

(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
2010 年 10 月 28 日(28.10.2010)

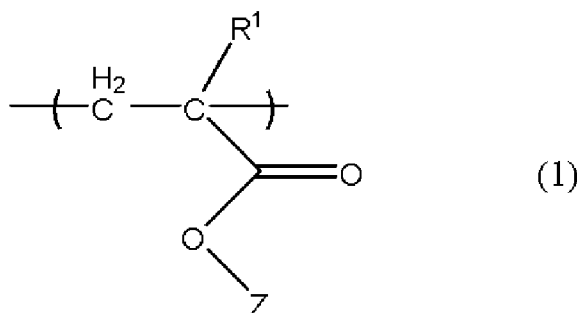
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/123009 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
C08F 220/22 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/057022
- (22) 国際出願日: 2010 年 4 月 20 日(20.04.2010)
- (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 2009-103449 2009 年 4 月 21 日(21.04.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J S R 株式会社(JSR Corporation) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 榑原 宏和 (SAKAKIBARA Hirokazu) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 成岡 岳彦(NARUOKA Takehiko) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小島 清路(KOJIMA Seiji); 〒4560031 愛知県名古屋市熱田区神宮三丁目 8 番 2 0 号 神宮東熱田ビル 4 階 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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, POLYMER, AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN

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



(57) Abstract: A radiation-sensitive resin composition capable of forming a photoresist film which has excellent basic resist performances concerning sensitivity, LWR, development defects, etc., gives a satisfactory pattern shape, has an excellent depth of focus, is reduced in the amount of components dissolving in a liquid for immersion exposure which is in contact with the film during immersion exposure, has a large receding contact angle with the liquid for immersion exposure, and is capable of forming a microfine resist pattern with high accuracy. The radiation-sensitive resin composition comprises: (A) a polymer that comprises repeating units represented by formula (1) and repeating units having a fluorine atom and has an acid-dissociable group in a side chain thereof; and (B) a solvent. [In formula (1), R¹ represents a hydrogen atom, methyl, or trifluoromethyl; and Z represents a group including a structure that generates an acid upon light irradiation.]

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/123009 A1



本発明の目的は、感度、LWR、現像欠陥等のレジスト基本性能に優れており、得られるパターン形状が良好であり、焦点深度に優れ、液浸露光時に接触する液浸露光用液体への溶出物の量が少なく、液浸露光用液体との後退接触角が大きく、且つ微細なレジストパターンを高精度に形成することが可能なフォトリソレジスト膜を形成し得る感放射線性樹脂組成物等を提供することである。本発明の感放射線性樹脂組成物は、(A)下式(1)で表される繰り返し単位と、フッ素原子を有する繰り返し単位とを含有しており、且つ側鎖に酸解離性基を有する重合体と、(B)溶剤と、を含有する。〔式中、R¹は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、Zは光照射により酸を発生する構造を含有する基を示す。〕

明 細 書

発明の名称：

感放射線性樹脂組成物、重合体及びレジストパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、感放射線性樹脂組成物、重合体及びレジストパターン形成方法に関する。更に詳しくは、水等の液浸露光用液体を介してレジスト被膜を露光する液浸露光に用いられる液浸露光用レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物、それに用いられる新規重合体、及びレジストパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] 集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では $0.10\mu\text{m}$ 以下のレベルでの微細加工が可能なりソグラフィ技術が必要とされている。しかし、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。そこで、 $0.10\mu\text{m}$ 以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザー（波長 248nm ）或いはArFエキシマレーザー（波長 193nm ）が注目されている。

このようなエキシマレーザーによる照射に適したレジストとして、酸解離性官能基を有する成分と、放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する成分（以下、「酸発生剤」という。）と、による化学増幅効果を利用したレジスト（以下、「化学増幅型レジスト」という。）が数多く提案されている。化学増幅型レジストとしては、例えば、カルボン酸のt-ブチルエステル基又はフェノールのt-ブチルカーボナート基を有する樹脂と

酸発生剤とを含有するレジストが提案されている。このレジストは、露光により発生した酸の作用により、樹脂中に存在する t -ブチルエステル基或いは t -ブチルカーボナート基が解離して、該樹脂がカルボキシル基或いはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

[0003] このようなリソグラフィプロセスにおいては、今後は更に微細なパターン形成（例えば、線幅が 90 nm 程度の微細なレジストパターン）が要求される。このような 90 nm より微細なパターン形成を達成させるためには、前記のように露光装置の光源波長の短波長化や、レンズの開口数（ NA ）を増大させることが考えられる。しかしながら、光源波長の短波長化には新たな高額の高露光装置が必要となる。また、レンズの高 NA 化では、解像度と焦点深度がトレードオフの関係にあるため、解像度を上げてても焦点深度が低下するという問題がある。

[0004] 最近、このような問題を解決可能とするリソグラフィ技術として、液浸露光（リキッドイマージョンリソグラフィ）法という方法が報告されている。この方法は、露光時に、レンズと基板上のレジスト被膜との間の少なくとも前記レジスト被膜上に所定厚さの純水又はフッ素系不活性液体等の液状屈折率媒体（液浸露光用液体）を介在させるというものである。

この方法では、従来は空気や窒素等の不活性ガスであった露光光路空間を屈折率（ n ）のより大きい液体、例えば純水等で置換することにより、同じ露光波長の光源を用いてもより短波長の光源を用いた場合や高 NA レンズを用いた場合と同様に、高解像性が達成されると同時に焦点深度の低下もない。このような液浸露光を用いれば、現存の装置に実装されているレンズを用いて、低コストで、より解像性に優れ、且つ焦点深度にも優れるレジストパターンの形成を実現できるため、大変注目されている。

[0005] ところが、前述の液浸露光プロセスにおいては、露光時にレジスト被膜が直接、水等の液浸露光用液体に接触するため、レジスト被膜から酸発生剤等

が溶出してしまう。この溶出物の量が多いと、レンズにダメージを与えたり、所定のパターン形状が得られなかったり、十分な解像度が得られないという問題点がある。

また、液浸露光用液体として水を用いる場合、レジスト被膜における水の後退接触角が低いと高速スキャン露光時にウェハの端部から水等の液浸露光用液体がこぼれ落ちたり、水の切れが悪いためにウォーターマーク（液滴痕）が残ったり（ウォーターマーク欠陥）、レジスト被膜への水浸透により、被膜の溶解性が低下し、本来解像するはずのパターン形状が局所的に十分な解像性を実現できず、パターン形状不良となる溶け残り欠陥等の現像欠陥が生じるという問題点がある。

[0006] 液浸露光装置に使用するレジスト用の樹脂として、例えば、特許文献 1、2 及び 4 に記載の樹脂や、特許文献 3 に記載の添加剤が提案されている。

しかしながら、これらの樹脂や添加剤を用いたレジストでも、レジスト被膜と水との後退接触角は必ずしも十分ではなく、後退接触角が低いと高速スキャン露光時にウェハの端部から水等の液浸露光用液体がこぼれ落ちたり、水の切れが悪いためにウォーターマーク欠陥等の現像欠陥が生じ易い。また、酸発生剤等の水への溶出物量の抑制も十分とは言えない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第 0 4 / 0 6 8 2 4 2 号パンフレット

特許文献2：特開 2 0 0 5 - 1 7 3 4 7 4 号公報

特許文献3：特開 2 0 0 6 - 4 8 0 2 9 号公報

特許文献4：特開 2 0 0 6 - 1 7 1 6 5 6 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、前記実情に鑑みてなされたものであり、感度、LWR、現像欠陥等のレジスト基本性能に優れており、得られるパターン形状が良好であり

、焦点深度に優れ、液浸露光時に接触する液浸露光用液体への溶出物の量が少なく、液浸露光用液体との後退接触角が大きく、且つ微細なレジストパターンを高精度に形成することが可能なフォトリソ膜を形成し得る感放射線性樹脂組成物、それに用いられる新規重合体、及びレジストパターン形成方法を提供することにある。

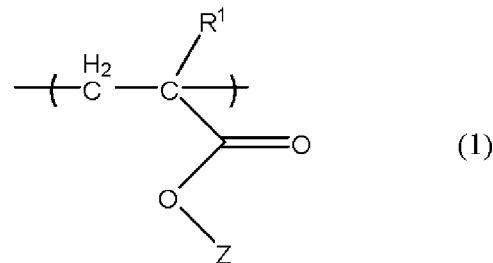
課題を解決するための手段

[0009] 本発明は以下の通りである。

[1] (A) 下記一般式(1)で表される繰り返し単位と、フッ素原子を有する繰り返し単位(但し、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を除く)とを含有しており、且つ側鎖に酸解離性基を有する重合体と、

(B) 溶剤と、を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

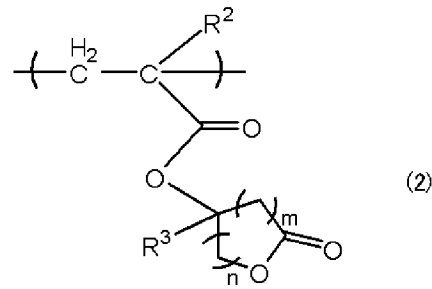
[化1]



[一般式(1)において、R¹は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、Zは光照射により酸を発生する構造を含有する基を示す。]

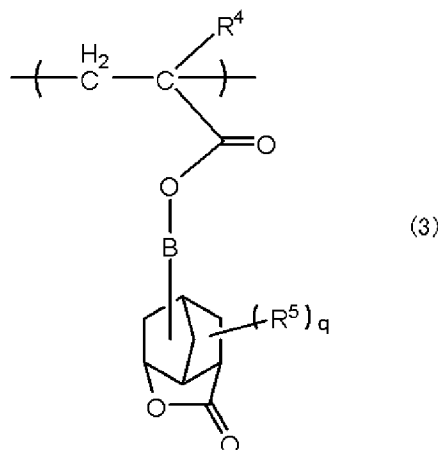
[2] 前記(A)重合体が、下記一般式(2)で表される繰り返し単位、下記一般式(3)で表される繰り返し単位、及び下記一般式(4)で表される繰り返し単位のうちの少なくとも1種を更に含有する前記[1]に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化2]



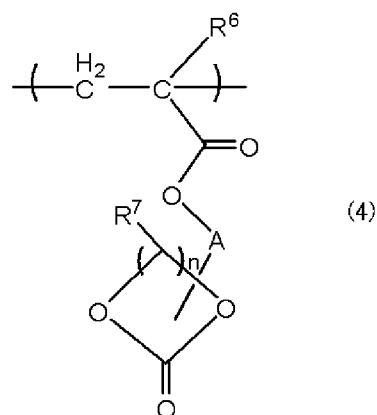
〔一般式（２）において、 R^2 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^3 は炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表し、 m は１～３の整数、 n は１～３の整数を表す。〕

[化3]



〔一般式（３）において、 R^4 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^5 は水素原子、炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のフッ素化アルキル基、又は炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基を表し、 q は０～３の整数を表す。Ｂは単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、炭素数１～３０の２価の鎖状炭化水素基、炭素数３～３０の２価の脂環式炭化水素基、炭素数が６～３０の２価の芳香族炭化水素基、又はこれらを組み合わせた２価の基を表す。〕

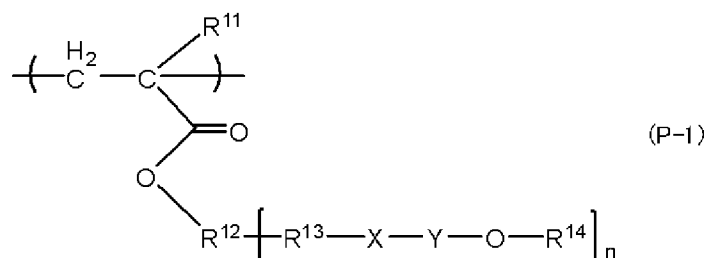
[化4]



〔一般式（４）において、 R^6 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^7 は相互に独立して、水素原子、炭素数１～５の鎖状炭化水素基を示し、 A は単結合、炭素数が１～３０である２価若しくは３価の鎖状炭化水素基、炭素数が３～３０である２価若しくは３価の脂環式炭化水素基、又は炭素数が６～３０である２価若しくは３価の芳香族炭化水素基を示し、 A が３価の場合、 A に含まれる炭素原子と環状炭酸エステルを構成する炭素原子とが結合されて、環構造が形成される。 n は２～４の整数を表す。〕

〔３〕前記（Ａ）重合体が、前記フッ素原子を有する繰り返し単位として、下記一般式（Ｐ－１）で表される、側鎖にフッ素原子と酸解離性基とを有する繰り返し単位を含有する前記〔１〕又は〔２〕に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化5]

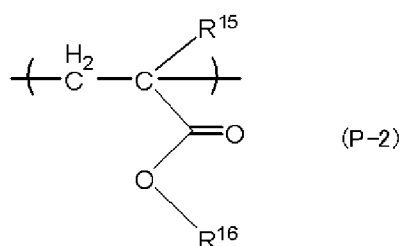


〔一般式（Ｐ－１）において、 n は１～３の整数を示す。 R^{11} は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示し、 R^{12} は単結合、又は、炭素数１～１０の（ $n+1$ ）価の直鎖状、分岐状又は環状の飽和若しくは不飽和

炭化水素基を示し、 R^{13} は、単結合、又は、炭素数1～20の2価の直鎖状、分岐状又は環状の飽和若しくは不飽和炭化水素基を示す。Xはフッ素原子置換されたメチレン基、又は、炭素数2～20の直鎖状若しくは分岐状のフルオロアルキレン基を示し、Yは単結合、又は—CO—を示す。nが1である場合、 R^{14} は酸解離性基を示す。nが2又は3である場合、 R^{14} は相互に独立に、水素原子又は酸解離性基を示し、且つ少なくとも1つの R^{14} は酸解離性基である。]

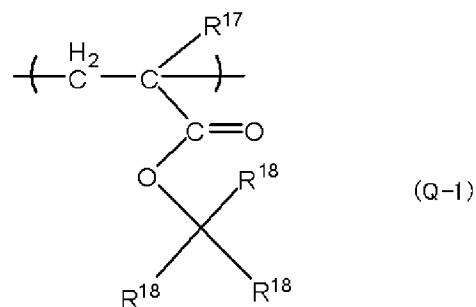
[4] 前記(A)重合体が、前記フッ素原子を有する繰り返し単位として、下記一般式(P-2)で表される、側鎖にフッ素原子を有する繰り返し単位を含有しており、且つ、下記一般式(Q-1)で表される、側鎖に酸解離性基を有する繰り返し単位を更に含有する前記[1]又は[2]に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化6]



[一般式(P-2)において、 R^{15} は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^{16} は少なくとも1つ以上の水素原子がフッ素原子置換された炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は、少なくとも1つ以上の水素原子がフッ素原子置換された炭素数4～20の脂環式炭化水素基若しくはそれから誘導される基を示す。]

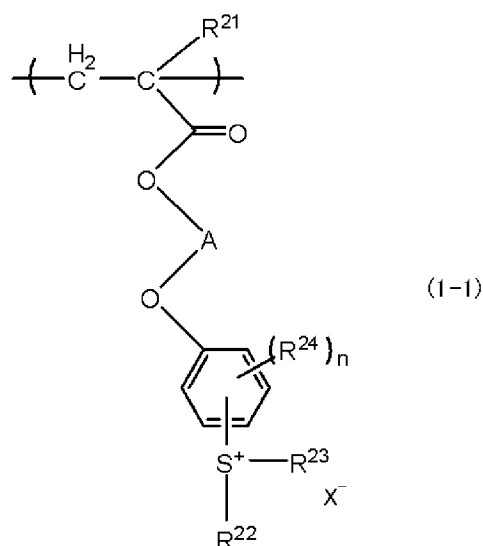
[化7]



〔一般式（Q－１）において、 R^{17} は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^{18} は相互に独立に、炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基若しくはそれから誘導される基を示すか、又は、いずれか２つの R^{18} が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数４～２０の２価の脂環式炭化水素基若しくはそれから誘導される基を形成し、残りの１つの R^{18} が、炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、或いは、炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基若しくはそれから誘導される基を示す。〕

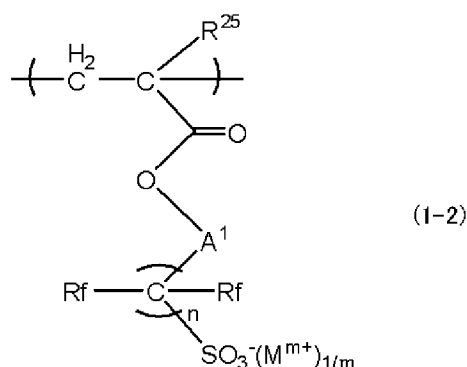
〔５〕前記一般式（１）で表される繰り返し単位が、下記一般式（１－１）で表される繰り返し単位、及び、下記一般式（１－２）で表される繰り返し単位のうちの少なくとも一方である前記〔１〕乃至〔４〕のうちのいずれかに記載の感放射線性樹脂組成物。

[化8]



〔一般式（１－１）において、 R^{21} は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} は相互に独立に、置換基を有してもよい炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基、又は置換基を有してもよい炭素数３～１０のアリール基を示す。 n は０～３の整数を示す。 A はメチレン基、炭素数２～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数３～１０のアリーレン基を示す。 X^- は S^+ の対イオンを示す。〕

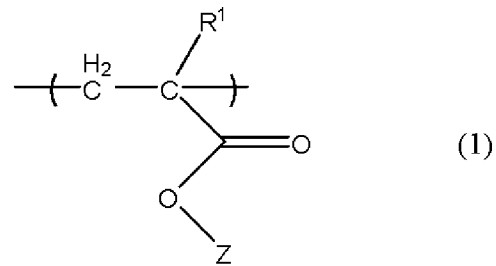
[化9]



〔一般式（１－２）において、 R^{25} は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^f はフッ素原子又は炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のパーフルオロアルキル基を示す。 A^1 は単結合又は２価の有機基を示し、 M^{m+} は金属イオン若しくはオニウム陽イオンを示す。 m は１～３の整数を示し、 n は１～８の整数を示す。〕

〔６〕下記一般式（１）で表される繰り返し単位と、フッ素原子を有する繰り返し単位（但し、下記一般式（１）で表される繰り返し単位を除く）とを含有しており、且つ側鎖に酸解離性基を有することを特徴とする重合体。

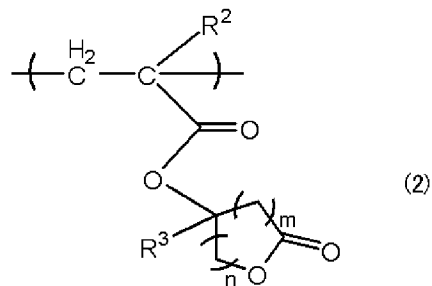
[化10]



〔一般式（１）において、 R^1 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 Z は光照射により酸を発生する構造を含有する基を示す。〕

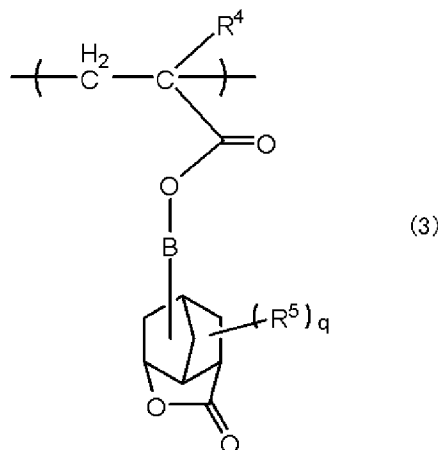
〔７〕下記一般式（２）で表される繰り返し単位、下記一般式（３）で表される繰り返し単位、及び、下記一般式（４）で表される繰り返し単位のうちの少なくとも１種を更に含有する前記〔６〕に記載の重合体。

[化11]



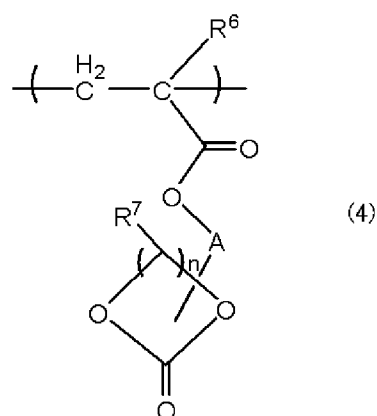
〔一般式（２）において、 R^2 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^3 は炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表し、 m は１～３の整数、 n は１～３の整数を表す。〕

[化12]



〔一般式（３）において、 R^4 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^5 は水素原子、炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のフッ素化アルキル基、又は炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基を表し、 q は０～３の整数を表す。Ｂは単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、炭素数１～３０の２価の鎖状炭化水素基、炭素数３～３０の２価の脂環式炭化水素基、炭素数が６～３０の２価の芳香族炭化水素基、又はこれらを組み合わせた２価の基を表す。〕

[化13]



〔一般式（４）において、 R^6 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^7 は相互に独立して、水素原子、炭素数１～５の鎖状炭化水素基を示し、 A は単結合、炭素数が１～３０である２価若しくは３価の鎖状炭

化水素基、炭素数が3～30である2価若しくは3価の脂環式炭化水素基、又は炭素数が6～30である2価若しくは3価の芳香族炭化水素基を示し、Aが3価の場合、Aに含まれる炭素原子と環状炭酸エステルを構成する炭素原子とが結合されて、環構造が形成される。nは2～4の整数を表す。]

[8] (1) 前記[1]乃至[5]のいずれかに記載の感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にフォトレジスト膜を形成する工程と、

(2) 前記フォトレジスト膜を液浸露光する工程と、

(3) 液浸露光されたフォトレジスト膜を現象し、レジストパターンを形成する工程と、を備えることを特徴とするレジストパターン形成方法。

発明の効果

[0010] 本発明の特定の重合体含有する感放射線性樹脂組成物を用いれば、感度、LWR、現像欠陥等のレジスト基本性能に優れており、得られるパターン形状が良好であり、焦点深度に優れ、液浸露光時に接触する液浸露光用液体への溶出物の量が少なく、液浸露光用液体との後退接触角が大きく、且つ微細なレジストパターンを高精度に形成することができる。更には、撥水性にも優れ高い後退接触角を有するため、レジスト膜の上面に保護膜を形成することなく、レジストパターンを形成する液浸露光プロセスに好適に用いることができる。そのため、今後微細化するリソグラフィにおいて、好適に働くと考えられる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の感放射線性樹脂組成物により形成した塗膜の溶出量の測定において、超純水が漏れないようにシリコンゴムシート状に8インチシリコンウェハを載せる状態を模式的に示す説明図である。

[図2]本発明の感放射線性樹脂組成物により形成した塗膜の溶出量の測定状態における断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を詳細に説明する。尚、本明細書において、「(メタ)アクリル」とは、「アクリル」、「メタクリル」のどちらか一方或いは両方を示

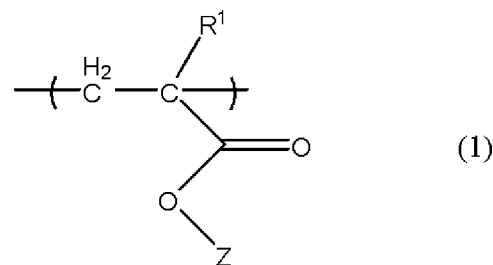
す。

[0013] 本発明における感放射線性樹脂組成物は、(A)重合体と、(B)溶剤と、を含有するものである。この樹脂組成物は、波長193nmにおける屈折率が空気よりも高い液浸露光用液体（例えば、水等）をレンズとレジスト被膜との間に介して放射線照射する液浸露光を含むレジストパターン形成方法において、前記レジスト被膜を形成するために好適に用いられる。

[0014] <(A)重合体>

本発明における重合体〔以下、「重合体(A)」ともいう。〕は、下記一般式(1)で表される繰返し単位〔以下、「繰返し単位(1)」ともいう。〕と、フッ素原子を有する繰返し単位〔但し、繰返し単位(1)を除く〕と、を含有しており、且つ側鎖に酸解離性基を有するものである。

[0015] [化14]



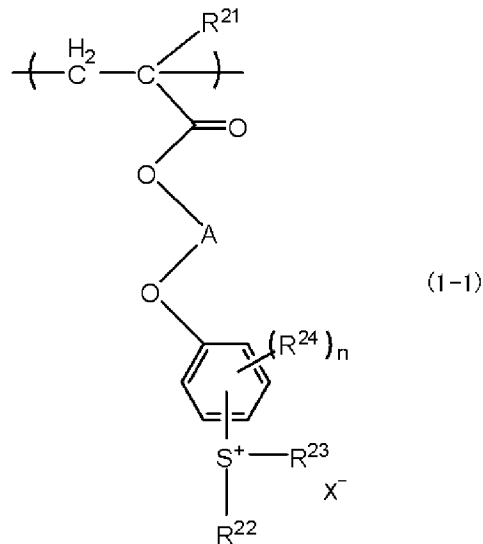
〔一般式(1)において、R¹は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、Zは光照射により酸を発生する構造を含有する基を示す。〕

[0016] 前記一般式(1)におけるZは、光照射により酸を発生する構造を含有する基を示しており、具体的には、例えば、オニウム塩を含有する基、ハロゲン含有する基、ジアゾケトン構造を有する基、スルホン構造を含有する基、スルホン酸構造を有する基等を挙げることができる。

[0017] また、前記繰返し単位(1)は、下記一般式(1-1)で表される繰返し単位〔以下、「繰返し単位(1-1)」ともいう。〕、及び下記一般式(1-2)で表される繰返し単位〔以下、「繰返し単位(1-2)」ともいう。〕のうちの少なくとも一方であることが好ましい。

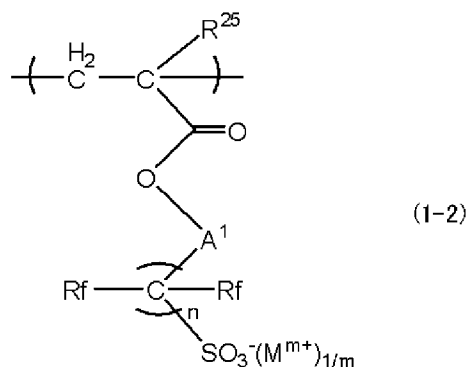
[0018]

[化15]



〔一般式（１－１）において、 R^{21} は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} は相互に独立に、置換基を有してもよい炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基、又は置換基を有してもよい炭素数３～１０のアリール基を示す。 n は０～３の整数を示す。 A はメチレン基、炭素数２～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数３～１０のアリーレン基を示す。 X^- は S^+ の対イオンを示す。〕

[0019] [化16]



〔一般式（１－２）において、 R^{25} は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 Rf はフッ素原子又は炭素数１～１０の直鎖状若しくは

分岐状のパーフルオロアルキル基を示す。A¹は単結合又は2価の有機基を示し、M^{m+}は金属イオン若しくはオニウム陽イオンを示す。mは1～3の整数を示し、nは1～8の整数を示す。]

[0020] 前記一般式(1-1)におけるR²²、R²³及びR²⁴の置換基を有してもよい炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐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、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、トリフルオロメチル基が挙げられる。尚、このアルキル基は、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。即ち、ハロアルキル基であってもよい。

[0021] また、前記R²²、R²³及びR²⁴の置換基を有してもよい炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基としては、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、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基等が挙げられる。尚、このアルコキシル基は、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

[0022] 更に、前記R²²、R²³及びR²⁴の置換基を有してもよい炭素数3～10のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。尚、このアリール基は、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

[0023] 前記一般式(1-1)におけるR²²及びR²³は、それぞれ、上述した1価の有機基(アルキル基、アルコキシル基及びアリール基)のなかでも、化合物としての安定性に優れるという観点から、フェニル基、ナフチル基であることが好ましい。

また、前記一般式(1-1)におけるR²⁴は、上述した1価の有機基のなかでも、メトキシ基等のアルコキシル基であることが好ましい。

尚、一般式(1-1)におけるnは、0であることが好ましい。

[0024] また、前記一般式（1-1）におけるAは、炭素数が10以下の2価の有機基（メチレン基、アルキレン基又はアリーレン基）であり、この炭素数が10を超える場合には、十分なエッチング耐性が得られないおそれがある。

[0025] 前記Aにおける炭素数2～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、1,3-プロピレン基若しくは1,2-プロピレン基等のプロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、1-メチル-1,3-プロピレン基、2-メチル-1,3-プロピレン基、2-メチル-1,2-プロピレン基、1-メチル-1,4-ブチレン基、2-メチル-1,4-ブチレン基等が挙げられる。

また、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基等が挙げられる。

これらのなかでも、化合物としての安定性に優れるという観点から、エチレン基、プロピレン基等が好ましい。

[0026] また、前記Aにおける炭素数3～10のアリーレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

[0027] 前記一般式（1-1）におけるX⁻はS⁺の対イオンを示しており、例えば、スルホネートイオン、カルボキシレートイオン、ハロゲンイオン、BF₄⁻イオン、PF₆⁻イオン、テトラアリールボロニウムイオン等が挙げられる。

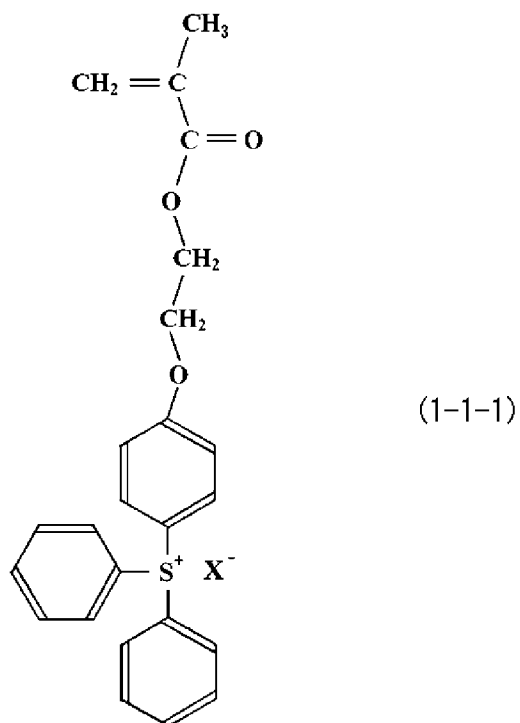
前記スルホネートイオン及びカルボキシレートイオンとしては、それぞれ、アルキル基、アリール基、アラルキル基、脂環式アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基、ハロゲン置換アラルキル基、酸素原子置換脂環式アルキル基又はハロゲン置換脂環式アルキル基を含むものが好ましい。尚、置換基としてのハロゲンは、フッ素原子が好ましい。

また、前記ハロゲンイオンとしては、塩化物イオン、臭化物イオンが好ましい。

更に、前記テトラアリールボロニウムイオンとしては、BPh₄⁻、B〔C₆H₄（CF₃）₂〕₄⁻イオンが好ましい。

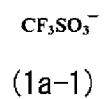
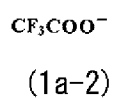
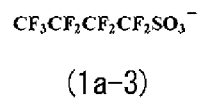
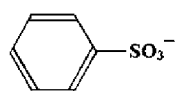
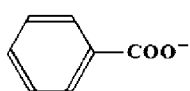
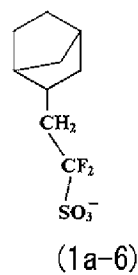
[0028] ここで、前記繰り返し単位（１－１）を与える好ましい単量体としては、以下に示す（１－１－１）等が挙げられる。

[0029] [化17]



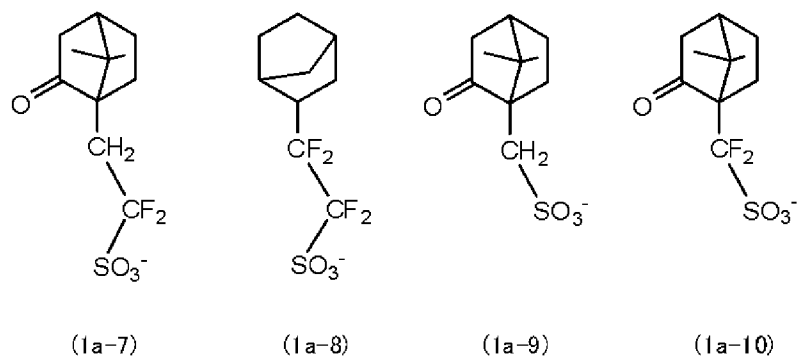
[0030] また、前記式（１－１－１）における具体的な X^- としては、以下に示す（１a-1）～（１a-26）等が挙げられる。

[0031] [化18]

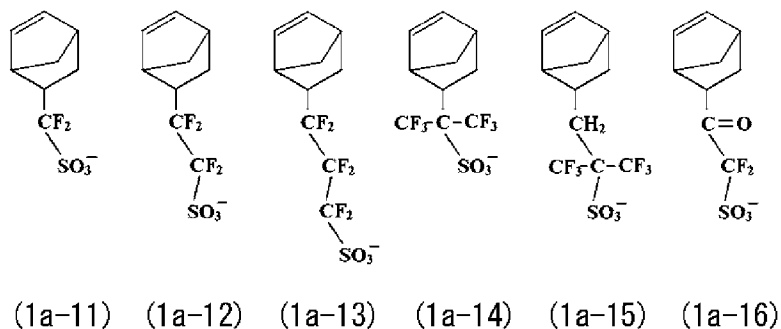


[0032]

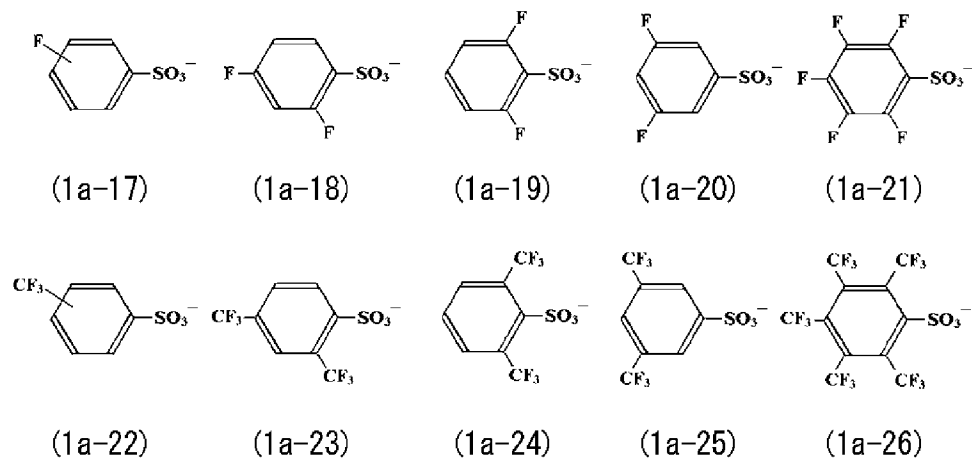
[化19]



[0033] [化20]



[0034] [化21]



[0035] 前記一般式 (1-2) における R f の炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐状のパーフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、ウンデカフルオロペンチル基、トリデカフルオロヘキシル基、ペンタデカフルオロヘプチル基、ヘプタデカフルオロオクチル基、ノナデカフルオロノニル基

、ヘンエイコサデシル基等の直鎖状パーフルオロアルキル基、（１－トリフルオロメチル）テトラフルオロエチル基、（１－トリフルオロメチル）ヘキサフルオロプロピル基、１，１－ビストリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル基等の分岐したパーフルオロアルキル基等を挙げることができる。

[0036] また、前記 R_f は、優れた解像度を得ることができるという観点から、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であることが好ましい。

尚、式（１－２）中、２つの R_f は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0037] また、前記一般式（１－２）における n は１～８の整数であり、好ましくは１又は２である。

[0038] 前記一般式（１－２）における A^1 の２価の有機基としては、例えば、２価の炭化水素基、－ CO －基、－ SO_2 －基等が挙げられる。

前記２価の炭化水素基としては、鎖状又は環状の炭化水素基を挙げることができ、好ましい例としては、例えば、メチレン基、エチレン基、１，３－プロピレン基若しくは１，２－プロピレン基等のプロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、トリデカメチレン基、テトラデカメチレン基、ペンタデカメチレン基、ヘキサデカメチレン基、ヘプタデカメチレン基、オクタデカメチレン基、ノナデカメチレン基、インサレン基、１－メチル－１，３－プロピレン基、２－メチル－１，３－プロピレン基、２－メチル－１，２－プロピレン基、１－メチル－１，４－ブチレン基、２－メチル－１，４－ブチレン基、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、又は、２－プロピリデン基等の飽和鎖状炭化水素基、１，３－シクロブチレン基などのシクロブチレン基、１，３－シクロペンチレン基などのシクロペンチレン基、１，４－シクロヘキシレン基等のシクロヘキシレン基、１，５－シクロオクチレン基等のシクロオクチレン基等の炭素数３～１０のシクロアルキレン基などの単

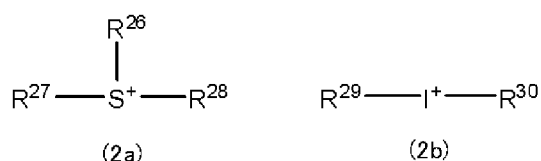
環式炭化水素環基、1, 4-ノルボルニレン基若しくは2, 5-ノルボルニレン基等のノルボルニレン基、1, 5-アダマンチレン基、2, 6-アダマンチレン基等のアダマンチレン基等の2～4環式の炭素数4～30の炭化水素環基等の架橋環式炭化水素環基等が挙げられる。

[0039] 特に、前記A¹は、単結合であるか、-C O-基、メチレン基、エチレン基、又はノルボルニレン基であることが好ましい。

[0040] 前記一般式(1-2)におけるM^{m+}の金属イオンとしては、ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属イオン、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属イオン、鉄イオン、アルミニウムイオン等が挙げられる。これらのなかでも、スルホン酸塩へ容易にイオン交換が行えるという観点から、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンが好ましい。

[0041] また、前記M^{m+}のオニウム陽イオンとしては、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、ジアゾニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ピリジニウムカチオン等のオニウムカチオンが挙げられる。これらのなかでも、下記一般式(2a)で表されるスルホニウムカチオン、下記一般式(2b)で表されるヨードニウムカチオンが好ましい。

[0042] [化22]



〔一般式(2a)において、R²⁶、R²⁷及びR²⁸は、相互に独立に置換若しくは非置換の炭素数1～10のアルキル基、又は置換若しくは非置換の炭素数4～18のアリール基を示すか、或いはR²⁶、R²⁷及びR²⁸のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成している。〕

〔一般式(2b)において、R²⁹及びR³⁰は、相互に独立に置換若しくは非置換の炭素数1～10のアルキル基、又は置換若しくは非置換の炭素数4～18のアリール基を示すか、或いはR²⁹とR³⁰とが相互に結合して式中の

ヨウ素原子と共に環を形成している。]

- [0043] 前記一般式 (2 a) 及び (2 b) における $R^{26} \sim R^{30}$ の非置換の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基としては、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基が挙げられる。具体的には、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、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*i*-ペンチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、*n*-ヘキシル基、*i*-ヘキシル基、1, 1-ジメチルブチル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*i*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等が挙げられる。
- [0044] また、前記 $R^{26} \sim R^{30}$ の置換の炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、上述の非置換のアルキル基における少なくとも 1 つの水素原子を、アリール基、直鎖状、分岐状若しくは環状のアルケニル基、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子等のヘテロ原子を含む基等により置換したものを挙げることができる。具体的には、例えば、ベンジル基、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、フェノキシメチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、アセチルメチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、2-フルオロプロピル基、(トリフルオロアセチル)メチル基、(トリクロロアセチル)メチル基、(ペンタフルオロベンゾイル)メチル基、アミノメチル基、(シクロヘキシルアミノ)メチル基、(トリメチルシリル)メチル基、2-フェニルエチル基、2-アミノエチル基、3-フェニルプロピル基等が挙げられる。
- [0045] 一般式 (2 a) 及び (2 b) における $R^{26} \sim R^{30}$ の非置換の炭素数 4 ~ 18 のアリール基としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、1-フェナントリル基、フラニル基、チオフェニル基等が挙げられる。
- [0046] また、前記 $R^{26} \sim R^{30}$ の置換の炭素数 4 ~ 18 のアリール基としては、上

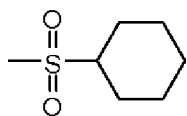
述の非置換のアリール基における少なくとも1つの水素原子を、直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子等のヘテロ原子を含む基等により置換したものを挙げることができる。具体的には、例えば、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、4-ヒドロキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、メシチル基、*o*-クメニル基、2, 3-キシリル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、4-フルオロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、4-ブロモフェニル基、4-ヨードフェニル基等が挙げられる。

[0047] 更に、前記 $R^{26} \sim R^{30}$ の置換の炭素数4～18のアリール基としては、上述の非置換のアリール基における少なくとも1つの水素原子を、ヘテロ原子を2つ以上有する基により置換したものも挙げることができる。ヘテロ原子を2つ以上有する基は特に限定されないが、 $-OSO_2-R_x$ 、及び、 $-SO_2-R_x$ (R_x は、各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、又はアリール基を示す。)のうちの少なくとも一方であることが好ましい。 R_x における置換基としては、好ましくはハロゲン原子が挙げられる。

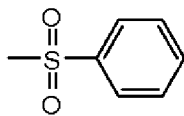
ヘテロ原子を2つ以上有する基の具体例としては、例えば、下記式(h1)～(h8)で表される構造の基等を挙げることができる。これらのなかでも、(h1)、(h2)で表される基が好ましい。

[0048]

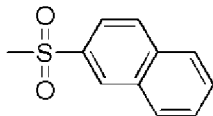
[化23]



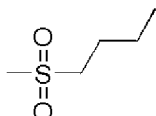
(h1)



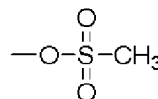
(h2)



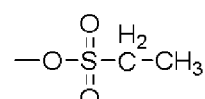
(h3)



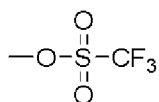
(h4)



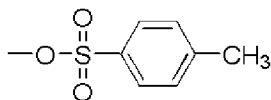
(h5)



(h6)



(h7)



(h8)

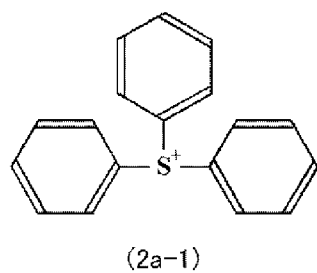
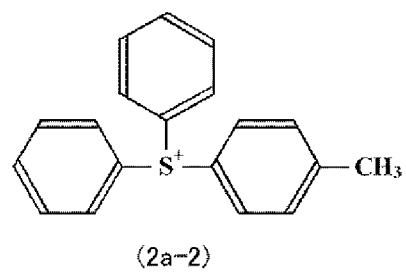
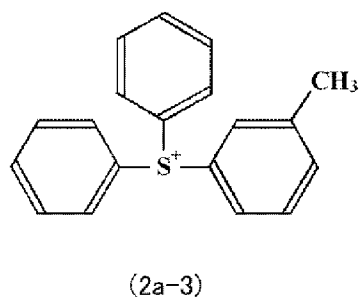
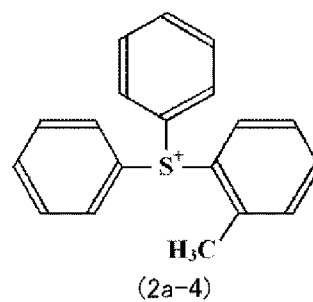
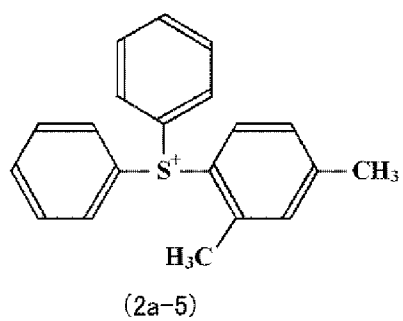
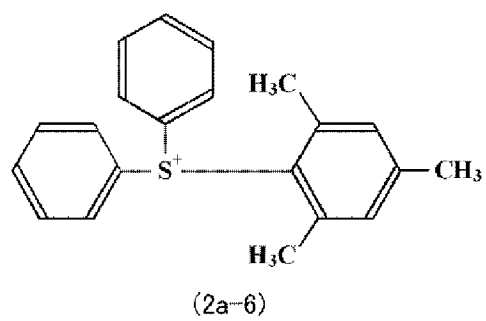
[0049] また、一般式（2 a）において、 R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に形成する環としては、例えば、5～7員の環構造等を挙げることができる。

更に、一般式（2 b）において、 R^{29} 及び R^{30} が相互に結合して式中のヨウ素原子と共に形成する環としては、例えば、5～7員の環構造等を挙げることができる。

[0050] また、前記一般式（2 a）で表されるスルホニウムカチオンの好ましい具体例（2 a-1）～（2 a-70）、及び一般式（2 b）で表されるヨードニウムカチオンの好ましい具体例（2 b-1）～（2 b-39）を以下に示す。

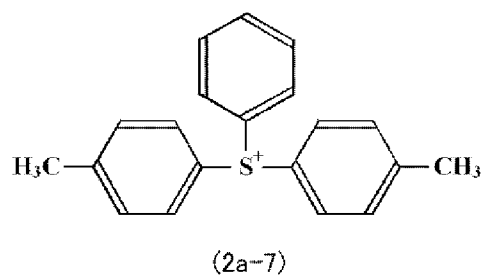
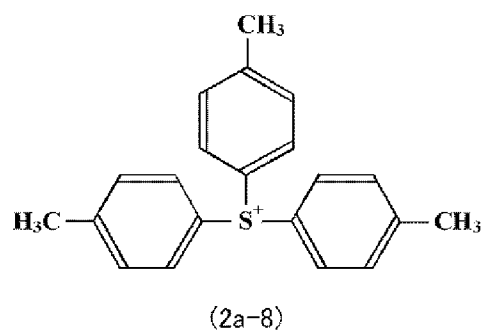
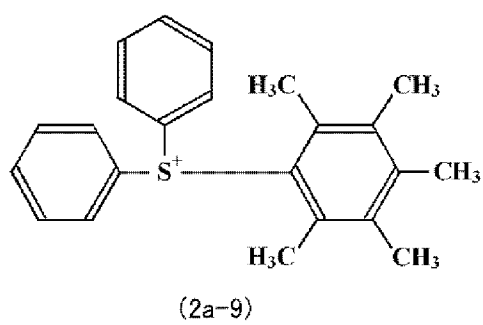
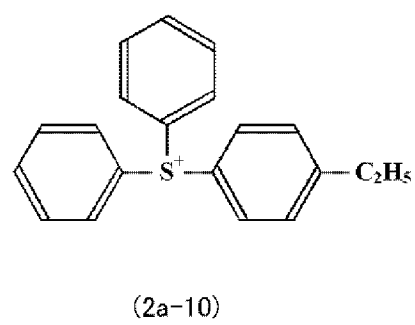
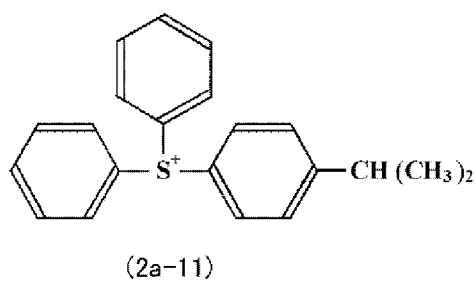
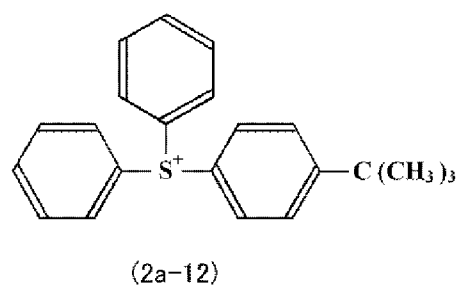
[0051]

[化24]



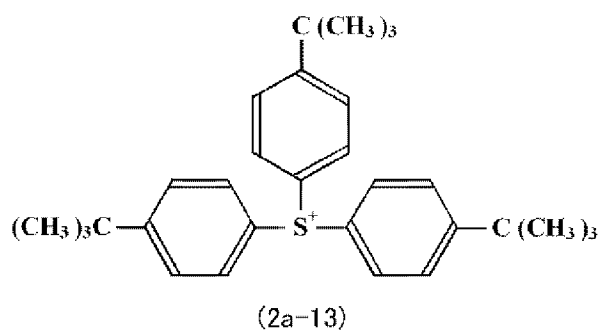
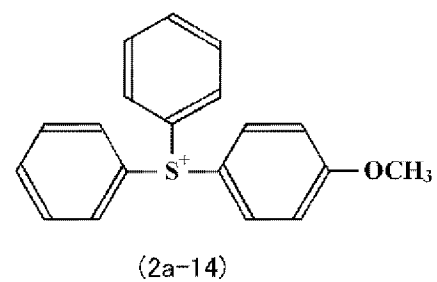
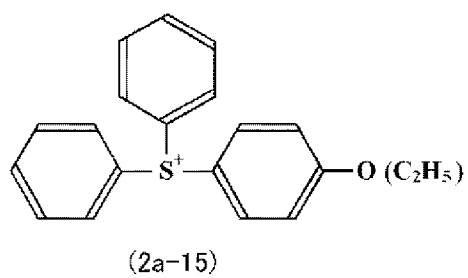
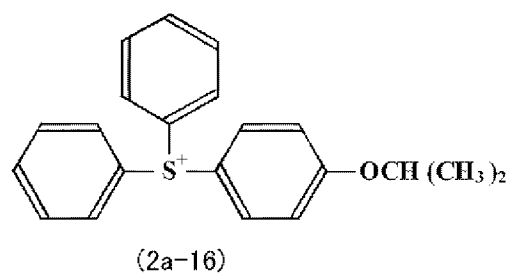
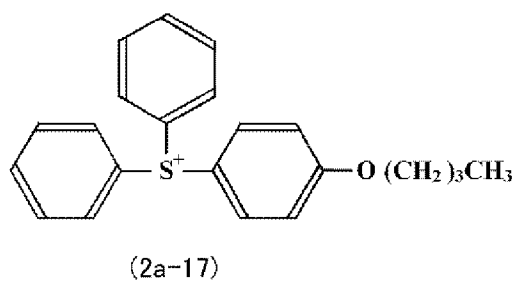
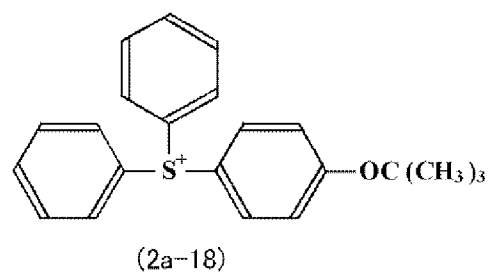
[0052]

[化25]



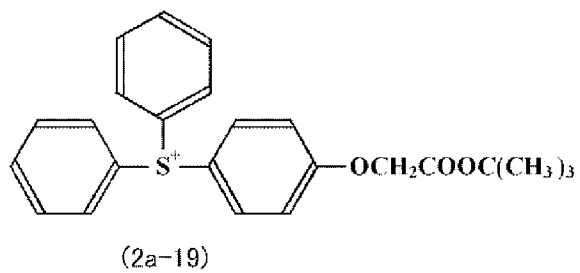
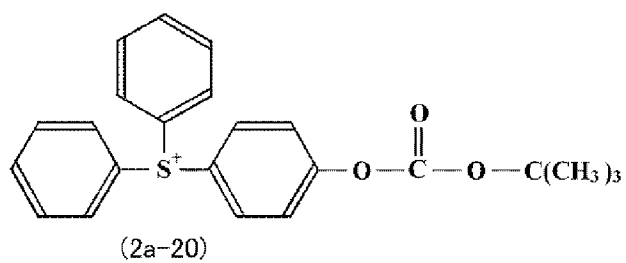
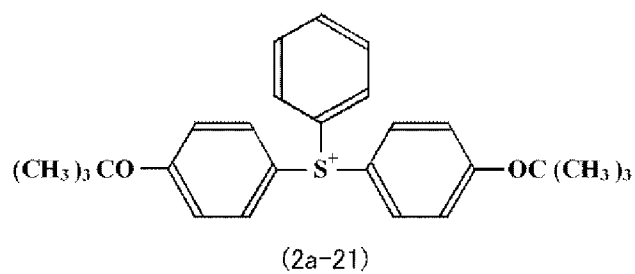
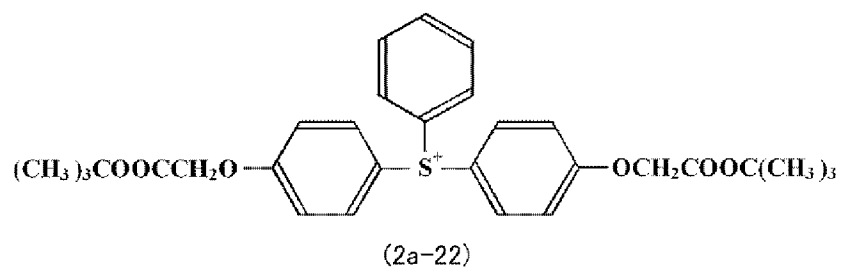
[0053]

[化26]



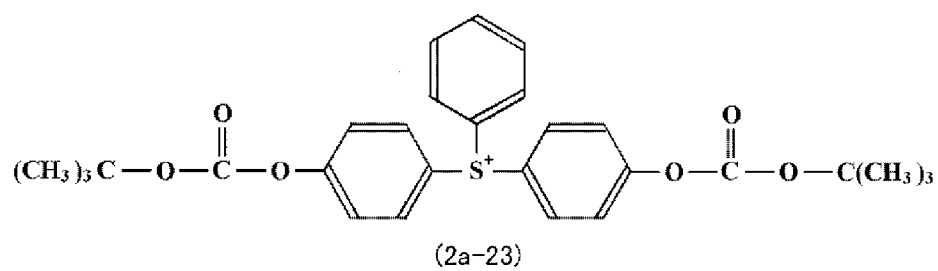
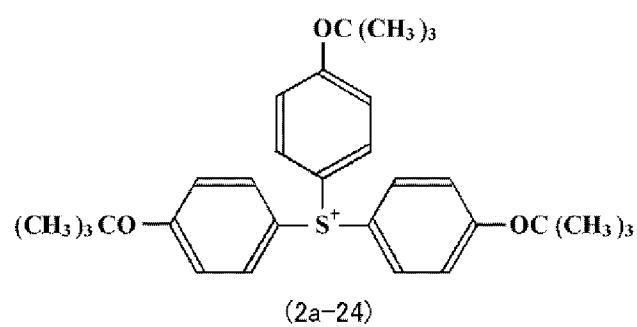
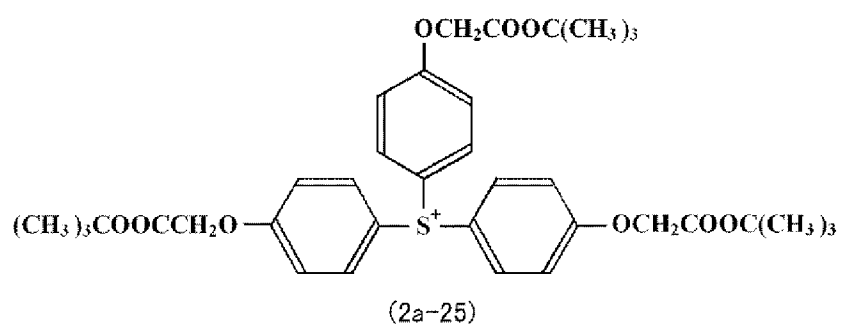
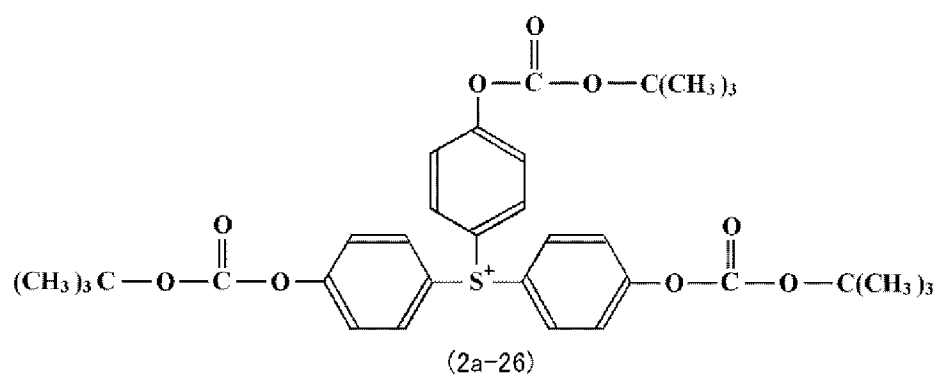
[0054]

[化27]



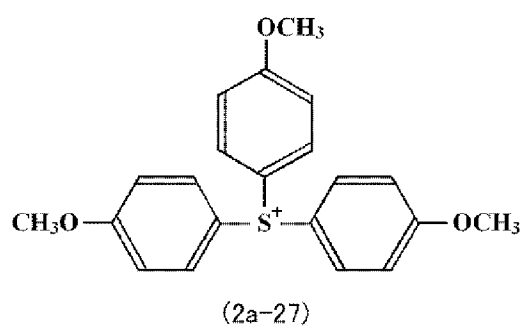
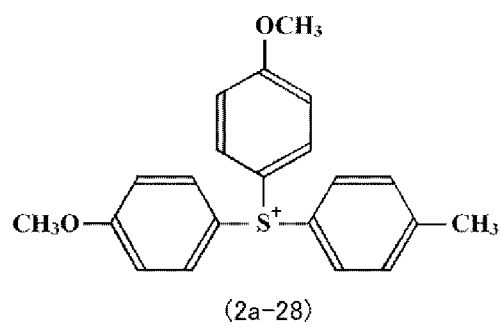
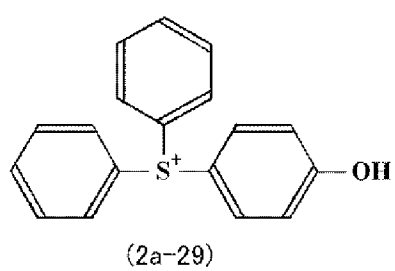
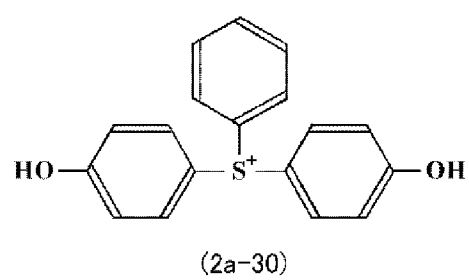
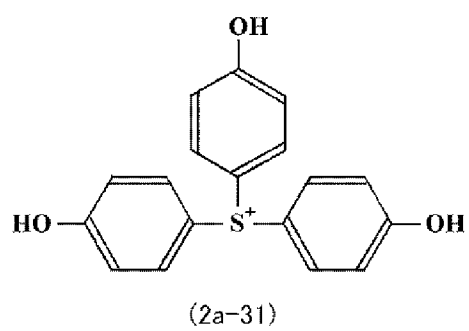
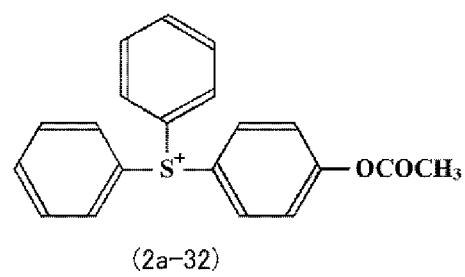
[0055]

[化28]



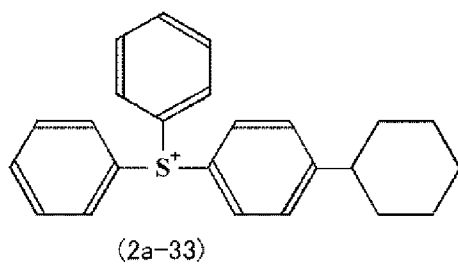
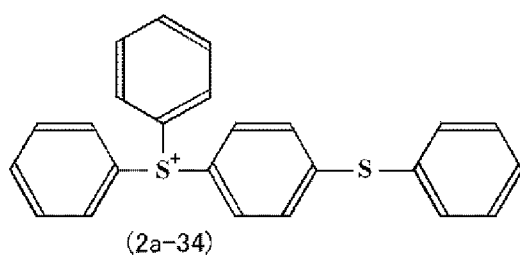
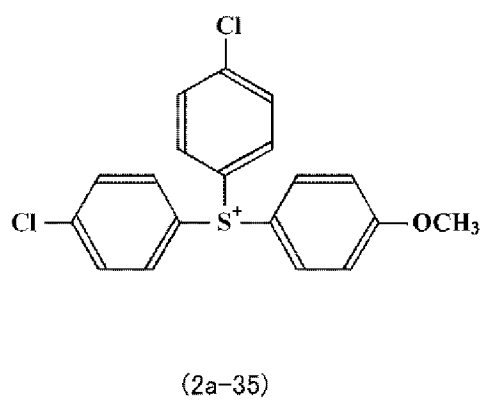
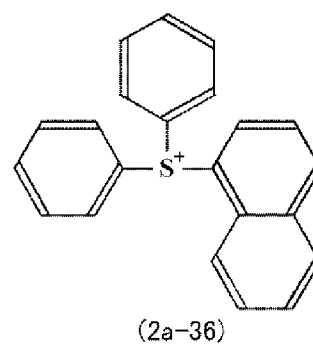
[0056]

[化29]



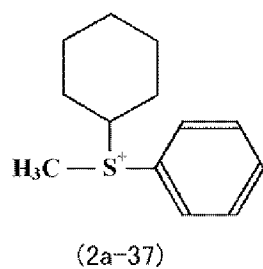
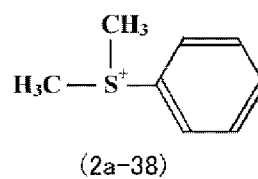
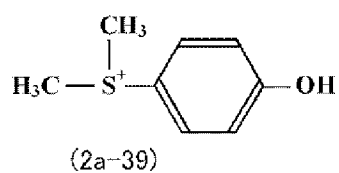
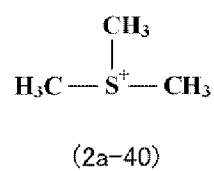
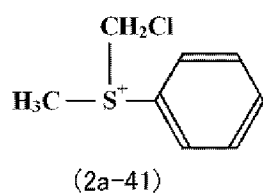
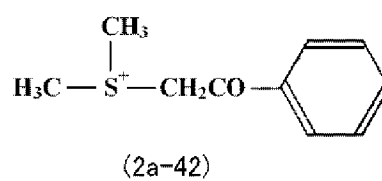
[0057]

[化30]

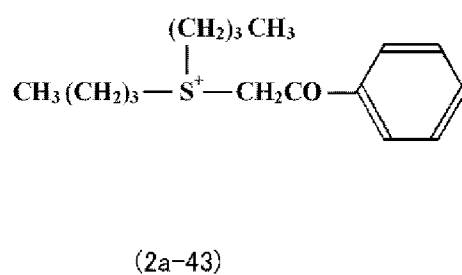
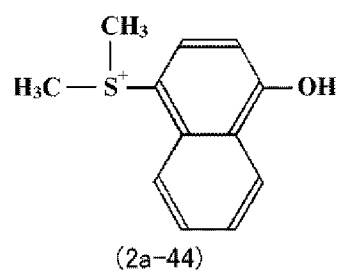
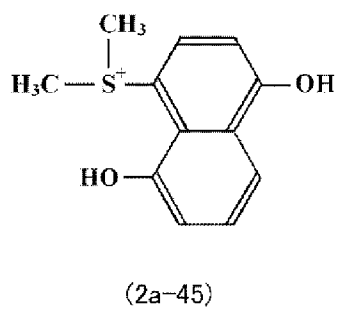
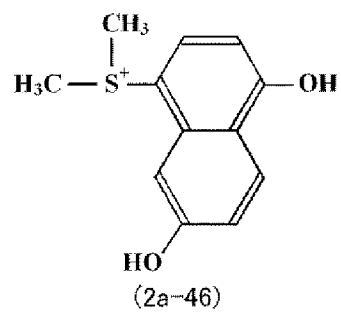


[0058]

[化31]

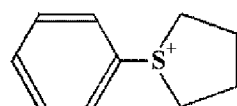


[0059] [化32]

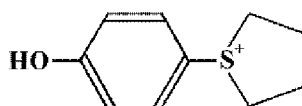


[0060]

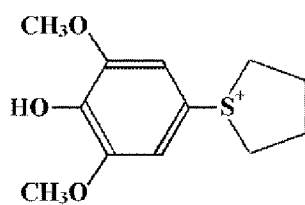
[化33]



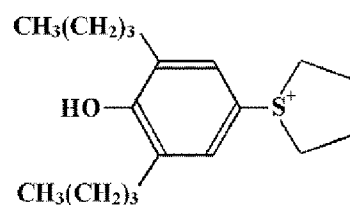
(2a-47)



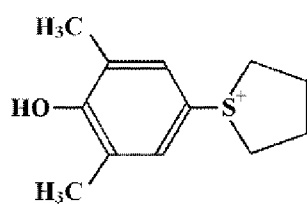
(2a-48)



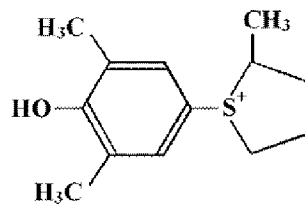
(2a-49)



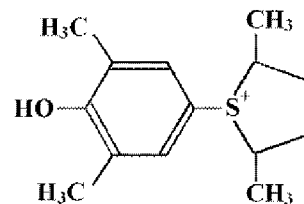
(2a-50)



(2a-51)



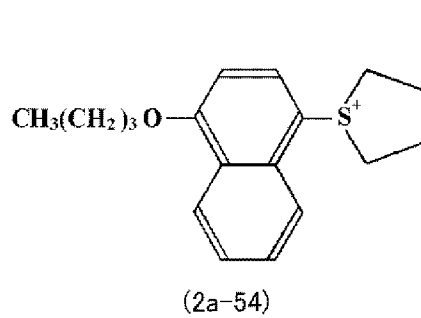
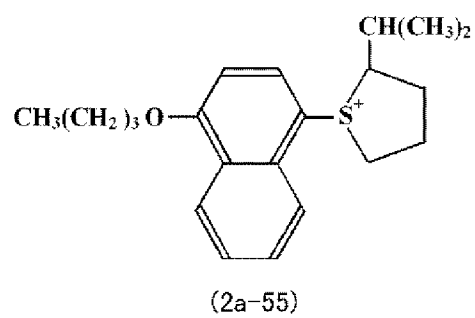
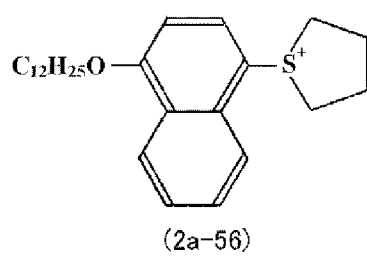
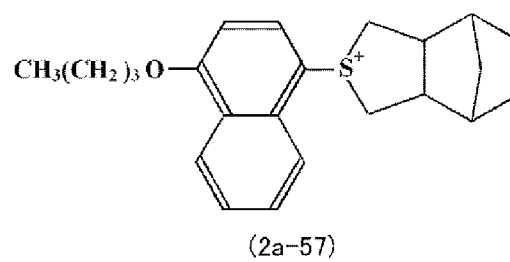
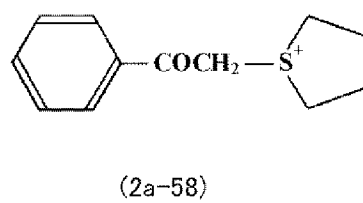
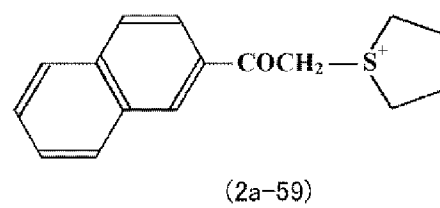
(2a-52)



(2a-53)

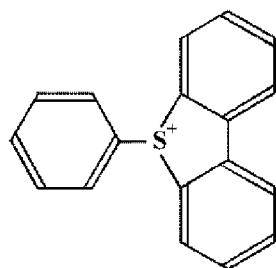
[0061]

[化34]

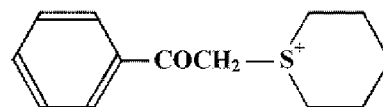


[0062]

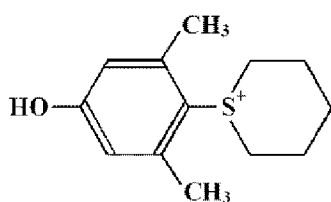
[化35]



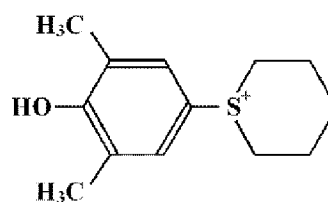
(2a-60)



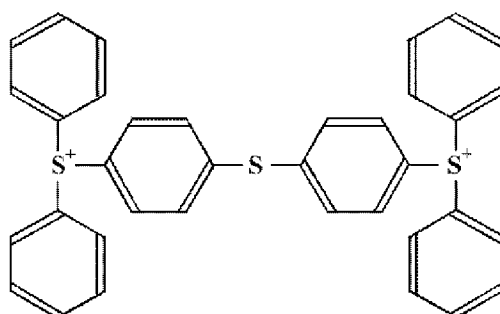
(2a-61)



(2a-62)



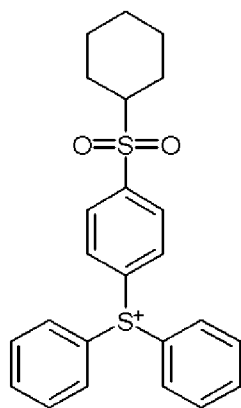
(2a-63)



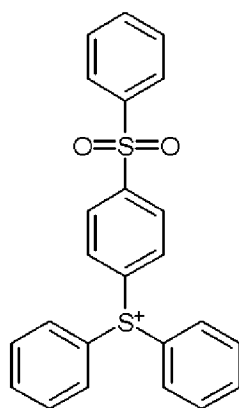
(2a-64)

[0063]

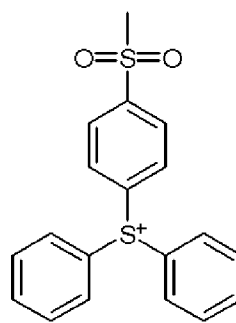
[化36]



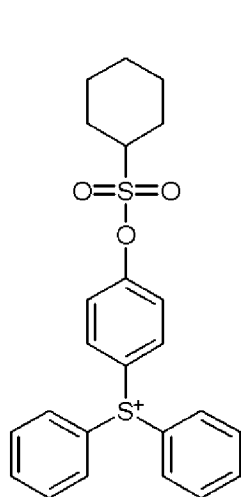
(2a-65)



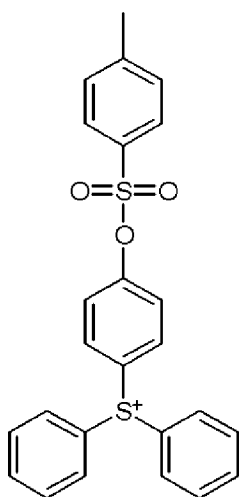
(2a-66)



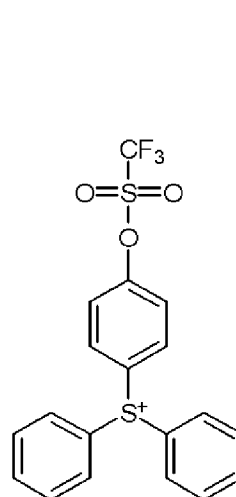
(2a-67)



(2a-68)



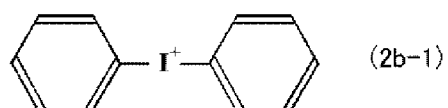
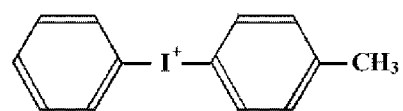
(2a-69)



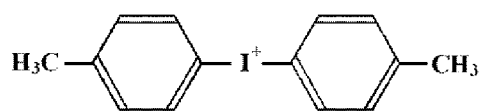
(2a-70)

[0064]

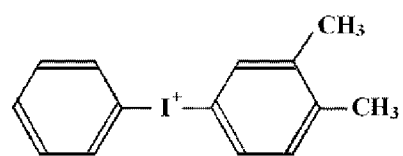
[化37]



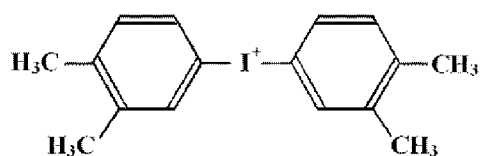
(2b-2)



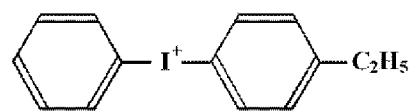
(2b-3)



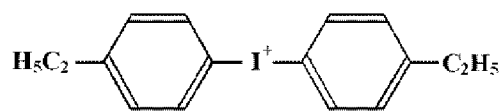
(2b-4)



(2b-5)



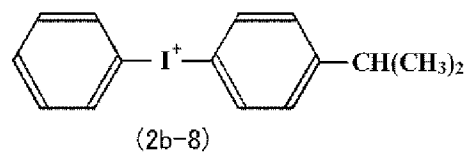
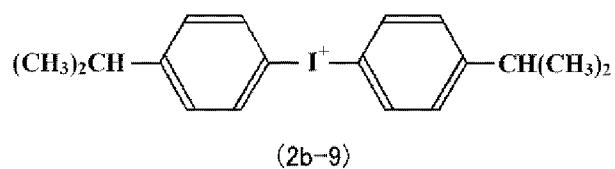
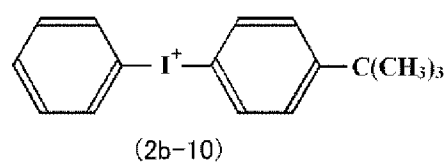
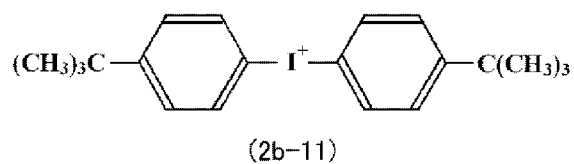
(2b-6)



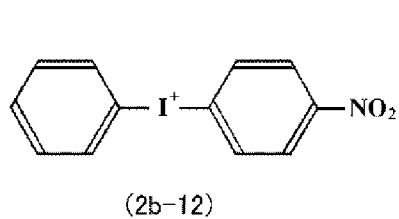
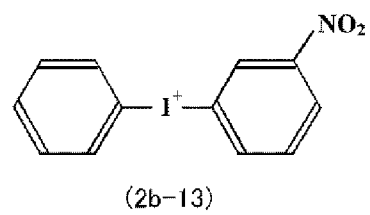
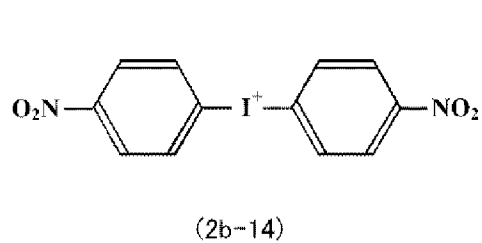
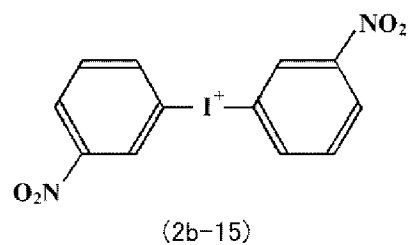
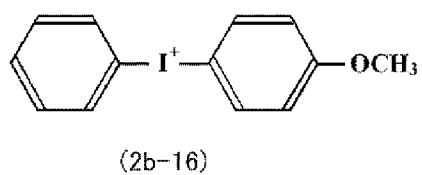
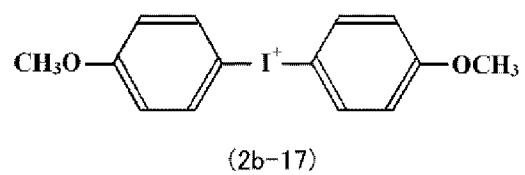
(2b-7)

[0065]

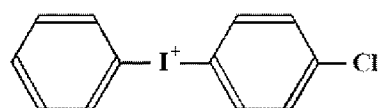
[化38]



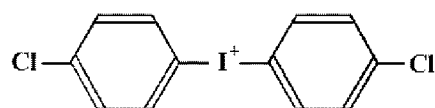
[0066] [化39]



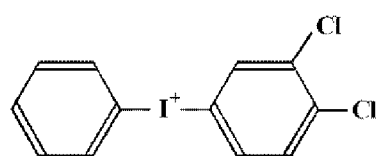
[0067] [化40]



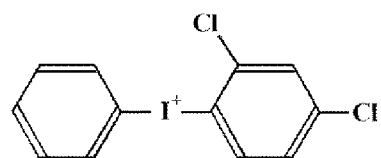
(2b-18)



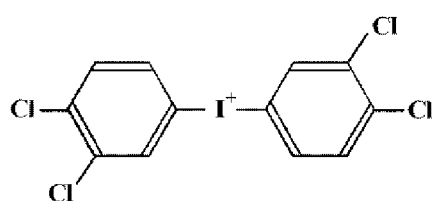
(2b-19)



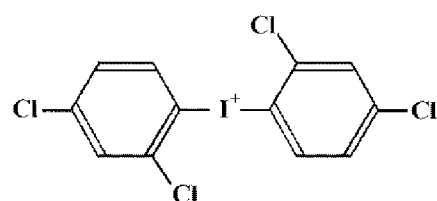
(2b-20)



(2b-21)

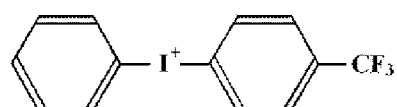


(2b-22)

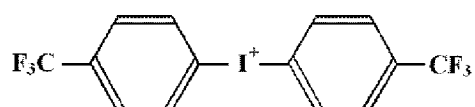


(2b-23)

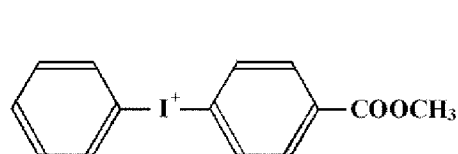
[0068] [化41]



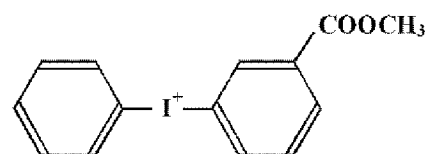
(2b-24)



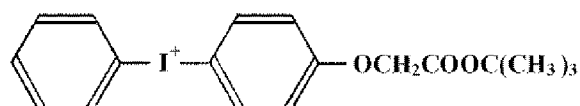
(2b-25)



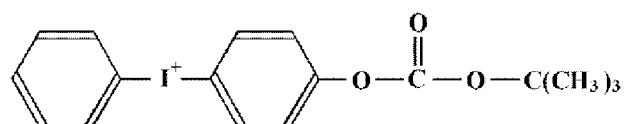
(2b-26)



(2b-27)

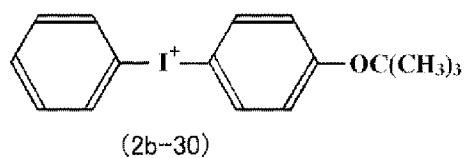
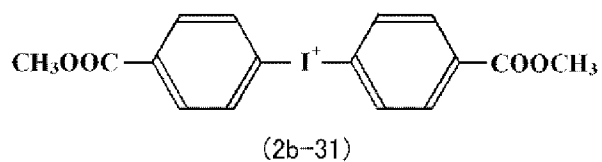


(2b-28)

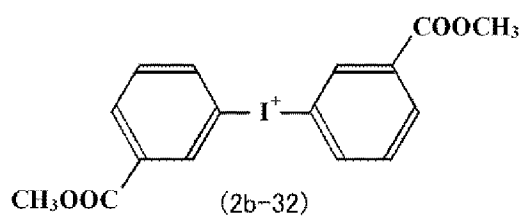
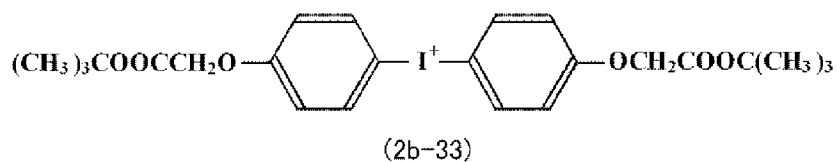


(2b-29)

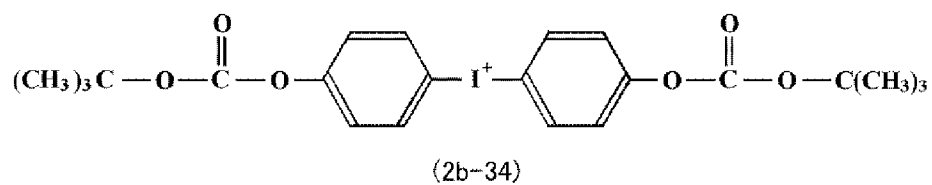
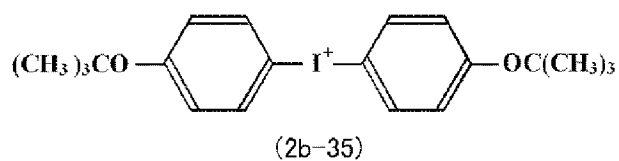
[0069] [化42]



[0070] [化43]

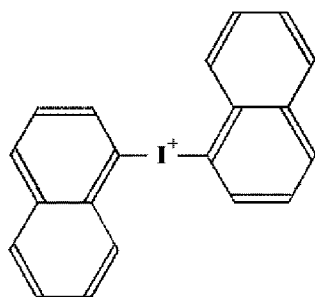


[0071] [化44]

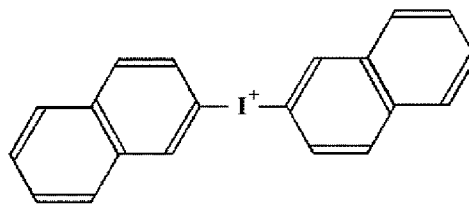


[0072]

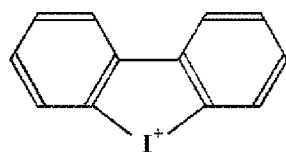
[化45]



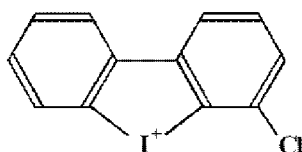
(2b-36)



(2b-37)



(2b-38)

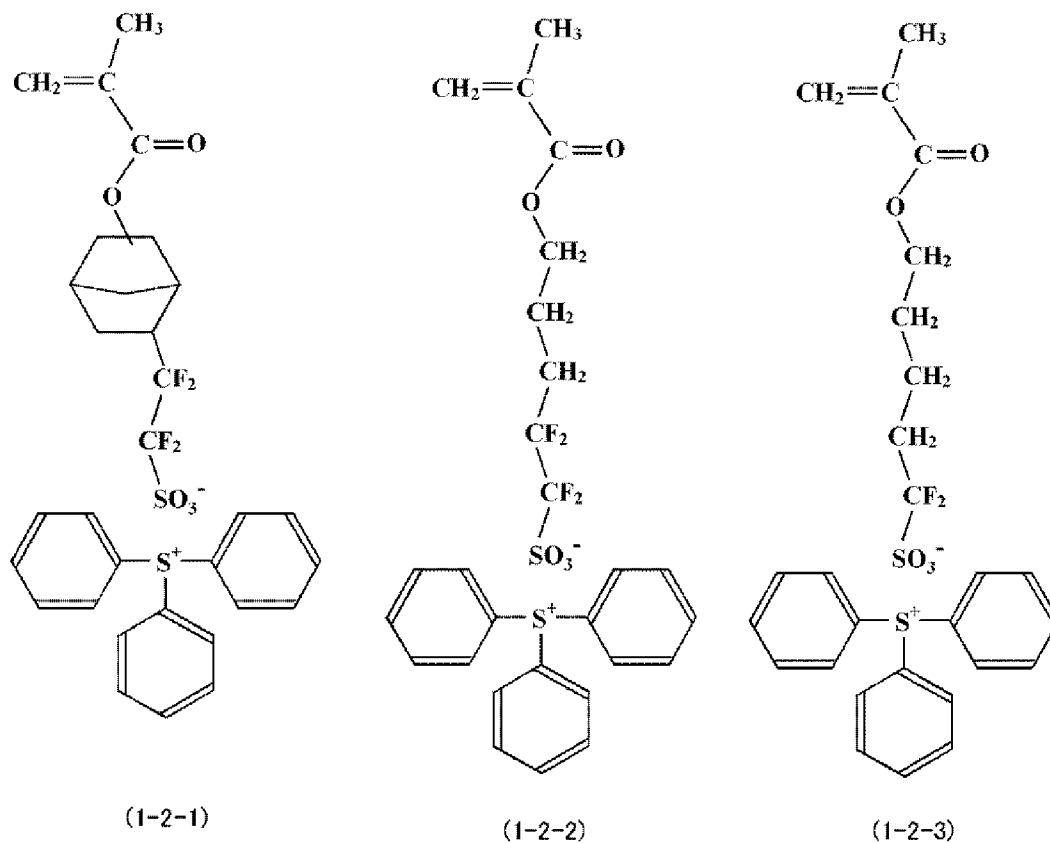


(2b-39)

[0073] ここで、前記繰り返し単位（１－２）を与える好ましい単量体としては、以下に示す（１－２－１）、（１－２－２）及び（１－２－３）等が挙げられる。

[0074]

[化46]



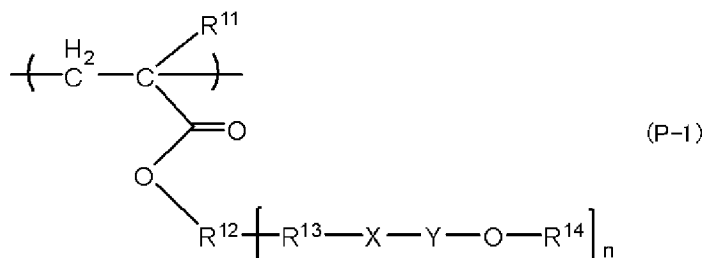
[0075] 尚、本発明における重合体（A）は、繰返し単位（1）を1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。

[0076] また、前記重合体（A）が含有する前記フッ素原子を有する繰返し単位〔以下、「フッ素原子含有繰返し単位」ともいう。〕としては、側鎖にフッ素原子と酸解離性基とを有する繰返し単位〔以下、「繰返し単位（P1）」ともいう。〕、及び、側鎖にフッ素原子を有し、且つ酸解離性基を有していない繰返し単位〔以下、「繰返し単位（P2）」ともいう。〕が挙げられる。

[0077] 前記繰返し単位（P1）は、側鎖にフッ素原子と酸解離性基とを有していれば、即ちフッ素原子及び酸解離性基の両方を備える側鎖を有していれば、特に限定されないが、例えば、下記一般式（P-1）で表される繰返し単位であることが好ましい。

[0078]

[化47]



〔一般式（P-1）において、 n は1～3の整数を示す。 R^{11} は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示し、 R^{12} は単結合、又は、炭素数1～10の（ $n+1$ ）価の直鎖状、分岐状又は環状の飽和若しくは不飽和炭化水素基を示し、 R^{13} は、単結合、又は、炭素数1～20の2価の直鎖状、分岐状又は環状の飽和若しくは不飽和炭化水素基を示す。 X はフッ素原子置換されたメチレン基、又は、炭素数2～20の直鎖状若しくは分岐状のフルオロアルキレン基を示し、 Y は単結合、又は ---CO--- を示す。 n が1である場合、 R^{14} は酸解離性基を示す。 n が2又は3である場合、 R^{14} は相互に独立に、水素原子又は酸解離性基を示し、且つ少なくとも1つの R^{14} は酸解離性基である。〕

[0079] 前記一般式（P-1）の R^{12} における、炭素数が1～10である2価（ $n=1$ の場合）の直鎖状又は分岐状の飽和若しくは不飽和炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基に由来する2価の炭化水素基等を挙げることができる。

[0080] また、前記一般式（P-1）の R^{12} における、2価（ $n=1$ の場合）の環状の飽和若しくは不飽和炭化水素基としては、炭素数3～10の脂環式炭化水素及び芳香族炭化水素に由来する基が挙げられる。

前記脂環式炭化水素としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン、ビスクロ〔2. 2. 2

] オクタン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、トリシクロ [3. 3. 1. 1^{3, 7}] デカン等のシクロアルカン類等を挙げることができる。

また、前記芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン等を挙げることができる。

[0081] 尚、前記 R¹²における炭化水素基は、上述の非置換の炭化水素基における少なくとも1つの水素原子を、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、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、ヒドロキシル基、シアノ基、炭素数1~10のヒドロキシアルキル基、カルボキシル基、酸素原子等の1種又は2種以上により置換された基であってもよい。

[0082] 尚、前記 R¹²が3価 (n=2の場合)、及び4価 (n=3の場合) である場合には、それぞれ、前記2価の炭化水素基から水素原子が1個脱離した基、及び前記2価の炭化水素基から水素原子が2個脱離した基等を挙げることができる。

[0083] 前記一般式 (P-1) の R¹³における、炭素数が1~20である2価の直鎖状又は分岐状飽和若しくは不飽和炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の炭素数1~20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基に由来する2価の炭化水素基等を挙げることができる。

[0084] また、前記一般式 (P-1) の R¹³における、2価の環状の飽和若しくは不飽和炭化水素基としては、炭素数3~20の脂環式炭化水素及び芳香族炭化水素に由来する基が挙げられる。

前記脂環式炭化水素としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、ビスシクロ [2. 2. 2] オクタン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、トリシクロ [3. 3

、 $1, 1^{3, 7}$ デカン、テトラシクロ $[6, 2, 1, 1^{3, 6}, 0^{2, 7}]$ ドデカン等のシクロアルカン類等を挙げることができる。

また、前記芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン等を挙げることができる。

[0085] 尚、前記 R^{13} における炭化水素基は、上述の非置換の炭化水素基における少なくとも1つの水素原子を、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、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、ヒドロキシル基、シアノ基、炭素数1~10のヒドロキシアルキル基、カルボキシル基、酸素原子等の1種又は2種以上により置換された基であってもよい。

[0086] また、一般式 (P-1) の *n* が2又は3である場合、前記 R^{13} は全て同一の基であってもよいし、一部又は全てが異なった基であってもよい。

[0087] 前記一般式 (P-1) の R^{14} における酸解離性基とは、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホン酸基等の酸性官能基中の水素原子を置換する基であって、酸の存在下で解離する基を意味する。

このような酸解離性基としては、例えば、*t*-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、(チオテトラヒドロピラニルスルファニル)メチル基、(チオテトラヒドロフラニルスルファニル)メチル基や、アルコキシ置換メチル基、アルキルスルファニル置換メチル基等を挙げることができる。

尚、アルコキシ置換メチル基におけるアルコキシル基(置換基)としては、炭素数1~4のアルコキシル基を挙げることができる。また、アルキルスルファニル置換メチル基におけるアルキル基(置換基)としては、炭素数1~4のアルキル基を挙げることができる。

[0088] 更に、前記酸解離性基としては、一般式 $[-C(R)_3]$ で表される基を挙げることができる〔尚、式中、3つのRは、相互に独立に、炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数4~20の1価の脂環式炭化水

素基若しくはそれから誘導される基を示すか、又は、いずれか2つのRが相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基若しくはそれから誘導される基を形成し、残りの1つのRが、炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基若しくはそれから誘導される基を示す。】。

[0089] 前記一般式 $[-C(R)_3]$ で表される酸解離性基における、Rの炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐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、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

前記Rの炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基等を挙げることができる。

また、この脂環式炭化水素基から誘導される基としては、上述の1価の脂環式炭化水素基を、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、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基等を挙げることができる。

これらのなかでも、Rの脂環式炭化水素基は、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン、シクロペンタン又はシクロヘキサンに由来する脂環族環からなる脂環式炭化水素基や、この脂環式炭化水素基を前記アルキル基で置換した基等が好ましい。

[0090] また、いずれか2つのRが相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子（酸素原子に結合している炭素原子）とともに形成する炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、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等を挙げることができる。

更に、Rが相互に結合して形成された2価の脂環式炭化水素基から誘導される基としては、上述の2価の脂環式炭化水素基を、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、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基等を挙げることができる。

これらのなかでも、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基や、この2価の脂環式炭化水素基を前記アルキル基で置換した基等が好ましい。

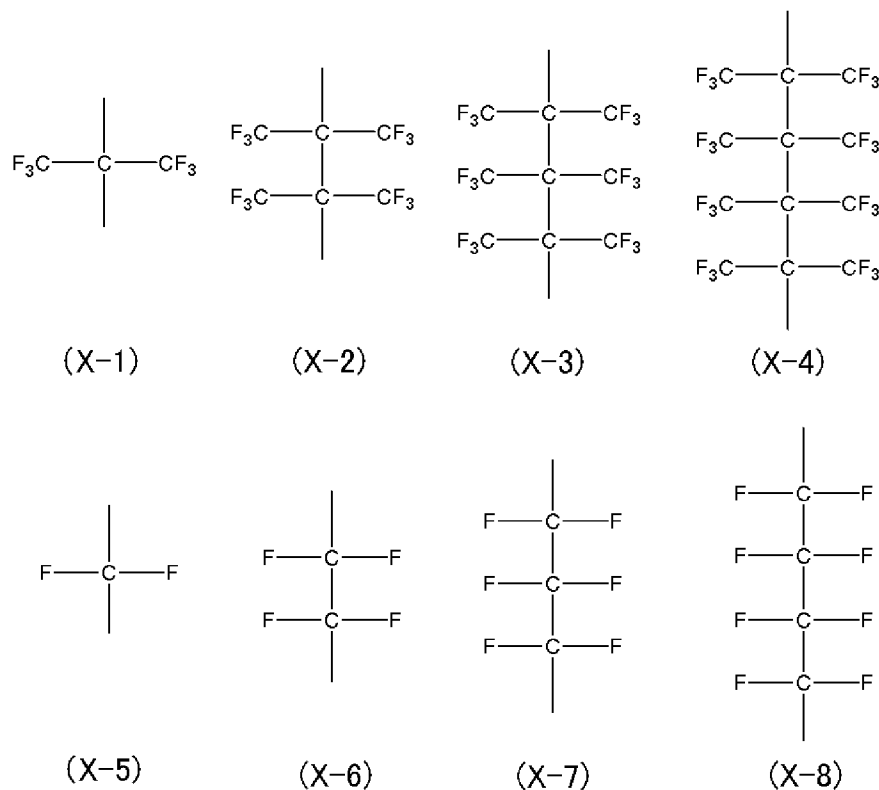
[0091] ここで、一般式 $[-C(R)_3]$ で表される酸解離性基の好ましい例としては、*t*-ブチル基、1-*n*-(1-エチル-1-メチル)プロピル基、1-*n*-(1, 1-ジメチル)プロピル基、1-*n*-(1, 1-ジメチル)ブチル基、1-*n*-(1, 1-ジメチル)ペンチル基、1-(1, 1-ジエチル)プロピル基、1-*n*-(1, 1-ジエチル)ブチル基、1-*n*-(1, 1-ジエチル)ペンチル基、1-(1-メチル)シクロペンチル基、1-(1-エチル)シクロペンチル基、1-(1-*n*-プロピル)シクロペンチル基、1-(1-*i*-プロピル)シクロペンチル基、1-(1-メチル)シクロヘキシル基、1-(1-エチル)シクロヘキシル基、1-(1-*n*-プロピル)シクロヘキシル基、1-(1-*i*-プロピル)シクロヘキシル基、1-{1-メチル-1-(2-ノルボニル)}エチル基、1-{1-メチル-1-(2-テトラシクロデカニル)}エチル基、1-{1-メチル-1-(1-アダマンチル)}エチル基、2-(2-メチル)ノルボニル基、2-(2-エチル)ノルボニル基、2-(2-*n*-プロピル)ノルボニル基、2-(2-*i*-プロピル)ノルボニル基、2-(2-メチル)テトラシクロデカニル基、2-(2-エチル)テトラシクロデカニル基、2-(2-*n*-プロピル)テトラシクロデカニル基、2-(2-*i*-プロピル)テトラシクロデカニル基、1-(1-メチル)アダマンチル基、1-(1-エチル)アダマンチル基、1-(1-*n*-プロピル)アダマンチル基、1-(1-*i*-プロピル)アダマンチル基や、これらの脂環族環からなる基を、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、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基等を挙げることができる。

[0092] また、これらの酸解離性基のなかでも、前記 $[-C(R)_3]$ で表される基、*t*-ブトキシカルボニル基、アルコキシ置換メチル基等が好ましい。特に、(1) ヒドロキシル基を保護する場合には、*t*-ブトキシカルボニル基、又はアルコキシ置換メチル基が好ましく、(2) カルボキシル基を保護する場合には、 $[-C(R)_3]$ で表される基が好ましい。

[0093] 前記一般式 (P-1) のXにおける、フッ素原子置換されたメチレン基、又は、炭素数2～20の直鎖状若しくは分岐状のフルオロアルキレン基としては、例えば、下記 (X-1) ～ (X-8) 等の構造を挙げることができる。

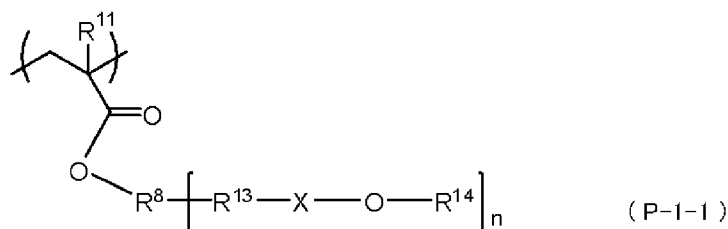
[0094] [化48]



[0095] 前記一般式 (P-1) で表される繰り返し単位としては、例えば、下記一

般式（P-1-1）で表される繰り返し単位を挙げることができる。

[0096] [化49]



〔一般式（P-1-1）において、 n は1～3の整数を示す。 R^{11} は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^{13} は、単結合、又は、炭素数1～20の2価の直鎖状、分岐状又は環状の飽和若しくは不飽和炭化水素基を示す。 X は、フッ素原子置換されたメチレン基、又は、炭素数2～20の直鎖状若しくは分岐状のフルオロアルキレン基を示す。 n が1である場合、 R^{14} は酸解離性基を示す。 n が2又は3である場合、 R^{14} は相互に独立に、水素原子又は酸解離性基を示し、且つ少なくとも1つの R^{14} は酸解離性基である。 R^8 は、炭素数3～10の $(n+1)$ 価の直鎖状、分岐状又は環状の飽和若しくは不飽和炭化水素基を示す。〕

[0097] 前記一般式（P-1-1）の R^{13} 、 R^{14} 及び X については、それぞれ、前記一般式（P-1）の R^{13} 、 R^{14} 及び X の説明をそのまま適用することができる。

[0098] 前記一般式（P-1-1）の R^8 における、炭素数が3～10である2価（ $n=1$ の場合）の直鎖状又は分岐状の飽和若しくは不飽和炭化水素基としては、例えば、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の炭素数3～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基に由来する2価の炭化水素基等を挙げることができる。

[0099] また、前記一般式（P-1-1）の R^8 における、2価（ $n=1$ の場合）の環状の飽和若しくは不飽和炭化水素基としては、炭素数3～10の脂環式炭化水素及び芳香族炭化水素に由来する基が挙げられる。

前記脂環式炭化水素としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン、ビスクロ [2. 2. 2] オクタン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、トリシクロ [3. 3. 1. 1^{3, 7}] デカン等のシクロアルカン類等を挙げることができる。

また、前記芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン等を挙げることができる。

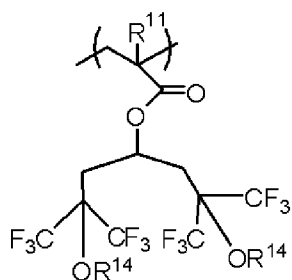
[0100] 尚、前記 R⁸における炭化水素基は、上述の非置換の炭化水素基における少なくとも1つの水素原子を、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、ヒドロキシル基、シアノ基、炭素数1~10のヒドロキシアルキル基、カルボキシル基、酸素原子等の1種又は2種以上により置換された基であってもよい。

[0101] 尚、前記 R⁸が3価 (n=2の場合)、及び4価 (n=3の場合) である場合には、それぞれ、前記2価の炭化水素基から水素原子が1個脱離した基、及び前記2価の炭化水素基から水素原子が2個脱離した基等を挙げることができる。

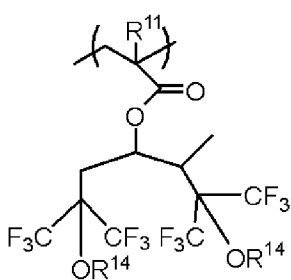
[0102] 前記一般式 (P-1-1) で表される繰返し単位のなかでも、下記一般式 (P-1-1a) ~ (P-1-1f) で表される繰返し単位等が好ましく、下記一般式 (P-1-1d-1) で表される繰返し単位が特に好ましい。

[0103]

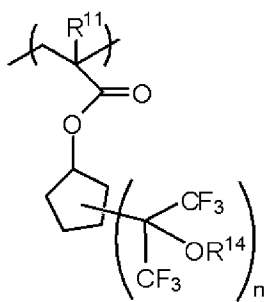
[化50]



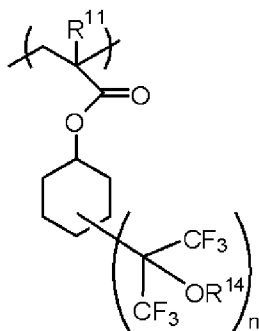
(P-1-1a)



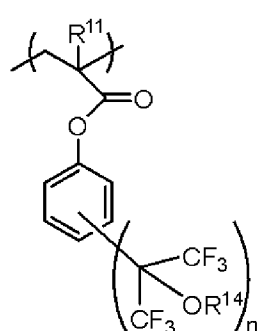
(P-1-1b)



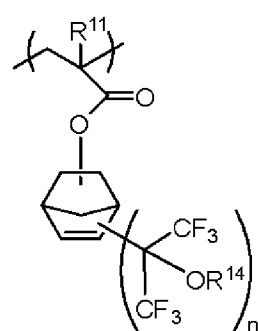
(P-1-1c)



(P-1-1d)



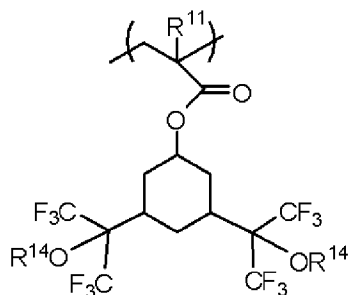
(P-1-1e)



(P-1-1f)

〔一般式 (P-1-1a) ~ (P-1-1f) において、 n は 1 ~ 3 の整数を示す。R¹¹ は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 n が 1 である場合、R¹⁴ は酸解離性基を示す。 n が 2 又は 3 である場合、R¹⁴ は相互に独立に、水素原子又は酸解離性基を示し、且つ少なくとも 1 つの R¹⁴ は酸解離性基である。〕

[0104] [化51]



(P-1-1d-1)

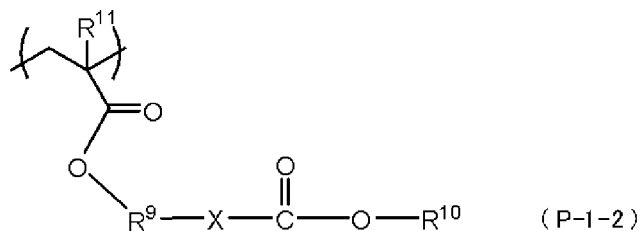
〔一般式 (P-1-1d-1) において、R¹⁴ は相互に独立に、水素原子又は酸解離性基を示し、且つ少なくとも 1 つの R¹⁴ は酸解離性基である。〕

[0105] 前記一般式 (P-1-1a) ~ (P-1-1f) 及び (P-1-1d-1)

）の R^{14} については、前記一般式（P-1）の R^{14} の説明をそのまま適用することができる。

[0106] また、前記一般式（P-1）で表される繰り返し単位としては、更に、下記一般式（P-1-2）で表される繰り返し単位を挙げることができる。

[0107] [化52]



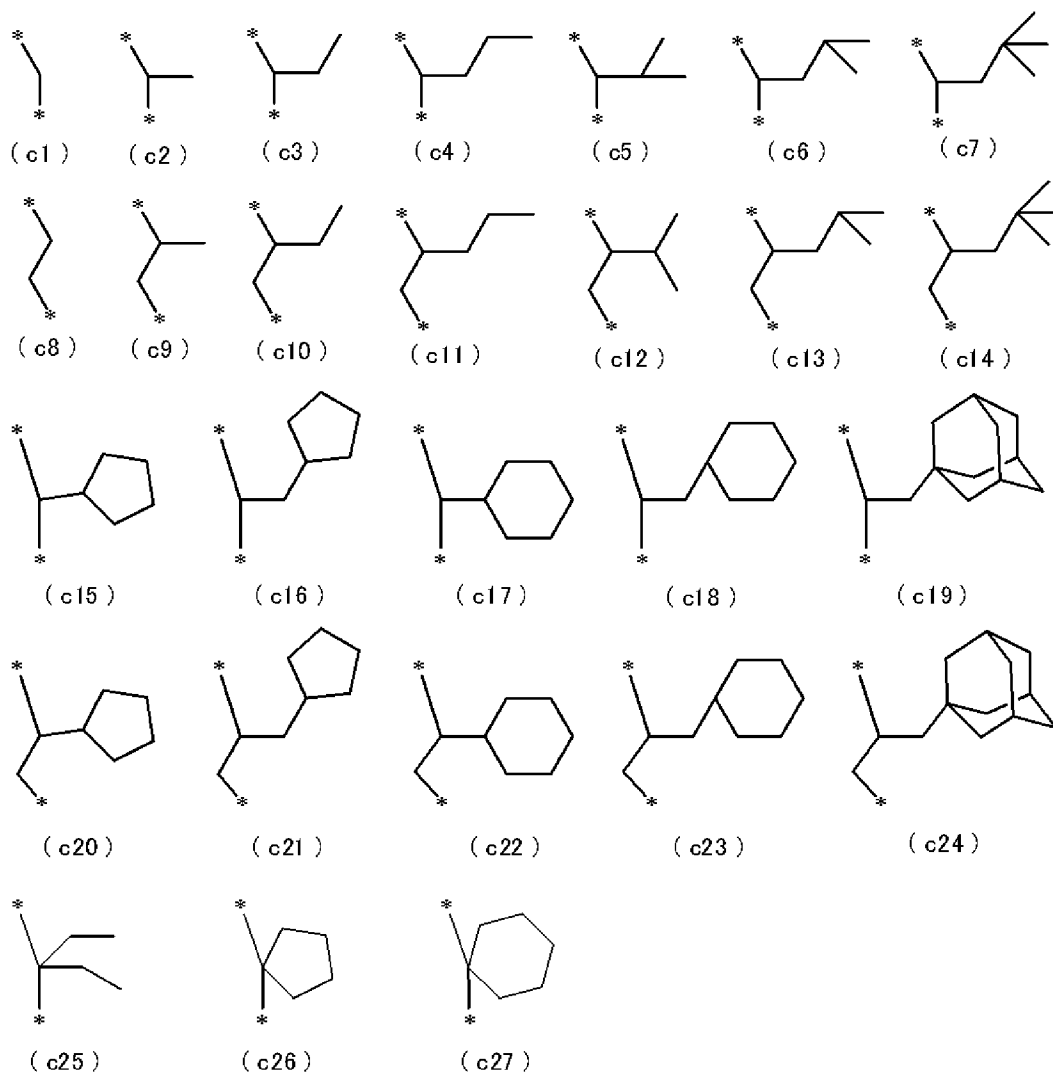
〔一般式（P-1-2）において、 R^{11} は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^9 は、単結合、又は、炭素数1～20の2価の直鎖状、分岐状又は環状の飽和若しくは不飽和炭化水素基を示す。 X は、フッ素原子置換されたメチレン基、又は、炭素数2～20の直鎖状若しくは分岐状のフルオロアルキレン基を示す。 R^{10} は、酸解離性基を示す。〕

[0108] 一般式（P-1-2）における X 、 R^9 、及び、 R^{10} については、それぞれ、前記一般式（P-1）における X 、 R^{13} 、及び、 R^{14} の酸解離性基の説明をそのまま適用することができる。

[0109] また、一般式（P-1-2）における R^9 の具体的な例としては、下記の構造（c1）～（c27）で表される基等を挙げることができる。尚、構造（c1）～（c27）における「*」は結合部位を示す。

[0110]

[化53]



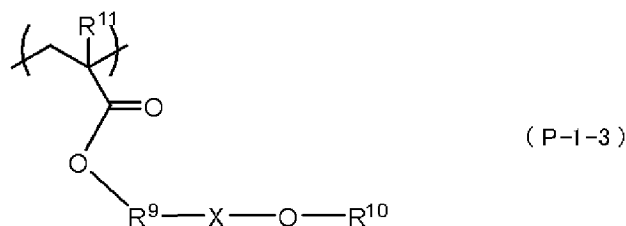
[0111] 特に、一般式 (P-1-2) における R^9 としては、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基若しくはそれから誘導される基等が好ましい。

[0112] また、一般式 (P-1-2) における R^{10} としては、t-ブトキシカルボニル基、アルコキシ置換メチル基、前述の一般式 $[-C(R)_3]$ で表される基等が好ましい。

[0113] また、前記一般式 (P-1) で表される繰り返し単位として、更に、下記一般式 (P-1-3) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

[0114]

[化54]



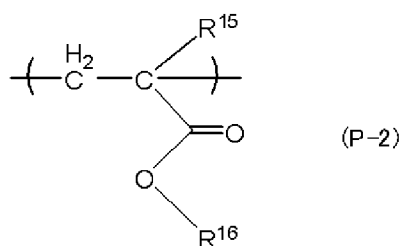
〔一般式（P-1-3）において、R¹¹は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。R⁹は、単結合、又は、炭素数1～20の2価の直鎖状、分岐状又は環状の飽和若しくは不飽和炭化水素基を示す。Xは、フッ素原子置換されたメチレン基、又は、炭素数2～20の直鎖状若しくは分岐状のフルオロアルキレン基を示す。R¹⁰は、酸解離性基を示す。〕

[0115] 一般式（P-1-3）におけるX及びR¹⁰については、それぞれ、前記一般式（P-1）におけるX、及びR¹⁴の酸解離性基の説明をそのまま適用することができる。また、一般式（P-1-3）におけるR⁹については、前記一般式（P-1-2）におけるR⁹の説明をそのまま適用することができる。

[0116] 尚、前記重合体（A）は、前記繰り返し単位（P1）を1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。

[0117] また、前記繰り返し単位（P2）は、側鎖にフッ素原子を有しており且つ酸解離性基を有していなければ、特に限定されないが、例えば、下記一般式（P-2）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[0118] [化55]



〔一般式（P-2）において、R¹⁵は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、R¹⁶は少なくとも1つ以上の水素原子がフッ素原子置換された炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は、少なくと

も1つ以上の水素原子がフッ素原子置換された炭素数4～20の脂環式炭化水素基若しくはそれから誘導される基を示す。]

[0119] 前記一般式(P-2)における R^{16} の少なくとも1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、1-プロピル基、2-プロピル基、1-ブチル基、2-ブチル基、2-(2-メチルプロピル)基、1-ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、1-(2-メチルブチル)基、1-(3-メチルブチル)基、2-(2-メチルブチル)基、2-(3-メチルブチル)基、ネオペンチル基、1-ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、1-(2-メチルペンチル)基、1-(3-メチルペンチル)基、1-(4-メチルペンチル)基、2-(2-メチルペンチル)基、2-(3-メチルペンチル)基、2-(4-メチルペンチル)基、3-(2-メチルペンチル)基、3-(3-メチルペンチル)基等のアルキル基の、部分フッ素化アルキル基又はパーフルオロアルキル基等が挙げられる。

[0120] また、前記 R^{16} の少なくとも1つ以上の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数4～20の脂環式炭化水素基若しくはそれから誘導される基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロペンチルメチル基、1-(1-シクロペンチルエチル)基、1-(2-シクロペンチルエチル)基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-(1-シクロヘキシルエチル)基、1-(2-シクロヘキシルエチル)基、シクロヘプチル基、シクロヘプチルメチル基、1-(1-シクロヘプチルエチル)基、1-(2-シクロヘプチルエチル)基、2-ノルボルニル基等の脂環式炭化水素基若しくはそれから誘導される基の、部分フッ素化炭化水素基或いはパーフルオロ炭化水素基等が挙げられる。

[0121] 前記一般式(P-2)で表される繰り返し単位を与える好ましい単量体としては、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、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

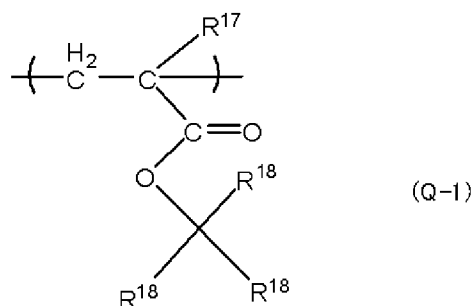
ル酸エステル、パーフルオロ i -プロピル（メタ）アクリル酸エステル、パーフルオロ n -ブチル（メタ）アクリル酸エステル、パーフルオロ i -ブチル（メタ）アクリル酸エステル、パーフルオロ t -ブチル（メタ）アクリル酸エステル、2-（1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル）（メタ）アクリル酸エステル、1-（2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル）（メタ）アクリル酸エステル、パーフルオロシクロヘキシルメチル（メタ）アクリル酸エステル、1-（2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル）（メタ）アクリル酸エステル、1-（3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシル）（メタ）アクリル酸エステル、1-（5-トリフルオロメチル-3, 3, 4, 4, 5, 6, 6, 6-オクタフルオロヘキシル）（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。

[0122] 尚、前記重合体（A）は、前記繰返し単位（P2）を1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。

[0123] また、前記重合体（A）が前記フッ素原子含有繰返し単位として、酸解離性基を側鎖に含有しない繰返し単位（P2）を含有する場合、この重合体（A）は、側鎖に酸解離性基を有する繰返し単位〔以下、「繰返し単位（Q）」ともいう。〕を含有する。

前記繰返し単位（Q）としては、側鎖に酸解離性基を有しており且つフッ素原子を有していなければ、特に限定されないが、例えば、下記一般式（Q-1）で表される繰返し単位であることが好ましい。

[0124] [化56]



〔一般式（Q-1）において、R¹⁷は水素原子、メチル基又はトリフルオ

ロメチル基を示し、 R^{18} は相互に独立に、炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基若しくはそれから誘導される基を示すか、又は、いずれか 2 つの R^{18} が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基若しくはそれから誘導される基を形成し、残りの 1 つの R^{18} が、炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、或いは、炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基若しくはそれから誘導される基を示す。]

[0125] 前記一般式 (Q-1) における $[-C(R^{18})_3]$ については、前述の一般式 $[-C(R)_3]$ で表される酸解離性基の説明をそのまま適用することができる。

尚、前記重合体 (A) は、前記繰返し単位 (Q) を 1 種のみ含有していてもよいし、2 種以上含有していてもよい。

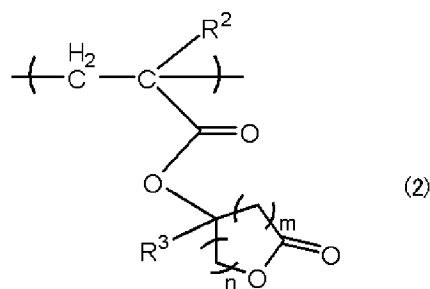
[0126] また、本発明における重合体 (A) は、前述の繰返し単位 (1) ; 繰返し単位 (P1)、繰返し単位 (P2) 等のフッ素原子含有繰返し単位 ; 及び前記繰返し単位 (Q) 以外にも、他の繰返し単位を 1 種又は 2 種以上含有していてもよい。

前記他の繰返し単位としては、アルカリ溶解性を高めることができるラクトン骨格を有する繰返し単位や、露光後、溶解コントラストを高めるために、酸の作用によりカルボキシル基を生じることができる環状カーボネート構造 (環状炭酸エステル構造) を有する繰返し単位等を挙げることができる。

[0127] 前記ラクトン骨格を有する繰返し単位としては、例えば、下記一般式 (2) で表される繰返し単位、及び下記一般式 (3) で表される繰返し単位等が挙げられる。

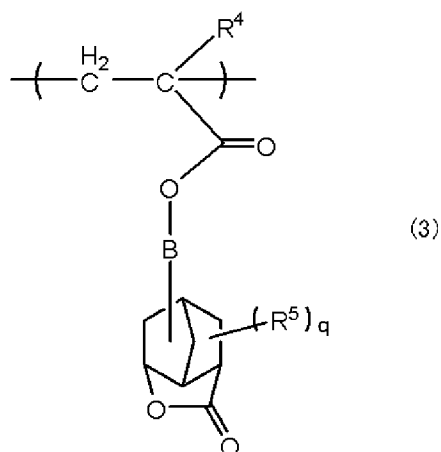
[0128]

[化57]



〔一般式（２）において、 R^2 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^3 は炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表し、 m は１～３の整数、 n は１～３の整数を表す。〕

[0129] [化58]



〔一般式（３）において、 R^4 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^5 は水素原子、炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のフッ素化アルキル基、又は炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基を表し、 q は０～３の整数を表す。Ｂは単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、炭素数１～３０の２価の鎖状炭化水素基、炭素数３～３０の２価の脂環式炭化水素基、炭素数が６～３０の２価の芳香族炭化水素基、又はこれらを組み合わせた２価の基を表す。〕

[0130] 前記一般式（２）における R^3 の炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐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、 i -ブ

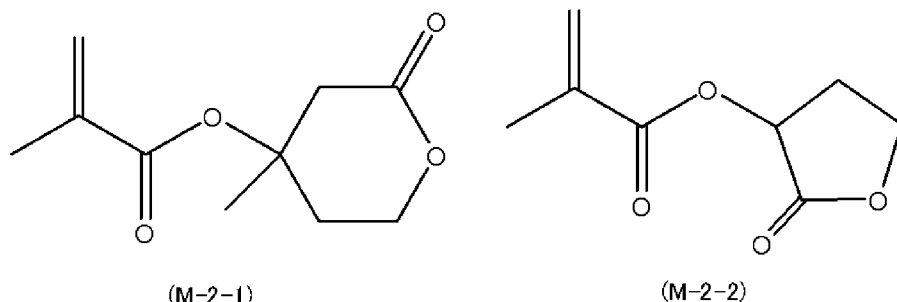
ロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

また、一般式(2)における*m*は、1～3の整数であり、好ましくは1～2である。

更に、一般式(2)における*n*は、1～3の整数であり、好ましくは1～2である。

[0131] 前記一般式(2)で表される繰り返し単位を与える好ましい単量体としては、例えば、下記式(M-2-1)及び(M-2-2)で表される化合物等が挙げられる。

[0132] [化59]



[0133] 尚、前記重合体(A)は、前記一般式(2)で表される繰り返し単位を1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。

[0134] 前記一般式(3)におけるR⁵の炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐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、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

また、R⁵の炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、前記炭素数1～4のアルキル基の水素原子の一部、若しくは全てをフッ素原子に置換した基を挙げることができる。

更に、R⁵の炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状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、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等が挙げられる。

また、一般式（３）における q は、０～３の整数であり、好ましくは０～２である。

[0135] 前記一般式（３）における B の炭素数が１～３０である２価の鎖状炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、１，２－プロピレン基、１，３－プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、トリデカメチレン基、テトラデカメチレン基、ペンタデカメチレン基、ヘキサデカメチレン基、ヘプタデカメチレン基、オクタデカメチレン基、ノナデカメチレン基、イコサレン基等の直鎖状アルキレン基；１－メチルー１，３－プロピレン基、２－メチルー１，３－プロピレン基、２－メチルー１，２－プロピレン基、１－メチルー１，４－ブチレン基、２－メチルー１，４－ブチレン基、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、２－プロピリデン基等の分岐状アルキレン基等を挙げることができる。

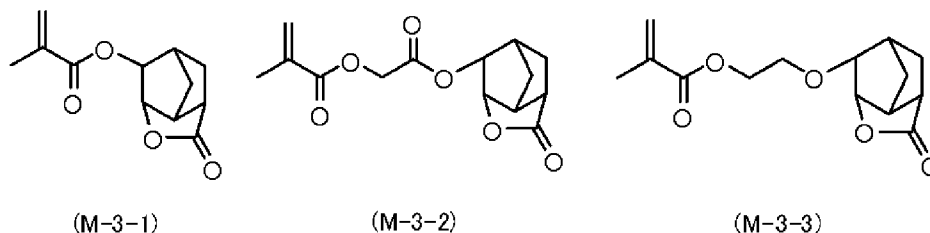
[0136] 前記一般式（３）における B の炭素数が３～３０である２価の脂環式炭化水素基としては、例えば、１，３－シクロブチレン基、１，３－シクロペンチレン基等、１，４－シクロヘキシレン基、１，５－シクロオクチレン基等の炭素数３～３０の単環型シクロアルキレン基；１，４－ノルボルニレン基、２，５－ノルボルニレン基、１，５－アダマンチレン基、２，６－アダマンチレン基等の多環型シクロアルキレン基等を挙げることができる。

[0137] 前記一般式（３）における B の炭素数が６～３０である２価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、フェナントリレン基、アントリレン基等のアリーレン基等を挙げることができる。

[0138] 前記一般式（３）で表される繰り返し単位を与える好ましい単量体としては、例えば、下記式（ $M-3-1$ ）～（ $M-3-3$ ）で表される化合物等が挙げられる。

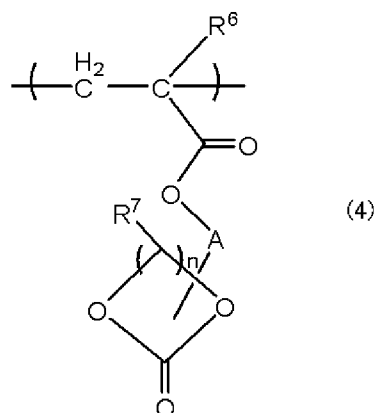
[0139]

[化60]



- [0140] 尚、前記重合体（A）は、前記一般式（3）で表される繰り返し単位を1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。
- [0141] また、前記環状カーボネート構造を有する繰り返し単位としては、例えば、下記一般式（4）で表される繰り返し単位等が挙げられる。

[0142] [化61]



〔一般式（4）において、R⁶は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、R⁷は相互に独立して、水素原子、炭素数1～5の鎖状炭化水素基を示し、Aは単結合、炭素数が1～30である2価若しくは3価の鎖状炭化水素基、炭素数が3～30である2価若しくは3価の脂環式炭化水素基、又は炭素数が6～30である2価若しくは3価の芳香族炭化水素基を示し、Aが3価の場合、Aに含まれる炭素原子と環状炭酸エステルを構成する炭素原子とが結合されて、環構造が形成される。nは2～4の整数を表す。〕

- [0143] 前記一般式（4）中、nは2～4の整数を示す。即ち、環状カーボネート構造は、n＝2（エチレン基）の場合は5員環構造、n＝3（プロピレン基）の場合は6員環構造、n＝4（ブチレン基）の場合は7員環構造となる。

[0144] 前記一般式（４）中、Aは、単結合、置換若しくは非置換の炭素数が１～３０である２価若しくは３価の鎖状炭化水素基、置換若しくは非置換の炭素数が３～３０である２価若しくは３価のヘテロ原子を含んでもよい脂環式炭化水素基、又は置換若しくは非置換の炭素数が６～３０である２価若しくは３価の芳香族炭化水素基を示す。

[0145] Aが単結合の場合、重合体を構成する（メタ）アクリル酸の酸素原子と、環状カーボネート構造を形成する炭素原子と、が直接結合されることになる。

[0146] 前記鎖状炭化水素基とは、主鎖に環状構造を含まず、鎖状構造のみで構成された炭化水素基を意味するものとする。

前記炭素数が１～３０である２価の鎖状炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、１，２－プロピレン基、１，３－プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、トリデカメチレン基、テトラデカメチレン基、ペンタデカメチレン基、ヘキサデカメチレン基、ヘプタデカメチレン基、オクタデカメチレン基、ノナデカメチレン基、イコサレン基等の直鎖状アルキレン基；１－メチルー１，３－プロピレン基、２－メチルー１，３－プロピレン基、２－メチルー１，２－プロピレン基、１－メチルー１，４－ブチレン基、２－メチルー１，４－ブチレン基、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、２－プロピリデン基等の分岐状アルキレン基；等を挙げることができる。

前記炭素数が１～３０である３価の鎖状炭化水素基としては、前記官能基から水素原子が１個脱離した基等を挙げることができる。

[0147] Aが鎖状炭化水素基である場合の構造の具体例としては、重合体を構成する（メタ）アクリル酸の酸素原子と、環状カーボネート構造を形成する炭素原子とが、炭素数１～５の直鎖状アルキル基を介して結合されている構造を挙げることができる（後述する繰返し単位（４－１）～（４－６）を参照

）。尚、これらの鎖状炭化水素基は、置換基を有するものであってもよい（後述する繰返し単位（４－１６）を参照）。

[0148] Aに含まれる炭素原子と、環状カーボネート構造を形成する炭素原子と、が結合して、環構造が形成されていてもよい。換言すれば、環状カーボネート構造が、有橋環、縮合環又はスピロ環の一部を構成していてもよい。例えば、前記環構造に環状カーボネート構造中の２つの炭素原子が含まれる場合には、有橋環又は縮合環が形成され、環状炭酸エステル中の１つの炭素原子のみが含まれる場合には、スピロ環が形成される。後述する繰返し単位（４－７）、（４－９）、（４－１１）、（４－１２）、（４－１５）、及び（４－１７）～（４－２２）は、Aに含まれる炭素原子と、環状カーボネート構造を形成する２つの炭素原子と、を含む縮合環（５～６員環）が形成されている例である。一方、後述する繰返し単位（４－１０）及び（４－１４）は、Aに含まれる炭素原子と、環状カーボネート構造を形成する１つの炭素原子と、によってスピロ環が形成されている例である。尚、前記環構造は、例えば、酸素（Ｏ）や窒素（Ｎ）等のヘテロ原子を含むヘテロ環であってもよい（後述する繰返し単位（４－１７）～（４－２２）を参照）。他方、後述する繰返し単位（４－８）及び（４－１３）は、Aに含まれる２つの炭素原子と、環状カーボネート構造を形成する２つの炭素原子と、を含む有橋環が形成されている例である。

[0149] 前記脂環式炭化水素基とは、環構造中に、脂環式炭化水素の構造のみを含み、芳香環構造を含まない炭化水素基を意味する。但し、この脂環式炭化水素基は脂環式炭化水素の構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造を含んでいてもよい。

[0150] 前記２価の脂環式炭化水素基としては、例えば、１，３－シクロブチレン基、１，３－シクロペンチレン基等、１，４－シクロヘキシレン基、１，５－シクロオクチレン基等の炭素数３～１０の単環型シクロアルキレン基；１，４－ノルボルニレン基、２，５－ノルボルニレン基、１，５－アダマンチレン基、２，６－アダマンチレン基等の多環型シクロアルキレン基；等を挙

げることができる。

前記 3 価の脂環式炭化水素基としては、前記官能基から水素原子が 1 個脱離した基等を挙げることができる。

[0151] A が脂環式炭化水素基である場合の構造としては、重合体を構成する（メタ）アクリル酸の酸素原子と、環状炭酸エステルを構成する炭素原子とが、シクロペンチレン基を介して結合されているもの（後述する繰返し単位（4-10）を参照）、ノルボルニレン基を介して結合されているもの（後述する繰返し単位（4-11）及び（4-12）を参照）、置換テトラデカヒドロフェナントリル基を介して結合されているもの（後述する繰返し単位（4-14）を参照）等を挙げることができる。

[0152] 尚、後述する繰返し単位（4-11）及び（4-12）は、A に含まれる炭素原子と、環状炭酸エステルを構成する 2 つの炭素原子と、を含む縮合環（4～5 員環）が形成されている例である。一方、後述する繰返し単位（4-10）及び（4-14）は、A に含まれる炭素原子と、環状炭酸エステルを構成する 1 つの炭素原子と、によってスピロ環が形成されている例である。

[0153] 前記芳香族炭化水素基とは、環構造中に芳香環構造を含む炭化水素基を意味する。但し、この芳香族炭化水素基は芳香環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造や脂環式炭化水素の構造を含んでいてもよい。

[0154] 前記 2 価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、フェナントリレン基、アントリレン基等のアリーレン基等を挙げることができる。

前記 3 価の芳香族炭化水素基としては、前記官能基から水素原子が 1 個脱離した基等を挙げることができる。

[0155] A が芳香族炭化水素基である例としては、重合体を構成する（メタ）アクリル酸の酸素原子と、環状炭酸エステルを構成する炭素原子とが、ベンジレン基を介して結合されているもの（後述する繰返し単位（4-15）を参

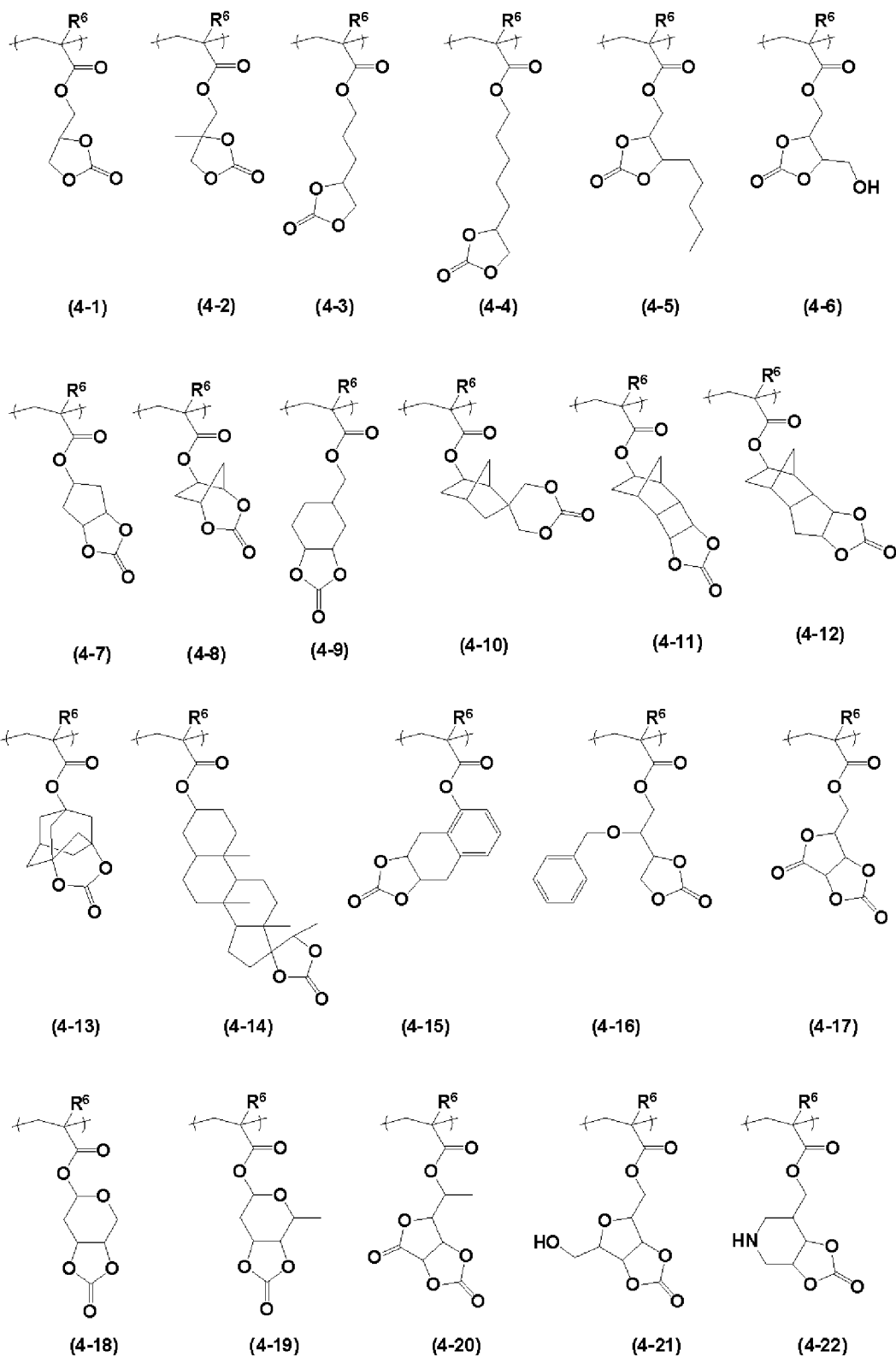
照)等を挙げることができる。この繰り返し単位(4-15)は、Aに含まれる炭素原子と、環状カーボネート構造を形成する2つの炭素原子と、を含む縮合環(6員環)が形成されている例である。

[0156] 一般式(4)で表される繰り返し単位を与える単量体は、例えば、Tetrahedron Letters, Vol. 27, No. 32 p. 3741 (1986)、Organic Letters, Vol. 4, No. 15 p. 2561 (2002)等に記載された、従来公知の方法により合成することができる。

[0157] 一般式(4)で表される繰り返し単位の特に好ましい例としては、下記一般式(4-1)~(4-22)で表される繰り返し単位(4-1)~(4-22)を挙げることができる。尚、下記一般式(4-1)~(4-22)中のR⁶は、前記一般式(4)中のR⁶と同義である。

[0158]

[化62]



[0159] 尚、前記重合体（A）は、前記一般式（4）で表される繰り返し単位を 1

種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。

[0160] 前記重合体（A）は、前記一般式（2）～（4）で表される繰り返し単位のうちの少なくとも1種を含有することが好ましい。

[0161] ここで、本発明における重合体（A）が含有する全繰り返し単位の合計を100モル%とした場合の、上述の各繰り返し単位の好ましい含有割合を以下に示す。

前記繰り返し単位（1）の含有割合は、1～10モル%であることが好ましく、より好ましくは1～7モル%、更に好ましくは1～5モル%である。この含有割合が1モル%未満である場合には、脱保護反応を引き起こすための酸発生量が不十分となるおそれがある。一方、10モル%を超える場合には、照射光がレジスト下層部位まで十分に透過しなくなるおそれがある。

前記繰り返し単位（P1）（フッ素原子含有繰り返し単位）の含有割合は、5～50モル%であることが好ましく、より好ましくは5～40モル%、更に好ましくは5～30モル%である。この含有割合が5モル%未満である場合には、十分な撥水作用が得られなくなるおそれがある。一方、50モル%を超える場合には、撥水作用が大きすぎて、現像の際、現像液を露光後のレジストパターンに載せることができなくなる可能性がある。

前記繰り返し単位（P2）（フッ素原子含有繰り返し単位）の含有割合は、5～30モル%であることが好ましく、より好ましくは5～25モル%、更に好ましくは10～20モル%である。この含有割合が5モル%未満である場合には、十分な撥水作用が得られなくなるおそれがある。一方、30モル%を超える場合には、撥水作用が大きすぎて、現像の際、現像液をはじいてしまい露光後のレジストパターンを形成できなくなる可能性がある。

これらのフッ素原子含有繰り返し単位の含有割合の合計は、5～50モル%であることが好ましく、より好ましくは5～40モル%、更に好ましくは5～30モル%である。この含有割合が5モル%未満である場合には、十分な撥水作用が得られなくなるおそれがある。一方、50モル%を超える場合には、撥水作用が大きすぎて、現像の際、現像液をはじいてしまい露光後の

レジストパターンを形成できなくなる可能性がある。

[0162] また、前記繰返し単位（Q）（酸解離性基含有繰返し単位）の含有割合は、20～80モル%であることが好ましく、より好ましくは30～70モル%、更に好ましくは35～70モル%である。この含有割合が20モル%未満である場合には、露光後、現像液に対する十分なアルカリ溶解性を得られなくなるおそれがある。一方、80モル%を超える場合には、露光後、現像液に対するアルカリ溶解性が大きくなりすぎてパターン形状が消失してしまうおそれがある。

[0163] 前記一般式（2）で表される繰返し単位（他の繰返し単位）の含有割合は、通常80モル%以下、好ましくは20～80モル%、更に好ましくは30～70モル%である。この含有割合が80モル%以下である場合には、十分なアルカリ溶解性を得ることができる。

前記一般式（3）で表される繰返し単位（他の繰返し単位）の含有割合は、通常80モル%以下、好ましくは20～80モル%、更に好ましくは30～70モル%である。この含有割合が80モル%以下である場合には、十分なアルカリ溶解性を得ることができる。

前記一般式（4）で表される繰返し単位（他の繰返し単位）の含有割合は、通常80モル%以下、好ましくは20～80モル%、更に好ましくは30～70モル%である。この含有割合が80モル%以下である場合には、十分なアルカリ溶解性を得ることができる。

これらの他の繰返し単位の含有割合の合計は、通常80モル%以下、更に好ましくは1～70モル%である。他の繰返し単位の合計が80モル%を超える場合には、レジスト溶剤に対して十分な溶解性を得られなくなるおそれがある。

[0164] また、本発明における重合体（A）は、例えば、所定の各繰返し単位に対応する重合性不飽和単量体を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することに

より製造することができる。

[0165] 前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romoヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；アセトン、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘプタノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、4-メチル-2-ペンタノール等のアルコール類等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

前記重合における反応温度は、通常、40～150℃、好ましくは50～120℃であり、反応時間は、通常、1～48時間、好ましくは1～24時間である。

[0166] また、本発明における重合体（A）のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によるポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「 M_w 」という。）は、1000～50000であることが好ましく、より好ましくは1000～40000、更に好ましくは1000～30000である。この重合体（A）の M_w が1000未満では、十分な後退接触角が得られないおそれがある。一方、この M_w が50000を超えると、レジストとした際の現像性が低下する傾向がある。

また、重合体（A）の M_w とGPCによるポリスチレン換算数平均分子量（以下、「 M_n 」という。）との比（ M_w/M_n ）は、通常1～5、好ましくは1～4である。

[0167] 尚、重合体（A）は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、

それにより、レジストとした際の感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等を更に改善することができる。

前記重合体（A）の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等を挙げることができる。

[0168] また、本発明における感放射線性樹脂組成物は、前記重合体（A）を１種のみ含有していてもよいし、２種以上含有していてもよい。

[0169] また、本発明の感放射線性樹脂組成物は、樹脂成分として、前記重合体（A）以外にも、他の重合体（A 2）を含有していてもよい。

他の重合体（A 2）としては、例えば、ノルボルネン誘導体等を重合して得られる主鎖にノルボルナン環等の脂環式骨格を有する樹脂、ノルボルネン誘導体と無水マレイン酸を共重合して得られる主鎖にノルボルナン環及び無水マレイン酸誘導体を有する樹脂、ノルボルネン誘導体と（メタ）アクリル化合物を共重合して得られる主鎖にノルボルナン環と（メタ）アクリル骨格が混在する樹脂、ノルボルネン誘導体と無水マレイン酸、（メタ）アクリル化合物を共重合して得られる主鎖にノルボルナン環と無水マレイン酸誘導体と（メタ）アクリル骨格が混在する樹脂、（メタ）アクリル化合物を共重合して得られる主鎖が（メタ）アクリル骨格の樹脂等が挙げられる。

[0170] 本発明において、前記重合体（A 1）の含有量は、本発明の感放射線性樹脂組成物に含まれる樹脂成分（A）全体を１００質量%とした場合、５０質量%を超えていることが好ましく、より好ましくは５０～１００質量%、更に好ましくは５５～１００質量%である。この重合体（A 1）の含有量が５０質量%を超えている場合、感度及びLWRに優れ、現像欠陥を十分に抑制できるため好ましい。

[0171] 前記重合体（A 2）のGPCによるM_wは、特に限定されないが、好ましくは１０００～５０００、より好ましくは１０００～４０００、更に好ましくは１０００～３０００である。

この重合体（A 2）のM_wとGPCによるM_nとの比（M_w/M_n）は、

通常 1～5 であり、好ましくは 1～4 である。

[0172] 尚、本発明における感放射線性樹脂組成物は、前記重合体（A 2）を 1 種のみ含有していてもよいし、2 種以上含有していてもよい。

[0173] <溶剤（B）>

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、1～50 質量%、好ましくは 1～25 質量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径 0.2 μm 程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

前記溶剤（B）としては、例えば、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状若しくは分岐状のケトン類；シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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-*n*-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-*i*-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-*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-*i*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*sec*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸-*n*-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸-*i*-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸-*n*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸-*i*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸-*sec*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸-*t*-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-

エトキシプロピオン酸エチル等の 3-アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、

[0174] n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-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-n-プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、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、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

[0175] これらのなかでも、直鎖状若しくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシ

プロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類、 γ -ブチロラクトン等が好ましい。

これらの溶剤（B）は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0176] <窒素含有化合物>

本発明の感放射線性樹脂組成物は、前記重合体（A）及び溶剤（B）以外にも、窒素含有化合物を含有していてもよい。

この窒素含有化合物は、露光により重合体（A）及び酸発生剤から生じる酸のレジスト被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作用を有する成分である。このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が向上する。また、レジストとしての解像度が更に向上するとともに、露光から露光後の加熱処理までの引き置き時間（PED）の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。

[0177] 前記窒素含有化合物としては、例えば、3級アミン化合物、他のアミン化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、及びその他含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

これらの窒素含有化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0178] この酸拡散制御剤の配合量は、重合体（A）100質量部に対して、通常、15質量部以下、好ましくは10質量部以下、更に好ましくは5質量部以下である。この配合量が15質量部を超えると、レジストとしての感度が低下する傾向がある。尚、酸拡散制御剤の配合量が0.001質量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

[0179] <感放射線性酸発生剤>

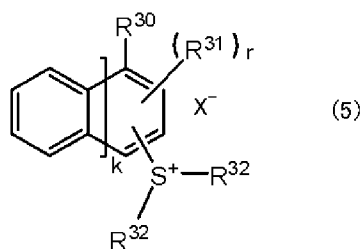
本発明の感放射線性樹脂組成物は、前記重合体（A）、溶剤（B）及び窒

素含有化合物以外にも、感放射線性酸発生剤を含有していてもよい。

この感放射線性酸発生剤（以下、単に「酸発生剤」ともいう。）は、露光により酸を発生するものであり、露光により発生した酸の作用によって、樹脂成分中に存在する酸解離性基含有繰り返し単位が有する酸解離性基を解離させ（保護基を脱離させ）、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。

このような酸発生剤としては、下記一般式（５）で表される化合物を含むものが好ましい。

[0180] [化63]



[0181] 一般式（５）において、 R^{30} は、水素原子、フッ素原子、ヒドロキシル基、炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基、又は炭素数２～１１の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシカルボニル基を示す。

また、 R^{31} は、炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基、又は炭素数１～１０の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルカンシルホニル基を示す。

更に、 R^{32} は独立に炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換されていてもよいフェニル基又は置換されていてもよいナフチル基を示すか、或いは２個の R^{32} が互いに結合して、置換されていてもよい炭素数２～１０の２価の基をしている。

また、 k は０～２の整数であり、 X^- は式： $R^{33}C_nF_{2n}SO_3^-$ （式中、 R^{33} は、フッ素原子又は置換されていてもよい炭素数１～１２の炭化水素基を

示し、 n は1～10の整数である。)で表されるアニオンを示し、 r は0～10の整数である。

[0182] 一般式(5)において、 R^{30} 、 R^{31} 及び R^{32} の炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐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、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のなかでも、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基等が好ましい。

[0183] また、 R^{30} 及び R^{31} の炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状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、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、 t -ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、 n -ヘプチルオキシ基、 n -オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、 n -ノニルオキシ基、 n -デシルオキシ基等を挙げることができる。これらのアルコキシ基のなかでも、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 n -ブトキシ基等が好ましい。

[0184] また、 R^{30} の炭素数2～11の直鎖状若しくは分岐状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、 n -プロポキシカルボニル基、 i -プロポキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニル基、 n -ペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、 n -ヘキシルオキシカルボニル基、 n -ヘプチルオキシカルボニル基、 n -オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、 n -ノニルオキシカルボニル基、 n -デシルオキシカルボニル基等を挙げることができる。これらのアルコキシカルボニル基のなかでも、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基等が好ましい。

[0185] また、 R^{31} の炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルカンスルホニル基としては、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、*n*-プロパンスルホニル基、*n*-ブタンスルホニル基、*tert*-ブタンスルホニル基、*n*-ペンタンスルホニル基、ネオペンタンスルホニル基、*n*-ヘキサンスルホニル基、*n*-ヘプタンスルホニル基、*n*-オクタンスルホニル基、2-エチルヘキサンスルホニル基、*n*-ノナンスルホニル基、*n*-デカンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等を挙げることができる。これらのアルカンスルホニル基のなかでも、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、*n*-プロパンスルホニル基、*n*-ブタンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等が好ましい。

[0186] また、前記一般式(5)における r としては、0～2が好ましい。

[0187] 前記一般式(5)における R^{32} の置換されていてもよいフェニル基としては、例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-フルオロフェニル基等のフェニル基、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基で置換されたフェニル基；これらのフェニル基又はアルキル置換フェニル基を、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等の少なくとも一種の基1個以上で置換した基等を挙げることができる。

[0188] フェニル基及びアルキル置換フェニル基に対する置換基のうち、前記アルコキシル基としては、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、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシ

ルオキシ基等の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシル基等を挙げることができる。

[0189] また、前記置換基のうち、前記アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-エトキシエチル基等の炭素数 2 ~ 21 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシアルキル基等を挙げることができる。

更に、前記置換基のうち、前記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、n-プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素数 2 ~ 21 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニル基等を挙げることができる。

また、前記置換基のうち、前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、n-プロポキシカルボニルオキシ基、i-プロポキシカルボニルオキシ基、n-ブトキシカルボニルオキシ基、t-ブトキシカルボニルオキシ基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル等の炭素数 2 ~ 21 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

[0190] これらの置換されていてもよいフェニル基のなかでも、フェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-t-ブチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-t-ブトキシフェニル基等が好ましい。

[0191] また、前記 R³² の置換されていてもよいナフチル基としては、例えば、1-ナフチル基、2-メチルー1-ナフチル基、3-メチルー1-ナフチル基、4-メチルー1-ナフチル基、5-メチルー1-ナフチル基、6-メチルー1-ナフチル基、7-メチルー1-ナフチル基等が好ましい。

ル基、8-メチル-1-ナフチル基、2,3-ジメチル-1-ナフチル基、2,4-ジメチル-1-ナフチル基、2,5-ジメチル-1-ナフチル基、2,6-ジメチル-1-ナフチル基、2,7-ジメチル-1-ナフチル基、2,8-ジメチル-1-ナフチル基、3,4-ジメチル-1-ナフチル基、3,5-ジメチル-1-ナフチル基、3,6-ジメチル-1-ナフチル基、3,7-ジメチル-1-ナフチル基、3,8-ジメチル-1-ナフチル基、4,5-ジメチル-1-ナフチル基、5,8-ジメチル-1-ナフチル基、4-エチル-1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-メチル-2-ナフチル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-2-ナフチル基等のナフチル基又は炭素数1~10の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基で置換されたナフチル基；これらのナフチル基又はアルキル置換ナフチル基を、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、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等の少なくとも1種の基1個以上で置換した基等を挙げることができる。

[0192] 前記置換基であるアルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基及びアルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、前記フェニル基及びアルキル置換フェニル基について例示した基を挙げることができる。

[0193] これらの置換されていてもよいナフチル基のなかでも、1-ナフチル基、1-(4-メトキシナフチル)基、1-(4-エトキシナフチル)基、1-(4-n-プロポキシナフチル)基、1-(4-n-ブトキシナフチル)基、2-(7-メトキシナフチル)基、2-(7-エトキシナフチル)基、2-(7-n-プロポキシナフチル)基、2-(7-n-ブトキシナフチル)基等が好ましい。

[0194] また、2個のR^{3,2}が互いに結合して形成した炭素数2~10の2価の基としては、一般式(5)中の硫黄原子と共に5員又は6員の環、特に好ましくは5員の環(即ち、テトラヒドロチオフェン環)を形成する基が望ましい。

[0195] また、前記2価の基に対する置換基としては、例えば、前記フェニル基及

びアルキル置換フェニル基に対する置換基として例示したヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシル基、アルコキアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等を挙げることができる。

特に、一般式（５）における R^{32} としては、メチル基、エチル基、フェニル基、４－メトキシフェニル基、１－ナフチル基、２個の R^{32} が互いに結合して硫黄原子と共にテトラヒドロチオフェン環構造を形成する２価の基等が好ましい。

[0196] 一般式（５）の X^- で表される $R^{33}C_nF_{2n}SO_3^-$ アニオン中の $C_nF_{2n}^-$ 基は、炭素数 n のパーフルオロアルキレン基であるが、この基は直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよい。ここで、 n は１、２、４又は８であることが好ましい。

また、 R^{33} における置換されていてもよい炭素数１～１２の炭化水素基としては、炭素数１～１２のアルキル基、シクロアルキル基、有橋脂環式炭化水素基が好ましい。

具体的には、メチル基、エチル基、 n －プロピル基、 i －プロピル基、 n －ブチル基、２－メチルプロピル基、１－メチルプロピル基、 t －ブチル基、 n －ペンチル基、ネオペンチル基、 n －ヘキシル基、シクロヘキシル基、 n －ヘプチル基、 n －オクチル基、２－エチルヘキシル基、 n －ノニル基、 n －デシル基、ノルボルニル基、ノルボニルメチル基、ヒドロキシノルボルニル基、アダマンチル基等を挙げることができる。

[0197] また、一般式（５）の好ましい具体例としては、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－*tert*－ブチル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トリフルオロメタンスルホネート、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トリフルオロメタンスルホネート、１－（４－ n －ブトキシナフチ

- 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ート、
- [0198] トリフェニルスルホニウムパーフルオロー n -ブタンスルホネート、トリ-*tert*-ブチルフェニルスルホニウムパーフルオロー 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スルホニウムパーフルオロー 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ー n -ブタンスルホネート、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パーフルオロー n -ブタンスルホネート、1-(4- n -ブトキシナフチル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー n -ブタンスルホネート、
- [0199] トリフェニルスルホニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、トリ-*tert*-ブチルフェニルスルホニウムパーフルオロー 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パーフルオロー 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パーフルオロー n -オクタンスルホネート、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パーフルオロー n -オクタンスルホネート、1-(4- n -ブトキシナフチル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、
- [0200] トリフェニルスルホニウム2-(ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター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-*tert*-ブチルフェニルスルホニウム2-(ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター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2-(ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター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2-(ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター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2-(ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター2'-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-

(4-*n*-ブトキシナフチル) テトラヒドロチオフェニウム2-(ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター2'-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、

[0201] トリフェニルスルホニウム2-(ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター2'-イル) -1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、トリ-*tert*-ブチルフェニルスルホニウム2-(ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター2'-イル) -1, 1-ジ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2-(ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター2'-イル) -1, 1-ジ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2-(ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター2'-イル) -1, 1-ジ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2-(ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター2'-イル) -1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、1-(4-*n*-ブトキシナフチル) テトラヒドロチオフェニウム2-(ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター2'-イル) -1, 1-ジフルオロエタンスルホネート等が挙げられる。

[0202] 尚、本発明において、これらの酸発生剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0203] この酸発生剤の配合量は、重合体(A) 100質量部に対して、通常、20質量部以下、好ましくは15質量部以下、更に好ましくは12質量部以下である。この配合量が20質量部を超えると、酸発生剤の影響によりレジスト膜の下層部位まで照射光がいきわたらない可能性がある。

[0204] <添加剤>

本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、脂環族添加剤、界面活性剤、増感剤等の各種の添加剤を配合することができる。

[0205] 前記脂環族添加剤は、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更に改善する作用を示す成分である。

このような脂環族添加剤としては、例えば、1-アダマンタンカルボン酸

、2-アダマンタノン、1-アダマンタンカルボン酸 *t*-ブチル、1-アダマンタンカルボン酸 *t*-ブトキシカルボニルメチル、1-アダマンタンカルボン酸 α -ブチロラクトンエステル、1, 3-アダマンタンジカルボン酸ジ-*t*-ブチル、1-アダマンタン酢酸 *t*-ブチル、1-アダマンタン酢酸 *t*-ブトキシカルボニルメチル、1, 3-アダマンタンジ酢酸ジ-*t*-ブチル、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（アダマンチルカルボニルオキシ）ヘキサン等のアダマンタン誘導体類；デオキシコール酸 *t*-ブチル、デオキシコール酸 *t*-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸 2-エトキシエチル、デオキシコール酸 2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸 3-オキソシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；リトコール酸 *t*-ブチル、リトコール酸 *t*-ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸 2-エトキシエチル、リトコール酸 2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸 3-オキソシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類；アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸ジ*n*-ブチル、アジピン酸ジ*t*-ブチル等のアルキルカルボン酸エステル類や、3-〔2-ヒドロキシー-2, 2-ビス（トリフルオロメチル）エチル〕テトラシクロ〔4. 4. 0. 1². 5. 1⁷. 1⁰〕ドデカン等を挙げることができる。これらの脂環族添加剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0206] また、前記界面活性剤は、塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する作用を示す成分である。

このような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

のほか、以下商品名で、K P 3 4 1（信越化学工業株式会社製）、ポリフローN o. 7 5、同N o. 9 5（共栄社化学株式会社製）、エフトップE F 3 0 1、同E F 3 0 3、同E F 3 5 2（トーケムプロダクツ株式会社製）、メガファックスF 1 7 1、同F 1 7 3（大日本インキ化学工業株式会社製）、フロラードF C 4 3 0、同F C 4 3 1（住友スリーエム株式会社製）、アサヒガードA G 7 1 0、サーフロンS-3 8 2、同S C-1 0 1、同S C-1 0 2、同S C-1 0 3、同S C-1 0 4、同S C-1 0 5、同S C-1 0 6（旭硝子株式会社製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0207] また、前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤（B）に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、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有する。

このような増感剤としては、例えば、カルバゾール類、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、フェノール類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等を挙げることができる。これらの増感剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、染料或いは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

[0208] 更に、前記以外の添加剤としては、アルカリ可溶性樹脂、酸解離性の保護基を有する低分子のアルカリ溶解性制御剤、ハレーション防止剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

[0209] <後退接触角>

また、本発明の感放射線性樹脂組成物においては、この樹脂組成物を基板上に塗布して形成されるフォトレジスト膜の水に対する後退接触角が、68度以上であることが好ましく、より好ましくは70度以上である。この後退接触角が68度未満である場合には、高速スキャン露光時の水切れが不良と

なり、ウォーターマーク欠陥が発生する可能性がある。

尚、本明細書中における「後退接触角」とは、本発明の樹脂組成物によるフォトリソ膜を形成した基板上に、水を $25\mu\text{L}$ 滴下し、その後、基板上の水滴を $10\mu\text{L}/\text{min}$ の速度で吸引した際の液面と基板との接触角を意味するものである。具体的には、後述の実施例に示すように、KRUS社製「DSA-10」を用いて測定することができる。

[0210] <レジストパターンの形成方法>

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。前記化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤から発生した酸の作用によって、樹脂成分〔主に、重合体(A)〕中の酸解離性基が解離して、カルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

[0211] 具体的なレジストパターン形成方法としては、例えば、(1)感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にフォトリソ膜を形成する工程（以下、「工程(1)」ともいう。）と、(2)前記フォトリソ膜を露光する工程（以下、「工程(2)」ともいう。）と、(3)露光されたフォトリソ膜を現像し、レジストパターンを形成する工程（以下、「工程(3)」ともいう。）と、を備える方法を挙げることができる。

[0212] 前記工程(1)では、本発明の感放射線性樹脂組成物から得られた樹脂組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウェハ、アルミニウムで被覆されたウェハ等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜が形成される。具体的には、得られるレジスト膜が所定の膜厚となるように感放射線性樹脂組成物溶液を塗布したのち、プレベーク(PB)することにより塗膜中の溶剤を揮発させ、レジスト膜が形成される。

[0213] 前記レジスト膜の厚みは特に限定されないが、 $10\sim 5000\text{nm}$ であることが好ましく、 $10\sim 2000\text{nm}$ であることが更に好ましい。

[0214] また、プレベークの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、30～200℃程度であることが好ましく、より好ましくは50～150℃である。

[0215] 前記工程（2）では、工程（1）で形成されたフォトレジスト膜に、放射線を照射し、フォトレジスト膜を露光する。この際、水等の液浸媒体を介して、放射線を照射し、フォトレジスト膜を液浸露光してもよい。尚、露光の際には、通常、所定のパターンを有するマスクを通して放射線が照射される。

[0216] 前記放射線としては、使用される酸発生剤の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等から適宜選定されて使用されるが、ArFエキシマレーザー（波長193nm）或いはKrFエキシマレーザー（波長248nm）で代表される遠紫外線が好ましく、特にArFエキシマレーザー（波長193nm）が好ましい。

[0217] また、露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成や添加剤の種類等に応じて適宜選定することができる。

本発明においては、露光後に加熱処理（PEB）を行うことが好ましい。このPEBにより、樹脂成分中の酸解離性基の解離反応を円滑に進行させることができる。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって適宜調整されるが、通常、30～200℃、好ましくは50～170℃である。

[0218] 本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば、特公平6-12452号公報（特開昭59-93448号公報）等が開示されているように、使用される基板上に有機系或いは無機系の反射防止膜を形成しておくこともできる。また、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、例えば、特開平5-188598号公報等が開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。更に、液浸露光においてレジスト被膜からの酸発生剤等の流出を防止するため、例えば、特開2005-352384号公報等が開示されているよ

うに、レジスト被膜上に液浸用保護膜を設けることもできる。尚、これらの技術は併用することができる。

[0219] 尚、液浸露光によるレジストパターン形成方法においては、レジスト被膜上に、前述の保護膜（上層膜）を設けることなく、本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて得られるレジスト被膜のみにより、レジストパターンを形成することができる。このような上層膜フリーのレジスト被膜によりレジストパターンを形成する場合、保護膜（上層膜）の製膜工程を省くことができ、スループットの向上が期待できる。

[0220] 前記工程（3）では、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンが形成される。

この現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、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が好ましい。

前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10質量%以下である。アルカリ性水溶液の濃度が10質量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがある。

[0221] また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、有機溶媒を添加することもできる。

前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル*i*-ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアル

コール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1, 4-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

この有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液100体積部に対して、100体積部以下が好ましい。有機溶媒の使用量が100体積部を超える場合、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。

尚、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

実施例

[0222] 以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態を更に具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、「部」及び「%」は、特記しない限り質量基準である。

[0223] 下記の各合成例における各測定及び評価は、下記の要領で行った。

(1) M_w 及び M_n

東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL2本、G3000HXL1本、G4000HXL1本）を用い、流量1.0ミリリットル／分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定した。また、分散度 M_w/M_n は測定結果より算出した。

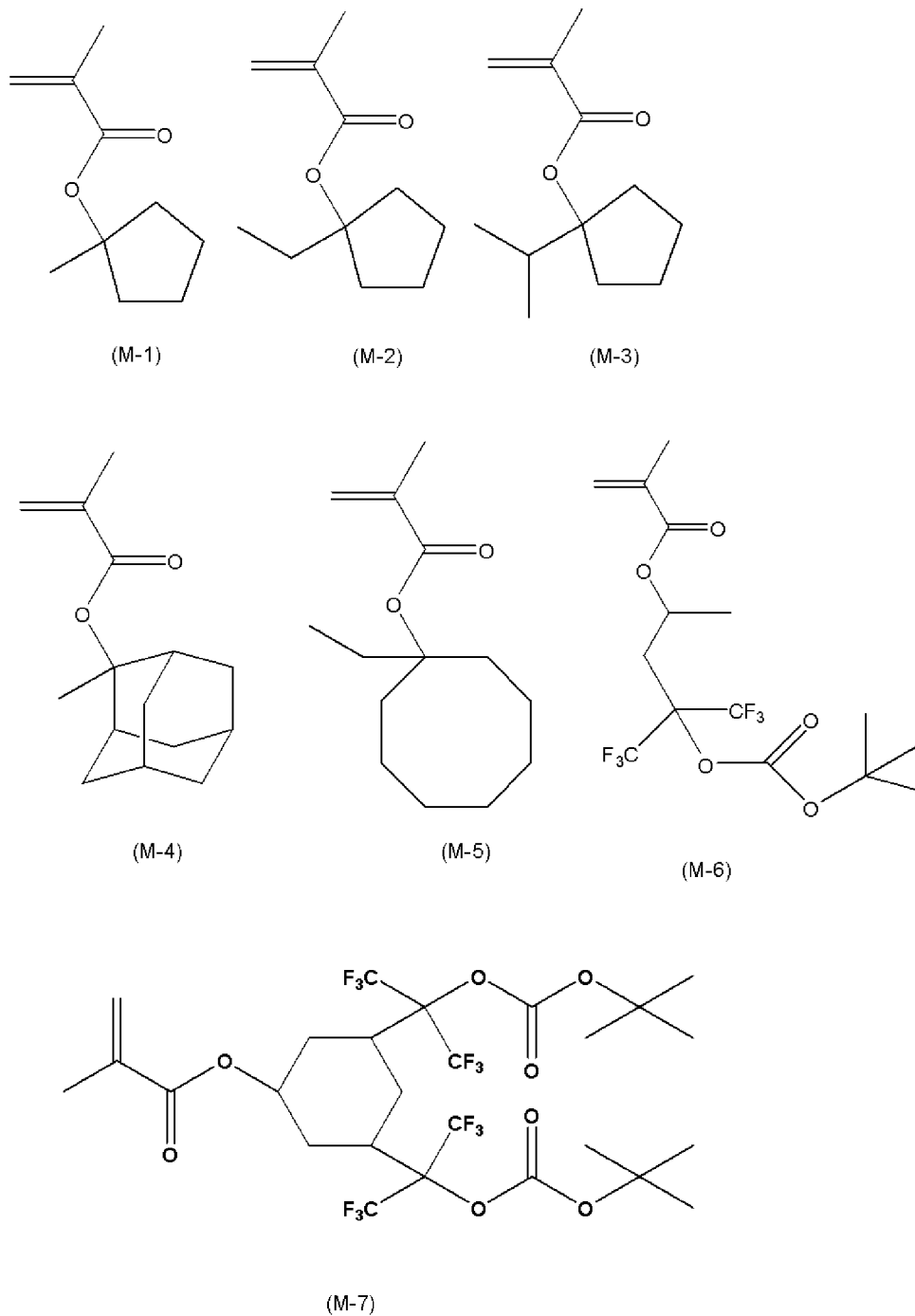
(2) ^{13}C -NMR分析

各重合体の ^{13}C -NMR分析は、日本電子（株）製「JNM-EX270」を用い、測定した。

[0224] 以下、各合成例について説明する。

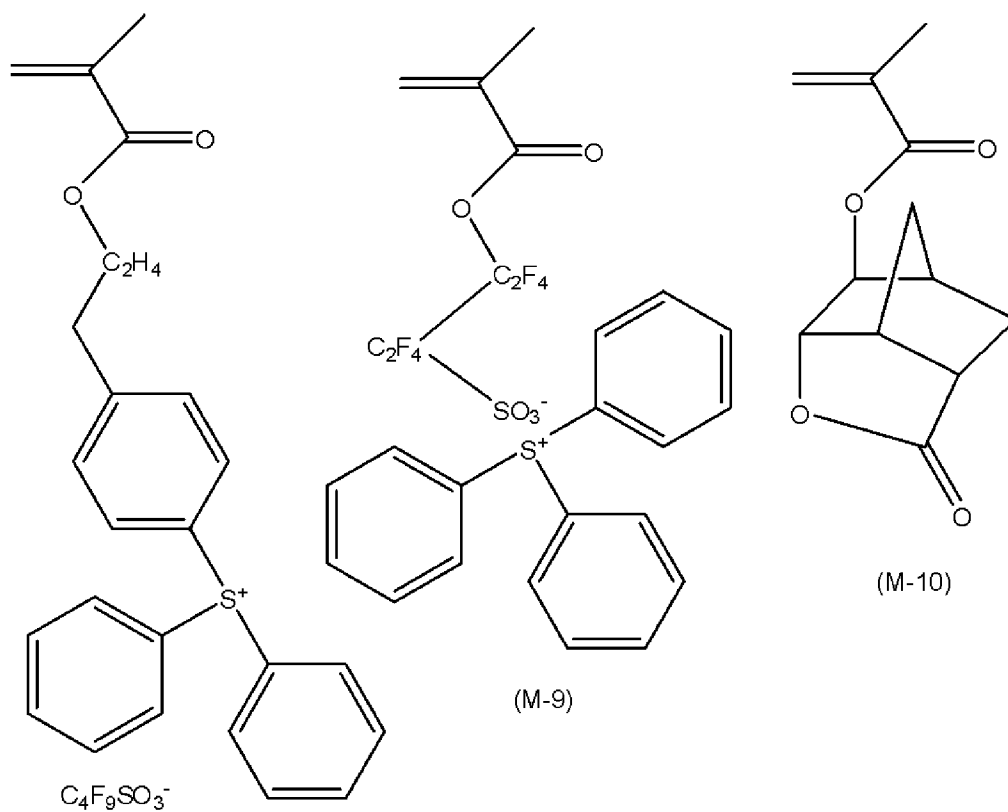
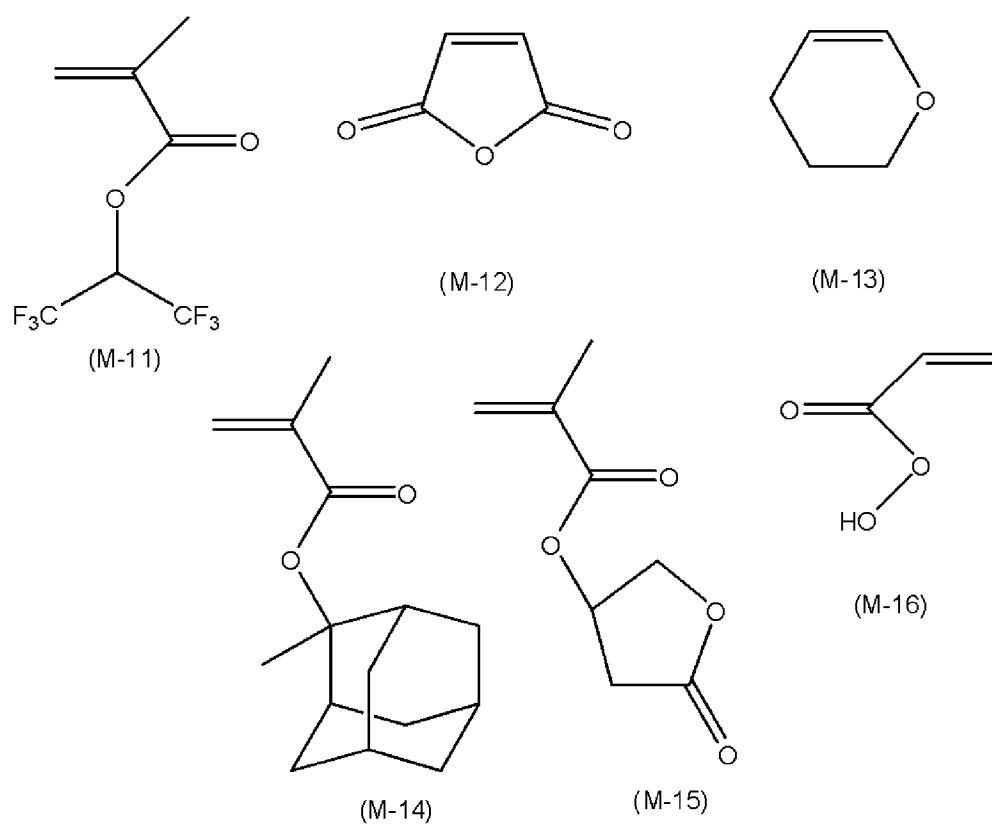
各重合体（A-1）～（A-9）及び（AR-1）～（AR-3）の合成に用いた各単量体を式（M-1）～（M-20）として以下に示す。

[0225] [化64]

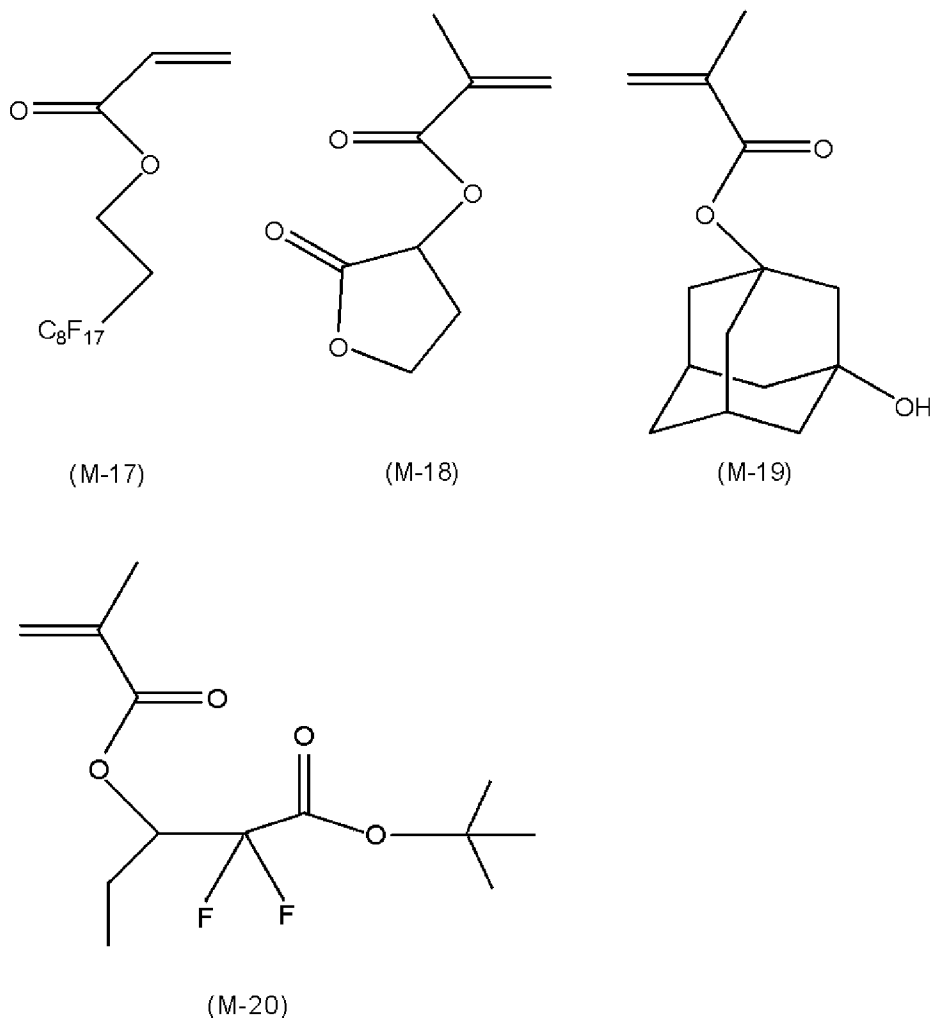


[0226]

[化65]



[0227] [化66]



[0228] <重合体 (A-1) ~ (A-9) の合成>

まず、表 1 に示す組み合わせ及び仕込みモル%となる質量の単量体、及び開始剤 [2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)] を 50 g のメチルエチルケトンに溶解した単量体溶液を準備した。仕込み時の単量体の合計量は 50 g に調製した。尚、各単量体のモル%は単量体全量に対するモル%を表し、開始剤のモル%は単量体全量と開始剤の合計量に対するモル%を表す。

一方、温度計及び滴下漏斗を備えた 500 ml の三口フラスコにエチルメチルケトン 50 g を加え、30 分間窒素バージを行った。その後、フラスコ内をマグネティックスターラーで攪拌しながら、80℃になるように加熱

した。

次いで、前記単量体溶液をフラスコ内に滴下漏斗を用いて3 hかけ滴下した。滴下後3時間熟成させ、その後、30℃以下になるまで冷却して共重合体溶液を得た。重合終了後、重合溶液を水冷することにより30℃以下に冷却し、1000 gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別された白色粉末を2度200 gのメタノールにてスラリー状で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の重合体を得た。

得られた各重合体の溶液質量%をガスクロマトグラフィーにて測定し、得られた重合体の収率（質量%）、及び重合体中の各繰り返し単位の割合（モル%）を測定した。それらの結果を表2に示す。

[0229]

[表1]

表 1

	重合体	単量体1	仕込み量 (mol%)	単量体2	仕込み量 (mol%)	単量体3	仕込み量 (mol%)	単量体4	仕込み量 (mol%)	開始剤量 (mol%)
重合例1	A-1	M-1	46	M-7	10	M-8	3	M-10	41	5
重合例2	A-2	M-2	46	M-7	10	M-8	3	M-10	41	5
重合例3	A-3	M-3	46	M-7	10	M-8	3	M-10	41	5
重合例4	A-4	M-4	46	M-7	10	M-8	3	M-10	41	5
重合例5	A-5	M-5	46	M-7	10	M-8	3	M-10	41	5
重合例6	A-6	M-2	46	M-6	20	M-8	3	M-10	31	5
重合例7	A-7	M-2	46	M-7	10	M-9	3	M-10	41	5
重合例8	A-8	M-2	46	M-11	20	M-8	3	M-10	31	5
重合例9	A-9	M-2	46	M-20	25	M-8	3	M-10	26	5

[表2]

表 2

	重合体	収率 (%)	単量体1 (mol%)	単量体2 (mol%)	単量体3 (mol%)	単量体4 (mol%)
重合例1	A-1	76.3	46.3	9.8	3.2	40.7
重合例2	A-2	74.5	47.2	9.7	3.1	40.0
重合例3	A-3	73.4	47.1	9.5	3.4	40.0
重合例4	A-4	76.6	47.8	9.2	3.2	39.8
重合例5	A-5	75.0	44.8	9.8	3.6	41.8
重合例6	A-6	74.8	46.8	19.8	3.4	30.0
重合例7	A-7	74.5	46.5	9.8	3.5	40.2
重合例8	A-8	78.5	47.0	18.5	3.5	31.0
重合例9	A-9	76.3	46.2	24.8	3.5	25.5

[0231] <重合体（A R-1）の合成>

前記単量体（M-12）5.14 g（19モル%）、単量体（M-13）9.15 g（29モル%）、単量体（M-14）26.39 g（35モル%）、及び単量体（M-15）9.31 g（17モル%）を、2-ブタノン100 gに溶解し、更にジメチルー2, 2'-アゾビスイソブチレート（MAIB）0.74 gを投入した単量体溶液を準備し、50 gの2-ブタノンを投入した500 mlの三口フラスコを30分窒素パージした。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した前記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、1000 gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別された白色粉末を2度200 gのメタノールにてスラリー状で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の重合体を得た（75 g、収率75%）。

この重合体は M_w が7200、 $M_w/M_n=1.65$ 、 ^{13}C -NMR分析の結果、単量体(M-12)、単量体(M-13)、単量体(M-14)、及び単量体(M-15)に由来する各繰返し単位の含有割合が19.2 : 29.4 : 34.0 : 17.4 (モル%)の共重合体であった。この重合体を重合体(AR-1)とする。

[0232] <重合体(AR-2)の合成>

前記単量体(M-16) 7.12 g (50モル%)、及び単量体(M-17) 42.88 g (50モル%)を、2-ブタノン100 gに溶解し、更にジメチルー2, 2'-アゾビスイソブチレート(MAIB) 1.91 gを投入した単量体溶液を準備し、50 gの2-ブタノンを投入した500 mlの三口フラスコを30分窒素パージした。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した前記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下後、3時間熟成させ、その後、30℃以下になるまで冷却して共重合体溶液を得た。

次いで、反応溶液をエバポレーターにてメタノール溶液に置換し、ヘキサンにて洗浄作業をおこなった後、水で洗浄、エバポレーターにてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液に置換した。得られた各重合体の溶液質量%をガスクロマトグラフィーにて測定し、得られた重合体の収率(質量%)、及び重合体中の各繰返し単位の割合(モル%)を測定した。この重合体は M_w が7200、 $M_w/M_n=1.72$ 、 ^{13}C -NMR分析の結果、単量体(M-16)、及び単量体(M-17)に由来する各繰返し単位の含有割合が48.2 : 51.8 (モル%)の共重合体であった。この重合体を重合体(AR-2)とする。

[0233] <重合体(AR-3)の合成>

前記単量体(M-14) 19.3 g (35モル%)、単量体(M-18) 16.03 g (40モル%)、単量体(M-19) 13.35 g (24モル%)、及び単量体(M-8) 1.31 g (1モル%)を、2-ブタノン100 gに溶解し、更にジメチルー2, 2'-アゾビスイソブチレート(MAIB)

B) 2. 71 g を投入した単量体溶液を準備し、50 g の 2-ブタノン投入した500 ml の三口フラスコを30分窒素パージした。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した前記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、1000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別された白色粉末を2度200 g のメタノールにてスラリー状で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の重合体を得た(75 g、収率75%)。

この重合体は M_w が7100、 $M_w/M_n=1.62$ 、 ^{13}C -NMR分析の結果、単量体(M-14)、単量体(M-18)、単量体(M-19)、及び単量体(M-8)に由来する各繰返し単位の含有割合が35:40:24:1(モル%)の共重合体であった。この重合体を樹脂(AR-3)とする。

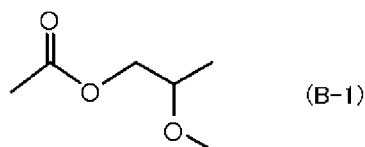
[0234] <感放射線性樹脂組成物の調製>

表3及び表4に示す割合で、重合体、酸発生剤、含窒素化合物及び溶剤を混合し、実施例1～9及び比較例1～3の感放射線性樹脂組成物を調製した。尚、表3及び表4に示す重合体以外の成分は以下の通りであり、表中における「部」は、質量基準である。

[0235] <溶剤>

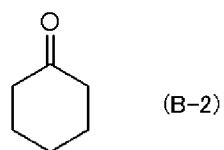
(B-1) : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

[化67]

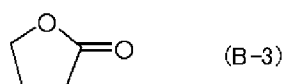


[0236] (B-2) : シクロヘキサノン

[化68]

[0237] (B-3) : γ -ブチロラクトン

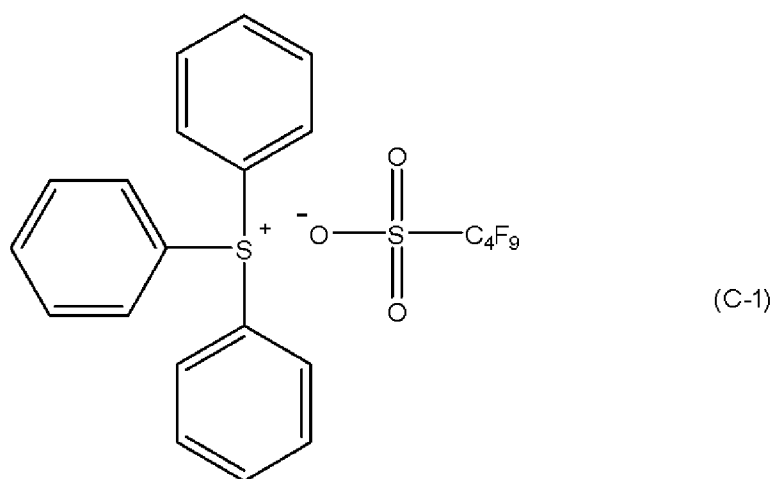
[化69]



[0238] <酸発生剤>

(C-1) : 下記に示す化合物

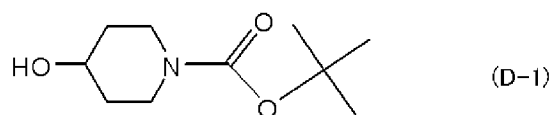
[化70]



[0239] <含窒素化合物>

(D-1) : N-t-ブトキシカルボニルー4-ヒドロキシピペリジン

[化71]



[0240] <感放射線性樹脂組成物の評価>

実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 ～ 3 の各感放射線性樹脂組成物について、以下のよう下記 (1) ～ (7) の各種評価を行った。これらの評価結果を表 4

に示す。

[0241] 各評価方法は以下の通りである。

(1) 溶出量の測定

図1に示すように、予めCLEAN TRACK ACT8（東京エレクトロン株式会社製）にてHMDS（ヘキサメチルジシラザン）11処理（100℃、60秒）を行った8インチシリコンウェハ1上の中心部に、中央部が直径11.3cmの円形状にくり抜かれたシリコンゴムシート2（クレハエラストマー社製、厚み；1.0mm、形状；1辺30cmの正方形）を載せた。次いで、シリコンゴム中央部のくり抜き部に10mLホールピペットを用いて10mLの超純水3を満たした。

その後、予めCLEAN TRACK ACT8により、膜厚77nmの下層反射防止膜（「ARC29A」、ブルワー・サイエンス社製）41を形成し、次いで、表3のレジスト組成物を前記CLEAN TRACK ACT8にて、前記下層反射防止膜41上にスピコートし、ベーク（115℃、60秒）することにより膜厚205nmのレジスト被膜42を形成したシリコンウェハ4を、レジスト塗膜面が前記超純水3と接触するようあわせ、且つ超純水3がシリコンゴム2から漏れないように、前記シリコンゴムシート2上に載せた。

そして、その状態のまま10秒間保った。その後、前記8インチシリコンウェハ4を取り除き、超純水3をガラス注射器にて回収し、これを分析用サンプルとした。尚、実験終了後の超純水の回収率は95%以上であった。

次いで、前記で得られた超純水中の光酸発生剤のアニオン部のピーク強度を、LC-MS（液体クロマトグラフ質量分析計、LC部：AGILENT社製 SERIES 1100、MS部：Perseptive Biosystems, Inc. 社製 Mariner）を用いて下記の測定条件により測定した。その際、各酸発生剤の1ppb、10ppb、100ppb水溶液の各ピーク強度を前記測定条件で測定して検量線を作成し、この検量線を用いて前記ピーク強度から溶出量を算出した。

また、同様にして、酸拡散制御剤（含窒素化合物）の 1 p p b、1 0 p p b、1 0 0 p p b 水溶液の各ピーク強度を前記測定条件で測定して検量線を作成し、この検量線を用いて前記ピーク強度から酸拡散制御剤の溶出量を算出した。

これらの溶出量の合計が、 $5.0 \times 10^{-12} \text{mol} / \text{cm}^2 / \text{sec}$ 以上であった場合を「不良」とし、 $5.0 \times 10^{-12} \text{mol} / \text{cm}^2 / \text{sec}$ 未満であった場合を「良好」とした。

[0242] （カラム条件）

使用カラム；「CAPCELL PAK MG」、資生堂株式会社製、1 本

流量；0. 2 m l / 分

流出溶剤：水／メタノール（3／7）（体積比）に0. 1 質量%のギ酸を添加したもの

測定温度；3 5 °C

[0243] （2）後退接触角の測定

後退接触角の測定は、KRUS社製「DSA-10」を用いて、各感放射線性樹脂組成物による塗膜を形成した基板（ウェハ）を作成した後、速やかに、室温23°C、湿度45%、常圧の環境下で、次の手順により後退接触角を測定した。

まず、商品名「DSA-10」（KRUS社製）のウェハステージ位置を調整し、この調整したステージ上に前記基板をセットする。次いで、針に水を注入し、前記セットした基板上に水滴を形成可能な初期位置に前記針の位置を微調整する。その後、この針から水を排出させて前記基板上に25 μL の水滴を形成し、一旦、この水滴から針を引き抜き、再び前記初期位置に針を引き下げて水滴内に配置する。続いて、10 μL / min の速度で90秒間、針によって水滴を吸引すると同時に液面と基板との接触角を毎秒1回測定する（合計90回）。このうち、接触角の測定値が安定した時点から20秒間の接触角についての平均値を算出して後退接触角（°）とした。

[0244] (3) 感度

基板として、表面に膜厚77nmの下層反射防止膜（「ARC29A」、ブルワー・サイエンス社製）を形成した12インチシリコンウェハを用いた。尚、この反射防止膜の形成には、「CLEAN TRACK ACT8」（東京エレクトロン株式会社製）を用いた。

次いで、表3のレジスト組成物を前記基板上に、前記CLEAN TRACK ACT8にて、スピコートし、表4の条件でPBを行うことにより、膜厚120nmのレジスト被膜を形成した。このレジスト被膜に、ArFエキシマレーザー露光装置（「NSR S306C」、NIKON製、照明条件；NA0.78、シグマ0.93/0.69）により、マスクパターンを介して露光した。その後、表4に示す条件でPEBを行ったのち、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、23℃で30秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅90nmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。尚、この測長には走査型電子顕微鏡（「S-9380」、株式会社日立ハイテクノロジーズ社製）を用いた。

[0245] (4) パターンの断面形状（パターン形状）

前記(3)における90nmライン・アンド・スペースパターンの断面形状を、株式会社日立ハイテクノロジーズ社製「S-4800」にて観察し、パターン最上部での線幅Aと、パターン最下部での線幅Bとを測り、線幅A、Bの関係が $0.7 \leq A/B \leq 1$ の範囲内である矩形パターンを「良好」とし、範囲外のT-top形状パターン等を「不良」とした。

[0246] (5) 欠陥数

基板として、表面に膜厚77nmの下層反射防止膜（「ARC29A」、ブルワー・サイエンス社製）を形成した12インチシリコンウェハを用いた。尚、この反射防止膜の形成には、「CLEAN TRACK ACT8」（東京エレクトロン株式会社製）を用いた。

次いで、表3のレジスト組成物を前記基板上に、前記CLEAN TRACK ACT 8にて、スピコートし、表4の条件でベーク（PB）を行うことにより、膜厚120nmのレジスト被膜を形成した。その後、純水により90秒間リンスを行った。このレジスト被膜に、ArFエキシマレーザー液浸露光装置（「NSR S306C」、NIKON製）を $NA=0.75$ 、 $\sigma=0.85$ 、 $1/2$ Annularにより、マスクパターンを介して露光した。露光後、純水により90秒間、再度リンスを行い、表4に示す条件でPEBを行ったのち、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、23℃で60秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、幅1000nmのホールパターンを形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量にてウェハ全面に幅1000nmのホールパターンを形成し、欠陥検査用ウェハとして使用した。尚、この測長には走査型電子顕微鏡（「S-9380」、株式会社日立ハイテクノロジーズ社製）を用いた。

その後、幅1000nmのホールパターン上の欠陥数を、KLA-Tencor社製、「KLA2351」を用いて測定した。更に、「KLA2351」にて測定された欠陥を、走査型電子顕微鏡（「S-9380」、株式会社日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて観察し、レジスト由来と見られるものと、外部由来の異物とみられるものとを分類した。そして、レジスト由来と見られる欠陥数の合計が100個/wafer以上であった場合を「不良」とし、100個/wafer未満であった場合を「良好」とした。

尚、レジスト由来と見られる欠陥とは、現像時の溶け残りに由来する残渣状欠陥、レジスト溶剤中の樹脂溶け残りに由来する突起状欠陥等であり、外部由来と見られる欠陥とは、大気中の塵に由来するゴミ及び塗布むら、泡等、レジストに関与しないタイプの欠陥である。

[0247] （6）パターンラフネス（LWR）

基板として、表面に膜厚77nmの下層反射防止膜（「ARC29A」、ブルワー・サイエンス社製）を形成した8インチシリコンウェハを用いた。

尚、この反射防止膜の形成には、「CLEAN TRACK ACT8」（東京エレクトロン株式会社製）を用いた。

次いで、表3のレジスト組成物を前記基板上に、前記CLEAN TRACK ACT8にて、スピコートし、表4の条件でベーク（PB）を行うことにより、膜厚120nmのレジスト被膜を形成した。その後、純水により90秒間リンスを行った。このレジスト被膜に、ArFエキシマレーザー液浸露光装置（「NSR S306C」、NIKON製）を $NA=0.75$ 、 $\sigma=0.85$ 、 $1/2$ Annularにより、マスクパターンを介して露光した。露光後、純水により90秒間、再度リンスを行い、表4に示す条件でPEBを行ったのち、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、23℃で60秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、幅100nmのライン・アンド・スペースパターン上のパターンラフネスを10点測定し、平均値をLWRとして算出した。尚、この測長には走査型電子顕微鏡（「S-9380」、株式会社日立ハイテクノロジーズ社製）を用いた。LWRの値が10以上のものを「不良」、10以下のものを「良好」とした。

[0248] （7）DOF（焦点深度）

基板として、表面に膜厚77nmの下層反射防止膜（「ARC29A」、ブルワー・サイエンス社製）を形成した8インチシリコンウェハを用いた。尚、この反射防止膜の形成には、「CLEAN TRACK ACT8」（東京エレクトロン株式会社製）を用いた。

次いで、表3のレジスト組成物を前記基板上に、前記CLEAN TRACK ACT8にて、スピコートし、表4の条件でベーク（PB）を行うことにより、膜厚120nmのレジスト被膜を形成した。その後、純水により90秒間リンスを行った。このレジスト被膜に、ArFエキシマレーザー液浸露光装置（「NSR S306C」、NIKON製）を $NA=0.75$ 、 $\sigma=0.85$ 、 $1/2$ Annularにより、マスクパターンを介して露光した。露光後、純水により90秒間、再度リンスを行い、表4に示す条件

でPEBを行ったのち、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、23℃で60秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、幅100nmのライン・アンド・スペースパターン上の100nmラインを形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量にてマスク寸法の異なる1S10Lにて、実際の孤立スペース寸法が100nmとなる孤立スペースパターン上のDOFを評価した。尚、この測長には走査型電子顕微鏡（「S-9380」、株式会社日立ハイテクノロジーズ社製）を用いた。

[0249]

[表3]

表 3

	重合体 (部)	酸発生剤 (部)	含窒素化合物 (部)	溶剤 (部)
実施例1	A-1 (100)	—	D-1 (0.65)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)
実施例2	A-2 (100)	—	D-1 (0.65)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)
実施例3	A-3 (100)	—	D-1 (0.65)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)
実施例4	A-4 (100)	—	D-1 (0.65)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)
実施例5	A-5 (100)	—	D-1 (0.65)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)
実施例6	A-6 (100)	—	D-1 (0.65)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)
実施例7	A-7 (100)	—	D-1 (0.65)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)
実施例8	A-8 (100)	—	D-1 (0.65)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)
実施例9	A-9 (100)	—	D-1 (0.65)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)
比較例1	AR-1 (100) AR-2 (5)	C-1 (8.5)	D-1 (0.65)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)
比較例2	AR-1 (100)	C-1 (8.5)	D-1 (0.65)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)
比較例3	AR-3 (100)	—	D-1 (0.65)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)

[0250]

[表4]

表 4

	ベーク (温度/時間)	PEB (温度/時間)	溶出量	後退接触角 (°)	感度 (mJ/cm ²)	パターン 形状	欠陥数	パターン ラフネス	DOF
実施例1	100°C/60s	150°C/60s	良好	73.1	46	良好	良好	良好	0.2
実施例2	100°C/60s	150°C/60s	良好	73.9	43	良好	良好	良好	0.2
実施例3	100°C/60s	120°C/60s	良好	74.2	40	良好	良好	良好	0.2
実施例4	100°C/60s	150°C/60s	良好	75.1	47	良好	良好	良好	0.2
実施例5	100°C/60s	120°C/60s	良好	74.8	38	良好	良好	良好	0.2
実施例6	100°C/60s	150°C/60s	良好	71.7	38	良好	良好	良好	0.2
実施例7	100°C/60s	110°C/60s	良好	73.2	45	良好	良好	良好	0.2
実施例8	100°C/60s	150°C/60s	良好	70.8	43	良好	良好	良好	0.2
実施例9	100°C/60s	150°C/60s	良好	70.4	46	良好	良好	良好	0.2
比較例1	100°C/60s	110°C/60s	良好	80.5	40	不良	不良	不良	0.1
比較例2	100°C/60s	110°C/60s	不良	60.2	39	不良	不良	不良	0.1
比較例3	100°C/60s	120°C/60s	不良	59.5	47	不良	不良	不良	0.1

[0251] 表4から明らかなように、本発明の新規重合体（A）を添加した感放射線

性樹脂組成物を用いた場合には、液浸露光時に接触した液浸露光用液体への溶出物の量が少なく、高い後退接触角を与え、パターン形状も良好であり、欠陥数も少ない。更に、パターンラフネス、DOFも良好である。そのため、今後微細化するリソグラフィにおいて、好適に働くと考えられる。

符号の説明

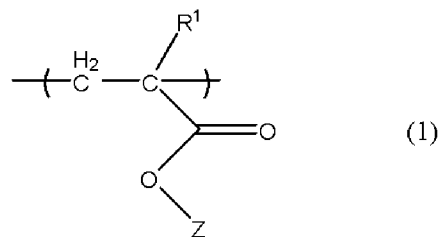
[0252] 1；シリコンウェハ、11；ヘキサメチルジシラザン処理層、2；シリコンゴムシート、3；超純水、4；シリコンウェハ、41；反射防止膜、42；レジスト被膜。

請求の範囲

[請求項1] (A) 下記一般式(1)で表される繰り返し単位と、フッ素原子を有する繰り返し単位(但し、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を除く)とを含有しており、且つ側鎖に酸解離性基を有する重合体と、

(B) 溶剤と、を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

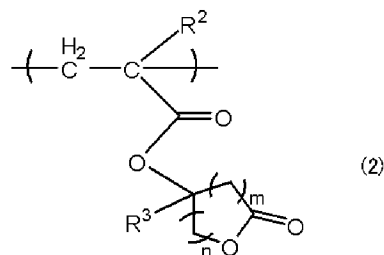
[化1]



[一般式(1)において、R¹は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、Zは光照射により酸を発生する構造を含有する基を示す。]

[請求項2] 前記(A)重合体が、下記一般式(2)で表される繰り返し単位、下記一般式(3)で表される繰り返し単位、及び下記一般式(4)で表される繰り返し単位のうちの少なくとも1種を更に含有する請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

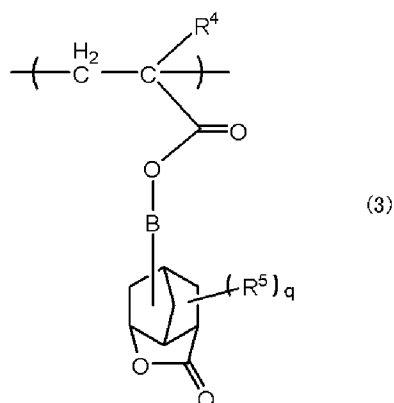
[化2]



[一般式(2)において、R²は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、R³は炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐状の

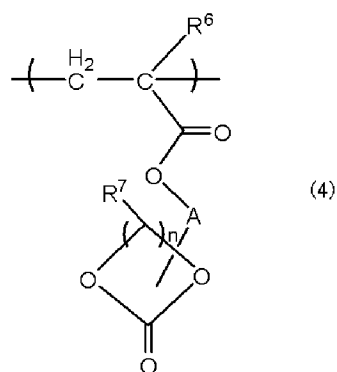
アルキル基を表し、 m は1～3の整数、 n は1～3の整数を表す。]

[化3]



〔一般式（3）において、 R^4 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^5 は水素原子、炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のフッ素化アルキル基、又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基を表し、 q は0～3の整数を表す。 B は単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、炭素数1～30の2価の鎖状炭化水素基、炭素数3～30の2価の脂環式炭化水素基、炭素数が6～30の2価の芳香族炭化水素基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。〕

[化4]



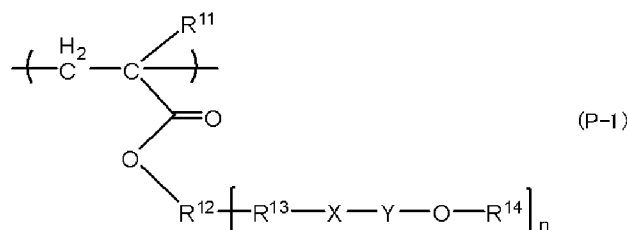
〔一般式（4）において、 R^6 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^7 は相互に独立して、水素原子、炭素数1～

5の鎖状炭化水素基を示し、Aは単結合、炭素数が1～30である2価若しくは3価の鎖状炭化水素基、炭素数が3～30である2価若しくは3価の脂環式炭化水素基、又は炭素数が6～30である2価若しくは3価の芳香族炭化水素基を示し、Aが3価の場合、Aに含まれる炭素原子と環状炭酸エステルを構成する炭素原子とが結合されて、環構造が形成される。nは2～4の整数を表す。]

[請求項3]

前記(A)重合体が、前記フッ素原子を有する繰り返し単位として、下記一般式(P-1)で表される、側鎖にフッ素原子と酸解離性基とを有する繰り返し単位を含有する請求項1又は2に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化5]



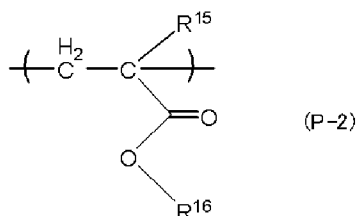
[一般式(P-1)において、nは1～3の整数を示す。R¹¹は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示し、R¹²は単結合、又は、炭素数1～10の(n+1)価の直鎖状、分岐状又は環状の飽和若しくは不飽和炭化水素基を示し、R¹³は、単結合、又は、炭素数1～20の2価の直鎖状、分岐状又は環状の飽和若しくは不飽和炭化水素基を示す。Xはフッ素原子置換されたメチレン基、又は、炭素数2～20の直鎖状若しくは分岐状のフルオロアルキレン基を示し、Yは単結合、又は-CO-を示す。nが1である場合、R¹⁴は酸解離性基を示す。nが2又は3である場合、R¹⁴は相互に独立に、水素原子又は酸解離性基を示し、且つ少なくとも1つのR¹⁴は酸解離性基である。]

[請求項4]

前記(A)重合体が、前記フッ素原子を有する繰り返し単位として、下記一般式(P-2)で表される、側鎖にフッ素原子を有する繰り返し

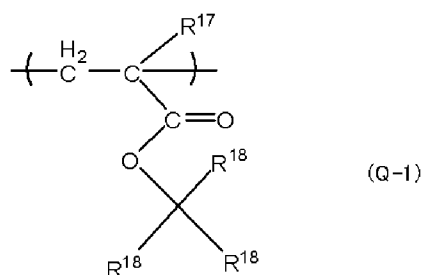
返し単位を含有しており、且つ、下記一般式（Q－１）で表される、側鎖に酸解離性基を有する繰返し単位を更に含有する請求項１又は２に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化6]



〔一般式（P－２）において、 R^{15} は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^{16} は少なくとも１つ以上の水素原子がフッ素原子置換された炭素数１～６の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は、少なくとも１つ以上の水素原子がフッ素原子置換された炭素数４～２０の脂環式炭化水素基若しくはそれから誘導される基を示す。〕

[化7]



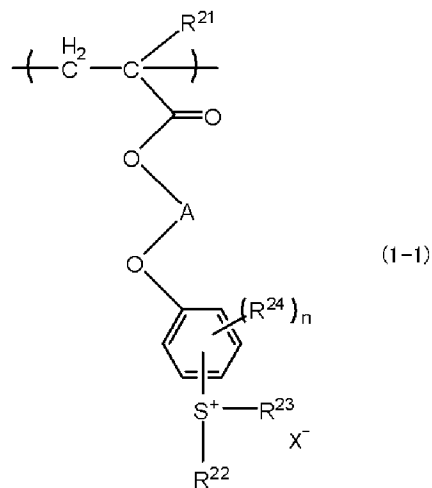
〔一般式（Q－１）において、 R^{17} は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^{18} は相互に独立に、炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基若しくはそれから誘導される基を示すか、又は、いずれか２つの R^{18} が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数４～２０の２価の脂環式炭化水素基若しくはそれから誘導される基を形成し、残りの１つの R^{18} が、炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、或いは、炭素数４～２０の１価の脂環

式炭化水素基若しくはそれから誘導される基を示す。]

[請求項5]

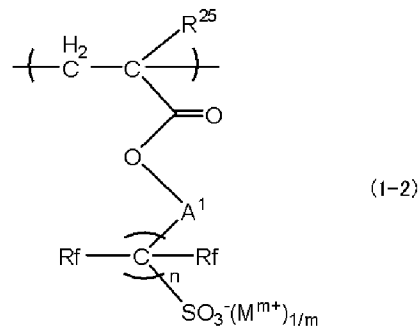
前記一般式（１）で表される繰り返し単位が、下記一般式（１－１）で表される繰り返し単位、及び、下記一般式（１－２）で表される繰り返し単位のうちの少なくとも一方である請求項１乃至４のうちのいずれか１項に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化8]



〔一般式（１－１）において、 R^{21} は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} は相互に独立に、置換基を有してもよい炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基、又は置換基を有してもよい炭素数３～１０のアリール基を示す。 n は０～３の整数を示す。 A はメチレン基、炭素数２～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数３～１０のアリーレン基を示す。 X^- は S^+ の対イオンを示す。〕

[化9]

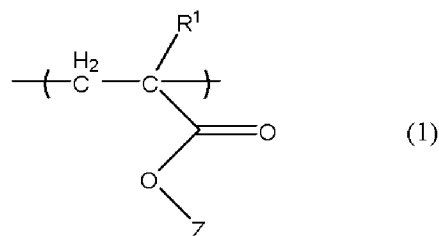


〔一般式（１－２）において、 R^{25} は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^f はフッ素原子又は炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のパーフルオロアルキル基を示す。 A^1 は単結合又は２価の有機基を示し、 M^{m+} は金属イオン若しくはオニウム陽イオンを示す。 m は１～３の整数を示し、 n は１～８の整数を示す。〕

[請求項6]

下記一般式（１）で表される繰り返し単位と、フッ素原子を有する繰り返し単位（但し、下記一般式（１）で表される繰り返し単位を除く）とを含有しており、且つ側鎖に酸解離性基を有することを特徴とする重合体。

[化10]



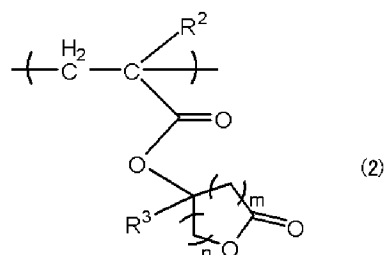
〔一般式（１）において、 R^1 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 Z は光照射により酸を発生する構造を含有する基を示す。〕

[請求項7]

下記一般式（２）で表される繰り返し単位、下記一般式（３）で表される繰り返し単位、及び、下記一般式（４）で表される繰り返し単位

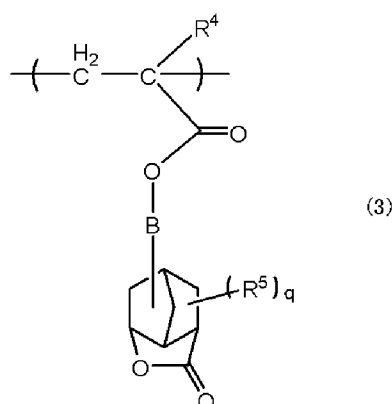
位のうちの少なくとも１種を更に含有する請求項６に記載の重合体。

[化11]



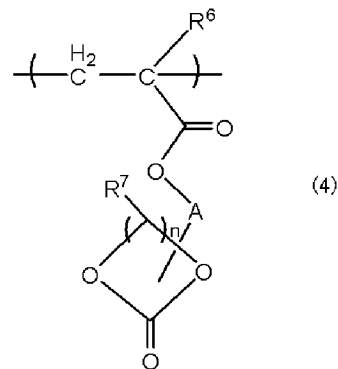
〔一般式（２）において、 R^2 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^3 は炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表し、 m は１～３の整数、 n は１～３の整数を表す。〕

[化12]



〔一般式（３）において、 R^4 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^5 は水素原子、炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のフッ素化アルキル基、又は炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基を表し、 q は０～３の整数を表す。Ｂは単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、炭素数１～３の２価の鎖状炭化水素基、炭素数３～３０の２価の脂環式炭化水素基、炭素数が６～３０の２価の芳香族炭化水素基、又はこれらを組み合わせた２価の基を表す。〕

[化13]

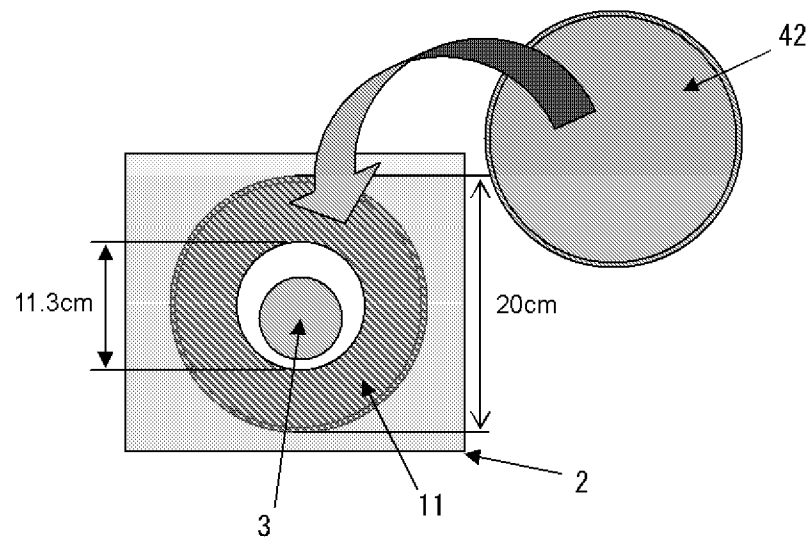


〔一般式（４）において、 R^6 は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示し、 R^7 は相互に独立して、水素原子、炭素数１～５の鎖状炭化水素基を示し、 A は単結合、炭素数が１～３０である２価若しくは３価の鎖状炭化水素基、炭素数が３～３０である２価若しくは３価の脂環式炭化水素基、又は炭素数が６～３０である２価若しくは３価の芳香族炭化水素基を示し、 A が３価の場合、 A に含まれる炭素原子と環状炭酸エステルを構成する炭素原子とが結合されて、環構造が形成される。 n は２～４の整数を表す。〕

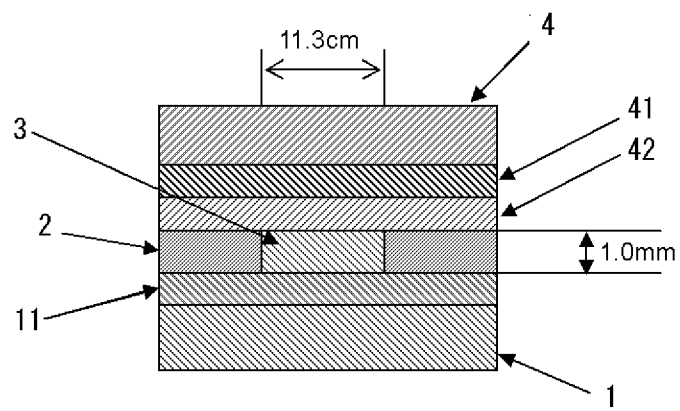
[請求項8]

- （１）請求項１乃至５のいずれかに記載の感放射線性樹脂組成物を用いて、基板上にフォトレジスト膜を形成する工程と、
- （２）前記フォトレジスト膜を液浸露光する工程と、
- （３）液浸露光されたフォトレジスト膜を現象し、レジストパターンを形成する工程と、を備えることを特徴とするレジストパターン形成方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/057022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/039(2006.01)i, C08F220/22(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i,
H01L21/027(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, G03F7/004

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-248063 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), claims; polymers 11, 12; examples (Family: none)	1, 5-6, 8 2-4, 7
X A	JP 2008-133448 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 June 2008 (12.06.2008), claims; polymers 1 to 4, 13 to 16, 24 to 27, 42; examples & US 2008/0102407 A1 & KR 10-2008-0038049 A	1-2, 4-8 3



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
12 May, 2010 (12.05.10)

Date of mailing of the international search report
25 May, 2010 (25.05.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/057022

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-316600 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 06 December 2007 (06.12.2007), claims; polymers 1 to 4; examples (Family: none)	1-2, 4-8 3
X A	JP 2006-215526 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 17 August 2006 (17.08.2006), claims; polymers 2, 3, 8; examples & US 2006/0147836 A1 & KR 10-2006-0080881 A	1-2, 4-8 3
X A	JP 2006-178317 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 06 July 2006 (06.07.2006), claims; polymers 4, 5; examples (Family: none)	1, 4-6, 8 2-3, 7
E, X	JP 2010-095643 A (Central Glass Co., Ltd.), 30 April 2010 (30.04.2010), claims; examples & WO 2010/044372 A1	1-2, 4-8
P, X	JP 2010-077404 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), claims; polymers 17, 19 to 21; examples & US 2010/055608 A1	1, 4-6, 8
P, X	JP 2009-242789 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), claims; polymers 6, 8 to 10, 17, 30, 32 to 35, 58, 60; examples & US 2009/0233223 A & EP 2101217 A1 & KR 10-2009-0098730 A	1, 4-6, 8
P, X	JP 2009-217253 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 September 2009 (24.09.2009), claims; polymers 3 to 6, 15 to 18, 26 to 30, 33; examples & US 2009/0202943 A1 & EP 2090931 A1 & KR 10-2009-0087829 A	1-2, 4-8
P, X	WO 2009/057484 A1 (JSR Corp.), 07 May 2009 (07.05.2009), claims 3, 7 (Family: none)	1, 4, 6, 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/057022

Such an expression as "group derived from it" set forth in claim 4 is unclear.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/039(2006.01)i, C08F220/22(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, H01L21/027(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 (I P C))

Int.Cl. G03F7/039, G03F7/004

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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)

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 A	JP 2008-248063 A (信越化学工業株式会社) 2008.10.16, 【特許請求の範囲】, ポリマー 1 1 & 1 2, 実施例 (ファミリーなし)	1, 5-6, 8 2-4, 7
X A	JP 2008-133448 A (信越化学工業株式会社) 2008.06.12, 【特許請求の範囲】, ポリマー 1 ~ 4 & 1 3 ~ 1 6 & 2 4 ~ 2 7 & 4 2, 実施例 & US 2008/0102407 A1 & KR 10-2008-0038049 A	1-2, 4-8 3
X A	JP 2007-316600 A (信越化学工業株式会社) 2007.12.06, 【特許請求の範囲】, Polymer 1 ~ 4, 実施例 (ファミリーなし)	1-2, 4-8 3

☒ 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」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

石附 直弥

2 H

4 0 0 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

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
X A	JP 2006-215526 A (信越化学工業株式会社) 2006.08.17, 【特許請求の範囲】, ポリマー 2 & 3 & 8, 実施例 & US 2006/0147836 A1 & KR 10-2006-0080881 A	1-2, 4-8 3
X A	JP 2006-178317 A (信越化学工業株式会社) 2006.07.06, 特許請求の範囲, ポリマー 4 & 5, 実施例 (ファミリーなし)	1, 4-6, 8 2-3, 7
E, X	JP 2010-095643 A (セントラル硝子株式会社) 2010.04.30, 【特許請求の範囲】, 実施例 & WO 2010/044372 A1	1-2, 4-8
P, X	JP 2010-077404 A (信越化学工業株式会社) 2010.04.08, 【特許請求の範囲】, ポリマー 1 7 & 1 9 ~ 2 1, 実施例 & US 2010/055608 A1	1, 4-6, 8
P, X	JP 2009-242789 A (信越化学工業株式会社) 2009.10.22, 【特許請求の範囲】, polymer 6 & 8 ~ 1 0 & 1 7 & 3 0 & 3 2 ~ 3 5 & 5 8 & 6 0, 実施例 & US 2009/0233223 A & EP 2101217 A1 & KR 10-2009-0098730 A	1, 4-6, 8
P, X	JP 2009-217253 A (信越化学工業株式会社) 2009.09.24, 【特許請求の範囲】, ポリマー 3 ~ 6 & 1 5 ~ 1 8 & 2 6 ~ 3 0 & 3 3, 実施例 & US 2009/0202943 A1 & EP 2090931 A1 & KR 10-2009-0087829 A	1-2, 4-8
P, X	WO 2009/057484 A1 (J S R 株式会社) 2009.05.07, 請求の範囲 3 & 7 (ファミリーなし)	1, 4, 6, 8

請求項４の「それから誘導される基」という表現は不明確である。