

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年9月26日(26.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/195603 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/009320

(22) 国際出願日: 2024年3月11日(11.03.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-044470 2023年3月20日(20.03.2023) JP

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

(72) 発明者: 山口 修平 (YAMAGUCHI Shuhei); 〒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). 福▲崎▼英治 (FUKUZAKI Eiji); 〒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). 三好太朗 (MIYOSHI Taro); 〒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: 弁理士法人航栄事務所 (KOH-EI, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング9階 Tokyo (JP).

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

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SOLUTION, METHOD FOR PRODUCING RESIST COMPOSITION, PATTERN FORMING METHOD, AND METHOD FOR PRODUCING ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 溶液の製造方法、レジスト組成物の製造方法、パターン形成方法及び電子デバイスの製造方法

(57) Abstract: Disclosed are: a method for producing a solution, the method comprising a step in which a solvent and one or more kinds of solid substances used as components of a resist composition are put in a container that contains a resin in at least a part of the inner wall surface, and some or the whole of the solid content composed of the one or more kinds of solid substances is dissolved; a method for producing a resist composition; a pattern forming method in which a resist composition produced by the method for producing a resist composition is used; and a method for producing an electronic device.

(57) 要約: 内壁表面の少なくとも一部に樹脂を含む容器に、レジスト組成物の成分として用いられる1種以上の固形物質と溶剤とを入れ、上記1種以上の固形物質からなる固形分の一部又は全部を溶解させる工程を有する、溶液の製造方法、レジスト組成物の製造方法、上記レジスト組成物の製造方法により製造したレジスト組成物を用いるパターン形成方法及び電子デバイスの製造方法。



WO 2024/195603 A1

明 細 書

発明の名称：

溶液の製造方法、レジスト組成物の製造方法、パターン形成方法及び電子デバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、溶液の製造方法、レジスト組成物の製造方法、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。より詳細には、本発明は、超LSI (Large Scale Integration) 及び高容量マイクロチップの製造プロセス、ナノインプリント用モールド作製プロセス並びに高密度情報記録媒体の製造プロセス等に適用可能な超マイクロリソグラフィプロセス並びにその他のフォトファブ리케이션プロセスに好適に用いることができるレジスト組成物の調製に用いることができる溶液の製造方法、レジスト組成物の製造方法、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] 従来、IC (Integrated Circuit)、LSI (Large Scale Integration) などの半導体デバイスの製造プロセスにおいては、レジスト組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域又はクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もg線からi線に、更にKrFエキシマレーザー光に、というように短波長化の傾向が見られ、現在では193nm波長を有するArFエキシマレーザーを光源とする露光機が開発されている。また、更に解像力を高める技術として、従来から投影レンズと試料の間に高屈折率の液体（以下、「液浸液」ともいう）で満たす、所謂、液浸法が開発が進んでいる。

また、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線 (EB)、X線及

び極紫外線（EUV）等を用いたリソグラフィーも開発が進んでいる。これに伴い、各種の活性光線又は放射線に有効に感応するレジスト組成物が開発されている。

[0003] 特許文献1には、内壁面が電解研磨処理されたステンレス鋼からなる面である容器に收容された溶媒を用いる工程を有する半導体リソグラフィー用重合体の製造方法が記載されている。

また、特許文献2には、複数の配管部材を接続してなる送液配管にて液状物を送液する工程を含み、送液配管にて配管部材同士が接続される部分に、パーフルオロエラストマーからなる接続部材等が配置されている半導体リソグラフィー用重合体の製造方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2016-14116号公報

特許文献2：日本国特開2016-79296号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] レジスト組成物の成分として用いられる固形物質（固形の物質）は、粉体で取り扱われることもあるが、特に、結晶化しにくいものや、潮解性のあるものは、溶剤に溶解させて溶液として取り扱われることがある。

従来、レジスト組成物の成分として用いられる固形物質を溶剤に溶解してなる溶液を調製する場合や、レジスト組成物の成分として用いられる固形物質を溶剤に溶解させてレジスト組成物を調製する場合には、ステンレス製の容器やガラス製の容器が使用されている。

本発明者らの検討により、従来の方法で調製した溶液を用いて調製したレジスト組成物及び従来の方法で調製したレジスト組成物は、パターン形成に用いた際に、現像欠陥が発生しやすいことが分かった。

[0006] 本発明は、パターン形成に用いた際に、現像欠陥の発生を抑制できるレジ

スト組成物の調製に用いることができる、溶液の製造方法、上記レジスト組成物の製造方法、上記レジスト組成物の製造方法により製造したレジスト組成物を用いたパターン形成方法及び電子デバイスの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、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。

[0008] [1]

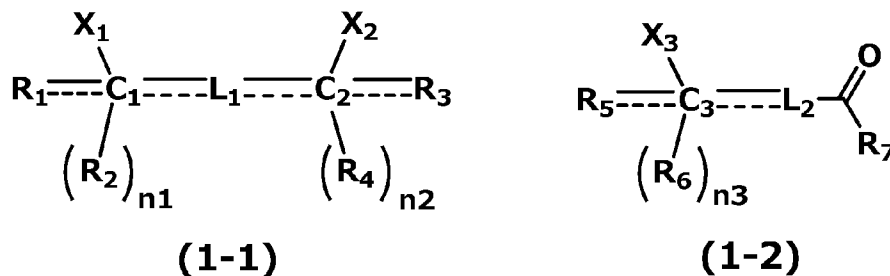
1種以上の固形物質を溶剤に溶解してなる溶液の製造方法であって、
上記1種以上の固形物質は、レジスト組成物の成分として用いられるものであり、

内壁表面の少なくとも一部に樹脂を含む容器に、上記1種以上の固形物質と上記溶剤とを入れ、上記1種以上の固形物質からなる固形分の一部又は全部を溶解させる工程を有する、溶液の製造方法。

[2]

上記溶剤が、下記式(1-1)で表される化合物及び下記式(1-2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、[1]に記載の溶液の製造方法。

[0009] [化1]



[0010] 式(1-1)中、 X_1 及び X_2 はそれぞれ独立にヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、 $-N(R_x)_2$ 、 $-NR_aCOR_b$ 、チオール基又はチオアルコキシ基を表す。 R_x は水素原子又は有機基を表す。2つの R_x は同一でも異なってもよい。 R_a は水素原子又は有機基を表す。 R_b 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、アルコ

キシ基、 $-N(R_c)_2$ 又はチオアルコキシ基を表す。 R_c は水素原子又は有機基を表す。2つの R_c は同一でも異なってもよい。 C_1 及び C_2 はそれぞれ独立に sp^3 炭素又は sp^2 炭素を表す。 L_1 は単結合、二重結合、芳香族性炭素-炭素結合又は炭素数2以下の連結基を表す。 $R_1\sim R_4$ はそれぞれ独立に水素原子又は有機基を表す。 X_1 、 X_2 、 $R_1\sim R_4$ 及び L_1 のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成していてもよい。 n_1 は0又は1を表す。ただし、 C_1 が sp^2 炭素の場合、 n_1 は0であり、 C_1 が sp^3 炭素の場合、 n_1 は1である。 n_2 は0又は1を表す。ただし、 C_2 が sp^2 炭素の場合、 n_2 は0であり、 C_2 が sp^3 炭素の場合、 n_2 は1である。

式(1-2)中、 X_3 はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、 $-N(R_x)_2$ 、 $-NR_aCOR_b$ 、チオール基又はチオアルコキシ基を表す。 C_3 は sp^3 炭素又は sp^2 炭素を表す。 R_x は水素原子又は有機基を表す。2つの R_x は同一でも異なってもよい。 R_a は水素原子又は有機基を表す。 R_b は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アラルキル基、アルコキシ基、 $-N(R_c)_2$ 又はチオアルコキシ基を表す。 R_c は水素原子又は有機基を表す。2つの R_c は同一でも異なってもよい。 L_2 は単結合、二重結合、芳香族性炭素-炭素結合又は炭素数2以下の連結基を表す。 R_5 及び R_6 はそれぞれ独立に水素原子又は有機基を表す。 R_7 は水素原子、アルキル基、アリアル基、 $-OH$ 又は $-OR_8$ を表す。 R_8 は有機基を表す。 X_3 、 $R_5\sim R_8$ 及び L_2 のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成していてもよい。 n_3 は0又は1を表す。ただし、 C_3 が sp^2 炭素の場合、 n_3 は0であり、 C_3 が sp^3 炭素の場合、 n_3 は1である。

[3]

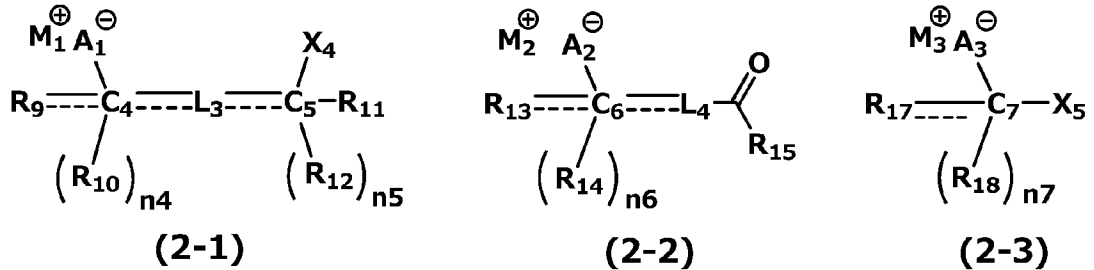
上記固形物質が、塩構造を有する化合物を含む、[1]又は[2]に記載の溶液の製造方法。

[4]

上記塩構造を有する化合物が、下記式(2-1)で表される化合物、下記式(2-2)で表される化合物及び下記式(2-3)で表される化合物から

なる群より選ばれる少なくとも1種を含む、[3]に記載の溶液の製造方法。

[0011] [化2]



[0012] 式(2-1)中、 M_1^+ は有機カチオンを表す。 A_1^- は酸の残基を表す。 X_4 はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、 $-\text{N}(\text{R}_x)_2$ 、 $-\text{NR}_a\text{COR}_b$ 、チオール基又はチオアルコキシ基を表す。 C_4 及び C_5 はそれぞれ独立に sp^3 炭素又は sp^2 炭素を表す。 R_x は水素原子又は有機基を表す。2つの R_x は同一でも異なってもよい。 R_a は水素原子又は有機基を表す。 R_b 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、アルコキシ基、 $-\text{N}(\text{R}_c)_2$ 又はチオアルコキシ基を表す。 R_c は水素原子又は有機基を表す。2つの R_c は同一でも異なってもよい。 L_3 は単結合、二重結合、芳香族性炭素-炭素結合又は炭素数2以下の連結基を表す。 $\text{R}_9 \sim \text{R}_{12}$ はそれぞれ独立に水素原子又は有機基を表す。 X_4 、 $\text{R}_9 \sim \text{R}_{12}$ 及び L_3 のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成していてもよい。 n_4 は0又は1を表す。ただし、 C_4 が sp^2 炭素の場合、 n_4 は0であり、 C_4 が sp^3 炭素の場合、 n_4 は1である。 n_5 は0又は1を表す。ただし、 C_5 が sp^2 炭素の場合、 n_5 は0であり、 C_5 が sp^3 炭素の場合、 n_5 は1である。

式(2-2)中、 M_2^+ は有機カチオンを表す。 A_2^- は酸の残基を表す。 L_4 は単結合、二重結合、芳香族性炭素-炭素結合又は炭素数2以下の連結基を表す。 C_6 は sp^3 炭素又は sp^2 炭素を表す。 R_{13} 及び R_{14} はそれぞれ独立に水素原子又は有機基を表す。 R_{15} は水素原子、アルキル基、アリール基、 $-\text{OH}$ 又は $-\text{OR}_{16}$ を表す。 R_{16} は有機基を表す。 $\text{R}_{13} \sim \text{R}_{16}$ 及び L_4 のう

ち少なくとも2つが互いに結合して環を形成していてもよい。 n_6 は0又は1を表す。ただし、 C_6 が sp^2 炭素の場合、 n_6 は0であり、 C_6 が sp^3 炭素の場合、 n_6 は1である。

式(2-3)中、 M_3^+ は有機カチオンを表す。 A_3^- は酸の残基を表す。 X_5 はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、 $-N(R_x)_2$ 、 $-NR^aCOR^b$ 、チオール基又はチオアルコキシ基を表す。 R_x は水素原子又は有機基を表す。2つの R_x は同一でも異なってもよい。 R^a は水素原子又は有機基を表す。 R^b 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、アルコキシ基、 $-N(R^c)_2$ 又はチオアルコキシ基を表す。 R^c は水素原子又は有機基を表す。2つの R^c は同一でも異なってもよい。 C_7 は sp^3 炭素又は sp^2 炭素を表す。 R_{17} 及び R_{18} はそれぞれ独立に水素原子又は有機基を表す。 X_5 、 R_{17} 及び R_{18} のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成していてもよい。 n_7 は0又は1を表す。ただし、 C_7 が sp^2 炭素の場合、 n_7 は0であり、 C_7 が sp^3 炭素の場合、 n_7 は1である。

[5]

上記容器が、携行可能な容器である、[1]～[4]のいずれか1つに記載の溶液の製造方法。

[6]

上記容器の容積が1L以上である、[1]～[5]のいずれか1つに記載の溶液の製造方法。

[7]

内壁表面の少なくとも一部に樹脂を含む容器に、レジスト組成物の成分として用いられる1種以上の固形物質と溶剤とを入れ、上記1種以上の固形物質からなる固形分の一部又は全部を溶解させる工程を有する、レジスト組成物の製造方法。

[8]

[1]～[6]のいずれか1つに記載の溶液の製造方法により製造した溶

液を用いてレジスト組成物を調製する、レジスト組成物の製造方法。

[9]

[7] 又は [8] に記載のレジスト組成物の製造方法により製造したレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、上記レジスト膜を露光する露光工程と、露光された上記レジスト膜を現像液を用いて現像する現像工程とを含む、パターン形成方法。

[1 0]

[9] に記載のパターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明により、パターン形成に用いた際に、現像欠陥の発生を抑制できるレジスト組成物の調製に用いることができる、溶液の製造方法、上記レジスト組成物の製造方法、上記レジスト組成物の製造方法により製造したレジスト組成物を用いたパターン形成方法及び電子デバイスの製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明について詳細に説明する。

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

[0015] 本明細書において、「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（E U V : E x t r e m e U l t r a v i o l e t）、X線、軟X線及び電子線（E B : E l e c t r o n B e a m）等を意味する。

本明細書において、「光」とは、活性光線又は放射線を意味する。

本明細書において、「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E U V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値及び上

限值として含む意味で使用される。

[0016] 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の少なくとも1種を表す。また(メタ)アクリル酸はアクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも1種を表す。

[0017] 本明細書において、樹脂の重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)、及び分散度(分子量分布ともいう)(M_w/M_n)は、GPC(Gel Permeation Chromatography)装置(東ソー株式会社製HLC-8120GPC)によるGPC測定(溶剤:テトラヒドロフラン、流量(サンプル注入量):10μL、カラム:東ソー株式会社製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。

[0018] 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含む基をも包含する。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。

置換基としては、特に断らない限り、1価の置換基が好ましい。置換基の例としては水素原子を除く1価の非金属原子団を挙げることができ、例えば、以下の置換基Tから選択できる。

[0019] (置換基T)

置換基Tとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等のハロゲン原子;メトキシ基、エトキシ基及びtert-ブトキシ基等のアルコキシ基;シクロアルキルオキシ基;フェノキシ基及びp-トリルオキシ基等のアリールオキシ基;メトキシカルボニル基及びブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基;シクロアルキルオキシカルボニル基;フェノキ

シカルボニル基等のアリーールオキシカルボニル基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基及びベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；アセチル基、ベンゾイル基、イソブチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基及びメトキシアリル基等のアシル基；スルファニル基；メチルスルファニル基及び *tert*-ブチルスルファニル基等のアルキルスルファニル基；フェニルスルファニル基及び *p*-トリルスルファニル基等のアリーールスルファニル基；アルキル基；アルケニル基；シクロアルキル基；アリーール基；芳香族複素環式基；ヒドロキシ基；カルボキシ基；ホルミル基；スルホ基；シアノ基；アルキルアミノカルボニル基；アリーールアミノカルボニル基；スルホンアミド基；シリル基；アミノ基；カルバモイル基；等が挙げられる。また、これらの置換基が更に1個以上の置換基を有することができる場合は、その更なる置換基として上記した置換基から選択した置換基を1個以上有する基（例えば、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリーールアミノ基、トリフルオロメチル基など）も置換基Tの例に含まれる。

[0020] 本明細書において、表記される2価の基の結合方向は、特に断らない限り制限されない。例えば、「X-Y-Z」なる式で表される化合物中の、Yが-COO-である場合、Yは、-CO-O-であってもよく、-O-CO-であってもよい。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。

[0021] 本明細書において、酸解離定数（ pK_a ）とは、水溶液中での 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 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。

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)。

[0022] また、 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。

[0023] 本明細書において、 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 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。

本明細書において、 pK_a は、上述した通り「水溶液中での pK_a 」を指すが、水溶液中での 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 pK_a 」を採用するものとする。

[0024] 本明細書において、レジスト組成物の固形分とは、レジスト組成物に含まれる成分であって、かつ、レジスト組成物を用いて形成したレジスト膜に含まれる成分を意味する。溶剤は、「固形分」ではない。また、レジスト組成物に含まれる成分であって、かつ、レジスト組成物を用いて形成したレジスト膜に含まれる成分であれば、その性状が液体状であっても、「固形分」とみなす。「全固形分」とは、全ての固形分である。

[0025] <溶液の製造方法>

本発明の溶液の製造方法は、

1種以上の固形物質を溶剤に溶解してなる溶液の製造方法であって、上記1種以上の固形物質は、レジスト組成物の成分として用いられるものであり、

内壁表面の少なくとも一部に樹脂を含む容器に、上記1種以上の固形物質と上記溶剤とを入れ、上記1種以上の固形物質からなる固形分の一部又は全

部を溶解させる工程を有する、溶液の製造方法である。

[0026] 本発明の溶液の製造方法で使用する1種以上の固形物質を、「固形物質(U)」ともいう。

本発明の溶液の製造方法で使用する溶剤を、「溶剤(S)」ともいう。

本発明の溶液の製造方法により製造した溶液を、「溶液(Z)」ともいう。

[0027] 本発明の溶液の製造方法により製造した溶液を用いて調製したレジスト組成物が、パターン形成に用いた際に、現像欠陥の発生が抑制できるメカニズムは明らかになっていないが、本発明者らは以下のように推定している。ただし、本発明は以下の推定メカニズムによって何ら制限されない。

前述のように、従来のガラス製又はステンレス製の容器で調製した溶液を用いて調製したレジスト組成物は、パターン形成に用いた際に、現像欠陥が多く発生していた。本発明者らは、この現像欠陥が、ガラス製又はステンレス製の容器の内壁表面に形成されるケイ素を主成分とした鱗状痕(参考文献: International Journal of Automotive Engineering, 2020, 11(2), 57-63)に起因していると考えている。そして、上記鱗状痕は、樹脂表面上には形成されにくいと推定し、内壁表面の少なくとも一部に樹脂を含む容器を用いて溶液を調製することで、現像欠陥の発生を抑制できることを見出した。

また、本発明は、特に塩構造を有する化合物(塩化合物)を溶剤に溶解してなる溶液を製造する際又は溶剤として極性溶剤を用いた溶液を製造する際に効果大きい、これは上記鱗状痕が塩化合物や極性溶媒の存在下で溶液に溶解しやすいことが関連していると考えている。

[0028] 本発明の溶液の製造方法では、固形物質(U)を溶剤(S)に溶解させる工程(溶液化工程)で、典型的には、乾燥した粉体(乾燥粉体)又は溶剤で湿った粉体(湿粉)である固形物質(U)を、溶剤(S)に溶解させる。これにより、固形物質(U)が溶剤(S)に溶解された溶液(Z)が得られる。

溶液化工程では、内壁表面の少なくとも一部に樹脂を含む容器に、固形物質（U）と溶剤（S）とを投入し、容器内で固形物質（U）からなる固形分の一部又は全部を溶剤（S）に溶解させて溶液（Z）を得る。

溶液化工程では、固形物質（U）が1種の固形物質のみからなる場合は、1種の固形物質の一部又は全部を溶剤（S）に溶解させてもよい。また、溶液化工程では、固形物質（U）が2種以上の固形物質を含む場合は、そのうちの少なくとも1種の固形物質の一部又は全部を溶剤（S）に溶解させてもよい。

溶剤が水である場合、固形物質の水への溶解は、例えばOECD Test Guideline Test No. 105: Water Solubilityに記載されたフラスコ振とう法に準拠した方法で確認できる。溶剤が有機溶剤である場合、固形物質の有機溶剤への溶解は、上記方法で水に代えて有機溶剤を用いる方法で確認できる。溶剤が水と有機溶剤の混合溶剤である場合、固形物質の水と有機溶剤の混合溶剤への溶解は、上記方法で水に代えて水と有機溶剤の混合溶剤を用いる方法で確認できる。

固形物質を溶剤に溶解させる際の温度は特に限定されないが、0～90℃であることが好ましく10～70℃であることがより好ましく、15～50℃であることが特に好ましい。

固形物質を溶剤に溶解させる際、溶液を攪拌してもよい。攪拌には攪拌翼（攪拌羽）、マグネチックスターラー、ロータリーミキサー等を用いることができる。攪拌翼及びマグネチックスターラーを用いる場合、溶液に触れる攪拌翼及びスターラーチップの表面が樹脂で覆われていることが好ましい。樹脂としては、後述する容器に用いられる樹脂と同様のものが挙げられる。攪拌翼としては、例えば、パドル翼、傾斜パドル翼、ディスクタービン翼、プロペラ翼、3枚後退翼、アンカー翼、ヘリカルリボン翼、スクリュウ翼、マックスブレンド翼、スーパーミックス翼、フルゾーン翼等が挙げられる。

[0029] [容器]

本発明では、内壁表面の少なくとも一部に樹脂を含む容器を用いる。

内壁表面の少なくとも一部に樹脂を含む容器とは、内壁表面の少なくとも一部が樹脂によって構成されている容器のことを表す。

上記容器は、全体が樹脂からなるもの（樹脂製の容器）であってもよいし、樹脂以外の素材からなるものの内壁表面の少なくとも一部を樹脂で被覆した容器であってもよい。樹脂以外の素材としては、例えばガラスや金属が挙げられる。

内壁表面の少なくとも一部を樹脂で被覆した容器としては、ガラス製又はステンレス製容器の内壁表面の少なくとも一部を樹脂で被覆したものが好ましい。

上記容器は、溶液を収容して静置した状態で、溶液が触れる内壁表面の50～100%に樹脂を含むことが好ましく、80～100%に樹脂を含むことがより好ましい。

[0030] 容器に用いられる樹脂としては特に限定されないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、エチレンテトラフルオロエチレンコポリマー、ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂、パーフルオロエチレンプロペンコポリマー、ポリビニリデンフルオライドなどを用いることができる。ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂としては、四フッ化エチレンとパーフルオロアルコキシエチレンの共重合体（ペルフルオロアルコシアルカン、PFA）が挙げられる。

[0031] 容器の大きさ及び形状は特に限定されない。容器の容積は特に限定されず、例えば、1L以上でもよい。また、容器の容積は、例えば、200L以下でもよく、100L以下でもよく、30L以下でもよい。

[0032] 容器として、携行可能な容器を用いることもできる。携行可能な容器とは、設備、装置及び建屋等に固定されておらず、かつ、密閉可能な容器である。

携行可能な容器を用いることによって、溶液化後に開封、移液等を行う必要がなく、溶液の運搬及び保管等を行うことができるため、溶液への不純物

等の混入を防ぐことができる。

携行可能な容器の形状としては、ドラム缶、ペール缶、正角缶、扁平缶、灯油缶、一斗缶、ガロン瓶、ねじ口瓶などの形状が挙げられる。

携行可能な容器の容積は特に限定されないが、1 L以上が好ましい。また、携行可能な容器の容積は、200 L以下が好ましく、100 L以下がより好ましく、30 L以下が特に好ましい。

携行可能な容器は、樹脂製の容器であってもよいし、ガラス又は金属製容器の内壁の一部が樹脂により被覆された容器であってもよいが、樹脂製の容器であることが好ましい。

[0033] [溶剤]

本発明で用いる溶剤（溶剤（S））は、特に限定されない。

溶剤（S）は水でもよいし、有機溶剤でもよいし、水と有機溶剤との混合溶剤でもよい。有機溶剤としては、例えば、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤、スルホキシド系溶剤、スルホン系溶剤、ニトリル系溶剤、カーボネート系溶剤などが挙げられる。

[0034] 溶剤（S）としては、例えば、水、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、2-エチルヘキサノール、プロピレングリコール、エチレングリコール、アミルアルコール、1,3-ブチレングリコール、グリセリン、ジアセトンアルコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサノール、ジプロピレングリコール、メチルイソブチルカルピノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソアミルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノンメチルアミルケトン、イソホロン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールn-

プロピルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールn-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸イソペンチル、酸2-エチルヘキシル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸n-ペンチル、乳酸n-ブチル、1,3-ブチレングリコールジアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブタノール、シクロヘキサノールアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、トリアセチン、アセト酢酸n-ブチル、イソ酪酸イソブチル、ガンマブチロラクトン、n-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、D-リモネン、キシレン、トルエンなどを用いることができる。

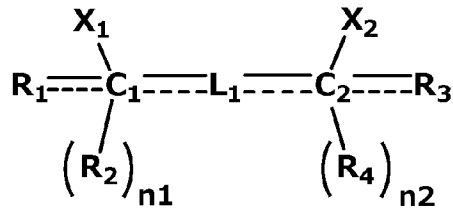
[0035] 溶剤(S)は、極性溶剤を含むことが好ましい。

溶剤(S)は、下記式(1-1)で表される化合物及び下記式(1-2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

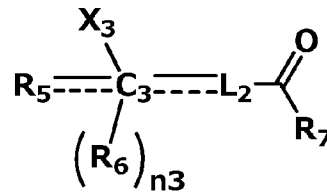
溶剤(S)の全質量に対して、下記式(1-1)で表される化合物及び下記式(1-2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を20質量%以上100質量%以下含むことが好ましく、50質量%以上100質量%以下含むことがより好ましく、70質量%以上100質量%以下含

むことが更に好ましい。

[0036] [化3]



(1-1)



(1-2)

[0037] 式(1-1)中、 X_1 及び X_2 はそれぞれ独立にヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、 $-N(R_x)_2$ 、 $-NR_aCOR_b$ 、チオール基又はチオアルコキシ基を表す。 R_x は水素原子又は有機基を表す。2つの R_x は同一でも異なってもよい。 R_a は水素原子又は有機基を表す。 R_b 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、アルコキシ基、 $-N(R_c)_2$ 又はチオアルコキシ基を表す。 R_c は水素原子又は有機基を表す。2つの R_c は同一でも異なってもよい。 C_1 及び C_2 はそれぞれ独立に sp^3 炭素又は sp^2 炭素を表す。 L_1 は単結合、二重結合、芳香族性炭素-炭素結合又は炭素数2以下の連結基を表す。 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に水素原子又は有機基を表す。 X_1 、 X_2 、 $R_1 \sim R_4$ 及び L_1 のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成していてもよい。 n_1 は0又は1を表す。ただし、 C_1 が sp^2 炭素の場合、 n_1 は0であり、 C_1 が sp^3 炭素の場合、 n_1 は1である。 n_2 は0又は1を表す。ただし、 C_2 が sp^2 炭素の場合、 n_2 は0であり、 C_2 が sp^3 炭素の場合、 n_2 は1である。

式(1-2)中、 X_3 はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、 $-N(R_x)_2$ 、 $-NR_aCOR_b$ 、チオール基又はチオアルコキシ基を表す。 C_3 は sp^3 炭素又は sp^2 炭素を表す。 R_x は水素原子又は有機基を表す。2つの R_x は同一でも異なってもよい。 R_a は水素原子又は有機基を表す。 R_b 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、アルコキシ基、 $-N(R_c)_2$ 又はチオアルコキシ基を表す。 R_c は水素原子又は有機基を表す。2つの R_c は同一でも異なってもよい。 L_2 は

単結合、二重結合、芳香族性炭素-炭素結合又は炭素数2以下の連結基を表す。R₅及びR₆はそれぞれ独立に水素原子又は有機基を表す。R₇は水素原子、アルキル基、アリール基、-OH又は-OR₈を表す。R₈は有機基を表す。X₃、R₅~R₈及びL₂のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成していてもよい。n₃は0又は1を表す。ただし、C₃がsp²炭素の場合、n₃は0であり、C₃がsp³炭素の場合、n₃は1である。

[0038] なお、式(1-1)及び(1-2)中の下記表記は、単結合、二重結合又は芳香族性炭素-炭素結合を表す。後述する式(2-1)、(2-2)及び(2-3)におけるものも同様である。

[0039] [化4]



[0040] 式(1-1)中のX₁及びX₂はそれぞれ独立にヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、-N(R_x)₂、-NR_aCO R_b、チオール基又はチオアルコキシ基を表す。R_xは水素原子又は有機基を表す。2つのR_xは同一でも異なってもよい。R_aは水素原子又は有機基を表す。R_b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、アルコキシ基、-N(R_c)₂又はチオアルコキシ基を表す。R_cは水素原子又は有機基を表す。2つのR_cは同一でも異なってもよい。

[0041] X₁及びX₂が表すアルコキシ基に含まれるアルキル基の炭素数は特に限定されないが、例えば、1~20であってもよく、1~10であってもよく、1~6であってもよい。アルキル基は直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。アルキル基は置換基を有していてもよい。X₁及びX₂が表すチオアルコキシ基に含まれるアルキル基、X₁及びX₂が表すアシルオキシ基がアルキルカルボニルオキシ基である場合におけるアルキル基についても上記と同様である。

[0042] X_1 及び X_2 が表すアシルオキシ基がアリールカルボニルオキシ基である場合におけるアリール基は単環及び多環（例えば、2～6環等）のいずれであってもよい。アリール基の炭素数は特に限定されないが、例えば、6～20であってもよく、6～15であってもよく、6～10であってもよい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基又はアントリル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。アリール基は置換基を有していてもよい。

[0043] X_1 及び X_2 が表すアシルオキシ基がシクロアルキルカルボニルオキシ基である場合におけるシクロアルキル基は単環でも多環でもよく、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましく、炭素数4～15のシクロアルキル基がより好ましく、炭素数5～10のシクロアルキル基が更に好ましい。シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、1-メチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、1-エチルアダマンチル基、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などが挙げられる。シクロアルキル基は置換基を有していてもよい。シクロアルキル基のシクロアルカン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、スルホニル基及びエステル結合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、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。

[0044] R_x は水素原子又は有機基を表す。 R_x が表す有機基は特に限定されないが、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びこれらを組み合わせてなる基などが挙げられる。

R_x で表されるアルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、炭素数1～12のアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、炭素数1～3のアルキル基が更に好ましい。 R_x で表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基などが挙げられる。 R_x で表されるアルキル基は置換基を有していてもよい。

[0045] R_x で表されるシクロアルキル基は単環でも多環でもよく、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましく、炭素数4～15のシクロアルキル基がより好ましく、炭素数5～10のシクロアルキル基が更に好ましい。 R_x で表されるシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、1-メチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、1-エチルアダマンチル基、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などが挙げられる。 R_x で表されるシクロアルキル基は置換基を有していてもよい。 R_x で表されるシクロアルキル基のシクロアルカン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、スルホニル基及びエステル結合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、 R_x で表される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。

[0046] R_x で表されるアリール基は、炭素数6～20のアリール基が好ましく、炭素数6～15のアリール基がより好ましく、炭素数6～10のアリール基が更に好ましい。 R_x で表されるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基又はアントリル基が好ましく、フェニル基又はナフチル基がより好ましく、フェニル基が更に好ましい。 R_x で表されるアリール基は置換基を有していてもよい。

[0047] R_a は水素原子又は有機基を表す。 R_a についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の R_x におけるものと同様である。

[0048] R_b 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、アルコキシ基、 $-N(R_c)_2$ 又はチオアルコキシ基を表す。

R_b が表すアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の R_x におけるものと同様である。

R_b が表すアルコキシ基及びチオアルコキシ基に含まれるアルキル基についても上記と同様である。

R_b が表すアラルキル基としては、前述の R_b が表すアルキル基に、前述

のR_bが表すアリール基が結合した基が挙げられる。アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルブチル基等が挙げられる。

[0049] R_cは水素原子又は有機基を表す。R_cについての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述のR_xにおけるものと同様である。

[0050] 式(1-1)中のL₁は単結合、二重結合、芳香族性炭素-炭素結合又は炭素数2以下の連結基を表す。

L₁が芳香族性炭素-炭素結合である態様としては、例えば、式(1-1)中のC₁及びC₂がsp²炭素であり、n₁及びn₂が0であり、R₁とR₃が結合して芳香環を形成している態様が挙げられる。

[0051] 炭素数2以下の連結基としては、炭素数0の連結基、炭素数1の連結基及び炭素数2の連結基のいずれでもよい。

L₁が表す炭素数0の連結基としては、例えば、-O-、-NH-、-S-、-SO-、-SO₂-などが挙げられる。

L₁が表す炭素数1の連結基としては、例えば、-CO-、-CH₂-、-CH₂O-などが挙げられる。

L₁が表す炭素数2の連結基としては、例えば、-CH₂CH₂-、-CH=CH-、-CH₂CH₂O-などが挙げられる。

L₁が表す炭素数2以下の連結基は置換基を有していてもよい。L₁が表す炭素数2以下の連結基が置換基を有する場合、置換基の炭素数は、L₁の炭素数には含めないものとする。上記置換基の炭素数には特に制限はないが、炭素数6以下であることが好ましい。前述したL₁の具体例における1つ以上の水素原子に、置換基が置換したのもL₁の具体例に含まれる。例えば、-NR_d-、-C(R_d)₂-、-C(R_d)₂O-、-C(R_d)₂C(R_d)₂-、-C(R_d)=C(R_d)-、-C(R_d)₂C(R_d)₂O-などもL₁の具体例に含まれる。R_dは水素原子又は置換基を表し、水素原子又は炭素数6以下の置換基を表すことが好ましく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアシル基を表すことがより好ましい。R_dが複数

存在する場合、複数の R_d は同じでも異なってもよい。 R_d が表すアルキル基、シクロアルキル基及びアリアル基についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の R_x におけるものと同様である。 R_d が表すアシル基がアルキルカルボニル基である場合におけるアルキル基についても上記と同様である。 R_d が表すアシル基がシクロアルキルカルボニル基である場合におけるシクロアルキル基についても上記と同様である。 R_d が表すアシル基がアリアルカルボニル基である場合におけるアリアル基についても上記と同様である。

[0052] 式(1-1)中の $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に水素原子又は有機基を表す。 $R_1 \sim R_4$ が表す有機基は特に限定されないが、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基などが挙げられる。 $R_1 \sim R_4$ についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の R_x におけるものと同様である。

[0053] 式(1-1)中の X_1 、 X_2 、 $R_1 \sim R_4$ 及び L_1 のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成していてもよい。 X_1 、 X_2 、 $R_1 \sim R_4$ 及び L_1 のうち少なくとも2つが互いに結合して形成される環は芳香環(例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環など)であってもよいし、非芳香環(例えば、シクロヘキサン環、テトラヒドロピラン環、ピラン環など)であってもよいし、非芳香環と芳香環とが縮合した環であってもよい。上記環の環員原子数は特に限定されないが、例えば5~20であることが好ましい。上記環は置換基を有していてもよい。

[0054] 式(1-2)中の X_3 はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、 $-N(R_x)_2$ 、 $-NR_aCOR_b$ 、チオール基又はチオアルコキシ基を表す。 R_x は水素原子又は有機基を表す。2つの R_x は同一でも異なってもよい。 R_a は水素原子又は有機基を表す。 R_b は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アラルキル基、アルコキシ基、 $-N(R_c)_2$ 又はチオアルコキシ基を表す。 R_c は水素原子又は有機基を表す。2つの R_c は同一でも異なってもよい。

X_3 についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の式(1-1)中の

X_1 及び X_2 におけるものと同様である。

X_3 が $-N(R_x)_2$ を表す場合の R_x についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の式 (1-1) の説明の R_x におけるものと同様である。

X_3 が $-NR_aCOR_b$ を表す場合の R_a 及び R_b についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の式 (1-1) の説明の R_a 及び R_b におけるものと同様である。

R_b が $-N(R_c)_2$ を表す場合の R_c についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の式 (1-1) の説明の R_c におけるものと同様である。

[0055] 式 (1-2) 中の L_2 は単結合、二重結合、芳香族性炭素-炭素結合又は炭素数 2 以下の連結基を表す。 L_2 についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の式 (1-1) 中の L_1 におけるものと同様である。

[0056] 式 (1-2) 中の R_5 及び R_6 はそれぞれ独立に水素原子又は有機基を表す。 R_5 及び R_6 についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の式 (1-1) の説明の R_x におけるものと同様である。

[0057] 式 (1-2) 中の R_7 は水素原子、アルキル基、アリール基、 $-OH$ 又は $-OR_8$ を表す。 R_8 は有機基を表す。 R_7 が表すアルキル基及びアリール基についての説明、具体例及び好ましい範囲は、それぞれ前述の式 (1-1) の説明の R_x におけるものと同様である。 R_8 が表す有機基についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の式 (1-1) の説明の R_x におけるものと同様である。

[0058] 式 (1-2) 中の X_3 、 $R_5 \sim R_8$ 及び L_2 のうち少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成していてもよい。 X_3 、 $R_5 \sim R_8$ 及び L_2 のうち少なくとも 2 つが互いに結合して形成される環についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の式 (1-1) 中の X_1 、 X_2 、 $R_1 \sim R_4$ 及び L_1 のうち少なくとも 2 つが互いに結合して形成される環におけるものと同様である。

[0059] 溶剤 (S) は、単独の溶剤からなってもよいし、2 種以上の溶剤を含む混合溶剤であってもよい。

[0060] 本発明の溶液の製造方法により製造される溶液中の固形物質の含有量 (固

形分濃度)は特に限定されず、例えば、0.1~80質量%であってもよく、0.5~50質量%であってもよく、0.1~30質量%であってもよい。

[0061] [固形物質]

本発明で使用する固形物質(固形物質(U))は、レジスト組成物の成分として用いられるものである。

固形物質は、レジスト組成物の成分として用いられるものであり、かつ、固形分を形成するものであれば特に限定されない。すなわち、固形物質は、本発明の溶液の製造方法により製造される溶液をレジスト組成物の調製に用いた場合に、レジスト組成物に含まれる成分となるものであって、かつ、レジスト組成物を用いて形成したレジスト膜に含まれる成分となるものを意味する。溶剤は、「固形物質」ではない。また、レジスト組成物に含まれる成分となるものであって、かつ、レジスト組成物を用いて形成したレジスト膜に含まれる成分となるものであれば、その性状が液体状であっても、「固形物質」とみなす。

固形物質としては、非イオン性の低分子化合物、塩構造を有する化合物(塩化合物)、高分子化合物などが挙げられる。固形物質としては、具体的には、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)、酸拡散制御剤、樹脂(酸分解性樹脂、架橋性樹脂など)、架橋剤、界面活性剤などが挙げられる。光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物であり、発生した酸が活性種となり、酸分解性樹脂の脱保護反応(脱離基の脱離反応)、カチオン重合、架橋反応などの触媒となり得る。酸拡散制御剤は、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。

[0062] [塩化合物]

固形物質(U)は、塩化合物を含むことが好ましい。

塩化合物は、光酸発生剤であってもよいし、酸拡散制御剤であってもよい

。

塩化合物は、低分子化合物の形態であってもよく、重合体の一部に組み込まれた形態であってもよい。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態とを併用してもよい。

塩化合物が低分子化合物の形態である場合、塩化合物の分子量は5000以下が好ましく、4000以下がより好ましく、3000以下が更に好ましい。塩化合物の分子量の下限は特に制限されないが、100以上が好ましい。

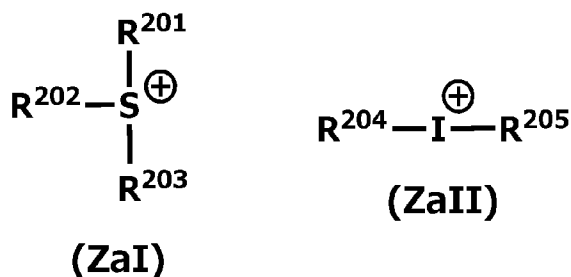
。

塩化合物は、低分子化合物の形態であることが好ましい。

[0063] 塩化合物としては、例えば、「M⁺ X⁻」で表される化合物（オニウム塩）が挙げられ、露光により酸を発生する化合物であることが好ましい。上記酸としては、例えば、スルホン酸（脂肪族スルホン酸、芳香族スルホン酸、及びカンファースルホン酸等）、カルボン酸（脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、及びアラルキルカルボン酸等）、カルボニルスルホニルイミド酸、ビス（アルキルスルホニル）イミド酸、及びトリス（アルキルスルホニル）メチド酸が挙げられる。

[0064] 「M⁺ X⁻」で表される化合物において、M⁺は有機カチオンを表す。M⁺が表す有機カチオンは特に限定されないが、下記式（ZaI）で表されるカチオン（以下「カチオン（ZaI）」ともいう。）又は下記式（ZaII）で表されるカチオン（以下「カチオン（ZaII）」ともいう。）が好ましい。

[0065] [化5]



[0066] 式（ZaI）において、R²⁰¹、R²⁰²、及びR²⁰³は、それぞれ独立に、

有機基を表す。

R^{201} 、 R^{202} 、及び R^{203} の有機基の炭素数は、1～30が好ましく、1～20がより好ましい。 R^{201} ～ R^{203} のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル基、アミド基、又はカルボニル基を含んでいてもよい。 R^{201} ～ 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。

[0067] R^{201} 、 R^{202} 、及び R^{203} の有機基は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基が好ましい。

アルキル基としては、直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。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、1～5がより好ましい。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

シクロアルキル基の炭素数は特に制限されないが、3～20が好ましく、5～15がより好ましい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基でもよいし、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基でもよい。

アリール基は、炭素数6～20のアリール基であることが好ましく、炭素数6～15のアリール基であることがより好ましく、フェニル基又はナフチル基であることが更に好ましく、フェニル基であることが特に好ましい。

ヘテロアリール基は、炭素数3～20のヘテロアリール基であることが好ましい。ヘテロアリール基は、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含むことが好ましい。ヘテロアリール基としては、例えば、ピロリル基、フラニル基、チオフェニル基、インドリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基等が挙げられる。

[0068] 式(Za11)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。

R²⁰⁴及びR²⁰⁵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。R²⁰⁴及びR²⁰⁵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、ベンゾチオフェン等が挙げられる。

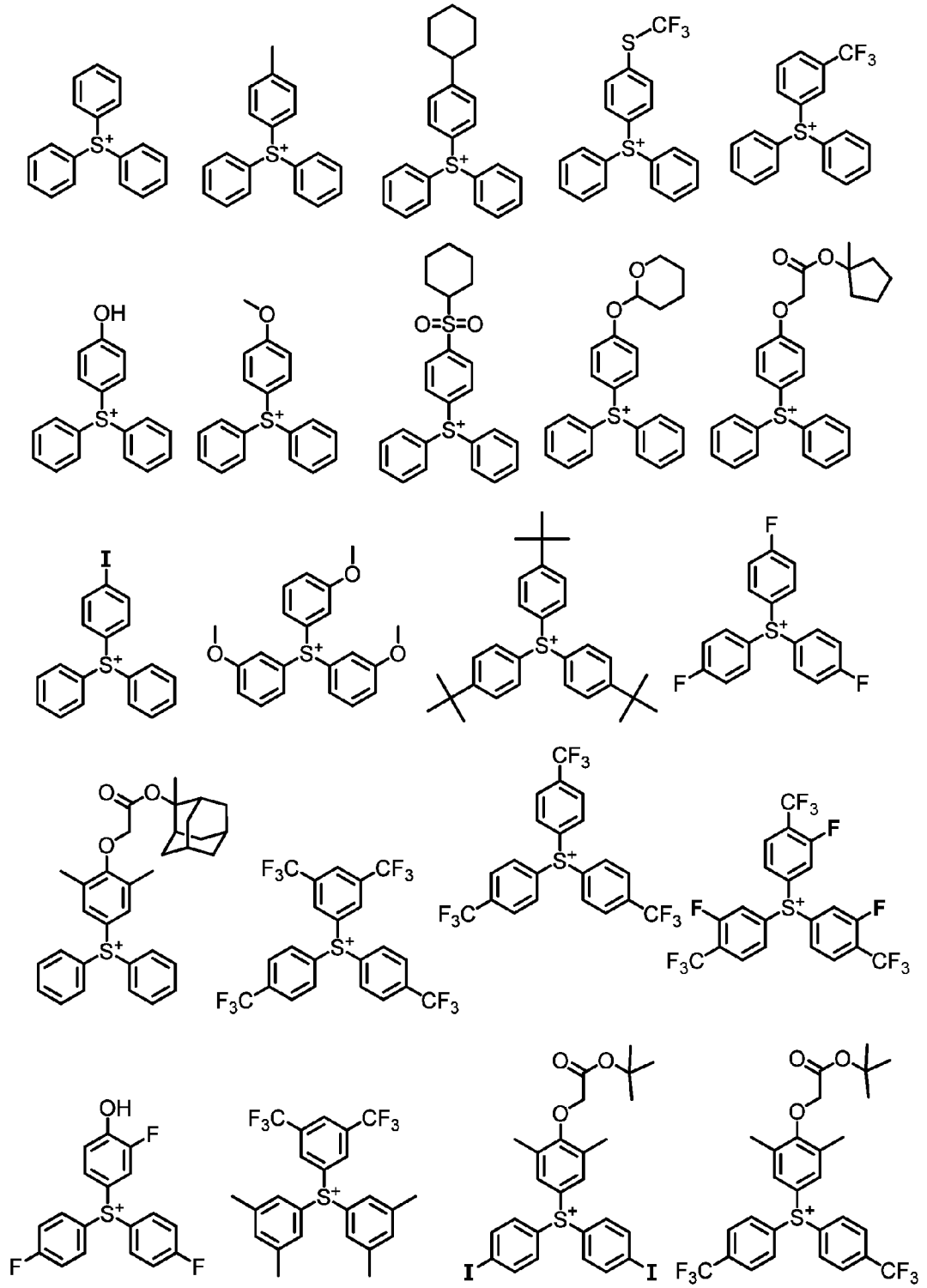
R²⁰⁴及びR²⁰⁵のアルキル基及びシクロアルキル基としては、炭素数1～10の直鎖状アルキル基又は炭素数3～10の分岐鎖状アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又はペンチル基）、又は炭素数3～10のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、又はノルボルニル基）が好ましい。

[0069] R²⁰⁴及びR²⁰⁵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。R²⁰⁴及びR²⁰⁵のアリール基、アルキル基及びシクロアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基（例えば、炭素数1～15）、シクロアルキル基（例えば、炭素数3～15）、アリール基（例えば、炭素数6～15）、アルコキシ基（例えば、炭素数1～15）、ハロゲン原子、水酸基及びフェニルチオ基が挙げられる。また、R²⁰⁴及びR²⁰⁵の置換基は、それぞれ独立に、置換基の任意の組み合わせにより、酸分解性基を形成することも好ましい。

[0070] 以下にM⁺が表すカチオンの具体例を示すが、これに限定されない。

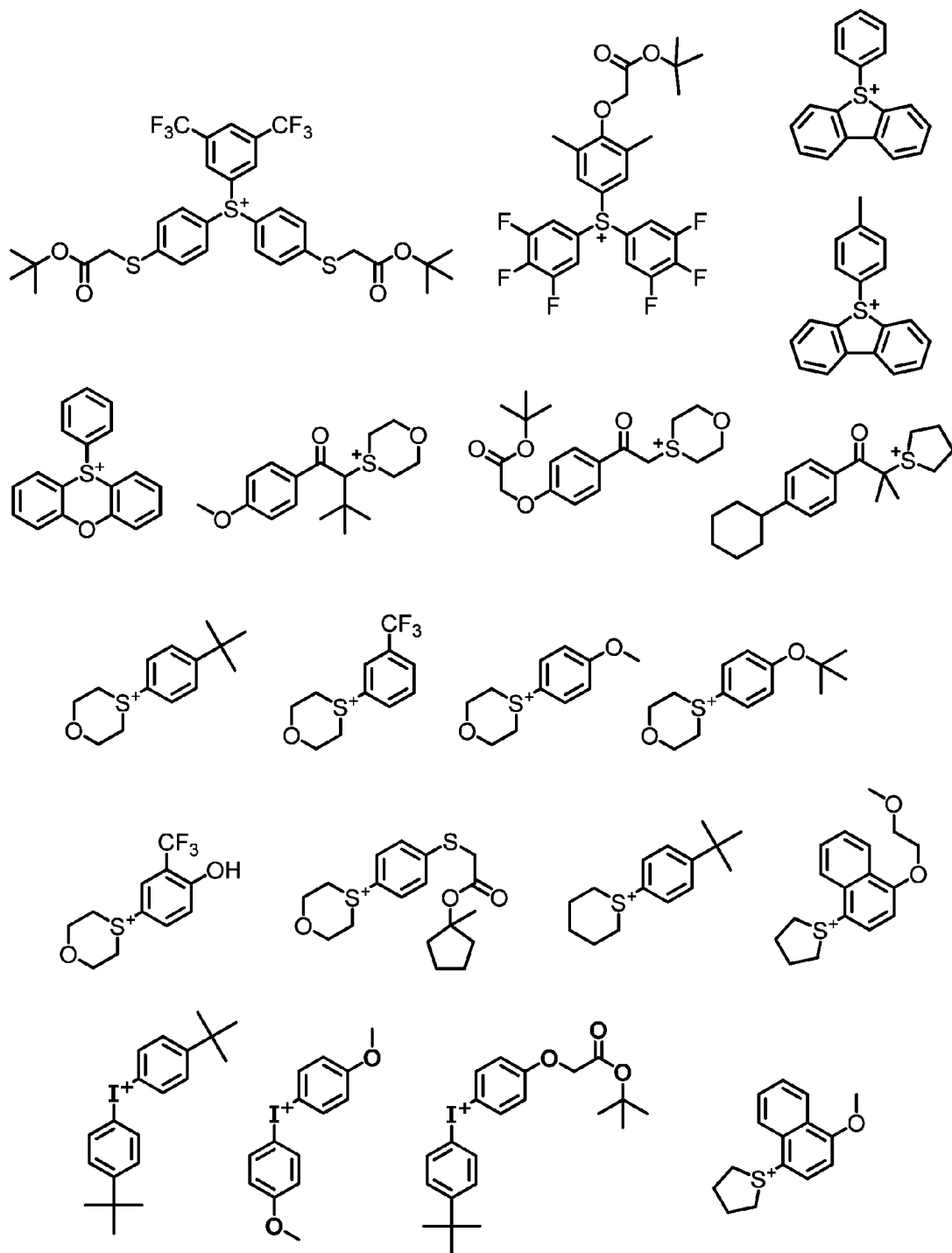
[0071]

[化6]



[0072]

[化7]



[0073] 「M⁺ X⁻」で表される化合物において、X⁻はアニオンを表し、有機アニオンを表すことが好ましい。アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン（脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオン等）、カルボン酸アニオン（脂肪族カルボン酸アニオン、

芳香族カルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオン等)、スルホニルイミドアニオン、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチドアニオン、フェノキシドアニオン等が挙げられる。

[0074] 脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であっても、シクロアルキル基であってもよく、炭素数1~30の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、又は、炭素数3~30のシクロアルキル基が好ましい。

上記アルキル基は、例えば、フルオロアルキル基(フッ素原子以外の置換基を有していてもよい。パーフルオロアルキル基であってもよい)であってもよい。

[0075] 芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンにおけるアリール基としては、炭素数6~14のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、及び、ナフチル基が挙げられる。

[0076] 上記で挙げたアルキル基、シクロアルキル基、及び、アリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては特に制限されないが、例えば、ニトロ基、フッ素原子及び塩素原子等のハロゲン原子、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基(炭素数1~15が好ましい)、アルキル基(炭素数1~10が好ましい)、シクロアルキル基(炭素数3~15が好ましい)、アリール基(炭素数6~14が好ましい)、アルコキシカルボニル基(炭素数2~7が好ましい)、アシル基(炭素数2~12が好ましい)、アルコキシカルボニルオキシ基(炭素数2~7が好ましい)、アルキルチオ基(炭素数1~15が好ましい)、アルキルスルホニル基(炭素数1~15が好ましい)、アルキルイミノスルホニル基(炭素数1~15が好ましい)、及び、アリールオキシスルホニル基(炭素数6~20が好ましい)が挙げられる。

[0077] アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、炭素数7~14のアラルキル基が好ましい。

炭素数7～14のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、及び、ナフチルブチル基が挙げられる。

[0078] スルホニルイミドアニオンとしては、例えば、サッカリンアニオンが挙げられる。

[0079] ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、及び、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンにおけるアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましい。これらのアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、及び、シクロアルキルアリールオキシスルホニル基が挙げられ、フッ素原子又はフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

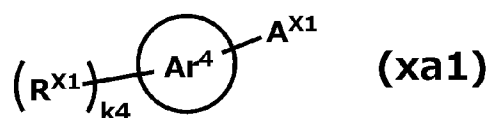
また、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオンにおけるアルキル基は、互いに結合して環構造を形成してもよい。これにより、酸強度が増加する。

[0080] その他のアニオンとしては、例えば、フッ素化燐（例えば、 PF_6^- ）、フッ素化ホウ素（例えば、 BF_4^- ）、及び、フッ素化アンチモン（例えば、 SbF_6^- ）が挙げられる。

[0081] X⁻はフェノキシドアニオン、スルホン酸アニオン又はカルボン酸アニオンであることが好ましい。

[0082] X⁻は下記式（xa1）で表されるアニオンであってもよい。

[0083] [化8]



[0084] 式（xa1）中、A^{X1}はO⁻、COO⁻又はSO₃⁻を表す。Ar⁴は芳香環を表す。R^{X1}は置換基を表す。k₄は0～7の整数を表す。k₄が2以上の場合、複数のR^{X1}は互いに同じでも異なってもよい。k₄が2以上の場

合、複数の $R^{\times 1}$ は互いに結合して環を形成してもよい。

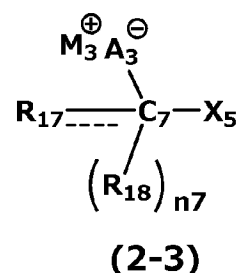
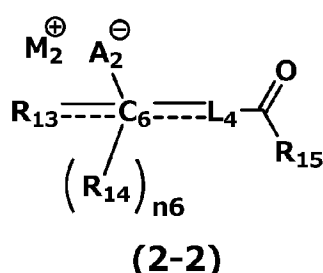
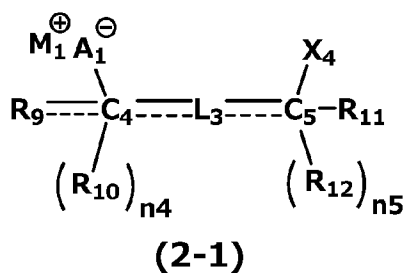
[0085] $A r^4$ が表す芳香環は、芳香族炭化水素環でも芳香族ヘテロ環でもよい。芳香族炭化水素環の環員炭素原子数は6～20が好ましく、6～15がより好ましい。芳香族炭化水素環としてはベンゼン環又はナフタレン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。芳香族ヘテロ環の環員原子数は4～20が好ましく、5～10がより好ましい。芳香族ヘテロ環としては硫黄原子、窒素原子及び酸素原子の少なくとも1つを含むものが好ましい。芳香族ヘテロ環としては、例えば、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、トリアゾール、フラン環、チオフェン環等の五員環芳香族ヘテロ環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、チアジン環、オキサジン環等の六員環芳香族ヘテロ環などが挙げられる。

[0086] $R^{\times 1}$ が表す置換基は特に限定されないが、例えば上記置換基Tが挙げられ、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基及びハロゲン原子が好ましい。

[0087] k_4 は0～7の整数を表し、0～5の整数を表すことが好ましく、0～3の整数を表すことがより好ましい。

[0088] 塩化合物は、下記式(2-1)で表される化合物、下記式(2-2)で表される化合物及び下記式(2-3)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0089] [化9]



[0090] 式(2-1)中、 M_1^+ は有機カチオンを表す。 A_1^- は酸の残基を表す。 X_4 はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、 $-N(R^{\times})_2$ 、 $-NR^a$

CORb、チオール基又はチオアルコキシ基を表す。C₄及びC₅はそれぞれ独立にsp³炭素又はsp²炭素を表す。R_xは水素原子又は有機基を表す。2つのR_xは同一でも異なってもよい。R_aは水素原子又は有機基を表す。R_b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、アルコキシ基、-N(R_c)₂又はチオアルコキシ基を表す。R_cは水素原子又は有機基を表す。2つのR_cは同一でも異なってもよい。L₃は単結合、二重結合、芳香族性炭素-炭素結合又は炭素数2以下の連結基を表す。R₉~R₁₂はそれぞれ独立に水素原子又は有機基を表す。X₄、R₉~R₁₂及びL₃のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成していてもよい。n₄は0又は1を表す。ただし、C₄がsp²炭素の場合、n₄は0であり、C₄がsp³炭素の場合、n₄は1である。n₅は0又は1を表す。ただし、C₅がsp²炭素の場合、n₅は0であり、C₅がsp³炭素の場合、n₅は1である。

式(2-2)中、M₂⁺は有機カチオンを表す。A₂⁻は酸の残基を表す。L₄は単結合、二重結合、芳香族性炭素-炭素結合又は炭素数2以下の連結基を表す。C₆はsp³炭素又はsp²炭素を表す。R₁₃及びR₁₄はそれぞれ独立に水素原子又は有機基を表す。R₁₅は水素原子、アルキル基、アリール基、-OH又は-OR₁₆を表す。R₁₆は有機基を表す。R₁₃~R₁₆及びL₄のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成していてもよい。n₆は0又は1を表す。ただし、C₆がsp²炭素の場合、n₆は0であり、C₆がsp³炭素の場合、n₆は1である。

式(2-3)中、M₃⁺は有機カチオンを表す。A₃⁻は酸の残基を表す。X₅はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、-N(R_x)₂、-NR_aCORb、チオール基又はチオアルコキシ基を表す。R_xは水素原子又は有機基を表す。2つのR_xは同一でも異なってもよい。R_aは水素原子又は有機基を表す。R_b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、アルコキシ基、-N(R_c)₂又はチオアルコキシ基を表す。R_cは水素原子又は有機基を表す。2つのR_cは同一でも異なってもよい。

てもよい。C₇はsp³炭素又はsp²炭素を表す。R₁₇及びR₁₈はそれぞれ独立に水素原子又は有機基を表す。X₅、R₁₇及びR₁₈のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成していてもよい。n₇は0又は1を表す。ただし、C₇がsp²炭素の場合、n₇は0であり、C₇がsp³炭素の場合、n₇は1である。

[0091] 式(2-1)中のM₁⁺、式(2-2)中のM₂⁺及び式(2-3)中のM₃⁺はそれぞれ独立に有機カチオンを表す。M₁⁺、M₂⁺及びM₃⁺についての説明、具体例及び好ましい範囲は、それぞれ前述のM⁺におけるものと同様である。

[0092] 式(2-1)中のA₁⁻、式(2-2)中のA₂⁻及び式(2-3)中のA₃⁻はそれぞれ独立に酸の残基を表す。酸の残基としては、特に限定されないが、カルボキシレートアニオン基(-COO⁻)、スルホネートアニオン基(-SO₃⁻)、スルホンアミド基(-N⁻-SO₂R^{N1}で表される。R^{N1}は有機基を表し、アルキル基、フルオロアルキル基、アリール基が好ましい。)又はフェノキシドアニオン基が好ましく、カルボキシレートアニオン基又はスルホネートアニオン基がより好ましい。

[0093] 式(2-1)中のX₄及び式(2-3)中のX₅はそれぞれ独立にヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、-N(R_x)₂、-NR_aCOR_b、チオール基又はチオアルコキシ基を表す。R_xは水素原子又は有機基を表す。2つのR_xは同一でも異なってもよい。R_aは水素原子又は有機基を表す。R_b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、アルコキシ基、-N(R_c)₂又はチオアルコキシ基を表す。R_cは水素原子又は有機基を表す。2つのR_cは同一でも異なってもよい。

X₄及びX₅についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の式(1-1)中のX₁及びX₂におけるものと同様である。

X₄及びX₅が-N(R_x)₂を表す場合のR_xについての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の式(1-1)の説明のR_xにおけるものと同様である。

X_4 及び X_5 が $-NR_aCOR_b$ を表す場合の R_a 及び R_b についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の式 (1-1) の説明の R_a 及び R_b におけるものと同様である。

R_b が $-N(R_c)_2$ を表す場合の R_c についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の式 (1-1) の説明の R_c におけるものと同様である。

[0094] 式 (2-1) 中の L_3 及び式 (2-2) 中の L_4 はそれぞれ独立に単結合、二重結合、芳香族性炭素-炭素結合又は炭素数 2 以下の連結基を表す。 L_3 及び L_4 についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の式 (1-1) 中の L_1 におけるものと同様である。

[0095] 式 (2-1) 中の $R_9 \sim R_{12}$ 、式 (2-2) 中の R_{13} 及び R_{14} 並びに式 (2-3) 中の R_{17} 及び R_{18} はそれぞれ独立に水素原子又は有機基を表す。 $R_9 \sim R_{12}$ 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{17} 及び R_{18} についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の式 (1-1) の説明の R_x におけるものと同様である。

[0096] 式 (2-2) 中の R_{15} は水素原子、アルキル基、アリール基、 $-OH$ 又は $-OR_{16}$ を表す。 R_{16} は有機基を表す。 R_{15} が表すアルキル基及びアリール基についての説明、具体例及び好ましい範囲は、それぞれ前述の式 (1-1) の説明の R_x におけるものと同様である。 R_{16} が表す有機基についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の式 (1-1) の説明の R_x におけるものと同様である。

[0097] 式 (2-1) 中の X_4 、 $R_9 \sim R_{12}$ 及び L_3 のうち少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成していてもよい。 X_4 、 $R_9 \sim R_{12}$ 及び L_3 のうち少なくとも 2 つが互いに結合して形成される環についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の式 (1-1) 中の X_1 、 X_2 、 $R_1 \sim R_4$ 及び L_1 のうち少なくとも 2 つが互いに結合して形成される環におけるものと同様である。

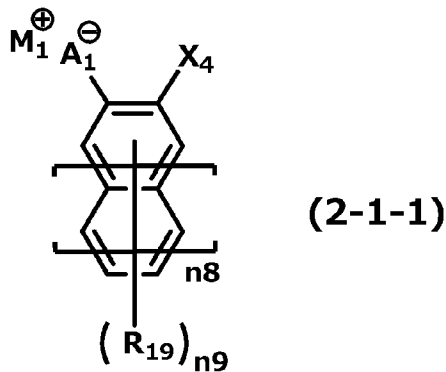
式 (2-2) 中の $R_{13} \sim R_{16}$ 及び L_4 のうち少なくとも 2 つが互いに結合して環を形成していてもよい。 $R_{13} \sim R_{16}$ 及び L_4 のうち少なくとも 2 つが互いに結合して形成される環についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の式 (1-1) 中の X_1 、 X_2 、 $R_1 \sim R_4$ 及び L_1 のうち少なくとも 2 つが互い

に結合して形成される環におけるものと同様である。

式(2-3)中の X_5 、 R_{17} 及び R_{18} のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成していてもよい。 X_5 、 R_{17} 及び R_{18} のうち少なくとも2つが互いに結合して形成される環についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の式(1-1)中の X_1 、 X_2 、 $R_1 \sim R_4$ 及び L_1 のうち少なくとも2つが互いに結合して形成される環におけるものと同様である。

[0098] 塩化合物は、下記式(2-1-1)で表される化合物であることも好ましい。

[0099] [化10]



[0100] 式(2-1-1)中、 M_1^+ は有機カチオンを表す。 A_1^- は酸の残基を表す。 X_4 はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、 $-N(R_x)_2$ 、 $-NR_aCOR_b$ 、チオール基又はチオアルコキシ基を表す。 R_x は水素原子又は有機基を表す。2つの R_x は同一でも異なってもよい。 R_a は水素原子又は有機基を表す。 R_b 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、アルコキシ基、 $-N(R_c)_2$ 又はチオアルコキシ基を表す。 R_c は水素原子又は有機基を表す。2つの R_c は同一でも異なってもよい。 R_{19} は置換基を表す。 n_8 は0~2の整数を表す。 n_9 は0~(4+2× n_8)の整数を表す。 R_{19} が複数存在する場合、複数の R_{19} は同一でも異なってもよい。

[0101] 式(2-1-1)中の M_1^+ 、 A_1^- 、 X_4 、 R_x 、 R_a 、 R_b 及び R_c についての説明、具体例及び好ましい範囲は、それぞれ前述の式(2-1)におけ

るものと同様である。

[0102] 式 (2-1-1) 中の R_{19} が表す置換基は特に限定されない。 R_{19} が表す置換基としては、例えば、前述の置換基 T などが挙げられる。

[0103] 式 (2-1-1) 中の n_8 が 0 を表す場合、式 (2-1-1) 中の芳香環はベンゼン環を表す。式 (2-1-1) 中の n_8 が 1 を表す場合、式 (2-1-1) 中の芳香環はナフタレン環を表す。式 (2-1-1) 中の n_8 が 2 を表す場合、式 (2-1-1) 中の芳香環はアントラセン環を表す。

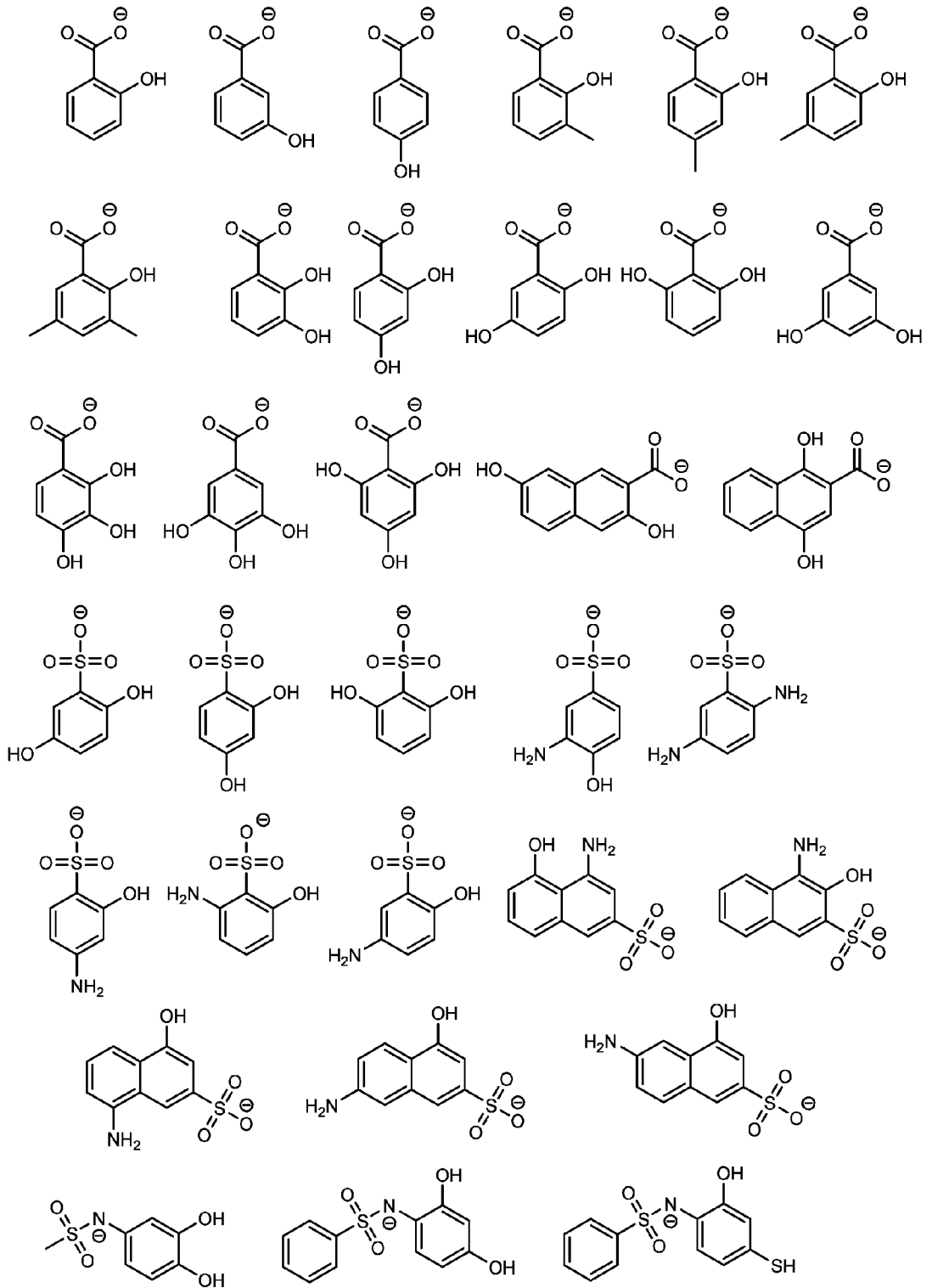
n_8 は 0 又は 1 を表すことが好ましく、0 を表すことがより好ましい。

[0104] 式 (2-1-1) 中の n_9 は 0~4 の整数を表すことが好ましく、0~3 の整数を表すことがより好ましい。

[0105] 以下に X^- が表すアニオンの具体例を示すが、これらに限定されない。

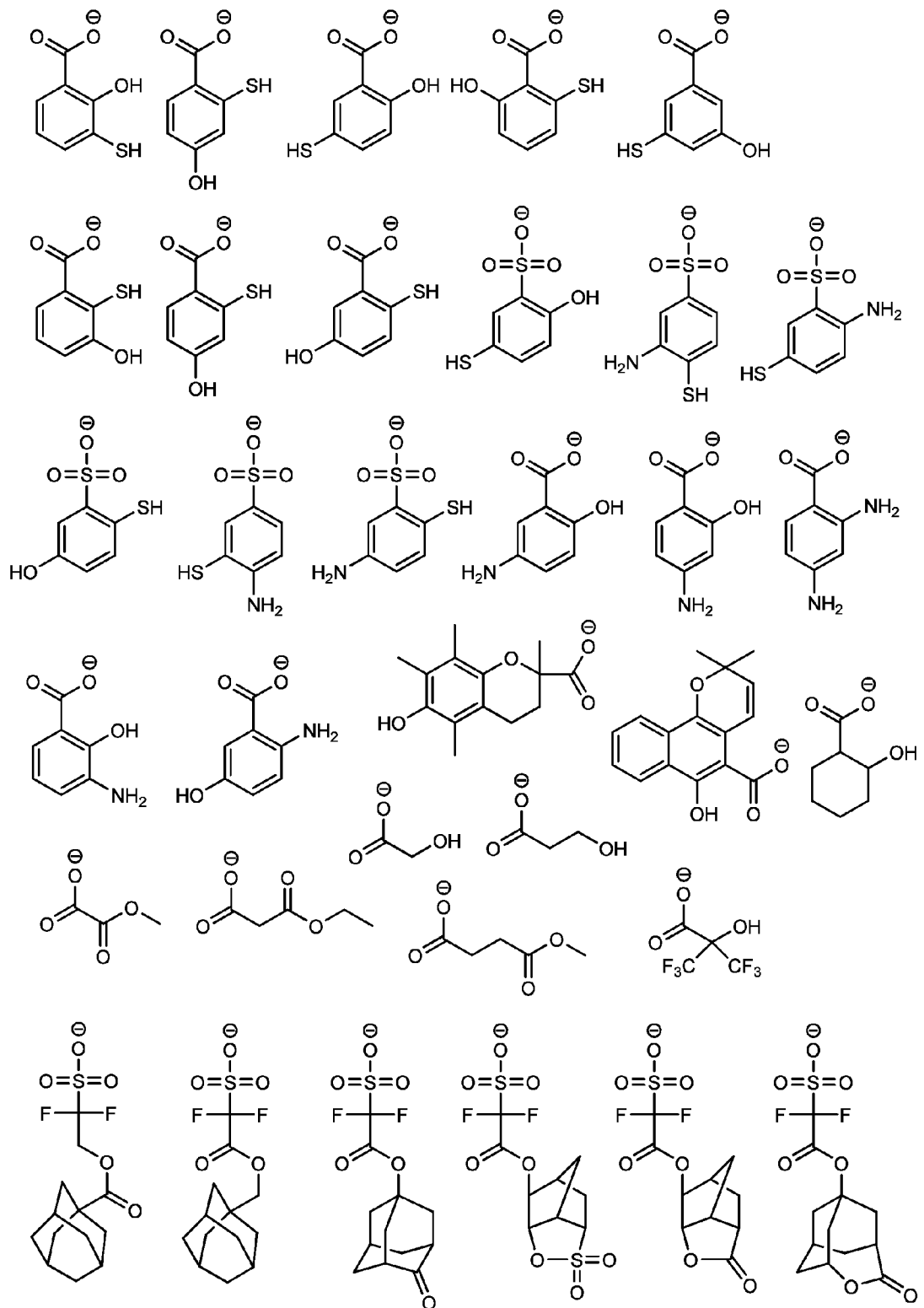
[0106]

[化11]



[0107]

[化12]



[0108] 塩化合物は、化合物(1)～(11)からなる群から選択される少なくとも1つであってもよい。

[0109] (化合物 (1))

化合物 (1) は、1つ以上の下記構造部位 X 及び 1つ以上の下記構造部位 Y 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、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である。

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、かつ、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、かつ、活性光線又は放射線の照射によって、 HA_2 で表される第 2 の酸性部位を形成する構造部位

上記化合物 (1) は、下記条件 I を満たす。

[0110] 条件 I : 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 P 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 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 とを有し、かつ、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。

[0111] 以下において、条件 I をより具体的に説明する。

化合物 (1) 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 1 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 I は「 HA_1 と HA_2 とを有する化合物」に該当する。

化合物 P I 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 P I の酸解離定数を求めた場合において、化合物 P I が「 A_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、上記「 A_1^- と HA_2 とを有する化合物」が「 A_1^- と A_2^- とを有する化合物」と

なる際の pK_a が酸解離定数 a_2 である。

[0112] 化合物 (1) 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 つと有する酸を発生する化合物である場合、化合物 P I は「2 つの HA_1 と 1 つの HA_2 とを有する化合物」に該当する。

化合物 P I の酸解離定数を求めた場合、化合物 P I が「1 つの A_1^- と 1 つの HA_1 と 1 つの HA_2 とを有する化合物」となる際の酸解離定数、及び「1 つの A_1^- と 1 つの HA_1 と 1 つの HA_2 とを有する化合物」が「2 つの A_1^- と 1 つの HA_2 とを有する化合物」となる際の酸解離定数が、上述の酸解離定数 a_1 に該当する。「2 つの A_1^- と 1 つの 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」となる際の酸解離定数が酸解離定数 a_2 に該当する。つまり、化合物 P I の場合、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、複数の酸解離定数 a_1 のうち最も大きい値よりも、酸解離定数 a_2 の値の方が大きい。なお、化合物 P I が「1 つの A_1^- と 1 つの HA_1 と 1 つの HA_2 とを有する化合物」となる際の酸解離定数を a_a とし、「1 つの A_1^- と 1 つの HA_1 と 1 つの HA_2 とを有する化合物」が「2 つの A_1^- と 1 つの HA_2 とを有する化合物」となる際の酸解離定数を a_b としたとき、 a_a 及び a_b の関係は、 $a_a < a_b$ を満たす。

[0113] 酸解離定数 a_1 及び酸解離定数 a_2 は、上述した酸解離定数の測定方法により求められる。

上記化合物 P I とは、化合物 (1) に活性光線又は放射線を照射した場合に、発生する酸に該当する。

化合物 (1) が 2 つ以上の構造部位 X を有する場合、構造部位 X は、それぞれ同一であっても異なってもよい。また、2 つ以上の上記 A_1^- 、及び 2 つ以上の上記 M_1^+ は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

化合物 (1) 中、上記 A_1^- 及び上記 A_2^- 、並びに、上記 M_1^+ 及び上記 M_2^+ は、それぞれ同一であっても異なってもよいが、上記 A_1^- 及び上記 A_2^-

は、それぞれ異なっていることが好ましい。

[0114] 上記化合物 P I において、酸解離定数 a_1 （酸解離定数 a_1 が複数存在する場合はその最大値）と酸解離定数 a_2 との差（絶対値）は、0.1 以上が好ましく、0.5 以上がより好ましく、1.0 以上が更に好ましい。なお、酸解離定数 a_1 （酸解離定数 a_1 が複数存在する場合はその最大値）と酸解離定数 a_2 との差（絶対値）の上限値は特に制限されないが、例えば、1.6 以下である。

[0115] 上記化合物 P I において、酸解離定数 a_2 は、2.0 以下が好ましく、1.5 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、-4.0 以上が好ましい。

[0116] 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 以下がより好ましい。なお、酸解離定数 a_1 の下限値としては、-20.0 以上が好ましい。

[0117]（化合物（I I））

化合物（I I）は、2つ以上の上記構造部位 X 及び1つ以上の下記構造部位 Z 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である。

構造部位 Z：酸を中和可能な非イオン性の部位

[0118] 化合物（I I）中、構造部位 X の定義、並びに、 A_1^- 及び M_1^+ の定義は、上述した化合物（I）中の構造部位 X の定義、並びに、 A_1^- 及び M_1^+ の定義と同義であり、好適態様も同じである。

[0119] 上記化合物（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 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 の好ましい範囲については、上記化合物 P I における酸解離定数 a_1 と同じである。

なお、化合物（I I）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 1 1は「2つのH A₁を有する化合物」に該当する。この化合物P 1 1の酸解離定数を求めた場合、化合物P 1 1が「1つのA₁⁻と1つのH A₁とを有する化合物」となる際の酸解離定数、及び「1つのA₁⁻と1つのH A₁とを有する化合物」が「2つのA₁⁻を有する化合物」となる際の酸解離定数が、酸解離定数a 1に該当する。

[0120] 酸解離定数a 1は、上述した酸解離定数の測定方法により求められる。

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した場合に、発生する酸に該当する。

なお、上記2つ以上の構造部位Xは、それぞれ同一であっても異なってもよい。2つ以上の上記A₁⁻、及び2つ以上の上記M₁⁺は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

[0121] 構造部位Z中の酸を中和可能な非イオン性の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。

[0122] [化13]



[0123] 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、及びピラジン構造が挙げられ、なかでも、1～3級アミン構造が好ましい。

[0124] カチオン、化合物（I）及び化合物（I1）については、国際公開第2022/024928号の[0207]～[0278]の内容を援用することができる。

[0125] 塩化合物の具体例としては、例えば、国際公開第2022/172715号の[0320]～[0321]に記載の化合物が挙げられる。上記記載は本明細書に組み込まれる。

[0126] 固形物質（U）が塩化合物を含む場合、塩化合物の含有量は特に限定されないが、溶液（Z）中の全固形分に対して、0.1質量%以上100質量%以下が好ましく、0.5質量%以上100質量%以下がより好ましく、1.0質量%以上100質量%以下が更に好ましい。

塩化合物は、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。

[0127] [酸分解性樹脂]

固形物質（U）は、酸分解性樹脂（「樹脂（P）」ともいう。）を含んでいてもよい。

樹脂（P）は、酸の作用により分解し極性が増大する樹脂である。

樹脂（P）は、酸の作用により分解し極性が増大する基（酸分解性基）を有することが好ましく、酸分解性基を有する繰り返し単位を含むことがより好ましい。

酸分解性基は、典型的には、酸の作用により分解して極性基を生じる基である。酸分解性基は、酸の作用により脱離する基（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。典型的には、樹脂（P）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。

[0128] （酸分解性基を有する繰り返し単位）

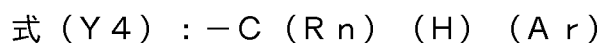
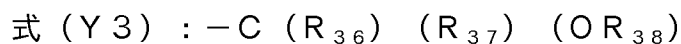
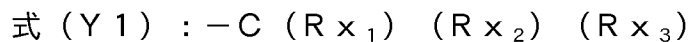
酸分解性基は、酸の作用により分解し極性が増大する基である。

酸分解性基は、典型的には、酸の作用により分解して極性基を生じる基で

ある。酸分解性基は、酸の作用により脱離する基（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。典型的には、樹脂（P）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。

上記極性基としては、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。

[0129] 酸の作用により脱離する脱離基としては、例えば、式（Y1）～（Y4）で表される基が挙げられる。



[0130] 式（Y1）及び式（Y2）中、 $\text{R}_{x1} \sim \text{R}_{x3}$ は、それぞれ独立に、アルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、シクロアルキル基（単環若しくは多環）、アリール基（単環若しくは多環）、アラルキル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）、アルケニル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）又はアルキニル基（直鎖状若しくは分岐鎖状）を表す。なお、 $\text{R}_{x1} \sim \text{R}_{x3}$ 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、 $\text{R}_{x1} \sim \text{R}_{x3}$ 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、 $\text{R}_{x1} \sim \text{R}_{x3}$ 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、 $\text{R}_{x1} \sim \text{R}_{x3}$ 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。

$R \times_1 \sim R \times_3$ の2つが互いに結合して環（単環及び多環のいずれであってもよい）を形成してもよい。

$R \times_1 \sim R \times_3$ 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、 t -ブチル基等の炭素数1～10のアルキル基が好ましく、炭素数1～5のアルキル基がより好ましい。

$R \times_1 \sim R \times_3$ のシクロアルキル基の炭素数は3～20が好ましく、4～15がより好ましい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環のシクロアルキル基でもよいし、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基等の多環のシクロアルキル基でもよい。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、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。すなわち、 $R \times_1 \sim R \times_3$ はシクロアルケニレン基でもよい。

$R \times_1 \sim R \times_3$ 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、アントリル基等が挙げられる。

$R \times_1 \sim R \times_3$ のアラルキル基としては、上述した $R \times_1 \sim R \times_3$ のアルキル基中の1個の水素原子を炭素数6～10のアリール基（好ましくはフェニル基）で置換した基が好ましく、例えば、ベンジ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、炭素数2～20のアルケニル基が挙げられ、炭素数2～10のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基が好ましい。

$R \times_1 \sim R \times_3$ のアルキニル基としては、炭素数2～20のアルキニル基が挙げられ、炭素数2～10のアルキニル基が好ましく、例えば、エチニル基が好ましい。

$R \times_1 \sim R \times_3$ の2つが結合して形成される環としては、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。

$R \times_1 \sim R \times_3$ 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、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、 $R \times_1$ 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。

[0131] 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。

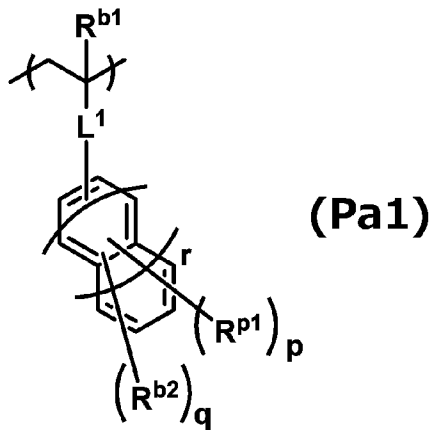
なお、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基には、酸素原子等のヘテロ原子及び／又はカルボニル基等のヘテロ原子を有する基が含まれていてもよい。例えば、上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基は、例えば、メチレン基の1つ以上が、酸素原子等のヘテロ原子及び／又はカルボニル基等のヘテロ原子を有する基で置き換わっていてもよい。

また、 R_{38} 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_{38} 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。

[0132] 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。

[0133] 樹脂 (P) は、下記式 (Pa1) で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。下記式 (Pa1) で表される繰り返し単位は、酸分解性基を有する繰り返し単位である。

[0134] [化14]



[0135] 式 (Pa1) 中、R^{b1}は水素原子又はアルキル基を表す。L¹は単結合又は-C(=O)O-を表す。rは0~2の整数を表す。pは1~5の整数を表す。R^{p1}は-OR^{p2}又は-COOR^{p3}を表す。R^{p2}及びR^{p3}は各々独立に酸の作用により脱離する基を表す。qは0~(5+2×r-p)の整数を表す。R^{b2}はヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、エステル基又はカルボキシ基を表す。pが2以上の場合、複数のR^{p1}は互いに同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。qが2以上の場合、複数のR^{b2}は互いに同じでも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。

[0136] L¹は単結合又は-C(=O)O-を表し、単結合を表すことが好ましい。

[0137] R^{b1}が表すアルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよい。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。アルキル基は置換基を有していてもよい。

R^{b1} は水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0138] r は0～2の整数を表し、0又は1を表すことが好ましく、0を表すことがより好ましい。 r が0を表す場合、式(P a 1)中の芳香環はベンゼン環を表す。 r が1を表す場合、式(P a 1)中の芳香環はナフタレン環を表す。 r が2を表す場合、式(P a 1)中の芳香環はアントラセン環を表す。

[0139] p は1～5の整数を表し、1～3の整数を表すことが好ましく、1を表すことがより好ましい。

[0140] R^{p1} は $-OR^{p2}$ 又は $-COOR^{p3}$ を表す。

R^{p2} 及び R^{p3} は各々独立に酸の作用により脱離する基を表す。 R^{p2} 及び R^{p3} が表す酸の作用により脱離する基としては、前述した式(Y 1)～(Y 4)で表される基が挙げられる。 R^{p2} が脱離することで、式(P a 1)にはヒドロキシ基(フェノール性水酸基)が生じる。 R^{p3} が脱離することで、式(P a 1)にはカルボキシ基が生じる。

[0141] q は0～(5+2× r - p)の整数を表し、0～5の整数を表すことが好ましく、0～3の整数を表すことがより好ましく、0又は1を表すことが更に好ましく、0を表すことが特に好ましい。

[0142] R^{b2} はヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、エステル基又はカルボキシ基を表す。

R^{b2} のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が好ましい。

R^{b2} のアルキル基としては、直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。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、1～5がより好ましく、1～3が特に好ましい。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基等が挙げられる。

R^{b2} のアルコキシ基及びアルキルチオ基中に含まれるアルキル基の説明、

具体例及び好ましい範囲は、上記 R^{b2} のアルキル基の説明、具体例及び好ましい範囲と同じである。

R^{b2} のアリール基は、炭素数6～20のアリール基であることが好ましく、炭素数6～15のアリール基であることがより好ましく、フェニル基又はナフチル基であることが更に好ましく、フェニル基であることが特に好ましい。

R^{b2} のアリールオキシ基中に含まれるアリール基の具体例及び好ましい範囲は、上記 R^{b2} のアリール基の具体例及び好ましい範囲と同じである。

R^{b2} のヘテロアリール基は、炭素数3～20のヘテロアリール基であることが好ましい。ヘテロアリール基は、酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選ばれる少なくとも1つのヘテロ原子を含むことが好ましい。ヘテロアリール基としては、例えば、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、ベンゾチオフェン残基等が挙げられる。

R^{b2} のヘテロアリールオキシ基中に含まれるヘテロアリール基の具体例及び好ましい範囲は、上記 R^{b2} のヘテロアリール基の具体例及び好ましい範囲と同じである。

R^{b2} のエステル基は、 $-COOR^{b3}$ 又は $-OCOR^{b3}$ であることが好ましい。 R^{b3} は有機基を表し、アルキル基又はアリール基を表すことが好ましい。 R^{b3} のアルキル基の説明、具体例及び好ましい範囲は、上記 R^{b2} のアルキル基の説明、具体例及び好ましい範囲と同じである。 R^{b3} のアリール基の具体例及び好ましい範囲は、上記 R^{b2} のアリール基の具体例及び好ましい範囲と同じである。

[0143] 酸分解性基を有する繰り返し単位の好ましい一態様として、ハロゲン原子を有する態様が挙げられる。この態様では、フッ素原子及びヨウ素原子の少なくとも1つを有することが好ましく、1つの繰り返し単位中に、フッ素原子及びヨウ素原子を合計で1～10個有することがより好ましく、1～5個有することが更に好ましい。

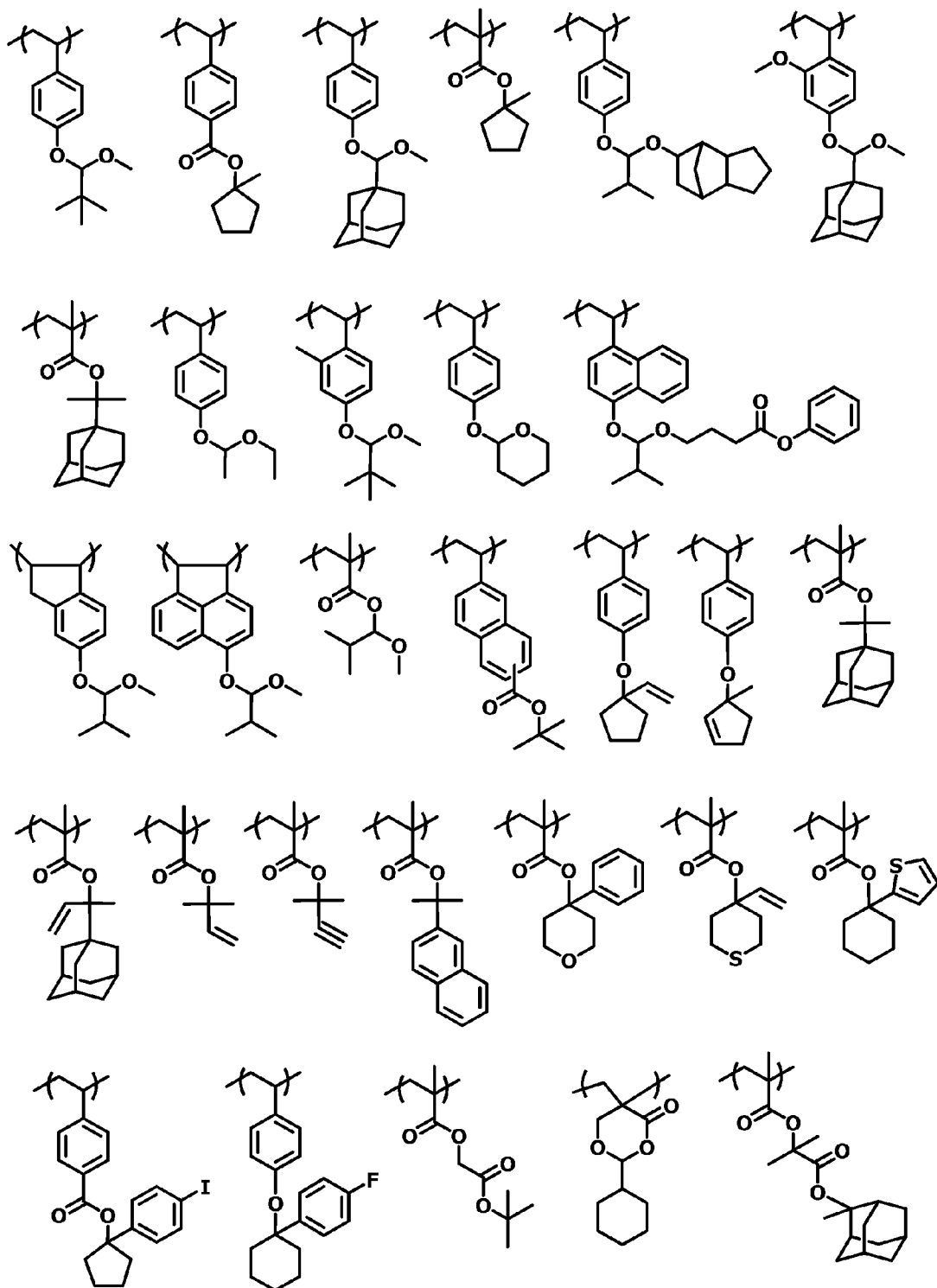
また、酸分解性基を有する繰り返し単位の好ましい一態様として、ハロゲン原子を有しない態様も挙げられる。

酸分解性基を有する繰り返し単位については、国際公開第2022/024928号の[0029]～[0075]の記載を援用することができる。上記記載は本明細書に組み込まれる。

[0144] 酸分解性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、これらに限定されない。

[0145]

[化15]



[0146] 酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（P）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%以上がより好ましく、15モル%以上が更に好ましい。また、酸分解性基を有する繰り返し単位の

含有量は、樹脂（P）中の全繰り返し単位に対して、70モル%以下が好ましく、60モル%以下がより好ましく、50モル%以下が更に好ましい。

[0147] 樹脂（P）が含む酸分解性基を有する繰り返し単位は、1種でもよいし、2種以上でもよい。樹脂（P）が酸分解性基を有する繰り返し単位を2種以上含む場合は、それら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。

[0148] 樹脂（P）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）～（25）の繰り返し単位からなる群。

（20）酸基を有する繰り返し単位

（21）酸分解性基及び酸基のいずれも有さず、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位

（22）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）光酸発生基を有する繰り返し単位

（24）式（V-1）又は式（V-2）で表される繰り返し単位

（25）主鎖の運動性を低下させるための繰り返し単位

B群：以下の（30）～（32）の繰り返し単位からなる群。

（30）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）脂環式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）水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、式（I-1）で表される繰り返し単位

[0149] （酸基を有する繰り返し単位）

樹脂（P）は、酸基を有しているのが好ましく、酸基を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。樹脂（P）が酸基を有する場合、樹脂（P）と光

酸発生剤から発生する酸とが相互作用することで、酸の拡散が抑制されて、形成されるパターンの断面形状が矩形化しやすくなると考えられる。

酸基としては、 pK_a が13以下の酸基が好ましい。酸基の pK_a は、13以下が好ましく、3~13がより好ましく、5~10が更に好ましい。なお、酸基の pK_a は、酸基を有する繰り返し単位に対応するモノマーの pK_a である。

樹脂(P)が、 pK_a が13以下の酸基を有する場合、樹脂(P)中における酸基の含有量は特に制限されないが、0.2~6.0 mmol/gの場合が多い。なかでも、0.8~6.0 mmol/gが好ましく、1.2~5.0 mmol/gがより好ましく、1.6~4.0 mmol/gが更に好ましい。酸基の含有量が上記範囲内であれば、現像が良好に進行し、形成されるパターン形状に優れ、解像性にも優れる。

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が好ましい。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。酸基としては、このように形成された $-C(CF_3)(OH)-CF_2-$ も好ましい。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。

酸基は、フェノール性水酸基であることが特に好ましい。

酸基を有する繰り返し単位は、酸分解性基を有する繰り返し単位とは異なる繰り返し単位であることが好ましい。

酸基を有する繰り返し単位は、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は異なる繰り返し単位であることが好ましい。

酸基を有する繰り返し単位は、フッ素原子又はヨウ素原子を有していてもよい。

酸基を有する繰り返し単位的具体例としては、例えば、国際公開第202

2/024928号の[0088]～[0089]、[0103]～[0110]に記載の繰り返し単位が挙げられる。上記記載は本明細書に組み込まれる。

[0150] 樹脂(P)中の酸基を有する繰り返し単位の含有量は、特に限定されないが、樹脂(P)中の全繰り返し単位に対して20モル%以上であることが好ましく、30モル%以上であることがより好ましく、40モル%以上であることが更に好ましい。また、酸基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂(P)中の全繰り返し単位に対して90モル%以下であることが好ましく、85モル%以下であることがより好ましく、80モル%以下であることが更に好ましい。

樹脂(P)が含む酸基を有する繰り返し単位は、1種でもよいし、2種以上でもよい。樹脂(P)が酸基を有する繰り返し単位を2種以上含む場合は、それら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。

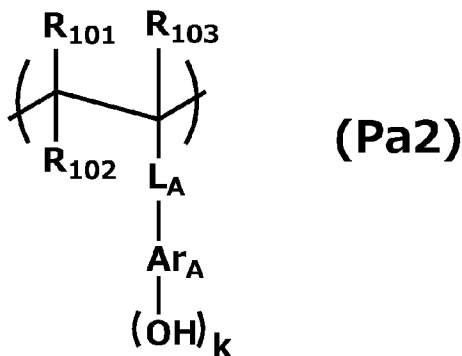
[0151] (フェノール性水酸基を有する繰り返し単位)

樹脂(P)は、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。

フェノール性水酸基を有する繰り返し単位は、前述した酸分解性基を有する繰り返し単位とは異なる繰り返し単位であることが好ましい。

フェノール性水酸基を有する繰り返し単位は、下記式(Pa2)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0152] [化16]



[0153] 式(Pa2)中、 R_{101} 、 R_{102} 及び R_{103} は、各々独立に、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。R₁₀₂はAr^Aと結合して環を形成してもよく、その場合のR₁₀₂は単結合又はアルキレン基を表す。

L_Aは、単結合又は2価の連結基を表す。

Ar_Aは、芳香環基を表す。

kは、1～5の整数を表す。

[0154] 式(Pa2)中のR₁₀₁、R₁₀₂及びR₁₀₃は、各々独立に、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。

R₁₀₁、R₁₀₂及びR₁₀₃のアルキル基としては、直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。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、1～5がより好ましく、1～3が特に好ましい。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

R₁₀₁、R₁₀₂及びR₁₀₃のシクロアルキル基の炭素数は特に制限されないが、3～20が好ましく、5～15がより好ましい。R₁₀₁、R₁₀₂及びR₁₀₃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。

R₁₀₁、R₁₀₂及びR₁₀₃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、フッ素原子又はヨウ素原子が好ましい。

R₁₀₁、R₁₀₂及びR₁₀₃のアルコキシカルボニル基中に含まれるアルキル基としては直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。アルコキシカルボニル基中に含まれるアルキル基の炭素数は特に制限されないが、1～5が好ましく、1～3がより好ましい。

[0155] 式(Pa2)中のAr_Aは芳香環基を表し、より具体的には(k+1)価の

芳香環基を表す。k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、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、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。上記芳香環基は、置換基を有していてもよい。

kが2以上の整数である場合における(k+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、(k-1)個の任意の水素原子を除してなる基が挙げられる。

(k+1)価の芳香環基は、更に置換基を有していてもよい。

(k+1)価の芳香環基が有し得る置換基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基等のアルキル基；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、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。

$A r_A$ は炭素数6～18の芳香環基を表すことが好ましく、ベンゼン環基、ナフタレン環基又はビフェニレン環基を表すことがより好ましい。

[0156] 式(Pa2)中の L_A は単結合又は2価の連結基を表す。

L_A が表す2価の連結基としては、特に限定されないが、例えば、-COO-、-CONR₁₀₄-、アルキレン基、又はこれらの基の2種以上を組み合わせる基が挙げられる。上記R₁₀₄は水素原子又はアルキル基を表す。

上記アルキレン基としては、特に限定されないが、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。

R₁₀₄がアルキル基を表す場合のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、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、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。

[0157] 式(P a 2)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。すなわち、 $A r_A$ はベンゼン環基を表すことが好ましい。

k は1~3の整数を表すことが好ましく、1又は2を表すことがより好ましい。

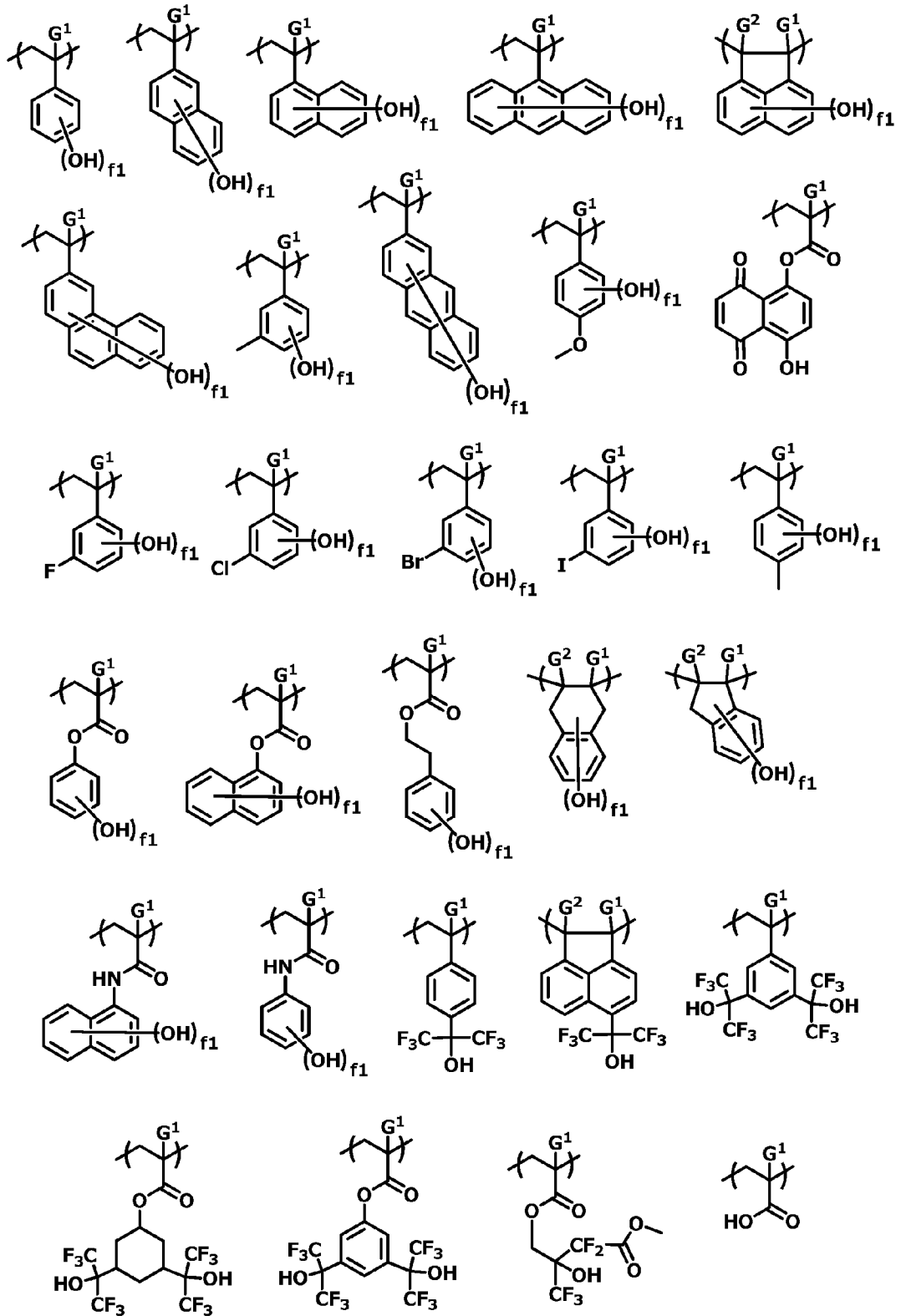
[0158] 樹脂(P)中のフェノール性水酸基を有する繰り返し単位の含有量は、特に限定されないが、樹脂(P)中の全繰り返し単位に対して20モル%以上であることが好ましく、30モル%以上であることがより好ましく、40モル%以上であることが更に好ましい。また、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂(P)中の全繰り返し単位に対して90モル%以下であることが好ましく、85モル%以下であることがより好ましく、80モル%以下であることが更に好ましい。

樹脂(P)が含むフェノール性水酸基を有する繰り返し単位は、1種でもよいし、2種以上でもよい。樹脂(P)がフェノール性水酸基を有する繰り返し単位を2種以上含む場合は、それら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。

[0159] 酸基を有する繰り返し単位の具体例を以下に示すが、これらに限定されない。下記構造式中、 G^1 及び G^2 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ヒドロキシ基又はヒドロキシメチル基を表す。 f_1 は1~3の整数を表す。

[0160]

[化17]

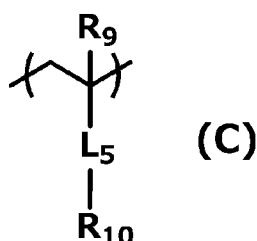


[0161] (酸分解性基及び酸基のいずれも有さず、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位)

樹脂（P）は、前述の＜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、酸分解性基及び酸基のいずれも有さず、フッ素原子、臭素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位（以下、「単位X」ともいう。）を有していてもよい。ここで言う＜酸分解性基及び酸基のいずれも有さず、フッ素原子、臭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ことが好ましい。

[0162] 単位Xとしては、式（C）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0163] [化18]



[0164] 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。

フッ素原子又はヨウ素原子を有する繰り返し単位の具体例としては、例えば、国際公開第2022/024928号の[0116]～[0117]に記載の繰り返し単位が挙げられる。上記記載は本明細書に組み込まれる。

[0165] 単位Xの含有量は、樹脂（P）中の全繰り返し単位に対して、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、単位Xの含有量は、樹脂（P）中の全繰り返し単位に対して、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。

[0166] (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(P)は、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(以下、「単位Y」ともいう。)を有していてもよい。

単位Yは、水酸基及びヘキサフルオロプロパノール基等の酸基を有さないことも好ましい。

[0167] 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。

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については、例えば、国際公開第2022/024928号の[0127]～[0133]の記載を参照できる。上記記載は本明細書に組み込まれる。

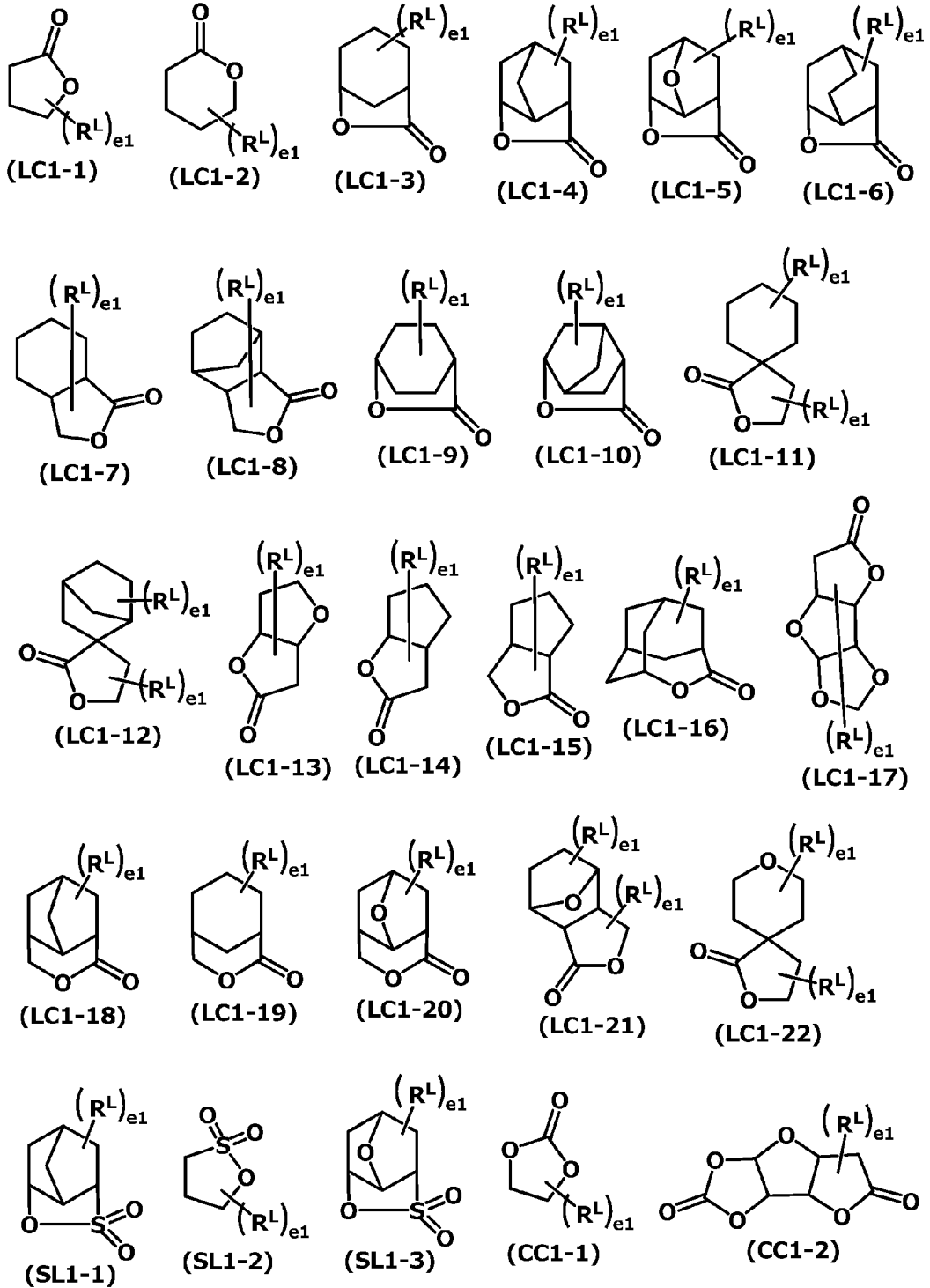
[0168] 樹脂(P)は、下記式(LC1-1)～(LC1-22)のいずれかで表されるラクトン構造、下記式(SL1-1)～(SL1-3)のいずれかで表されるスルトン構造又は下記式(CC1-1)～(CC1-2)のいずれかで表される環状炭酸エステル構造の環員原子から、水素原子を1つ以上取り除いてなるラクトン基、スルトン基又はカーボネート基を有する繰り返し単位を有することが好ましく、ラクトン基、スルトン基又はカーボネート基が主鎖に直接結合していてもよい。例えば、ラクトン基、スルトン基又はカーボネート基の環員原子が、樹脂(P)の主鎖を構成してもよい。ラクトン基、スルトン基及びカーボネート基は置換基を有していてもよい。

[0169] 下記構造式中のR^Lは置換基を表す。R^Lが複数存在する場合、複数のR^Lは同じでもよいし、異なってもよい。R^Lとしては、例えば、炭素数1～8のアルキル基、炭素数4～10のシクロアルキル基、炭素数1～8のアルコ

キシ基、炭素数 2～8 のアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基及び酸分解性基が挙げられる。e 1 は 0～4 の整数を表す。e 1 が複数存在する場合、複数の e 1 は同じでもよいし、異なってもよい。e 1 が 2 以上の場合、複数存在する R⁴ は同一でも異なってもよく、複数存在する R⁴ 同士が結合して環を形成してもよい。

[0170]

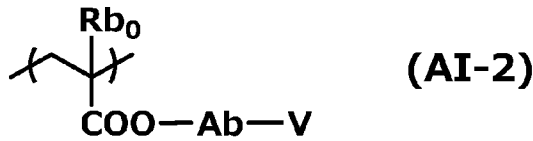
[化19]



[0171] 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、例えば、下記式（A1-2）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0172]

[化20]



[0173] 式 (A 1-2) 中、R b₀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。

R b₀のアルキル基は置換基を有していてもよい。R b₀のアルキル基が有していてもよい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。

R b₀のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。R b₀は水素原子又はメチル基であることが好ましい。

A bは単結合、アルキレン基、単環又は多環の脂環式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、カルボニル基又はこれらを組み合わせた 2 価の連結基を表す。なかでも、A bとしては、単結合、又は -A b₁-CO₂- で表される連結基が好ましい。A b₁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、式 (LC 1-1) ~ (LC 1-22) 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 つ取り除いてなる基、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 つ取り除いてなる基又は式 (CC 1-1) ~ (CC 1-2) のいずれかで表される環状炭酸エステル構造の環員原子から水素原子を 1 つ取り除いてなる基を表す。

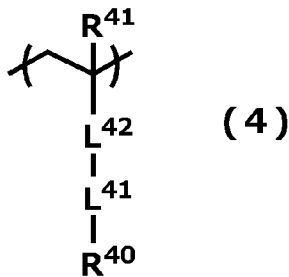
[0174] 樹脂 (P) が単位 Y を含む場合、単位 Y の含有量は、樹脂 (P) 中の全繰り返し単位に対して、1 モル%以上が好ましく、10 モル%以上がより好ましい。また、単位 Y の含有量は、樹脂 (P) 中の全繰り返し単位に対して、85 モル%以下が好ましく、80 モル%以下がより好ましく、70 モル%以下が更に好ましく、60 モル%以下が特に好ましい。

[0175] (光酸発生基を有する繰り返し単位)

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

光酸発生基を有する繰り返し単位としては、式 (4) で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0176] [化21]



[0177] 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。

[0178] L^{41} は単結合又は 2 価の連結基を表し、単結合又はエステル結合 ($-COO-$) を表すことが好ましい。

[0179] L^{42} は、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、及び $-NR-$ からなる群より選ばれた少なくとも 1 つからなる連結基であることが好ましい。R は水素原子又は有機基 (好ましくは炭素数 1 ~ 10 の有機基であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基等) を表す。

アルキレン基は、直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。アルキレン基の炭素数は特に制限されないが、1 ~ 10 が好ましい。

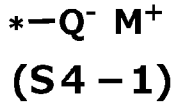
シクロアルキレン基は単環のシクロアルキレン基でも多環のシクロアルキレン基でもよい。シクロアルキレン基の炭素数は特に制限されないが、3 ~ 20 が好ましく、5 ~ 15 がより好ましい。

アリーレン基の炭素数は特に制限されないが、6 ~ 20 が好ましく、6 ~ 10 がより好ましい。

アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリーレン基は置換基を有していてもよく、置換基としては上記置換基 T が挙げられる。

[0180] R^{40} は下記式 (S4-1) で表される基であることが好ましい。

[0181] [化22]



[0182] 式 (S4-1) 中、 Q^- は酸の残基を表し、 M^+ はカチオンを表す。* は L^4 との結合位置を表す。

酸の残基とは、酸からプロトンが解離してなる基である。

Q^- は、カルボキシレートアニオン基 (COO^-)、スルホネートアニオン基 (SO_3^-)、又はスルホンアミド基 ($N-SO_2R^{N1}$ で表される。 R^{N1} は有機基を表し、炭素数 1~10 の有機基が挙げられ、アルキル基、フルオロアルキル基又はアリール基が好ましい。) が好ましく、スルホネートアニオン基がより好ましい。

M^+ についての説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の塩化合物における M^+ と同じである。

[0183] 光酸発生基を有する繰り返し単位の具体例としては、例えば、特開 2014-041327 号公報の [0094] ~ [0105] に記載された繰り返し単位、国際公開第 2018/193954 号公報の [0094] に記載された繰り返し単位、国際公開第 2022/024928 号の [0138] に記載された繰り返し単位が挙げられる。上記記載は本明細書に組み込まれる。

[0184] 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、及び国際公開第 2018/193954 号公報の段落 [0094] に記載された繰り返し単位が挙げられる。

[0185] 樹脂 (P) が光酸発生基を有する繰り返し単位を含む場合、光酸発生基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂 (P) 中の全繰り返し単位に対して、

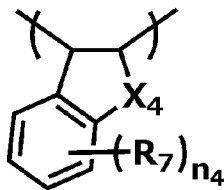
1 モル%以上が好ましく、5 モル%以上がより好ましい。また、光酸発生基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（P）中の全繰り返し単位に対して、40 モル%以下が好ましく、35 モル%以下がより好ましく、30 モル%以下が更に好ましい。

[0186] (式 (V-1) 又は式 (V-2) で表される繰り返し単位)

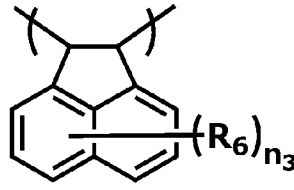
樹脂（P）は、下記式 (V-1) 又は下記式 (V-2) で表される繰り返し単位を有していてもよい。

下記式 (V-1) で表される繰り返し単位及び下記式 (V-2) で表される繰り返し単位は前述した各繰り返し単位とは異なる繰り返し単位であることが好ましい。

[0187] [化23]



(V-1)



(V-2)

[0188] 式 (V-1) 及び (V-2) 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、アシルオキシ基、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 1~6 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。

式 (V-1) 又は式 (V-2) で表される繰り返し単位としては、例えば、国際公開第 2018/193954 号の段落 [0100] に記載された繰り返し単位が挙げられる。

[0189] (主鎖の運動性を低下させるための繰り返し単位)

樹脂（P）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

る点から、ガラス転移温度（ T_g ）が高くてよい。 T_g は 90°C より大きくてもよく、 100°C より大きくてもよく、 110°C より大きくてもよく、 125°C より大きくてもよい。現像液への溶解速度が優れる点から、 T_g は 400°C 以下であってもよく、 350°C 以下であってもよい。

本明細書において、樹脂（P）等のポリマーのガラス転移温度（ T_g ）（以下「繰り返し単位の T_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。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 （ $^\circ\text{C}$ ）とする。

Bicerano法は、Prediction of polymer properties, Marcel Dekker Inc, New York（1993）に記載されている。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。

[0190] 主鎖の運動性を低下させるための繰り返し単位については、国際公開第2022/024928号の[0144]～[0160]の内容を援用する。

[0191]（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（P）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（P）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、前述した<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

い含有量も前述した<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。

[0192] 樹脂（P）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及び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り返し単位は、水酸基又はシアノ基で置換された脂環式炭化水素構造を有する繰り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り返し単位は、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り返し単位としては、特開2014-098921号公報の段落[0081]～[0084]に記載のものが挙げられる。

[0193] 樹脂（P）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、例えば、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、及び α 位が電子求引性基で置換された脂肪族アルコール基（例えば、ヘキサフルオ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（P）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、特にコンタクトホール用途での解像性が向上する。アルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、特開2014-098921号公報の段落[0085]及び[0086]に記載のものが挙げられる。

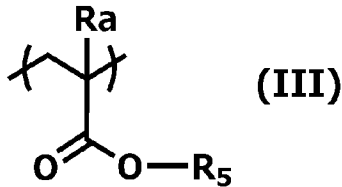
[0194] （脂環式炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない繰り返し単位）

樹脂（P）は脂環式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。脂環式炭化水素構造を有し、酸分解性を示さない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、シクロヘキシル（メタ）アクリレート由来の繰り返し単位などが挙げられる。

[0195] (水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、式(III)で表される繰り返し単位)

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

[0196] [化24]



[0197] 式(III)中、R₅は少なくとも1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-CH₂-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。

水酸基及びシアノ基のいずれも有さない、式(III)で表される繰り返し単位としては、特開2014-098921号公報の段落[0087]～[0094]に記載のものが挙げられる。

[0198] (その他の繰り返し単位)

更に、樹脂(P)は、上述した繰り返し単位以外のその他の繰り返し単位を有してもよい。

樹脂(P)は、例えば、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としては、例えば、国際公開第2022/024928号の[0170]に記載のものが挙げられる。

[0199] 樹脂(P)について、さらに、国際公開第2022/024928号の[0171]～[0172]の内容を援用することができる。

[0200] 樹脂(P)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（P）の重量平均分子量（Mw）は、30000以下が好ましく、1000~30000がより好ましく、3000~30000が更に好ましく、5000~15000が特に好ましい。

樹脂（P）の分散度（分子量分布、Pd、Mw/Mn）は、1~5が好ましく、1~3がより好ましく、1.0~3.0が更に好ましく、1.1~2.0が特に好ましい。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。

[0201] 固形物質（U）が樹脂（P）を含む場合、樹脂（P）の含有量は特に限定されないが、溶液（Z）中の全固形分に対して、40~100質量%が好ましく、60~100質量%がより好ましい。

樹脂（P）は、1種単独で使用してもよいし、2種以上使用してもよい。樹脂（P）を2種以上使用する場合は、それら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。

[0202] [フェノール性水酸基を有する樹脂]

固形物質（U）は、前述の樹脂（P）とは異なる、フェノール性水酸基を有する樹脂（「樹脂（N）」ともいう。）を含んでいてもよい。

[0203] 樹脂（N）は、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。フェノール性水酸基を有する繰り返し単位としては、前述した式（Pa2）で表される繰り返し単位が挙げられる。

[0204] 樹脂（N）中のフェノール性水酸基を有する繰り返し単位の含有量は、特に限定されないが、樹脂（N）中の全繰り返し単位に対して10モル%以上であることが好ましく、20モル%以上であることがより好ましく、30モル%以上であることが更に好ましい。また、フェノール性水酸基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（N）中の全繰り返し単位に対して100モル%以下であってもよいし、90モル%以下であってもよいし、80モル%以下であってもよい。

[0205] 樹脂（N）が含むフェノール性水酸基を有する繰り返し単位は、1種でもよいし、2種以上でもよい。樹脂（N）がフェノール性水酸基を有する繰り返し単位を2種以上含む場合は、それら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。

[0206] 樹脂（N）は、上記した以外のその他の繰り返し単位を含んでもよい。

フェノール性水酸基を有する繰り返し単位の具体例、樹脂（N）が有すると好ましい基、及びその他の繰り返し単位については、国際公開第2016/136563号の[0238]～[0307]の内容を援用する。

[0207] 固形物質（U）が樹脂（N）を含む場合、樹脂（N）の含有量は特に限定されないが、溶液（Z）中の全固形分に対して、40～100質量%であってもよく、50～100質量%であってもよく、60～100質量%であってもよい。

樹脂（N）は1種単独で使用してもよいし、2種以上使用してもよい。樹脂（N）を2種以上使用する場合は、それら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。

[0208] [架橋剤]

固形物質（U）は、架橋剤を含んでもよい。

架橋剤としては、フェノール性水酸基を有する化合物と結合を形成することができる化合物が好ましい。

架橋剤は、架橋性基として、ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、アシルオキシメチル基若しくはアルコキシメチルエーテル基を2個以上有する化合物、又はエポキシ化合物であることが好ましい。

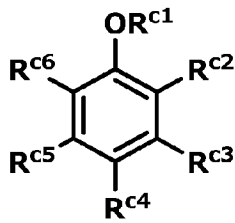
架橋剤として、更に好ましくは、アルコキシメチル化、アシルオキシメチル化メラミン化合物、アルコキシメチル化、アシルオキシメチル化ウレア化合物、ヒドロキシメチル化又はアルコキシメチル化フェノール化合物、及びアルコキシメチルエーテル化フェノール化合物等が挙げられる。

[0209] また、架橋剤としては特開2013-64998号公報の[0196]～[0200]（対応する米国特許公報2014/0178634号明細書の

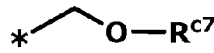
[0271] ~ [0277]) のエポキシ化合物や、特開2013-258332号公報の[0065]に記載のオキセタン化合物も援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0210] 架橋剤は、下記式 (CL-1) で表される構造を有することが好ましい。

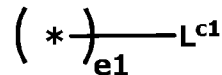
[0211] [化25]



(CL-1)



(CL-2)



(CL-3)

[0212] 式 (CL-1) 中、 $R^{c1} \sim R^{c6}$ はそれぞれ独立に水素原子、有機基又は式 (CL-3) 中の L^{c1} により表される連結基又は単結合との結合部位を表す。ただし、 $R^{c2} \sim R^{c6}$ の少なくとも1つは式 (CL-2) で表される構造である。

式 (CL-2) 中、 R^{c7} は水素原子又は有機基 (好ましくは炭素数 1 ~ 30 の有機基) を表し、* は $R^{c2} \sim R^{c6}$ のいずれかにおける結合部位を表す。

式 (CL-3) 中、 L^{c1} は連結基又は単結合を表し、* は $R^{c1} \sim R^{c6}$ のいずれかにおける結合部位を表し、 $e1$ は 2 ~ 5 の整数を表す。

[0213] 架橋剤が式 (CL-1) で表される化合物である場合、 $R^{c1} \sim R^{c6}$ はそれぞれ独立に水素原子又は有機基 (好ましくは炭素数 1 ~ 50 の有機基) を表す。有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基、あるいは、これらの基が、アルキレン基、アリーレン基、カルボン酸エステル結合、炭酸エステル結合、エーテル結合、チオエーテル結合、スルホ基、スルホン基、ウレタン結合、ウレア結合又はこれらの組み合わせからなる基で連結された基が挙げられる。

また、 $R^{c2} \sim R^{c6}$ の少なくとも1つは式 (CL-2) で表される構造である。式 (CL-2) 中の R^{c7} により表される有機基としては、前述した $R^{c1} \sim R^{c6}$ により表される有機基と同様の具体例が挙げられる。1分子中に式 (

CL-2) で表される構造を2個以上有することが好ましい。

[0214] また、架橋剤は、1～5個の式(CL-1) で表される構造が、式(CL-3) 中のL^{o1}により表される連結基又は単結合を介して連結された化合物であってもよい。この場合、式(CL-1) 中のR^{o1}～R^{o6}の少なくとも1つは、式(CL-3) で表される連結基又は単結合との結合部位を表す。

式(CL-3) 中のL^{o1}により表される連結基としては、例えば、アルキレン基、アリーレン基、カルボン酸エステル結合、炭酸エステル結合、エーテル結合、チオエーテル結合、スルホ基、スルホン基、ウレタン結合、ウレア結合、又はこれらの2以上を組み合わせた基などが挙げられ、好ましくは、アルキレン基、アリーレン基、カルボン酸エステル結合が挙げられる。

e 1は2又は3を表すことが好ましい。

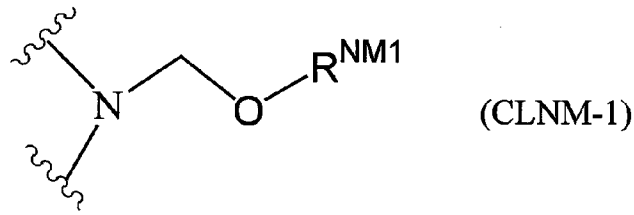
[0215] L^{o1}の具体例として、国際公開第2016/136563号の[0059]～[0062]の記載を援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0216] 架橋剤の具体例として、国際公開第2016/136563号の[0064]～[0066]の記載を援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0217] また、架橋剤としては、以下の(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物、及び(i i) エポキシ化合物も挙げることができる。具体的には特開2012-242556号公報の[0294]～[0315]に記載の一般式で表される化合物を好適に使用することができる。特に(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物としては、下記式(CLNM-1) で表される部分構造を2個以上(より好ましくは2～8個) 有する化合物が好ましい。

[0218]

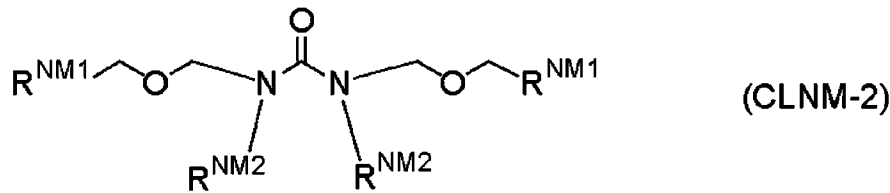
[化26]



[0219] 式 (CLNM-1) 中、 R^{NM1} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又はオキソアルキル基を表す。

[0220] 式 (CLNM-1) で表される部分構造を 2 個以上有する化合物のより好ましい態様として、下記式 (CLNM-2) で表されるウレア系架橋剤、下記式 (CLNM-3) で表されるアルキレンウレア系架橋剤、下記式 (CLNM-4) で表されるグリコールウリル系架橋剤、下記式 (CLNM-5) で表されるメラミン系架橋剤が挙げられる。

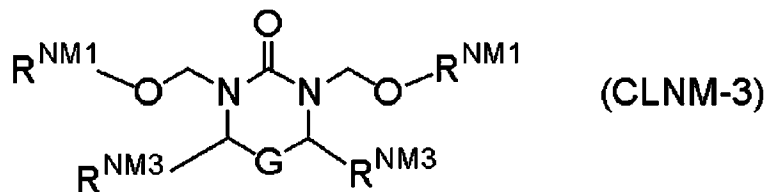
[0221] [化27]



[0222] 式 (CLNM-2) 中、 R^{NM1} は、式 (CLNM-1) 中の R^{NM1} と同じ意味を表す。複数の R^{NM1} は同じでもよいし、異なってもよい。

R^{NM2} は水素原子、アルキル基 (炭素数 1~6 が好ましい)、又はシクロアルキル基 (炭素数 5~6 が好ましい) を表す。複数の R^{NM2} は同じでもよいし、異なってもよい。

[0223] [化28]



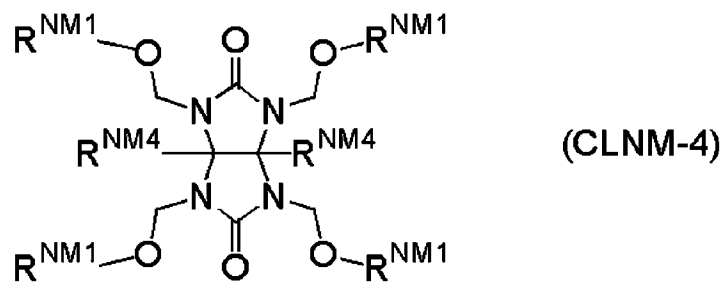
[0224] 式 (CLNM-3) 中、 R^{NM1} は、式 (CLNM-1) 中の R^{NM1} と同じ意

味を表す。複数の R^{NM1} は同じでもよいし、異なってもよい。

R^{NM3} は水素原子、ヒドロキシ基、直鎖又は分岐のアルキル基（炭素数1～6が好ましい）、シクロアルキル基（炭素数5～6が好ましい）、オキソアルキル基（炭素数1～6が好ましい）、アルコキシ基（炭素数1～6が好ましい）又はオキソアルコキシ基（炭素数1～6が好ましい）を表す。複数の R^{NM3} は同じでもよいし、異なってもよい。

Gは単結合、酸素原子、硫黄原子、アルキレン基（炭素数1～3が好ましい）又はカルボニル基を表す。

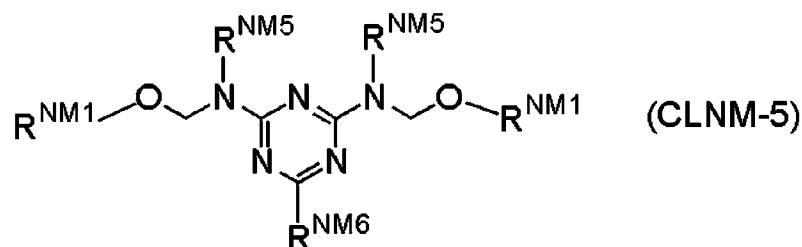
[0225] [化29]



[0226] 式 (CLNM-4) 中、 R^{NM1} は、式 (CLNM-1) 中の R^{NM1} と同じ意味を表す。複数の R^{NM1} は同じでもよいし、異なってもよい。

R^{NM4} は水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、シクロアルキル基又はアルコキシ基を表す。複数の R^{NM4} は同じでもよいし、異なってもよい。

[0227] [化30]



[0228] 式 (CLNM-5) 中、 R^{NM1} は、式 (CLNM-1) 中の R^{NM1} と同じ意味を表す。複数の R^{NM1} は同じでもよいし、異なってもよい。

R^{NM5} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又は下記式 (CLNM-5') で表される原子団を表す。複数の R^{NM5} は同じでもよいし

、異なってもよい。

R^{NM6} は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又は下記式 (CLNM-5'') で表される原子団を表す。

[0229] [化31]



[0230] 式 (CLNM-5') 中、 R^{NM1} は、式 (CLNM-1) 中の R^{NM1} と同じ意味を表す。

式 (CLNM-5'') 中、 R^{NM1} は、式 (CLNM-1) 中の R^{NM1} と同じ意味を表す。 R^{NM5} は、式 (CLNM-5) 中の R^{NM5} と同じ意味を表す。

[0231] R^{NM5} 及び R^{NM6} のアルキル基としては炭素数1~6のアルキル基が好ましく、シクロアルキル基としては炭素数5~6のシクロアルキル基が好ましく、アリール基としては炭素数6~10のアリール基が好ましい。

[0232] 式 (CLNM-1) ~ (CLNM-5) 中の R^{NM1} ~ R^{NM6} で表される基は、更に置換基を有してもよい。

[0233] 架橋剤の具体例として、国際公開第2016/136563号の[0087]~[0089]の記載も援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0234] 固形物質(U)が架橋剤を含む場合、架橋剤の含有量は特に限定されないが、溶液(Z)中の全固形分に対して、3~100質量%であってもよいし、5~100質量%であってもよい。

架橋剤は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。

[0235] [酸拡散制御剤]

固形物質(U)は、酸拡散制御剤を含んでもよい。

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。

酸拡散制御剤の種類は特に制限されず、例えば、塩基性化合物（DA）、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（DB）、及び、活性光線又は放射線の照射により酸拡散制御能が低下又は消失する化合物（DC）が挙げられる。

化合物（DC）としては、活性光線又は放射線の照射により、光酸発生剤が発生する酸に対して相対的に弱酸となる酸を発生するオニウム塩化合物（「光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩化合物」ともいう）（DD）、及び、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（DE）が挙げられる。

塩基性化合物（DA）の具体例としては、例えば、国際公開第2020/066824号の段落[0132]～[0136]に記載のものが挙げられ、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（DE）の具体例としては、国際公開第2020/066824号の段落[0137]～[0155]に記載のもの、及び国際公開第2020/066824号公報の段落[0164]に記載のものが挙げられ、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（DB）の具体例としては、国際公開第2020/066824号の段落[0156]～[0163]に記載のものが挙げられる。

光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩化合物（DD）としては、前述の塩化合物を用いることもできる。

光酸発生剤に対して相対的に弱酸となるオニウム塩化合物（DD）の具体例としては、例えば、国際公開第2020/158337号の段落[0305]～[0314]に記載のものが挙げられる。

[0236] 上記以外にも、例えば、米国特許出願公開2016/0070167A1号の段落[0627]～[0664]、米国特許出願公開2015/0004544A1号の段落[0095]～[0187]、米国特許出願公開20

16/0237190A1号の段落[0403]～[0423]、及び米国特許出願公開2016/0274458A1号の段落[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。

[0237] 固形物質(U)が酸拡散制御剤を含む場合、酸拡散制御剤の含有量は特に限定されないが、溶液(Z)中の全固形分に対して、0.1～100質量%が好ましく、0.1～100質量%がより好ましく、1.0～100質量%が更に好ましい。

酸拡散制御剤は、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。

[0238] [疎水性樹脂]

固形物質(U)は、疎水性樹脂を含んでいてもよい。疎水性樹脂は前述の樹脂(P)及び樹脂(N)とは異なる樹脂(「疎水性樹脂(E)」ともいう。)である。

疎水性樹脂(E)はレジスト膜の表面に偏在するように設計されることが好ましいが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性物質及び非極性物質の均一な混合に寄与しなくてもよい。

疎水性樹脂(E)の添加による効果として、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、アウトガスの抑制が挙げられる。

[0239] 疎水性樹脂(E)は、膜表層への偏在化の点から、フッ素原子、珪素原子、及び、樹脂の側鎖部分に含まれた CH_3 部分構造のいずれか1種以上を有するのが好ましく、2種以上を有することがより好ましい。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。

疎水性樹脂(E)としては、国際公開第2020/004306号の段落[0275]～[0279]に記載される化合物が挙げられる。

[0240] 固形物質(U)が疎水性樹脂(E)を含む場合、疎水性樹脂(E)の含有量は特に限定されないが、溶液(Z)中の全固形分に対して、0.01～1

00質量%が好ましく、0.1~100質量%がより好ましい。

疎水性樹脂(E)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。

[0241] [フェノール性水酸基を有する化合物]

固形物質(U)は、前述した成分とは異なるフェノール性水酸基を有する化合物(「化合物(F)」ともいう。)を含んでいてもよい。化合物(F)は、フェノール性水酸基を分子内に1個以上含む化合物である。

化合物(F)の分子量は、100以上2000以下であることが好ましく、400以上1200以下であることがより好ましい。

化合物(F)としては、例えば、特開2021-92779号公報の[0225]~[0233]に記載の化合物、国際公開第2021/215163号の[0140]~[0149]に記載の化合物を用いることができる。

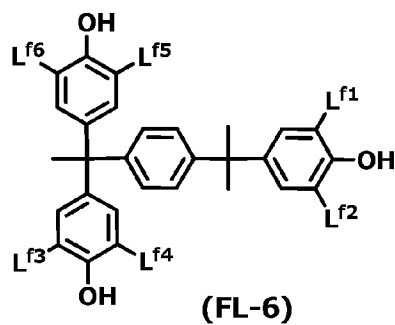
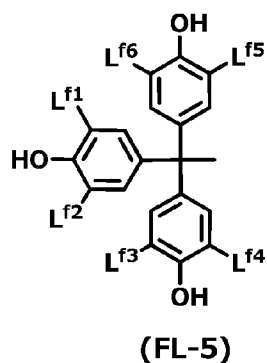
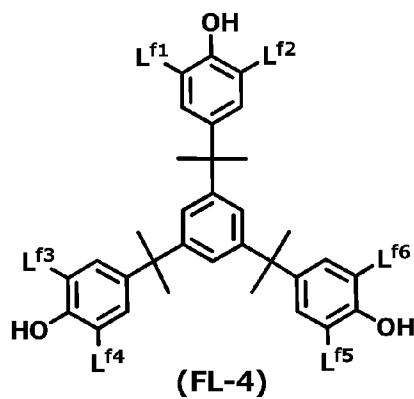
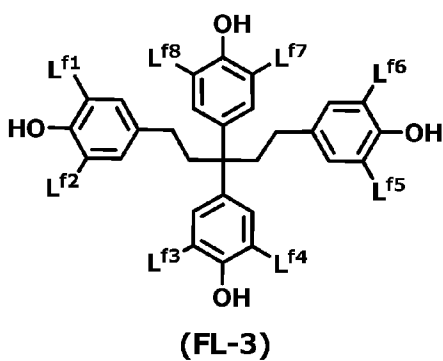
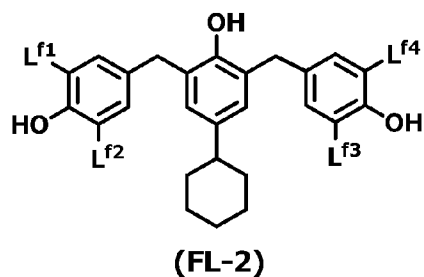
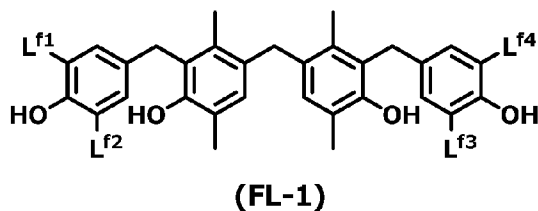
また、化合物(F)としては、下記式(FL-1)~(FL-12)のいずれかで示されるフェノール化合物を用いてもよい。下記式中、L^{f1}~L^{f8}はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、一分子中の少なくとも1つは水素原子である。L^{f1}~L^{f8}が置換基である場合、アルキル基、アリアル基又はアラルキル基であることが好ましい。

アルキル基の炭素数は特に限定されないが、例えば、1~20であってもよく、1~10であってもよく、1~6であってもよい。アルキル基は直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。アラルキル基におけるアルキル基部分についても上記と同様である。

アリアル基は単環及び多環(例えば、2~6環等)のいずれであってもよい。アリアル基の環員原子の数は特に限定されないが、例えば、6~20であってもよく、6~15であってもよく、6~10であってもよい。アリアル基としては、フェニル基、ナフチル基又はアントラニル基が好ましく、フ

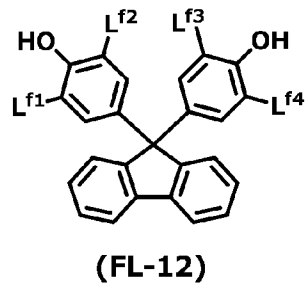
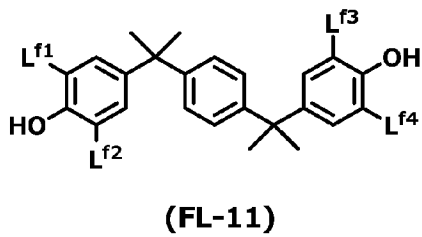
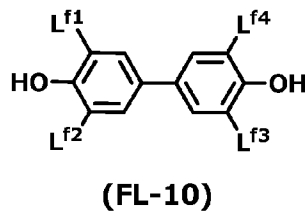
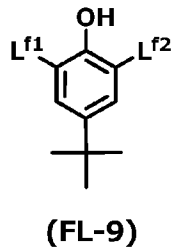
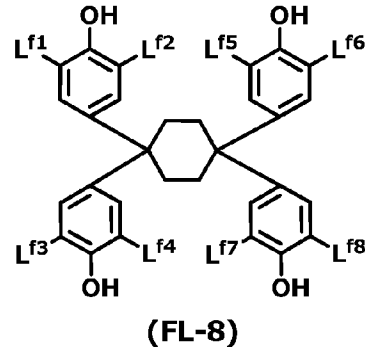
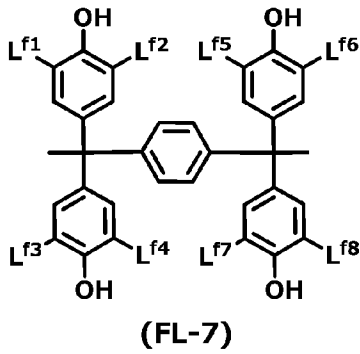
エニル基がより好ましい。アラルキル基におけるアリール基部分についても上記と同様である。

[0242] [化32]



[0243]

[化33]



[0244] 固形物質（U）が化合物（F）を含む場合、化合物（F）の含有量は特に限定されないが、溶液（Z）中の全固形分に対して、0.01～100質量％が好ましく、0.1～100質量％がより好ましい。

化合物（F）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。

[0245] [界面活性剤]

固形物質（U）は、界面活性剤を含んでいてもよい。

界面活性剤は、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤が好ましい。

フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、国際公開第2018

／193954号の段落[0218]及び[0219]に開示された界面活性剤が挙げられる。

界面活性剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を使用してもよい。

[0246] 固形物質(U)が界面活性剤を含む場合、界面活性剤の含有量は特に限定されないが、溶液(Z)中の全固形分に対して、0.0001~100質量%が好ましく、0.0005~100質量%がより好ましく、0.1~100質量%が更に好ましい。

界面活性剤は、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。

[0247] [その他の添加剤]

固形物質(U)は、上記したもの以外のその他の添加剤を含んでいてもよい。その他の添加剤としては、例えば、架橋剤、溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び／又は、現像液に対する溶解性を促進させる化合物(例えば、分子量1000以下のフェノール化合物又はカルボキシル基を含む脂環族若しくは脂肪族化合物)などが挙げられる。

上記「溶解阻止化合物」とは、酸の作用により分解して有機系現像液中での溶解度が減少する、分子量3000以下の化合物である。

[0248] 固形物質(U)がその他の添加剤を含む場合、その他の添加剤の含有量は特に限定されないが、溶液(Z)中の全固形分に対して、0.0001~100質量%であってもよく、20質量%以下であってもよく、10質量%以下であってもよく、5質量%以下であってもよい。

その他の添加剤は、1種のみ使用してもよいし、2種以上使用してもよい。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。

[0249] [濃縮工程]

本発明の溶液の製造方法は、更に濃縮工程を有していてもよい。すなわち、本発明の溶液の製造方法では、溶液化工程で得られた溶液を濃縮してもよ

い。濃縮を行うことで、残留する低沸点化合物を除去することができる。濃縮の際は、溶液化工程と同様に内壁表面の少なくとも一部に樹脂を含む容器を用いることが好ましい。

濃縮を行う際は、公知の濃縮方法を用いることができる。また濃縮は常圧で行ってもよいし、減圧下で行ってもよいが、減圧下で行うことが好ましい。

減圧下で濃縮を行う場合の減圧度は、50 kPa以下が好ましく、40 kPa以下がより好ましく、30 kPa以下が更に好ましい。減圧度の下限値は特に限定されないが、例えば、0.05 kPa以上であってもよい。

濃縮中の温度は特に限定されないが、20℃以上が好ましく、30℃以上がより好ましく、40℃以上が更に好ましい。また、濃縮中の温度は、90℃以下が好ましく、70℃以下がより好ましく、50℃以下が更に好ましい。

濃縮は攪拌しながら行うのが好ましい。攪拌には攪拌翼、マグネチックスターラー、ロータリーエバポレーター等を用いることができる。攪拌翼及びマグネチックスターラーを用いる場合、溶液に触れる攪拌翼及びスターラーチップの表面は樹脂で覆われていることが好ましい。

[0250] [レジスト組成物の製造方法の第一態様]

本発明のレジスト組成物の製造方法は、前述の溶液の製造方法により製造した溶液（溶液（Z））を用いてレジスト組成物を調製する、レジスト組成物の製造方法（「レジスト組成物の製造方法の第一態様」ともいう。）であってもよい。

レジスト組成物の製造方法の第一態様では、溶液（Z）のみを用いてレジスト組成物を調製してもよいし、溶液（Z）に加えて、その他の成分を用いてもよい。その他の成分としては、固形物質（「固形物質（V）」ともいう。）

）などが挙げられる。

固形物質（V）は、溶液（Z）に含まれている固形物質（固形物質（U）

)と同じ固形物質でもよいし、固形物質(U)とは異なる固形物質でもよいし、固形物質(U)と同じ固形物質と固形物質(U)とは異なる固形物質との混合物でもよい。

溶剤(T)は、溶液(Z)に含まれている溶剤(S)と同じ溶剤でもよいし、溶剤(S)とは異なる溶剤でもよいし、溶剤(S)と同じ溶剤と溶剤(S)とは異なる溶剤との混合溶剤でもよい。

[0251] レジスト組成物の製造方法の第一態様では、溶液(Z)と、固形物質(V)及び溶剤(T)からなる群より選ばれる少なくとも1種とを容器に入れて混合することが好ましい。容器としては、内壁表面の少なくとも一部に樹脂を含む容器を用いることが好ましい。内壁表面の少なくとも一部に樹脂を含む容器については前述の溶液(Z)の製造方法におけるものと同様である。

[0252] [溶剤(T)]

溶剤(T)の説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の溶剤(S)におけるものと同様である。

溶剤(T)は、有機溶剤であることが好ましい。

溶剤(T)は、単独の溶剤からなってもよいし、2種以上の溶剤を含む混合溶剤であってもよい。

有機溶剤としては、(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、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、上記溶剤は、成分(M1)及び(M2)以外の成分を更に含んでいてもよい。

成分(M1)及び成分(M2)の詳細は、国際公開第2020/004306号の段落[0218]～[0226]に記載され、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

溶剤(T)が成分(M1)及び(M2)以外の成分を更に含む場合、成分

(M1) 及び (M2) 以外の成分の含有量は、溶剤 (T) の全量に対して、5～30質量%が好ましい。

溶剤 (T) の使用量は特に限定されないが、レジスト組成物の製造方法の第一態様により製造されるレジスト組成物の固形分濃度が0.5～30質量%となるように定めるのが好ましく、1～20質量%となるように定めることがより好ましい。

[0253] [固形物質 (V)]

固形物質 (V) の説明、具体例及び好ましい範囲は、前述の固形物質 (U) におけるものと同様である。

固形物質 (V) が塩化合物を含む場合、塩化合物の含有量は特に限定されないが、レジスト組成物の製造方法の第一態様により製造されるレジスト組成物中の全固形分に対して、0.1質量%以上60.0質量%以下が好ましく、0.5質量%以上50.0質量%以下がより好ましく、1.0質量%以上40.0質量%以下が更に好ましい。

塩化合物は、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。

[0254] 固形物質 (V) が樹脂 (P) を含む場合、樹脂 (P) の含有量は特に限定されないが、レジスト組成物の製造方法の第一態様により製造されるレジスト組成物中の全固形分に対して、40.0～99.9質量%が好ましく、60.0～90.0質量%がより好ましい。

樹脂 (P) は、1種単独で使用してもよいし、2種以上使用してもよい。樹脂 (P) を2種以上使用する場合は、それら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。

[0255] 固形物質 (V) が樹脂 (N) を含む場合、樹脂 (N) の含有量は特に限定されないが、レジスト組成物の製造方法の第一態様により製造されるレジスト組成物中の全固形分に対して、40.0～99.9質量%が好ましく、60.0～90.0質量%がより好ましい。

樹脂（N）は、1種単独で使用してもよいし、2種以上使用してもよい。樹脂（N）を2種以上使用する場合は、それら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。

[0256] 固形物質（V）が架橋剤を含む場合、架橋剤の含有量は特に限定されないが、レジスト組成物の製造方法の第一態様により製造されるレジスト組成物中の全固形分に対して、3～65質量%であってもよいし、5～50質量%であってもよい。

架橋剤は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種以上を使用する場合は、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。

[0257] 固形物質（V）が酸拡散制御剤を含む場合、酸拡散制御剤の含有量は特に限定されないが、レジスト組成物の製造方法の第一態様により製造されるレジスト組成物中の全固形分に対して、0.1～30.0質量%が好ましく、0.1～15.0質量%がより好ましく、1.0～15.0質量%が更に好ましい。

酸拡散制御剤は、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種以上を使用する場合は、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。

[0258] 固形物質（V）が疎水性樹脂（E）を含む場合、疎水性樹脂（E）の含有量は特に限定されないが、レジスト組成物の製造方法の第一態様により製造されるレジスト組成物中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%がより好ましい。

疎水性樹脂（E）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種以上を使用する場合は、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。

[0259] 固形物質（V）が化合物（F）を含む場合、化合物（F）の含有量は特に限定されないが、レジスト組成物の製造方法の第一態様により製造されるレジスト組成物中の全固形分に対して、0.01～40.0質量%が好ましく

、0.1～30.0質量%がより好ましい。

化合物（F）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。

[0260] 固形物質（V）が界面活性剤を含む場合、界面活性剤の含有量は特に限定されないが、レジスト組成物の製造方法の第一態様により製造されるレジスト組成物中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%がより好ましく、0.1～1.0質量%が更に好ましい。

界面活性剤は、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。

[0261] レジスト組成物の製造方法の第一態様で、固形物質（V）を用いる場合、固形物質（V）の一部又は全部を溶液（Z）又は溶剤（T）に溶解させることが好ましい。この際、固形物質（V）が1種の固形物質のみからなる場合は、1種の固形物質の一部又は全部を溶解させてもよい。また、固形物質（V）が2種以上の固形物質を含む場合は、そのうちの少なくとも1種の固形物質の一部又は全部を溶解させてもよい。

固形物質（V）を溶液（Z）又は溶剤（T）に溶解させる際の温度は特に限定されないが、0～90℃であることが好ましく10～70℃であることがより好ましく、15～50℃であることが特に好ましい。

固形物質（V）を溶液（Z）又は溶剤（T）に溶解させる際、溶液（Z）又は溶剤（T）を攪拌してもよい。攪拌には攪拌翼（攪拌羽）、マグネチックスターラー、ロータリーミキサー等を用いることができる。攪拌翼及びマグネチックスターラーを用いる場合、溶液（Z）又は溶剤（T）に触れる攪拌翼及びスターラーチップの表面が樹脂で覆われていることが好ましい。樹脂としては、前述の容器に用いられる樹脂と同様のものが挙げられる。

なお、固形物質（V）の溶液（Z）又は溶剤（T）への溶解は、例えば、

前述の溶液（Z）の製造方法において記載した方法と同様の方法で確認することができる。

[0262] [レジスト組成物の製造方法の第二態様]

本発明のレジスト組成物の製造方法は、内壁表面の少なくとも一部に樹脂を含む容器に、レジスト組成物の成分として用いられる1種以上の固形物質と溶剤とを入れ、上記1種以上の固形物質からなる固形分の一部又は全部を溶解させる工程を有する、レジスト組成物の製造方法（「レジスト組成物の製造方法の第二態様」ともいう。）であってもよい。

前述のレジスト組成物の製造方法の第一態様は、溶液（Z）を用いてレジスト組成物を調製するのに対して、レジスト組成物の製造方法の第二態様では、溶液（Z）を用いなくてもよい。レジスト組成物の製造方法の第二態様では、例えば、溶液（Z）を用いずに、乾燥粉体又は湿粉である固形物質を用いてもよい。ただし、レジスト組成物の製造方法の第二態様でも、溶液（Z）を用いてもよい。

レジスト組成物の製造方法の第二態様で用いる内壁表面の少なくとも一部に樹脂を含む容器については、前述の溶液（Z）の製造方法におけるものと同様である。

レジスト組成物の製造方法の第二態様で用いる固形物質については、前述の固形物質（U）と同様である。また、レジスト組成物の製造方法の第二態様で用いる固形物質が、塩化合物を含む場合の塩化合物の含有量、樹脂（P）を含む場合の樹脂（P）の含有量、酸拡散制御剤を含む場合の酸拡散制御剤の含有量、疎水性樹脂（E）を含む場合の樹疎水性樹脂（E）の含有量、及び界面活性剤を含む場合の界面活性剤の含有量は、それぞれ前述のレジスト組成物の製造方法の第一態様におけるものと同様である。

レジスト組成物の製造方法の第二態様で用いる溶剤については、前述の溶剤（S）と同様である。

溶剤の使用量は、レジスト組成物の製造方法の第二態様で製造されるレジスト組成物の固形分濃度が0.5～30質量%となるように定めるのが好ま

しく、1～20質量%となるように定めることがより好ましい。

[0263] 固形物質を溶剤に溶解させる際の温度は特に限定されないが、0～90℃であることが好ましく10～70℃であることがより好ましく、15～50℃であることが特に好ましい。

固形物質を溶剤に溶解させる際、溶液を攪拌してもよい。攪拌には攪拌翼（攪拌羽）、マグネチックスターラー、ロータリーミキサー等を用いることができる。攪拌翼及びマグネチックスターラーを用いる場合、溶液に触れる攪拌翼及びスターラーチップの表面が樹脂で覆われていることが好ましい。樹脂としては、前述の容器に用いられる樹脂と同様のものが挙げられる。

なお、固形物質の溶剤への溶解は、例えば、前述の溶液（Z）の製造方法において記載した方法と同様の方法で確認することができる。

[0264] [レジスト組成物]

レジスト組成物の製造方法の第一態様及びレジスト組成物の製造方法の第二態様により製造されたレジスト組成物は、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。上記レジスト組成物は、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。上記レジスト組成物は、化学増幅型のレジスト組成物であっても、非化学増幅型のレジスト組成物であってもよい。

上記レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成することができる。

[0265] [パターン形成方法]

本発明は、前述したレジスト組成物の製造方法の第一態様又はレジスト組成物の製造方法の第二態様により製造したレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と、レジスト膜を露光する露光工程と、露光されたレジスト膜を現像液を用いて現像する現像工程とを含む、パターン形成方法にも関する。

本発明のパターン形成方法の手順は、以下の工程を有することが好ましい。

工程1：レジスト組成物の製造方法の第一態様又はレジスト組成物の製造

方法の第二態様により製造したレジスト組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程

工程 2 : レジスト膜を露光する工程

工程 3 : 露光されたレジスト膜を現像液を用いて現像する工程

以下、上記それぞれの工程の手順について詳述する。

[0266] (工程 1 : レジスト膜形成工程)

工程 1 は、レジスト組成物の製造方法の第一態様又はレジスト組成物の製造方法の第二態様により製造したレジスト組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程である。

[0267] レジスト組成物を用いて基板上にレジスト膜を形成する方法としては、例えば、レジスト組成物を基板上に塗布する方法が挙げられる。

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

[0268] 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、二酸化シリコンで被覆されたシリコン）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。塗布方法は、スピナーを用いたスピン塗布が好ましい。スピナーを用いたスピン塗布をする際の回転数は、 $1000 \sim 3000 \text{rpm}$ (rotations per minute) 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。

[0269] 乾燥方法としては、例えば、加熱して乾燥する方法が挙げられる。加熱は通常の露光機、及び／又は、現像機に備わっている手段で実施でき、ホットプレート等を用いて実施してもよい。加熱温度は $80 \sim 150^\circ\text{C}$ が好ましく

、80～140℃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。

[0270] レジスト膜の膜厚は特に制限されないが、より高精度な微細パターンを形成できる点から、10～120nmが好ましい。なかでも、EUV露光とする場合、レジスト膜の膜厚としては、10～65nmがより好ましく、15～50nmが更に好ましい。ArF液浸露光とする場合、レジスト膜の膜厚としては、10～120nmがより好ましく、15～90nmが更に好ましい。

[0271] 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。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。

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1つ含む化合物を含むことも好ましい。

[0272] (工程2：露光工程)

工程2は、レジスト膜を露光する工程である。

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

活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫

外光、X線、及び電子線が挙げられ、250nm以下が好ましく、220nm以下がより好ましく、1~200nmの波長の遠紫外光が特に好ましく、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（13.5nm）、X線、及び電子ビームである。

特に、電子ビームを用いてウェハ上に大面積のパターンを形成する場合は、電子線用近接効果補正ソフトを用いてもよい。上記ソフトを用いることで、照射エネルギーを描画位置ごとに補正することが可能となり、パターンの中心部と外周部のパターン形状均一性が改善することが可能となる。

[0273] 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実施でき、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。

[0274]（工程3：現像工程）

工程3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。

現像液は、アルカリ現像液であっても、有機溶剤を含有する現像液（以下、有機系現像液ともいう）であってもよい。

[0275] 現像方法としては、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静置して現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、及び一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつづける方法（ダイナミ

ックディスペンス法)が挙げられる。

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。

[0276] 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。中でも、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%であることが好ましい。アルカリ現像液のpHは、通常、10.0～15.0であることが好ましい。

[0277] 有機系現像液は、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、及び炭化水素系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤を含有する現像液であることが好ましい。

[0278] 上記の溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤又は水と混合してもよい。現像液全体としての含水率は、50質量%未満が好ましく、20質量%未満がより好ましく、10質量%未満が更に好ましく、実質的に水分を含有しないのが特に好ましい。

有機系現像液に対する有機溶剤の含有量は、現像液の全量に対して、50質量%以上100質量%以下が好ましく、80質量%以上100質量%以下がより好ましく、90質量%以上100質量%以下が更に好ましく、95質量%以上100質量%以下が特に好ましい。

[0279] (他の工程)

パターン形成方法は、工程3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。

[0280] アルカリ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、界面活性剤を適量添加してもよい。

リンス液には、界面活性剤を適量添加してもよい。

[0281] 有機系現像液を用いた現像工程の後のリンス工程に用いるリンス液は、パターンを溶解しないものであれば特に制限はなく、一般的な有機溶剤を含む溶液を使用できる。リンス液は、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤を含有するリンス液を用いることが好ましい。

[0282] リンス工程の方法は特に限定されず、例えば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつつける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、及び基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）が挙げられる。

また、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秒間～120秒間）行う。

[0283] 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3にて形成されたパターンをマスクとして、基板（又は、下層膜及び基板）を加工して、基板にパターンを形成してもよい。

基板（又は、下層膜及び基板）の加工方法は特に限定されないが、工程3で形成されたパターンをマスクとして、基板（又は、下層膜及び基板）に対

してドライエッチングを行うことにより、基板にパターンを形成する方法が好ましい。ドライエッチングは、酸素プラズマエッチングが好ましい。

[0284] レジスト組成物及びパターン形成方法において使用される各種材料（例えば、溶剤、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、金属等の不純物を含まないことが好ましい。これら材料に含まれる不純物の含有量は、1質量ppm（parts per million）以下が好ましく、10質量ppb（parts per billion）以下がより好ましく、100質量ppt以下が更に好ましく、10質量ppt以下が特に好ましく、1質量ppt以下が最も好ましい。下限は特に制限させず、0質量ppt以上が好ましい。ここで、金属不純物としては、例えば、Na、K、Ca、Fe、Cu、Mg、Al、Li、Cr、Ni、Sn、Ag、As、Au、Ba、Cd、Co、Pb、Ti、V、W、及びZnが挙げられる。

[0285] 各種材料から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、フィルターを用いた濾過が挙げられる。フィルターを用いた濾過の詳細は、国際公開第2020/004306号の段落[0321]に記載される。

[0286] 各種材料に含まれる金属等の不純物を低減する方法としては、例えば、各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する方法、各種材料を構成する原料に対してフィルター濾過を行う方法、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が挙げられる。

[0287] フィルター濾過の他、吸着材による不純物の除去を行ってもよく、フィルター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、公知の吸着材を使用でき、例えば、シリカゲル及びゼオライト等の無機系吸着材、並びに、活性炭等の有機系吸着材を使用できる。上記各種材料に含まれる金属等の不純物を低減するためには、製造工程における金属不純物の混入を防止する必要がある。製造装置から金属不純物が十分に除去されたかどうかは、製造装置の洗浄に使用された洗浄液中に含まれる金属成分の含有量を測

定して確認できる。使用後の洗浄液に含まれる金属成分の含有量は、100質量ppt (parts per trillion) 以下が好ましく、10質量ppt 以下がより好ましく、1質量ppt 以下が更に好ましい。下限は特に制限させず、0質量ppt 以上が好ましい。

[0288] リンス液等の有機系処理液には、静電気の帯電、引き続き生じる静電気放電に伴う、薬液配管及び各種パーツ（フィルター、オーリング、及び、チューブ等）の故障を防止するため、導電性の化合物を添加してもよい。導電性の化合物は特に制限されないが、例えば、メタノールが挙げられる。添加量は特に制限されないが、好ましい現像特性又はリンス特性を維持する点で、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。下限は特に制限させず、0.01質量%以上が好ましい。

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

[0289] [電子デバイスの製造方法]

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、及びこの製造方法により製造された電子デバイスにも関する。

本発明の電子デバイスの好ましい態様としては、電気電子機器（家電、O A (Office Automation)、メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等）に搭載される態様が挙げられる。

実施例

[0290] 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。

[0291] 実施例及び比較例で使用了した固形物質と溶剤について以下に示す。

[0292] <固形物質>

以下の固形物質を使用了した。

A-1～A-5は樹脂である（A-1～A-3は樹脂（P）であり、A-4及びA-5は樹脂（N）である）。A-1～A-5の繰返し単位の括弧に付された添え字は各繰返し単位の含有量を表す。繰返し単位の含有量は、各樹脂中の全繰返し単位に対するモル比率である。繰返し単位の含有量は、 ^{13}C -NMR（nuclear magnetic resonance）により測定した。

また、A-1～A-5については、重量平均分子量（Mw）、及び分散度（Pd）も示す。Mw及びPd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）。

B-1～B-8、C-1、C-2及びD-2は塩化合物である。

B-6～B-8、C-1及びC-2は光酸発生剤として使用了した。

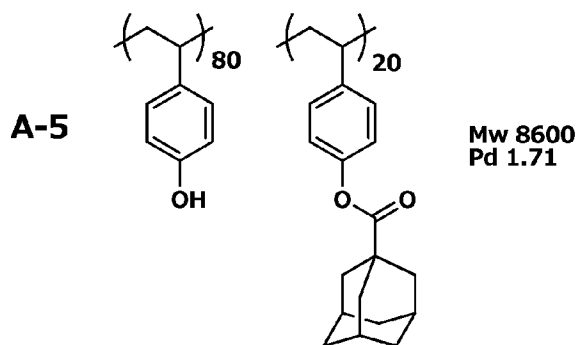
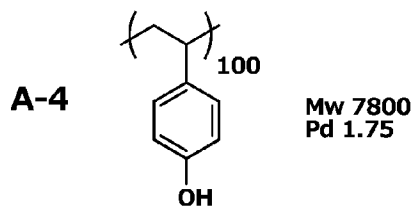
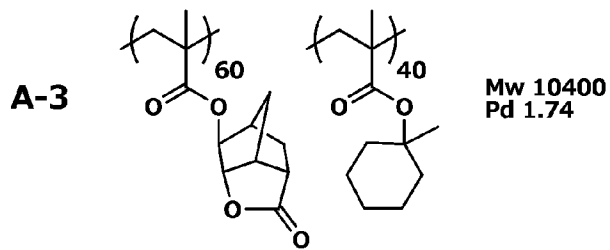
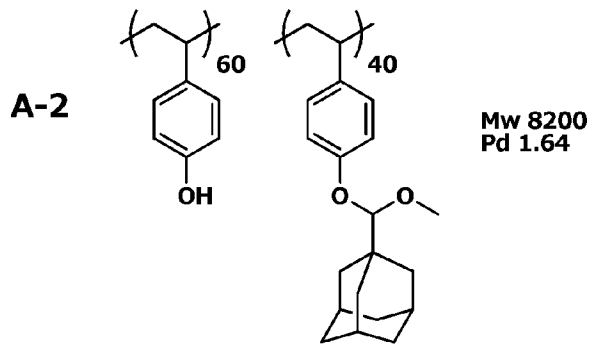
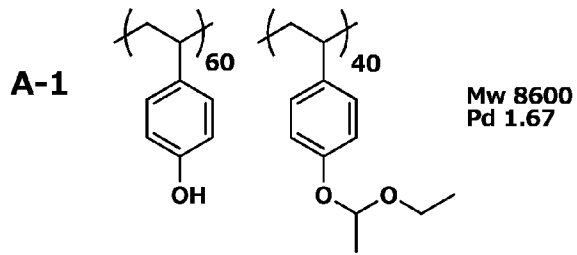
B-1～B-5、D-1及びD-2は酸拡散制御剤として使用了した。

E-1及びE-2は架橋剤である。

W-1～W-6は界面活性剤である。

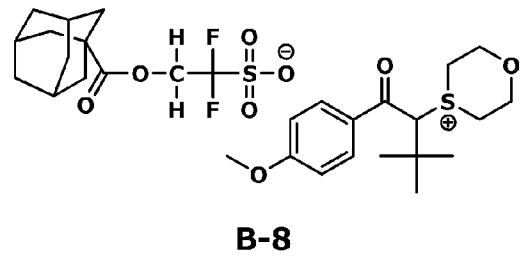
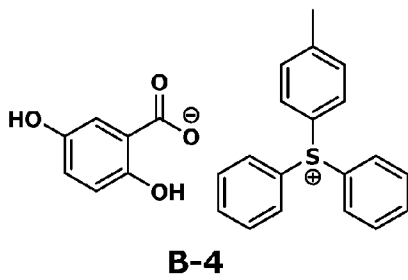
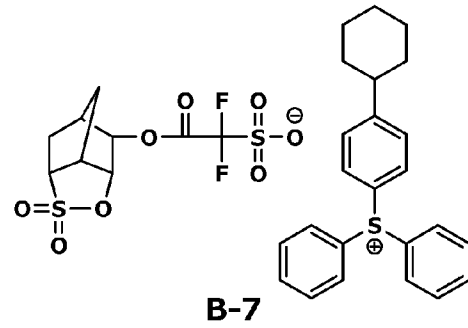
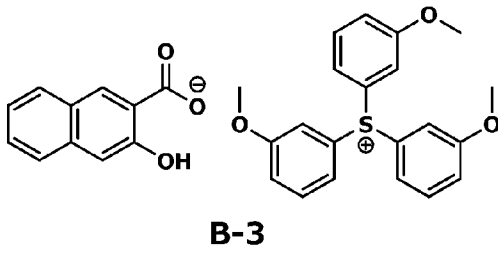
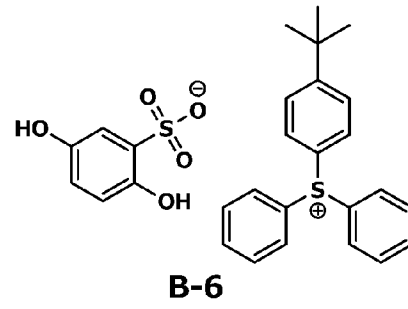
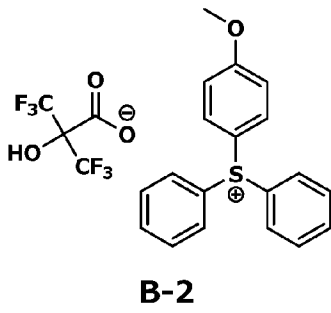
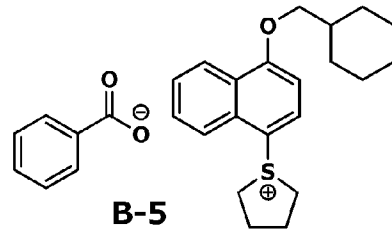
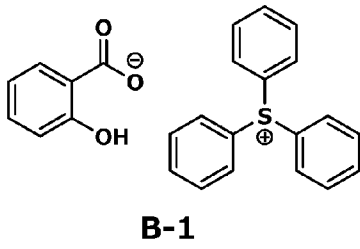
[0293]

[化34]



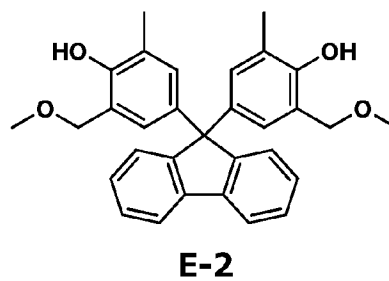
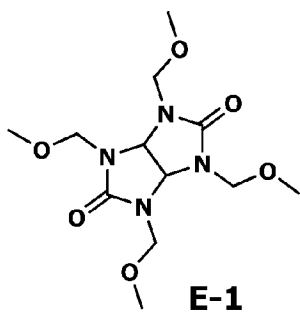
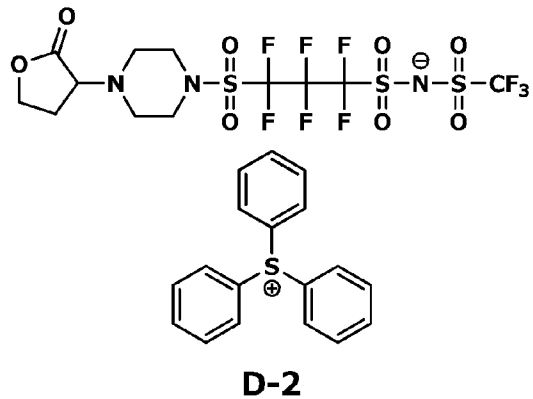
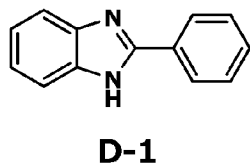
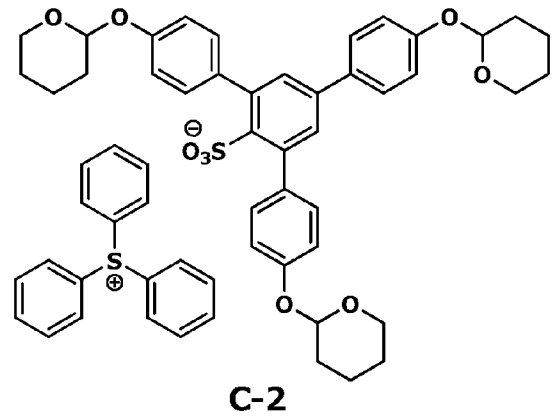
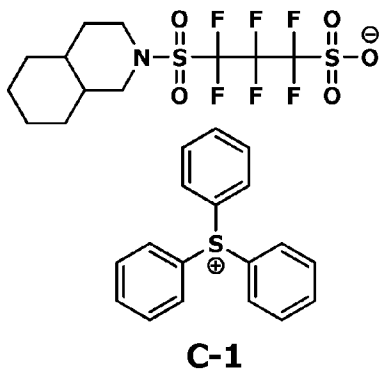
[0294]

[化35]



[0295]

[化36]



- [0296] W-1 : メガファックF176 (DIC (株) 製 ; フッ素系)
 W-2 : メガファックR08 (DIC (株) 製 ; フッ素及びシリコン系)
 W-3 : ポリシロキサンポリマーKP-341 (信越化学工業 (株) 製 ;
 シリコン系) W-4 : トロイゾルS-366 (トロイケミカル (株) 製)

W-5 : KH-20 (旭硝子 (株) 製)

W-6 : PolyFox PF-6320 (OMNOVA Solutions Inc. 製 ; フッ素系)

[0297] <溶剤>

使用した溶剤を以下に示す。

SL-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)

SL-2 : 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

SL-3 : 2-ヘプタノン

SL-4 : 乳酸エチル

SL-5 : プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME)

SL-6 : シクロヘキサノン

SL-7 : γ -ブチロラクトン

SL-8 : プロピレンカーボネート

SL-9 : ジアセトンアルコール

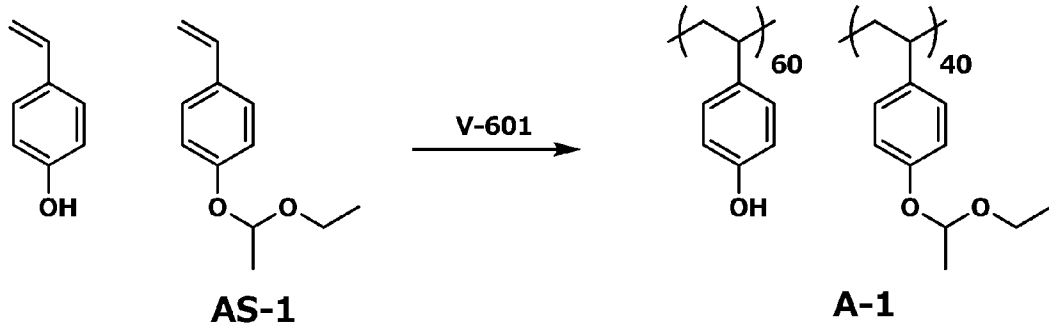
[0298] <A-1の合成例>

以下に、A-1の合成例を示す。その他の樹脂についても同様の方法又はその他の公知の方法で合成した。

シクロヘキサノン (31.3 g) を窒素気流下にて85℃に加熱した。この液を攪拌しながら、この液に、4-ビニルフェノール (14.4 g)、AS-1 (15.4 g)、シクロヘキサノン (58.0 g)、及び、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル [V-601、富士フィルム和光純薬社製] (3.4 g) の混合溶液を3時間かけて滴下し、反応液を得た。滴下終了後、反応液を85℃にて更に3時間攪拌した。得られた反応液を放冷後、1400 gの酢酸エチル/ヘプタン (質量比1:9) 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、A-1 (24.1 g) を得た。

[0299]

[化37]



[0300] <B-1の合成例>

B-1を国際公開第2015/019983号に記載の方法で合成した。その他の塩化合物についても同様の方法又はその他の公知の方法で合成した。

[0301] <溶液の製造>

(実施例1 溶液B-1-1の製造)

B-1 (15 g)をアイセロ社製の容積250 mLクリーンボトル(商品名AC-250)に投入した後、SL-5 (135 g)を添加し、ローラーミキサーを用いて、25℃で1時間攪拌することで、B-1の10質量%溶液(溶液B-1-1)を得た。

[0302] (実施例2 溶液B-1-2の製造)

B-1 (15 g)をフロンケミカル社製の容積500 mL PTFEセパラルフラスコに投入した後、SL-5 (135 g)を添加し、PTFE攪拌羽(形状:半月型、サイズ:4 cm)を用い、25℃で1時間攪拌することにより、B-1の10質量%溶液(溶液B-1-2)を得た。

[0303] (実施例3 溶液B-1-3の製造)

B-1 (15 g)を三商社製の容積300 mL PFA内面コートナスフラスコに投入した後、SL-5 (150 g)を添加し、PTFE攪拌羽(形状:半月型、サイズ:4 cm)を用い、25℃で1時間の攪拌することにより溶解させた。その後、この液を、ロータリーエバポレーターを用いて45℃で濃縮し、B-1の10質量%溶液(溶液B-1-3)を得た。

[0304] (実施例4 溶液B-2-1の製造)

B-1に代えてB-2を用い、かつ、SL-5に代えてSL-2を用いたこと以外は、実施例2と同様にして、B-2の10質量%溶液(溶液B-2-1)を得た。

[0305] (実施例5 溶液B-3-1の製造)

B-1に代えてB-3を用い、かつ、SL-5に代えてSL-9を用いたこと以外は、実施例2と同様にして、B-3の10質量%溶液(溶液B-3-1)を得た。

[0306] (実施例6 溶液B-4-1の製造)

B-1に代えてB-4を用い、かつ、SL-5に代えてSL-1/SL-5(質量比7/3)を用いたこと以外は、実施例3と同様にして、B-4の10質量%溶液(溶液B-4-1)を得た。

[0307] (実施例7 溶液B-5-1の製造)

B-1に代えてB-5を用い、かつ、SL-5に代えてSL-4を用いたこと以外は、実施例3と同様にして、B-5の10質量%溶液(溶液B-5-1)を得た。

[0308] (実施例8 溶液B-6-1の製造)

B-1に代えてB-6を用い、かつ、SL-5に代えてSL-6を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、B-6の10質量%溶液(溶液B-6-1)を得た。

[0309] (実施例9 溶液B-7-1の製造)

B-1に代えてB-7を用い、かつ、SL-5に代えてSL-7を用いたこと以外は、実施例2と同様にして、B-7の10質量%溶液(溶液B-7-1)を得た。

[0310] (実施例10 溶液B-8-1の製造)

B-1に代えてB-8を用い、かつ、SL-5に代えてSL-8を用いたこと以外は、実施例3と同様にして、B-8の10質量%溶液(溶液B-8-1)を得た。

[0311] (実施例11 溶液A-1-1の製造)

B-1に代えてA-1を用い、かつ、SL-5に代えてSL-1を用いたこと以外は、実施例2と同様にして、A-1の10質量%溶液(溶液A-1-1)を得た。

[0312] (実施例12)

B-1(60g)をアイセロ社製の容積1Lクリーンボトル(商品名AC-1L)に投入した後、SL-5(540g)を添加し、ローラーミキサーを用いて、25℃で1時間攪拌することで、B-1の10質量%溶液(溶液B-1-1-2)を得た。

[0313] (実施例13)

B-1(1500g)をアイセロ社製の容積20Lクリーンボトル(商品名AS050C)に投入した後、SL-5(13500g)を添加し、ローラーミキサーを用いて、25℃で1時間攪拌することで、B-1の10質量%溶液(溶液B-1-1-3)を得た。

[0314] (比較例1 溶液B-1-4の製造)

B-1(15g)を容積500mLガラス製セパラブルフラスコに投入した後、SL-5(135g)を添加し、PTFE攪拌羽(形状:半月型、サイズ:4cm)を用いて、25℃で1時間攪拌することにより、B-1の10質量%溶液(溶液B-1-4)を得た。

[0315] (比較例2 溶液B-1-5の製造)

B-1(15g)を容積500mLステンレス製セパラブルフラスコに投入した後、SL-5(135g)を添加し、PTFE攪拌羽(形状:半月型、サイズ:4cm)を用いて、25℃で1時間攪拌することにより、B-1の10質量%溶液(溶液B-1-5)を得た。

[0316] (比較例3 溶液B-1-6の製造)

B-1(15g)を容積300mLガラス製ナスフラスコに投入した後、SL-5(150g)を添加し、PTFE攪拌羽(形状:半月型、サイズ:4cm)を用いて、25℃で1時間攪拌することにより溶解させた。その後

、この液を、ロータリーエバポレーターを用いて45℃で濃縮し、B-1の10質量%溶液（溶液B-1-6）を得た。

[0317] 上記実施例1～13及び比較例1～3で製造した溶液について、使用した固形物質と溶剤（S）を下記表1にまとめた。なお、実施例1～13及び比較例1～3で製造した溶液を目視で観察したところ、固形物質が溶剤に完全に溶解している（固形物質からなる固形分の全部が溶剤に溶解している）ことを確認した。

[0318] [表1]

	製造した溶液	固形物質	溶剤(S)
実施例1	B-1-1	B-1	SL-5
実施例2	B-1-2	B-1	SL-5
実施例3	B-1-3	B-1	SL-5
実施例4	B-2-1	B-2	SL-2
実施例5	B-3-1	B-3	SL-9
実施例6	B-4-1	B-4	SL-1/SL-5 (質量比70/30)
実施例7	B-5-1	B-5	SL-4
実施例8	B-6-1	B-6	SL-6
実施例9	B-7-1	B-7	SL-7
実施例10	B-8-1	B-8	SL-8
実施例11	A-1-1	A-1	SL-1
実施例12	B-1-1-2	B-1	SL-5
実施例13	B-1-1-3	B-1	SL-5
比較例1	B-1-4	B-1	SL-5
比較例2	B-1-5	B-1	SL-5
比較例3	B-1-6	B-1	SL-5

[0319] (実施例1-1～1-15及び比較例1-1～1-3)

<レジスト組成物の製造>

下記調液方法1又は2により、レジスト組成物（R-1～R-15及びRX-1～RX-3）を製造した。

[0320] (調液方法1)

下記表2の「使用した溶液」欄に記載された溶液と、「添加した固形物質

」欄に記載された固形物質と、「添加した溶剤」欄に記載された溶剤（各溶剤を下記表2に示した質量比で含む混合溶剤）を、アイセロ社製の容積1 L クリーンボトル（商品名AC-1 L）に投入し、サイズ2.5 cmのフットボール型攪拌子（材質PTFE）及びマグネチックスターラーを用いて、固形物質を溶剤に溶解させ、固形分濃度2.7質量%の溶液を調製した。この溶液を0.02 μ mのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、レジスト組成物を得た。

[0321]（調液方法2）

下記表2の「使用した溶液」欄に記載された溶液と、「添加した固形物質」欄に記載された固形物質と、「添加した溶剤」欄に記載された溶剤（各溶剤を下記表2に示した質量比で含む混合溶剤）を、フロンケミカル社製の容積500 mL PTFEセパラブルフラスコに投入し、PTFE攪拌羽（形状：半月型、サイズ：4 cm）を用いて攪拌することにより、固形物質を溶剤に溶解させ、固形分濃度2.7質量%の溶液を調製した。この溶液を0.02 μ mのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、レジスト組成物を得た。

[0322] なお、下記表2の「使用した溶液」欄に記載された溶液と、「添加した固形物質」欄に記載された固形物質の添加量は、レジスト組成物に含まれる各成分の質量が、下記表3に記載した「量（g）」欄に記載した値になるように調整した。また、下記表2の「添加した溶剤」欄に記載された溶剤の添加量は、レジスト組成物の固形分濃度が2.7質量%になるように調整した。

下記表3において、各成分を2種以上使用した場合は、それぞれの種類と量を「/」で区切って表した。例えば、レジスト組成物R-7で「A-1/A-2」は、樹脂としてA-1とA-2の2種を使用したことを表し、「5/5」はA-1が5 g、A-2が5 gであることを表す。下記表5及び表7も同様である。

[0323]

[表2]

	レジスト組成物	調液方法	使用した溶液	添加した固形物質			添加した溶剤	
							種類	質量比
実施例1-1	R-1	1	B-1-1	A-1	C-2	W-1	SL-1 /SL-5	60/40
実施例1-2	R-2	1	B-1-2	A-1	C-2	W-1	SL-1 /SL-5	60/40
実施例1-3	R-3	1	B-1-3	A-1	C-2	W-1	SL-1 /SL-5	60/40
実施例1-4	R-4	1	B-2-1	A-2	C-2	W-5	SL-1 /SL-5	60/40
実施例1-5	R-5	1	B-3-1	A-2	C-2	W-3	SL-1 /SL-3	60/40
実施例1-6	R-6	2	B-4-1	A-2	C-2	W-6	SL-1 /SL-7	70/30
実施例1-7	R-7	2	B-5-1	A-1 /A-2	C-2	W-2	SL-1 /SL-5	70/30
実施例1-8	R-8	1	B-6-1	A-2	D-1	W-4	SL-1 /SL-9	60/40
実施例1-9	R-9	1	B-7-1	A-3	D-1	W-2	SL-2 /SL-6	70/30
実施例1-10	R-10	2	B-8-1	A-3	D-2	W-1	SL-1 /SL-4	60/40
実施例1-11	R-11	1	A-1-1 /B-1-1	C-2	W-1	-	SL-1 /SL-5	60/40
実施例1-12	R-12	1	B-6-1 /B-7-1	A-3	D-2	W-1	SL-1 /SL-9	60/40
実施例1-13	R-13	1	B-1-1 /B-2-1	A-2	C-2	W-4	SL-1 /SL-5	60/40
実施例1-14	R-14	1	B-1-1-2	A-1	C-2	W-1	SL-1 /SL-5	60/40
実施例1-15	R-15	1	B-1-1-3	A-1	C-2	W-1	SL-1 /SL-5	60/40
比較例1-1	RX-1	1	B-1-4	A-1	C-2	W-1	SL-1 /SL-5	60/40
比較例1-2	RX-2	1	B-1-5	A-1	C-2	W-1	SL-1 /SL-5	60/40
比較例1-3	RX-3	1	B-1-6	A-1	C-2	W-1	SL-1 /SL-5	60/40

[0324] <レジスト組成物の塗布及びレジスト膜の形成>

製造したレジスト組成物を、予めヘキサメチルジシラザン（HMDS）処理を施した6インチSi（シリコン）ウェハ上に東京エレクトロン製スピ

コーターMark 8を用いて塗布し、130℃、300秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚100nmのレジスト膜を得た。

なお、上記Siウエハをクロム基板に変更しても、同様の結果が得られるものである。

[0325] <パターン形成方法(1) : EB露光、アルカリ現像(ポジ)>

上記で得られたレジスト膜が形成されたウエハを、電子線描画装置((株)アドバンテスト製; F7000S、加速電圧50keV)を用いて、パターン照射を行った。この際、1:1のラインアンドスペースが形成されるように描画を行った。電子線描画後、100℃、60秒ホットプレート上で加熱し、現像液として2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド(TMAH)水溶液を用いて60秒間浸漬した後、30秒間、水でリンスして乾燥した。その後、4000rpmの回転数で30秒間ウエハを回転させた後、95℃で60秒間ベークを行い乾燥した。

[0326] <現像欠陥の評価>

得られたパターンの断面形状を、走査型電子顕微鏡(日立製作所社製S-9380II)を用いて観察した。線幅50nmの1:1ラインアンドスペースのレジストパターンを解像するときの露光量を感度(Eop)とした。

ケー・エル・イー・テンコール社製の欠陥検査装置KLA2360を用い、欠陥検査装置のピクセルサイズを0.16μmに、また閾値を20に設定して、ランダムモードで測定し、比較イメージとピクセル単位の重ね合わせによって生じる差異から抽出される現像欠陥を検出して、単位面積(1cm²)あたりの現像欠陥数を算出した。値が0.5未満のものをA、0.5以上0.7未満のものをB、0.7以上1.0未満のものをC、1.0以上のものをDとした。値が小さいほど良好な性能であることを示す。結果を下記表3に示した。

[0327]

[表3]

レジスト組成物	樹脂		光酸発生剤		酸拡散制御剤		界面活性剤		現像欠陥
	種類	量 (g)	種類	量 (g)	種類	量 (g)	種類	量 (g)	
R-1	A-1	10	C-2	1.0	B-1	0.20	W-1	0.003	A
R-2	A-1	10	C-2	1.0	B-1	0.20	W-1	0.003	A
R-3	A-1	10	C-2	1.0	B-1	0.20	W-1	0.003	A
R-4	A-2	10	C-2	1.0	B-2	0.20	W-5	0.003	A
R-5	A-2	10	C-2	1.0	B-3	0.20	W-3	0.003	A
R-6	A-2	10	C-2	1.0	B-4	0.20	W-6	0.003	A
R-7	A-1 /A-2	5 /5	C-2	1.0	B-5	0.20	W-2	0.003	A
R-8	A-2	10	B-6	1.0	D-1	0.20	W-4	0.003	A
R-9	A-3	10	B-7	1.0	D-1	0.20	W-2	0.003	A
R-10	A-3	10	B-8	1.0	D-2	0.20	W-1	0.003	A
R-11	A-1	10	C-2	1.0	B-1	0.20	W-1	0.003	A
R-12	A-3	10	B-6 /B-7	0.5 /0.5	D-2	0.20	W-1	0.003	A
R-13	A-2	10	C-2	1.0	B-1 /B-2	0.10 /0.10	W-4	0.003	A
R-14	A-1	10	C-2	1.0	B-1	0.20	W-1	0.003	A
R-15	A-1	10	C-2	1.0	B-1	0.20	W-1	0.003	A
RX-1	A-1	10	C-2	1.0	B-1	0.20	W-1	0.003	C
RX-2	A-1	10	C-2	1.0	B-1	0.20	W-1	0.003	C
RX-3	A-1	10	C-2	1.0	B-1	0.20	W-1	0.003	C

[0328] (実施例 2-1 ~ 2-6 及び比較例 2-1)

<レジスト組成物の製造>

下記調液方法 3 又は 4 により、レジスト組成物 (Q-1 ~ Q-6 及び QX-1) を製造した。

[0329] (調液方法 3)

下記表 4 の「使用した溶液」欄に記載された溶液と、「添加した固形物質」欄に記載された固形物質と、「添加した溶剤」欄に記載された溶剤 (各溶剤を下記表 4 に示した質量比で含む混合溶剤) を、アイセロ社製の容積 1 L

クリーンボトル（商品名AC-1L）に投入し、サイズ2.5cmのフットボール型攪拌子（材質PTFE）及びマグネチックスターラーを用いて、固形物質を溶剤に溶解させ、固形分濃度2.7質量%の溶液を調製した。この溶液を0.02 μ mのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、レジスト組成物を得た。

[0330]（調液方法4）

下記表4の「使用した溶液」欄に記載された溶液と、「添加した固形物質」欄に記載された固形物質と、「添加した溶剤」欄に記載された溶剤（各溶剤を下記表4に示した質量比で含む混合溶剤）を、フロンケミカル社製の容積500mL PTFEセパラブルフラスコに投入し、PTFE攪拌羽（形状：半月型、サイズ：4cm）を用いて攪拌することにより、固形物質を溶剤に溶解させ、固形分濃度2.7質量%の溶液を調製した。この溶液を0.02 μ mのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、レジスト組成物を得た。

[0331] なお、下記表4の「使用した溶液」欄に記載された溶液と、「添加した固形物質」欄に記載された固形物質の添加量は、レジスト組成物に含まれる各成分の質量が、下記表5に記載した「量（g）」欄に記載した値になるように調整した。また、下記表4の「添加した溶剤」欄に記載された溶剤の添加量は、レジスト組成物の固形分濃度が2.7質量%になるように調整した。

[0332]

[表4]

	レジスト組成物	調液方法	使用した溶液	添加した固形物質				添加した溶剤	
								種類	質量比
実施例2-1	Q-1	3	B-1-2	A-4	C-1	E-1	W-1	SL-1 /SL-5	60/40
実施例2-2	Q-2	3	B-6-1	A-5	D-1	E-2	W-1	SL-1 /SL-7	60/40
実施例2-3	Q-3	4	B-7-1	A-5	D-1	E-2	W-1	SL-1 /SL-3	70/30
実施例2-4	Q-4	4	B-8-1	A-4 /A-5	D-1	E-2	W-5	SL-1 /SL-5	70/30
実施例2-5	Q-5	4	B-7-1 /B-8-1	A-5	D-1	E-2	W-1	SL-1 /SL-3	70/30
実施例2-6	Q-6	4	B-2-1	A-5	C-1	E-1 /E-2	W-1	SL-1 /SL-9	60/40
比較例2-1	QX-1	3	B-1-4	A-4	C-1	E-1	W-1	SL-1 /SL-5	60/40

[0333] <レジスト組成物の塗布及びレジスト膜の形成>

製造したレジスト組成物を、予めヘキサメチルジシラザン（HMDS）処理を施した6インチSi（シリコン）ウェハ上に東京エレクトロン製スピナーMark 8を用いて塗布し、130℃、300秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚100nmのレジスト膜を得た。

なお、上記Siウェハをクロム基板に変更しても、同様の結果が得られるものである。

[0334] <パターン形成方法（2）：EB露光、アルカリ現像（ネガ）>

上記で得られたレジスト膜が形成されたウェハを、電子線描画装置（株）アドバンテスト製；F7000S、加速電圧50keV）を用いて、パターン照射を行った。この際、1：1のラインアンドスペースが形成されるように描画を行った。電子線描画後、100℃、60秒ホットプレート上で加熱し、現像液として2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド（TMAH）水溶液を用いて60秒間浸漬した後、30秒間、水でリンスして乾燥した。その後、4000rpmの回転数で30秒間ウェハを回転させた後、95℃で60秒間ベークを行い乾燥した。

[0335] <現像欠陥の評価>

実施例 1-1~1-15 及び比較例 1-1~1-3 と同様の方法で現像欠陥を評価した。結果を下記表 5 に示した。

[0336] [表5]

レジスト組成物	樹脂		光酸発生剤		酸拡散制御剤		架橋剤		界面活性剤		現像欠陥
	種類	量 (g)	種類	量 (g)	種類	量 (g)	種類	量 (g)	種類	量 (g)	
Q-1	A-4	10	C-1	1.0	B-1	0.20	E-1	3.0	W-1	0.003	A
Q-2	A-5	10	B-6	1.0	D-1	0.20	E-2	3.0	W-1	0.003	A
Q-3	A-5	10	B-7	1.0	D-1	0.20	E-2	3.0	W-1	0.003	A
Q-4	A-4 /A-5	4 /6	B-8	1.0	D-1	0.20	E-2	3.0	W-5	0.003	A
Q-5	A-5	10	B-7 /B-8	0.5 /0.5	D-1	0.20	E-2	3.0	W-1	0.003	A
Q-6	A-5	10	C-1	1.0	B-2	0.20	E-1 /E-2	1.0 /2.0	W-1	0.003	A
QX-1	A-4	10	C-1	1.0	B-1	0.20	E-1	3.0	W-1	0.003	C

[0337] (実施例 3-1~3-7 及び比較例 3-1)

<レジスト組成物の製造>

下記調液方法 5 又は 6 により、レジスト組成物 (T-1~T-7 及び TX-1) を製造した。

[0338] (調液方法 5)

下記表 6 の「使用した溶液」欄に記載された溶液と、「添加した固形物質」欄に記載された固形物質と、「添加した溶剤」欄に記載された溶剤 (各溶剤を下記表 6 に示した質量比で含む混合溶剤) を、アイセロ社製の容積 1 L クリーンボトル (商品名 AC-1 L) に投入し、サイズ 2.5 cm のフットボール型攪拌子 (材質 PTFE) 及びマグネチックスターラーを用いて、固形物質を溶剤に溶解させ、固形分濃度 2.7 質量% の溶液を調製した。この溶液を 0.02 μ m のポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、レジスト組成物を得た。

[0339] (調液方法 6)

下記表6の「使用した溶液」欄に記載された溶液と、「添加した固形物質」欄に記載された固形物質と、「添加した溶剤」欄に記載された溶剤（各溶剤を下記表6に示した質量比で含む混合溶剤）を、フロンケミカル社製の容積500mL PTFEセパブルフラスコに投入し、PTFE攪拌羽（形状：半月型、サイズ：4cm）を用いて攪拌することにより、固形物質を溶剤に溶解させ、固形分濃度2.7質量%の溶液を調製した。この溶液を0.02μmのポアサイズを有するポリエチレンフィルターでろ過して、レジスト組成物を得た。

[0340] なお、下記表6の「使用した溶液」欄に記載された溶液と、「添加した固形物質」欄に記載された固形物質の添加量は、レジスト組成物に含まれる各成分の質量が、下記表7に記載した「量（g）」欄に記載した値になるように調整した。また、下記表6の「添加した溶剤」欄に記載された溶剤の添加量は、レジスト組成物の固形分濃度が2.7質量%になるように調整した。

[0341] [表6]

	レジスト組成物	調液方法	使用した溶液	添加した固形物質			添加した溶剤	
							種類	質量比
実施例3-1	T-1	5	B-1-3	A-3	C-1	W-1	SL-1 /SL-5	60/40
実施例3-2	T-2	5	B-7-1	A-3	D-1	W-1	SL-1 /SL-5	60/40
実施例3-3	T-3	5	B-8-1	A-3	D-2	W-1	SL-1 /SL-9	60/40
実施例3-4	T-4	6	B-1-2	A-2 /A-3	C-1	W-1	SL-2 /SL-6	70/30
実施例3-5	T-5	6	B-6-1	A-3	D-2	W-5	SL-1 /SL-4	60/40
実施例3-6	T-6	5	B-7-1 /B-8-1 /B-1-2	A-3	W-1	-	SL-2 /SL-6	70/30
実施例3-7	T-7	5	B-1-2 /B-2-1	A-3	C-1	W-4	SL-1 /SL-4	60/40
比較例3-1	TX-1	5	B-1-5	A-3	C-1	W-1	SL-1 /SL-5	60/40

[0342] <レジスト組成物の塗布及びレジスト膜の形成>

製造したレジスト組成物を、予めヘキサメチルジシラザン（HMDS）処理を施した6インチSi（シリコン）ウェハ上に東京エレクトロン製スピナーMark 8を用いて塗布し、130℃、300秒間ホットプレート上で乾燥して、膜厚100nmのレジスト膜を得た。

なお、上記Siウェハをクロム基板に変更しても、同様の結果が得られるものである。

[0343] <パターン形成方法（3）：EUV露光、有機溶剤現像（ネガ）>

上記で得られたレジスト膜が形成されたウェハを、EUV露光装置（Exitech社製 Micro Exposure Tool、NA（開口数）0.3、Quadrupole、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36）を用い、露光マスク（ライン：スペース=1：1）を使用して、パターン露光を行った。露光後、ホットプレート上で、100℃で90秒間加熱した後、酢酸n-ブチルで30秒間現像し、これをスピンド乾燥してネガ型のパターンを得た。

[0344] <現像欠陥の評価>

実施例1-1～1-15及び比較例1-1～1-3と同様の方法で現像欠陥を評価した。結果を下記表7に示した。

[0345]

[表7]

レジスト組成物	樹脂		光酸発生剤		酸拡散制御剤		界面活性剤		現像欠陥
	種類	量 (g)	種類	量 (g)	種類	量 (g)	種類	量 (g)	
T-1	A-3	10	C-1	1.0	B-1	0.20	W-1	0.003	A
T-2	A-3	10	B-7	1.0	D-1	0.20	W-1	0.003	A
T-3	A-3	10	B-8	1.0	D-2	0.20	W-1	0.003	A
T-4	A-2 /A-3	2 /8	C-1	1.0	B-1	0.20	W-1	0.003	A
T-5	A-3	10	B-6	1.0	D-2	0.20	W-5	0.003	A
T-6	A-3	10	B-7 /B-8	0.5 /0.5	B-1	0.20	W-1	0.003	A
T-7	A-3	10	C-1	1.0	B-1 /B-2	0.10 /0.10	W-4	0.003	A
TX-1	A-3	10	C-1	1.0	B-1	0.20	W-1	0.003	C

[0346] 上記結果から、実施例の溶液の製造方法で製造した溶液を用いて製造したレジスト組成物は、パターン形成に用いた際に現像欠陥の発生を抑制できることが分かった。

産業上の利用可能性

[0347] 本発明により、パターン形成に用いた際に、現像欠陥の発生を抑制できるレジスト組成物の調製に用いることができる、溶液の製造方法、上記レジスト組成物の製造方法、上記レジスト組成物の製造方法により製造したレジスト組成物を用いたパターン形成方法及び電子デバイスの製造方法を提供することができる。

[0348] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2023年3月20日出願の日本特許出願（特願2023-044470）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 1種以上の固形物質を溶剤に溶解してなる溶液の製造方法であって

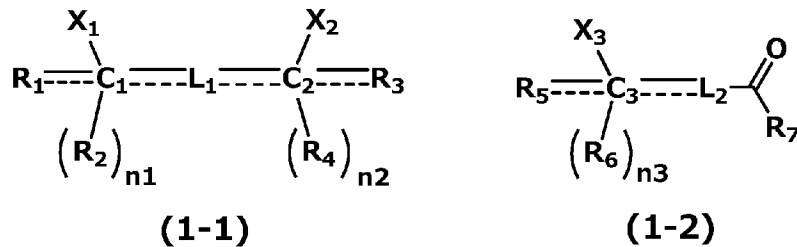
、

前記1種以上の固形物質は、レジスト組成物の成分として用いられるものであり、

内壁表面の少なくとも一部に樹脂を含む容器に、前記1種以上の固形物質と前記溶剤とを入れ、前記1種以上の固形物質からなる固形分の一部又は全部を溶解させる工程を有する、溶液の製造方法。

[請求項2] 前記溶剤が、下記式(1-1)で表される化合物及び下記式(1-2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1に記載の溶液の製造方法。

[化1]



式(1-1)中、 X_1 及び X_2 はそれぞれ独立にヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、 $-N(R_x)_2$ 、 $-NR_aCOR_b$ 、チオール基又はチオアルコキシ基を表す。 R_x は水素原子又は有機基を表す。2つの R_x は同一でも異なってもよい。 R_a は水素原子又は有機基を表す。 R_b 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、アルコキシ基、 $-N(R_c)_2$ 又はチオアルコキシ基を表す。 R_c は水素原子又は有機基を表す。2つの R_c は同一でも異なってもよい。 C_1 及び C_2 はそれぞれ独立に sp^3 炭素又は sp^2 炭素を表す。 L_1 は単結合、二重結合、芳香族性炭素-炭素結合又は炭素数2以下の連結基を表す。 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に水素原子又は有機基を表す。 X_1 、 X_2 、 $R_1 \sim R_4$ 及び L_1 の

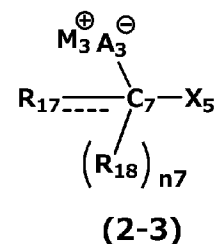
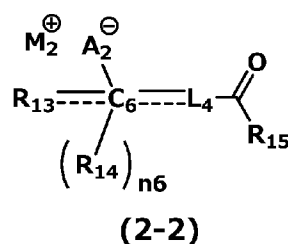
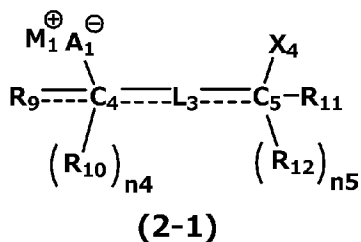
うち少なくとも2つが互いに結合して環を形成していてもよい。 n_1 は0又は1を表す。ただし、 C_1 が sp^2 炭素の場合、 n_1 は0であり、 C_1 が sp^3 炭素の場合、 n_1 は1である。 n_2 は0又は1を表す。ただし、 C_2 が sp^2 炭素の場合、 n_2 は0であり、 C_2 が sp^3 炭素の場合、 n_2 は1である。

式(1-2)中、 X_3 はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、 $-N(R_x)_2$ 、 $-NR_aCOR_b$ 、チオール基又はチオアルコキシ基を表す。 C_3 は sp^3 炭素又は sp^2 炭素を表す。 R_x は水素原子又は有機基を表す。2つの R_x は同一でも異なってもよい。 R_a は水素原子又は有機基を表す。 R_b 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、アルコキシ基、 $-N(R_c)_2$ 又はチオアルコキシ基を表す。 R_c は水素原子又は有機基を表す。2つの R_c は同一でも異なってもよい。 L_2 は単結合、二重結合、芳香族性炭素-炭素結合又は炭素数2以下の連結基を表す。 R_5 及び R_6 はそれぞれ独立に水素原子又は有機基を表す。 R_7 は水素原子、アルキル基、アリール基、 $-OH$ 又は $-OR_8$ を表す。 R_8 は有機基を表す。 X_3 、 $R_5 \sim R_8$ 及び L_2 のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成していてもよい。 n_3 は0又は1を表す。ただし、 C_3 が sp^2 炭素の場合、 n_3 は0であり、 C_3 が sp^3 炭素の場合、 n_3 は1である。

[請求項3] 前記固形物質が、塩構造を有する化合物を含む、請求項1に記載の溶液の製造方法。

[請求項4] 前記塩構造を有する化合物が、下記式(2-1)で表される化合物、下記式(2-2)で表される化合物及び下記式(2-3)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項3に記載の溶液の製造方法。

[化2]



式(2-1)中、 M_1^+ は有機カチオンを表す。 A_1^- は酸の残基を表す。 X_4 はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、 $-\text{N}(\text{R}_x)_2$ 、 $-\text{NR}_a\text{COR}_b$ 、チオール基又はチオアルコキシ基を表す。 C_4 及び C_5 はそれぞれ独立に sp^3 炭素又は sp^2 炭素を表す。 R_x は水素原子又は有機基を表す。2つの R_x は同一でも異なってもよい。 R_a は水素原子又は有機基を表す。 R_b 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、アルコキシ基、 $-\text{N}(\text{R}_c)_2$ 又はチオアルコキシ基を表す。 R_c は水素原子又は有機基を表す。2つの R_c は同一でも異なってもよい。 L_3 は単結合、二重結合、芳香族性炭素-炭素結合又は炭素数2以下の連結基を表す。 $\text{R}_9 \sim \text{R}_{12}$ はそれぞれ独立に水素原子又は有機基を表す。 X_4 、 $\text{R}_9 \sim \text{R}_{12}$ 及び L_3 のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成していてもよい。 n_4 は0又は1を表す。ただし、 C_4 が sp^2 炭素の場合、 n_4 は0であり、 C_4 が sp^3 炭素の場合、 n_4 は1である。 n_5 は0又は1を表す。ただし、 C_5 が sp^2 炭素の場合、 n_5 は0であり、 C_5 が sp^3 炭素の場合、 n_5 は1である。

式(2-2)中、 M_2^+ は有機カチオンを表す。 A_2^- は酸の残基を表す。 L_4 は単結合、二重結合、芳香族性炭素-炭素結合又は炭素数2以下の連結基を表す。 C_6 は sp^3 炭素又は sp^2 炭素を表す。 R_{13} 及び R_{14} はそれぞれ独立に水素原子又は有機基を表す。 R_{15} は水素原子、アルキル基、アリール基、 $-\text{OH}$ 又は $-\text{OR}_{16}$ を表す。 R_{16} は有機基を表す。 $\text{R}_{13} \sim \text{R}_{16}$ 及び L_4 のうち少なくとも2つが互いに

結合して環を形成していてもよい。 n_6 は0又は1を表す。ただし、 C_6 が sp^2 炭素の場合、 n_6 は0であり、 C_6 が sp^3 炭素の場合、 n_6 は1である。

式(2-3)中、 M_3^+ は有機カチオンを表す。 A_3^- は酸の残基を表す。 X_5 はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、 $-N(R_x)_2$ 、 $-NR_aCOR_b$ 、チオール基又はチオアルコキシ基を表す。 R_x は水素原子又は有機基を表す。2つの R_x は同一でも異なってもよい。 R_a は水素原子又は有機基を表す。 R_b 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、アルコキシ基、 $-N(R_c)_2$ 又はチオアルコキシ基を表す。 R_c は水素原子又は有機基を表す。2つの R_c は同一でも異なってもよい。 C_7 は sp^3 炭素又は sp^2 炭素を表す。 R_{17} 及び R_{18} はそれぞれ独立に水素原子又は有機基を表す。 X_5 、 R_{17} 及び R_{18} のうち少なくとも2つが互いに結合して環を形成していてもよい。 n_7 は0又は1を表す。ただし、 C_7 が sp^2 炭素の場合、 n_7 は0であり、 C_7 が sp^3 炭素の場合、 n_7 は1である。

- [請求項5] 前記容器が、携行可能な容器である、請求項1に記載の溶液の製造方法。
- [請求項6] 前記容器の容積が1 L以上である、請求項5に記載の溶液の製造方法。
- [請求項7] 内壁表面の少なくとも一部に樹脂を含む容器に、レジスト組成物の成分として用いられる1種以上の固形物質と溶剤とを入れ、前記1種以上の固形物質からなる固形分の一部又は全部を溶解させる工程を有する、レジスト組成物の製造方法。
- [請求項8] 請求項1に記載の溶液の製造方法により製造した溶液を用いてレジスト組成物を調製する、レジスト組成物の製造方法。
- [請求項9] 請求項7又は8に記載のレジスト組成物の製造方法により製造したレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成するレジスト膜形成工程と

、前記レジスト膜を露光する露光工程と、露光された前記レジスト膜を現像液を用いて現像する現像工程とを含む、パターン形成方法。

[請求項10] 請求項9に記載のパターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法

。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/009320

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G03F 7/004**(2006.01)i; **G03F 7/20**(2006.01)i; **G03F 7/038**(2006.01)i; **G03F 7/039**(2006.01)i

FI: G03F7/004 501; G03F7/039 601; G03F7/038 601; G03F7/20 501; G03F7/20 521

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004; G03F7/20; G03F7/038; G03F7/039

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-538396 A (PROMERUS LLC) 27 December 2018 (2018-12-27) claims, examples	1-3, 5-10
A		4
A	WO 2020/040034 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 27 February 2020 (2020-02-27) claims	1-10
A	WO 2019/188595 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 03 October 2019 (2019-10-03) claims	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 April 2024

Date of mailing of the international search report

14 May 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/009320

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-538396	A	27 December 2018	US 2017/0153546 A1 claims, examples	
				TW 201730673 A	
				KR 10-2018-0088652 A	

WO	2020/040034	A1	27 February 2020	KR 10-2021-0032486 A	
				TW 202026764 A	

WO	2019/188595	A1	03 October 2019	US 2021/0011378 A1 claims	
				KR 10-2020-0122354 A	
				CN 111902773 A	
				TW 201940970 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i FI: G03F7/004 501; G03F7/039 601; G03F7/038 601; G03F7/20 501; G03F7/20 521		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G03F7/004; G03F7/20; G03F7/038; G03F7/039 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2018-538396 A（プロメラス， エルエルシー） 27.12.2018（2018 - 12 - 27） 特許請求の範囲、各実施例	1-3, 5-10 4
A	WO 2020/040034 A1（富士フイルム株式会社） 27.02.2020（2020 - 02 - 27） 請求の範囲	1-10
A	WO 2019/188595 A1（富士フイルム株式会社） 03.10.2019（2019 - 10 - 03） 請求の範囲	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	03.04.2024	国際調査報告の発送日 14.05.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 川口 真隆 2C 3809 電話番号 03-3581-1101 内線 3221	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/009320

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-538396	A	27.12.2018	US	2017/0153546	A1	
				Claims, Examples			
				TW	201730673	A	
				KR	10-2018-0088652	A	

WO	2020/040034	A1	27.02.2020	KR	10-2021-0032486	A	
				TW	202026764	A	

WO	2019/188595	A1	03.10.2019	US	2021/0011378	A1	
				Claims			
				KR	10-2020-0122354	A	
				CN	111902773	A	
				TW	201940970	A	
