

WO 2014/148241 A1

(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
2014年9月25日(25.09.2014)

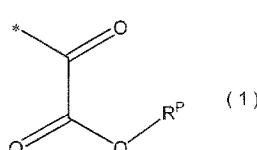
(10) 国際公開番号

WO 2014/148241 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) *C08F 212/14* (2006.01)
C08F 12/22 (2006.01) *C08F 220/26* (2006.01)
C08F 20/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/055344
- (22) 国際出願日: 2014年3月3日(03.03.2014)
- (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 2013-061138 2013年3月22日(22.03.2013) JP
- (71) 出願人: JSR 株式会社 (JSR CORPORATION)
 [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 生井 準人(NAMAI Hayato); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 西野 晃太(NISHINO Kota); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))



(54) Title: RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST PATTERN FORMING METHOD, POLYMER AND METHOD FOR PRODUCING 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、重合体及び化合物の製造方法

(57) Abstract: The present invention is a radiation-sensitive resin composition which contains: a polymer having a structural unit that contains a group represented by formula (1); a radiation-sensitive acid generator; and an organic solvent. In formula (1), R^P represents a hydrogen atom or a monovalent organic group; and * represents a bonding hand. It is preferable that R^P in formula (1) represents a monovalent organic group which is an acid-uncleavable group. It is also preferable that R^P in formula (1) represents a monovalent organic group which is an acid-cleavable group.

(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、感放射線性酸発生体、及び有機溶媒を含有する感放射線性樹脂組成物である。上記式(1)中、R^Pは、水素原子又は1価の有機基である。*は、結合手を示す。上記式(1)におけるR^Pが1価の有機基であり、この1価の有機基が非酸解離性基であることが好ましい。上記式(1)におけるR^Pが1価の有機基であり、この1価の有機基が酸解離性基であることも好ましい。

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、重合体及び化合物の製造方法

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、重合体及び化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 化学增幅型感放射線性樹脂組成物は、ArFエキシマレーザー光、KrFエキシマレーザー光等の露光光の照射により、露光部において酸発生体から酸を生成させ、この酸を触媒とする反応により、露光部と未露光部との現像液に対する溶解速度を変化させ、基板上にレジストパターンを形成する。

[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い、単に解像性に優れるだけでなく、形成されるレジストパターンが矩形の断面形状を有すると共に、その線幅のバラつきを示すラインワイドゥラフネス (LWR) が小さい等、高精度のパターンを形成できることも要求される。この要求に対し、感放射線性樹脂組成物中の重合体への種々の極性基の導入が検討され、ノルボルナンラクトン環、 γ -ブチロラクトン環等のラクトン環の導入により、感度や解像性等の良好性を維持しつつ、密着性を改善できることが知られている（特開2000-26446号公報、特開2000-159758号公報、特開平10-207069号公報及び特開平10-274852号公報参照）

[0004] しかし、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、上記感放射線性樹脂組成物には、上記解像性及び断面形状の矩形性にさらに優れることが要求されると共に、焦点深度 (Depth Of Focus (DOF)) にも優れることが要求され、より高精度なパターンを高い歩留まりで形成でき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2000-26446号公報

特許文献2：特開2000-159758号公報

特許文献3：特開平10-207069号公報

特許文献4：特開平10-274852号公報

発明の概要

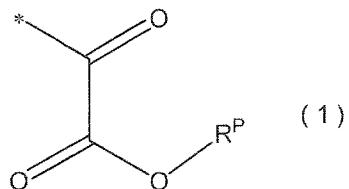
発明が解決しようとする課題

[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、LWR性能、解像性、断面形状の矩形性及び焦点深度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）で表される基を含む構造単位を有する重合体（以下、「[A] 重合体」ともいう）、感放射線性酸発生体（以下、「[B] 酸発生体」ともいう）、及び有機溶媒（以下、「[C] 有機溶媒」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、R^Pは、水素原子又は1価の有機基である。*は、結合手を示す。）

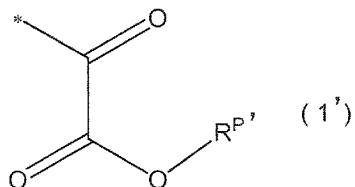
[0008] 本発明のレジストパターン形成方法は、レジスト膜を形成する工程、上記レジスト膜を露光する工程、及び上記露光されたレジスト膜を現像する工程

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。

[0009] 本発明の重合体は、

下記式（1'）で表される基を含む構造単位を有する。

[化2]



(式（1'）中、 R^P' は、水素原子又は炭素数1～20の1価の炭化水素基の炭素－炭素間に $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-$ 及び $-SO_2O-$ からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む非酸解離性基である。*は、結合手を示す。)

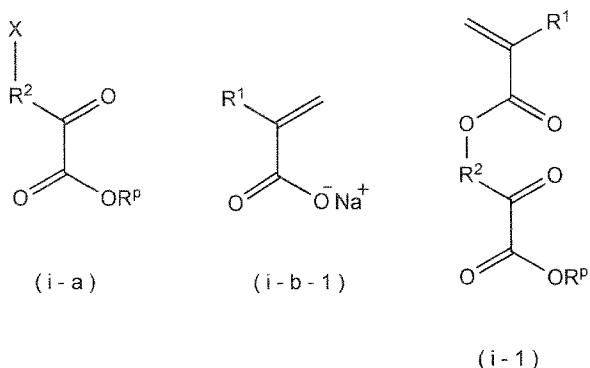
[0010] 本発明の別の重合体は、

上記式（1）で表される基を含む構造単位と、上記式（3-1）～（3-4）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種とを有する。

[0011] 本発明の化合物の製造方法は、

下記式（i-a）で表される化合物と、下記式（i-b-1）で表される化合物とを反応させる工程を有する下記式（i-1）で表される化合物の製造方法である。

[化3]

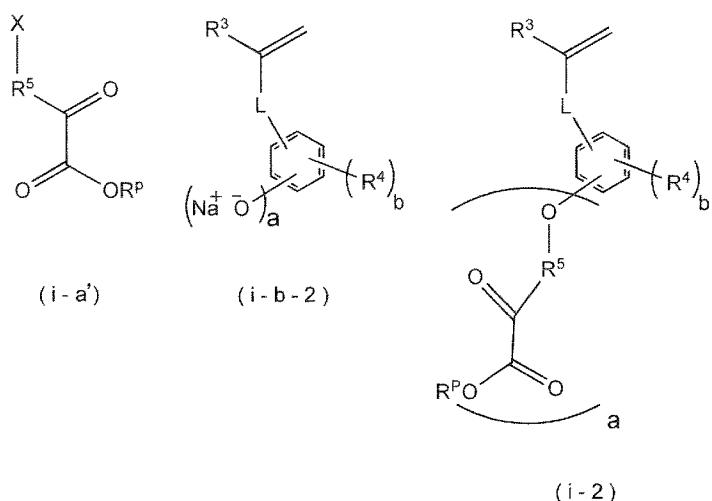


(式 (i-a)、(i-b-1) 及び (i-1) 中、R^pは、水素原子又は1価の有機基である。Xは、ハロゲン原子である。R¹は、水素原子又は置換若しくは非置換の炭素数1～5のアルキル基である。R²は、メチレン基、炭素数2～10のアルキレン基、炭素数3～20のシクロアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、又は上記アルキレン基及びシクロアルキレン基の炭素-炭素間に-CO-、-COO-及び-SO₂O-からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む基である。)

[0012] 本発明の別の化合物の製造方法は、

下記式 (i-a') で表される化合物と、下記式 (i-b-2) で表される化合物とを反応させる工程を有する下記式 (i-2) で表される化合物の製造方法である。

[化4]



(式 (i-a') 、 (i-b-2) 及び (i-2) 中、R^pは、水素原子又は1価の有機基である。Xは、ハロゲン原子である。R³は、水素原子又は置換若しくは非置換の炭素数1～5のアルキル基である。Lは、単結合、-CO-又は-CO-NR^N-である。R^Nは、水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基である。R⁴は、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基又は炭素数2～5のアシル基である。R⁵は、単結合、メチレン基、炭素数2～10のアルキレン基、炭素数3～20のシクロアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、又は上記アルキレン基及びシクロアルキレ

ン基の炭素－炭素間に $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 及び $-\text{SO}_2\text{O}-$ からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む基である。aは、1～5の整数である。bは、0～4の整数である。但し、a+bは5以下である。 R^{P} 、 R^{4} 及び R^{5} がそれぞれ複数の場合、複数の R^{P} 、 R^{4} 及び R^{5} はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。)

[0013] 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。

発明の効果

[0014] 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、広い焦点深度を発揮しつつ、LWRが小さく、解像度が高くかつ断面形状の矩形性に優れる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。本発明の化合物の製造方法は、当該重合体の原料として好適な化合物を簡便かつ収率よく製造することができる。従って、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製造用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

[0015] <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、[B]酸発生体及び[C]

有機溶媒を含有する。当該感放射線性樹脂組成物は、好適成分として、〔D〕酸拡散制御体、〔E〕〔A〕重合体以外の酸解離性基含有重合体（以下、「〔E〕重合体」ともいう）、〔F〕フッ素原子含有重合体（以下、「〔F〕重合体」ともいう）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。当該感放射線性樹脂組成物は、上記各成分をそれぞれ1種又は2種以上含有していてもよい。以下、各成分について説明する。

[0016] <〔A〕重合体>

〔A〕重合体は、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、広い焦点深度を発揮しつつ、LWRが小さく、解像度が高くかつ断面形状の矩形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〕重合体は、下記式（1）で表される基（-CO-CO-OR^P）を有している。この基は、エステル基（-CO-OR）より極性が高くなっている。また、R^Pが酸解離性基の場合、上記特定構造に起因して、エステル基の場合に比べR^Pの酸解離性が高くなっており、かつ解離して生じる-CO-CO-OHは、エステル基から生じるカルボキシ基に比べて、酸性度が高くなる。これらの結果、〔A〕重合体の現像液への溶解性を適度に調整することができ、また〔B〕酸発生体から生じる酸の拡散長を短くすることが期待できる。その結果、当該感放射線性樹脂組成物は、LWR性能、解像性、断面形状の矩形性及び焦点深度を向上させることができると考えられる。

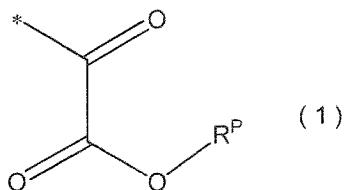
[0017] 〔A〕重合体は、上記構造単位（1）以外にも、後述する下記式（2）で表される構造単位（11）、下記式（3-1）～（3-4）で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも1種である構造単位（111）、ラ

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（ⅠV）及び／又はヒドロキシ基を含む構造単位（V）を有していてもよく、これら以外のその他の構造単位を有していてもよい。〔A〕重合体は、上記各構造単位をそれぞれ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。

[0018] [構造単位（Ⅰ）]

構造単位（Ⅰ）は、下記式（1）で表される基を含む構造単位である。

[0019] [化5]



[0020] 上記式（1）中、R^Pは、水素原子又は1価の有機基である。＊は、結合手を示す。

[0021] 上記R^Pで表される1価の有機基としては、特に限定されず、例えば、非酸解離性基でもよく、酸解離性基でもよい。「酸解離性基」とは、-OH基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。R^Pが非酸解離性基の場合、構造単位（Ⅰ）は〔A〕重合体が有する酸解離性基が解離した場合の溶解性をより適度に調整するのに用いることができる。また、R^Pが酸解離性基の場合、〔A〕重合体は酸解離性基含有重合体となり、構造単位（Ⅰ）の酸解離性基が解離した場合の〔A〕重合体の溶解性をより適度に調整することができる。いずれの形態によっても、〔A〕重合体は、現像液に対する溶解性をより適度に調整することができる。また、〔B〕酸発生体から生じる酸の拡散長を短くすることが期待できる。その結果、当該感放射線性樹脂組成物は、LWR性能、溶解性、断面形状の矩形性及び焦点深度に優れたものとすることができます。

[0022] 上記非酸解離性基としては、例えば、（1）炭素数1～20の1価の炭化水素基が有する水素原子の一部若しくは全部を極性基で置換した基（以下、

「基（1）」ともいう）、（2）炭素数1～20の1価の炭化水素基の炭素—炭素間に—O—、—CO—、—COO—及び—SO₂O—からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む基（以下、「基（2）」ともいう）、又は（3）炭素数1～20の1価の炭化水素基の炭素—炭素間に—O—、—CO—、—COO—及び—SO₂O—からなる群より選ばれる少なくとも1種を含み、かつ水素原子の一部若しくは全部を極性基で置換した基（以下、「基（3）」ともいう）などが挙げられる。

- [0023] 上記炭素数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。
- [0024] 上記炭素数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、プロピル基、ブチル基、ペンチル等のアルキル基；エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペン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、ペンチニル基等のアルキニル基などが挙げられる。
- [0025] 上記炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシリル基等の单環のシクロアルキル基；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多環のシクロアルキル基；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等の单環のシクロアルケニル基；ノルボルネニル基、トリシクロデセニル基等の多環のシクロアルケニル基などが挙げられる。
- [0026] 上記炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、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。

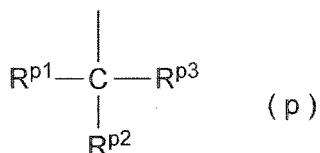
- [0027] 上記極性基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アミノ基等が挙げられる。これらの中で、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基が好ましく、ヒドロキシ基、シアノ基がより好ましい。
- [0028] 上記基（1）としては、例えば、ヒドロキシメチル基、シアノエチル基等の極性基置換アルキル基；カルボキシシクロヘキシル基、ヒドロキシアダマンチル基、ジヒドロキシアダマンチル基等の極性基置換シクロアルキル基、アミノフェニル基、ヒドロキシフェニル基等の極性基置換アリール基などが挙げられる。これらの中で、極性基置換シクロアルキル基が好ましく、ヒドロキシアダマンチル基、ジヒドロキシアダマンチル基がより好ましい。
- [0029] 上記基（2）としては、例えばオキシシクロペンチル基、オキシシクロヘキシル基等の環状エーテル構造を有する基、オキソシクロペンチル基、オキソシクロヘキシル基、オキソアダマンチル基等の環状ケトン構造を有する基、ブチロラクトン-1-イル基、ノルボルナンラクトン-1-イル基、オキシノルボルナンラクトン-1-イル基等のラクトン構造を有する基、プロピオスルトン-1-イル基、ノルボルナンスルトン-1-イル基等のスルトン構造を有する基などが挙げられる。これらの中で、環状ケトン構造を有する基、ラクトン基を有する基、スルトン構造を有する基が好ましく、オキシアダマンチル基、ブチロラクトン-1-イル基、ノルボルナンラクトン-1-イル基、オキシノルボルナンラクトン-1-イル基、ノルボルナンスルトン-1-イル基がより好ましい。
- [0030] 上記基（3）としては、例えば、ヒドロキシテトラヒドロピラン-1-イル基等の極性基置換環状エーテル構造を有する基、シアノシクロヘキサン-1-イル基等の極性基置換環状ケトン構造を有する基、シアノブチロラクトン-1-イル基、シアノノルボルナンラクトン-1-イル基等の極性基置換ラクトン構造を有する基、シアノノルボルナンスルトン-1-イル基等の極性基置換スルトン構造を有する基などが挙げられる。これらの中で、極性基置換ラクトン構造を有する基が好ましく、シアノノルボルナンラクトン-1-イル基がより好ましい

。

[0031] 上記基（1）～（3）の中で、基（1）を有する単量体の合成容易性の観点からは、基（1）、基（2）が好ましく、基（2）がより好ましい。

[0032] 上記酸解離性基としては、特に限定されないが、例えば、下記式（p）で表される基等が挙げられる。

[0033] [化6]



[0034] 上記式（p）中、 R^{p1} は、水素原子、炭素数1～10の1価の鎖状炭化水素基である。 R^{p2} 及び R^{p3} 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される環員数3～20の環構造を表す。

[0035] 上記 R^{p1} 、 R^{p2} 及び R^{p3} 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、上記基（1）の1価の鎖状炭化水素基として例示した基のうち炭素数1～10のもの等が挙げられる。

[0036] 上記 R^{p2} 及び R^{p3} 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、上記基（1）の1価の脂環式炭化水素基として例示した基と同じ基等が挙げられる。

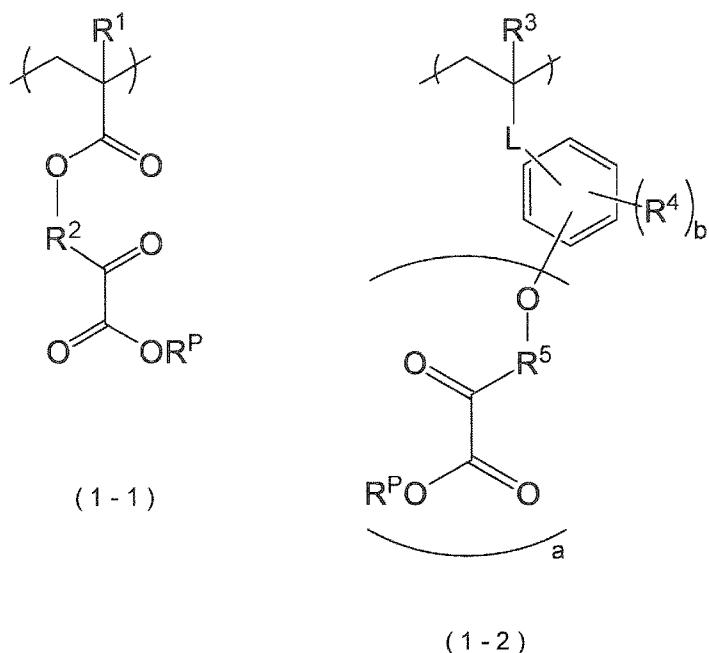
[0037] 上記 R^{p2} 及び R^{p3} が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数3～20の環構造としては、例えば、シクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、シクロヘプタン構造、シクロオクタン構造、シクロノナン構造、シクロデカン構造、ノルボルナン構造、アダマンタン構造等のシクロアルカン構造；シクロブテン構造、シクロペンテン構造、シクロヘキセン構造、シクロヘプテン構造、シクロオクテン構造、シクロデセン構造、ノルボルネン構造等のシクロアルケン構造などが挙げられる。

[0038] 上記酸解離性基としては、3級炭素原子に結合手を有するアルキル基、3級炭素原子に結合手を有するシクロアルキル置換アルキル基、1-アルキル置換-1-シクロアルキル基、アリル位の2級炭素原子に結合手を有するシクロアルケニル基等が挙げられる。

[0039] 上記R^Pとしては、1価の有機基が好ましい。

[0040] 構造単位(1)としては、例えば、下記式(1-1)又は(1-2)で表される構造単位(以下、それぞれ「構造単位(1-1)」、「構造単位(1-2)」ともいう)等が挙げられる。

[0041] [化7]



[0042] 上記式(1-1)及び(1-2)中、R^Pは、上記式(1)と同義である。上記式(1-1)中、R¹は、水素原子又は置換若しくは非置換の炭素数1～5のアルキル基である。R²は、メチレン基、炭素数2～10のアルキレン基、炭素数3～20のシクロアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、又は上記アルキレン基及びシクロアルキレン基の炭素-炭素間に-CO-、-COO-及び-SO₂O-からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む基である。

上記式(1-2)中、R³は、水素原子又は置換若しくは非置換の炭素数1

～5のアルキル基である。Lは、単結合、-COO-又は-CO NR^N-である。R^Nは、水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基である。R⁴は、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基又は炭素数2～5のアシリル基である。R⁵は、単結合、メチレン基、炭素数2～10のアルキレン基、炭素数3～20のシクロアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、又は上記アルキレン基及びシクロアルキレン基の炭素-炭素間に-CO-、-COO-及び-SO₂O-からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む基である。aは、1～5の整数である。bは、0～4の整数である。ただし、a+bは5以下である。R^P、R⁴及びR⁵がそれぞれ複数の場合、複数のR^P、R⁴及びR⁵はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。

- [0043] 上記R¹及びR³で表される炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基等が挙げられる。
- [0044] 上記R¹及びR³で表されるアルキル基を置換していくてもよい置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アミノ基等が挙げられる。
- [0045] 上記R¹及びR³としては、例えば、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。
- [0046] 上記Lの-CO NR^N-におけるR^N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、炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基などが挙げられる。
- [0047] 上記Lとしては、単結合、-COO-が好ましく、単結合がより好ましい。
- [0048] 上記R⁴で表される炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、上記R¹で表される炭素数1～5のアルキル基として例示した基と同じもの等が挙げられる。
- [0049] 上記R⁴で表される炭素数1～5のアルコキシ基としては、例えば、メトキ

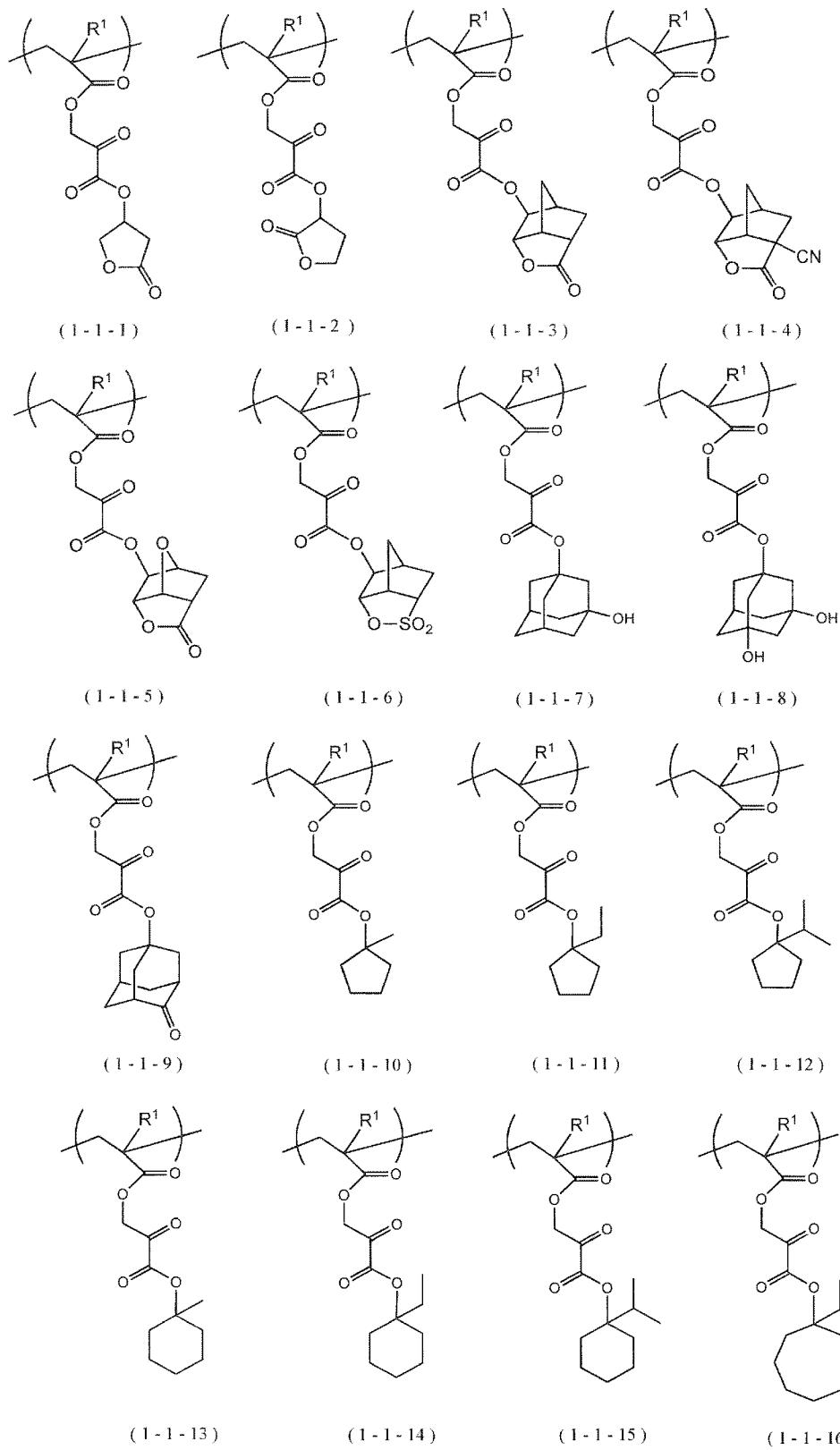
シ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基等が挙げられる。

- [0050] 上記R⁴で表される炭素数2～5のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基等の飽和のアシル基；アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、イソクロトノイル基等の不飽和のアシル基などが挙げられる。
- [0051] 上記R²及びR⁵で表される炭素数2～10のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、デシレン基等が挙げられる。
- [0052] 上記R²及びR⁵で表される炭素数3～20のシクロアルキレン基としては、例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基、シクロデシレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基等が挙げられる。
- [0053] 上記R²及びR⁵で表される炭素数6～20のアリーレン基としては、例えば、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、メシチレン基、ナフチレン基、アントリレン基等が挙げられる。
- [0054] 上記R²及びR⁵で表されるアルキレン基及びシクロアルキレン基の炭素一炭素間に-CO-、-COO-又は-SO₂O-を含む基としては、例えば、(シクロ)アルキレンカルボニル(シクロ)アルキレン基、(シクロ)アルキレンカルボニルオキシ(シクロ)アルキレン基、(シクロ)アルキレンスルホニルオキシ(シクロ)アルキレン基等が挙げられる。
- [0055] R²及びR⁵としては、メチレン基、炭素数2～5のアルキレン基が好ましく、メチレン基がより好ましい。
- [0056] 上記aとしては、1又は2が好ましく、1がより好ましい。
上記bとしては、0又は1が好ましく、0がより好ましい。
- [0057] 構造単位(1)としては、例えば、下記式(1-1-1)～(1-2-1)

6) で表される構造単位（以下、「構造単位（1-1-1）～（1-2-1
6）」ともいう）等が挙げられる。

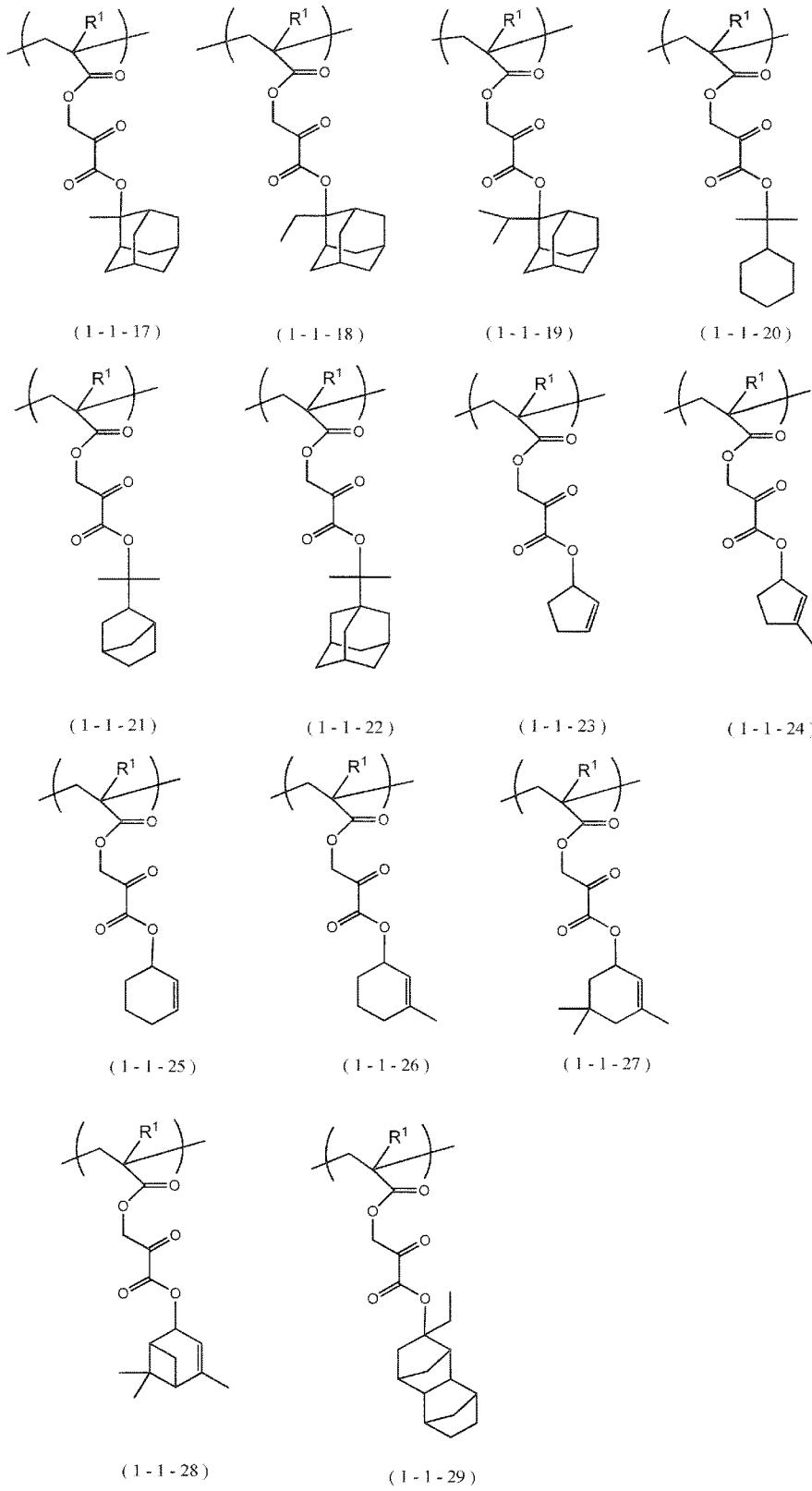
[0058]

[化8]



[0059]

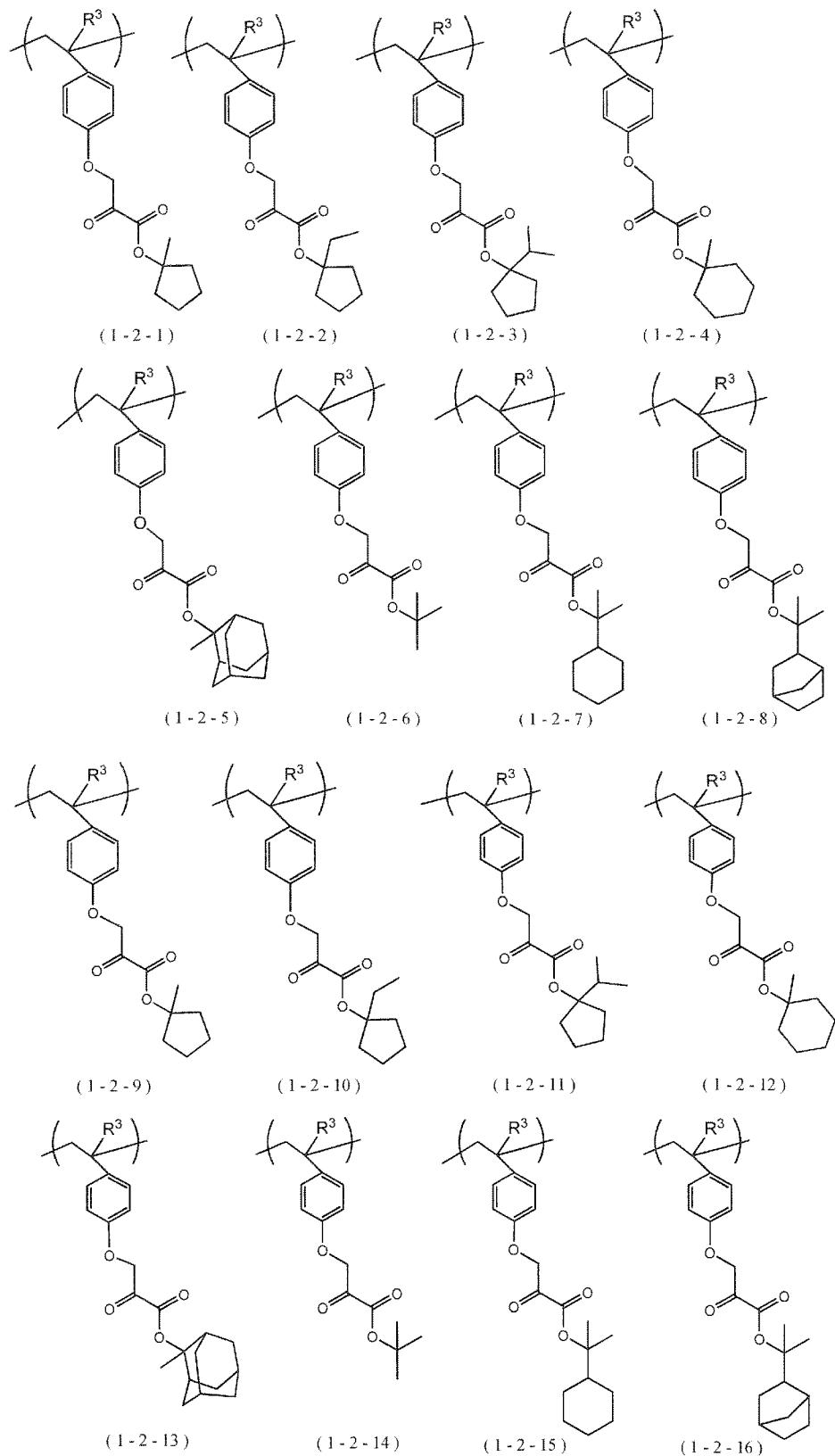
[化9]



[0060] 上記式 (1 - 1 - 1) ~ (1 - 1 - 29) 中、R¹は上記式 (1 - 1) と同

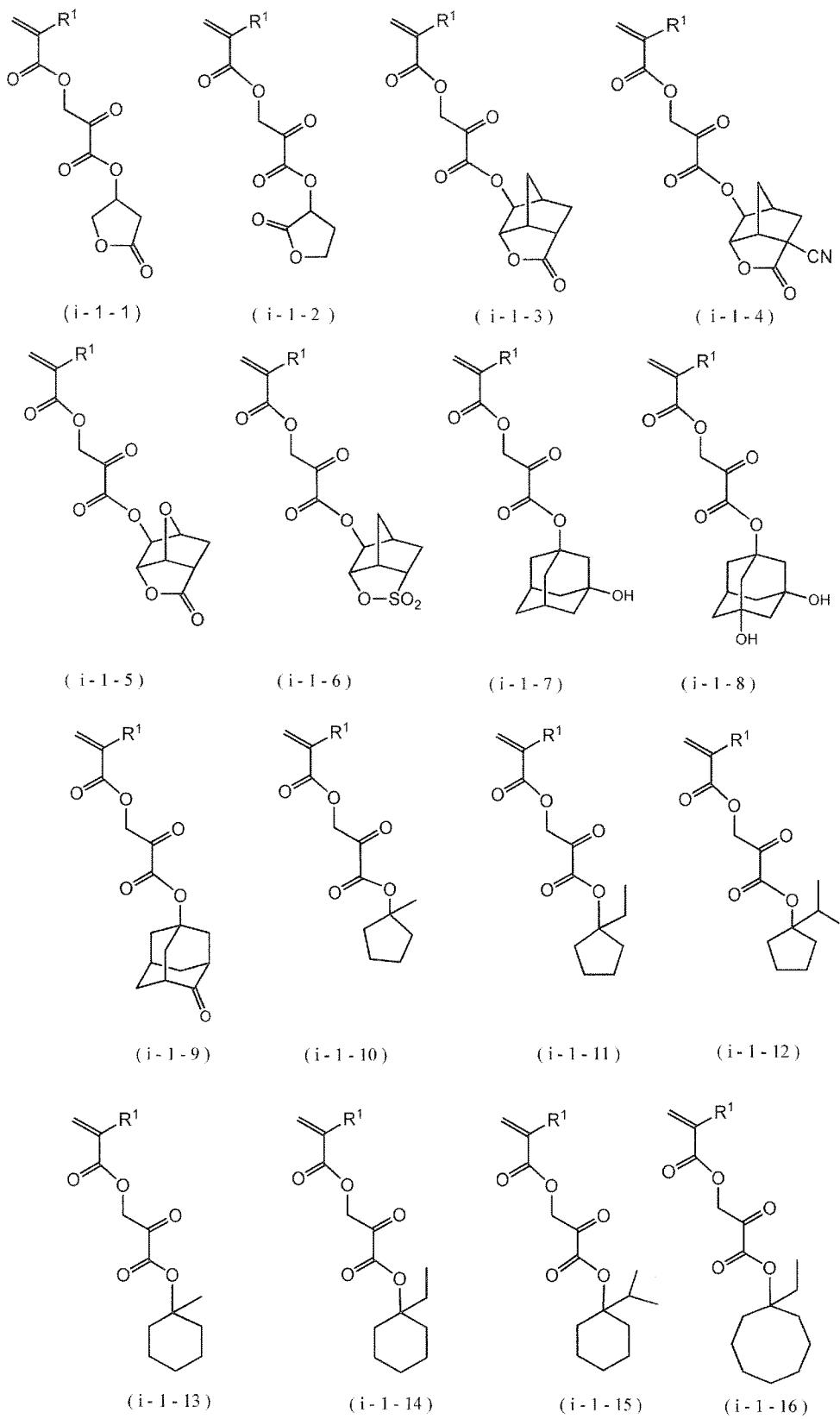
義である。

[0061] [化10]



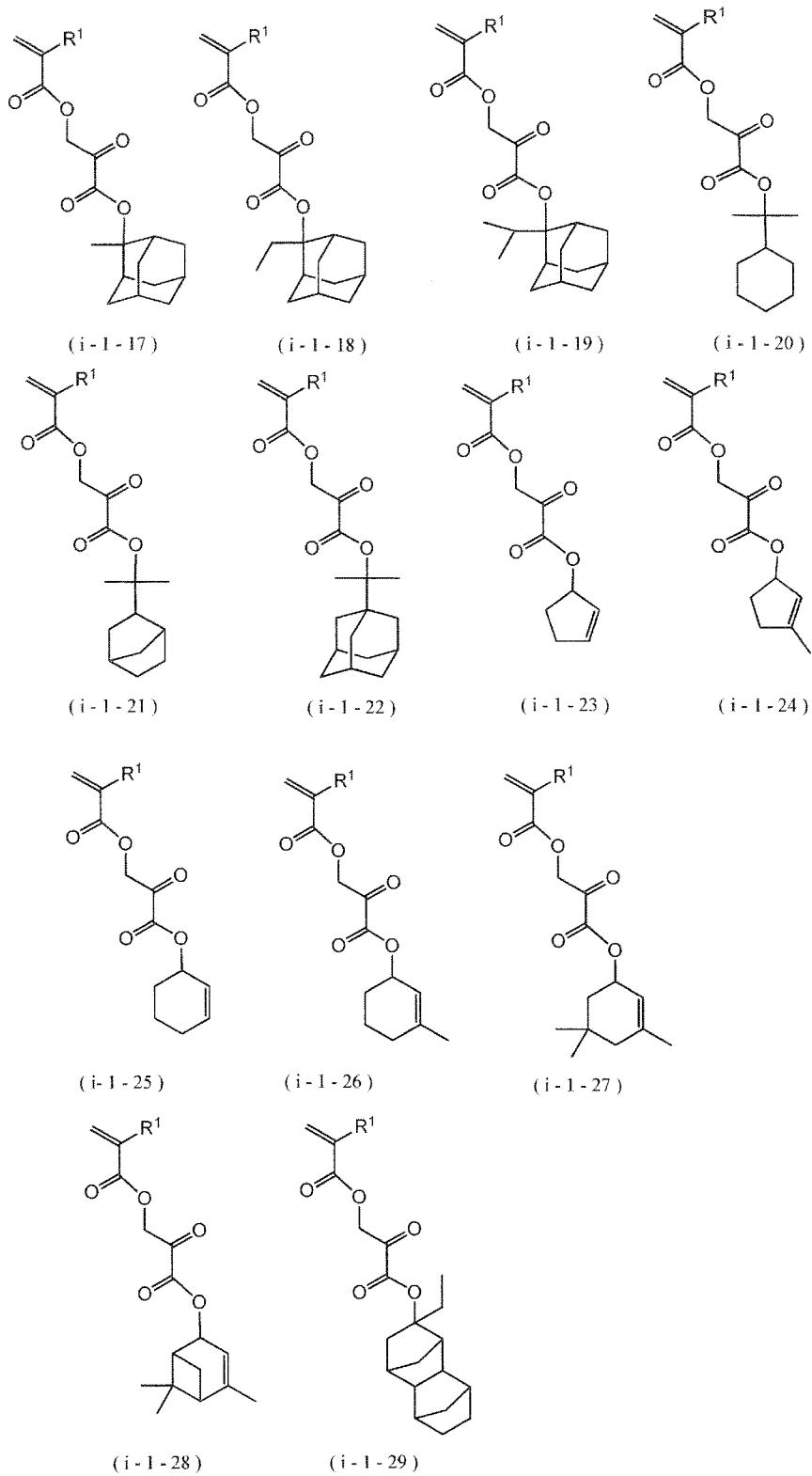
- [0062] 上記式（1-2-1）～（1-2-16）中、R³は上記式（1-2）と同義である。
- [0063] 構造単位（I）の含有割合の下限としては、[A]重合体を構成する全構造単位に対して、10モル%が好ましく、20モル%がより好ましく、30モル%がさらに好ましい。構造単位（I）の含有割合の上限としては、90モル%が好ましく、70モル%がより好ましく、50モル%がさらに好ましい。構造単位（I）の含有割合を上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物は、LWR性能、解像性、断面形状の矩形性及び焦点深度を向上させることができる。
- [0064] 構造単位（I）を与える单量体（以下、「化合物（i）」ともいう）としては、下記式（i-1-1）～（i-2-16）で表される化合物（以下、「化合物（i-1-1）～（i-2-16）」ともいう）等が挙げられる。

[化11]



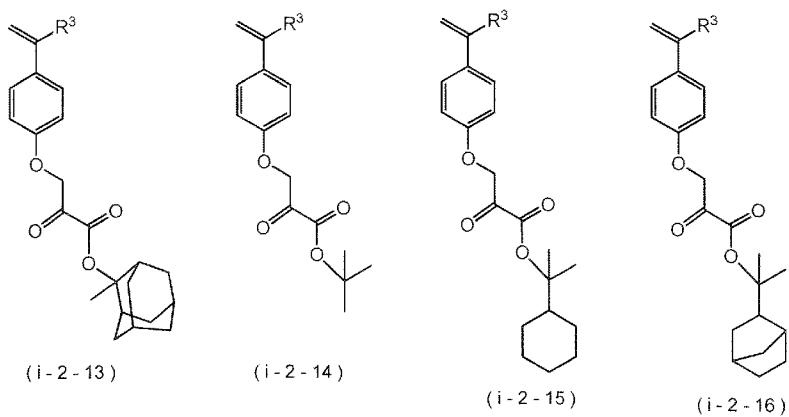
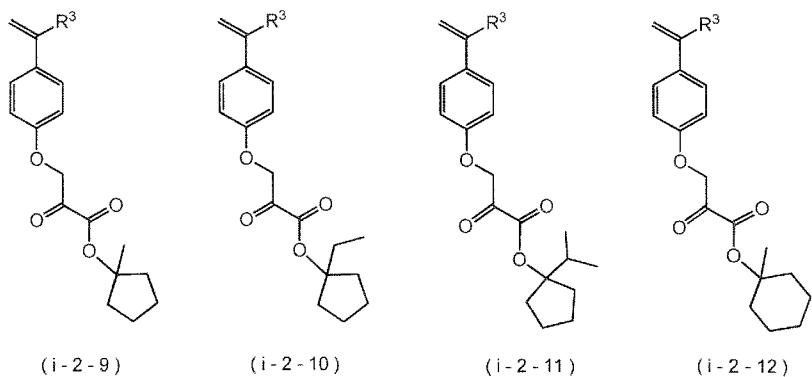
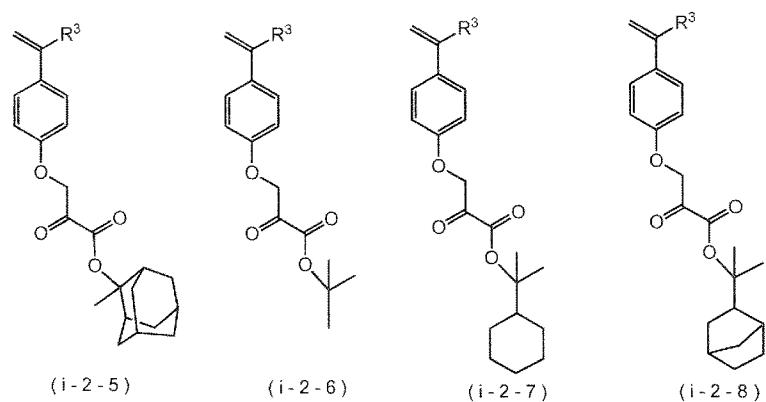
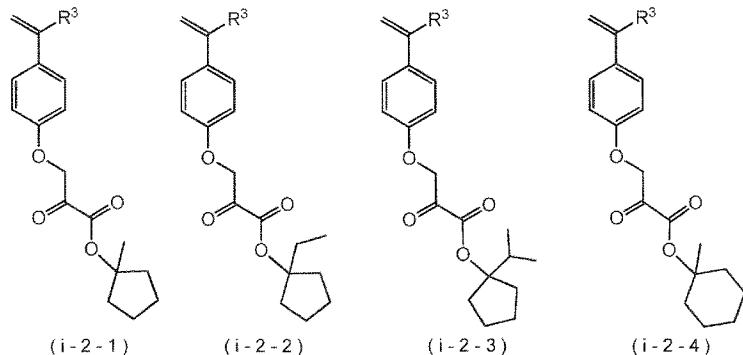
[0065]

[化12]



[0066] 上記式 (i - 1 - 1) ~ (i - 1 - 29) 中、R¹は上記式 (1 - 1) と同義である。

[0067] [化13]



[0068] 上記式（i-2-1）～（i-2-16）中、R³は上記式（1-2）と同義である。

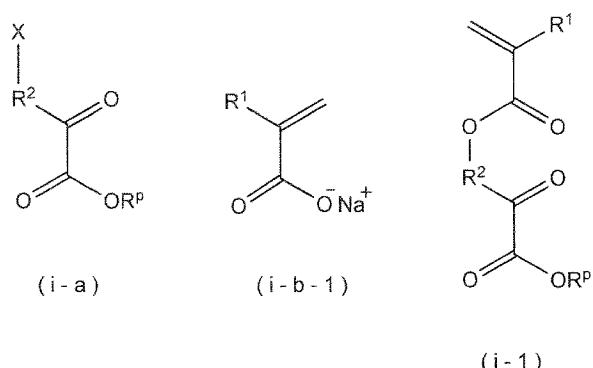
[0069] 化合物（i）の製造方法としては、例えば、

化合物（i）が下記式（i-1）で表される化合物（以下、「化合物（i-1）」ともいう）の場合、下記式（i-a）で表される化合物（以下、「化合物（i-a）」ともいう）と、下記式（i-b-1）で表される化合物（以下、「化合物（i-b-1）」ともいう）とを反応させる工程を有する方法が、

化合物（i）が下記式（i-2）で表される化合物（以下、「化合物（i-2）」ともいう）の場合、下記式（i-a'）で表される化合物（以下、「化合物（i-a'）」ともいう）と、下記式（i-b-2）で表される化合物（以下、「化合物（i-b-2）」ともいう）とを反応させる工程を有する方法がそれぞれ挙げられる。

上記製造方法によれば、化合物（i）を簡便かつ収率よく製造することができる。

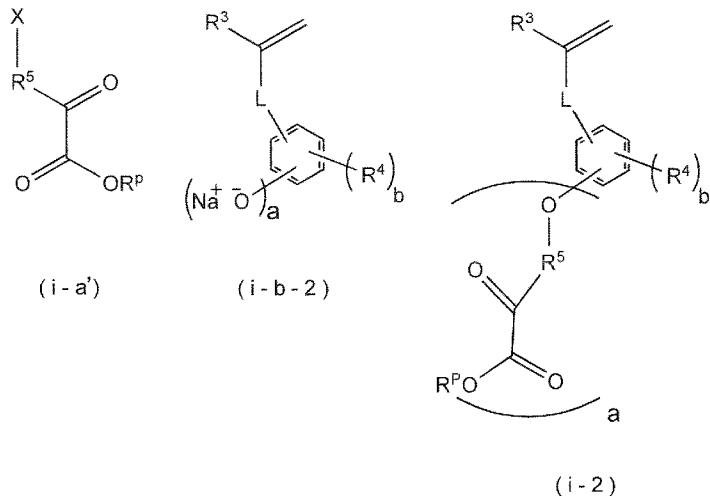
[0070] [化14]



[0071] 上記式（i-a）、（i-b-1）及び（i-1）中、R^pは、水素原子又は1価の有機基である。Xは、ハロゲン原子である。R¹は、水素原子又は置換若しくは非置換の炭素数1～5のアルキル基である。R²は、メチレン基、炭素数2～10のアルキレン基、炭素数3～20のシクロアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、又は上記アルキレン基及びシクロアルキレン基の炭素-炭素間に-CO-、-COO-及び-SO₂O-からなる群より選

ばれる少なくとも 1 種を含む基である。

[0072] [化15]



- [0073] 上記式 (i - a')、(i - b - 2) 及び (i - 2) 中、 R^P は、水素原子又は 1 値の有機基である。 X は、ハロゲン原子である。 R^3 は、水素原子又は置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。 L は、単結合、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{CONR}^N-$ である。 R^N は、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の 1 値の炭化水素基である。 R^4 は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基又は炭素数 2 ~ 5 のアシリル基である。 R^5 は、単結合、メチレン基、炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキレン基、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基、又は上記アルキレン基及びシクロアルキレン基の炭素-炭素間に $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 及び $-\text{SO}_2\text{O}-$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む基である。 a は、1 ~ 5 の整数である。 b は、0 ~ 4 の整数である。但し、 $a + b$ は 5 以下である。 R^P 、 R^4 及び R^5 がそれぞれ複数の場合、複数の R^P 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。

- [0074] 上記 X 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。これらの中で、化合物 (i - a) 及び (i - a') の反応性がより適度になる観点から、塩素原子、臭素原子が好ましく、臭素原子がより好ましい。

- [0075] 化合物 (i - a) と化合物 (i - b - 1) とを、テトラヒドロフラン／水

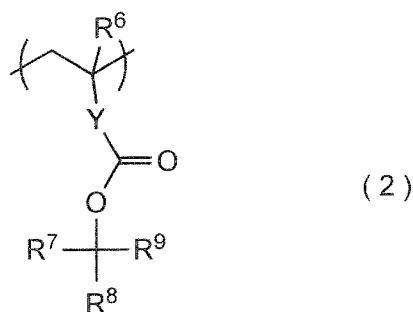
の混合溶媒等の溶媒中で反応させることにより、化合物(i-1)が得られる。また、化合物(i-a')と化合物(i-b-2)とを、上記同様に反応させることにより、化合物(i-2)が得られる。

[0076] 上記化合物(i-a)及び化合物(i-a')は、3-ハロビルビン酸等の $-COOCOOH$ 基を有するハロゲン化合物と、上記式(1)におけるR^P基を有するアルコール化合物とを、ジメチルアミノピリジン等の塩基、及び1-エチル-3-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]カルボジイミド塩酸塩(EDCI)等の脱水剤の存在下で反応させることにより得ることができる。

[0077] [構造単位(II)]

構造単位(II)は、下記式(2)で表される構造単位である。構造単位(II)の $-CR^7R^8R^9$ で表される基は、酸解離性基である。当該感放射線性樹脂組成物は、[A]重合体が構造単位(II)を有することで、感度が向上し、結果として、LWR性能、解像性、断面形状の矩形性及び焦点深度を向上させることができる。

[0078] [化16]



[0079] 上記式(2)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。Yは、単結合、炭素数4～20のカルボニルオキシシクロアルカンジイル基、炭素数4～20のカルボニルオキシシクロアルカンジイルオキシ基、炭素数6～20のアレーンジイル基又は炭素数7～20のカルボニルオキシアレーンジイル基である。R⁷は、炭素数1～10の1価の鎖状炭化水素基又は炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基である。R⁸及びR⁹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される炭素数3～20の脂環構造を表す。

[0080] 上記Yで表される炭素数4～20のカルボニルオキシシクロアルカンジイル基としては、例えば、

カルボニルオキシシクロプロパンジイル基、カルボニルオキシシクロブタジイル基、カルボニルオキシシクロペンタンジイル基、カルボニルオキシシクロヘキサンジイル基等の単環のカルボニルオキシシクロアルカンジイル基；

カルボニルオキシノルボルナンジイル基、カルボニルオキシアダマンタンジイル基、カルボニルオキシトリシクロデカンジイル基、カルボニルオキシテトラシクロドデカンジイル基等の多環のカルボニルオキシシクロアルカンジイル基等が挙げられる。

[0081] 上記Yで表される炭素数4～20のカルボニルオキシシクロアルカンジイルオキシ基としては、例えば、

カルボニルオキシシクロプロパンジイルオキシ基、カルボニルオキシシクロブantanジイルオキシ基、カルボニルオキシシクロペンタンジイルオキシ基、カルボニルオキシシクロヘキサンジイルオキシ基等の単環のカルボニルオキシシクロアルカンジイルオキシ基；

カルボニルオキシノルボルナンジイルオキシ基、カルボニルオキシアダマンタンジイルオキシ基、カルボニルオキシトリシクロデカンジイルオキシ基、カルボニルオキシテトラシクロドデカンジイルオキシ基等の多環のカルボニルオキシシクロアルカンジイルオキシ基等が挙げられる。

[0082] 上記Yで表される炭素数6～20のアレーンジイル基としては、例えば、

ベンゼンジイル基、トルエンジイル基、キシレンジイル基、メシチレンジイル基、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。

[0083] 上記Yで表される炭素数7～20のカルボニルオキシアレーンジイル基としては、例えば、

カルボニルオキシベンゼンジル基、カルボニルオキシトルエンジル基、カルボニルオキシキシリレンジル基、カルボニルオキシメチレンオキシ基、カルボニルオキシナフタレンジル基、カルボニルオキシアントラセンジル基等が挙げられる。

[0084] 上記Yとしては、単結合、炭素数4～20のカルボニルオキシクロアルカンジルオキシ基、炭素数6～20のアレーンジル基が好ましく、単結合、多環のカルボニルオキシシクロアルカンジルオキシ基、ベンゼンジル基がより好ましく、単結合、ベンゼンジル基がさらに好ましい。

[0085] 上記R⁶としては、構造単位(11)を与える单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。

[0086] 上記R⁷、R⁸及びR⁹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-プロピル基等のアルキル基；
エテニル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；
エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等のアルキニル基等が挙げられる。
。

[0087] 上記R⁷、R⁸及びR⁹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、

シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の单環のシクロアルキル基；
シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の单環のシクロアルケニル基；
ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基等の多環のシクロアルキル基；
ノルボルネニル基、トリシクロデセニル基等の多環のシクロアルケニル基等が挙げられる。

[0088] 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表す炭素数3～20の脂環構造としては、例えば、

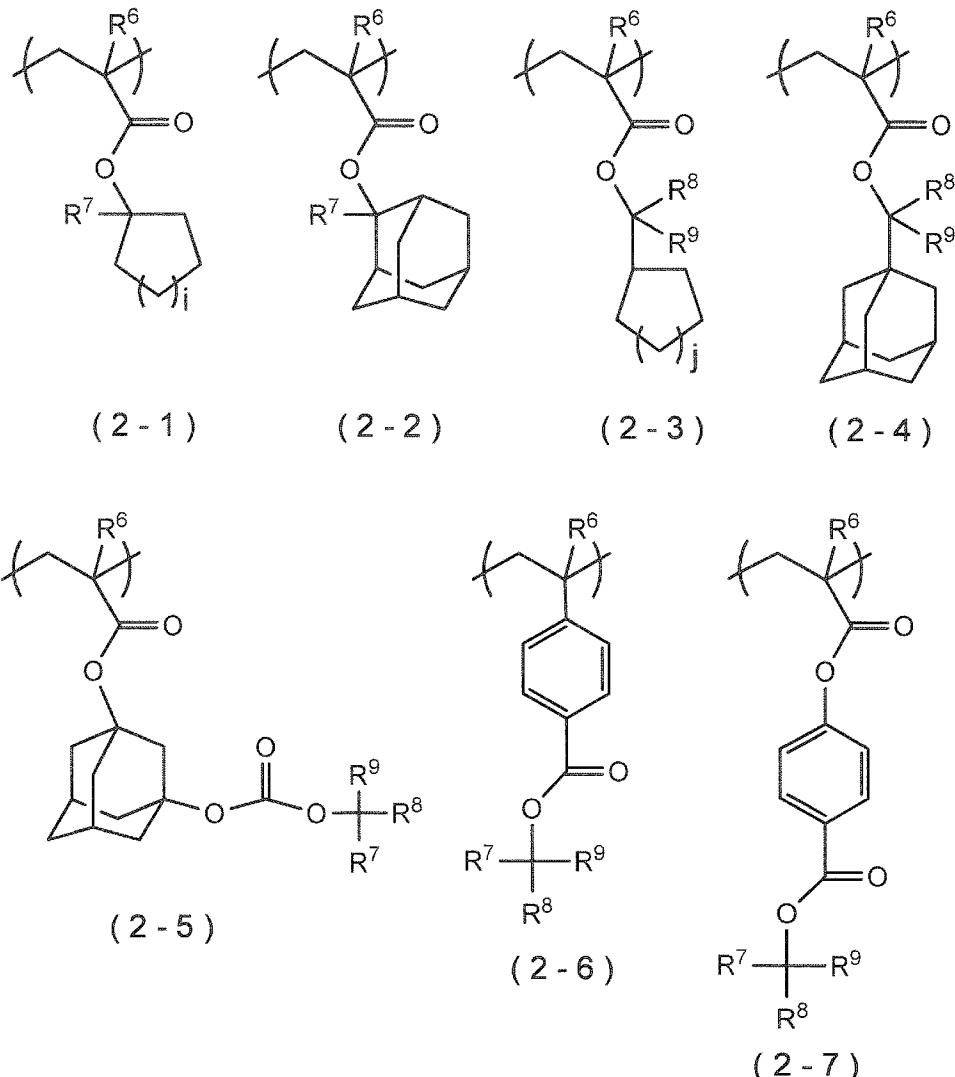
シクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロ pentan構造、シクロヘ

キサン構造、シクロヘプタン構造、シクロオクタン構造等の単環の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、トリシクロデカン構造、テトラシクロドデカン構造等の多環のシクロアルカン構造等が挙げられる。

[0089] 構造単位（Ⅱ）としては、下記式（2-1）～（2-7）で表される構造単位（以下、「構造単位（Ⅱ-1）～（Ⅱ-7）」ともいう）が好ましい。

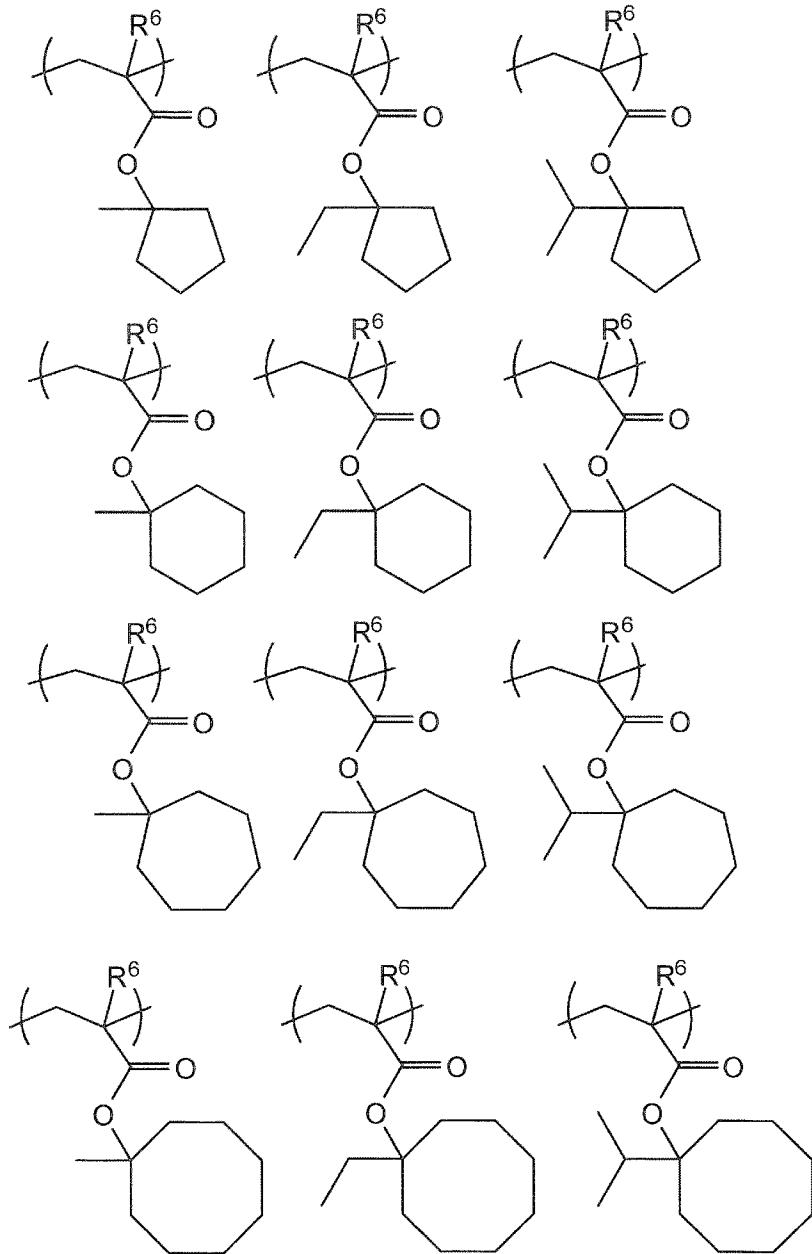
[0090] [化17]



[0091] 上記式（2-1）～（2-7）中、R⁶～R⁹は、上記式（2）と同義である。i及びjは、それぞれ独立して、1～4の整数である。

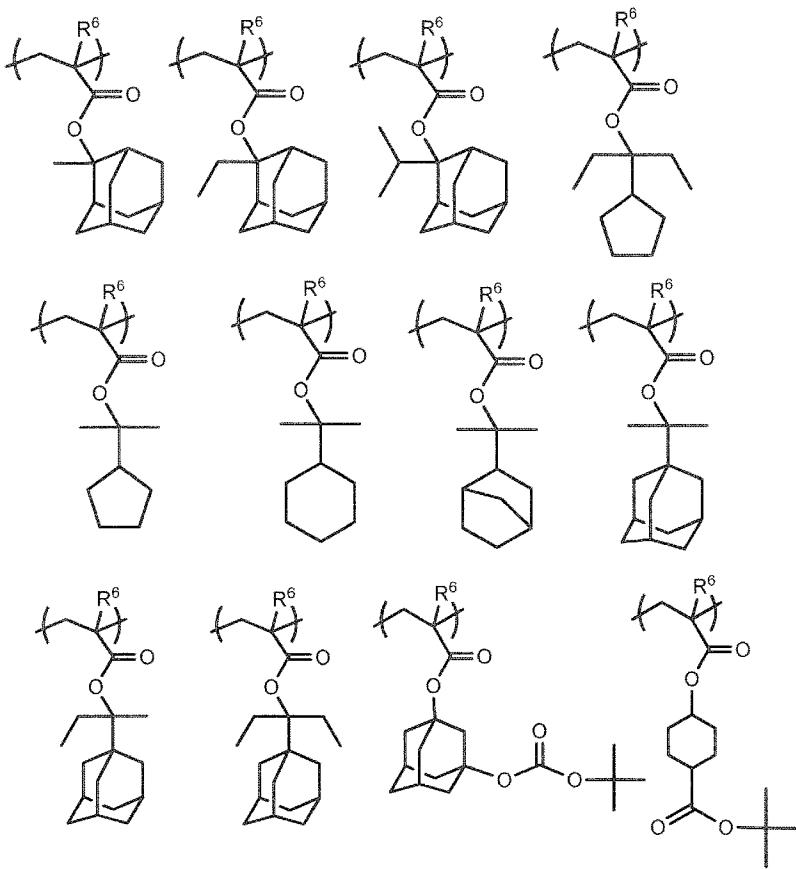
[0092] 構造単位 (II-1) ~ (II-7) としては、例えば、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

[0093] [化18]



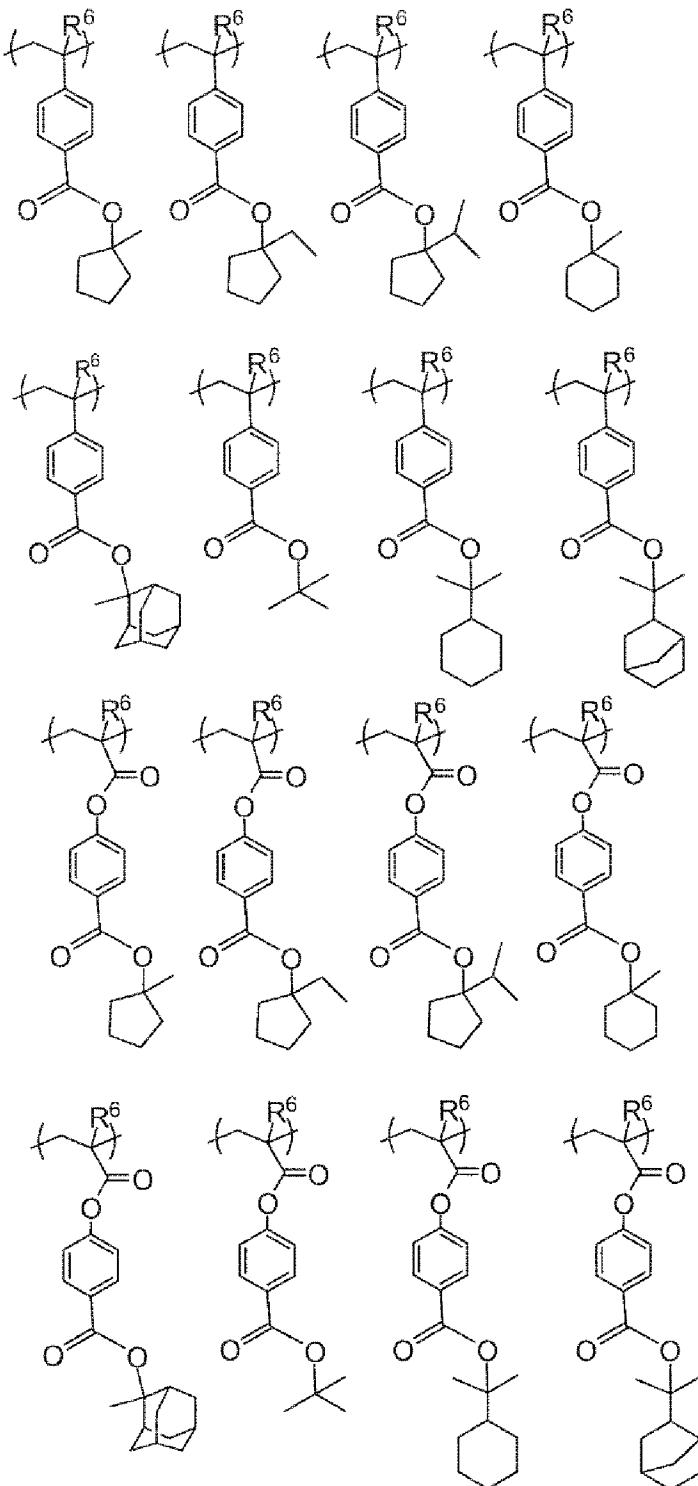
[0094]

[化19]



[0095]

[化20]



[0096] 上記式中、 R^6 は、上記式(2)と同義である。

[0097] 構造単位(II)としては、構造単位(II-1)、構造単位(II-2)、構造単位(II-5)、構造単位(II-6)が好ましく、1-アルキ

ルー 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、 2 - アルキル - 2 - アダマンチル (メタ) アクリレートに由来する構造単位、 3 - (t - アルキルオキシカルボニルオキシ) アダマンチル - 1 - イル (メタ) アクリレート、 p - (t - (シクロ) アルキルオキシカルボニル) スチレンに由来する構造単位が好ましい。

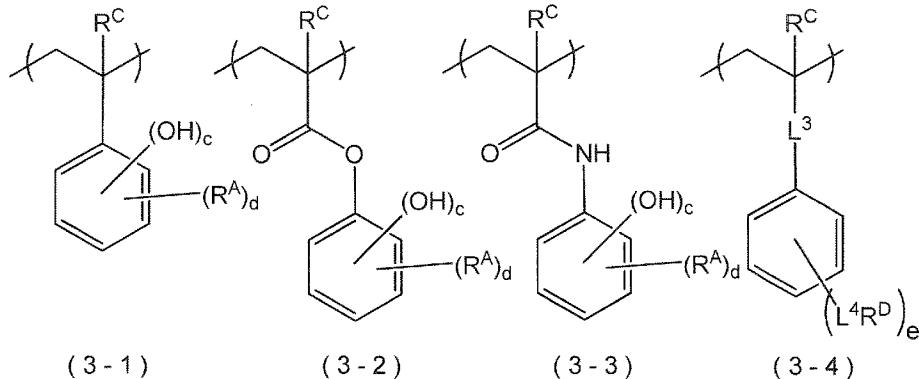
[0098] 構造単位 (ⅠⅠ) の含有割合としては、 [A] 重合体を構成する全構造単位に対して、 10 モル%～80 モル%が好ましく、 20 モル%～75 モル%がより好ましく、 30 モル%～70 モル%がさらに好ましく、 35 モル%～60 モル%が特に好ましい。上記含有割合を上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物の感度がより向上し、結果として、 LWR 性能、解像性、断面形状の矩形性及び焦点深度がより向上する。上記含有割合が上記下限未満だと、当該感放射線性樹脂組成物のパターン形成性が低下する場合がある。上記含有割合が上記上限を超えると、レジストパターンの基板への密着性が低下する場合がある。

[0099] [構造単位 (ⅠⅠⅠ)]

構造単位 (ⅠⅠⅠ) は、下記式 (3-1) ～ (3-4) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種で表される構造単位 (以下、「構造単位 (ⅠⅠⅠ-1) ～ (ⅠⅠⅠ-4) 」ともいう) 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 (ⅠⅠⅠ) を有することで、得られるレジストパターンの基板への密着性を向上させることができる。また、 KrF 露光、 EUV 露光又は電子線露光の場合、当該感放射線性樹脂組成物の感度を高めることができる。

[0100]

[化21]



[0101] 上記式 (3-1) ~ (3-4) 中、 R^C は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。

上記式 (3-1) ~ (3-3) 中、c は、それぞれ独立して、1 ~ 3 の整数である。 R^A は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。d は、それぞれ独立して、0 ~ 4 の整数である。但し、 $c + d$ は 5 以下である。 R^A が複数の場合、複数の R^A はそれ同一でも異なっていてもよい。

上記式 (3-4) 中、 L^3 及び L^4 は、単結合、メチレン基、炭素数 2 ~ 5 のアルキレン基、炭素数 3 ~ 15 のシクロアルキレン基、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基、又はこれらの基と -O- 及び -CO- からなる群より選ばれる少なくとも 1 種とを組み合わせた 2 倍の基である。 R^D は、水素原子、カルボキシ基、炭素数 1 ~ 5 の 1 値の鎖状炭化水素基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 5 のアルコキシカルボニル基、又は末端にヒドロキシ基を有しこのヒドロキシ基に隣接する炭素原子が少なくとも 1 個のフッ素原子若しくはフッ素化アルキル基を有する基である。e は、1 ~ 5 の整数である。 L^4 及び R^D がそれぞれ複数の場合、複数の L^4 及び R^D はそれ同一でも異なるっていてもよい。

[0102] 上記 R^A 及び R^C で表される炭素数 1 ~ 5 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、直鎖状又は分岐状のプロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。

[0103] 上記 R^C としては、構造単位 (11) を与える单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、水素原子がより好ましい。

上記R^Bとしては、メチル基が好ましい。dとしては、Oが好ましい。

[0104] 上記L³及びL⁴で表される炭素数2～5のアルキレン基としては、例えば

、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基等が挙げられる。

[0105] 上記L³及びL⁴で表される炭素数3～15のシクロアルキレン基としては

、例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、

シクロヘキシレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基等が挙げられる

。

[0106] 上記L³及びL⁴で表される炭素数6～20のアリーレン基としては、例え

ば、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、アントニレ

ン基等が挙げられる。

[0107] 上記L³及びL⁴で表される上記基と-O-及び-CO-からなる群より選

ばれる少なくとも1種とを組み合わせた2価の基としては、例えば、(シク

ロ)アルキレンオキシ基、(シクロ)アルキレンカルボニル基、(シクロ)

アルキレンカルボニルオキシ基、(シクロ)アルキレンオキシカルボニル基

、アリーレンオキシ基、アリーレンカルボニル基、アリーレンカルボニルオ

キシ基、アリーレンオキシカルボニル基等が挙げられる。

[0108] 上記R^Dで表される炭素数1～5の1価の鎖状炭化水素基としては、例え

、

メチル基、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、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。

[0109] 上記R^Dで表される炭素数1～5のアルコキシ基としては、例えば、メトキ

シ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基等が挙げ

られる。

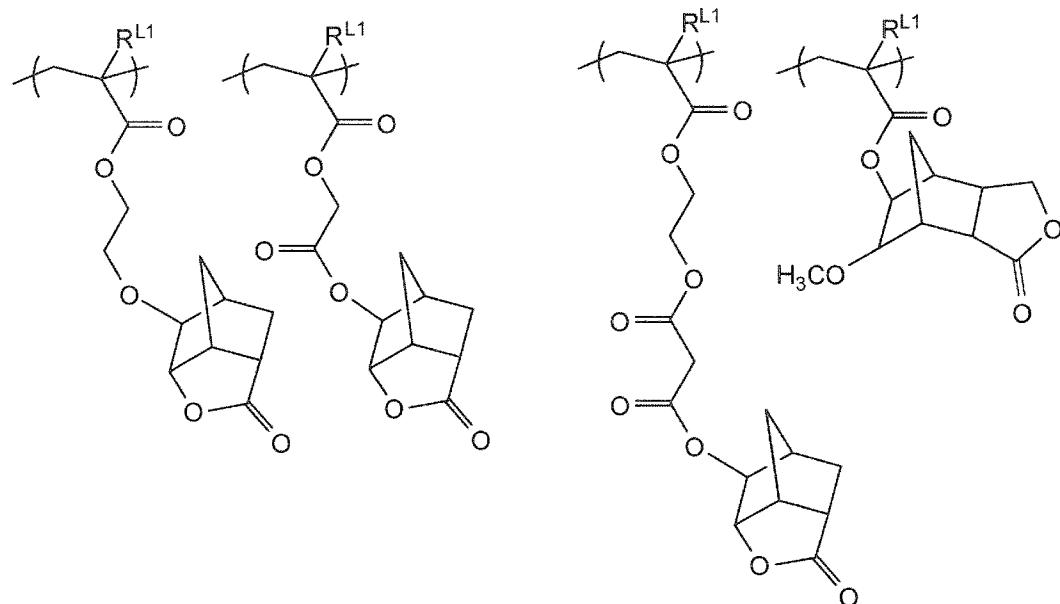
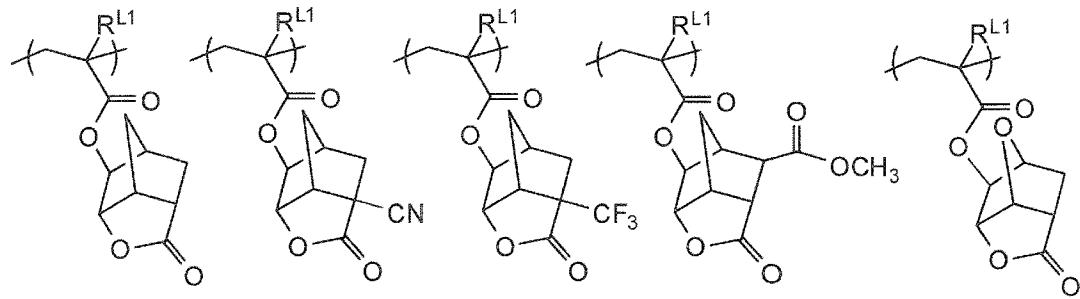
[0110] 上記R^Dで表される炭素数1～5のアルコキシカルボニル基としては、例え

ば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル

基等が挙げられる。

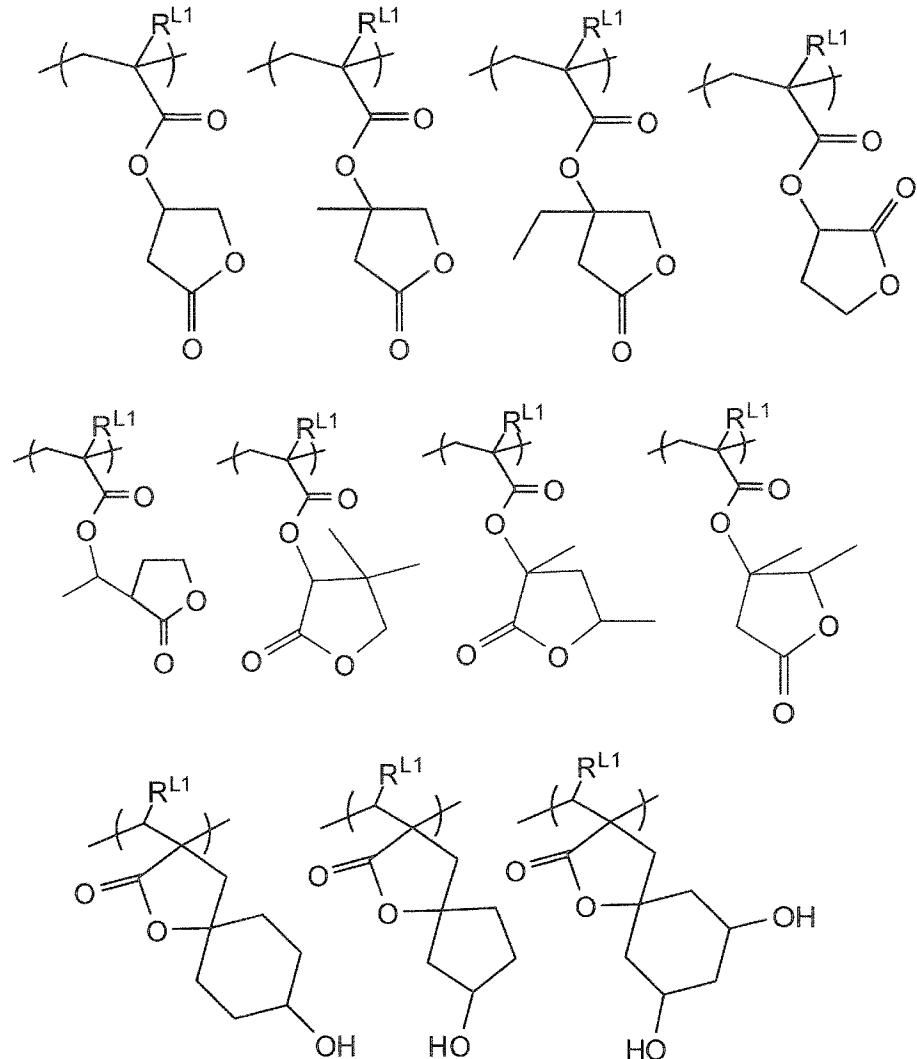
- [0111] 上記R^Dで表される末端にヒドロキシ基を有しこのヒドロキシ基に隣接する炭素原子が少なくとも1個のフッ素原子若しくはフッ素化アルキル基を有する基としては、例えば、ヒドロキシージ（トリフルオロメチル）メチル基、ヒドロキシーメチルートリフルオロメチルメチル基、ヒドロキシージ（ペンタフルオロエチル）メチル基等が挙げられる。
- [0112] 構造単位（ⅠⅠⅠ）としては、構造単位（ⅠⅠⅠ-1）、構造単位（ⅠⅠⅠ-4）が好ましく、構造単位（ⅠⅠⅠ-1）がより好ましい。
- [0113] 構造単位（ⅠⅠⅠ）の含有割合としては、[A]重合体を構成する全構造単位に対して、0モル%～50モル%が好ましく、0モル%～30モル%がより好ましい。当該感放射線性樹脂組成物は、[A]重合体が構造単位（ⅠⅠⅠ）を有することで、レジストパターンの基板への密着性をより向上させることができる。また、K_rF露光、EUV露光及び電子線露光における感度をより向上させることができる。
- [0114] [構造単位（ⅠⅤ）]
構造単位（ⅠⅤ）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種を含む構造単位（但し、構造単位（Ⅰ）を除く）である。[A]重合体は、構造単位（ⅠⅤ）をさらに有することで、現像液への溶解性をさらに調整することができ、その結果、当該感放射線性樹脂組成物のLWR性能、解像性、断面形状の矩形性及び焦点深度を向上させることができる。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と基板との密着性を向上させることができる。
- [0115] 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。
- [0116]

[化22]



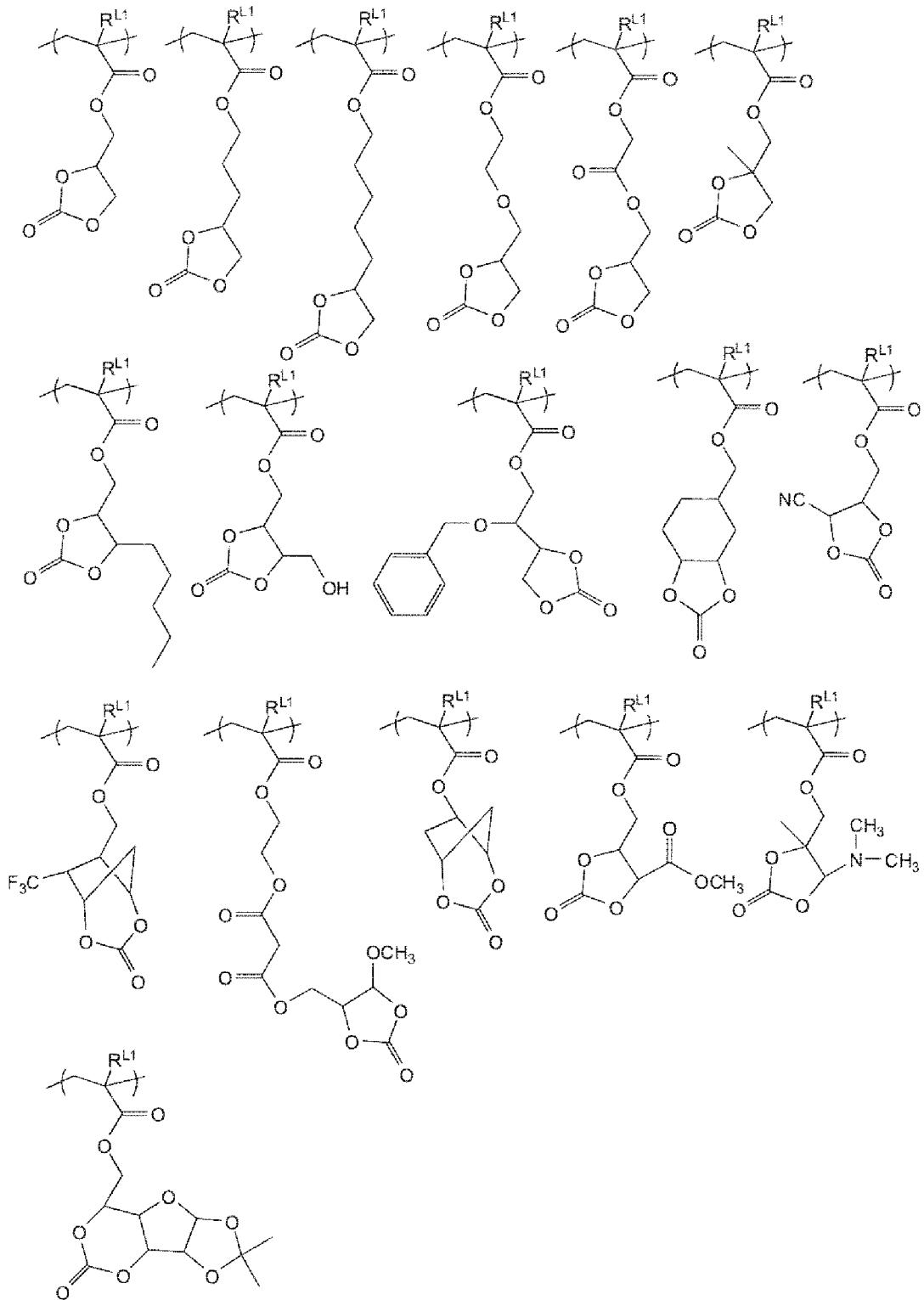
[0117]

[化23]



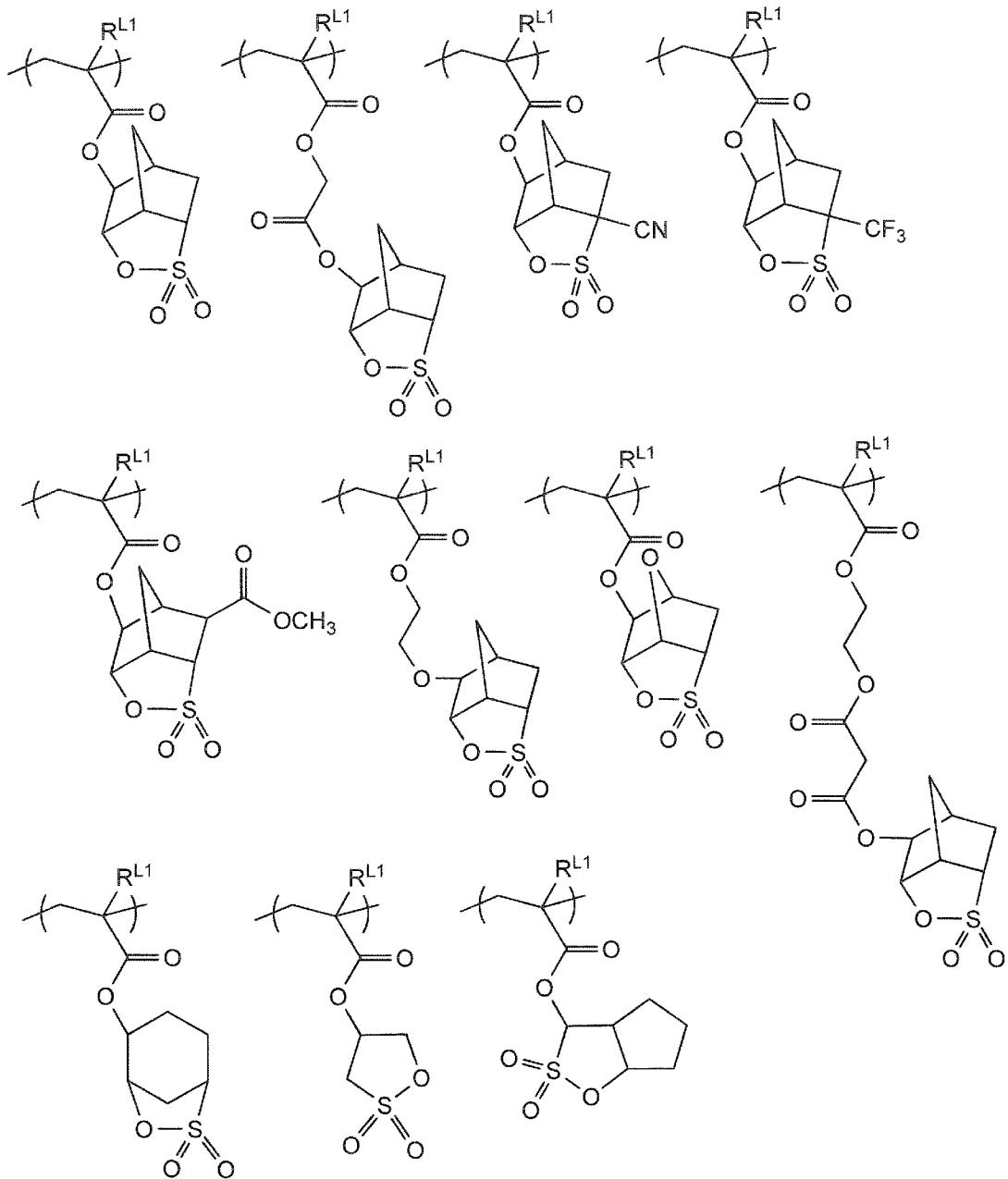
[0118]

[化24]



[0119]

[化25]



[0120] 上記式中、 R^{L1} は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

[0121] 構造単位（I~V）としては、これらの中で、ノルボルナンラクトン構造を含む構造単位、 γ -アブチロラクトン構造を含む構造単位、エチレンカーボネート構造を含む構造単位、ノルボルナンスルトン構造を含む構造単位が好ましく、ノルボルナンラクトン-イル（メタ）アクリレートに由来する構造単

位、シアノノルボルナンラクトン-イル（メタ）アクリレートに由来する構造単位、オキシノルボルナンラクトン-イル（メタ）アクリレートに由来する構造単位、ブチロラクトン-イル（メタ）アクリレートに由来する構造単位、ノルボルナンスルトン-イル（メタ）アクリレートに由来する構造単位がより好ましい。

[0122] 構造単位（I V）の含有割合としては、[A]重合体を構成する全構造単位に対して、0モル%～70モル%が好ましく、0モル%～60モル%がより好ましく、20モル%～55モル%がさらに好ましい。上記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LWR性能、解像性、断面形状の矩形性及び焦点深度をより向上させることができる。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への密着性をより向上させることができる。

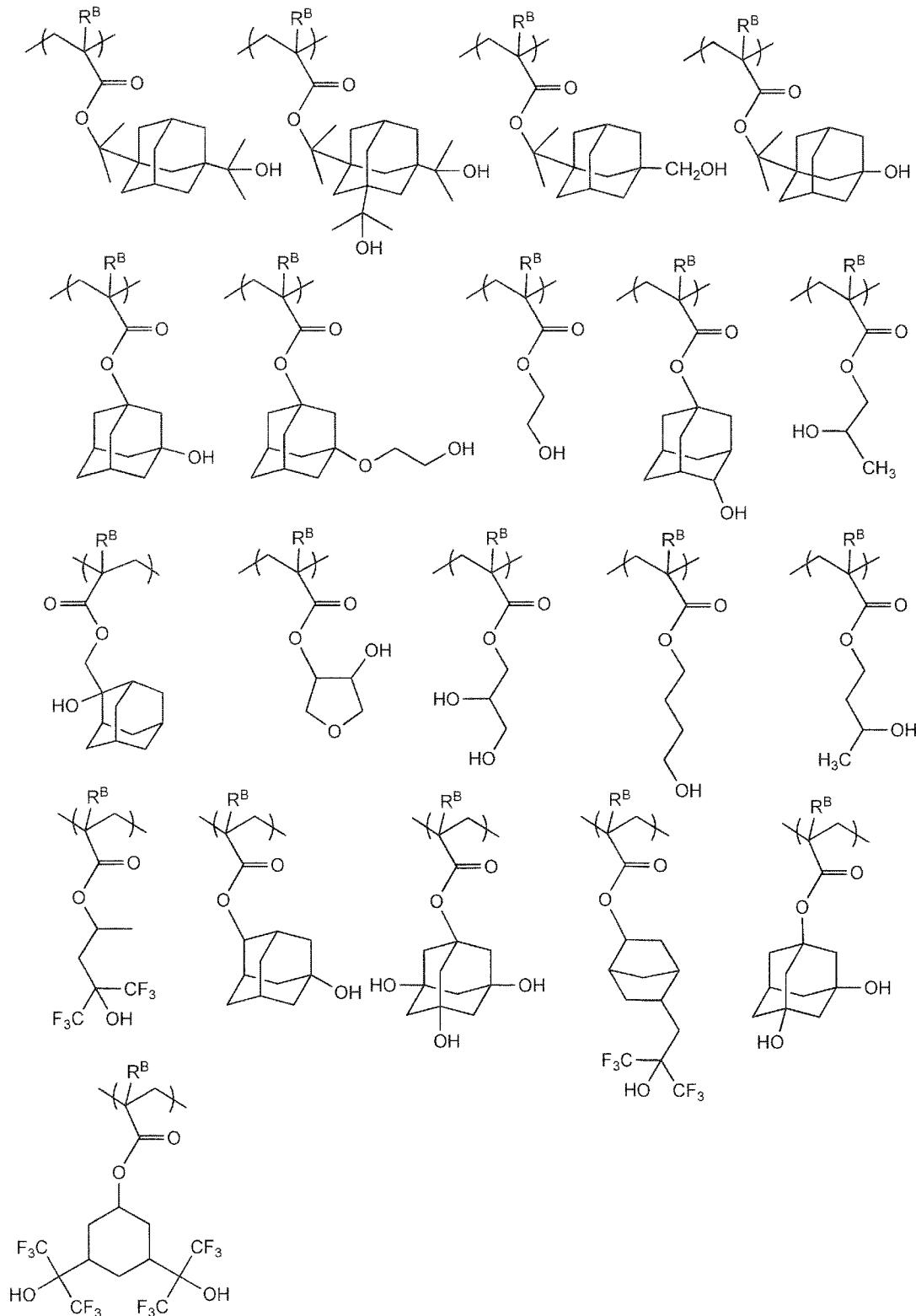
[0123] [構造単位（V）]

構造単位（V）は、ヒドロキシ基を有する構造単位（但し、構造単位（I）を除く）である。[A]重合体は、構造単位（V）をさらに有することで、現像液への溶解性をさらに調整することができ、その結果、当該感放射線性樹脂組成物のLWR性能、解像性、断面形状の矩形性及び焦点深度を向上させることができる。

[0124] 構造単位（V）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。

[0125]

[化26]



[0126] 上記式中、 R^B 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。

- [0127] 構造単位（V）の含有割合としては、[A]重合体を構成する全構造単位に対して、0モル%～70モル%が好ましく、0モル%～60モル%がより好ましく、20モル%～55モル%がさらに好ましい。上記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LWR性能、解像性、断面形状の矩形性及び焦点深度をより向上させることができる。
- [0128] [A]重合体は、上記構造単位（I）～（V）以外にもその他の構造単位を有してもよい。上記その他の構造単位としては、例えば、ケトン性カルボニル基、シアノ基、カルボキシ基、ニトロ基、アミノ基等を有する構造単位などが挙げられる。これらの中で、ケトン性カルボニル基を有する構造単位が好ましく、オキソアダマンチル（メタ）アクリレートに由来する構造単位がより好ましい。これらの構造単位の含有割合としては、30モル%以下が好ましく、20モル%以下がより好ましい。また、上記その他の構造単位としては、例えば、フェノール性水酸基の水素原子を酸解離性基で置換した構造を含む構造単位なども挙げられる。上記酸解離性基としては、例えば、t-ブチル基等の3級炭素が結合手であるアルキル基、1-メトキシプロパン-2-イル基等の3級炭素が結合手であるアルコキシジアルキルメチル基などが挙げられる。上記構造単位としては、これらの中で、t-アルキルオキシスチレンに由来する構造単位、アルコキシジアルキルメトキシスチレンに由来する構造単位が好ましく、t-ブトキシスチレンに由来する構造単位がより好ましい。これらの構造単位の含有割合としては、80モル%以下が好ましく、60モル%以下がより好ましい。[A]重合体は、上記構造単位以外にもその他の構造単位を有していてもよい。
- [0129] [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、25質量%以上が好ましい。当該感放射線性樹脂組成物は、[A]重合体の含有量を上記範囲とすることで、LWR性能、解像性、断面形状の矩形性及び焦点深度をより優れたものとすることができます。[A]重合体の含有量が上記範囲より小さいと、当該感放射線性樹脂組成物は、LWR性能、解像性、断面形状の矩形性及び焦点深度の性能が低下する傾向にある。な

お、「全固形分」とは、感放射線性樹脂組成物の溶媒以外の成分の総和をいう。[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、40質量%以上がより好ましく、60質量%以上がさらに好ましく、80質量%以上が特に好ましく、85質量%以上がさらに特に好ましい。

[0130] <[A]重合体の合成方法>

[A]重合体は、例えば、各構造単位を与える单量体を、ラジカル重合開始剤等を用い、適当な溶媒中で重合することにより合成できる。

[0131] 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(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート等のアゾ系ラジカル開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等の過酸化物系ラジカル開始剤等が挙げられる。これらの中で、AIBN、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレートが好ましく、AIBNがより好ましい。これらのラジカル開始剤は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。

[0132] 上記重合に使用される溶媒としては、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、ブロモヘキサン類、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、メチルエチルケトン、4-メチル-2-ペントノン、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-ペントノール等のアルコール類等が挙げられる。これらの重合に使用される溶媒は、1種単独で又は2種以上を併用してもよい。

[0133] 上記重合における反応温度としては、通常40°C～150°C、50°C～120°Cが好ましい。反応時間としては、通常1時間～48時間、1時間～24時間が好ましい。

[0134] [A] 重合体のゲルパーキュ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 (M_w) は特に限定されないが、1,000以上50,000以下が好ましく、2,000以上30,000以下がより好ましく、3,000以上20,000以下がさらに好ましく、5,000以上15,000が特に好ましい。[A] 重合体の M_w 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布性及び現像欠陥抑制性が向上する。[A] 重合体の M_w が上記下限未満だと、十分な耐熱性を有するレジスト膜が得られない場合がある。[A] 重合体の M_w が上記上限を超えると、レジスト膜の現像性が低下する場合がある。

[0135] [A] 重合体の GPC によるポリスチレン換算数平均分子量 (M_n) に対する M_w の比 (M_w/M_n) は、通常、1以上5以下であり、1以上3以下が好ましく、1以上2以下がさらに好ましい。

[0136] 本明細書における重合体の M_w 及び M_n は、以下の条件によるゲルパーキュ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：G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本（以上、東ソー製）

カラム温度：40°C

溶出溶媒：テトラヒドロフラン（和光純薬工業製）

流速：1.0 mL/分

試料濃度：1.0 質量%

試料注入量：100 μL

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

[0137] [A] 重合体の低分子量部分の含有量としては、0.5 質量%以下が好ましく、0.2 質量%以下がより好ましく、0.1 質量%以下がさらに好ましい。[A] 重合体の低分子量部分の含有量を上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物の現像欠陥抑制性が向上する。なお、重合体の低分子量部分とは、分子量 1,000 以下の部分をいう。

[0138] 本明細書における重合体の低分子量部分（分子量 1,000 以下の部分）の含有量（質量%）は、以下の条件による高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を用いて測定される値である。

HPLC カラム：Intersil ODS-25 μm、4.6 mm φ × 250 mm（ジーエルサイエンス製）

溶出溶媒：アクリロニトリル/0.1 質量%リン酸水溶液

流量：1.0 mL/分

試料濃度：1.0 質量%

試料注入量：100 μL

検出器：示差屈折計

[0139] <[B] 酸発生体>

[B] 酸発生体は、露光により酸を発生する物質である。この発生した酸により[A] 重合体又は後述する[E] 重合体等が有する酸解離性基が解離してカルボキシ基等が生じ、これらの重合体の現像液への溶解性が変化するため、当該感放射線性樹脂組成物から、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における[B] 酸発生体の含有形態としては、後述するような低分子化合物の形態（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酸発生基の形態でも、これらの両方の形態でもよい。

[0140] [B] 酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、N-スルホニルオキシイミド化合物、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。

[0141] 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。

[0142] 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ネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、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ネート、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ネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、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ネート、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-ブタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、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ネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート、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ネート、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-ブタンスルホネート、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-オクタンスルホネート、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ネート、4-

—メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネット、トリフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロー-6-(1-アダマンタンカルボニロキシ)ヘキサン-1-スルホネット等が挙げられる。

[0143] 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ネット、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ー-n-ブタンスルホネット、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ー-n-オクタンスルホネット、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スルホネット、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カンファースルホネット、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スルホネット、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ー-n-ブタンスルホネット、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ー-n-オクタンスルホネット、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スルホネット、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カンファースルホネット、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スルホネット、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ー-n-ブタンスルホネット、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ー-n-オクタンスルホネット、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スルホネート、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カンファースルホネート等が挙げられる。

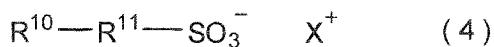
[0144] ヨードニウム塩としては、例えばジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2-ビシクロ[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ネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート等が挙げられる。

[0145] N-スルホニルオキシイミド化合物としては、例えばN-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(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ニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-(3-テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}]ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エ

ン-2, 3-ジカルボキシミド等を挙げることができる。

[0146] [B] 酸発生剤としては、下記式（4）で表される化合物が好ましい。[B] 酸発生剤が下記構造を有することで、[A] 重合体や[E] 重合体が有する極性構造との相互作用等により、露光により発生する酸のレジスト膜中の拡散長がより適度に短くなると考えられ、その結果、当該感放射線性樹脂組成物のLWR性能、解像性、断面形状の矩形性及び焦点深度をより向上させることができる。

[0147] [化27]



[0148] 上記式（4）中、R¹⁰は、環員数6以上の脂環構造を含む1価の基又は環員数6以上の脂肪族複素環構造を含む1価の基である。R¹¹は、炭素数1～10のフッ素化アルカンジイル基である。X⁺は、1価の光分解性オニウムカチオンである。

[0149] R¹⁰における「環員数」とは、脂環構造及び脂肪族複素環構造の環を構成する原子数をいい、多環の脂環構造及び多環の脂肪族複素環構造の場合は、この多環を構成する原子数をいう。

[0150] 上記R¹⁰で表される環員数6以上の脂環構造を含む1価の基としては、例えば、

シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロドデシル基等の单環のシクロアルキル基；

シクロオクテニル基、シクロデセニル基等の单環のシクロアルケニル基；ノルボルニル基、アマンチル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等の多環のシクロアルキル基；

ノルボルネニル基、トリシクロデセニル基等の多環のシクロアルケニル基等が挙げられる。

[0151] 上記R¹⁰で表される環員数6以上の脂肪族複素環構造を含む1価の基としては、例えば、

ノルボルナンラクトン-1基等のラクトン構造を含む基；

ノルボルナンスルトン－イル基等のスルトン構造を含む基；
オキサシクロヘプチル基、オキサノルボルニル基等の酸素原子含有複素環基；
アザシクロヘキシル基、アザシクロヘプチル基、ジアザビシクロオクタン－イル基等の窒素原子含有複素環基；
チアシクロヘプチル基、チアノルボルニル基等のイオウ原子含有複素環基等が挙げられる。

[0152] R^{10} で表される基の環員数としては、上述の酸の拡散長がさらに適度になる観点から、8以上が好ましく、9～15がより好ましく、10～13がさらに好ましい。

[0153] R^{10} としては、これらの中で、環員数9以上の脂環構造を含む1価の基、環員数9以上の脂肪族複素環構造を含む1価の基が好ましく、アダマンチル基、ヒドロキシアダマンチル基、ノルボルナンラクトン－イル基、5－オキソ－4－オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン－イル基がより好ましく、アダマンチル基がさらに好ましい。

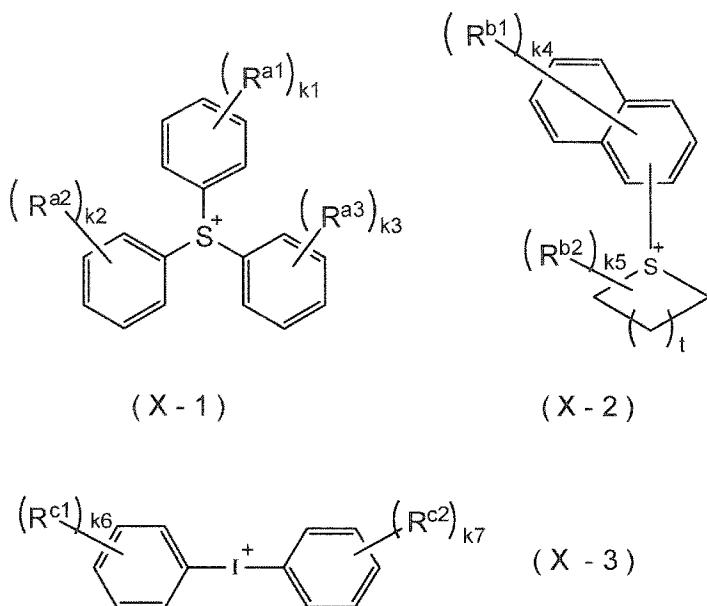
[0154] 上記 R^{11} で表される炭素数1～10のフッ素化アルカンジイル基としては、例えば、メタンジイル基、エタンジイル基、プロパンジイル基等の炭素数1～10のアルカンジイル基が有する水素原子の1個以上をフッ素原子で置換した基等が挙げられる。

これらのうちで、 SO_3^- 基に隣接する炭素原子にフッ素原子が結合しているフッ素化アルカンジイル基が好ましく、 SO_3^- 基に隣接する炭素原子に2個のフッ素原子が結合しているフッ素化アルカンジイル基がより好ましく、1,1-ジフルオロメタンジイル基、1,1-ジフルオロエタンジイル基、1,1,3,3-ペンタフルオロー-1,2-プロパンジイル基、1,1,2,2-テトラフルオロエタンジイル基、1,1,2,2-テトラフルオロヘキサンジイル基がさらに好ましい。

[0155] 上記 X^+ で表される1価の光分解性オニウムカチオンは、露光光の照射によ

り分解するカチオンである。露光部では、この光分解性オニウムカチオンの分解により生成するプロトンと、スルホネートアニオンとからスルホン酸を生じる。上記X⁺で表される1価の光分解性オニウムカチオンとしては、例えば、S、I、O、N、P、Cl、Br、F、As、Se、Sn、Sb、Te、Bi等の元素を含む放射線分解性オニウムカチオンが挙げられる。元素としてS(イオウ)を含むカチオンとしては、例えば、スルホニウムカチオン、テトラヒドロチオフェニウムカチオン等が挙げられ、元素としてI(ヨウ素)を含むカチオンとしては、ヨードニウムカチオン等が挙げられる。これらの中で、下記式(X-1)で表されるスルホニウムカチオン、下記式(X-2)で表されるテトラヒドロチオフェニウムカチオン、下記式(X-3)で表されるヨードニウムカチオンが好ましい。

[0156] [化28]



[0157] 上記式(X-1)中、R^{a1}、R^{a2}及びR^{a3}は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数6～12の芳香族炭化水素基、-OSO₂-R^P若しくは-SO₂-R^Qであるか、又は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構造を表す。R^P及びR^Qは、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換

若しくは非置換の炭素数5～25の脂環式炭化水素基又は置換若しくは非置換の炭素数6～12の芳香族炭化水素基である。k1、k2及びk3は、それぞれ独立して0～5の整数である。R^{a1}～R^{a3}並びにR^p及びR^qがそれぞれ複数の場合、複数のR^{a1}～R^{a3}並びにR^p及びR^qはそれぞれ同一でも異なっていてもよい。

上記式(X-2)中、R^{b1}は、置換若しくは非置換の炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は置換若しくは非置換の炭素数6～8の芳香族炭化水素基である。k4は0～7の整数である。R^{b1}が複数の場合、複数のR^{b1}は同一でも異なっていてもよく、また、複数のR^{b1}は、互いに合わせられ構成される環構造を表してもよい。R^{b2}は、置換若しくは非置換の炭素数1～7の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は置換若しくは非置換の炭素数6若しくは7の芳香族炭化水素基である。k5は、0～6の整数である。R^{b2}が複数の場合、複数のR^{b2}は同一でも異なっていてもよく、また、複数のR^{b2}は互いに合わせられ構成される環構造を表してもよい。tは、0～3の整数である。

上記式(X-3)中、R^{c1}及びR^{c2}は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数6～12の芳香族炭化水素基、-OSO₂-R^R若しくは-SO₂-R^Sであるか、又は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構造を表す。R^R及びR^Sは、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数5～25の脂環式炭化水素基又は置換若しくは非置換の炭素数6～12の芳香族炭化水素基である。k6及びk7は、それぞれ独立して0～5の整数である。R^{c1}、R^{c2}、R^R及びR^Sがそれぞれ複数の場合、複数のR^{c1}、R^{c2}、R^R及びR^Sはそれぞれ同一でも異なっていてもよい。

[0158] 上記R^{a1}～R^{a3}、R^{b1}、R^{b2}、R^{c1}及びR^{c2}で表される非置換の直鎖状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基等が挙げられる。

上記 $R^{a1} \sim R^{a3}$ 、 R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{c1} 及び R^{c2} で表される非置換の分岐状のアルキル基としては、例えば、i-プロピル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

上記 $R^{a1} \sim R^{a3}$ 、 R^{c1} 及び R^{c2} で表される非置換の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

上記 R^{b1} 及び R^{b2} で表される非置換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、ベンジル基等が挙げられる。

[0159] 上記アルキル基及び芳香族炭化水素基が有する水素原子を置換していくてもよい置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アシル基、アシロキシ基等が挙げられる。

これらの中で、ハロゲン原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

[0160] 上記 $R^{a1} \sim R^{a3}$ 、 R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{c1} 及び R^{c2} としては、非置換の直鎖状又は分岐状のアルキル基、フッ素化アルキル基、非置換の1価の芳香族炭化水素基、 $-OSO_2-R''$ 、 $-SO_2-R''$ が好ましく、フッ素化アルキル基、非置換の1価の芳香族炭化水素基がより好ましく、フッ素化アルキル基がさらに好ましい。 R'' は、非置換の1価の脂環式炭化水素基又は非置換の1価の芳香族炭化水素基である。

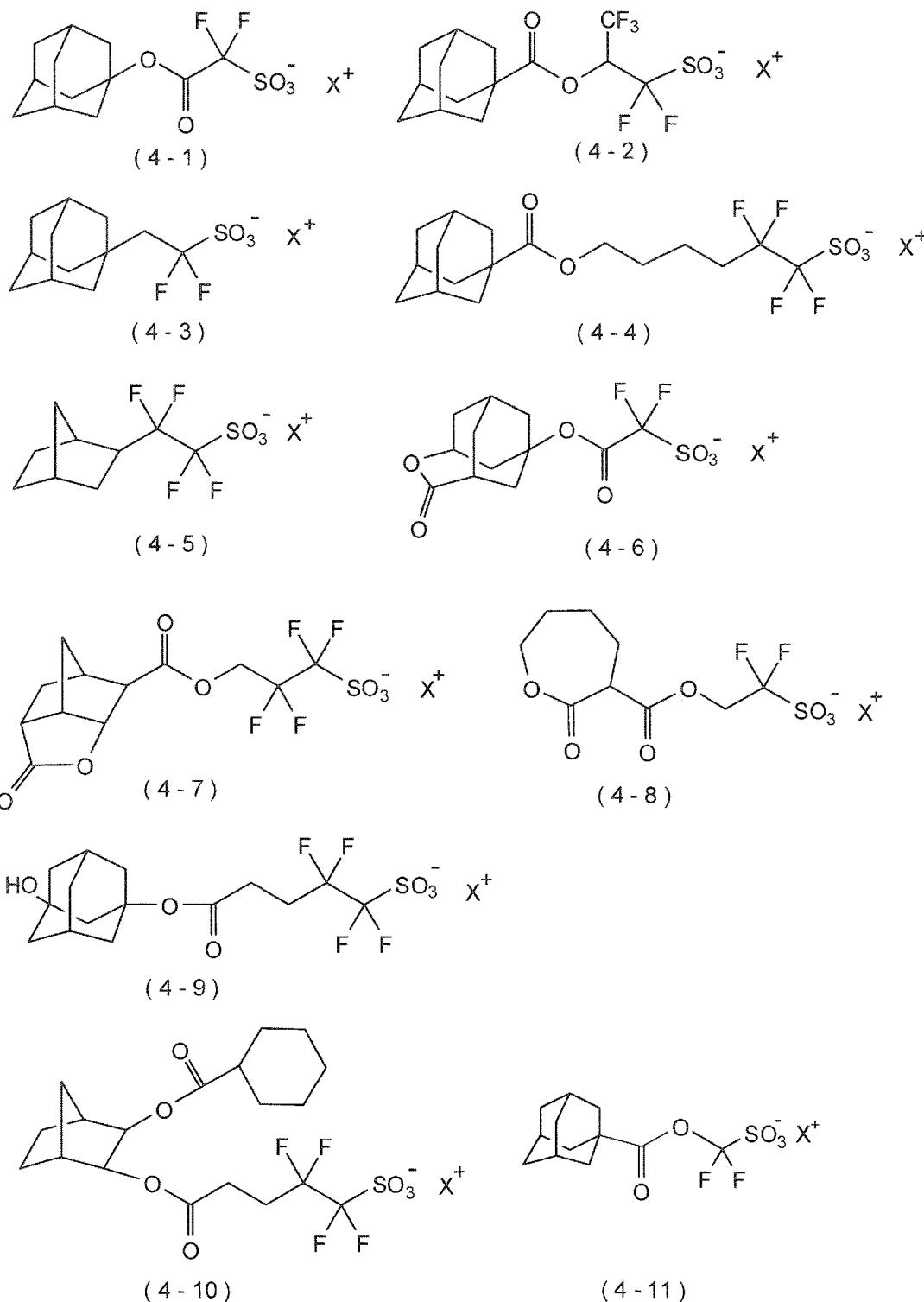
[0161] 上記式(X-1)における k_1 、 k_2 及び k_3 としては、0～2の整数が好ましく、0又は1がより好ましく、0がさらに好ましい。

上記式(X-2)における k_4 としては、0～2の整数が好ましく、0又は1がより好ましく、1がさらに好ましい。 k_5 としては、0～2の整数が好ましく、0又は1がより好ましく、0がさらに好ましい。

上記式(X-3)における k_6 及び k_7 としては、0～2の整数が好ましく、0又は1がより好ましく、0がさらに好ましい。

[0162] 上記式(4)で表される酸発生剤としては、例えば、下記式(4-1)～(4-11)で表される化合物(以下、「化合物(4-1)～(4-11)」ともいう)等が挙げられる。

[0163] [化29]



[0164] [B] 酸発生剤としては、これらの中で、オニウム塩化合物が好ましく、スルホニウム塩がより好ましく、アダマンタン構造を含むアニオンを有するスルホニウム塩、ノルボルナンスルトン構造を含むアニオンを有するスルホニウム塩、スルホニアミド構造を有するスルホニウム塩がさらに好ましく、化合物(4-2)が特に好ましい。

[0165] [B] 酸発生体の含有量としては、[B] 酸発生体が[B] 酸発生剤の場合、当該感放射線性樹脂組成物の感度及び現像性を確保する観点から、[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質量部が特に好ましい。[B] 酸発生剤の含有量を上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物の感度及び現像性がより向上する。[B] 酸発生体は、1種又は2種以上を用いることができる。

[0166] <[C] 有機溶媒>

当該感放射線性樹脂組成物は、通常、[C] 有機溶媒を含有する。[C] 有機溶媒は、少なくとも[A] 重合体、[B] 酸発生体及び所望により含有される[D] 酸拡散制御体等を溶解又は分散可能な溶媒であれば特に限定されない。

[0167] [C] 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、ケトン系有機溶媒、アミド系溶媒、エステル系有機溶媒、炭化水素系溶媒等が挙げられる。

[0168] 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-ブロパノール、iso-ブロパノール、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-ヘキサンジオール、2, 4-ヘプタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、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リエーテル、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リエーテル、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ブチ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。

[0169] 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（メチルフェニルエーテル）等の芳香環含有エーテル系溶媒等が挙げられる。

- [0170] 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-*isopropyl*-ブチルケトン、2-ヘプタノン（メチル-*n*-ペンチルケトン）、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*isopropyl*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；シクロペントノン、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、アセトフェノン等が挙げられる。

- [0171] 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-メチルプロピオニアミド等の鎖状アミド系溶媒等が挙げられる。

- [0172] 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*isopropyl*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*isopropyl*-ブチル、酢酸*sec-butyl*、酢酸*n*-ペンチル、酢酸*i*-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*-ノニル等の酢酸エステル系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル

アセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の多価アルコール部分エーテルアセテート系溶媒；

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；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 s o*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、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、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。

[0173] 炭化水素系溶媒としては、例えば

n-ペンタン、*i s o*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*i s o*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*i s o*-ヘプタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、*n*-オクタン、*i s o*-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 s o*-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、*i s o*-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-*i s o*-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。

[0174] 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アセテート系溶媒、環状ケトン系溶媒がより好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサンがさらに好ましい。当該感放射線性樹脂組成物は、[C] 有機溶媒を 1 種又は 2 種以上含有していてもよい。

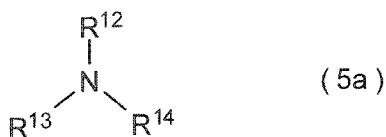
[0175] < [D] 酸拡散制御体>

当該感放射線性樹脂組成物は、必要に応じて、[D] 酸拡散制御体を含有してもよい。

[D] 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、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する効果を奏し、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上すると共に、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、プロセス安定性に優れた感放射線性樹脂組成物が得られる。[D] 酸拡散制御体の当該感放射線性樹脂組成物における含有形態としては、遊離の化合物（以下、適宜「[D] 酸拡散制御剤」という）の形態でも、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。

[0176] [D] 酸拡散制御剤としては、例えば、下記式(5a)で表される化合物（以下、「含窒素化合物(I)」ともいう）、同一分子内に窒素原子を2個有する化合物（以下、「含窒素化合物(II)」ともいう）、窒素原子を3個有する化合物（以下、「含窒素化合物(III)」ともいう）、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。

[0177] [化30]



[0178] 上記式(5a)中、R¹²、R¹³及びR¹⁴は、それぞれ独立して、水素原子、置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アリール基又はアラルキル基である。

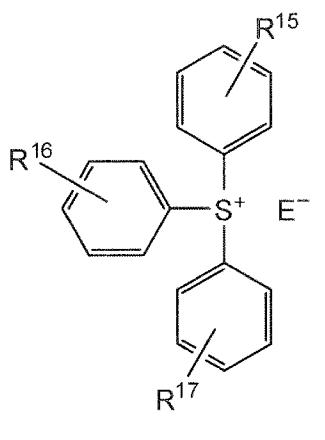
[0179] 含窒素化合物(I)としては、例えば、n-ヘキシリルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリn-ペンチルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン等の

芳香族アミン類等が挙げられる。

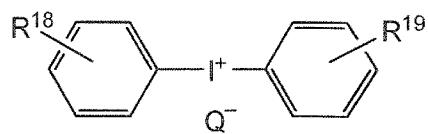
- [0180] 含窒素化合物（Ⅰ）としては、例えば、エチレンジアミン、N，N，N'，N'－テトラメチルエチレンジアミン等が挙げられる。
- [0181] 含窒素化合物（Ⅱ）としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン等のポリアミン化合物；ジメチルアミノエチルアクリルアミド等の重合体等が挙げられる。
- [0182] アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N－メチルホルムアミド、N，N－ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N－メチルアセトアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、プロピオニアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N－メチルピロリドン等が挙げられる。
- [0183] 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、トリブチルチオウレア等が挙げられる。
- [0184] 含窒素複素環化合物としては、例えば、ピリジン、2－メチルピリジン等のピリジン類；N－プロピルモルホリン、N－（ウンデカン－1－イルカルボニルオキシエチル）モルホリン等のモルホリン類；ピラジン、ピラゾール等が挙げられる。
- [0185] また上記含窒素有機化合物として、酸解離性基を有する化合物を用いることもできる。このような酸解離性基を有する含窒素有機化合物としては、例えば、N－t－ブトキシカルボニルピペリジン、N－t－ブトキシカルボニルイミダゾール、N－t－ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N－t－ブトキシカルボニル－2－フェニルベンズイミダゾール、N－（t－ブトキシカルボニル）ジ－n－オクチルアミン、N－（t－ブトキシカルボニル）ジエタノールアミン、N－（t－ブトキシカルボニル）ジシクロヘキシリジン、N－（t－ブトキシカルボニル）ジフェニルアミン、N－t－ブトキシカルボニル－4－ヒドロキシピペリジン、N－t－アミルオキシカルボニル－4－ヒドロキシピペリジン等が挙げられる。
- [0186] また、[D] 酸拡散制御剤として、露光により感光し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（5 b-1）で表されるスルホニウム塩化合物、下記式（5 b-2）で表されるヨードニウム塩化合物等が挙げられる。

[0187] [化31]



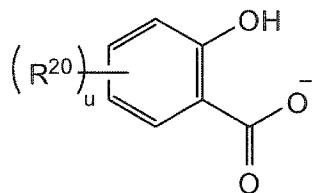
(5 b - 1)



(5 b - 2)

[0188] 上記式（5 b-1）及び式（5 b-2）中、 $R^{15} \sim R^{19}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子である。 E^- 及び Q^- は、それぞれ独立して、 OH^- 、 $R^\beta-COO^-$ 、 $R^\beta-SO_3^-$ 又は下記式（5-3）で表されるアニオンである。但し、 R^β は、アルキル基、アリール基又はアラルキル基である。

[0189] [化32]

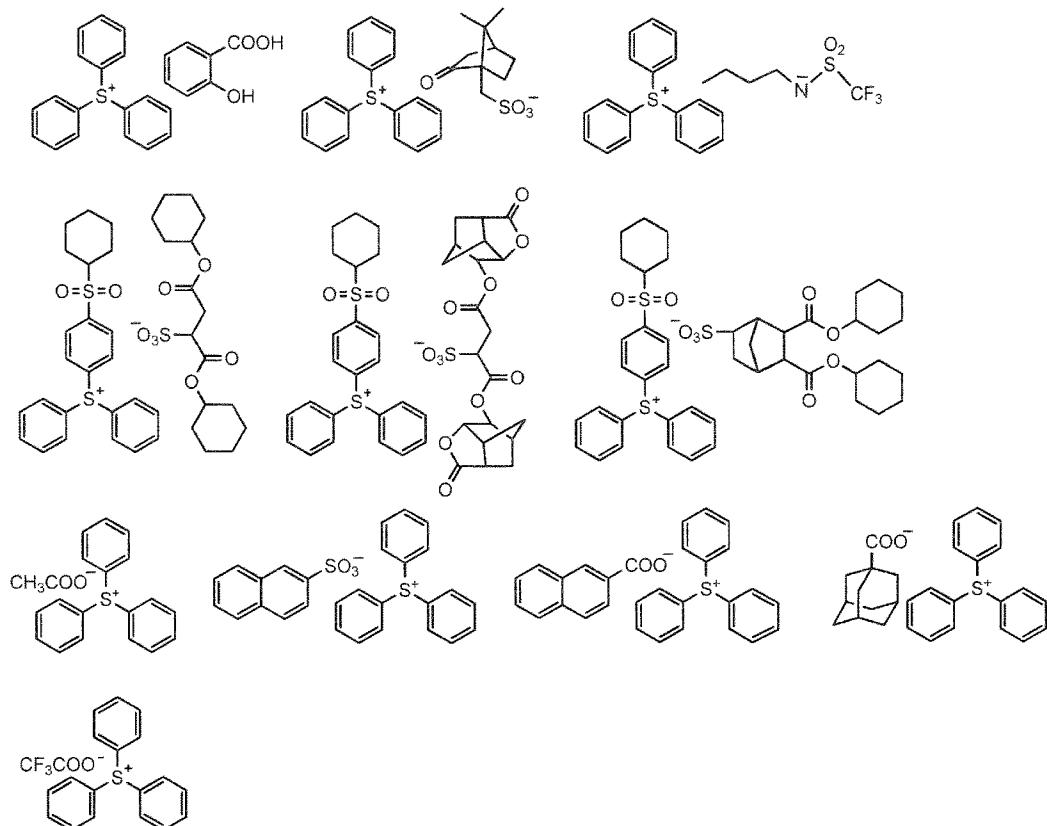


(5 b - 3)

[0190] 上記式 (5 b-3) 中、R²⁰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リル基である。uは、0～2の整数である。

[0191] 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。

[0192] [化33]



[0193] 上記光崩壊性塩基としては、これらの中で、スルホニウム塩が好ましく、トリアリールスルホニウム塩がより好ましく、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10-カンファースルホネートがさらに好ましい。

[0194] [D] 酸拡散制御体の含有量としては、[D] 酸拡散制御体が[D] 酸拡散制御剤である場合、[A] 重合体100質量部に対して、0質量部～20質量部が好ましく、0.1質量部～1.5質量部がより好ましく、0.3質量部～1.0質量部がさらに好ましく、0.5質量部～5質量部が特に好ましい。[D] 酸拡散制御剤の含有量が上記上限を超えると、当該感放射線性樹脂組成物の感度が低下する場合がある。

[0195] <[E] 重合体>

[E] 重合体は、酸解離性基含有重合体である（但し、[A] 重合体に該当するものを除く）。当該感放射線性樹脂組成物は、[A] 重合体が酸解離性基を有していない場合は、[E] 重合体を含有する必要がある。[E] 重合体は、酸解離性基を含む構造単位を有していることが好ましい。この酸解離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）として例示したものと同様の構造単位等が挙げられる。

[0196] [E] 重合体としては、例えば、[A] 重合体の構造単位（Ⅰ）～（V）及びその他の構造単位を有する重合体等が挙げられる。

[E] 重合体の含有量としては、[A] 重合体が酸解離性基を有していない場合、[A] 重合体 100 質量部に対して、20 質量部～200 質量部が好ましく、50 質量部～150 質量部がより好ましい。

[0197] <[F] 重合体>

[F] 重合体は、フッ素原子含有重合体である（[A] 重合体に該当するものを除く）。当該感放射線性樹脂組成物が、[F] 重合体を含有することで、レジスト膜を形成した際に、膜中の含フッ素重合体の撥油性的特徴により、その分布がレジスト膜表面近傍で偏在化する傾向があり、液浸露光における酸発生剤や酸拡散制御剤等が液浸媒体に溶出することを抑制することができる。また、この[F] 重合体の撥水性的特徴により、レジスト被膜と液浸媒体との前進接触角が所望の範囲に制御でき、バブル欠陥の発生を抑制できる。さらに、レジスト膜と液浸媒体との後退接触角が高くなり、水滴が残らずに高速でのスキャン露光が可能となる。このように当該感放射線性樹脂組成物が[F] 重合体を含有することにより、液浸露光法に好適なレジスト被膜を形成することができる。

[0198] [F] 重合体としては、フッ素原子を有する重合体である限り、特に限定されないが、当該感放射線性樹脂組成物中の[A] 重合体よりも、フッ素原子含有率（質量%）が高いことが好ましい。[F] 重合体よりもフッ素原子含有率が高いことで、上述の偏在化の度合いがより高くなり、得られるレジスト膜の撥水性及び溶出抑制性等の特性が向上する。

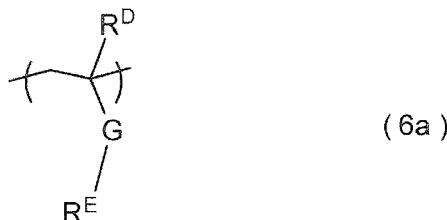
[0199] [F] 重合体のフッ素原子含有率としては、1質量%以上が好ましく、2質量%～60質量%がより好ましく、4質量%～40質量%がさらに好ましく、7質量%～30質量%が特に好ましい。[F] 重合体のフッ素原子含有率が上記下限未満だと、レジスト膜表面の疎水性が低下する場合がある。なお重合体のフッ素原子含有率（質量%）は、 ^{13}C -NMRスペクトル測定により重合体の構造を求め、その構造から算出することができる。

[0200] [F] 重合体としては、下記構造単位（F a）及び構造単位（F b）からなる群より選ばれる少なくとも1種を有することが好ましい。[F] 重合体は、構造単位（F a）及び構造単位（F b）をそれぞれ1種又は2種以上有していてもよい。

[0201] [構造単位（F a）]

構造単位（F a）は、下記式（6 a）で表される構造単位である。[F] 重合体は、構造単位（F a）を有することでフッ素原子含有率を調整することができる。

[0202] [化34]



[0203] 上記式（6 a）中、R^Dは、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Gは、単結合、酸素原子、硫黄原子、-CO-O-、-SO₂-O-NH-、-CO-NH-又は-O-CO-NH-である。R^Eは、少なくとも1個のフッ素原子を有する炭素数1～6の1価の鎖状炭化水素基又は少なくとも1個のフッ素原子を有する炭素数4～20の1価の脂肪族環状炭化水素基である。

[0204] 上記R^E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の鎖状炭化水素基としては、例えば、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフ

ルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル基、
パーフルオロn-プロピル基、パーフルオロi-プロピル基、パーフルオロ
n-ブチル基、パーフルオロi-ブチル基、パーフルオロt-ブチル基、2
, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル基、パーフルオロ
ヘキシル基等が挙げられる。

[0205] 上記R^E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
脂肪族環状炭化水素基としては、例えば、モノ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、パーフルオロシクロペンチル基、モノフルオ
ロシクロヘキシル基、ジフルオロシクロペンチル基、パーフルオロシクロヘ
キシルメチル基、フルオロノルボルニル基、フルオロアダマンチル基、フル
オロボルニル基、フルオロイソボルニル基、フルオロトリシクロデシル基、
フルオロテトラシクロデシル基等が挙げられる。

[0206] 上記構造単位(Fa)を与える单量体としては、例えば、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、2, 2, 2-トリフルオロエチルオキシカルボニル
メチル(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i-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、モノフルオロシクロペンチル(メタ)ア
クリル酸エステル、ジフルオロシクロペンチル(メタ)アクリル酸エステル
、パーフルオロシクロペンチル(メタ)アクリル酸エステル、モノフルオロ
シクロヘキシル(メタ)アクリル酸エステル、ジフルオロシクロペンチル(

メタ) アクリル酸エステル、パーフルオロシクロヘキシリルメチル(メタ) アクリル酸エステル、フルオロノルボルニル(メタ) アクリル酸エステル、フルオロアダマンチル(メタ) アクリル酸エステル、フルオロボルニル(メタ) アクリル酸エステル、フルオロイソボルニル(メタ) アクリル酸エステル、フルオロトリシクロデシル(メタ) アクリル酸エステル、フルオロテトラシクロデシル(メタ) アクリル酸エステル等が挙げられる。

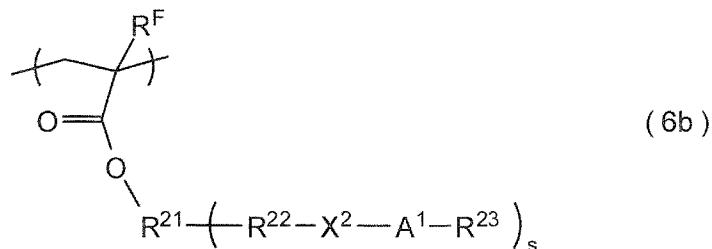
これらの中で、2, 2, 2-トリフルオロエチルオキシカルボニルメチル(メタ) アクリル酸エステルが好ましい。

[0207] 構造単位(Fa)の含有割合としては、[F]重合体を構成する全構造単位に対して、5モル%～95モル%が好ましく、10モル%～90モル%がより好ましく、30モル%～85モル%がさらに好ましい。このような含有割合にすることによって液浸露光時においてレジスト膜表面のより高い動的接触角を発現させることができる。

[0208] [構造単位(Fb)]

構造単位(Fb)は、下記式(6b)で表される構造単位である。[F]重合体は、構造単位(Fb)を有することで疎水性が上がるため、当該感放射線性樹脂組成物から形成されたレジスト膜表面の動的接触角をさらに向上させることができる。

[0209] [化35]



[0210] 上記式(6b)中、R^Fは、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。R²¹は、炭素数1～20の(s+1)価の炭化水素基であり、R²¹のR²²側の末端に酸素原子、硫黄原子、-NR'-、カルボニル基、-CO-O-又は-CO-NH-が結合された構造のものも含む。R'は、水素原

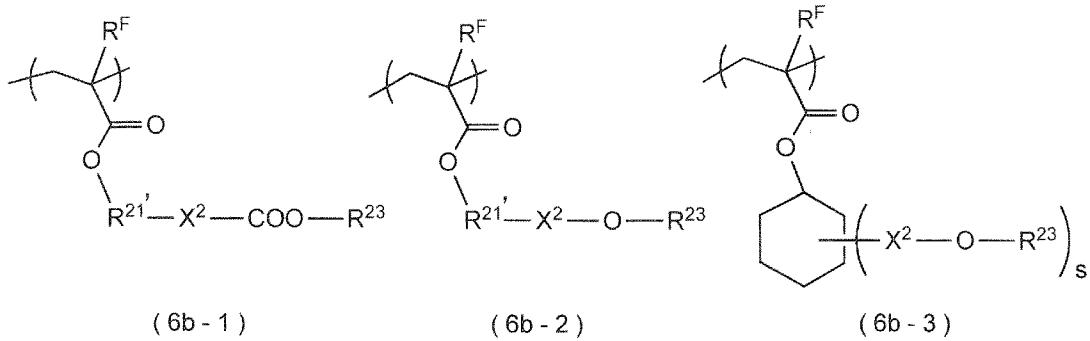
子又は1価の有機基である。 $R^{2,2}$ は、単結合、炭素数1～10の2価の鎖状炭化水素基又は炭素数4～20の2価の脂肪族環状炭化水素基である。 X^2 は、少なくとも1個のフッ素原子を有する炭素数1～20の2価の鎖状炭化水素基である。 A^1 は、酸素原子、 $-NR''-$ 、 $-CO-O-*$ 又は $-SO_2-O-*$ である。 R'' は、水素原子又は1価の有機基である。 $*$ は、 $R^{2,1}$ に結合する結合部位を示す。 $R^{2,3}$ は、水素原子又は1価の有機基である。 s は、1～3の整数である。但し、 s が2又は3の場合、複数の $R^{2,2}$ 、 X^2 、 A^1 及び $R^{2,3}$ はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。

- [0211] 上記 $R^{2,3}$ が水素原子である場合には、[F] 重合体のアルカリ現像液に対する溶解性を向上させることができる点で好ましい。

[0212] 上記 $R^{2,3}$ で表される 1 値の有機基としては、例えば、酸解離性基、アルカリ解離性基又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基等が挙げられる。

[0213] 上記構造単位 (F b) としては、例えば、下記式 (6 b - 1) ~ (6 b - 3) で表される構造単位等が挙げられる。

[0214] [化36]



- [0215] 上記式 (6 b-1) ~ (6 b-3) 中、 $R^{21'}$ は、炭素数 1 ~ 20 の 2 値の直鎖状、分岐状若しくは環状の飽和若しくは不飽和の炭化水素基である。 R^F 、 X^2 、 R^{23} 及び s は、上記式 (6 b) と同義である。 s が 2 又は 3 である場合、複数の X^2 及び R^{23} はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。

[0216] 上記構造単位 (6 b) の含有割合としては、[F] 重合体を構成する全構造単位に対して、0 モル% ~ 90 モル% が好ましく、5 モル% ~ 85 モル%

がより好ましく、10モル%～80モル%がさらに好ましい。このような含有割合にすることによって、当該感放射線性樹脂組成物から形成されたレジスト膜表面は、アルカリ現像において動的接触角の低下度を向上させることができる。

[0217] [構造単位 (F c)]

[F] 重合体は、上記構造単位 (F a) 及び (F b) 以外にも、酸解離性基を含む構造単位（以下、「構造単位 (F c)」ともいう。）を有してもよい（但し、構造単位 (F b) に該当するものを除く）。[F] 重合体が構造単位 (F c) を有することで、得られるレジストパターンの形状がより良好になる。構造単位 (F c) としては、上述した [A] 重合体における構造単位 (I I) 等が挙げられる。

[0218] 上記構造単位 (F c) の含有割合としては、[F] 重合体を構成する全構造単位に対し、5モル%～90モル%が好ましく、10モル%～70モル%がより好ましく、15モル%～60モル%がさらに好ましく、15モル%～50モル%が特に好ましい。構造単位 (F c) の含有割合が上記下限未満だと、レジストパターンにおける現像欠陥の発生を十分に抑制できない場合がある。構造単位 (F c) の含有割合が上記上限を超えると、得られるレジスト膜表面の疎水性が低下する場合がある。

[0219] [他の構造単位]

また、[F] 重合体は、上記構造単位以外にも、例えば、アルカリ可溶性基を含む構造単位、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種の構造を含む構造単位、脂環式基を含む構造単位等の他の構造単位を有していてもよい。上記アルカリ可溶性基としては、例えば、カルボキシ基、スルホニアミド基、スルホ基等が挙げられる。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種の構造を有する構造単位としては、上述した [A] 重合体における構造単位 (I V) 等が挙げられる。

[0220] 上記他の構造単位の含有割合としては、[F] 重合体を構成する全構造単

位に対して、通常、30モル%以下であり、20モル%以下が好ましい。上記他の構造単位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。

- [0221] 当該感放射線性樹脂組成物における[F]重合体の含有量としては、[A]重合体の100質量部に対して、0～20質量部が好ましく、0.5質量部～15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。[F]重合体の含有量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。

[0222] <その他の任意成分>

当該感放射線性樹脂組成物は、上記[A]～[F]以外にも、その他の任意成分を含有していてもよい。上記その他の任意成分としては、例えば、偏在化促進剤、界面活性剤、脂環式骨格含有化合物、増感剤等が挙げられる。これらのその他の任意成分は、それぞれ1種又は2種以上を併用してもよい。

[0223] (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[F]重合体を含有する場合等に、[F]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、[F]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、LWR、現像欠陥、パターン倒れ耐性等のレジスト基本特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°C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。

- [0224] 上記ラクトン化合物の具体例としては、例えば γ -ブチロラクトン、バロラクトン、メバロニックラクトン、ノルボルナンラクトン等を挙げることができる。
- [0225] 上記カーボネート化合物の具体例としては、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を挙げることができる。
- [0226] 上記ニトリル化合物の具体例としては、例えばスクシノニトリル等を挙げることができる。上記多価アルコールの具体例としては、例えばグリセリン等を挙げることができる。
- [0227] 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、30～300質量部がより好ましい。
- [0228] (界面活性剤)
界面活性剤は、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；市販品としては、KP341(信越化学工業製)、ポリフローN.O.75、同N.O.95(以上、共栄社化学製)、エフトップEF301、同EF303、同EF352(以上、トーケムプロダクツ製)、メガファックF171、同F173(以上、DIC製)、フロラードFC430、同FC431(以上、住友スリーエム製)、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、旭硝子工業製)等が挙げられる。当該感放射線性樹脂組成物における界面活性剤の含有量としては、[A]重合体100質量部に対して通常2質量部以下である。

[0229] (脂環式骨格含有化合物)

脂環式骨格含有化合物は、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。

[0230] (増感剤)

増感剤は、[B]酸発生剤等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。

[0231] 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、ビアセチル、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。これらの増感剤は、単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。当該感放射線性樹脂組成物における増感剤の含有量としては、[A]重合体100質量部に対して通常2質量部以下である。

[0232] <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、[A]重合体、[B]酸発生体、必要に応じて含有される[D]酸拡散制御剤、[E]重合体、[F]重合体及び任意成分、並びに[C]有機溶媒を所定の割合で混合することにより調製できる。当該感放射線性樹脂組成物は、混合後に、例えば、孔径0.2μm程度のフィルター等でろ過することが好ましい。当該感放射線性樹脂組成物の固形分濃度としては、通常0.1質量%～50質量%であり、0.5質量%～30質量%が好ましく、1質量%～20質量%がより好ましい。

[0233] 当該感放射線性樹脂組成物は、アルカリ現像液を用いるポジ型パターン形成用にも、有機溶媒を含有する現像液を用いるネガ型パターン形成用にも用いることができる。これらのうち、有機溶媒を含有する現像液を用いるネガ型パターン形成に用いる場合、当該感放射線性樹脂組成物は、より高い解像性を発揮することができる。

[0234] <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、

当該感放射線性樹脂組成物を用い、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）
を有する。

[0235] 当該レジストパターン形成方法によれば、上述した当該感放射線性樹脂組成物を用いているので、広い焦点深度 E L を発揮しつつ、 L W R が小さく、解像度が高く、かつ断面形状の矩形性に優れるレジストパターンを形成することができる。以下、各工程について説明する。

[0236] [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を用い、レジスト膜を形成する。この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、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、例えば特公平6-12452号公報や特開昭59-93448号公報等に開示されている有機系又は無機系の反射防止膜を基板上に形成してもよい。塗布方法としては、例えば、回転塗布（スピンドルコーティング）、流延塗布、ロール塗布等が挙げられる。塗布した後に、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（PB）を行ってもよい。PB 温度としては、通常 60°C ~ 140°C であり、80°C ~ 120°C 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。形成されるレジスト膜の膜厚としては、10 nm ~ 1,000 nm が好ましく、10 nm ~ 500 nm がより好ましい。

[0237] 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号公報等に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、例えば特開2005-352384号公報等に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。

[0238] [露光工程]

本工程では、上記レジスト膜形成工程で形成されたレジスト膜に、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）露光光を照射し、露光する。露光光としては、目的とするパターンの線幅に応じて、例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線、極端紫外線（13.5 nm、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、電子線が好ましく、ArFエキシマレーザー光（波長193 nm）、KrFエキシマレーザー光（波長248 nm）、EUV、電子線がより好ましく、ArFエキシマレーザー光、EUV、電子線がさらに好ましい。

[0239] 露光を液浸露光により行う場合、用いる液浸液としては、例えば、水、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193 nm）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わず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膜を溶解させず、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。

[0240] 上記露光の後、ポストエクスポージャーベーク（PEB）を行い、レジスト膜の露光された部分において、露光により[B]酸発生体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、露光部と未露光部とで現像液に対する溶解性に差が生じる。PEB温度としては、通常50°C～180°Cであり、80°C～130°Cが好ましい。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。

[0241] [現像工程]

本工程では、現像液を用い、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、所定のレジストパターンが形成される。上記現像液としては、例えば、アルカリ現像液、有機溶媒を含有する現像液等が挙げられる。現像液は形成するパターン形状に応じて選択することができる。マスクパターンを露光によりレジスト膜上に投影した時に、光照射強度の強い領域をアルカリ性の水溶液で現像することにより、所定の閾値以上の露光部が溶解・除去されることによってポジ型のレジストパターンを形成することができる。一方、マスクパターンを露光によりレジスト膜上に投影した時に光照射強度の弱い領域を、有機溶媒を含有する液で現像することにより、所定の閾値以下の露光部が溶解・除去されることによってネガ型のレジストパターンを形成することができる。所望する解像性やパターン形状に応じてこれらの現像液を組み合わせて現像することもできる。

[0242] 上記アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ-[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液等が挙げられる。

[0243] 上記有機溶媒を含有する現像液に含有される有機溶媒としては、例えば、上述の感放射線性樹脂組成物の〔C〕有機溶媒として列挙した溶媒の1種又は2種以上等が挙げられる。これらの中でも、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒が好ましい。エーテル系溶媒としては、芳香族含有エーテル系溶媒が好ましく、アニソールがより好ましい。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、鎖状ケトン系溶媒が好ましく、2-ヘプタノンがより好ましい。

[0244] 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く、99質量%以上が特に好ましい。現像液中の有機溶媒の含有量を上記範囲とすることで、露光部と未露光部とのコントラストを向上させることができ、その結果、より広いELを発揮しつつ、LWR及びCDU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。なお、有機溶媒以外の成分としては、例えば、水、シリコンオイル等が挙げられる。

[0245] 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。

[0246] 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。

[0247] 上記現像後は、水、アルコール等のリノス液を用いてリノスした後、乾燥することが好ましい。上記リノスの方法としては、例えば一定速度で回転している基板上にリノス液を塗出しつづける方法（回転塗布法）、リノ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）、基板表面にリノス液を噴霧する方法（スプレー法）等が挙げられる。

実施例

[0248] 以下、本発明を実施例に基づ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。各種物性値の測定方法を以下に示す。

[0249] [重量平均分子量（M_w）、数平均分子量（M_n）及び分散度（M_w／M_n）]

重合体のM_w及びM_nは、GPCカラム（G 2 0 0 0 H X L：2本、G 3 0 0 0 H X L：1本、G 4 0 0 0 H X L：1本、東ソー製）を用い、流量：1.0 mL／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 μL、カラム温度：40°C、検出器：示差屈折計の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定した。また、分散度（M_w／M_n）は、M_w及びM_nの測定結果より算出した。

[0250] [低分子量部分含有量]

[A] 重合体中の低分子量部分（分子量1,000未満の部分）の含有量（質量%）は、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）により、ジーエルサイエンス製のHPLCカラム（Intersil ODS-25 μm、4.6 mm φ × 250 mm）を使用し、以下の条件により測定した。

溶出溶媒：アクリロニトリル／0.1質量%リン酸水溶液
 流量：1.0 mL／分
 試料濃度：1.0質量%
 試料注入量：100 μL
 検出器：示差屈折計

[0251] [¹³C-NMR分析]

重合体における各構造単位の含有割合（モル%）を求めるための¹³C-NMR分析は、核磁気共鳴装置（JNM-ECX400、日本電子製）を使用し、測定溶媒として重クロロホルムを用いて行った。

[0252] <化合物の合成>

[合成例1] （化合物（M-1）の合成）

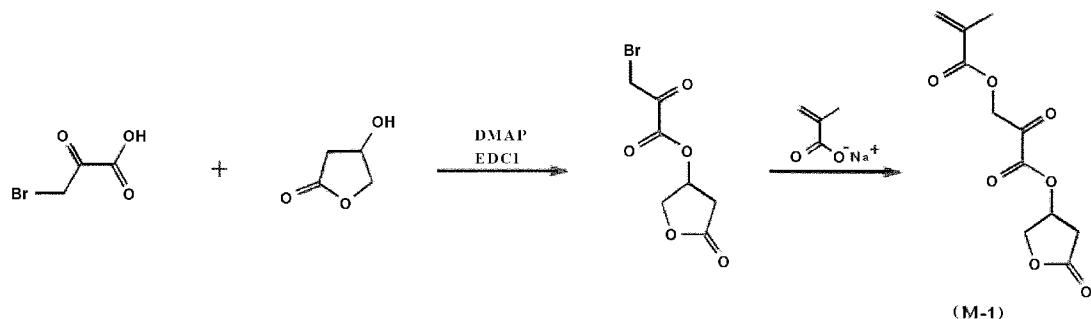
下記反応スキームに従い、下記式（M-1）で表される化合物を合成した。

3-ブロモピルビン酸9.21 g (55.5 mmol)、1-エチル-3-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]カルボジイミド塩酸塩(EDCI) 10.6 g (55.5 mmol)、ジメチルアミノピリジン(DMAP) 6

. 78 g (55.5 mmol) 及び溶媒としてのジクロロメタン 150 mL を 500 mL のナスフラスコに入れ攪拌した。そこへ、3-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン 5.67 g (55.5 mmol) のジクロロメタン溶液 50 mL を室温にてゆっくりと滴下した。室温で 48 時間攪拌した後、希塩酸で反応を停止し、ジクロロメタン相を集めた。濃縮後、カラムクロマトグラフィで精製することにより、3-ブロモピルビン酸エステル体を 9.89 g (収率 71 %) 得た。

続いて、上記得られた 3-ブロモピルビン酸エステル体 5.0 g (19.9 mmol) 及びメタクリル酸ナトリウム 4.30 g (39.8 mmol) に、溶媒としてのテトラヒドロフラン 30.0 g 及び水 20.0 g を加え、60 °C にて 20 時間攪拌した。分液洗浄の後に濃縮し、カラムクロマトグラフィで精製することにより、化合物 (M-1) を 3.47 g (収率 68 %) 得た。

[0253] [化37]

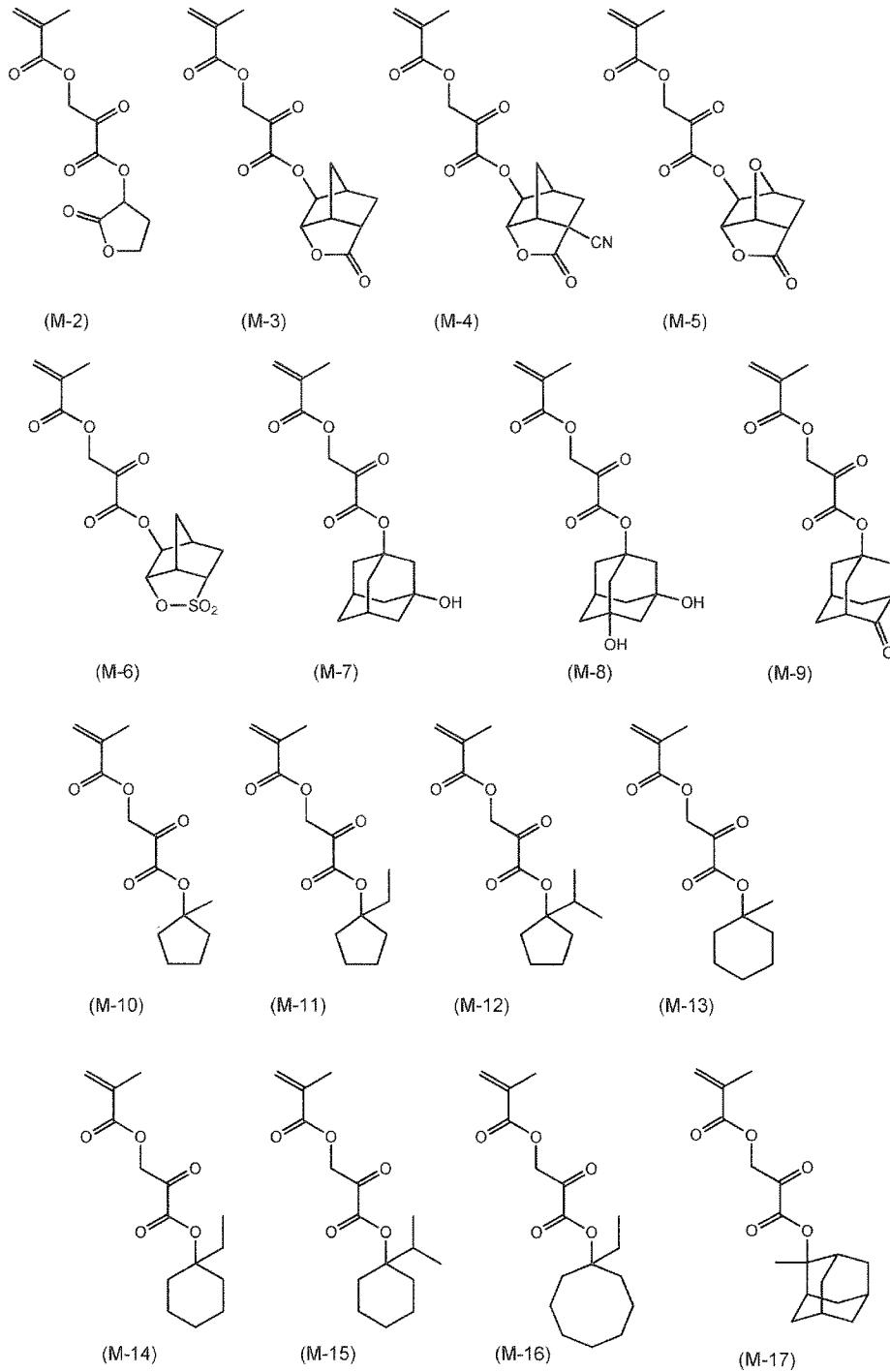


[0254] [合成例 2～39] (化合物 (M-2)～(M-39) の合成)

前駆体を選択し、実施例 1 と同様の操作を行うことによって、下記式 (M-2)～(M-39) で表される化合物を合成した。

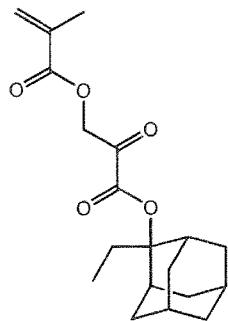
[0255]

[化38]

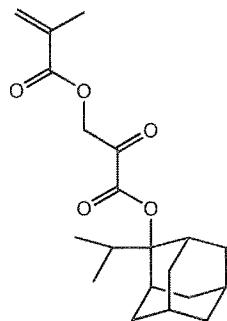


[0256]

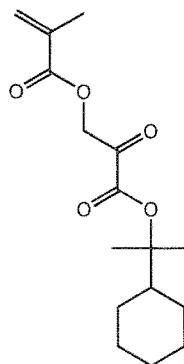
[化39]



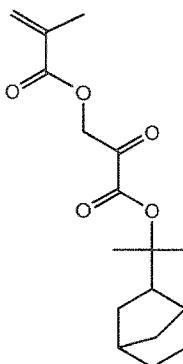
(M-18)



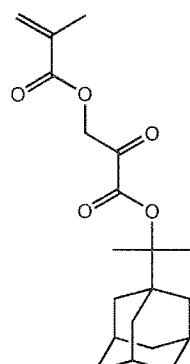
(M-19)



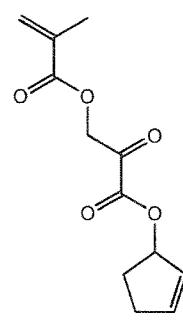
(M-20)



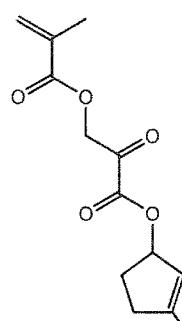
(M-21)



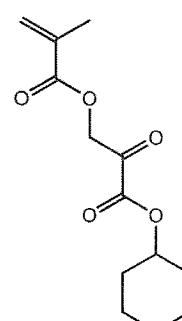
(M-22)



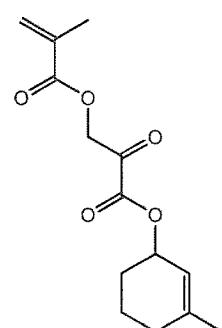
(M-23)



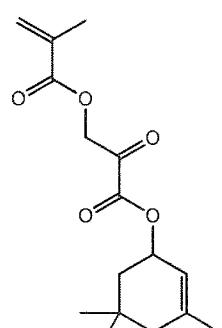
(M-24)



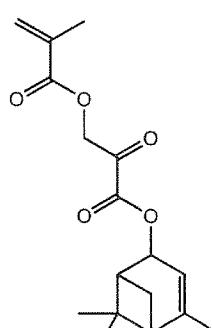
(M-25)



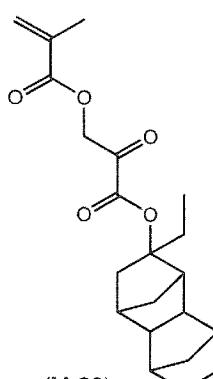
(M-26)



(M-27)



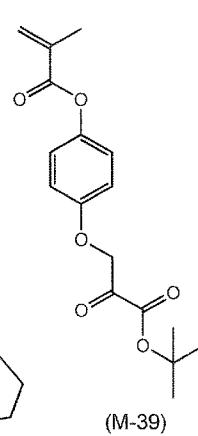
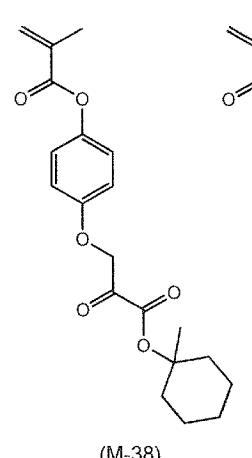
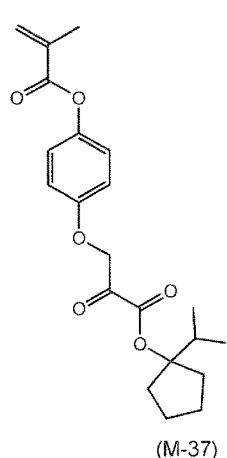
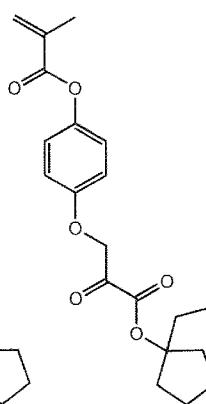
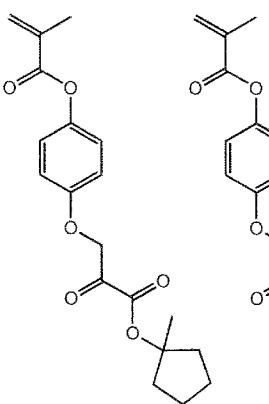
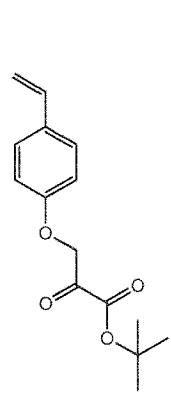
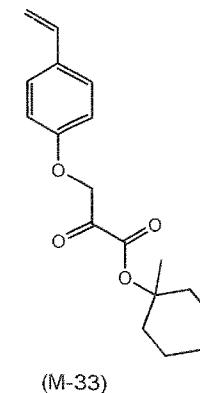
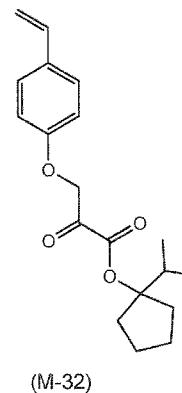
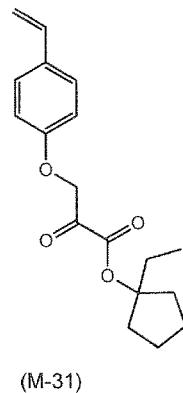
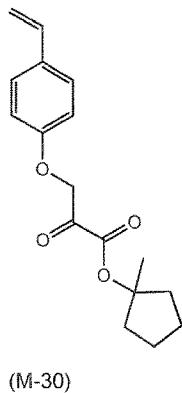
(M-28)



(M-29)

[0257]

[化40]

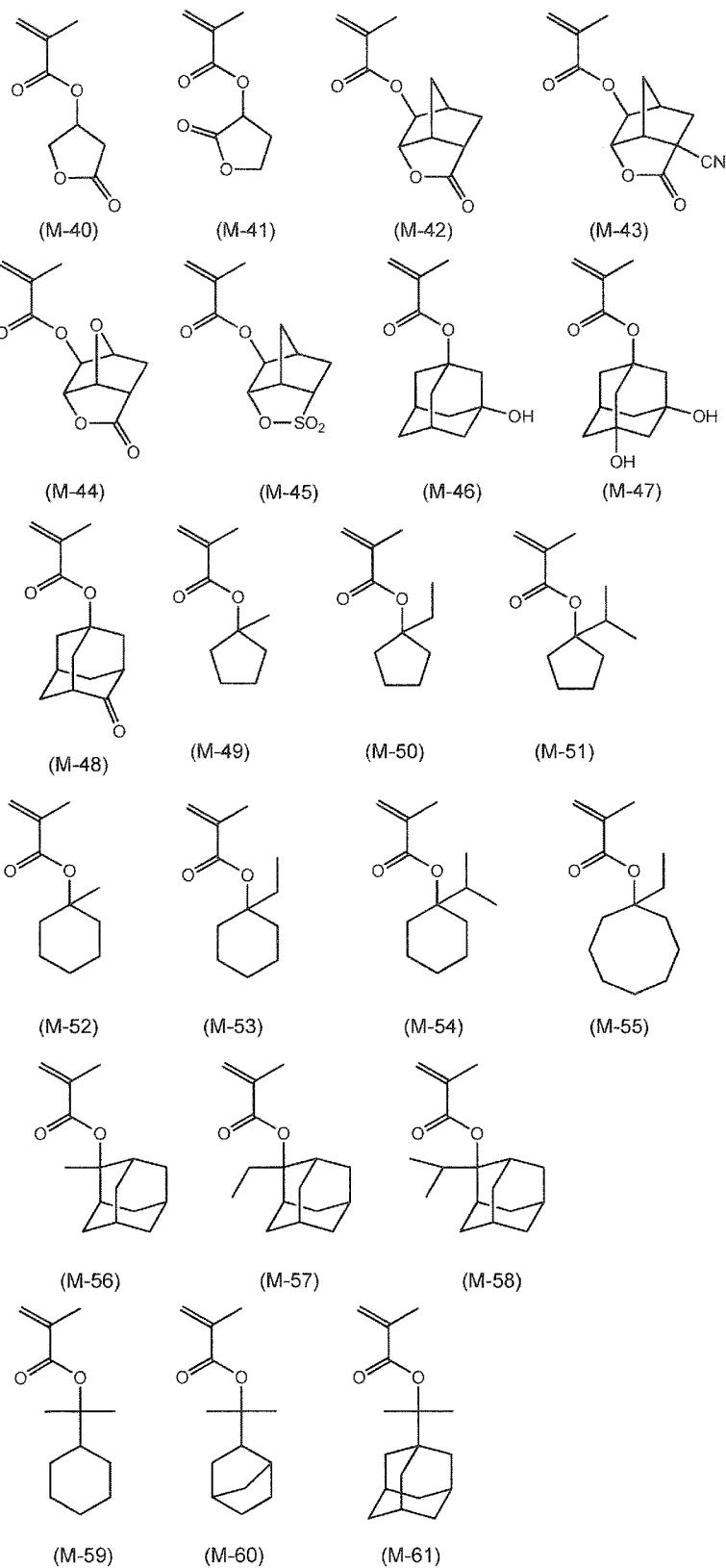


[0258] <重合体の合成>

各重合体の合成で用いた上記単量体以外の単量体を以下に示す。

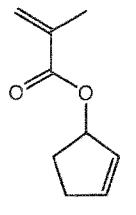
[0259]

[化41]

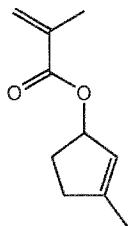


[0260]

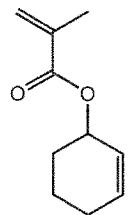
[化42]



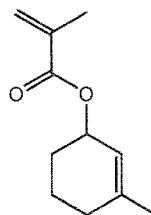
(M-62)



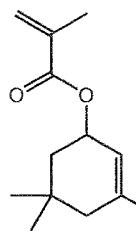
(M-63)



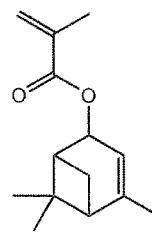
(M-64)



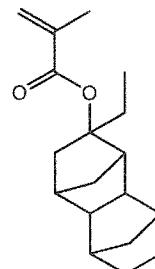
(M-65)



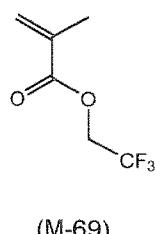
(M-66)



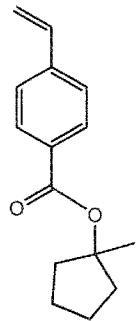
(M-67)



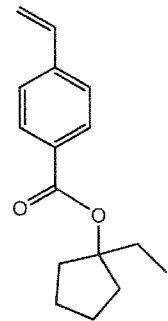
(M-68)



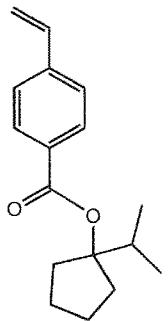
(M-69)



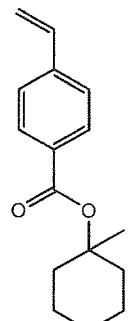
(M-70)



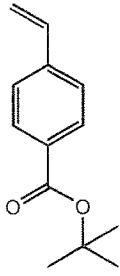
(M-71)



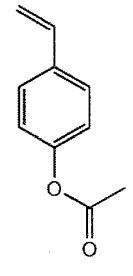
(M-72)



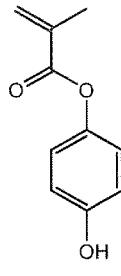
(M-73)



(M-74)



(M-75)



(M-76)

[0261] < [A] 重合体の合成（1）>

[実施例1] （重合体（A-1）の合成）

上記化合物（M-1）10.08g（40モル%）及び化合物（M-49）9.92g（60モル%）を2-ブタノン40gに溶解し、さらにラジカ

ル重合開始剤としてのAIBN 0.81 g（化合物の合計モル数に対して5モル%）を添加して单量体溶液を調製した。次に、20 gの2-ブタノンを入れた100 mLの三口フラスコを30分窒素バージした後、攪拌しながら80°Cに加熱し、上記調製した单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、重合反応溶液を水冷して30°C以下に冷却した。400 gのメタノール中に冷却した重合反応溶液を投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別した白色粉末を80 gのメタノールで2回洗浄した後、ろ別し、50°Cで17時間乾燥させて白色粉末状の重合体（A-1）を得た（14.8 g、収率74%）。重合体（A-1）のM_wは7,300であり、M_w/M_nは1.53であり、低分子量部分の含有量は0.04質量%であった。¹³C-NMR分析の結果、（M-1）及び（M-49）に由来する各構造単位の含有割合は、それぞれ39.7モル%及び60.3モル%であった。

[0262] [実施例2～9、10及び16～18並びに合成例40～99及び105～107]（重合体（A-2）～（A-37）及び（A-43）～（A-45）並びに重合体（a-1）～（a-33）及び（a-39）～（a-41）の合成）

表1及び表2に示す種類及び使用量の单量体を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行うことによって、重合体（A-2）～（A-37）及び（A-43）～（A-45）並びに（a-1）～（a-33）及び（a-39）～（a-41）をそれぞれ合成した。得られた各重合体の収率（%）、M_w、M_w/M_n及び低分子量部分の含有量（質量%）の値を下記表1及び表2に合わせて示す。

[0263] <[A] 重合体の合成（2）>

[実施例11]（重合体（A-38）の合成）

化合物（M-30）55.0 g（50モル%）及び化合物（M-75）31.0 g（50モル%）、ラジカル開始剤としてのAIBN 4 g、並びにt-ドデシルメルカプタン1 gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル

100 g に溶解した後、窒素雰囲気下、反応温度を70°Cに保持して、6時間共重合させた。重合反応終了後、重合反応溶液を1,000 g のn-ヘキサン中に滴下して、重合体を凝固精製した。次いで上記重合体に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル150 g を加えた後、さらにメタノール150 g、トリエチルアミン34 g 及び水6 g を加えて、沸点にて還流させながら、8時間加水分解反応を行った。反応終了後、溶媒及びトリエチルアミンを減圧留去し、得られた重合体をアセトン150 g に溶解した後、2,000 g の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過し、50°Cで17時間乾燥させて白色粉末状の重合体(A-38)を得た(50.6 g、収率65%)。重合体(A-38)のM_wは6,500であり、M_w/M_nは1.62であった。¹³C-NMR分析の結果、(M-30)及びp-ヒドロキシスチレンに由来する各構造単位の含有割合は、それぞれ49.7モル%及び50.3モル%であった。

[0264] [実施例12～15及び合成例100～104] (重合体(A-39)～(A-42)及び重合体(a-34)～(a-38)の合成)

表1に示す单量体を用いた以外は実施例11と同様にして、重合体(A-39)～(A-42)及び重合体(a-34)～(a-38)を合成した。

[0265]

[表1]

| | [A] 重合体 | 構造単位(I)を与える単量体 | | | 構造単位(II)～(V) を与える単量体 | | | 収率 (%) | Mw | Mw /Mn | 低分子量 部分の 含有量 (質量%) |
|-------|------------|----------------|--------------|-----------------------|-------------------------|--------------|-----------------------|-----------|-------|-----------|-----------------------------|
| | | 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%) | | | | |
| 実施例1 | A-1 | M-1 | 40 | 39.7 | M-49 | 60 | 60.3 | 74 | 7,300 | 1.53 | 0.04 |
| 実施例2 | A-2 | M-2 | 40 | 39.9 | M-49 | 60 | 60.1 | 72 | 7,000 | 1.53 | 0.05 |
| 実施例3 | A-3 | M-3 | 40 | 40.1 | M-49 | 60 | 59.9 | 74 | 7,100 | 1.52 | 0.04 |
| 実施例4 | A-4 | M-4 | 40 | 39.7 | M-49 | 60 | 60.3 | 71 | 7,100 | 1.53 | 0.05 |
| 実施例5 | A-5 | M-5 | 40 | 39.8 | M-49 | 60 | 60.2 | 70 | 7,000 | 1.52 | 0.04 |
| 実施例6 | A-6 | M-6 | 40 | 39.9 | M-49 | 60 | 60.1 | 72 | 7,200 | 1.54 | 0.05 |
| 実施例7 | A-7 | M-7 | 40 | 40.2 | M-49 | 60 | 59.8 | 71 | 7,200 | 1.54 | 0.07 |
| 実施例8 | A-8 | M-8 | 40 | 40.3 | M-49 | 60 | 59.7 | 79 | 7,100 | 1.53 | 0.04 |
| 実施例9 | A-9 | M-9 | 40 | 39.9 | M-49 | 60 | 60.1 | 74 | 7,100 | 1.53 | 0.04 |
| 合成例40 | A-10 | M-10 | 60 | 60.1 | M-42 | 40 | 39.9 | 76 | 7,100 | 1.52 | 0.04 |
| 合成例41 | A-11 | M-11 | 60 | 59.9 | M-42 | 40 | 40.1 | 71 | 7,100 | 1.53 | 0.05 |
| 合成例42 | A-12 | M-12 | 60 | 60.4 | M-42 | 40 | 39.6 | 73 | 7,000 | 1.54 | 0.04 |
| 合成例43 | A-13 | M-13 | 60 | 60.3 | M-42 | 40 | 39.7 | 72 | 7,000 | 1.53 | 0.05 |
| 合成例44 | A-14 | M-14 | 60 | 59.8 | M-42 | 40 | 40.2 | 73 | 7,100 | 1.51 | 0.04 |
| 合成例45 | A-15 | M-15 | 60 | 59.6 | M-42 | 40 | 40.4 | 70 | 7,200 | 1.51 | 0.04 |
| 合成例46 | A-16 | M-16 | 60 | 60.2 | M-42 | 40 | 39.8 | 74 | 7,100 | 1.52 | 0.04 |
| 合成例47 | A-17 | M-17 | 60 | 60.1 | M-42 | 40 | 39.9 | 77 | 7,000 | 1.53 | 0.05 |
| 合成例48 | A-18 | M-18 | 60 | 59.9 | M-42 | 40 | 40.1 | 74 | 7,100 | 1.54 | 0.04 |
| 合成例49 | A-19 | M-19 | 60 | 59.7 | M-42 | 40 | 40.3 | 75 | 7,200 | 1.58 | 0.05 |
| 合成例50 | A-20 | M-20 | 60 | 60.2 | M-42 | 40 | 39.8 | 70 | 7,200 | 1.55 | 0.04 |
| 合成例51 | A-21 | M-21 | 60 | 60.2 | M-42 | 40 | 39.8 | 70 | 7,200 | 1.52 | 0.04 |
| 合成例52 | A-22 | M-22 | 60 | 59.7 | M-42 | 40 | 40.3 | 71 | 7,000 | 1.52 | 0.05 |
| 合成例53 | A-23 | M-23 | 60 | 59.8 | M-42 | 40 | 40.2 | 75 | 7,000 | 1.52 | 0.05 |
| 合成例54 | A-24 | M-24 | 60 | 60.3 | M-42 | 40 | 39.7 | 77 | 7,500 | 1.55 | 0.05 |
| 合成例55 | A-25 | M-25 | 60 | 60.1 | M-42 | 40 | 39.9 | 74 | 7,100 | 1.54 | 0.04 |
| 合成例56 | A-26 | M-26 | 60 | 59.8 | M-42 | 40 | 40.2 | 76 | 7,100 | 1.53 | 0.04 |
| 合成例57 | A-27 | M-27 | 60 | 59.7 | M-42 | 40 | 40.3 | 71 | 7,000 | 1.51 | 0.04 |
| 合成例58 | A-28 | M-28 | 60 | 60.1 | M-42 | 40 | 39.9 | 73 | 7,000 | 1.51 | 0.05 |
| 合成例59 | A-29 | M-29 | 60 | 60.1 | M-42 | 40 | 39.9 | 72 | 7,100 | 1.52 | 0.04 |
| 合成例60 | A-30 | M-35 | 60 | 53.6 | M-42 | 40 | 46.4 | 71 | 7,200 | 1.61 | 0.04 |
| 合成例61 | A-31 | M-36 | 60 | 52.4 | M-42 | 40 | 47.6 | 68 | 7,300 | 1.58 | 0.03 |
| 合成例62 | A-32 | M-37 | 60 | 51.3 | M-42 | 40 | 48.7 | 68 | 7,200 | 1.62 | 0.04 |
| 合成例63 | A-33 | M-38 | 60 | 52.4 | M-42 | 40 | 47.6 | 70 | 7,200 | 1.61 | 0.03 |
| 合成例64 | A-34 | M-39 | 60 | 48.5 | M-42 | 40 | 51.5 | 71 | 7,200 | 1.52 | 0.04 |
| 合成例65 | A-35 | M-19 | 50 | 49.8 | M-43 | 40 | 40.1 | 74 | 7,200 | 1.53 | 0.04 |
| | | | | | M-47 | 10 | 10.1 | | | | |
| 合成例66 | A-36 | M-22 | 55 | 55.2 | M-42 | 35 | 35.2 | 69 | 7,100 | 1.52 | 0.04 |
| | | | | | M-57 | 10 | 9.6 | | | | |
| 実施例10 | A-37 | M-1 | 55 | 54.7 | M-49 | 45 | 45.3 | 74 | 7,200 | 1.53 | 0.04 |
| 実施例11 | A-38 | M-30 | 50 | 49.7 | M-75 | 50 | 50.3 | 65 | 6,500 | 1.62 | 0.05 |
| 実施例12 | A-39 | M-31 | 40 | 39.2 | M-75 | 60 | 60.8 | 62 | 6,600 | 1.68 | 0.05 |
| 実施例13 | A-40 | M-32 | 40 | 39.7 | M-75 | 60 | 60.3 | 60 | 6,200 | 1.59 | 0.06 |
| 実施例14 | A-41 | M-33 | 40 | 40.1 | M-75 | 60 | 59.9 | 66 | 6,500 | 1.63 | 0.05 |
| 実施例15 | A-42 | M-34 | 50 | 49.1 | M-75 | 50 | 50.9 | 61 | 6,500 | 1.67 | 0.06 |
| 実施例16 | A-43 | M-31 | 50 | 48.7 | M-76 | 50 | 51.3 | 69 | 7,000 | 1.54 | 0.04 |
| 実施例17 | A-44 | M-32 | 50 | 49.2 | M-76 | 50 | 50.8 | 71 | 7,100 | 1.53 | 0.04 |
| 実施例18 | A-45 | M-33 | 50 | 49.0 | M-76 | 50 | 51.0 | 68 | 7,000 | 1.51 | 0.04 |

[0266]

[表2]

| [A] 成分 | 構造単位(II)を与える単量体 | | | 構造単位(III)～(V)及び その他の構造単位を 与える単量体 | | | 収率 (%) | Mw | Mw /Mn | 低分子量 部分の 含有量 (質量%) | |
|-----------|-----------------|--------------|-----------------------|--|--------------|-----------------------|-----------|----|-----------|-----------------------------|------|
| | 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67 | a-1 | M-49 | 60 | 59.9 | M-40 | 40 | 40.1 | 70 | 7,200 | 1.53 | 0.05 |
| 合成例68 | a-2 | M-49 | 60 | 59.6 | M-41 | 40 | 40.4 | 72 | 7,100 | 1.54 | 0.04 |
| 合成例69 | a-3 | M-49 | 60 | 60.2 | M-42 | 40 | 39.8 | 70 | 7,000 | 1.58 | 0.04 |
| 合成例70 | a-4 | M-49 | 60 | 60.1 | M-43 | 40 | 39.9 | 79 | 7,100 | 1.55 | 0.04 |
| 合成例71 | a-5 | M-49 | 60 | 59.9 | M-44 | 40 | 40.1 | 74 | 7,000 | 1.53 | 0.05 |
| 合成例72 | a-6 | M-49 | 60 | 59.7 | M-45 | 40 | 40.3 | 76 | 7,100 | 1.51 | 0.04 |
| 合成例73 | a-7 | M-49 | 60 | 60.2 | M-46 | 40 | 39.8 | 71 | 7,200 | 1.51 | 0.04 |
| 合成例74 | a-8 | M-49 | 60 | 60.2 | M-47 | 40 | 39.8 | 73 | 7,200 | 1.52 | 0.04 |
| 合成例75 | a-9 | M-49 | 60 | 59.7 | M-48 | 40 | 40.3 | 74 | 7,200 | 1.53 | 0.05 |
| 合成例76 | a-10 | M-50 | 60 | 59.8 | M-42 | 40 | 40.2 | 76 | 7,000 | 1.54 | 0.04 |
| 合成例77 | a-11 | M-51 | 60 | 60.3 | M-42 | 40 | 39.7 | 71 | 7,000 | 1.58 | 0.04 |
| 合成例78 | a-12 | M-52 | 60 | 60.1 | M-42 | 40 | 39.9 | 73 | 7,500 | 1.55 | 0.04 |
| 合成例79 | a-13 | M-53 | 60 | 59.8 | M-42 | 40 | 40.2 | 72 | 7,100 | 1.52 | 0.04 |
| 合成例80 | a-14 | M-54 | 60 | 60.3 | M-42 | 40 | 39.7 | 73 | 7,100 | 1.52 | 0.05 |
| 合成例81 | a-15 | M-55 | 60 | 60.1 | M-42 | 40 | 39.9 | 74 | 7,000 | 1.54 | 0.04 |
| 合成例82 | a-16 | M-56 | 60 | 59.8 | M-42 | 40 | 40.2 | 75 | 7,000 | 1.53 | 0.05 |
| 合成例83 | a-17 | M-57 | 60 | 59.7 | M-42 | 40 | 40.3 | 70 | 7,000 | 1.51 | 0.04 |
| 合成例84 | a-18 | M-58 | 60 | 60.1 | M-42 | 40 | 39.9 | 70 | 7,200 | 1.51 | 0.04 |
| 合成例85 | a-19 | M-59 | 60 | 60.1 | M-42 | 40 | 39.9 | 71 | 7,200 | 1.52 | 0.05 |
| 合成例86 | a-20 | M-60 | 60 | 59.9 | M-42 | 40 | 40.1 | 75 | 7,100 | 1.53 | 0.05 |
| 合成例87 | a-21 | M-61 | 60 | 59.6 | M-42 | 40 | 40.4 | 74 | 7,100 | 1.54 | 0.05 |
| 合成例88 | a-22 | M-62 | 60 | 60.2 | M-42 | 40 | 39.8 | 76 | 7,100 | 1.58 | 0.04 |
| 合成例89 | a-23 | M-63 | 60 | 60.1 | M-42 | 40 | 39.9 | 71 | 7,100 | 1.55 | 0.04 |
| 合成例90 | a-24 | M-64 | 60 | 59.8 | M-42 | 40 | 40.2 | 73 | 7,000 | 1.53 | 0.04 |
| 合成例91 | a-25 | M-65 | 60 | 59.6 | M-42 | 40 | 40.4 | 74 | 7,000 | 1.51 | 0.05 |
| 合成例92 | a-26 | M-66 | 60 | 60.2 | M-42 | 40 | 39.8 | 72 | 7,100 | 1.51 | 0.04 |
| 合成例93 | a-27 | M-67 | 60 | 60.1 | M-42 | 40 | 39.9 | 74 | 7,100 | 1.53 | 0.05 |
| 合成例94 | a-28 | M-68 | 60 | 59.9 | M-42 | 40 | 40.1 | 71 | 7,000 | 1.51 | 0.04 |
| 合成例95 | a-29 | M-70 | 60 | 59.8 | M-42 | 40 | 40.2 | 73 | 7,000 | 1.53 | 0.04 |
| 合成例96 | a-30 | M-71 | 60 | 59.6 | M-42 | 40 | 40.4 | 74 | 7,000 | 1.51 | 0.05 |
| 合成例97 | a-31 | M-72 | 60 | 60.2 | M-42 | 40 | 39.8 | 72 | 7,100 | 1.51 | 0.04 |
| 合成例98 | a-32 | M-73 | 60 | 60.1 | M-42 | 40 | 39.9 | 74 | 7,100 | 1.53 | 0.05 |
| 合成例99 | a-33 | M-74 | 60 | 59.9 | M-42 | 40 | 40.1 | 71 | 7,000 | 1.51 | 0.04 |
| 合成例100 | a-34 | M-70 | 50 | 49.1 | M-75 | 50 | 50.9 | 71 | 7,200 | 1.58 | 0.04 |
| 合成例101 | a-35 | M-71 | 40 | 39.4 | M-75 | 60 | 60.6 | 68 | 7,200 | 1.55 | 0.04 |
| 合成例102 | a-36 | M-72 | 40 | 39.1 | M-75 | 60 | 60.9 | 68 | 7,000 | 1.52 | 0.04 |
| 合成例103 | a-37 | M-73 | 40 | 39.8 | M-75 | 60 | 60.2 | 70 | 7,100 | 1.52 | 0.05 |
| 合成例104 | a-38 | M-74 | 50 | 49.2 | M-75 | 50 | 50.8 | 71 | 7,200 | 1.52 | 0.04 |
| 合成例105 | a-39 | M-71 | 50 | 49.1 | M-76 | 50 | 50.9 | 68 | 7,200 | 1.55 | 0.04 |
| 合成例106 | a-40 | M-72 | 50 | 49.5 | M-76 | 50 | 50.5 | 68 | 7,100 | 1.54 | 0.05 |
| 合成例107 | a-41 | M-73 | 50 | 49.2 | M-76 | 50 | 50.8 | 69 | 7,200 | 1.53 | 0.04 |

[0267] < [F] 重合体の合成>

[合成例108] (重合体(F-1)の合成)

上記化合物(M-56) 79.9 g (70モル%) 及び化合物(M-75) 20.91 g (30モル%) を100 gの2-ブタノンに溶解し、さらにラジカル重合開始剤としてジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート4

. 77 g を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 分窒素バージした後、攪拌しながら 80 °C 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、重合反応溶液を水冷して 30 °C 以下に冷却した。この重合反応溶液を 2 L 分液漏斗に移液した後、150 g の n-ヘキサンで均一に希釈し、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 (F-1) を含むプロピレンジリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た (収率 60 %)。重合体 (F-1) の M_w は 7, 200 であり、 M_w/M_n は 2.00 であった。 ^{13}C -NMR 分析の結果、(M-56) 及び (M-75) に由来する各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。

[0268] <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 [B] 酸発生剤、[C] 有機溶媒、[D] 酸拡散制御剤及び [G] 偏在化促進剤について以下に示す。

[0269] [[B] 酸発生剤]

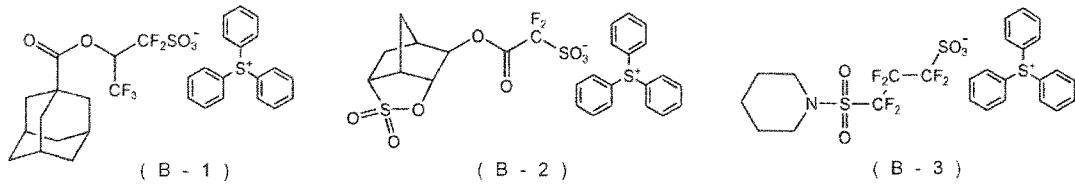
B-1 : トリフェニルスルホニウム 2-(アダマンタン-1-イルカルボニルオキシ)-1, 1, 3, 3, 3-ペントフルオロプロパン-1-スルホネート (下記式 (B-1) で表される化合物)

B-2 : トリフェニルスルホニウムノルボルナンスルトン-2-イルオキシカルボニルジフルオロメタンスルホネート (下記式 (B-2) で表される化合物)

B-3 : トリフェニルスルホニウム 3-(N-ピペリジンスルホニル)-1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン-1-スルホネート (下記式 (B-3) で表される化合物)

[0270]

[化43]



[0271] [[C] 有機溶媒]

C-1 : 酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル

C-2 : シクロヘキサン

[0272] [[D] 酸拡散制御剤]

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

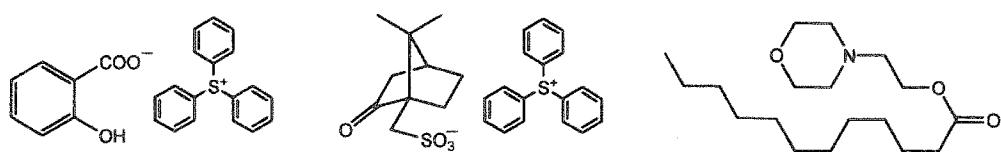
D-2 : トリフェニルスルホニウム 10-カンファースルホネート（下記式（D-2）で表される化合物）

D-3 : N-(ウンデカン-1-イルカルボニルオキシエチル) モルホリン（下記式（D-3）で表される化合物）

D-4 : 2, 6-イソプロピルアニリン（下記式（D-4）で表される化合物）

D-5 : トリn-ペンチルアミン（下記式（D-5）で表される化合物）

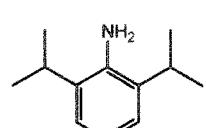
[0273] [化44]



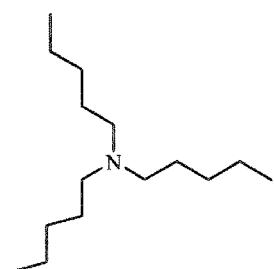
(D-1)

(D-2)

(D-3)



(D-4)



(D-5)

[0274] [[G] 偏在化促進剤]

G-1 : γ -ブチロラクトン

[0275] [実施例 19]

[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] 有機溶媒としての (C-1) 2, 240 質量部及び (C-2) 960 質量部、[D] 酸拡散抑制剤としての (D-1) 2.3 質量部、[F] 重合体としての (F-1) 3 質量部、並びに [G] 偏在化促進剤としての (G-1) 30 質量部を混合して感放射線性樹脂組成物 (J-1) を調製した。

[0276] [実施例 20～63 及び比較例 1～41]

下記表 3 及び表 4 に示す種類及び配合量の各成分を用いた以外は、実施例 1 と同様に操作して、感放射線性樹脂組成物 (J-2)～(J-45) 及び (CJ-1)～(CJ-41) を調製した。

[0277]

[表3]

| | [A]重合体 感放射線性 樹脂組成物 | 配合量 (質量部) | [B]酸発生剤 | 配合量 (質量部) | [C]有機溶媒 | 種類 配合量 (質量部) | [D]酸加散制御剤 | 配合量 (質量部) | [F]重合体 | 種類 配合量 (質量部) | [G]偏在化促進剤 配合量 (質量部) |
|-------|--------------------------|--------------|---------|--------------|---------|--------------------|-----------|--------------|--------|--------------------|---------------------------|
| 実施例19 | J-1 | A-1 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-1 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例20 | J-2 | A-2 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-1 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例21 | J-3 | A-3 | 100 | B-3 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-1 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例22 | J-4 | A-4 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-1 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例23 | J-5 | A-5 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-1 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例24 | J-6 | A-6 | 100 | B-3 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-1 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例25 | J-7 | A-7 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-2 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例26 | J-8 | A-8 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-2 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例27 | J-9 | A-9 | 100 | B-3 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-2 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例28 | J-10 | A-10 | 100 | B-3 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-1 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例29 | J-11 | A-11 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-2 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例30 | J-12 | A-12 | 100 | B-3 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-2 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例31 | J-13 | A-13 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-3 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例32 | J-14 | A-14 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-3 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例33 | J-15 | A-15 | 100 | B-3 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-3 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例34 | J-16 | A-16 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-3 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例35 | J-17 | A-17 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-3 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例36 | J-18 | A-18 | 100 | B-3 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-3 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例37 | J-19 | A-19 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-4 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例38 | J-20 | A-20 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-4 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例39 | J-21 | A-21 | 100 | B-3 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-4 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例40 | J-22 | A-22 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-4 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例41 | J-23 | A-23 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-4 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例42 | J-24 | A-24 | 100 | B-3 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-4 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例43 | J-25 | A-25 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-5 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例44 | J-26 | A-26 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-5 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例45 | J-27 | A-27 | 100 | B-3 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-5 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例46 | J-28 | A-28 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-5 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例47 | J-29 | A-29 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-5 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例48 | J-30 | A-30 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-2 | 2.3 | -- | -- |
| 実施例49 | J-31 | A-31 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-2 | 2.3 | -- | -- |
| 実施例50 | J-32 | A-32 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-2 | 2.3 | -- | -- |
| 実施例51 | J-33 | A-33 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-1 | 2.3 | -- | -- |
| 実施例52 | J-34 | A-34 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-2 | 2.3 | -- | -- |
| 実施例53 | J-35 | A-35 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-3 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例54 | J-36 | A-36 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-4 | 2.3 | -- | -- |
| 実施例55 | J-37 | A-37 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-1 | 2.3 | F-1 | 3 |
| 実施例56 | J-38 | A-38 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-1 | 2.3 | -- | -- |
| 実施例57 | J-39 | A-39 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-1 | 2.3 | -- | -- |
| 実施例58 | J-40 | A-40 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-1 | 2.3 | -- | -- |
| 実施例59 | J-41 | A-41 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-1 | 2.3 | -- | -- |
| 実施例60 | J-42 | A-42 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-1 | 2.3 | -- | -- |
| 実施例61 | J-43 | A-43 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-1 | 2.3 | -- | -- |
| 実施例62 | J-44 | A-44 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-1 | 2.3 | -- | -- |
| 実施例63 | J-45 | A-45 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2.240/960 | D-1 | 2.3 | -- | -- |

[0278]

[表4]

| 感光樹脂組成物 | [A]成分 | | [B]酸発生剤 | | [C]有機溶媒 | | [D]酸拡散抑制剤 | | [F]重合体 | | [G]偏在化促進剤 | | |
|---------|-------|--------------|---------|--------------|---------|--------------|-----------|--------------|--------|--------------|-----------|--------------|----|
| | 種類 | 配合量 (質量部) | 種類 | 配合量 (質量部) | 種類 | 配合量 (質量部) | 種類 | 配合量 (質量部) | 種類 | 配合量 (質量部) | 種類 | 配合量 (質量部) | |
| 比較例1 | CJ-1 | a-1 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-1 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例2 | CJ-2 | a-2 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-1 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例3 | CJ-3 | a-3 | 100 | B-3 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-1 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例4 | CJ-4 | a-4 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-1 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例5 | CJ-5 | a-5 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-1 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例6 | CJ-6 | a-6 | 100 | B-3 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-1 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例7 | CJ-7 | a-7 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-2 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例8 | CJ-8 | a-8 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-2 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例9 | CJ-9 | a-9 | 100 | B-3 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-2 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例10 | CJ-10 | a-10 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-2 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例11 | CJ-11 | a-11 | 100 | B-3 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-2 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例12 | CJ-12 | a-12 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-2 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例13 | CJ-13 | a-13 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-3 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例14 | CJ-14 | a-14 | 100 | B-3 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-3 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例15 | CJ-15 | a-15 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-3 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例16 | CJ-16 | a-16 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-3 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例17 | CJ-17 | a-17 | 100 | B-3 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-3 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例18 | CJ-18 | a-18 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-3 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例19 | CJ-19 | a-19 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-4 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例20 | CJ-20 | a-20 | 100 | B-3 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-4 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例21 | CJ-21 | a-21 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-4 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例22 | CJ-22 | a-22 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-4 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例23 | CJ-23 | a-23 | 100 | B-3 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-4 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例24 | CJ-24 | a-24 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-4 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例25 | CJ-25 | a-25 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-5 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例26 | CJ-26 | a-26 | 100 | B-3 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-5 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例27 | CJ-27 | a-27 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-5 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例28 | CJ-28 | a-28 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-5 | 2.3 | F-1 | 3 | G-1 | 30 |
| 比較例29 | CJ-29 | a-29 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-2 | 2.3 | — | — | — | — |
| 比較例30 | CJ-30 | a-30 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-2 | 2.3 | — | — | — | — |
| 比較例31 | CJ-31 | a-31 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-2 | 2.3 | — | — | — | — |
| 比較例32 | CJ-32 | a-32 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-2 | 2.3 | — | — | — | — |
| 比較例33 | CJ-33 | a-33 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-2 | 2.3 | — | — | — | — |
| 比較例34 | CJ-34 | a-34 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-1 | 2.3 | — | — | — | — |
| 比較例35 | CJ-35 | a-35 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-1 | 2.3 | — | — | — | — |
| 比較例36 | CJ-36 | a-36 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-1 | 2.3 | — | — | — | — |
| 比較例37 | CJ-37 | a-37 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-1 | 2.3 | — | — | — | — |
| 比較例38 | CJ-38 | a-38 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-1 | 2.3 | — | — | — | — |
| 比較例39 | CJ-39 | a-39 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-1 | 2.3 | — | — | — | — |
| 比較例40 | CJ-40 | a-40 | 100 | B-2 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-1 | 2.3 | — | — | — | — |
| 比較例41 | CJ-41 | a-41 | 100 | B-1 | 8.5 | C-1/C-2 | 2,240/960 | D-1 | 2.3 | — | — | — | — |

[0279] <レジストパターンの形成(1)>

(実施例19~47及び53~55、並びに比較例1~28)

[レジストパターンの形成(1)(アルカリ現像)]

12インチのシリコンウェハー表面に、スピンドルコーター（CLEAN T RACK ACT 12、東京エレクトロン製）を使用して、下層反射防止膜形成用組成物（ARC 66、ブルワーサイエンス製）を塗布した後、205°C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、上記スピンドルコーターを使用して上記調製した各感光放射線性樹脂組成物を塗布し、90°Cで60秒間PBを行った後、23°C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（NSR-S 610C、NIKON製）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°Cで60秒間PEBを行った。その後、アルカリ現像液としての2.38質量%のTMAH水溶液を用いてアルカリ現像し、水で洗浄し、乾燥してポジ型のレジストパターンを形成した。このレジストパターン形成の際、ターゲット寸法が40nmの1対1ラインアンドスペースのマスクを介して形成した線幅が、線幅40nmの1対1ラインアンドスペースに形成される露光量を最適露光量とした。

[0280] [レジストパターンの形成（2）（有機溶媒現像）]

上記レジストパターンの形成（1）において、TMAH水溶液の代わりに、酢酸n-ブチルを用いて有機溶媒現像し、かつ水での洗浄を行わなかった以外は、上記レジストパターンの形成（1）と同様に操作して、ネガ型のレジストパターンを形成した。

[0281] <評価>

上記形成したレジストパターンを下記方法に従って測定することにより、感光放射線性樹脂組成物のLWR性能、解像性、断面形状の矩形性及び焦点深度を評価した。評価結果を表5に示す。上記レジストパターンの測長には、走査型電子顕微鏡（S-9380、日立ハイテクノロジーズ製）を用いた。なお、各実施例において評価基準となる比較例を表5に合わせて示す。

[0282] [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より良好であることを示す。LWR性能は、評価基準の比較例と比べて15%以上の向上(LWR性能の値が85%以下)が見られた場合は「A」と、10%以上15%未満の向上(LWR性能の値が85%を超え90%以下)の場合は「B」と、10%未満の向上(LWR性能の値が90%超)の場合は「C」と評価した。

[0283] [解像性]

上記最適露光量において解像される最小のレジストパターンの寸法を測定し、この測定値を解像性(nm)とした。解像性はその値が小さいほど解像性は良いことを示す。解像性は、評価基準の比較例と比べて15%以上の向上(最小レジストパターン寸法が85%以下)が見られた場合は「A」と、10%以上15%未満の向上(最小レジストパターン寸法が85%を超え90%以下)の場合は「B」と、10%未満の向上(最小レジストパターン寸法が90%超)の場合は「C」と評価した。

[0284] [断面形状の矩形性]

上記最適露光量において解像されるレジストパターンの断面形状を観察し、レジストパターンの中間での線幅Lb及び膜の上部での線幅Laを測定し、各測定値からLa/Lbを算出した。断面形状の矩形性は、0.95≤(La/Lb)≤1.05である場合は「A」と、0.9≤(La/Lb)<0.95又は1.05<(La/Lb)≤1.1である場合は「B」と、(La/Lb)<0.9又は1.1<(La/Lb)である場合は「C」と評価した。

[0285] [焦点深度]

上記最適露光量において解像されるレジストパターンにおいて、深さ方向にフォーカスを変化させた際の寸法を観測し、ブリッジや残渣が無いままパターン寸法が基準の90%~110%に入る深さ方向の余裕度を測定し、こ

の測定結果を焦点深度とした。測定値が大きいほど焦点深度は良いことを示す。焦点深度は、評価基準の比較例と比べたとき、15%以上の向上（焦点深度が115%以上）が見られた場合は「A」と、10%以上15%未満の向上（焦点深度が110%以上115%未満）の場合は「B」と、10%未満の向上（焦点深度が110%未満）の場合は「C」と評価した。

[0286] <レジストパターンの形成（11）>

（実施例48～52及び56～63、並びに比較例29～41）

[レジストパターンの形成（3）（アルカリ現像）]

12インチのシリコンウェハ表面に、下層反射防止膜形成用組成物を塗布した後、205°Cで60秒間加熱することにより膜厚25nmの下層反射防止膜を形成した。この下層反射防止膜上に、各感放射線性樹脂組成物を塗布し、100°Cで60秒間PBを行った。その後23°Cで30秒間冷却し、膜厚50nmのレジスト膜を形成した。次に、このレジスト膜を、EUV露光装置（NEX3100、ASML製）を用い、NA=0.25、ダイポールの光学条件にて、35nmラインアンドスペース（1L/1S）のレジストパターン形成用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、2.38質量%TMAH水溶液を用い、23°Cで30秒間パドル現像を行い、次いで、超純水を用いて7秒間リヌスし、その後、2,000rpm、15秒間振り切りでスピンドライすることにより、35nmラインアンドスペース（1L/1S）のポジ型のレジストパターンを形成した。線幅が、線幅35nmの1対1ラインアンドスペースに形成される露光量を最適露光量とした。

[0287] [レジストパターンの形成（4）（有機溶媒現像）]

上記レジストパターンの形成（3）において、TMAH水溶液の代わりに、酢酸n-ブチルを用いて有機溶媒現像し、かつ水での洗浄を行わなかった以外は、上記レジストパターンの形成（3）と同様に操作して、ネガ型のレジストパターンを形成した。

[0288] <評価>

上記得られたレジストパターンについて、上記レジストパターンの形成（I）の場合と同様の方法により評価を行った。評価結果を表5に示す。

[0289] [表5]

| | 感放射線性樹脂組成物 | 評価基準 | アルカリ現像 | | | | 有機溶媒現像 | | | |
|-------|------------|-------|--------|-----|----------|------|--------|-----|----------|------|
| | | | LWR性能 | 解像性 | 断面形状の矩形性 | 焦点深度 | LWR性能 | 解像性 | 断面形状の矩形性 | 焦点深度 |
| 実施例19 | J-1 | CJ-1 | A | A | A | A | A | A | A | B |
| 実施例20 | J-2 | CJ-2 | A | B | A | A | A | A | B | A |
| 実施例21 | J-3 | CJ-3 | A | A | A | A | A | A | A | A |
| 実施例22 | J-4 | CJ-4 | B | B | B | A | B | B | B | B |
| 実施例23 | J-5 | CJ-5 | B | B | B | B | B | B | B | B |
| 実施例24 | J-6 | CJ-6 | B | A | B | B | B | A | B | A |
| 実施例25 | J-7 | CJ-7 | B | B | B | B | B | B | B | B |
| 実施例26 | J-8 | CJ-8 | A | B | B | B | B | A | B | B |
| 実施例27 | J-9 | CJ-9 | B | B | B | B | B | B | B | B |
| 実施例28 | J-10 | CJ-3 | A | A | A | A | A | A | A | A |
| 実施例29 | J-11 | CJ-10 | A | B | A | A | A | A | B | A |
| 実施例30 | J-12 | CJ-11 | A | A | B | A | A | A | B | A |
| 実施例31 | J-13 | CJ-12 | A | A | A | A | A | A | A | A |
| 実施例32 | J-14 | CJ-13 | A | A | A | B | A | B | A | A |
| 実施例33 | J-15 | CJ-14 | A | A | A | A | A | A | A | A |
| 実施例34 | J-16 | CJ-15 | A | B | A | A | A | B | A | A |
| 実施例35 | J-17 | CJ-16 | B | B | A | B | B | B | B | B |
| 実施例36 | J-18 | CJ-17 | A | A | A | A | A | A | A | A |
| 実施例37 | J-19 | CJ-18 | A | A | A | A | A | A | A | A |
| 実施例38 | J-20 | CJ-19 | A | A | A | A | A | A | A | A |
| 実施例39 | J-21 | CJ-20 | B | B | B | B | A | B | B | B |
| 実施例40 | J-22 | CJ-21 | B | A | B | B | A | B | A | B |
| 実施例41 | J-23 | CJ-22 | B | B | A | B | B | B | B | B |
| 実施例42 | J-24 | CJ-23 | A | A | A | A | A | A | A | A |
| 実施例43 | J-25 | CJ-24 | B | B | B | B | B | B | B | B |
| 実施例44 | J-26 | CJ-25 | A | A | A | A | A | A | A | A |
| 実施例45 | J-27 | CJ-26 | A | A | B | A | A | A | A | A |
| 実施例46 | J-28 | CJ-27 | A | A | B | A | A | A | A | A |
| 実施例47 | J-29 | CJ-28 | A | A | A | B | A | A | A | A |
| 実施例48 | J-30 | CJ-29 | A | B | A | A | A | A | A | A |
| 実施例49 | J-31 | CJ-30 | A | A | B | A | A | B | A | A |
| 実施例50 | J-32 | CJ-31 | A | B | A | B | A | A | A | B |
| 実施例51 | J-33 | CJ-32 | A | A | A | B | A | A | A | A |
| 実施例52 | J-34 | CJ-33 | A | A | B | A | A | A | B | A |
| 実施例53 | J-35 | CJ-18 | B | B | B | B | B | A | B | B |
| 実施例54 | J-36 | CJ-21 | B | A | B | B | B | B | B | A |
| 実施例55 | J-37 | CJ-1 | B | B | B | A | B | B | B | B |
| 実施例56 | J-38 | CJ-34 | B | A | B | B | B | B | A | B |
| 実施例57 | J-39 | CJ-35 | B | A | B | B | A | B | B | B |
| 実施例58 | J-40 | CJ-36 | B | A | B | A | B | B | B | B |
| 実施例59 | J-41 | CJ-37 | B | B | B | B | B | A | B | B |
| 実施例60 | J-42 | CJ-38 | B | A | B | B | B | B | B | B |
| 実施例61 | J-43 | CJ-39 | B | B | B | A | B | B | A | B |
| 実施例62 | J-44 | CJ-40 | B | B | A | B | B | B | B | B |
| 実施例63 | J-45 | CJ-41 | A | B | B | B | A | B | A | B |

[0290] 表5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は、アルカリ現像及び有機溶媒現像の場合とも、LWR性能、解像性、断面形状及び焦点深度がいずれも良好であった。

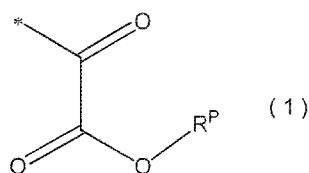
産業上の利用可能性

[0291] 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、広い焦点深度を発揮しつつ、LWRが小さく、解像度が高くかつ断面形状の矩形性に優れる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。本発明の化合物の製造方法は、当該重合体の原料として好適な化合物を簡便かつ収率よく製造することができる。従って、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製造用に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、感放射線性酸発生体、及び有機溶媒を含有する感放射線性樹脂組成物。

[化1]



(式（1）中、 R^P は、水素原子又は1価の有機基である。*は、結合手を示す。)

[請求項2] 上記式（1）における R^P が1価の有機基であり、この1価の有機基が非酸解離性基である請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項3] 上記非酸解離性基が、（1）炭素数1～20の1価の炭化水素基が有する水素原子の一部若しくは全部を極性基で置換した基、（2）炭素数1～20の1価の炭化水素基の炭素一炭素間に $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 及び $-SO_2O-$ からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む基、又は（3）炭素数1～20の1価の炭化水素基の炭素一炭素間に $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 及び $-SO_2O-$ からなる群より選ばれる少なくとも1種を含み、かつ水素原子の一部若しくは全部を極性基で置換した基である請求項2に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項4] 上記非酸解離性基が、（2）炭素数1～20の1価の炭化水素基の炭素一炭素間に $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 及び $-SO_2O-$ からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む基である請求項3に記載の感放射線性樹脂組成物。

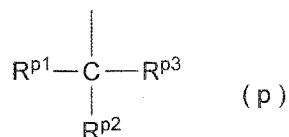
[請求項5] 上記非酸解離性基が、（1）炭素数1～20の1価の炭化水素基が

有する水素原子の一部若しくは全部を極性基で置換した基である請求項3に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項6] 上記式（1）におけるR^Pが1価の有機基であり、この1価の有機基が酸解離性基である請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項7] 上記酸解離性基が、下記式（p）で表される請求項6に記載の感光射線性樹脂組成物。

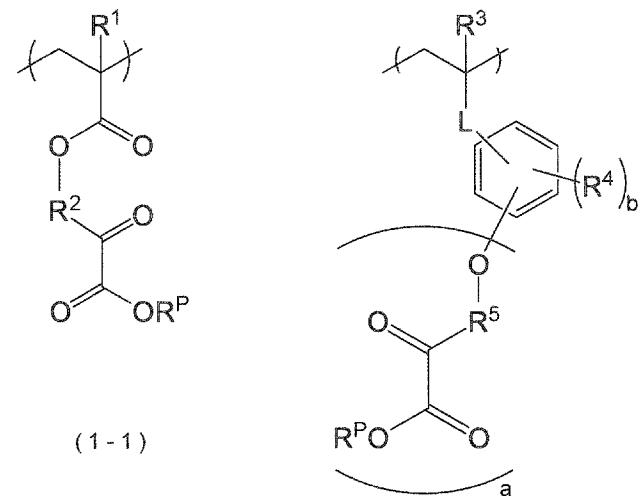
[化2]



(式 (p) 中、 R^{p_1} は、水素原子、炭素数 1 ~ 10 の 1 値の鎖状炭化水素基である。 R^{p_2} 及び R^{p_3} は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 10 の 1 値の鎖状炭化水素基若しくは炭素数 3 ~ 20 の 1 値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される環員数 3 ~ 20 の環構造を表す。)

[請求項8] 上記構造単位が、下記式（1-1）又は（1-2）で表される請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化3]



(1 - 2)

(式(1-1)及び(1-2)中、R^Pは、上記式(1)と同義である。

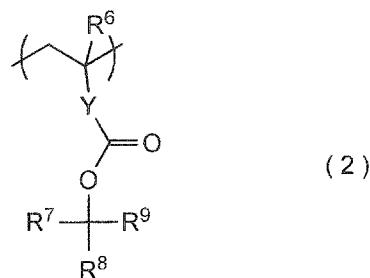
式(1-1)中、R¹は、水素原子又は置換若しくは非置換の炭素数1～5のアルキル基である。R²は、メチレン基、炭素数2～10のアルキレン基、炭素数3～20のシクロアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、又は上記アルキレン基及びシクロアルキレン基の炭素-炭素間に-CO-、-COO-及び-SO₂O-からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む基である。

式(1-2)中、R³は、水素原子又は置換若しくは非置換の炭素数1～5のアルキル基である。Lは、単結合、-COO-又は-CO NR^N-である。R^Nは、水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基である。R⁴は、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基又は炭素数2～5のアシル基である。R⁵は、単結合、メチレン基、炭素数2～10のアルキレン基、炭素数3～20のシクロアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、又は上記アルキレン基及びシクロアルキレン基の炭素-炭素間に-CO-、-COO-及び-SO₂O-からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む基である。aは、1～5の整数である。bは、0～4の整数である。但し、a+bは5以下である。R^P、R⁴及びR⁵がそれぞれ複数の場合、複数のR^P、R⁴及びR⁵はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。)

[請求項9]

上記重合体が、下記式(2)で表される構造単位をさらに有する請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化4]

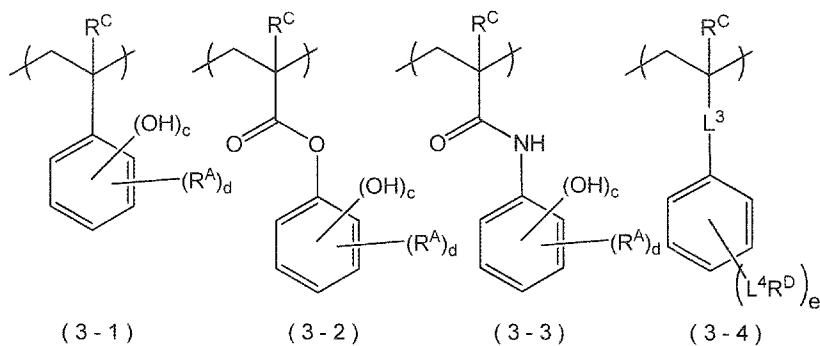


(式(2)中、R⁶は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Yは、単結合、炭素数4～20のカルボニルオキシシクロアルカンジイル基、炭素数4～20のカルボニルオキシシクロアルカンジイルオキシ基、炭素数6～20のアーレンジイル基又は炭素数7～20のカルボニルオキシアレーンジイル基である。R⁷は、炭素数1～10の1価の鎖状炭化水素基又は炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基である。R⁸及びR⁹は、それぞれ独立して、炭素数1～10の1価の鎖状炭化水素基若しくは炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基であるか、又はこれらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される炭素数3～20の脂環構造を表す。)

[請求項10]

上記重合体が、下記式(3-1)～(3-4)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種をさらに有する請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化5]



(式(3-1)～(3-4)中、R^cは、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である。

式(3-1)～(3-3)中、cは、それぞれ独立して、1～3の整数である。R^Aは、それぞれ独立して、炭素数1～5のアルキル基である。dは、それぞれ独立して、0～4の整数である。但し、c+dは5以下である。R^Aが複数の場合、複数のR^Aはそれぞれ同一で

も異なっていてもよい。

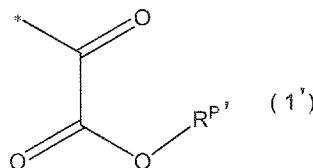
式(3-4)中、 L^3 及び L^4 は、単結合、メチレン基、炭素数2～5のアルキレン基、炭素数3～15のシクロアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、又はこれらの基と-O-及び-CO-からなる群より選ばれる少なくとも1種とを組み合わせた2価の基である。R^Dは、水素原子、カルボキシ基、炭素数1～5の1価の鎖状炭化水素基、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、又は末端にヒドロキシ基を有しこのヒドロキシ基に隣接する炭素原子が少なくとも1個のフッ素原子若しくはフッ素化アルキル基を有する基である。eは、1～5の整数である。 L^4 及びR^Dがそれぞれ複数の場合、複数の L^4 及びR^Dはそれぞれ同一でも異なっていてもよい。)

[請求項11] 上記重合体の全固形分に対する含有量が、25質量%以上である請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項12] 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13] 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6]

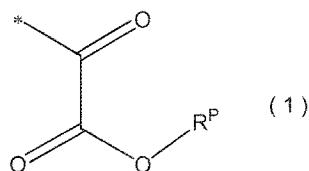


(式(1')中、R^Pは、水素原子又は炭素数1～20の1価の炭化水素基の炭素-炭素間に-O-、-CO-、-CO-O-及び-S

$\text{O}_2\text{O}-$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む非酸解離性基である。*は、結合手を示す。)

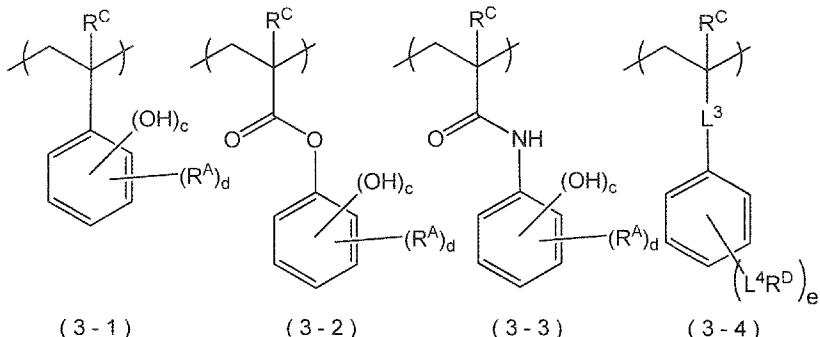
[請求項14] 下記式(1)で表される基を含む構造単位と、下記式(3-1)～(3-4)で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種とを有する重合体。

[化7]



(式(1)中、 R^P は、水素原子又は 1 価の有機基である。*は、結合手を示す。)

[化8]



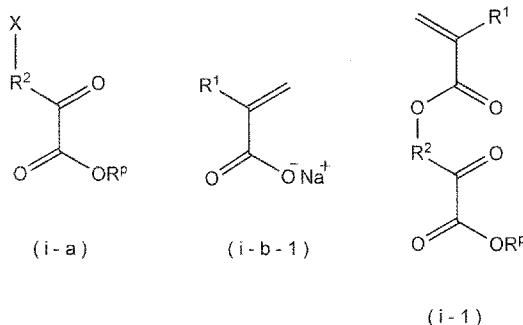
(式(3-1)～(3-4)中、 R^C は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～5 のアルキル基である。

式(3-1)～(3-3)中、c は、それぞれ独立して、1～3 の整数である。 R^A は、それぞれ独立して、炭素数 1～5 のアルキル基である。 d は、それぞれ独立して、0～4 の整数である。但し、 $c+d$ は 5 以下である。 R^A が複数の場合、複数の R^A はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。

式（3－4）中、 L^3 及び L^4 は、単結合、メチレン基、炭素数2～5のアルキレン基、炭素数3～15のシクロアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、又はこれらの基と $-O-$ 及び $-CO-$ からなる群より選ばれる少なくとも1種とを組み合わせた2価の基である。 R^D は、水素原子、カルボキシ基、炭素数1～5の1価の鎖状炭化水素基、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、又は末端にヒドロキシ基を有しこのヒドロキシ基に隣接する炭素原子が少なくとも1個のフッ素原子若しくはフッ素化アルキル基を有する基である。 e は、1～5の整数である。 L^4 及び R^D がそれぞれ複数の場合、複数の L^4 及び R^D はぞれぞれ同一でも異なっていてもよい。)

[請求項15] 下記式（i-a）で表される化合物と、下記式（i-b-1）で表される化合物とを反応させる工程を有する下記式（i-1）で表される化合物の製造方法。

[化9]

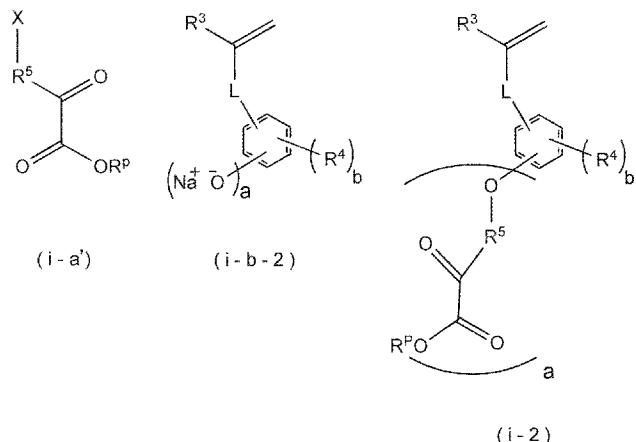


（式（i-a）、（i-b-1）及び（i-1）中、 R^P は、水素原子又は1価の有機基である。Xは、ハロゲン原子である。 R^1 は、水素原子又は置換若しくは非置換の炭素数1～5のアルキル基である。 R^2 は、メチレン基、炭素数2～10のアルキレン基、炭素数3～20のシクロアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、又は上記アルキレン基及びシクロアルキレン基の炭素-炭素間に $-CO-$ 、 $-COO-$ 及び $-SO_2O-$ からなる群より選ばれる少なくとも1種を

含む基である。)

[請求項16] 下記式 (i - a') で表される化合物と、下記式 (i - b - 2) で表される化合物とを反応させる工程を有する下記式 (i - 2) で表される化合物の製造方法。

[化10]



(式 (i - a') 、 (i - b - 2) 及び (i - 2) 中、 R^Pは、水素原子又は1価の有機基である。Xは、ハロゲン原子である。R³は、水素原子又は置換若しくは非置換の炭素数1～5のアルキル基である。Lは、単結合、-COO-又は-CO NR^N-である。R^Nは、水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基である。R⁴は、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基又は炭素数2～5のアシリル基である。R⁵は、単結合、メチレン基、炭素数2～10のアルキレン基、炭素数3～20のシクロアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、又は上記アルキレン基及びシクロアルキレン基の炭素-炭素間に-CO-、-COO-及び-SO₂O-からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む基である。aは、1～5の整数である。bは、0～4の整数である。但し、a+bは5以下である。R^P、R⁴及びR⁵がそれぞれ複数の場合、複数のR^P、R⁴及びR⁵はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055344

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/039(2006.01)i, C08F12/22(2006.01)i, C08F20/26(2006.01)i, C08F212/14(2006.01)i, C08F220/26(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, C08F12/22, C08F20/26, C08F212/14, C08F220/26

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

| | | | |
|----------------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|
| <i>Jitsuyo Shinan Koho</i> | 1922-1996 | <i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i> | 1996-2014 |
| <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i> | 1971-2014 | <i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i> | 1994-2014 |

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | JP 8-211613 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 20 August 1996 (20.08.1996), claims; paragraphs [0042], [0049] to [0050], example 8 & US 6010826 A & EP 786701 A1 & WO 1996/012216 A1 | 1, 6, 8, 10-12 |
| X | JP 8-029985 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 02 February 1996 (02.02.1996), claims; paragraphs [0020] to [0023], [0025] to [0026], examples 1 to 4 (Family: none) | 1, 6-7, 11-12 |
| A | JP 2012-123376 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 28 June 2012 (28.06.2012), claim 1 (Family: none) | 1-12 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 May, 2014 (14.05.14)

Date of mailing of the international search report
27 May, 2014 (27.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055344

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 2012-092300 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 17 May 2012 (17.05.2012), claims (Family: none) | 1-12 |
| A | JP 2008-209917 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 11 September 2008 (11.09.2008), claim 1 & US 2008/0193874 A1 & GB 2446273 A & BE 1018146 A & KR 10-2008-0071498 A & CN 101236357 A & TW 200839440 A | 1-12 |
| A | JP 2005-352466 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 December 2005 (22.12.2005), claim 1 & US 2005/0260525 A1 & KR 10-2006-0045969 A & CN 1696828 A & TWB 00I379155 | 1-12 |
| A | JP 2010-170054 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 05 August 2010 (05.08.2010), claims (Family: none) | 1-12 |
| A | JP 2010-185987 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 26 August 2010 (26.08.2010), claim 1 & TW 201039064 A | 1-12 |
| A | JP 52-069612 A (Ueno Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 09 June 1977 (09.06.1977), claims (Family: none) | 1-12 |
| A | WO 92/016570 A1 (Nitto Kasei Co., Ltd.), 01 October 1992 (01.10.1992), claims (Family: none) | 1-12 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055344

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.:
1-12

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/JP2014/055344

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

Claims are classified into the following five inventions.

- (Invention 1) claims 1-12
- (Invention 2) claim 13
- (Invention 3) claim 14
- (Invention 4) claim 15
- (Invention 5) claim 16

The invention of claim 1 does not have a special technical feature, since the invention lacks novelty in the light of the documents 1-2.

Next, the following special technical feature could be found in the invention of claim 2.

The technical feature common to the invention of claim 1 and the invention of claim 13 or 14 is a polymer which has a structural unit containing a group represented by formula (1). The invention of claim 1 and the invention of claim 15 or 16 have corresponding technical features, namely a polymer which has a structural unit containing a group represented by formula (1) and a method for producing a monomer that is used for the synthesis of the polymer.

However, these technical features cannot be considered to be a special technical feature, since the technical features do not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the documents 1-3.

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

The invention of claim 1 having no special technical feature is classified into Invention 1.

The inventions of claims 3-5 are classified into Invention 1, since the inventions of these claims have a special technical feature which could be found out.

The inventions of claims 6-12 are classified into Invention 1, since it is efficient to carry out a search on the inventions of these claims together with the invention of claim 1.

The inventions of claims 13-16 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 13-16 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 13-16 together with the invention of claim 1, and consequently, it is impossible to classify the inventions of claims 13-16 into Invention 1.

Document 1: JP 8-211613 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 20 August 1996 (20.08.1996),

Document 2: JP 8-029985 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 02 February 1996 (02.02.1996),

Document 3: WO 92/016570 A1 (Nitto Kasei Co., Ltd.), 01 October 1992 (01.10.1992).

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. G03F7/039(2006.01)i, C08F12/22(2006.01)i, C08F20/26(2006.01)i, C08F212/14(2006.01)i, C08F220/26(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. G03F7/039, C08F12/22, C08F20/26, C08F212/14, C08F220/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2014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 |

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

Cplus/REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
|-----------------|--|----------------|
| X | JP 8-211613 A (日本ゼオン株式会社) 1996.08.20, 【特許請求の範囲】、【0042】、 【0049】-【0050】実施例8 & US 6010826 A & EP 786701 A1 & WO 1996/012216 A1 | 1, 6, 8, 10-12 |
| X | JP 8-029985 A (日本ゼオン株式会社) 1996.02.02, 【特許請求の範囲】、【0020】-【0023】、 【0025】-【0026】実施例1-4 (ファミリーなし) | 1, 6-7, 11-12 |

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願目前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

| | |
|---|---|
| 国際調査を完了した日 14. 05. 2014 | 国際調査報告の発送日 27. 05. 2014 |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官(権限のある職員) 倉持 俊輔 電話番号 03-3581-1101 内線 3231 |

| 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 2012-123376 A (住友化学株式会社) 2012. 06. 28, 【請求項 1】 (ファミリーなし) | 1-12 |
| A | JP 2012-092300 A (住友化学株式会社) 2012. 05. 17, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし) | 1-12 |
| A | JP 2008-209917 A (住友化学株式会社) 2008. 09. 11, 【請求項 1】 & US 2008/0193874 A1 & GB 2446273 A & BE 1018146 A & KR 10-2008-0071498 A & CN 101236357 A & TW 200839440 A | 1-12 |
| A | JP 2005-352466 A (住友化学株式会社) 2005. 12. 22, 【請求項 1】 & US 2005/0260525 A1 & KR 10-2006-0045969 A & CN 1696828 A & TWB 00I379155 | 1-12 |
| A | JP 2010-170054 A (東京応化工業株式会社) 2010. 08. 05, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし) | 1-12 |
| A | JP 2010-185987 A (東京応化工業株式会社) 2010. 08. 26, 【請求項 1】 & TW 201039064 A | 1-12 |
| A | JP 52-069612 A (上野化学工業株式会社) 1977. 06. 09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-12 |
| A | WO 92/016570 A1 (日東化成株式会社) 1992. 10. 01, 請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-12 |

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

請求項1-12

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。

請求の範囲は、各々下記の5の発明に区分される。

- (発明1) 請求項1-12
- (発明2) 請求項13
- (発明3) 請求項14
- (発明4) 請求項15
- (発明5) 請求項16

請求項1に係る発明は、文献1、2により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。次に、請求項2に係る発明に下記の特別な技術的特徴が発見された。

また、請求項1に係る発明と、請求項13又は14に係る発明とは、式(1)で表される基を含む構造単位を有する重合体という共通の技術的特徴を有しており、請求項1に係る発明と、請求項15又は16に係る発明とは、式(1)で表される基を含む構造単位を有する重合体と当該重合体の合成に使用される単量体の製造方法という対応する技術的特徴を有している。

しかしながら、これらの技術的特徴は、文献1-3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ものではないから、これらの技術的特徴は、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。

特別な技術的特徴を有しない請求項1に係る発明は、発明1に区分される。

請求項3-5に係る発明は、発見された特別な技術的特徴を有しているから、発明1に区分される。

請求項6-12に係る発明は、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ため、発明1に区分される。

請求項13-16に係る発明は、請求項1の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。そして、請求項13-16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13-16に係る発明を発明1に区分することはできない。

文献1：JP 8-211613 A (日本ゼオン株式会社) 1996.08.20,

文献2：JP 8-029985 A (日本ゼオン株式会社) 1996.02.02,

文献3：WO 92/016570 A1 (日東化成株式会社) 1992.10.01