

(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
2015年4月2日(02.04.2015)



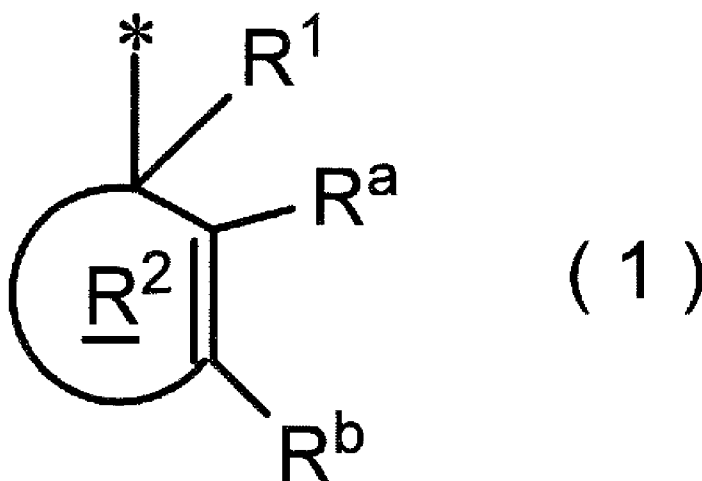
(10) 国際公開番号
WO 2015/045739 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) C08F 20/28 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
C08F 12/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/072838
- (22) 国際出願日: 2014年8月29日(29.08.2014)
- (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 2013-199055 2013年9月25日(25.09.2013) JP
- (71) 出願人: J S R 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▲崎▼ 仁視 (OSAKI Hitoshi); 〒
1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J
S R 株式会社内 Tokyo (JP). 生井 準人 (NAMAI
Hayato); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番
2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 天野 一規 (AMANO Kazunori); 〒6500025
兵庫県神戸市中央区相生町1丁目1番18号
富士興業西元町ビル6階 天野特許事務所内
Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN, POLYMER, AND COMPOUND

(54) 発明の名称: 感放射線性樹脂組成物、レジストパターン形成方法、重合体及び化合物



(57) Abstract: The present invention is a radiation-sensitive resin composition containing a polymer having a structure unit that includes a group represented by formula (1), and a radiation-sensitive acid generator. In formula (1), R¹ is a monovalent C2-30 organic group, which includes at least one element selected from the group comprising O and N. R² is a C5-20 alicyclic hydrocarbon group which includes a double bond. R^a and R^b are independently a hydrogen or a C1-10 monovalent hydrocarbon group. The asterisk indicates the site of the abovementioned structure unit that is bonded to another portion. The groups represented in formula (1) are preferably acid-dissociable.

(57) 要約: 本発明は、下記式(1)で表される基を含む構造単位を有する重合体、及び感放射線性酸発生体を含む感放射線性樹脂組成物である。下記式(1)中、R¹は、O、N及びSからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む炭素数2~30の1価の有機基である。R²は、二重結合を含む炭素数5~20の脂環式炭化水素基である。R^a及びR^bは、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~10の1価の炭化水素基である。*は、上記構造単位における他の部分に結合する部位を示す。上記式(1)で表される基は酸解離性であることが好ましい。

WO 2015/045739 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

感放射線性樹脂組成物、レジストパターン形成方法、重合体及び化合物

技術分野

[0001] 本発明は、感放射線性樹脂組成物、レジストパターン形成方法、重合体及び化合物に関する。

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化学増幅型の感放射線性樹脂組成物は、ArFエキシマレーザー光等の遠紫外線、極端紫外線（EUV）、X線などの電磁波、電子線等の荷電粒子線など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、露光部と未露光部とで、現像液に対する溶解速度に差を生じさせることで、レジストパターンを形成させる。

[0003] かかる感放射線性樹脂組成物には、加工技術の微細化に伴って、感度、解像性等のリソグラフィー性能を向上させることが要求される。この要求に対し、上記感放射線性樹脂組成物に含有される重合体が有する酸解離性基の構造が種々検討されており、酸解離性基が炭素-炭素二重結合を含む炭化水素基であるものも知られている（特開2000-128930号公報、特開平10-140018号公報及び特開平6-289615号公報参照）。

[0004] しかし、レジストパターンの微細化がハーフピッチ40nm以下のレベルまで進展している現在にあっては、感放射線性樹脂組成物の解像性の要求レベルはさらに高まり、加えて、LWR（Line Width Roughness）性能に優れると共に、欠陥抑制性にも優れることが求められている。しかし、上記従来の感放射線性樹脂組成物では、これらの性能を満足させることはできていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2000-128930号公報

特許文献2：特開平10-140018号公報

特許文献3：特開平6-289615号公報

発明の概要

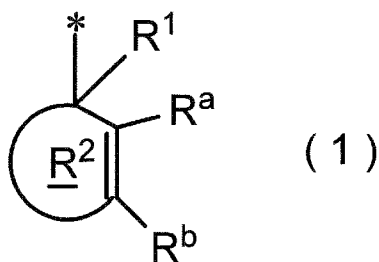
発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は以上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、解像性、LWR性能及び欠陥抑制性に優れる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するためになされた発明は、
 下記式(1)で表される基(以下、「基(1)」ともいう)を含む構造単位(以下、「構造単位(1)」ともいう)を有する重合体(以下、「[A]重合体」ともいう)、及び
 感放射線性酸発生体(以下、「[B]酸発生体」ともいう)
 を含有する感放射線性樹脂組成物である。

[化1]



(式(1)中、R¹は、O、N及びSからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む炭素数2～30の1価の有機基である。R²は、二重結合を含む炭素数5～20の脂環式炭化水素基である。R^a及びR^bは、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基である。*は、上記構造単位における他の部分に結合する部位を示す。)

[0008] 上記課題を解決するためになされた別の発明は、
 レジスト膜を形成する工程、

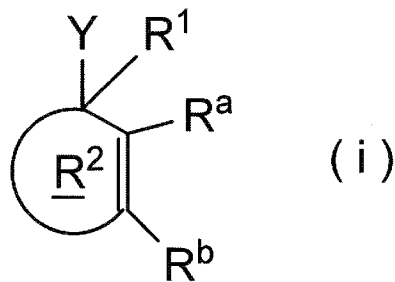
上記レジスト膜を露光する工程、及び
 上記露光されたレジスト膜を現像する工程
 を備え、

上記レジスト膜を当該感放射線性樹脂組成物により形成するレジストパターン形成方法である。

[0009] 上記課題を解決するためになされたさらに別の発明は、
 上記式（１）で表される基を含む構造単位を有する重合体である。

[0010] 上記課題を解決するためになされたさらに別の発明は、
 下記式（ｉ）で表される化合物である。

[化2]



（式（ｉ）中、R¹は、O、N及びSからなる群より選ばれる少なくとも１種を含む炭素数２～３０の１価の有機基である。R²は、二重結合を含む炭素数５～２０の脂環式炭化水素基である。R^a及びR^bは、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～１０の１価の炭化水素基である。Yは、重合性炭素－炭素二重結合を含む１価の基である。）

[0011] ここで、「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。

「有機基」とは、少なくとも1個の炭素原子を含む基をいう。

発明の効果

[0012] 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、解像度が高く、LWRが小さくかつ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。本発明の重合体は、当該感放射線性樹脂組成物の重合体成分として好適に用いることができる。本発明の化合物は、当該重合体の原料単量体として好適に用いることができる。従って、これらは、今後ますます微細化が進行すると予想される半導体製造プロセスにおいて好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0013] <感放射線性樹脂組成物>

当該感放射線性樹脂組成物は、[A] 重合体及び[B] 酸発生体を含有する。当該感放射線性樹脂組成物は、好適成分として、[C] 酸拡散制御剤、[D] フッ素原子含有重合体、[E] 溶媒を含有してもよく、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もよい。以下、各成分について説明する。

以下、各成分について説明する。

[0014] <[A] 重合体>

[A] 重合体は、構造単位(1)を有する重合体である。当該感放射線性樹脂組成物は、[A] 重合体が構造単位(1)を有することで、解像性、LWR性能及び欠陥抑制性に優れる。当該感放射線性樹脂組成物が上記構成を有することで上記効果を奏する理由について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、[A] 重合体の構造単位(1)における基(1)は、O、N及びSからなる群より選ばれる少なくとも1種の原子(以下、「O等の原子」ともいう)を有するR¹基と、炭素

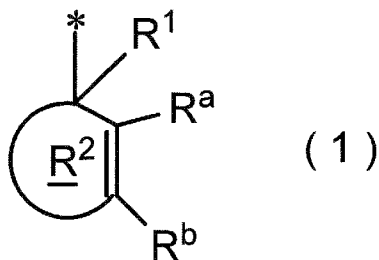
—炭素二重結合を含むR²基とを含む。また、[B]酸発生体は、通常高い極性を有している。そのため、基(1)と[B]酸発生体との間には高い親和性があると考えられ、[B]酸発生体は[A]重合体の近傍に存在する度合いが高まる。従って、[A]重合体が有する酸解離性基の解離容易性が高まり、その結果、当該感放射線性樹脂組成物の解像性、LWR性能及び欠陥抑制性が向上する。

[0015] [A]重合体は、構造単位(1)以外にも、ラクトン構造、環状カーボネート構造及びスルトン構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を含む構造単位(11)、下記式(2)で表される構造単位(111)、極性基を含む構造単位(1V)等を有していてもよい。[A]重合体は、これらの構造単位を1種又は2種以上有していてもよい。以下、各構造単位について説明する。

[0016] [構造単位(1)]

構造単位(1)は、下記式(1)で表される基を含む構造単位である。

[0017] [化3]



[0018] 上記式(1)中、R¹は、O、N及びSからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む炭素数2～30の1価の有機基である。R²は、二重結合を含む炭素数5～20の脂環式炭化水素基である。R³及びR⁴は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基である。*は、上記構造単位における他の部分に結合する部位を示す。

[0019] 上記R¹で表されるO、N及びSからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む炭素数2～30の1価の有機基としては、例えば、炭素数2～20の炭化水素基の炭素—炭素間にO、N及びSからなる群より選ばれる少なくとも

1種を有する2価の基を含む基(A)、上記炭化水素基及び基(A)が有する水素原子の一部又は全部をO、N及びSからなる群より選ばれる少なくとも1種を有する1価の基で置換した基(B)等が挙げられる。

[0020] 上記炭素数2~20の1価の炭化水素基としては、例えば、

エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、エテニル基、プロペニル基等のアルケニル基、エチニル基、プロピニル基等のアルキニル基などの炭素数2~20の鎖状炭化水素基；

シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等のシクロアルキル基、シクロペンテニル基、ノルボルネニル基等のシクロアルケニル基などの炭素数3~20の脂環式炭化水素基；

フェニル基、トリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基などの炭素数6~20の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

これらの中で、鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基が好ましく、アルキル基、シクロアルキル基がより好ましく、エチル基、2-プロピル基、シクロプロピル基がさらに好ましい。

[0021] 上記O、N及びSからなる群より選ばれる少なくとも1種を有する2価の基としては、例えば、 $-COO-$ 、 $-CONR'-$ 、 $-SO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR'-$ 、 $-CS-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 等が挙げられる。R'は、水素原子又は炭素数1~10の1価の炭化水素基である。

これらの中で、 $-COO-$ 、 $-CONR'-$ 、 $-SO-$ が好ましく、 $-COO-$ がより好ましい。

[0022] 上記O、N及びSからなる群より選ばれる少なくとも1種を有する1価の基としては、例えば、シアノ基、ヒドロキシ基、スルファニル基($-SH$)、 $-NR''_2$ 等が挙げられる。R''は、水素原子又は炭素数1~10の1価の炭化水素基である。

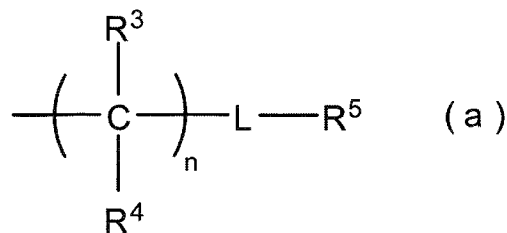
これらの中で、シアノ基、ヒドロキシ基が好ましい。

[0023] 上記R¹としては、上記基(A)、上記基(B)が好ましく、炭素数2~2

0のアルキル基若しくは炭素数3～20のシクロアルキル基の炭素-炭素間に-COO-、-CONR'-及び-SO-からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む基(a)、この基(a)が有する水素原子の一部又は全部をシアノ基及びヒドロキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種で置換した基(b) (R'は、水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基である)がより好ましく、炭素数2～20のアルキル基若しくは炭素数3～20のシクロアルキル基の炭素-炭素間に-COO-、-CONR'-及び-SO-からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む基(a)がさらに好ましく、エチル基、2-プロピル基若しくはシクロプロピル基の炭素-炭素間に-COO-を1個若しくは2個含む基が特に好ましく、メトキシカルボニルメチル基、ブチロラクトソニール基、ジ(メトキシカルボニル)メチル基がさらに特に好ましい。

[0024] また、上記R¹としては、下記式(a)で表される基(1-a)が好ましい。R¹を上記基(1-a)とすることで、基(1)におけるO等の原子をより適切な位置に配置させることができ、その結果、当該感放射線性樹脂組成物の解像性、LWR性能及び欠陥抑制性をさらに向上させることができる。

[0025] [化4]



[0026] 上記式(a)中、R³及びR⁴は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基である。nは、1又は2である。nが2の場合、複数のR³及びR⁴はそれぞれ同一でも異なってもよい。R⁴とR⁵とは互いに合わせられR⁴が結合する炭素原子及びLと共に構成される環員数3～20の環構造を表してもよい。Lは、-COO-、-CONR'-又は-SO-である。R⁵は、炭素数1～20の1価の炭化水素基である。

[0027] 上記 R^3 及び R^4 で表される炭素数1～10の1価の炭化水素基としては、例えば、

メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、エテニル基、プロペニル基等のアルケニル基、エチニル基、プロピニル基等のアルキニル基などの鎖状炭化水素基；

シクロプロピル基、ノルボルニル基等のシクロアルキル基、シクロプロペニル基、ノルボルネニル等のシクロアルケニル基などの脂環式炭化水素基；

フェニル基、トリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基などの芳香族炭化水素基などが挙げられる。

これらの中で、鎖状炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0028] R^3 及び R^4 としては、水素原子が好ましい。

[0029] R^5 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 R^1 の炭素数2～20の1価の炭化水素基として例示した基、メチル基等が挙げられる。

これらの中で、鎖状炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0030] R^4 と R^5 とが互いに合わせられ R^4 が結合する炭素原子及びLと共に構成される環員数3～20の環構造としては、例えば、

ブチロラクトン構造、バレロラクトン構造、カプロラクトン構造等のラクトン構造；

ブチロラクタム構造、バレロラクタム構造、カプロラクタム構造等のラクタム構造；

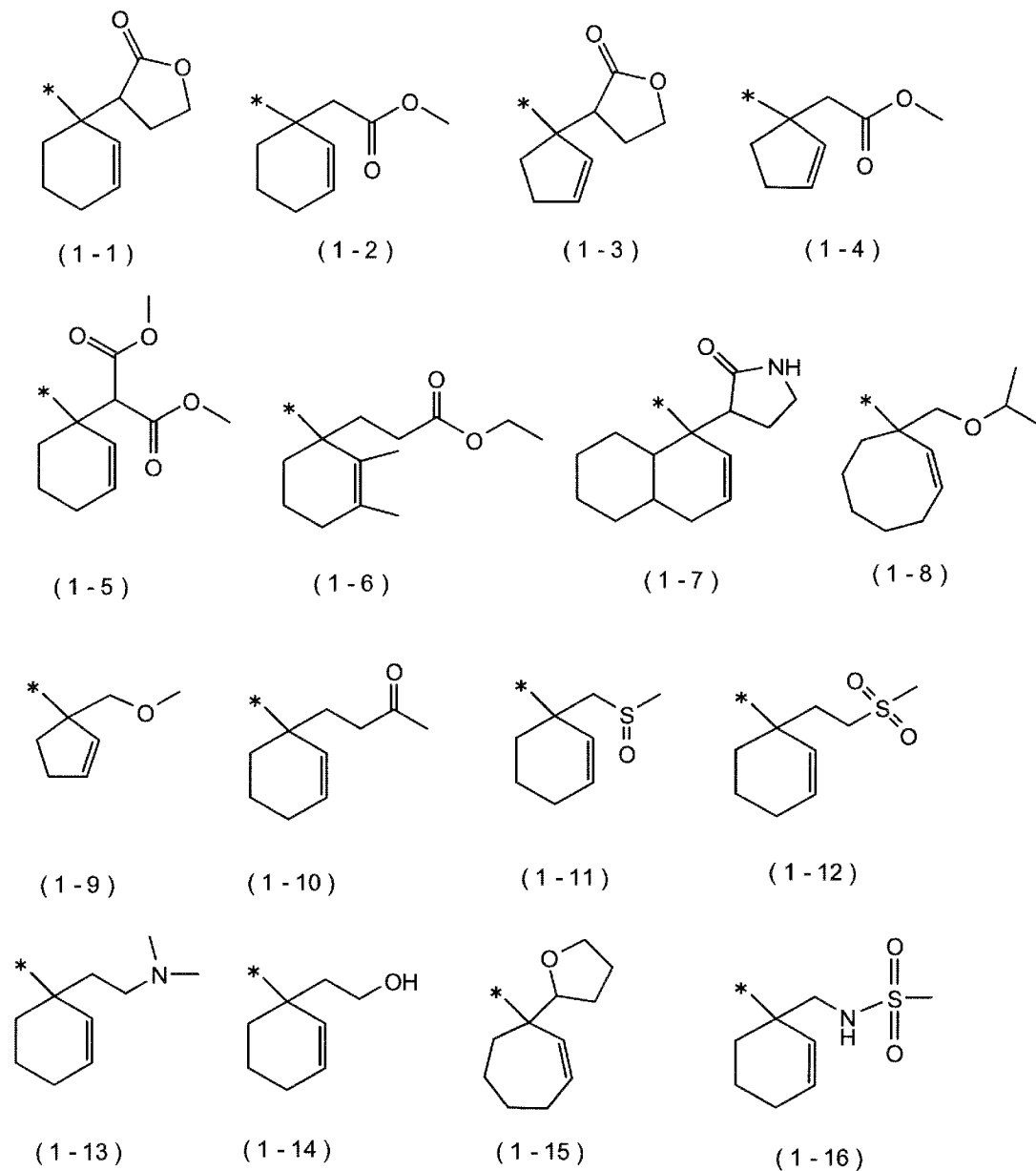
オキソチアシクロブタン構造、オキソチアシクロペンタン構造等の環状スルホキシド構造などが挙げられる。

これらの中で、ラクトン構造が好ましく、ブチロラクトン構造がより好ましい。

[0031] Lとしては、 $-COO-$ が好ましい。

- [0032] nとしては、当該感放射線性樹脂組成物のLWR性能等の向上の観点、及び構造単位(1)を与える単量体の合成容易性の観点から、1が好ましい。
- [0033] 上記R²で表される二重結合を含む炭素数5～20の脂環式炭化水素基としては、例えば
- シクロペンテントライル基、シクロヘキセンテントライル基、シクロヘプテントライル基、シクロオクテントライル基、シクロデセンテントライル基等の単環のシクロアルケン骨格を含む基；
- ビスクロ[4.4.0]デセンテントライル基、ビスクロ[3.1.1]ヘプテントライル基、トリシクロデセンテントライル基等の多環のシクロアルケン骨格を含む基などが挙げられる。
- [0034] 上記R²の脂環式炭化水素基の環員数としては、5～15が好ましく、5～10がより好ましく、5～8がさらに好ましい。
- [0035] 上記R^a及びR^bで表される炭素数1～10の1価の炭化水素基としては、例えば、上記R⁵で表される1価の炭化水素基のうち炭素数1～10のもの等が挙げられる。
- これらの中で、鎖状炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。
- [0036] 上記R^a及びR^bとしては、水素原子が好ましい。
- [0037] 上記基(1)としては、例えば、下記式(1-1)～(1-16)で表される基(以下、「基(1-1)～(1-16)」ともいう)等が挙げられる。
- 。
- [0038]

[化5]



[0039] 上記式(1-1)～(1-16)中、*は、上記式(1)と同義である。

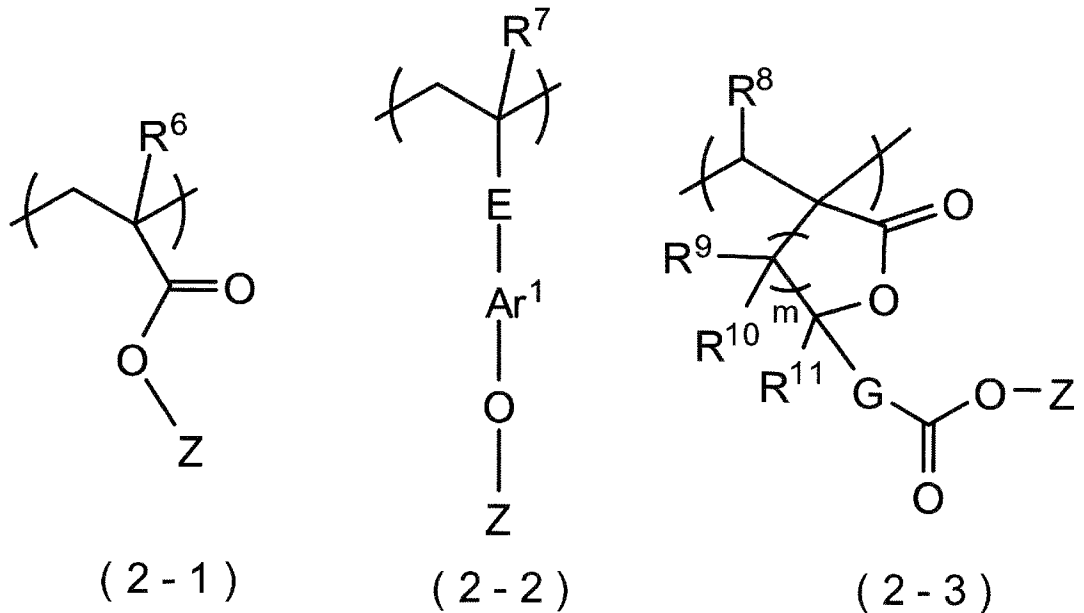
[0040] 上記基(1)としては、これらの中で、基(1-1)～(1-5)が好ましい。

[0041] 上記基(1)は、酸解離性を有することが好ましい。上記基(1)が酸解離性基であることで、当該感放射線性樹脂組成物の解像性、LWR性能及び欠陥抑制性が向上する。「酸解離性基」とは、カルボキシ基、フェノール性水酸基、スルホ基等の水素原子を置換する基であって、酸の作用により解離

する基をいう。上記基(1)が $-\text{COO}-$ 、フェノール性の $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{O}-$ 等に結合している場合、基(1)の R^1 は O 等の原子を有し電子求引性を有するものの、基(1)の結合部位となる炭素原子に隣接する炭素-炭素二重結合の存在により、解離性が高められているため、基(1)は通常、酸解離性を有するものとなる。そして、この酸解離性基は、上述のように、[B]酸発生体がより近接して存在すると考えられるので、解離容易性がさらに高められている。その結果、当該感放射線性樹脂組成物の解像性、LWR性能及び欠陥抑制性がさらに向上する。

[0042] 構造単位(1)としては、下記式(2-1)~(2-3)で表される構造単位(以下、「構造単位(1-1)~(1-3)」ともいう)からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0043] [化6]



[0044] 上記式(2-1)~(2-3)中、 Z は、上記式(1)で表される基である。

上記式(2-1)中、 R^6 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。

上記式(2-2)中、 R^7 は、水素原子又はメチル基である。 E は、単結合

又は2価の連結基である。A r¹は、置換又は非置換の炭素数6～30のアレーンジイル基である。

上記式(2-3)中、R⁸は、水素原子又はメチル基である。R⁹及びR¹⁰は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の1価の有機基である。1又は複数のR⁹及びR¹⁰のうちの2つ以上は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の環構造を形成してもよい。mは、1～4の整数である。mが2以上の場合、複数のR⁹及びR¹⁰はそれぞれ同一でも異なってもよい。R¹¹は、水素原子又は炭素数1～20の1価の有機基である。Gは、単結合又は2価の連結基である。R¹¹とGとは、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の環構造を形成してもよい。

[0045] 上記R⁶としては、構造単位(1)を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子、メチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

上記R⁷及びR⁸としては、構造単位(1)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。

[0046] 上記E及びGで表される2価の連結基としては、例えば、-O-、-COO-、-CONR'-、2価の有機基等が挙げられる。R'は、水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基である。

Eとしては単結合、-COO-、-CONR'-が好ましく、単結合がより好ましい。

Gとしては、単結合、アルカンジイル基が好ましく、単結合、メタンジイル基がより好ましい。

[0047] 上記A r¹で表される炭素数6～30のアレーンジイル基としては、例えば、ベンゼンジイル基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基等が挙げられる。

これらの中で、ベンゼンジイル基が好ましい。

上記アレーンジイル基の置換基としては、例えば、炭素数1～10の1価の炭化水素基、シアノ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

[0048] 上記R⁹及びR¹⁰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、ヨウ素原子等が挙げられる。

上記R⁹及びR¹⁰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、炭素数1～20の1価のオキシ炭化水素基、炭素数2～20のカルボニルオキシ炭化水素基、炭素数2～20のアシル基、シアノ基、カルボキシ基等が挙げられる。これらの中で、炭素数1～20の1価の炭化水素基が好ましく、炭素数1～10の1価の鎖状炭化水素基がより好ましく、炭素数1～10のアルキル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

上記これらの基のうちの2つ以上が互いに合わせられ構成される環員数3～20の環構造としては、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、ノルボルナン構造、アダマンタン構造等の脂環構造などが挙げられる。

上記R⁹及びR¹⁰としては、水素原子、メチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0049] mとしては、1又は2が好ましく、1がより好ましい。

[0050] 上記R¹¹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R⁹及びR¹⁰として例示した1価の有機基と同じ基等が挙げられる。

これらの中で、炭素数1～20の1価の炭化水素基が好ましく、炭素数1～10の1価の鎖状炭化水素基がより好ましく、炭素数1～10のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基が特に好ましい。

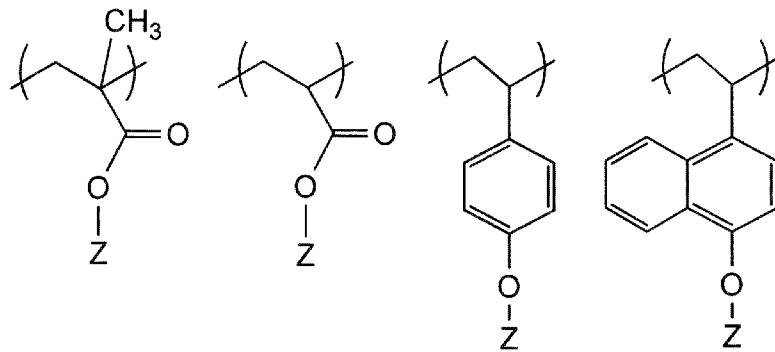
上記R¹¹としては、水素原子、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。

[0051] 上記R¹¹とGと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脂環構造；オキサシクロペンタン構造、アザシクロペンタン構造、チアシクロペンタン構造等の脂肪族複素環構造などが挙げられる。

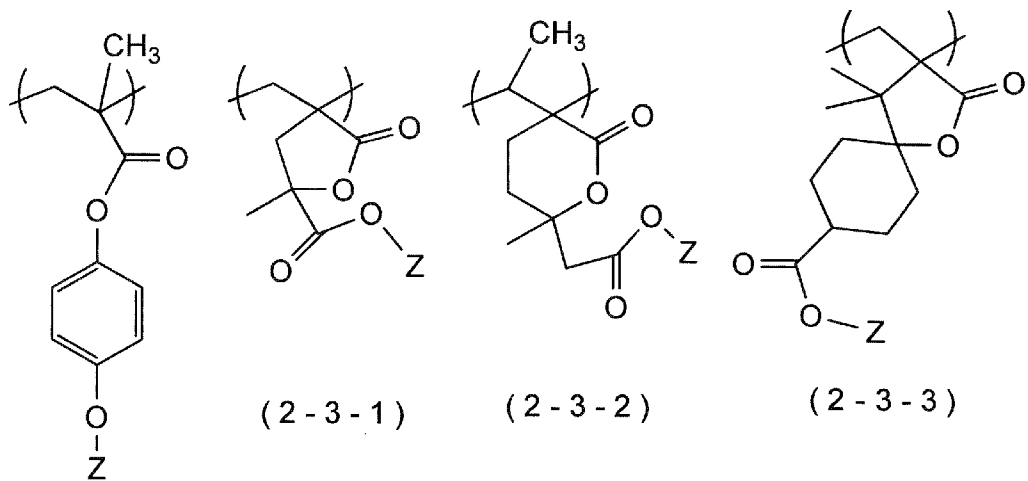
これらの中で、脂環構造が好ましく、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造がより好ましい。

[0052] 構造単位 (1-1) としては、例えば、下記式 (2-1-1) 又は (2-1-2) で表される構造単位等が、構造単位 (1-2) としては、下記式 (2-2-1) ~ (2-2-3) で表される構造単位等が、構造単位 (1-3) としては、下記式 (2-3-1) ~ (2-3-3) で表される構造単位等がそれぞれ挙げられる。

[0053] [化7]



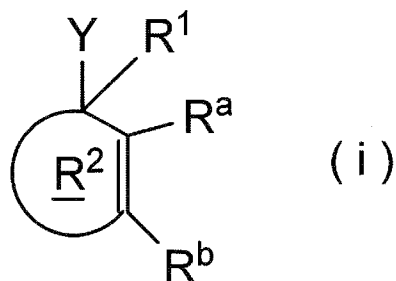
(2-1-1) (2-1-2) (2-2-1) (2-2-2)



(2-2-3)

[0054] 上記式 (2-1-1) ~ (2-3-3) 中、Zは、上記式 (2-1) ~ (2-3) と同義である。

- [0055] 構造単位 (1) としては、これらの中で、構造単位 (1-1) が好ましく、上記式 (2-1-1) で表される構造単位がより好ましい。
- [0056] 構造単位 (1) 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、5モル%が好ましく、30モル%がより好ましく、50モル%がさらに好ましく、75モル%が特に好ましい。構造単位 (1) の含有割合の下限としては、100モル%が好ましく、95モル%がより好ましく、90モル%がさらに好ましく、85モル%が特に好ましい。構造単位 (1) 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解像性、LWR性能及び欠陥抑制性を向上させることができる。構造単位 (1) の含有割合が上記下限未満だと、当該感放射線性樹脂組成物のパターン形成性が低下する場合がある。
- [0057] 構造単位 (1) の含有割合を100モル%とし、[A] 重合体を構造単位 (1) を有するホモポリマーとすることで、重合体が複数種の構造単位を有することに起因する物性のバラつきによる感放射線性樹脂組成物の性能の低下をなくすことができ、解像性、LWR性能及び欠陥抑制性をさらに向上させることができる。
- [0058] 上記構造単位 (1) を与える単量体としては、例えば、下記式 (i) で表される化合物 (以下、「化合物 (i)」ともいう) 等が挙げられる。
- [0059] [化8]

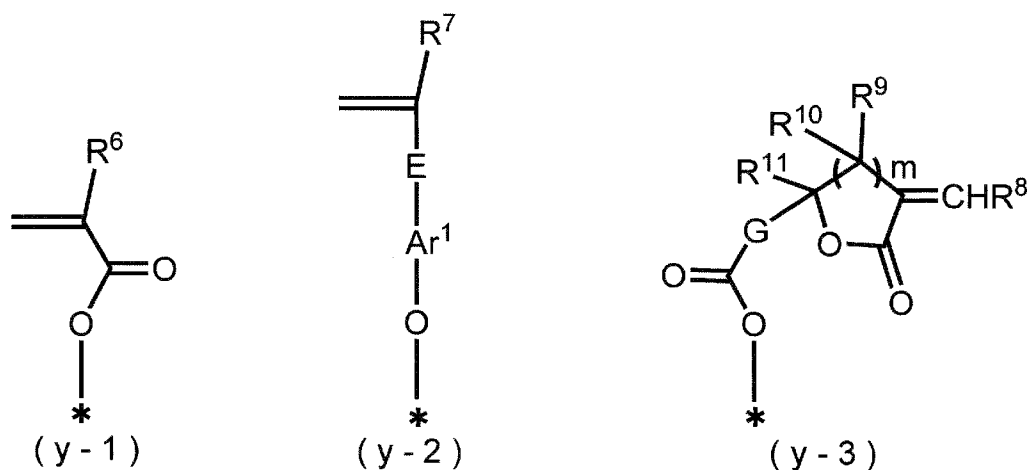


- [0060] 上記式 (i) 中、R¹は、O、N及びSからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む炭素数2~30の1価の有機基である。R²は、二重結合を含む炭素数5~20の脂環式炭化水素基である。R^a及びR^bは、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~10の1価の炭化水素基である。Yは、重合性炭

素-炭素二重結合を含む1価の基である。

[0061] 上記化合物 (i) におけるYとしては、例えば、下記式 (y-1) ~ (y-3) で表される基等が挙げられる。

[0062] [化9]



[0063] 上記式 (y-1) ~ (y-3) 中、*は、上記式 (i) におけるR¹が結合する炭素原子への結合部位を示す。

上記式 (y-1) 中、R⁶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。

上記式 (y-2) 中、R⁷は、水素原子又はメチル基である。Eは、単結合又は2価の連結基である。Ar¹は、置換又は非置換の炭素数6~30のアレーンジイル基である。

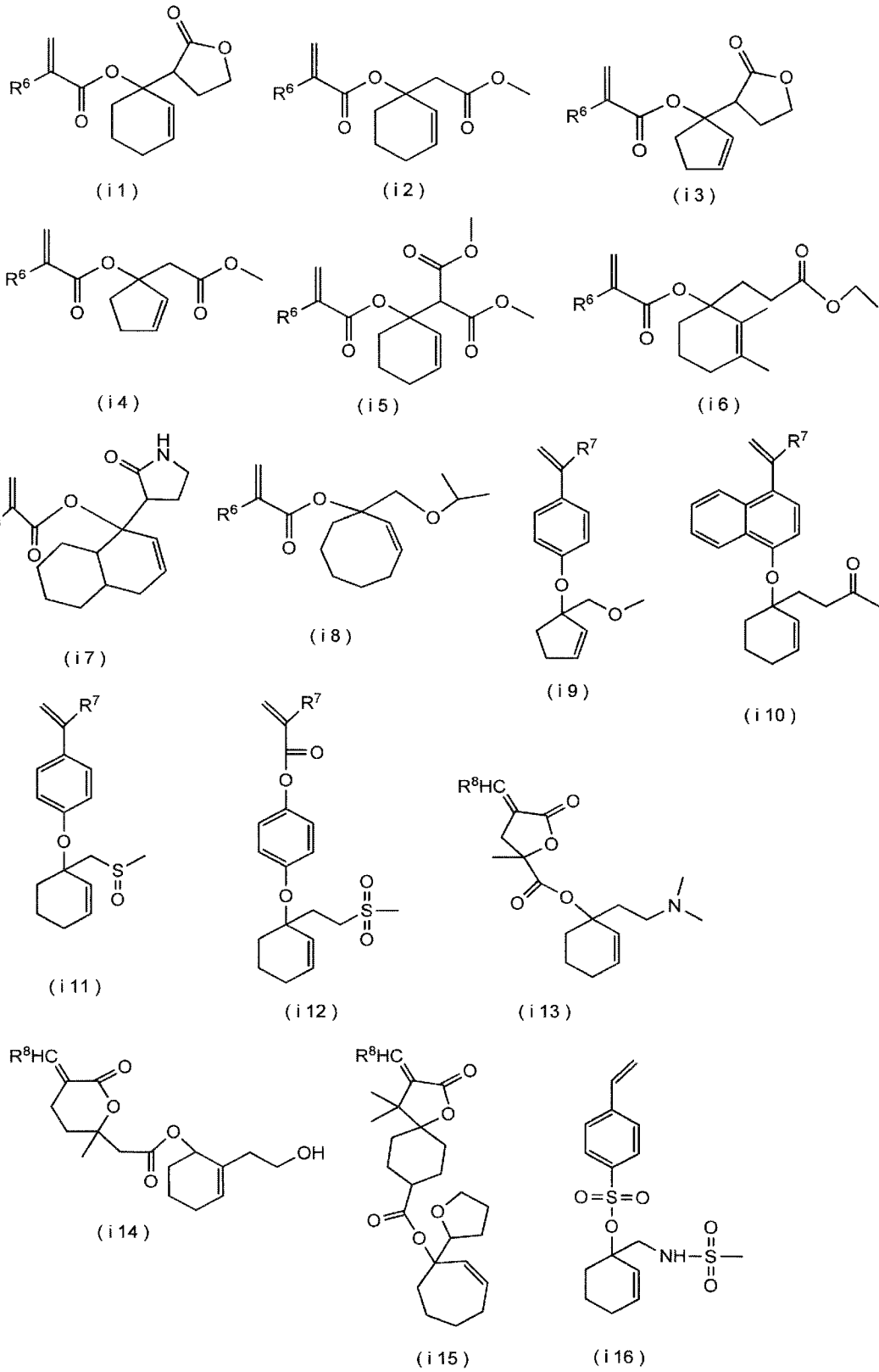
上記式 (y-3) 中、R⁸は、水素原子又はメチル基である。R⁹及びR¹⁰は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~20の1価の有機基である。1又は複数のR⁹及びR¹⁰のうちの2つ以上は互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数3~20の環構造を形成してもよい。mは、1~4の整数である。mが2以上の場合、複数のR⁹及びR¹⁰はそれぞれ同一でも異なってもよい。R¹¹は、水素原子又は炭素数1~20の1価の有機基である。Gは、単結合又は2価の連結基である。R¹¹とGとは、互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数3~20の環構造を形成してもよい。

[0064] 上記Yとしては、上記式 (y - 1) で表される基が好ましい。

[0065] 上記化合物 (i) としては、例えば、下記式 (i 1) ~ (i 1 6) で表される化合物等が挙げられる。

[0066]

[化10]



[0067] 上記式 (i1) ~ (i16) 中、R⁶は、それぞれ独立して、水素原子、フ

COR”である)で表される化合物とを、トリエチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等の塩基存在下、アセトニトリル等の溶媒中で反応させることにより、上記化合物(i')が生成する。得られた化合物(i')は、カラムクロマトグラフィー、再結晶、蒸留等の方法により精製し、単離することができる。

[0073] 上記Xで表されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子が好ましい。

上記Gで表されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

[0074] 上記化合物(i')以外の化合物(i)も、上記同様の方法で合成することができる。

[0075] [構造単位(11)]

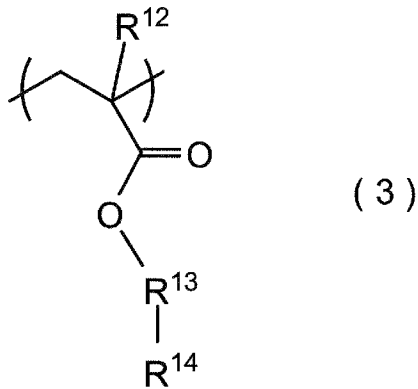
構造単位(11)は、ラクトン構造、環状カーボネート構造及びスルトン構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を含む構造単位である。

[A] 重合体は、構造単位(11)を有することで、その溶解性を適度に調整することができると考えられる。また、当該感放射線性樹脂組成物から形成されるレジストパターンの基板等への密着性を高めることができる。これらの結果、当該感放射線性樹脂組成物のLWR性能及びEL性能を向上させることができる。ここで、ラクトン構造とは、 $-O-C(O)-$ で表される基を含む1つの環(ラクトン環)を有する構造をいう。また、環状カーボネート構造とは、 $-O-C(O)-O-$ で表される基を含む1つの環(環状カーボネート環)を有する構造をいう。スルトン構造とは、 $-O-S(O)_2-$ で表される基を含む1つの環(スルトン環)を有する構造をいう。

[0076] 構造単位(11)としては、例えば下記式(3)で表される構造単位等が挙げられる。

[0077]

[化12]



[0078] 上記式 (3) 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、単結合又は2価の連結基である。 R^{14} は、ラクトン構造を含む1価の基、環状カーボネート構造を含む1価の基又はスルトン構造を含む1価の基である。

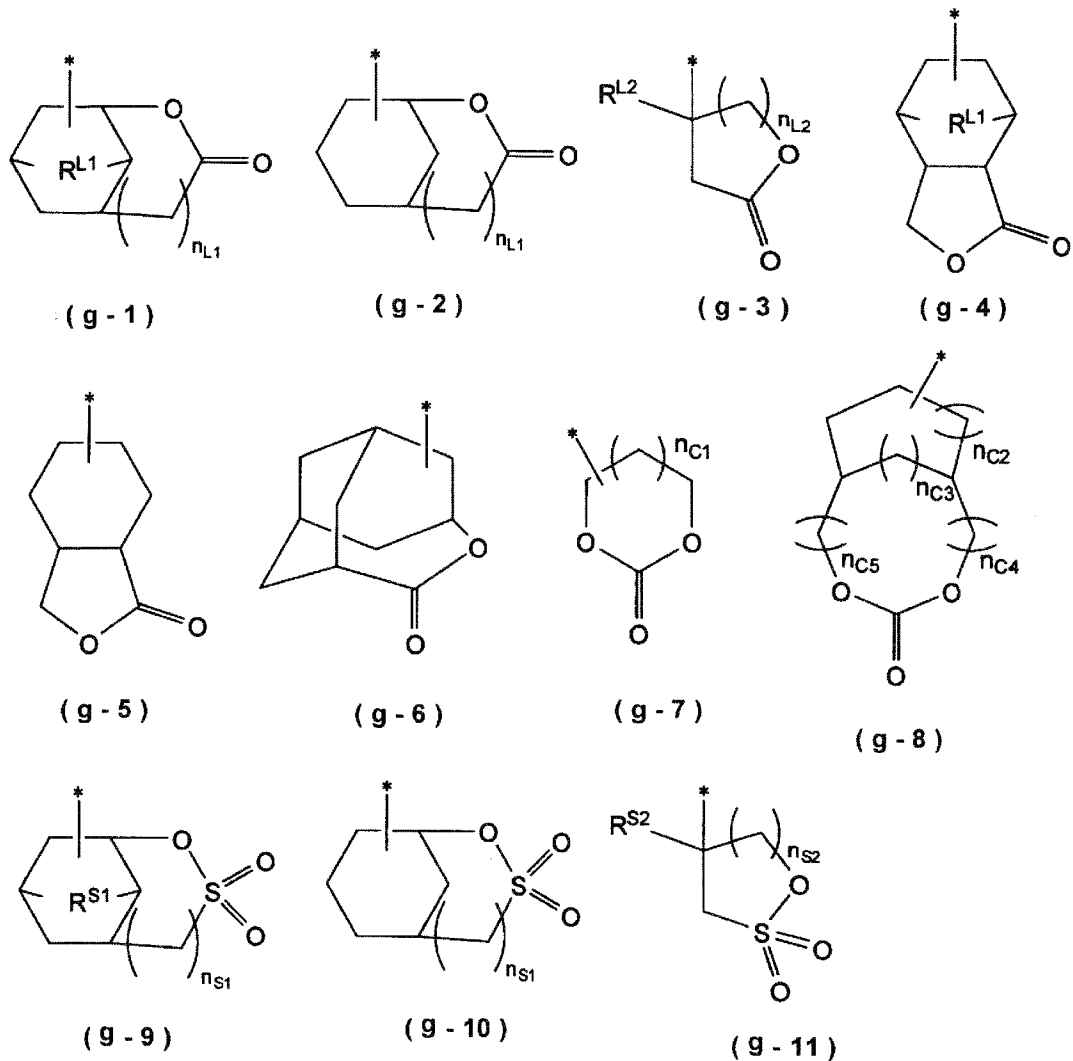
[0079] 上記 R^{12} としては、構造単位 (11) を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子、メチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0080] 上記 R^{13} で表される2価の連結基としては、例えば、炭素数1~20の2価の直鎖状又は分岐状の炭化水素基、この炭化水素基の1個以上と-CO-、-O-、-NH-、-S-からなる群より選ばれる少なくとも1種の基とから構成される基等が挙げられる。

[0081] 上記 R^{14} で表されるラクトン構造を含む1価の基、環状カーボネート構造を含む1価の基及びスルトン構造を含む1価の基としては、例えば、下記式 (g-1) ~ (g-11) で表される基等が挙げられる。

[0082]

[化13]



[0083] 上記式 (g-1) ~ (g-4) 中、 R^{L1} は、酸素原子又はメチレン基である。 R^{L2} は、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基である。 n_{L1} は、0又は1である。 n_{L2} は、0~3の整数である。

上記式 (g-7) 及び (g-8) 中、 n_{C1} は、0~2の整数である。 n_{C2} ~ n_{C5} は、それぞれ独立して、0~2の整数である。

上記式 (g-8) ~ (g-11) 中、 R^{S1} は、酸素原子又はメチレン基である。 R^{S2} は、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基である。 n_{S1} は、0又は1である。 n_{S2} は、0~3の整数である。

上記式 (g-1) ~ (g-11) 中、*は上記式 (3) の R^4 に結合する部位を示す。

上記式 (g-1) ~ (g-11) で表される基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。

[0084] R¹⁴としては、これらの中で、当該感放射線性樹脂組成物の解像性、LWR性能及び欠陥抑制性の向上の観点から、(g-1)、(g-3)、(g-7)及び(g-9)で表される基が好ましく、(g-1)及び(g-7)で表される基がより好ましく、(g-1)で表される基がさらに好ましい。

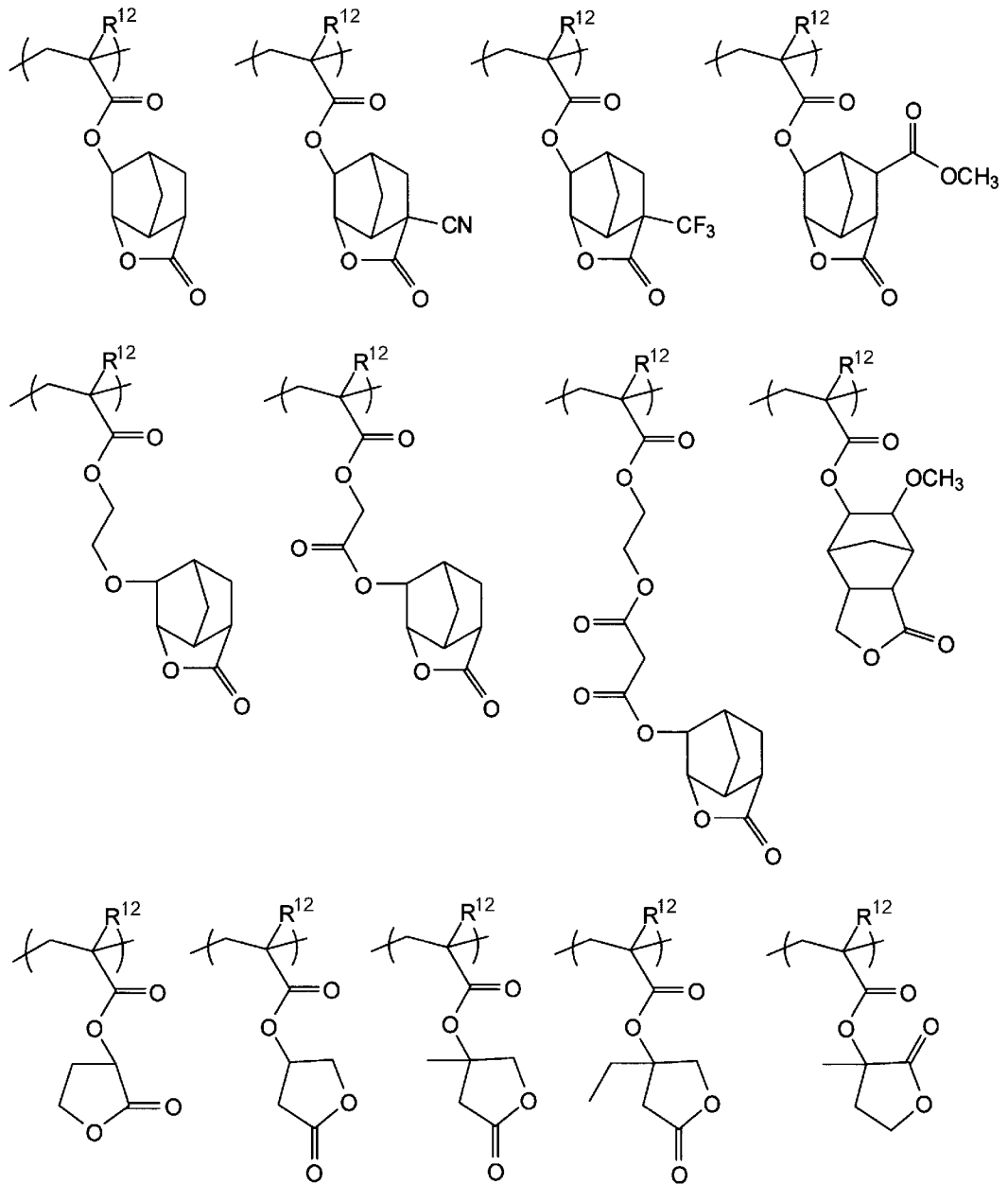
上記R^{L1}及びR^{S1}としては、メチレン基が好ましい。上記R^{L2}及びR^{S2}としては、水素原子が好ましい。上記n_{L1}及びn_{S1}としては、0が好ましい。上記n_{L2}及びn_{S2}としては、1又は2が好ましく、1がより好ましい。

上記(g-1)及び(g-7)で表される基が有するノルボルナン環の水素原子を置換する基としては、シアノ基、トリフルオロメチル基、メトキシカルボニル基が好ましく、シアノ基がより好ましい。

[0085] 構造単位(11)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。

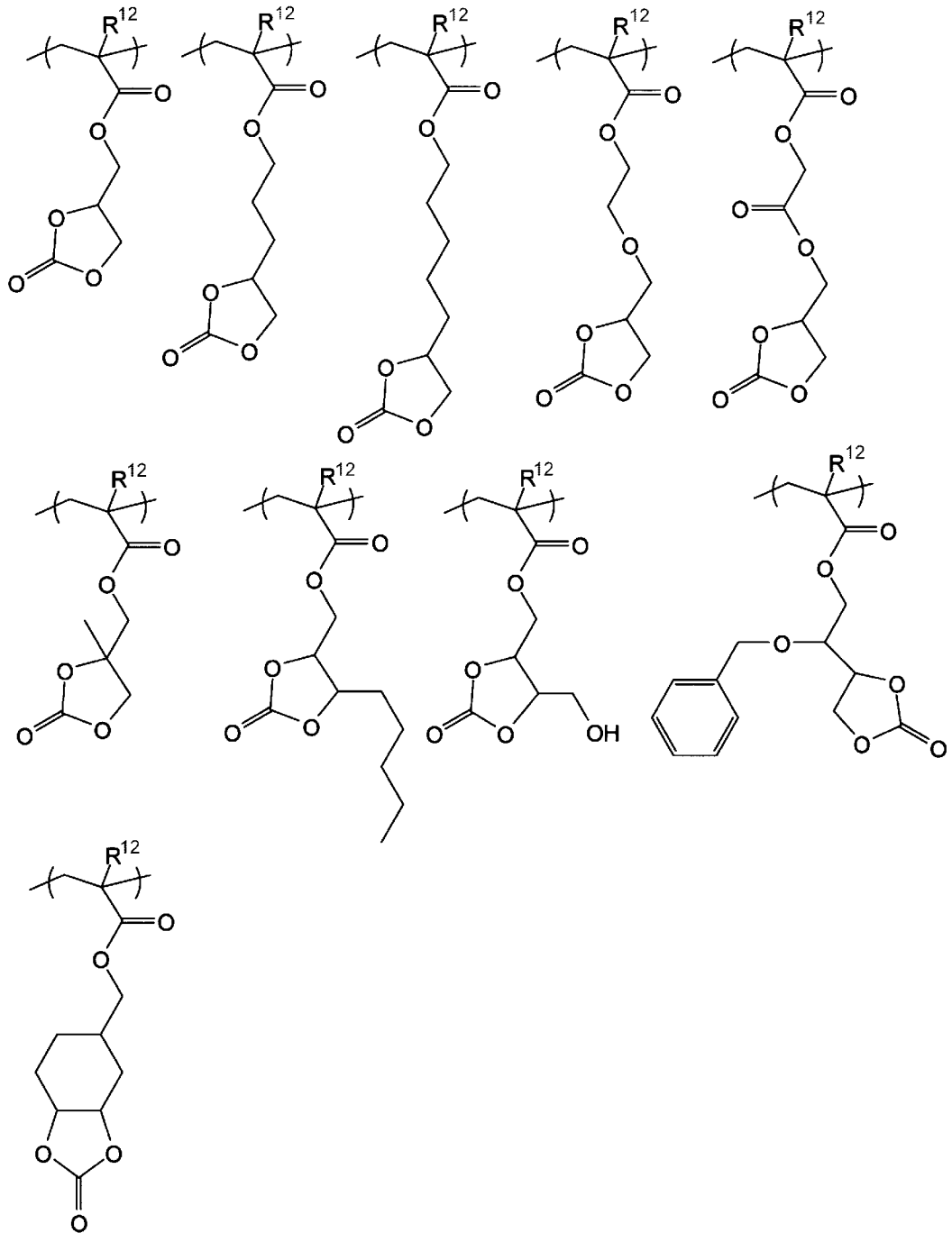
[0086]

[化14]



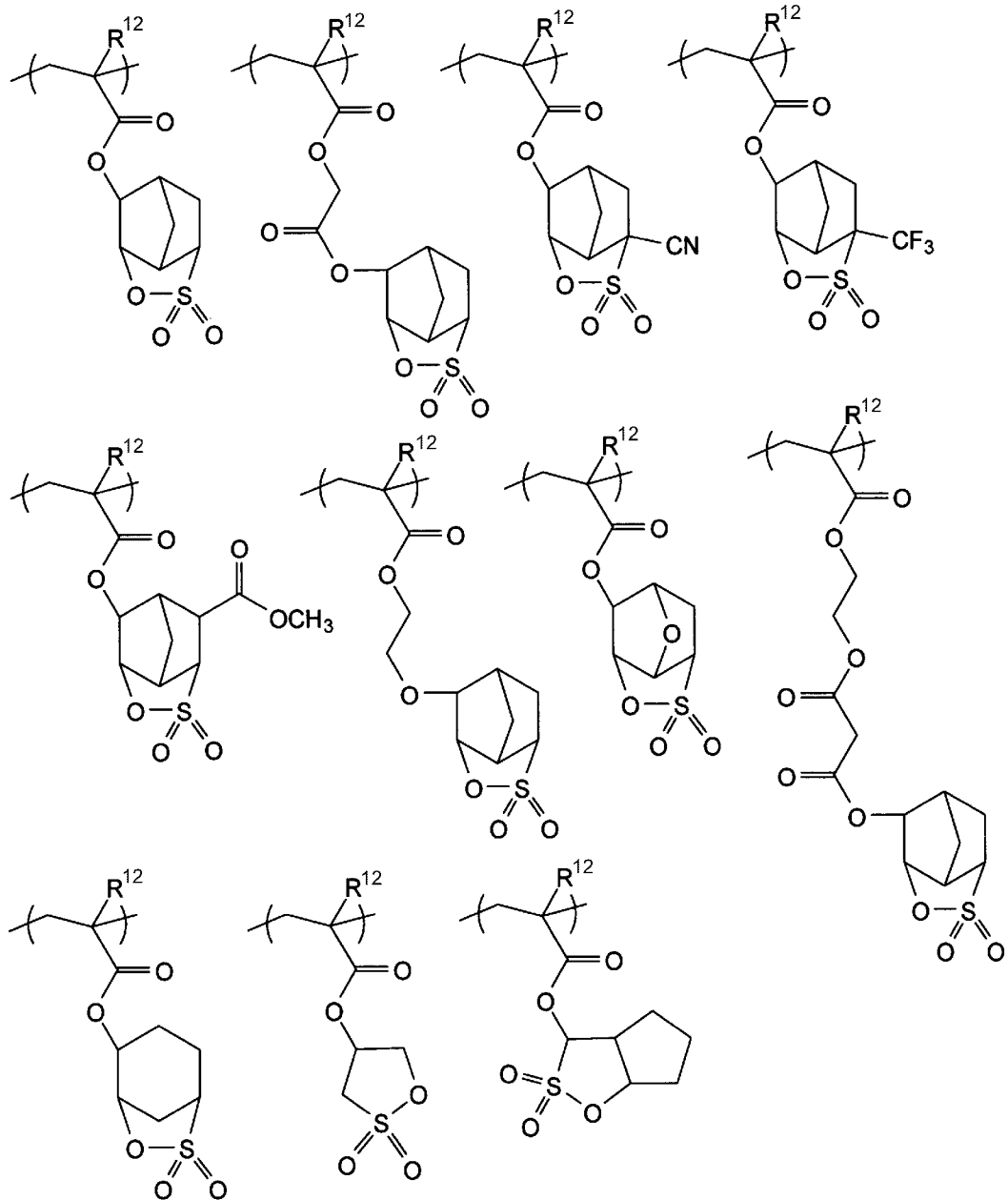
[0087]

[化15]



[0088]

[化16]



[0089] 上記式中、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。

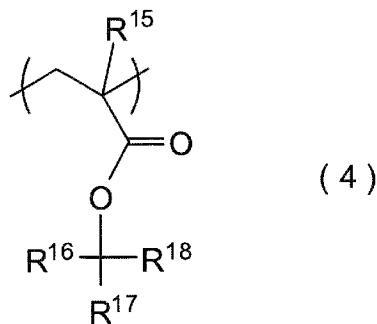
[0090] 構造単位(11)の含有割合としては、0モル%~95モル%が好ましく、0モル%~50モル%がより好ましく、0モル%~25モル%がさらに好ましく、0モル%が特に好ましい。構造単位(11)の含有割合を上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物の解像性、LWR性能及び欠陥抑制性をより高いレベルで併立させることができる。また、形成されるレジス

トパターンの基板等への密着性を向上させることができる。構造単位 (11) の含有割合が上記上限を超えると、当該感放射線性樹脂組成物のパターン形成性が低下する場合がある。

[0091] [構造単位 (111)]

構造単位 (111) は、下記式 (4) で表される構造単位である。[A] 重合体は、構造単位 (1) に加えて、酸解離性基を有する構造単位 (111) をさらに有することで、現像液に対する溶解性を適度なものに調整することができる。その結果、当該感放射線性樹脂組成物による溶解コントラストを向上させることができ、解像性、LWR性能及び欠陥抑制性をより高いレベルで併立させることが可能になる。

[0092] [化17]



[0093] 上記式 (4) 中、 R^{15} 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^{16} は、炭素数 1~10 の 1 価の鎖状炭化水素基である。 R^{17} 及び R^{18} は、それぞれ独立して炭素数 1~10 の 1 価の鎖状炭化水素基若しくは炭素数 3~20 の 1 価の脂環式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する環員数 3~20 の脂環構造を表す。

[0094] 上記 R^{15} としては、構造単位 (111) を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子、メチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0095] 上記 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} で表される炭素数 1~10 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、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等の飽和炭化水素基；

エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、エチニル基、プロピニル基等の不飽和炭化水素基などが挙げられる。

[0096] 上記R¹⁷及びR¹⁸で表される炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基としては、例えば、

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロドデシル基等の飽和単環炭化水素基；

シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基、シクロデセニル基等の不飽和単環炭化水素基；

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタニル基、ビスクロ [2. 2. 2] オクタニル基、トリシクロ [3. 3. 1. 1^{3, 7}] デカニル基等の飽和多環炭化水素基；

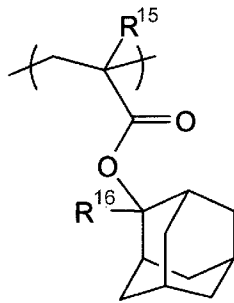
ビスクロ [2. 2. 1] ヘプテニル基、ビスクロ [2. 2. 2] オクテニル基等の不飽和多環炭化水素基などが挙げられる。

[0097] 上記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シクロアルカン構造；ノルボルナン構造、アダマンタン構造等の多環のシクロアルカン構造などが挙げられる。

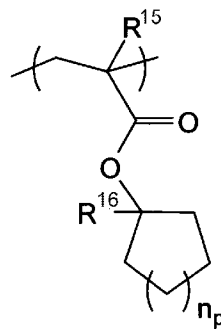
[0098] 構造単位 (| | |) としては、例えば、下記式 (4-1) ~ (4-4) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (| | | - 1) ~ (| | | - 4) 」ともいう) 等が挙げられる。

[0099]

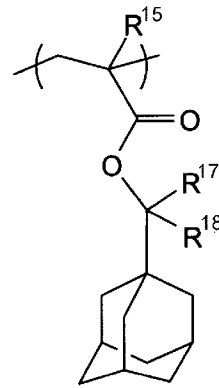
[化18]



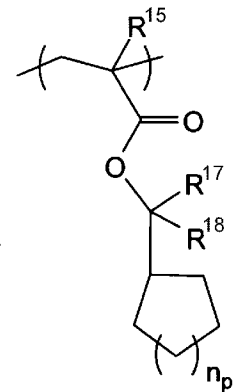
(4-1)



(4-2)



(4-3)



(4-4)

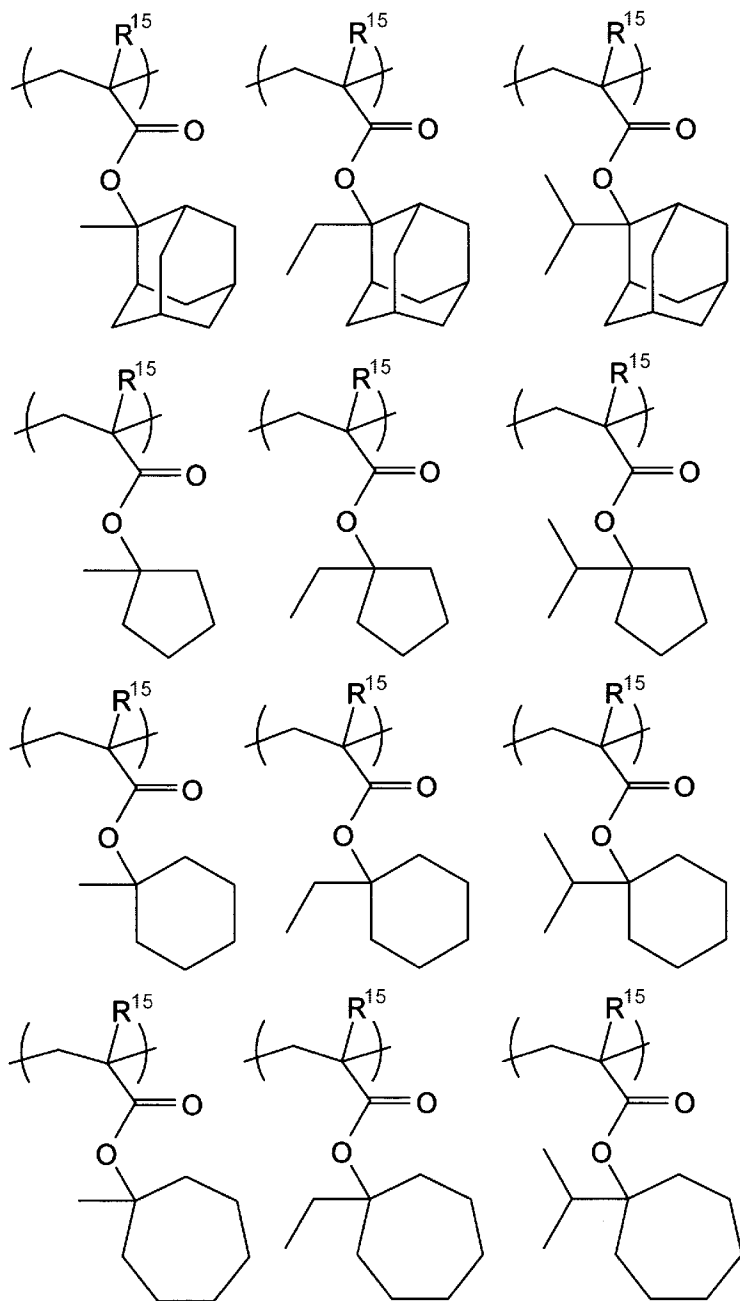
[0100] 上記式(4-1)～(4-4)中、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及び R^{18} は、上記式(4)と同義である。 n_p は、1～4の整数である。

[0101] n_p としては、1、2又は4が好ましく、1がより好ましい。

[0102] 構造単位(111-1)～(111-4)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。

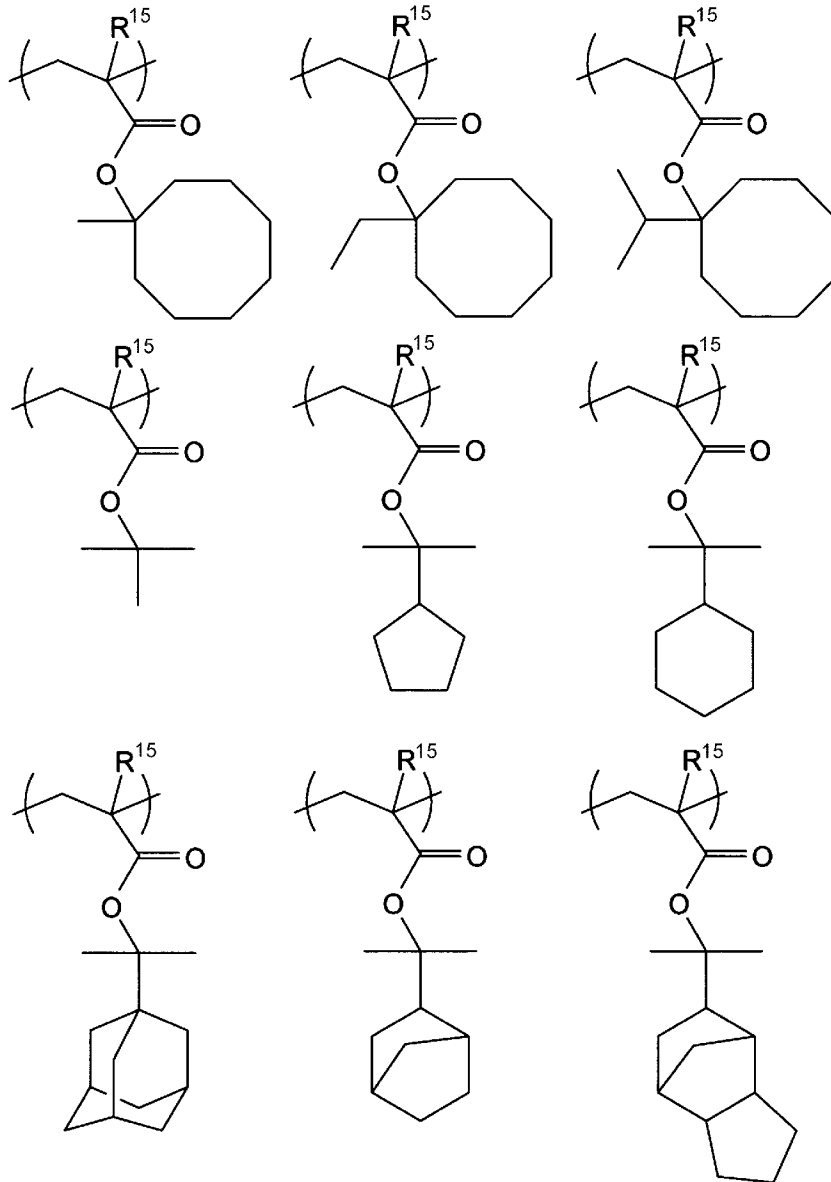
[0103]

[化19]



[0104]

[化20]



[0105] 上記式中、 R^{15} は、上記式(4)と同義である。

[0106] 構造単位(111)としては、当該感放射線性樹脂組成物の解像性、LWR性能及び欠陥抑制性をより向上させる観点から、構造単位(111-1)、構造単位(111-2)が好ましく、構造単位(111-2)がより好ましく、1-メチル-1-シクロペンチル(メタ)アクリレートに由来する構造単位がさらに好ましい。

[0107] 構造単位(111)の含有割合としては、0モル%~80モル%が好ましく、0モル%~60モル%がより好ましく、0モル%~30モル%がさらに

好ましく、0モル%が特に好ましい。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解像性、LWR性能及び欠陥抑制性をさらに高いレベルで併立させることができる。構造単位(II)の含有割合が上記上限を超えると、形成されるレジストパターンの基板等への密着性が低下する場合がある。

[0108] [構造単位(IV)]

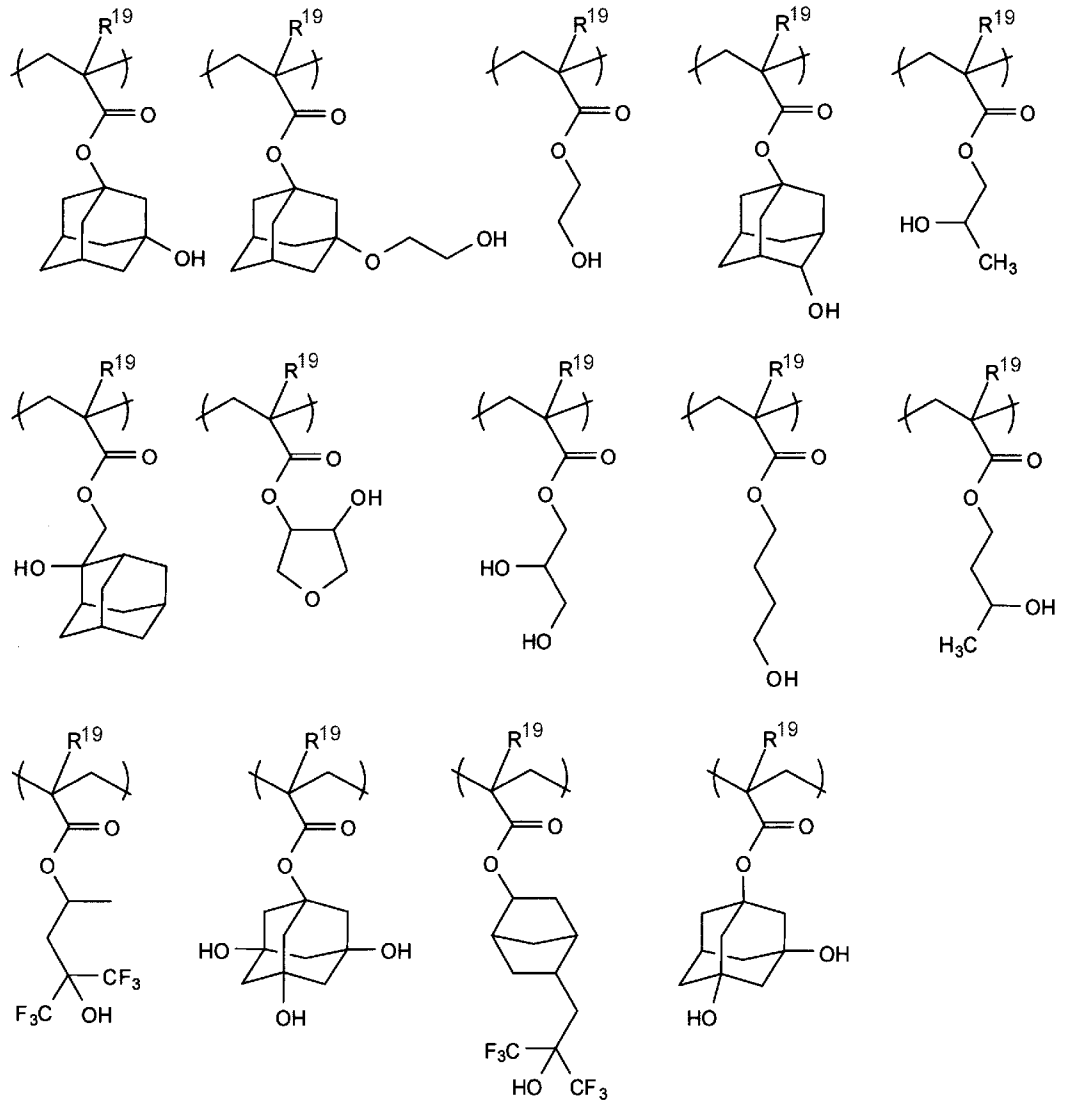
構造単位(IV)は、極性基を含む構造単位(但し、構造単位(I)に該当するものを除く)である。[A]重合体が構造単位(IV)をさらに有することで、[A]重合体の溶解性を適度に調整できる結果、溶解コントラストを向上させることができ、その結果、当該感放射線性樹脂組成物の解像性、LWR性能及び欠陥抑制性をより高いレベルで併立させることができる。

[0109] 上記極性基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、カルボニル基、ニトロ基、スルホンアミド基等が挙げられる。これらの中で、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボニル基が好ましく、ヒドロキシ基がより好ましい。

[0110] 構造単位(IV)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。

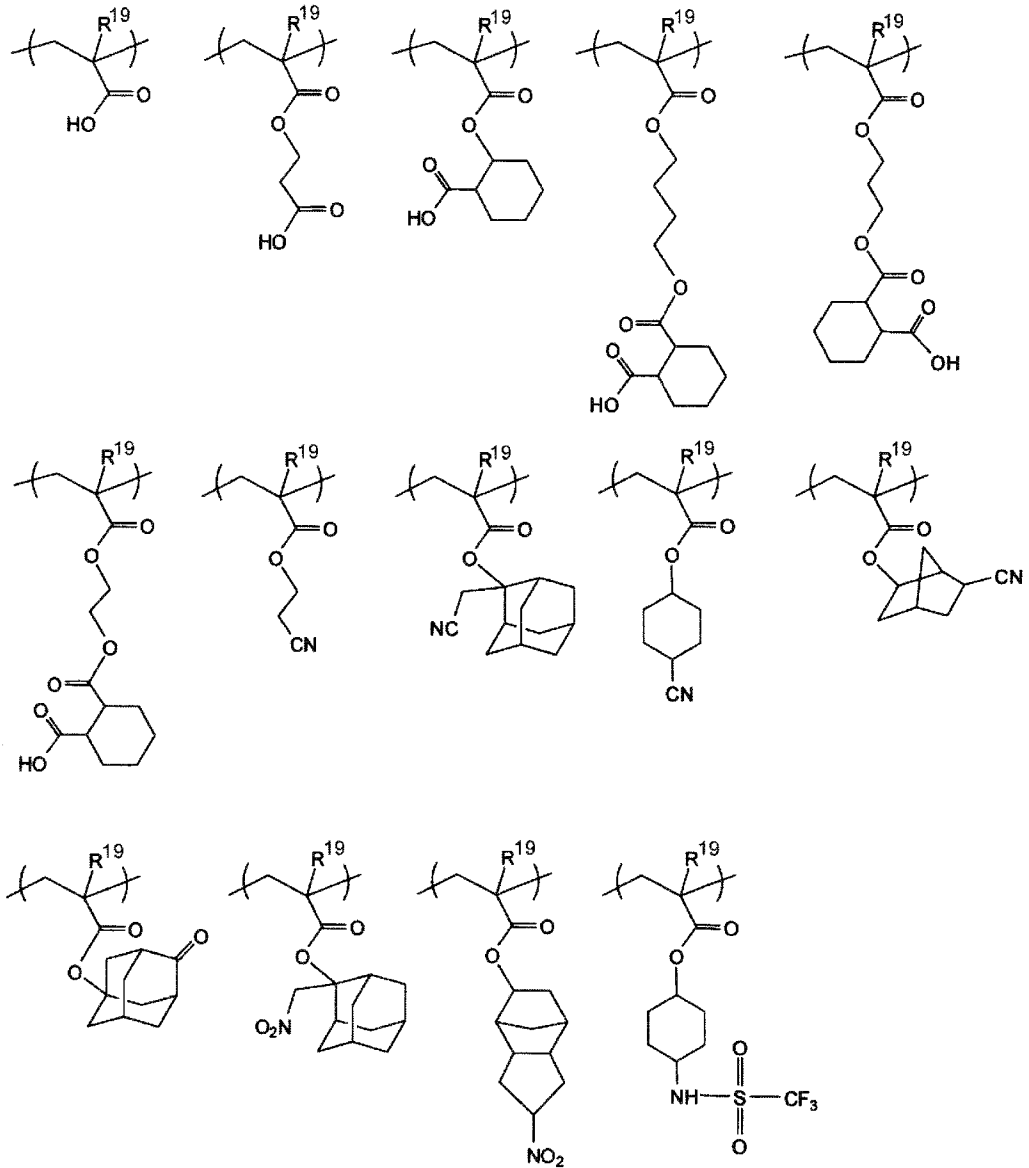
[0111]

[化21]



[0112]

[化22]



[0113] 上記式中、R¹⁹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。

[0114] これらの中で、ヒドロキシ基を含む構造単位が好ましく、ヒドロキシ基及びアダマンタン骨格を有する構造単位がより好ましく、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル(メタ)アクリレートに由来する構造単位がさらに好ましい。

[0115] 構造単位(IV)の含有割合としては、0モル%~30モル%が好ましく、0モル%~20モル%がより好ましく、0モル%~15モル%がさらに好

ましい。構造単位（I V）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解像性、LWR性能及び欠陥抑制性をより高いレベルで併立させることができる。

[0116] [その他の構造単位]

[A] 重合体は、上記構造単位（I）～（I V）以外のその他の構造単位を有していてもよい。上記その他の構造単位として、例えば、非酸解離性の脂環式炭化水素基を含む構造単位等が挙げられる。上記その他の構造単位の含有割合としては、20モル%以下が好ましく、10モル%以下がより好ましい。

[0117] 当該感放射線性樹脂組成物は、[A] 重合体を1種又は2種以上含んでもよい。[A] 重合体の含有量としては、当該感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、85質量%以上がさらに好ましい。

[0118] < [A] 重合体の合成方法 >

[A] 重合体は、例えば所定の各構造単位に対応する単量体を、ラジカル重合開始剤等の重合開始剤を使用し、適当な重合反応溶媒中で重合することにより製造できる。例えば、単量体及びラジカル重合開始剤を含有する溶液を、重合反応溶媒又は単量体を含有する溶液に滴下して重合反応させる方法、単量体を含有する溶液と、ラジカル重合開始剤を含有する溶液とを各別に、重合反応溶媒又は単量体を含有する溶液に滴下して重合反応させる方法、各々の単量体を含有する複数種の溶液と、ラジカル重合開始剤を含有する溶液とを各別に、重合反応溶媒又は単量体を含有する溶液に滴下して重合反応させる方法等の方法で合成することが好ましい。

[0119] 上記重合反応溶媒としては、例えば

n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；

シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；

ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；

クロロブタン類、ブromoヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；

酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；

アセトン、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘプタノン等のケトン類；

テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類；

メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、4-メチル-2-ペンタノール等のアルコール類等が挙げられる。これらの重合反応溶媒は、1種単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。

[0120] 上記重合における反応温度は、ラジカル開始剤の種類に応じて適宜決定すればよいが、通常40℃～150℃であり、50℃～120℃が好ましい。反応時間としては、通常1時間～48時間であり、1時間～24時間が好ましい。

[0121] 上記ラジカル重合開始剤としては、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）、2, 2'-アゾビス（2-シクロプロピルプロピオニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）等が挙げられる。これらのラジカル重合開始剤は1種単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。

[0122] 重合反応により得られた重合体は、再沈殿法により回収することが好ましい。すなわち、重合反応終了後、重合液を再沈溶媒に投入することにより、目的の重合体を粉体として回収する。再沈溶媒としては、アルコール類やアルカン類等を1種単独で又は2種以上を混合して使用することができる。再沈殿法の他に、分液操作やカラム操作、限外ろ過操作等により、単量体、オ

リゴマー等の低分子成分を除去して、重合体を回収することもできる。

[0123] [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) による重量平均分子量 (Mw) としては、1,000~100,000が好ましく、1,000~30,000がより好ましく、2,000~20,000がさらに好ましく、3,000~10,000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解像性、LWR性能及び欠陥抑制性をより向上させることができる。

[0124] [A] 重合体のMwと数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) としては、通常1~5であり、1~3が好ましく、1~2がより好ましく、1.2~1.7がさらに好ましい。Mw/Mnを上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物の解像性、LWR性能及び欠陥抑制性をより向上させることができる。

[0125] なお、本明細書においてMw及びMnは、GPCカラム (東ソー社の「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、試料濃度：1.0質量%、試料注入量：100 μ L、カラム温度：40 $^{\circ}$ Cの分析条件で、検出器として示差屈折計を使用し、単分散ポリスチレンを標準とするGPCにより測定した値をいう。

[0126] < [B] 酸発生体 >

[B] 酸発生体は、露光光の照射により酸を発生する化合物である。その酸の作用により [A] 重合体中の酸解離性基が解離してカルボキシ基等の極性基が生じ、その結果、[A] 重合体の現像液に対する溶解性が変化する。

[B] 酸発生体の含有形態としては、後述するような化合物の形態 (以下、適宜「[B] 酸発生剤」ともいう) でも、重合体の一部として組み込まれた形態でも、これらの両方の形態でもよい。

[0127] [B] 酸発生剤としては、例えばオニウム塩化合物、N-スルホニルオキシミド化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物等が挙げられる。

[0128] オニウム塩化合物としては、例えば、スルホニウム塩、テトラヒドロチオフェニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等が挙げられる。

[0129] スルホニウム塩としては、例えば、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1-ジフルオロエタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムアダマンタン-1-イルオキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム2-(アダマンタン-1-イル)-1, 1-ジフルオロエタン-1-スルホネート、トリフェニルスルホニウム6-(アダマンチル-1-イルカルボニルオキシ)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロヘキサ-1-スルホナート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホナート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホナート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホナート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホナート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホナート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホナート等が挙げられる。

[0130] テトラヒドロチオフェニウム塩としては、例えば、1-(4-*n*-ブトキ

シナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタン
 スルホナート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒド
 ロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンズルホナート、1-(4-n-
 ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ
 -n-オクタンズルホナート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イ
 ル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-
 イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンズルホナート、1-(6-n-
 ブトキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオ
 ロメタンズルホナート、1-(6-n-ブトキシナフタレン-2-イル) テ
 トラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンズルホナート、1-(
 6-n-ブトキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムパー
 フルオロ-n-オクタンズルホナート、1-(6-n-ブトキシナフタレン
 -2-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ [2, 2, 1] ヘプ
 ト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンズルホナート、1-
 (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウ
 ムトリフルオロメタンズルホナート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロ
 キシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンズル
 ホナート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒド
 ロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンズルホナート、1-(3, 5-
 ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビ
 シクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロ
 エタンズルホナート等が挙げられる。

[0131] ヨードニウム塩としては、例えば、ジフェニルヨードニウムトリフルオロ
 メタンズルホナート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンズ
 ルホナート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンズルホナ
 ート、ビス(4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンズ
 ルホナート、ビス(4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロ-n
 -ブタンズルホナート、ビス(4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムパ

ーフルオロ n -オクタンスルホナート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホナート等が挙げられる。

[0132] これらの中で、オニウム塩が好ましく、スルホニウム塩、テトラヒドロチオフェニウム塩がより好ましく、スルホニウム塩がさらに好ましく、トリフェニルスルホニウム塩が特に好ましく、トリフェニルスルホニウムアダマンタン-1-イルオキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウム2-(アダマンタン-1-イル)-1,1-ジフルオロエタン-1-スルホネート、トリフェニルスルホニウム6-(アダマンチル-1-イルカルボニルオキシ)-1,1,2,2-テトラフルオロヘキサ-1-スルホナートがさらに特に好ましい。

[0133] [B] 酸発生体は、1種単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。[B] 酸発生体が[B] 酸発生剤である場合の含有量としては、上記感放射線性樹脂組成物の感度及び現像性を向上させる観点から、[A] 重合体100質量部に対して、0.1質量部以上30質量部以下が好ましく、0.5質量部以上20質量部以下がより好ましく、1質量部以上15質量部以下がさらに好ましく、3質量部以上15質量部以下が特に好ましい。[B] 酸発生剤の含有量が0.1質量部未満だと、感度が不足する傾向があり、一方30質量部を超えると、レジスト膜の放射線に対する透明性が低下する場合がある。

[0134] < [C] 酸拡散制御体 >

[C] 酸拡散制御体は、露光により[B] 酸発生体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、未露光部における好ましくない化学反応を抑制する効果を奏する成分である。感放射線性樹脂組成物が[C] 酸拡散制御体を含有することで、得られる感放射線性樹脂組成物の解像性が向上し、また貯蔵安定性が向上し、さらに、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、プロセス安定性に極めて優れた感放射線性樹脂組成物が得られる。なお、[C] 酸拡散

制御体の含有形態としては、遊離の化合物の形態（以下、適宜「[C] 酸拡散制御剤」ともいう）でも、重合体の一部として組み込まれた形態でも、これらの両方の形態でもよい。

[0135] [C] 酸拡散制御剤としては、例えば、アミン化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等が挙げられる。

[0136] アミン化合物としては、例えばモノ（シクロ）アルキルアミン類；ジ（シクロ）アルキルアミン類；トリ（シクロ）アルキルアミン類；2，6-ジイソプロピルアニリン等の置換アルキルアニリン又はその誘導体；エチレンジアミン、N，N，N'，N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4，4'-ジアミノジフェニルメタン、4，4'-ジアミノジフェニルエーテル、4，4'-ジアミノベンゾフェノン、4，4'-ジアミノジフェニルアミン、2，2-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、2-（3-アミノフェニル）-2-（4-アミノフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（3-ヒドロキシフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1，4-ビス（1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル）ベンゼン、1，3-ビス（1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル）ベンゼン、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、ビス（2-ジエチルアミノエチル）エーテル、1-（2-ヒドロキシエチル）-2-イミダゾリジノン、2-キノキサリノール、N，N，N'，N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、N，N，N'，N'，N'-ペンタメチルジエチレントリアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

[0137] アミド基含有化合物としては、例えば、t-ブチル-4-ヒドロキシ-1-ピペリジンカルボキシレート等のN-t-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物、t-アミル-4-ヒドロキシ-1-ピペリジンカルボキシレート等のN-t-アミルオキシカルボニル基含有アミノ化合物、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、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、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-アセチル-1-アダマンチルアミン、イソシアヌル酸トリス(2-ヒドロキシエチル)等が挙げられる。

[0138] ウレア化合物としては、例えば尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等が挙げられる。

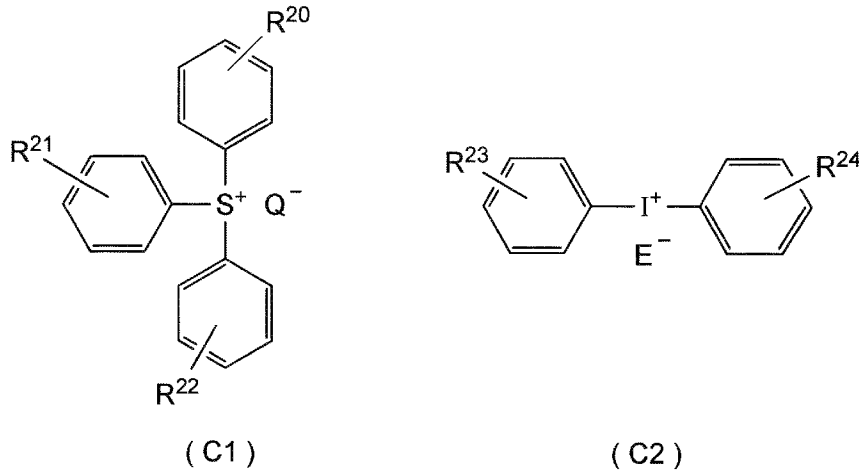
[0139] 含窒素複素環化合物としては、例えばイミダゾール類；ピリジン類；ピペラジン類；ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、4-ヒドロキシ-N-アミロキシカルボニルピペリジン、ピペリジンエタノール、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール；モルホリン、4-メチルモルホリン、1-(4-モルホリニル)エタノール、4-アセチルモルホリン、N-(2-シクロヘキシルカルボニルオキシエチル)モルホリン、3-(N-モルホリノ)-1,2-プロパンジオール等のモルホリン類；1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等が挙げられる。

[0140] これらの中で、アミン化合物、アミド基含有化合物が好ましく、置換アルキルアニリン、N-t-アミルオキシカルボニル基含有化合物がより好ましく、t-アミル-4-ヒドロキシ-1-ピペリジンカルボキシレート、2,6-ジイソプロピルアニリンがさらに好ましい。

[0141] また、[C]酸拡散制御剤として、露光により弱酸を発生する光崩壊性塩基を用いることもできる。光崩壊性塩基は、未露光部ではアニオンによる酸捕捉機能が発揮されクエンチャーとして機能し、露光部から拡散する酸を捕捉する。一方、露光部においては酸を発生してアニオンが消滅するため、酸捕捉機能がなくなる。すなわち、未露光部のみにおいてクエンチャーとして機能するため、酸解離性基の解離反応のコントラストが向上し、結果として、当該感放射線性樹脂組成物の解像度等のリソグラフィー性能をより向上させることができる。光崩壊性塩基としては、例えば、露光により分解して酸

拡散制御性を失うオニウム塩化合物等が挙げられる。オニウム塩化合物としては、例えば下記式 (C1) で示されるスルホニウム塩化合物、下記式 (C2) で表されるヨードニウム塩化合物等が挙げられる。

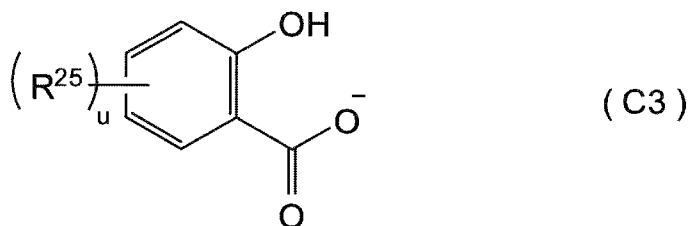
[0142] [化23]



[0143] 上記式 (C1) 及び式 (C2) 中、 $R^{20} \sim R^{24}$ はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は $-SO_2-R^A$ である。 R^A は、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はアリール基である。 Q^- 及び E^- は、 OH^- 、 R^B-COO^- 、 $R^C-SO_2-N^-R^B$ 、 $R^B-SO_3^-$ 又は下記式 (C3) で表されるアニオンである。 R^B は、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 30 のアリール基、炭素数 7 ~ 30 のアラルキル基である。上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。 R^C は、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基である。上記アルキル基及びシクロアルキル基が有する水素原子の一部又は全部はフッ素原子で置換されていてもよい。但し、 Q^- が $R^B-SO_3^-$ の場合、 SO_3^- が結合する炭素原子にフッ素原子が結合する場合はない。

[0144]

[化24]



- [0145] 上記式 (C3) 中、 R^{25} は、水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基である。 u は、0～2の整数である。
- [0146] 上記式 (C1) 及び (C2) における $R^{20} \sim R^{24}$ としては、水素原子、 $-SO_2-R^A$ が好ましい。また、上記 R^A としては、シクロアルキル基が好ましく、シクロヘキシル基がより好ましい。
- [0147] 上記 R^B で表されるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基等、及びこれらの基の水素原子の一部又は全部が置換された基等が挙げられる。
- [0148] 上記 R^B で表されるシクロアルキル基としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基等、及びこれらの基の水素原子の一部又は全部が置換された基等が挙げられる。
- [0149] 上記 R^B で表されるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等、及びこれらの基の水素原子の一部又は全部が置換された基等が挙げられる。
- [0150] 上記 R^B で表されるアララルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、及びこれらの基の水素原子の一部又は全部が置換された基等が挙げられる。
- [0151] 上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアルカリール基が有する置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基

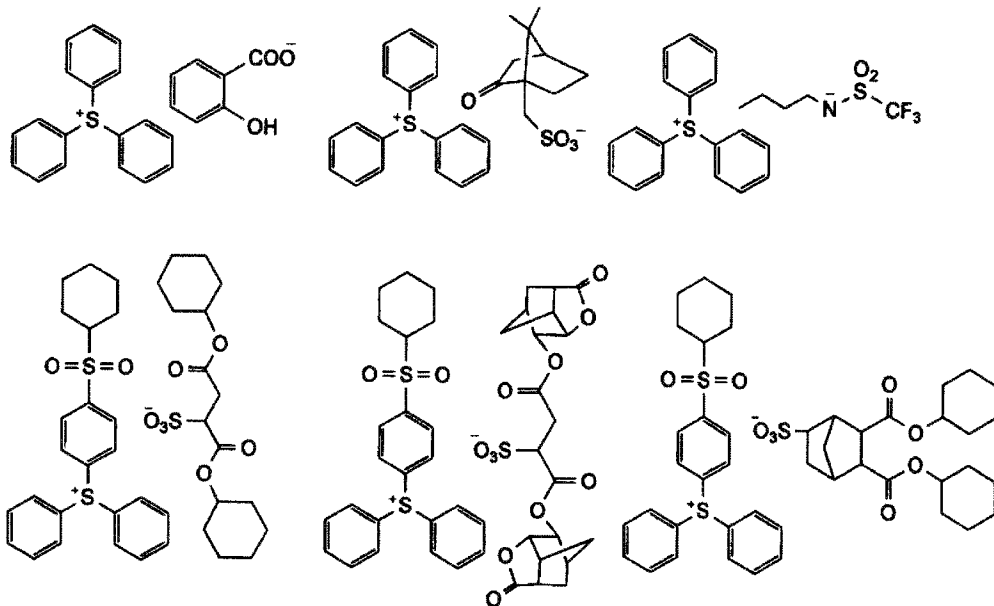
、ラクトン基、アルキルカルボニル基等が挙げられる。

[0152] 上記R^oで表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。

[0153] 上記R^oで表されるシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

[0154] 上記光崩壊性塩基としては、例えば下記式で表される化合物等が挙げられる。

[0155] [化25]



[0156] これらの中でも、トリフェニルスルホニウムサリチレート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネートが好ましく、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネートがより好ましい。

[0157] [C] 酸拡散制御体の含有量としては、[C] 酸拡散制御体が [C] 酸拡散制御剤の場合、[A] 重合体 100 質量部に対して、10 質量部以下が好ましく、0.1 質量部～7 質量部がより好ましく、0.3 質量部～5 質量部がさらに好ましい。[C] 酸拡散制御剤の含有量が上記上限を超えると、得られる感放射線性樹脂組成物の感度が低下する場合がある。[C] 酸拡散制御体は、1 種単独で又は 2 種以上を混合して用いてもよい。

[0158] < [D] フッ素原子含有重合体 >

当該感放射線性樹脂組成物は、例えば、液浸露光に用いる場合等に、[D] フッ素原子含有重合体（但し、[A] 重合体に該当するものを除く）をさらに含有してもよい。当該感放射線性樹脂組成物は、[D] フッ素原子含有重合体を含有することで、レジスト膜を形成した際に、[D] フッ素原子含有重合体の撥油性的特徴により、その分布がレジスト膜表層に偏在化する傾向があるため、液浸露光時において、レジスト膜中の[B] 酸発生体や[C] 酸拡散制御体等の液浸媒体への溶出を抑制することができる。また、当該感放射線性樹脂組成物が[D] フッ素原子含有重合体を含有することで、形成されるレジスト膜表面の後退接触角が高まり、液浸露光を好適に行うことができ、高速スキャンが可能になる。

[0159] [D] フッ素原子含有重合体のフッ素原子含有率は、[A] 重合体のフッ素原子含有率よりも高いことが好ましい。[D] フッ素原子含有重合体が[A] 重合体よりフッ素原子含有率が高いことで、[D] フッ素原子含有重合体が形成されるレジスト膜の表層に効果的に偏在化することができ、その結果、上述の液浸露光時における効果をより発揮させることができる。[D] フッ素原子含有重合体のフッ素原子含有率としては、1質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、5質量%以上がさらに好ましい。なお、重合体のフッ素原子含有率（質量%）は、 ^{13}C -NMRにより重合体の構造を求め、その結果から算出することができる。

[0160] [D] フッ素原子含有重合体は、通常、フッ素原子を構造中に含む単量体を1種類以上含む重合性化合物を重合することにより形成することができる。

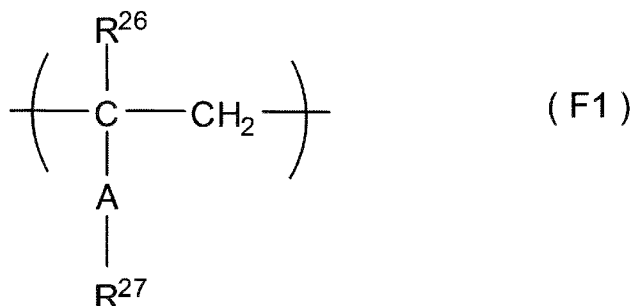
[D] フッ素原子含有重合体は、フッ素原子を含む構造単位として、下記構造単位（F-1）を有することが好ましい。

[0161] [構造単位（F-1）]

構造単位（F-1）は、下記式（F1）で表される構造単位である。

[0162]

[化26]



- [0163] 上記式 (F1) 中、 R^{26} 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^{27} は、少なくとも1個のフッ素原子を有する炭素数1~6のアルキル基若しくは炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基、又はこれらの誘導基である。Aは、単結合又は2価の連結基である。
- [0164] 上記 R^{27} で表される少なくとも1個のフッ素原子を有する炭素数1~6のアルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、トリフルオロ-n-プロピル基、ペンタフルオロ-n-プロピル基、ヘキサフルオロ-i-プロピル基、ジフルオロ-sec-ブチル基、トリフルオロ-sec-ブチル基等が挙げられる。
- [0165] 上記 R^{27} で表される少なくとも1個のフッ素原子を有する炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基としては、例えば、フルオロシクロプロピル基、フルオロシクロブチル基、フルオロシクロペンチル基、ジフルオロシクロペンチル基、テトラフルオロシクロペンチル基、パーフルオロシクロペンチル基、ジフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロシクロヘキシル基等が挙げられる。
- [0166] 上記 R^{27} で表されるアルキル基又は1価の脂環式炭化水素基の誘導基としては、例えば、上記アルキル基又は1価の脂環式炭化水素基が有する水素原子又はフッ素原子をアルカリ解離性基を含む基で置換した基等が挙げられる。「アルカリ解離性基」とは、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基等の極性基の水素原子を置換する基であって、アルカリの存在下（例えば、23℃

の2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中)で解離する基をいう。アルカリ解離性基を含む基としては、例えば、 $-COOR'$ (R' は、炭素数1~6のアルキル基である)等が挙げられる。

[0167] 上記Aで表される2価の連結基としては、例えば、酸素原子、硫黄原子、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、アミド基、スルホニルイミド基、ウレタン基、メタンジイル基等のアルカンジイル基、シクロペンタンジイル基等の2価の脂環式炭化水素基、ベンゼンジイル基、ナフタレンジイル基等の2価の芳香族炭化水素基、ノルボルナンラクトンジイル基等のラクトン構造を含む2価の基、これらの基の1種以上を組み合わせた基等が挙げられる。

[0168] 上記構造単位(F-1)を与える好ましい単量体としては、トリフルオロメチル(メタ)アクリル酸エステル、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリル酸エステル、パーフルオロエチル(メタ)アクリル酸エステル、パーフルオロn-プロピル(メタ)アクリル酸エステル、パーフルオロi-プロピル(メタ)アクリル酸エステル、パーフルオロn-ブチル(メタ)アクリル酸エステル、パーフルオロi-ブチル(メタ)アクリル酸エステル、パーフルオロt-ブチル(メタ)アクリル酸エステル、2-(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル)(メタ)アクリル酸エステル、1-(2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル)(メタ)アクリル酸エステル、パーフルオロシクロヘキシルメチル(メタ)アクリル酸エステル、1-(2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル)(メタ)アクリル酸エステル、1-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘプタデカフルオロデシル)(メタ)アクリル酸エステル、1-(5-トリフルオロメチル-3,3,4,4,5,6,6,6-オクタフルオロヘキシル)(メタ)アクリル酸エステル、2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニルメチル(メタ)アクリル酸エステル、1-エトキシカルボニル-1,1-ジフルオロ-2-ブチル(メタ)アクリル酸エステル、2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニルノルボ

ルナンラクトニル（メタ）アクリル酸エステル、2-（2，2，2-トリフルオロエトキシカルボニルメチルオキシ）-6-ビニルナフタレン等が挙げられる。

[0169] 構造単位（F-1）の含有割合としては、[D] フッ素原子含有重合体を構成する全構造単位に対して、5モル%～100モル%が好ましく、10モル%～80モル%がより好ましく、15モル%～60モル%がさらに好ましく、20モル%～40モル%が特に好ましい。構造単位（F-1）の含有割合が上記下限未満であると、当該感放射線性樹脂組成物から形成されるレジスト膜表面の後退接触角が70°未満となる場合があり、またレジスト膜からの酸発生剤等の溶出を抑制できない等の不都合を生じる場合がある。

[0170] [他の構造単位]

また、[D] フッ素原子含有重合体は、上記構造単位（F-1）以外の他の構造単位を有していてもよい。[D] フッ素原子含有化合物は、これらの構造単位を1種又は2種以上有していてもよい。

[0171] 上記他の構造単位として、例えば、現像液に対する溶解速度をコントロールするために酸解離性基を有する構造単位、ラクトン構造、環状カーボネート構造及びスルトン構造からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む構造単位、極性基を含む構造単位、脂環式基を含む構造単位、基板からの反射による光の散乱を抑えるために芳香族化合物に由来する構造単位等を1種類以上含有させることができる。

[0172] 上記酸解離性基を有する構造単位としては、例えば、[A] 重合体の構造単位（I-I）と同様の構造単位等が挙げられる。

上記ラクトン構造、環状カーボネート構造及びスルトン構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を含む構造単位としては、例えば、[A] 重合体の構造単位（I-I）と同様の構造単位等が挙げられる。

上記極性基を含む構造単位としては、例えば、[A] 重合体の構造単位（I-V）と同様の構造単位等が挙げられる。

[0173] 上記他の構造単位の含有割合としては、通常80モル%以下であり、75

モル%以下が好ましい。

[0174] [D] フッ素原子含有重合体の含有量としては、[A] 重合体100質量部に対して、0.1質量部～30質量部が好ましく、0.5質量部～20質量部がより好ましく、1質量部～10質量部がさらに好ましい。

[0175] < [D] フッ素原子含有重合体の合成方法 >

[D] フッ素原子含有重合体は、上述の [A] 重合体の合成方法と同様の方法を用いて合成することができる。

[0176] [D] フッ素原子含有重合体のMwとしては、1,000～50,000が好ましく、3,000～30,000がより好ましく、5,000～20,000がさらに好ましい。[D] フッ素原子含有重合体のMwが上記下限未満の場合、形成されたレジスト膜表面が十分な前進接触角を得ることができない場合がある。一方、Mwが上記上限を超えると、得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下する傾向にある。

[0177] [D] フッ素原子含有重合体のMw/Mn比としては、通常1～3であり、1～2.5が好ましく、1～2がより好ましい。

[0178] < [E] 溶媒 >

当該感放射線性樹脂組成物は、通常、[E] 溶媒を含有する。[E] 溶媒は少なくとも[A] 重合体、[B] 酸発生体、必要に応じて含有される[C] 酸拡散制御体、[D] フッ素原子含有重合体、及び後述するその他の任意成分を溶解又は分散することができるものであれば特に限定されない。[E] 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、エステル系溶媒及び炭化水素系溶媒等が挙げられる。

[0179] アルコール系溶媒としては、例えば、

メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、iso-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-ペンタノール、iso-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、tert-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、

2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、3-ヘプタノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2,6-ジメチル-4-ヘプタノール、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フルフリルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール等のモノアルコール系溶媒；

エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,4-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,5-ヘキサジオール、2,4-ヘプタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等の多価アルコール系溶媒；

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル等の多価アルコール部分エーテル系溶媒等が挙げられる。

[0180] 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、ジブチルエーテル等のジ脂肪族エーテル系溶媒；

アニソール、ジフェニルエーテル等の含芳香環エーテル系溶媒；

テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル系溶媒等が挙げられる。

[0181] 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、メチル-*n*-アミルケトン、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、トリメチルノナン、アセトフェ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等のジケトン系溶媒等が挙げられる。

[0182] アミド系溶媒としては、例えば、

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；

N-メチルピロリドン、*N,N'*-ジメチルイミダゾリジノン等の環状アミド系溶媒等が挙げられる。

[0183] エステル系溶媒としては、例えば、

酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-*n*-プロピル、酢酸-*iso*-プロピル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸-*iso*-ブチル、酢酸-*sec*-ブチル、酢酸-*n*-ペンチル、酢酸-*sec*-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸-*n*-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール

、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 *n*-ブチル、プロピオン酸 *i*so-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 *n*-ブチル、乳酸 *n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等のカルボン酸エステル系溶媒；

酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコール部分エーテルのカルボン酸エステル系溶媒；

ジエチルカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。

[0184] 炭化水素系溶媒としては、例えば、

n-ペンタン、*i*so-ペンタン、*n*-ヘキサン、*i*so-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*i*so-ヘプタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、*n*-オクタン、*i*so-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；

ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、*i*so-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、*i*so-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-*i*so-プロピルベンゼン、*n*-アミルナフタレン等の芳香族炭化水素系溶媒等が挙げられる。

[0185] これらの中で、エステル系溶媒、ケトン系溶媒が好ましく、多価アルコール部分エーテルのカルボン酸エステル系溶媒、環状ケトン系溶媒がより好ましく、酢酸プロピレングリコールモノアルキルエーテル、シクロアルカノンがさらに好ましく、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロ

ヘキサノンが特に好ましい。[E] 溶媒は、1種単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0186] <その他の任意成分>

当該感放射線性樹脂組成物は、上記[A]～[E]成分以外にも、その他の任意成分として、偏在化促進剤、界面活性剤、脂環式骨格含有化合物、増感剤等を含有できる。なお、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種単独で又は2種以上を混合して含有してもよい。

[0187] [偏在化促進剤]

偏在化促進剤は、当該感放射線性樹脂組成物が[D]重合体を含有する場合等に、[D]重合体を、より効率的にレジスト膜表面に偏析させる効果を有するものである。当該感放射線性樹脂組成物にこの偏在化促進剤を含有させることで、[D]重合体の添加量を従来よりも少なくすることができる。従って、解像性、LWR性能及び欠陥抑制性を損なうことなく、レジスト膜から液浸液への成分の溶出をさらに抑制したり、高速スキャンにより液浸露光をより高速に行うことが可能になり、結果としてウォーターマーク欠陥等の液浸由来欠陥を抑制するレジスト膜表面の疎水性を向上させることができる。このような偏在化促進剤として用いることができるものとしては、比誘電率が30以上200以下で、1気圧における沸点が100℃以上の低分子化合物を挙げることができる。このような化合物としては、具体的には、ラクトン化合物、カーボネート化合物、ニトリル化合物、多価アルコール等が挙げられる。

[0188] 上記ラクトン化合物としては、例えばγ-ブチロラクトン、バレロラクトン、メバロニックラクトン、ノルボルナンラクトン等が挙げられる。

上記カーボネート化合物としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等が挙げられる。

上記ニトリル化合物としては、例えばスクシノニトリル等が挙げられる。

上記多価アルコールとしては、例えばグリセリン等が挙げられる。

[0189] 偏在化促進剤の含有量としては、当該感放射線性樹脂組成物における重合体の総量100質量部に対して、10質量部～500質量部が好ましく、15質量部～300質量部がより好ましく、20質量部～200質量部がさらに好ましく、25質量部～100質量部が特に好ましい。

[0190] [界面活性剤]

界面活性剤は、当該感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する効果を奏する。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤、市販品としてKP341（信越化学工業社）、ポリフロ-No. 75、同No. 95（以上、共栄社化学社）、エフトップEF301、同EF303、同EF352（以上、トーケムプロダクツ社）、メガファックF171、同F173（以上、大日本インキ化学工業社）、フロラードFC430、同FC431（以上、住友スリーエム社）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（以上、旭硝子工業社）等が挙げられる。

[0191] [脂環式骨格含有化合物]

脂環式骨格含有化合物は、当該感放射線性樹脂組成物のドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等を改善する効果を奏する。

[0192] 脂環式骨格含有化合物としては、例えば

1-アダマンタンカルボン酸、2-アダマンタノン、1-アダマンタンカルボン酸t-ブチル等のアダマンタン誘導体類；

デオキシコール酸t-ブチル、デオキシコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル等のデオキシコール酸エステル類；

リトコール酸 *t*-ブチル、リトコール酸 *t*-ブトキシカルボニルメチル、
リトコール酸 2-エトキシエチル等のリトコール酸エステル類；

3-[2-ヒドロキシ-2, 2-ビス(トリフルオロメチル)エチル]テ
トラシクロ[4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}]ドデカン、2-ヒドロキシ-9
-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサートリシクロ[4. 2. 1
. 0^{3, 7}]ノナン等が挙げられる。

[0193] [増感剤]

増感剤は、[B] 酸発生体からの酸の生成量を増加する作用を示すものであり、当該感放射線性樹脂組成物の「みかけの感度」を向上させる効果を奏する。

[0194] 増感剤としては、例えばカルバゾール類、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、フェノール類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等が挙げられる。

[0195] <感放射線性樹脂組成物の調製方法>

当該感放射線性樹脂組成物は、例えば、[E] 溶媒中で[A] 重合体、[B] 酸発生体、必要に応じて、[C] 酸拡散制御体、[D] フッ素原子含有重合体及びその他の任意成分を所定の割合で混合することにより調製できる。調製された感放射線性樹脂組成物は、例えば、孔径 20 nm のフィルター等で濾過して用いることが好ましい。当該感放射線性樹脂組成物の固形分濃度としては、0.1 質量%~50 質量%が好ましく、0.5 質量%~30 質量%がより好ましく、1 質量%~15 質量%がさらに好ましく、1 質量%~10 質量%が特に好ましい。

[0196] <レジストパターン形成方法>

本発明のレジストパターン形成方法は、
レジスト膜を形成する工程（以下、「レジスト膜形成工程」ともいう）、
上記レジスト膜を露光する工程（以下、「露光工程」ともいう）、及び
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）
)

を備え、

上記レジスト膜を当該感放射線性樹脂組成物により形成する。

以下、各工程について説明する。

[0197] [レジスト膜形成工程]

本工程では、当該感放射線性樹脂組成物により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、例えばシリコンウェハ、アルミニウムで被覆されたウェハ等の従来公知の基板を使用できる。また、例えば特公平6-12452号公報や特開昭59-93448号公報等が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もよい。

[0198] 塗布方法としては、例えば回転塗布（スピコーティング）、流延塗布、ロール塗布等が挙げられる。形成されるレジスト膜の膜厚としては、10nm～1,000nmが好ましく、10nm～500nmがより好ましい。

[0199] 当該感放射線性樹脂組成物を塗布した後、必要に応じてプレバーク（PB）によって塗膜中の溶媒を揮発させてもよい。PB温度としては、当該感放射線性樹脂組成物の配合組成によって適宜選択されるが、通常30℃～200℃であり、50℃～150℃が好ましい。PB時間としては、通常5秒～600秒であり、10秒～300秒が好ましい。

[0200] 環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するために、例えば特開平5-188598号公報等が開示されている保護膜をレジスト膜上に設けることもできる。さらに、レジスト膜からの酸発生体等の流出を防止するために、例えば特開2005-352384号公報等が開示されている液浸用保護膜をレジスト膜上に設けることもできる。なお、これらの技術は併用できる。

[0201] [露光工程]

本工程では、上記レジスト膜形成工程で形成したレジスト膜を露光する。この露光としては、例えば、所望の領域にアイソラインパターンマスクを介して縮小投影露光を行うことにより、アイソトレンチパターンを形成できる。また、露光は所望のパターンとマスクパターンによって2回以上行っても

よい。2回以上露光を行う場合、露光は連続して行うことが好ましい。複数回露光する場合、例えば所望の領域にラインアンドスペースパターンマスクを介して第1の縮小投影露光を行い、続けて第1の露光を行った露光部に対してラインが交差するように第2の縮小投影露光を行う。第1の露光部と第2の露光部とは直交することが好ましい。直交することにより、露光部で囲まれた未露光部において真円状のコンタクトホールパターンが形成しやすくなる。なお、露光の際に用いられる液浸液としては水やフッ素系不活性液体等が挙げられる。液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつ膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源がArFエキシマレーザー光（波長193nm）である場合、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させる添加剤を僅かな割合で添加しても良い。この添加剤は、ウェハ上のレジスト層を溶解させず、かつレンズの下面の光学コートに対する影響が無視できるものが好ましい。使用する水としては蒸留水が好ましい。

[0202] 露光に使用される放射線としては、[B]酸発生体の種類に応じて適宜選択されるが、例えば、紫外線、遠紫外線、可視光線、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、遠紫外線が好ましく、ArFエキシマレーザー光、KrFエキシマレーザー光（波長248nm）がより好ましく、ArFエキシマレーザーがさらに好ましい。露光量等の露光条件は、当該感放射線性樹脂組成物の配合組成や添加剤の種類等に応じて適宜選択される。当該パターン形成方法においては露光工程を複数回有してもよく、複数回の露光は同じ光源を用いても異なる光源を用いても良いが、1回目の露光にはArFエキシマレーザー光を用いることが好ましい。

[0203] また、露光後にポストエクスポージャーバーク（PEB）を行なうことが好ましい。PEBを行なうことにより、当該感放射線性樹脂組成物中の酸解

離性基の解離反応を円滑に進行できる。PEB温度としては、通常、30℃～200℃であり、50℃～170℃が好ましく、70℃～120℃がより好ましい。PEB時間としては、通常、5秒～600秒であり、10秒～300秒が好ましい。

[0204] [現像工程]

本工程では、上記露光工程で露光されたレジスト膜を現像する。これにより、レジストパターンを得る。

[0205] 本工程においては、アルカリ現像及び有機溶媒現像のどちらであってもよい。一般に、アルカリ現像によっては露光部が除去されてポジ型のレジストパターンが形成され、有機溶媒現像によっては未露光部が除去されてネガ型のレジストパターンが形成される。有機溶媒現像によれば、LWRがより小さいレジストパターンを形成することができる。

[0206] 本工程で用いられる現像液としては、

アルカリ現像の場合、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、及び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からなる群より選択される少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液等が挙げられる。上記アルカリ性水溶液の濃度は、10質量%以下であることが好ましい。アルカリ性水溶液の濃度が10質量%を超えると、非露光部も現像液に溶解してしまうおそれがある。上記アルカリ性水溶液には、有機溶媒を添加することもできる。

また、有機溶媒現像の場合、現像液としては、例えば、上述の感放射線性樹脂組成物の[E]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。現像液中の有機溶媒の含有量としては、80質量%以上が好ましく、

90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましい。

[0207] 現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。界面活性剤としては例えば、イオン性や非イオン性のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。

[0208] 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。

[0209] 上記現像後に、形成されたレジストパターンをリンス液により洗浄することが好ましい。リンス液としては、アルカリ現像の場合は水が好ましく、純水がより好ましい。有機溶媒現像の場合は、アルコール系溶媒、エステル系溶媒が好ましく、炭素数6～8の1価のアルコール系溶媒がより好ましく、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、2-ヘプタノール、4-メチル-2-ペンタノールがさらに好ましい。

[0210] 洗浄処理の方法としては、例えば一定速度で回転している基板上にリンス液を塗出しつづける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）等が挙げられる。

[0211] <重合体>

本発明の重合体は、上記式（1）で表される基を含む構造単位を有する。当該重合体は上記特定の構造単位を有するので、上述の当該感放射線性樹脂組成物の重合体成分として好適に用いることができる。

[0212] <化合物>

本発明の化合物は、上記式（i）で表される。当該化合物は上記特定構造を有するので、上述の当該重合体の構造単位（1）を与える単量体として好適に用いることができる。

[0213] 当該重合体及び当該化合物については、上述の当該感放射線性樹脂組成物の [A] 重合体の項で説明している。

実施例

[0214] 以下、実施例に基づき本発明を詳述するが、この実施例に本発明が限定的に解釈されるものではない。各種物性値の測定方法を以下に示す。

[0215] [M_w及びM_n測定]

重合体のM_w及びM_nは、下記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) により測定した。

カラム：東ソー社の「G2000HXL」2本、「G3000HXL」1本及び「G4000HXL」1本

溶出溶媒：テトラヒドロフラン

カラム温度：40℃

流量：1.0 mL/分

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

[0216] [¹³C-NMR分析]

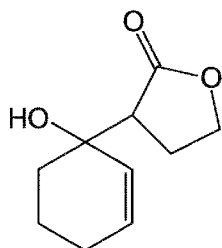
重合体の各構造単位含有割合を求めるための¹³C-NMR分析は、核磁気共鳴装置 (日本電子社の「JNM-ECX400」) を使用して測定した。

[0217] [実施例1]

1 Lのナスフラスコに、亜鉛粉末17.0 g (260 mmol) とTHF 160 mLとを仕込み、トリメチルシリルクロリド1 g (9.1 mmol) をゆっくりと滴下し、滴下終了後、室温で30分間攪拌した。この溶液を加熱還流させた状態とし、そこへ2-シクロヘキセン-1-オン25.0 g (260 mmol) とα-ブロモ-γ-ブチロラクトン42.9 g (260 mmol) とTHF 160 mLとの混合溶液をゆっくり滴下した。滴下完了後、還流条件下で4時間攪拌した。温度を室温まで下げた後、20質量%酢酸水溶液170 gを加えて反応を停止させた。得られた反応生成物について、抽出洗浄及びカラムクロマトグラフィー精製を行うことにより、下記式 (i)

－b－1) で表される化合物を 24 g 得た (収率 50%)。

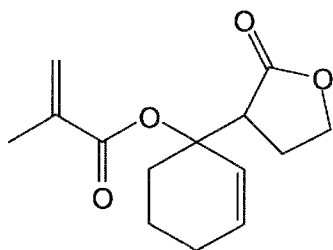
[0218] [化27]



(i-b-1)

[0219] 次に、1 L のナスフラスコに、上記得られた化合物 (i-b-1) 24 g (130 mmol)、トリエチルアミン 13 g (130 mmol)、1,4-ジアザビシクロ [2.2.2] オクタン 4.4 g (39 mmol) 及びアセトニトリル 100 mL を仕込み、氷浴で 0°C に冷却した。そこへメタクリロイルクロライド 16 g (156 mmol) をゆっくりと滴下した。滴下終了後、0°C で 30 分間、次いで 45°C で 4 時間攪拌した後、3.75 質量% 炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止させた。得られた反応生成物を抽出洗浄及びカラムクロマトグラフィー精製を行うことにより、下記式 (i-1) で表される化合物 15 g を得た (収率 46%、トータル収率 23%)。

[0220] [化28]



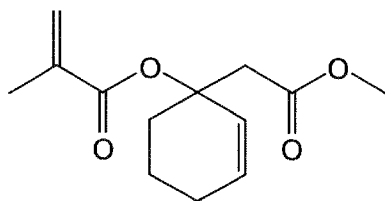
(i-1)

[0221] [実施例 2]

実施例 1 において、出発物質として、 α -ブromo- γ -ブチロラク톤の代わりに、ブromo酢酸メチルを用いた以外は、実施例 1 と同様に操作して、

下記式 (i-2) で表される化合物 15 g を得た (トータル収率 25%)。

[0222] [化29]

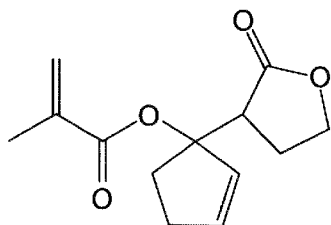


(i-2)

[0223] [実施例 3]

実施例 1 において、出発物質として 2-シクロヘキセン-1-オンの代わりに、2-シクロペンテン-1-オンを用いた以外は、実施例 1 と同様に操作して、下記式 (i-3) で表される化合物 14 g を得た (トータル収率 22%)。

[0224] [化30]



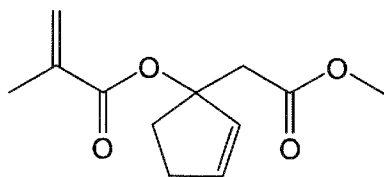
(i-3)

[0225] [実施例 4]

実施例 2 において、出発物質としての 2-シクロヘキセン-1-オンの代わりに 2-シクロペンテン-1-オンを用いた以外は、実施例 2 と同様に操作して、下記式 (i-4) で表される化合物を 16 g 得た (トータル収率 28%)。

[0226]

[化31]

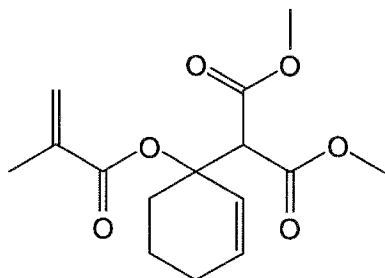


(i-4)

[0227] [実施例5]

実施例1において、出発物質として α -ブromo- γ -ブチロラク톤の代わりに、ジメチルブROMマロネートを用いた以外は、実施例1と同様に操作して、下記式(i-5)で表される化合物を19g得た(トータル収率25%)。

[0228] [化32]



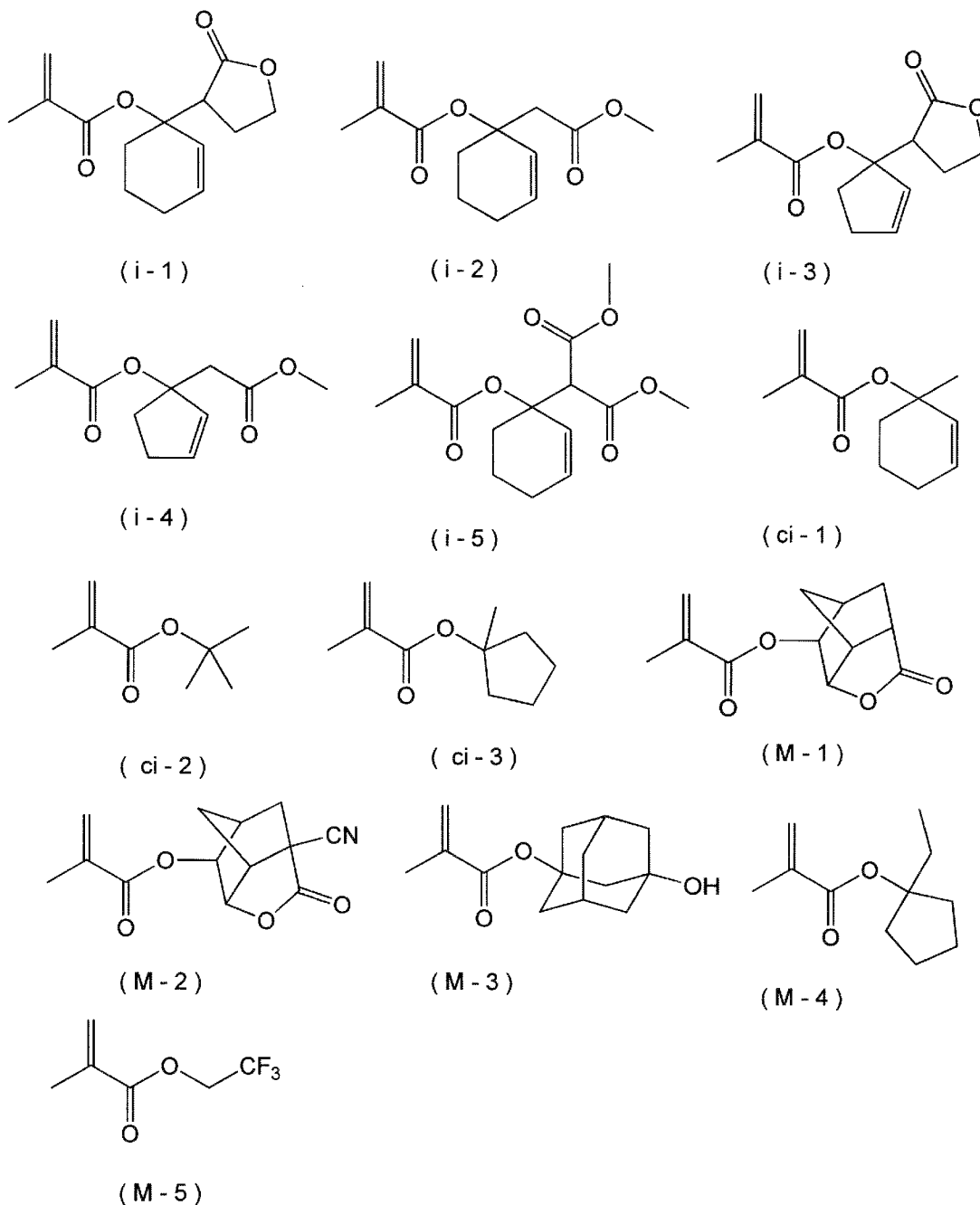
(i-5)

[0229] <重合体の合成>

[A] 重合体及び[D] フッ素原子含有重合体の合成に用いた単量体について以下に示す。

[0230]

[化33]



[0231] [[A] 重合体の合成]

[実施例6]

化合物 (i-1) 10 g (100モル%) を 2-ブタノン 20 g に溶解し、さらに、ラジカル重合開始剤としての AIBN 0.32 g を溶解させて単量体溶液を調製した。次に、10 g の 2-ブタノンを入れた 100 mL の三

口フラスコを30分窒素パージした後、攪拌しながら80℃に加熱し、上記調製した単量体溶液を滴下漏斗にて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合反応の開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合反応終了後、重合反応液を水冷して30℃以下に冷却した。200gのメタノール中に、上記冷却した重合反応液を投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別した白色粉末を40gのメタノールで2回洗浄した後、ろ別し、50℃で17時間乾燥させて白色粉末状の重合体(A-1)を得た(収量7.6g、収率76%)。重合体(A-1)のMwは7,000、Mw/Mnは1.5であった。

[0232] [実施例7~13及び合成例1~3]

下記表1に示す種類及び使用量の単量体を用いた以外は実施例6と同様に操作して、重合体(A-2)~(A-8)及び(CA-1)~(CA-3)を合成した。用いる単量体の合計質量は10gとした。合成した重合体の各単量体に由来する構造単位の含有割合(モル%)、収率(%）、Mw及びMw/Mnを表1に合わせて示す。

[0233]

[表1]

	[A]成分	単量体			収率 (%)	Mw	Mw/Mn
		種類	使用量 (モル%)	構造単位含有割合 (モル%)			
実施例6	A-1	i-1	100	100	76	7,000	1.5
実施例7	A-2	i-2	80	79.1	73	6,900	1.5
		M-1	20	20.9			
実施例8	A-3	i-3	100	100	74	7,200	1.5
実施例9	A-4	i-4	80	79.9	72	6,500	1.6
		M-1	20	20.1			
実施例10	A-5	i-5	90	89.0	74	6,700	1.5
		M-1	10	11.0			
実施例11	A-6	i-1	10	10.1	73	7,200	1.6
		ci-3	50	48.7			
		M-1	40	41.2			
実施例12	A-7	i-2	80	69.2	73	7,000	1.5
		M-1	10	20.8			
		M-2	10	10.0			
実施例13	A-8	i-4	80	69.3	72	6,800	1.5
		M-1	10	20.6			
		M-3	10	10.1			
合成例1	CA-1	ci-1	50	48.9	73	7,100	1.6
		M-1	50	51.1			
合成例2	CA-2	ci-2	50	48.9	71	6,500	1.5
		M-1	40	41.0			
		M-2	10	10.1			
合成例3	CA-3	ci-3	50	48.8	74	6,600	1.5
		M-1	40	40.9			
		M-3	10	10.3			

[0234] [[D] フッ素原子含有重合体の合成]

[合成例4]

上記化合物 (M-4) 79.9 g (70モル%) 及び化合物 (M-5) 20.91 g (30モル%) を、100 g の2-ブタノンに溶解し、ラジカル重合開始剤としてのジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート4.77 g をさらに溶解させて単量体溶液を調製した。次に、100 g の2-ブタノン

を入れた1,000 mLの三口フラスコを30分窒素パージした後、攪拌しながら80℃に加熱し、上記調製した単量体溶液を滴下漏斗にて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合反応の開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合反応終了後、重合反応液を水冷して30℃以下に冷却した。上記冷却した重合反応液を2 L分液漏斗に移液した後、150 gのn-ヘキサンでその重合反応液を均一に希釈し、600 gのメタノールを投入して混合した。次いで、30 gの蒸留水を投入し、さらに攪拌して30分静置した。その後、下層を回収し、重合体(D-1)の酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た(収率60%)。重合体(D-1)のMwは7,200、Mw/Mnは2.00であった。¹³C-NMR分析の結果、重合体(D-1)における(M-4)及び(M-5)に由来する構造単位の含有割合は、それぞれ71.1モル%及び28.9モル%であった。

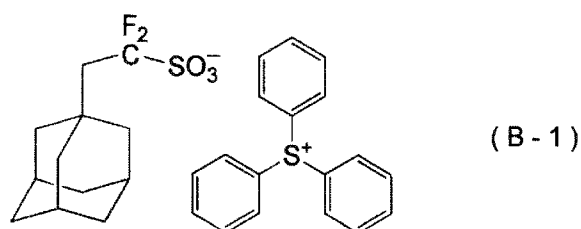
[0235] <感放射線性樹脂組成物の調製>

各感放射線性樹脂組成物の調製に用いた各成分を以下に示す。

[0236] [[B] 酸発生剤]

B-1: トリフェニルスルホニウム2-(アダマンタン-1-イル)-1,1-ジフルオロエタン-1-スルホネート(下記式(B-1)で表される化合物)

[0237] [化34]

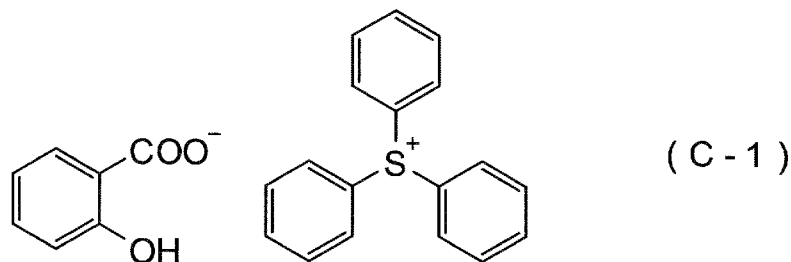


[0238] [[C] 酸拡散制御剤]

C-1: トリフェニルスルホニウムサリチレート(下記式(C-1)で表される化合物)

[0239]

[化35]



[0240] [[E] 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 : シクロヘキサノン

[0241] [[F] 偏在化促進剤]

F-1 : γ -ブチロラクトン

[0242] [実施例14]

[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) 8.5質量部、[C] 酸拡散制御剤としての(C-1) 2.3質量部、[D] フッ素原子含有重合体としての(D-1) 3質量部、[E] 溶媒としての(E-1) 2,240質量部及び(E-2) 960質量部、並びに[F] 偏在化促進剤としての(F-1) 30質量部を混合し、得られた混合液を20nmのメンブランフィルターで濾過することにより、感放射線性樹脂組成物(J-1)を調製した。

[0243] [実施例15~21及び比較例1~3]

実施例14において、下記表2に示す種類及び含有量の各成分を用いた以外は実施例14と同様に操作して、感放射線性樹脂組成物(J-2)~(J-8)及び(CJ-1)~(CJ-3)を調製した。

[0244]

[表2]

	感放射線性樹脂組成物	[A]成分		[B]酸発生剤		[C]酸拡散制御剤		[D]フッ素原子含有重合体		[E]溶媒		[F]偏在化促進剤	
		種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)
実施例14	J-1	A-1	100	B-1	8.5	C-1	2.3	D-1	3	E-1/E-2	2,240/960	F-1	30
実施例15	J-2	A-2	100	B-1	8.5	C-1	2.3	D-1	3	E-1/E-2	2,240/960	F-1	30
実施例16	J-3	A-3	100	B-1	8.5	C-1	2.3	D-1	3	E-1/E-2	2,240/960	F-1	30
実施例17	J-4	A-4	100	B-1	8.5	C-1	2.3	D-1	3	E-1/E-2	2,240/960	F-1	30
実施例18	J-5	A-5	100	B-1	8.5	C-1	2.3	D-1	3	E-1/E-2	2,240/960	F-1	30
実施例19	J-6	A-6	100	B-1	8.5	C-1	2.3	D-1	3	E-1/E-2	2,240/960	F-1	30
実施例20	J-7	A-7	100	B-1	8.5	C-1	2.3	D-1	3	E-1/E-2	2,240/960	F-1	30
実施例21	J-8	A-8	100	B-1	8.5	C-1	2.3	D-1	3	E-1/E-2	2,240/960	F-1	30
比較例1	CJ-1	CA-1	100	B-1	8.5	C-1	2.3	D-1	3	E-1/E-2	2,240/960	F-1	30
比較例2	CJ-2	CA-2	100	B-1	8.5	C-1	2.3	D-1	3	E-1/E-2	2,240/960	F-1	30
比較例3	CJ-3	CA-3	100	B-1	8.5	C-1	2.3	D-1	3	E-1/E-2	2,240/960	F-1	30

[0245] <レジストパターンの形成（アルカリ現像）>

12インチのシリコンウェハ表面に、スピコーター（東京エレクトロン社の「CLEAN TRACK ACT12」）を使用して、下層反射防止膜形成用組成物（ブルワーサイエンス社の「ARC66」）を塗布した後、205℃で60秒間加熱することにより膜厚105nmの下層反射防止膜を形成した。この下層反射防止膜上に、上記スピコーターを使用して各感放射線性樹脂組成物を塗布し、90℃で60秒間PBを行った。その後23℃で30秒間冷却し、膜厚90nmのレジスト膜を形成した。次に、このレジスト膜を、ArFエキシマレーザー液浸露光装置（NIKON社の「NSR-S610C」）を用い、NA=1.3、ダイポール（シグマ0.977/0.782）の光学条件にて、40nmラインアンドスペース（1L1S）マスクパターンを介して露光した。露光後、90℃で60秒間PEBを行った。次いで、2.38質量%のTMAH水溶液により現像し、水で洗浄、乾燥し、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、40nmのラインアンドスペースを形成する露光量を最適露光量（E_{op}）とした。

[0246] <評価>

上記形成した各レジストパターンについて、下記評価項目について下記方法で測定することにより、各感放射線性樹脂組成物の評価を行った。評価結果を表3に示す。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「S-9380」）を用いた。

[0247] [解像性]

上記E_{op}において解像される最小のレジストパターンの寸法を解像性（nm）とした。解像性は、その値が小さいほど良好であることを示す。解像性は、36nm以下の場合「良好」と、36nmを超える場合は「不良」と評価できる。

[0248] [LWR性能]

レジストパターンを、上記走査型電子顕微鏡を用い、パターン上部から観察した。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 (nm) とした。LWR性能は、その値が小さいほど良好であることを示す。LWR性能は、3.8 nm以下の場合には「良好」と、3.8 nmを超える場合は「不良」と評価できる。

[0249] [欠陥抑制性]

下層反射防止膜形成用組成物 (ブルワーサイエンス社の「ARC66」) で下層反射防止膜を形成した12インチシリコンウェハ上に、各感放射線性樹脂組成物を塗布し、120°Cで60秒間PBを行うことにより膜厚75 nmのレジスト膜を形成した。次に、このレジスト膜について、ArFエキシマレーザー液浸露光装置 (NIKON社の「NSR-S610C」) を用い、NA=1.3、ratio=0.750、Crosspoleの条件により、ターゲットサイズが幅45 nmのラインアンドスペース (1L/1S) のマスクパターンを介して露光した。露光後、100°Cで60秒間PEBを行った。その後、現像装置 (東京エレクトロン社の「クリーントラックACT12」) のGPノズルを用い、2.38質量%のTMAH水溶液により30秒間現像し、7秒間純水によりリンスし、3,000 rpmで液振り切り乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、幅45 nmの1L/1Sを形成する露光量を最適露光量とした。この最適露光量にてウェハ全面に線幅45 nmの1L/1Sを形成し、欠陥検査用ウェハとした。なお、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「CC-4000」) を用いた。また、欠陥検査用ウェハ上の欠陥数を、欠陥検査装置 (KLA-Tencor社の「KLA2810」) を用いて測定し、この測定された欠陥を、レジスト膜由来と判断されるものと外部由来の異物とに分類した。このうち、レジスト膜由来と判断される欠陥の数の合計を算出し、欠陥抑制性の指標とした。欠陥抑制性は、1,000個/ウェハ未満の場合は「A」と、1,000個/ウェハ以上の場合は「B」と評価した。

[0250] <レジストパターンの形成 (有機溶媒現像)>

上記レジストパターンの形成 (アルカリ現像) において、現像液を2.38質量%のTMAH水溶液の代わりに、酢酸n-ブチルを用い、水洗工程を

なくした以外は、レジストパターンの形成（アルカリ現像）の場合と同様に操作して、レジストパターンを形成し、評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0251] [表3]

	感放射線性樹脂組成物	アルカリ現像			有機溶媒現像	
		解像性 (nm)	LWR性能 (nm)	欠陥抑制性	解像性 (nm)	LWR性能 (nm)
実施例14	J-1	33	3.61	A	34	3.57
実施例15	J-2	33	3.74	A	33	3.68
実施例16	J-3	32	3.60	A	33	3.51
実施例17	J-4	34	3.71	A	35	3.61
実施例18	J-5	32	3.72	A	34	3.63
実施例19	J-6	32	3.74	A	33	3.63
実施例20	J-7	34	3.68	A	34	3.59
実施例21	J-8	33	3.74	A	34	3.68
比較例1	CJ-1	38	4.07	B	39	3.91
比較例2	CJ-2	39	4.12	B	39	3.94
比較例3	CJ-3	38	4.11	B	38	3.96

[0252] 表3の結果から、実施例の感放射線性樹脂組成物によれば、アルカリ現像及び有機溶媒現像のどちらの場合においても、解像性、LWR性能及び欠陥抑制性に優れることがわかる。比較例の感放射線性樹脂組成物では、アルカリ現像及び有機溶媒現像のどちらの場合においても、解像性、LWR性能及び欠陥抑制性はいずれも不十分であった。

産業上の利用可能性

[0253] 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、解像度が高く、LWRが小さく、かつ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。本発明の重合体は、当該感放射線性樹脂組成物の重合体

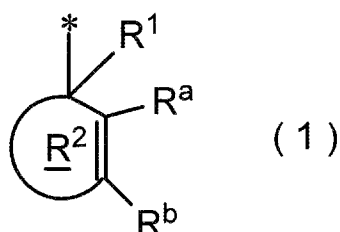
成分として好適に用いることができる。本発明の化合物は、当該重合体の原料単量体として好適に用いることができる。従って、これらは、今後ますます微細化が進行すると予想される半導体製造プロセスにおいて好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式(1)で表される基を含む構造単位を有する重合体、及び感放射線性酸発生体

を含有する感放射線性樹脂組成物。

[化1]



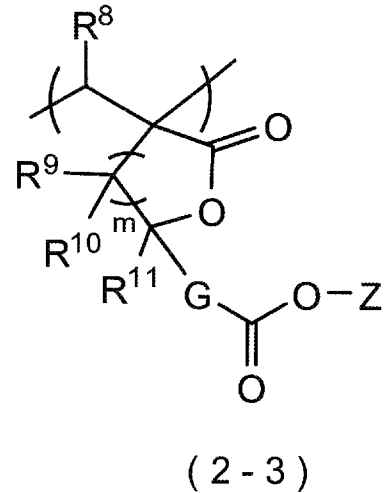
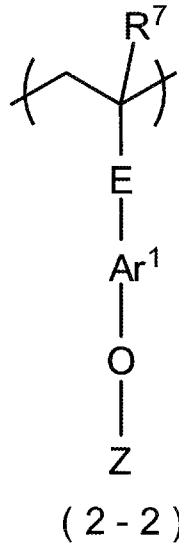
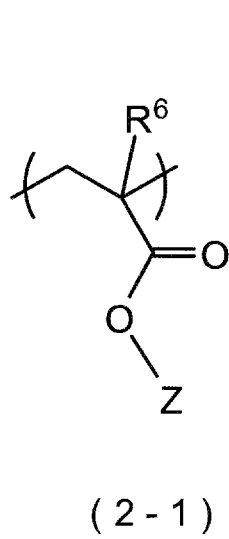
(式(1)中、R¹は、O、N及びSからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む炭素数2～30の1価の有機基である。R²は、二重結合を含む炭素数5～20の脂環式炭化水素基である。R^a及びR^bは、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基である。*は、上記構造単位における他の部分に結合する部位を示す。)

[請求項2] 上記式(1)で表される基が、酸解離性を有する請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項3] 上記R¹が、炭素数2～20のアルキル基若しくは炭素数3～20のシクロアルキル基の炭素-炭素間に-COO-、-CONR'-及び-SO-からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む基(a)、又はこの基(a)が有する水素原子の一部若しくは全部をシアノ基及びヒドロキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種で置換した基(b)であり、R'が水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基である請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項4] 上記構造単位が、下記式(2-1)～(2-3)で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化2]



(式(2-1)～(2-3)中、Zは、上記式(1)で表される基である。

式(2-1)中、R⁶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。

式(2-2)中、R⁷は、水素原子又はメチル基である。Eは、単結合又は2価の連結基である。Ar¹は、置換又は非置換の炭素数6～30のアレーンジイル基である。

式(2-3)中、R⁸は、水素原子又はメチル基である。R⁹及びR¹⁰は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の1価の有機基である。1又は複数のR⁹及びR¹⁰のうちの2つ以上は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の環構造を形成してもよい。mは、1～4の整数である。mが2以上の場合、複数のR⁹及びR¹⁰はそれぞれ同一でも異なってもよい。R¹¹は、水素原子又は炭素数1～20の1価の有機基である。Gは、単結合又は2価の連結基である。R¹¹とGとは、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の環構造を形成してもよい。)

[請求項5]

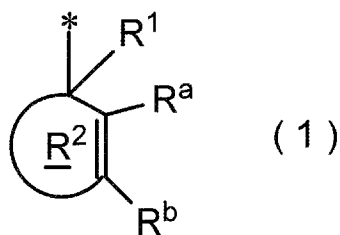
レジスト膜を形成する工程、

上記レジスト膜を露光する工程、及び
 上記露光されたレジスト膜を現像する工程
 を備え、

上記レジスト膜を請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物により形成するレジストパターン形成方法。

[請求項6] 下記式(1)で表される基を含む構造単位を有する重合体。

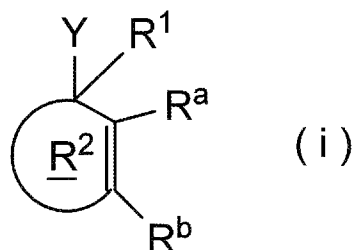
[化3]



(式(1)中、 R^1 は、O、N及びSからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む炭素数2～30の1価の有機基である。 R^2 は、二重結合を含む炭素数5～20の脂環式炭化水素基である。 R^a 及び R^b は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基である。*は、上記構造単位における他の部分に結合する部位を示す。)

[請求項7] 下記式(i)で表される化合物。

[化4]

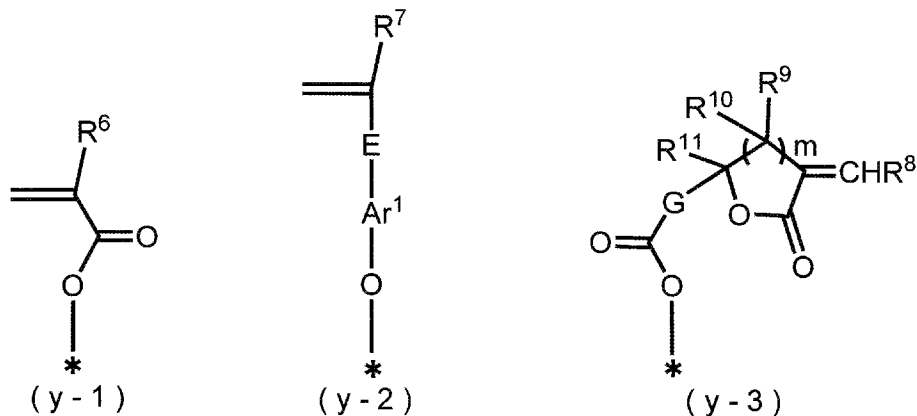


(式(i)中、 R^1 は、O、N及びSからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む炭素数2～30の1価の有機基である。 R^2 は、二重結合を含む炭素数5～20の脂環式炭化水素基である。 R^a 及び R^b は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水

素基である。Yは、重合性炭素-炭素二重結合を含む1価の基である。
。)

[請求項8] 上記式(i)におけるYが、下記式(y-1)~(y-3)で表される請求項7に記載の化合物。

[化5]



(式(y-1)~(y-3)中、*は、上記式(i)におけるR¹が結合する炭素原子への結合部位を示す。

式(y-1)中、R⁶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。

式(y-2)中、R⁷は、水素原子又はメチル基である。Eは、単結合又は2価の連結基である。Ar¹は、置換又は非置換の炭素数6~30のアレーンジイル基である。

式(y-3)中、R⁸は、水素原子又はメチル基である。R⁹及びR¹⁰は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~20の1価の有機基である。1又は複数のR⁹及びR¹⁰のうちの2つ以上は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の環構造を形成してもよい。mは、1~4の整数である。mが2以上の場合、複数のR⁹及びR¹⁰はそれぞれ同一でも異なってもよい。R¹¹は、水素原子又は炭素数1~20の1価の有機基である。Gは、単結合又は2価の連結基である。R¹¹とGとは、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の環構造を形成してもよい。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/039(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, C08F12/22(2006.01)i, C08F20/28(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/039, C07C69/54, C08F12/22, C08F20/28, G03F7/038

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 2002-003537 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 09 January 2002 (09.01.2002), claims & US 2001/0044071 A1 & EP 1148044 A1 & TW 507117 B	1-6
A	WO 2013/099998 A1 (JSR Corp.), 04 July 2013 (04.07.2013), claims & US 2014/186771 A1	1-6

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 13 November, 2014 (13.11.14)	Date of mailing of the international search report 25 November, 2014 (25.11.14)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072838

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-159758 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 13 June 2000 (13.06.2000), paragraphs [0142] to [0143] & US 6280898 B1 & TW 442706 B & KR 10-2000-0023368 A	1-6
A	JP 10-140018 A (Mitsubishi Electric Corp.), 26 May 1998 (26.05.1998), paragraphs [0052], [0055] (Family: none)	1-6
A	Chris MCFARLAND et al., Unprecedented Alkene Stereocontrol in the Claisen Rearrangement of Cyclic Bis-Allylic Esters, Organic Letters, 2005.07.26, Vol.7, No.17, pp.3641-3644	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072838

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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:
See extra 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.:
1-6

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

International application No.

PCT/JP2014/072838

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The invention of claim 1 and the inventions of claims 7-8 have a common technical feature which is relevant to the compound containing a group represented by formula (1).

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature which clearly indicates a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 1.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

Accordingly, claims are classified into the following two inventions.

(Invention 1) claims 1-6

A radiation-sensitive resin composition which contains a radiation-sensitive acid generator and a polymer having a structural unit that contains a group represented by formula (1).

(Invention 2) claims 7-8

A compound represented by formula (i).

The inventions of claims 7-8 are not relevant to inventions which involve all of the matters to define the invention in claim 1 and which have a same category.

Further, as a result of the search which has been carried out with respect to claims classified into Invention 1, the inventions of claims 7-8 are not relevant to inventions on which it is substantially possible to carry out a search without an additional prior-art search and judgment, and there is no other reason for that it can be considered that it is efficient to carry out a search on the inventions of claims 7-8 together with the invention of claim 1, and consequently, it is impossible to classify the inventions of claims 7-8 into Invention 1.

Document 1: Chris MCFARLAND et al., Unprecedented Alkene Stereocontrol in the Claisen Rearrangement of Cyclic Bis-Allylic Esters, Organic Letters, 2005.07.26, Vol.7, No.17, pp.3641-3644, particularly, page 3642, Scheme 3, compound 1c

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. G03F7/039(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, C08F12/22(2006.01)i, C08F20/28(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. G03F7/039, C07C69/54, C08F12/22, C08F20/28, G03F7/038</p>											
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年	
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2014年										
日本国実用新案登録公報	1996-2014年										
日本国登録実用新案公報	1994-2014年										
<p>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)</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:15%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:65%;">引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">A</td> <td>JP 2002-003537 A (信越化学工業株式会社) 2002. 01. 09, 【特許請求の範囲】 & US 2001/0044071 A1 & EP 1148044 A1 & TW 507117 B</td> <td style="text-align:center;">1-6</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">A</td> <td>WO 2013/099998 A1 (J S R株式会社) 2013. 07. 04, 請求の範囲 & US 2014/186771 A1</td> <td style="text-align:center;">1-6</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 2002-003537 A (信越化学工業株式会社) 2002. 01. 09, 【特許請求の範囲】 & US 2001/0044071 A1 & EP 1148044 A1 & TW 507117 B	1-6	A	WO 2013/099998 A1 (J S R株式会社) 2013. 07. 04, 請求の範囲 & US 2014/186771 A1	1-6
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
A	JP 2002-003537 A (信越化学工業株式会社) 2002. 01. 09, 【特許請求の範囲】 & US 2001/0044071 A1 & EP 1148044 A1 & TW 507117 B	1-6									
A	WO 2013/099998 A1 (J S R株式会社) 2013. 07. 04, 請求の範囲 & US 2014/186771 A1	1-6									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p> </td> </tr> </table>			<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align:center;">13. 11. 2014</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align:center;">25. 11. 2014</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align:center;">日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p style="text-align:center;">倉持 俊輔</p>	<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">2H</td> <td style="width:70%;">3209</td> </tr> </table>	2H	3209							
2H	3209										
<p>電話番号 03-3581-1101 内線 3231</p>											

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-159758 A (信越化学工業株式会社) 2000.06.13, 【0142】 - 【0143】 & US 6280898 B1 & TW 442706 B & KR 10-2000-0023368 A	1-6
A	JP 10-140018 A (三菱電機株式会社) 1998.05.26, 【0052】, 【0055】 (ファミリーなし)	1-6
A	Chris MCFARLAND et al., Unprecedented Alkene Stereocontrol in the Claisen Rearrangement of Cyclic Bis-Allylic Esters, Organic Letters, 2005.07.26, Vol.7, No.17, pp.3641-3644	1-6

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

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きの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

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ため、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ため、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。

請求項 1 - 6

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。

請求項 1 に係る発明と請求項 7-8 に係る発明とは、式 (1) で表される基を含む化合物という共通の技術的特徴を有している。

しかしながら、当該技術的特徴は、文献 1 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献を明示する特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

そして、請求の範囲は、各々下記の 2 の発明に区分される。

(発明 1) 請求項 1-6

式 (1) で表される基を含む構造単位を有する重合体、及び感放射線性酸発生体を含有する感放射線性樹脂組成物

(発明 2) 請求項 7-8

式 (i) で表される化合物。

請求項 7-8 に係る発明は、請求項 1 に係る発明の発明特定事項をすべて含む同一カテゴリーの発明ではない。そして、請求項 7-8 に係る発明は、発明 1 に区分された請求項について調査した結果、実質的に追加的な先行技術調査や判断を必要とすることなく調査を行うことが可能である発明ではなく、請求項 1 に係る発明とまとめて調査を行うことが効率的であるといえる他の事情もないから、請求項 7-8 に係る発明を発明 1 に区分することはできない。

文献 1 : Chris MCFARLAND et al., Unprecedented Alkene Stereocontrol in the Claisen Rearrangement of Cyclic Bis-Allylic Esters, Organic Letters, 2005.07.26, Vol.7, No.17, pp.3641-3644, 特に第 3642 頁 Scheme3 の化合物 1c を参照。