Re-21-1	有	有
実施例2-8	精製例2-8	Re-22-0	Nylon	PE	-	-	一回通液	有	Re-22-1	有	有
実施例2-9	精製例2-9	Re-23-0	Nylon	PE	-	-	循環	有	Re-23-1	有	有
実施例2-10	精製例2-10	Re-24-0	Nylon	PE	PE	-	循環	有	Re-24-1	有	有
実施例2-11	精製例2-11	Re-25-0	PE	PI	-	-	一回通液	無	Re-25-1	有	有
実施例2-12	精製例2-12	Re-26-0	PE	Nylon	Nylon	-	一回通液	無	Re-26-1	有	有
実施例2-13	精製例2-13	Re-27-0	PI	Nylon	PE	-	循環	無	Re-27-1	有	有
比較例2-1	精製例2-14	Re-28-0	Nylon	-	-	-	一回通液	無	Re-28-1	無	有
比較例2-2	精製例2-15	Re-29-0	PE	-	-	-	一回通液	無	Re-29-1	有	無
比較例2-3	精製例2-16	Re-30-0	Nylon	Nylon	-	-	一回通液	無	Re-30-1	無	有

[0457] [パターン形成及び欠陥評価(3): EUV露光、アルカリ水溶液現像]

シリコンウエハ上に下層膜形成用組成物AL412 (Brewer Science社製) を塗布し、205℃で60秒間ベークして、膜厚20nmの下地膜を形成した。その上に、表9に示す過後のレジスト組成物（ろ過後のレジスト組成物の組成については表7及び表8を参照。）を塗布し、100℃で60秒間ベークして、膜厚30nmのレジスト膜を形成した。

EUV露光装置 (Exitech社製、Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupol、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36) を用いて、得られたレジスト膜を有するシリコンウエハに対してパターン照射を行った。なお、レクチルとしては、ラインサイズ=20nmであり、且つ、ライン：スペース=1：1であるマスクを用いた。

露光後のレジスト膜を90℃で60秒間ベークした後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液（2.38質量%）で30秒間現像し、次いで純水で30秒間リンスした。

[0458] <欠陥抑制性評価>

得られたパターンウエハをApplied Materials社製欠陥評価装置UVision5で検査し、欠陥MAPを作成した。その後SEM Vision G4 (Applied Materials社製) を用いて欠陥の画像を取得し、シリコンウエハ1枚当たりの実欠陥数を算出した。なお、パターンウエハに生じた実欠陥は、例えば、図1及び図2のような画像として観察される。

得られた実欠陥数を下記評価基準に従って評価した。欠陥数が少ないほど良好な結果を示す。評価結果を下記表9に示す。

「S」：欠陥数が50個以下

「A」：欠陥数が50個超200個以下

「B」：欠陥数が200個超300個以下

「C」：欠陥数が300個超400個以下

「D」：欠陥数が400超

[0459] [パターン形成及び欠陥評価（４）：ＥＵＶ露光、有機溶剤現像]

現像液として酢酸ｎ－ブチルを用いて３０秒間パドルして現像し、次いでスピン乾燥してピッチ４０ｎｍ、ライン幅２０ｎｍ（スペース幅２０ｎｍ）のラインアンドスペースのネガ型のパターンを形成した以外は、上述した〔パターン形成及び欠陥評価（３）：ＥＵＶ露光、アルカリ水溶液現像〕と同様の方法によりパターン形成及び欠陥数の評価を実施した。評価結果を下記表９に示す。

[0460] 以下に表９を示す。

表９中、「パターン形成方法」欄において「Ｐ」はアルカリ水溶液現像を表し、「Ｎ」は有機溶剤現像を表す。

[0461] [表９]

表９	ろ過後のレジスト組成物	トップコート組成物	パターン形成方法	欠陥抑制性
実施例２-１	Re-15-1	－	N	B
実施例２-２	Re-16-1	－	P	B
実施例２-３	Re-17-1	－	P	B
実施例２-４	Re-18-1	－	N	B
実施例２-５	Re-19-1	－	N	C
実施例２-６	Re-20-1	－	P	B
実施例２-７	Re-21-1	－	P	A
実施例２-８	Re-22-1	－	N	A
実施例２-９	Re-23-1	－	P	S
実施例２-１０	Re-24-1	－	N	S
実施例２-１１	Re-25-1	－	P	B
実施例２-１２	Re-26-1	－	N	B
実施例２-１３	Re-27-1	－	P	A
比較例２-１	Re-28-1	－	N	D
比較例２-２	Re-29-1	－	P	D
比較例２-３	Re-30-1	－	N	D

[0462] 表9の結果から、実施例のレジスト組成物の精製方法により得られるレジスト組成物を用いた場合、形成されるパターンの欠陥抑制性が優れていることが明らかである。

また、表9の結果から、工程Xにおいて使用されるフィルタのうち、少なくとも1種以上が臨界表面張力が $10 \sim 39 \text{ dyne/cm}$ のフィルタであり、且つ、少なくとも1種以上が臨界表面張力が $40 \sim 90 \text{ dyne/cm}$ のフィルタである場合（実施例2-5以外）、形成されるパターンの欠陥抑制性がより優れていることが明らかである。特に、精製方法が、下記精製方法T1であるか（実施例2-8が該当）、又は下記精製方法T2である場合（実施例2-7、実施例2-9、実施例2-10、及び実施例2-13が該当）、好ましくは下記精製方法T3である場合（実施例2-9及び実施例2-10が該当）、形成されるパターンの欠陥抑制性が更に優れていることが明らかである。

精製方法T1：工程X1（一回通液型ろ過工程）を含み、且つ工程X1を実施する前に、工程X1で使用されるフィルタXをレジスト組成物に含まれる有機溶剤に浸漬する工程Yを実施する、精製方法。

精製方法T2：工程X2（循環型ろ過工程）を含む精製方法。

精製方法T3：工程X2（循環型ろ過工程）を含み、且つ工程X2を実施する前に、工程X2で使用されるフィルタXをレジスト組成物に含まれる有機溶剤に浸漬する工程Yを実施する、精製方法。

[0463] 一方、比較例の精製方法では、所望の要求を満たさないことは明らかである。

なお、レジスト組成物Re-31-0について、上述した精製方法に準じて、互いに臨界表面張力の異なる2種のフィルターを用いて精製してパターンを形成した場合と、1種のフィルターを用いて精製してパターンを形成した場合とで、形成されるパターンの欠陥抑制能に差はほぼ観察されなかった。言い換えると、互いに臨界表面張力の異なる2種のフィルターを用いて精製することによる改善はほぼ観察されなかった。

これに対して、上述した通り、第 1 の光酸発生剤を含むレジスト組成物を用いた実施例の精製方法は、互いに臨界表面張力の異なる 2 種のフィルターを用いて精製することによって欠陥抑制能を顕著に改善できた。

請求の範囲

[請求項1]

酸の作用により極性が増大する樹脂と、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、溶剤と、を少なくとも含む感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法であり、

前記活性光線又は放射線の照射によって酸を発生する化合物が、下記化合物（Ⅰ）～下記化合物（ⅠⅠⅠ）からなる群より選ばれる１種以上の化合物を含み、

前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を２種以上のフィルタに通過させてろ過する工程Ⅹを含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法。

化合物（Ⅰ）：下記構造部位Ⅹと下記構造部位Ⅳとを各々１つずつ有する化合物であって、活性光線又は放射線の照射によって、下記構造部位Ⅹに由来する下記第１の酸性部位と下記構造部位Ⅳに由来する下記第２の酸性部位とを含む酸を発生する化合物

構造部位Ⅹ：アニオン部位 A_1^- とカチオン部位 M_1^+ とからなり、且つ活性光線又は放射線の照射によって HA_1 で表される第１の酸性部位を形成する構造部位

構造部位Ⅳ：アニオン部位 A_2^- とカチオン部位 M_2^+ とからなり、且つ活性光線又は放射線の照射によって、前記構造部位Ⅹにて形成される前記第１の酸性部位とは異なる構造の HA_2 で表される第２の酸性部位を形成する構造部位

但し、化合物（Ⅰ）は、下記条件Ⅰを満たす。

条件Ⅰ：前記化合物（Ⅰ）において前記構造部位Ⅹ中の前記カチオン部位 M_1^+ 及び前記構造部位Ⅳ中の前記カチオン部位 M_2^+ を H^+ に置き換えてなる化合物 P_1 が、前記構造部位Ⅹ中の前記カチオン部位 M_1^+ を H^+ に置き換えてなる HA_1 で表される酸性部位に由来する酸解離定数 a_1 と、前記構造部位Ⅳ中の前記カチオン部位 M_2^+ を H^+ に置き換えてなる HA_2 で表される酸性部位に由来する酸解離定数 a_2 を

有し、且つ、前記酸解離定数 a_1 よりも前記酸解離定数 a_2 の方が大きい。

化合物 (11) : 前記構造部位 X を 2 つ以上と前記構造部位 Y とを有する化合物であって、活性光線又は放射線の照射によって、前記構造部位 X に由来する前記第 1 の酸性部位を 2 つ以上と前記構造部位 Y に由来する前記第 2 の酸性部位とを含む酸を発生する化合物

但し、化合物 (11) は、下記条件 11 を満たす。

条件 11 : 前記化合物 (11) において前記構造部位 X 中の前記カチオン部位 M_1^+ 及び前記構造部位 Y 中の前記カチオン部位 M_2^+ を H^+ に置き換えてなる化合物 P 11 が、前記構造部位 X 中の前記カチオン部位 M_1^+ を H^+ に置き換えてなる HA_1 で表される酸性部位に由来する酸解離定数 a_1 と、前記構造部位 Y 中の前記カチオン部位 M_2^+ を H^+ に置き換えてなる HA_2 で表される酸性部位に由来する酸解離定数 a_2 を有し、且つ、前記酸解離定数 a_1 よりも前記酸解離定数 a_2 の方が大きい。

化合物 (111) : 前記構造部位 X を 2 つ以上と、下記構造部位 Z とを有する化合物であって、活性光線又は放射線の照射によって、前記構造部位 X に由来する前記第 1 の酸性部位を 2 つ以上と前記構造部位 Z とを含む酸を発生する化合物

構造部位 Z : 酸を中和可能な非イオン性の部位

[請求項2] 前記フィルタの臨界表面張力が $10 \sim 90 \text{ dyne/cm}$ である、請求項 1 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法。

[請求項3] 前記フィルタのうちの少なくとも 1 種の臨界表面張力が、 $40 \sim 90 \text{ dyne/cm}$ である、請求項 1 又は 2 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法。

[請求項4] 前記フィルタのうちの少なくとも 1 種の臨界表面張力が $40 \sim 90 \text{ dyne/cm}$ であり、前記フィルタのうちの少なくとも 1 種の臨界

表面張力が $10 \sim 39 \text{ dyne/cm}$ である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法。

[請求項5] 前記工程 X が、流路に配置された 2 種以上のフィルタに前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を通過させてろ過した後、前記フィルタを通過した前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を更に同じフィルタに導いて再度ろ過を行う工程 X 2 である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法。

[請求項6] 前記工程 X の前に、前記工程 X にて使用される前記フィルタを有機溶剤に浸漬する工程 Y を有する、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法。

[請求項7] 前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が有機溶剤を含み、
前記フィルタを浸漬する有機溶剤と、前記感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に含まれる有機溶剤とが同じ種類である、請求項 6 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の精製方法により、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を精製する工程と、

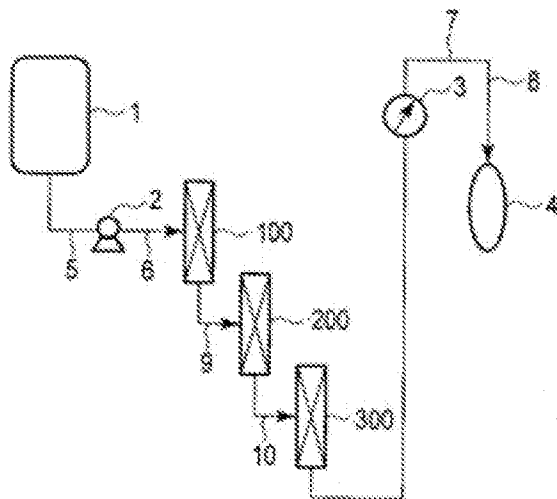
前記精製された感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて、
支持体上にレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜を露光する工程と、

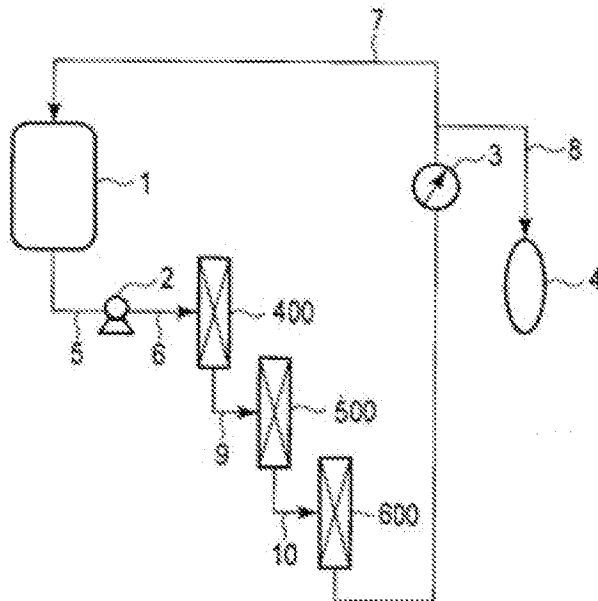
前記露光されたレジスト膜を、現像液を用いて現像する工程と、を
有する、パターン形成方法。

[請求項9] 請求項 8 に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

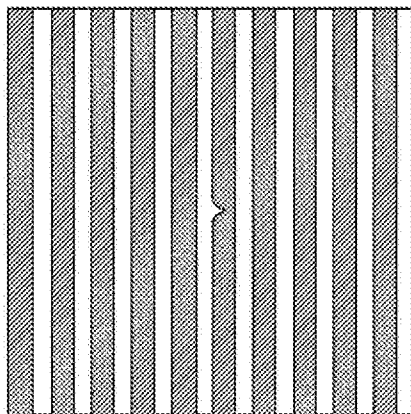
[図1]



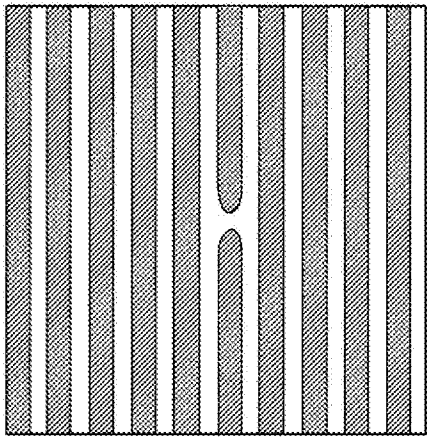
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/023711

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 25/18(2006.01)i; C07C 381/12(2006.01)i; C07D 217/08(2006.01)i; C07D 327/04(2006.01)i; C07D 327/06(2006.01)i; C07D 333/46(2006.01)i; C07D 411/06(2006.01)i; C07D 493/18(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/26(2006.01)i; C07D 295/26(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i; C07D 285/15(2006.01)i

FI: G03F7/26; G03F7/004 501; G03F7/038 601; G03F7/039 601; G03F7/20 521; G03F7/20 501; H01L21/30 564; C07C381/12; C07C25/18; C07D333/46; C07D327/06; C07D295/26; C07D285/15; C07D411/06; C07D493/18; C07D327/04; C07D217/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004; G03F7/038; G03F7/039; G03F7/26

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
Y	JP 2014-149409 A (FUJIFILM CORPORATION) 21.08.2014 (2014-08-21) claims, paragraphs [0541]-[0581], examples 1-22	1-9
Y	JP 2015-024989 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 05.02.2015 (2015-02-05) claims, paragraphs [0205]-[0230], examples 7-9	1-9
Y	JP 2010-164980 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 29.07.2010 (2010-07-29) examples	1-9
A	WO 2019/013155 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 17.01.2019 (2019-01-17) paragraphs [0107]-[0109]	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 August 2020 (24.08.2020)

Date of mailing of the international search report
08 September 2020 (08.09.2020)

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/023711

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2014-149409 A	21 Aug. 2014	US 2015/0331314 A1 claims, paragraphs [0801]-[0844], examples 1-22 TW 201435505 A KR 10-2015-0103195 A (Family: none)	
JP 2015-024989 A	05 Feb. 2015	US 2006/0014098 A1 examples KR 10-2005-0088120 A CN 1726435 A TW 200424763 A	
JP 2010-164980 A	29 Jul. 2010	TW 201907999 A	
WO 2019/013155 A1	17 Jan. 2019		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 25/18(2006.01)i; C07C 381/12(2006.01)i; C07D 217/08(2006.01)i; C07D 327/04(2006.01)i; C07D 327/06(2006.01)i; C07D 333/46(2006.01)i; C07D 411/06(2006.01)i; C07D 493/18(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/26(2006.01)i; C07D 295/26(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i; C07D 285/15(2006.01)i FI: G03F7/26; G03F7/004 501; G03F7/038 601; G03F7/039 601; G03F7/20 521; G03F7/20 501; H01L21/30 564; C07C381/12; C07C25/18; C07D333/46; C07D327/06; C07D295/26; C07D285/15; C07D411/06; C07D493/18; C07D327/04; C07D217/08																	
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G03F7/004; G03F7/038; G03F7/039; G03F7/26 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリ*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2014-149409 A（富士フイルム株式会社）21.08.2014（2014-08-21） [特許請求の範囲]，[0541]－[0581]，実施例1－22</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2015-024989 A（住友化学株式会社）05.02.2015（2015-02-05） [特許請求の範囲]，[0205]－[0230]，実施例7－9</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2010-164980 A（東京応化工業株式会社）29.07.2010（2010-07-29） 実施例</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/013155 A1（富士フイルム株式会社）17.01.2019（2019-01-17） [0107]－[0109]</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y	JP 2014-149409 A（富士フイルム株式会社）21.08.2014（2014-08-21） [特許請求の範囲]，[0541]－[0581]，実施例1－22	1-9	Y	JP 2015-024989 A（住友化学株式会社）05.02.2015（2015-02-05） [特許請求の範囲]，[0205]－[0230]，実施例7－9	1-9	Y	JP 2010-164980 A（東京応化工業株式会社）29.07.2010（2010-07-29） 実施例	1-9	A	WO 2019/013155 A1（富士フイルム株式会社）17.01.2019（2019-01-17） [0107]－[0109]	1-9
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
Y	JP 2014-149409 A（富士フイルム株式会社）21.08.2014（2014-08-21） [特許請求の範囲]，[0541]－[0581]，実施例1－22	1-9															
Y	JP 2015-024989 A（住友化学株式会社）05.02.2015（2015-02-05） [特許請求の範囲]，[0205]－[0230]，実施例7－9	1-9															
Y	JP 2010-164980 A（東京応化工業株式会社）29.07.2010（2010-07-29） 実施例	1-9															
A	WO 2019/013155 A1（富士フイルム株式会社）17.01.2019（2019-01-17） [0107]－[0109]	1-9															
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。																	
* 引用文献のカテゴリ “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																	
国際調査を完了した日 24.08.2020		国際調査報告の発送日 08.09.2020															
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 塚田 剛士 2H 8359 電話番号 03-3581-1101 内線 3231															

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/023711

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2014-149409	A	21.08.2014	US 2015/0331314 A1 Claims, [0801]- [0844], Examples 1-22 TW 201435505 A KR 10-2015-0103195 A	
JP	2015-024989	A	05.02.2015	(ファミリーなし)	
JP	2010-164980	A	29.07.2010	US 2006/0014098 A1 Examples KR 10-2005-0088120 A CN 1726435 A TW 200424763 A	
WO	2019/013155	A1	17.01.2019	TW 201907999 A	