(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11月14日(14.11.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/232181 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
C08F 220/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/012734

(22) 国際出願日： 2024年3月28日(28.03.2024)

(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 2023-077504 2023年5月9日(09.05.2023) JP

(71) 出願人：ＪＳＲ株式会社(**JSR CORPORATION**) [JP/JP]；〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：大宮 拓也(**OMIYA, Takuya**)；〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 西村 聡汰(**NISHIMURA, Souta**)；〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 森 秀斗(**MORI, Shuto**)；〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 松村 裕史(**MATSUMURA, Yushi**)；〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 錦織 克聡(**NISHIKORI, Katsuaki**)；〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：山田 強 (**YAMADA, Tsuyoshi**)；〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅三丁目１３番２４号 第一はせ川ビル６階 あいぎ特許事務所 Aichi (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,

(54) **Title:** RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION, RESIST PATTERN FORMATION METHOD, AND POLYMER

(54) 発明の名称： 感放射線性組成物、レジストパターン形成方法及び重合体

(57) **Abstract:** The present invention comprises: a polymer (A) which contains a structural unit (U1) having an acid-dissociable group, and has a carboxy group; and a radiation-sensitive acid generator (B) (excluding the polymer (A)). At least one compound that is selected from the group consisting of the polymer (A) and the radiation-sensitive acid generator (B) has an iodine group. The polymer (A) contains a structural unit (U2) having a carboxy group. In the radiation-sensitive composition, the carboxy group in the structural unit (U2) is bonded to a carbon atom that constitutes the main chain of the polymer (A), or the structural unit (U2) has a chain structure and the carboxy group is bonded to the chain structure, or the structural unit (U2) has an aromatic ring which is bonded to a carbon atom that constitutes the main chain of the polymer (A) and the carboxy group is bonded to the aromatic ring.

(57) 要約：酸解離性基を有する構造単位（Ｕ１）を含み、かつカルボキシ基を有する重合体（Ａ）と、感放射線性酸発生体（Ｂ）（ただし、重合体（Ａ）を除く。）とを含有し、重合体（Ａ）及び感放射線性酸発生体（Ｂ）よりなる群から選択される１種以上の化合物がヨード基を有する。重合体（Ａ）は、カルボキシ基を有する構造単位（Ｕ２）を含む。感放射線性組成物において、構造単位（Ｕ２）中のカルボキシ基が重合体（Ａ）の主鎖を構成する炭素原子に結合しているか、構造単位（Ｕ２）が鎖状構造を有し当該鎖状構造にカルボキシ基が結合しているか、又は、構造単位（Ｕ２）が重合体（Ａ）の主鎖を構成する炭素原子に結合する芳香環を有し当該芳香環にカルボキシ基が結合している。

WO 2024/232181 A1

［続葉有］

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 ：

感放射線性組成物、レジストパターン形成方法及び重合体

技術分野

[0001] ［関連出願の相互参照］

本出願は、２０２３年５月９日に出願された日本特許出願番号２０２３－７７５０４号に基づく優先権を主張し、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

本開示は、感放射線性組成物、レジストパターン形成方法及び重合体に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイス、液晶デバイス等の各種電子デバイスの製造工程において用いられているリソグラフィー技術では、感放射線性組成物に対し、遠紫外線（ＡｒＦエキシマレーザー等）、極端紫外線（ＥＵＶ）、電子線等を照射することにより露光部に酸を発生させ、この酸が関与する化学反応により露光部と未露光部との現像液に対する溶解速度に差を生じさせることにより、基板上にレジストパターンを形成している。

[0003] 各種電子デバイス構造では更なる微細化が急速に進められており、これに伴い、リソグラフィー工程におけるレジストパターンの更なる微細化が要求されている。また、レジストパターンの更なる微細化の要求に伴い、リソグラフィーによる微細加工に用いられる感放射線性組成物の解像性やレジストパターンのパターン形状等を改善することが種々検討されている（例えば、特許文献１参照）。特許文献１には、ヨウ素原子等のハロゲン原子が結合したベンゼン環を有するスルホン酸アニオンと、カチオンとからなる塩をレジスト組成物に含有させることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０２３－３６００４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ヨウ素原子を有する成分を感放射線性組成物に配合することにより、感放射線性組成物の放射線に対する感度の向上を図ることが考えられる。しかしながら、ヨウ素原子を有する成分を感放射線性組成物に配合した場合、感放射線性組成物の現像液への溶解性が低下しやすく、レジストパターン形成時に現像欠陥が発生しやすくなることが懸念される。

[0006] また近年、レジストパターンの更なる微細化が急速に進められており、例えば線幅４０ｎｍ以下のパターンを形成する試みがなされている。感放射線性組成物としては、このような微細なレジストパターンを形成する場合にも、ＬＷＲ（Ｌｉｎｅ　Ｗｉｄｔｈ　Ｒｏｕｇｈｎｅｓｓ）が小さいレジストパターンを少ない露光量によって形成することが求められる。

[0007] レジストパターンの更なる微細化に伴い、露光条件や現像条件のようなプロセス条件における僅かな違いが、レジストパターンの形状や欠陥発生等に影響しやすくなっている。そこで、レジストパターンの形成に用いられる感放射線性組成物には、プロセス条件の僅かな違いを吸収可能な余裕度、すなわち、レジストパターンの形成工程においてブリッジ欠陥や倒れのないパターンを形成可能なプロセス条件の範囲（以下、「プロセスウィンドウ」ともいう。）が広いことが求められる。

[0008] 本開示は上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、高感度でありながらリソグラフィー性能が良好であって、プロセスウィンドウが広く、かつ現像欠陥の発生が抑制された感放射線性組成物及び当該感放射線性組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本開示によれば、１つの態様において、酸解離性基を有する構造単位（Ｕ１）を含み、かつカルボキシ基を有する重合体（Ａ）と、感放射線性酸発生体（Ｂ）（ただし、前記重合体（Ａ）を除く。）と、を含有し、前記重合体

（Ａ）及び前記感放射線性酸発生体（Ｂ）よりなる群から選択される１種以上の化合物がヨード基を有し、前記重合体（Ａ）が、カルボキシ基を有する構造単位（Ｕ２）を含み、前記構造単位（Ｕ２）中のカルボキシ基が前記重合体（Ａ）の主鎖を構成する炭素原子に結合しているか、前記構造単位（Ｕ２）が鎖状構造を有し当該鎖状構造にカルボキシ基が結合しているか、又は、前記構造単位（Ｕ２）が前記重合体（Ａ）の主鎖を構成する炭素原子に結合する芳香環を有し当該芳香環にカルボキシ基が結合している感放射線性組成物が提供される。

[0010] 本開示によれば、他の１つの態様において、酸解離性基を有する構造単位（Ｕ１）を含み、かつカルボキシ基を有する重合体（Ａ）と、感放射線性酸発生体（Ｂ）（ただし、前記重合体（Ａ）を除く。）と、を含有し、前記重合体（Ａ）及び前記感放射線性酸発生体（Ｂ）よりなる群から選択される１種以上の化合物がヨード基を有し、前記重合体（Ａ）が、カルボキシ基を有する構造単位（Ｕ２）を含み、下記の要件（ａ）及び要件（ｂ）の少なくとも一方を満たす感放射線性組成物が提供される。

要件（ａ）：前記構造単位（Ｕ１）中にヨード基を有する。

要件（ｂ）：前記重合体（Ａ）が、前記構造単位（Ｕ１）及び前記構造単位（Ｕ２）とは異なる構造単位（Ｕ３）を更に含み、前記構造単位（Ｕ３）中にヨード基を有する。

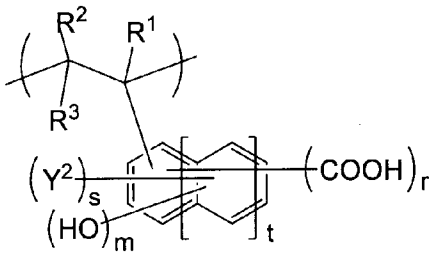
[0011] 本開示によれば、他の１つの態様において、酸解離性基を有する構造単位（Ｕ１）を含み、かつカルボキシ基を有する重合体（Ａ）と、感放射線性酸発生体（Ｂ）（ただし、前記重合体（Ａ）を除く。）、と、を含有し、前記重合体（Ａ）及び前記感放射線性酸発生体（Ｂ）よりなる群から選択される１種以上の化合物がヨード基を有し、前記感放射線性酸発生体（Ｂ）が、有機アニオンとカチオンとからなるオニウム塩化合物を含み、前記オニウム塩化合物が有する有機アニオン及びカチオンのうち一方又は両方が、芳香環にヨード基が結合した構造を有する感放射線性組成物が提供される。

[0012] 本開示によれば、他の１つの態様において、上記の感放射線性組成物を用

いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜を露光する工程と、露光された前記レジスト膜を現像する工程と、を含むレジストパターン形成方法が提供される。

[0013] 本開示によれば、他の１つの態様において、下記式（２Ａ）で表される構造単位と、酸解離性基を有する構造単位とを含む重合体が提供される。

[化1]



(2A)

（式（２Ａ）中、R^1、R^2及びR^3は、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Y^2は、ハロゲン原子又は炭素数１～１０の１価の炭化水素基である。ｒは１以上の整数である。ｓは０以上の整数である。ｍは１以上の整数である。ｔは０又は１である。ただし、２≦（ｒ＋ｓ＋ｍ）≦（２×ｔ＋５）を満たす。）

発明の効果

[0014] 本開示の感放射線性組成物によれば、高感度でありながらリソグラフィー性能が良好であって、プロセスウィンドウが広く、かつ現像欠陥の発生が抑制された感放射線性組成物を得ることができる。また、本開示のレジストパターン形成方法によれば、本開示の感放射線性組成物を用いることから、良好な形状のレジストパターンを少ない露光量によって形成することができる。さらに、本開示のレジストパターン形成方法によれば、現像欠陥の発生を抑制することができ、またプロセスウィンドウが広く、生産性に優れている。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、実施態様に関連する事項について詳細に説明する。なお、本明細書において、「～」を用いて記載された数値範囲は、「～」の前後に記載され

る数値を下限値及び上限値として含む意味である。「構造単位」とは、主鎖構造を主として構成する単位であって、少なくとも主鎖構造に２個以上含まれる単位をいう。

[0016] ≪感放射線性組成物≫

本開示の感放射線性組成物（以下、「本組成物」ともいう）は、酸解離性基を有する構造単位（Ｕ１）を含み、かつカルボキシ基を有する重合体（以下、「重合体（Ａ）」ともいう）と、感放射線性酸発生体（Ｂ）とを含有する。また、本組成物は、任意成分として更に、重合体（Ａ）及び感放射線性酸発生体（Ｂ）とは異なる化合物を１種又は２種以上含有していてもよい。なお、各成分については特に言及しない限り、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0017] ここで、本明細書において、「炭化水素基」とは、鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基を含む意味である。「鎖状炭化水素基」とは、環状構造を含まず、鎖状構造のみで構成された直鎖状炭化水素基及び分岐状炭化水素基を意味する。ただし、鎖状炭化水素基は飽和でも不飽和でもよい。「脂環式炭化水素基」とは、環構造としては脂環式炭化水素の構造のみを含み、芳香環構造を含まない炭化水素基を意味する。ただし、脂環式炭化水素基は脂環式炭化水素の構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造を有するものも含む。「芳香族炭化水素基」とは、環構造として芳香環構造を含む炭化水素基を意味する。ただし、芳香族炭化水素基は芳香環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造や脂環式炭化水素構造を含んでいてもよい。「芳香環基」とは、置換又は無置換の芳香環の環部分からｎ個（ただし、ｎは１以上の整数）の水素原子を取り除いてなるｎ価の基をいう。「脂環基」とは、置換又は無置換の脂肪族環の環部分からｎ個（ただし、ｎは１以上の整数）の水素原子を取り除いてなるｎ価の基をいう。「有機基」とは、炭素を含む化合物（すなわち有機化合物）から任意の水素原子を取り除いてなる原子団をいう。「芳香環」は、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環を含む意味である。

[0018] 「置換又は無置換のｐ価の炭化水素基（ただし、ｐは１以上の整数）」の表記は、ｐ価の炭化水素基（すなわち、置換されていないｐ価の炭化水素基）と、置換基を有する炭化水素基における炭化水素構造部分からｐ個の水素原子を取り除いた基とを包含する。置換又は無置換のｐ価の炭化水素基の一例を挙げると、例えばアルキル基やフルオロアルキル基はｐ＝１の場合に該当し、アルカンジイル基やフルオロアルカンジイル基はｐ＝２の場合に該当する。これらのうち、フルオロアルキル基は「置換された１価の炭化水素基」に該当し、フルオロアルカンジイル基は「置換された２価の炭化水素基」に該当する。「置換又は無置換の」が付された他の基についても同様である。「（メタ）アクリレート」は、「アクリレート」と「メタクリレート」を包含する用語である。

[0019] 本組成物に含有される重合体（Ａ）及び感放射線性酸発生体（Ｂ）よりなる群から選択される１種以上の化合物は、ヨード基（「＊－Ｉ」、ただし「＊」は結合手を表す。）を有する。具体的には、本組成物は以下の第１の態様、第２の態様及び第３の態様を含む。

＜第１の態様＞

重合体（Ａ）は、カルボキシ基を有する構造単位（Ｕ２）を含む。さらに、構造単位（Ｕ２）中のカルボキシ基が重合体（Ａ）の主鎖を構成する炭素原子に結合しているか、構造単位（Ｕ２）が鎖状構造を有し当該鎖状構造にカルボキシ基が結合しているか、又は、構造単位（Ｕ２）が重合体（Ａ）の主鎖を構成する炭素原子に結合する芳香環を有し当該芳香環にカルボキシ基が結合している。

＜第２の態様＞

重合体（Ａ）は、カルボキシ基を有する構造単位（Ｕ２）を含む。さらに、下記の要件（ａ）及び要件（ｂ）の少なくとも一方を満たす。

要件（ａ）：構造単位（Ｕ１）中にヨード基を有する。

要件（ｂ）：重合体（Ａ）が、構造単位（Ｕ１）及び構造単位（Ｕ２）とは異なる構造単位（Ｕ３）を更に含み、構造単位（Ｕ３）中にヨード基を有

する。

＜第３の態様＞

感放射線性酸発生体（Ｂ）は、有機アニオンとカチオンとからなるオニウム塩化合物を含み、オニウム塩化合物が有する有機アニオン及びカチオンのうち一方又は両方が、芳香環にヨード基が結合した構造を有する。

[0020] ＜重合体（Ａ）について＞

重合体（Ａ）は、酸解離性基を有する構造単位（Ｕ１）を含む。酸解離性基は、カルボキシ基、水酸基等の酸基が有する水素原子を置換する基であって、酸の作用により解離する基である。重合体（Ａ）が構造単位（Ｕ１）を含むことにより、本組成物に対する露光により発生した酸によって、構造単位（Ｕ１）中の酸解離性基が解離して酸基を生じ、重合体（Ａ）の現像液への溶解性が変化する。これにより、本組成物に良好なリソグラフィー性能を付与することができる。

[0021] 重合体（Ａ）は、重合体末端にカルボキシ基を有していてもよく、重合体側鎖にカルボキシ基を有していてもよい。また、重合体（Ａ）は、重合体の末端及び側鎖の両方にカルボキシ基を有していてもよい。重合体（Ａ）にカルボキシ基を導入することにより、感放射線性組成物のリソグラフィー性能や、プロセスウィンドウの拡大、現像欠陥の抑制といった各種特性の改善効果を十分に得る観点から、重合体（Ａ）は、カルボキシ基を有する構造単位（以下、「構造単位（Ｕ２）」ともいう）を含むことが好ましい。

[0022] なお、重合体の「主鎖」とは、重合体のうち最も長い原子の連鎖からなる「幹」の部分をいう。この「幹」の部分が環構造を含むことは許容される。重合体の「側鎖」とは、重合体の「幹」から分岐した部分をいう。重合体の主鎖に含まれる炭素原子にカルボキシ基が直接結合している場合（例えば、重合体が（メタ）アクリル酸に由来する構造単位を含む場合）、その重合体はカルボキシ基を側鎖に有する。

[0023] 重合体（Ａ）は、構造単位（Ｕ１）及び構造単位（Ｕ２）とは異なる構造単位（以下、「構造単位（Ｕ３）」ともいう）を更に含んでいてもよい。構

造単位（Ｕ３）は、構造単位（Ｕ１）及び構造単位（Ｕ２）のいずれにも該当しないものであればよい。構造単位（Ｕ３）としては、例えば、芳香環に結合した水酸基を有する構造単位（以下、「構造単位（Ｕ３－１）」ともいう）；オニウム塩構造を有する構造単位（以下、「構造単位（Ｕ３－２）」ともいう）；ラクトン構造、環状カーボネート構造若しくはスルトン構造又はこれらのうちの２種以上を組み合わせた環構造を有する構造単位（以下、「構造単位（Ｕ３－３）」ともいう）；アルコール性水酸基を有する構造単位（以下、「構造単位（Ｕ３－４）」ともいう）；等が挙げられる。

[0024] ＜感放射線性酸発生体（Ｂ）について＞

感放射線性酸発生体（Ｂ）は、露光により酸を発生する化合物である。感放射線性酸発生体（Ｂ）は、感放射線性カチオンと有機アニオンとからなるオニウム塩構造を有することが好ましい。感放射線性酸発生体（Ｂ）は、感放射線性カチオンと有機アニオンとにより構成される低分子化合物であってもよく、オニウム塩構造を有する構造単位を含む重合体であってもよい。感放射線性酸発生体（Ｂ）が低分子化合物である場合、感放射線性酸発生体（Ｂ）の分子量は、１，０００以下が好ましく、８００以下がより好ましく、６００以下が更に好ましい。なお、感放射線性酸発生体（Ｂ）は、重合体（Ａ）とは異なる化合物であり、構造単位（Ｕ１）を含まない。すなわち、オニウム塩構造を有する構造単位を含む重合体のうち、構造単位（Ｕ１）を含む重合体は重合体（Ａ）に分類され、構造単位（Ｕ１）を含まない重合体は感放射線性酸発生体（Ｂ）に分類される。

[0025] 感放射線性酸発生体（Ｂ）が、感放射線性カチオンと有機アニオンとからなるオニウム塩構造を有する場合、感放射線性酸発生体（Ｂ）は、放射線の作用によって感放射線性カチオンが分解することにより有機アニオンを遊離させる。この遊離したアニオンが、本組成物に含まれる成分（例えば、感放射線性酸発生体自身や溶剤）から引き抜いた水素と結合することにより、有機アニオンに由来する酸が発生する。なお、本明細書において「放射線」は、電子線（可視光線、紫外線、遠紫外線、極端紫外線（ＥＵＶ）等）及び電

磁波（Ｘ線、γ線等）を含む意味である。

[0026] 感放射線性酸発生体（Ｂ）は、感放射線性酸発生剤であってもよく、酸拡散制御剤であってもよい。また、本組成物は、感放射線性酸発生体（Ｂ）として感放射線性酸発生剤及び酸拡散制御剤のうち一方のみを含んでいてもよく、感放射線性酸発生剤及び酸拡散制御剤の両方を含んでいてもよい。ここで、「感放射線性酸発生剤」は、露光に伴い、通常の条件により酸解離性基の解離を誘発する強酸を発生する化合物である。ここでいう「通常の条件」とは、１１０℃で６０秒間ポストエクスポージャーベーク（ＰＥＢ）を行う条件をいう。

[0027] 「酸拡散制御剤」は、本組成物の露光によりレジスト膜中に生じた酸がレジスト膜中で拡散することを抑制することによって、未露光部での酸による化学反応を抑制することが可能な成分である。酸拡散制御剤を本組成物に配合することにより、本組成物のリソグラフィー性能（ＬＷＲ性能やＣＤＵ性能）を更に向上させることができる。また、露光から現像処理までの引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に優れた感放射線性組成物を得ることができる。

[0028] 酸拡散制御剤としては、感放射線性酸発生剤が発生する酸よりも酸性度が低い酸を発生するオニウム塩構造を有する化合物（以下、「光崩壊性塩基」ともいう）が好ましく用いられる。なお、酸性度の大小は酸解離定数（ｐＫａ）により評価することができる。酸拡散制御剤が発生する酸の酸解離定数は、通常－３以上であり、好ましくは－１≦ｐＫａ≦７であり、より好ましくは０≦ｐＫａ≦５である。酸拡散制御剤が発生する酸は、典型的には、上記通常の条件では酸解離性基の解離を誘発しない弱酸である。

[0029] 本組成物は、重合体（Ａ）と共に感放射線性酸発生体（Ｂ）を含むことにより、放射線の照射に伴い発生した酸によって酸解離性基を脱離させて酸基を生じさせ、これにより重合体（Ａ）の現像液に対する溶解性を変化させることが好ましい。この場合、重合体（Ａ）が、感放射線性酸発生剤として機能する構造単位（より具体的には、放射線の照射により強酸を発生する構造

単位）を含んでいてもよく、感放射線性酸発生体（Ｂ）として感放射線性酸発生剤を含んでいてもよい。

[0030] また、本組成物のリソグラフィー性能やプロセス安定性を更に向上させる観点から、本組成物は、重合体（Ａ）が、酸拡散制御剤として機能する構造単位（より具体的には、放射線の照射により弱酸を発生する構造単位）を含むか、感放射線性酸発生体（Ｂ）として酸拡散制御剤を含むことが好ましい。なお、本組成物が、感放射線性酸発生体（Ｂ）として感放射線性酸発生剤と酸拡散制御剤とを含む場合、感放射線性酸発生剤が「第１の感放射線性酸発生体」に相当し、酸拡散制御剤（より詳細には光崩壊性塩基）が、第１の感放射線性酸発生体よりも酸性度が弱い酸を発生する「第２の感放射線性酸発生体」に相当する。

[0031] ＜ヨード基含有化合物について＞

重合体（Ａ）及び感放射線性酸発生体（Ｂ）よりなる群から選択される１種以上であってヨード基を有する化合物（以下、「ヨード基含有化合物」ともいう）が１分子内に有するヨード基の数は、１個以上であればよい。本組成物の高感度化を十分に図る観点からすると、ヨード基含有化合物は、ヨード基を１分子内に２個以上有することが好ましい。ヨード基含有化合物が重合体である場合、当該重合体はヨード基を有する構造単位を含むことが好ましく、ヨード基を有する構造単位を与える単量体が１分子内に２個以上のヨード基を有することがより好ましい。

[0032] ヨード基含有化合物におけるヨード基の結合位置は特に限定されない。本組成物の感度向上の改善効果を高くできる点で、ヨード基含有化合物は芳香環を有し、当該芳香環にヨード基が結合した構造を有することが好ましい。ヨード基含有化合物中の芳香環に結合するヨード基の数は、例えば１～５個である。本組成の感度をより高くできる点で、ヨード基含有化合物中の芳香環に結合するヨード基は２個以上が好ましい。ヨード基含有化合物がヨード基を２個以上有する場合、２個以上のヨード基は、ヨード基含有化合物中の同一の芳香環に結合していてもよく、異なる芳香環に結合していてもよい。

ヨード基が結合する芳香環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。

[0033] 重合体（Ａ）及び感放射線性酸発生体（Ｂ）よりなる群から選択される１種以上の化合物がヨード基を有する態様は特に限定されない。例えば、重合体（Ａ）及び感放射線性酸発生体（Ｂ）のうち一方のみがヨード基を有していてもよく、重合体（Ａ）及び感放射線性酸発生体（Ｂ）の両方がヨード基を有していてもよい。より具体的には、重合体（Ａ）が、構造単位（Ｕ１）を含み、かつヨード基及びカルボキシ基を有する重合体（以下、「ヨード基含有重合体（Ａ１）」ともいう）を含んでいてもよい。重合体（Ａ）がヨード基含有重合体（Ａ１）を含む場合、重合体（Ａ）は、構造単位（Ｕ１）を含み、カルボキシ基を有し、かつヨード基を有しない重合体を更に含んでいてもよい。

[0034] また、本組成物において、感放射線性酸発生体（Ｂ）が、ヨード基を有するオニウム塩構造を持つ化合物（以下、「ヨード基含有酸発生体（Ｂ１）」ともいう）を含んでいてもよい。感放射線性酸発生体（Ｂ）がヨード基含有酸発生体（Ｂ１）を含む場合、感放射線性酸発生体（Ｂ）は、ヨード基を有しないオニウム塩構造を持つ化合物を更に含んでいてもよい。なお、本組成物に含まれる重合体（Ａ）がヨード基含有重合体（Ａ１）を含むとともに、感放射線性酸発生体（Ｂ）がヨード基含有酸発生体（Ｂ１）を含んでいてもよい。

[0035] 重合体（Ａ）がヨード基含有重合体（Ａ１）を含む場合、ヨード基含有重合体（Ａ１）は、本組成物の感度向上の効果とリソグラフィー性能の改善効果とを十分に得る観点から、ヨード基を有する構造単位を含むことが好ましい。この場合、ヨード基含有重合体（Ａ１）を構成する構造単位のうちいずれの構造単位がヨード基を有していてもよく、また２種以上の構造単位がヨード基を有していてもよい。例えば、ヨード基含有重合体（Ａ１）が構造単位（Ｕ１）と構造単位（Ｕ２）とを含む場合、構造単位（Ｕ１）がヨード基を有していてもよく、構造単位（Ｕ２）がヨード基を有していてもよい。ま

た、ヨード基含有重合体（Ａ１）中の構造単位（Ｕ１）及び構造単位（Ｕ２）がヨード基を有していてもよい。すなわち、ヨード基含有重合体（Ａ１）が構造単位（Ｕ１）と構造単位（Ｕ２）とを含む場合、ヨード基含有重合体（Ａ１）としては、構造単位（Ｕ１）及び構造単位（Ｕ２）よりなる群から選択される少なくとも１種がヨード基を有する態様が挙げられる。

[0036] また、ヨード基含有重合体（Ａ１）が構造単位（Ｕ３）を有する場合、ヨード基含有重合体（Ａ１）中の構造単位（Ｕ３）がヨード基を有していてもよい。構造単位（Ｕ３）がヨード基を有する場合、ヨード基含有重合体（Ａ１）中の構造単位（Ｕ３）のうちいずれの構造単位がヨード基を有していてもよい。例えば、構造単位（Ｕ３－１）、構造単位（Ｕ３－２）、構造単位（Ｕ３－３）及び構造単位（Ｕ３－４）よりなる群から選択される少なくとも１種の構造単位がヨード基を有する態様が挙げられる。ヨード基含有重合体（Ａ１）中の構造単位（Ｕ３）がヨード基を有する場合（すなわち、要件（ｂ）を満たす場合）、本組成物の高感度化を十分に図る観点から、構造単位（Ｕ３－１）及び構造単位（Ｕ３－２）よりなる群から選択される少なくとも１種の構造単位がヨード基を有することが好ましい。

[0037] 本組成物の感度向上の効果が高い点で、ヨード基含有重合体（Ａ１）は、構造単位（Ｕ１）、構造単位（Ｕ２）、構造単位（Ｕ３－１）及び構造単位（Ｕ３－２）よりなる群から選択される少なくとも１種がヨード基を有することが好ましく、構造単位（Ｕ１）及び構造単位（Ｕ３－２）よりなる群から選択される少なくとも１種がヨード基を有することがより好ましく、ヨード基を有する構造単位（Ｕ１）を含む（すなわち、要件（ａ）を満たす）ことが更に好ましい。

[0038] 感放射線性酸発生体（Ｂ）がヨード基含有酸発生体（Ｂ１）を含む場合、ヨード基含有酸発生体（Ｂ１）は、感放射線性酸発生剤であってもよく、酸拡散制御剤であってもよい。また、本組成物は、ヨード基含有酸発生体（Ｂ１）として感放射線性酸発生剤と酸拡散制御剤とを含んでいてもよい。ヨード基含有酸発生体（Ｂ１）は、低分子化合物（典型的には、感放射線性カチ

オンと有機アニオンとからなるオニウム塩）であってもよく、オニウム塩構造を有する構造単位を含む重合体であってもよい。すなわち、本組成物は、ヨード基含有酸発生体（Ｂ１）に分類される低分子化合物として、感放射線性酸発生剤及び酸拡散制御剤の一方又は両方を含んでいてもよく、ヨード基含有酸発生体（Ｂ１）に分類される重合体として、感放射線性酸発生剤及び酸拡散制御剤の一方又は両方を含んでいてもよい。ヨード基含有酸発生体（Ｂ１）が低分子化合物である場合、その分子量は、１，０００以下が好ましく、８００以下がより好ましく、６００以下が更に好ましい。

[0039] ヨード基含有酸発生体（Ｂ１）は、オニウム塩構造を構成するカチオン部分及び有機アニオン部分のうち一方又は両方がヨード基を有していればよい。すなわち、ヨード基含有酸発生体（Ｂ１）は、オニウム塩構造を構成するカチオン部分がヨード基を有していてもよく、有機アニオン部分がヨード基を有していてもよく、カチオン部分及び有機アニオン部分の両方がヨード基を有していてもよい。

[0040] ヨード基含有酸発生体（Ｂ１）中のカチオン部分が芳香環を有し、当該芳香環にヨード基が結合している場合、本組成物の感度をより向上でき、またリソグラフィー性能により優れた感放射線性組成物を得ることができる点で好適である。ヨード基含有酸発生体（Ｂ１）が低分子化合物である場合、ヨード基含有酸発生体（Ｂ１）１分子当たりが有するヨード基の数は、１個以上であればよく、１～８個がより好ましい。また、ヨード基含有酸発生体（Ｂ１）が重合体である場合、オニウム塩構造を有する構造単位を与える単量体１分子当たりが有するヨード基の数は、１個以上であればよく、１～８個がより好ましい。

[0041] ヨード基含有化合物を含む本組成物の具体的な態様としては、以下の［１］～［７］及びこれらの２つ以上を組み合わせた態様が挙げられる。

［１］ 本組成物がヨード基含有重合体（Ａ１）を含み、かつヨード基含有重合体（Ａ１）中の構造単位（Ｕ１）がヨード基を有する態様。

［２］ 本組成物がヨード基含有重合体（Ａ１）を含み、ヨード基含有重合

体（Ａ１）が構造単位（Ｕ２）を含み、かつ構造単位（Ｕ２）がヨード基を有する態様。

［３］　本組成物がヨード基含有重合体（Ａ１）を含み、ヨード基含有重合体（Ａ１）が構造単位（Ｕ３）を含み、かつ構造単位（Ｕ３）がヨード基を有する態様。

［４］　本組成物がヨード基含有酸発生体（Ｂ１）を含み、かつヨード基含有酸発生体（Ｂ１）が感放射線性酸発生剤としての低分子化合物を含む態様。

［５］　本組成物がヨード基含有酸発生体（Ｂ１）を含み、かつヨード基含有酸発生体（Ｂ１）が感放射線性酸発生剤としての重合体を含む態様。

［６］　本組成物がヨード基含有酸発生体（Ｂ１）を含み、かつヨード基含有酸発生体（Ｂ１）が酸拡散制御剤としての低分子化合物を含む態様。

［７］　本組成物がヨード基含有酸発生体（Ｂ１）を含み、かつヨード基含有酸発生体（Ｂ１）が酸拡散制御剤としての重合体を含む態様。

[0042]　上記の具体的態様のうち、高感度化、リソグラフィー性能の良化、プロセスウィンドウの拡大化及び欠陥抑制の改善効果がより高い点で、［１］、［３］～［６］が好ましい。

[0043]　本組成物がヨード基含有重合体（Ａ１）を含有する場合、ヨード基含有重合体（Ａ１）は、本組成物の感度向上の観点から、ヨード基を有する構造単位を、ヨード基含有重合体（Ａ１）を構成する全構造単位に対して、２モル％以上含むことが好ましく、５モル％以上含むことがより好ましく、１０モル％以上含むことが更に好ましい。また、ヨード基を有する構造単位の含有割合は、本組成物の現像液への溶解性を確保する観点から、ヨード基含有重合体（Ａ１）を構成する全構造単位に対して、９０モル％以下が好ましく、７５モル％以下がより好ましく、６５モル％以下が更に好ましい。

[0044]　本組成物がヨード基含有酸発生体（Ｂ１）として重合体を含有する場合、当該重合体に含まれるヨード基を有する構造単位の含有割合については、ヨード基含有重合体（Ａ１）の説明が適用される。

[0045] なお、本組成物により、感放射線性組成物の高感度化を図りつつリソグラフィー性能を良化でき、更には現像欠陥の発生を抑制できた理由は定かではないが、例えば以下のことが考えられる。本発明者らの検討によると、ヨード基含有化合物は放射線に対する感度が高い一方で、ヨウ素原子の存在により疎水性が高くなりやすい傾向があるといえる。そのため、ヨード基含有化合物を感放射線性組成物に配合した場合、高感度化が期待できるものの、現像液に対する溶解性が低下し、現像欠陥が発生しやすくなることが考えられる。この点、酸解離性基を有する重合体にカルボキシ基を導入することにより、感放射線性組成物の現像液への溶解性が高まり、またカルボキシ基を有する重合体間の水素結合によって露光部で発生した酸が未露光部に拡散することが抑制されると考えられる。これにより、感放射線性組成物の感度、パターン形成時における現像欠陥抑制、リソグラフィー性能の改善及びプロセスウィンドウの拡大をバランス良く改善することができたものと推測される。

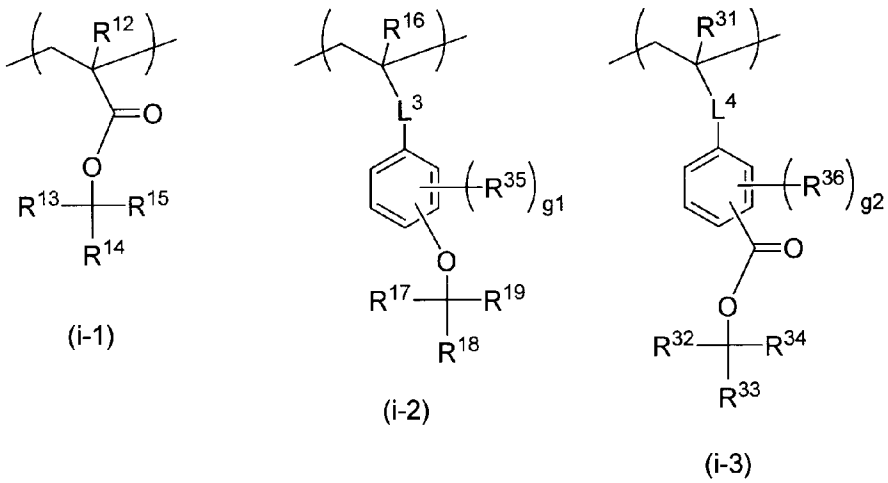
[0046] 次に、本組成物に含まれる重合体（Ａ）及び感放射線性酸発生体（Ｂ）、並びに任意に配合される成分の詳細について説明する。

[0047] ＜重合体（Ａ）＞

・構造単位（Ｕ１）

構造単位（Ｕ１）は、露光により本組成物中に発生した酸によって酸解離性基が脱離してカルボキシ基又は水酸基を生じさせる基であることが好ましい。構造単位（Ｕ１）としては、例えば、下記式（ｉ－１）で表される構造単位（以下、「構造単位（Ｉ－１）」ともいう）、下記式（ｉ－２）で表される構造単位（以下、「構造単位（Ｉ－２）」ともいう）、及び下記式（ｉ－３）で表される構造単位（以下、「構造単位（Ｉ－３）」ともいう）が挙げられる。

[化2]



(i-1)

(i-2)

(i-3)

（式（ｉ－１）中、Ｒ^{12}は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Ｒ^{13}は、水素原子又は炭素数１～２０の置換若しくは無置換の１価の炭化水素基である。Ｒ^{14}及びＲ^{15}は、互いに独立して、炭素数１～２０の置換若しくは無置換の１価の炭化水素基若しくは芳香族複素環基であるか、又は、Ｒ^{14}及びＲ^{15}が互いに合わせられＲ^{14}及びＲ^{15}が結合する炭素原子と共に構成される炭素数３～２０の脂環式炭化水素構造を表す。ただし、Ｒ^{13}が水素原子の場合、Ｒ^{14}及びＲ^{15}のいずれか若しくは両方が、互いに独立して、置換若しくは無置換の１価の不飽和炭化水素基であるか、置換若しくは無置換の芳香族複素環基であるか、又はＲ^{14}及びＲ^{15}が互いに合わせられＲ^{14}及びＲ^{15}が結合する炭素原子と共に構成される炭素数３～２０の不飽和脂環式炭化水素構造を表す。

式（ｉ－２）中、Ｒ^{16}は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Ｌ^{3}は、単結合、－Ｏ－、－ＣＯ－、＊^{2}－ＣＯＯ－又は＊^{2}－ＣＯＮＨ－である。「＊^{2}」は主鎖との結合手を表す。Ｒ^{17}、Ｒ^{18}及びＲ^{19}は、互いに独立して、水素原子、炭素数１～２０の置換若しくは無置換の１価の炭化水素基、又は炭素数１～２０の置換若しくは無置換の１価のオキシ炭化水素基である。Ｒ^{35}は１価の置換基である。ｇ１は０～４の整数である。

式（ｉ－３）中、Ｒ^{31}は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオ

ロメチル基である。L^4は、単結合、－Ｏ－、－ＣＯ－、$*^3$－ＣＯＯ－又は$*^3$－ＣＯＮＨ－である。「$*^3$」は主鎖との結合手を表す。R^{32}は、水素原子、炭素数１～２０の置換若しくは無置換の１価の炭化水素基、又は炭素数１～２０の置換若しくは無置換の１価のオキシ炭化水素基である。R^{33}及びR^{34}は、互いに独立して、水素原子、炭素数１～２０の置換若しくは無置換の１価の炭化水素基、又は炭素数１～２０の置換若しくは無置換の１価のオキシ炭化水素基であるか、又は、R^{33}及びR^{34}が互いに合わせられR^{33}及びR^{34}が結合する炭素原子と共に構成される炭素数３～２０の脂環式炭化水素構造を表す。R^{36}は１価の置換基である。ｇ２は０～４の整数である。）

[0048] 上記式（ｉ－１）において、R^{12}は、構造単位（Ｉ－１）を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子又はメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。上記式（ｉ－２）において、R^{16}は、構造単位（Ｉ－２）を与える単量体の共重合性の観点から水素原子が好ましい。同様に、上記式（ｉ－３）中のR^{31}は水素原子又はメチル基が好ましい。上記式（ｉ－２）中のL^3又は式（ｉ－３）中のL^4は、単結合、－ＣＯＯ－又は－ＣＯＮＨ－が好ましい。

[0049] R^{13}～R^{15}、R^{17}～R^{19}又はR^{32}～R^{34}で表される炭素数１～２０の１価の炭化水素基としては、例えば、炭素数１～２０の１価の鎖状炭化水素基、炭素数３～２０の１価の脂環式炭化水素基、炭素数６～２０の１価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

[0050] 炭素数１～２０の１価の鎖状炭化水素基としては、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－ブチル基等のアルキル基；エテニル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等のアルキニル基等が挙げられる。これらのうち、R^{13}～R^{15}、R^{17}～R^{19}又はR^{32}～R^{34}で表される炭素数１～２０の１価の鎖状炭化水素基は、アルキル基が好ましく、炭素数１～４のアルキル基がより好ましい。

[0051] 炭素数３～２０の１価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペン

チル基、シクロヘキシル基、メチルシクロペンチル基、エチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基等の１価の単環の脂環式飽和炭化水素基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、メチルシクロペンテニル基、メチルシクロヘキセニル基等の１価の単環の脂環式不飽和炭化水素基；ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基等の１価の多環の脂環式飽和炭化水素基；ノルボルネニル基、トリシクロデセニル基、インダニル基等の１価の多環の脂環式不飽和炭化水素基等が挙げられる。

[0052] 炭素数６～２０の１価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントリル基、メチルアントリル基、インデニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、アントリルメチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

[0053] R^{13}又はR^{14}で表される１価の不飽和炭化水素基としては、上述した単環又は多環の脂環式不飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基が挙げられる。１価の芳香族複素環基としては、フリル基、チエニル基等が挙げられる。

[0054] R^{14}及びR^{15}が互いに合わせられR^{14}及びR^{15}が結合する炭素原子と共に構成される炭素数３～２０の脂環式炭化水素構造、並びに、R^{33}及びR^{34}が互いに合わせられR^{33}及びR^{34}が結合する炭素原子と共に構成される炭素数３～２０の脂環式炭化水素構造としては、シクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、シクロヘプタン構造、シクロオクタン構造等の単環の飽和脂環式炭化水素構造；シクロペンテン、シクロヘキセン等の単環の不飽和脂環式炭化水素構造；ノルボルナン構造、アダマンタン構造、トリシクロデカン構造、テトラシクロドデカン構造等の多環の脂環式炭化水素構造等が挙げられる。

[0055] R^{17}～R^{19}又はR^{32}～R^{34}で表される炭素数１～２０の１価のオキシ炭化水素基としては、例えば、上記R^{13}～R^{15}、R^{17}～R^{19}及びR^{32}～R^{34}の炭素数１～２０の１価の炭化水素基として例示したものの結合手側の末端に

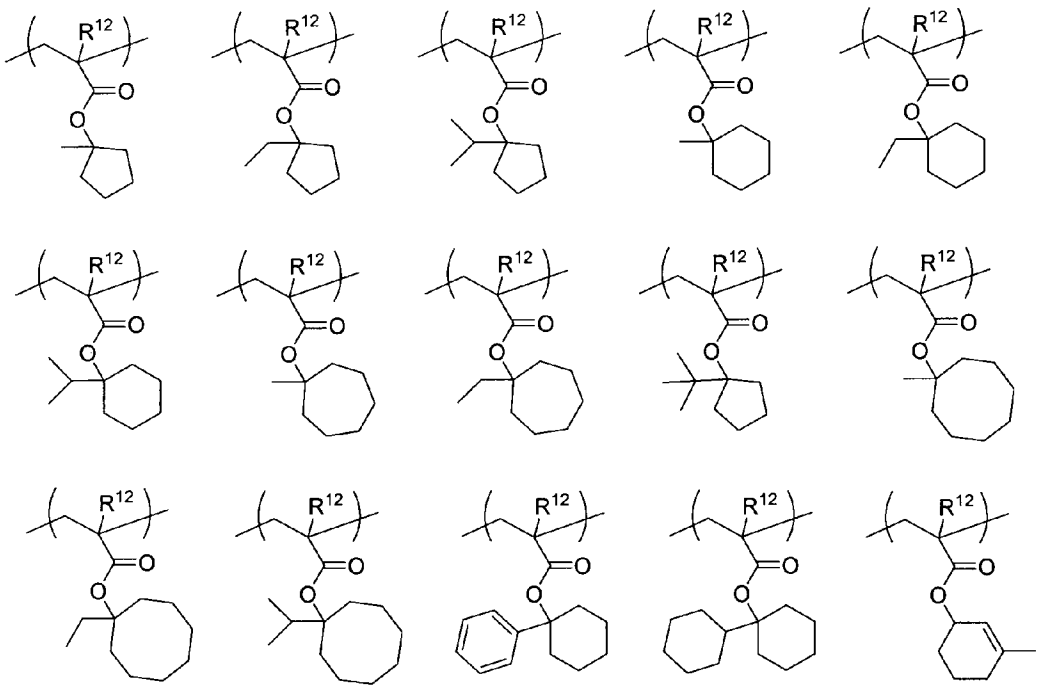
酸素原子を含む基等が挙げられる。R^{17}～R^{19}又はR^{32}～R^{34}で表される１価のオキシ炭化水素基は、これらのうち、アルコキシ基、シクロアルコキシ基又はシクロアルキルアルコキシ基が好ましい。

[0056] R^{13}～R^{15}、R^{17}～R^{19}又はR^{32}～R^{34}で表される基が置換基を有する場合、当該置換基としては、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）、水酸基、炭素数１～３のアルコキシ基等が挙げられる。また、R^{14}及びR^{15}が互いに合わせられR^{14}及びR^{15}が結合する炭素原子と共に炭素数３～２０の脂環式炭化水素構造を構成している場合、又はR^{33}及びR^{34}が互いに合わせられR^{33}及びR^{34}が結合する炭素原子と共に炭素数３～２０の脂環式炭化水素構造を構成している場合、上記例示の置換基やアルキル基が環に結合していてもよい。

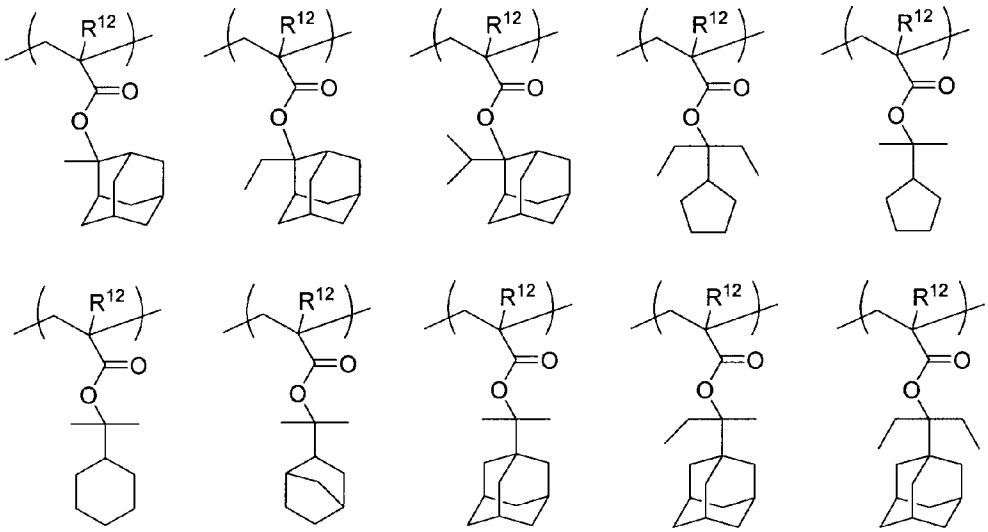
[0057] R^{35}又はR^{36}で表される１価の置換基としては、炭素数１～３のアルキル基、炭素数１～３のアルコキシ基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、水酸基等が挙げられる。ｇ１及びｇ２は、０～２が好ましく、０又は１がより好ましい。

[0058] 構造単位（Ｉ－１）の具体例としては、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

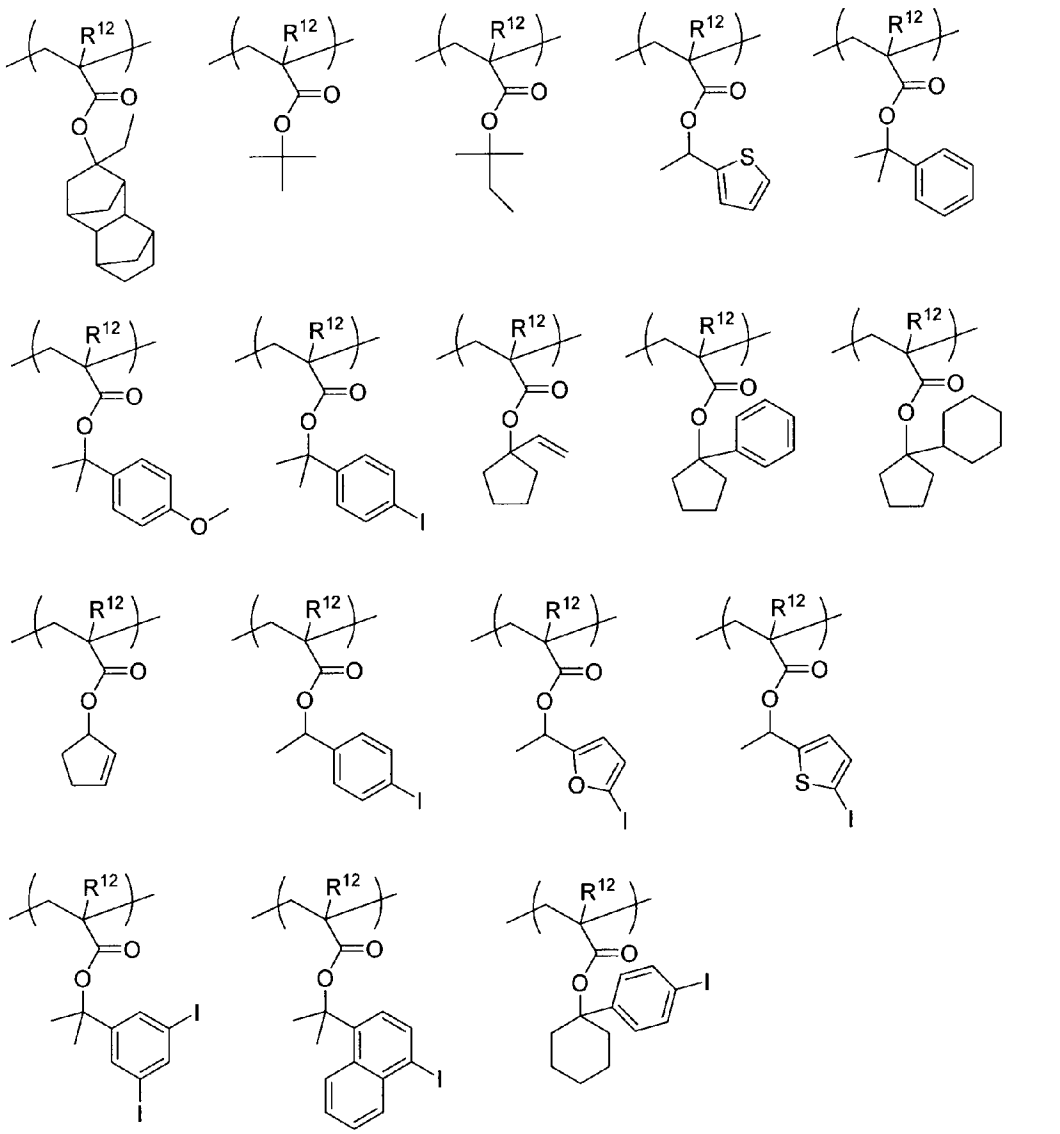
[化3]



[化4]



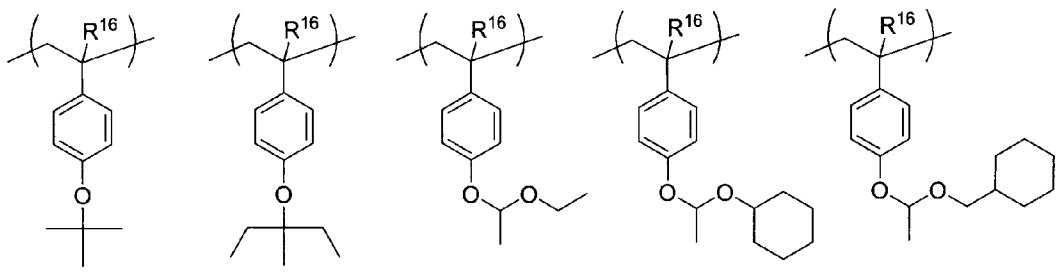
[化5]



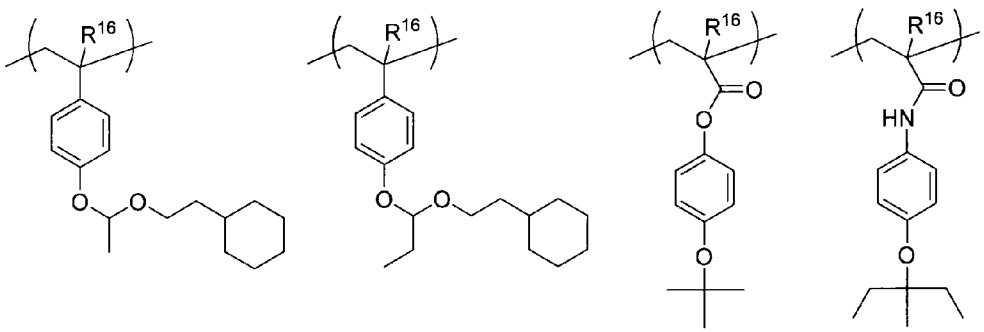
（式中、Ｒ１２は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。）

[0059] 構造単位（Ｉ－２）の具体例としては、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

[化6]



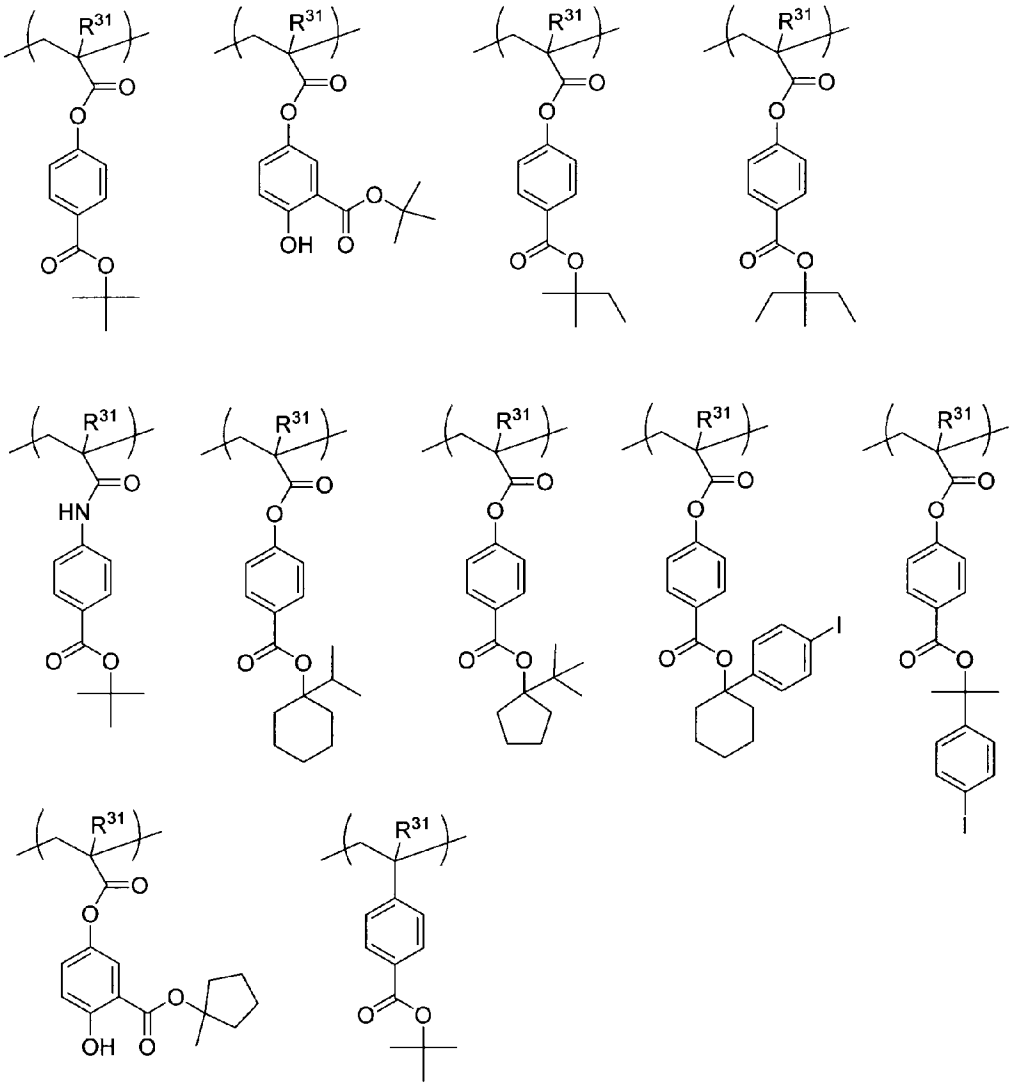
[化7]



（式中、Ｒ１６は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。）

[0060] 構造単位（Ｉ－３）の具体例としては、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

[化8]



（式中、R^{31}は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。）

[0061] 重合体（Ａ）における構造単位（Ｕ１）の含有割合は、重合体（Ａ）を構成する全構造単位に対して、２０モル％以上が好ましく、２５モル％以上がより好ましく、３０モル％以上が更に好ましい。また、構造単位（Ｕ１）の含有割合は、重合体（Ａ）を構成する全構造単位に対して、８０モル％以下が好ましく、７５モル％以下がより好ましく、７０モル％以下が更に好ましい。構造単位（Ｕ１）の含有割合を上記範囲とすることにより、本組成物の感度を良好に保ちつつ、露光部と未露光部との現像液に対する溶解速度の差をより大きくでき、レジスト膜のパターン形状をより良好にすることができる。

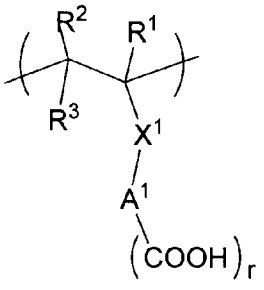
[0062] なお、重合体（Ａ）は、酸解離性基と芳香環に結合した水酸基とを有する構造単位を含んでいてもよい。本明細書において、酸解離性基と芳香環に結合した水酸基とを有する構造単位については構造単位（Ｕ１）に分類するものとする。

[0063] 構造単位（Ｕ１）としてヨード基を有する構造単位を重合体（Ａ）に導入した場合、本組成物の感度をより高めることができ、またプロセスウィンドウをより広くできる点で好ましい。

[0064] ・構造単位（Ｕ２）

構造単位（Ｕ２）は、カルボキシ基を有する。構造単位（Ｕ２）の具体例としては、下記式（１）で表される構造単位が挙げられる。

[化9]



(1)

（式（１）中、R^{1}及びR^{2}は、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、メ

チル基又はトリフルオロメチル基である。X^1は、単結合、＊^{1}－ＣＯＯ－、＊^{1}－ＣＯＮＨ－、又は２価の芳香環基である。「＊^{1}」は主鎖との結合手を表す。X^1が単結合の場合、A^1は、単結合若しくは（ｒ＋１）価の芳香環基であり、R^3は水素原子、フッ素原子、メチル基若しくはトリフルオロメチル基であるか、又は、A^1及びR^3が互いに合わせられて、A^1が結合する主鎖側の炭素原子及びR^3が結合する炭素原子と共に構成される環構造を表す。X^1が単結合でない場合、A^1は、置換若しくは無置換の（ｒ＋１）価の炭化水素基であるか、又は置換若しくは無置換の炭化水素基におけるメチレン基が－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＮＨ－若しくは－ＣＯＮＨ－で置き換えられた（ｒ＋１）価の基であり、R^3は水素原子、フッ素原子、メチル基若しくはトリフルオロメチル基である。ｒは１以上の整数である。）

[0065] 上記式（１）において、R^1及びR^2は、構造単位（Ｕ２）を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子又はメチル基が好ましい。

X^1が２価の芳香環基である場合、当該２価の芳香環基としては、ベンゼン環又はナフタレン環から２個の水素原子を取り除いた基が挙げられる。X^1が単結合であって、A^1が（ｒ＋１）価の芳香環基である場合、当該芳香環基としては、ベンゼン環又はナフタレン環から（ｒ＋１）個の水素原子を取り除いた基が挙げられる。X^1又はA^1が置換基を有する場合、置換基としては、炭素数１～３のアルキル基、炭素数１～３のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）等が挙げられる。

[0066] X^1が単結合であって、かつA^1及びR^3が互いに合わせられて、A^1が結合する主鎖側の炭素原子及びR^3が結合する炭素原子と共に構成される環構造を表す場合、当該環構造としては、シクロオレフィン（例えば、ノルボルネンやテトラシクロドデセン等）に由来する環構造、アセナフチレンに由来する環構造、インデンに由来する環構造等が挙げられる。

[0067] X^1が単結合とは異なり、かつA^1が（ｒ＋１）価の炭化水素基である場合、当該炭化水素基としては、炭素数１～２０の（ｒ＋１）価の鎖状炭化水素

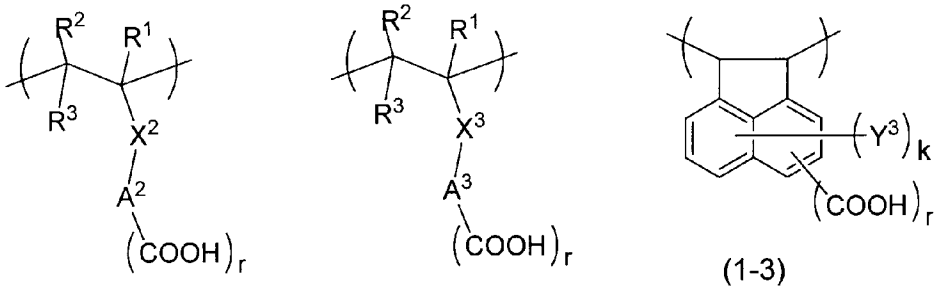
基、炭素数３～２０の（ｒ＋１）価の脂環式炭化水素基、炭素数６～２０の（ｒ＋１）価の芳香族炭化水素基が挙げられる。これらの具体例としては、上記Ｒ^{13}～Ｒ^{15}、Ｒ^{17}～Ｒ^{19}及びＲ^{32}～Ｒ^{34}の炭素数１～２０の１価の炭化水素基として例示した基から更にｒ個の水素原子を取り除いた基が挙げられる。

[0068] Ｘ^{1}が単結合でない場合、Ａ^{1}は、置換又は無置換の炭化水素基におけるメチレン基が－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＮＨ－又は－ＣＯＮＨ－で置き換えられた（ｒ＋１）価の基であってもよい。この場合、Ａ^{1}は、置換又は無置換の鎖状炭化水素基における炭素－炭素結合間に－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＮＨ－又は－ＣＯＮＨ－を含むことが好ましい。当該鎖状炭化水素基の具体例としては、上記Ｒ^{13}～Ｒ^{15}、Ｒ^{17}～Ｒ^{19}及びＲ^{32}～Ｒ^{34}の炭素数１～２０の１価の鎖状炭化水素基として例示した基から更にｒ個の水素原子を取り除いた基が挙げられる。

[0069] ｒは、例えば１～５の整数である。露光部と未露光部との現像液に対する溶解速度の差をより大きくして、レジスト膜のパターン形状をより良好にする観点から、ｒは、好ましくは１～３であり、より好ましくは１又は２である。

[0070] 構造単位（Ｕ２）中のカルボキシ基は、重合体（Ａ）の主鎖を構成する炭素原子に結合していてもよく、側鎖部分の鎖状構造に結合していてもよい。また、構造単位（Ｕ２）が芳香環を有し、当該芳香環にカルボキシ基が結合していてもよい。上記式（１）で表される構造単位の更なる具体例としては、下記式（１－１）、式（１－２）又は式（１－３）で表される構造単位が挙げられる。

[化10]



(1-1) (1-2) (1-3)

（式（１－１）中、Ｒ[1]及びＲ[2]は、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Ｘ[2]は、単結合、＊[4]－ＣＯＯ－又は＊[4]－ＣＯＮＨ－である。「＊[4]」は主鎖との結合手を表す。Ａ[2]は（ｒ＋１）価の芳香環基である。Ｒ[3]は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。ｒは１以上の整数である。

式（１－２）中、Ｒ[1]及びＲ[2]は、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Ｘ[3]は、単結合、＊[5]－ＣＯＯ－、＊[5]－ＣＯＮＨ－、又は２価の芳香環基である。「＊[5]」は主鎖との結合手を表す。Ｘ[3]が単結合の場合、Ａ[3]は単結合である。Ｘ[3]が＊[5]－ＣＯＯ－、＊[5]－ＣＯＮＨ－又は２価の芳香環基の場合、Ａ[3]は、置換若しくは無置換の（ｒ＋１）価の鎖状炭化水素基であるか、又は置換若しくは無置換の鎖状炭化水素基におけるメチレン基が－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＮＨ－若しくは－ＣＯＮＨ－で置き換えられた（ｒ＋１）価の基である。ただし、式（１－２）中のカルボキシ基は、Ａ[3]中の鎖状炭化水素基に結合している。Ｒ[3]は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。ｒは１以上の整数である。

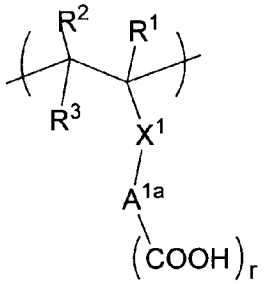
式（１－３）中、ｒは１以上の整数である。Ｙ[3]は、水酸基、ハロゲン原子、炭素数１～１０の１価の炭化水素基又は炭素数１～１０の１価のオキシ炭化水素基である。ｋは０～（６－ｒ）の整数である。）

[0071] 露光部と未露光部との現像液に対する溶解速度の差をより大きくして、レジスト膜のパターン形状をより良好にする観点からすると、構造単位（Ｕ２

）中のカルボキシ基は芳香環に結合していることが好ましい。また、ＬＷＲの観点からすると、構造単位（Ｕ２）中のカルボキシ基は、重合体の主鎖を構成する炭素原子に結合しているか、又は鎖状構造に結合していることが好ましい。

[0072] 本組成物が第１の態様である場合、構造単位（Ｕ２）は下記式（１ａ）で表されることが好ましい。

[化11]



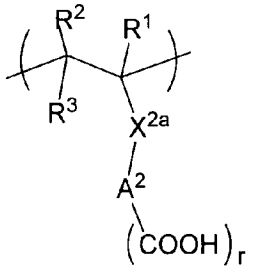
(1a)

（式（１ａ）中、R^1、R^2、X^1及びｒはそれぞれ、上記式（１）と同義である。X^1が単結合の場合、A^{1a}は、単結合若しくは（ｒ＋１）価の芳香環基であり、R^3は水素原子、フッ素原子、メチル基若しくはトリフルオロメチル基であるか、又は、A^{1a}及びR^3が互いに合わせられて、A^{1a}が結合する主鎖側の炭素原子及びR^3が結合する炭素原子と共に構成される環構造を表す。X^1が単結合でない場合、A^{1a}は、置換若しくは無置換の（ｒ＋１）価の炭化水素基であるか、又は置換若しくは無置換の炭化水素基におけるメチレン基が－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＮＨ－若しくは－ＣＯＮＨ－で置き換えられた（ｒ＋１）価の基であり、かつ鎖状構造を有し当該鎖状構造にカルボキシ基が結合しており、R^3は水素原子、フッ素原子、メチル基若しくはトリフルオロメチル基である。）

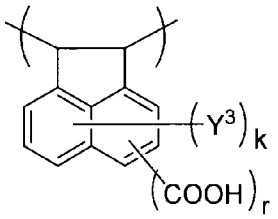
[0073] 構造単位（Ｕ２）中のカルボキシ基が芳香環に結合している場合、構造単位（Ｕ２）は、主鎖中の炭素原子に結合する芳香環を有し、当該芳香環にカルボキシ基が結合した部分構造を有することが好ましい。構造単位（Ｕ２）中のカルボキシ基が芳香環に結合している場合の構造単位（Ｕ２）の好ましい例としては、下記式（１－１ａ）で表される構造単位及び下記式（１－３

）で表され鵜構造単位が挙げられる。これらの中でも、下記式（２）で表される構造単位が好ましい。

[化12]



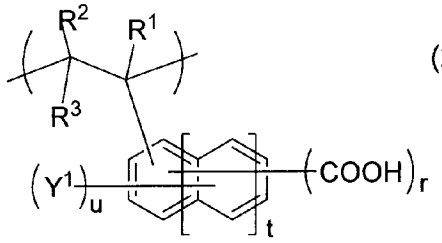
(1-1a)



(1-3)

（上記式（１－１ａ）中、X^{2a}は単結合である。R^1、R^2、R^3、A^2、Y^3、ｒ及びｋはそれぞれ、上記式（１－１）、式（１－３）と同義である。）

[0074] [化13]



(2)

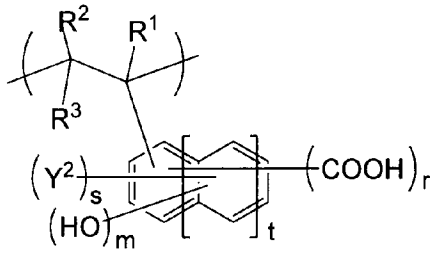
（式（２）中、R^1、R^2及びR^3はそれぞれ、上記式（１－１）と同義である。Y^1は、水酸基、ハロゲン原子、炭素数１～１０の１価の炭化水素基又は炭素数１～１０の１価のオキシ炭化水素基である。ｒは１以上の整数である。ｕは０以上の整数である。ｔは０又は１である。ただし、１≦（ｒ＋ｕ）≦（２×ｔ＋５）を満たす。）

[0075] 上記式（２）において、Y^1がハロゲン原子である場合、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。Y^1が炭素数１～１０の１価の炭化水素基である場合、当該炭化水素基は鎖状炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましい。R^1、R^2、R^3及びｒについては上記式（１）の説明が適用される。

[0076] 重合体（Ａ）は、カルボキシ基と芳香環に結合した水酸基とを有する構造単位を含んでいてもよい。本明細書において、カルボキシ基と芳香環に結合

した水酸基とを有する構造単位については構造単位（Ｕ２）に分類するものとする。カルボキシ基と芳香環に結合した水酸基とを有する構造単位の好ましい具体例としては、下記式（２Ａ）で表される構造単位が挙げられる。

[化14]



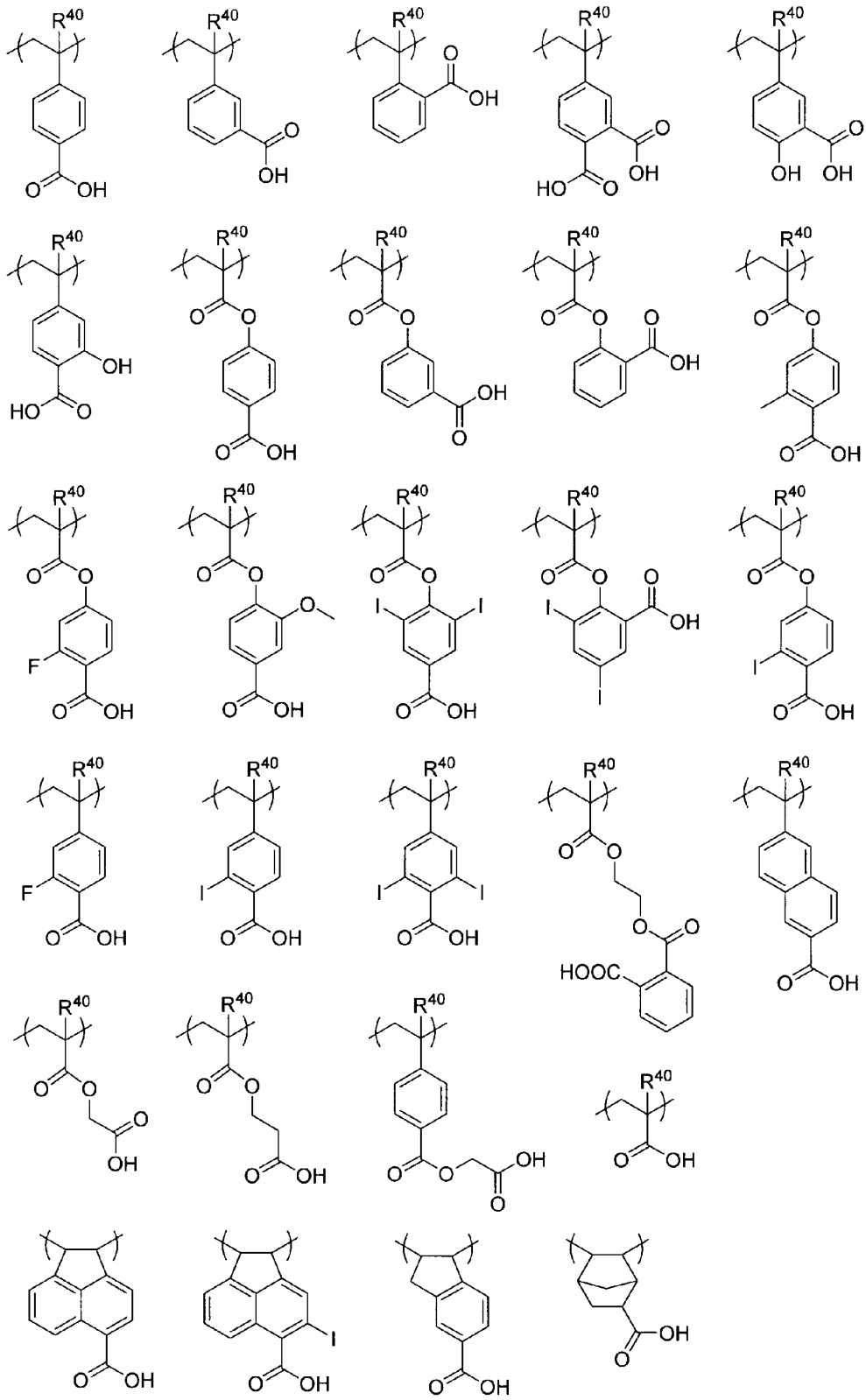
(2A)

（式（２Ａ）中、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]は、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Ｙ[2]は、ハロゲン原子、炭素数１～１０の１価の炭化水素基又は炭素数１～１０の１価のオキシ炭化水素基である。ｒは１以上の整数である。ｓは０以上の整数である。ｍは１以上の整数である。ｔは０又は１である。ただし、２≦（ｒ＋ｓ＋ｍ）≦（２×ｔ＋５）を満たす。）

[0077] 上記式（２Ａ）において、ｍは１～３が好ましく、１又は２がより好ましい。ｓは、０～２が好ましく、０又は１がより好ましい。Ｒ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びｒについては上記式（１）の説明が適用される。

[0078] 構造単位（Ｕ２）の具体例としては、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

[化15]



（式中、R^{40}は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。）

[0079] 構造単位（Ｕ２）が芳香環を有し、当該芳香環にカルボキシ基とヨード基とが結合している場合、構造単位（Ｕ２）中の同一の芳香環に結合するカルボキシ基及びヨード基の互いの結合位置及びその位置関係は特に限定されない。カルボキシ基と同一の芳香環に結合するヨード基は、カルボキシ基が結合する炭素に隣接する炭素に結合していてもよく、カルボキシ基が結合する炭素に隣接する炭素に対し更に隣接する炭素に結合していてもよい。例えば、カルボキシ基とヨード基が結合する芳香環がベンゼン環である場合、芳香環に結合するヨード基の位置は、カルボキシ基に対して、オルト位、メタ位、パラ位のいずれであってもよい。本組成物の保存安定性をより良好にできる点で、カルボキシ基と同一の芳香環に結合するヨード基は、カルボキシ基が結合する炭素に隣接する炭素以外に結合していることが好ましく、カルボキシ基が結合する炭素に隣接する炭素に対し更に隣接する炭素に結合していることがより好ましい。

[0080] 重合体（Ａ）が構造単位（Ｕ２）を含む場合、重合体（Ａ）における構造単位（Ｕ２）の含有割合は、重合体（Ａ）を構成する全構造単位に対して、１モル％以上が好ましく、２モル％以上がより好ましく、５モル％以上が更に好ましい。また、構造単位（Ｕ２）の含有割合は、重合体（Ａ）を構成する全構造単位に対して、３０モル％以下が好ましく、２５モル％以下がより好ましい。構造単位（Ｕ２）の含有割合を上記範囲とすることにより、露光部と未露光部との現像液に対する溶解速度の差を十分に確保しつつ、現像欠陥の低減及びプロセスウィンドウの拡大を図ることができる。

[0081] ・構造単位（Ｕ３－１）

構造単位（Ｕ３－１）は、芳香環と当該芳香環に結合する水酸基とを有する構造単位（ただし、構造単位（Ｕ１）及び構造単位（Ｕ２）に該当するものを除く。）である。重合体（Ａ）が芳香環に結合する水酸基を有することにより、本組成物のＬＷＲ性能及びＣＤＵ（Ｃｒｉｔｉｃａｌ　Ｄｉｍｅｎｓｉｏｎ　Ｕｎｉｆｏｒｍｉｔｙ）性能等のリソグラフィー性能をより向上できる点、並びに、未露光部の現像液への溶け出し抑制の効果が高く、現像

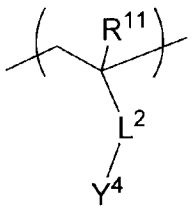
欠陥を十分に低減できる点で好適である。特に、電子線やＥＵＶといった、波長５０ｎｍ以下の放射線による露光を用いるパターン形成において、芳香環に結合する水酸基を有する重合体を好ましく適用することができる。

[0082] 水酸基が結合する芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環等が挙げられる。これらのうち、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。芳香環に結合する水酸基の数は特に限定されない。芳香環に結合する水酸基の数は、好ましくは１～３個であり、より好ましくは１個又は２個である。また、芳香環に結合する水酸基の位置についても特に限定されない。例えば、重合体（Ａ）がベンゼン環に結合する水酸基を有する場合、ベンゼン環における水酸基の位置は、他の基に対してオルト位、メタ位及びパラ位のいずれであってもよい。

[0083] 水酸基が結合する芳香環には、水酸基、カルボキシ基及び酸解離性基を有する基のいずれとも異なる置換基が更に結合していてもよい。当該置換基としては、炭素数１～５のアルキル基、炭素数１～５のアルコキシ基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）等が挙げられる。

[0084] 構造単位（Ｕ３－１）の具体例としては、例えば下記式（ｉｉｉ）で表される構造単位が挙げられる。

[化16]



(iii)

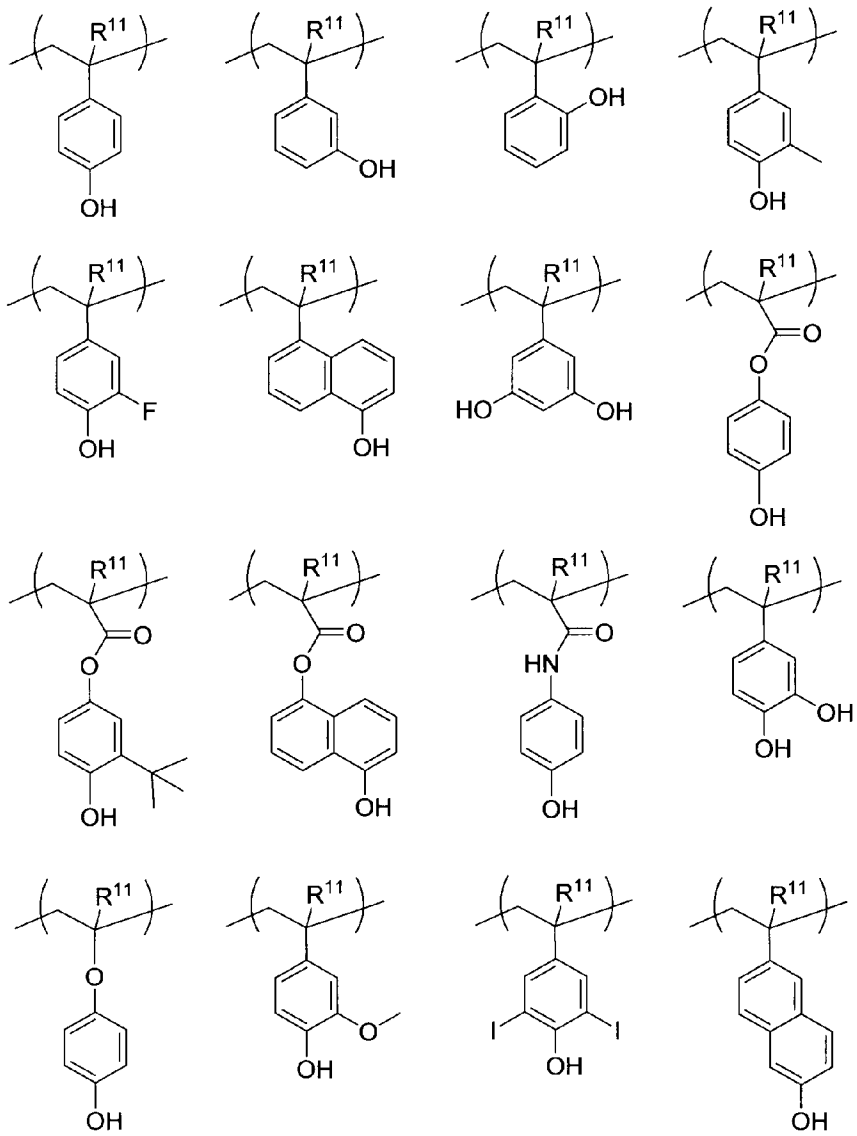
（式（ｉｉｉ）中、R^{11}は、水素原子、フルオロ基、メチル基又はトリフルオロメチル基である。L^2は、単結合、－Ｏ－、－ＣＯ－、＊^{6}－ＣＯＯ－又は＊^{6}－ＣＯＮＨ－である。「＊^{6}」は主鎖との結合手を表す。Y^4は、芳香環に結合した水酸基を有する１価の基である。ただし、Y^4はカルボキシ基、酸

解離性基を有する基又はその両方を有さない。）

[0085] 上記式（ｉｉｉ）において、R^{11}は、構造単位（Ｕ３－１）を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子又はメチル基が好ましい。L^{2}は、単結合又は＊^{6}－ＣＯＯ－が好ましく、本組成物の感度をより高くできる点で単結合がより好ましい。Y^{4}は、水酸基が結合した芳香環の環部分から１個の水素原子を取り除いた基（すなわち、水酸基で置換された１価の芳香環基）であることが好ましい。Y^{4}中の芳香環は、水酸基とは異なる置換基を更に有していてもよい。当該置換基の具体例は上述したとおりである。

[0086] 構造単位（Ｕ３－１）の具体例としては、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

[化17]



（式中、Ｒ１１は、水素原子、フルオロ基、メチル基又はトリフルオロメチル基である。）

[0087] 重合体（Ａ）において、構造単位（Ｕ３－１）の含有割合は、重合体（Ａ）を構成する全構造単位に対して、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％以上が更に好ましく、２０モル％以上がより更に好ましい。また、構造単位（Ｕ３－１）の含有割合は、重合体（Ａ）を構成する全構造単位に対して、８０モル％以下が好ましく、７５モル％以下がより好ましく、７０モル％以下が更に好ましい。構造単位（Ｕ３－１）の含有割合を上記範囲とすることにより、本組成物のリソグラフィー性能及び

現像欠陥抑制性を更に良好にできる点で好ましい。

[0088] なお、本組成物は、構造単位（Ｕ１）を含む重合体とは別に、構造単位（Ｕ３－１）を含む重合体を含有していてもよい。リソグラフィー性能（ＬＷＲ性能やＣＤＵ性能等）及び現像欠陥抑制性に優れた感放射線性組成物を得る観点からすると、本組成物は、重合体（Ａ）として、構造単位（Ｕ１）と構造単位（Ｕ３－１）とを同一分子内に有する重合体を含有することが好ましい。

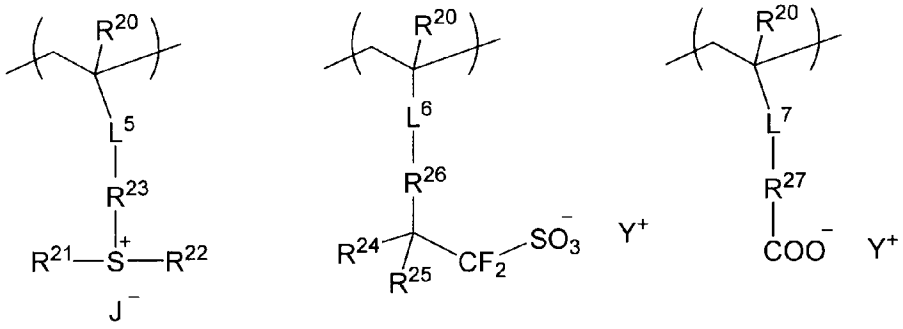
[0089] ・構造単位（Ｕ３－２）

構造単位（Ｕ３－２）はオニウム塩構造を有する構造単位（ただし、構造単位（Ｕ１）、構造単位（Ｕ２）及び構造単位（Ｕ３－１）に該当するものを除く。）である。重合体（Ａ）が構造単位（Ｕ３－２）を含むことにより、酸拡散に伴う解像度の低下を抑制することが可能である。本組成物の感度を更に高めるために、構造単位（Ｕ３－２）は、ヨード基が芳香環（好ましくはベンゼン環）に結合した部分構造を有していてもよい。各構造単位（Ｕ３－２）において、芳香環に結合するヨード基の数は、例えば１～５個である。構造単位（Ｕ３－２）がヨード基を有する場合、ヨード基は、オニウム塩構造を構成する感放射線性オニウムカチオン部分が有していてもよく、有機アニオン部分が有していてもよく、これらの両方が有していてもよい。

[0090] 構造単位（Ｕ３－２）は、典型的には、重合に関与する基を有するオニウム塩化合物に由来する構造単位である。このような構造単位を重合体（Ａ）が含むことにより、リソグラフィー性能を更に良好にすることができる。

[0091] 構造単位（Ｕ３－２）の具体例としては、下記式（ｉｖ－１）で表される構造単位、下記式（ｉｖ－２）で表される構造単位、及び下記式（ｉｖ－３）で表される構造単位等が挙げられる。

[化18]



(iv-1) (iv-2) (iv-3)

（式（ｉｖ－１）中、Ｒ^{20}は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Ｌ^{5}は、－Ｏ－、＊－ＣＯＯ－又は２価の芳香環基である。「＊」は主鎖との結合手を表す。Ｒ^{23}は、炭素数１～６の置換若しくは無置換のアルカンジイル基、炭素数２～６の置換若しくは無置換のアルケンジイル基、又は、炭素数６～１２の置換若しくは無置換のアリーレン基である。Ｒ^{21}及びＲ^{22}は、互いに独立して、炭素数１～１２の置換若しくは無置換のアルキル基、炭素数２～１２の置換若しくは無置換のアルケニル基、又は、炭素数６～２０の置換若しくは無置換のアリール基である。Ｊ$^{-}$は１価の有機アニオンである。

式（ｉｖ－２）中、Ｒ^{20}は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Ｌ^{6}は、－Ｏ－、＊－ＣＯＯ－又は２価の芳香環基である。「＊」は主鎖との結合手を表す。Ｒ^{26}は単結合又は炭素数１～４０の２価の有機基である。Ｒ^{24}及びＲ^{25}は、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数１～１０のアルキル基、又は炭素数１～１０のフルオロアルキル基である。Ｙ$^{+}$は１価の感放射線性カチオンである。

式（ｉｖ－３）中、Ｒ^{20}は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Ｌ^{7}は、－Ｏ－、＊－ＣＯＯ－又は２価の芳香環基である。「＊」は主鎖との結合手を表す。Ｒ^{27}は炭素数１～４０の２価の有機基である。Ｙ$^{+}$は１価の感放射線性カチオンである。）

[0092] 上記式（ｉｖ－１）～式（ｉｖ－３）において、Ｌ^{5}～Ｌ^{7}及びＲ^{21}～Ｒ^{27}の各基が置換基を有する場合、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素

原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、エステル基、アルキルスルホニル基、シクロアルキルスルホニル基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アセチル基、フルオロアセチル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、オキソ基等が挙げられる。

[0093] 上記式（ｉｖ－２）及び式（ｉｖ－３）において、R^{26}又はR^{27}で表される２価の有機基は、鎖状構造からなる基（以下、「鎖状有機基」ともいう）であってもよく、環状構造を有する基（以下、「環状有機基」ともいう）であってもよい。

[0094] R^{26}又はR^{27}で表される２価の有機基が鎖状有機基である場合、当該鎖状有機基としては、炭素数１～４０の直鎖状又は分岐状の飽和炭化水素基、炭素数１～４０の直鎖状又は分岐状の不飽和炭化水素基、直鎖状又は分岐状の炭化水素基の炭素－炭素結合間に（チオ）エーテル基又はエステル基を有する炭素数２～４０の１価の基、当該１価の基又は直鎖状若しくは分岐状の炭化水素基における任意の水素原子が置換された炭素数１～４０の１価の基等が挙げられる。

[0095] R^{26}又はR^{27}で表される２価の有機基が環状有機基である場合、R^{26}又はR^{27}が有する環状構造としては、炭素数３～２０の脂環式炭化水素構造、炭素数３～２０の脂肪族複素環構造、及び炭素数６～２０の芳香環構造等が挙げられる。これらの環状構造は置換基を有していてもよい。

[0096] 炭素数３～２０の脂環式炭化水素構造としては、炭素数３～２０の脂環式単環炭化水素構造及び炭素数６～２０の脂環式多環炭化水素構造が挙げられる。炭素数３～２０の脂環式単環炭化水素構造及び炭素数６～２０の脂環式多環炭化水素構造は、飽和及び不飽和のいずれでもよい。また、脂環式多環構造は、有橋構造、縮合環式構造及びスピロ環構造のいずれでもよい。

[0097] 脂環式単環炭化水素構造が有する環としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン及びシクロオクタン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン及びシクロデセン等が挙げられる。脂環式多環炭化水素構造は、有橋脂環式飽和炭化水素構造又は縮合脂環式飽

和炭化水素構造が好ましく、例えば、ビシクロ［２．２．１］ヘプタン構造、ビシクロ［２．２．２］オクタン構造、トリシクロ［３．３．１．１^{3,7}］デカン構造、ステロイド構造等が挙げられる。

[0098] 炭素数３～２０の脂肪族複素環構造としては、環状エーテル構造、ラクトン構造、環状アセタール構造、環状カーボネート構造、スルトン構造等が挙げられる。当該脂肪族複素環構造は、単環構造及び多環構造のいずれでもよい。また、多環構造は、有橋構造、縮合環式構造及びスピロ環構造のいずれでもよい。なお、R^{26}又はR^{27}で表される炭素数３～２０の脂肪族複素環構造は、有橋構造、縮合環構造及びスピロ環構造のうち２つ以上の組み合わせであってもよい。R^{26}又はR^{27}で表される炭素数３～２０の脂肪族複素環構造がスピロ環構造を有する場合、スピロ環構造を構成する２個以上の環は、脂肪族複素環のみであってもよく、脂肪族複素環と脂環式炭化水素環との組み合わせであってもよい。

[0099] 炭素数６～２０の芳香環構造が有する環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、インデン環、フルオレン環等が挙げられる。

なお、R^{26}又はR^{27}が２価の環状有機基である場合、R^{26}又はR^{27}は環状構造と共に鎖状構造を有していてもよい。

[0100] 上記式（ｉｖ－２）及び式（ｉｖ－３）中の感放射線性カチオン（Y^+）は、トリアリールスルホニウムカチオン構造又はジアリールヨードニウムカチオン構造を有していることが好ましい。本組成物の感度をより高くできる点で、感放射線性カチオン（Y^+）は、トリアリールスルホニウムカチオン構造又はジアリールヨードニウムカチオン構造を有し、トリアリールスルホニウムカチオン構造又はジアリールヨードニウムカチオン構造中の芳香環（すなわち、S^+又はI^+に結合する芳香環）にヨード基、フルオロ基又はフルオロアルキル基が結合していることが好ましい。フルオロアルキル基は、好ましくはトリフルオロメチル基である。

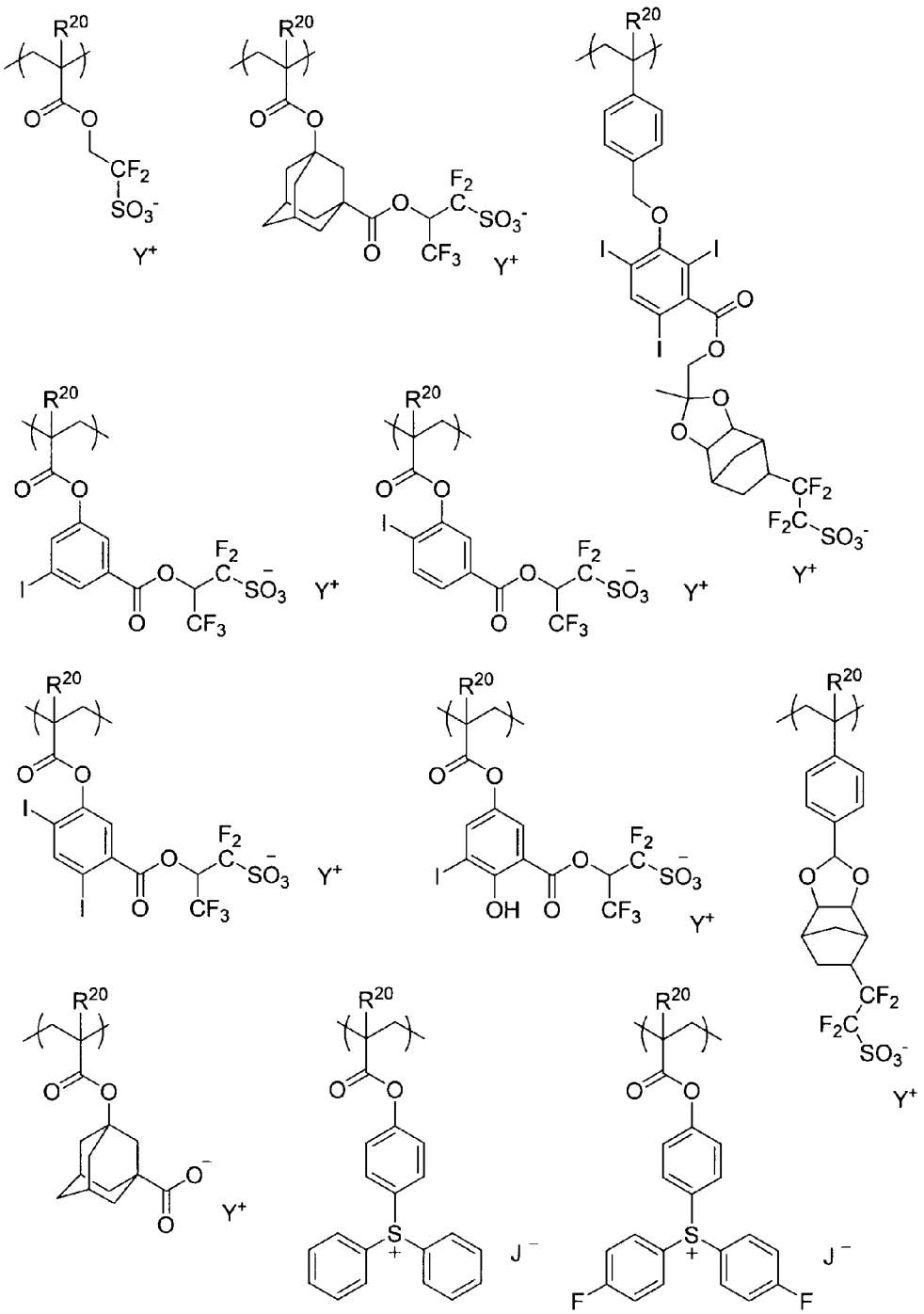
[0101] 上記式（ｉｖ－１）中の有機アニオン（J^-）としては、スルホネートアニオン、イミドアニオン、メチルアニオン又はカルボキシレートアニオン等が

挙げられる。これらのうち、有機アニオン（J^-）は、スルホネートアニオン、イミドアニオン又はカルボキシレートアニオンが好ましい。本組成物の感度をより高くできる点で、有機アニオン（J^-）は、芳香環にヨード基が結合した構造を有することが好ましい。

[0102] 本組成物のリソグラフィー性能を更に高める観点から、上記式（ｉｖ－１）中のL^5、R^{21}、R^{22}、R^{23}及びJ^-のうち１つ以上はヨード基を有することが好ましい。また同様に、上記式（ｉｖ－２）中のL^6、R^{26}及びY^+のうち１つ以上はヨード基を有することが好ましく、上記式（ｉｖ－３）中のL^7、R^{27}及びY^+のうち１つ以上はヨード基を有することが好ましい。

[0103] 構造単位（Ｕ３－２）の更なる具体例としては、下記式で表される構造単位等を挙げることができる。

[化19]



（式中、R^{20}は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Y^+は１価の感放射線性カチオンである。J^-は１価の有機アニオンである。）

[0104] 重合体（Ａ）が構造単位（Ｕ３－２）を含む場合、構造単位（Ｕ３－２）の含有割合は、重合体（Ａ）を構成する全構造単位に対して、１モル％以上

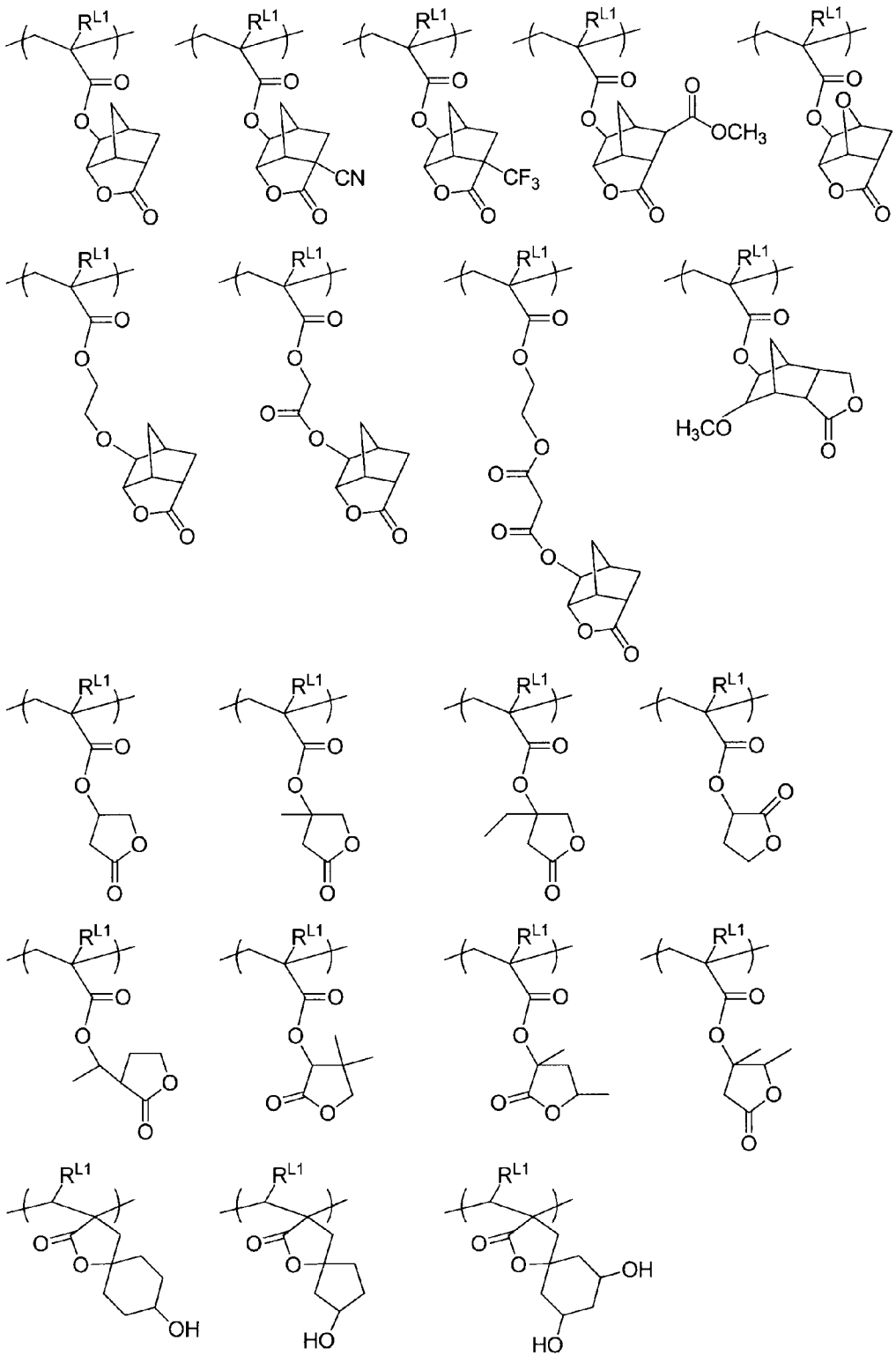
が好ましく、３モル％以上がより好ましい。また、構造単位（Ｕ３－２）の含有割合は、重合体（Ａ）を構成する全構造単位に対して、３０モル％以下が好ましく、２０モル％以下がより好ましい。構造単位（Ｕ３－２）の含有割合を上記範囲とすることにより、本組成物のリソグラフィー性能を更に向上させることができる。

[0105] ・構造単位（Ｕ３－３）

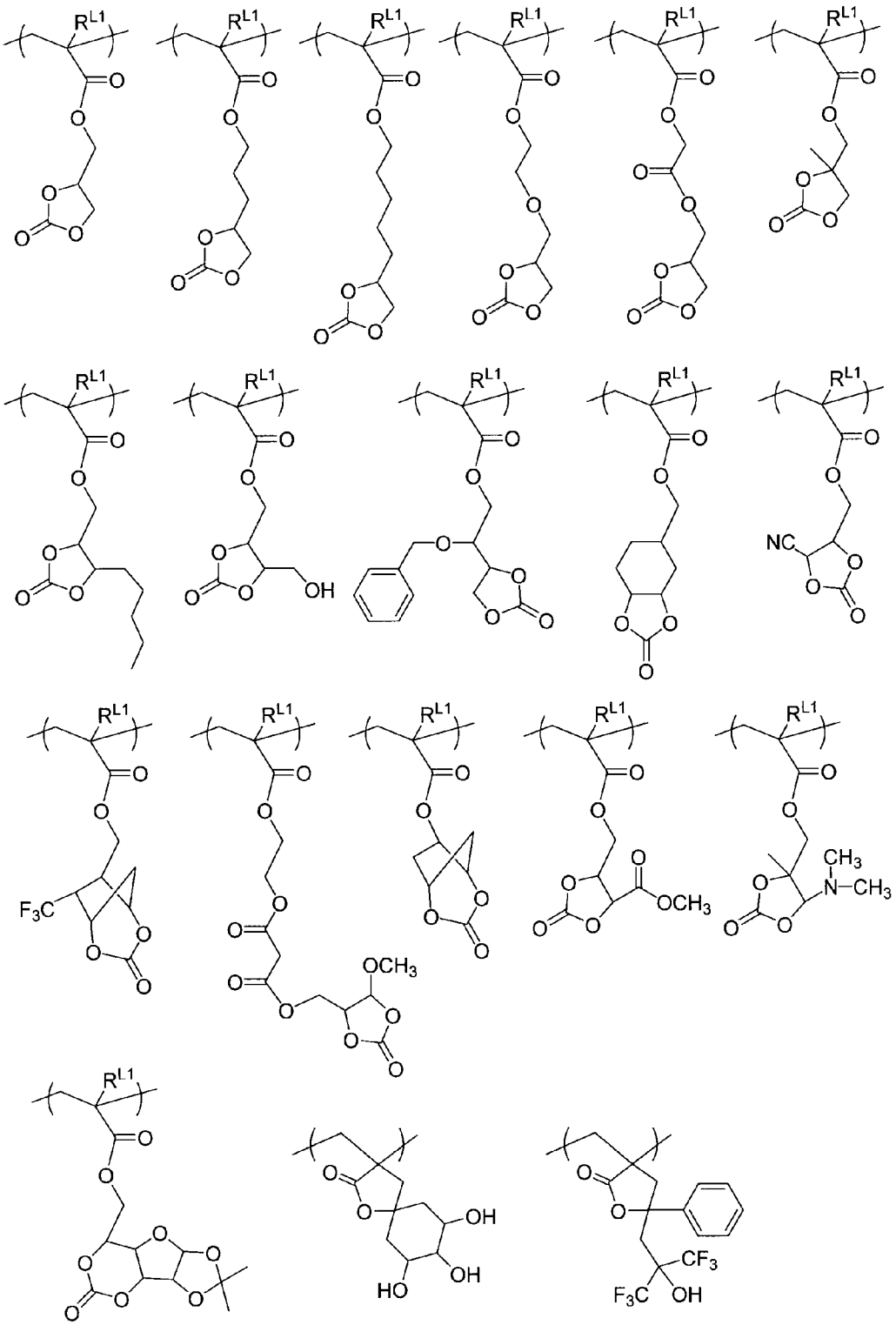
構造単位（Ｕ３－３）は、ラクトン構造、環状カーボネート構造若しくはスルトン構造、又はこれらのうちの２種以上を組み合わせた環構造を有する構造単位（ただし、構造単位（Ｕ１）、構造単位（Ｕ２）、構造単位（Ｕ３－１）及び構造単位（Ｕ３－２）に該当するものを除く。）である。

[0106] 構造単位（Ｕ３－３）の具体例としては、例えば、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

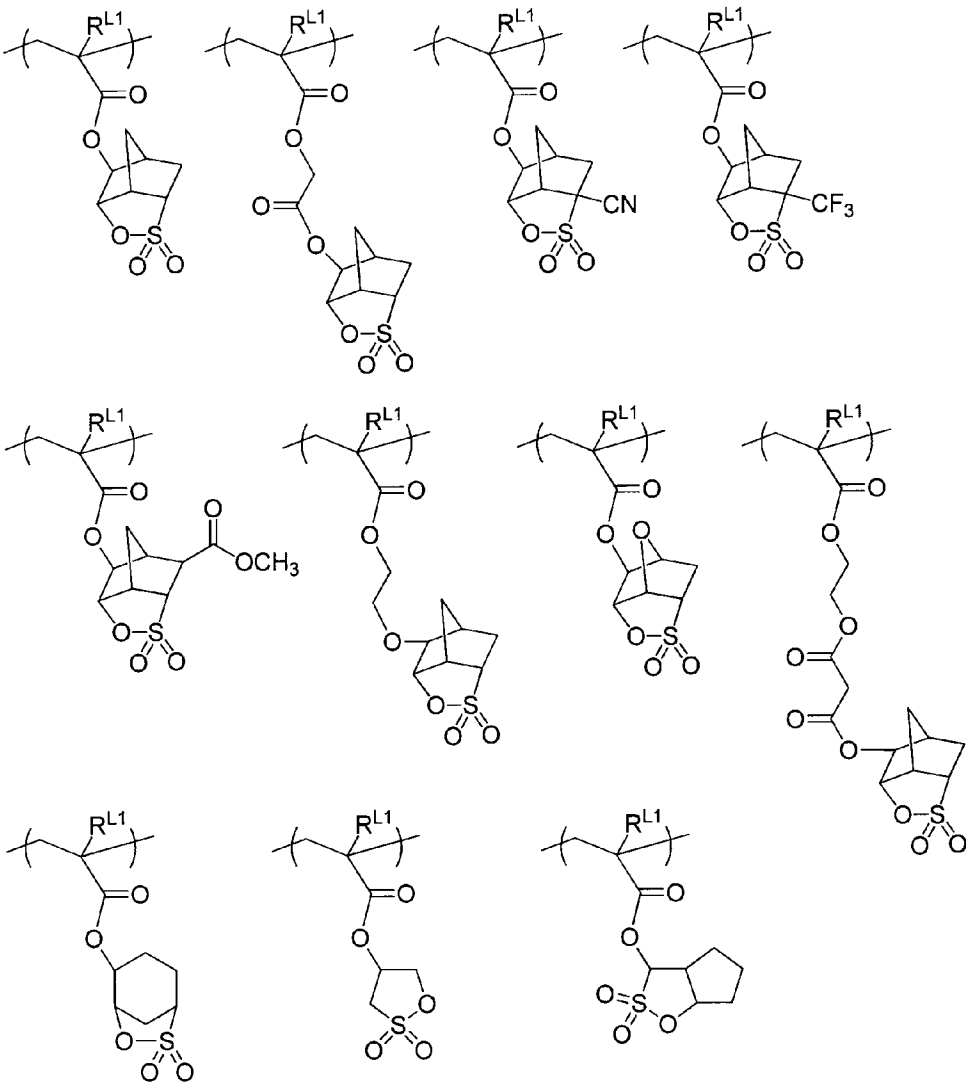
[化20]



[化21]



[化22]



（式中、R^{L1}は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。）

[0107] 重合体（Ａ）が構造単位（Ｕ３－３）を含む場合、構造単位（Ｕ３－３）の含有割合は、重合体（Ａ）を構成する全構造単位に対して、１モル％以上が好ましく、３モル％以上がより好ましい。また、構造単位（Ｕ３－３）の含有割合は、重合体（Ａ）を構成する全構造単位に対して、３０モル％以下が好ましく、２０モル％以下がより好ましく、１５モル％以下が更に好ましい。

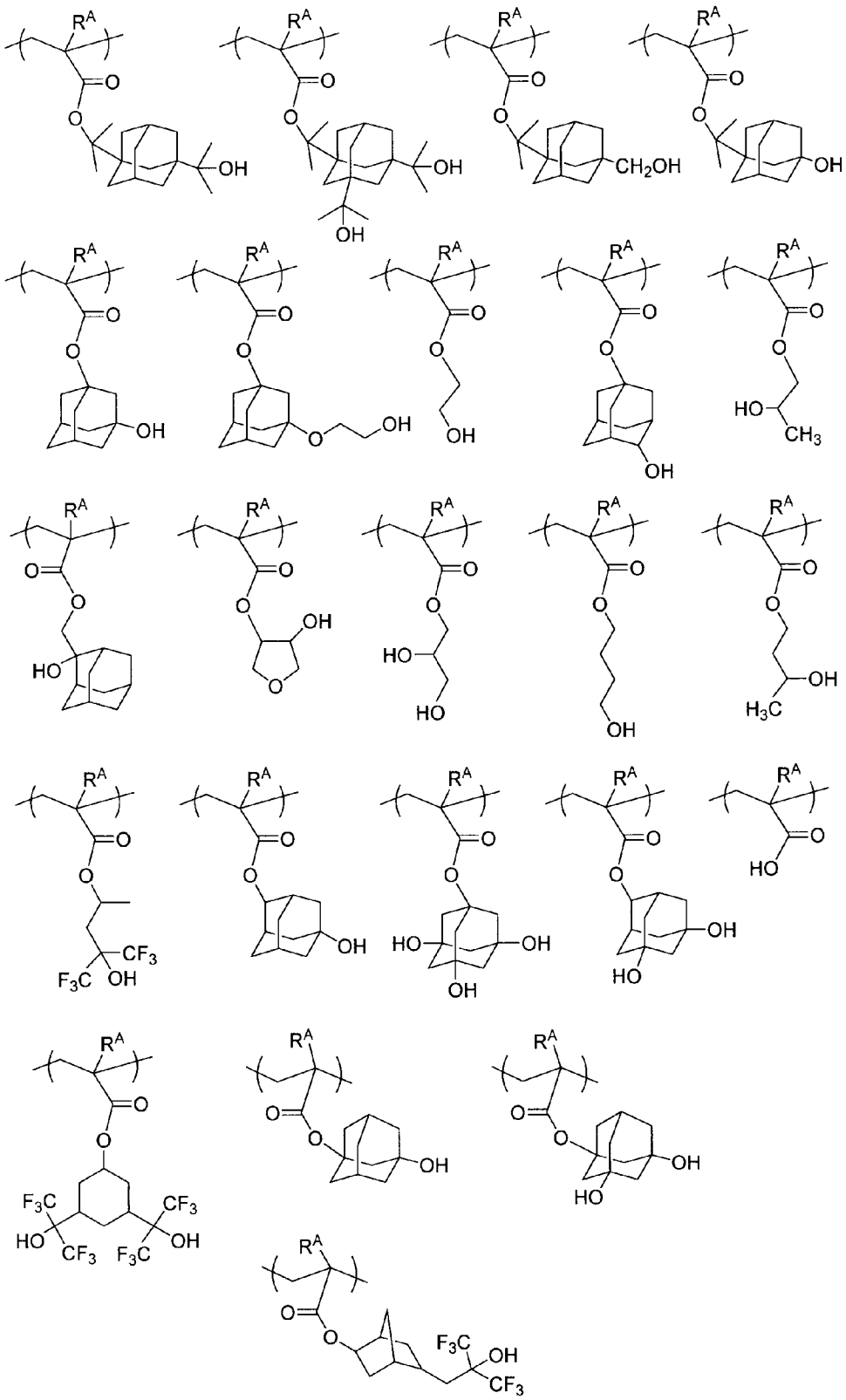
[0108] ・構造単位（Ｕ３－４）

構造単位（Ｕ３－４）は、アルコール性水酸基を有する構造単位（ただし

、構造単位（Ｕ１）、構造単位（Ｕ２）、構造単位（Ｕ３－１）、構造単位（Ｕ３－２）及び構造単位（Ｕ３－３）に該当するものを除く。）を更に有していてもよい。ここで、本明細書において「アルコール性水酸基」とは、脂肪族炭化水素基に水酸基が直接結合した構造を有する基である。当該脂肪族炭化水素基は、鎖状炭化水素基でもよく、脂環式炭化水素基でもよい。

[0109] 構造単位（Ｕ３－４）は、アルコール性水酸基を有する不飽和単量体に由来する構造単位であることが好ましい。構造単位（Ｕ３－４）を与える不飽和単量体の構造は特に限定されない。構造単位（Ｕ３－４）の具体例としては、例えば、下記式で表される構造単位が挙げられる。

[化23]



（式中、R^Aは水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。）

[0110] 重合体（Ａ）が構造単位（Ｕ３－４）を含む場合、構造単位（Ｕ３－４）の含有割合は、重合体（Ａ）を構成する全構造単位に対して、１モル％以上が好ましく、３モル％以上がより好ましい。また、構造単位（Ｕ３－４）の含有割合は、重合体（Ａ）を構成する全構造単位に対して、３０モル％以下が好ましく、２０モル％以下がより好ましい。

[0111] 構造単位（Ｕ３）としては構造単位（Ｕ３－１）～構造単位（Ｕ３－４）のほか、例えば、シアノ基、ニトロ基又はスルホンアミド基を含む構造単位（具体的には、２－シアノメチルアダマンタン－２－イル（メタ）アクリレートに由来する構造単位等）、非酸解離性の炭化水素基を含む構造単位（具体的には、置換又は無置換のスチレンに由来する構造単位（例えば、スチレン単位、ヨードスチレン単位等）、ビニルナフタレンに由来する構造単位、ｎ－ペンチル（メタ）アクリレートに由来する構造単位等）、フッ素原子を有する構造単位であって構造単位（Ｕ３－１）～構造単位（Ｕ３－４）とは異なる構造単位等が挙げられる。これらの構造単位の含有割合は、本開示の効果を損なわない範囲で各構造単位に応じて適宜設定することができる。

[0112] 本組成物において、重合体（Ａ）の含有量は、本組成物に含まれる固形分の全量に対して、５０質量％以上が好ましく、７０質量％以上がより好ましく、８５質量％以上が更に好ましい。また、重合体（Ａ）の含有量は、本組成物に含まれる固形分の全量に対して、９９質量％以下が好ましく、９８質量％以下がより好ましく、９５質量％以下が更に好ましい。重合体（Ａ）は、本組成物のベース樹脂を構成していることが好ましい。本明細書において「ベース樹脂」とは、本組成物に含まれる固形分の全量に対して５０質量％以上を占める重合体成分をいう。ベース樹脂を構成する重合体（Ａ）は１種のみでもよく、２種以上でもよい。なお、本組成物が重合体（Ａ）として２種以上の重合体を含有する場合、それら２種以上の重合体の合計の含有量が、本組成物に含まれる固形分の全量に対して５０質量％以上であることが好ましい。

[0113] 重合体（Ａ）のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）による

ポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）は、１，０００以上が好ましく、２，０００以上がより好ましく、３，０００以上が更に好ましく、４，０００以上がより更に好ましい。また、Ｍｗは、５０，０００以下が好ましく、３０，０００以下がより好ましく、２０，０００以下が更に好ましく、１５，０００以下がより更に好ましい。重合体（Ａ）のＭｗを上記範囲とすることにより、本組成物の塗工性を向上でき、また現像欠陥を十分に抑制できる点で好適である。

[0114] 重合体（Ａ）のＧＰＣによるポリスチレン換算の数平均分子量（Ｍｎ）に対するＭｗの比（Ｍｗ／Ｍｎ）は、５．０以下が好ましく、３．０以下がより好ましく、２．０以下が更に好ましい。また、Ｍｗ／Ｍｎは、通常１．０以上であり、１．１以上が好ましい。

[0115] 重合体（Ａ）は、例えば、公知のラジカル重合開始剤等を用い、各構造単位を与える単量体を適当な溶媒中で重合することにより合成することができる。ラジカル重合開始剤としては、アゾ系ラジカル開始剤（例えば、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）等）、過酸化物系ラジカル開始剤（例えば、ベンゾイルパーオキサイド等）等が挙げられる。また、重合開始剤としてカルボキシ基を有する化合物を用い、構造単位（Ｕ１）を与える単量体を含む単量体を重合することにより、重合体（Ａ）として、重合末端にカルボキシ基を有する重合体を得ることができる。

[0116] 重合に使用される溶媒としては、直鎖アルカン類、シクロアルカン類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、飽和カルボン酸エステル類、ケトン類、エーテル類、アルコール類等が挙げられる。重合における反応温度は、４０～１５０℃が好ましく、５０～１２０℃がより好ましい。反応時間は、１～４８時間が好ましく、２～２４時間がより好ましい。

[0117] ＜感放射線性酸発生体（Ｂ）＞

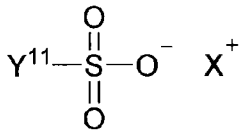
感放射線性酸発生体（Ｂ）は、露光により酸を発生する化合物である。上述したとおり、本組成物は、感放射線性酸発生体（Ｂ）として感放射線性酸

発生剤を含有していてもよく、感放射線性酸発生体（Ｂ）として酸拡散制御剤を含有していてもよい。

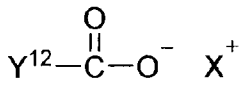
[0118] ・低分子化合物

感放射線性酸発生体（Ｂ）として低分子化合物を用いる場合、感放射線性酸発生体（Ｂ）としては、露光によりスルホン酸、カルボン酸又はスルホンアミドを組成物中に発生させる化合物を好ましく使用できる。これらの中でも、スルホン酸又はカルボン酸を組成物中に発生させる化合物をより好ましく使用できる。具体的には、感放射線性酸発生体（Ｂ）は、下記式（３）で表されるオニウム塩及び下記式（４）で表されるオニウム塩よりなる群から選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。

[化24]



(3)



(4)

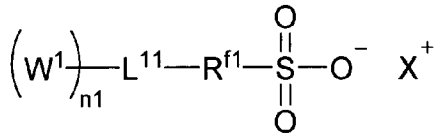
（式（３）及び式（４）中、Y^{11}及びY^{12}は、炭素数１～４０の１価の有機基である。X^+は１価の感放射線性カチオンである。）

[0119] 本組成物の感度を高める観点から、Y^{11}又はY^{12}で表される１価の有機基は芳香環構造を有していることが好ましく、ヨード基が芳香環に結合した構造を有していることがより好ましい。

[0120] 上記式（３）で表される化合物として、上記式（３）中のY^{11}、X^+又はそれらの両方がヨード基を有する化合物を用いることにより、本組成物の感度を高めることができる点で好適である。また同様に、上記式（４）で表される化合物として、上記式（４）中のY^{12}、X^+又はそれらの両方がヨード基を有する化合物を用いることにより、本組成物の感度を高めることができる点で好適である。なお、感放射線性酸発生体（Ｂ）に含まれるカチオン及び有機アニオンの一方又は両方がヨード基を有する場合、その化合物は、低分子化合物である場合のヨード基含有酸発生体（Ｂ１）に相当する。

[0121] 有機アニオンがヨード基を有する場合の感放射線性酸発生体（Ｂ）としては、下記式（３Ａ）で表されるオニウム塩及び下記式（４Ａ）で表されるオニウム塩よりなる群から選択される少なくとも１種を好ましく使用することができる。なお、これらのうち、下記式（３Ａ）で表されるオニウム塩は感放射線性酸発生剤として好ましく使用でき、下記式（４Ａ）で表されるオニウム塩は光崩壊性塩基として好ましく使用することができる。

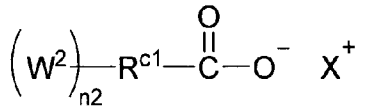
[化25]



(3A)

（式（３Ａ）中、W^1は、ヨード基を有する炭素数５～４０の１価の芳香環基である。L^{11}は、単結合又は（ｎ１＋１）価の有機基である。ｎ１は１以上の整数である。R^{f1}は、L^{11}が単結合の場合に（ｎ１＋１）価のフッ素化炭化水素基であり、L^{11}が（ｎ１＋１）価の有機基の場合に２価のフッ素化炭化水素基である。X^+は１価の感放射線性カチオンである。）

[化26]



(4A)

（式（４Ａ）中、W^2は、ヨード基を有する炭素数５～４０の１価の芳香環基である。ｎ２は１以上の整数である。R^{c1}は、ｎ２が１の場合に単結合又は２価の有機基であり、ｎ２が２以上の場合に（ｎ２＋１）価の有機基である。X^+は１価の感放射線性カチオンである。）

[0122] 上記式（３Ａ）及び式（４Ａ）において、W^1又はW^2で表される１価の芳香環基としては、置換基を有する芳香環の環部分から１個の水素原子を取り除いた基が好ましい。芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、インデン環、フルオレン環等が挙げられ、これらのうち、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。芳香環の水素原子を置換する置換基はヨード基を含む。また、W^1又はW^2中の芳香環は

、ヨード基と共に、ヨード基以外の置換基を更に有していてもよい。当該置換基としては、フルオロ基、ブロモ基、クロロ基、水酸基等が挙げられる。

[0123] R^{f1}で表される２価のフッ素化炭化水素基は、直鎖状又は分岐状のフッ素化飽和炭化水素基が好ましい。フッ素化飽和炭化水素基は、直鎖状のアルカンジイル基（好ましくは炭素数１～５、より好ましくは炭素数１～３）における任意の水素原子がフルオロアルキル基（好ましくはトリフルオロメチル基）又はフルオロ基で置換された構造を有することが好ましい。

[0124] 本組成物の感度をより良好にできる点で、R^{f1}で表される２価のフッ素化炭化水素基は、スルホナートアニオン（$-SO_3^-$）が結合する炭素原子にフルオロアルキル基（好ましくはトリフルオロメチル基）又はフルオロ基が結合した基であることが好ましい。

R^{f1}が（ｎ１＋１）価のフッ素化炭化水素基である場合、上述した２価のフッ素化炭化水素基から（ｎ１－１）個の水素原子を取り除いた基が挙げられる。

ｎ１は、１～５が好ましく、１～３がより好ましく、１又は２が更に好ましい。

[0125] L^{11}で表される２価の連結基は、－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－、－Ｓ－、$-SO_2-$、－ＣＯＮＨ－、－ＮＨＣＯ－、又は炭素数２～１０のアルカンジイル基における任意のメチレン基が－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－、－Ｓ－、$-SO_2-$、－ＣＯＮＨ－若しくは－ＮＨＣＯ－で置き換えられた２価の基が好ましい。

[0126] R^{c1}で表される２価の有機基としては、炭素数１～２０の置換又は無置換のアルカンジイル基、当該アルカンジイル基が有する任意のメチレン基が－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－、－Ｓ－、$-SO_2-$、－ＣＯＮＨ－又は－ＮＨＣＯ－で置き換えられた２価の基等が挙げられる。置換基としては、フッ素原子、水酸基等が挙げられる。R^{c1}で表される２価の有機基の炭素数は、好ましくは１～１０である。

R^{c1}が（ｎ２＋１）価の有機基である場合、上述した２価の有機基から（ｎ２－１）個の水素原子を取り除いた基が挙げられる。

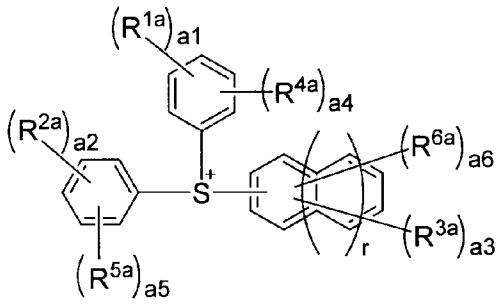
ｎ２は、１～５が好ましく、１～３がより好ましく、１又は２が更に好ましい。

[0127] ・カチオン

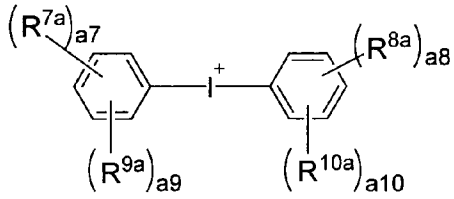
感放射線性酸発生体（Ｂ）が有するカチオンは、本組成物の高感度化を図る観点及びリソグラフィー性能により優れたレジスト膜を形成する観点から、スルホニウムカチオン構造又はヨードニウムカチオン構造を有することが好ましい。また、上記式（３）、（３Ａ）、式（４）又は式（４Ａ）中のX^+についても同様である。感放射線性酸発生体（Ｂ）が有するカチオン及び上記式（３）、（３Ａ）、式（４）又は式（４Ａ）中のX^+は、中でも、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンに結合する芳香環を有し、当該芳香環に、フルオロアルキル基、フルオロ基（ただし、フルオロアルキル基中のフルオロ基を除く。）及びヨード基よりなる群から選択される少なくとも１種の基が結合していることが好ましい。

[0128] 感放射線性酸発生体（Ｂ）が有するカチオンは、感度の観点から、トリアリールスルホニウムカチオン構造又はジアリールヨードニウムカチオン構造を有していることが好ましい。具体的には、下記式（３Ｂ）で表されるカチオン又は下記式（４Ｂ）で表されるカチオンが好ましい。

[化27]



(3B)



(4B)

（式（３Ｂ）中、R^{1a}、R^{2a}及びR^{3a}は、互いに独立して、ヨード基、フルオロ基又はフルオロアルキル基である。R^{4a}及びR^{5a}は、互いに独立して、

ヨード基、フルオロ基及びフルオロアルキル基とは異なる１価の置換基であるか、又は、R^{4a}及びR^{5a}が互いに合わせられてそれらが結合する環を連結する単結合若しくは２価の基を表す。R^{6a}は、ヨード基、フルオロ基及びフルオロアルキル基とは異なる１価の置換基である。ａ１、ａ２及びａ３は、互いに独立して０～５の整数である。ａ４、ａ５及びａ６は、互いに独立して０～３の整数である。ｒは０又は１である。ただし、ａ１＋ａ４≦５、ａ２＋ａ５≦５、及びａ３＋ａ６≦２×ｒ＋５を満たす。

式（４Ｂ）中、R^{7a}及びR^{8a}は、互いに独立して、ヨード基、フルオロ基又はフルオロアルキル基である。R^{9a}及びR^{10a}は、互いに独立して、ヨード基、フルオロ基及びフルオロアルキル基とは異なる１価の置換基である。ａ７及びａ８は、互いに独立して０～５の整数である。ａ９及びａ１０は、互いに独立して０～３の整数である。ただし、ａ７＋ａ９≦５及びａ８＋ａ１０≦５を満たす。）

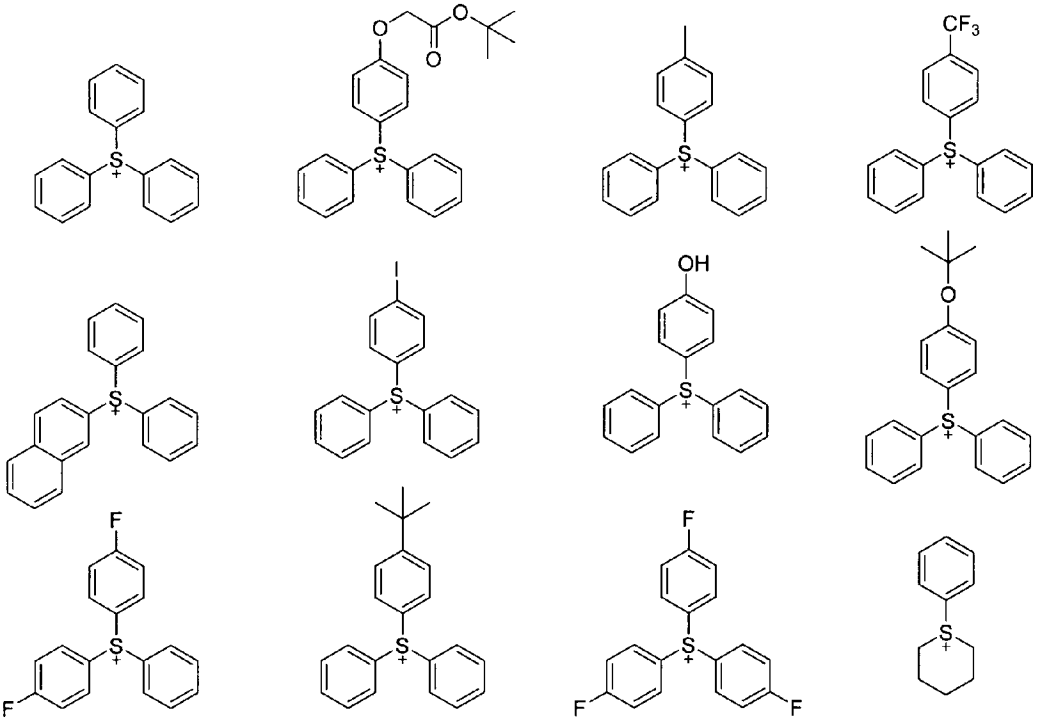
[0129] R^{1a}、R^{2a}、R^{3a}、R^{7a}及びR^{8a}は、中でも、ヨード基、フルオロ基、トリフルオロメチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基又はパーフルオロエチル基であることが好ましく、ヨード基、フルオロ基又はトリフルオロメチル基がより好ましい。また、ａ１、ａ２及びａ３は「ａ１＋ａ２＋ａ３≧１」を満たし、ａ７及びａ８は「ａ７＋ａ８≧１」を満たすことが好ましい。トリアリールスルホニウムカチオン構造又はジアリールヨードニウムカチオン構造中の芳香環にヨード基、フルオロ基又はトリフルオロメチル基が直接結合した構造を有するオニウム塩を用いることで、本組成物の感度をより向上でき、またリソグラフィー性能に優れた感放射線性組成物を得ることができる。

[0130] 上記式（３Ｂ）及び式（４Ｂ）において、R^{4a}、R^{5a}、R^{6a}、R^{9a}及びR^{10a}で表される１価の置換基としては、例えば、クロロ基、ブロモ基、置換又は無置換のアルキル基（ただし、フルオロアルキル基を除く。）、置換又は無置換のアルコキシ基、置換又は無置換のシクロアルキル基、置換又は無置換のシクロアルキルオキシ基、エステル基、アルキルスルホニル基、シクロ

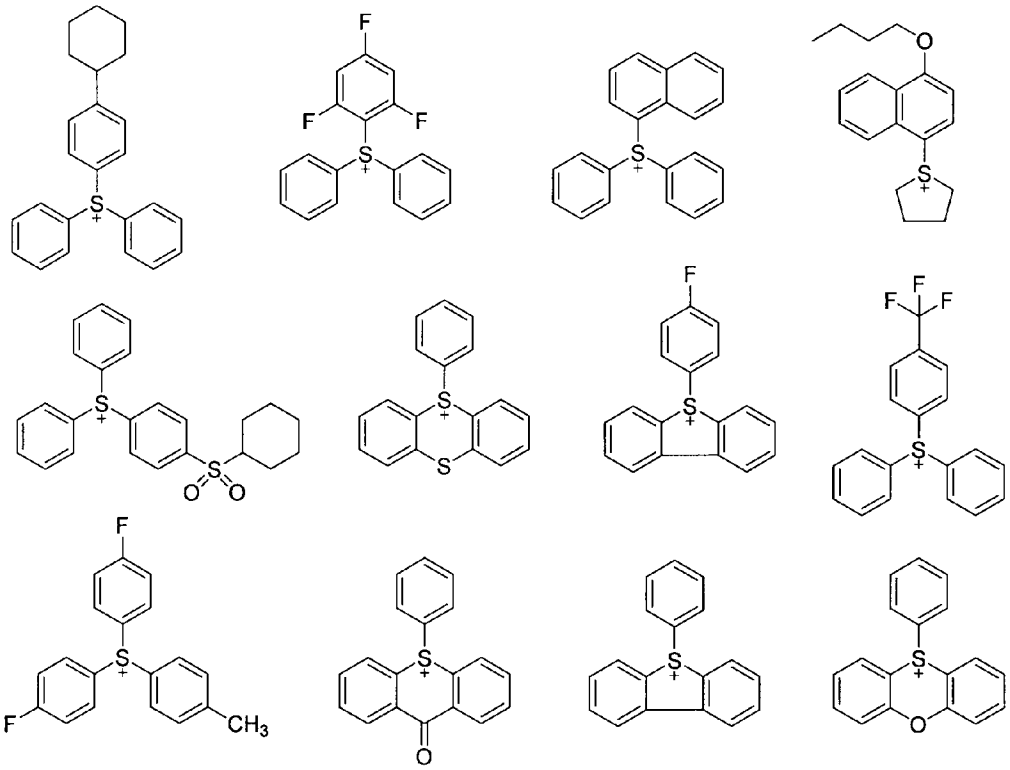
アルキルスルホニル基、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

[0131] 感放射線性カチオンの具体例としては、例えば、下記式のそれぞれで表されるカチオンが挙げられる。ただし、感放射線性カチオンはこれらに限定されるものではない。

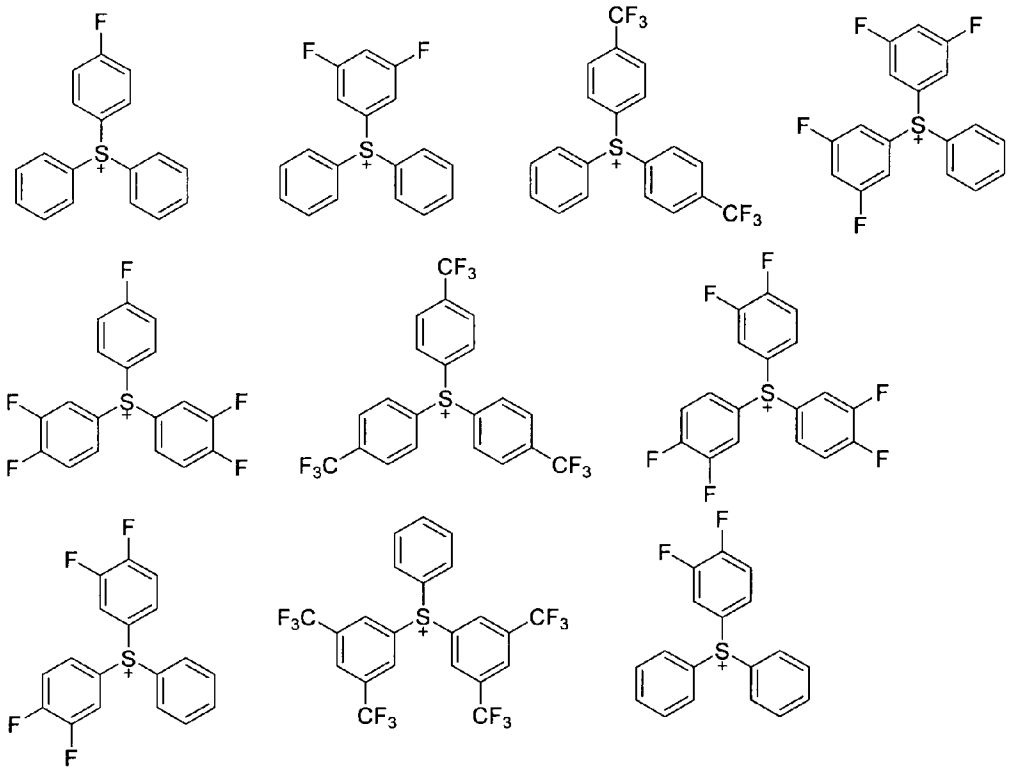
[化28]



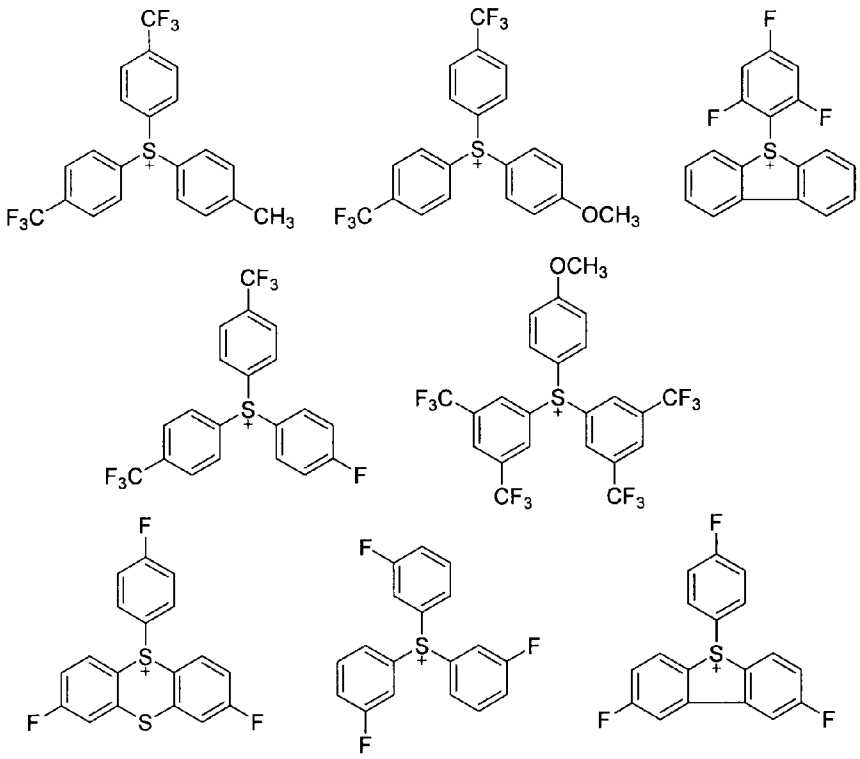
[化29]



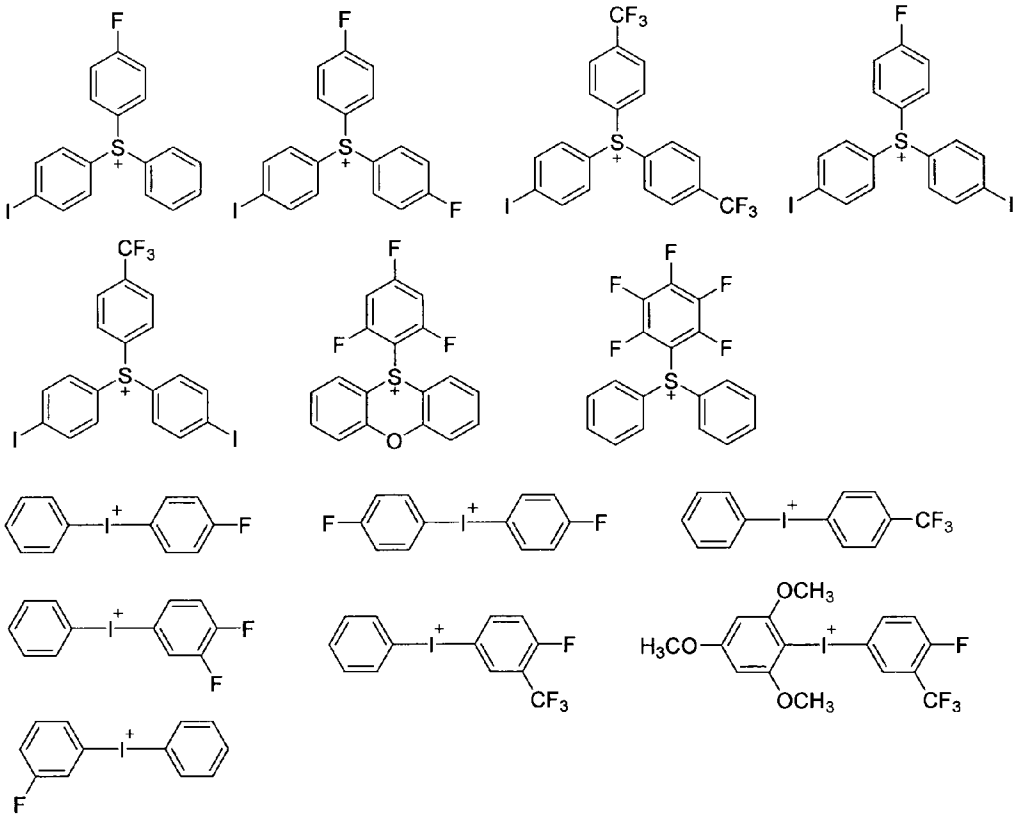
[化30]



[化31]



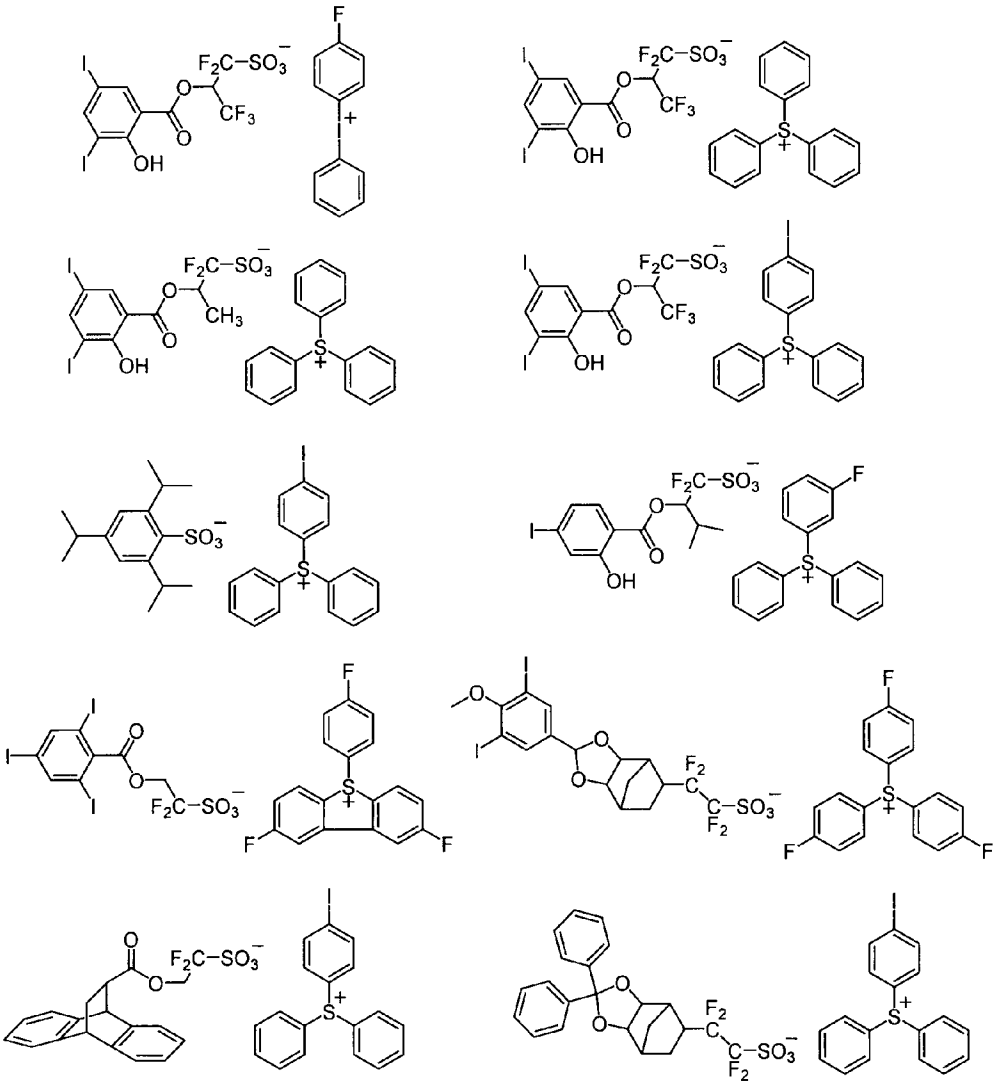
[化32]



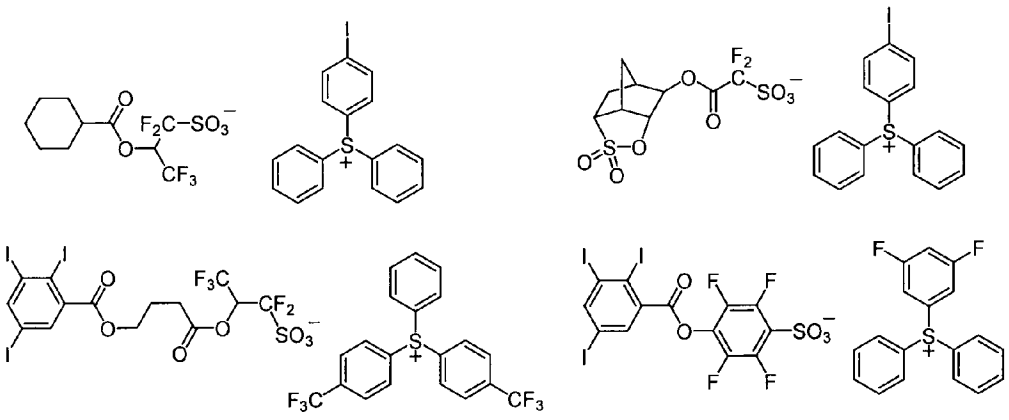
[0132] 感放射線性酸発生剤として使用されるオニウム塩の具体例としては、例え

ば以下の構造式で表される化合物等が挙げられる。ただし、感放射線性酸発生剤は以下の化合物に限定されない。

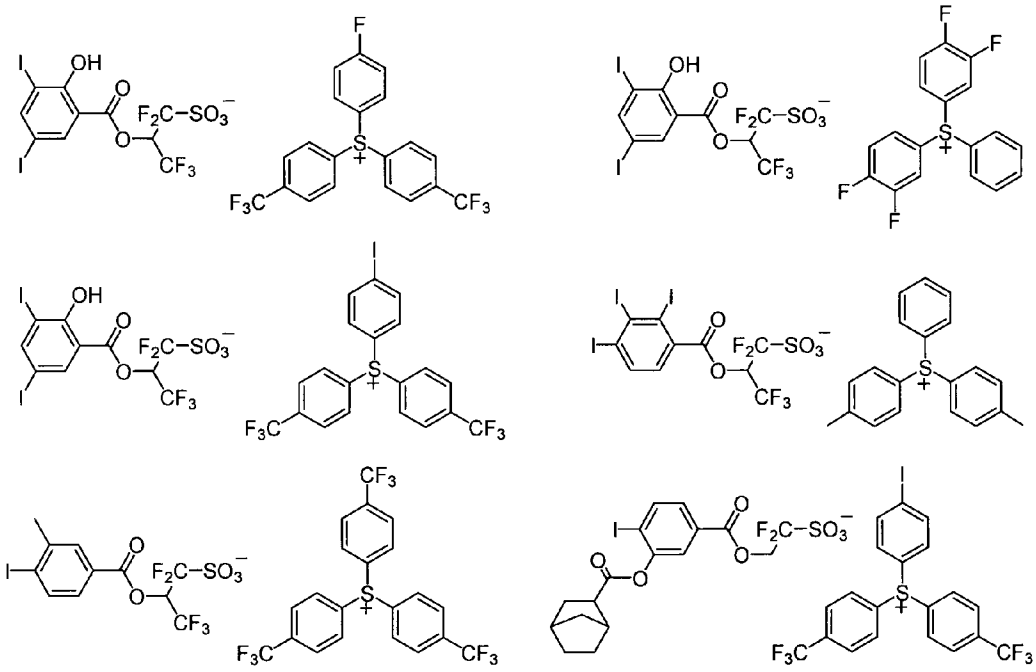
[化33]



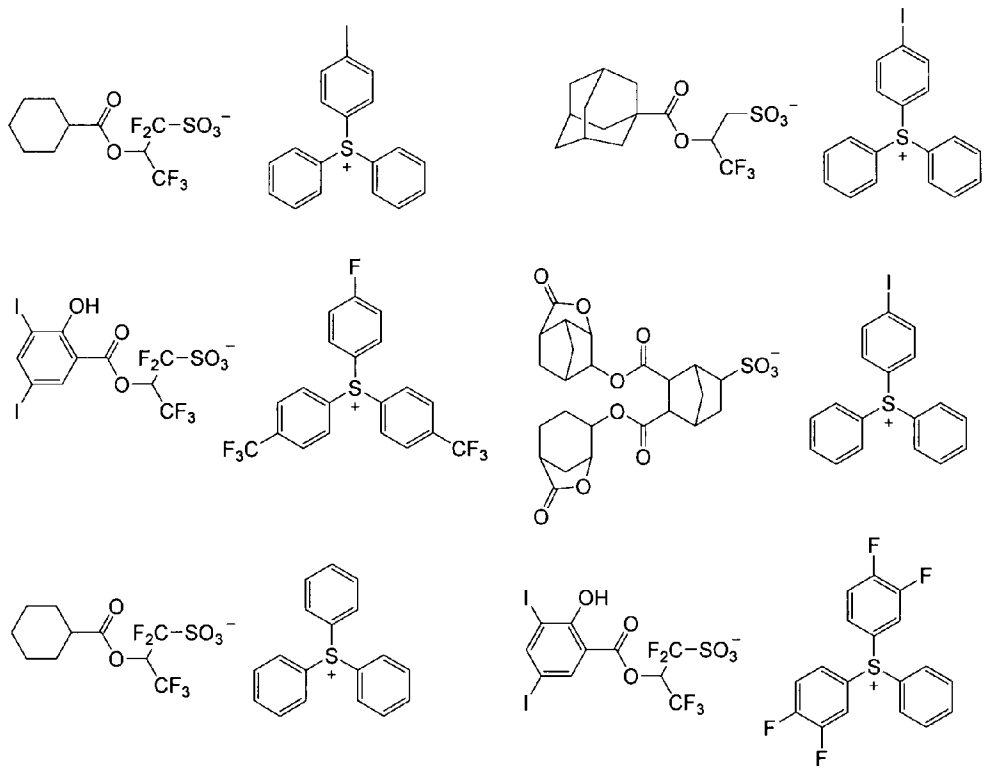
[化34]



[化35]

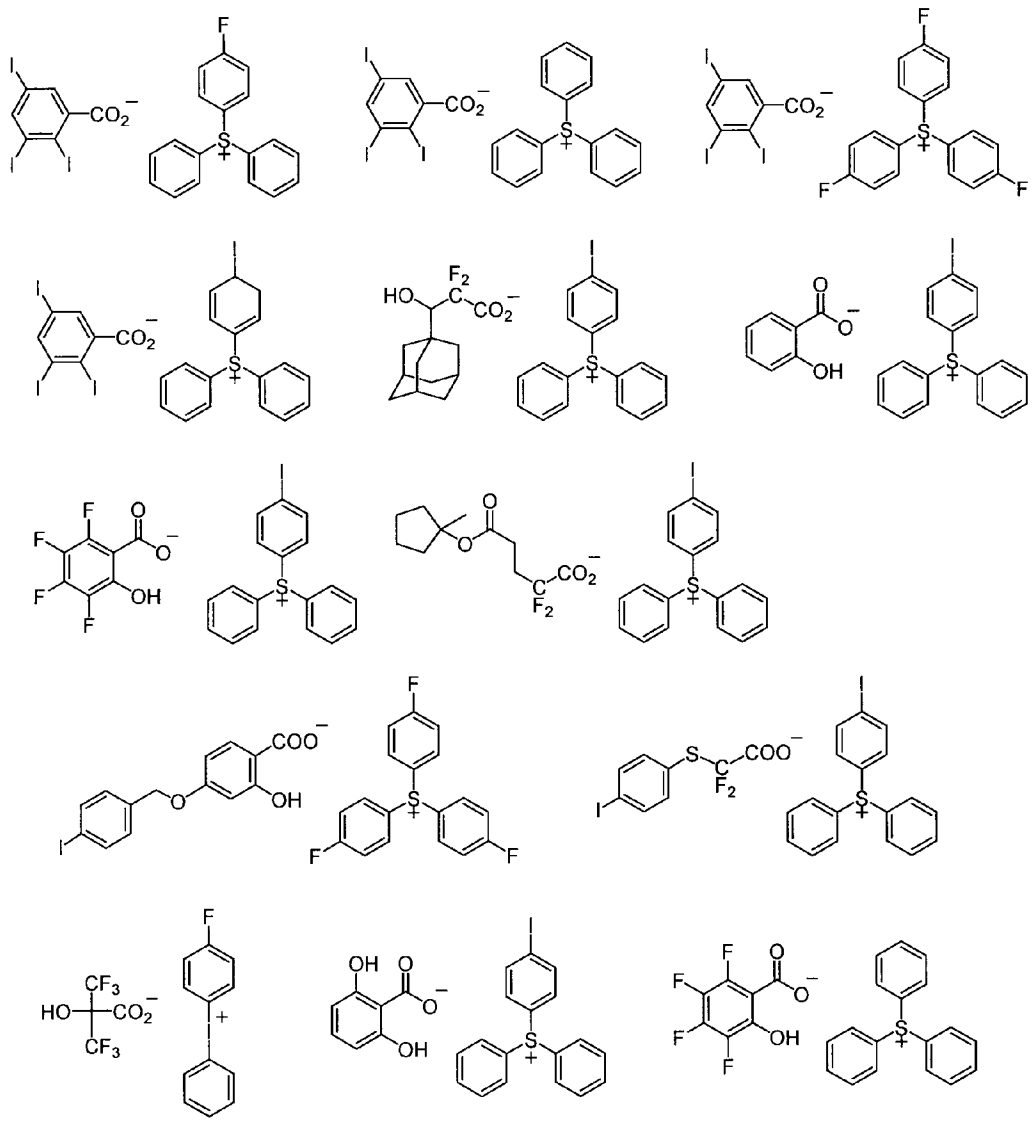


[化36]

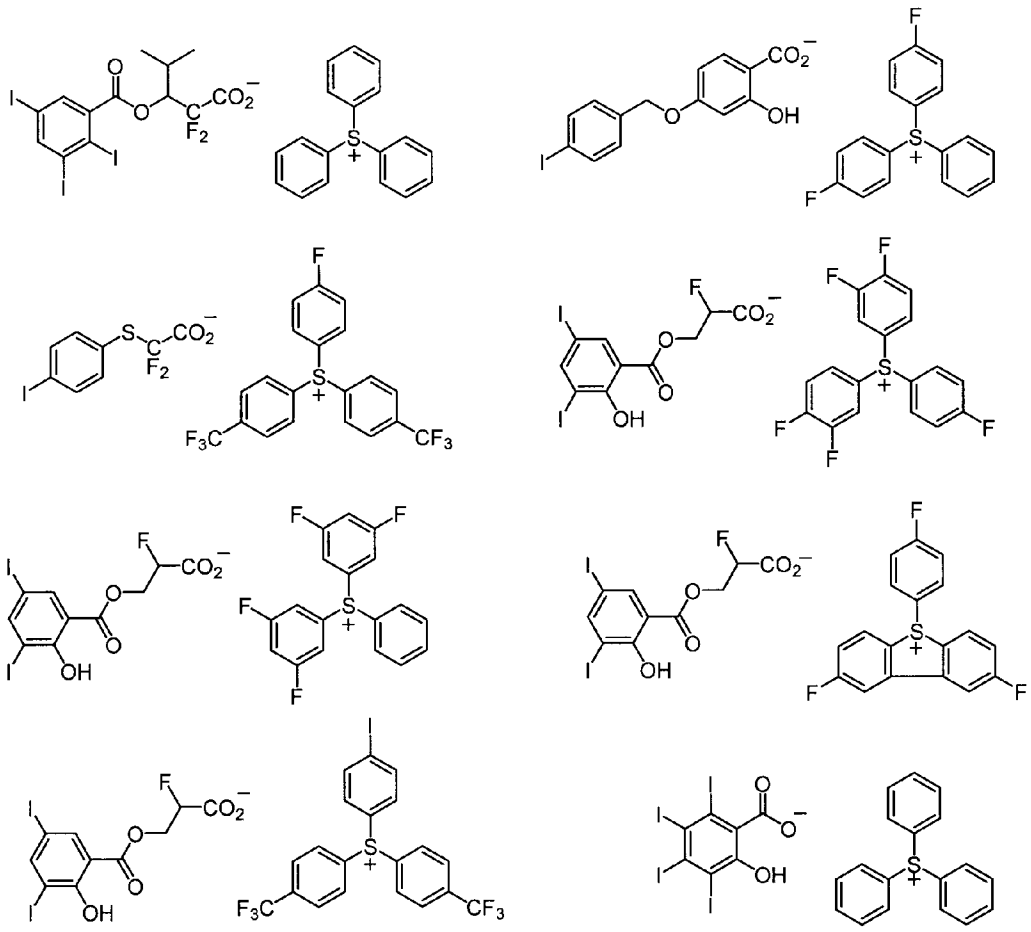


[0133] 光崩壊性塩基として使用されるオニウム塩の具体例としては、例えば以下の構造式で表される化合物等が挙げられる。ただし、光崩壊性塩基は以下の化合物に限定されない。

[化37]



[化38]



[0134] ・重合体

本組成物の調製に際しては、感放射線性酸発生体（Ｂ）として重合体を用いることもできる。感放射線性酸発生体（Ｂ）としての重合体は、構造単位（Ｕ３－２）を含むことが好ましい。また、感放射線性酸発生体（Ｂ）としての重合体は、構造単位（Ｕ３－２）と共に、重合体（Ａ）が含んでいてもよい構造単位として示したもののうち、構造単位（Ｕ２）以外の構造単位を含んでいてもよい。各構造単位の含有割合については、重合体（Ａ）の説明を適用することができる。

[0135] 本組成物中における感放射線性酸発生体（Ｂ）の含有割合は、本組成物に含まれる重合体（Ａ）１００質量部に対して、２質量部以上が好ましく、５質量部以上がより好ましく、１０質量部以上が更に好ましい。また、感放射線性酸発生体（Ｂ）の含有割合は、重合体（Ａ）１００質量部に対して、１

００質量部以下が好ましく、８０質量部以下がより好ましく、６０質量部以下が更に好ましい。感放射線性酸発生体（Ｂ）の含有割合を上記範囲とすることにより、現像欠陥の発生を十分に抑制しながら、本組成物の高感度化及びリソグラフィー性能向上の効果を十分に得ることができる。

[0136] 感放射線性酸発生体（Ｂ）の含有割合についてより詳細には、本組成物が感放射線性酸発生体（Ｂ）として感放射線性酸発生剤を含む場合、感放射線性酸発生剤の含有割合は、本組成物に含まれる重合体（Ａ）１００質量部に対して、２質量部以上が好ましく、５質量部以上がより好ましく、１０質量部以上が更に好ましい。また、感放射線性酸発生剤の含有割合は、重合体（Ａ）１００質量部に対して、４０質量部以下が好ましく、３０質量部以下がより好ましく、２０質量部以下が更に好ましい。感放射線性酸発生剤の含有割合を上記範囲とすることにより、本組成物の感度及びリソグラフィー性能をより向上させることができる。

[0137] 本組成物が感放射線性酸発生体（Ｂ）として光崩壊性塩基を含む場合、本組成物における光崩壊性塩基の含有割合は、本組成物に含まれる重合体（Ａ）１００質量部に対して、１質量部以上が好ましく、３質量部以上がより好ましく、５質量部以上が更に好ましい。また、光崩壊性塩基の含有割合は、重合体（Ａ）１００質量部に対して、３０質量部以下が好ましく、２５質量部以下がより好ましく、２０質量部以下が更に好ましい。

[0138] 本組成物が感放射線性酸発生体（Ｂ）として光崩壊性塩基を含む場合、光崩壊性塩基の含有割合は、本組成物に含まれる感放射線性酸発生剤の合計量１００モル部に対して、１モル部以上とすることが好ましく、２モル部以上とすることがより好ましく、５モル部以上とすることが更に好ましい。また、光崩壊性塩基の含有割合は、本組成物に含まれる感放射線性酸発生剤の合計量１００モル部に対して、５０モル部以下とすることが好ましく、４０モル部以下とすることがより好ましく、３０モル部以下とすることが更に好ましい。光崩壊性塩基の含有割合を上記範囲とすることにより、本組成物のリソグラフィー性能をより向上させることができる。

[0139] ＜溶媒（Ｄ）＞

溶媒（Ｄ）は、本組成物に配合される成分を溶解又は分散可能な溶媒であれば特に限定されない。溶媒（Ｄ）としては、有機溶媒を好ましく用いることができる。溶媒（Ｄ）の具体例としては、アルコール類、エーテル類、ケトン類、アミド類、エステル類、炭化水素類等が挙げられる。

[0140] アルコール類としては、４－メチル－２－ペンタノール、ｎ－ヘキサノール等の炭素数１～１８の脂肪族モノアルコール類；シクロヘキサノール等の炭素数３～１８の脂環式モノアルコール類；１，２－プロピレングリコール等の炭素数２～１８の多価アルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル等の炭素数３～１９の多価アルコール部分エーテル類等が挙げられる。エーテル類としては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテル等のジアルキルエーテル類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類；ジフェニルエーテル、アニソール等の芳香環含有エーテル類等が挙げられる。

[0141] ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル－ｎ－プロピルケトン、メチル－ｎ－ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル－ｉｓｏ－ブチルケトン、２－ヘプタノン、エチル－ｎ－ブチルケトン、メチル－ｎ－ヘキシルケトン、ジ－ｉｓｏ－ブチルケトン、トリメチルノナノン等の鎖状ケトン類：シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、メチルシクロヘキサノン等の環状ケトン類：２，４－ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、ジアセトンアルコール等が挙げられる。アミド類としては、Ｎ，Ｎ’－ジメチルイミダゾリジノン、Ｎ－メチルピロリドン等の環状アミド類；Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド、アセトアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルプロピオンアミド等の鎖状アミド類等が挙げられる。

[0142] エステル類としては、酢酸ｎ－ブチル、乳酸エチル、２－ヒドロキシイソ

酪酸メチル等のモノカルボン酸エステル類；プロピレングリコールジアセテート等の多価アルコールカルボキシレート類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の多価アルコール部分エーテルカルボキシレート類；シュウ酸ジエチル等の多価カルボン酸ジエステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート類；γ－ブチロラクトン等の環状エステル類等が挙げられる。炭化水素類としては、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン等の炭素数５～１２の脂肪族炭化水素類；トルエン、キシレン等の炭素数６～１６の芳香族炭化水素類等が挙げられる。

[0143] 溶媒（Ｄ）としては、これらのうち、エステル類及びケトン類よりなる群から選択される少なくとも１種を含むことが好ましく、多価アルコール部分エーテルカルボキシレート類及び環状ケトン類よりなる群から選択される少なくとも１種を含むことがより好ましい。溶媒（Ｄ）としては、１種又は２種以上を使用することができる。

[0144] ＜高フッ素含有量重合体（Ｆ）＞

高フッ素含有量重合体（Ｆ）（以下、単に「重合体（Ｆ）」ともいう）は、重合体（Ａ）よりもフッ素原子の質量含有率が大きい重合体である。重合体（Ｆ）は、例えば撥水性添加剤として本組成物に含有される。

[0145] 重合体（Ｆ）のフッ素原子含有率は、重合体（Ａ）よりも大きければ特に限定されない。重合体（Ｆ）のフッ素原子含有率は、１質量％以上が好ましく、４質量％以上が更に好ましく、７質量％以上が特に好ましい。また、重合体（Ｆ）のフッ素原子含有率は、６０質量％以下が好ましく、４０質量％以下がより好ましい。重合体のフッ素原子含有率（質量％）は、^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトル測定等により重合体の構造を求め、その構造から算出できる。

[0146] 本組成物が重合体（Ｆ）を含有する場合、本組成物における重合体（Ｆ）の含有量は、重合体（Ａ）１００質量部に対して、０．０５質量部以上が好ましく、０．１質量部以上がより好ましく、０．５質量部以上が更に好ましい。また、重合体（Ｆ）の含有量は、重合体（Ａ）１００質量部に対して、１０質量部以下が好ましく、５質量部以下がより好ましく、３質量部以下が

更に好ましい。なお、本組成物は、重合体（Ｆ）を１種のみ含有していてもよく、２種以上含有していてもよい。

[0147] ＜その他の任意成分＞

本組成物は、上記の重合体（Ａ）、感放射線性酸発生体（Ｂ）、溶媒（Ｄ）及び［Ｆ］高フッ素含有量重合体とは異なる成分（以下、「その他の任意成分」ともいう）を更に含有していてもよい。その他の任意成分としては、窒素含有化合物（例えば、アルキルアミン、芳香族アミン、ポリアミン、含窒素複素環化合物（Ｎ－（ウンデカン－１－イルカルボニルオキシエチル）モルホリン等）、酸解離性基を有する含窒素化合物（Ｎ－（ｔ－ブトキシカルボニル）ジ－ｎ－オクチルアミン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニル－４－ヒドロキシピペリジン等））、界面活性剤、脂環式骨格含有化合物（例えば、１－アダマンタンカルボン酸、２－アダマンタノン、デオキシコール酸ｔ－ブチル等）、増感剤、偏在化促進剤等が挙げられる。

[0148] ＜感放射線性組成物の製造方法＞

本組成物は、例えば、重合体（Ａ）及び感放射線性酸発生体（Ｂ）のほか、必要に応じて溶媒（Ｄ）等の成分を所望の割合で混合し、得られた混合物を、好ましくはフィルター（例えば、孔径０．２μｍ程度のフィルター）等を用いてろ過することにより製造することができる。本組成物の固形分濃度は、０．１質量％以上が好ましく、０．５質量％以上がより好ましく、１質量％以上が更に好ましい。また、本組成物の固形分濃度は、５０質量％以下が好ましく、２０質量％以下がより好ましく、５質量％以下が更に好ましい。本組成物の固形分濃度を上記範囲とすることにより、塗布性を良好にでき、レジストパターンの形状を良好にできる点で好適である。

[0149] こうして得られる本組成物は、アルカリ現像液を用いてパターンを形成するポジ型パターン形成用組成物として使用することもできるし、有機溶媒を含有する現像液を用いるネガ型パターン形成用組成物として使用することもできる。

[0150] ≪レジストパターン形成方法≫

本開示におけるレジストパターン形成方法は、基板の一方の面に本組成物を塗工する工程（以下、「塗工工程」ともいう）と、塗工工程により得られるレジスト膜を露光する工程（以下、「露光工程」ともいう）と、露光工程により露光されたレジスト膜を現像する工程（以下、「現像工程」ともいう）とを含む。本開示のレジストパターン形成方法により形成されるパターンとしては、例えば、ラインアンドスペースパターン、ホールパターン等が挙げられる。本開示のレジストパターン形成方法では本組成物を用いてレジスト膜を形成していることから、感度が良好であり、リソグラフィー性能が良好であり、かつ現像欠陥の少ないレジストパターンを形成することができる。以下、各工程について説明する。

[0151] ［塗工工程］

塗工工程では、基板の一方の面に本組成物を塗工することにより基板上にレジスト膜を形成する。レジスト膜を形成する基板としては従来公知のものを使用でき、例えば、シリコンウエハ、二酸化シリコン、アルミニウムで被覆されたウエハ等が挙げられる。また、例えば、特公平６－１２４５２号公報や特開昭５９－９３４４８号公報等に開示されている有機系又は無機系の反射防止膜を基板上に形成して使用してもよい。本組成物の塗工方法としては、例えば、回転塗工（スピンコーティング）、流延塗工、ロール塗工等が挙げられる。塗工後には、塗膜中の溶媒を揮発させるためにソフトベーク（ＳＢ、プレベークとも称される。）を行ってもよい。ＳＢの温度は、６０℃以上が好ましく、８０℃以上がより好ましい。また、ＳＢの温度は、１４０℃以下が好ましく、１２０℃以下がより好ましい。ＳＢの時間は、５秒以上が好ましく、１０秒以上がより好ましい。また、ＳＢの時間は、６００秒以下が好ましく、３００秒以下がより好ましい。形成されるレジスト膜の平均厚さは、１０～１，０００ｎｍが好ましく、２０～５００ｎｍがより好ましい。

[0152] ［露光工程］

露光工程では、上記塗工工程により得られるレジスト膜を露光する。この

露光は、フォトマスクを介して、場合によっては水等の液浸媒体を介して、レジスト膜に対して放射線を照射することにより行う。放射線としては、目的とするパターンの線幅に応じて、例えば可視光線、紫外線、遠紫外線、極端紫外線（ＥＵＶ）、Ｘ線、γ線等の電磁波；電子線、α線等の荷電粒子線、等が挙げられる。これらのうち、本組成物を用いて形成されたレジスト膜に対し照射する放射線は、遠紫外線、ＥＵＶ又は電子線が好ましく、ＡｒＦエキシマレーザー光（波長１９３ｎｍ）、ＫｒＦエキシマレーザー光（波長２４８ｎｍ）、ＥＵＶ又は電子線がより好ましく、ＡｒＦエキシマレーザー光、ＥＵＶ又は電子線が更に好ましく、ＥＵＶ又は電子線がより更に好ましく、ＥＵＶが特に好ましい。

[0153] 上記露光の後、ポストエクスポージャーベーク（ＰＥＢ）を行い、レジスト膜の露光された部分において、露光により酸を発生する化合物（感放射線性酸発生剤等）から発生した酸による酸解離性基の解離を促進させることが好ましい。このＰＥＢによって、露光部と未露光部とで現像液に対する溶解性の差を増大させることができる。ＰＥＢの温度は、５０℃以上が好ましく、８０℃以上がより好ましい。また、ＰＥＢの温度は、１８０℃以下が好ましく、１３０℃以下がより好ましい。ＰＥＢの時間は、５秒以上が好ましく、１０秒以上がより好ましい。また、ＰＥＢの時間は、６００秒以下が好ましく、３００秒以下がより好ましい。

[0154] ［現像工程］

現像工程では、上記露光されたレジスト膜を現像する。これにより、所望のレジストパターンを形成することができる。現像後は、水又はアルコール等のリンス液で洗浄し、乾燥することが一般的である。現像工程における現像方法は、アルカリ現像であってもよく、有機溶媒現像であってもよい。

[0155] アルカリ現像の場合、現像に用いる現像液としては、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、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミ

ン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）、ピロール、ピペリジン、コリン、１，８－ジアザビシクロ－［５．４．０］－７－ウンデセン、１，５－ジアザビシクロ－［４．３．０］－５－ノネン等のアルカリ性化合物のうち少なくとも１種を溶解したアルカリ水溶液等が挙げられる。これらの中でも、ＴＭＡＨ水溶液が好ましく、２．３８質量％ＴＭＡＨ水溶液がより好ましい。有機溶媒現像の場合、現像液としては、炭化水素類、エーテル類、エステル類、ケトン類、アルコール類等の有機溶媒、上記有機溶媒を含有する溶媒等のうち１種又は２種以上が挙げられる。

[0156] 現像方法としては、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止する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続ける方法（ダイナミックディスペンス法）等が挙げられる。

[0157] ≪重合体≫

本開示によれば、上記式（２Ａ）で表される構造単位と、酸解離性基を有する構造単位とを含む重合体が提供される。当該重合体は、レジストパターン形成に用いられる感放射線性組成物の重合体成分（特にベース樹脂）として好適である。

実施例

[0158] 以下、本開示を実施例に基づいて具体的に説明するが、本開示は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の例における「部」及び「％」は、特に断らない限り質量基準である。各物性値の測定方法を以下に示す。

[0159] ［重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）、数平均分子量（Ｍｎ）及び分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）］

重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）は、東ソー製

ＧＰＣカラム（Ｇ２０００ＨＸＬ：２本、Ｇ３０００ＨＸＬ：１本、Ｇ４０００ＨＸＬ：１本）を用い、流量：１．０ｍＬ／分、溶出溶媒：テトラヒドロフラン、カラム温度：４０℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）により測定した。また、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は、Ｍｗ及びＭｎの測定結果より算出した。

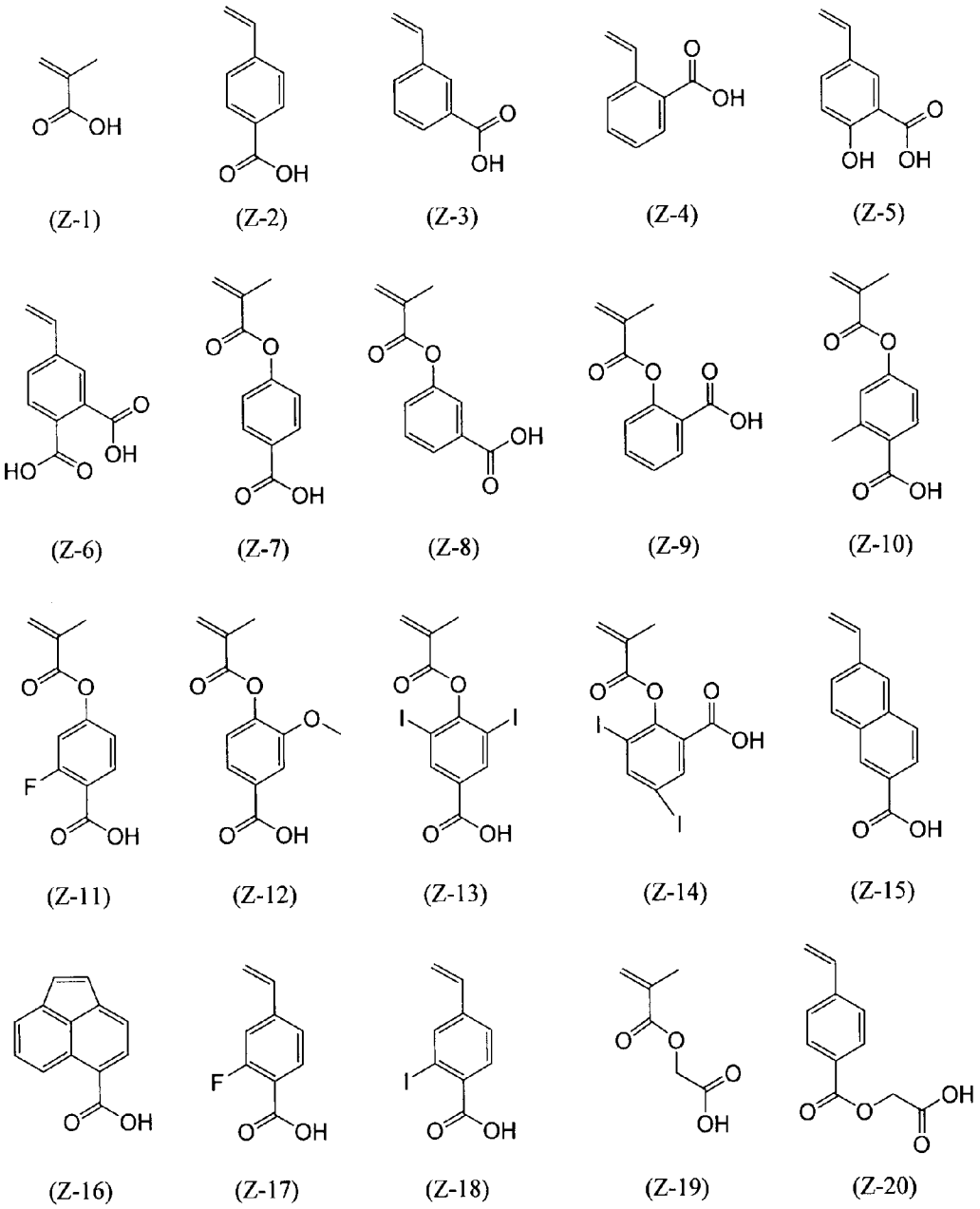
[0160] １．重合体の合成

（単量体）

各重合体の合成に用いた単量体の構造式を以下に示す。なお、以下の合成例においては特に断りのない限り、「質量部」は、使用した単量体の合計質量を１００質量部とした場合の値を意味する。「モル％」は、使用した単量体の合計モル数を１００モル％とした場合の値を意味する。なお、本開示は下記構造単位に限定されるものでない。

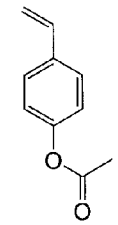
[0161]

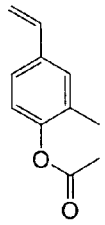
[化39]

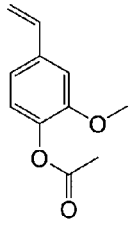


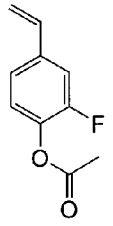
[0162] 各重合体の合成に用いた単量体のうち、上記以外の単量体の構造式を以下に示す。

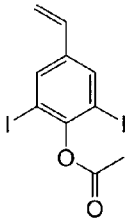
[化40]

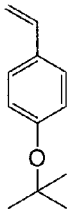

(M-1)

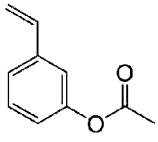

(M-2)

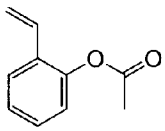

(M-3)

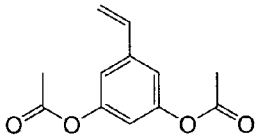

(M-4)

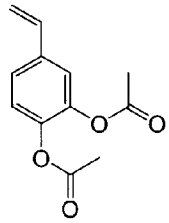

(M-5)

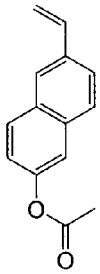

(M-6)

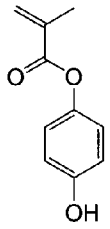

(M-7)

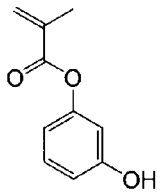

(M-8)

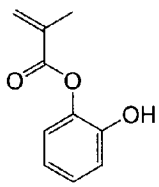

(M-9)

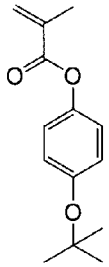

(M-10)

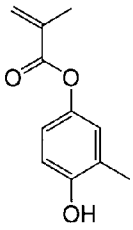

(M-11)

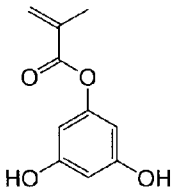

(M-12)

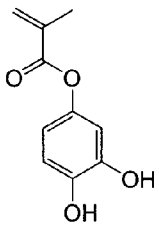

(M-13)

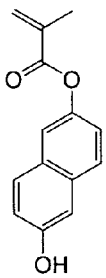

(M-14)

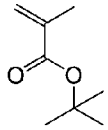

(M-15)


(M-16)


(M-17)

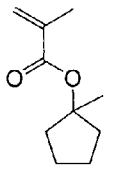

(M-18)


(M-19)

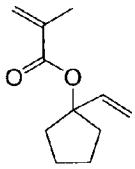

(M-20)

[0163]

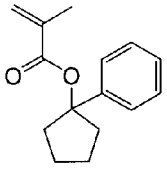
[化41]



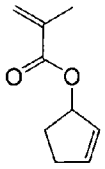
(M-21)



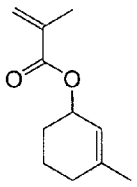
(M-22)



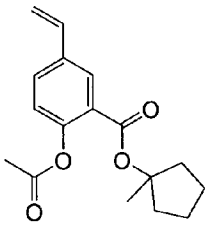
(M-23)



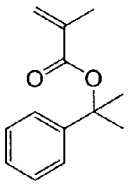
(M-24)



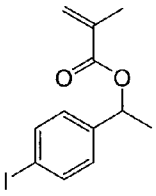
(M-25)



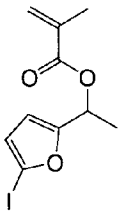
(M-26)



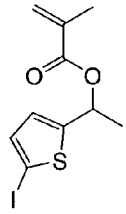
(M-27)



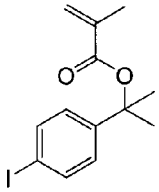
(M-28)



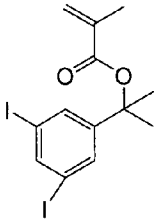
(M-29)



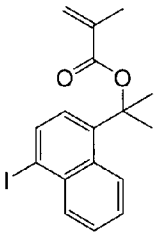
(M-30)



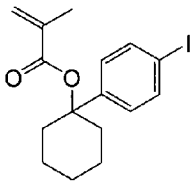
(M-31)



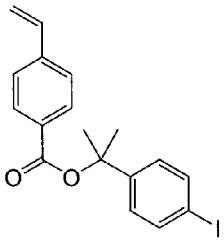
(M-32)



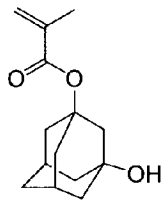
(M-33)



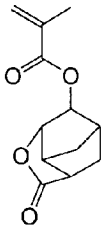
(M-34)



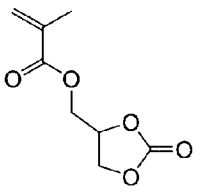
(M-35)



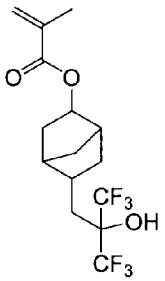
(M-36)



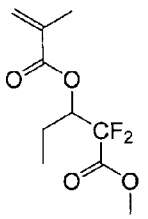
(M-37)



(M-38)



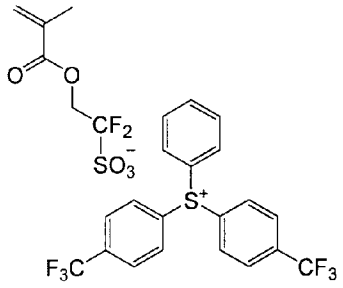
(M-39)



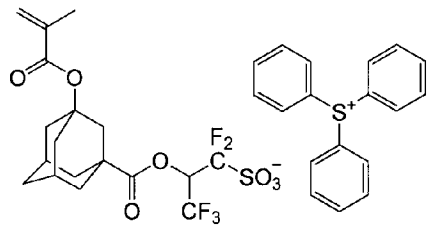
(M-40)

[0164]

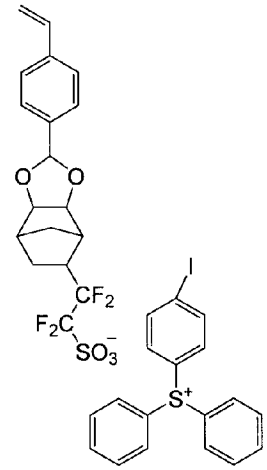
[化42]



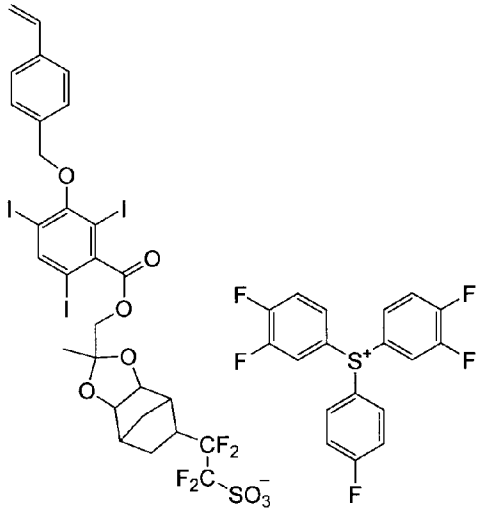
(M-41)



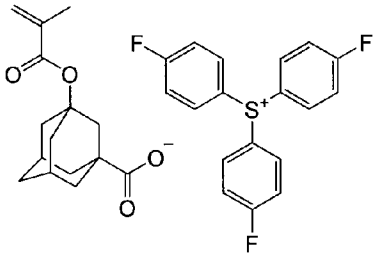
(M-42)



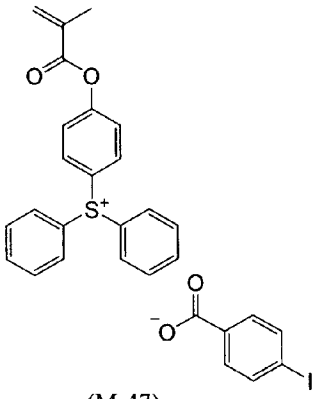
(M-43)



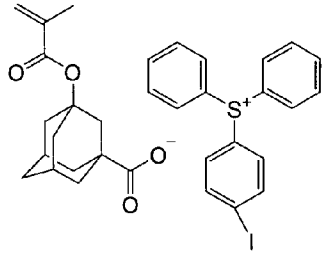
(M-44)



(M-45)



(M-47)

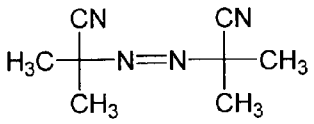


(M-46)

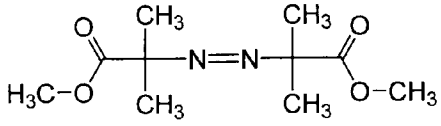
[0165] （重合開始剤）

各重合体の合成に用いた重合開始剤の構造を以下に示す。

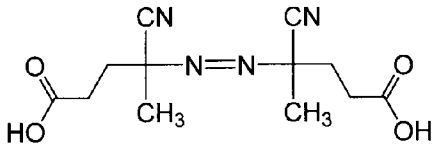
[化43]



(S-1)



(S-2)



(S-3)

[0166] ［合成例１］重合体（Ａ－１ａ）の合成

化合物（Ｚ－２）、化合物（Ｍ－１）、化合物（Ｍ－３１）をモル比率が５／３５／６０となるようメタノール（全モノマー量に対して２００質量部）に溶解した。次に、重合開始剤として化合物（Ｓ－１）を全モノマーに対して６モル％添加し、単量体溶液を調製した。一方、空の反応容器に１－メトキシ－２－プロパノール（全モノマー量に対して１００質量部）を加え、撹拌しながら８５℃に加熱した。次に、この反応容器に、上記で調製した単量体溶液を３時間かけて滴下し、その後、更に３時間、８５℃で加熱した。重合反応終了後、重合溶液を室温に冷却した。

冷却した重合溶液をヘキサン（重合溶液に対して５００質量部）中に投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別した白色粉末を重合溶液に対して１００質量部のヘキサンで２回洗浄した後、１－メトキシ－２－プロパノール（３００質量部）に再度溶解した。次に、メタノール（５００質量部）、トリエチルアミン（５０質量部）、超純水（１０質量部）を加え、撹拌しながら７０℃で６時間加水分解反応を実施した。

反応終了後、残溶媒を留去し、得られた固体をアセトン（１００質量部）に溶解させた。５００質量部の水中に滴下して樹脂を凝固させ、得られた固体をろ別した。５０℃で１２時間乾燥させて、白色粉末状の重合体（Ａ－１ａ）を得た。重合体（Ａ－１ａ）のＭｗは５６００、Ｍｗ／Ｍｎは１．４であった。

[0167] ［合成例２～３７、４６～６１、６４及び７６～８２］重合体（Ａ－２ａ）～（Ａ－６１ａ）の合成

単量体及び重合開始剤の種類及び量を表１～表３に記載のとおり変更した以外は、合成例１と同様に操作して、重合体（Ａ－２ａ）～（Ａ－６１ａ）を得た。得られた各重合体のＭｗ、Ｍｗ／Ｍｎを表１～表３に併せて示す。

[0168] ［合成例３８］重合体（Ａ－１ｂ）の合成

化合物（Ｚ－１）、化合物（Ｍ－１２）、化合物（Ｍ－３１）をモル比率が１０／３０／６０となるよう２－ブタノン（全モノマー量に対して２００質量部）に溶解した。重合開始剤として化合物（Ｓ－１）を全モノマーに対して６モル％添加し、単量体溶液を調製した。一方、空の反応容器に２－ブタノン（１００質量部）を入れ、撹拌しながら８０℃に加熱した。次に、この反応容器に、上記で調製した単量体溶液を３時間かけて滴下した。その後、更に３時間、８０℃で加熱した。重合反応終了後、重合溶液を室温に冷却した。得られた重合溶液にアセトニトリル（１００質量部）及びヘキサン（６００質量部）を加えて撹拌した。下層を回収後、溶媒を除去することで重合体（Ａ－１ｂ）を得た。重合体（Ａ－１ｂ）のＭｗは５９００、Ｍｗ／Ｍｎは１．５であった。

[0169] ［合成例３９～４５、６２～６３、６５～７５及び８３～８８］重合体（Ａ－２ｂ）～（Ａ－２７ｂ）の合成

単量体及び重合開始剤の種類及び量を表２、表３に記載のとおり変更した以外は、合成例３８と同様に操作して、重合体（Ａ－２ｂ）～（Ａ－２７ｂ）を得た。得られた各重合体のＭｗ、Ｍｗ／Ｍｎを表２、表３に併せて示す。

[0170]

[表1]

	重合体	構造単位(U1)		構造単位(U2)		構造単位(U3-1)		その他の構造単位		重合開始剤	物性値	
		種類	使用量	種類	使用量	種類	使用量	種類	使用量	種類	Mw	Mw/Mn
合成例1	A-1a	M-31	60	Z-2	5	M-1	35	-	-	S-1	5600	1.4
合成例2	A-2a	M-31	60	Z-2	10	M-1	30	-	-	S-1	6100	1.5
合成例3	A-3a	M-31	60	Z-2	20	M-1	20	-	-	S-1	5500	1.4
合成例4	A-4a	M-31	70	Z-2	10	M-1	20	-	-	S-1	5300	1.4
合成例5	A-5a	M-31	50	Z-2	10	M-1	40	-	-	S-1	5700	1.4
合成例6	A-6a	M-31	40	Z-2	10	M-1	50	-	-	S-1	5400	1.4
合成例7	A-7a	M-31	60	Z-1	10	M-1	30	-	-	S-1	2900	1.3
合成例8	A-8a	M-31	60	Z-1	10	M-1	30	-	-	S-1	5800	1.6
合成例9	A-9a	M-31	60	Z-1	10	M-1	30	-	-	S-1	11000	1.9
合成例10	A-10a	M-31	60	Z-3	10	M-1	30	-	-	S-1	5400	1.4
合成例11	A-11a	M-31	60	Z-4	10	M-1	30	-	-	S-1	5200	1.5
合成例12	A-12a	M-31	60	Z-5	10	M-1	30	-	-	S-1	5500	1.4
合成例13	A-13a	M-31	60	Z-6	10	M-1	30	-	-	S-1	4400	1.4
合成例14	A-14a	M-31	60	Z-7	10	M-1	30	-	-	S-1	5400	1.5
合成例15	A-15a	M-31	60	Z-8	10	M-1	30	-	-	S-1	6200	1.5
合成例16	A-16a	M-31	60	Z-9	10	M-1	30	-	-	S-1	5800	1.5
合成例17	A-17a	M-31	60	Z-10	10	M-1	30	-	-	S-1	5500	1.4
合成例18	A-18a	M-31	60	Z-11	10	M-1	30	-	-	S-1	5300	1.4
合成例19	A-19a	M-31	60	Z-12	10	M-1	30	-	-	S-1	5300	1.5
合成例20	A-20a	M-31	60	Z-13	10	M-1	30	-	-	S-1	4900	1.4
合成例21	A-21a	M-31	60	Z-14	10	M-1	30	-	-	S-1	5100	1.4
合成例22	A-22a	M-31	60	Z-15	10	M-1	30	-	-	S-1	5500	1.4
合成例23	A-23a	M-31	60	Z-16	10	M-1	30	-	-	S-1	5200	1.4
合成例24	A-24a	M-31	60	Z-17	10	M-1	30	-	-	S-1	5500	1.5
合成例25	A-25a	M-31	60	Z-18	10	M-1	30	-	-	S-1	5900	1.5
合成例26	A-26a	M-31	60	Z-19	10	M-1	30	-	-	S-1	5400	1.4
合成例27	A-27a	M-31	60	Z-20	10	M-1	30	-	-	S-1	5600	1.4
合成例28	A-28a	M-31	60	Z-1	10	M-2	30	-	-	S-1	5500	1.4
合成例29	A-29a	M-31	60	Z-1	10	M-3	30	-	-	S-1	5300	1.4
合成例30	A-30a	M-31	60	Z-1	10	M-4	30	-	-	S-1	5300	1.5

[0171]

[表2]

	重合体	構造単位(U1)		構造単位(U2)		構造単位(U3-1)		その他の構造単位		重合開始剤	物性値	
		種類	使用量	種類	使用量	種類	使用量	種類	使用量	種類	Mw	Mw/Mn
合成例31	A-31a	M-31	60	Z-1	10	M-5	30	-	-	S-1	5100	1.4
合成例32	A-32a	M-31	40	Z-1	10	M-1/M-6	30/20	-	-	S-1	5500	1.4
合成例33	A-33a	M-31	60	Z-1	10	M-7	30	-	-	S-1	5100	1.4
合成例34	A-34a	M-31	60	Z-1	10	M-8	30	-	-	S-1	5300	1.4
合成例35	A-35a	M-31	60	Z-1	10	M-9	30	-	-	S-1	5500	1.5
合成例36	A-36a	M-31	60	Z-1	10	M-10	30	-	-	S-1	5600	1.4
合成例37	A-37a	M-31	60	Z-1	10	M-11	30	-	-	S-1	5500	1.4
合成例38	A-1b	M-31	60	Z-1	10	M-12	30	-	-	S-1	5900	1.5
合成例39	A-2b	M-31	60	Z-1	10	M-13	30	-	-	S-1	6100	1.5
合成例40	A-3b	M-31	60	Z-1	10	M-14	30	-	-	S-1	5400	1.4
合成例41	A-4b	M-31	40	Z-1	10	M-12/M-15	30/20	-	-	S-1	5600	1.4
合成例42	A-5b	M-31	60	Z-1	10	M-16	30	-	-	S-1	5800	1.4
合成例43	A-6b	M-31	60	Z-1	10	M-17	30	-	-	S-1	5200	1.5
合成例44	A-7b	M-31	60	Z-1	10	M-18	30	-	-	S-1	5400	1.4
合成例45	A-8b	M-31	60	Z-1	10	M-19	30	-	-	S-1	5300	1.4
合成例46	A-38a	M-20	60	Z-1	10	M-1	30	-	-	S-1	5500	1.4
合成例47	A-39a	M-21	60	Z-1	10	M-1	30	-	-	S-1	5700	1.4
合成例48	A-40a	M-22	60	Z-1	10	M-1	30	-	-	S-1	5200	1.5
合成例49	A-41a	M-23	60	Z-1	10	M-1	30	-	-	S-1	5600	1.5
合成例50	A-42a	M-24	60	Z-1	10	M-1	30	-	-	S-1	5600	1.5
合成例51	A-43a	M-25	60	Z-1	10	M-1	30	-	-	S-1	5300	1.4
合成例52	A-44a	M-21/M-26	40/20	Z-1	10	M-1	30	-	-	S-1	5500	1.4
合成例53	A-45a	M-27	60	Z-1	10	M-1	30	-	-	S-1	5700	1.5
合成例54	A-46a	M-21/M-28	40/20	Z-1	10	M-1	30	-	-	S-1	5200	1.4
合成例55	A-47a	M-21/M-29	40/20	Z-1	10	M-1	30	-	-	S-1	5100	1.4
合成例56	A-48a	M-21/M-30	40/20	Z-1	10	M-1	30	-	-	S-1	5500	1.4
合成例57	A-49a	M-32	60	Z-1	10	M-1	30	-	-	S-1	5200	1.4
合成例58	A-50a	M-33	60	Z-1	10	M-1	30	-	-	S-1	5300	1.4
合成例59	A-51a	M-34	60	Z-1	10	M-1	30	-	-	S-1	5900	1.5
合成例60	A-52a	M-35	60	Z-1	10	M-1	30	-	-	S-1	5500	1.4

[0172]

[表3]

	重合体	構造単位(U1)		構造単位(U2)		構造単位(U3-1)		その他の構造単位		重合開始剤	物性値	
		種類	使用量	種類	使用量	種類	使用量	種類	使用量	種類	Mw	Mw/Mn
合成例61	A-53a	M-31	60	Z-1	10	M-1	20	M-36	10	S-1	5100	1.4
合成例62	A-9b	M-31	60	Z-1	10	M-12	20	M-37	10	S-1	5200	1.4
合成例63	A-10b	M-31	60	Z-1	10	M-12	20	M-38	10	S-1	5600	1.5
合成例64	A-54a	M-31	60	Z-1	10	M-1	20	M-39	10	S-1	5500	1.4
合成例65	A-11b	M-31	60	Z-1	10	M-12	20	M-40	10	S-1	5500	1.4
合成例66	A-12b	M-31	60	Z-1	10	M-12	20	M-41	10	S-1	6500	1.5
合成例67	A-13b	M-31	60	Z-1	10	M-12	20	M-42	10	S-1	6800	1.6
合成例68	A-14b	M-31	60	Z-1	10	M-12	20	M-43	10	S-1	6200	1.6
合成例69	A-15b	M-31	60	Z-1	10	M-12	20	M-44	10	S-1	6700	1.6
合成例70	A-16b	M-31	60	Z-1	10	M-12	20	M-45	10	S-1	6400	1.5
合成例71	A-17b	M-31	60	Z-1	10	M-12	20	M-46	10	S-1	6100	1.5
合成例72	A-18b	M-31	60	Z-1	10	M-12	20	M-47	10	S-1	6600	1.6
合成例73	A-19b	M-21	60	Z-1	10	M-12	20	M-41	10	S-1	6500	1.6
合成例74	A-20b	M-21	60	Z-1	10	M-12	20	M-42	10	S-1	6500	1.6
合成例75	A-21b	M-21	60	Z-1	10	M-12	20	M-45	10	S-1	6800	1.6
合成例76	A-55a	M-31	60	Z-1	10	M-1	30	-	-	S-2	5400	1.5
合成例77	A-56a	M-31	60	Z-1	10	M-1	30	-	-	S-3	5800	1.5
合成例78	A-57a	M-31	60	-	-	M-1	40	-	-	S-3	5700	1.5
合成例79	A-58a	M-31	50	-	-	M-1	50	-	-	S-3	5900	1.5
合成例80	A-59a	M-31	40	-	-	M-1	60	-	-	S-3	5700	1.5
合成例81	A-60a	M-21	60	-	-	M-1	40	-	-	S-1	5500	1.4
合成例82	A-61a	M-31	60	-	-	M-1	40	-	-	S-1	5700	1.5
合成例83	A-22b	M-21	60	-	-	M-12	30	M-41	10	S-1	6600	1.6
合成例84	A-23b	M-21	60	-	-	M-12	30	M-42	10	S-1	6400	1.5
合成例85	A-24b	M-21	60	-	-	M-12	30	M-45	10	S-1	6200	1.5
合成例86	A-25b	M-31	60	-	-	M-12	30	M-41	10	S-1	6500	1.6
合成例87	A-26b	M-31	60	-	-	M-12	30	M-42	10	S-1	6500	1.6
合成例88	A-27b	M-31	60	-	-	M-12	30	M-45	10	S-1	6400	1.5

[0173] ２．感放射線性組成物の調製

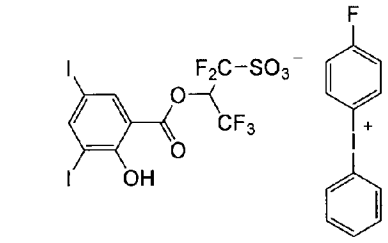
感放射線性組成物の調製に用いた感放射線酸発生剤、酸拡散制御剤及び溶媒を以下に示す。

[0174] （感放射線酸発生剤）

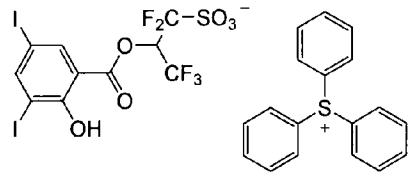
Ｂｐ－１～Ｂｐ－１６：下記式（Ｂｐ－１）～（Ｂｐ－１６）で表される化

合物

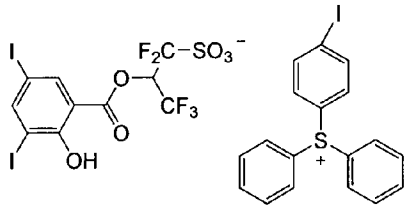
[化44]



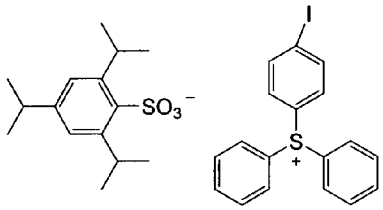
(Bp-1)



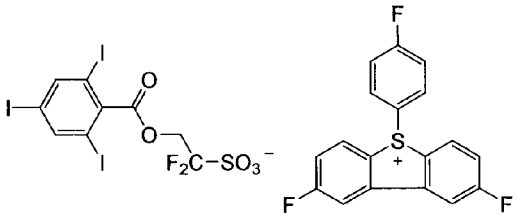
(Bp-2)



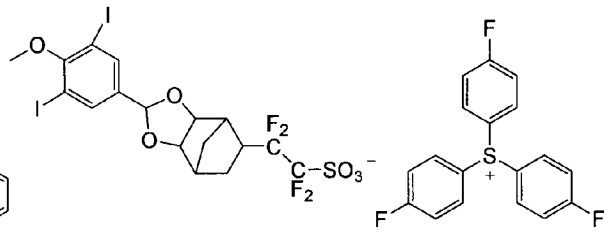
(Bp-3)



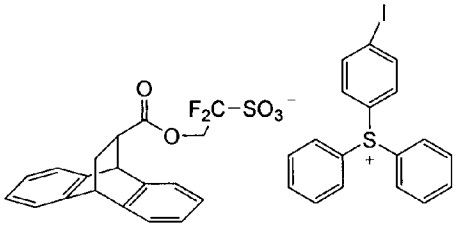
(Bp-4)



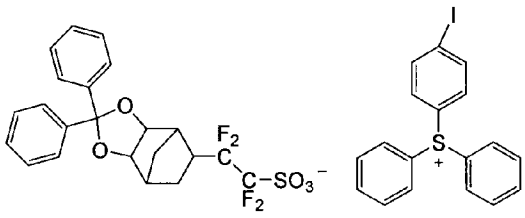
(Bp-5)



(Bp-6)



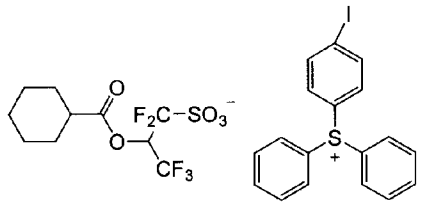
(Bp-7)



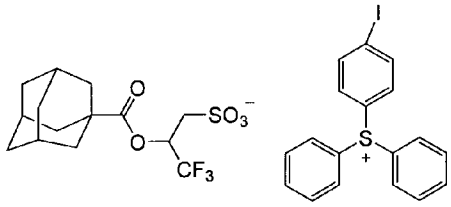
(Bp-8)

[0175]

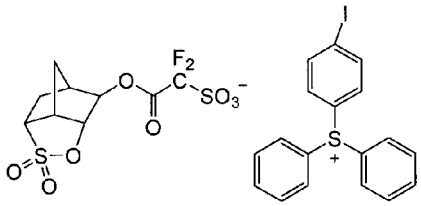
[化45]



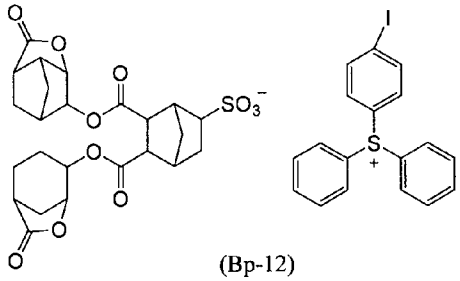
(Bp-9)



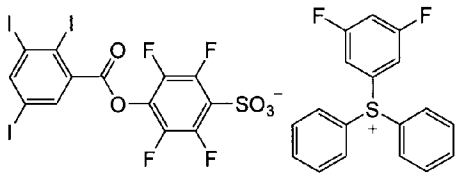
(Bp-10)



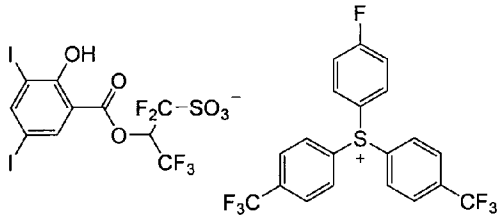
(Bp-11)



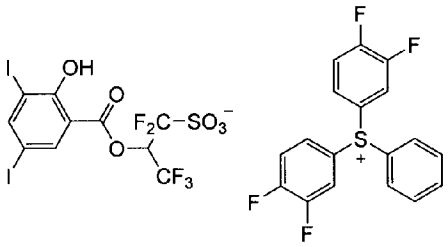
(Bp-12)



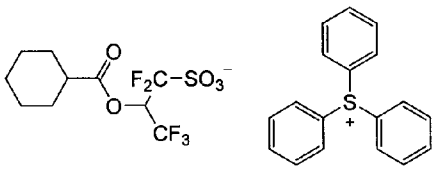
(Bp-13)



(Bp-14)



(Bp-15)

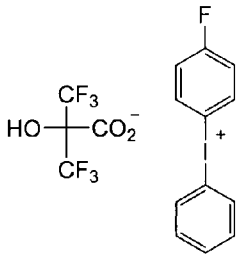


(Bp-16)

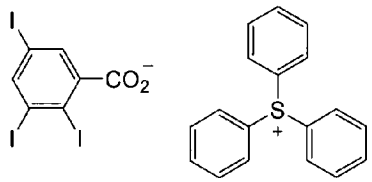
[0176] （酸拡散制御剤）

Ｂｑ－１～Ｂｑ－１５：下記式（Ｂｑ－１）～（Ｂｑ－１５）で表される化合物

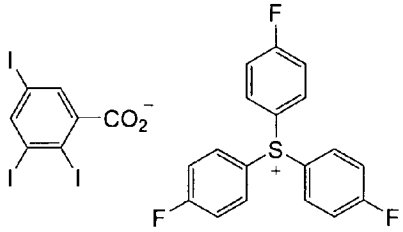
[化46]



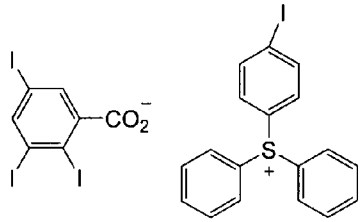
(Bq-1)



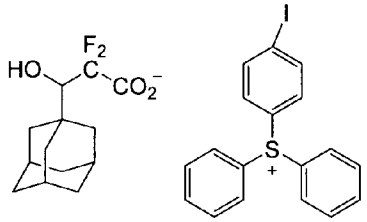
(Bq-2)



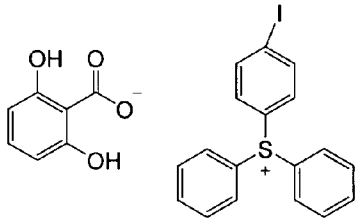
(Bq-3)



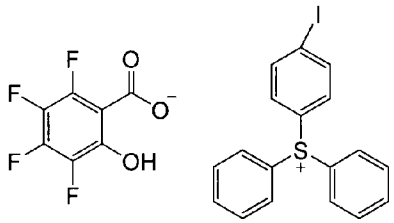
(Bq-4)



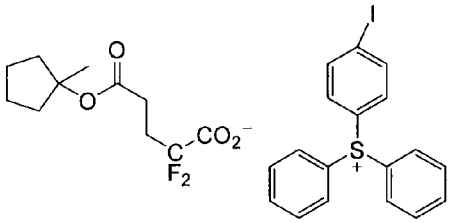
(Bq-5)



(Bq-6)

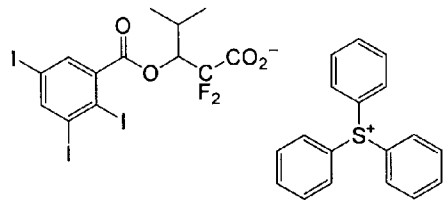


(Bq-7)

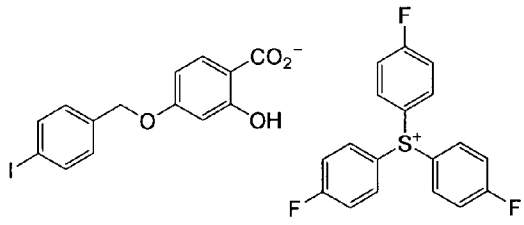


(Bq-8)

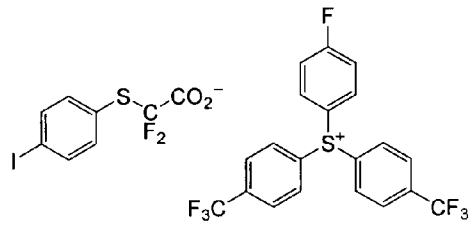
[化47]



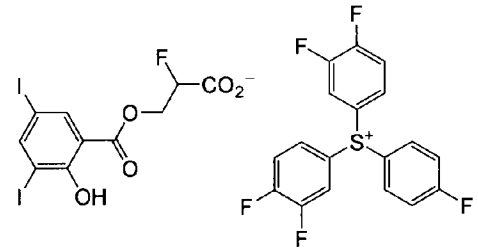
(Bq-9)



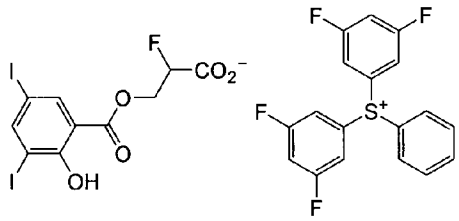
(Bq-10)



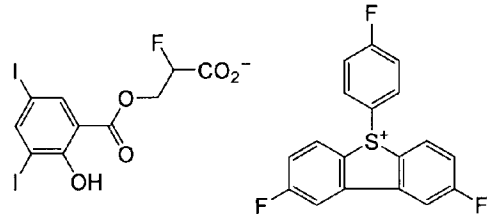
(Bq-11)



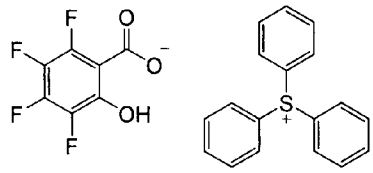
(Bq-12)



(Bq-13)



(Bq-14)



(Bq-15)

[0177] （溶媒）

Ｅ－１：酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル

Ｅ－２：プロピレングリコール１－モノメチルエーテル

Ｅ－３：２－ヒドロキシイソ酪酸メチル

[0178] ［実施例１］

重合体（Ａ－１ａ）１００質量部、化合物（Ｂｐ－１）２０質量部、化合物（Ｂｑ－１）を化合物（Ｂｐ－１）に対して２０モル％、溶媒（Ｅ－１）

４，８００質量部、及び溶媒（Ｅ－２）２，０００質量部を配合して混合した。次に、得られた混合液を孔径０．２０μｍのメンブランフィルターでろ過することにより、感放射線性組成物（Ｒ－１）を調製した。

[0179] ［実施例２～１１６及び比較例１～１３］

表４～表８に示す種類及び配合量の各成分を用いた以外は、実施例１と同様に操作して、感放射線性組成物（Ｒ－２）～（Ｒ－１１６）及び（ＣＲ－１）～（ＣＲ－１３）をそれぞれ調製した。なお、表４～表８中、酸拡散制御剤の量は、重合体１００質量部に含まれる構造単位（Ｕ３－２）を与える単量体の量と、感放射線性酸発生剤の量の合計（すなわち、酸発生剤成分の合計量）に対する比率（モル％）を表す。

[0180]

[表4]

	感放射線性組成物	重合体		感放射線性酸発生体					溶媒	
				酸発生剤		酸拡散制御剤				
		種類	質量部	種類	質量部	種類	酸発生剤成分に対するmol%	種類	質量部
実施例1	R-1	A-1a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例2	R-2	A-2a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例3	R-3	A-3a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例4	R-4	A-4a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例5	R-5	A-5a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例6	R-6	A-6a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例7	R-7	A-7a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例8	R-8	A-8a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例9	R-9	A-9a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例10	R-10	A-10a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例11	R-11	A-11a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例12	R-12	A-12a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例13	R-13	A-13a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例14	R-14	A-14a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例15	R-15	A-15a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例16	R-16	A-16a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例17	R-17	A-17a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例18	R-18	A-18a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例19	R-19	A-19a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例20	R-20	A-20a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例21	R-21	A-21a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例22	R-22	A-22a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例23	R-23	A-23a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例24	R-24	A-24a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例25	R-25	A-25a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例26	R-26	A-26a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例27	R-27	A-27a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例28	R-28	A-28a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例29	R-29	A-29a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例30	R-30	A-30a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000

[0181]

[表5]

	感放射線性組成物	重合体		感放射線性酸発生体					溶媒	
				酸発生剤		酸拡散制御剤				
		種類	質量部	種類	質量部	種類	酸発生剤成分に対するmol%	種類	質量部
実施例31	R-31	A-31a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例32	R-32	A-32a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例33	R-33	A-33a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例34	R-34	A-34a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例35	R-35	A-35a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例36	R-36	A-36a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例37	R-37	A-37a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例38	R-38	A-1b	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例39	R-39	A-2b	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例40	R-40	A-3b	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例41	R-41	A-4b	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例42	R-42	A-5b	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例43	R-43	A-6b	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例44	R-44	A-7b	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例45	R-45	A-8b	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例46	R-46	A-38a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例47	R-47	A-39a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例48	R-48	A-40a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例49	R-49	A-41a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例50	R-50	A-42a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例51	R-51	A-43a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例52	R-52	A-44a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例53	R-53	A-45a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例54	R-54	A-46a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例55	R-55	A-47a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例56	R-56	A-48a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例57	R-57	A-49a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例58	R-58	A-50a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例59	R-59	A-51a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例60	R-60	A-52a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000

[0182]

[表6]

	感放射線性組成物	重合体		感放射線性酸発生体				溶媒	
				酸発生剤		酸拡散制御剤			
		種類	質量部	種類	質量部	種類	酸発生剤成分に対するmol%	種類	質量部
実施例61	R-61	A-53a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例62	R-62	A-9b	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例63	R-63	A-10b	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例64	R-64	A-54a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例65	R-65	A-11b	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例66	R-66	A-55a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例67	R-67	A-56a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例68	R-68	A-57a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例69	R-69	A-58a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例70	R-70	A-59a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例71	R-71	A-8a	100	Bp-2	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例72	R-72	A-8a	100	Bp-3	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例73	R-73	A-8a	100	Bp-4	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例74	R-74	A-8a	100	Bp-5	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例75	R-75	A-8a	100	Bp-6	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例76	R-76	A-8a	100	Bp-7	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例77	R-77	A-8a	100	Bp-8	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例78	R-78	A-8a	100	Bp-9	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例79	R-79	A-8a	100	Bp-10	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例80	R-80	A-8a	100	Bp-11	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例81	R-81	A-8a	100	Bp-12	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例82	R-82	A-8a	100	Bp-13	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例83	R-83	A-8a	100	Bp-14	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例84	R-84	A-8a	100	Bp-15	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例85	R-85	A-8a	100	Bp-16	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例86	R-86	A-8a	100	Bp-1	60	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例87	R-87	A-8a	100	Bp-1	100	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例88	R-88	A-8a	100	Bp-1	20	Bq-2	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例89	R-89	A-8a	100	Bp-1	20	Bq-3	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例90	R-90	A-8a	100	Bp-1	20	Bq-4	20	E-1/E-3	4800/2000

[0183]

[表7]

	感放射線性組成物	重合体		感放射線性酸発生体				溶媒	
				酸発生剤		酸拡散制御剤			
		種類	質量部	種類	質量部	種類	酸発生剤成分に対するmol%	種類	質量部
実施例91	R-91	A-8a	100	Bp-1	20	Bq-5	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例92	R-92	A-8a	100	Bp-1	20	Bq-6	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例93	R-93	A-8a	100	Bp-1	20	Bq-7	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例94	R-94	A-8a	100	Bp-1	20	Bq-8	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例95	R-95	A-8a	100	Bp-1	20	Bq-9	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例96	R-96	A-8a	100	Bp-1	20	Bq-10	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例97	R-97	A-8a	100	Bp-1	20	Bq-11	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例98	R-98	A-8a	100	Bp-1	20	Bq-12	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例99	R-99	A-8a	100	Bp-1	20	Bq-13	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例100	R-100	A-8a	100	Bp-1	20	Bq-14	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例101	R-101	A-8a	100	Bp-1	20	Bq-15	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例102	R-102	A-8a	100	Bp-16	20	Bq-15	20	E-1/E-2	4800/2000
実施例103	R-103	A-12b	100	-	-	Bq-1	15	E-1/E-2	4800/2000
実施例104	R-104	A-13b	100	-	-	Bq-1	15	E-1/E-2	4800/2000
実施例105	R-105	A-14b	100	-	-	Bq-1	15	E-1/E-3	4800/2000
実施例106	R-106	A-15b	100	-	-	Bq-1	15	E-1/E-3	4800/2000
実施例107	R-107	A-1a/A-16b	80/20	Bp-1	20	-	-	E-1/E-3	4800/2000
実施例108	R-108	A-1a/A-17b	80/20	Bp-1	20	-	-	E-1/E-3	4800/2000
実施例109	R-109	A-1a/A-18b	80/20	Bp-1	20	-	-	E-1/E-3	4800/2000
実施例110	R-110	A-12b	100	-	-	Bq-15	20	E-1/E-2	4800/2000
実施例111	R-111	A-12b	100	Bp-16	20	Bq-15	20	E-1/E-2	4800/2000
実施例112	R-112	A-19b	100	-	-	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例113	R-113	A-20b	100	-	-	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
実施例114	R-114	A-1a/B-21	80/20	Bp-1	20	-	-	E-1/E-3	4800/2000
実施例115	R-115	A-12b	100	Bp-1	5	Bq-1	15	E-1/E-3	4800/2000
実施例116	R-116	A-1a/A-16b	80/20	Bp-1	20	Bq-1	5	E-1/E-3	4800/2000

[0184]

[表8]

	感放射線性組成物	重合体		感放射線性酸発生体				溶媒	
				酸発生剤		酸拡散制御剤			
		種類	質量部	種類	質量部	種類	酸発生剤成分に対するmol%	種類	質量部
比較例1	CR-1	A-60a	100	Bp-16	20	Bq-15	20	E-1/E-2	4800/2000
比較例2	CR-2	A-61a	100	Bp-16	20	Bq-15	20	E-1/E-2	4800/2000
比較例3	CR-3	A-39a	100	Bp-16	20	Bq-15	20	E-1/E-2	4800/2000
比較例4	CR-4	A-60a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
比較例5	CR-5	A-61a	100	Bp-1	20	Bq-1	20	E-1/E-3	4800/2000
比較例6	CR-6	A-22b	100	-	-	Bq-15	15	E-1/E-2	4800/2000
比較例7	CR-7	A-23b	100	-	-	Bq-15	15	E-1/E-2	4800/2000
比較例8	CR-8	A-60a/A-24b	80/20	Bp-16	20	-	-	E-1/E-2	4800/2000
比較例9	CR-9	A-25b	100	-	-	Bq-15	15	E-1/E-2	4800/2000
比較例10	CR-10	A-26b	100	-	-	Bq-15	15	E-1/E-2	4800/2000
比較例11	CR-11	A-61a/A-27b	80/20	Bp-16	20	-	-	E-1/E-2	4800/2000
比較例12	CR-12	A-19b	100	-	-	Bq-15	15	E-1/E-2	4800/2000
比較例13	CR-13	A-60a/A-21b	80/20	Bp-16	20	-	-	E-1/E-2	4800/2000

[0185] ＜レジストパターンの形成＞

膜厚２０ｎｍの下層膜（ＡＬ４１２（Ｂｒｅｗｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ社製））が形成された１２インチのシリコンウエハ表面に、スピンコーター（ＣＬＥＡＮ　ＴＲＡＣＫ　ＡＣＴ１２、東京エレクトロン社製）を使用して、上記で調製した各感放射線性組成物を塗布した。１３０℃で６０秒間ソフトベーク（ＳＢ）を行った後、２３℃で３０秒間冷却し、膜厚５０ｎｍのレジスト膜を形成した。次に、このレジスト膜に、ＥＵＶ露光機（型式「ＮＸＥ

３３００」、ＡＳＭＬ社製、ＮＡ＝０．３３、照明条件：Ｃｏｎｖｅｎｔｉｏｎａｌ　ｓ＝０．８９、マスクｉｍｅｃＤＥＦＥＣＴ３２ＦＦＲ０２）を用いてＥＵＶ光を照射した。次いで、１１０℃で６０秒間ポストエクスポージャーベーク（ＰＥＢ）を行った後、２．３８ｗｔ％のＴＭＡＨ水溶液を用い、２３℃で３０秒間現像して、ポジ型の３４ｎｍラインアンドスペースパターンを形成した。

[0186] ＜評価＞

上記で形成したレジストパターンについて、下記方法に従って測定することにより、各感放射線性組成物のＬＷＲ性能及び現像欠陥数を評価した。なお、レジストパターンの測長には走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ社の「ＣＧ－４１００」）を用いた。評価結果を表９～表１２に示す。

[0187] ［感度］

上記のレジストパターンの形成において、３４ｎｍラインアンドスペースパターンを形成する露光量を最適露光量（Ｅｏｐ）とし、この最適露光量を感度（ｍＪ／ｃｍ^2）とした。感度は、値が小さいほど高感度であることを示す。

[0188] ［ＬＷＲ性能］

上記走査型電子顕微鏡を用いてレジストパターンを上部から観察した。線幅を任意のポイントで計５０点測定し、その測定値の分布から３シグマ値を求め、これをＬＷＲ性能とした。ＬＷＲ性能は、値が小さいほど良好であることを示す。

[0189] ［プロセスウィンドウ］

３２ｎｍラインアンドスペース（１Ｌ／１Ｓ）を形成するマスクを用いて、低露光量から高露光量まで露光量を変えてパターンを形成した。一般的に、低露光量側ではパターン間の繋がりが見られ、高露光量側ではパターン倒れ等の欠陥が見られる。これらの欠陥が見られないレジスト寸法の上限値と下限値の差を「ＣＤ（Ｃｒｉｔｉｃａｌ　Ｄｉｍｅｎｓｉｏｎ）マージン」とした。ＣＤマージンの値が大きいほどプロセスウィンドウが広いと考えら

れる。

[0190] ［現像欠陥数］

最適露光量にてレジスト膜を露光、現像して３２ｎｍラインアンドスペースパターンを形成した。このウエハ上の欠陥数を、欠陥検査装置（ＫＬＡ－Ｔｅｎｃｏｒ社の「ＫＬＡ２８１０」）を用いて測定した。また、観察された欠陥を、レジスト膜由来と判断される欠陥と、外部環境由来の異物とに分類した。現像欠陥数は、レジスト膜由来と判断される欠陥の数が４０個未満の場合を「Ａ」（極めて良好）、４０個以上６０個以下の場合を「Ｂ」（良好）、６０個を超える場合を「Ｃ」（不良）と判定した。

[0191]

[表9]

	感放射線性組成物	EoP (mJ/cm^2)	LWR (nm)	CDマージン (nm)	現像欠陥数
実施例1	R-1	25	3.4	38	A
実施例2	R-2	23	3.5	38	A
実施例3	R-3	21	3.9	39	A
実施例4	R-4	26	3.5	35	A
実施例5	R-5	23	3.6	39	A
実施例6	R-6	21	3.9	40	A
実施例7	R-7	21	3.9	36	A
実施例8	R-8	22	3.7	38	A
実施例9	R-9	24	3.7	39	A
実施例10	R-10	25	3.4	39	A
実施例11	R-11	26	3.4	39	A
実施例12	R-12	22	3.4	40	A
実施例13	R-13	21	3.6	40	A
実施例14	R-14	23	3.6	37	A
実施例15	R-15	24	3.6	37	A
実施例16	R-16	25	3.5	36	A
実施例17	R-17	25	3.7	35	A
実施例18	R-18	24	3.8	37	A
実施例19	R-19	24	3.7	35	A
実施例20	R-20	21	3.7	37	A
実施例21	R-21	22	3.7	35	A
実施例22	R-22	22	3.7	40	A
実施例23	R-23	25	3.5	40	A
実施例24	R-24	23	3.5	39	A
実施例25	R-25	21	3.6	39	A
実施例26	R-26	20	3.9	33	A
実施例27	R-27	22	3.8	35	A
実施例28	R-28	23	3.8	37	A
実施例29	R-29	22	3.8	37	A
実施例30	R-30	22	3.9	38	A
実施例31	R-31	21	3.7	37	A
実施例32	R-32	27	3.4	35	A
実施例33	R-33	24	3.5	38	A
実施例34	R-34	27	3.3	37	A
実施例35	R-35	21	3.7	39	A
実施例36	R-36	21	3.7	39	A
実施例37	R-37	23	3.7	40	A
実施例38	R-38	21	3.9	36	A
実施例39	R-39	22	3.8	35	A
実施例40	R-40	22	3.7	35	A
実施例41	R-41	26	3.5	35	A
実施例42	R-42	23	3.7	36	A
実施例43	R-43	20	3.9	39	A
実施例44	R-44	20	3.9	39	A
実施例45	R-45	22	3.8	40	A

[0192]

[表10]

	感放射線性組成物	EoP (mJ/cm^2)	LWR (nm)	CDマージン (nm)	現像欠陥数
実施例46	R-46	34	3.7	38	A
実施例47	R-47	30	3.5	39	A
実施例48	R-48	30	3.4	38	A
実施例49	R-49	29	3.6	40	A
実施例50	R-50	31	3.6	39	A
実施例51	R-51	30	3.5	40	A
実施例52	R-52	33	3.3	40	A
実施例53	R-53	31	3.5	39	A
実施例54	R-54	29	3.3	39	A
実施例55	R-55	27	3.5	38	A
実施例56	R-56	27	3.4	39	A
実施例57	R-57	21	3.7	36	A
実施例58	R-58	22	3.7	39	A
実施例59	R-59	20	3.8	38	A
実施例60	R-60	24	3.6	40	A
実施例61	R-61	25	3.8	36	A
実施例62	R-62	26	3.6	35	A
実施例63	R-63	25	3.7	35	A
実施例64	R-64	24	3.7	37	A
実施例65	R-65	26	3.9	35	A
実施例66	R-66	22	3.7	38	A
実施例67	R-67	20	3.9	40	A
実施例68	R-68	27	3.8	35	B
実施例69	R-69	26	3.8	35	B
実施例70	R-70	25	3.9	36	B
実施例71	R-71	28	3.8	37	A
実施例72	R-72	25	3.6	39	A
実施例73	R-73	29	3.9	37	A
実施例74	R-74	25	3.6	38	A
実施例75	R-75	26	3.6	39	A
実施例76	R-76	29	3.8	36	A
実施例77	R-77	28	3.8	38	A
実施例78	R-78	27	3.8	35	A
実施例79	R-79	27	3.8	36	A
実施例80	R-80	27	3.8	36	A
実施例81	R-81	29	3.9	40	A
実施例82	R-82	24	3.5	37	A
実施例83	R-83	23	3.8	38	A
実施例84	R-84	22	3.7	40	A
実施例85	R-85	29	3.9	35	A
実施例86	R-86	21	3.6	36	A
実施例87	R-87	20	3.7	35	A
実施例88	R-88	21	3.8	36	A
実施例89	R-89	20	3.8	36	A
実施例90	R-90	19	3.9	35	A

[0193]

[表11]

	感放射線性組成物	ＥｏＰ（ｍＪ／ｃｍ^2）	ＬＷＲ（ｎｍ）	ＣＤマージン（ｎｍ）	現像欠陥数
実施例91	R-91	22	3.8	36	A
実施例92	R-92	23	3.7	37	A
実施例93	R-93	24	3.8	39	A
実施例94	R-94	24	3.8	37	A
実施例95	R-95	21	3.8	35	A
実施例96	R-96	22	3.7	37	A
実施例97	R-97	23	3.7	38	A
実施例98	R-98	23	3.8	35	A
実施例99	R-99	24	3.7	35	A
実施例100	R-100	23	3.7	38	A
実施例101	R-101	27	3.9	37	A
実施例102	R-102	34	3.9	37	A
実施例103	R-103	26	3.5	37	A
実施例104	R-104	27	3.7	38	A
実施例105	R-105	24	3.6	39	A
実施例106	R-106	22	3.7	38	A
実施例107	R-107	24	3.8	36	A
実施例108	R-108	23	3.9	35	A
実施例109	R-109	23	3.9	36	A
実施例110	R-110	31	3.7	36	A
実施例111	R-111	29	3.8	35	A
実施例112	R-112	30	3.6	35	A
実施例113	R-113	29	3.6	36	A
実施例114	R-114	28	3.7	36	A
実施例115	R-115	23	3.7	36	A
実施例116	R-116	28	3.7	35	A

[0194] [表12]

	感放射線性組成物	ＥｏＰ（ｍＪ／ｃｍ^2）	ＬＷＲ（ｎｍ）	ＣＤマージン（ｎｍ）	現像欠陥数
比較例1	CR-1	40	4.2	31	B
比較例2	CR-2	38	4.0	34	C
比較例3	CR-3	38	4.0	38	A
比較例4	CR-4	34	3.7	33	C
比較例5	CR-5	32	3.8	32	C
比較例6	CR-6	38	4.2	32	B
比較例7	CR-7	40	4.1	33	B
比較例8	CR-8	37	4.4	33	B
比較例9	CR-9	36	4	34	C
比較例10	CR-10	37	4	33	C
比較例11	CR-11	35	4.2	33	C
比較例12	CR-12	36	4.1	34	A
比較例13	CR-13	35	4.1	33	A

[0195] 表９～表１２の結果から明らかなように、実施例１～１１６の感放射線性樹脂組成物はいずれも、比較例１～１３の感放射線性樹脂組成物との対比で、感度、ＬＷＲ性能、プロセスウィンドウ及び現像欠陥抑制性のバランスが

取れており、良好であった。

[0196] 以上の結果から、本開示の感放射線性組成物及びレジストパターン形成方法によれば、感度、リソグラフィー性能、プロセスウィンドウ及び現像欠陥抑制性をバランス良く改良することができる。したがって、本開示の感放射線性組成物及びレジストパターン形成方法は、半導体デバイスや液晶デバイス等の各種電子デバイスのリソグラフィー工程における微細なレジストパターン形成に好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 酸解離性基を有する構造単位（Ｕ１）を含み、かつカルボキシ基を有する重合体（Ａ）と、

感放射線性酸発生体（Ｂ）（ただし、前記重合体（Ａ）を除く。）と、

を含有し、

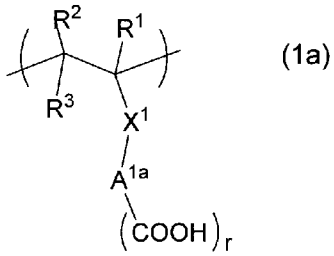
前記重合体（Ａ）及び前記感放射線性酸発生体（Ｂ）よりなる群から選択される１種以上の化合物がヨード基を有し、

前記重合体（Ａ）が、カルボキシ基を有する構造単位（Ｕ２）を含み、

前記構造単位（Ｕ２）中のカルボキシ基が前記重合体（Ａ）の主鎖を構成する炭素原子に結合しているか、前記構造単位（Ｕ２）が鎖状構造を有し当該鎖状構造にカルボキシ基が結合しているか、又は、前記構造単位（Ｕ２）が前記重合体（Ａ）の主鎖を構成する炭素原子に結合する芳香環を有し当該芳香環にカルボキシ基が結合している、感放射線性組成物。

[請求項2] 前記構造単位（Ｕ２）が下記式（１ａ）で表される、請求項１に記載の感放射線性組成物。

[化1]



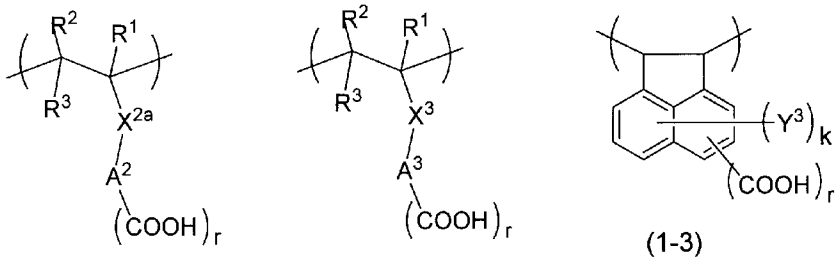
(1a)

（式（１ａ）中、Ｒ[1]及びＲ[2]は、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Ｘ[1]は、単結合、＊[1]－ＣＯＯ－、＊[1]－ＣＯＮＨ－、又は２価の芳香環基である。「＊[1]」は主鎖との結合手を表す。Ｘ[1]が単結合の場合、Ａ[1a]は、単

結合若しくは（ｒ＋１）価の芳香環基であり、Ｒ[3]は水素原子、フッ素原子、メチル基若しくはトリフルオロメチル基であるか、又は、Ａ[1a]及びＲ[3]が互いに合わせられて、Ａ[1a]が結合する主鎖側の炭素原子及びＲ[3]が結合する炭素原子と共に構成される環構造を表す。Ｘ[1]が単結合でない場合、Ａ[1a]は、置換若しくは無置換の（ｒ＋１）価の炭化水素基であるか、又は置換若しくは無置換の炭化水素基におけるメチレン基が－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＮＨ－若しくは－ＣＯＮＨ－で置き換えられた（ｒ＋１）価の基であり、かつ鎖状構造を有し当該鎖状構造にカルボキシ基が結合しており、Ｒ[3]は水素原子、フッ素原子、メチル基若しくはトリフルオロメチル基である。ｒは１以上の整数である。）

[請求項3] 前記構造単位（Ｕ２）が下記式（１－１ａ）、式（１－２）又は式（１－３）で表される、請求項２に記載の感放射線性組成物。

[化2]



(1-1a) (1-2) (1-3)

（式（１－１ａ）中、Ｒ[1]及びＲ[2]は、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Ｘ[2a]は単結合である。Ａ[2]は（ｒ＋１）価の芳香環基である。Ｒ[3]は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。ｒは１以上の整数である。

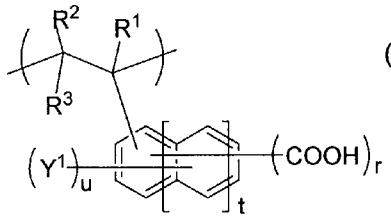
式（１－２）中、Ｒ[1]及びＲ[2]は、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Ｘ[3]は、単結合、＊[5]－ＣＯＯ－、＊[5]－ＣＯＮＨ－、又は２価の芳香環基である。「＊[5]」は主鎖との結合手を表す。Ｘ[3]が単結合の場合、Ａ[3]は単結

合である。X^3が＊^{5}－ＣＯＯ－、＊^{5}－ＣＯＮＨ－又は２価の芳香環基の場合、A^3は、置換若しくは無置換の（ｒ＋１）価の鎖状炭化水素基であるか、又は置換若しくは無置換の鎖状炭化水素基におけるメチレン基が－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＮＨ－若しくは－ＣＯＮＨ－で置き換えられた（ｒ＋１）価の基である。ただし、式（１－２）中のカルボキシ基は、A^3中の鎖状炭化水素基に結合している。R^3は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。ｒは１以上の整数である。

式（１－３）中、ｒは１以上の整数である。Y^3は、水酸基、ハロゲン原子、炭素数１～１０の１価の炭化水素基又は炭素数１～１０の１価のオキシ炭化水素基である。ｋは０～（６－ｒ）の整数である。）

[請求項4] 上記式（１－１）で表される構造単位が下記式（２）で表される、請求項１に記載の感放射線性組成物。

[化3]



(2)

（式（２）中、R^1、R^2及びR^3は、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Y^1は、水酸基、ハロゲン原子又は炭素数１～１０の１価の炭化水素基である。ｒは１以上の整数である。ｕは０以上の整数である。ｔは０又は１である。ただし、１≦（ｒ＋ｕ）≦（２×ｔ＋５）を満たす。）

[請求項5] 酸解離性基を有する構造単位（Ｕ１）を含み、かつカルボキシ基を有する重合体（Ａ）と、

感放射線性酸発生体（Ｂ）（ただし、前記重合体（Ａ）を除く。）と、

を含有し、

前記重合体（Ａ）及び前記感放射線性酸発生体（Ｂ）よりなる群から選択される１種以上の化合物がヨード基を有し、

前記重合体（Ａ）が、カルボキシ基を有する構造単位（Ｕ２）を含み、

下記の要件（ａ）及び要件（ｂ）の少なくとも一方を満たす、感放射線性組成物。

要件（ａ）：前記構造単位（Ｕ１）中にヨード基を有する。

要件（ｂ）：前記重合体（Ａ）が、前記構造単位（Ｕ１）及び前記構造単位（Ｕ２）とは異なる構造単位（Ｕ３）を更に含み、前記構造単位（Ｕ３）中にヨード基を有する。

[請求項6] 酸解離性基を有する構造単位（Ｕ１）を含み、かつカルボキシ基を有する重合体（Ａ）と、

感放射線性酸発生体（Ｂ）（ただし、前記重合体（Ａ）を除く。）、

と、

を含有し、

前記重合体（Ａ）及び前記感放射線性酸発生体（Ｂ）よりなる群から選択される１種以上の化合物がヨード基を有し、

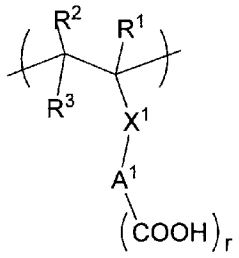
前記感放射線性酸発生体（Ｂ）が、有機アニオンとカチオンとからなるオニウム塩化合物を含み、

前記オニウム塩化合物が有する有機アニオン及びカチオンのうち一方又は両方が、芳香環にヨード基が結合した構造を有する、感放射線性組成物。

[請求項7] 前記重合体（Ａ）は、カルボキシ基を有する構造単位（Ｕ２）を含む、請求項６に記載の感放射線性組成物。

[請求項8] 前記構造単位（Ｕ２）が下記式（１）で表される、請求項５又は７に記載の感放射線性組成物。

[化4]



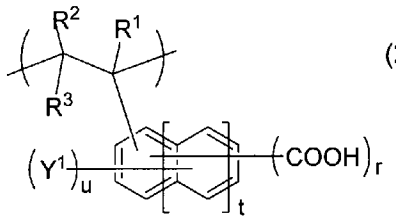
(1)

（式（１）中、Ｒ[1]及びＲ[2]は、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Ｘ[1]は、単結合、＊[1]－ＣＯＯ－、＊[1]－ＣＯＮＨ－、又は２価の芳香環基である。「＊[1]」は主鎖との結合手を表す。Ｘ[1]が単結合の場合、Ａ[1]は、単結合若しくは（ｒ＋１）価の芳香環基であり、Ｒ[3]は水素原子、フッ素原子、メチル基若しくはトリフルオロメチル基であるか、又は、Ａ[1]及びＲ[3]が互いに合わせられて、Ａ[1]が結合する主鎖側の炭素原子及びＲ[3]が結合する炭素原子と共に構成される環構造を表す。Ｘ[1]が単結合でない場合、Ａ[1]は、置換若しくは無置換の（ｒ＋１）価の炭化水素基であるか、又は置換若しくは無置換の炭化水素基におけるメチレン基が－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＮＨ－若しくは－ＣＯＮＨ－で置き換えられた（ｒ＋１）価の基であり、Ｒ[3]は水素原子、フッ素原子、メチル基若しくはトリフルオロメチル基である。ｒは１以上の整数である。）

[請求項9] 前記構造単位（Ｕ２）は、主鎖中の炭素原子に結合する芳香環を有し、当該芳香環にカルボキシ基が結合した部分構造を有する、請求項５又は７に記載の感放射線性組成物。

[請求項10] 前記構造単位（Ｕ２）が下記式（２）で表される、請求項９に記載の感放射線性組成物。

[化5]



(2)

（式（２）中、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]は、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Ｙ[1]は、水酸基、ハロゲン原子又は炭素数１～１０の１価の炭化水素基である。ｒは１以上の整数である。ｕは０以上の整数である。ｔは０又は１である。ただし、１≦（ｒ＋ｕ）≦（２×ｔ＋５）を満たす。）

[請求項11] 前記構造単位（Ｕ２）中のカルボキシ基が、前記重合体（Ａ）の主鎖を構成する炭素原子に結合しているか、又は鎖状構造に結合している、請求項５又は７に記載の感放射線性組成物。

[請求項12] 前記構造単位（Ｕ１）及び前記構造単位（Ｕ２）よりなる群から選択される少なくとも１種の構造単位中にヨード基を有する、請求項１又は７に記載の感放射線性組成物。

[請求項13] 前記重合体（Ａ）は、前記構造単位（Ｕ１）及び前記構造単位（Ｕ２）とは異なる構造単位（Ｕ３）を更に含み、

前記構造単位（Ｕ３）中にヨード基を有する、請求項１又は７に記載の感放射線性組成物。

[請求項14] 前記感放射線性酸発生体（Ｂ）は、第１の感放射線性酸発生体と、露光により前記第１の感放射線性酸発生体よりも酸性度が低い酸を発生する第２の感放射線性酸発生体とを含み、

前記第１の感放射線性酸発生体及び第２の感放射線性酸発生体よりなる群から選択される少なくとも１種の化合物がヨード基を有する、請求項１、５又は６に記載の感放射線性組成物。

[請求項15] 前記感放射線性酸発生体（Ｂ）は、有機アニオンとカチオンとからなるオニウム塩化合物を含み、

前記オニウム塩化合物が有する有機アニオン及びカチオンのうち一方又は両方が、芳香環にヨード基が結合した構造を有する、請求項１又は５に記載の感放射線性組成物。

[請求項16] 前記重合体（Ａ）は、芳香環と当該芳香環に結合した水酸基とを有する構造単位を更に含む、請求項１、５又は６に記載の感放射線性組成物。

[請求項17] 請求項１、５又は６に記載の感放射線性組成物を用いて、基板上にレジスト膜を形成する工程と、

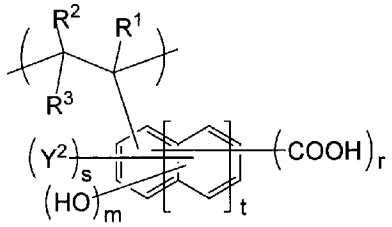
前記レジスト膜を露光する工程と、

露光された前記レジスト膜を現像する工程と、

を含む、レジストパターン形成方法。

[請求項18] 下記式（２Ａ）で表される構造単位と、酸解離性基を有する構造単位とを含む、重合体。

[化6]



(2A)

（式（２Ａ）中、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]は、互いに独立して、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Ｙ[2]は、ハロゲン原子又は炭素数１～１０の１価の炭化水素基である。ｒは１以上の整数である。ｓは０以上の整数である。ｍは１以上の整数である。ｔは０又は１である。ただし、２≦（ｒ＋ｓ＋ｍ）≦（２×ｔ＋５）を満たす。）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/012734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/039(2006.01)i; ***C08F 212/14***(2006.01)i; ***C08F 220/30***(2006.01)i; ***G03F 7/004***(2006.01)i; ***G03F 7/20***(2006.01)i
FI: G03F7/039 601; G03F7/004 503A; G03F7/004 501; G03F7/20 501; G03F7/20 521; C08F220/30; C08F212/14

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)

G03F7/039; C08F212/14; C08F220/30; G03F7/004; G03F7/20

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
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)

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	WO 2021/251055 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 16 December 2021 (2021-12-16) claims, examples, table 3, "Re-9"	1-5, 8-11, 13-14, 16-18
A		6-7, 12, 15
X	WO 2020/255964 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 24 December 2020 (2020-12-24) claims, examples, table 9, Re-52	1-5, 8-9, 11-13, 16-18
A		6-7, 10, 14-15
X	JP 2022-115072 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 08 August 2022 (2022-08-08) claims, examples	1-3, 6-9, 11, 14-17
A		4-5, 10, 12-13, 18

☐ 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	Date of mailing of the international search report
03 June 2024	**18 June 2024**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/012734

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(Invention 1) Claims 1-4 and 12-17 (parts of claims 2-4 and 12-17 directly or indirectly dependent on claim 1)
Claims 1-4 and 12-17 (parts of claims 2-4 and 12-17 directly or indirectly dependent on claim 1) lack novelty in light of any of documents 1-3 and thus do not have a special technical feature.
Therefore, claims 1-4 and 12-17 (parts of claims 2-4 and 12-17 directly or indirectly dependent on claim 1) are classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 5, 8-11, and 14-17 (parts of claims 8-11 and 14-17 directly or indirectly dependent on claim 5)
It cannot be said that claim 5 has a technical feature identical or corresponding to that of claim 1 classified as invention 1.
Also, claim 5 is not dependent on claim 1 classified as invention 1.
In addition, claim 5 is not substantially identical or equivalent to any of the claims classified as invention 1.
Therefore, claim 5 cannot be classified as invention 1. The same is also applied to parts referring to claim 5.
Claims 5, 8-11, and 14-17 (parts of claims 8-11 and 14-17 directly or indirectly dependent on claim 5) are classified as invention 2.

(Invention 3) Claims 6-14 and 16-17 (parts of claims 7-14 and 16-17 directly or indirectly dependent on claim 6)
It cannot be said that claim 6 has a technical feature identical or corresponding to that of claim 1 classified as invention 1 or claim 5 classified as invention 2.
Also, claim 6 is not dependent on claim 1 classified as invention 1.
Furthermore, claim 6 is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1 or invention 2.
Therefore, claim 6 cannot be classified as either invention 1 or 2. The same is also applied to parts referring to claim 6.
Claims 6-14 and 16-17 (parts of claims 7-14 and 16-17 directly or indirectly dependent on claim 6) are classified as invention 3.

(Invention 4) Claim 18
It cannot be said that claim 18 has a technical feature identical or corresponding to that of claims classified as any of inventions 1-3.
Also, claim 18 is not dependent on claim 1 classified as invention 1.
Furthermore, claim 18 is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as inventions 1-3.
Therefore, claim 18 cannot be classified as any of inventions 1-3.
Claim 18 is classified as invention 4.

Document 1: WO 2021/251055 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 16 December 2021 (2021-12-16) claims, examples, table 3 “Re-9” & US 2023/0139009 A1, claims, examples, table 3, Re-9 & KR 10-2023-0006562 A & TW 202200635 A

Document 2: WO 2020/255964 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 24 December 2020 (2020-12-24) claims, examples, table 9, Re-52 & US 2022/0043347 A1, claims, examples, table 9, Re-52 & EP 3988543 A1 & KR 10-2021-0149780 A & CN 113795790 A & IL 287442 A & TW 202109187 A

Document 3: JP 2022-115072 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 08 August 2022 (2022-08-08) claims, examples & US 2022/0252984 A1, claims, examples & KR 10-2022-0108732 A & TW 202236016 A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/012734

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

1. ☑ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☑ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/012734

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/251055 A1	16 December 2021	US 2023/0139009 A1 claims, examples, table 3, Re-9 KR 10-2023-0006562 A TW 202200635 A	
WO 2020/255964 A1	24 December 2020	US 2022/0043347 A1 claims, examples, table 9, Re-52 EP 3988543 A1 KR 10-2021-0149780 A CN 113795790 A IL 287442 A TW 202109187 A	
JP 2022-115072 A	08 August 2022	US 2022/0252984 A1 claims, examples KR 10-2022-0108732 A TW 202236016 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/012734

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F 7/039(2006.01)i; C08F 212/14(2006.01)i; C08F 220/30(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i
FI: G03F7/039 601; G03F7/004 503A; G03F7/004 501; G03F7/20 501; G03F7/20 521; C08F220/30; C08F212/14

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））

G03F7/039; C08F212/14; C08F220/30; G03F7/004; G03F7/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４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）

CAplus/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	WO 2021/251055 A1 (富士フイルム株式会社) 16.12.2021 (2021-12-16) 請求の範囲，実施例，表3「Re-9」	1-5, 8-11, 13-14, 16-18
A		6-7, 12, 15
X	WO 2020/255964 A1 (富士フイルム株式会社) 24.12.2020 (2020-12-24) 請求の範囲，実施例，表９，Re-52	1-5, 8-9, 11-13, 16-18
A		6-7, 10, 14-15
X	JP 2022-115072 A (信越化学工業株式会社) 08.08.2022 (2022-08-08) 特許請求の範囲，実施例	1-3, 6-9, 11, 14-17
A		4-5, 10, 12-13, 18

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“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	国際調査報告の発送日
03.06.2024	18.06.2024

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）
高橋　純平 2C 5706
電話番号 03-3581-1101 内線 3221

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/012734

第Ⅲ欄　　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

（発明１）請求項１～４、１２～１７（請求項２～４及び１２～１７に関しては、請求項１を直接又は間接的に引用する部分）
　請求項１～４及び１２～１７（請求項２～４及び１２～１７に関しては、請求項１を直接又は間接的に引用する部分）は、文献１～３のいずれかにより新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。
　したがって、請求項１～４及び１２～１７（請求項２～４及び１２～１７に関しては、請求項１を直接又は間接的に引用する部分）を発明１に区分する。

（発明２）請求項５、８～１１、１４～１７（請求項８～１１及び１４～１７に関しては、請求項５を直接又は間接的に引用する部分）
　請求項５は、発明１に区分された請求項１と同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。
　また、請求項５は、発明１に区分された請求項１の従属請求項ではない。
　さらに、請求項５は、発明１に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。
　したがって、請求項５は発明１に区分できない。請求項５を引用する部分についても同様である。
　請求項５、８～１１及び１４～１７（請求項８～１１及び１４～１７に関しては、請求項５を直接又は間接的に引用する部分）は、発明２に区分する。

（発明３）請求項６～１４、１６～１７（請求項７～１４及び１６～１７に関しては、請求項６を直接又は間接的に引用する部分）
　請求項６は、発明１に区分された請求項１、又は発明２に区分された請求項５と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。
　また、請求項６は、発明１に区分された請求項１の従属請求項ではない。
　さらに、請求項６は、発明１又は２に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。
　したがって、請求項６は発明１及び２のいずれにも区分できない。請求項６を引用する部分についても同様である。
　請求項６～１４及び１６～１７（請求項７～１４及び１６～１７に関しては、請求項６を直接又は間接的に引用する部分）は、発明３に区分する。

（発明４）請求項１８
　請求項１８は、発明１～３に区分された請求項と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。
　また、請求項１８は、発明１に区分された請求項１の従属請求項ではない。
　さらに、請求項１８は、発明１～３に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。
　したがって、請求項１８は発明１～３のいずれにも区分できない
　請求項１８は、発明４に区分する。

文献１：WO 2021/251055 A1（富士フイルム株式会社）16.12.2021(2021-12-16)
　請求の範囲，実施例，表3「Re-9」
& US 2023/0139009 A1,　Claims, Examples, TABLE 3, Re-9
& KR 10-2023-0006562 A
& TW 202200635 A

文献２：WO 2020/255964 A1（富士フイルム株式会社）24.12.2020(2020-12-24)
　請求の範囲，実施例，表９，Re-52
& US 2022/0043347 A1,　Claims, Examples, TABLE 9, Re-52
& EP 3988543 A1
& KR 10-2021-0149780 A
& CN 113795790 A
& IL 287442 A

第Ⅲ欄　　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

& TW 202109187 A

文献３：JP 2022-115072 A（信越化学工業株式会社）08.08.2022(2022-08-08)
　特許請求の範囲，実施例
& US 2022/0252984 A1,　Claims, Examples
& KR 10-2022-0108732 A
& TW 202236016 A

1. ☑ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☑ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2024/012734

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/251055 A1	16.12.2021	US 2023/0139009 A1 Claims, Examples, TABLE 3, Re-9 KR 10-2023-0006562 A TW 202200635 A	
WO 2020/255964 A1	24.12.2020	US 2022/0043347 A1 Claims, Examples, TABLE 9, Re-52 EP 3988543 A1 KR 10-2021-0149780 A CN 113795790 A IL 287442 A TW 202109187 A	
JP 2022-115072 A	08.08.2022	US 2022/0252984 A1 Claims, Examples KR 10-2022-0108732 A TW 202236016 A	