(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2021-71720
(P2021-71720A)
(43)公開日　令和3年5月6日(2021.5.6)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
G03F 7/004	(2006.01)	G03F	7/004	503A	2H197
G03F 7/039	(2006.01)	G03F	7/039	601	2H225
G03F 7/20	(2006.01)	G03F	7/004	501	
C07D 333/76	(2006.01)	G03F	7/20	521	
		G03F	7/20	501	

審査請求 未請求　請求項の数 14　ＯＬ　（全 54 頁）　最終頁に続く

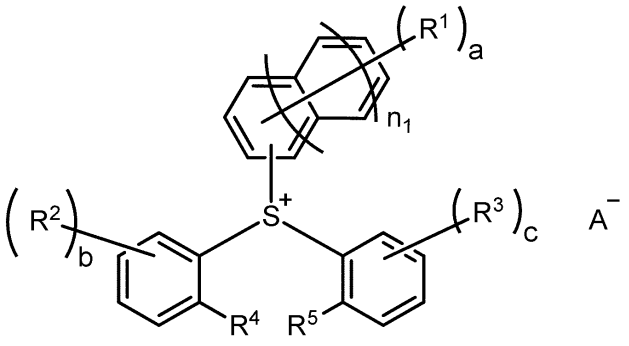
(21)出願番号　特願2020-173561 (P2020-173561)
(22)出願日　令和2年10月14日 (2020.10.14)
(31)優先権主張番号　特願2019-195559 (P2019-195559)
(32)優先日　令和1年10月28日 (2019.10.28)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(71)出願人　000004178
ＪＳＲ株式会社
東京都港区東新橋一丁目９番２号
(74)代理人　100120329
弁理士　天野　一規
(74)代理人　100159581
弁理士　藤本　勝誠
(74)代理人　100159499
弁理士　池田　義典
(74)代理人　100106264
弁理士　石田　耕治
(74)代理人　100139354
弁理士　松浦　昌子

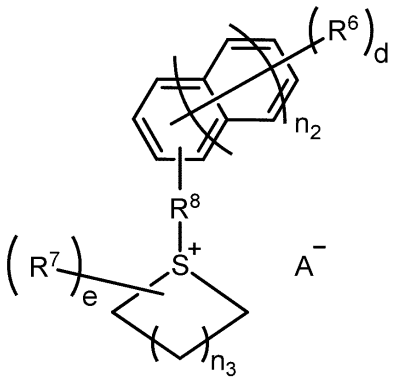
最終頁に続く

(54)【発明の名称】感放射線性樹脂組成物及びレジストパターン形成方法

(57)【要約】　（修正有）
【課題】露光光に対する感度が良好であり、ＬＷＲ及び解像性に優れるレジストパターンを形成することができる感放射線性樹脂組成物及びレジストパターン形成方法の提供。
【解決手段】フェノール性水酸基を含む第１構造単位を有する重合体と、下記式（１－１）又は式（１－２）で表される化合物と、１価の感放射線性オニウムカチオンのカルボン酸塩とを含有する感放射線性樹脂組成物。



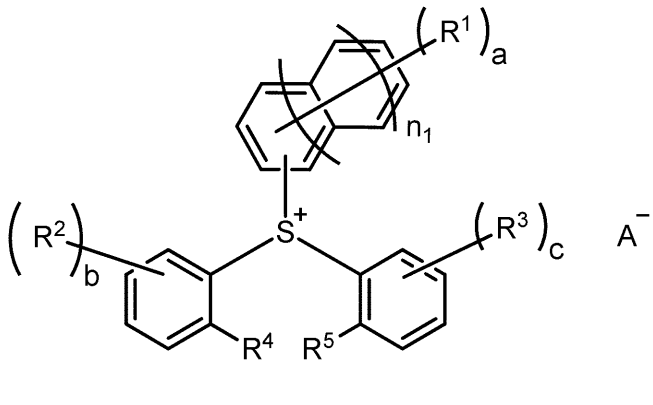
(1-1)



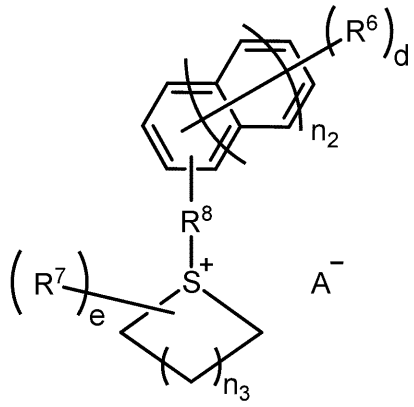
(1-2)

【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
フェノール性水酸基を含む第１構造単位を有する重合体と、
下記式（１－１）又は式（１－２）で表される化合物と、
下記式（２）で表される化合物と
を含有する感放射線性樹脂組成物。
【化１】

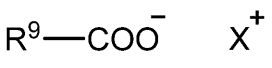


(1-1)



(1-2)

（式（１－１）及び（１－２）中、A^-は、１価のスルホン酸アニオンである。
式（１－１）中、ａは、０～１１の整数である。ｂは、０～４の整数である。ｃは、０～４の整数である。但し、ａ＋ｂ＋ｃは、１以上である。R^1、R^2及びR^3は、それぞれ独立して、炭素数１～２０の１価の有機基、ヒドロキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子である。但し、R^1、R^2及びR^3のうち少なくとも１つはフッ素原子又は炭素数１～１０の１価のフッ素化炭化水素基である。ａが２以上の場合、複数のR^1は互いに同一又は異なる。ｂが２以上の場合、複数のR^2は互いに同一又は異なる。ｃが２以上の場合、複数のR^3は互いに同一又は異なる。n_1は、０又は１である。R^4及びR^5は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子若しくは炭素数１～１０の１価のフッ素化炭化水素基であるか、又はR^4とR^5とが互いに合わせられ単結合を表す。
式（１－２）中、ｄは、１～１１の整数である。ｅは、０～１０の整数である。ｄが１の場合、R^6は、フッ素原子又は炭素数１～１０の１価のフッ素化炭化水素基である。ｄが２以上の場合、複数のR^6は互いに同一又は異なり、炭素数１～２０の１価の有機基、ヒドロキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子である。但し、複数のR^6のうち少なくとも１つはフッ素原子又は炭素数１～１０の１価のフッ素化炭化水素基である。R^7は、炭素数１～２０の１価の有機基、ヒドロキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子である。ｅが２以上の場合、複数のR^7は互いに同一又は異なる。R^8は、単結合又は炭素数１～２０の２価の有機基である。n_2は、０又は１である。n_3は、０～３の整数である。）
【化２】

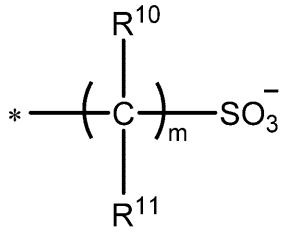


(2)

（式（２）中、R^9は、炭素数１～３０の１価の有機基である。X^+は、１価の感放射線性オニウムカチオンである。）
【請求項２】
上記スルホン酸アニオンが環構造を有する請求項１に記載の感放射線性樹脂組成物。
【請求項３】
上記環構造がノルボルナン構造、アダマンタン構造及びスルトン構造から選ばれる少なくとも１種である請求項２に記載の感放射線性樹脂組成物。
【請求項４】

上記スルホン酸アニオンが下記式（３）で表される部分構造を有する請求項１、請求項２又は請求項３に記載の感放射線性樹脂組成物。

【化３】



（３）

（式（３）中、Ｒ^{10}及びＲ^{11}は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数１～２０の１価の炭化水素基又は炭素数１～２０の１価のフッ素化炭化水素基である。但し、Ｒ^{10}及びＲ^{11}のうち少なくとも一方はフッ素原子又は炭素数１～２０の１価のフッ素化炭化水素基である。ｍは、１～１０の整数である。ｍが２以上の場合、複数のＲ^{10}は互いに同一又は異なり、複数のＲ^{11}は互いに同一又は異なる。＊は、上記スルホン酸アニオンにおける式（３）で表される構造以外の部分との結合部位を示す。）

【請求項５】

上記環構造がヨウ素原子で置換された芳香環構造である請求項２に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項６】

上記環構造がステロイド骨格又は９，１０－エタノアントラセン骨格を含む請求項２に記載の感放射線性樹脂組成物。

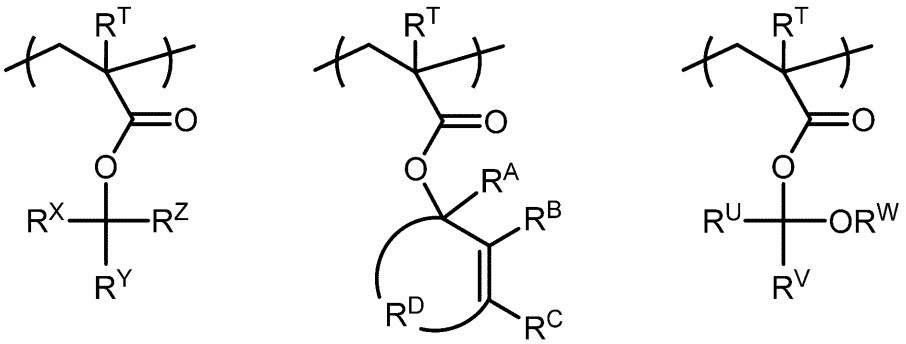
【請求項７】

上記重合体が酸の作用により解離しカルボキシ基を与える酸解離性基を含む第２構造単位をさらに有する請求項１から請求項６のいずれか１項に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項８】

上記第２構造単位が下記式（４－１）、（４－２）又は（４－３）で表される請求項７に記載の感放射線性樹脂組成物。

【化４】



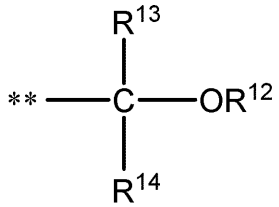
（４-１）　（４-２）　（４-３）

（式（４－１）、（４－２）及び（４－３）中、Ｒ^{T}は、それぞれ独立して、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。）

式（４－１）中、Ｒ^{X}は、それぞれ独立して、炭素数１～２０の１価の炭化水素基である。Ｒ^{Y}及びＲ^{Z}は、それぞれ独立して、炭素数１～２０の１価の炭化水素基であるか、又はこれらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数３～２０の脂環構造の一部である。

式（４－２）中、Ｒ^{A}は、水素原子である。Ｒ^{B}及びＲ^{C}は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～２０の１価の炭化水素基である。Ｒ^{D}は、Ｒ^{A}、Ｒ^{B}及びＲ^{C}がそれぞれ結合する炭素原子と共に環員数４～２０の不飽和脂環構造を構成する炭素数１～２０

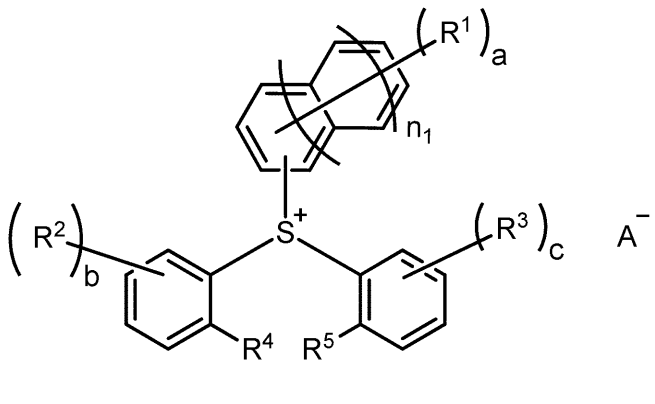
の２価の炭化水素基である。
式（４－３）中、R^U及びR^Vは、それぞれ独立して、水素原子若しくは炭素数１～２０の１価の炭化水素基であり、R^Wは、それぞれ独立して、炭素数１～２０の１価の炭化水素基であるか、R^U及びR^Vが互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数３～２０の脂環構造の一部であるか、又はR^U及びR^Wが互いに合わせられR^Uが結合する炭素原子及びR^Wが結合する酸素原子と共に構成される環員数５～２０の脂肪族複素環構造の一部である。）
【請求項９】
上記式（４－１）中、R^Xがアルキル基、エテニル基又はフェニル基であり、R^Y及びR^Zが互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数３～２０の脂環構造の一部である請求項８に記載の感放射線性樹脂組成物。
【請求項１０】
上記脂環構造がノルボルナン骨格を含む請求項９に記載の感放射線性樹脂組成物。
【請求項１１】
上記第２構造単位において、上記酸解離性基が重合体主鎖から原子数にして少なくとも５原子以上隔てられている請求項７から請求項１０のいずれか１項に記載の感放射線性樹脂組成物。
【請求項１２】
上記重合体が下記式（５）で表される部分構造を含む第３構造単位をさらに有する請求項１から請求項１１のいずれか１項に記載の感放射線性樹脂組成物。
【化５】



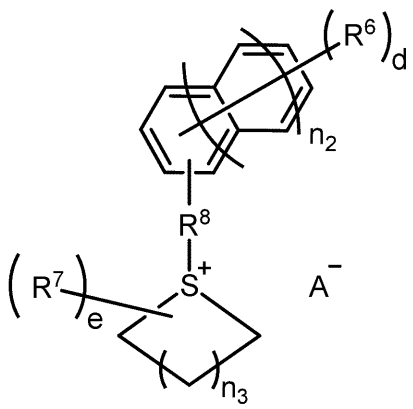
（５）

（式（５）中、R^{12}は、水素原子又は炭素数１～２０の１価の有機基である。R^{13}及びR^{14}は、それぞれ独立して、フッ素原子又は炭素数１～１０の１価のフッ素化炭化水素基である。＊＊は、上記第３構造単位における式（５）で表される部分構造以外の部分との結合部位を示す。）
【請求項１３】
上記重合体が露光によりスルホン酸を発生する部分構造を含む第４構造単位をさらに有する請求項１から請求項１２のいずれか１項に記載の感放射線性樹脂組成物。
【請求項１４】
基板に直接又は間接に感放射線性樹脂組成物を塗工する工程と、
上記塗工工程により形成されたレジスト膜を露光する工程と、
上記露光されたレジスト膜を現像する工程と
を備え、
上記感放射線性樹脂組成物が、
フェノール性水酸基を含む第１構造単位を有する重合体と、
下記式（１－１）又は（１－２）で表される化合物と、
下記式（２）で表される化合物と
を含有するレジストパターン形成方法。

【化６】



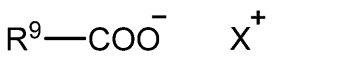
(1-1)



(1-2)

（式（１－１）及び（１－２）中、A^-は、１価のスルホン酸アニオンである。
式（１－１）中、ａは、０～１１の整数である。ｂは、０～４の整数である。ｃは、０～４の整数である。但し、ａ＋ｂ＋ｃは、１以上である。R^1、R^2及びR^3は、それぞれ独立して、炭素数１～２０の１価の有機基、ヒドロキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子である。但し、R^1、R^2及びR^3のうち少なくとも１つはフッ素原子又は炭素数１～１０の１価のフッ素化炭化水素基である。ａが２以上の場合、複数のR^1は互いに同一又は異なる。ｂが２以上の場合、複数のR^2は互いに同一又は異なる。ｃが２以上の場合、複数のR^3は互いに同一又は異なる。n_1は、０又は１である。R^4及びR^5は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子若しくは炭素数１～１０の１価のフッ素化炭化水素基であるか、又はR^4とR^5とが互いに合わせられた単結合である。
式（１－２）中、ｄは、１～１１の整数である。ｅは、０～１０の整数である。ｄが１の場合、R^6は、フッ素原子又は炭素数１～１０の１価のフッ素化炭化水素基である。ｄが２以上の場合、複数のR^6は互いに同一又は異なり、炭素数１～２０の１価の有機基、ヒドロキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子である。但し、複数のR^6のうち少なくとも１つはフッ素原子又は炭素数１～１０の１価のフッ素化炭化水素基である。R^7は、炭素数１～２０の１価の有機基、ヒドロキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子である。ｅが２以上の場合、複数のR^7は互いに同一又は異なる。R^8は、単結合又は炭素数１～２０の２価の有機基である。n_2は、０又は１である。n_3は、０～３の整数である。）

【化７】



(2)

（式（２）中、R^9は、炭素数１～３０の１価の有機基である。X^+は、１価の感放射線性オニウムカチオンである。）

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、感放射線性樹脂組成物及びレジストパターン形成方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
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樹脂組成物は、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）等の遠紫外線、極端紫外線（ＥＵＶ）（波長１３．５ｎｍ）等の電磁波、電子線等の荷電粒子線などの放射線の照射により露光部に酸を発生させ、この酸を触媒とする化学反応により露光

部と非露光部との現像液に対する溶解速度に差異を生じさせることで基板上にレジストパターンを形成する。

【０００３】

感放射線性組成物には、極端紫外線、電子線等の露光光に対する感度が良好であることに加え、線幅の均一性を示すＬＷＲ（Ｌｉｎｅ　Ｗｉｄｔｈ　Ｒｏｕｇｈｎｅｓｓ）性能及び解像性に優れることが要求される。

【０００４】

これらの要求に対しては、感放射線性樹脂組成物に用いられる重合体、酸発生剤及びその他の成分の種類、分子構造などが検討され、さらにその組み合わせについても詳細に検討されている（特開２０１０－１３４２７９号公報、特開２０１４－２２４９８４号公報及び特開２０１６－０４７８１５号公報参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開２０１０－１３４２７９号公報
【特許文献２】特開２０１４－２２４９８４号公報
【特許文献３】特開２０１６－０４７８１５号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

レジストパターンの微細化が線幅４０ｎｍ以下のレベルまで進展している現在にあっては、上記性能の要求レベルはさらに高まっており、上記従来の感放射線性樹脂組成物では上記要求を満足させることはできていない。

【０００７】

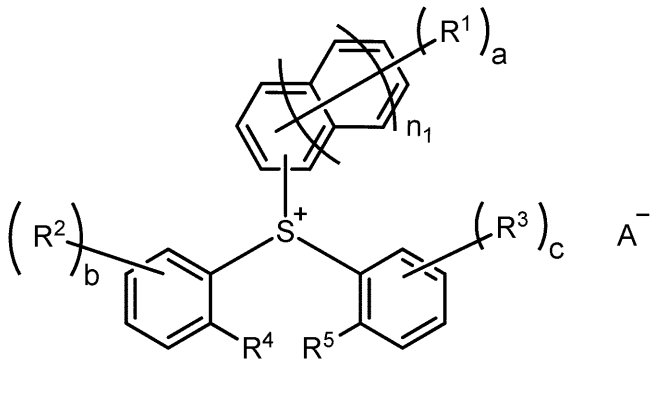
本発明は、上述のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、露光光に対する感度が良好であり、ＬＷＲ性能及び解像性に優れるレジストパターンを形成することができる感放射線性樹脂組成物及びレジストパターン形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

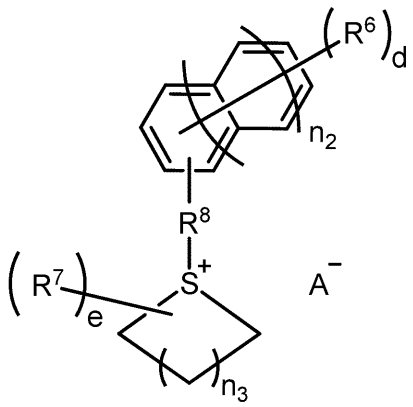
【０００８】

上記課題を解決するためになされた発明は、フェノール性水酸基を含む第１構造単位を有する重合体（以下、「［Ａ］重合体」ともいう）と、下記式（１－１）又は式（１－２）で表される化合物（以下、「［Ｂ］酸発生剤」）と、下記式（２）で表される化合物（以下、「［Ｃ］酸拡散制御剤」ともいう）とを含有する感放射線性樹脂組成物である。

【化１】



(1-1)



(1-2)

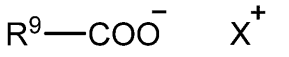
（式（１－１）及び（１－２）中、Ａ$^-$は、１価のスルホン酸アニオンである。

式（１－１）中、ａは、０～１１の整数である。ｂは、０～４の整数である。ｃは、０～４の整数である。但し、ａ＋ｂ＋ｃは、１以上である。Ｒ^1、Ｒ^{2}及びＲ^{3}は、それぞ

れ独立して、炭素数１～２０の１価の有機基、ヒドロキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子である。但し、R^1、R^2及びR^3のうち少なくとも１つはフッ素原子又は炭素数１～１０の１価のフッ素化炭化水素基である。ａが２以上の場合、複数のR^1は互いに同一又は異なる。ｂが２以上の場合、複数のR^2は互いに同一又は異なる。ｃが２以上の場合、複数のR^3は互いに同一又は異なる。n_1は、０又は１である。R^4及びR^5は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子若しくは炭素数１～１０の１価のフッ素化炭化水素基であるか、又はR^4とR^5とが互いに合わせられ単結合を表す。

式（１－２）中、ｄは、１～１１の整数である。ｅは、０～１０の整数である。ｄが１の場合、R^6は、フッ素原子又は炭素数１～１０の１価のフッ素化炭化水素基である。ｄが２以上の場合、複数のR^6は互いに同一又は異なり、炭素数１～２０の１価の有機基、ヒドロキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子である。但し、複数のR^6のうち少なくとも１つはフッ素原子又は炭素数１～１０の１価のフッ素化炭化水素基である。R^7は、炭素数１～２０の１価の有機基、ヒドロキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子である。ｅが２以上の場合、複数のR^7は互いに同一又は異なる。R^8は、単結合又は炭素数１～２０の２価の有機基である。n_2は、０又は１である。n_3は、０～３の整数である。）

【化２】



（２）

（式（２）中、R^9は、炭素数１～３０の１価の有機基である。X^+は、１価の感放射線性オニウムカチオンである。）

【０００９】

上記課題を解決するためになされた別の発明は、基板に直接又は間接に上述の当該感放射線性樹脂組成物を塗工する工程と、上記塗工工程により形成されたレジスト膜を露光する工程と、上記露光されたレジスト膜を現像する工程とを備えるレジストパターン形成方法である。

【発明の効果】

【００１０】

本発明の感放射線性樹脂組成物及びレジストパターン形成方法によれば、露光光に対する感度が良好であり、ＬＷＲ性能及び解像性に優れるレジストパターンを形成することができる。したがって、これらは、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの加工プロセス等に好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

以下、本発明の感放射線性樹脂組成物及びレジストパターン形成方法について詳説する。

【００１２】

＜感放射線性樹脂組成物＞

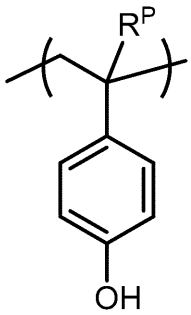
当該感放射線性樹脂組成物は、［Ａ］重合体と、［Ｂ］酸発生剤と、［Ｃ］酸拡散制御剤とを含有する。当該感放射線性樹脂組成物は、通常、有機溶媒（以下、「［Ｄ］有機溶媒」ともいう）を含有する。当該感放射線性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の任意成分を含有していてもよい。

【００１３】

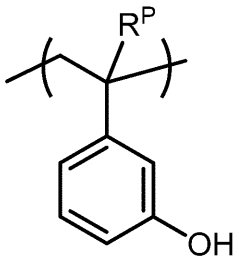
当該感放射線性樹脂組成物は、［Ａ］重合体と［Ｂ］酸発生剤と［Ｃ］酸拡散制御剤とを含有することで、露光光に対する感度が良好であり、ＬＷＲ性能及び解像性に優れるレジストパターンを形成することができる。当該感放射線性樹脂組成物が上記構成を備えることで上記効果を奏する理由は必ずしも明確ではないが、例えば以下のように推察することができる。すなわち、当該感放射線性樹脂組成物が含有する［Ｂ］酸発生剤が特定の構造のカチオンを有することにより、露光光を吸収しやすくなり、露光による酸の発生効率が向上し、その結果、当該感放射線性樹脂組成物は、露光光に対する感度が良好であり、

ＬＷＲ性能及び解像性に優れるレジストパターンを形成することができると考えられる。
【００１４】
以下、当該感放射線性樹脂組成物が含有する各成分について説明する。
【００１５】
＜［Ａ］重合体＞
［Ａ］重合体は、フェノール性水酸基を含む構造単位（以下、「構造単位（Ｉ）」又は「第１構造単位」ともいう）を有する。
【００１６】
［Ａ］重合体は、酸の作用により解離しカルボキシ基を与える酸解離性基を含む構造単位（以下、「構造単位（ＩＩ）」又は「第２構造単位」ともいう）をさらに有することが好ましい。［Ａ］重合体は、後述する下記式（５）で表される部分構造を含む構造単位（以下、「構造単位（ＩＩＩ）」又は「第３構造単位」ともいう）をさらに有することが好ましい。［Ａ］重合体は、構造単位（Ｉ）～（ＩＩＩ）以外のその他の構造単位（以下、単に「その他の構造単位」ともいう）をさらに有していてもよい。当該感放射線性樹脂組成物は、１種又は２種以上の［Ａ］重合体を含有することができる。
【００１７】
以下、［Ａ］重合体が有する各構造単位について説明する。
【００１８】
［構造単位（Ｉ）］
構造単位（Ｉ）は、フェノール性水酸基を含む構造単位である。「フェノール性水酸基」とは、ベンゼン環に直結するヒドロキシ基に限らず、芳香環に直結するヒドロキシ基全般を指す。
【００１９】
ＫｒＦ露光、ＥＵＶ露光又は電子線露光の場合、［Ａ］重合体が構造単位（Ｉ）を有することで、当該感放射線性樹脂組成物の露光光に対する感度をより高めることができる。したがって、当該感放射線性樹脂組成物は、ＫｒＦ露光用、ＥＵＶ露光用又は電子線露光用の感放射線性樹脂組成物として好適に用いることができる。
【００２０】
構造単位（Ｉ）としては、例えば下記式（Ｉ－１）～（Ｉ－１４）で表される構造単位（以下、「構造単位（Ｉ－１）～（Ｉ－１４）」ともいう）等が挙げられる。
【００２１】

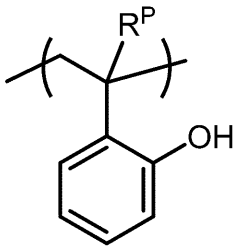
【化３】



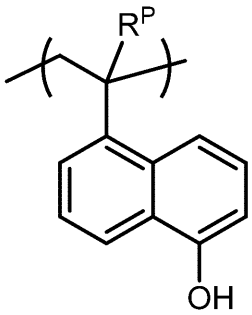
(Ｉ-１)



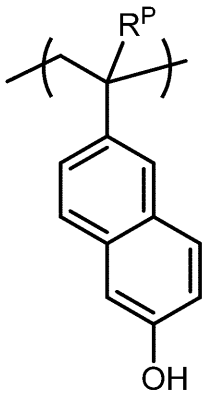
(Ｉ-２)



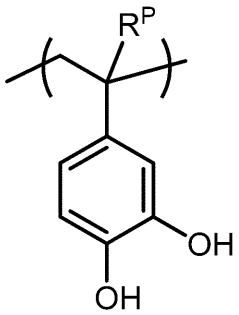
(Ｉ-３)



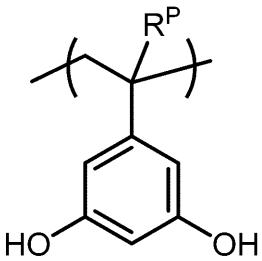
(Ｉ-４)



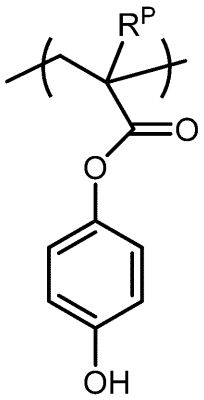
(Ｉ-５)



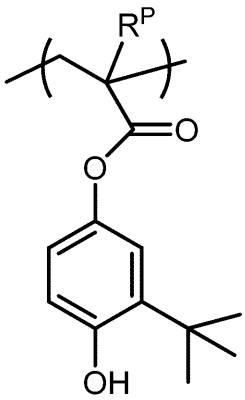
(Ｉ-６)



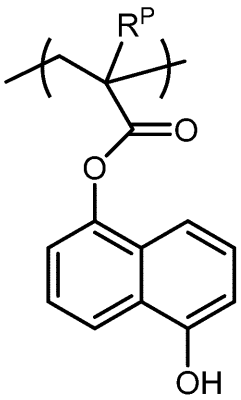
(Ｉ-７)



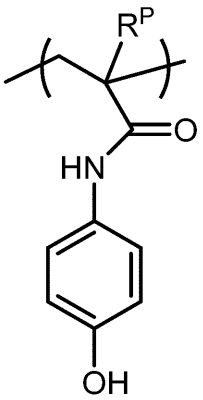
(Ｉ-８)



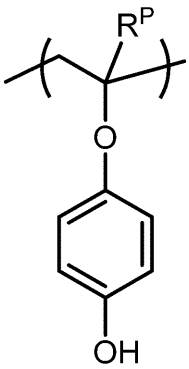
(Ｉ-９)



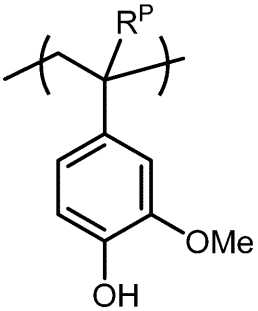
(Ｉ-１０)



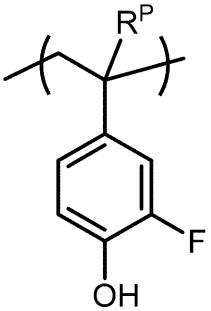
(Ｉ-１１)



(Ｉ-１２)



(Ｉ-１３)



(Ｉ-１４)

【００２２】

上記式（Ｉ－１）～（Ｉ－１４）中、R^P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。

【００２３】

R^Pとしては、構造単位（Ｉ）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、水素原子がより好ましい。

【００２４】

構造単位（Ｉ）としては、構造単位（Ｉ－１）、構造単位（Ｉ－２）又はこれらの組み合わせが好ましい。

【００２５】

［Ａ］重合体における構造単位（Ｉ）の含有割合の下限としては、［Ａ］重合体を構成する全構造単位に対して、１０モル％が好ましく、２０モル％がより好ましく、２５モル％がさらに好ましい。上記含有割合の上限としては、８０モル％が好ましく、６０モル％がより好ましく、５０モル％がさらに好ましい。構造単位（Ｉ）の含有割合を上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物の露光光に対する感度、ＬＷＲ性能及び解像性をより高めることができる。

【００２６】

［構造単位（ＩＩ）］

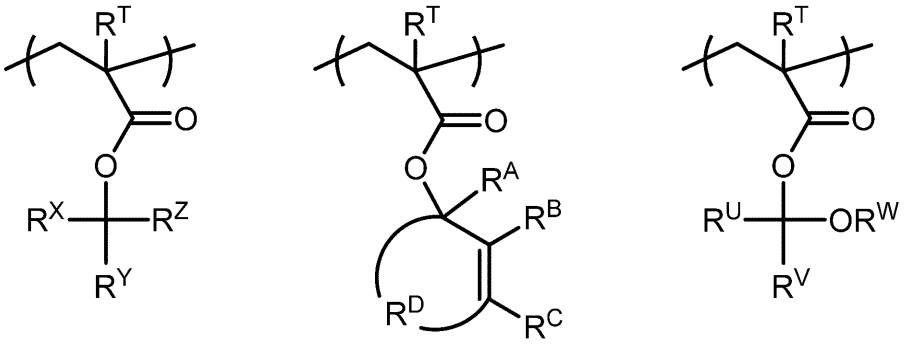
構造単位（ＩＩ）は、酸の作用により解離しカルボキシ基を与える酸解離性基（以下、「酸解離性基（ａ）」ともいう）を含む構造単位である。「酸解離性基（ａ）」は、カルボキシ基における水素原子を置換する基であって、酸の作用により解離してカルボキシ基を与える基である。露光により［Ｂ］酸発生剤から発生する酸の作用により酸解離性基（ａ）が解離し、露光部と非露光部との間における［Ａ］重合体の現像液への溶解性に差異が生じることにより、レジストパターンを形成することができる。

【００２７】

構造単位（ＩＩ）としては、例えば下記式（４－１）～（４－３）で表される構造単位（以下、「構造単位（ＩＩ－１）～（ＩＩ－３）」ともいう）などが挙げられる。なお、例えば下記式（４－１）において、カルボキシ基に由来するオキシ酸素原子に結合する－Ｃ（R^X）（R^Y）（R^Z）が酸解離性基（ａ）に該当する。

【００２８】

【化４】



(4-1)　　(4-2)　　(4-3)

【００２９】

上記式（４－１）、式（４－２）及び式（４－３）中、R^Tは、それぞれ独立して、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。

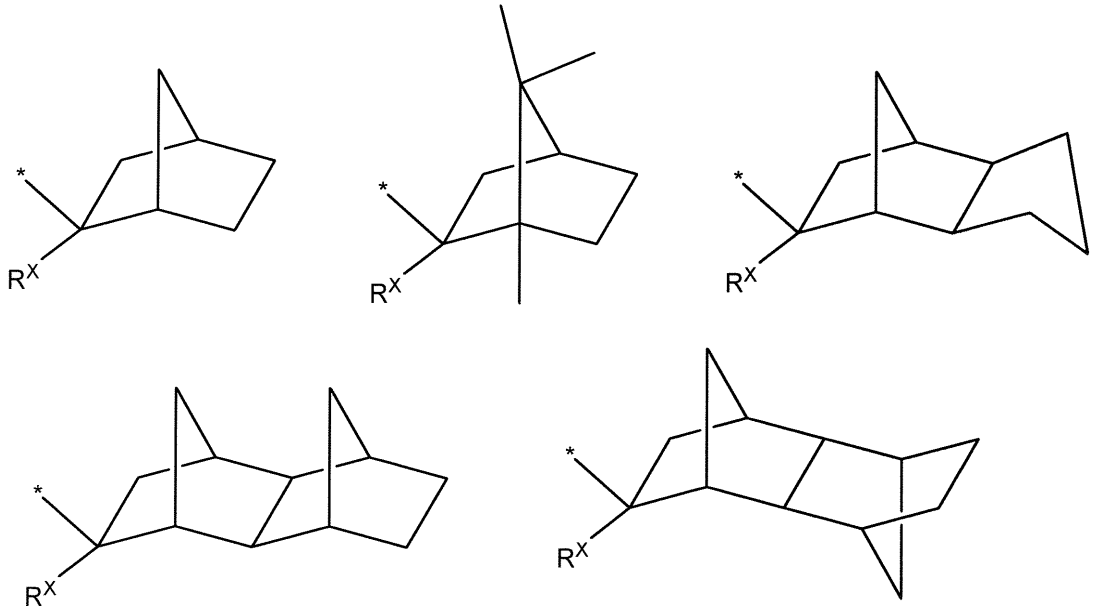
【００３０】

上記式（４－１）中、R^Xは、それぞれ独立して、炭素数１～２０の１価の炭化水素基である。R^Y及びR^Zは、それぞれ独立して、炭素数１～２０の１価の炭化水素基であるか、又はこれらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数３～２０の脂環構造の一部である。

【００３１】
上記式（４－２）中、R^Aは、水素原子である。R^B及びR^Cは、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～２０の１価の炭化水素基である。R^Dは、R^A、R^B及びR^Cがそれぞれ結合する炭素原子と共に環員数４～２０の不飽和脂環構造を構成する炭素数１～２０の２価の炭化水素基である。
【００３２】
上記式（４－３）中、R^U及びR^Vは、それぞれ独立して、水素原子若しくは炭素数１～２０の１価の炭化水素基であり、R^Wは、それぞれ独立して、炭素数１～２０の１価の炭化水素基であるか、R^U及びR^Vが互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数３～２０の脂環構造の一部であるか、又はR^U及びR^Wが互いに合わせられR^Uが結合する炭素原子及びR^Wが結合する酸素原子と共に構成される環員数５～２０の脂肪族複素環構造の一部である。
【００３３】
本明細書において、「炭化水素基」には、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が含まれる。この「炭化水素基」は、飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でもよい。「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炭化水素基をいい、直鎖状炭化水素基及び分岐状炭化水素基の両方を含む。「脂環式炭化水素基」とは、環構造としては脂環構造のみを含み、芳香環構造を含まない炭化水素基をいい、単環の脂環式炭化水素基及び多環の脂環式炭化水素基の両方を含む。但し、脂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を含んでいてもよい。「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いう。但し、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構造を含んでいてもよい。
【００３４】
R^X、R^Y、R^Z、R^B、R^C、R^U、R^V又はR^W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等が挙げられる。
【００３５】
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、ｓｅｃ－ブチル基、ｉｓｏ－ブチル基、ｔｅｒｔ－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などが挙げられる。
【００３６】
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、ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等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、ノルボルネニル基、トリシクロデセニル基、テトラシクロドデセニル基等の脂環式不飽和炭化水素基などが挙げられる。
【００３７】
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、ナフチル基、アントリ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などが挙げられる。
【００３８】
R^Y及びR^Zが互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数３～２０の脂環構造としては、例えば
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等の単環の飽和脂環構造；
ノルボルナン構造、アダマンタン構造等の多環の飽和脂環構造；
シクロプロペン構造、シクロブテン構造、シクロペンテン構造、シクロヘキセン構造等

の単環の不飽和脂環構造；
ノルボルネン構造等の多環の不飽和脂環構造などが挙げられる。
【００３９】
R^Dで表される炭素数１～２０の２価の炭化水素基としては、例えばR^X、R^Y、R^Z、R^B、R^C、R^U、R^V又はR^Wで表される炭素数１～２０の１価の炭化水素基として例示した基から１個の水素原子を除いた基などが挙げられる。
【００４０】
R^DがR^A、R^B及びR^Cがそれぞれ結合する炭素原子と共に構成する環員数４～２０の不飽和脂環構造としては、例えば
シクロブテン構造、シクロペンテン構造、シクロヘキセン構造等の単環の不飽和脂環構造；
ノルボルネン構造等の多環の不飽和脂環構造などが挙げられる。
【００４１】
R^U及びR^Vが互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数３～２０の脂環構造としては、例えばR^Y及びR^Zが互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数３～２０の脂環構造として例示した構造と同様の構造などが挙げられる。
【００４２】
R^U及びR^Wが互いに合わせられR^Uが結合する炭素原子及びR^Wが結合する酸素原子と共に構成される環員数５～２０の脂肪族複素環構造としては、例えば
オキサシクロブタン構造、オキサシクロペンタン構造、オキサシクロヘキサン構造等の飽和酸素含有複素環構造；
オキサシクロブテン構造、オキサシクロペンテン構造、オキサシクロヘキセン構造等の不飽和酸素含有複素環構造などが挙げられる。
【００４３】
R^Tとしては、構造単位（Ｉ）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。
【００４４】
R^Xとしては、鎖状炭化水素基又は芳香族炭化水素基が好ましく、アルキル基又はアリール基がより好ましく、メチル基、エチル基、ｉ－プロピル基、ｔｅｒｔ－ブチル基又はフェニル基がさらに好ましい。
【００４５】
R^Y及びR^Zとしては、これらが互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数３～２０の脂環構造の一部であることが好ましい。上記脂環構造としては、飽和脂環構造が好ましく、単環の飽和脂環構造がより好ましく、シクロペンタン構造又はシクロヘキサン構造がさらに好ましい。R^Y及びR^Zが互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数３～２０の脂環構造の一部である場合、R^Xとしては、アルキル基、エテニル基又はフェニル基が好ましい。特に、上記脂環構造がノルボルナン骨格を含む場合、R^Xとしては、アルキル基が好ましく、エチル基がより好ましい。
【００４６】
上記式（４－１）中、R^Y及びR^Zが互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成されるノルボルナン骨格を含む環員数３～２０の脂環構造としては下記式で表される構造が挙げられる。下記式中、R^Xは前述と同義であり、＊は結合手である。
【００４７】

【化５】



【００４８】

Ｒ^{B}としては、水素原子が好ましい。

【００４９】

Ｒ^{C}としては、水素原子又は鎖状炭化水素基が好ましく、水素原子又はアルキル基がより好ましく、水素原子又はメチル基がさらに好ましい。

【００５０】

Ｒ^{D}がＲ^{A}、Ｒ^{B}及びＲ^{C}がそれぞれ結合する炭素原子と共に構成する環員数４～２０の不飽和脂環構造としては、単環の不飽和脂環構造が好ましく、シクロヘプタン構造又はシクロヘキセン構造がより好ましい。

【００５１】

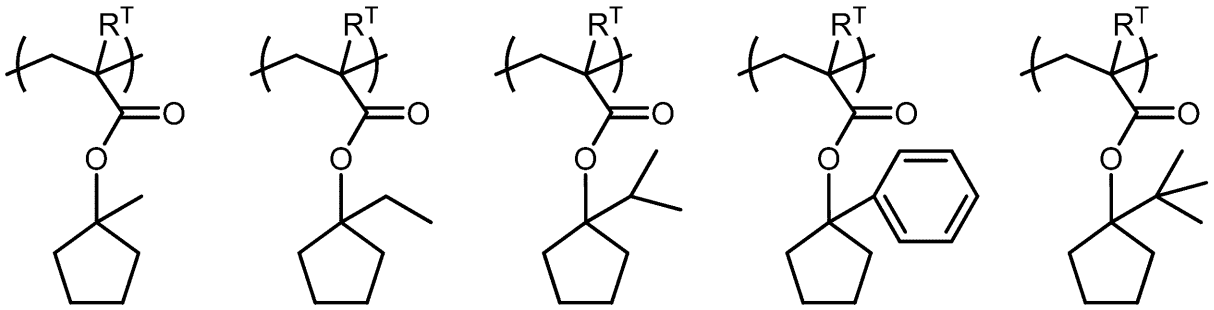
構造単位（ＩＩ）としては、構造単位（ＩＩ－１）又は構造単位（ＩＩ－２）が好ましい。

【００５２】

構造単位（ＩＩ－１）としては、下記式（ＩＩ－１－１）～（ＩＩ－１－５）で表される構造単位（以下、「構造単位（ＩＩ－１－１）～（ＩＩ－１－５）」ともいう）が好ましい。

【００５３】

【化６】



(Ⅱ-1-1)　(Ⅱ-1-2)　(Ⅱ-1-3)　(Ⅱ-1-4)　(Ⅱ-1-5)

【００５４】

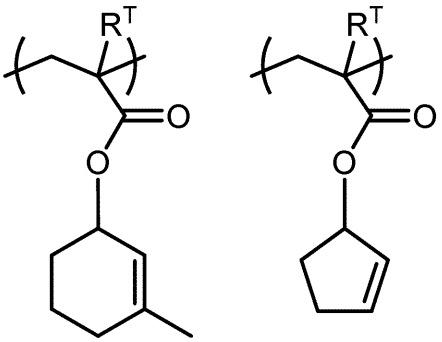
上記式（ＩＩ－１－１）～（ＩＩ－１－５）中、Ｒ^{T}は、上記式（４－１）と同義である。

【００５５】

構造単位（ＩＩ－２）としては、下記式（ＩＩ－２－１）～（ＩＩ－２－２）で表される構造単位（以下、「構造単位（ＩＩ－２－１）～（ＩＩ－２－２）」ともいう）が好ましい。

【００５６】

【化７】



(Ⅱ-2-1)　　(Ⅱ-2-2)

【００５７】

上記式（ＩＩ－２－１）及び式（ＩＩ－２－２）中、R^Tは、上記式（４－２）と同義である。

【００５８】

構造単位（ＩＩ）において、酸解離性基（ａ）が重合体主鎖から原子数にして少なくとも５原子以上隔てられていることも好ましい。「重合体主鎖」とは、重合体を構成する原子鎖のうち最も長いものをいう。酸解離性基（ａ）が重合体主鎖から原子数にして少なくとも５原子以上隔てられている場合としては、重合体主鎖と酸解離性基（ａ）との間に－ＣＯ－Ｏ－Ｊ－ＣＯ－Ｏ－で表される部分構造を有する構造単位が好ましい。ここで、Ｊは炭素数１～２０の２価の有機基であり、カルボニル基の炭素原子が重合体主鎖と結合し、エーテル性酸素原子が酸解離性基と結合する。上記炭素数１～２０の２価の有機基としては、上記R^8における炭素数１～２０の２価の有機基として例示した基と同様の基が挙げられる。例えば上記部分構造におけるＪがメチレン基である場合、酸解離性基（ａ）が重合体主鎖から原子数にして５原子隔てられていることになる。Ｊとしては、炭素数１～１０のアルカンジイル基が好ましく、炭素数１～６のアルカンジイル基がより好ましく、炭素数１～３のアルカンジイル基がさらに好ましく、メチレン基又は１，２－エタンジイル基が特に好ましい。

【００５９】

［Ａ］重合体が構造単位（ＩＩ）を有する場合、［Ａ］重合体における構造単位（ＩＩ）の含有割合の下限としては、［Ａ］重合体を構成する全構造単位に対して、３０モル％が好ましく、４０モル％がより好ましく、５０モル％がさらに好ましい。上記含有割合の上限としては、９０モル％が好ましく、８０モル％がより好ましく、７０モル％がさらに好ましい。構造単位（ＩＩ）の含有割合を上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物の露光光に対する感度、ＬＷＲ性能及び解像性をより高めることができる。

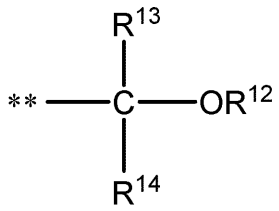
【００６０】

［構造単位（ＩＩＩ）］

構造単位（ＩＩＩ）は、下記式（５）で表される基を含む構造単位である。［Ａ］重合体は、構造単位（ＩＩＩ）をさらに有することにより、当該感放射線性樹脂組成物の露光光に対する感度、ＬＷＲ性能及び解像性をより向上させることができる。

【００６１】

【化８】



（５）

【００６２】

上記式（５）中、Ｒ^{12}は、水素原子又は炭素数１～２０の１価の有機基である。Ｒ^{13}及びＲ^{14}は、それぞれ独立して、フッ素原子又は炭素数１～１０の１価のフッ素化炭化水素基である。＊＊は、上記第３構造単位における上記式（５）で表される基以外の部分との結合部位を示す。

【００６３】

本明細書において「有機基」とは、少なくとも１個の炭素原子を含む基を意味する。

【００６４】

Ｒ^{12}で表される炭素数１～２０の１価の有機基としては、例えば炭素数１～２０の１価の炭化水素基、上記炭化水素基の炭素－炭素間に２価のヘテロ原子含有基を含む基（以下、「基（α）」ともいう）、上記炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部を１価のヘテロ原子含有基で置換した基（以下、「基（β）」ともいう）、上記基（α）が有する水素原子の一部又は全部を１価のヘテロ原子含有基で置換した基（以下、「基（γ）」ともいう）などが挙げられる。

【００６５】

Ｒ^{13}及びＲ^{14}で表される炭素数１～１０の１価のフッ素化炭化水素基としては、例えば炭素数１～１０の１価の炭化水素基が有する少なくとも１個の水素原子をフッ素原子で置換した基などが挙げられる。具体的には、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、トリフルオロプロピル基等の部分フッ素化アルキル基；トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘキサフルオロプロピル基等のパーフルオロアルキル基などが挙げられる。

【００６６】

Ｒ^{12}としては、水素原子が好ましい。

【００６７】

Ｒ^{13}及びＲ^{14}としては、炭素数１～１０の１価のフッ素化炭化水素基が好ましく、炭素数１～１０の１価のパーフルオロアルキル基がより好ましく、トリフルオロメチル基がさらに好ましい。

【００６８】

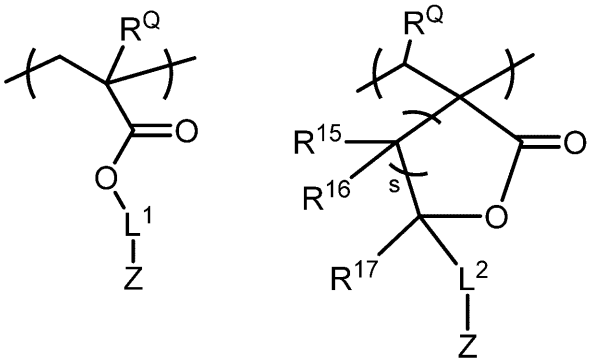
上記式（５）で表される基としては、ヒドロキシビス（パーフルオロアルキル）メチル基が好ましく、ヒドロキシビス（トリフルオロメチル）メチル基がより好ましい。

【００６９】

構造単位（ＩＩＩ）としては、例えば下記式（ＩＩＩ－１）～（ＩＩＩ－２）で表される構造単位（以下、「構造単位（ＩＩＩ－１）～（ＩＩＩ－２）」ともいう）が挙げられる。

【００７０】

【化９】



（III-1）　　（III-2）

【００７１】

上記式（ＩＩＩ－１）及び式（ＩＩＩ－２）中、R^Q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。Ｚは、上記式（５）で表される基である。

【００７２】

上記式（ＩＩＩ－１）中、L^1は、単結合又は炭素数１～２０の２価の有機基である。

【００７３】

上記式（ＩＩＩ－２）中、L^2は、単結合又は炭素数１～２０の２価の有機基である。R^{15}、R^{16}及びR^{17}は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～２０の１価の有機基である。ｓは、１～４の整数である。ｓが２以上の場合、複数のR^{15}は同一又は異なり、複数のR^{16}は同一又は異なり、複数のR^{17}は同一又は異なる。

【００７４】

L^1及びL^2で表される炭素数１～２０の２価の有機基としては、例えば上記式（５）のR^{12}で表される炭素数１～２０の１価の有機基として例示した基から１個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

【００７５】

R^{15}、R^{16}及びR^{17}で表される炭素数１～２０の１価の有機基としては、例えば上記式（５）のR^{12}で表される炭素数１～２０の１価の有機基として例示した基と同様の基などが挙げられる。

【００７６】

上記式（ＩＩＩ－１）におけるR^Qとしては、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。

【００７７】

上記式（ＩＩＩ－２）におけるR^Qとしては、水素原子が好ましい。

【００７８】

L^1としては、炭素数１～２０の２価の炭化水素基が好ましく、炭素数３～２０の２価の脂環式炭化水素基がより好ましい。

【００７９】

L^2としては、炭素数１～２０の２価の炭化水素基が好ましく、炭素数１～２０の２価の鎖状炭化水素基がより好ましい。

【００８０】

R^{15}及びR^{16}としては、水素原子が好ましい。

【００８１】

R^{17}としては、炭素数１～２０の１価の炭化水素基が好ましく、炭素数６～２０の１価の芳香族炭化水素基がより好ましい。

【００８２】

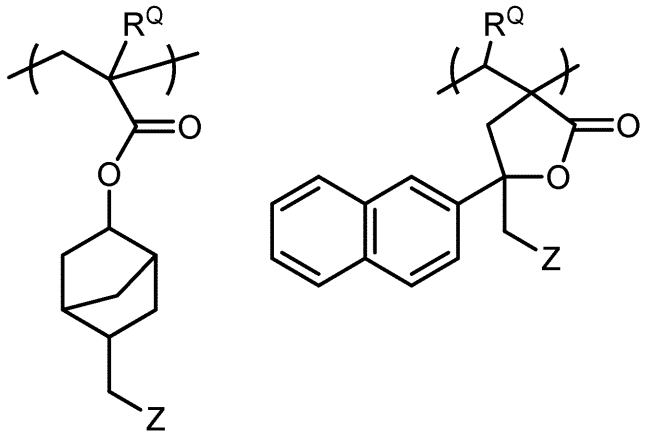
ｓとしては、１が好ましい。

【００８３】

構造単位（ＩＩＩ－１）としては、下記式（ＩＩＩ－１－１）で表される構造単位（以下、「構造単位（ＩＩＩ－１－１）」ともいう）が好ましく、構造単位（ＩＩＩ－２）としては、下記式（ＩＩＩ－２－１）で表される構造単位（以下、「構造単位（ＩＩＩ－２－１）」ともいう）が好ましい。

【００８４】

【化１０】



(III-1-1)　　(III-2-1)

【００８５】

上記式（ＩＩＩ－１－１）及び式（ＩＩＩ－２－１）中、R^Q及びＺは、それぞれ上記式（ＩＩＩ－１）及び式（ＩＩＩ－２）と同義である。

【００８６】

［Ａ］重合体が構造単位（ＩＩＩ）を有する場合、［Ａ］重合体における構造単位（ＩＩＩ）の含有割合の下限としては、［Ａ］重合体を構成する全構造単位に対して、１モル％が好ましく、５モル％がより好ましい。上記含有割合の上限としては、３０モル％が好ましく、２０モル％がより好ましい。構造単位（ＩＩＩ）の含有割合を上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物の露光光に対する感度、ＬＷＲ性能及び解像性をより一層高めることができる。

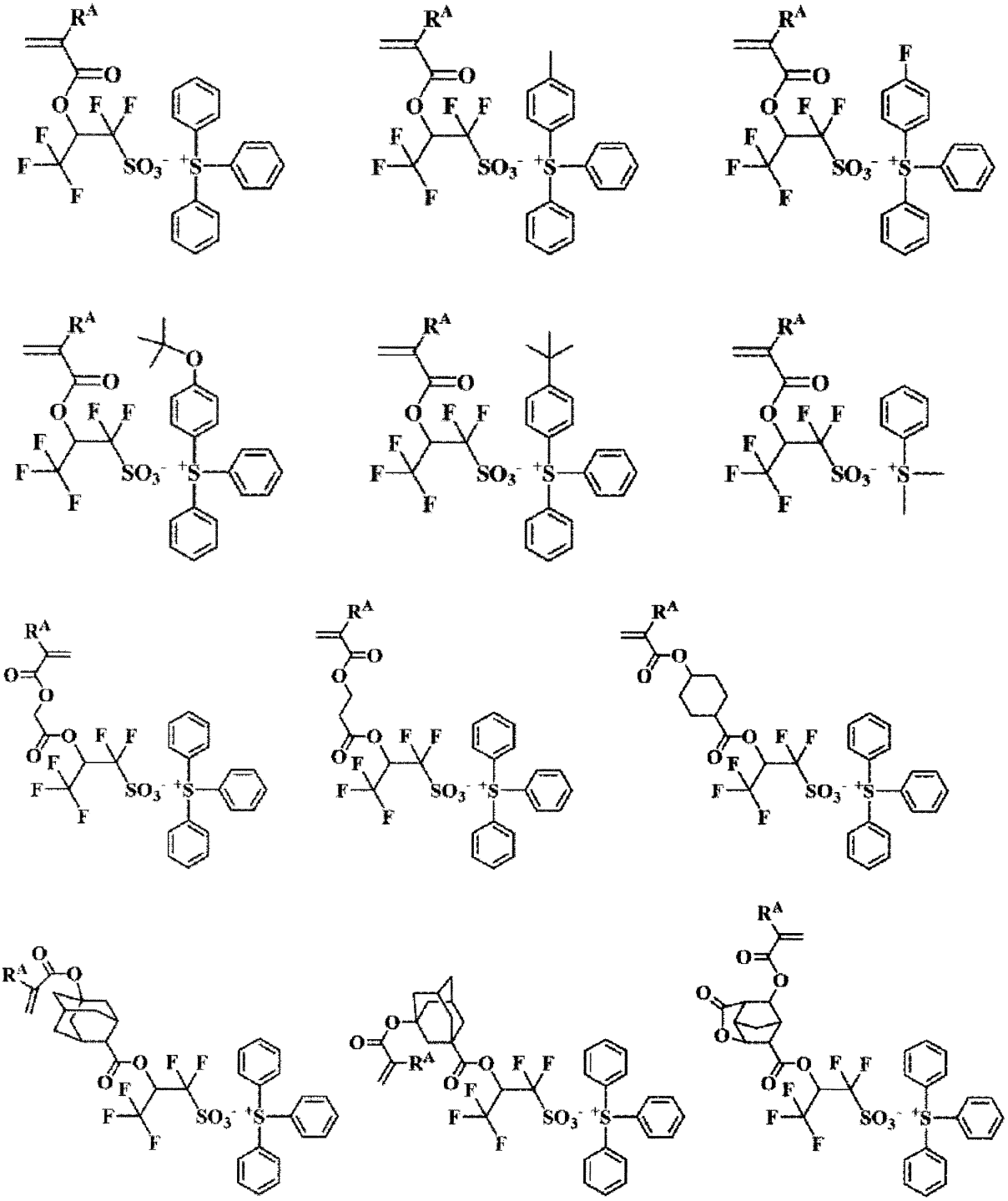
【００８７】

［構造単位（ＩＶ）］

構造単位（ＩＶ）は、露光によりスルホン酸を発生する部分構造を含む構造単位である。［Ａ］重合体は、構造単位（ＩＶ）をさらに有することにより、当該感放射線性樹脂組成物の露光光に対する感度、ＬＷＲ性能及び解像性をより向上させることができる。このような構造単位を与える単量体としては、例えば下記式で表される単量体が挙げられる。なお、下記式におけるR^Aは水素原子又はメチル基である。

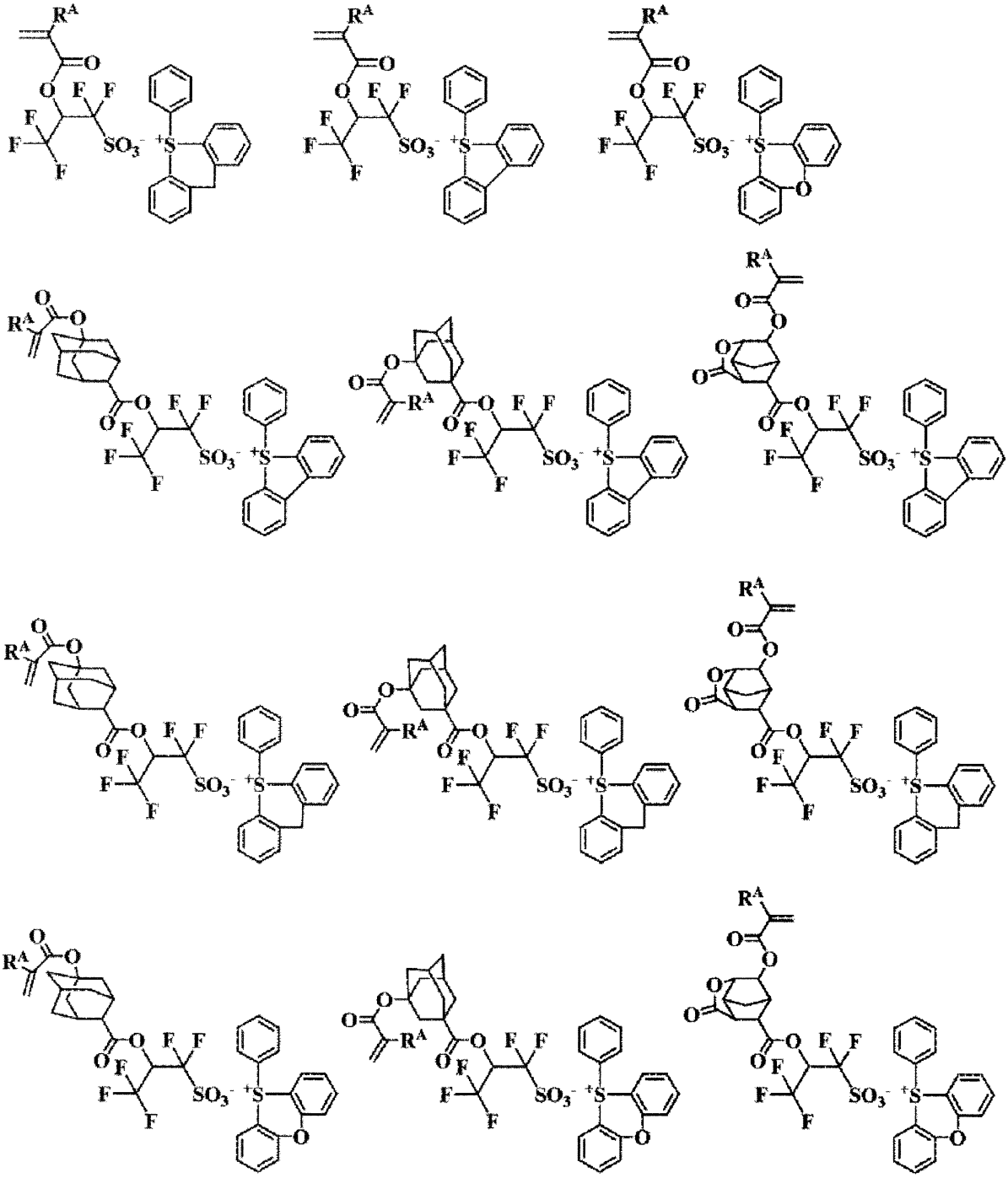
【００８８】

【化１１】



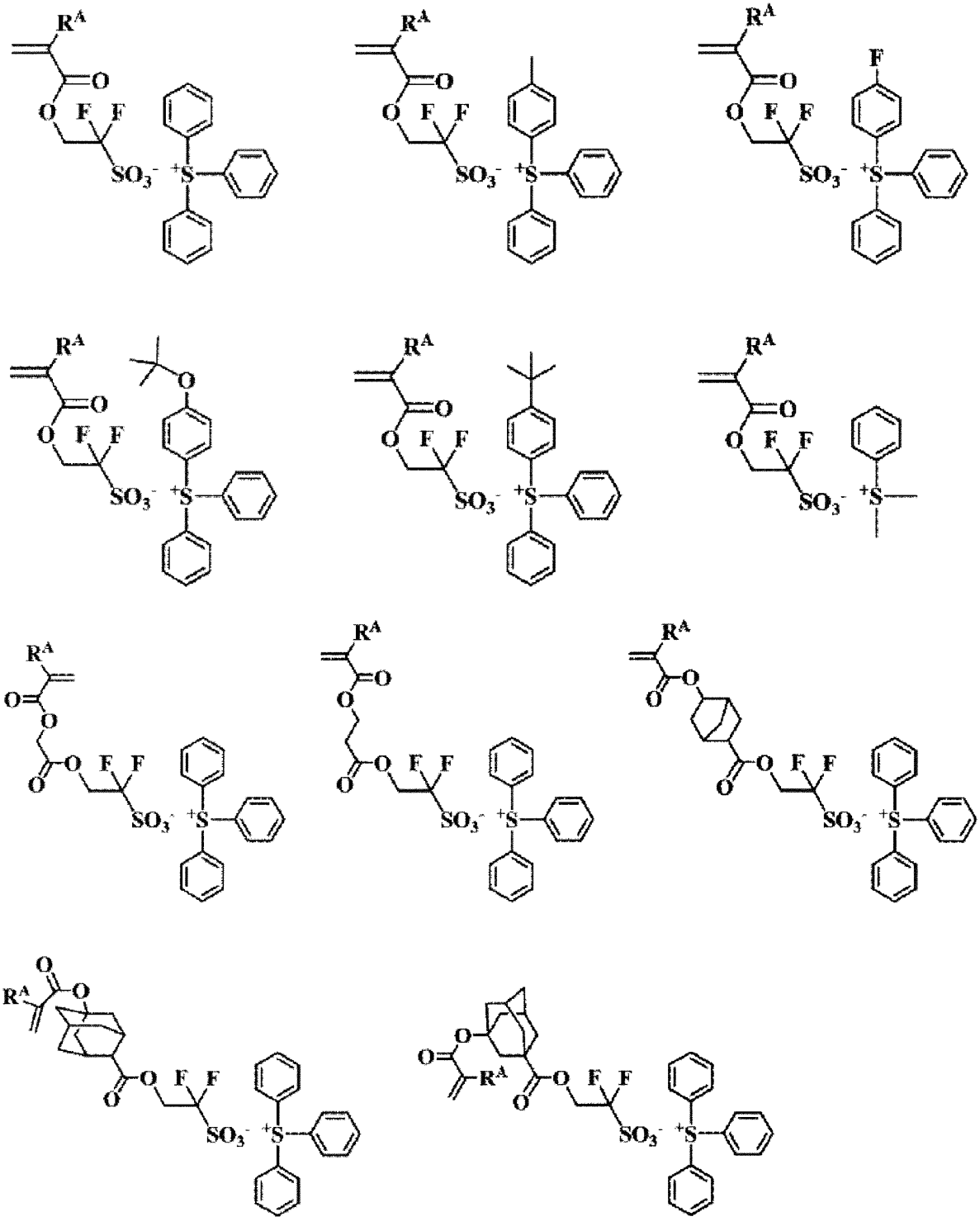
【００８９】

【化１２】



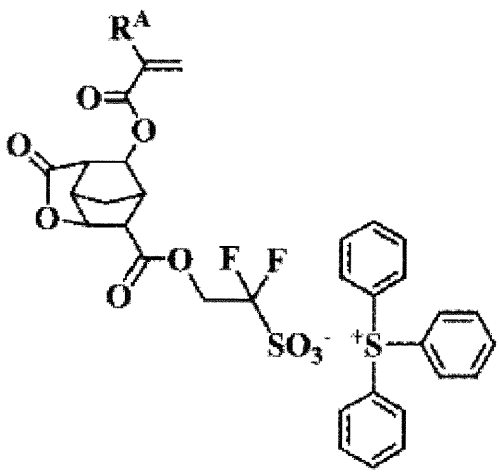
【００９０】

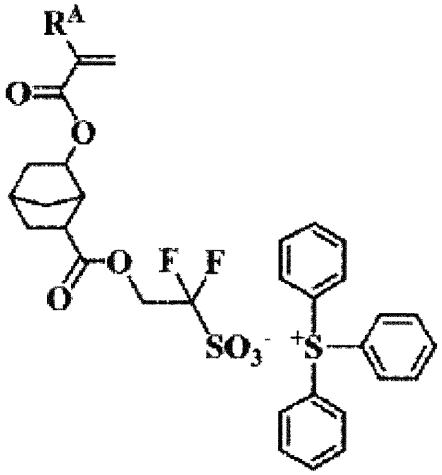
【化１３】



【００９１】

【化１４】





【００９２】

［その他の構造単位］

その他の構造単位としては、例えば上記構造単位（ＩＩＩ）以外のアルコール性水酸基を含む構造単位、ラクトン構造、環状カーボネート構造、スルトン構造又はこれらの組み合わせを含む構造単位などが挙げられる。

【００９３】

［Ａ］重合体がその他の構造単位を有する場合、その他の構造単位の含有割合の上限としては、［Ａ］重合体を構成する全構造単位に対して、２０モル％が好ましく、１０モル％がより好ましい。

【００９４】

当該感放射線性樹脂組成物における［Ａ］重合体の含有割合の下限としては、当該感放射線性樹脂組成物の［Ｄ］有機溶媒以外の全成分に対して、５０質量％が好ましく、７０質量％がより好ましく、８０質量％がさらに好ましい。上記含有割合の上限としては、９９質量％が好ましく、９５質量％がより好ましい。

【００９５】

［Ａ］重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算重量平均分子量（Ｍｗ）の下限としては、１，０００が好ましく、３，０００がより好ましく、４，０００がさらに好ましく、５，０００が特に好ましい。上記Ｍｗの上限としては、５０，０００が好ましく、３０，０００がより好ましく、２０，０００がさらに好ましく、１０，０００が特に好ましい。［Ａ］重合体のＭｗを上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物の塗工性を向上させることができ、その結果、当該感放射線性樹脂組成物の露光光に対する感度、ＬＷＲ性能及び解像性をより向上させることができる。

【００９６】

［Ａ］重合体のＧＰＣによるポリスチレン換算数平均分子量（Ｍｎ）に対するＭｗの比（以下、「分散度」又は「Ｍｗ／Ｍｎ」ともいう）の上限としては、５が好ましく、３がより好ましく、２がさらに好ましく、１．８が特に好ましい。上記比の下限としては、通常１．０であり、１．１が好ましい。

【００９７】

本明細書における重合体のＭｗ及びＭｎは、以下の条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いて測定される値である。

ＧＰＣカラム：東ソー（株）の「Ｇ２０００ＨＸＬ」２本、「Ｇ３０００ＨＸＬ」１本及び「Ｇ４０００ＨＸＬ」１本

カラム温度　：４０℃

溶出溶媒　　：テトラヒドロフラン

流速　　　　：１．０ｍＬ／分

試料濃度　　：１．０質量％
試料注入量　：１００μＬ
検出器　　：示差屈折計
標準物質　　：単分散ポリスチレン

【００９８】

＜［Ｂ］酸発生剤＞

［Ｂ］酸発生剤は、後述する下記式（１－１）又は式（１－２）で表される化合物（以下、「化合物（Ｂ１）」又は「化合物（Ｂ２）」ともいい、これらを総称して「化合物（Ｂ）」ともいう）である。化合物（Ｂ）は、放射線の照射により酸を発生する化合物である。放射線としては、例えば後述する当該レジストパターン形成方法の露光工程における露光光として例示するものと同様のものなどが挙げられる。放射線の照射により化合物（Ｂ）から発生した酸により［Ａ］重合体が有する場合がある構造単位（ＩＩ）に含まれる酸解離性基（ａ）等が解離してカルボキシ基が生じ、露光部と非露光部との間でレジスト膜の現像液への溶解性に差異が生じることにより、レジストパターンを形成することができる。

【００９９】

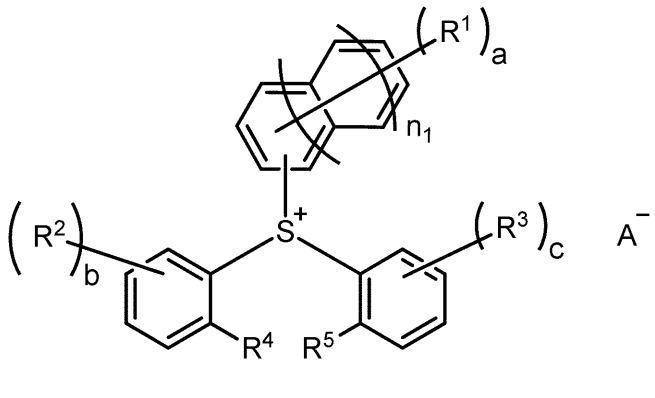
化合物（Ｂ）から発生する酸が［Ａ］重合体が有する場合がある構造単位（ＩＩ）に含まれる酸解離性基（ａ）を解離させる温度の下限としては、８０℃が好ましく、９０℃がより好ましく、１００℃がさらに好ましい。上記温度の上限としては、１３０℃が好ましく、１２０℃がより好ましく、１１０℃がさらに好ましい。酸が酸解離性基（ａ）を解離させる時間の下限としては１０秒が好ましく、１分がより好ましい。上記時間の上限としては、１０分が好ましく、２分がより好ましい。

【０１００】

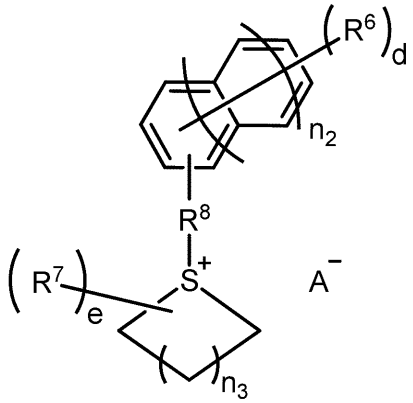
本明細書において、下記式（１－１）又は式（１－２）で表される化合物（Ｂ）におけるA^-で表される部分を「スルホン酸アニオン」といい、A^-で表される部分以外の部分を「感放射線性オニウムカチオン」といい、感放射線性オニウムカチオンのうち、下記式（１－１）における感放射線性オニウムカチオンを「感放射線性オニウムカチオン（１－１）」といい、下記式（１－２）における感放射線性オニウムカチオンを「感放射線性オニウムカチオン（１－２）」という場合がある。

【０１０１】

【化１５】



(1-1)



(1-2)

【０１０２】

上記式（１－１）及び式（１－２）中、A^-は、１価のスルホン酸アニオンである。

【０１０３】

上記式（１－１）中、ａは、０～１１の整数である。ｂは、０～４の整数である。ｃは、０～４の整数である。但し、ａ＋ｂ＋ｃは、１以上である。R^1、R^2及びR^3は、それぞれ独立して、炭素数１～２０の１価の有機基、ヒドロキシ基、ニトロ基又はハロゲン

原子である。但し、R^1、R^2及びR^3のうち少なくとも１つはフッ素原子又は炭素数１～１０の１価のフッ素化炭化水素基である。ａが２以上の場合、複数のR^1は互いに同一又は異なる。ｂが２以上の場合、複数のR^2は互いに同一又は異なる。ｃが２以上の場合、複数のR^3は互いに同一又は異なる。n_1は、０又は１である。R^4及びR^5は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子若しくは炭素数１～１０の１価のフッ素化炭化水素基であるか、又はR^4とR^5とが互いに合わせられ単結合を表す。

【０１０４】

上記式（１－２）中、ｄは、１～１１の整数である。ｅは、０～１０の整数である。ｄが１の場合、R^6は、フッ素原子又は炭素数１～１０の１価のフッ素化炭化水素基である。ｄが２以上の場合、複数のR^6は互いに同一又は異なり、炭素数１～２０の１価の有機基、ヒドロキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子である。但し、複数のR^6のうち少なくとも１つはフッ素原子又は炭素数１～１０の１価のフッ素化炭化水素基である。R^7は、炭素数１～２０の１価の有機基、ヒドロキシ基、ニトロ基又はハロゲン原子である。ｅが２以上の場合、複数のR^7は互いに同一又は異なる。R^8は、単結合又は炭素数１～２０の２価の有機基である。n_2は、０又は１である。n_3は、０～３の整数である。

【０１０５】

R^1、R^2、R^3、R^6及びR^7で表される炭素数１～２０の１価の有機基としては、例えば上記式（５）のR^{12}で表される炭素数１～２０の１価の有機基として例示した基と同様の基などが挙げられる。

【０１０６】

R^1、R^2、R^3、R^6及びR^7で表されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【０１０７】

R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6及びR^7で表される炭素数１～１０の１価のフッ素化炭化水素基としては、例えば上記式（５）のR^{13}及びR^{14}で表される炭素数１～１０の１価のフッ素化炭化水素基として例示した基と同様の基などが挙げられる。

【０１０８】

R^8で表される炭素数１～２０の２価の有機基としては、例えば上記式（５）のR^{12}で表される炭素数１～２０の１価の有機基として例示した基から１個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

【０１０９】

n_1及びn_2としては、露光光に対する感度をより向上できる観点から、０が好ましい。

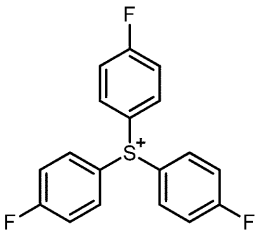
【０１１０】

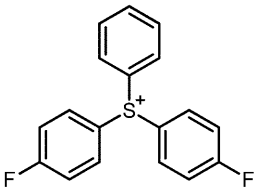
R^1、R^2、R^3、R^6及びR^7としては、フッ素原子又は炭素数１～１０の１価のパーフルオロアルキル基が好ましく、フッ素原子又はトリフルオロメチル基がさらに好ましい。また、露光光に対する感度及びＬＷＲ性能をより向上できる観点から、フッ素原子よりもトリフルオロメチル基が好ましい場合がある。

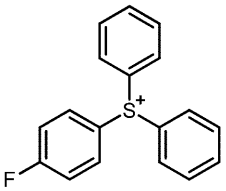
【０１１１】

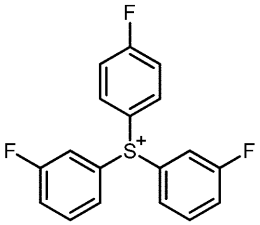
ａとしては、０～４が好ましく、０～３がより好ましく、０～２がさらに好ましい。ｂとしては、０～４が好ましく、０～３がより好ましく、０～２がさらに好ましい。ｃとしては、０～４が好ましく、０～３がより好ましく、０～２がさらに好ましい。ａ＋ｂ＋ｃとしては、１～６が好ましく、１～３がより好ましい。また、ａ＋ｂ＋ｃとしては、１、２及び３の順で露光光に対する感度が向上する場合がある。ａ＋ｂ＋ｃが２の場合、ａ＝０かつｂ＝ｃ＝１であることが好ましい。ａ＋ｂ＋ｃが３の場合、ａ＝ｂ＝ｃ＝１であるか、又はａ＝３かつｂ＝ｃ＝０であることが好ましい。ａ＋ｂ＋ｃが４の場合、ａ＝０かつｂ＝ｃ＝２であることが好ましい。ａ＋ｂ＋ｃが５の場合、ａ＝１かつｂ＝ｃ＝２であるか、又はａ＝５かつｂ＝ｃ＝０であることが好ましい。ａ＋ｂ＋ｃが６の場合、ａ＝ｂ＝ｃ＝２であるか、又はａ＝０かつｂ＝ｃ＝３であることが好ましい。ａ＋ｂ＋ｃが７以上の場合、ａ、ｂ及びｃがいずれも１以上であることが好ましい。

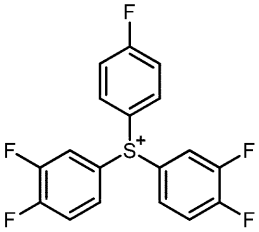
【０１１２】
Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]の少なくとも１つは、スルホニウムカチオン（Ｓ[+]）に対してパラ位にあることが好ましい。
【０１１３】
Ｒ[4]及びＲ[5]としては、水素原子又はこれらが互いに合わせられ単結合を表すことが好ましい。
【０１１４】
感放射線性オニウムカチオンとしては、感放射線性オニウムカチオン（１－１）が好ましい。
【０１１５】
感放射線性オニウムカチオン（１－１）としては、例えば下記式（１－１－１）～（１－１－１４）で表される感放射線性オニウムカチオンが挙げられる（以下、「感放射線性オニウムカチオン（１－１－１）～（１－１－１４）」ともいう）。
【０１１６】
【化１６】

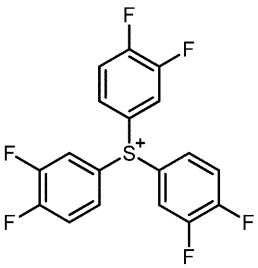

(1-1-1)

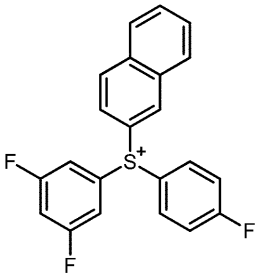

(1-1-2)

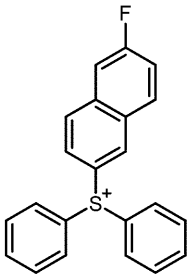

(1-1-3)

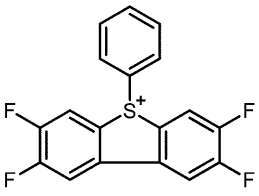

(1-1-4)

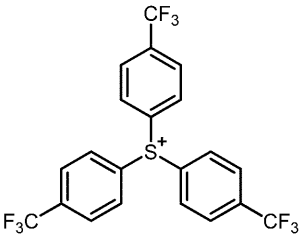

(1-1-5)

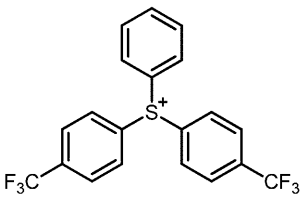

(1-1-6)

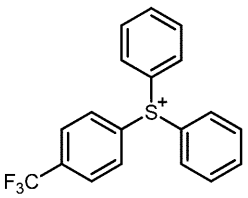

(1-1-7)

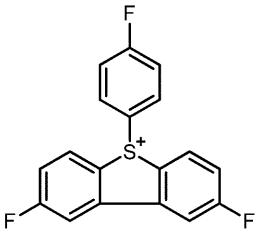

(1-1-8)

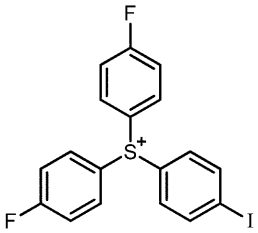

(1-1-9)


(1-1-10)


(1-1-11)

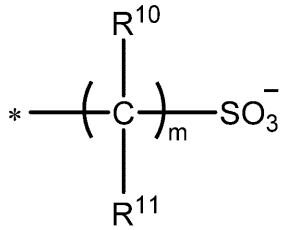

(1-1-12)


(1-1-13)


(1-1-14)

【０１１７】
Ａ[－]で表される１価のスルホン酸アニオンは、環構造を有することが好ましい。スルホン酸アニオンが環構造を有することにより、ＬＷＲ性能をより向上させることができる。

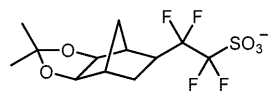
【０１１８】
上記環構造としては、例えば脂環構造、脂肪族複素環構造などが挙げられる。中でも、上記環構造としては、アダマンタン環構造、ノルボルナン環構造又はスルトン環構造が好ましく、ノルボルナン環構造がより好ましい。
【０１１９】
また、A^-で表される１価のスルホン酸アニオンは、下記式（３）で表される部分構造を有することが好ましい。スルホン酸アニオンが下記式（３）で表される部分構造を有することにより、露光光に対する感度、ＬＷＲ性能及び解像性をより向上させることができる。
【０１２０】
【化１７】

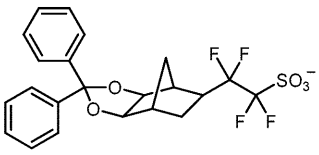


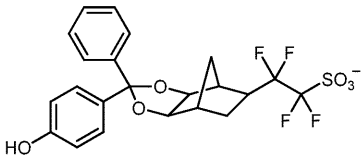
（３）

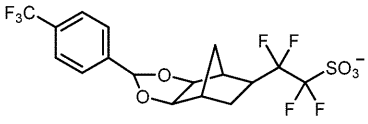
【０１２１】
上記式（３）中、R^{10}及びR^{11}は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数１～２０の１価の炭化水素基又は炭素数１～２０の１価のフッ素化炭化水素基である。但し、R^{10}及びR^{11}のうち少なくとも一方はフッ素原子又は炭素数１～２０の１価のフッ素化炭化水素基である。ｍは、１～１０の整数である。ｍが２以上の場合、複数のR^{10}は互いに同一又は異なり、複数のR^{11}は互いに同一又は異なる。＊は、上記スルホン酸アニオンにおける式（３）で表される構造以外の部分との結合部位を示す。
【０１２２】
R^{10}及びR^{11}で表される炭素数１～２０の１価の炭化水素基としては、例えば上記式（４－１）～式（４－３）のR^X、R^Y、R^Z、R^B、R^C、R^U、R^V又はR^Wで表される炭素数１～２０の１価の炭化水素基として例示した基と同様の基などが挙げられる。
【０１２３】
R^{10}及びR^{11}で表される炭素数１～２０の１価のフッ素化炭化水素基としては、例えば上記式（４－１）～式（４－３）のR^X、R^Y、R^Z、R^B、R^C、R^U、R^V又はR^Wで表される炭素数１～２０の１価の炭化水素基として例示した基が有する少なくとも１個の水素原子をフッ素原子で置換した基などが挙げられる。
【０１２４】
さらに、スルホン酸アニオンは、環状アセタール構造をさらに有することが好ましい。スルホン酸アニオンが環状アセタール骨格を有することにより、露光光に対する感度及びＬＷＲ性能をより向上させることができる。
【０１２５】
スルホン酸アニオンとしては、例えば下記式（Ａ１）～（Ａ１３）で表されるスルホン酸アニオン（以下、「スルホン酸アニオン（Ａ１）～（Ａ１３）」ともいう）などが挙げられる。
【０１２６】

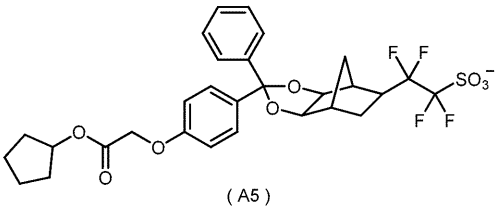
【化１８】

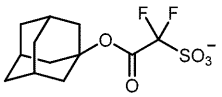

(A1)

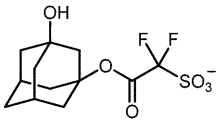

(A2)

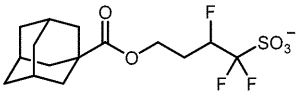

(A3)

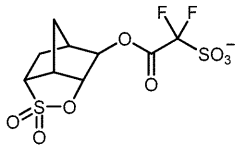

(A4)

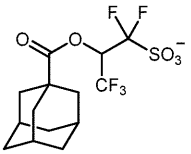

(A5)

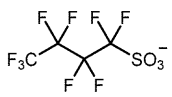

(A6)

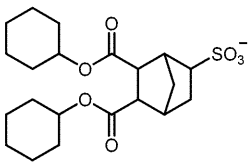

(A7)

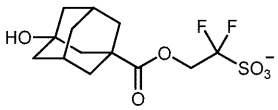

(A8)


(A9)


(A10)


(A11)


(A12)


(A13)

【０１２７】

スルホン酸アニオンとしては、スルホン酸アニオン（Ａ１）～（Ａ１０）又は（Ａ１３）が好ましく、スルホン酸アニオン（Ａ１）～（Ａ５）がより好ましい。

【０１２８】

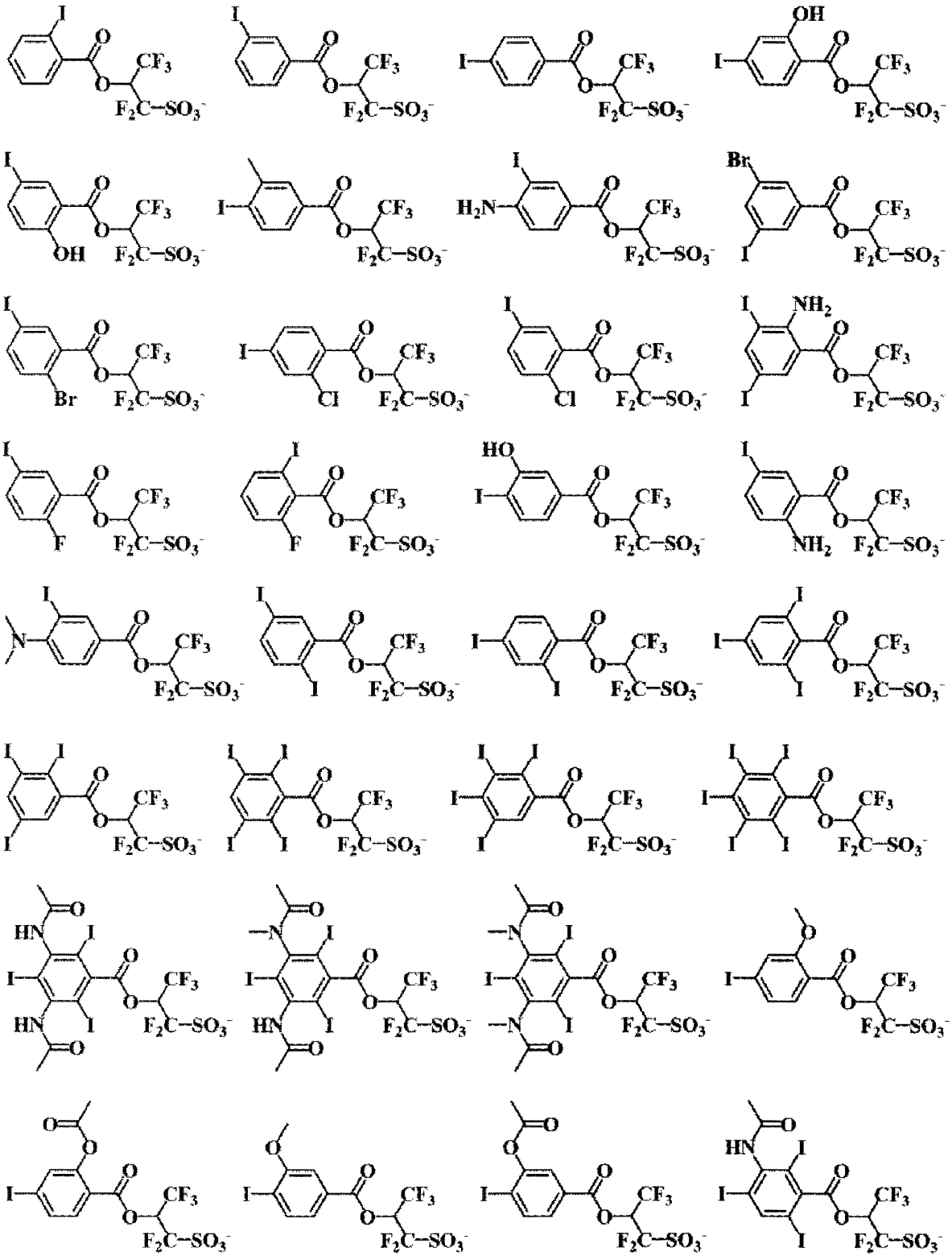
またスルホン酸アニオンが有する環構造は、ヨウ素原子で置換された芳香環構造であることも好ましい。上記芳香環は１～４個のヨウ素原子で置換されていることが好ましく、１～３個のヨウ素原子で置換されていることがより好ましく、２～３個のヨウ素原子で置換されていることが更に好ましい。上記芳香環としてはベンゼン環又はナフタレン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

【０１２９】

ヨウ素原子で置換された芳香環構造を有するスルホン酸アニオンとしては、例えば下記式で表されるスルホン酸アニオンなどが挙げられる。

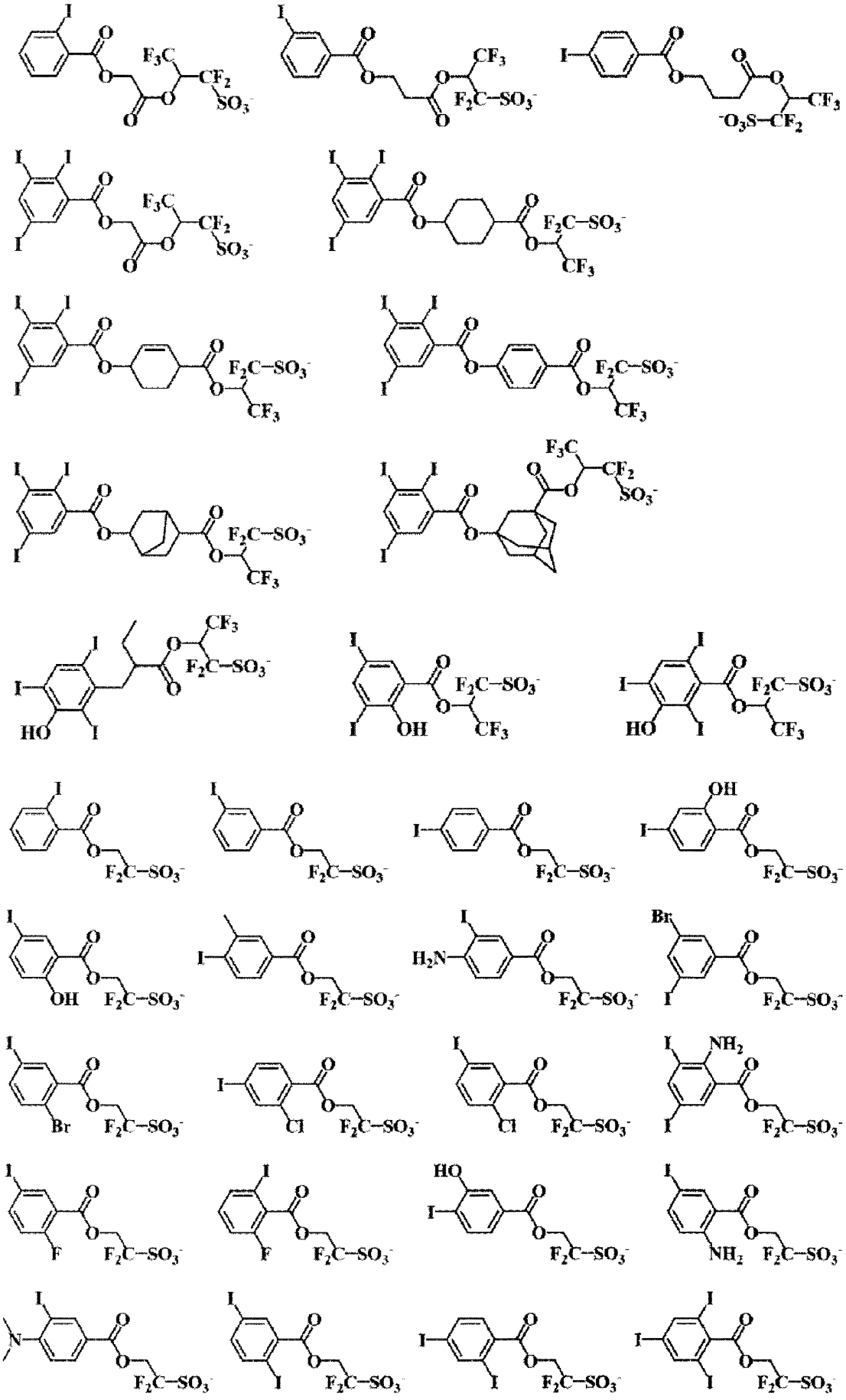
【０１３０】

【化１９】



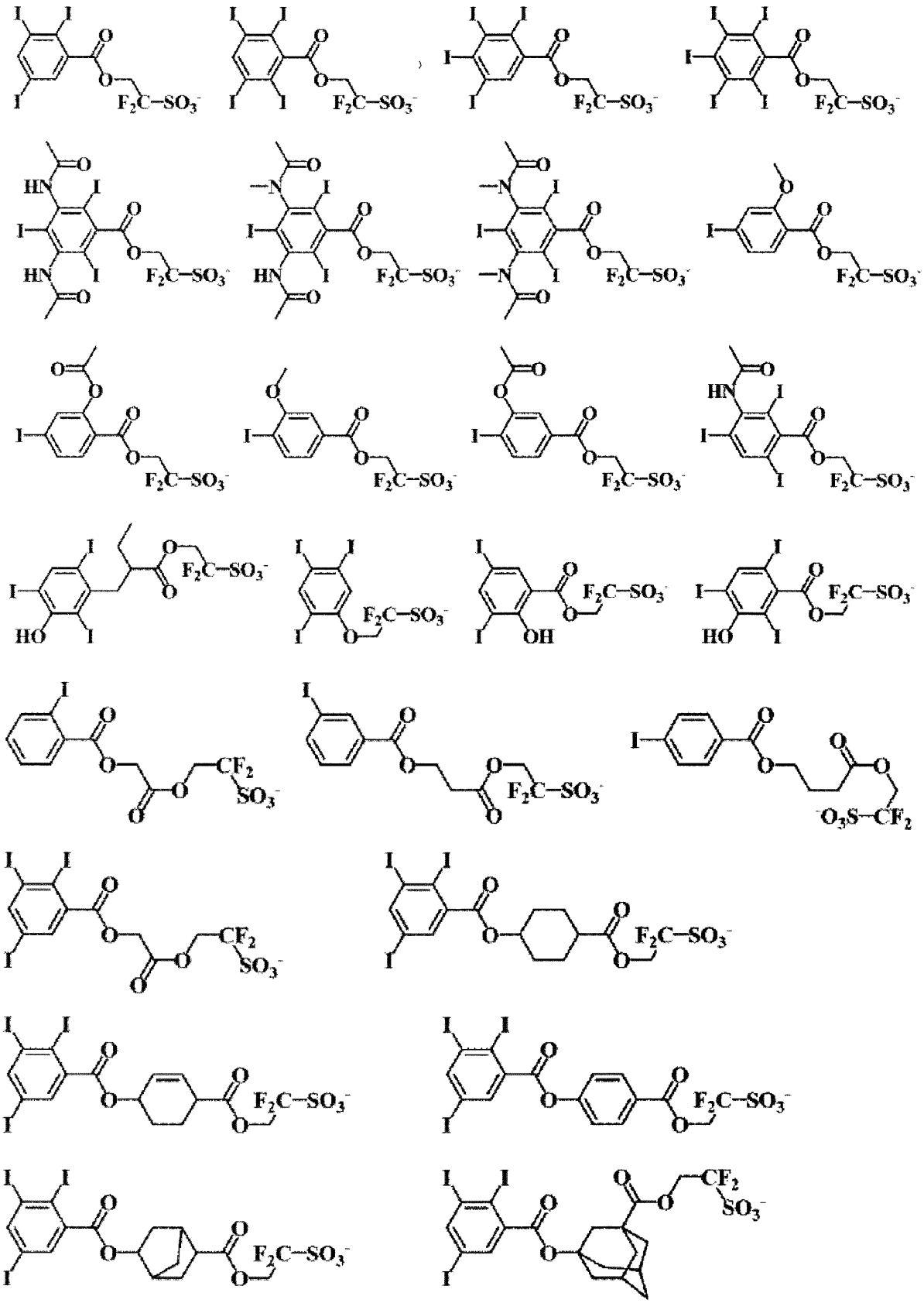
【０１３１】

【化２０】



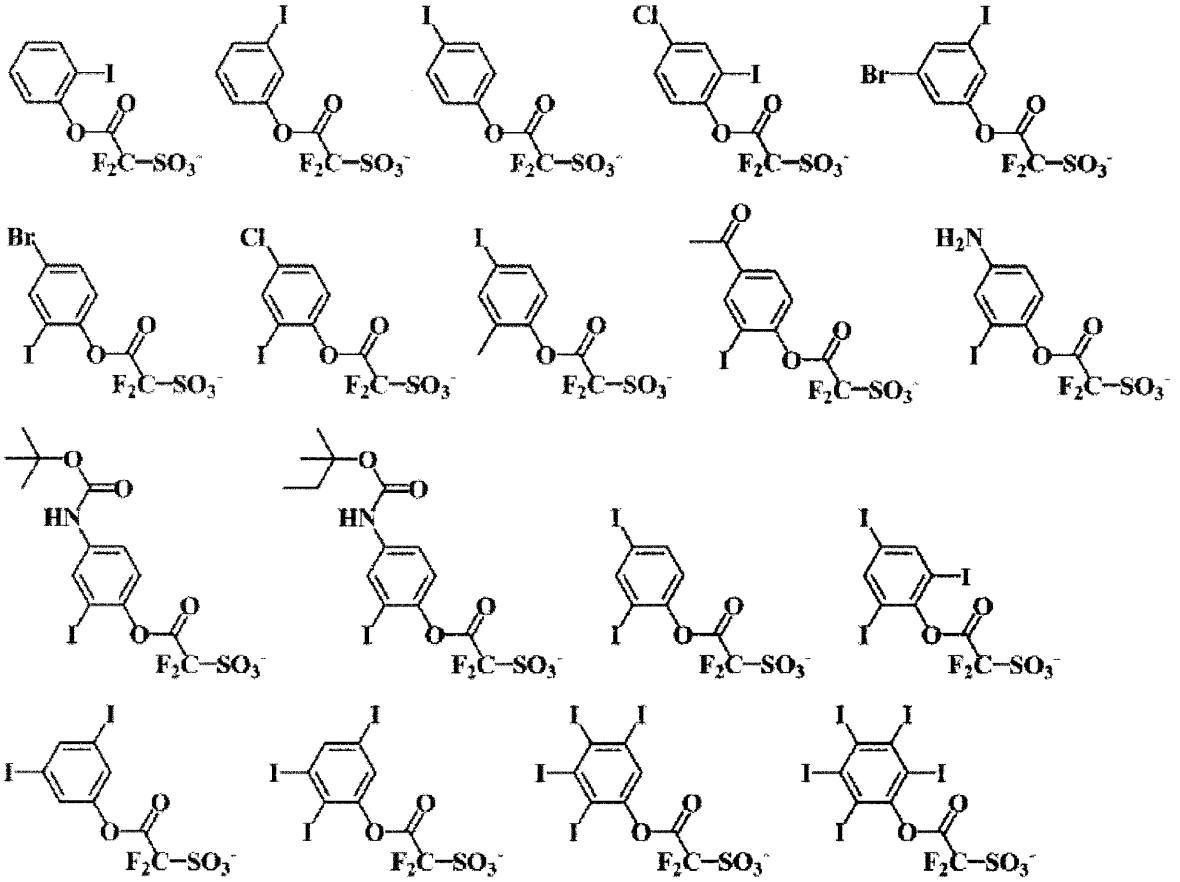
【０１３２】

【化２１】



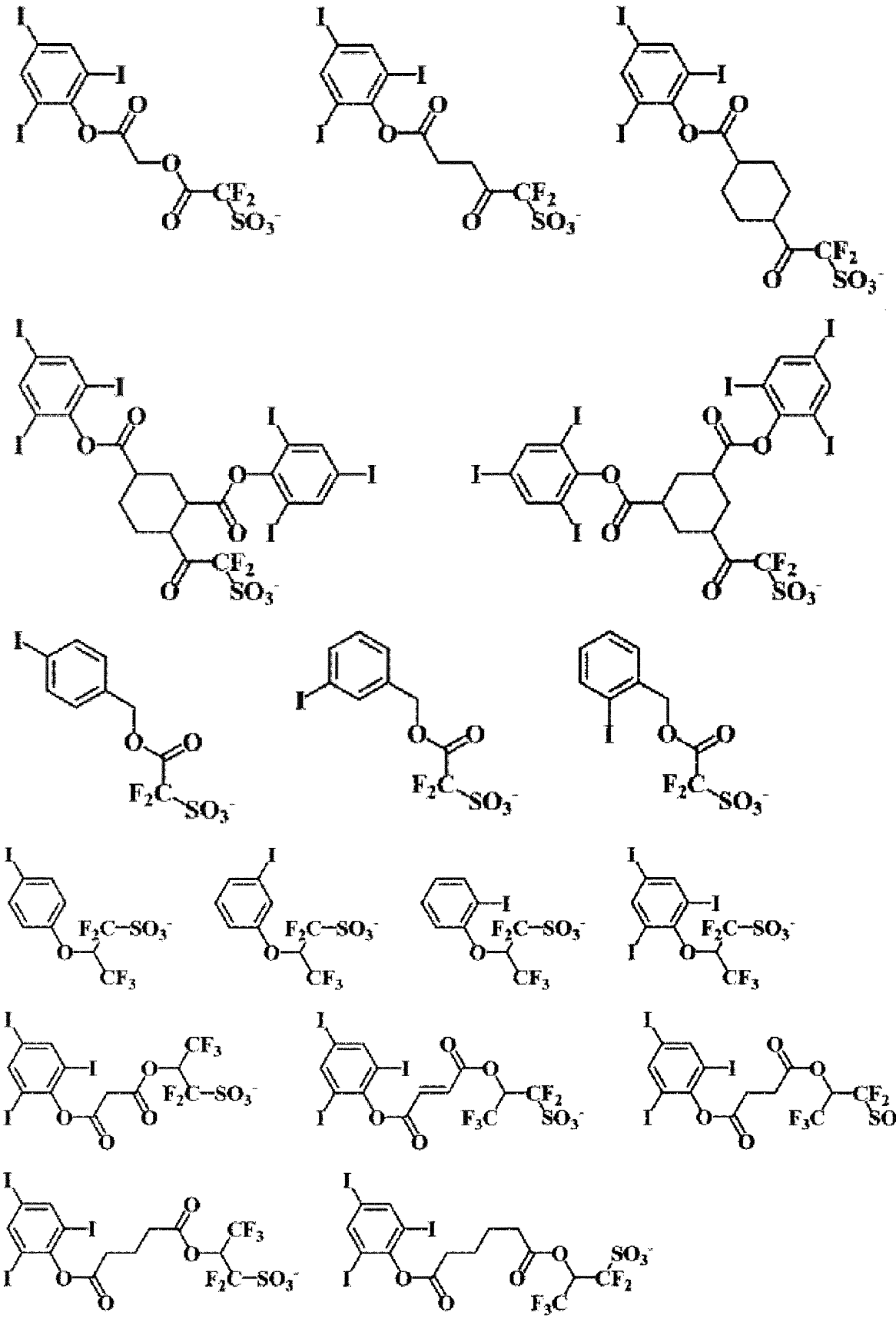
【０１３３】

【化２２】



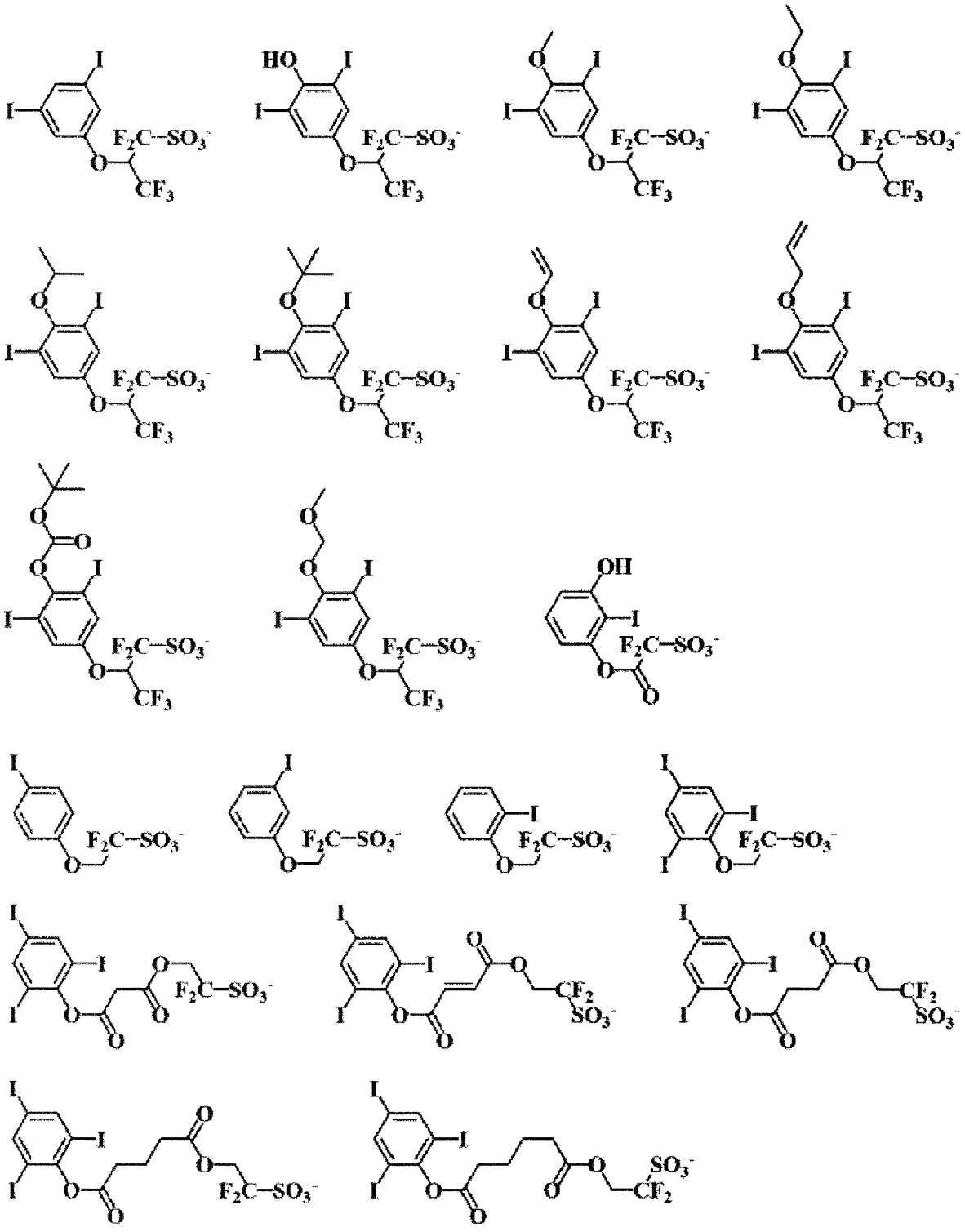
【０１３４】

【化２３】



【０１３５】

【化２４】



【０１３６】

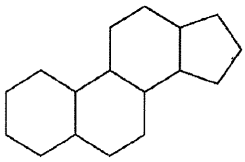
また、スルホン酸アニオンが有する環構造は、ステロイド骨格又は９，１０－エタノアントラセン骨格を含むことも好ましい。

【０１３７】

「ステロイド骨格」とは、３つの６員環と１つの４員環とが縮合した下記式（Ｓｔ）で表される環構造をいう。

【０１３８】

【化２５】



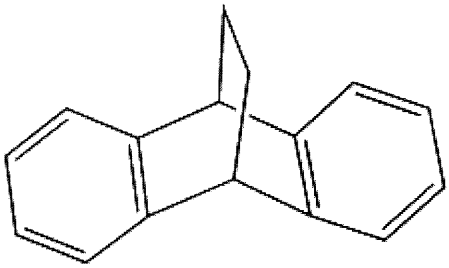
…（Ｓｔ）

【０１３９】

「９，１０－エタノアントラセン骨格」とは、下記式で表される環構造をいう。

【０１４０】

【化２６】

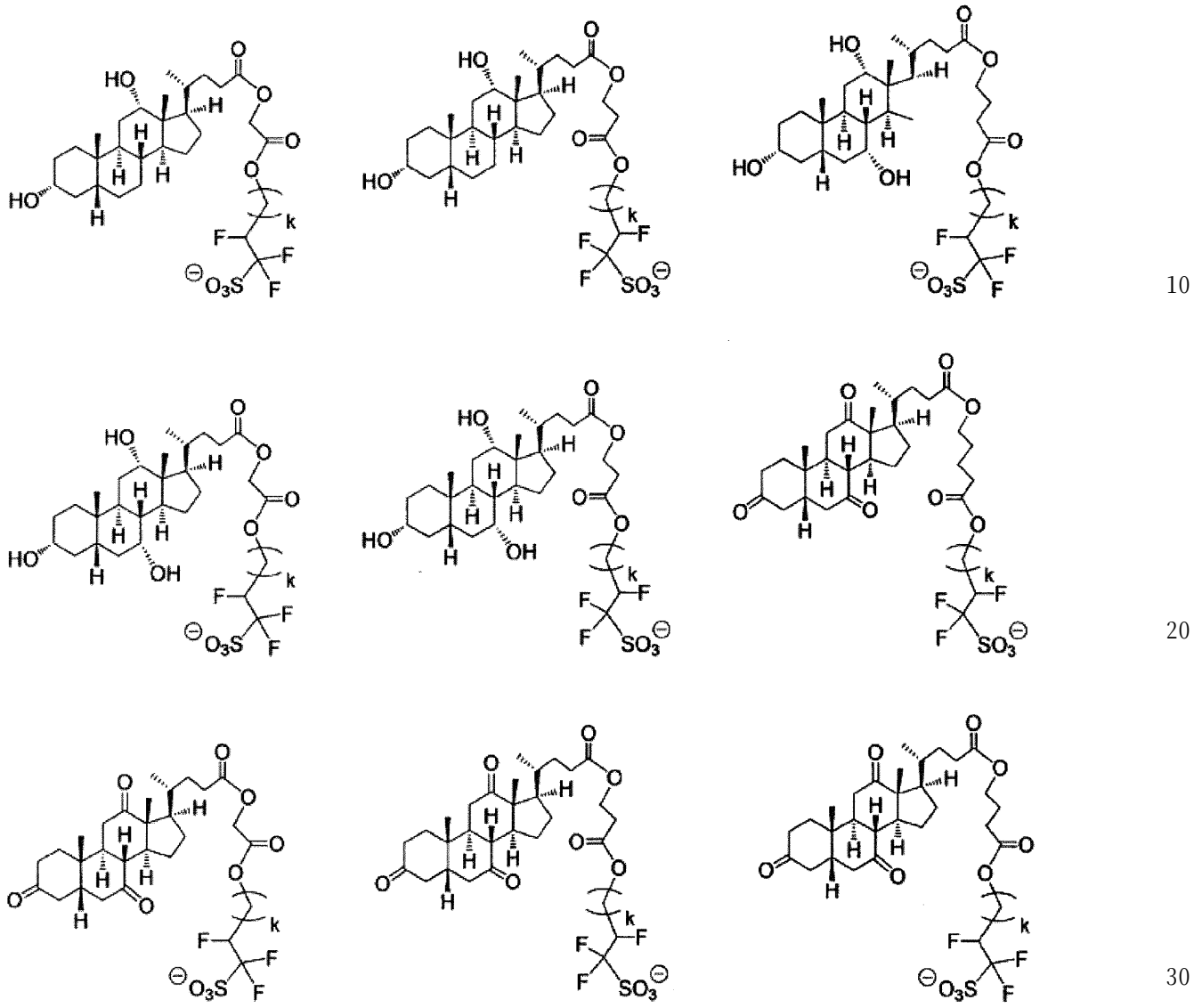


【０１４１】

ステロイド骨格を有するスルホン酸アニオンとしては、例えば下記式で表されるスルホン酸アニオンなどが挙げられる。下記式においてｋは１～５の整数である。

【０１４２】

【化２７】

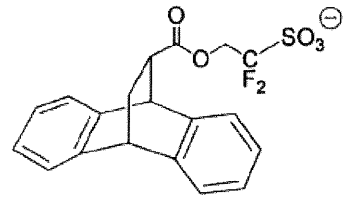
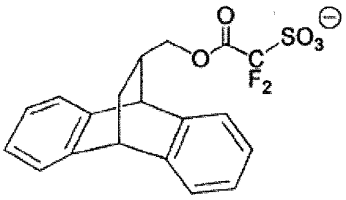
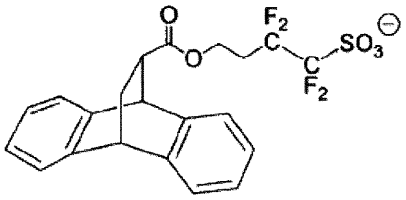
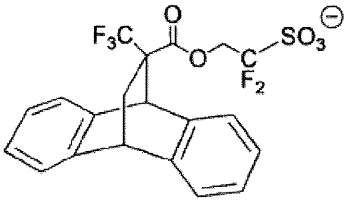
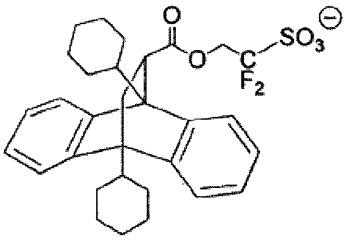
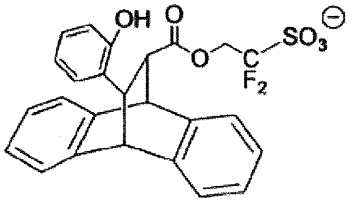
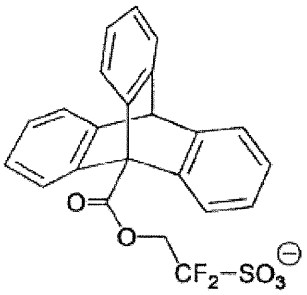
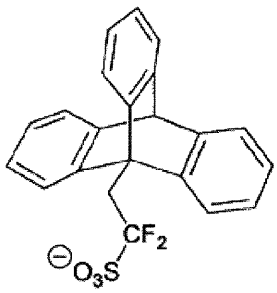
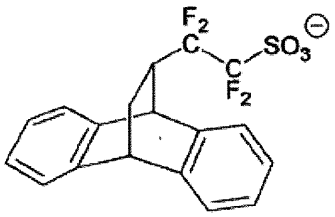
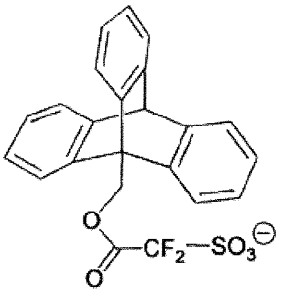
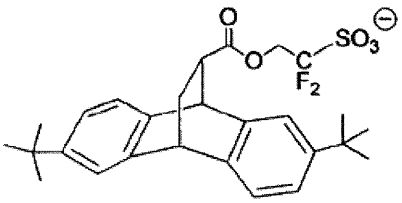
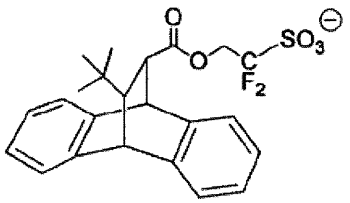


【０１４３】

９，１０－エタノアントラセン骨格を有するスルホン酸アニオンとしては、例えば下記式で表されるスルホン酸アニオンなどが挙げられる。

【０１４４】

【化２８】

【０１４５】

当該感放射線性樹脂組成物における［Ｂ］酸発生剤の含有量の下限としては、［Ａ］重合体１００質量部に対して、５質量部が好ましく、１０質量部がより好ましく、１５質量部がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、６０質量部が好ましく、５５質量部がより好ましく、５０質量部がさらに好ましい。［Ｂ］酸発生剤の含有量を上記範囲とすることにより、露光光に対する感度、ＬＷＲ性能及び解像性をより向上させることができる。

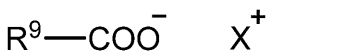
【０１４６】

＜［Ｃ］酸拡散制御剤＞

［Ｃ］酸拡散制御剤は、後述する下記式（２）で表される化合物（以下、「化合物（Ｃ）」ともいう）である。化合物（Ｃ）は、露光により［Ｂ］酸発生剤等から生じる酸のレジスト膜中における拡散現象を制御し、非露光部における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する。

【０１４７】

【化２９】



（２）

【０１４８】

上記式（２）中、R^9は、炭素数１～３０の１価の有機基である。X^+は、１価の感放

射線性オニウムカチオンである。

【０１４９】

Ｒ^{9}で表される炭素数１～３０の１価の有機基としては、例えば炭素数１～３０の１価の炭化水素基、上記炭化水素基の炭素－炭素間に２価のヘテロ原子含有基を含む基（以下、「基（α’）」ともいう）、上記炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部を１価のヘテロ原子含有基で置換した基（以下、「基（β’）」ともいう）、上記基（α’）が有する水素原子の一部又は全部を１価のヘテロ原子含有基で置換した基（以下、「基（γ’）」ともいう）などが挙げられる。中でも、ヒドロキシ基、ハロゲン原子及びハロゲン化炭化水素基よりなる群から選ばれる少なくとも一種のヘテロ原子含有基で置換されたアリール基が好ましく、ヒドロキシ基、フッ素原子、ヨウ素原子及びトリフルオロメチル基よりなる群から選ばれる少なくとも一種のヘテロ原子含有基で置換されたフェニル基がより好ましい。また、ヒドロキシ基、フッ素原子、ヨウ素原子及びトリフルオロメチル基よりなる群から選ばれる少なくとも一種のヘテロ原子含有基で置換されたアリール基を有する炭素数７～３０の１価の有機基も好ましい。

【０１５０】

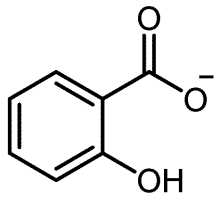
本明細書において、上記式（２）で表される化合物（Ｃ）におけるＲ^{9}－ＣＯＯ$^{-}$で表される部分を「弱酸のアニオン」といい、Ｘ$^{+}$で表される部分を「感放射線性オニウムカチオン」という。

【０１５１】

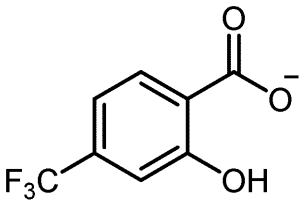
上記弱酸のアニオンとしては、例えば下記式（Ｃ１）～（Ｃ５）で表されるアニオン等が挙げられる。

【０１５２】

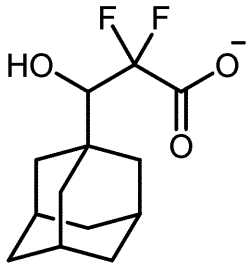
【化３０】



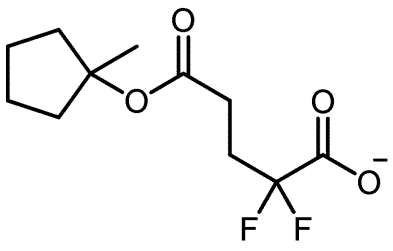
(C1)



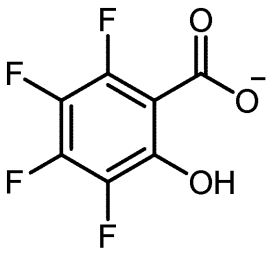
(C2)



(C3)



(C4)



(C5)

【０１５３】

上記感放射線性オニウムカチオンとしては、例えばトリフェニルスルホニウムカチオン、フェニルジベンゾチオフェニウムカチオン、１－ナフチルジフェニルスルホニウムカチオン、２－ナフチルジフェニルスルホニウムカチオン、上記式（１－１）における感放射線性オニウムカチオン、上記式（１－２）における感放射線性オニウムカチオンなどが挙げられる。

【０１５４】

化合物（Ｃ）としては、上記弱酸のアニオンと、上記感放射線性オニウムカチオンとを

適宜組み合わせた化合物を用いることができる。
【０１５５】
当該感放射線性樹脂組成物における［Ｃ］酸拡散制御剤の含有割合の下限としては、［Ｂ］酸発生剤１００モル％に対して、１モル％が好ましく、５モル％がより好ましく、１０モル％がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、１００モル％が好ましく、５０モル％がより好ましく、３０モル％がさらに好ましい。［Ｃ］酸拡散制御剤の含有割合を上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物により形成されるレジストパターンの露光光に対する感度、ＬＷＲ性能及び解像性をより向上させることができる。
【０１５６】
＜［Ｄ］有機溶媒＞
当該感放射線性樹脂組成物は、通常、［Ｄ］有機溶媒を含有する。［Ｄ］有機溶媒は、少なくとも［Ａ］重合体、［Ｂ］酸発生剤及び［Ｃ］酸拡散制御剤、並びに必要に応じて含有されるその他の任意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。
【０１５７】
［Ｄ］有機溶媒としては、例えばアルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒、炭化水素系溶媒等が挙げられる。［Ｄ］有機溶媒は、１種又は２種以上を含有することができる。
【０１５８】
アルコール系溶媒としては、例えば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系溶媒、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系溶媒、１，２－プロピレングリコール等の炭素数２～１８の多価アルコール系溶媒、プロピレングリコール－１－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系溶媒などが挙げられる。
【０１５９】
エーテル系溶媒としては、例えばジエチルエーテル、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系溶媒、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系溶媒、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系溶媒などが挙げられる。
【０１６０】
ケトン系溶媒としては、例えばアセトン、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系溶媒、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系溶媒、２，４－ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノンなどが挙げられる。
【０１６１】
アミド系溶媒としては、例えば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系溶媒、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系溶媒などが挙げられる。
【０１６２】
エステル系溶媒としては、例えば酢酸ｎ－ブチル、乳酸エチル等のモノカルボン酸エステル系溶媒、γ－ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン系溶媒、酢酸プロピレングリコール等の多価アルコールカルボキシレート系溶媒、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコール部分エーテルカルボキシレート系溶媒、シュウ酸ジエチル等の多価カルボン酸ジエステル系溶媒、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系溶媒などが挙げられる。

【０１６３】
炭化水素系溶媒としては、例えばｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン等の炭素数５～１２の脂肪族炭化水素系溶媒、トルエン、キシレン等の炭素数６～１６の芳香族炭化水素系溶媒などが挙げられる。
【０１６４】
［Ｄ］有機溶媒としては、アルコール系溶媒及び／又はエステル系溶媒が好ましく、炭素数３～１９の多価アルコール部分エーテル系溶媒及び／又は多価アルコール部分エーテルカルボキシレート系溶媒がより好ましく、プロピレングリコール－１－モノメチルエーテル及び／又は酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルがさらに好ましい。
【０１６５】
当該感放射線性樹脂組成物が［Ｄ］有機溶媒を含有する場合、［Ｄ］有機溶媒の含有割合の下限としては、当該感放射線性樹脂組成物に含有される全成分に対して、５０質量％が好ましく、６０質量％がより好ましく、７０質量％がさらに好ましく、８０質量％が特に好ましい。上記含有割合の上限としては、９９．９質量％が好ましく、９９．５質量％が好ましく、９９．０質量％がさらに好ましい。
【０１６６】
＜その他の任意成分＞
その他の任意成分としては、例えば界面活性剤などが挙げられる。当該感放射線性樹脂組成物は、その他の任意成分をそれぞれ１種又は２種以上含有していてもよい。
【０１６７】
＜レジストパターン形成方法＞
当該レジストパターン形成方法は、基板に直接又は間接に感放射線性樹脂組成物を塗工する工程（以下、「塗工工程」ともいう）と、上記塗工工程により形成されたレジスト膜を露光する工程（以下、「露光工程」ともいう）と、上記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）とを備える。
【０１６８】
当該レジストパターン形成方法によれば、上記塗工工程において感放射線性樹脂組成物として上述の当該感放射線性樹脂組成物を用いることにより、露光光に対する感度が良好であり、ＬＷＲ性能及び解像性に優れるレジストパターンを形成することができる。
【０１６９】
以下、当該レジストパターン形成方法が備える各工程について説明する。
【０１７０】
［塗工工程］
本工程では、基板に直接又は間接に感放射線性樹脂組成物を塗工する。これにより基板に直接又は間接にレジスト膜が形成される。
【０１７１】
本工程では、感放射線性樹脂組成物として上述の当該感放射線性樹脂組成物を用いる。
【０１７２】
基板としては、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ェハ等の従来公知のもの等が挙げられる。また、基板に間接に当該感放射線性樹脂組成物を塗工する場合としては、例えば基板上に形成された反射防止膜上に当該感放射線性樹脂組成物を塗工する場合などが挙げられる。このような反射防止膜としては、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などが挙げられる。
【０１７３】
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。塗工した後に、必要に応じて、塗膜中の溶媒を揮発させるため、プレベーク（以下、「ＰＢ」ともいう。）を行ってもよい。ＰＢの温度の下限としては、６０℃が好ましく、８０℃がより好ましい。上記温度の上限としては、１５０℃が好ましく、１４０℃がより好ましい。ＰＢの時間の下限としては、５秒が好ましく、１０秒がより好まし

い。上記時間の下限としては、６００秒が好ましく、３００秒がより好ましい。形成されるレジスト膜の平均厚みの下限としては、１０ｎｍが好ましく、２０ｎｍがより好ましい。上記平均厚みの上限としては、１，０００ｎｍが好ましく、５００ｎｍがより好ましい。

【０１７４】

［露光工程］

本工程では、上記塗工工程により形成された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）露光光を照射することにより行う。露光光としては、目的とするパターンの線幅等に応じて、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線等の荷電粒子線などが挙げられる。これらの中でも、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（波長１３．５ｎｍ）又は電子線がより好ましく、ＡｒＦエキシマレーザー光、ＥＵＶ又は電子線がさらに好ましく、ＥＵＶ又は電子線が特に好ましい。

【０１７５】

上記露光の後、ポストエクスポージャーベーク（以下、「ＰＥＢ」ともいう）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［Ｂ］酸発生剤等から発生した酸による［Ａ］重合体等が有す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、露光部と非露光部とで現像液に対する溶解性の差異を増大させることができる。ＰＥＢの温度の下限としては、５０℃が好ましく、８０℃がより好ましく、１００℃がさらに好ましい。上記温度の上限としては、１８０℃が好ましく、１３０℃がより好ましい。ＰＥＢの時間の下限としては、５秒が好ましく、１０秒がより好ましく、３０秒がさらに好ましい。上記時間の上限としては、６００秒が好ましく、３００秒がより好ましく、１００秒がさらに好ましい。

【０１７６】

［現像工程］

本工程では、上記露光されたレジスト膜を現像する。これにより、所定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、有機溶媒現像であってもよい。

【０１７７】

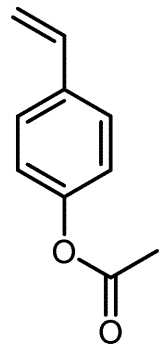
アルカリ現像の場合、現像に用いる現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（以下、「ＴＭＡＨ」ともいう）、ピロール、ピペリジン、コリン、１，８－ジアザビシクロ－［５．４．０］－７－ウンデセン、１，５－ジアザビシクロ－［４．３．０］－５－ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも１種を溶解したアルカリ水溶液等が挙げられる。これらの中で、ＴＭＡＨ水溶液が好ましく、２．３８質量％ＴＭＡＨ水溶液がより好ましい。

【０１７８】

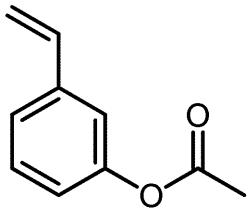
有機溶媒現像の場合、現像液としては、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒等の有機溶媒、上記有機溶媒を含有する溶液等が挙げられる。上記有機溶媒としては、例えば上述の感放射線性樹脂組成物の［Ｄ］有機溶媒として例示した溶媒の１種又は２種以上等が挙げられる。これらの中でも、エステル系溶媒又はケトン系溶媒が好ましい。エステル系溶媒としては、酢酸エステル系溶媒が好ましく、酢酸ｎ－ブチルがより好ましい。ケトン系溶媒としては、鎖状ケトンが好ましく、２－ヘプタノンがより好ましい。現像液中の有機溶媒の含有量の下限としては、８０質量％が好ましく、９０質量％がより好ましく、９５質量％がさらに好ましく、９９質量％が特に好ましい。現像液中の有機溶媒以外の成分としては、例えば水、シリコーンオイル等

が挙げられる。
【０１７９】
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塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）等が挙げられる。
【０１８０】
当該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。
【実施例】
【０１８１】
以下、本発明を実施例に基いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例における物性値は下記のようにして測定した。
【０１８２】
［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、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により、東ソー（株）ＧＰＣカラム（「Ｇ２０００ＨＸＬ」２本、「Ｇ３０００ＨＸＬ」１本、及び「Ｇ４０００ＨＸＬ」１本）を使用し、以下の条件により測定した。また、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は、Ｍｗ及びＭｎの測定結果より算出した。
溶出溶媒　：テトラヒドロフラン
流量　　：１．０ｍＬ／分
試料濃度　：１．０質量％
試料注入量：１００μＬ
カラム温度：４０℃
検出器　　：示差屈折計
標準物質　：単分散ポリスチレン
【０１８３】
［構造単位の含有割合］
重合体における各構造単位の含有割合は、核磁気共鳴装置（日本電子（株）の「ＪＮＭ－Ｄｅｌｔａ４００」）を用いた^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析により測定した。
【０１８４】
＜［Ａ］重合体の合成＞
下記式（Ｍ－１）～（Ｍ－１１）で表される単量体（以下、「単量体（Ｍ－１）～（Ｍ－１１）」ともいう）を［Ａ］重合体の合成に用いた。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し、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。
【０１８５】

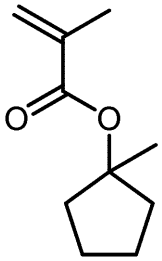
【化３１】



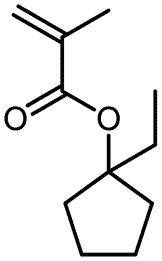
（Ｍ-１）



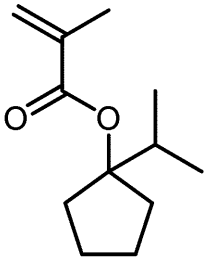
（Ｍ-２）



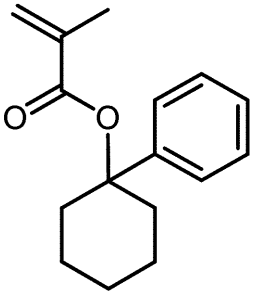
（Ｍ-３）



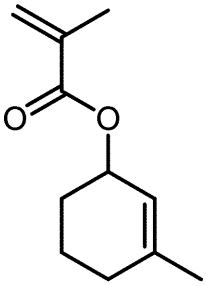
（Ｍ-４）



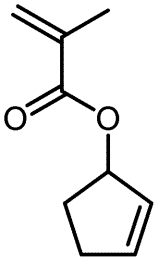
（Ｍ-５）



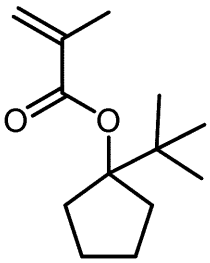
（Ｍ-６）



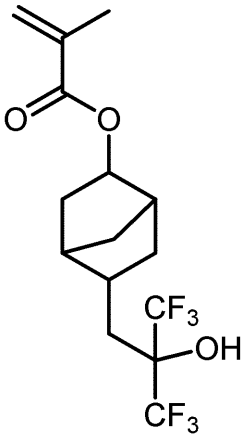
（Ｍ-７）



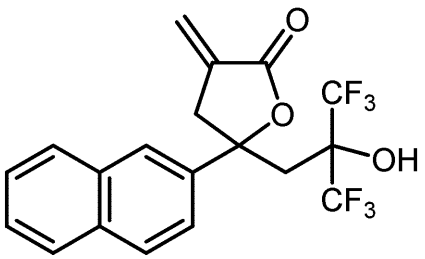
（Ｍ-８）



（Ｍ-９）



（Ｍ-１０）



（Ｍ-１１）

【０１８６】

［合成例１］重合体（Ａ－１）の合成

単量体（Ｍ－１）及び単量体（Ｍ－３）をモル比率が４０／６０となるように１－メトキシ－２－プロパノール（２００質量部）に溶解した。次に、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを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（１００質量部）を加え、攪拌しながら８５℃に加熱した。次に、上記で調製した単量体溶液を３時間かけて滴下し、その後さらに３時間８５℃で加熱し、重合反応を合計６時間実施した。重合反応終了後、重合溶液を室温に冷却した。

【０１８７】

ヘキサン（重合溶液に対して５００質量部）中に冷却した重合溶液を投入し、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、ろ別し、１－メトキシ－２－プロパノール（３００質量部）に溶解した。次に、メタノール（５００質量部）、トリエチルアミン（５０質量部）及び超純水（１０

質量部）を加え、攪拌しながら７０℃で６時間加水分解反応を実施した。加水分解反応終了後、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℃、１２時間乾燥させて白色粉末状の重合体（Ａ－１）を得た。

【０１８８】

重合体（Ａ－１）のＭｗは５，７００であり、Ｍｗ／Ｍｎは１．６１であった。また、^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、重合体（Ａ－１）における単量体（Ｍ－１）及び単量体（Ｍ－３）に由来する各構造単位の含有割合はそれぞれ４１．２モル％及び５８．８モル％であった。

【０１８９】

［合成例２～９］重合体（Ａ－２）～（Ａ－９）の合成

下記表１に示す種類及び使用割合の単量体を用いたこと以外は、合成例１と同様にして重合体（Ａ－２）～（Ａ－９）を合成した。

【０１９０】

【表１】

	重合体	構造単位(I)を与える単量体			構造単位(II)を与える単量体			構造単位(III)を与える単量体			Mw	Mw/Mn
		種類	使用量（モル%）	構造単位含有割合（モル%）	種類	使用量（モル%）	構造単位含有割合（モル%）	種類	使用量（モル%）	構造単位含有割合（モル%）		
合成例	A-1	M-1[a]	40	41.2	M-3	60	58.8	－	－	－	5700	1.61
	A-2	M-1[a]	40	42.3	M-4	60	57.7	－	－	－	5800	1.64
	A-3	M-1[a]	30	33.1	M-5	60	56.8	－	－	－	6100	1.65
		M-2[a]	10	10.1								
	A-4	M-1[a]	40	41.9	M-6	60	58.1	－	－	－	6200	1.50
	A-5	M-1[a]	40	39.9	M-7	60	60.1	－	－	－	5500	1.54
	A-6	M-1[a]	40	40.1	M-8	60	59.9	－	－	－	5400	1.53
	A-7	M-1[a]	40	43.2	M-9	60	56.8	－	－	－	6000	1.67
	A-8	M-1[a]	30	30.4	M-3	60	58.2	M-10	10	11.4	6900	1.70
	A-9	M-1[a]	30	30.2	M-3	60	59.1	M-11	10	10.7	6800	1.65

a:ヒドロキシスチレン単位として存在

【０１９１】

＜［Ｂ］酸発生剤の合成＞

［合成例１０］酸発生剤（Ｂ－１）の合成

反応容器にビス（４－フルオロフェニル）スルホキシド４０．３ｍｍｏｌ、テトラヒドロフラン２９０ｇを加えた。０℃で攪拌後、クロロトリメチルシラン１２１ｍｍｏｌを滴下した。続けて、４－フルオロフェニルマグネシウムブロマイド１２１ｍｍｏｌを滴下した。室温で１時間攪拌後、２Ｍ塩酸水溶液を加えたのち、水層を分離した。得られた水層をジエチルエーテルで洗浄し、ジクロロメタンで有機層を抽出した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーで精製することで、下記式（Ｓ－１）で表される化合物（以下、「ブロマイド塩（Ｓ－１）」ともいう）を得た。

【０１９２】

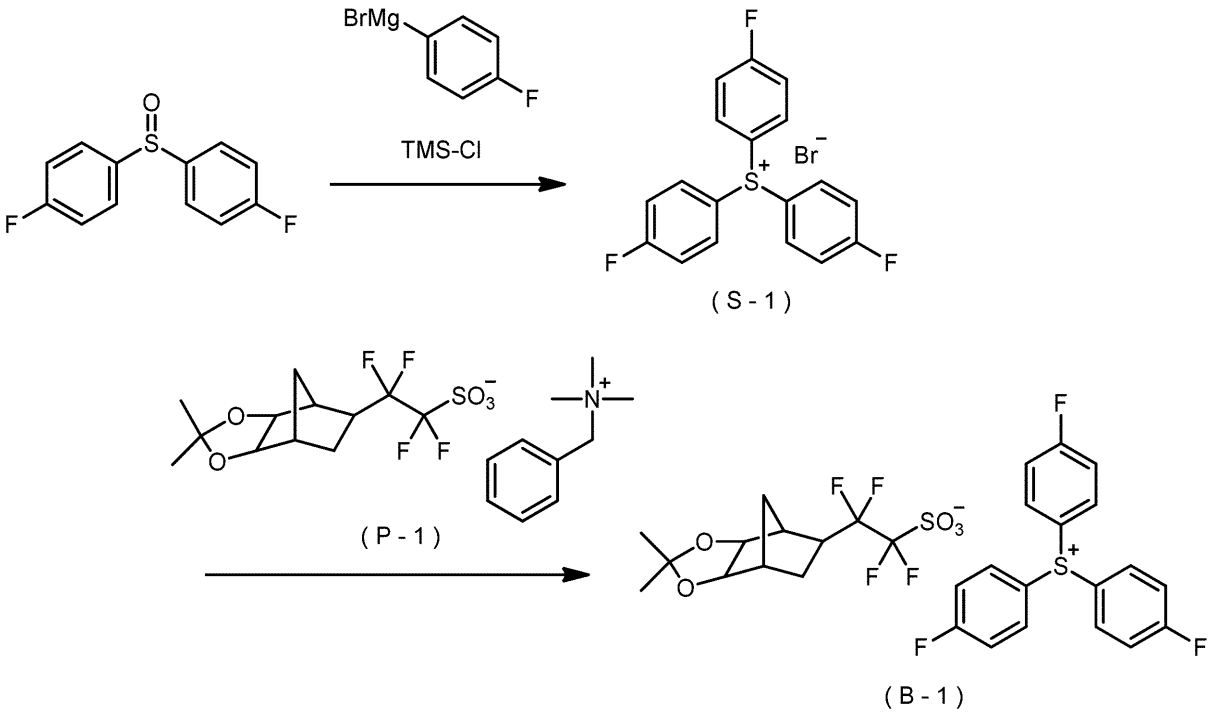
反応溶液に上記で得られたブロマイド塩（Ｓ－１）を２０．０ｍｍｏｌ、下記式（Ｐ－１）で表されるアンモニウム塩を２０．０ｍｍｏｌ、ジクロロメタン１５０ｇ、超純水１５０ｇを加えた。室温で２時間攪拌した後、有機層を分離した。得られた有機層を超純水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーで精製することで下記式（Ｂ－１）で表される化合物（以下、「酸発生剤（Ｂ－１）」ともいう）を得た。

【０１９３】

酸発生剤（Ｂ－１）の合成スキームを以下に示す。

【０１９４】

【化３２】



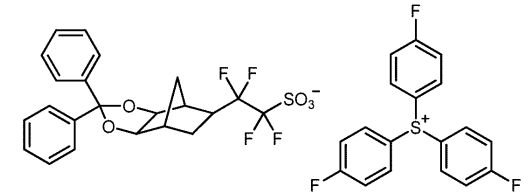
【０１９５】

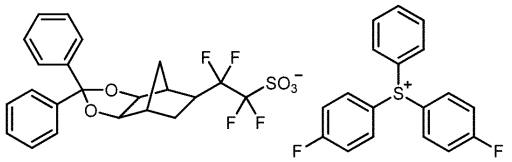
［合成例１１～３４］酸発生剤（Ｂ－２）～（Ｂ－２５）の合成

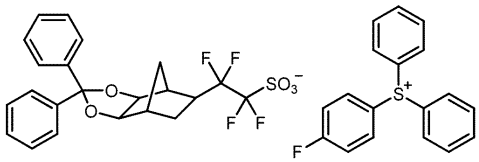
前駆体を適宜選択したこと以外は合成例１０と同様にして、下記式（Ｂ－２）～（Ｂ－２５）で表される化合物（以下、「酸発生剤（Ｂ－２）～（Ｂ－２５）」ともいう）を合成した。

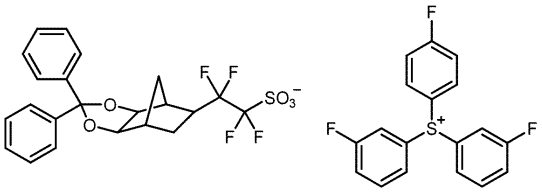
【０１９６】

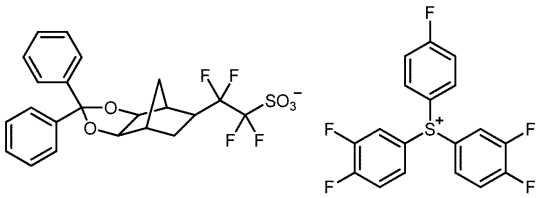
【化３３】

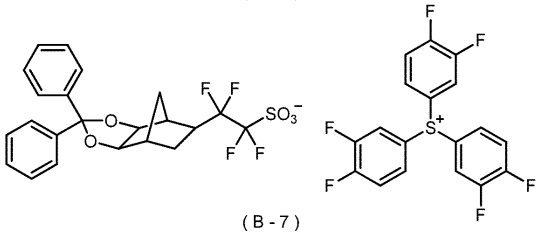

(B-2)

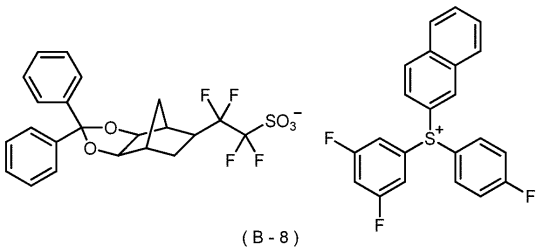

(B-3)

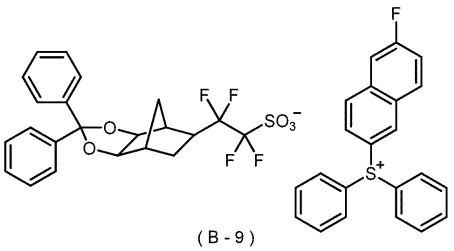

(B-4)

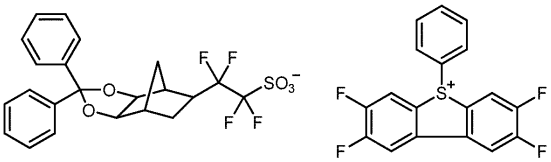

(B-5)

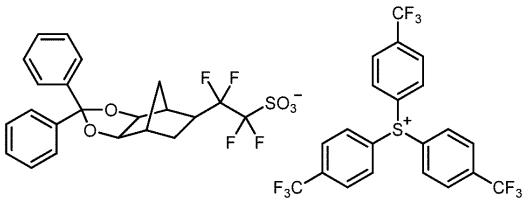

(B-6)

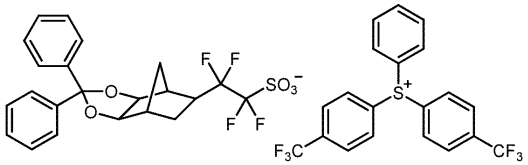

(B-7)

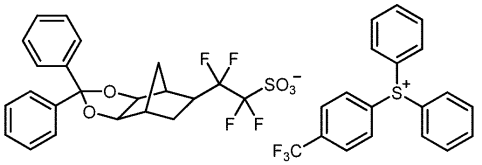

(B-8)

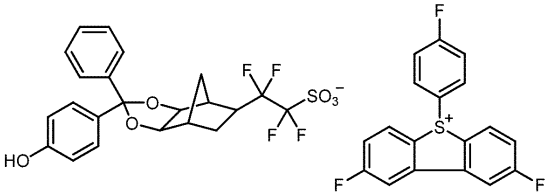

(B-9)

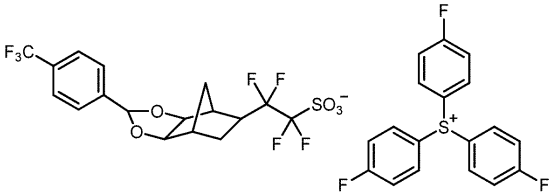

(B-10)

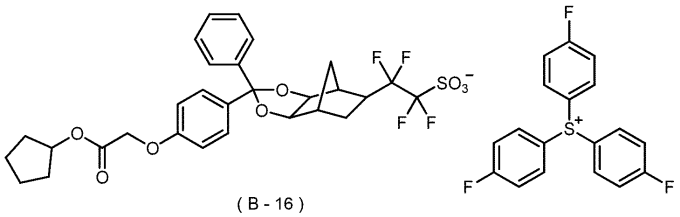

(B-11)


(B-12)


(B-13)

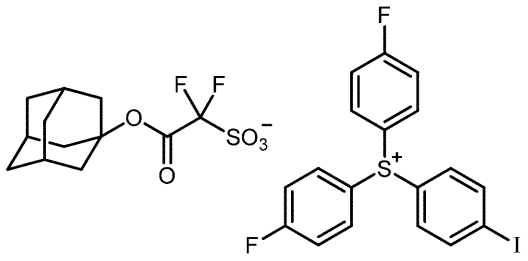

(B-14)


(B-15)

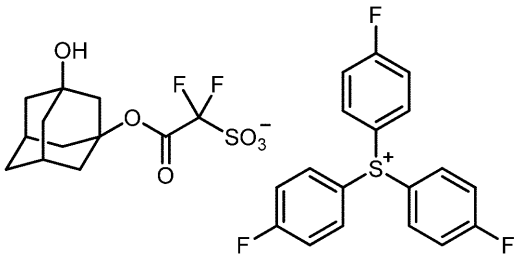

(B-16)

【０１９７】

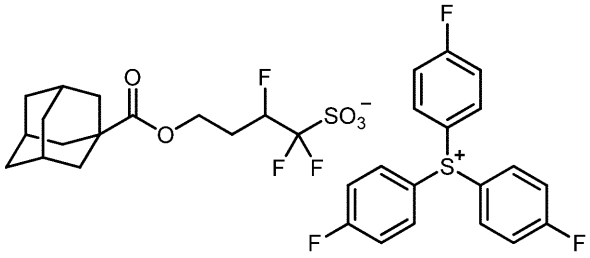
【化３４】



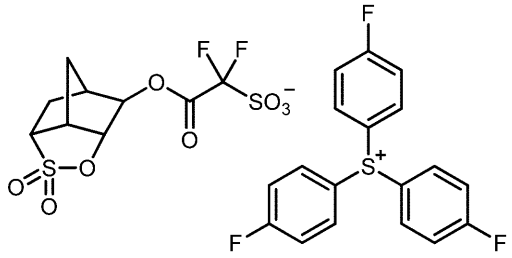
(B-17)



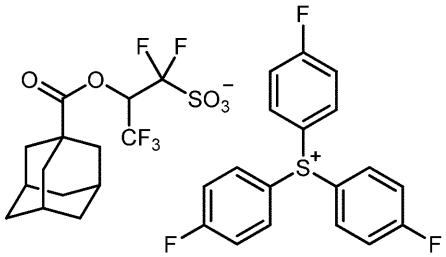
(B-18)



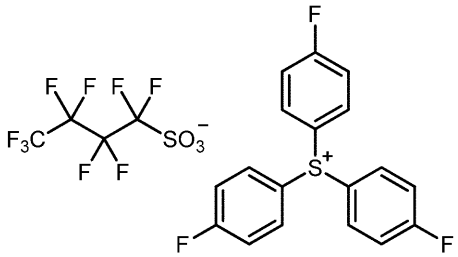
(B-19)



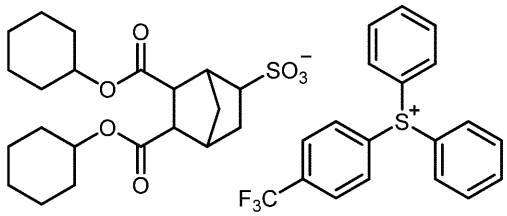
(B-20)



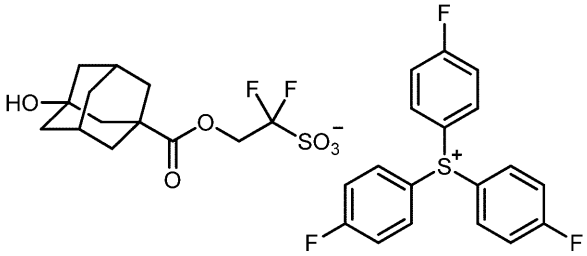
(B-21)



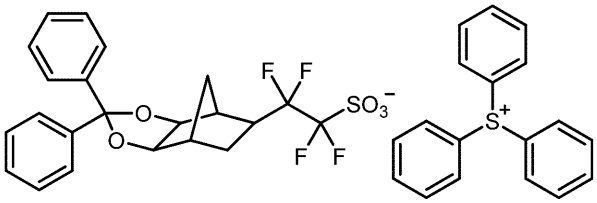
(B-22)



(B-23)



(B-24)



(B-25)

【０１９８】

＜感放射線性樹脂組成物の調製＞

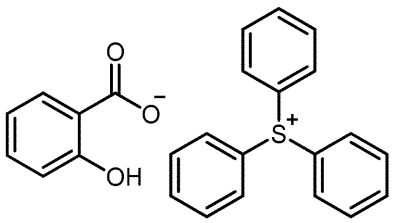
感放射線性樹脂組成物の調製に用いた［Ｃ］酸拡散制御剤及び［Ｄ］有機溶媒を以下に示す。なお、以下の実施例及び比較例においては特に断りのない限り、質量部は使用した［Ａ］重合体の質量を１００質量部とした場合の値を意味し、モル％は使用した［Ｂ］酸発生剤のモル数を１００モル％とした場合の値を意味する。

【０１９９】

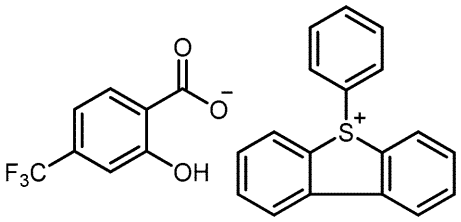
［［Ｃ］酸拡散制御剤］

（Ｃ－１）～（Ｃ－１０）：下記式（Ｃ－１）～（Ｃ－１０）で表される化合物

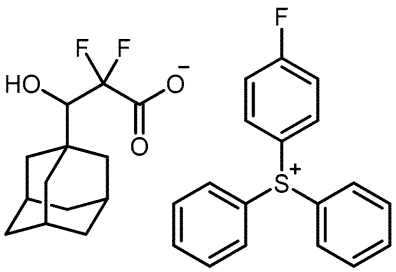
【０２００】
【化３５】



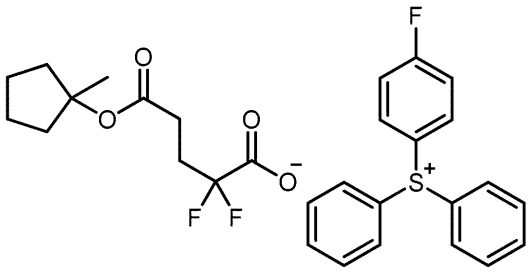
（Ｃ-１）



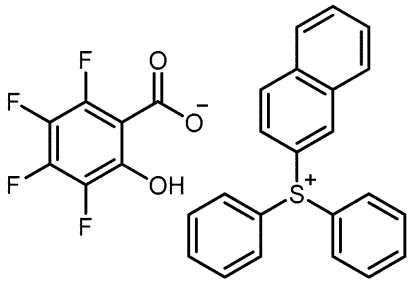
（Ｃ-２）



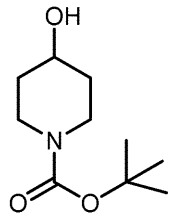
（Ｃ-３）



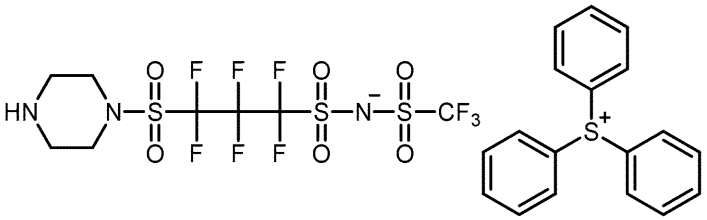
（Ｃ-４）



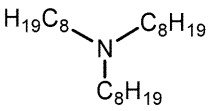
（Ｃ-５）



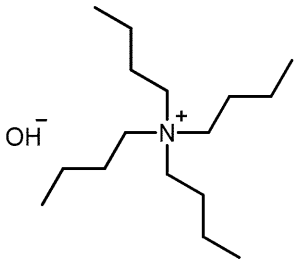
（Ｃ-６）



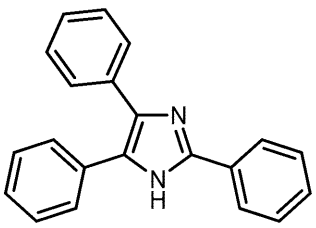
（Ｃ-７）



（Ｃ-８）



（Ｃ-９）



（Ｃ-１０）

【０２０１】
［［Ｄ］有機溶媒］
（Ｄ－１）：酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル
（Ｄ－２）：プロピレングリコール－１－モノメチルエーテル
【０２０２】
［実施例１］感放射線性樹脂組成物（Ｒ－１）の調製

［Ａ］重合体としての（Ａ－１）１００質量部、［Ｂ］酸発生剤としての（Ｂ－１）２０質量部、［Ｃ］酸拡散制御剤としての（Ｃ－１）を（Ｂ－１）１００モル％に対して２０モル％、並びに［Ｄ］有機溶媒としての（Ｄ－１）４，８００質量部及び（Ｄ－２）２，０００質量部を混合して感放射線性樹脂組成物（Ｒ－１）を調製した。

【０２０３】

［実施例２～３９及び比較例１～１５］感放射線性樹脂組成物（Ｒ－２）～（Ｒ－３９）及び（ＣＲ－１）～（ＣＲ－１５）の調製

下記表２に示す種類及び含有量の各成分を用いたこと以外は実施例１と同様にして、感放射線性樹脂組成物（Ｒ－２）～（Ｒ－３９）及び（ＣＲ－１）～（ＣＲ－１５）を調製した。

【０２０４】

【表２】

	感放射線性樹脂組成物	[A]重合体		[B]酸発生剤		[C]酸拡散抑制剤		[D]有機溶媒	
		種類	含有量（質量部）	種類	含有量（質量部）	種類	含有割合（モル%）	溶媒	質量部
実施例1	R-1	A-1	100	B-1	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例2	R-2	A-1	100	B-2	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例3	R-3	A-1	100	B-3	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例4	R-4	A-1	100	B-4	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例5	R-5	A-1	100	B-5	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例6	R-6	A-1	100	B-6	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例7	R-7	A-1	100	B-7	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例8	R-8	A-1	100	B-8	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例9	R-9	A-1	100	B-9	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例10	R-10	A-1	100	B-10	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例11	R-11	A-1	100	B-11	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例12	R-12	A-1	100	B-12	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例13	R-13	A-1	100	B-13	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例14	R-14	A-1	100	B-14	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例15	R-15	A-1	100	B-15	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例16	R-16	A-1	100	B-16	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例17	R-17	A-1	100	B-17	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例18	R-18	A-1	100	B-18	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例19	R-19	A-1	100	B-19	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例20	R-20	A-1	100	B-20	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例21	R-21	A-1	100	B-21	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例22	R-22	A-1	100	B-22	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例23	R-23	A-1	100	B-23	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例24	R-24	A-1	100	B-24	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例25	R-25	A-1	100	B-2	40	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例26	R-26	A-1	100	B-2	30	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例27	R-27	A-1	100	B-2	15	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例28	R-28	A-1	100	B-2	20	C-2	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例29	R-29	A-1	100	B-2	20	C-3	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例30	R-30	A-1	100	B-2	20	C-4	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例31	R-31	A-1	100	B-2	20	C-5	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例32	R-32	A-2	100	B-2	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例33	R-33	A-3	100	B-2	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例34	R-34	A-4	100	B-2	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例35	R-35	A-5	100	B-2	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例36	R-36	A-6	100	B-2	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例37	R-37	A-7	100	B-2	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例38	R-38	A-8	100	B-2	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
実施例39	R-39	A-9	100	B-2	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例1	CR-1	A-1	100	B-25	20	C-6	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例2	CR-2	A-1	100	B-25	20	C-7	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例3	CR-3	A-1	100	B-25	20	C-8	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例4	CR-4	A-1	100	B-25	20	C-9	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例5	CR-5	A-1	100	B-25	20	C-10	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例6	CR-6	A-1	100	B-25	20	C-1	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例7	CR-7	A-1	100	B-25	20	C-2	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例8	CR-8	A-1	100	B-25	20	C-3	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例9	CR-9	A-1	100	B-25	20	C-4	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例10	CR-10	A-1	100	B-25	20	C-5	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例11	CR-11	A-1	100	B-1	20	C-6	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例12	CR-12	A-1	100	B-1	20	C-7	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例13	CR-13	A-1	100	B-1	20	C-8	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例14	CR-14	A-1	100	B-1	20	C-9	20	D-1/D-2	4800/2000
比較例15	CR-15	A-1	100	B-1	20	C-10	20	D-1/D-2	4800/2000

【０２０５】

＜レジストパターンの形成＞

平均厚み２０ｎｍの下層膜（Ｂｒｅｗｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ社の「ＡＬ４１２」）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（東京エレクトロン（株）

の「ＣＬＥＡＮ　ＴＲＡＣＫ　ＡＣＴ１２」）を使用して、上記調製した各感放射線性樹脂組成物を塗工し、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、平均厚み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（ＡＳＭＬ社の「ＮＸＥ３３００」、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。照射後、上記レジスト膜に１３０℃で６０秒間ポストエクスポージャーベーク（ＰＥＢ）を行った。次いで、２．３８質量％ＴＭＡＨ水溶液を用い、２３℃で３０秒間現像してポジ型のレジストパターン（３２ｎｍラインアンドスペースパターン）を形成した。

【０２０６】

＜評価＞

上記形成した各レジストパターンについて、下記方法に従い、各感放射線性樹脂組成物の感度、ＬＷＲ性能及び解像性を評価した。なお、レジストパターンの測長には、走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジーズの「ＣＧ－４１００」）を用いた。評価結果を下記表３に示す。

【０２０７】

［感度］

上記レジストパターンの形成において、３２ｎｍ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とし、この最適露光量をＥｏｐ（単位：ｍＪ／ｃｍ^2）とした。感度は、Ｅｏｐが３０ｍＪ／ｃｍ^{2}以下の場合は「良好」と、３０ｍＪ／ｃｍ^{2}を超える場合は「不良」と評価できる。

【０２０８】

［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。線幅を任意の箇所で計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（単位：ｎｍ）とした。ＬＷＲは、その値が小さいほどラインのがたつきが小さく、良好であることを示す。ＬＷＲ性能は、ＬＷＲが４．０ｎｍ以下の場合は「良好」と、４．０ｎｍを超える場合は「不良」と評価できる。

【０２０９】

［解像性］

上記最適露光量において、ラインアンドスペース（１Ｌ／１Ｓ）を形成するマスクパターンのサイズを変えた場合に解像される最小のレジストパターンの寸法を測定し、この測定値を解像度（単位：ｎｍ）とした。解像度は、その値が小さいほどより微細なパターンを形成でき、良好であることを示す。解像性は、解像度が２５ｎｍ以下の場合は「良好」と、２５ｎｍを超える場合は「不良」と評価できる。

【０２１０】

【表３】

	感放射線性樹脂組成物	Eop (mJ/cm^2)	LWR (nm)	解像度 (nm)
実施例1	R-1	25	3.7	24
実施例2	R-2	26	3.5	22
実施例3	R-3	27	3.6	23
実施例4	R-4	28	3.7	24
実施例5	R-5	26	3.5	23
実施例6	R-6	26	3.5	22
実施例7	R-7	26	3.5	23
実施例8	R-8	27	3.5	23
実施例9	R-9	28	3.5	23
実施例10	R-10	27	3.4	22
実施例11	R-11	25	3.4	23
実施例12	R-12	25	3.4	22
実施例13	R-13	26	3.5	22
実施例14	R-14	27	3.5	22
実施例15	R-15	25	3.4	23
実施例16	R-16	25	3.4	21
実施例17	R-17	27	3.7	23
実施例18	R-18	28	3.8	24
実施例19	R-19	27	3.7	23
実施例20	R-20	27	3.6	23
実施例21	R-21	28	3.7	23
実施例22	R-22	27	3.9	24
実施例23	R-23	29	3.9	24
実施例24	R-24	27	3.7	23
実施例25	R-25	25	3.3	22
実施例26	R-26	26	3.4	22
実施例27	R-27	28	3.8	24
実施例28	R-28	25	3.6	22
実施例29	R-29	26	3.7	23
実施例30	R-30	24	3.5	23
実施例31	R-31	27	3.5	23
実施例32	R-32	27	3.4	22
実施例33	R-33	27	3.5	22
実施例34	R-34	28	3.7	23
実施例35	R-35	28	3.6	23
実施例36	R-36	28	3.7	23
実施例37	R-37	28	3.8	24
実施例38	R-38	25	3.4	21
実施例39	R-39	26	3.4	22
比較例1	CR-1	34	4.2	28
比較例2	CR-2	32	3.9	27
比較例3	CR-3	35	4.3	29
比較例4	CR-4	35	4.4	28
比較例5	CR-5	34	4.2	29
比較例6	CR-6	31	3.8	27
比較例7	CR-7	30	3.9	26
比較例8	CR-8	32	4.1	25
比較例9	CR-9	32	3.9	26
比較例10	CR-10	31	4.0	28
比較例11	CR-11	33	4.3	28
比較例12	CR-12	32	4.3	27
比較例13	CR-13	29	4.2	29
比較例14	CR-14	31	4.1	26
比較例15	CR-15	33	4.5	28

【０２１１】

表３の結果から明らかなように、実施例の感放射線性樹脂組成物ではいずれも、感度、ＬＷＲ性能及び解像性が比較例の感放射線性樹脂組成物と比較して良好であった。

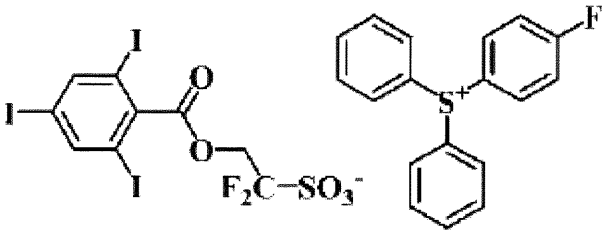
【０２１２】

［実施例４０］感放射線性樹脂組成物（Ｒ－４０）の調製

酸発生剤（Ｂ－１）に代えて下記式で表される化合物（酸発生剤（Ｂ－２６））を用いたこと以外は実施例１と同様にして、感放射線性樹脂組成物（Ｒ－４０）を調製した。次いで、上記と同様にしてレジストパターンを形成し、感度、ＬＷＲ性能及び解像性を評価した。その結果、感放射線性樹脂組成物（Ｒ－４０）は、感度、ＬＷＲ性能及び解像性が比較例の感放射線性樹脂組成物と比較して良好であった。

【０２１３】

【化３６】



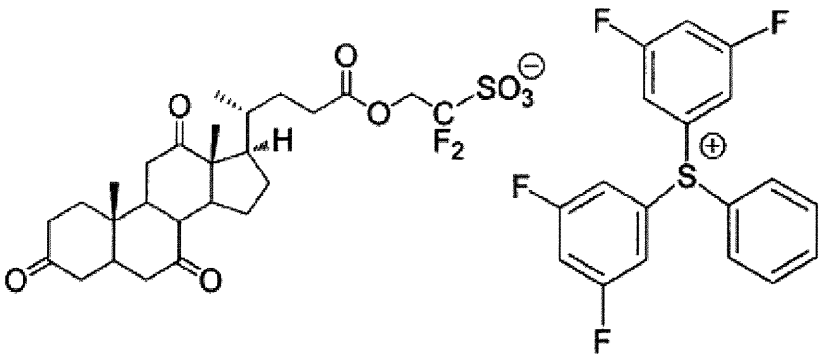
【０２１４】

［実施例４１］感放射線性樹脂組成物（Ｒ－４１）の調製

酸発生剤（Ｂ－１）に代えて下記式で表される化合物（酸発生剤（Ｂ－２７））を用いたこと以外は実施例１と同様にして、感放射線性樹脂組成物（Ｒ－４１）を調製した。次いで、上記と同様にしてレジストパターンを形成し、感度、ＬＷＲ性能及び解像性を評価した。その結果、感放射線性樹脂組成物（Ｒ－４１）は、感度、ＬＷＲ性能及び解像性が比較例の感放射線性樹脂組成物と比較して良好であった。

【０２１５】

【化３７】



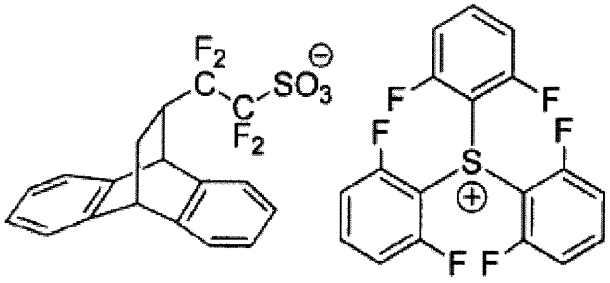
【０２１６】

［実施例４２］感放射線性樹脂組成物（Ｒ－４２）の調製

酸発生剤（Ｂ－１）に代えて下記式で表される化合物（酸発生剤（Ｂ－２８））を用いたこと以外は実施例１と同様にして、感放射線性樹脂組成物（Ｒ－４２）を調製した。次いで、上記と同様にしてレジストパターンを形成し、感度、ＬＷＲ性能及び解像性を評価した。その結果、感放射線性樹脂組成物（Ｒ－４２）は、感度、ＬＷＲ性能及び解像性が比較例の感放射線性樹脂組成物と比較して良好であった。

【０２１７】

【化３８】



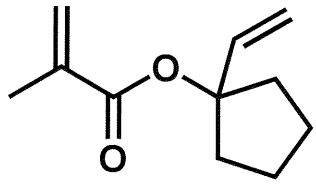
【０２１８】

［実施例４３］感放射線性樹脂組成物（Ｒ－４３）の調製

単量体（Ｍ－６）に代えて下記式で表される単量体（単量体（Ｍ－１２））を用いたこと以外は合成例４と同様にして、重合体（Ａ－１０）を合成した。次いで、重合体（Ａ－４）に代えて重合体（Ａ－１０）を用いたこと以外は実施例３４と同様にして感放射線性樹脂組成物（Ｒ－４３）を調製し、上記と同様にしてレジストパターンを形成し、感度、ＬＷＲ性能及び解像性を評価した。その結果、感放射線性樹脂組成物（Ｒ－４３）は、感度、ＬＷＲ性能及び解像性が比較例の感放射線性樹脂組成物と比較して良好であった。

【０２１９】

【化３９】



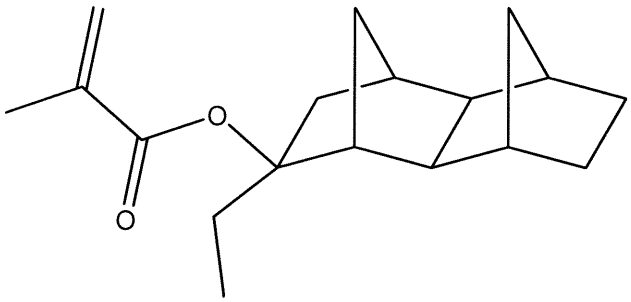
【０２２０】

［実施例４４］感放射線性樹脂組成物（Ｒ－４４）の調製

単量体（Ｍ－４）に代えて下記式で表される単量体（単量体（Ｍ－１３））を用いたこと以外は合成例２と同様にして、重合体（Ａ－１１）を合成した。次いで、重合体（Ａ－２）に代えて重合体（Ａ－１１）を用いたこと以外は実施例３２と同様にして感放射線性樹脂組成物（Ｒ－４４）を調製し、上記と同様にしてレジストパターンを形成し、感度、ＬＷＲ性能及び解像性を評価した。その結果、感放射線性樹脂組成物（Ｒ－４４）は、感度、ＬＷＲ性能及び解像性が比較例の感放射線性樹脂組成物と比較して良好であった。

【０２２１】

【化４０】



【０２２２】

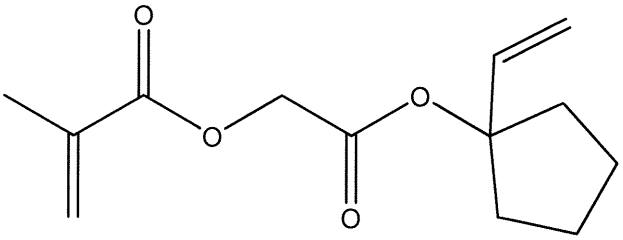
［実施例４５］感放射線性樹脂組成物（Ｒ－４５）の調製

単量体（Ｍ－６）に代えて下記式で表される単量体（単量体（Ｍ－１４））を用いたこと以外は合成例４と同様にして、重合体（Ａ－１２）を合成した。次いで、重合体（Ａ－４）に代えて重合体（Ａ－１２）を用いたこと以外は実施例３４と同様にして感放射線性樹脂組成物（Ｒ－４５）を調製し、上記と同様にしてレジストパターンを形成し、感度、

ＬＷＲ性能及び解像性を評価した。その結果、感放射線性樹脂組成物（Ｒ－４５）は、感度、ＬＷＲ性能及び解像性が比較例の感放射線性樹脂組成物と比較して良好であった。

【０２２３】

【化４１】



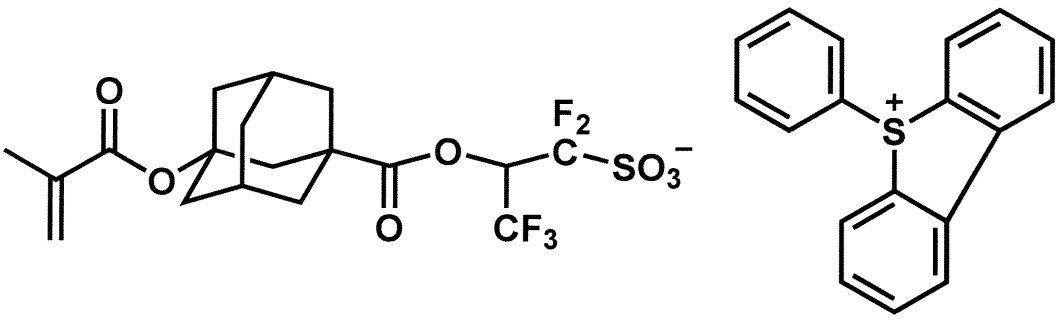
【０２２４】

［実施例４６］感放射線性樹脂組成物（Ｒ－４６）の調製

単量体（Ｍ－１）、単量体（Ｍ－３）及び下記式で表される単量体（単量体（Ｍ－１５））をモル比率が３０／５５／１５となるように用いたこと以外は合成例１と同様にして、重合体（Ａ－１３）を合成した。次いで、重合体（Ａ－１）に代えて重合体（Ａ－１３）を用いたこと以外は実施例１と同様にして感放射線性樹脂組成物（Ｒ－４６）を調製し、上記と同様にしてレジストパターンを形成し、、感度、ＬＷＲ性能及び解像性を評価した。その結果、感放射線性樹脂組成物（Ｒ－４６）は、感度、ＬＷＲ性能及び解像性が比較例の感放射線性樹脂組成物と比較して良好であった。

【０２２５】

【化４２】



【産業上の利用可能性】

【０２２６】

本発明の感放射線性樹脂組成物及びレジストパターン形成方法によれば、露光光に対する感度が良好であり、ＬＷＲ性能及び解像性に優れるレジストパターンを形成することができる。したがって、半導体デバイス、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の形成に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
	Ｃ０７Ｄ 333/76	

(72)発明者 錦織 克聡
東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内
(72)発明者 桐山 和也
東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内
(72)発明者 谷口 拓弘
東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内
(72)発明者 丸山 研
東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内

Ｆターム(参考) 2H197 AA11 CA02 CA03 CA06 CA08 CA09 CA10 CE10 GA01 HA03
HA05 JA22
2H225 AF23P AF24P AF28P AF29P AF44P AF48P AF52P AF53P AF54P AF56P
AF62P AF66P AF67P AF68P AF71P AF73P AF75P AF92P AF94P AF99P
AH08 AH16 AH19 AH39 AH40 AJ12 AJ13 AJ47 AJ48 AJ51
AJ53 AJ58 AL03 AL27 AN38P AN39P AN63P AN67P AN86P BA01P
BA26P CA12 CB14 CC03 CC15