

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2018年3月8日(08.03.2018)



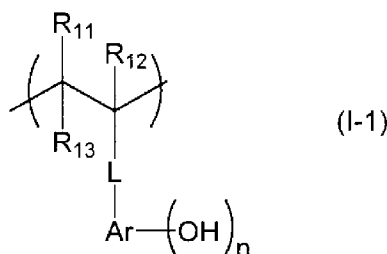
(10) 国際公開番号

WO 2018/043255 A1

- (51) 国際特許分類:  
G03F 7/038 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/030178
- (22) 国際出願日: 2017年8月23日(23.08.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2016-169385 2016年8月31日(31.08.2016) 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: 二橋 亘 (NIHASHI, Wataru); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 古谷 創 (FURUTANI, Hajime); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 金子 明弘 (KANEKO, Akihiro); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 椿 英明 (TSUBAKI, Hideaki); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 平野 修史 (HIRANO, Shuji); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 蔵田 昌俊, 外 (KURATA, Masatoshi et al.); 〒1050014 東京都港区芝三丁目2番1号 セレスティン芝三井ビルディング1階 鈴榮特許総合事務所内 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,

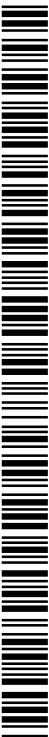
(54) Title: ACTIVE RAY-SENSITIVE OR RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, PATTERN FORMATION METHOD, AND ELECTRONIC DEVICE PRODUCTION METHOD

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



(57) Abstract: The present invention provides an active ray-sensitive or radiation-sensitive resin composition that comprises a resin and a compound capable of generating an acid upon irradiation with an active ray or radiation. The resin contains a repeating unit (a) represented by general formula (I-1) and a repeating unit (b) capable of forming a polar group as a result of desorption of a protecting group including a single ring by the action of an acid. (In the formula, R<sub>11</sub> and R<sub>12</sub> each independently represent a hydrogen atom or an alkyl group. R<sub>13</sub> represents a hydrogen atom or an alkyl group, or a single bond or an alkylene group, and forms a ring by binding with L or Ar in the formula. L represents a single bond or a divalent linking group. Ar represents an aromatic ring. "n" represents an integer of 2 or more.)

(57) 要約: 樹脂と、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物とを含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が提供される。上記樹脂は、下記一般式 (I-1) により表される繰り返し単位 (a) と、酸の作用により単環を含む保護基が脱離して極性基を生じる基を有する繰り返し単位 (b) を含む。(式中、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。R<sub>13</sub>は、水素原子又はアルキル基を表すか、もしくは、単結合又はアルキレン基であり、且つ、式中のL又はArに結合して環を形成している。Lは、単結合又は2価の連結基を表す。Arは、芳香環を表す。nは、2以上の整数を表す。)



WO 2018/043255 A1

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

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

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、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、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、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。

[0002] より詳細には、本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶及びサーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにはその他のフォトファブリケーションのリソグラフィー工程などに使用される感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物、パターン形成方法、及びこのパターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法に関する。

### 背景技術

[0003] 従来、IC (Integrated Circuit、集積回路) やLSI (Large Scale Integrated circuit、大規模集積回路) 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、サブミクロン領域や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等の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る(例えば、特開平8-337616号公報及び特開2000-267280号公報を参照)。更には、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線やX線、あるいはEUV光(Extreme Ultra Violet、極紫外線)を用いたリソグラフィーも開発が進んでいる(例えば、特開2005-275282号公報を参照)。

[0004] 各種電子機器の高機能化が求められており、それに伴い微細加工に使用されるレジストパターンのより一層の特性向上が求められているが、解像性、

ラインウィズラフネス (Line width roughness:LWR) 等のラフネス特性及び露光ラチチュード (Exposure Latitude:EL) を、昨今要求されるレベルにおいて、同時に満たすことは困難であった。

[0005] 更に、レジスト膜を、特に、EUV光により露光する場合には、露光が、通常、真空下で行われるため、露光部中の反応物等に由来するガスがレジスト膜から発生しやすい傾向となるが、このようなガスは、露光機を損傷する恐れもある。

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記実情に鑑みて、高い次元で解像性、ラフネス特性、露光ラチチュード及びアウトガス性能の全てに優れたパターンを形成することが可能な感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物及びパターン形成方法を提供することを目的と。更に、本発明は、上記パターン形成方法を含む電子デバイスの製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物のベース樹脂として、フェノール性水酸基を2つ以上有する特定の繰り返し単位 (a) と、特定構造の保護基で保護された酸分解性基を有する繰り返し単位 (b) とを含む樹脂 (以下、樹脂 (A) という。) を用いることにより、上記課題を解決できることを見出した。

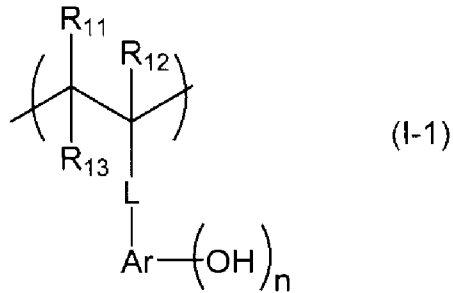
本発明は、一形態において、以下の通りである。

[0008] [1]

下記一般式 (I-1) により表される繰り返し単位 (a) と、酸の作用により単環を含む保護基が脱離して極性基を生じる基を有する繰り返し単位 (b) を含む樹脂と、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0009]

[化1]



[0010] 式中、

$\text{R}_{11}$ 及び $\text{R}_{12}$ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

$\text{R}_{13}$ は、水素原子又はアルキル基を表すか、もしくは、単結合又はアルキレン基であり、且つ、式中の $\text{L}$ 又は $\text{Ar}$ に結合して環を形成している。

$\text{L}$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$\text{Ar}$ は、芳香環を表す。

$n$ は、2以上の整数を表す。

[0011] [2]

繰り返し単位 (b) において、上記保護基が脱離して発生する上記極性基がカルボキシル基である、[1]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0012] [3]

繰り返し単位 (b) において、上記保護基が含む上記単環が、単環式炭化水素基である、[1]又は[2]に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0013] [4]

一般式 (1-1) において、 $\text{Ar}$ はベンゼン環であり、 $n$ は2~5の整数である、[1]~[3]のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0014] [5]

一般式 (1-1) において、 $n=2$ 又は $3$ である、[1]~[4]のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0015] [6]

一般式 (1-1) において、L は単結合又はエステル結合である、[1] ~ [5] のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

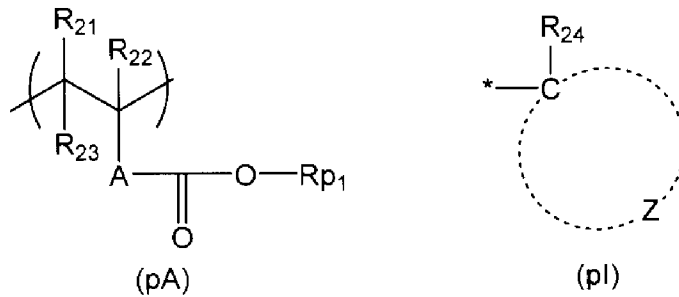
[0016] [7]

一般式 (1-1) で表される繰り返し単位 (a) が、上記樹脂中の全繰り返し単位に対し、5 ~ 60 モル%含まれる、[1] ~ [6] のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0017] [8]

繰り返し単位 (b) が下記一般式 (pA) で表される、[1] ~ [7] のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0018] [化2]



[0019] 一般式 (pA) 中、

$R_{21}$ 、 $R_{22}$  及び  $R_{23}$  は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

A は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

$R_{p1}$  は、一般式 (pI) により表される基を表す。

一般式 (pI) 中、

$R_{24}$  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、*sec*-ブチル基又は *tert*-ブチル基を表す。

Z は、式中の炭素原子と共に単環のシクロアルキル基を形成するのに必要な原子団を表す。

\* は、一般式 (pA) により表される繰り返し単位の残部との連結部を表す。

[0020] [ 9 ]

一般式 ( p A ) において、 A が単結合である、 [ 8 ] に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0021] [ 1 0 ]

一般式 ( p A ) において、 Z が式中の炭素原子と共に形成する上記シクロアルキル基の炭素数が 5 ~ 1 0 個である、 [ 8 ] 又は [ 9 ] に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0022] [ 1 1 ]

[ 1 ] ~ [ 1 0 ] のいずれかに記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を含む感活性光線性又は感放射線性膜を形成すること、

上記感活性光線性又は感放射線性膜を露光すること、

露光された上記感活性光線性又は感放射線性膜を現像液により現像すること、

を含むパターン形成方法。

[0023] [ 1 2 ]

上記現像液が有機溶剤を含有する、 [ 1 1 ] に記載のパターン形成方法。

[0024] [ 1 3 ]

[ 1 1 ] 又は [ 1 2 ] 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

[0025] 本発明によれば、高い次元で解像性、ラフネス特性、露光ラチチュード及びアウトガス性能の全てに優れたパターンを形成することができる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物及びパターン形成方法を提供することができる。また、本発明によれば、上記パターン形成方法を含む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

[0026] 以下に、本発明を実施するための形態の一例を説明する。

本明細書における基及び原子団の表記において、置換又は無置換を明示し

ていない場合は、置換基を有さないものと置換基を有するものの双方が含まれるものとする。例えば、置換又は無置換を明示していない「アルキル基」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）をも包含することとする。

[0027] 本発明において「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、電子線、イオンビーム等の粒子線等を意味する。また、本発明において「光」とは、活性光線又は放射線を意味する。

[0028] また、本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、極紫外線（EUV光）などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も含まれるものとする。

[0029] 本明細書では、「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート及びメタクリレートの少なくとも1種」を意味する。また、「（メタ）アクリル酸」とは、「アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも1種」を意味する。

[0030] 本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0031] 本明細書において、樹脂の重量平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法により測定したポリスチレン換算値である。GPCは、HLC-8120（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSK gel Multipore HXL-M（東ソー（株）製、7.8mm ID×30.0cm）を、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用いた方法に準ずる事ができる。

[0032] 〔感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物〕

本発明の実施形態に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、典型的にはレジスト組成物であり、好ましくは化学増幅型レジスト組成物である。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、有機溶剤を含む現像液を使用



する有機溶剤現像用及び／又はアルカリ現像液を使用するアルカリ現像用の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物であることが好ましい。ここで、有機溶剤現像用とは、少なくとも、有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程に供される用途を意味する。アルカリ現像用とは、少なくとも、アルカリ現像液を用いて現像する工程に供される用途を意味する。

[0033] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物はポジ型レジスト組成物であっても、ネガ型レジスト組成物であってもよい。

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に適用される活性光線又は放射線は特に限定されるものではなく、例えばKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、極紫外線（EUV、Extreme Ultra Violet）、電子線（EB、Electron Beam）等を使用することができるが、電子線又は極紫外線露光用であることが好ましい。

以下、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に含有される各必須成分及び任意成分について説明する。

[0034] <樹脂（A）>

本発明の実施形態に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、ベース樹脂として、以下に示す一般式（1-1）で表される、フェノール性水酸基を2つ以上有する繰り返し単位（a）と、酸の作用により単環を含む保護基が脱離して極性基を生じる基（以下、「酸分解性基」という。）を有する繰り返し単位（b）とを含む。

[0035] これら繰り返し単位（a）と繰り返し単位（b）を組み合わせることにより、酸分解性基の脱保護反応性と、後述する化合物（B）から発生する酸（以下、「発生酸」という。）に対する拡散抑制能を高い次元で両立させることができ、その結果極めて高いレベルで解像性、EL、LWR等のラフネス特性を両立でき、さらに良好なアウトガス性能も持たせることができる。

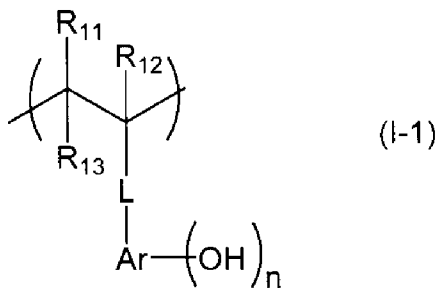
[0036] 繰り返し単位（a）が有する少なくとも2つのフェノール性水酸基により、膜の親水化による反応性の向上と、水素結合力の向上によるガラス転移温度の上昇（以下、「高Tg化」という。）で発生酸の拡散の抑制を可能にし

ている。そして、繰り返し単位（a）と組み合わせる酸分解性基を有する繰り返し単位として、同じく酸分解性基における脱保護反応性と発生酸の拡散抑制能を両立可能な単環を含む保護基で保護された酸分解性基を有する繰り返し単位（b）を選択することにより、繰り返し単位（a）の持つ優位性を最大限引き出すことができ、これにより、高次元で解像性、EL、ラフネス特性及びアウトガス性能のすべてに優れたパターンの形成を可能としていると推測している。

[0037] ー繰り返し単位(a)ー

繰り返し単位（a）は、下記一般式（I-1）で表されるフェノール性水酸基を2つ以上有する繰り返し単位である。

[0038] [化3]



[0039] 式中、

$\text{R}_{11}$ 及び $\text{R}_{12}$ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

$\text{R}_{13}$ は、水素原子又はアルキル基を表すか、もしくは、単結合又はアルキレン基であり、且つ、式中のL又はArに結合して環を形成している。

Lは、単結合又は2価の連結基を表す。

Arは、芳香環を表す。

nは、2以上の整数を表す。

[0040] 一般式（I-1）における $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$ 及び $\text{R}_{13}$ により表される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、ドデシル基など炭素数20以下のアルキル基が挙げられる。 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$ 及び $\text{R}_{13}$ により表されるアルキル基は、一形態において、炭素数8以下

のアルキル基であることが好ましく、より好ましくは炭素数3以下のアルキル基である。

[0041]  $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ により表されるアルキル基は、置換基を有していてもよい。好ましい置換基としては、例えば、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができ、置換基の炭素数は8以下が好ましい。

[0042] Lにより表される2価の連結基としては、例えば、エステル結合、 $-CONR_{64}$  ( $R_{64}$ は、水素原子又はアルキル基を表す) -、又はアルキレン基、もしくは、これらのいずれかから選択される2以上の組み合わせが挙げられる。

[0043]  $-CONR_{64}-$  ( $R_{64}$ は、水素原子又はアルキル基を表す) における $R_{64}$ のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していてもよいメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基など炭素数20以下のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数8以下のアルキル基が挙げられる。一形態において、 $-CONR_{64}-$ は $-CONH-$ が好ましい。

[0044] Lにより表されるアルキレン基としては、例えば、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、オクチレン基等の炭素数1~8個のものが挙げられる。アルキレン基は、置換基を有していてもよい。

[0045] 本発明の一形態において、Lは、単結合、エステル結合-又は $-CONH-$ が好ましく、単結合又はエステル結合がより好ましく、単結合が特に好ましい。

[0046]  $A_r$ により表される芳香環基としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環などの炭素数6~18の芳香族炭化水素環、又は、例えば、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芳香環ヘテロ環を挙げることができる。中でも、ベンゼン環、ナフタレン環が解像性の観点で好ましく、ベンゼン環が最も好ましい。

[0047] これら芳香環は置換基を有していてもよい。好ましい置換基としては、例えば、上述した $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ により表されるアルキル基の具体例；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、ブトキシ基などのアルコキシ基；フェニル基などのアリール基；等が挙げられる。

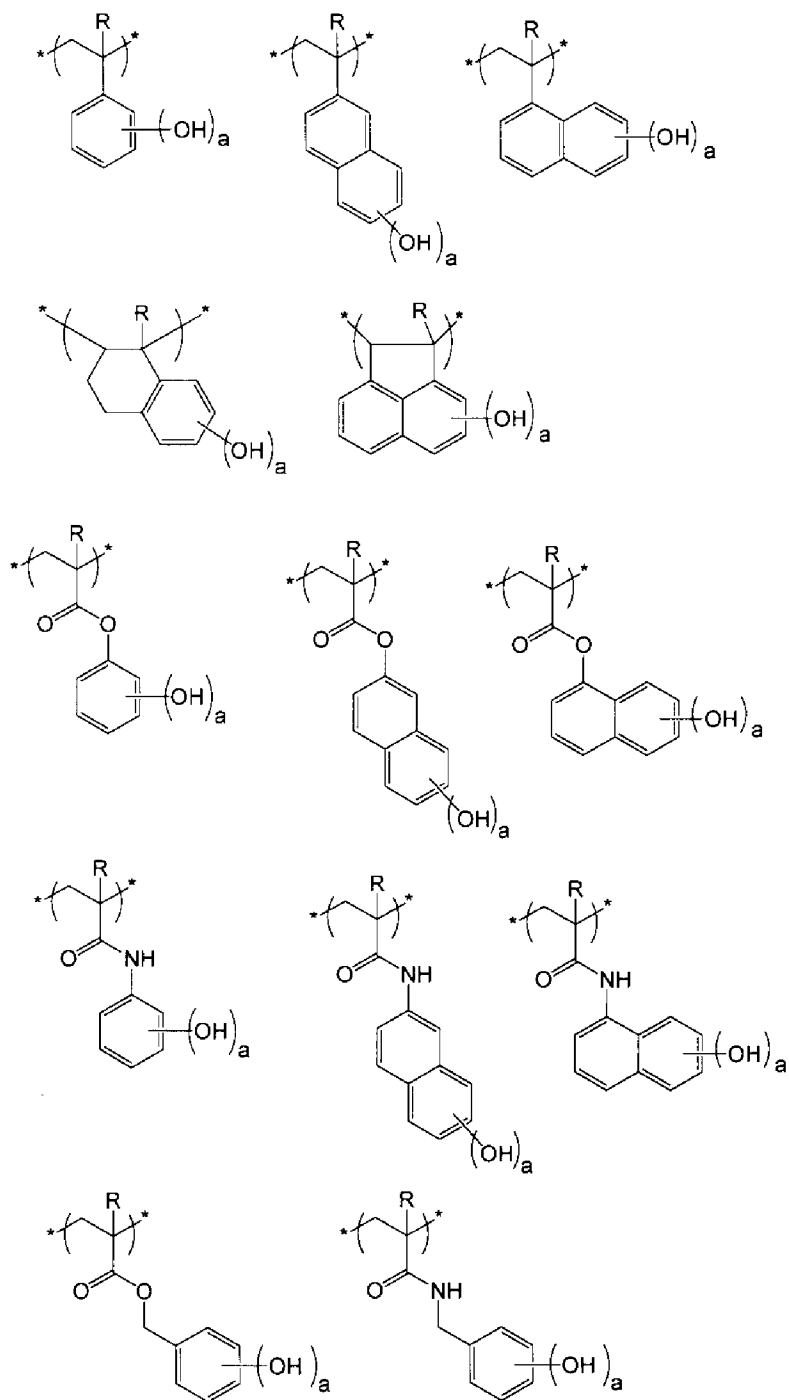
[0048]  $n$ は、2以上の整数を表し、好ましくは2以上5以下の整数を表し、より好ましくは2又は3である。

[0049] 樹脂(A)は、繰り返し単位(a)を2種以上含有してもよい。

以下、繰り返し単位(a)の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。式中、Rは水素原子又はメチル基を表し、aは2又は3を表す。

[0050]

## [化4]



[0051] 繰り返し単位 (a) の含有率 (2 種以上含有する場合は合計の含有率) は、樹脂 (A) の反応性と発生酸の拡散抑制能の両立の観点から、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、5 ~ 60 モル% が好ましく、10 ~ 50 モル% がより好ましく、20 ~ 40 モル% が更に好ましい。

[0052] -繰り返し単位 (b) -

繰り返し単位（b）は、酸の作用により単環を含む保護基が脱離して極性を生じる酸分解性基を有する繰り返し単位である。

単環を含む保護基は、多環構造を含む保護基や鎖状式の基を含む保護基と比較して、酸分解性基における高い脱保護反応性と発生酸の低拡散性の両立が可能である。多環構造を有する保護基は炭素数が増加して疎水化し、低感度化を引き起こす問題が生じやすく、一方、鎖状式基を含む保護基はT<sub>g</sub>が低下して発生酸の拡散性の助長を引き起こす問題が生じやすい。単環を含む保護基を有することにより、上述したフェノール性水酸基を2つ以上有する繰り返し単位（a）と組み合わせて使用された場合に、繰り返し単位（a）の持つ優位性を最大限引き出すことができ、高次元で解像性、EL、ラフネス特性及びアウトガス性能のすべてに優れたパターンの形成を可能とする。

[0053] ここで、繰り返し単位（b）が有する保護基に含まれる単環は、脂肪族環であり、不飽和結合を含んでいてもよい。本発明の一形態において、この単環は、炭素原子と水素原子のみからなる単環式炭化水素基であることが好ましい。

[0054] 親水性の観点から、単環を構成する炭素数は少ない方がよい。単環を構成する炭素数は、例えば5～10個が好ましく、5～8個がより好ましく、5～7個が更に好ましい。

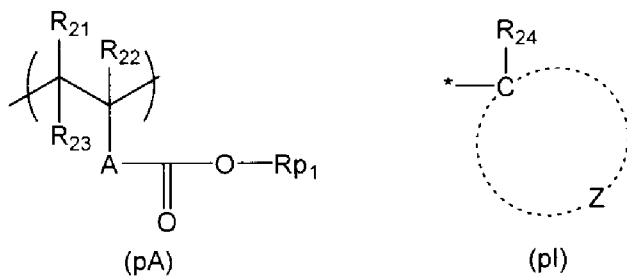
[0055] 上記単環は置換基を有していてもよく、この置換基は、炭素原子及び水素原子以外の原子を含んでいてもよい。有してもよい置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1～4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数1～4）、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（炭素数2～6）シアノ基、アミノ基、スルホンアミド基、アルキルアミド基等が挙げられる。

[0056] 繰り返し単位（b）において、酸の作用により単環式炭化水素基を含む保護基が脱離して生じる極性基としては、例えば、カルボキシル基、ベンゼンカルボン酸基、フェノール性水酸基、ヒドロキシル基等が挙げられる。本発明の一形態において、極性基はカルボキシル基であることが好ましい。

[0057] ここで、極性基がカルボキシル基であることは、樹脂（A）における高反応性と発生酸の拡散抑制能の両立の観点から好ましい。例えば、極性基がカルボキシル基であることは、極性基がフェノール性水酸基やヒドロキシル基の場合と比較して、特に露光後の  $T_g$  が高く酸の拡散抑制に優れる。また保護基と組み合わせた場合も、極性基の酸強度がより高いために脱保護反応性に優れる。

[0058] 本発明の実施形態において、繰り返し単位（b）は、例えば、下記一般式（pA）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0059] [化5]



[0060] 一般式（pA）中、

$R_{21}$ 、 $R_{22}$ 及び $R_{23}$ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

Aは、単結合又は2価の連結基を表す。

$R_{p1}$ は、一般式（pI）により表される基を表す。

一般式（pI）中、

$R_{24}$ 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、*sec*-ブチル基又は*tert*-ブチル基を表す。

$R_{24}$ は、一形態において、メチル基であることが好ましい。

Zは、式中の炭素原子と共に単環のシクロアルキル基を形成するのに必要な原子団を表す。

\*は、一般式（pA）により表される繰り返し単位の残部との連結部を表す。

[0061] 一般式（pA）における $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 及び $R_{23}$ により表されるアルキル基としては、上述した一般式（1-1）中の $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ により表される

アルキル基において例示した具体例と同様の具体例が挙げられ、好ましい具体例も同様である。

[0062]  $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 及び $R_{23}$ により表されるアルキル基は、置換基を有していてもよい。好ましい置換基としては、上述した一般式(1-1)中の $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ により表されるアルキル基が有してもよい置換基において例示した具体例と同様の具体例が挙げられる。

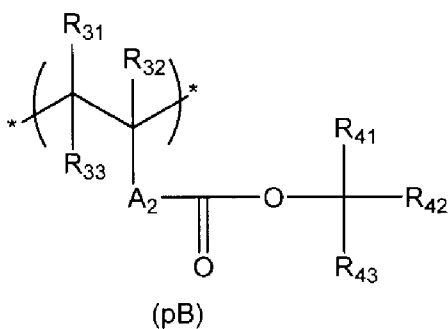
[0063] Aにより表される2価の連結基としては、例えば、アリーレン基、 $-COO-R_t-$ 基、等があげられる。式中、 $R_t$ は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

本発明の一形態において、Aは単結合であることが好ましい。

[0064] Zは、上述の通り、式中の炭素原子と共にシクロアルキル基を形成するのに必要な原子団を表す。親水性の観点から、Zが式中の炭素原子と共に形成する上記シクロアルキル基の炭素数は、5~10個であることが好ましく、5~8個であることがより好ましく、5~7個であることが更に好ましい。

[0065] 繰り返し単位(b)は、下記一般式(pB)で表される繰り返し単位であってもよい。

[0066] [化6]



[0067] 一般式(pB)中、

$R_{31}$ 、 $R_{32}$ 及び $R_{33}$ は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

$A_2$ は、単結合又は2価の連結基を表す。

$R_{41}$ 、 $R_{42}$ 及び $R_{43}$ は、各々独立に、直鎖若しくは分岐アルキル基、又は、単環若しくは多環シクロアルキル基を表す。ただし、 $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 及び $R_{43}$ の少なくとも1つは単環のシクロアルキル基を表す。



[0068] 一般式 (p B) における  $R_{31}$ 、 $R_{32}$  及び  $R_{33}$  により表されるアルキル基としては、上述した一般式 (1-1) 中の  $R_{11}$ 、 $R_{12}$  及び  $R_{13}$  により表されるアルキル基において例示した具体例と同様の具体例が挙げられ、好ましい具体例も同様である。

[0069]  $R_{31}$ 、 $R_{32}$  及び  $R_{33}$  により表されるアルキル基は、置換基を有していてもよい。好ましい置換基としては、上述した一般式 (1-1) 中の  $R_{11}$ 、 $R_{12}$  及び  $R_{13}$  により表されるアルキル基が有してもよい置換基において例示した具体例と同様の具体例が挙げられる。

[0070]  $A_2$  により表される 2 価の連結基としては、上述した一般式 (p A) 中の A により表される 2 価の連結基において例示した具体例が挙げられる。

本発明の一形態において、 $A_2$  は単結合であることが好ましい。

[0071]  $R_{41}$ 、 $R_{42}$  及び  $R_{43}$  により表される直鎖又は分岐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、 $t$ -ブチル基などの炭素数 1~4 のものが好ましい。

[0072]  $R_{41}$ 、 $R_{42}$  及び  $R_{43}$  により表される単環のシクロアルキル基は、炭素数 5~10 個のシクロアルキル基であることが好ましく、より好ましくは炭素数 5~8 個であり、更に好ましくは 5~7 個である。

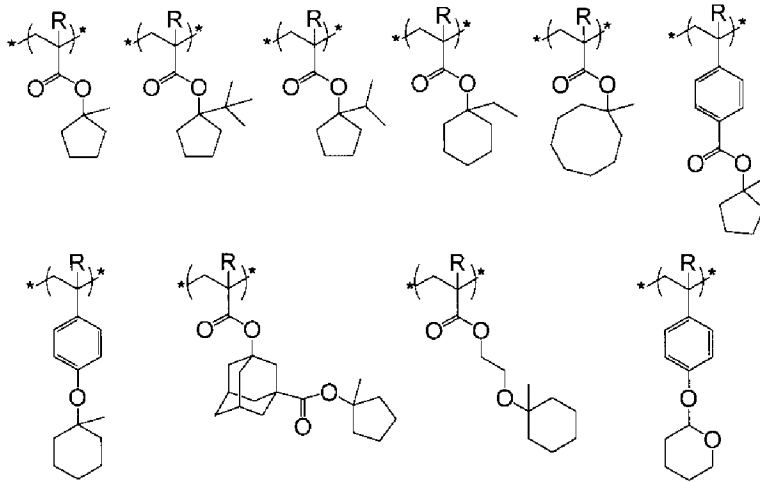
[0073]  $R_{41}$ 、 $R_{42}$  及び  $R_{43}$  により表される多環のシクロアルキル基としては、例えば、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

[0074] 樹脂 (A) は、繰返し単位 (b) を 2 種以上含有してもよい。

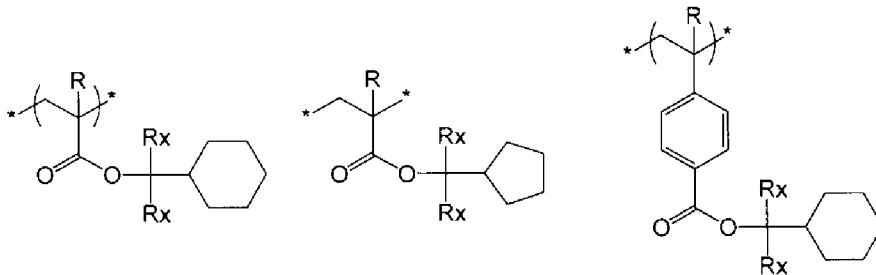
以下、繰返し単位 (b) の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。式中、R は水素原子又はメチル基を表し、 $R_x$  は各々独立に炭素数 1~4 のアルキル基を表す。

[0075]

[化7]



[0076] [化8]



[0077] 繰り返し単位 (b) の含有率 (2 種以上含有する場合は合計の含有率) は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、20~90 モル% が好ましく、25~80 モル% がより好ましく、30~70 モル% が更に好ましい。

[0078] 一他の保護基で保護された酸分解性基を有する繰り返し単位一

樹脂 (A) は、酸の作用により分解してカルボキシル基を生じる酸分解性基を有する繰り返し単位であって、上述した繰り返し単位 (b) とは異なる繰り返し単位を更に含有していてもよい。

[0079] 酸の作用により分解してカルボキシル基を生じる基を有する繰り返し単位は、カルボキシル基の水素原子が酸の作用により分解して脱離する基で置換された基を有する繰り返し単位である。

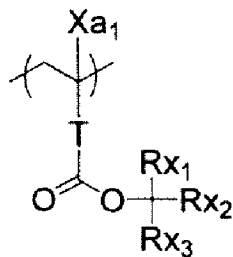
[0080] 酸で脱離する基としては、例えば、 $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$  等を挙げることができる。

[0081] 式中、 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、アルキル基、多環のシクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{36}$ と $R_{37}$ とは、互いに結合して環を形成してもよい。

[0082]  $R_{01}$ 及び $R_{02}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、多環のシクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルケニル基を表す。

[0083] 酸の作用により分解してカルボキシル基を生じる基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (A I) で表される繰り返し単位が好ましい。

[0084] [化9]



(A I)

[0085] 一般式 (A I) において、

$X_{a1}$ は、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Tは、単結合又は2価の連結基を表す。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ は、各々独立に、アルキル基（直鎖若しくは分岐）又は多環のシクロアルキル基を表す。ただし、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ の全てがアルキル基（直鎖若しくは分岐）である場合、 $R_{x1} \sim R_{x3}$ のうち少なくとも2つはメチル基であることが好ましい。

$R_{x1} \sim R_{x3}$ の2つが結合して、多環のシクロアルキル基を形成してもよい。

[0086]  $X_{a1}$ により表される、置換基を有していてもよいアルキル基としては、例えば、メチル基又は $-CH_2-R_{11}$ で表される基が挙げられる。 $R_{11}$ は、ハロゲン原子（フッ素原子など）、ヒドロキシル基又は1価の有機基を表し、例えば、炭素数5以下のアルキル基、炭素数5以下のアシル基が挙げられ、好ましくは炭素数3以下のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基である。 $X_{a1}$ は、一態様において、好ましくは水素原子、メチル基、トリフルオロ

メチル基又はヒドロキシメチル基等である。

[0087] Tの2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、 $-\text{COO}-\text{R}_t$ -基、 $-\text{O}-\text{R}_t$ -基等が挙げられる。式中、 $\text{R}_t$ は、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。

[0088] Tは、単結合、アリーレン基又は $-\text{COO}-\text{R}_t$ -基が好ましく、単結合又はアリーレン基がより好ましい。アリーレン基としては炭素数6~10のアリーレン基が好ましく、フェニレン基がより好ましい。 $\text{R}_t$ は、炭素数1~5のアルキレン基が好ましく、 $-\text{CH}_2$ -基、 $-(\text{CH}_2)_2$ -基、 $-(\text{CH}_2)_3$ -基がより好ましい。

[0089]  $\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基などの炭素数1~4のものが好ましい。

[0090]  $\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ の多環のシクロアルキル基としては、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

[0091]  $\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ の2つが結合して形成される多環のシクロアルキル基としては、ノルボルニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。

$\text{R}_{x_1} \sim \text{R}_{x_3}$ の2つが結合して形成される多環の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、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。

[0092] 上記各基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基（炭素数1~4）、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基（炭素数1~4）、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（炭素数2~6）などが挙げられ、炭素数8以下が好ましい。

[0093] 一般式(A1)で表される繰り返し単位としては、好ましくは、酸分解性(メタ)アクリル酸3級アルキルエステル系繰り返し単位( $\text{X}_{a_1}$ が水素原子又はメチル基を表し、かつ、Tが単結合を表す繰り返し単位)である。より

好ましくは、 $R \times_1 \sim R \times_3$ が各々独立に、直鎖又は分岐のアルキル基を表す繰り返し単位であり、さらに好ましくは、 $R \times_1 \sim R \times_3$ が各々独立に、直鎖のアルキル基を表す繰り返し単位である。

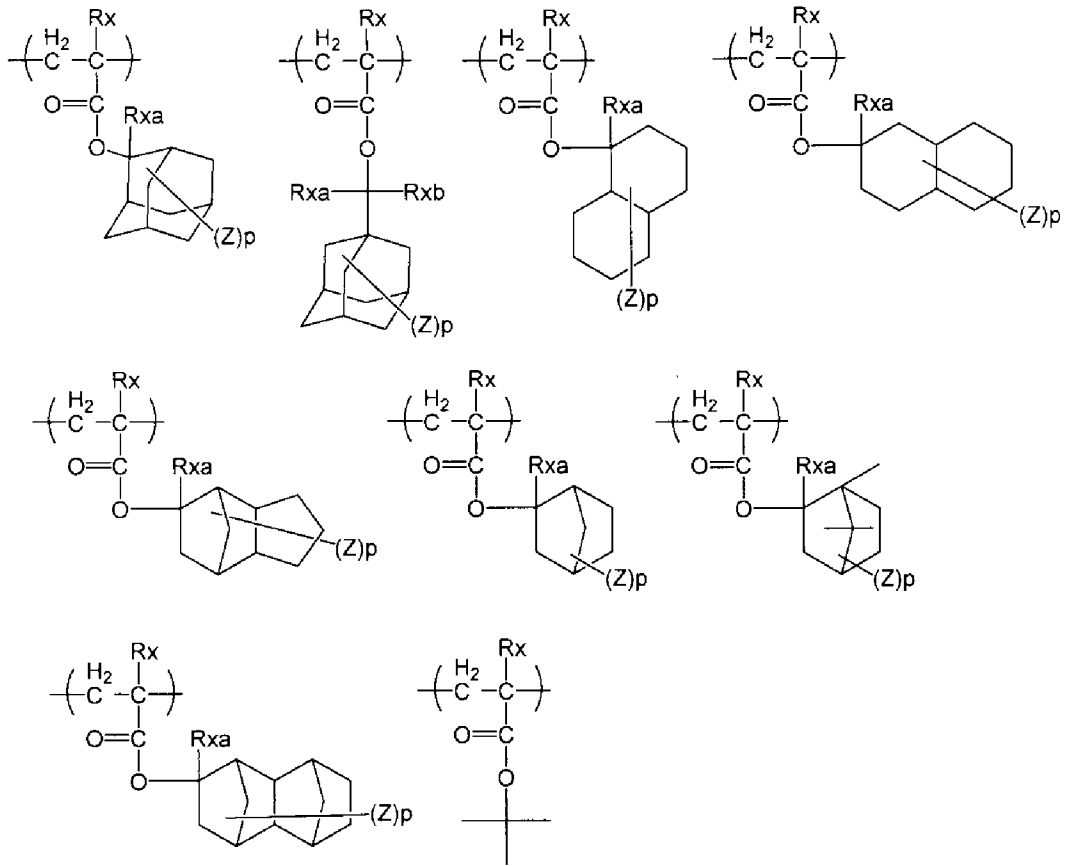
[0094] 酸の作用により分解してカルボキシル基を生じる基を有する繰り返し単位であって、繰り返し単位 (b) とは異なる繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明は、これに限定されるものではない。

[0095] 具体例中、 $R \times$ 、 $X a_1$ は、水素原子、 $CH_3$ 、 $CF_3$ 、又は $CH_2OH$ を表す。 $R \times a$ 、 $R \times b$ は各々炭素数1～4のアルキル基を表す。 $Z$ は、極性基を含む置換基を表し、複数存在する場合は各々独立である。 $p$ は0又は正の整数を表す。 $Z$ により表される極性基を含む置換基としては、例えば、水酸基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミド基又はスルホンアミド基を有する、直鎖又は分岐のアルキル基、シクロアルキル基が挙げられ、好ましくは、水酸基を有するアルキル基である。分岐状アルキル基としてはイソプロピル基が特に好ましい。

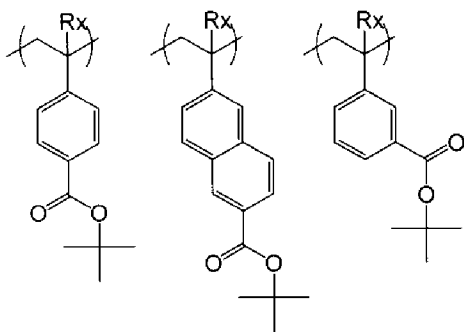
[0096] また、酸の作用により分解してカルボキシル基を生じる基を有する繰り返し単位の具体例として、特開2014-232309号公報の[0227]～[0233]に記載の具体例が援用でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0097]

[化10]



[0098] [化11]



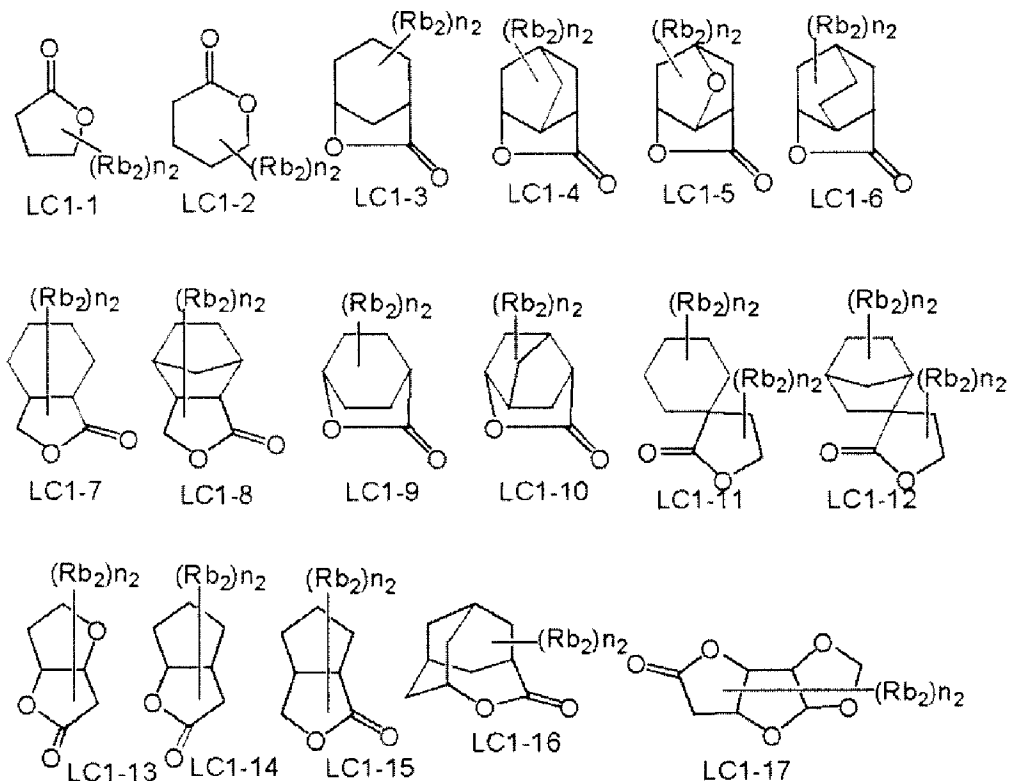
[0099] 樹脂 (A) が、酸の作用により分解してカルボキシル基を生じる基を有する繰り返し単位であって、繰り返し単位 (b) とは異なる繰り返し単位を含有する場合、その繰り返し単位の含有率は、樹脂 (A) 中の全繰り返し単位に対し、20～90モル%が好ましく、より好ましくは25～80モル%、更に好ましくは30～70モル%である。

[0100] ーラクトン構造を有する繰り返し単位ー

樹脂（A）は、さらにラクトン構造を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。

ラクトン基としては、ラクトン構造を含有していればいずれの基でも用いることができるが、好ましくは5～7員環ラクトン構造を含有する基であり、5～7員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。下記一般式（LC1-1）～（LC1-17）のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有することがより好ましい。また、ラクトン構造を有する基が主鎖に直接結合していてもよい。好ましいラクトン構造としては一般式（LC1-1）、（LC1-4）、（LC1-5）、（LC1-6）、（LC1-13）、（LC1-14）で表される基である。

[0101] [化12]

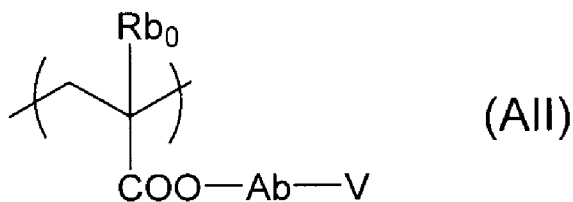


[0102] ラクトン構造部分は、置換基（ $Rb_2$ ）を有していても有していなくてもよい。好ましい置換基（ $Rb_2$ ）としては、炭素数1～8のアルキル基、炭素数4～7のシクロアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8の

アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、酸分解性基などが挙げられる。 $n_2$ は、0～4の整数を表す。 $n_2$ が2以上の時、複数存在する $R_{b_2}$ は、同一でも異なっていてもよく、また、複数存在する $R_{b_2}$ 同士が結合して環を形成してもよい。

[0103] 一般式 (LC1-1) ~ (LC1-17) のいずれかで表されるラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位としては、例えば、下記一般式 (A11) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。

[0104] [化13]



[0105] 一般式 (A11) 中、 $R_{b_0}$ は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

$R_{b_0}$ のアルキル基が有していてもよい好ましい置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が挙げられる。

$R_{b_0}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。 $R_{b_0}$ は、水素原子又はメチル基が好ましい。

$A_{b_1}$ は、単結合、アルキレン基、単環または多環の脂環炭化水素構造を有する2価の連結基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシル基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。好ましくは、単結合、 $-A_{b_1}-CO_2-$ で表される連結基である。 $A_{b_1}$ は、直鎖、分岐アルキレン基、単環または多環のシクロアルキレン基であり、好ましくは、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、ノルボルニレン基である。

$V$ は、一般式 (LC1-1) ~ (LC1-17) のうちのいずれかで示される基を表す。

[0106] ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位は、通常、光学異性体が存在するが、いずれの光学異性体を用いてもよい。また、1種の光学異性体を

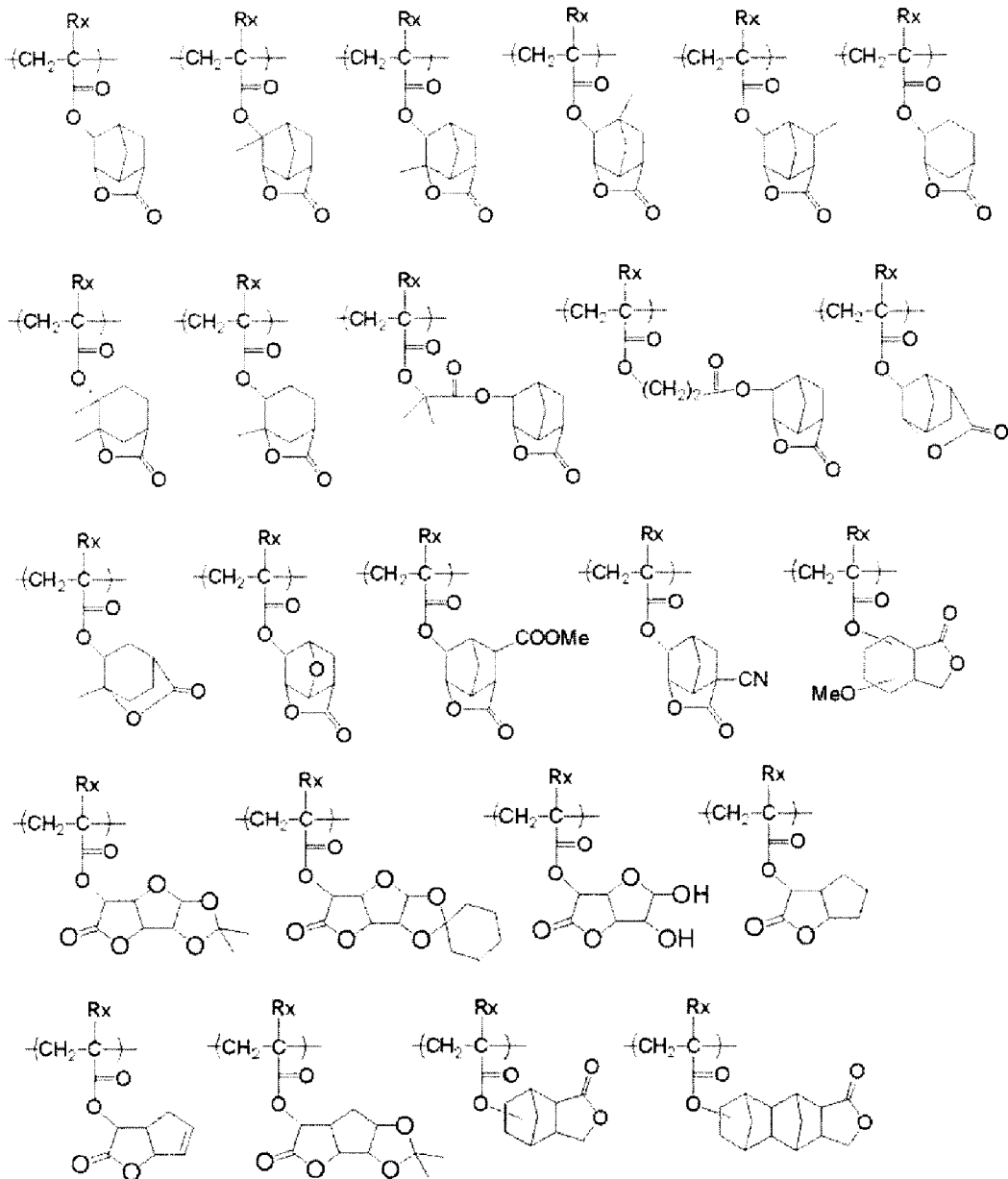


単独で用いても、複数の光学異性体を混合して用いてもよい。1種の光学異性体を主に用いる場合、その光学純度（ $e e$ ）が90以上のものが好ましく、より好ましくは95以上である。

ラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

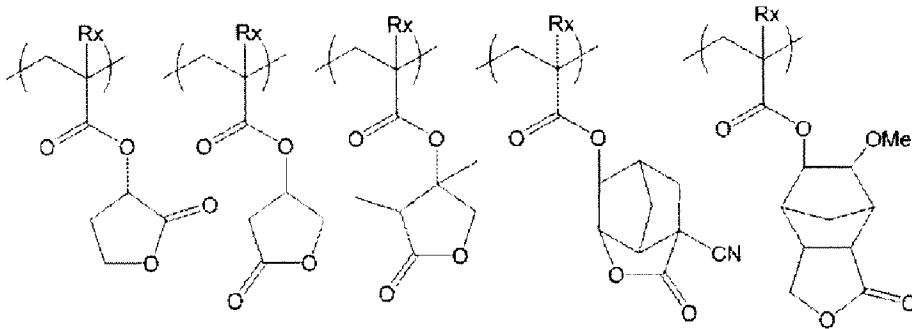
[0107] [化14]

(式中RxはH、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、またはCF<sub>3</sub>)



[0108]

[化15]



(式中、RxはH、CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>OH、またはCF<sub>3</sub>を表す。)

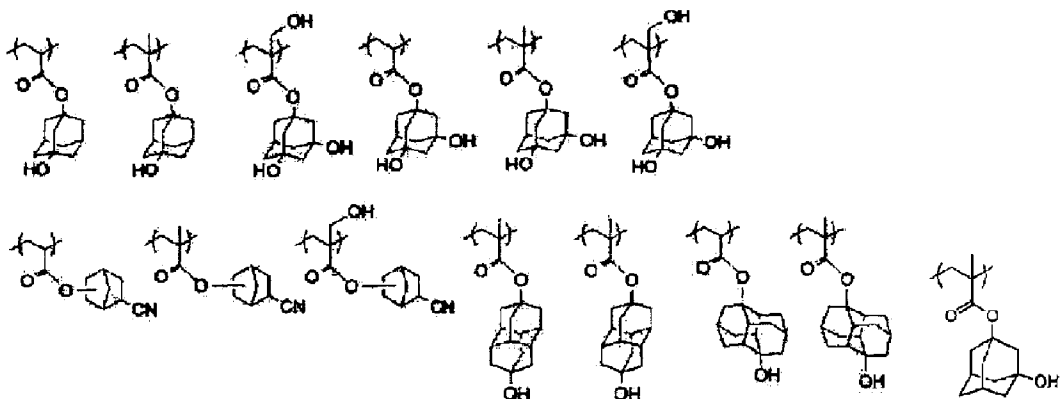
[0109] ラクトン基を有する繰り返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰り返し単位に対し、1～50モル%が好ましく、より好ましくは5～45モル%、更に好ましくは5～40モル%である。

[0110] 樹脂（A）は、極性基を有する有機基を含有する繰り返し単位、特に、極性基で置換された脂環炭化水素構造を有する繰り返し単位をさらに有することができる。

[0111] これにより基板密着性、現像液親和性が向上する。極性基で置換された脂環炭化水素構造の脂環炭化水素構造としてはアダマンチル基、ジアマンチル基、ノルボルナン基が好ましい。極性基としては水酸基、シアノ基が好ましい。

極性基を有する繰り返し単位の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0112] [化16]



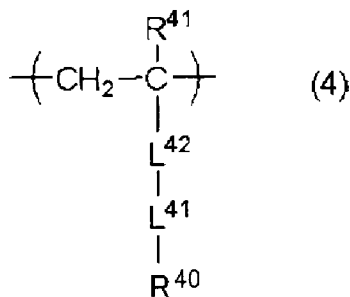
[0113] 樹脂（A）が、極性基を有する有機基を含有する繰り返し単位を有する場

合、その含有量は、樹脂（A）中の全繰返し単位に対し、1～30モル%が好ましく、より好ましくは5～25モル%、更に好ましくは5～20モル%である。

[0114] 更に、上記以外の繰返し単位として、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基（光酸発生基）を有する繰返し単位を含むこともできる。この場合、この光酸発生基を有する繰返し単位が、後述する活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B）にあたると考えることができる。

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

[0115] [化17]



[0116]  $\text{R}^{41}$ は、水素原子又はメチル基を表す。 $\text{L}^{41}$ は、単結合又は2価の連結基を表す。 $\text{L}^{42}$ は、2価の連結基を表す。 $\text{R}^{40}$ 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。

[0117] 以下に、一般式（4）で表される繰返し単位的具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

[0118] そのほか、一般式（4）で表される繰返し単位としては、例えば、特開2014-041327号公報の段落[0094]～[0105]に記載された繰返し単位が挙げられる。

[0119] 樹脂（A）が光酸発生基を有する繰返し単位を含有する場合、光酸発生基を有する繰返し単位の含有量は、樹脂（A）中の全繰返し単位に対し、1～40モル%が好ましく、より好ましくは1～35モル%、更に好ましくは1～30モル%である。

- [0120] 樹脂（A）は、常法に従って（例えばラジカル重合）合成することができる。例えば、一般的合成方法としては、モノマー種および開始剤を溶剤に溶解させ、加熱することにより重合を行う一括重合法、加熱溶剤にモノマー種と開始剤の溶液を1～10時間かけて滴下して加える滴下重合法などが挙げられ、滴下重合法が好ましい。
- [0121] 反応溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、1，4-ジオキサン、ジソプロピルエーテルなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸エチルなどのエステル溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド溶剤；後述のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンなどの本発明のレジスト組成物を溶解する溶媒；等が挙げられる。より好ましくは本発明のレジスト組成物に用いられる溶剤と同一の溶剤を用いて重合することが好ましい。これにより保存時のパーティクルの発生が抑制できる。
- [0122] 重合反応は窒素やアルゴンなど不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。重合開始剤としては市販のラジカル開始剤（アゾ系開始剤、パーオキサイドなど）を用いて重合を開始させる。ラジカル開始剤としてはアゾ系開始剤が好ましく、エステル基、シアノ基、カルボキシル基を有するアゾ系開始剤が好ましい。好ましい開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ジメチル2，2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）などが挙げられる。所望により開始剤を追加、あるいは分割で添加し、反応終了後、溶剤に投入して粉体あるいは固形回収等の方法で所望のポリマーを回収する。反応の濃度は5～50質量%であり、好ましくは10～30質量%である。反応温度は、通常10℃～150℃であり、好ましくは30℃～120℃、さらに好ましくは60～100℃である。
- [0123] 精製は、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液液抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下すること

で樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈殿法や、濾別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等の通常の方法を適用できる。

[0124] 樹脂（A）の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000～200,000であり、更に好ましくは3,000～20,000、最も好ましくは5,000～15,000である。重量平均分子量を、1,000～200,000とすることにより、耐熱性やドライエッチング耐性の劣化を防ぐことができ、且つ現像性が劣化したり、粘度が高くなって製膜性が劣化したりすることを防ぐことができる。

[0125] 樹脂（A）の重量平均分子量の特に好ましい別の形態は、GPC法によるポリスチレン換算値で3,000～9,500である。重量平均分子量を3,000～9,500にすることにより、特にレジスト残渣（以降、「スカム」ともいう）が抑制され、より良好なパターンを形成することができる。

[0126] 分散度（分子量分布）は、通常1～5であり、好ましくは1～3、更に好ましくは1.2～3.0、特に好ましくは1.2～2.0の範囲のものが使用される。分散度の小さいものほど、解像度、レジスト形状が優れ、且つレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

[0127] 本発明の実施形態に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物において、樹脂（A）の含有率は、全固形分中50～99.9質量%が好ましく、より好ましくは60～99.0質量%である。

[0128] また、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物において、樹脂（A）は、1種のみを使用してもよいし、複数種を併用してもよい。

[0129] <（B）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物>

本発明の実施形態に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、「光酸発生剤《PAG: Photo Acid Generator》」、又は「化合物（B）」ともいう）を含有する。

[0130] 光酸発生剤は、低分子化合物の形態であっても良く、重合体の一部に組み

込まれた形態であっても良い。また、低分子化合物の形態と重合体の一部に組み込まれた形態を併用しても良い。

[0131] 光酸発生剤が、低分子化合物の形態である場合、分子量が3000以下であることが好ましく、2000以下であることがより好ましく、1000以下であることが更に好ましい。

[0132] 光酸発生剤が、重合体の一部に組み込まれた形態である場合、樹脂(A)の一部に組み込まれても良く、樹脂(A)とは異なる樹脂に組み込まれても良い。

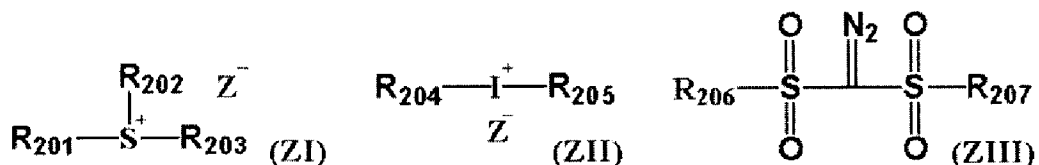
[0133] パターン断面形状調整を目的に、酸発生剤が有するフッ素原子の数は適宜調整される。フッ素原子を調整することで、レジスト膜中における酸発生剤の表面偏在性の制御が可能になる。酸発生剤が有するフッ素原子が多いほど表面に偏在する。

本発明において、光酸発生剤が、低分子化合物の形態であることが好ましい。

[0134] 光酸発生剤としては、公知のものであれば特に限定されないが、活性光線又は放射線、好ましくは電子線又は極紫外線の照射により、有機酸、例えば、スルホン酸、ビス(アルキルスルホニル)イミド、又はトリス(アルキルスルホニル)メチドの少なくともいずれかを発生する化合物が好ましい。

より好ましくは下記一般式(ZI)、(ZII)、(ZIII)で表される化合物を挙げることができる。

[0135] [化18]



[0136] 上記一般式(ZI)において、

R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub>及びR<sub>203</sub>は、各々独立に、有機基を表す。

R<sub>201</sub>、R<sub>202</sub>及びR<sub>203</sub>としての有機基の炭素数は、一般的に1~30、好ましくは1~20である。

また、 $R_{201} \sim R_{203}$ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでもよい。 $R_{201} \sim R_{203}$ の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基（例えば、ブチレン基、ペンチレン基）を挙げることができる。

Z<sup>-</sup>は、非求核性アニオン（求核反応を起こす能力が著しく低いアニオン）を表す。

[0137] 非求核性アニオンとしては、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など）、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など）、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオン等を挙げられる。

[0138] 脂肪族スルホン酸アニオン及び脂肪族カルボン酸アニオンにおける脂肪族部位は、アルキル基であってもシクロアルキル基であってもよく、好ましくは炭素数1～30の直鎖又は分岐のアルキル基及び炭素数3～30のシクロアルキル基が挙げられる。

[0139] 芳香族スルホン酸アニオン及び芳香族カルボン酸アニオンにおける芳香族基としては、好ましくは炭素数6～14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

[0140] 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。この具体例としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～15）、アルキルイミノスルホニル基（好ましくは炭素数1～15）、

アリーールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数6～20）、アルキルアリーールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数7～20）、シクロアルキルアリーールオキシスルホニル基（好ましくは炭素数10～20）、アルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数5～20）、シクロアルキルアルキルオキシアルキルオキシ基（好ましくは炭素数8～20）等を挙げることができる。各基が有するアリーール基及び環構造については、置換基として更にアルキル基（好ましくは炭素数1～15）を挙げることができる。

[0141] 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、好ましくは炭素数7～12のアラルキル基、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を挙げることができる。

[0142] 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を挙げることができる。

[0143] 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）メチドアニオンにおけるアルキル基は、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、アリーールオキシスルホニル基、シクロアルキルアリーールオキシスルホニル基等を挙げることができ、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。

[0144] 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。

[0145] その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化燐（例えば、 $\text{PF}_6^-$ ）、弗素化硼素（例えば、 $\text{BF}_4^-$ ）、弗素化アンチモン（例えば、 $\text{SbF}_6^-$ ）等を挙げることができる。

[0146] 非求核性アニオンとしては、スルホン酸の少なくとも $\alpha$ 位がフッ素原子で置換された脂肪族スルホン酸アニオン、フッ素原子又はフッ素原子を有する

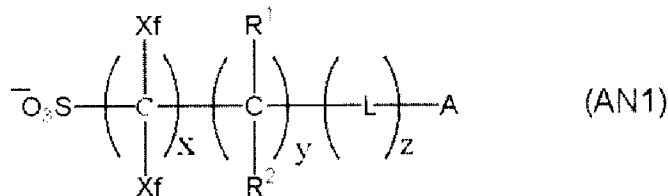


基で置換された芳香族スルホン酸アニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、アルキル基がフッ素原子で置換されたトリス（アルキルスルホニル）メチドアニオンが好ましい。非求核性アニオンとして、より好ましくはパーフロロ脂肪族スルホン酸アニオン（更に好ましくは炭素数4～8）、フッ素原子を有するベンゼンスルホン酸アニオン、更により好ましくはノナフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオン、ペンタフロロベンゼンスルホン酸アニオン、3, 5-ビス（トリフロロメチル）ベンゼンスルホン酸アニオンである。

[0147] 酸強度の観点からは、発生酸のpKaが-1以下であることが、感度向上のために好ましい。

[0148] また、非求核性アニオンとしては、以下の一般式（AN1）で表されるアニオンも好ましい態様として挙げられる。

[0149] [化19]



[0150] 式中、

Xfは、それぞれ独立に、フッ素原子、又は少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、又は、アルキル基を表し、複数存在する場合のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、それぞれ同一でも異なってもよい。

Lは、二価の連結基を表し、複数存在する場合のLは同一でも異なってもよい。

Aは、環状の有機基を表す。

xは1～20の整数を表し、yは0～10の整数を表し、zは0～10の整数を表す。

[0151] 一般式 (AN1) について、更に詳細に説明する。

X<sub>f</sub> のフッ素原子で置換されたアルキル基におけるアルキル基としては、好ましくは炭素数 1~10 であり、より好ましくは炭素数 1~4 である。また、X<sub>f</sub> のフッ素原子で置換されたアルキル基は、パーフルオロアルキル基であることが好ましい。

[0152] X<sub>f</sub> として好ましくは、フッ素原子又は炭素数 1~4 のパーフルオロアルキル基である。X<sub>f</sub> の具体的としては、フッ素原子、CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>が挙げられ、中でもフッ素原子、CF<sub>3</sub>が好ましい。特に、双方のX<sub>f</sub>がフッ素原子であることが好ましい。

[0153] R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>のアルキル基は、置換基（好ましくはフッ素原子）を有していてもよく、炭素数 1~4 のものが好ましい。更に好ましくは炭素数 1~4 のパーフルオロアルキル基である。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>の置換基を有するアルキル基の具体例としては、CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>、C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>、CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>が挙げられ、中でもCF<sub>3</sub>が好ましい。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>としては、好ましくはフッ素原子又はCF<sub>3</sub>である。

[0154] xは1~10が好ましく、1~5がより好ましい。

yは0~4が好ましく、0がより好ましい。

zは0~5が好ましく、0~3がより好ましい。

Lの2価の連結基としては特に限定されず、-COO-、-OCO-、-CO-、-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基又はこれらの複数が連結した連結基などを挙げることができ、総炭素数12以下の連結基が好ましい。このなかでも-COO-、-OCO-、-CO-、-O-が好ましく、-COO-、-OCO-がより好ましい。

- [0155] Aの環状の有機基としては、環状構造を有するものであれば特に限定されず、脂環基、アリール基、複素環基（芳香族性を有するものだけでなく、芳香族性を有さないものも含む）等が挙げられる。
- [0156] 脂環基としては、単環でも多環でもよく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などの単環のシクロアルキル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基などの多環のシクロアルキル基が好ましい。中でも、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基等の炭素数7以上のかさ高い構造を有する脂環基が、露光後加熱工程での膜中拡散性を抑制でき、M E E F (mask error enhancement factor)向上の観点から好ましい。
- [0157] アリール基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナンスレン環、アントラセン環が挙げられる。
- [0158] 複素環基としては、フラン環、チオフェン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、ピリジン環由来のものが挙げられる。中でもフラン環、チオフェン環、ピリジン環由来のものが好ましい。
- [0159] また、環状の有機基としては、ラクトン構造も挙げることができ、具体例としては、上記一般式(L C 1 - 1) ~ (L C 1 - 17)で表されるラクトン構造を挙げるができる。
- [0160] 上記環状の有機基は、置換基を有していてもよく、上記置換基としては、アルキル基（直鎖、分岐、環状のいずれであっても良く、炭素数1~12が好ましい）、シクロアルキル基（単環、多環、スピロ環のいずれであっても良く、炭素数3~20が好ましい）、アリール基（炭素数6~14が好ましい）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基、チオエーテル基、スルホンアミド基、スルホン酸エステル基等が挙げられる。なお、環状の有機基を構成する炭素（環形成に寄与する炭素）はカルボニル炭素であっても良い。

[0161]  $R_{201}$ 、 $R_{202}$ 及び $R_{203}$ の有機基としては、アリール基、アルキル基、シクロアルキル基などが挙げられる。

$R_{201}$ 、 $R_{202}$ 及び $R_{203}$ のうち、少なくとも1つがアリール基であることが好ましく、三つ全てがアリール基であることがより好ましい。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの他に、インドール残基、ピロール残基などのヘテロアリール基も可能である。 $R_{201} \sim R_{203}$ のアルキル基及びシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基を挙げることができる。アルキル基として、より好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基等を挙げることができる。シクロアルキル基として、より好ましくは、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等を挙げることができる。これらの基は更に置換基を有していてもよい。その置換基としては、ニトロ基、フッ素原子などのハロゲン原子、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～15）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～15）、アリール基（好ましくは炭素数6～14）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7）、アシル基（好ましくは炭素数2～12）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～7）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0162] 一般式 (AN1) で表されるアニオンの好ましい例としては、以下が挙げられる。下記例においてAは環状の有機基を表す。

[0163]  $SO_3-CF_2-CH_2-OCO-A$ 、 $SO_3-CF_2-CHF-CH_2-OCO-A$ 、 $SO_3-CF_2-COO-A$ 、 $SO_3-CF_2-CF_2-CH_2-A$ 、 $SO_3-CF_2-CH(CF_3)-OCO-A$

一般式 (Z11)、(Z111) 中、

$R_{204} \sim R_{207}$ は、各々独立に、アリール基、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。

[0164]  $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基としては、前

述の化合物（Z 1）における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基として説明したアリール基と同様である。

[0165]  $R_{204} \sim R_{207}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基は、置換基を有していてもよい。この置換基としても、前述の化合物（Z 1）における $R_{201} \sim R_{203}$ のアリール基、アルキル基、シクロアルキル基が有していてもよいものが挙げられる。

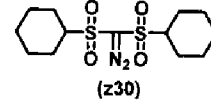
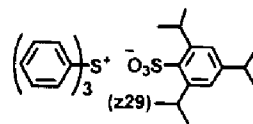
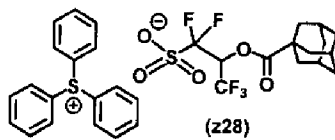
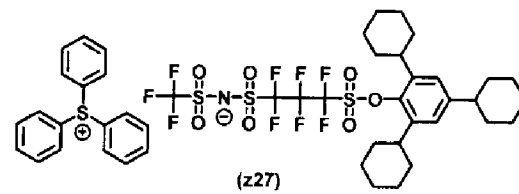
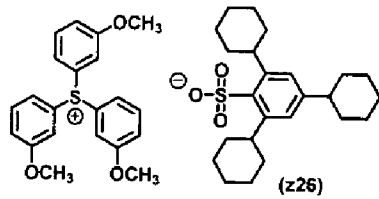
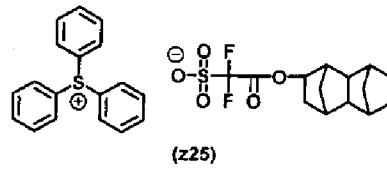
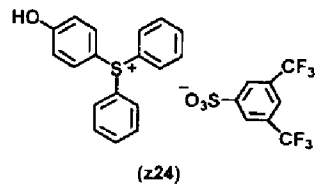
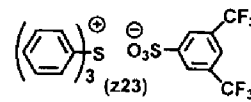
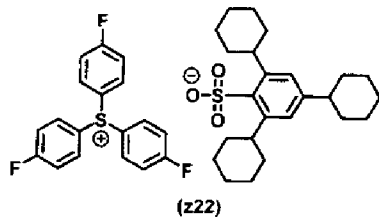
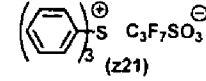
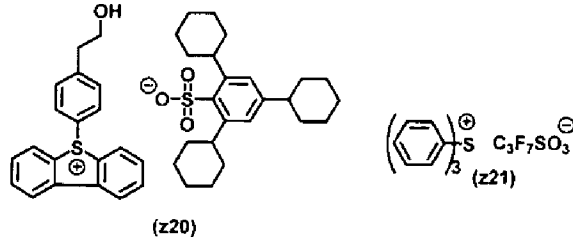
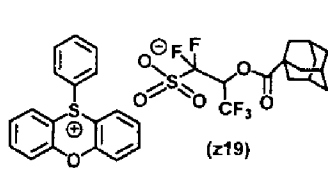
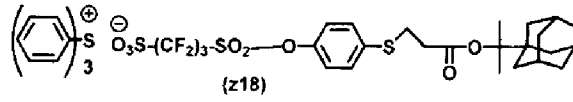
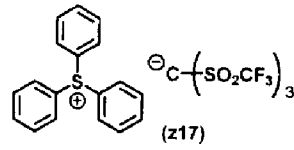
[0166] Z<sup>-</sup>は、非求核性アニオンを表し、一般式（Z 1）に於けるZ<sup>-</sup>の非求核性アニオンと同様のものを挙げるができる。

[0167] 本発明においては、上記光酸発生剤は、露光で発生した酸の非露光部への拡散を抑制し解像性を良好にする観点から、電子線又は極紫外線の照射により、体積 $130 \text{ \AA}^3$ （ $10 \text{ \AA} = 1 \text{ nm}$ ）以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることが好ましく、体積 $190 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることがより好ましく、体積 $270 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることが更に好ましく、体積 $400 \text{ \AA}^3$ 以上の大きさの酸（より好ましくはスルホン酸）を発生する化合物であることが特に好ましい。ただし、感度や塗布溶剤溶解性の観点から、上記体積は、 $2000 \text{ \AA}^3$ 以下であることが好ましく、 $1500 \text{ \AA}^3$ 以下であることが更に好ましい。上記体積の値は、富士通株式会社製の「WinMOPAC」を用いて求めた。すなわち、まず、各例に係る酸の化学構造を入力し、次に、この構造を初期構造としてMM3法を用いた分子力場計算により、各酸の最安定立体配座を決定し、その後、これら最安定立体配座についてPM3法を用いた分子軌道計算を行うことにより、各酸の「accessible volume」を計算することができる。

[0168] 光酸発生剤としては、特開2014-41328号公報段落[0368]～[0377]、特開2013-228681号公報段落[0240]～[0262]（対応する米国特許出願公開第2015/004533号明細書の[0339]）が援用でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

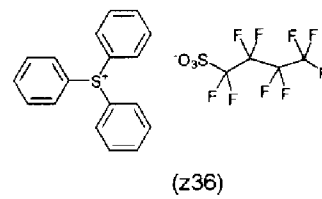
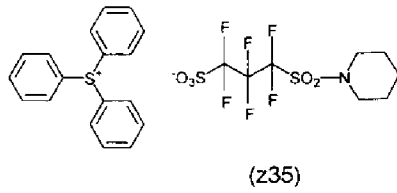
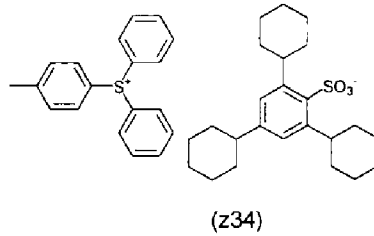
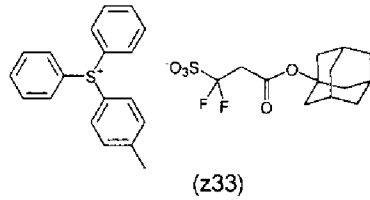
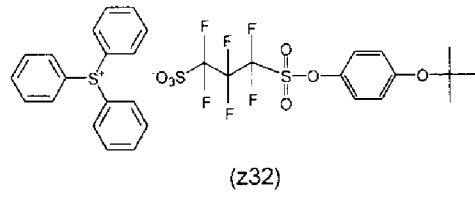
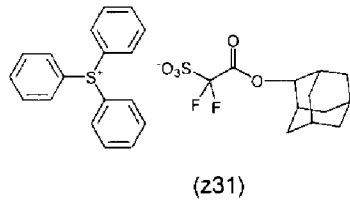


[化21]

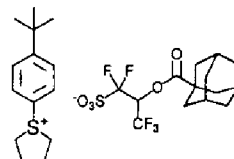
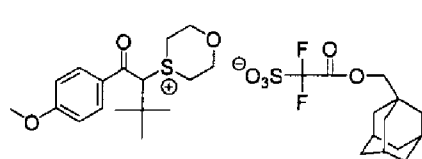
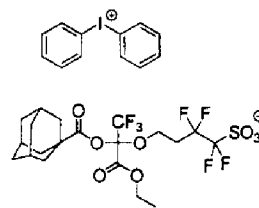
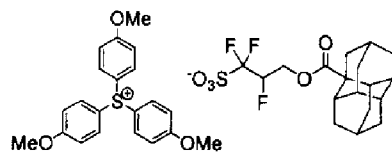
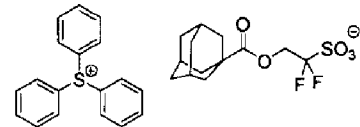
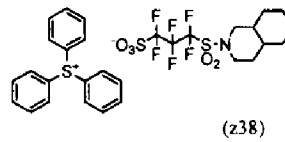
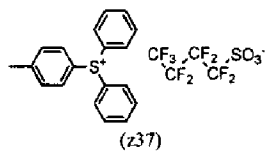


[0171]

[化22]



[0172] [化23]



[0173] 光酸発生剤は、1種類単独で又は2種類以上を組み合わせる使用することができる。

[0174] 光酸発生剤の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物中の含有量は、組成



物の全固形分を基準として、0.1～50質量%が好ましく、より好ましくは5～50質量%、更に好ましくは8～40質量%である。特に、電子線や極紫外線露光の際に高感度化、高解像性を両立するには光酸発生剤の含有率は高いほうが好ましく、更に好ましくは10～40質量%、最も好ましくは10～35質量%である。

[0175] <溶剤>

本発明において用いられる感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、溶剤（「レジスト溶剤」ともいう）を含んでいることが好ましい。溶剤には異性体（同じ原子数で異なる構造の化合物）が含まれていてもよい。また、異性体は、1種のみが含まれていてもよいし、複数種含まれていてもよい。溶剤は、（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と、（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つとの少なくとも一方を含んでいることが好ましい。なお、この溶剤は、成分（M1）及び（M2）以外の成分を更に含んでもよい。

[0176] 成分（M1）としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、及び、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートからなる群より選択される少なくとも1つが好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが特に好ましい。

[0177] 成分（M2）としては、以下のものが好ましい。

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

乳酸エステルとしては、乳酸エチル、乳酸ブチル、又は乳酸プロピルが好ましい。

[0178] 酢酸エステルとしては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソ

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

酪酸ブチルも好ましい。

[0179] アルコキシプロピオン酸エステルとしては、3-メトキシプロピオン酸メチル(MMP)、又は、3-エトキシプロピオン酸エチル(EEP)が好ましい。

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

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

[0180] ラクトンとしては、 $\gamma$ -ブチロラクトンが好ましい。

アルキレンカーボネートとしては、プロピレンカーボネートが好ましい。

[0181] 成分(M2)としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン又はプロピレンカーボネートがより好ましい。

[0182] 上記成分の他、炭素数が7以上(7~14が好ましく、7~12がより好ましく、7~10がさらに好ましい)、かつヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤を用いることが好ましい。

[0183] 炭素数が7以上かつヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤の好ましい例としては、酢酸アミル、酢酸2-メチルブチル、酢酸1-メチルブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、プロピオン酸ヘプチル、ブタン酸ブチルなどが挙げられ、酢酸イソアミルを用いることが特に好ましい。

[0184] 成分 (M2) としては、引火点 (以下、 $f_p$ ともいう) が  $37^{\circ}\text{C}$  以上であるものを用いることが好ましい。このような成分 (M2) としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル ( $f_p : 47^{\circ}\text{C}$ )、乳酸エチル ( $f_p : 53^{\circ}\text{C}$ )、3-エトキシプロピオン酸エチル ( $f_p : 49^{\circ}\text{C}$ )、メチルアミルケトン ( $f_p : 42^{\circ}\text{C}$ )、シクロヘキサノン ( $f_p : 44^{\circ}\text{C}$ )、酢酸ペンチル ( $f_p : 45^{\circ}\text{C}$ )、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル ( $f_p : 45^{\circ}\text{C}$ )、 $\gamma$ -ブチロラクトン ( $f_p : 101^{\circ}\text{C}$ ) 又はプロピレンカーボネート ( $f_p : 132^{\circ}\text{C}$ ) が好ましい。これらのうち、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル、酢酸ペンチル、又はシクロヘキサノンが更に好ましく、プロピレングリコールモノエチルエーテル又は乳酸エチルが特に好ましい。なお、ここで「引火点」とは、東京化成工業株式会社又はシグマアルドリッチ社の試薬カタログに記載されている値を意味している。

[0185] 溶剤は、成分 (M1) を含んでいることが好ましい。溶剤は、実質的に成分 (M1) のみからなるか、又は、成分 (M1) と他の成分との混合溶剤であることがより好ましい。後者の場合、溶剤は、成分 (M1) と成分 (M2) との双方を含んでいることが更に好ましい。

[0186] 成分 (M1) と成分 (M2) との質量比は、 $100 : 0$  乃至  $15 : 85$  の範囲内にあることが好ましく、 $100 : 0$  乃至  $40 : 60$  の範囲内にあることがより好ましく、 $100 : 0$  乃至  $60 : 40$  の範囲内にあることが更に好ましい。即ち、溶剤は、成分 (M1) のみからなるか、又は、成分 (M1) と成分 (M2) との双方を含んでおり且つそれらの質量比が以下の通りであることが好ましい。即ち、後者の場合、成分 (M2) に対する成分 (M1) の質量比は、 $15 / 85$  以上であることが好ましく、 $40 / 60$  以上であることよりも好ましく、 $60 / 40$  以上であることが更に好ましい。このような構成を採用すると、現像欠陥数を更に減少させることが可能となる。

[0187] なお、溶剤が成分 (M1) と成分 (M2) との双方を含んでいる場合、成分 (M2) に対する成分 (M1) の質量比は、例えば、 $99 / 1$  以下とする。

[0188] 上述した通り、溶剤は、成分（M1）及び（M2）以外の成分を更に含んでいてもよい。この場合、成分（M1）及び（M2）以外の成分の含有量は、溶剤の全量に対して、5質量%乃至30質量%の範囲内にあることが好ましい。

[0189] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に占める溶剤の含有率は、全成分の固形分濃度が0.5～30質量%となるように定めることが好ましく、1～20質量%となるように定めることがより好ましい。こうすると、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の塗布性を更に向上させることができる。

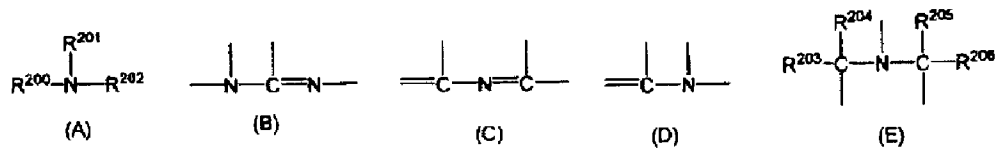
[0190] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分濃度は作成するレジスト膜の厚みを調整する目的で適宜調整できる。

[0191] <塩基性化合物>

本発明の実施形態に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、塩基性化合物を含有することが好ましい。

[0192] 塩基性化合物としては、好ましくは、下記式（A）～（E）で示される構造を有する化合物を挙げることができる。

[0193] [化24]



[0194] 一般式（A）及び（E）中、 $\text{R}^{200}$ 、 $\text{R}^{201}$ 及び $\text{R}^{202}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリアル基（好ましくは炭素数6～20）を表し、ここで、 $\text{R}^{201}$ と $\text{R}^{202}$ は、互いに結合して環を形成してもよい。

[0195] 上記アルキル基について、置換基を有するアルキル基としては、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基、または炭素数1～20のシアノアルキル基が好ましい。

- [0196] R<sup>203</sup>、R<sup>204</sup>、R<sup>205</sup>及びR<sup>206</sup>は、同一でも異なってもよく、炭素数1～20個のアルキル基を表す。
- [0197] これら一般式(A)及び(E)中のアルキル基は、無置換であることがより好ましい。
- [0198] 好ましい化合物として、グアニジン、アミノピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピペラジン、アミノモルホリン、アミノアルキルモルフォリン、ピペリジン等を挙げることができ、更に好ましい化合物として、イミダゾール構造、ジアザビシクロ構造、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造又はピリジン構造を有する化合物、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアルキルアミン誘導体、水酸基及び／又はエーテル結合を有するアニリン誘導体等を挙げることができる。
- [0199] 好ましい塩基性化合物として、更に、フェノキシ基を有するアミン化合物、フェノキシ基を有するアンモニウム塩化合物を挙げることができる。
- [0200] アミン化合物は、1級、2級、3級のアミン化合物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアミン化合物が好ましい。アミン化合物は、3級アミン化合物であることがより好ましい。アミン化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。
- [0201] また、アミン化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくはオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。
- [0202] アンモニウム塩化合物は、1級、2級、3級、4級のアンモニウム塩化

物を使用することができ、少なくとも1つのアルキル基が窒素原子に結合しているアンモニウム塩化合物が好ましい。アンモニウム塩化合物は、少なくとも1つのアルキル基（好ましくは炭素数1～20）が窒素原子に結合していれば、アルキル基の他に、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）又はアリール基（好ましくは炭素数6～12）が窒素原子に結合していてもよい。

[0203] アンモニウム塩化合物は、アルキル鎖中に、酸素原子を有し、オキシアルキレン基が形成されていることが好ましい。オキシアルキレン基の数は、分子内に1つ以上、好ましくは3～9個、さらに好ましくは4～6個である。オキシアルキレン基の中でもオキシエチレン基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくはオキシプロピレン基（ $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ ）もしくは $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ）が好ましく、さらに好ましくはオキシエチレン基である。

[0204] アンモニウム塩化合物のアニオンとしては、ハロゲン原子、スルホネート、ボレート、フォスフェート等が挙げられるが、中でもハロゲン原子、スルホネートが好ましい。ハロゲン原子としてはクロライド、ブロマイド、アイオダイドが特に好ましく、スルホネートとしては、炭素数1～20の有機スルホネートが特に好ましい。

[0205] フェノキシ基を有するアミン化合物は、フェノキシ基を有する1または2級アミンとハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。または、1または2級アミンと末端にフェノキシ基を有するハロアルキルエーテルを加熱して反応させた後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラアルキルアンモニウム等の強塩基の水溶液を添加した後、酢酸エチル、クロロホルム等の有機溶剤で抽出することにより得ることができる。

[0206] 上述した塩基性化合物の具体例としては、例えば、国際公開第2015/178375号の段落0237～0294に記載されたものを援用すること

ができ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。（プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物（P A））

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、塩基性化合物として、プロトンアクセプター性官能基を有し、かつ、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する化合物〔以下、化合物（P A）ともいう〕を更に含んでいてもよい。

[0207] プロトンアクセプター性官能基とは、プロトンと静電的に相互作用し得る基或いは電子を有する官能基であって、例えば、環状ポリエーテル等のマクロサイクリック構造を有する官能基や、 $\pi$ 共役に寄与しない非共有電子対をもった窒素原子を有する官能基を意味する。 $\pi$ 共役に寄与しない非共有電子対を有する窒素原子とは、例えば、下記一般式に示す部分構造を有する窒素原子である。

[0208] [化25]



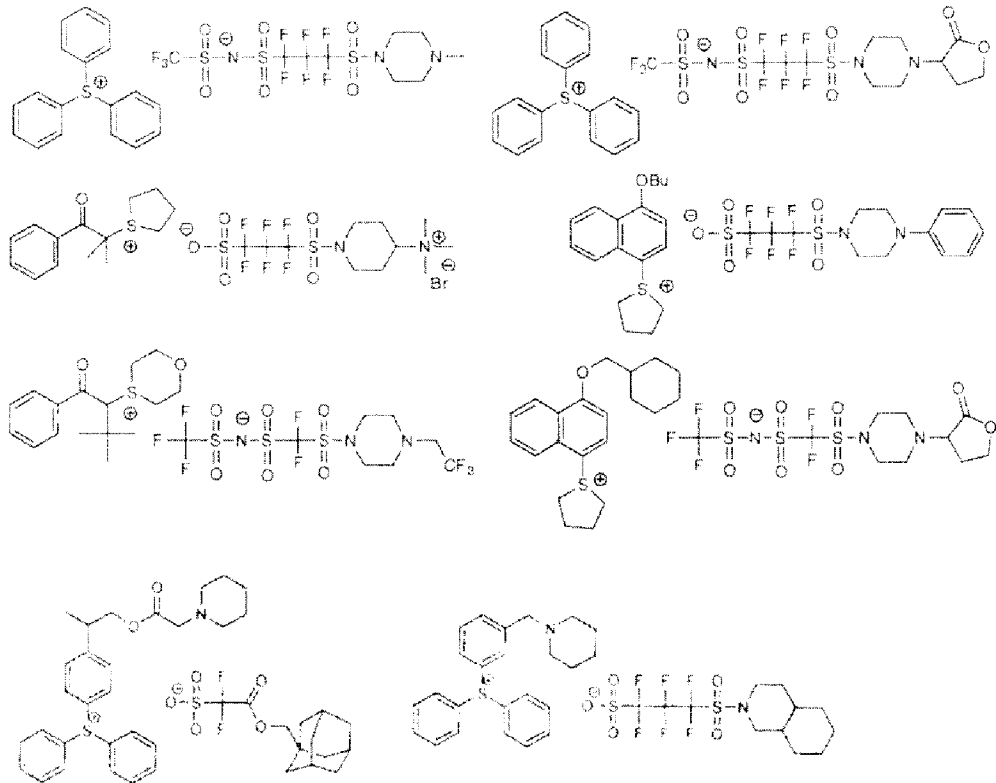
[0209] プロトンアクセプター性官能基の好ましい部分構造として、例えば、クラウンエーテル、アザクラウンエーテル、1～3級アミン、ピリジン、イミダゾール、ピラジン構造などを挙げることができる。

[0210] 化合物（P A）は、活性光線又は放射線の照射により分解してプロトンアクセプター性が低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性に変化した化合物を発生する。ここで、プロトンアクセプター性の低下、消失、又はプロトンアクセプター性から酸性への変化とは、プロトンアクセプター性官能基にプロトンが付加することに起因するプロトンアクセプター性の変化であり、具体的には、プロトンアクセプター性官能基を有する化合物（P A）とプロトンからプロトン付加体が生成する時、その化学平衡に於ける平衡定

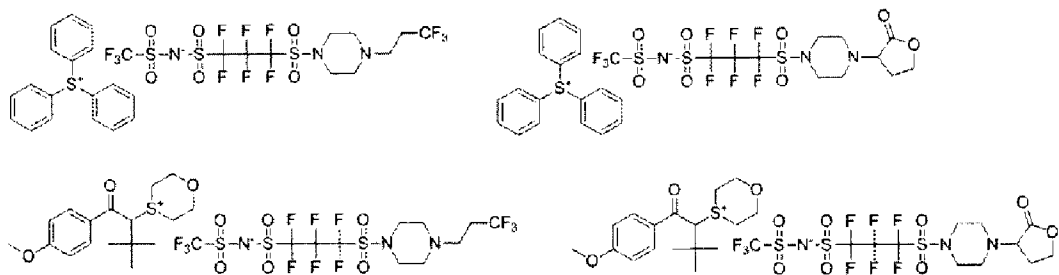
数が減少することを意味する。

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

[0212] [化26]



[0213] [化27]



[0214] これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

塩基性化合物の使用量は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の固形分を基準として、通常、0.001～10質量%、好ましくは0.01～5



質量%である。

[0215] 酸発生剤と塩基性化合物の組成物中の使用割合は、酸発生剤／塩基性化合物（モル比）＝2.5～300であることが好ましい。即ち、感度、解像度の点からモル比が2.5以上が好ましく、露光後加熱処理までの経時でのレジストパターンの太りによる解像度の低下抑制の点から300以下が好ましい。酸発生剤／塩基性化合物（モル比）は、より好ましくは5.0～200、更に好ましくは7.0～150である。

[0216] 塩基性化合物としては、例えば、特開2013-11833号公報の段落0140～0144に記載の化合物（アミン化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等）を用いることができる。

[0217] <疎水性樹脂>

本発明の実施形態に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、樹脂（A）とは異なる疎水性樹脂を更に含有していてもよい。

[0218] 疎水性樹脂はレジスト膜の表面に偏在するように設計されることが好ましいが、界面活性剤とは異なり、必ずしも分子内に親水基を有する必要はなく、極性／非極性物質を均一に混合することに寄与しなくてもよい。

[0219] 疎水性樹脂を添加することの効果として、水に対するレジスト膜表面の静的／動的な接触角の制御、アウトガスの抑制などを挙げることができる。

[0220] 疎水性樹脂は、膜表層への偏在化の観点から、“フッ素原子”、“ケイ素原子”、及び、“樹脂の側鎖部分に含有されたCH<sub>3</sub>部分構造”のいずれか1種以上を有することが好ましく、2種以上を有することがさらに好ましい。また、上記疎水性樹脂は、炭素数5以上の炭化水素基を含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。

[0221] 疎水性樹脂が、フッ素原子及び／又はケイ素原子を含む場合、疎水性樹脂に於ける上記フッ素原子及び／又はケイ素原子は、樹脂の主鎖中に含まれていてもよく、側鎖中に含まれていてもよい。

[0222] 疎水性樹脂がフッ素原子を含んでいる場合、フッ素原子を有する部分構造

として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、又は、フッ素原子を有するアリール基を有する樹脂であることが好ましい。

[0223] フッ素原子を有するアルキル基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～4）は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖又は分岐アルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

[0224] フッ素原子を有するシクロアルキル基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された単環又は多環のシクロアルキル基であり、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

[0225] フッ素原子を有するアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などのアリール基の少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたものが挙げられ、更にフッ素原子以外の置換基を有していてもよい。

[0226] フッ素原子又はケイ素原子を有する繰り返し単位の例としては、US 2012/0251948 A1の段落0519に例示されたものを挙げる事が出来る。

また、上記したように、疎水性樹脂は、側鎖部分に $\text{C H}_3$ 部分構造を含むことも好ましい。

[0227] ここで、疎水性樹脂中の側鎖部分が有する $\text{C H}_3$ 部分構造には、エチル基、プロピル基等が有する $\text{C H}_3$ 部分構造を包含するものである。

[0228] 一方、疎水性樹脂の主鎖に直接結合しているメチル基（例えば、メタクリル酸構造を有する繰り返し単位の $\alpha$ -メチル基）は、主鎖の影響により疎水性樹脂の表面偏在化への寄与が小さいため、本発明における $\text{C H}_3$ 部分構造に包含されないものとする。

[0229] 疎水性樹脂に関しては、特開2014-010245号公報の[0348]～[0415]の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0230] なお、疎水性樹脂としてはこの他にも特開2011-248019号公報

、特開2010-175859号公報、特開2012-032544号公報記載のものも好ましく用いることができる。

[0231] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が疎水性樹脂を含有する場合、疎水性樹脂の含有率は感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して0.01~20質量%であることが好ましく、0.01~10質量%であることがより好ましく、0.05~8質量%であることが更に好ましく、0.5~5質量%であることが特に好ましい。

[0232] <界面活性剤>

本発明の実施形態に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、界面活性剤を更に含んでもよい。界面活性剤を含有することにより、波長が250nm以下、特に220nm以下の露光光源を使用した場合に、良好な感度及び解像度で、密着性及び現像欠陥のより少ないパターンを形成することが可能となる。

[0233] 界面活性剤としては、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を用いることが特に好ましい。

[0234] フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、例えば、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0276]に記載の界面活性剤が挙げられる。また、エフトップEF301若しくはEF303（新秋田化成（株）製）；フロラードFC430、431若しくは4430（住友スリーエム（株）製）；メガファックF171、F173、F176、F189、F113、F110、F177、F120若しくはR08（DIC（株）製）；サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105若しくは106（旭硝子（株）製）；トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）；GF-300若しくはGF-150（東亜合成化学（株）製）、サーフロンS-393（セイミケミカル（株）製）；エフトップEF121、EF122A、EF122B、RF122C、EF125M、EF135M、EF351、EF352、EF801、EF802若しくはEF601（（株）ジェムコ製）；PF636、PF656、PF6320

若しくはPF6520 (OMNOVA社製) ;又は、FTX-204G、208G、218G、230G、204D、208D、212D、218D若しくは222D ((株)ネオス製)を用いてもよい。なお、ポリシロキサンポリマーKP-341 (信越化学工業(株)製)も、シリコン系界面活性剤として用いることができる。

[0235] また、界面活性剤は、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)又はオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物を用いて合成してもよい。具体的には、このフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を備えた重合体を、界面活性剤として用いてもよい。このフルオロ脂肪族化合物は、例えば、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することができる。

[0236] また、米国特許出願公開第2008/0248425号明細書の[0280]に記載されているフッ素系及び/又はシリコン系以外の界面活性剤を使用してもよい。

[0237] これら界面活性剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0238] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物が界面活性剤を含んでいる場合、その含有率は、組成物の全固形分を基準として、好ましくは0.0001~2質量%、更に好ましくは0.0005~1質量%である。

[0239] <その他の添加剤>

本発明の実施形態に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、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、又はカルボキシ基を含んだ脂環族若しくは脂肪族化合物)を更に含んでもよい。

[0240] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、溶解阻止化合物を更に含んでもよい。ここで「溶解阻止化合物」とは、酸の作用により分解して有機

系現像液中での溶解度が減少する、分子量3000以下の化合物である。

次に、本発明のパターン形成方法の実施形態について説明する。

[0241] [パターン形成方法]

本発明のパターン形成方法は、

上述した本発明に係る感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を含む感活性光線性又は感放射線性膜を形成する感活性光線性又は感放射線性膜形成工程と、

上記感活性光線性又は感放射線性膜を露光する露光工程と、

露光された上記感活性光線性又は感放射線性膜を現像液により現像する現像工程と、を含む。

[0242] <感活性光線性又は感放射線性膜形成工程>

感活性光線性又は感放射線性膜形成工程は、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて感活性光線性又は感放射線性膜（典型的にはレジスト膜）を形成する工程であり、例えば次の方法により行うことができる。

[0243] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて基板上に感活性光線性又は感放射線性膜を形成するためには、上述した各成分を溶剤に溶解して感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を調製し、必要に応じてフィルター濾過した後、基板上に塗布する。フィルターとしては、ポアサイズ0.1  $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは0.05  $\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは0.03  $\mu\text{m}$ 以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

[0244] 感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物は、集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン、二酸化シリコン被覆）上に、スピナー等の適当な塗布方法により塗布される。その後、乾燥し、感活性光線性又は感放射線性膜を形成する。必要により、感活性光線性又は感放射線性膜の下層に、各種下地膜（無機膜、有機膜、反射防止膜）を形成してもよい。

[0245] 乾燥方法としては、加熱して乾燥する方法が一般的に用いられる。加熱は通常の露光・現像機に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート

等を用いて行ってもよい。加熱温度は80～150℃で行うことが好ましく、80～140℃で行うことがより好ましく、80～130℃で行うことが更に好ましい。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。

[0246] 感活性光線性又は感放射線性膜の膜厚は、一般的には200nm以下であり、好ましくは100nm以下である。

[0247] 例えば線幅20nm以下の1：1ラインアンドスペースパターンを解像させるためには、形成される感活性光線性又は感放射線性膜の膜厚が50nm以下であることが好ましい。膜厚が50nm以下であれば、後述する現像工程を適用した際に、パターン倒れがより起こりにくくなり、より優れた解像性能が得られる。

[0248] 膜厚の範囲としてより好ましくは、15nmから45nmの範囲である。膜厚が15nm以上であれば、十分なエッチング耐性が得られる。膜厚の範囲として更に好ましくは、15nmから40nmである。膜厚がこの範囲にあると、エッチング耐性とより優れた解像性能とを同時に満足させることができる。

[0249] なお、本発明のパターン形成方法においては、感活性光線性又は感放射線性膜の上層に上層膜（トップコート）を形成してもよい。トップコートは、感活性光線性又は感放射線性膜と混合せず、さらに感活性光線性又は感放射線性膜上層に均一に塗布できることが好ましい。

[0250] <上層膜形成用組成物>

上層膜形成用組成物（トップコート形成用組成物）について説明する。

[0251] トップコートは、感活性光線性又は感放射線性膜と混合せず、さらに感活性光線性又は感放射線性膜上層に均一に塗布できることが好ましい。トップコート層の厚さは、好ましくは10～200nm、更に好ましくは20～100nm、特に好ましくは40～80nmである。

トップコートについては、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。

[0252] <露光工程>

露光工程は、レジスト膜を露光する工程であり、例えば次の方法により行うことができる。

上記のようにして形成した感活性光線性又は感放射線性膜に、所定のマスクを通して活性光線又は放射線を照射する。なお、電子ビームの照射では、マスクを介さない描画（直描）が一般的である。

[0253] 活性光線又は放射線としては特に限定されないが、例えばKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、極紫外線（EUV、Extreme Ultra Violet）、電子線（EB、Electron Beam）等であり、極紫外線又は電子線が特に好ましい。露光は液浸露光であってもよい。

[0254] <ベーク>

本発明のパターン形成方法においては、露光後、現像を行う前にベーク（PEB：Post Exposure Bake）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、感度やパターン形状がより良好となる。

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

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

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

[0255] <現像工程>

現像工程は、露光された感活性光線性又は感放射線性膜を現像液によって現像する工程である。

[0256] 現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間

浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、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づける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

[0257] 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。

[0258] 現像時間は露光部又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、通常は10～300秒であり、好ましくは10～120秒である。

[0259] 現像液の温度は0～50℃が好ましく、15～35℃がより好ましい。

[0260] （現像液）

現像液はアルカリ現像液でもよいし、有機溶剤を含有する現像液（有機系現像液）でもよい。

ーアルカリ現像液ー

アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリアミルアンモニウムヒドロキシド、ジブチルジペンチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルビス



(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。

[0261] 更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

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。

アルカリ現像液のpHは、通常10.0～15.0である。

アルカリ現像液としては、特に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38質量%の水溶液が望ましい。

[0262] ー有機系現像液ー

次に、有機系現像液に含まれる有機溶剤について説明する。

有機溶剤の蒸気圧（混合溶剤である場合は全体としての蒸気圧）は、20℃に於いて、5kPa以下が好ましく、3kPa以下が更に好ましく、2kPa以下が特に好ましい。有機溶剤の蒸気圧を5kPa以下にすることにより、現像液の基板上あるいは現像カップ内での蒸発が抑制され、ウエハ面内の温度均一性が向上し、結果としてウエハ面内の寸法均一性が良化する。

[0263] 有機系現像液に用いられる有機溶剤としては、種々の有機溶剤が広く使用されるが、たとえば、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤等の溶剤を用いることができる。

これらの有機溶剤の具体例は前述の処理液に含有される溶剤（2）で説明したものと同様である。

[0264] 有機系現像液に含まれる有機溶剤は、上記露光工程においてEUV光およびEBを用いる場合において、感活性光線性又は感放射線性膜の膨潤を抑制できるという点から、炭素原子数が7以上（7～14が好ましく、7～12がより好ましく、7～10がさらに好ましい）、かつヘテロ原子数が2以下

のエステル系溶剤を用いることが好ましい。

- [0265] 上記エステル系溶剤のヘテロ原子は、炭素原子および水素原子以外の原子であって、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。ヘテロ原子数は、2以下が好ましい。
- [0266] 炭素原子数が7以上かつヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤の好ましい例としては、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸2-メチルブチル、酢酸1-メチルブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ペンチル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、プロピオン酸ヘプチル、ブタン酸ブチルなどが挙げられ、酢酸イソアミルを用いることが特に好ましい。
- [0267] 有機系現像液に含まれる有機溶剤は、上記露光工程においてEUV光およびEBを用いる場合において、炭素原子数が7以上かつヘテロ原子数が2以下のエステル系溶剤に代えて、上記エステル系溶剤および上記炭化水素系溶剤の混合溶剤、又は、上記ケトン系溶剤および上記炭化水素溶剤の混合溶剤を用いてもよい。この場合においても、感活性光線性又は感放射線性膜の膨潤の抑制に効果的である。
- [0268] エステル系溶剤と炭化水素系溶剤とを組み合わせる場合には、エステル系溶剤として酢酸イソアミルを用いることが好ましい。また、炭化水素系溶剤としては、感活性光線性又は感放射線性膜の溶解性を調製するという観点から、飽和炭化水素溶剤（例えば、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、ウンデカン、ヘキサデカンなど）を用いることが好ましい。
- [0269] ケトン系溶剤と炭化水素系溶剤とを組み合わせる場合には、ケトン系溶剤として2-ヘプタノンを用いることが好ましい。また、炭化水素系溶剤としては、感活性光線性又は感放射線性膜の溶解性を調製するという観点から、飽和炭化水素溶剤（例えば、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、ウンデカン、ヘキサデカンなど）を用いることが好ましい。
- [0270] 上記の混合溶剤を用いる場合において、炭化水素系溶剤の含有量は、感活性光線性又は感放射線性膜の溶剤溶解性に依存するため、特に限定されず、

適宜調製して必要量を決定すればよい。

- [0271] 上記の有機溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤や水と混合し使用してもよい。但し、本発明の効果を十二分に奏するためには、現像液全体としての含水率が10質量%未満であることが好ましく、実質的に水分を含有しないことがより好ましい。現像液における有機溶剤（複数混合の場合は合計）の濃度は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは50～100質量%、さらに好ましくは85～100質量%、さらにより好ましくは90～100質量%、特に好ましくは95～100質量%である。最も好ましくは、実質的に有機溶剤のみからなる場合である。なお、実質的に有機溶剤のみからなる場合とは、微量の界面活性剤、酸化防止剤、安定剤、消泡剤などを含有する場合を含むものとする。
- [0272] 現像液は、酸化防止剤を含有することも好ましい。これにより、経時的な酸化剤の発生を抑制でき、酸化剤の含有量をより低下できる。酸化防止剤としては、公知のものが使用できるが、半導体用途に用いる場合、アミン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤が好ましく用いられる。
- [0273] 酸化防止剤の含有量は、特に限定されないが、現像液の全質量に対して、0.0001～1質量%が好ましく、0.0001～0.1質量%がより好ましく、0.0001～0.01質量%が更に好ましい。0.0001質量%以上であるとより優れた酸化防止効果が得られ、1質量%以下であることで、現像残渣を抑制できる傾向にある。
- [0274] 現像液は、塩基性化合物を含有していてもよく、具体的にはレジスト樹成物が含有してもよい塩基性化合物と同様のものが挙げられる。
- [0275] 現像液は、界面活性剤を含有してもよい。現像液が界面活性剤を含有することにより、感活性光線性又は感放射線性膜に対する濡れ性が向上して、現像がより効果的に進行する。
- [0276] 界面活性剤としては、レジスト組成物が含有し得る界面活性剤と同様のものを用いることができる。
- [0277] 現像液が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、現像液の全

質量に対して、0.001～5質量%であることが好ましく、より好ましくは0.005～2質量%であり、更に好ましくは0.01～0.5質量%である。

[0278] 現像方法としては、たとえば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、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づける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

[0279] また、現像を行う工程の後に、他の溶媒に置換しながら、現像を停止する工程を実施してもよい。

現像時間は特に制限はなく、通常は10～300秒であり、好ましくは20～120秒である。

現像液の温度は0～50℃が好ましく、15～35℃がより好ましい。

現像工程で用いられる現像液としては、有機溶剤を含有する現像液を用いた現像と、アルカリ現像液による現像を両方行ってもよい（いわゆる二重現像を行ってもよい）。

[0280] 本発明のパターン形成方法では、現像液が前述の本発明の処理液を含んでいてもよく、その場合は処理液が現像液であることが好ましい。

[0281] <リンス工程>

本発明の実施形態に係るパターン形成方法は、現像工程の後にリンス工程を含んでいてもよい。

リンス工程においては、現像を行ったウエハをリンス液を用いて洗浄処理する。

洗浄処理の方法は特に限定されないが、たとえば、一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつづける方法（回転吐出法）、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）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）、などを適用することができ、この中で

も回転吐出方法で洗浄処理を行い、洗浄後に基板を2000rpm~4000rpmの回転数で回転させ、リンス液を基板上から除去することが好ましい。

リンス時間には特に制限はないが、好ましくは10秒~300秒であり、より好ましくは10秒~180秒であり、最も好ましくは20秒~120秒である。

リンス液の温度は0~50℃が好ましく、15~35℃が更に好ましい。

[0282] また、現像処理又はリンス処理の後に、パターン上に付着している現像液又はリンス液を超臨界流体により除去する処理を行うことができる。

さらに、現像処理又はリンス処理又は超臨界流体による処理の後、パターン中に残存する溶剤を除去するために加熱処理を行うことができる。加熱温度は、良好なレジストパターンが得られる限り特に限定されるものではなく、通常40~160℃である。加熱温度は50~150℃が好ましく、50~110℃が最も好ましい。加熱時間に関しては良好なレジストパターンが得られる限り特に限定されないが、通常15~300秒であり、好ましくは、15~180秒である。

[0283] (リンス液)

アルカリ現像液を用いた現像工程の後に行うリンス処理において用いられるリンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

[0284] 有機系現像液を用いた現像工程の後に行うリンス処理において用いられるリンス液としては、有機溶剤を含むリンス液を用いることが好ましく、有機溶剤としては、炭化水素系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤及びエーテル系溶剤からなる群より選択される少なくとも1種の有機溶剤が好ましい。

[0285] リンス液に含まれる有機溶剤が炭化水素系溶剤、エーテル系溶剤、及びケトン系溶剤から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、炭化水素系溶剤、及びエーテル系溶剤から選ばれる少なくとも1種であることがより好

ましい。

[0286] リンス液が含む有機溶剤としては、エーテル系溶剤も好適に用いることができる。

これらの有機溶剤の具体例は前述の現像液に含有される有機溶剤で説明したものと同様である。

[0287] リンス液の蒸気圧は、20℃において0.05kPa以上、5kPa以下が好ましく、0.1kPa以上、5kPa以下が更に好ましく、0.12kPa以上、3kPa以下が最も好ましい。リンス液が複数の溶剤の混合溶剤である場合は全体としての蒸気圧が上記範囲であることが好ましい。リンス液の蒸気圧を0.05kPa以上、5kPa以下にすることにより、ウエハ面内の温度均一性が向上し、更にはリンス液の浸透に起因した膨潤が抑制され、ウエハ面内の寸法均一性が良化する。

[0288] リンス液が含む有機溶剤は1種のみでも2種以上でもよい。2種以上含む場合としては、たとえば、ウンデカンとジイソブチルケトンの混合溶剤などが挙げられる。

[0289] リンス液は、界面活性剤を含有しても良い。リンス液が界面活性剤を含有することにより、レジスト膜に対する濡れ性が向上して、リンス性が向上し、異物の発生が抑制される傾向にある。

[0290] 界面活性剤としては、後述する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物に用いられる界面活性剤と同様のものを用いることができる。

[0291] リンス液が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、リンス液の全質量に対して、0.001～5質量%が好ましく、より好ましくは0.005～2質量%であり、更に好ましくは0.01～0.5質量%である。

[0292] リンス液は酸化防止剤を含有しても良い。リンス液が含有してもよい酸化防止剤としては、前述の現像液が含有してもよい酸化防止剤と同様である。

[0293] リンス液が酸化防止剤を含有する場合、酸化防止剤の含有量は、特に限定されないが、リンス液の全質量に対して、0.0001～1質量%が好ましく、0.0001～0.1質量%がより好ましく、0.0001～0.01

質量%が更に好ましい。

[0294] 有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程の後には、リンス液を用いて洗浄する工程を含んでいてもよいが、スループット（生産性）の観点から、リンス液を用いて洗浄する工程を含まなくてもよい。

リンス液を用いて洗浄する工程を有さない処理方法として、例えば、特開2015-216403号公報の[0014]～[0086]に記載が援用でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0295] なお、リンス液としてはMIBC（メチルイソブチルカルビノール）、現像液と同じ液体を使用すること（特に酢酸ブチル）も好ましい。

[0296] <収容容器>

現像液及びリンス液等の処理液に使用し得る有機溶剤（「有機系処理液」ともいう）としては、収容部を有する、化学増幅型感活性光線性又は感放射線性膜のパターニング用有機系処理液の収容容器に保存されたものを使用することが好ましい。この収容容器としては、例えば、収容部の、有機系処理液に接触する内壁が、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、及び、ポリエチレン-ポリプロピレン樹脂のいずれとも異なる樹脂、又は、防錆・金属溶出防止処理が施された金属から形成された、感活性光線性又は感放射線性膜のパターニング用有機系処理液の収容容器であることが好ましい。この収容容器の上記収容部に、感活性光線性又は感放射線性膜のパターニング用有機系処理液として使用される予定の有機溶剤を収容し、感活性光線性又は感放射線性膜のパターニング時において、上記収容部から排出したものを使用することができる。

[0297] 上記の収容容器が、更に、上記の収容部を密閉するためのシール部を有している場合、このシール部も、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、及び、ポリエチレン-ポリプロピレン樹脂からなる群より選択される1種以上の樹脂とは異なる樹脂、又は、防錆・金属溶出防止処理が施された金属から形成されることが好ましい。

[0298] ここで、シール部とは、収容部と外気とを遮断可能な部材を意味し、パッ

キンやOリングなどを好適に挙げるができる。

- [0299] ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、及び、ポリエチレンーポリプロピレン樹脂からなる群より選択される1種以上の樹脂とは異なる樹脂は、パーフルオロ樹脂であることが好ましい。
- [0300] パーフルオロ樹脂としては、四フッ化エチレン樹脂 (PTFE)、四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、四フッ化エチレンー六フッ化プロピレン共重合樹脂 (FEP)、四フッ化エチレンーエチレン共重合体樹脂 (ETFE)、三フッ化塩化エチレンーエチレン共重合樹脂 (ECTFE)、フッ化ビニリデン樹脂 (PVDF)、三フッ化塩化エチレン共重合樹脂 (PCTFE)、フッ化ビニル樹脂 (PVF) 等を挙げるができる。
- [0301] 特に好ましいパーフルオロ樹脂としては、四フッ化エチレン樹脂、四フッ化エチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、四フッ化エチレンー六フッ化プロピレン共重合樹脂を挙げるができる。
- [0302] 防錆・金属溶出防止処理が施された金属における金属としては、炭素鋼、合金鋼、ニッケルクロム鋼、ニッケルクロムモリブデン鋼、クロム鋼、クロムモリブデン鋼、マンガン鋼等を挙げるができる。
- [0303] 防錆・金属溶出防止処理としては、皮膜技術を適用することが好ましい。
- [0304] 皮膜技術には、金属被覆 (各種メッキ)、無機被覆 (各種化成処理、ガラス、コンクリート、セラミックスなど) および有機被覆 (さび止め油、塗料、ゴム、プラスチック) の3種に大別されている。
- [0305] 好ましい皮膜技術としては、錆止め油、錆止め剤、腐食抑制剤、キレート化合物、可剥性プラスチック、ライニング剤による表面処理が挙げられる。
- [0306] 中でも、各種のクロム酸塩、亜硝酸塩、ケイ酸塩、燐酸塩、オレイン酸、ダイマー酸、ナフテン酸等のカルボン酸、カルボン酸金属石鹼、スルホン酸塩、アミン塩、エステル (高級脂肪酸のグリセリンエステルや燐酸エステル) などの腐食抑制剤、エチレンジアンテトラ酢酸、グルコン酸、ニトリロトリ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミ



ン五作酸などのキレート化合物及びフッ素樹脂ライニングが好ましい。特に好ましいのは、燐酸塩処理とフッ素樹脂ライニングである。

[0307] また、直接的な被覆処理と比較して、直接、錆を防ぐわけではないが、被覆処理による防錆期間の延長につながる処理方法として、防錆処理にかかる前の段階である「前処理」を採用することも好ましい。

[0308] このような前処理の具体例としては、金属表面に存在する塩化物や硫酸塩などの種々の腐食因子を、洗浄や研磨によって除去する処理を好適に挙げることができる。

[0309] 収容容器としては具体的に以下を挙げるができる。

[0310] ・Entegris社製 FluoroPure PFA 複合ドラム（接液内面；PFA樹脂ライニング）

・JFE社製 鋼製ドラム缶（接液内面；燐酸亜鉛皮膜）

また、本発明において用いることができる収容容器としては、特開平11-021393号公報[0013]～[0030]、及び特開平10-45961号公報[0012]～[0024]に記載の容器も挙げるができる。

[0311] 有機系処理液は、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や各種パーツ（フィルター、Oリング、チューブなど）の故障を防止する為、導電性の化合物を添加しても良い。導電性の化合物として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、好ましい現像特性を維持する観点で、10質量%以下が好ましく、更に好ましくは、5質量%以下である。薬液配管の部材に関しては、SUS（ステンレス鋼）、或い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、又はフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、パーフロオロアルコキシ樹脂など）で被膜された各種配管を用いることができる。フィルターやOリングに関しても同様に、帯電防止処理の施されたポリエチレン、ポリプロピレン、又はフッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、パーフロオロアルコキシ樹脂など）を用いることができる。

[0312] なお、一般的に、現像液およびリンス液は、使用後に配管を通して廃液タンクに收容される。その際、リンス液として炭化水素系溶剤を使用する場合、現像液中に溶解したレジストが析出し、ウエハ背面や、配管側面などに付着することを防ぐために、再度、レジストが溶解する溶剤を配管に通す方法がある。配管に通す方法としては、リンス液での洗浄後に基板の背面や側面などをレジストが溶解する溶剤で洗浄して流す方法や、レジストに接触させずにレジストが溶解する溶剤を配管を通るように流す方法が挙げられる。

[0313] 配管に通す溶剤としては、レジストを溶解し得るものであれば特に限定されず、例えば上述した有機溶剤が挙げられ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエ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（PGME）、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-ヘプタノン、乳酸エチル、1-プロパノール、アセトン、等を用いることができる。中でも好ましくは、PGMEA、PGME、シクロヘキサノンを用いることができる。

[0314] 本発明のパターン形成方法により得られるパターンをマスクとして用い、適宜エッチング処理及びイオン注入などを行い、半導体微細回路、インプリント用モールド構造体、フォトマスク等を製造することができる。

[0315] 上記の方法によって形成されたパターンは、DSA（Directed Self-Assembly）におけるガイドパターン形成（例えば、ACS Nano Vol. 4 No. 8 Page 4815-4823参照）にも用いることができる。ま

た、上記の方法によって形成されたパターンは、例えば特開平3-270227及び特開2013-164509号公報に開示されたスペーサープロセスの芯材（コア）として使用できる。

[0316] なお、本発明のパターン形成方法を用いてインプリント用モールドを作成する場合のプロセスについては、例えば、特許第4109085号公報、特開2008-162101号公報、及び「ナノインプリントの基礎と技術開発・応用展開—ナノインプリントの基板技術と最新の技術展開—編集：平井義彦（フロンティア出版）」に記載されている。

[0317] 本発明のパターン形成方法を用いて製造されるフォトマスクは、ArFエキシマレーザー等で用いられる光透過型マスクであっても、EUV光を光源とする反射系リソグラフィーで用いられる光反射型マスクであってもよい。

[0318] また、本発明は、上記した本発明のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法にも関する。

本発明の電子デバイスの製造方法により製造される電子デバイスは、電気電子機器（家電、OA（Office Appliance）・メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等）に、好適に、搭載されるものである。

## 実施例

[0319] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

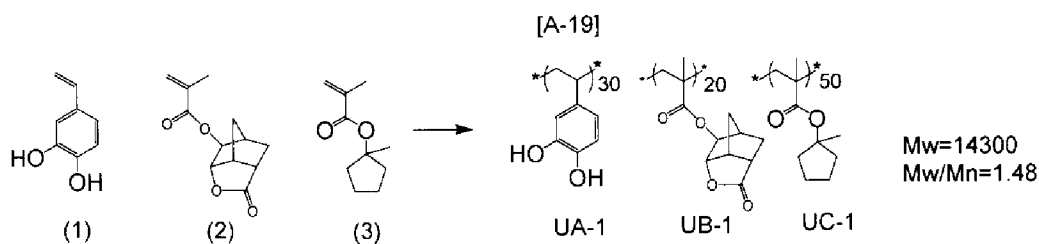
### <樹脂（A）の合成>

#### 合成例1：樹脂（A-19）の合成

4.9gのモノマー（1）と、6.7gのモノマー（2）と、9.1gのモノマー（3）と、0.50gの重合開始剤V-601（和光純薬工業（株）製）とを、76.1gのシクロヘキサノンに溶解させた。反応容器中に41.0gのシクロヘキサノンを入れ、窒素ガス雰囲気下、85℃の系中に4時間かけて滴下した。反応溶液を2時間に亘って加熱攪拌した後、これを室温まで放冷した。上記反応溶液を、1377gの、n-ヘプタン及び酢酸エチルの混合溶液（n-ヘプタン／酢酸エチル＝9／1（質量比））中に滴下

し、ポリマーを沈殿させ、ろ過した。413gの、*n*-ヘプタン及び酢酸エチルの混合溶液（*n*-ヘプタン／酢酸エチル＝9／1（質量比））を用いて、ろ過した固体のかけ洗いを行なった。その後、洗浄後の固体を減圧乾燥に供して、12.4gの樹脂（A-19）を得た。GPCによる重量平均分子量は14300、分子量分散度（ $M_w/M_n$ ）は1.48であった。 $^1\text{H-NMR}$ （ $\text{DMSO-d}_6$ ：ppm） $\delta$ ：8.75-8.39、6.83-5.95、4.59-3.66、3.61-2.88、2.64-0.18（ピークはいずれもブロード）

[0320] [化28]



[0321] 得られた樹脂（A-19）について、GPC（キャリア：テトラヒドロフラン（THF））測定により、重量平均分子量（ $M_w$ ：ポリスチレン換算）、数平均分子量（ $M_n$ ：ポリスチレン換算）及び分散度（ $M_w/M_n$ ）を算出した。GPCは、HLC-8120（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSK gel Multipore HXL-M（東ソー（株）製、7.8mmID×30.0cm）を用いた。また、 $^1\text{H-NMR}$ （Nuclear Magnetic Resonance）と $^{13}\text{C-NMR}$ 測定により、組成比（モル比）を算出した。

[0322] 合成例1と同様の操作を行い、樹脂（A）として下表に示す樹脂A-1～A-33を合成した。

[0323]

[表1]

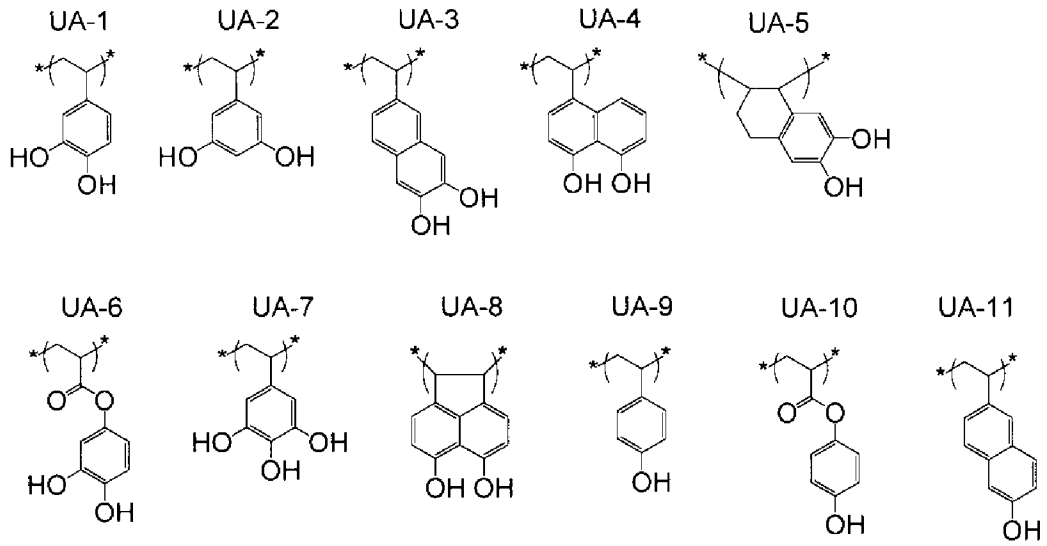
表1

樹脂	ユニット 番号	mol%	ユニット 番号	mol%	ユニット 番号	mol%	重量平均 分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)
A-1	UA-1	30	UB-2	25	UC-1	45	14300	1.48
A-2	UA-2	30	UB-2	25	UC-1	45	16600	1.51
A-3	UA-3	30	UB-2	25	UC-1	45	12500	1.45
A-4	UA-4	30	UB-2	25	UC-1	45	13800	1.34
A-5	UA-5	30	UB-2	25	UC-1	45	15500	1.35
A-6	UA-6	30	UB-2	25	UC-1	45	14100	1.42
A-7	UA-7	30	UB-2	25	UC-1	45	13700	1.55
A-8	UA-8	30	UB-2	25	UC-1	45	15900	1.31
A-9	UA-1	5	UB-3	40	UC-5	55	14300	1.48
A-10	UA-1	20	UB-3	25	UC-5	55	13800	1.60
A-11	UA-1	30	UB-3	15	UC-5	55	14500	1.48
A-12	UA-1	45	UB-3	5	UC-5	50	16600	1.55
A-13	UA-1	65	UB-3	5	UC-5	30	13700	1.45
A-14	UA-6	30	UB-3	15	UC-1	55	12700	1.55
A-15	UA-6	30	UB-3	15	UC-2	55	13300	1.38
A-16	UA-6	30	UB-3	15	UC-3	55	17000	1.57
A-17	UA-6	30	UB-3	15	UC-4	55	14500	1.56
A-18	UA-6	30	UB-3	15	UC-5	55	13700	1.45
A-19	UA-1	30	UB-1	20	UC-1	50	14300	1.48
A-20	UA-9	30	UB-1	20	UC-1	50	16600	1.44
A-21	UA-10	30	UB-1	20	UC-1	50	16600	1.44
A-22	UA-11	30	UB-1	20	UC-1	50	16600	1.44
A-23	UA-2	35	UB-2	10	UC-3	55	12600	1.60
A-24	UA-2	35	UB-2	10	UC-6	55	14400	1.44
A-25	UA-2	35	UB-2	10	UC-8	55	14500	1.56
A-26	UA-2	35	UB-2	10	UC-9	55	14100	1.55
A-27	UA-2	35	UB-2	10	UC-10	55	13300	1.41
A-28	UA-2	35	UB-2	10	UC-11	55	14300	1.48
A-29	UA-2	35	UB-2	10	UC-12	55	13800	1.60
A-30	UA-2	35	UB-2	10	UC-7	55	14000	1.55
A-31	UA-2	35	UB-2	10	UC-13	55	14500	1.50
A-32	UA-2	35	UB-2	10	UC-14	55	14400	1.44
A-33	UA-2	40	UC-6	10	UC-2	50	16000	1.50

[0324] 表1に記載のユニット番号により特定される繰り返し単位は、以下の通りである。

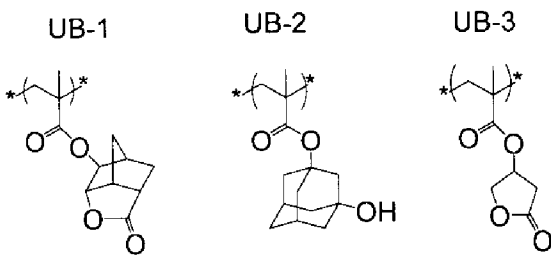
[0325] [フェノール性水酸基を有するユニット]

[化29]



[0326]      [ラクトン構造含有ユニット及び極性基を有する脂環構造含有ユニット]

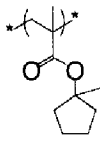
[化30]



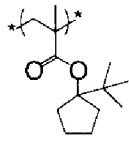
[0327]      [酸分解性ユニット]

## [化31]

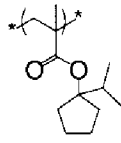
UC-1



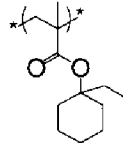
UC-2



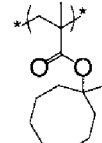
UC-3



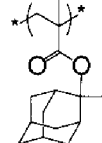
UC-4



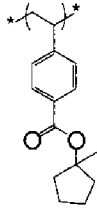
UC-5



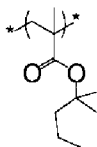
UC-6



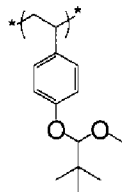
UC-7



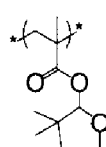
UC-8



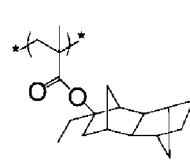
UC-9



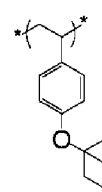
UC-10



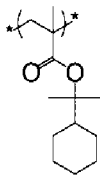
UC-11



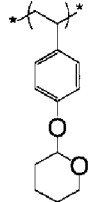
UC-12



UC-13



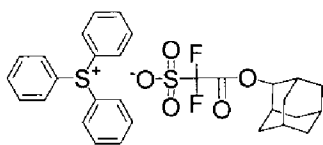
UC-14



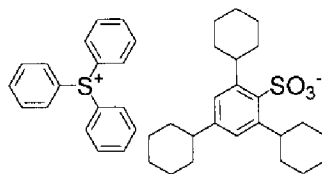
[0328] レジスト組成物の調製に用いた上記樹脂以外の成分として、光酸発生剤、塩基性化合物、界面活性剤、疎水性樹脂及び溶剤を以下に示す。

[0329] [光酸発生剤]

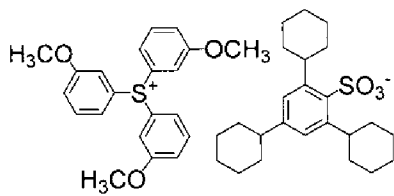
[化32]



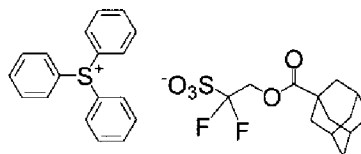
P-1



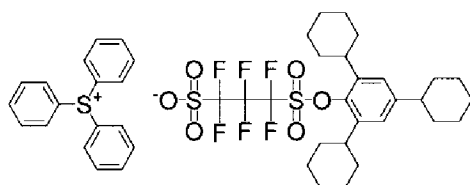
P-2



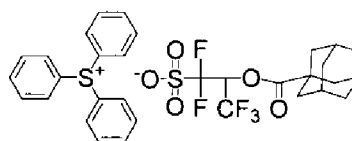
P-3



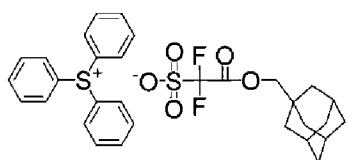
P-4



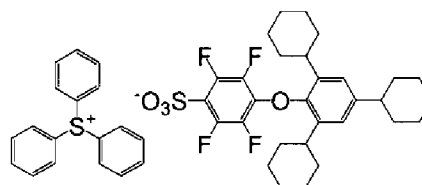
P-5



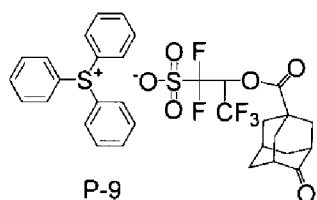
P-6



P-7



P-8

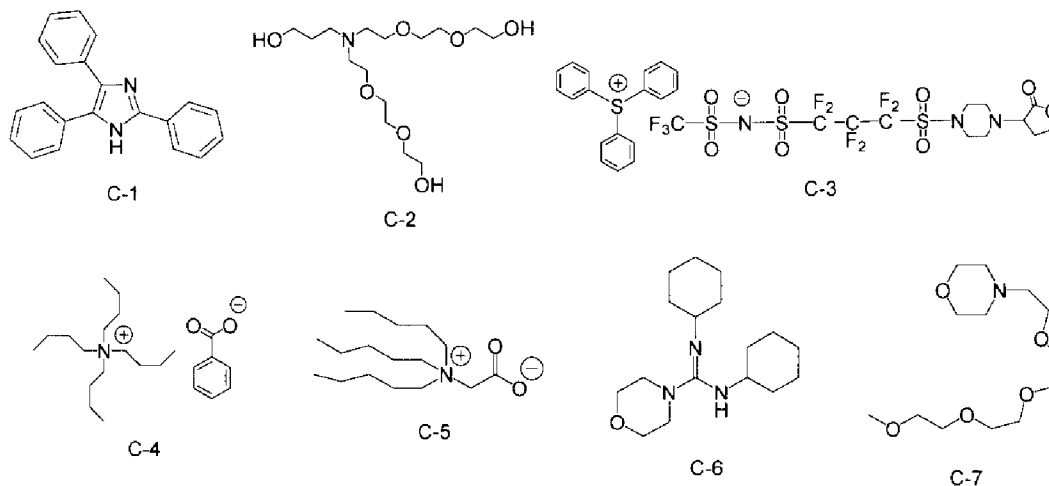


P-9

[0330] [塩基性化合物]



[化33]



[0331] [界面活性剤]

W-1 : メガファック F 1 7 6 ( D I C (株) 製 ) (フッ素系)

W-2 : メガファック R 0 8 ( D I C (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 K P - 3 4 1 (信越化学工業 (株) 製 ) (シリコン系)

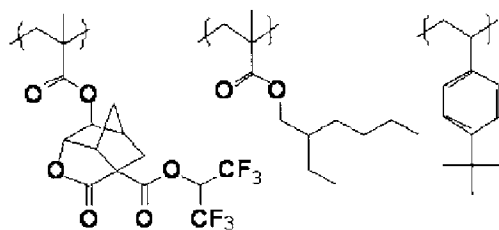
W-4 : トロイズル S - 3 6 6 (トロイケミカル (株) 製)

W-5 : K H - 2 0 (旭化成 (株) 製)

W-6 : P o l y F o x (登録商標) P F - 6 3 2 0 ( O M N O V A solution inc. 製 ) (フッ素系)。

[0332] [疎水性樹脂]

[化34]



TP-1 Mw8000 Mw/Mn=1.4 モル比(左から)90/2/8

[0333] [レジスト溶剤]

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 ( P G M

E A)

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。

[0334] <レジスト組成物の調製>

下記表2に示す成分を、同表に示す組成で溶剤に溶解させ、それぞれを0.03  $\mu\text{m}$ 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。

[0335]

[表2-1]

実施例	レジスト組成物	樹脂(A)		酸発生剤(B)		塩基性化合物		界面活性剤		疎水性樹脂		レジスト溶媒	
		化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部
実施例1	1	A-1	41	P-4	7	C-1	2					SL-1/SL-5	2200/250
実施例2	2	A-2	41	P-4	7	C-1	2					SL-1/SL-5	2200/250
実施例3	3	A-3	41	P-4	7	C-1	2					SL-1/SL-5	2200/250
実施例4	4	A-4	41	P-4	7	C-1	2					SL-1/SL-5	2200/250
実施例5	5	A-5	41	P-4	7	C-1	2					SL-1/SL-5	2200/250
実施例6	6	A-6	41	P-4	7	C-1	2					SL-1/SL-5	2200/250
実施例7	7	A-7	41	P-4	7	C-1	2					SL-1/SL-5	2200/250
実施例8	8	A-8	41	P-4	7	C-1	2					SL-1/SL-5	2200/250
実施例9	9	A-9	39	P-1	8	C-1	2	W-1	1			SL-1/SL-5	2200/250
実施例10	10	A-10	39	P-1	8	C-1	2	W-1	1			SL-1/SL-5	2200/250
実施例11	11	A-11	39	P-1	8	C-1	2	W-1	1			SL-1/SL-5	2200/250
実施例12	12	A-12	39	P-1	8	C-1	2	W-1	1			SL-1/SL-5	2200/250
実施例13	13	A-13	39	P-1	8	C-1	2	W-1	1			SL-1/SL-5	2200/250
実施例14	14	A-14	40	P-4	9	C-1	1	W-1	1			SL-1/SL-5	2200/250
実施例15	15	A-15	40	P-4	9	C-1	1					SL-1/SL-5	2200/250
実施例16	16	A-16	40	P-4	9	C-1	1					SL-1/SL-5	2200/250
実施例17	17	A-17	40	P-4	9	C-1	1					SL-1/SL-5	2200/250
実施例18	18	A-18	40	P-4	9	C-1	1					SL-1/SL-5	2200/250
実施例19	19	A-19	42	P-4	7	C-1	1					SL-1/SL-5	2200/250
実施例20	20	A-23	39	P-4	10	C-1	1					SL-1/SL-5	2200/250

表2

[0336]

[表2-2]

表2 (続き)

	レジスト組成物	樹脂(A)		酸発生剤(B)		塩基性化合物		界面活性剤		疎水性樹脂		レジスト溶媒	
		化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部	化合物番号	質量部
実施例21	21	A-19	40	P-1	9	C-2	1					SL-1/SL-5	2200/250
実施例22	22	A-19	40	P-2	9	C-3	1					SL-1/SL-5	2200/250
実施例23	23	A-19	38	P-3	9	C-4	2	W-6	1			SL-1/SL-5	2200/250
実施例24	24	A-19	40	P-3/P-4	4/5	C-5	1					SL-1/SL-5	2200/250
実施例25	25	A-19	39	P-5	9	C-6	1			TP-1	1	SL-1/SL-5	2200/250
実施例26	26	A-1/A-19	20/20	P-6	8	C-7	2					SL-1/SL-5	2200/250
実施例27	27	A-19	38	P-7	9	C-1/C-2	1/1	W-1	1			SL-1/SL-5	2200/250
実施例28	28	A-19	37	P-8	9	C-1/C-3	1/1	W-2/W-4	1/1			SL-1/SL-5	2200/250
実施例29	29	A-19	39	P-9	9	C-1/C-4	1/1					SL-1/SL-5	2200/250
実施例30	30	A-30	39	P-2	10	C-1	1					SL-1/SL-5	2200/250
実施例31	31	A-31	39	P-2	10	C-1	1					SL-1/SL-5	2200/250
実施例32	32	A-32	39	P-4	10	C-1	1					SL-1/SL-5	2200/250
実施例33	33	A-33	39	P-4	10	C-1	1					SL-1/SL-5	2200/250
比較例1	c1	A-20	37	P-4	10	C-1	2	W-4	1			SL-1/SL-5	2200/250
比較例2	c2	A-21	37	P-4	9	C-1	2	W-5	2			SL-1/SL-5	2200/250
比較例3	c3	A-22	37	P-4	9	C-1	2	W-5	2			SL-1/SL-5	2200/250
比較例4	c4	A-24	42	P-4	7	C-1	1					SL-1/SL-5	2200/250
比較例5	c5	A-25	39	P-4	9	C-1	2					SL-1/SL-5	2200/250
比較例6	c6	A-26	39	P-4	8	C-1	2	W-3	1			SL-1/SL-2	2200/250
比較例7	c7	A-27	42	P-4	7	C-1	1					SL-1/SL-3	2200/250
比較例8	c8	A-28	39	P-4	9	C-1	2					SL-1/SL-4	2200/250
比較例9	c9	A-29	36	P-4	10	C-1	2	W-4	2			SL-1/SL-6	2200/250

[0337] <ラインアンドスペースパターンの形成/EUV露光>

シリコンウエハ上に有機反射防止膜ARC29SR (Brewer社製)を塗布し、205℃で60秒間ベークを行い膜厚86nmの反射防止膜を形

成し、その上に、上記表2に示すレジスト組成物を塗布し、120℃で60秒間に亘ってベークを行い、膜厚40nmのレジスト膜を形成した。

[0338] EUV露光装置（Exitech社製 Micro Exposure Tool、NA0.3、Quadrupole、アウターシグマ0.68、インナーシグマ0.36）を用い、露光マスク（ライン／スペース＝1／1を有するマスク）を使用して、パターン露光を行った。パターン露光を行った後、ホットプレート上で120℃において60秒間ベーク（PEB）を行い、表3に記載の現像液をパドルして30秒間現像した後、同表に記載のリンス液でリンスをした。次いで、2000rpmの回転数で30秒間ウエハを回転させた後、線幅18nm～30nmまでの1：1ラインアンドスペースパターンを得た。

[0339] [レジストパターンの評価／EUV露光]

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

[0340] <解像性>

得られた線幅16nm～30nmまでの1：1ラインアンドスペースパターンにおける最適露光量（Eopt）における限界解像性（倒れずに分離解像する最小の線幅）を解像性（nm）とした。この値が小さいほど、解像性に優れており、良好である。

[0341] <ラインウィズスラフネス（LWR）>

ラインウィズスラフネスは、上記Eoptに於いて、線幅24nmのラインアンドスペースパターン（ライン：スペース＝1：1）の長手方向0.5μmの任意の50点について、線幅を計測し、その標準偏差を求め、3σ（nm）を算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

[0342] <EL性能>

ELは、ピッチ48nmのラインアンドスペースパターンの線幅を計測し、下記式により算出した。値が大きいほど良好な性能であることを示す。

EL＝{線幅26.4nm（1：1になるの線幅＋10％）になる感度－

線幅 21.6 nm (1:1 になるの線幅 - 10%) になる感度} / 線幅 24 nm (1:1 になるの線幅) になる感度 × 100 (%)

[0343] <アウトガス性能>

膜厚 60 nm の塗布膜に対し、線幅 20 nm の 1:1 ラインアンドスペースパターンを解像する時の照射エネルギーを照射した時の膜厚の変動 (Z) で評価を行った。

$$Z = [ (\text{露光前の膜厚}) - (\text{露光後の膜厚}) ]$$

ここで、露光後の膜厚とは、露光直後の塗布膜の膜厚を示し、露光後の加熱 (PEB) 工程を行う前におけるレジスト膜の膜厚である。Z の値が小さい程、アウトガスの発生が少なく、アウトガス性能が優れることを意味する。

[0344] 表 3 に示すレジスト処理液 (現像液及びリンス液) を以下に示す。

[レジスト処理液]

DR-1 : 酢酸ブチル

DR-2 : 酢酸 3-メチルブチル

DR-3 : 2-ヘプタノン

DR-4 : 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液

DR-5 : ウンデカン

DR-6 : ジイソブチルケトン

DR-7 : ウンデカン / ジイソブチルケトン = 30 / 70 (質量比) 混合液

DR-8 : デカン

DR-9 : デカン / ジイソブチルケトン = 15 / 85 (質量比) 混合液

DR-10 : ジイソアミルエーテル

DR-11 : ジイソアミルエーテル / ジイソブチルケトン = 20 / 80 (質量比) 混合液

DR-12 : 酢酸 3-メチルブチル / ジイソブチルケトン = 30 / 70 (質量比) 混合液

DR-13 : 純水

[0345] [表3]

表3

	レジスト 組成物	現像液	リンス液	解像性 (nm)	EL (%)	LWR (nm)	アウトガス (nm)
実施例 101	1	DR-1	なし	19	27	3.5	2.8
実施例 102	2	DR-1	なし	19	29	4	3
実施例 103	3	DR-1	なし	19	25	4	3.7
実施例 104	4	DR-1	なし	19	24	4.4	3.7
実施例 105	5	DR-1	なし	19	25	4.3	3.5
実施例 106	6	DR-1	なし	20	23	4.5	3.6
実施例 107	7	DR-1	なし	20	24	4.4	3.9
実施例 108	8	DR-1	なし	20	23	4	3.5
実施例 109	9	DR-1	なし	20	23	4.7	4.5
実施例 110	10	DR-1	なし	18	29	3.2	3.4
実施例 111	11	DR-1	なし	18	28	3.4	3.1
実施例 112	12	DR-1	なし	20	20	4.5	4.5
実施例 113	13	DR-1	なし	20	19	5	4.6
実施例 114	14	DR-1	なし	17	28	3	2.9
実施例 115	15	DR-1	なし	18	29	3.1	3.1
実施例 116	16	DR-1	なし	18	29	3.2	3.5
実施例 117	17	DR-1	なし	21	20	4.7	4.1
実施例 118	18	DR-1	なし	20	20	4.6	4.7
実施例 119	19	DR-1	なし	18	26	3	3.1
実施例 120	20	DR-1	なし	17	29	3.6	3.1
実施例 121	21	DR-1	なし	19	30	3.4	2.9
実施例 122	22	DR-1	なし	19	27	4	2.9
実施例 123	23	DR-1	なし	18	28	3	3
実施例 124	24	DR-1	なし	19	26	3.2	2.6
実施例 125	25	DR-1	なし	18	26	3.7	2.7
実施例 126	26	DR-1	なし	18	30	3.6	3.5
実施例 127	27	DR-1	なし	17	30	3.1	3
実施例 128	28	DR-1	なし	19	25	3.2	3.5
実施例 129	29	DR-1	なし	18	29	3.9	3.1
実施例 130	30	DR-1	なし	21	18	4.9	5
実施例 131	31	DR-1	なし	21	18	4.8	4.5
実施例 132	32	DR-1	なし	20	20	4.7	3.5
実施例 133	33	DR-1	なし	17	30	3.5	2.7
実施例 134	19	DR-1	DR-5	19	29	3.3	2.5
実施例 135	19	DR-1	DR-7	17	25	3.9	3.3
実施例 136	19	DR-1	DR-8	19	29	3.5	2.8
実施例 137	19	DR-1	DR-9	18	26	3.6	2.6
実施例 138	19	DR-2	DR-10	17	26	3.8	3.4
実施例 139	19	DR-3	DR-11	17	27	4	2.8
実施例 140	19	DR-4	DR-13	20	25	4.3	4
実施例 141	19	DR-6	DR-12	17	25	3.6	3.5
比較例 101	c1	DR-1	なし	22	18	5.5	5.5
比較例 102	c2	DR-1	なし	23	15	5.9	5.3
比較例 103	c3	DR-1	なし	24	16	5.1	5.9
比較例 104	c4	DR-1	なし	22	17	5.8	5.4
比較例 105	c5	DR-1	なし	24	17	5.2	5.7
比較例 106	c6	DR-1	なし	23	18	5.1	5.2
比較例 107	c7	DR-1	なし	22	17	5.1	5.1
比較例 108	c8	DR-1	なし	22	15	6	5
比較例 109	c9	DR-1	なし	24	16	5.5	5.9

[0346] &lt;電子線 (EB) 照射装置を用いた場合の評価&gt;

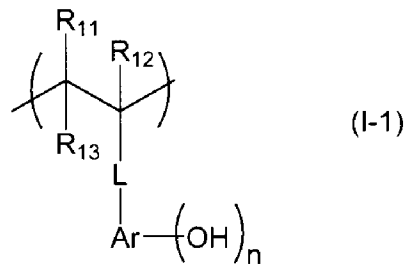
EUV露光装置の代わりに電子線照射装置（（株）JEOL製 JBX6000；加速電圧50keV）を用いて、2.5nm刻みで線幅18nm～25nmのラインパターン（長さ方向0.2mm、描画本数40本）が形成されるように照射量を変えて露光したことを除いては、先に説明したのと同様の方法により、パターンを形成した。そして、得られたパターンについて、先に説明したのと同様の評価を行った。その結果、電子線（EB）照射装を使用した場合にも、優れた解像性、LWR、及びEL、アウトガス性能を達成できることが確認された。



## 請求の範囲

[請求項1] 下記一般式 (I-1) により表される繰り返し単位 (a) と、酸の作用により単環を含む保護基が脱離して極性基を生じる基を有する繰り返し単位 (b) を含む樹脂と、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有する感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化1]



式中、

$R_{11}$  及び  $R_{12}$  は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

$R_{13}$  は、水素原子又はアルキル基を表すか、もしくは、単結合又はアルキレン基であり、且つ、式中の  $L$  又は  $Ar$  に結合して環を形成している。

$L$  は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

$Ar$  は、芳香環を表す。

$n$  は、2 以上の整数を表す。

[請求項2] 繰り返し単位 (b) において、前記保護基が脱離して発生する前記極性基がカルボキシル基である、請求項 1 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項3] 繰り返し単位 (b) において、前記保護基が含む前記単環が単環式炭化水素基である、請求項 1 又は 2 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項4] 一般式 (I-1) において、 $Ar$  はベンゼン環であり、 $n$  は 2 ~ 5 の整数である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又

は感放射線性樹脂組成物。

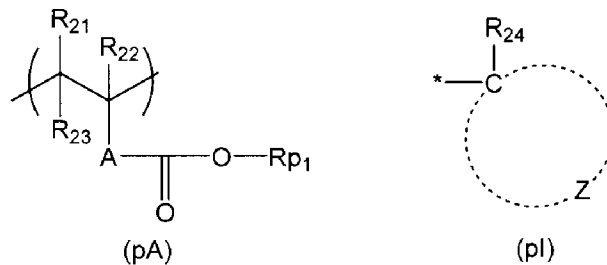
[請求項5] 一般式 (1-1) において、 $n = 2$  又は  $3$  である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項6] 一般式 (1-1) において、 $L$  は単結合又はエステル結合である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項7] 一般式 (1-1) で表される繰り返し単位 (a) が、前記樹脂中の全繰り返し単位に対し、 $5 \sim 60$  モル%含まれる、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[請求項8] 繰り返し単位 (b) が下記一般式 (pA) で表される、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[化2]



一般式 (pA) 中、

$R_{21}$ 、 $R_{22}$  及び  $R_{23}$  は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

$A$  は、単結合又は 2 価の連結基を表す。

$R_{p1}$  は、一般式 (pI) により表される基を表す。

一般式 (pI) 中、

$R_{24}$  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、 $sec$ -ブチル基又は  $tert$ -ブチル基を表す。

$Z$  は、式中の炭素原子と共に単環のシクロアルキル基を形成するのに必要な原子団を表す。

\*は、一般式 (pA) により表される繰り返し単位の残部との連結

部を表す。

- [請求項9] 一般式 (p A) において、Aが単結合である、請求項8に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項10] 一般式 (p A) において、Zが式中の炭素原子と共に形成する前記シクロアルキル基の炭素数が5～10個である、請求項8又は9に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を含む感活性光線性又は感放射線性膜を形成すること、  
前記感活性光線性又は感放射線性膜を露光すること、  
露光された前記感活性光線性又は感放射線性膜を現像液により現像すること、  
を含むパターン形成方法。
- [請求項12] 前記現像液が有機溶剤を含有する、請求項11に記載のパターン形成方法。
- [請求項13] 請求項11又は12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/JP2017/030178

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
G03F7/038, G03F7/039

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-041326 A (Fujifilm Corp.), 06 March 2014 (06.03.2014), claims; paragraph [0455], P-16; paragraphs [0470], [0472] to [0473], [0478], example 1-20; paragraphs [0480] to [0481], [0486], example 2- 20 & US 2015/0132688 A1 claims; examples 1-20, 2-20 & WO 2014/017663 A1 & KR 10-2015-0028327 A & TW 201412785 A	1-7, 11-13
X	CN 101974121 A (KUNSHAN XIDI ELECTRO OPTIC MATERIALS CO., LTD.), 16 February 2011 (16.02.2011), claims; example 8 (Family: none)	1-6, 8-11, 13

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 06 November 2017 (06.11.17)	Date of mailing of the international search report 14 November 2017 (14.11.17)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/030178

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-059543 A (Fujifilm Corp.), 03 April 2014 (03.04.2014), paragraph [0237], P-19 & US 2015/0168834 A1 paragraph [0483], P-19 & WO 2014/030723 A1 & KR 10-2015-0038180 A & TW 201413385 A	1-13
P,X	WO 2017/115629 A1 (Fujifilm Corp.), 06 July 2017 (06.07.2017), claims; paragraphs [0308] to [0313], [0337] to [0339] (Family: none)	1-13
P,X	WO 2017/029891 A1 (Fujifilm Corp.), 23 February 2017 (23.02.2017), claims; paragraph [0324], A-15; paragraph [0340] & TW 201708271 A	1-5,7-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. 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 1971-2017年 日本国実用新案登録公報 1996-2017年 日本国登録実用新案公報 1994-2017年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CPlus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-041326 A (富士フイルム株式会社) 2014.03.06, [特許請求の範囲], [0455] P-16, [0470], [0472] - [0473], [0478] 実施例1-20, [0480] - [0481], [0486] 実施例2-20 & US 2015/0132688 A1, Claims, Examples 1-20, 2-20 & WO 2014/017663 A1 & KR 10-2015-0028327 A & TW 201412785 A	1-7, 11-13
X	CN 101974121 A (KUNSHAN XIDI ELECTRO OPTIC MATERILS CO. LTD.) 2011.02.16, Claims, EXAMPLE8 (ファミリーなし)	1-6, 8-11, 13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06.11.2017	国際調査報告の発送日 14.11.2017	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 倉持 俊輔 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H 3209

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-059543 A (富士フイルム株式会社) 2014. 04. 03, [0237] P-19 & US 2015/0168834 A1, [0483]P-19 & WO 2014/030723 A1 & KR 10-2015-0038180 A & TW 201413385 A	1-13
P, X	WO 2017/115629 A1 (富士フイルム株式会社) 2017. 07. 06, 請求の範囲, [0308] - [0313], [0337] - [0339] (ファミリーなし)	1-13
P, X	WO 2017/029891 A1 (富士フイルム株式会社) 2017. 02. 23, 請求の範囲, [0324] A-15, [0340] & TW 201708271 A	1-5, 7-13