

(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
2022年6月2日(02.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/113814 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 65/10 (2006.01) C07D 333/76 (2006.01)
C07C 309/12 (2006.01) C07D 405/12 (2006.01)
C07C 309/17 (2006.01) C07D 491/113 (2006.01)
C07C 381/12 (2006.01) C09K 3/00 (2006.01)
C07D 207/16 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
C07D 211/60 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
C07D 211/62 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
C07D 327/06 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)

2号 JSR株式会社内 Tokyo (JP), 坂野希望(SAKANO, Nozomi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所(UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 新大阪MTビル1号館2階 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/042017

(22) 国際出願日: 2021年11月16日(16.11.2021)

(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 2020-197128 2020年11月27日(27.11.2020) JP

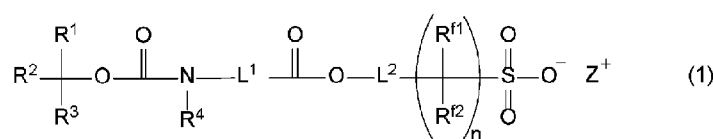
(71) 出願人: JSR株式会社(JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 根本 龍一 (NEMOTO, Ryuichi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番

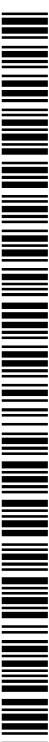
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

(54) 発明の名称: 感放射線性樹脂組成物、パターン形成方法及びオニウム塩化合物



(57) Abstract: Provided are: a radiation-sensitive resin composition able to exhibit satisfactory levels of sensitivity, LWR performance and CDU performance; a method for forming a pattern; and an onium salt compound. This radiation-sensitive resin composition contains an onium salt compound represented by formula (1), a resin containing a structural unit having an acid-dissociable group, and a solvent. In the formula (1), R¹ is a monovalent hydrocarbon group having 1-20 carbon atoms. R² and R³ are each independently a monovalent hydrocarbon group having 1-20 carbon atoms, or R² and R³ combine with each other to form a 3-20-membered ring structure together with the carbon atom to which these are bonded. R⁴ is a hydrogen atom or a monovalent hydrocarbon group having 1-20 carbon atoms. L¹ is a substituted or unsubstituted divalent linking group having 1-40 carbon atoms, or R⁴ and L¹ combine with each other to form a 3-20-membered heterocyclic ring structure together with the nitrogen atom to which these are bonded. L² is a single bond or a substituted or unsubstituted divalent linking group having 1-40 carbon atoms. R^{f1} and R^{f2} are each independently a hydrogen atom, a fluorine atom, a monovalent hydrocarbon group having 1-10 carbon atoms, or a monovalent fluorinated hydrocarbon group having 1-10 carbon atoms. In a case where a plurality of R^{f1} and R^{f2} are present, the plurality of R^{f1} and R^{f2} may be the same as, or different from, each other. n is an integer between 1 and 4. Z⁺ is a monovalent radiation-sensitive onium cation.



WO 2022/113814 A1

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 感度やLWR性能、CDU性能を十分なレベルで発揮可能な感放射線性樹脂組成物、パターン形成方法及びオニウム塩化合物を提供する。下記式(1)で表されるオニウム塩化合物と、酸解離性基を有する構造単位を含む樹脂と、溶剤とを含む感放射線性樹脂組成物。(上記式(1)中、 R^1 は、炭素数1~20の1価の炭化水素基である。 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素数1~20の1価の炭化水素基であるか、又は R^2 と R^3 とが互いに合わせられこれらが結合する炭素原子とともに構成される環員数3~20の環状構造を表す。 R^4 は、水素原子若しくは炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、かつ L^1 は、炭素数1~40の置換又は非置換の2価の連結基であるか、又は R^4 と L^1 とは互いに合わせられこれらが結合する窒素原子とともに構成される環員数3~20の複素環構造を含む基を表す。 L^2 は、単結合又は炭素数1~40の置換又は非置換の2価の連結基である。 R^{f1} 及び R^{f2} は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数1~10の1価の炭化水素基又は炭素数1~10の1価のフッ素化炭化水素基である。 R^{f1} 及び R^{f2} がそれぞれ複数存在する場合、複数の R^{f1} 及び R^{f2} は互いに同一又は異なる。 n は1~4の整数である。 Z^+ は、1価の感放射線性オニウムカチオンである。)

明 細 書

発明の名称：

感放射線性樹脂組成物、パターン形成方法及びオニウム塩化合物

技術分野

[0001] 本発明は、感放射線性樹脂組成物、パターン形成方法及びオニウム塩化合物に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子における微細な回路形成にレジスト組成物を用いるフォトリソグラフィ技術が利用されている。代表的な手順として、例えば、レジスト組成物の被膜に対するマスクパターンを介した放射線照射による露光で酸を発生させ、その酸を触媒とする反応により露光部と未露光部とにおいて樹脂のアルカリ系や有機系の現像液に対する溶解度の差を生じさせることで、基板上にレジストパターンを形成する。

[0003] 上記フォトリソグラフィ技術ではA r Fエキシマレーザー等の短波長の放射線を利用したり、さらに露光装置のレンズとレジスト膜との間の空間を液状媒体で満たした状態で露光を行う液浸露光法（リキッドイマージョンリソグラフィ）を用いたりしてパターン微細化を推進している。

[0004] さらなる技術進展に向けた取り組みが進む中、レジスト組成物にクエンチャー（酸拡散制御剤）を配合し、未露光部まで拡散した酸を塩交換反応により捕捉してA r F露光によるリソグラフィ性能を向上させる技術が提案されている（特許文献1）。また、次世代技術として、電子線、X線及びE U V（極端紫外線）等のより短波長の放射線を用いたリソグラフィも検討されつつある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第5525968号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] こうした次世代技術への取り組みの中でも、感度やレジストパターンの線幅のバラつきを示すラインウィドゥスラフネス（LWR）性能、ライン幅やホール径の均一性の指標であるクリティカルディメンションユニフォーミティー（CDU）性能等の点で従来と同等以上のレジスト諸性能が要求される。

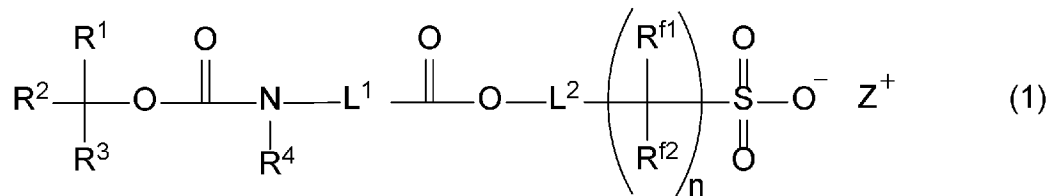
[0007] 本発明は、感度やLWR性能、CDU性能を十分なレベルで発揮可能な感放射線性樹脂組成物、パターン形成方法及びオニウム塩化合物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、本課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、下記構成を採用することにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] すなわち、本発明は、一実施形態において、下記式（1）で表されるオニウム塩化合物（以下、「オニウム塩化合物（1）」ともいう。）と、
酸解離性基を有する構造単位を含む樹脂と、
溶剤と
を含む感放射線性樹脂組成物に関する。

[化1]



（上記式（1）中、

R¹は、炭素数1～20の1価の炭化水素基である。R²及びR³は、それぞれ独立して、炭素数1～20の1価の炭化水素基であるか、又はR²とR³とが互いに合わせられこれらが結合する炭素原子とともに構成される環員数3～20の環状構造を表す。

R^4 は、水素原子若しくは炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、かつ
 L^1 は、炭素数1～40の置換又は非置換の2価の連結基であるか、又は R^4
と L^1 とは互いに合わせられこれらが結合する窒素原子とともに構成される環
員数3～20の複素環構造を含む基を表す。

L^2 は、単結合又は炭素数1～40の置換又は非置換の2価の連結基である
。

R^{f1} 及び R^{f2} は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数1～
10の1価の炭化水素基又は炭素数1～10の1価のフッ素化炭化水素基で
ある。 R^{f1} 及び R^{f2} がそれぞれ複数存在する場合、複数の R^{f1} 及び R^{f2} は互
いに同一又は異なる。

n は1～4の整数である。

Z^+ は、1価の感放射線性オニウムカチオンである。)

[0010] 当該感放射線性樹脂組成物はレジストパターン形成の際に優れた感度やL
WR性能、CDU性能を発揮することができる。この理由としては、いかな
る理論にも束縛されないものの、次のように推察される。感放射線性組成物
において、オニウム塩化合物(1)はクエンチャー(酸拡散制御剤)として
機能すると推察される。露光部では、露光によりオニウム塩化合物(1)や
他の感放射線性酸発生剤等から発生した酸が、オニウム塩化合物(1)分子
内の窒素原子を保護する三級アルコキシカルボニル基を脱保護させ、スルホ
ン酸アニオンとアンモニウムカチオンとが共存する分子内塩を形成して溶解
状態となると考えられる。分子内塩形態となったオニウム塩化合物(1)は
もはやクエンチャー機能を有しないので、露光部での発生酸の捕捉は行われ
ず、従って、感放射線性樹脂組成物の高感度化が図られる。一方、未露光部
では、保護された窒素原子により適度な塩基性が維持され、酸の捕捉機能を
発揮することができる。このように、露光部でのクエンチャー機能消失によ
る高感度化と未露光部でのクエンチャー機能とが相まって露光部と未露光部
とのコントラストが高まり、上述のレジスト諸性能が発揮されると推察され
る。また、露光部では現像液に対する溶解性が高まっているので、残渣の発

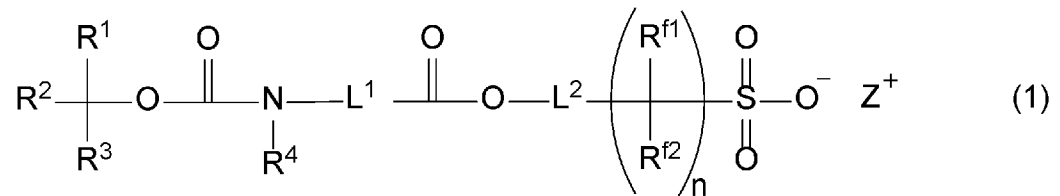
生も抑制され、この点もコントラスト向上に寄与していると推測される。

[0011] 本発明は、別の実施形態において、当該感放射線性樹脂組成物を基板上に直接又は間接に塗布してレジスト膜を形成する工程と、
上記レジスト膜を露光する工程と、
露光された上記レジスト膜を現像液で現像する工程と
を含むパターン形成方法に関する。

[0012] 当該パターン形成方法では、感度及びLWR性能、CDU性能に優れる上記感放射線性樹脂組成物を用いているので、高品位のレジストパターンを効率的に形成することができる。

[0013] 本発明は、なお別の実施形態において、下記式(1)で表されるオニウム塩化合物(すなわち、オニウム塩化合物(1))に関する。

[化2]



(上記式(1)中、

R¹は、炭素数1~20の1価の炭化水素基である。R²及びR³は、それぞれ独立して、炭素数1~20の1価の炭化水素基であるか、又はR²とR³とが互いに合わせられこれらが結合する炭素原子とともに構成される環員数3~20の環状構造を表す。

R⁴は、水素原子若しくは炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、かつL¹は、炭素数1~40の置換又は非置換の2価の連結基であるか、又はR⁴とL¹とは互いに合わせられこれらが結合する窒素原子とともに構成される環員数3~20の複素環構造を含む基を表す。

L²は、単結合又は炭素数1~40の置換又は非置換の2価の連結基である。

R^{f1}及びR^{f2}は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数1~

10の1価の炭化水素基又は炭素数1～10の1価のフッ素化炭化水素基である。R^{f1}及びR^{f2}がそれぞれ複数存在する場合、複数のR^{f1}及びR^{f2}は互いに同一又は異なる。

nは1～4の整数である。

Z⁺は、1価の感放射線性オニウムカチオンである。）

[0014] 当該オニウム塩化合物(1)はレジスト膜中において、露光部ではクエンチャー機能消失、未露光部では適度な塩基性を発揮し得るので、感放射線性樹脂組成物に配合した場合にはレジストパターン形成時の優れた感度やLWR性能、CDU性能を該組成物に付与することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態について、詳細に説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。

[0016] <感放射線性樹脂組成物>

本実施形態に係る感放射線性樹脂組成物(以下、単に「組成物」ともいう。)は、所定のオニウム塩化合物(1)、樹脂及び溶剤を含む。さらに必要に応じて、感放射線性酸発生剤を含む。上記組成物は、本発明の効果を損なわない限り、他の任意成分を含んでいてもよい。感放射線性樹脂組成物は、所定のオニウム塩化合物(1)を含むことにより、当該感放射線性樹脂組成物に高いレベルでの感度、LWR性能及びCDU性能を付与することができる。

[0017] (オニウム塩化合物(1))

上記オニウム塩化合物(1)は、露光前又は未露光部における酸を捕捉するクエンチャー(「光崩壊性塩基」、「酸拡散制御剤」ともいう。)として機能し得る。オニウム塩化合物(1)は上記式(1)で表される。

[0018] 上記式(1)中、R¹、R²、R³及びR⁴で表される炭素数1～20の1価の炭化水素基としては特に限定されず、炭素数1～20の1価の鎖状炭化水素基、炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基、炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基、又はこれらの組み合わせ等が挙げられる。

- [0019] 上記炭素数 1～20 の 1 価の鎖状炭化水素基としては、例えば、炭素数 1～20 の直鎖若しくは分岐鎖飽和炭化水素基、又は炭素数 1～20 の直鎖若しくは分岐鎖不飽和炭化水素基等を挙げることができる。
- [0020] 上記炭素数 3～20 の 1 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、単環若しくは多環の飽和炭化水素基、又は単環若しくは多環の不飽和炭化水素基等が挙げられる。単環の飽和炭化水素基としてはシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基が好ましい。多環のシクロアルキル基としてはノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等の有橋脂環式炭化水素基が好ましい。単環の不飽和炭化水素基としては、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の単環のシクロアルケニル基が挙げられる。多環の不飽和炭化水素基としては、ノルボルネニル基、トリシクロドセニル基、テトラシクロドデセニル基等の多環のシクロアルケニル基が挙げられる。なお、有橋脂環式炭化水素基とは、脂環を構成する炭素原子のうち互いに隣接しない 2 つの炭素原子間が 1 つ以上の炭素原子を含む結合連鎖で結合された多環性の脂環式炭化水素基をいう。
- [0021] 上記炭素数 6～20 の 1 価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等のアラルキル基等が挙げられる。
- [0022] R^2 と R^3 とが互いに合わせられこれらが結合する炭素原子とともに構成される炭素数 3～20 の環状構造としては、上記炭素数 3～20 の 1 価の脂環式炭化水素基から水素原子をさらに 1 つ取り除いた構造が挙げられる。
- [0023] 中でも、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、三級アルコキシカルボニル基の構造安定性の観点から、それぞれ独立して、炭素数 1～5 の鎖状炭化水素基であることが好ましい。
- [0024] 上記式 (1) 中、 L^1 及び L^2 で表される炭素数 1～40 の置換又は非置換の 2 価の連結基としては、例えば、例えば、炭素数 1～40 の 2 価の直鎖状

若しくは分岐状の炭化水素基、炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基、
—CO—、—O—、—NH—、—S—及び環状アセタール構造から選ばれる
1種の基、又はこれらの基を2個以上組み合わせてなる基等が挙げられる。

[0025] 上記炭素数1～40の2価の直鎖状若しくは分岐状の炭化水素基としては、
例えば、メタンジイル基、エタンジイル基、プロパンジイル基、ブタンジ
イル基、ヘキサンジイル基、オクタンジイル基等が挙げられる。中でも、炭
素数1～8のアルカンジイル基が好ましい。

[0026] 上記炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロ
ペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基等の単環のシクロアルカンジ
イル基；ノルボルナンジイル基、アダマンタンジイル基等の多環のシクロアル
カンジイル基等が挙げられる。中でも、炭素数5～12のシクロアルカンジ
イル基が好ましい。

[0027] L^1 及び L^2 が有する水素原子の一部又は全部を置換する置換基としては、
例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、
ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコ
キシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アシル基、アシロキシ
基などを挙げるができる。

[0028] R^4 と L^1 とが互いに合わせられこれらが結合する窒素原子とともに構成さ
れる環員数3～20の複素環構造を含む基（以下、「複素環構造含有連結基
」ともいう。）としては、芳香族複素環構造を含む基及び脂肪族複素環構造
を含む基等が挙げられる。ヘテロ原子を導入することで芳香族性を有する5
員環の芳香族構造も複素環構造に含まれる。ヘテロ原子としては、酸素原子
、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。

[0029] 上記芳香族複素環構造としては、例えば
フラン、ピラン、ベンゾフラン、ベンゾピラン等の酸素原子含有芳香族複
素環構造；

ピロール、イミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、インドール
、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナジン、カルバゾール等の窒

素原子含有芳香族複素環構造；

チオフェン等の硫黄原子含有芳香族複素環構造；

チアゾール、ベンゾチアゾール、チアジン、オキサジン等の複数のヘテロ原子を含有する芳香族複素環構造等が挙げられる。

[0030] 上記脂肪族複素環構造としては、例えば

オキシラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキソラン、ジオキサン等の酸素原子含有脂環複素環構造；

アジリジン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン等の窒素原子含有脂環複素環構造；

チエタン、チオラン、チアン等の硫黄原子含有脂環複素環構造；

モルホリン、1, 2-オキサチオラン、1, 3-オキサチオラン等の複数のヘテロ原子を含有する脂環複素環構造；

ラクトン構造、環状カーボネート構造、環状アセタール構造及びスルトン構造；

複数の上記脂肪族複素環構造が四級炭素原子を共有して結合するスピロ複素環構造等が挙げられる。

[0031] 上記複素環構造含有連結基としては、窒素原子を含む複素環構造のみならず、窒素原子を含む複素環構造と、窒素原子以外のヘテロ原子を含む複素環構造及び L^1 として示した2価の連結基のうちの少なくとも1種との組み合わせも好適に採用することができる。窒素原子を含む複素環構造としては、ピロリジン構造又はピペリジン構造が好ましい。

[0032] 分子内塩形成の容易性の観点から、 L^2 は炭素数1~10の置換又は非置換の2価の鎖状炭化水素基であることが好ましい。

[0033] 上記式(1)中、 R^{f1} 及び R^{f2} として表される炭素数1~10の1価の炭化水素基としては、 R^1 として示した炭素数1~20の1価の炭化水素基のうち炭素数が1~10に対応する構造を好適に採用することができる。

[0034] 上記式(1)中、 R^{f1} 及び R^{f2} で表される炭素数1~10の1価のフッ素化炭化水素基としては、例えば炭素数1~10の1価のフッ素化鎖状炭化水

素基、炭素数3～10の1価のフッ素化脂環式炭化水素基等が挙げられる。

[0035] 上記炭素数1～10の1価のフッ素化鎖状炭化水素基としては、例えばトリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル基、ヘプタフルオロn-プロピル基、ヘプタフルオロi-プロピル基、ノナフルオロn-ブチル基、ノナフルオロi-ブチル基、ノナフルオロt-ブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロn-ペンチル基、トリデカフルオロn-ヘキシル基、5, 5, 5-トリフルオロ-1, 1-ジエチルペンチル基等のフッ素化アルキル基；

トリフルオロエチニル基、ペンタフルオロプロペニル基等のフッ素化アルケニル基；

フルオロエチニル基、トリフルオロプロピニル基等のフッ素化アルキニル基などが挙げられる。

[0036] 上記炭素数3～10の1価のフッ素化脂環式炭化水素基としては、例えばフルオロシクロペンチル基、ジフルオロシクロペンチル基、ノナフルオロシクロペンチル基、フルオロシクロヘキシル基、ジフルオロシクロヘキシル基、ウンデカフルオロシクロヘキシルメチル基、フルオロノルボルニル基、フルオロアダマンチル基、フルオロボルニル基、フルオロイソボルニル基、フルオロトリシクロデシル基等のフッ素化シクロアルキル基；

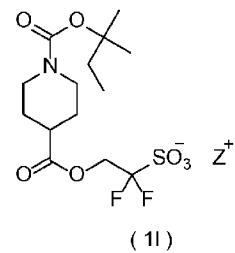
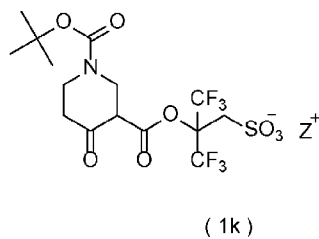
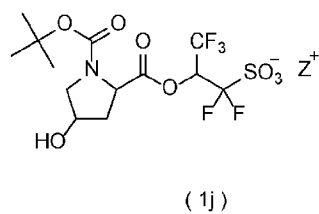
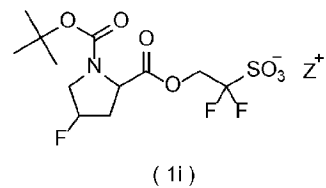
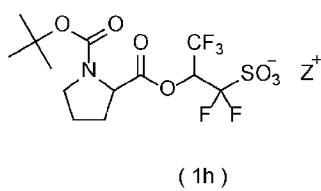
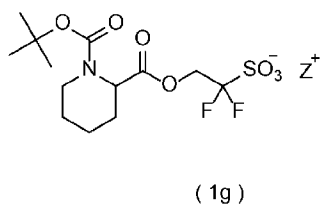
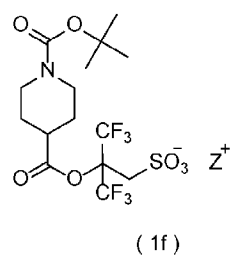
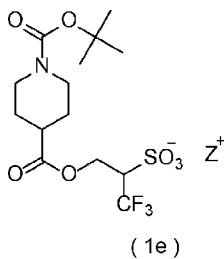
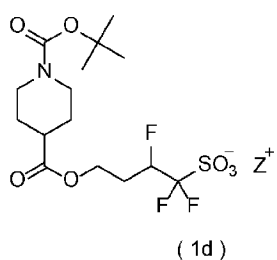
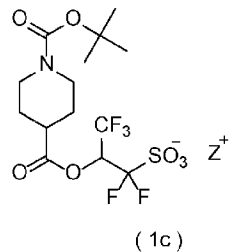
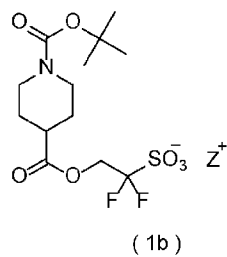
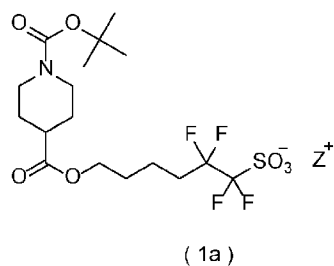
フルオロシクロペンテニル基、ノナフルオロシクロヘキセニル基等のフッ素化シクロアルケニル基などが挙げられる。

[0037] 上記フッ素化炭化水素基としては、上記炭素数1～10の1価のフッ素化鎖状炭化水素基が好ましく、炭素数1～10の1価のフッ素化アルキル基がより好ましく、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基がさらに好ましく、炭素数1～6の直鎖状パーフルオロアルキル基が特に好ましい。

[0038] nは1～3の整数であることが好ましく、1又は2であることがより好ましい。

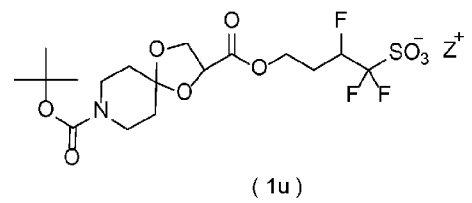
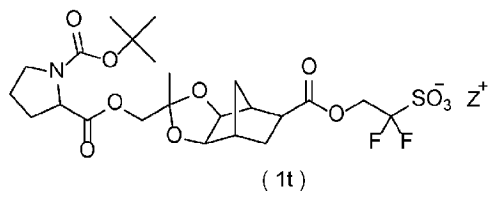
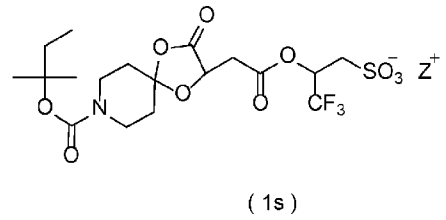
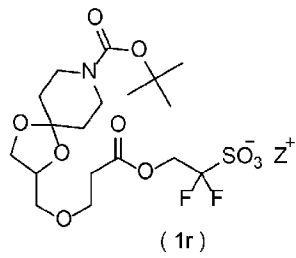
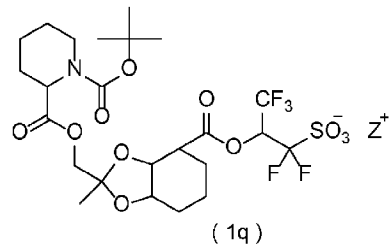
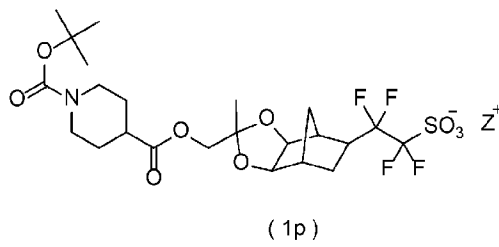
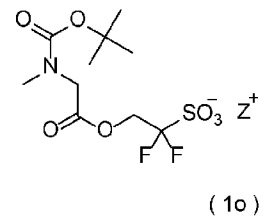
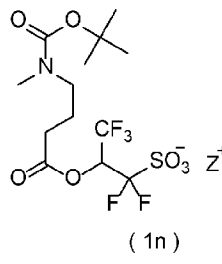
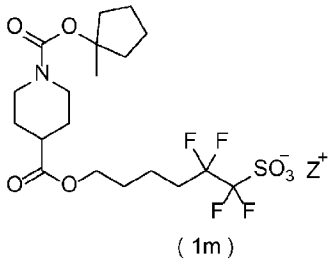
[0039] 上記式(1)で表されるオニウム塩化合物(1)のアニオン部分としては特に限定されないものの、例えば下記式(1a)~(1z)で表される構造等が挙げられる。

[0040] [化3]



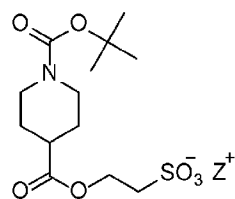
[0041]

[化4]

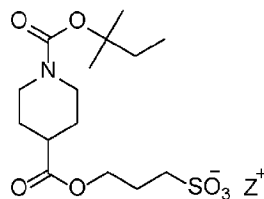


[0042]

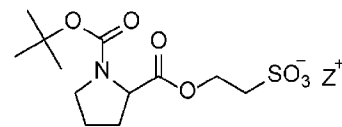
[化5]



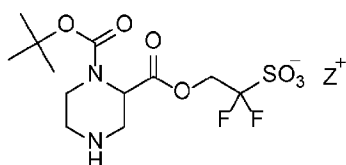
(1v)



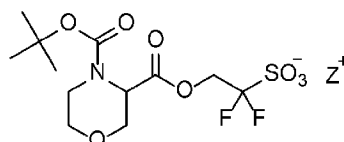
(1w)



(1x)



(1y)



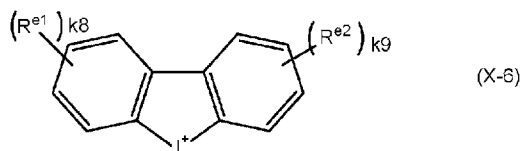
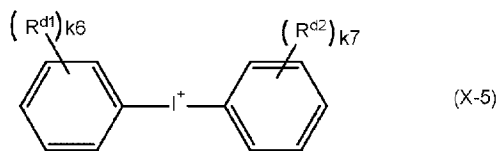
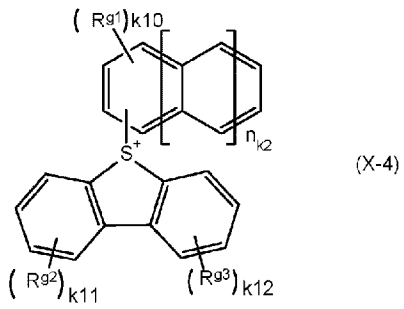
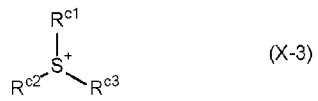
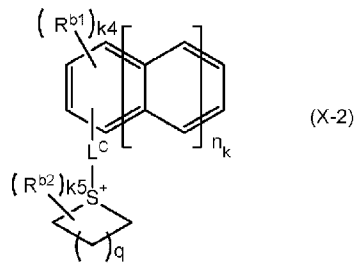
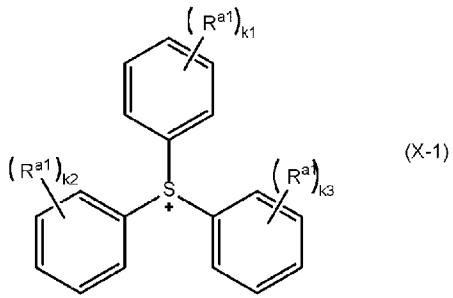
(1z)

[0043] 上記式中、 Z^+ は上記式(1)と同義である。

[0044] 上記式(1)中、上記 Z^+ で表される1価の感放射線性オニウムカチオンとしては、例えば、S、I、O、N、P、Cl、Br、F、As、Se、Sn、Sb、Te、Bi等の元素を含む放射線分解性オニウムカチオンが挙げられ、例えばスルホニウムカチオン、テトラヒドロチオフエニウムカチオン、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、ピリジニウムカチオン等が挙げられる。中でも、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンが好ましい。スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンは、好ましくは下記式(X-1)~(X-6)で表される。

[0045]

[化6]



[0046] 上記式 (X-1) 中、 R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数 1~12 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、アルコキシ基若しくはアルコキシカルボニルオキシ基、置換若しくは非置換の炭素数 3~12 の単環若しくは多環のシクロアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数 6~12 の芳香族炭化水素基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、 $-OSO_2-R^P$ 、 $-SO_2-R^Q$ 若しくは $-S-R^T$ であるか、又はこれらの基のうちの 2 つ以上が互いに合わせられ構成される環構造を表す。当該環構造は骨格を形成する炭素-炭素結合間に O や S 等のヘテロ原子を含んでいてもよい。 R^P 、 R^Q 及び R^T は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数 1~12 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数 5~25 の脂環式炭化水素基又は置換若しくは非置換の炭素数 6~12 の芳香族炭化水素基である。 k_1 、 k_2 及び k_3 は、それぞれ独立して 0~5 の整数である。 R^{a1} ~ R^{a3} 並びに R^P 、 R^Q 及び R^T がそれぞれ複数の場合、複数の R^{a1} ~ R^{a3} 並びに R^P 、 R^Q 及び R^T はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0047] 上記式 (X-2) 中、 R^{b1} は、置換若しくは非置換の炭素数 1~20 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基若しくはアルコキシ基、置換若しくは非置換の炭素数 2~8 のアシル基、又は置換若しくは非置換の炭素数 6~8 の芳香族炭化水素基、又はヒドロキシ基である。 n_k は 0 又は 1 である。 n_k が 0 のとき、 k_4 は 0~4 の整数であり、 n_k が 1 のとき、 k_4 は 0~7 の整数である。 R^{b1} が複数の場合、複数の R^{b1} は同一でも異なってもよく、また、複数の R^{b1} は、互いに合わせられ構成される環構造を表してもよい。 R^{b2} は、置換若しくは非置換の炭素数 1~7 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は置換若しくは非置換の炭素数 6 若しくは 7 の芳香族炭化水素基である。 L^C は単結合又は 2 価の連結基である。 k_5 は、0~4 の整数である。 R^{b2} が複数の場合、複数の R^{b2} は同一でも異なってもよく、また、複数の R^{b2} は互いに合わせられ構成される環構造を表してもよい。 q は、0~3 の整数である。式中、 S^+ を含む環構造は骨格を形成する炭素-炭素結合間に O

やS等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

[0048] 上記式 (X-3) 中、 R^{c1} 、 R^{c2} 及び R^{c3} は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数1~12の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基である。

[0049] 上記式 (X-4) 中、 R^{g1} は、置換若しくは非置換の炭素数1~20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基若しくはアルコキシ基、置換若しくは非置換の炭素数2~8のアシル基、又は置換若しくは非置換の炭素数6~8の芳香族炭化水素基、又はヒドロキシ基である。 n_k は0又は1である。 n_{k2} が0のとき、 $k10$ は0~4の整数であり、 n_{k2} が1のとき、 $k10$ は0~7の整数である。 R^{g1} が複数の場合、複数の R^{g1} は同一でも異なってもよく、また、複数の R^{g1} は、互いに合わせられ構成される環構造を表してもよい。 R^{g2} は及び R^{g3} は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数1~12の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、アルコキシ基若しくはアルコキシカルボニルオキシ基、置換若しくは非置換の炭素数3~12の単環若しくは多環のシクロアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数6~12の芳香族炭化水素基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であるか、又はこれらの基が互いに合わせられ構成される環構造を表す。 $k11$ 及び $k12$ は、それぞれ独立して0~4の整数である。 R^{g2} は及び R^{g3} がそれぞれ複数の場合、複数の R^{g2} は及び R^{g3} はそれぞれ同一でも異なってもよい。

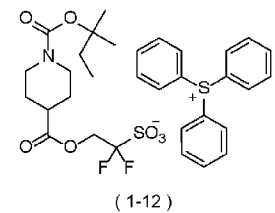
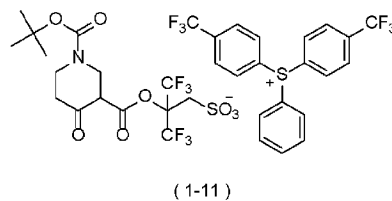
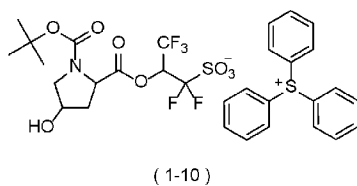
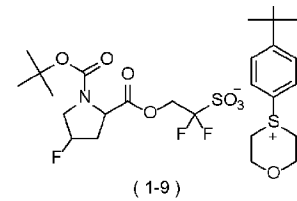
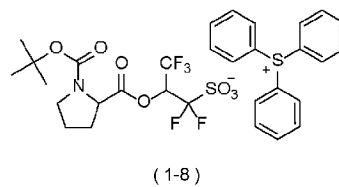
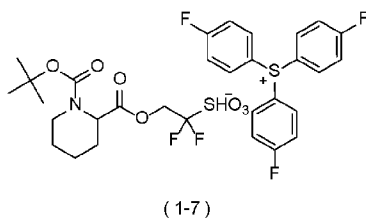
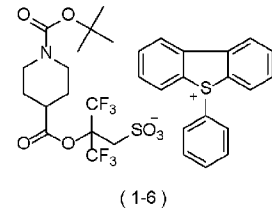
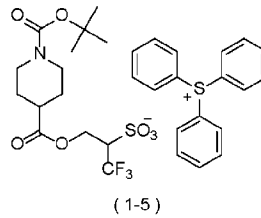
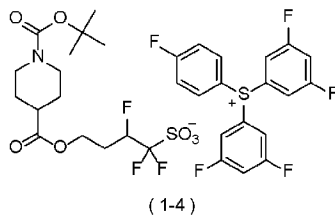
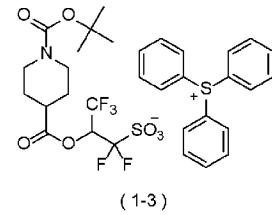
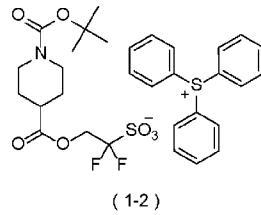
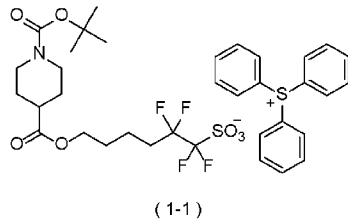
[0050] 上記式 (X-5) 中、 R^{d1} 及び R^{d2} は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数1~12の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、アルコキシ基若しくはアルコキシカルボニル基、置換若しくは非置換の炭素数6~12の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、炭素数1~4のハロゲン化アルキル基、ニトロ基であるか、又はこれらの基のうちの2つ以上が互いに合わせられ構成される環構造を表す。 $k6$ 及び $k7$ は、それぞれ独立して0~5の整数である。 R^{d1} 及び R^{d2} がそれぞれ複数の場合、複数の R^{d1} 及び R^{d2} はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0051] 上記式 (X-6) 中、 R^{e1} 及び R^{e2} は、それぞれ独立して、ハロゲン原子

、置換若しくは非置換の炭素数 1 ～ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は置換若しくは非置換の炭素数 6 ～ 12 の芳香族炭化水素基である。
 k_8 及び k_9 は、それぞれ独立して 0 ～ 4 の整数である。

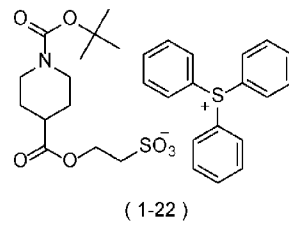
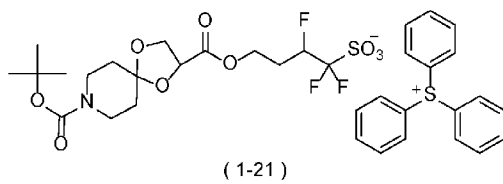
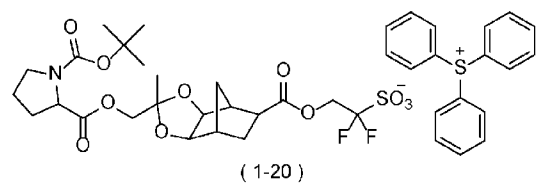
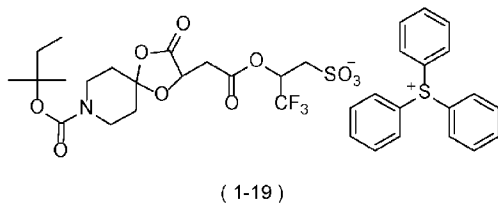
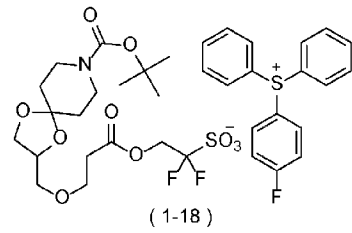
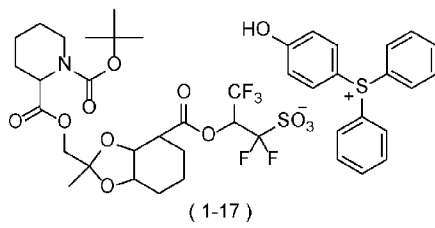
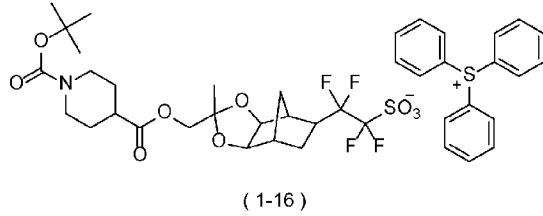
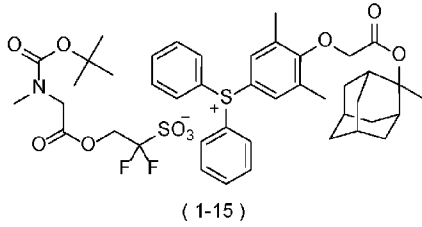
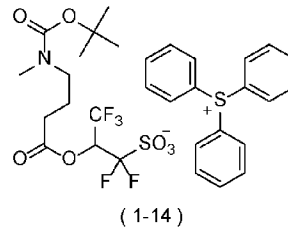
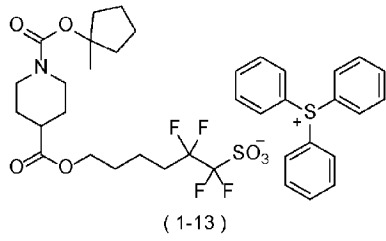
[0052] オニウム塩化合物 (1) は、上記式 (1) で規定されるアニオン部分と上記 1 個の感放射線性オニウムカチオンとの任意の組み合わせで形成される。オニウム塩化合物 (1) の具体例としては、特に限定されないものの、例えば下記式 (1-1) ～ (1-26) で表される構造等が挙げられる。

[0053] [化7]



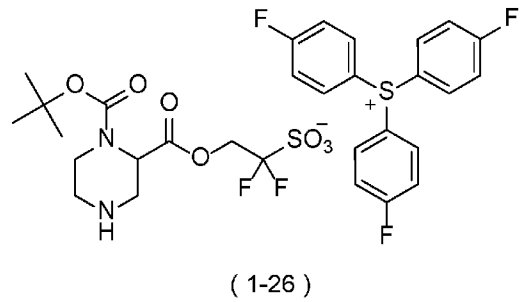
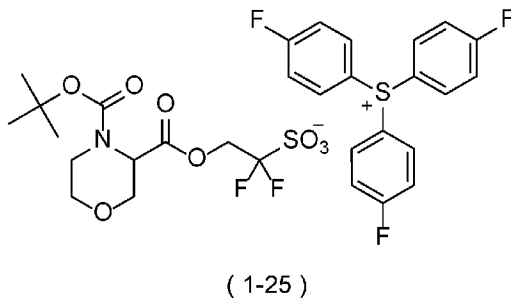
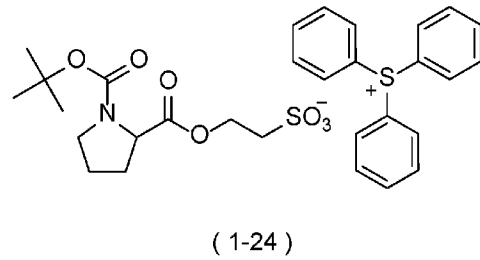
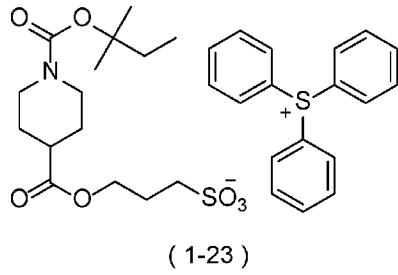
[0054]

[化8]



[0055]

[化9]



[0056] 中でも、上記式(1-1)～(1-24)で表されるオニウム塩化合物(1)が好ましい。

[0057] 本実施形態に係る感放射線性樹脂組成物におけるオニウム塩化合物(1)の含有量(複数種のオニウム塩化合物の併用の場合はそれらの合計)は、後述の樹脂100質量部に対し0.05質量部以上がより好ましく、0.1質量部以上がさらに好ましく、0.5質量部以上が特に好ましい。上記含有量は25質量部以下がより好ましく、20質量部以下がさらに好ましく、15質量部以下が特に好ましい。また、オニウム塩化合物(1)の含有量は、使用する樹脂の種類、露光条件や求められる感度、後述する感放射線性酸発生剤の種類や含有量に応じて適宜選択される。これによりレジストパターン形成の際に優れた感度やLWR性能、CDU性能を発揮することができる。

[0058] (オニウム塩化合物(1)の合成方法)

オニウム塩化合物(1)として、R⁴とL¹とがピペリジン環構造を形成する場合を例として説明する。代表的には下記スキームに示すように、ハロゲン化アルコール体と保護されたピペリジincarボン酸体とを反応させてエステル体とし、亜ジチオン酸塩と酸化剤とを反応させてスルホン酸塩とし、最

合物が挙げられ、例えば、アミン化合物、ジアミン化合物、ポリアミン化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等が挙げられる。

これらの含窒素化合物は、窒素原子を保護する三級アルコキシカルボニル基を有する化合物であっても良い。これらの酸拡散制御剤は、単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

[0064] (樹脂)

樹脂は、酸解離性基を含む構造単位（以下、「構造単位（1）」ともいう）を有する重合体の集合体である（以下、この樹脂を「ベース樹脂」ともいう。）。「酸解離性基」とは、カルボキシ基、フェノール性水酸基、アルコール性水酸基、スルホ基等が有する水素原子を置換する基であって、酸の作用により解離する基をいう。当該感放射線性樹脂組成物は、樹脂が構造単位（1）を有することで、パターン形成性に優れる。

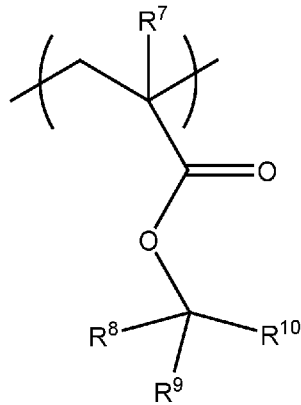
[0065] ベース樹脂は、構造単位（1）以外にも、後述するラクトン構造、環状カーボネート構造及びスルトン構造からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む構造単位（11）を有することが好ましく、構造単位（1）及び（11）以外のその他の構造単位を有していてもよい。以下、各構造単位について説明する。

[0066] [構造単位（1）]

構造単位（1）は、酸解離性基を含む構造単位である。構造単位（1）としては、酸解離性基を含む限り特に限定されず、例えば、第三級アルキルエステル部分を有する構造単位、フェノール性水酸基の水素原子が第三級アルキル基で置換された構造を有する構造単位、アセタール結合を有する構造単位等が挙げられるが、当該感放射線性樹脂組成物のパターン形成性の向上の観点から、下記式（3）で表される構造単位（以下、「構造単位（1-1）」ともいう）が好ましい。

[0067]

[化12]



(3)

[0068] 上記式(3)中、 R^7 は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 R^8 は、炭素数1~20の1価の炭化水素基である。 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立して、炭素数1~10の1価の鎖状炭化水素基若しくは炭素数3~20の1価の脂環式炭化水素基であるか、又はこれらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される炭素数3~20の2価の脂環式基を表す。

[0069] 上記 R^7 としては、構造単位(1-1)を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子、メチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0070] 上記 R^8 で表される炭素数1~20の1価の炭化水素基としては、例えば、炭素数1~10の鎖状炭化水素基、炭素数3~20の1価の脂環式炭化水素基、炭素数6~20の1価の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

[0071] 上記 R^8 ~ R^{10} で表される炭素数1~10の鎖状炭化水素基としては、炭素数1~10の直鎖若しくは分岐鎖飽和炭化水素基、又は炭素数1~10の直鎖若しくは分岐鎖不飽和炭化水素基が挙げられる。

[0072] 上記 R^8 ~ R^{10} で表される炭素数3~20の脂環式炭化水素基としては、単環若しくは多環の飽和炭化水素基、又は単環若しくは多環の不飽和炭化水素基が挙げられる。単環の飽和炭化水素基としてはシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基が好ましい。多環のシク

ロアルキル基としてはノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等の有橋脂環式炭化水素基が好ましい。なお、有橋脂環式炭化水素基とは、脂環を構成する炭素原子のうち互いに隣接しない2つの炭素原子間が1つ以上の炭素原子を含む結合連鎖で結合された多環性の脂環式炭化水素基をいう。

[0073] 上記R⁸で表される炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基としては、例えば、

フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等のアラルキル基などが挙げられる。

[0074] 上記R⁸としては、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖飽和炭化水素基、炭素数3～20の脂環式炭化水素基が好ましい。

[0075] 上記R⁹及びR¹⁰で表される鎖状炭化水素基又は脂環式炭化水素基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される炭素数3～20の2価の脂環式基は、上記炭素数の単環又は多環の脂環式炭化水素の炭素環を構成する同一炭素原子から2個の水素原子を除いた基であれば特に限定されない。単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基のいずれでもよく、多環式炭化水素基としては、有橋脂環式炭化水素基及び縮合脂環式炭化水素基のいずれでもよく、飽和炭化水素基及び不飽和炭化水素基のいずれでもよい。なお、縮合脂環式炭化水素基とは、複数の脂環が辺（隣接する2つの炭素原子間の結合）を共有する形で構成された多環性の脂環式炭化水素基をいう。

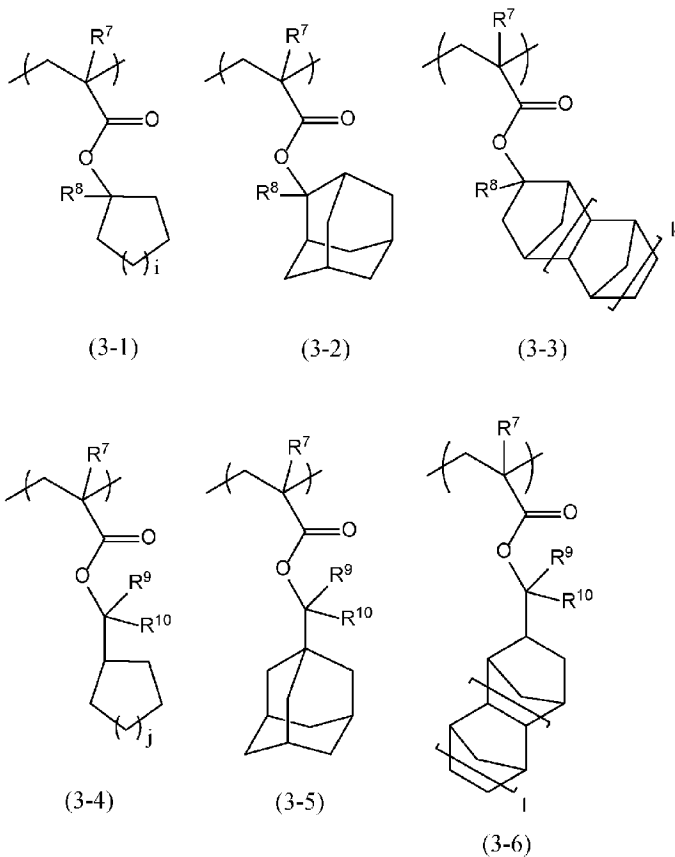
[0076] 単環の脂環式炭化水素基のうち飽和炭化水素基としては、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、シクロヘプタンジイル基、シクロオクタンジイル基等が好ましく、不飽和炭化水素基としてはシクロペンテンジイル基、シクロヘキセンジイル基、シクロヘプテンジイル基、シクロオクテンジイル基、シクロデセンジイル基等が好ましい。多環の脂環式炭化水素基としては、有橋脂環式飽和炭化水素基が好ましく、例えばビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,2-ジイル基（ノルボルナン-2,2-ジイル基）、ビ

シクロ [2. 2. 2] オクタン-2, 2-ジイル基、トリシクロ [3. 3. 1. 1^{3, 7}] デカン-2, 2-ジイル基 (アダマンタン-2, 2-ジイル基) 等が好ましい。

[0077] これらの中で、 R^8 は炭素数1~4のアルキル基であり、 R^9 及び R^{10} が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される脂環構造が多環又は単環のシクロアルカン構造であることが好ましい。

[0078] 構造単位 (1-1) としては、例えば、下記式 (3-1) ~ (3-6) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (1-1-1) ~ (1-1-6)」ともいう) 等が挙げられる。

[0079] [化13]



[0080] 上記式 (3-1) ~ (3-6) 中、 $R^7 \sim R^{10}$ は、上記式 (3) と同義である。 i 及び j は、それぞれ独立して、1~4の整数である。 k 及び l は0又は1である。

[0081] i 及び j としては、1 が好ましい。R⁸ としては、メチル基、エチル基又はイソプロピル基が好ましい。R⁹ 及び R¹⁰ としては、メチル基又はエチル基が好ましい。

[0082] ベース樹脂は、構造単位 (1) を 1 種又は 2 種以上組み合わせて含んでもよい。

[0083] 構造単位 (1) の含有割合 (複数種含む場合は合計の含有割合) は、ベース樹脂を構成する全構造単位に対して、10 モル%以上が好ましく、20 モル%以上がより好ましく、30 モル%以上がさらに好ましく、35 モル%以上が特に好ましい。また、80 モル%以下が好ましく、75 モル%以下がより好ましく、70 モル%以下がさらに好ましく、65 モル%以下が特に好ましい。構造単位 (1) の含有割合を上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物のパターン形成性をより向上させることができる。

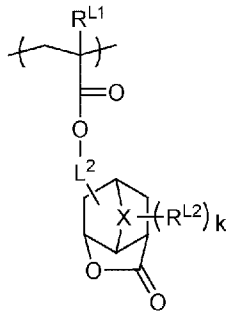
[0084] [構造単位 (11)]

構造単位 (11) は、ラクトン構造、環状カーボネート構造及びスルトン構造からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む構造単位である。ベース樹脂は、構造単位 (11) をさらに有することで、現像液への溶解性を調整することができ、その結果、当該感放射線性樹脂組成物は、解像性等のリソグラフィ性能を向上させることができる。また、ベース樹脂から形成されるレジストパターンと基板との密着性を向上させることができる。

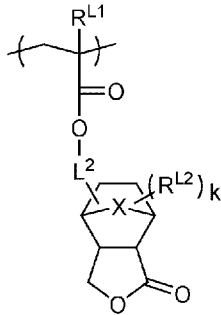
[0085] 構造単位 (11) としては、例えば、下記式 (T-1) ~ (T-10) で表される構造単位等が挙げられる。

[0086]

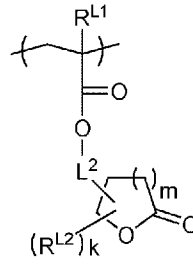
[化14]



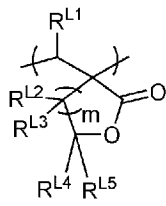
(T-1)



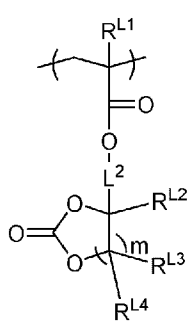
(T-2)



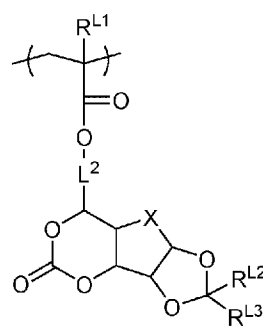
(T-3)



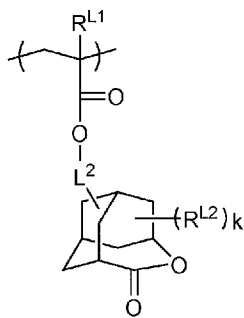
(T-4)



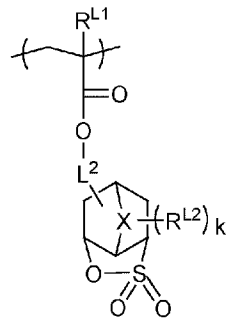
(T-5)



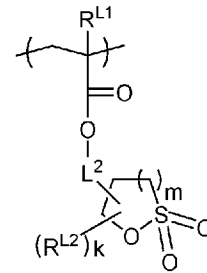
(T-6)



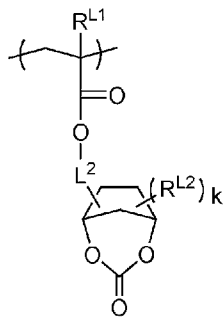
(T-7)



(T-8)



(T-9)



(T-10)

[0087] 上記式中、 R^{L1} は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 $R^{L2} \sim R^{L5}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、メトキシカルボニル基、ヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基、ジメチルアミノ基である。 R^{L4} 及び R^{L5} は、互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される炭素数3～8の2価の脂環式基であってもよい。 L^2 は、単結合又は2価の連結基である。 X は、酸素原子又はメチレン基である。 k は0～3の整数である。 m は1～3の整数である。

[0088] 上記 R^{L4} 及び R^{L5} が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される炭素数3～8の2価の脂環式基としては、上記式(3)中の R^9 及び R^{10} で表される鎖状炭化水素基又は脂環式炭化水素基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される炭素数3～20の2価の脂環式基のうち炭素数が3～8の基が挙げられる。この脂環式基上の1つ以上の水素原子は、ヒドロキシ基で置換されていてもよい。

[0089] 上記 L^2 で表される2価の連結基としては、例えば、炭素数1～10の2価の直鎖状若しくは分岐状の炭化水素基、炭素数4～12の2価の脂環式炭化水素基、又はこれらの炭化水素基の1個以上と $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 及び $-S-$ のうちの少なくとも1種の基とから構成される基等が挙げられる。

[0090] 構造単位(11)としては、これらの中で、ラクトン構造を含む構造単位が好ましく、ノルボルナンラクトン構造を含む構造単位がより好ましく、ノルボルナンラクトノーイル(メタ)アクリレートに由来する構造単位がさらに好ましい。

[0091] 構造単位(11)の含有割合は、ベース樹脂を構成する全構造単位に対して、20モル%以上が好ましく、25モル%以上がより好ましく、30モル%以上がさらに好ましい。また、80モル%以下が好ましく、75モル%以下がより好ましく、70モル%以下がさらに好ましい。構造単位(11)の含有割合を上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物は解像性等の

リソグラフィー性能及び形成されるレジストパターンの基板との密着性をより向上させることができる。

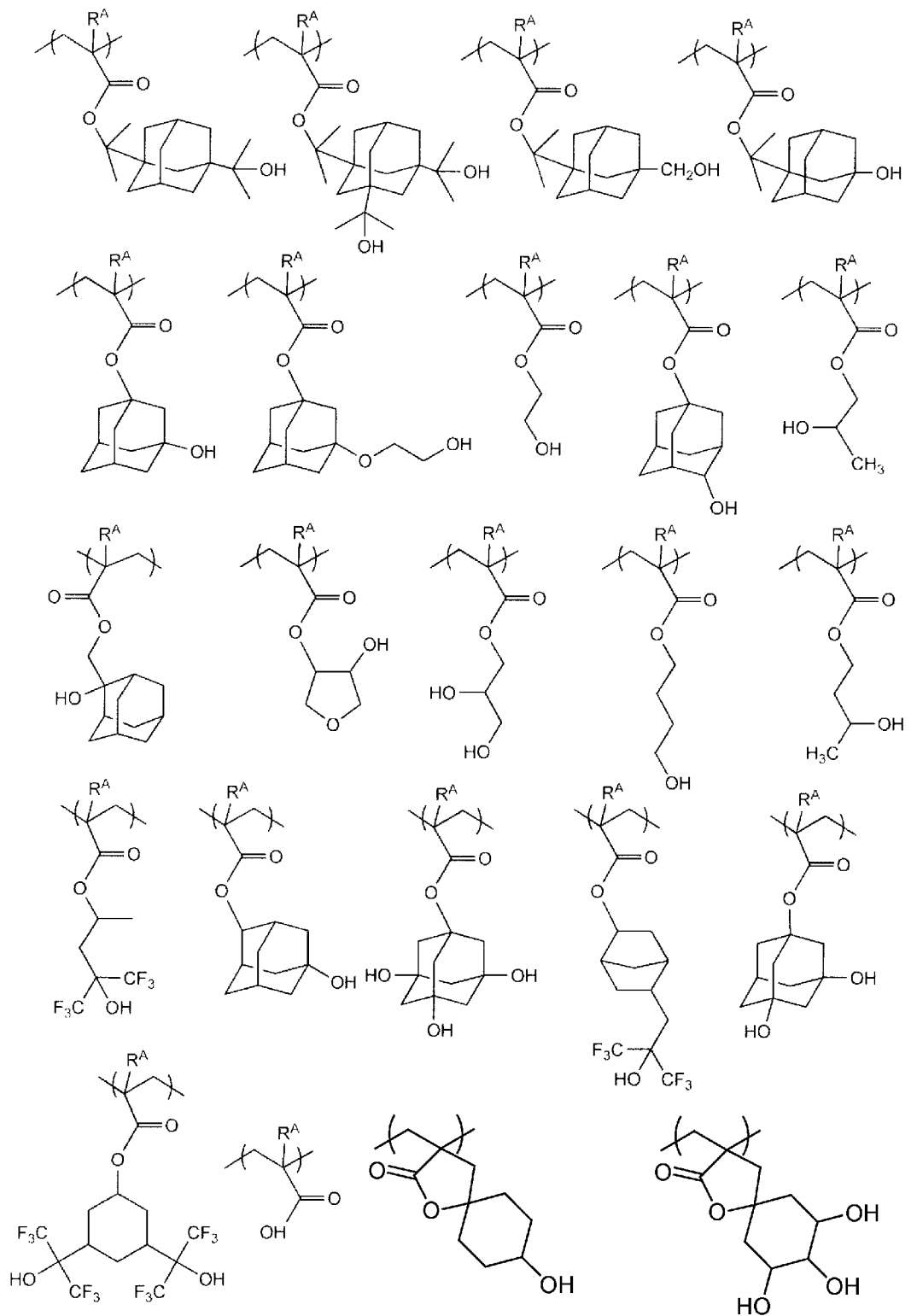
[0092] [構造単位 (111)]

ベース樹脂は、上記構造単位 (1) 及び (11) 以外にも、その他の構造単位を任意で有する。上記その他の構造単位としては、例えば、極性基を含む構造単位 (111) 等が挙げられる (但し、構造単位 (11) に該当するものを除く)。ベース樹脂は、構造単位 (111) をさらに有することで、現像液への溶解性を調整することができ、その結果、当該感放射線性樹脂組成物の解像性等のリソグラフィー性能を向上させることができる。上記極性基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルホンアミド基等が挙げられる。これらの中で、ヒドロキシ基、カルボキシ基が好ましく、ヒドロキシ基がより好ましい。

[0093] 構造単位 (111) としては、例えば、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

[0094]

[化15]



[0095] 上記式中、R^Aは水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

[0096] 上記ベース樹脂が上記極性基を有する構造単位 (I I I) を有する場合、上記構造単位 (I I I) の含有割合は、ベース樹脂を構成する全構造単位に対して、5モル%以上が好ましく、8モル%以上がより好ましく、10モル%以上がさらに好ましい。また、40モル%以下が好ましく、35モル%以下がより好ましく、30モル%以下がさらに好ましい。構造単位 (I I I) の含有割合を上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物の解像性等のリソグラフィー性能をさらに向上させることができる。

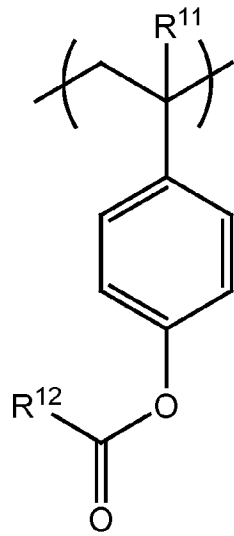
[0097] [構造単位 (I V)]

ベース樹脂は、その他の構造単位として、上記極性基を有する構造単位 (I I I) 以外に、ヒドロキシスチレンに由来する構造単位又はフェノール性水酸基を有する構造単位 (以下、両者を合わせて「構造単位 (I V) 」ともいう。) を任意で有する。構造単位 (I V) はエッチング耐性の向上と、露光部と未露光部との間の現像液溶解性の差 (溶解コントラスト) の向上に寄与する。特に、電子線やEUVといった波長50nm以下の放射線による露光を用いるパターン形成に好適に適用することができる。この場合、樹脂は、構造単位 (I V) とともに構造単位 (I) や構造単位 (I I I) を有することが好ましい。

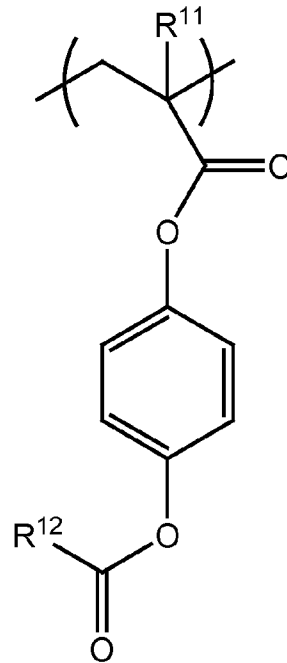
[0098] この場合、重合時にはアルカリ解離性基等の保護基によりフェノール性水酸基を保護した状態で重合させておき、その後加水分解を行って脱保護することにより構造単位 (I V) を得るようにすることが好ましい。加水分解により構造単位 (I V) を与える構造単位としては、下記式 (4 - 1) 、 (4 - 2) で表されることが好ましい。

[0099]

[化16]



(4-1)



(4-2)

[0100] 上記式(4-1)、(4-2)中、R¹¹は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。R¹²は、炭素数1~20の1価の炭化水素基又はアルコキシ基である。R¹²の炭素数1~20の1価の炭化水素基としては、構造単位(1)におけるR⁸の炭素数1~20の1価の炭化水素基が挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基及びtert-ブトキシ基等が挙げられる。

[0101] 上記R¹²としては、アルキル基及びアルコキシ基が好ましく、中でもメチル基、tert-ブトキシ基がより好ましい。

[0102] 波長50nm以下の放射線による露光用の樹脂の場合、構造単位(IV)の含有割合は、樹脂を構成する全構造単位に対して、10モル%以上が好ましく、20モル%以上がより好ましい。また、70モル%以下が好ましく、60モル%以下がより好ましい。

[0103] (ベース樹脂の合成方法)

ベース樹脂は、例えば、各構造単位を与える単量体を、ラジカル重合開始剤等を用い、適当な溶剤中で重合することにより合成できる。

[0104] 上記ラジカル重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート等のアゾ系ラジカル開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等の過酸化物系ラジカル開始剤等が挙げられる。これらの中で、AIBN、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレートが好ましく、AIBNがより好ましい。これらのラジカル開始剤は1種単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0105] 上記重合に使用される溶剤としては、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romid、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；

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

アセトン、メチルエチルケトン、4-メチル-2-ペンタノン、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

チルー 2 -ペンタノール等のアルコール類等が挙げられる。これらの重合に使用される溶剤は、1種単独で又は2種以上を併用してもよい。

[0106] 上記重合における反応温度としては、通常40℃～150℃であり、50℃～120℃が好ましい。反応時間としては、通常1時間～48時間であり、1時間～24時間が好ましい。

[0107] ベース樹脂の分子量は特に限定されないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算重量平均分子量（Mw）は、1,000以上が好ましく、2,000以上がより好ましく、3,000以上がさらに好ましく、4,000以上が特に好ましい。また、Mwは50,000以下が好ましく、30,000以下がより好ましく、15,000以下がさらに好ましく、12,000以下が特に好ましい。ベース樹脂のMwが上記下限未満だと、得られるレジスト膜の耐熱性が低下する可能性がある。ベース樹脂のMwが上記上限を超えると、レジスト膜の現像性が低下する可能性がある。

[0108] ベース樹脂のGPCによるポリスチレン換算数平均分子量（Mn）に対するMwの比（Mw/Mn）は、通常、1以上5以下であり、1以上3以下が好ましく、1以上2以下がさらに好ましい。

[0109] 本明細書における樹脂のMw及びMnは、以下の条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定される値である。

[0110] GPCカラム：G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本（以上、東ソー製）

カラム温度：40℃

溶出溶剤：テトラヒドロフラン

流速：1.0 mL/分

試料濃度：1.0質量%

試料注入量：100 μL

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

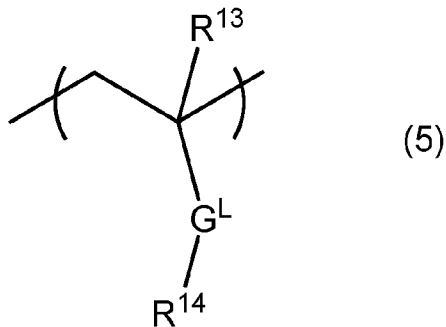
[0111] ベース樹脂の含有割合としては、当該感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、85質量%以上がさらに好ましい。

[0112] (他の樹脂)

本実施形態の感放射線性樹脂組成物は、他の樹脂として、上記ベース樹脂よりもフッ素原子の質量含有率が大きい樹脂（以下、「高フッ素含有量樹脂」ともいう。）を含んでいてもよい。当該感放射線性樹脂組成物が高フッ素含有量樹脂を含有する場合、上記ベース樹脂に対してレジスト膜の表層に偏在化させることができ、その結果、液浸露光時のレジスト膜の表面の撥水性を高めることができる。

[0113] 高フッ素含有量樹脂としては、例えば下記式（5）で表される構造単位（以下、「構造単位（V）」ともいう。）を有することが好ましく、必要に応じて上記ベース樹脂における構造単位（I）や構造単位（II）を有していてもよい。

[0114] [化17]



[0115] 上記式（5）中、 R^{13} は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 G^L は、単結合、酸素原子、硫黄原子、 $-COO-$ 、 $-SO_2ONH-$ 、 $-CONH-$ 又は $-OCONH-$ である。 R^{14} は、炭素数1~20の1価のフッ素化鎖状炭化水素基又は炭素数3~20の1価のフッ素化脂環式炭化水素基である。

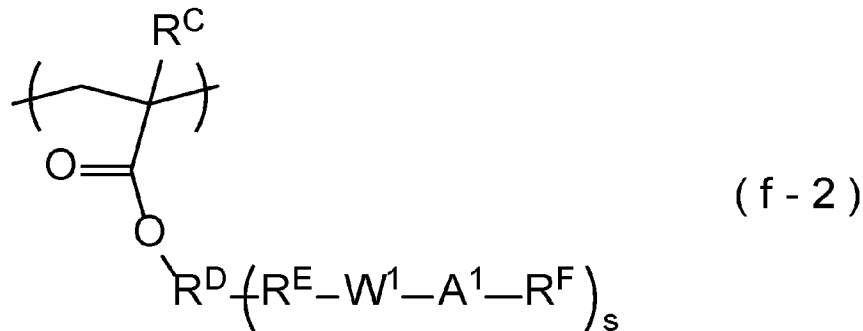
[0116] 上記 R^{13} としては、構造単位（V）を与える単量体の共重合性の観点から

、水素原子及びメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

- [0117] 上記G^Lとしては、構造単位（V）を与える単量体の共重合性の観点から、単結合及び-COO-が好ましく、-C(O)O-がより好ましい。
- [0118] 上記R¹⁴で表される炭素数1～20の1価のフッ素化鎖状炭化水素基としては、炭素数1～20の直鎖又は分岐鎖アルキル基が有する水素原子の一部又は全部がフッ素原子により置換されたものが挙げられる。
- [0119] 上記R¹⁴で表される炭素数3～20の1価のフッ素化脂環式炭化水素基としては、炭素数3～20の単環又は多環式炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部がフッ素原子により置換されたものが挙げられる。
- [0120] 上記R¹⁴としては、フッ素化鎖状炭化水素基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましく、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基及び5, 5, 5-トリフルオロ-1, 1-ジエチルペンチル基がさらに好ましい。
- [0121] 高フッ素含有量樹脂が構造単位（V）を有する場合、構造単位（V）の含有割合は、高フッ素含有量樹脂を構成する全構造単位に対して、30モル%以上が好ましく、40モル%以上がより好ましく、45モル%以上がさらに好ましく、50モル%以上が特に好ましい。また、90モル%以下が好ましく、85モル%以下がより好ましく、80モル%以下がさらに好ましい。構造単位（V）の含有割合を上記範囲とすることで、高フッ素含有量樹脂のフッ素原子の質量含有率をより適度に調整してレジスト膜の表層への偏在化をさらに促進することができ、その結果、液浸露光時のレジスト膜の撥水性をより向上させることができる。
- [0122] 高フッ素含有量樹脂は、構造単位（V）とともに又は構造単位（V）に代えて、下記式（f-2）で表されるフッ素原子含有構造単位（以下、構造単位（V1）ともいう。）を有していてもよい。高フッ素含有量樹脂は構造単位（f-2）を有することで、アルカリ現像液への溶解性が向上し、現像欠陥の発生を抑制することができる。

[0123]

[化18]



- [0124] 構造単位 (V 1) は、(x) アルカリ可溶性基を有する場合と、(y) アルカリの作用により解離してアルカリ現像液への溶解性が増大する基（以下、単に「アルカリ解離性基」とも言う。）を有する場合の2つに大別される。(x)、(y) 双方に共通して、上記式 (f-2) 中、 R^C は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 R^D は単結合、炭素数 1~20 の (s+1) 価の炭化水素基、この炭化水素基の R^E 側の末端に酸素原子、硫黄原子、 $-NR^{dd}-$ 、カルボニル基、 $-COO-$ 若しくは $-CONH-$ が結合された構造、又はこの炭化水素基が有する水素原子の一部がヘテロ原子を有する有機基により置換された構造である。 R^{dd} は、水素原子又は炭素数 1~10 の 1 価の炭化水素基である。s は、1~3 の整数である。
- [0125] 構造単位 (V 1) が (x) アルカリ可溶性基を有する場合、 R^F は水素原子であり、 A^1 は酸素原子、 $-COO-*$ 又は $-SO_2O-*$ である。 $*$ は R^F に結合する部位を示す。 W^1 は単結合、炭素数 1~20 の炭化水素基又は 2 価のフッ素化炭化水素基である。 A^1 が酸素原子である場合、 W^1 は A^1 が結合する炭素原子にフッ素原子又はフルオロアルキル基を有するフッ素化炭化水素基である。 R^E は単結合又は炭素数 1~20 の 2 価の有機基である。s が 2 又は 3 の場合、複数の R^E 、 W^1 、 A^1 及び R^F はそれぞれ同一でも異なってもよい。構造単位 (V 1) が (x) アルカリ可溶性基を有することで、アルカリ現像液に対する親和性を高め、現像欠陥を抑制することができる。(x) アルカリ可溶性基を有する構造単位 (V 1) としては、 A^1 が酸素原子であり

W¹が1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-メタンジイル基である場合が特に好ましい。

[0126] 構造単位 (V I) が (y) アルカリ解離性基を有する場合、R^Fは炭素数1~30の1価の有機基であり、A¹は酸素原子、-NR^{aa}-、-COO-*又は-SO₂O-*である。R^{aa}は水素原子又は炭素数1~10の1価の炭化水素基である。*はR^Fに結合する部位を示す。W¹は単結合又は炭素数1~20の2価のフッ素化炭化水素基である。R^Eは、単結合又は炭素数1~20の2価の有機基である。A¹が-COO-*又は-SO₂O-*である場合、W¹又はR^FはA¹と結合する炭素原子又はこれに隣接する炭素原子上にフッ素原子を有する。A¹が酸素原子である場合、W¹、R^Eは単結合であり、R^Dは炭素数1~20の炭化水素基のR^E側の末端にカルボニル基が結合された構造であり、R^Fはフッ素原子を有する有機基である。sが2又は3の場合、複数のR^E、W¹、A¹及びR^Fはそれぞれ同一でも異なってもよい。構造単位 (V I) が (y) アルカリ解離性基を有することにより、アルカリ現像工程においてレジスト膜表面が疎水性から親水性へと変化する。この結果、現像液に対する親和性を大幅に高め、より効率的に現像欠陥を抑制することができる。(y) アルカリ解離性基を有する構造単位 (V I) としては、A¹が-COO-*であり、R^F若しくはW¹又はこれら両方がフッ素原子を有するものが特に好ましい。

[0127] R^Cとしては、構造単位 (V I) を与える単量体の共重合性等の観点から、水素原子及びメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0128] R^Eが2価の有機基である場合、ラクトン構造を有する基が好ましく、多環のラクトン構造を有する基がより好ましく、ノルボルナンラクトン構造を有する基がより好ましい。

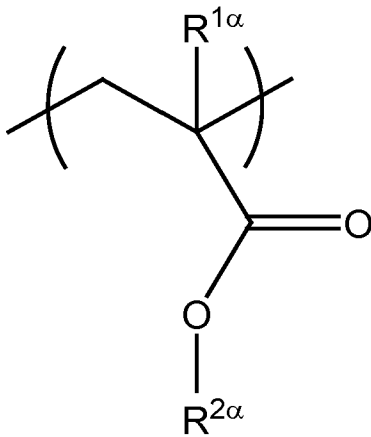
[0129] 高フッ素含有量樹脂が構造単位 (V I) を有する場合、構造単位 (V I) の含有割合は、高フッ素含有量樹脂を構成する全構造単位に対して、50モル%以上が好ましく、55モル%以上がより好ましく、60モル%以上がさらに好ましい。また、95モル%以下が好ましく、90モル%以下がより好

ましく、85モル%以下がさらに好ましい。構造単位(V1)の含有割合を上記範囲とすることで、液浸露光時のレジスト膜の撥水性をより向上させることができる。

[0130] [その他の構造単位]

高フッ素含有量樹脂は、上記列挙した構造単位以外の構造単位として、下記式(6)で表される脂環構造を有する構造単位を含んでいてもよい。

[化19]



(上記式(6)中、 $R^{1\alpha}$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 $R^{2\alpha}$ は、炭素数3~20の1価の脂環式炭化水素基である。)

[0131] 上記式(6)中、 $R^{2\alpha}$ で表される炭素数3~20の1価の脂環式炭化水素基としては、上記式(1)における R^8 で表される炭素数3~20の1価の脂環式炭化水素基を好適に採用することができる。

[0132] 高フッ素含有量樹脂が上記脂環構造を有する構造単位を含む場合、上記脂環構造を有する構造単位の含有割合は、高フッ素含有量樹脂を構成する全構造単位に対して、10モル%以上が好ましく、20モル%以上がより好ましく、30モル%以上がさらに好ましい。また、60モル%以下が好ましく、50モル%以下がより好ましく、450モル%以下がさらに好ましい。

[0133] 高フッ素含有量樹脂のMwとしては、1,000以上が好ましく、2,000以上がより好ましく、3,000以上がさらに好ましく、5,000以

上が特に好ましい。上記Mwとしては、50,000以下が好ましく、30,000以下がより好ましく、15,000以下がさらに好ましく、12,000以下が特に好ましい。

[0134] 高フッ素含有量樹脂のMw/Mnの下限としては、通常1であり、1.1がより好ましい。上記Mw/Mnの上限としては、通常5であり、3が好ましく、2がより好ましく、1.9がさらに好ましい。

[0135] 高フッ素含有量樹脂の含有量は、上記ベース樹脂100質量部に対して、0.1質量部以上が好ましく、0.5質量部以上がより好ましく、1質量部以上がさらに好ましく、1.5質量部以上が特に好ましい。また、15質量部以下が好ましく、12質量部以下がより好ましく、10質量部以下がさらに好ましく、8質量部以下が特に好ましい。

[0136] 高フッ素含有量樹脂の含有量を上記範囲とすることで、高フッ素含有量樹脂をレジスト膜の表層へより効果的に偏在化させることができ、その結果、液浸露光時におけるレジスト膜の表面の撥水性をより高めたり、レジスト膜の表面改質を図ったりすることができる。当該感放射線性樹脂組成物は、高フッ素含有量樹脂を1種又は2種以上含有していてもよい。

[0137] (高フッ素含有量樹脂の合成方法)

高フッ素含有量樹脂は、上述のベース樹脂の合成方法と同様の方法により合成することができる。

[0138] (感放射線性酸発生剤)

本実施形態の感放射線性樹脂組成物は、放射線の照射（露光）により、上記酸拡散制御剤として働くオニウム塩化合物（1）等から発生する酸よりpKaが小さい酸、すなわち相対的に強い酸を発生する感放射線性酸発生剤をさらに含むことが好ましい。樹脂が酸解離性基を有する構造単位（1）を含む場合、露光により該感放射線性酸発生剤から発生した酸は該構造単位（1）の有する酸解離性基を解離させ、カルボキシ基等を発生させることができる。この機能は、上記感放射線性樹脂組成物を用いたパターン形成条件において、樹脂の構造単位（1）等が有する酸解離性基などを実質的に解離させ

ず、未露光部において上記感放射線性酸発生剤から発生した酸の拡散を抑制するという上記オニウム塩化合物（１）の機能とは異なる。上記オニウム塩化合物（１）及び感放射線性酸発生剤の機能の別は、樹脂の構造単位（１）等が有する酸解離性基が解離するのに必要とするエネルギー、および感放射線性樹脂組成物を用いてパターンを形成する際に与えられる熱エネルギー条件等によって決まる。感放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤の含有形態としては、それ単独で化合物として存在する（重合体から遊離した）形態でも、重合体の一部として組み込まれた形態でも、これらの両方の形態でもよいものの、単独で化合物として存在する形態が好ましい。

[0139] 感放射線性樹脂組成物が上記感放射線性酸発生剤を含有することにより、露光部の樹脂の極性が増大し、露光部における樹脂が、アルカリ水溶液現像の場合は現像液に対して溶解性となり、一方、有機溶媒現像の場合は現像液に対して難溶性となる。

[0140] 感放射線性酸発生剤としては、例えばオニウム塩化合物（ただし、上記オニウム塩化合物（１）を除く。）、スルホンイミド化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物等が挙げられる。オニウム塩化合物としては、例えばスルホニウム塩、テトラヒドロチオフェニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等が挙げられる。これらのうち、スルホニウム塩、ヨードニウム塩が好ましい。

[0141] 露光により発生する酸としては、露光によりスルホン酸を生じるものをあげることができる。このような酸として、スルホ基に隣接する炭素原子に１以上のフッ素原子またはフッ素化炭化水素基が置換したアニオンを有するスルホニウム塩を挙げることができる。中でも、感放射線性酸発生剤としては、カチオン及びアニオンに環状構造を有するものが特に好ましい。

[0142] これらの感放射線性酸発生剤は、単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。感放射線性酸発生剤の含有量（複数種の感放射線性酸発生剤の併用の場合はそれらの合計）は、上記ベース樹脂１００質量部に対して、０．１質量部以上が好ましく、１質量部以上がより好ましく、５質量部以上がさ

らに好ましい。また、上記樹脂100質量部に対して、40質量部以下が好ましく、35質量部以下がより好ましく、30質量部以下がさらに好ましく、20質量部以下が特に好ましい。これによりレジストパターン形成の際に優れた感度やLWR性能、CDU性能を発揮することができる。

[0143] (溶剤)

本実施形態に係る感放射線性樹脂組成物は、溶剤を含有する。溶剤は、少なくとも化合物(1)及び樹脂、並びに所望により含有される感放射線性酸発生剤等を溶解又は分散可能な溶剤であれば特に限定されない。

[0144] 溶剤としては、例えば、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤、アミド系溶剤、エステル系溶剤、炭化水素系溶剤等が挙げられる。

[0145] アルコール系溶剤としては、例えば、

i s o -プロパノール、4-メチル-2-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、フルフリルアルコール、シクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ジアセトンアルコール等の炭素数1~18のモノアルコール系溶剤；

エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,5-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等の炭素数2~18の多価アルコール系溶剤；

上記多価アルコール系溶剤が有するヒドロキシ基の一部をエーテル化した多価アルコール部分エーテル系溶剤等が挙げられる。

[0146] エーテル系溶剤としては、例えば、

ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のジアルキルエーテル系溶剤；

テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル系溶剤；

ジフェニルエーテル、アニソール(メチルフェニルエーテル)等の芳香環含有エーテル系溶剤；

上記多価アルコール系溶剤が有するヒドロキシ基をエーテル化した多価ア

ルコールエーテル系溶剤等が挙げられる。

[0147] ケトン系溶剤としては、例えばアセトン、ブタノン、メチル-*i*so-ブチルケトン等の鎖状ケトン系溶剤：

シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等の環状ケトン系溶剤：

2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン等が挙げられる。

[0148] アミド系溶剤としては、例えばN, N'-ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルピロリドン等の環状アミド系溶剤；

N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド等の鎖状アミド系溶剤等が挙げられる。

[0149] エステル系溶剤としては、例えば、

酢酸*n*-ブチル、乳酸エチル等のモノカルボン酸エステル系溶剤；

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

γ -ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン系溶剤；

ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶剤；

ジ酢酸プロピレングリコール、酢酸メトキシトリグリコール、シュウ酸ジエチル、アセト酢酸エチル、乳酸エチル、フタル酸ジエチル等の多価カルボン酸ジエステル系溶剤が挙げられる。

[0150] 炭化水素系溶剤としては、例えば

n-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤；

ベンゼン、トルエン、ジ*i s o*-プロピルベンゼン、*n*-アミルナフタレン等の芳香族炭化水素系溶剤等が挙げられる。

[0151] これらの中で、エステル系溶剤、ケトン系溶剤が好ましく、多価アルコール部分エーテルアセテート系溶剤、環状ケトン系溶剤、ラクトン系溶剤がより好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトンがさらに好ましい。当該感放射線性樹脂組成物は、溶剤を1種又は2種以上含有していてもよい。

[0152] (その他の任意成分)

上記感放射線性樹脂組成物は、上記成分以外にも、その他の任意成分を含有していてもよい。上記その他の任意成分としては、例えば、架橋剤、偏在化促進剤、界面活性剤、脂環式骨格含有化合物、増感剤等をあげることができる。これらのその他の任意成分は、それぞれ1種又は2種以上を併用してもよい。

[0153] <感放射線性樹脂組成物の調製方法>

上記感放射線性樹脂組成物は、例えば、オニウム塩化合物(1)、樹脂、感放射線性酸発生剤、必要に応じて高フッ素含有量樹脂等、及び溶剤を所定の割合で混合することにより調製できる。上記感放射線性樹脂組成物は、混合後に、例えば、孔径0.05 μ m~0.2 μ m程度のフィルター等でろ過することが好ましい。上記感放射線性樹脂組成物の固形分濃度としては、通常0.1質量%~50質量%であり、0.5質量%~30質量%が好ましく、1質量%~20質量%がより好ましい。

[0154] <パターン形成方法>

本発明の一実施形態に係るパターン形成方法は、

上記感放射線性樹脂組成物を基板上に直接又は間接に塗布してレジスト膜を形成する工程(1)(以下、「レジスト膜形成工程」ともいう)と、

上記レジスト膜を露光する工程(2)(以下、「露光工程」ともいう)と、

、

露光された上記レジスト膜を現像する工程(3)(以下、「現像工程」と

もいう) とを含む。

[0155] 上記レジストパターン形成方法によれば、露光工程における感度やCDU性能、LWR性能に優れた上記感放射線性樹脂組成物を用いているため、高品位のレジストパターンを形成することができる。以下、各工程について説明する。

[0156] [レジスト膜形成工程]

本工程(上記工程(1))では、上記感放射線性樹脂組成物でレジスト膜を形成する。このレジスト膜を形成する基板としては、例えば、シリコンウエハ、二酸化シリコン、アルミニウムで被覆されたウエハ等の従来公知のもの等を挙げることができる。また、例えば、特公平6-12452号公報や特開昭59-93448号公報等に開示されている有機系又は無機系の反射防止膜を基板上に形成してもよい。塗布方法としては、例えば、回転塗布(スピンコーティング)、流延塗布、ロール塗布等をあげることができる。塗布した後に、必要に応じて、塗膜中の溶剤を揮発させるため、プレバーク(PB)を行ってもよい。PB温度としては、通常60℃~140℃であり、80℃~120℃が好ましい。PB時間としては、通常5秒~600秒であり、10秒~300秒が好ましい。形成されるレジスト膜の膜厚としては、10nm~1,000nmが好ましく、10nm~500nmがより好ましい。

[0157] 液浸露光を行う場合、上記感放射線性樹脂組成物における上記高フッ素含有量樹脂等の撥水性重合体添加剤の有無にかかわらず、上記形成したレジスト膜上に、液浸液とレジスト膜との直接の接触を避ける目的で、液浸液に不溶性の液浸用保護膜を設けてもよい。液浸用保護膜としては、現像工程の前に溶剤により剥離する溶剤剥離型保護膜(例えば、特開2006-227632号公報参照)、現像工程の現像と同時に剥離する現像液剥離型保護膜(例えば、WO2005-069076号公報、WO2006-035790号公報参照)のいずれを用いてもよい。ただし、スループットの観点からは、現像液剥離型液浸用保護膜を用いることが好ましい。

[0158] また、次工程である露光工程を波長50nm以下の放射線にて行う場合、上記組成物中のベース樹脂として上記構造単位（I）及び構造単位（IV）を有する樹脂を用いることが好ましい。

[0159] [露光工程]

本工程（上記工程（2））では、上記工程（1）であるレジスト膜形成工程で形成されたレジスト膜に、フォトマスクを介して（場合によっては、水等の液浸媒体を介して）、放射線を照射し、露光する。露光に用いる放射線としては、目的とするパターンの線幅に応じて、例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線、EUV（極端紫外線）、X線、 γ 線等の電磁波；電子線、 α 線等の荷電粒子線などをあげることができる。これらの中でも、遠紫外線、電子線、EUVが好ましく、ArFエキシマレーザー光（波長193nm）、KrFエキシマレーザー光（波長248nm）、電子線、EUVがより好ましく、次世代露光技術として位置付けされる波長50nm以下の電子線、EUVがさらに好ましい。

[0160] 露光を液浸露光により行う場合、用いる液浸液としては、例えば、水、フッ素系不活性液体等をあげることができる。液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつ膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源がArFエキシマレーザー光（波長193nm）である場合、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させる添加剤をわずかな割合で添加しても良い。この添加剤は、ウェハ上のレジスト膜を溶解させず、かつレンズの下面の光学コートに対する影響が無視できるものが好ましい。使用する水としては蒸留水が好ましい。

[0161] 上記露光の後、ポストエクスポージャーバーク（PEB）を行い、レジスト膜の露光された部分において、露光により感放射線性酸発生剤から発生した酸による樹脂等が有する酸解離性基の解離を促進させることが好ましい。このPEBによって、露光部と未露光部とで現像液に対する溶解性に差が生

じる。PEB温度としては、通常50℃～180℃であり、80℃～130℃が好ましい。PEB時間としては、通常5秒～600秒であり、10秒～300秒が好ましい。

[0162] [現像工程]

本工程（上記工程（3））では、上記工程（2）である上記露光工程で露光されたレジスト膜を現像する。これにより、所定のレジストパターンを形成することができる。現像後は、水又はアルコール等のリンス液で洗浄し、乾燥することが一般的である。

[0163] 上記現像に用いる現像液としては、アルカリ現像の場合、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ水溶液等をあげることができる。これらの中でも、TMAH水溶液が好ましく、2.38質量％TMAH水溶液がより好ましい。

[0164] また、有機溶媒現像の場合、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒等の有機溶媒、又は有機溶媒を含有する溶媒をあげることができる。上記有機溶媒としては、例えば、上述の感放射線性樹脂組成物の溶剤として列挙した溶剤の1種又は2種以上等をあげることができる。これらの中でも、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒が好ましい。エーテル系溶媒としては、グリコールエーテル系溶媒が好ましく、エチ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メチルエーテルがより好ましい。エステル系溶媒としては、酢酸エステル系溶媒が好ましく、酢酸n-ブチル、酢酸アミルがより好ましい。ケトン系溶媒としては、鎖状ケトンが好ましく、2-ヘプタノンがより好まし

い。現像液中の有機溶媒の含有量としては、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましく、99質量%以上が特に好ましい。現像液中の有機溶媒以外の成分としては、例えば、水、シリコンオイル等をあげることができる。

[0165] 上述のように、現像液としてはアルカリ現像液、有機溶媒現像液のいずれであってもよいが、上記現像液がアルカリ水溶液を含み、得られるパターンがポジ型パターンであることが好ましい。

[0166] 現像方法としては、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）等をあげることができる。

[0167] <オニウム塩化合物（1）>

本発明のなお別の実施形態に係るオニウム塩化合物は、上記式（1）で表される。

[0168] 本実施形態に係る上記式（1）で表されるオニウム塩化合物として、上記感放射線性樹脂組成物に含まれるオニウム塩化合物（1）を好適に用いることができる。

実施例

[0169] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。各種物性値の測定方法を以下に示す。

[0170] [重量平均分子量（Mw）及び数平均分子量（Mn）]

重合体のMw及びMnは、上述した条件により測定した。また、分散度（Mw/Mn）は、Mw及びMnの測定結果より算出した。

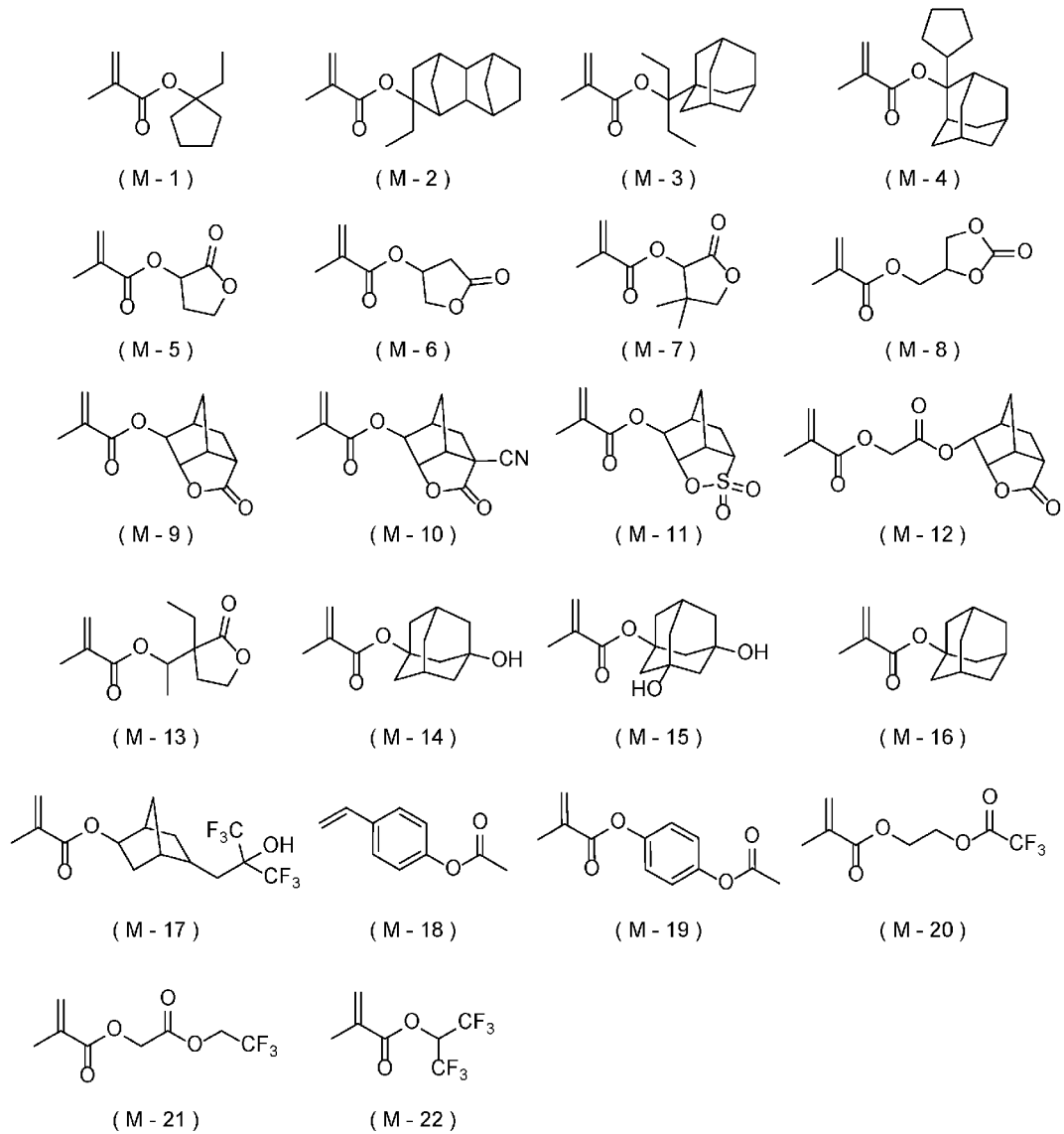
[0171] [¹³C-NMR分析]

重合体の¹³C-NMR分析は、核磁気共鳴装置（日本電子（株）の「JNM-Delta400」）を用いて行った。

[0172] <樹脂及び高フッ素含有量樹脂の合成>

各実施例及び各比較例における各樹脂及び高フッ素含有量樹脂の合成で用いた単量体を以下に示す。なお、以下の合成例においては特に断りのない限り、質量部は使用した単量体の合計質量を100質量部とした場合の値を意味し、モル%は使用した単量体の合計モル数を100モル%とした場合の値を意味する。

[0173] [化20]



[0174] [合成例1]

(樹脂(A-1)の合成)

単量体 (M-1)、単量体 (M-2) 及び単量体 (M-13) を、モル比率が 40/15/45 (モル%) となるよう 2-ブタノン (200 質量部) に溶解し、開始剤として AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) (使用した単量体の合計 100 モル% に対して 3 モル%) を添加して単量体溶液を調製した。反応容器に 2-ブタノン (100 質量部) を入れ、30 分窒素パージした後、反応容器内を 80°C とし、攪拌しながら上記単量体溶液を 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合反応の開始時間とし、重合反応を 6 時間実施した。重合反応終了後、重合溶液を水冷して 30°C 以下に冷却した。冷却した重合溶液をメタノール (2,000 質量部) 中に投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別した白色粉末をメタノールで 2 回洗浄した後、ろ別し、50°C で 24 時間乾燥させて白色粉末状の樹脂 (A-1) を得た (収率: 83%)。樹脂 (A-1) の Mw は 8,800 であり、Mw/Mn は 1.50 であった。また、¹³C-NMR 分析の結果、(M-1)、(M-2) 及び (M-13) に由来する各構造単位の含有割合は、それぞれ 41.3 モル%、13.8 モル% 及び 44.9 モル% であった。

[0175] [合成例 2~11]

(樹脂 (A-2) ~ 樹脂 (A-11) の合成)

下記表 1 に示す種類及び配合割合の単量体を用いたこと以外は合成例 1 と同様にして、樹脂 (A-2) ~ 樹脂 (A-11) を合成した。得られた樹脂の各構造単位の含有割合 (モル%)、収率 (%) 及び物性値 (Mw 及び Mw/Mn) を下記表 1 に併せて示す。なお、下記表 1 における「-」は、該当する単量体を使用しなかったことを示す (以降の表についても同様。)

[0176]

[表1]

	[A]樹脂	構造単位 (I) を与える単量体			構造単位 (II) を与える単量体			構造単位 (III) を与える単量体			Mw	Mw/Mn
		種類	配合割合 (モル%)	構造単位含有割合 (モル%)	種類	配合割合 (モル%)	構造単位含有割合 (モル%)	種類	配合割合 (モル%)	構造単位含有割合 (モル%)		
合成例1	A-1	M-1	40	41.3	M-13	45	44.9	-	-	-	8800	1.50
		M-2	15	13.8								
合成例2	A-2	M-1	30	31.4	M-6	60	60.6	-	-	-	9000	1.44
		M-2	10	8.0								
合成例3	A-3	M-1	30	31.9	M-5	60	61.7	-	-	-	8900	1.39
		M-3	10	6.4								
合成例4	A-4	M-1	35	32.3	M-12	45	49.6	-	-	-	8000	1.56
		M-3	20	18.1								
合成例5	A-5	M-1	40	41.1	M-10	45	45.7	-	-	-	8700	1.44
		M-4	15	13.2								
合成例6	A-6	M-1	40	41.6	M-11	45	46.1	-	-	-	7700	1.51
		M-4	15	12.3								
合成例7	A-7	M-1	40	42.4	M-10	45	39.5	M-14	15	18.1	7800	1.59
合成例8	A-8	M-1	40	41.1	M-7	40	35.7	M-15	20	23.2	8500	1.61
合成例9	A-9	M-1	50	51.0	M-8	50	49.0	-	-	-	7800	1.55
合成例10	A-10	M-1	40	44.4	M-9	60	55.6	-	-	-	7900	1.59
合成例11	A-11	M-1	40	42.8	M-6	60	57.2	-	-	-	8000	1.43

[0177] [合成例12]

(樹脂 (A-12) の合成)

単量体 (M-1) 及び単量体 (M-18) を、モル比率が50/50 (モル%) となるよう1-メトキシ-2-プロパノール (200質量部) に溶解し、開始剤としてAIBN (5モル%) を添加して単量体溶液を調製した。反応容器に1-メトキシ-2-プロパノール (100質量部) を入れ、30分窒素パージした後、反応容器内を80℃とし、攪拌しながら上記単量体溶液を3時間かけて滴下した。滴下開始を重合反応の開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合反応終了後、重合溶液を水冷して30℃以下に冷却した。冷却した重合溶液をヘキサン (2,000質量部) 中に投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別した白色粉末をヘキサンで2回洗浄した後、ろ別し、1-メトキシ-2-プロパノール (300質量部) に溶解した。次いで、メタノール (500質量部)、トリエチルアミン (50質量部) 及び超純水 (10質量部) を加え、攪拌しながら70℃で6時間加水分解反応を実施した。反応終了後、残溶媒を留去し、得られた固体をアセトン (100質量部) に溶解し、水 (500質量部) の中に滴下して樹脂を凝固させた。得られた固体をろ別し、50℃で13時間乾燥させて白色粉末状の樹脂 (A

−12)を得た(収率:79%)。樹脂(A−12)のMwは5,200であり、Mw/Mnは1.60であった。また、¹³C-NMR分析の結果、(M−1)及び(M−18)に由来する各構造単位の含有割合は、それぞれ51.3モル%及び48.7モル%であった。

[0178] [合成例13~15]

(樹脂(A−13)~樹脂(A−15)の合成)

下記表2に示す種類及び配合割合の単量体を用いたこと以外は合成例12と同様にして、樹脂(A−13)~樹脂(A−15)を合成した。得られた樹脂の各構造単位の含有割合(モル%)、収率(%)及び物性値(Mw及びMw/Mn)を下記表2に併せて示す。

[0179] [表2]

	[A]樹脂	構造単位(I)を与える単量体			構造単位(III)を与える単量体			構造単位(IV)を与える単量体			Mw	Mw/Mn
		種類	配合割合(モル%)	構造単位含有割合(モル%)	種類	配合割合(モル%)	構造単位含有割合(モル%)	種類	配合割合(モル%)	構造単位含有割合(モル%)		
合成例12	A-12	M-1	50	51.3	-	-	-	M-18	50	48.7	5200	1.60
合成例13	A-13	M-3	50	46.6	M-14	10	11.1	M-19	40	42.3	5600	1.55
合成例14	A-14	M-2	50	48.1	M-17	20	21.3	M-18	30	30.6	5100	1.59
合成例15	A-15	M-1	55	55.7	M-17	15	15.1	M-19	30	29.2	6100	1.50

[0180] [合成例16]

(高フッ素含有量樹脂(E−1)の合成)

単量体(M−1)及び単量体(M−20)を、モル比率が20/80(モル%)となるよう2-ブタノン(200質量部)に溶解し、開始剤としてAIBN(4モル%)を添加して単量体溶液を調製した。反応容器に2-ブタノン(100質量部)を入れ、30分窒素パージした後、反応容器内を80℃とし、攪拌しながら上記単量体溶液を3時間かけて滴下した。滴下開始を重合反応の開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合反応終了後、重合溶液を水冷して30℃以下に冷却した。溶媒をアセトニトリル(400質量部)に置換した後、ヘキサン(100質量部)を加えて攪拌しアセトニトリル層を回収する作業を3回繰り返した。溶媒をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに置換することで、高フッ素含有量樹脂(E−1)の溶液を得た(収率:69%)。高フッ素含有量樹脂(E−1)のMwは6,000であり、Mw/Mnは1.62であった。また、¹³C-NMR分

析の結果、(M-1)及び(M-20)に由来する各構造単位の含有割合は、それぞれ19.9モル%及び80.1モル%であった。

[0181] [合成例17~20]

(高フッ素含有量樹脂(E-2)~高フッ素含有量樹脂(E-5)の合成)

下記表3に示す種類及び配合割合の単量体を用いたこと以外は合成例16と同様にして、高フッ素含有量樹脂(E-2)~高フッ素含有量樹脂(E-5)を合成した。得られた高フッ素含有量樹脂の各構造単位の含有割合(モル%)、収率(%)及び物性値(Mw及びMw/Mn)を下記表3に合わせて示す。

[0182]

[表3]

	[E]高フッ素含有量樹脂	構造単位(V)又は(VI)を与える単量体			構造単位(I)を与える単量体			構造単位(III)を与える単量体			その他の構造単位を与える単量体			Mw	Mw/Mn
		種類	配合割合 (モル%)	構造単位含有割合 (モル%)	種類	配合割合 (モル%)	構造単位含有割合 (モル%)	種類	配合割合 (モル%)	構造単位含有割合 (モル%)	種類	配合割合 (モル%)	構造単位含有割合 (モル%)		
合成例16	E-1	M-20	80	80.1	M-1	20	19.9	-	-	-	-	-	-	6000	1.62
合成例17	E-2	M-21	80	81.9	M-1	20	18.1	-	-	-	-	-	-	7200	1.77
合成例18	E-3	M-22	60	62.3	-	-	-	-	-	-	M-16	40	38.7	6300	1.82
合成例19	E-4	M-22	70	68.7	-	-	-	M-14	30	31.3	-	-	-	6500	1.81
合成例20	E-5	M-20	60	59.2	M-2	10	10.3	M-17	30	30.5	-	-	-	6100	1.86

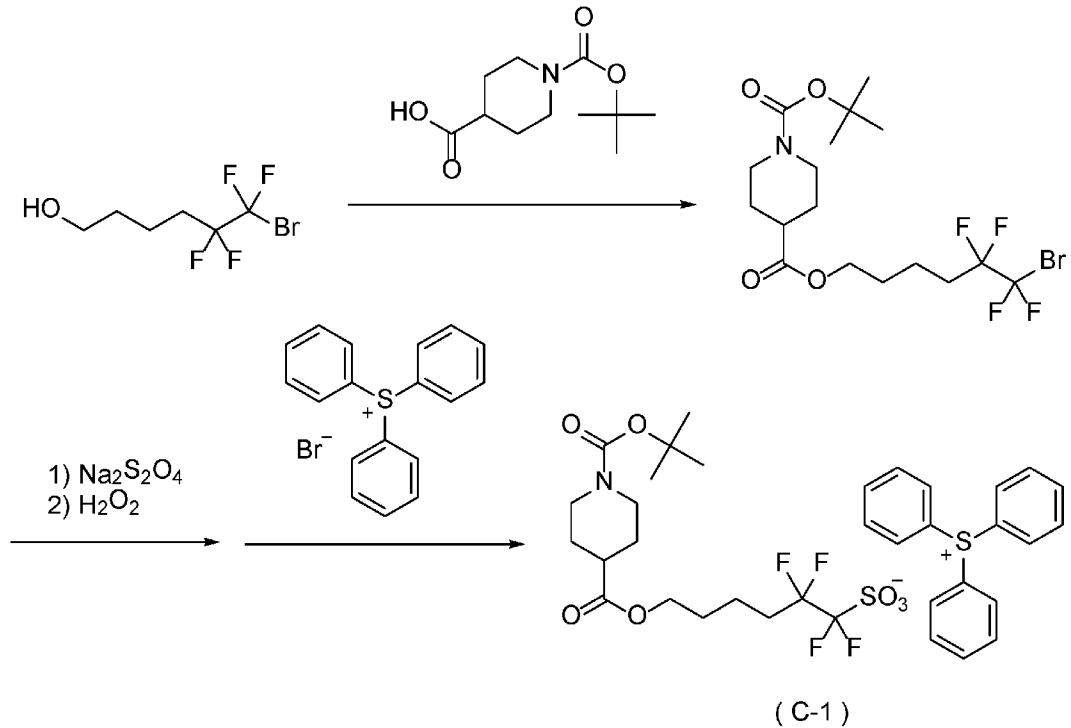
[0183] <オニウム塩化合物の合成>

[合成例 2 1]

(オニウム塩化合物 (C-1) の合成)

オニウム塩化合物 (C-1) を以下の合成スキームに従って合成した。

[0184] [化21]



[0185] 反応容器に6-ブromo-5,5,6,6-テトラフルオロヘキサン-1-オール20.0mmol、1-(tert-ブトキシカルボニル)-4-ピペリジンカルボン酸30.0mmol、ジシクロヘキシルカルボジイミド30.0mmol及び塩化メチレン50gを加えて室温で4時間攪拌した。その後、水を加えて希釈したのち、塩化メチレンを加えて抽出し、有機層を分離した。得られた有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液、次いで水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーで精製することで、ブromo体を良好な収率で得た。

[0186] 上記ブromo体にアセトニトリル：水（1：1（質量比））の混合液を加えて1M溶液とした後、亜ジチオン酸ナトリウム40.0mmolと炭酸水素ナトリウム60.0mmolを加え、70℃で4時間反応させた。アセトニ

トリルで抽出し溶媒を留去した後、アセトニトリル：水（3：1（質量比））の混合液を加え0.5 M溶液とした。過酸化水素水60.0 mmol及びタングステン酸ナトリウム2.00 mmolを加え、50℃で12時間加熱攪拌した。アセトニトリルで抽出し溶媒を留去することでスルホン酸ナトリウム塩化合物を得た。上記スルホン酸ナトリウム塩化合物にトリフェニルスルホニウムブロミド20.0 mmolを加え、水：ジクロロメタン（1：3（質量比））の混合液を加えることで0.5 M溶液とした。室温で3時間激しく攪拌した後、ジクロロメタンを加えて抽出し、有機層を分離した。得られた有機層を硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィーで精製することで、上記式（C-1）で表されるオニウム塩化合物（C-1）を良好な収率で得た。

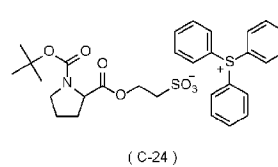
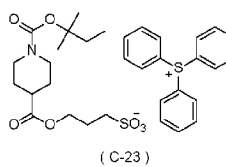
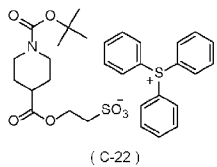
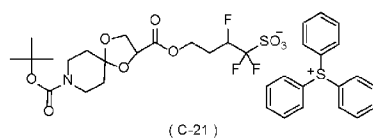
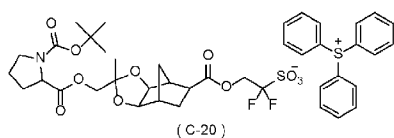
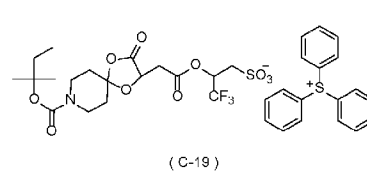
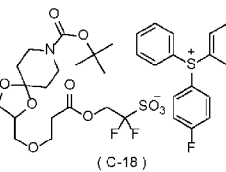
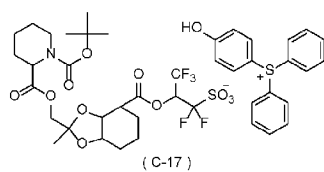
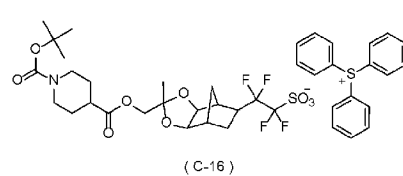
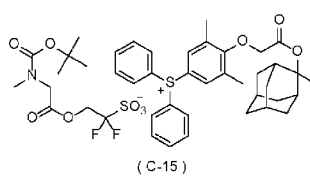
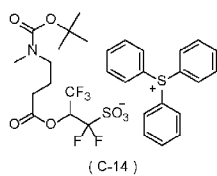
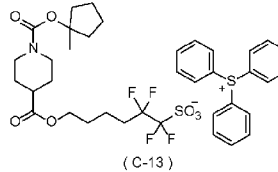
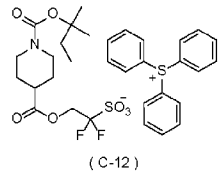
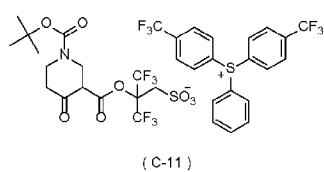
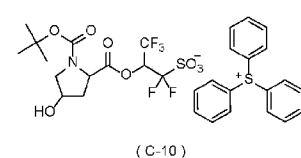
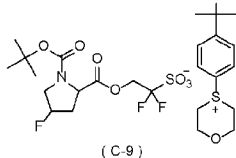
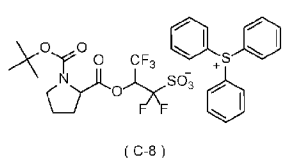
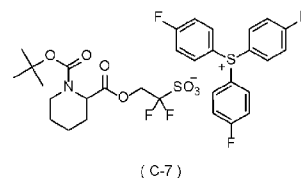
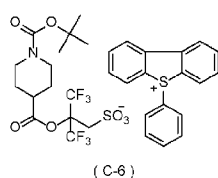
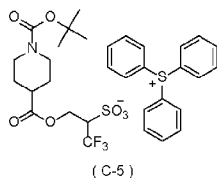
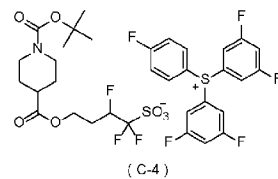
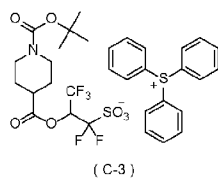
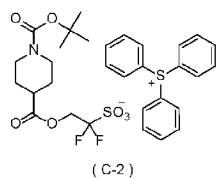
[0187] [合成例22～44]

（化合物（C-2）～（C-24）の合成）

原料及び前駆体を適宜変更したこと以外は合成例21と同様にして、下記式（C-2）～（C-24）で表されるオニウム塩を合成した。

[0188]

[化22]

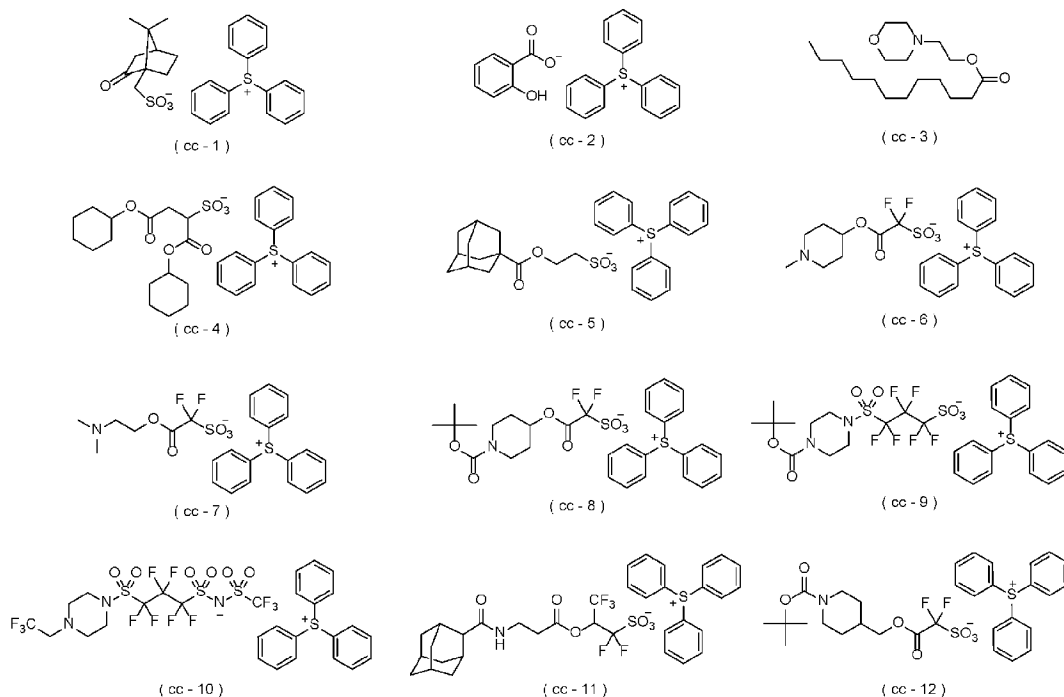


[0189] [オニウム塩化合物 (C-1) ~ (C-24) 以外のオニウム塩化合物]

cc-1 ~ cc-12 : 下記式 (cc-1) ~ (cc-12) で表される
オニウム塩化合物 (以下、式 (cc-1) ~ (cc-12) で表されるオニ

ウム塩化合物をそれぞれ「オニウム塩化合物 (cc-1)」～「化合物 (cc-12)」と記載する場合がある。)

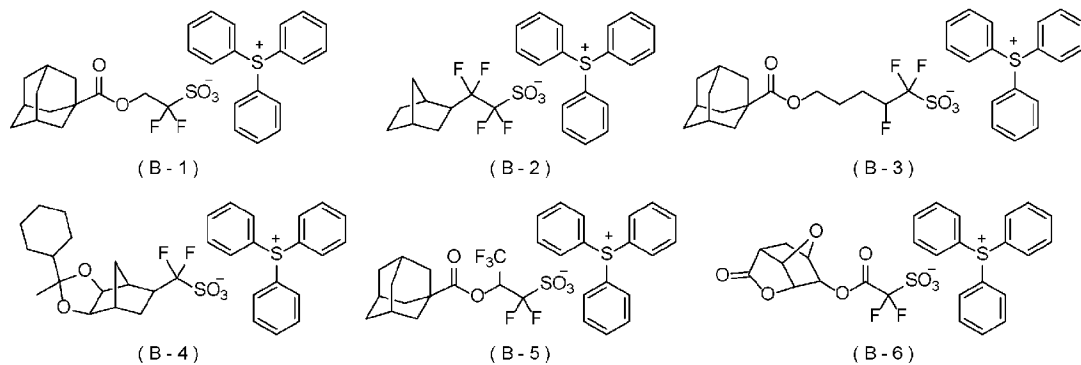
[0190] [化23]



[0191] [[B] 感放射線性酸発生剤]

B-1～B-6：下記式 (B-1)～(B-6) で表される化合物 (以下、式 (B-1)～(B-6) で表される化合物をそれぞれ「化合物 (B-1)」～「化合物 (B-6)」と記載する場合がある。)

[0192] [化24]



[0193] [[D] 溶剤]

D-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

D-2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル

D-3 : γ -ブチロラクトン

D-4 : 乳酸エチル

[0194] [A r F 露光用ポジ型感放射線性樹脂組成物の調製]

[実施例 1]

[A] 樹脂としての (A-1) 100 質量部、[B] 感放射線性酸発生剤としての (B-1) 12.0 質量部、[C] 酸拡散制御剤としての (C-1) 5.0 質量部、[E] 高フッ素含有量樹脂としての (E-1) 3.0 質量部 (固形分)、並びに [D] 溶剤としての (D-1) / (D-2) / (D-3) の混合溶媒 3,230 質量部を混合し、孔径 0.2 μm のメンブランフィルターで濾過することにより、感放射線性樹脂組成物 (J-1) を調製した。

[0195] [実施例 2 ~ 5 1 及び比較例 1 ~ 1 2]

下記表 4 に示す種類及び含有量の各成分を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、感放射線性樹脂組成物 (J-2) ~ (J-5 1) 及び (C J-1) ~ (C J-1 2) を調製した。

[0196]

[表4]

	感放射線性樹脂組成物	[A]樹脂		[B]感放射線性酸発生剤		[C]酸拡散制御剤		[E]高フッ素含有量樹脂		[D]溶剤	
		種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)
実施例1	J-1	A-1	100	B-1	12.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例2	J-2	A-1	100	B-1	12.0	C-2	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例3	J-3	A-1	100	B-1	12.0	C-3	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例4	J-4	A-1	100	B-1	12.0	C-4	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例5	J-5	A-1	100	B-1	12.0	C-5	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例6	J-6	A-1	100	B-1	12.0	C-6	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例7	J-7	A-1	100	B-1	12.0	C-7	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例8	J-8	A-1	100	B-1	12.0	C-8	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例9	J-9	A-1	100	B-1	12.0	C-9	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例10	J-10	A-1	100	B-1	12.0	C-10	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例11	J-11	A-1	100	B-1	12.0	C-11	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例12	J-12	A-1	100	B-1	12.0	C-12	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例13	J-13	A-1	100	B-1	12.0	C-13	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例14	J-14	A-1	100	B-1	12.0	C-14	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例15	J-15	A-1	100	B-1	12.0	C-15	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例16	J-16	A-1	100	B-1	12.0	C-16	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例17	J-17	A-1	100	B-1	12.0	C-17	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例18	J-18	A-1	100	B-1	12.0	C-18	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例19	J-19	A-1	100	B-1	12.0	C-19	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例20	J-20	A-1	100	B-1	12.0	C-20	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例21	J-21	A-1	100	B-1	12.0	C-21	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例22	J-22	A-1	100	B-1	12.0	C-22	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例23	J-23	A-1	100	B-1	12.0	C-23	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例24	J-24	A-1	100	B-1	12.0	C-24	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例25	J-25	A-2	100	B-1	12.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例26	J-26	A-3	100	B-1	12.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例27	J-27	A-4	100	B-1	12.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例28	J-28	A-5	100	B-1	12.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例29	J-29	A-6	100	B-1	12.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例30	J-30	A-7	100	B-1	12.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例31	J-31	A-8	100	B-1	12.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例32	J-32	A-9	100	B-1	12.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例33	J-33	A-10	100	B-1	12.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例34	J-34	A-11	100	B-1	12.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例35	J-35	A-1	100	B-2	12.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例36	J-36	A-1	100	B-3	12.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例37	J-37	A-1	100	B-4	12.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例38	J-38	A-1	100	B-5	12.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例39	J-39	A-1	100	B-6	12.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例40	J-40	A-1	100	B-1	12.0	C-1	5.0	E-2	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例41	J-41	A-1	100	B-1	12.0	C-1	5.0	E-3	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例42	J-42	A-1	100	B-1	12.0	C-1	5.0	E-4	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例43	J-43	A-1	100	B-1	12.0	C-1	1.5	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例44	J-44	A-1	100	B-1	12.0	C-1	8.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例45	J-45	A-1	100	B-1	12.0	C-1	12.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例46	J-46	A-1	100	B-1	12.0	C-1/cc-1	2.5/2.5	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例47	J-47	A-1	100	B-1	12.0	C-1/cc-2	2.5/2.5	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例48	J-48	A-1	100	B-1	12.0	C-2/cc-5	2.5/2.5	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例49	J-49	A-1	100	B-1/B-3	6.0/6.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例50	J-50	A-1	100	B-1/B-5	6.0/6.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
実施例51	J-51	A-1	100	B-1/B-6	6.0/6.0	C-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例1	CJ-1	A-1	100	B-1	12.0	cc-1	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例2	CJ-2	A-1	100	B-1	12.0	cc-2	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例3	CJ-3	A-1	100	B-1	12.0	cc-3	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例4	CJ-4	A-1	100	B-1	12.0	cc-4	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例5	CJ-5	A-1	100	B-1	12.0	cc-5	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例6	CJ-6	A-1	100	B-1	12.0	cc-6	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例7	CJ-7	A-1	100	B-1	12.0	cc-7	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例8	CJ-8	A-1	100	B-1	12.0	cc-8	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例9	CJ-9	A-1	100	B-1	12.0	cc-9	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例10	CJ-10	A-1	100	B-1	12.0	cc-10	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例11	CJ-11	A-1	100	B-1	12.0	cc-11	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30
比較例12	CJ-12	A-1	100	B-1	12.0	cc-12	5.0	E-1	3.0	D-1/D-2/D-3	2240/960/30

[0197] < A r F 露光用ポジ型感放射線性樹脂組成物を用いたレジストパターンの形成 >

12インチのシリコンウエハ上に、スピンコーター（東京エレクトロン（株）の「CLEAN TRACK ACT12」）を使用して、下層反射防

止膜形成用組成物（ブルワーサイエンス社の「ARC66」）を塗布した後、205℃で60秒間加熱することにより平均厚さ100nmの下層反射防止膜を形成した。この下層反射防止膜上に上記スピナーを使用して上記調製したArF露光用ポジ型感放射線性樹脂組成物を塗布し、100℃で60秒間PB（プレベーク）を行った。その後、23℃で30秒間冷却することにより、平均厚さ90nmのレジスト膜を形成した。次に、このレジスト膜に対し、ArFエキシマレーザー液浸露光装置（ASML社の「TWINSCAN XT-1900i」）を用い、NA=1.35、Dipole（ $\sigma=0.9/0.7$ ）の光学条件にて、40nmラインアンドスペースのマスクパターンを介して露光した。露光後、100℃で60秒間PEB（ポストエクスポージャーベーク）を行った。その後、アルカリ現像液として2.38質量%のTMAH水溶液を用いて上記レジスト膜をアルカリ現像し、現像後に水で洗浄し、さらに乾燥させることでポジ型のレジストパターン（40nmラインアンドスペースパターン）を形成した。

[0198] <評価>

上記ArF露光用ポジ型感放射線性樹脂組成物を用いて形成したレジストパターンについて、感度、LWR性能を下記方法に従って評価した。その結果を下記表5に示す。なお、レジストパターンの測長には、走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ（株）の「CG-5000」）を用いた。

[0199] [感度]

上記ArF露光用ポジ型感放射線性樹脂組成物を用いたレジストパターンの形成において、40nmラインアンドスペースパターンを形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度（ mJ/cm^2 ）とした。感度は、 $25\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下の場合は「良好」と、 $25\text{mJ}/\text{cm}^2$ を超える場合は「不良」と評価した。

[0200] [LWR性能]

上記感度の評価で求めた最適露光量を照射して40nmラインアンドスペースのレジストパターンを形成した。形成したレジストパターンを、上記走

査型電子顕微鏡を用い、パターン上部から観察した。線幅のばらつきを計500点測定し、その測定値の分布から3シグマ値を求め、この3シグマ値をLWR (nm) とした。LWRは、その値が小さいほど、ラインのラフネスが小さく良好であることを示す。LWR性能は、3.0 nm以下の場合は「良好」と、3.0 nmを超える場合は「不良」と評価した。

[0201]

[表5]

	感放射線性 樹脂組成物	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)
実施例1	J-1	20	2.5
実施例2	J-2	24	2.8
実施例3	J-3	20	2.4
実施例4	J-4	22	2.3
実施例5	J-5	23	2.7
実施例6	J-6	23	2.8
実施例7	J-7	23	2.7
実施例8	J-8	20	2.4
実施例9	J-9	21	2.6
実施例10	J-10	19	2.6
実施例11	J-11	23	2.7
実施例12	J-12	23	2.6
実施例13	J-13	19	2.8
実施例14	J-14	18	2.9
実施例15	J-15	21	2.5
実施例16	J-16	22	2.7
実施例17	J-17	23	2.5
実施例18	J-18	22	2.5
実施例19	J-19	24	2.9
実施例20	J-20	19	2.1
実施例21	J-21	22	2.6
実施例22	J-22	23	2.8
実施例23	J-23	22	2.5
実施例24	J-24	22	2.7
実施例25	J-25	19	2.3
実施例26	J-26	21	2.3
実施例27	J-27	20	2.4
実施例28	J-28	20	2.6
実施例29	J-29	19	2.5
実施例30	J-30	22	2.5
実施例31	J-31	20	2.3
実施例32	J-32	19	2.4
実施例33	J-33	19	2.8
実施例34	J-34	20	2.3
実施例35	J-35	18	2.7
実施例36	J-36	19	2.8
実施例37	J-37	24	2.7
実施例38	J-38	19	2.3
実施例39	J-39	19	2.3
実施例40	J-40	20	2.5
実施例41	J-41	20	2.5
実施例42	J-42	21	2.5
実施例43	J-43	18	2.7
実施例44	J-44	21	2.8
実施例45	J-45	24	2.6
実施例46	J-46	18	2.7
実施例47	J-47	23	2.5
実施例48	J-48	23	2.6
実施例49	J-49	19	2.3
実施例50	J-50	18	2.7
実施例51	J-51	18	2.4
比較例1	CJ-1	27	3.5
比較例2	CJ-2	33	3.2
比較例3	CJ-3	36	3.7
比較例4	CJ-4	27	3.4
比較例5	CJ-5	28	3.6
比較例6	CJ-6	35	4.0
比較例7	CJ-7	36	4.2
比較例8	CJ-8	26	3.2
比較例9	CJ-9	27	3.3
比較例10	CJ-10	32	4.0
比較例11	CJ-11	29	3.9
比較例12	CJ-12	26	3.2

[0202] 表5の結果から明らかなように、実施例の感放射線性樹脂組成物は、A r F露光に用いた場合、感度及びLWR性能が良好であったのに対し、比較例では、各特性が実施例に比べて劣っていた。したがって、実施例の感放射線性樹脂組成物をA r F露光に用いた場合、高い感度でLWR性能が良好なレジストパターンを形成することができる。

[0203] [極端紫外線（EUV）露光用ポジ型感放射線性樹脂組成物の調製]

[実施例52]

[A]樹脂としての（A-12）100質量部、[B]感放射線性酸発生剤としての（B-1）15.0質量部、[C]酸拡散制御剤としての（C-1）3.0質量部、[E]高フッ素含有量樹脂としての（E-5）3.0質量部（固形分）、並びに[D]溶剤としての（D-1）／（D-4）の混合溶媒6,110質量部を混合し、孔径0.2μmのメンブランフィルターで濾過することにより、感放射線性樹脂組成物（J-52）を調製した。

[0204] [実施例53～62及び比較例13～16]

下記表6に示す種類及び含有量の各成分を用いたこと以外は実施例52と同様にして、感放射線性樹脂組成物（J-53）～（J-62）及び（CJ-13）～（CJ-16）を調製した。

[0205] [表6]

	感放射線性樹脂組成物	[A]樹脂		[B]感放射線性酸発生剤		[C]酸拡散制御剤		[E]高フッ素含有量樹脂		[D]溶剤	
		種類	含有量(質量部)	種類	含有量(質量部)	種類	含有量(質量部)	種類	含有量(質量部)	種類	含有量(質量部)
実施例52	J-52	A-12	100	B-1	15.0	C-1	3.0	E-5	3.0	D-1/D-4	4280/1830
実施例53	J-53	A-12	100	B-1	15.0	C-3	3.0	E-5	3.0	D-1/D-4	4280/1830
実施例54	J-54	A-12	100	B-1	15.0	C-6	3.0	E-5	3.0	D-1/D-4	4280/1830
実施例55	J-55	A-12	100	B-1	15.0	C-11	3.0	E-5	3.0	D-1/D-4	4280/1830
実施例56	J-56	A-12	100	B-1	15.0	C-20	3.0	E-5	3.0	D-1/D-4	4280/1830
実施例57	J-57	A-13	100	B-1	15.0	C-1	3.0	E-5	3.0	D-1/D-4	4280/1830
実施例58	J-58	A-14	100	B-1	15.0	C-1	3.0	E-5	3.0	D-1/D-4	4280/1830
実施例59	J-59	A-15	100	B-1	15.0	C-1	3.0	E-5	3.0	D-1/D-4	4280/1830
実施例60	J-60	A-12	100	B-4	15.0	C-1	3.0	E-5	3.0	D-1/D-4	4280/1830
実施例61	J-61	A-12	100	B-5	15.0	C-1	3.0	E-5	3.0	D-1/D-4	4280/1830
実施例62	J-62	A-12	100	B-6	15.0	C-1	3.0	E-5	3.0	D-1/D-4	4280/1830
比較例13	CJ-13	A-12	100	B-1	15.0	cc-2	3.0	E-5	3.0	D-1/D-4	4280/1830
比較例14	CJ-14	A-12	100	B-1	15.0	cc-5	3.0	E-5	3.0	D-1/D-4	4280/1830
比較例15	CJ-15	A-12	100	B-1	15.0	cc-8	3.0	E-5	3.0	D-1/D-4	4280/1830
比較例16	CJ-16	A-12	100	B-1	15.0	cc-12	3.0	E-5	3.0	D-1/D-4	4280/1830

[0206] <EUV露光用ポジ型感放射線性樹脂組成物を用いたレジストパターンの形

成>

12インチのシリコンウエハ上に、スピコーター（東京エレクトロン（株）の「CLEAN TRACK ACT12」）を使用して、下層反射防止膜形成用組成物（ブルワーサイエンス社の「ARC66」）を塗布した後、205℃で60秒間加熱することにより平均厚さ105nmの下層反射防止膜を形成した。この下層反射防止膜上に上記スピコーターを使用して上記調製したEUV露光用ポジ型感放射線性樹脂組成物を塗布し、130℃で60秒間PBを行った。その後、23℃で30秒間冷却することにより、平均厚さ55nmのレジスト膜を形成した。次に、このレジスト膜に対し、EUV露光装置（ASML社の「NXE3300」）を用い、NA=0.33、照明条件：Conventional $s=0.89$ 、マスク：imec DEFECT32FFR02にて露光した。露光後、120℃で60秒間PEBを行った。その後、アルカリ現像液として2.38質量%のTMAH水溶液を用いて上記レジスト膜をアルカリ現像し、現像後に水で洗浄し、さらに乾燥させることでポジ型のレジストパターン（32nmラインアンドスペースパターン）を形成した。

[0207] <評価>

上記EUV露光用ポジ型感放射線性樹脂組成物を用いて形成したレジストパターンについて、感度及びLWR性能を下記方法に従って評価した。その結果を下記表7に示す。なお、レジストパターンの測長には、走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ（株）の「CG-5000」）を用いた。

[0208] [感度]

上記EUV露光用ポジ型感放射線性樹脂組成物を用いたレジストパターンの形成において、32nmラインアンドスペースパターンを形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度（ mJ/cm^2 ）とした。感度は、 $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下の場合は「良好」と、 $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ を超える場合は「不良」と評価した。

[0209] [LWR性能]

上記感度の評価で求めた最適露光量を照射して32nmラインアンドスペースのパターンを形成するようにマスクサイズを調整して、レジストパターンを形成した。形成したレジストパターンを、上記走査型電子顕微鏡を用い、パターン上部から観察した。線幅のばらつきを計500点測定し、その測定値の分布から3シグマ値を求め、この3シグマ値をLWR (nm)とした。LWRは、その値が小さいほど、ラインのがたつきが小さく良好であることを示す。LWR性能は、3.0nm以下の場合には「良好」と、3.0nmを超える場合は「不良」と評価した。

[0210] [表7]

	感放射線性 樹脂組成物	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)
実施例52	J-52	26	2.6
実施例53	J-53	24	2.3
実施例54	J-54	27	2.4
実施例55	J-55	27	2.8
実施例56	J-56	28	2.7
実施例57	J-57	25	2.3
実施例58	J-58	24	2.4
実施例59	J-59	27	2.3
実施例60	J-60	28	2.7
実施例61	J-61	23	2.5
実施例62	J-62	24	2.5
比較例13	CJ-13	32	3.4
比較例14	CJ-14	33	3.8
比較例15	CJ-15	31	3.3
比較例16	CJ-16	32	3.5

[0211] 表7の結果から明らかなように、実施例の感放射線性樹脂組成物は、EUV露光に用いた場合、感度及びLWR性能が良好であったのに対し、比較例では、各特性が実施例に比べて劣っていた。

[0212] [A r F 露光用ネガ型感放射線性樹脂組成物の調製、この組成物を用いたレジストパターンの形成及び評価]

[実施例63]

[A] 樹脂としての(A-6)100質量部、[B] 感放射線性酸発生剤としての(B-5)10.0質量部、[C] 酸拡散制御剤としての(C-1

) 2.0質量部、[E]高フッ素含有量樹脂としての(E-4)1.0質量部(固形分)、並びに[D]溶剤としての(D-1) / (D-2) / (D-3)の混合溶媒3,230質量部を混合し、孔径0.2 μ mのメンブランフィルターで濾過することにより、感放射線性樹脂組成物(J-63)を調製した。

[0213] 12インチのシリコンウエハ上に、スピコーター(東京エレクトロン(株)の「CLEAN TRACK ACT12」)を使用して、下層反射防止膜形成用組成物(ブルワーサイエンス社の「ARC66」)を塗布した後、205℃で60秒間加熱することにより平均厚さ100nmの下層反射防止膜を形成した。この下層反射防止膜上に上記スピコーターを使用して上記調製したArF露光用ネガ型感放射線性樹脂組成物(J-63)を塗布し、100℃で60秒間PB(プレベーク)を行った。その後、23℃で30秒間冷却することにより、平均厚さ90nmのレジスト膜を形成した。次に、このレジスト膜に対し、ArFエキシマレーザー液浸露光装置(ASML社の「TWINSCAN XT-1900i」)を用い、NA=1.35、Annular($\sigma=0.8/0.6$)の光学条件にて、40nmホール、105nmピッチのマスクパターンを介して露光した。露光後、100℃で60秒間PEB(ポストエクスポージャーベーク)を行った。その後、有機溶媒現像液として酢酸 n -ブチルを用いて上記レジスト膜を有機溶媒現像し、乾燥させることでネガ型のレジストパターン(40nmホール、105nmピッチ)を形成した。

[0214] <評価>

上記ArF露光用ネガ型感放射線性樹脂組成物を用いて形成したレジストパターンについて、感度及びCDU性能を下記方法に従って評価した。なお、レジストパターンの測長には、走査型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジー(株)の「CG-5000」)を用いた。

[0215] [感度]

上記ArF露光用ネガ型感放射線性樹脂組成物を用いたレジストパターン

の形成において、40 nmホールパターンを形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度 (mJ/cm^2) とした。

[0216] [CDU性能]

40 nmホール、105 nmピッチのレジストパターンを、上記走査型電子顕微鏡を用い、パターン上部から任意のポイントで計1,800個測長した。寸法のバラつき (3σ) を求め、これをCDU性能 (nm) とした。CDUは、その値が小さいほど、長周期でのホール径のバラつきが小さく良好であることを示す。

[0217] 上記ArF露光用ネガ型感放射線性樹脂組成物を用いたレジストパターンについて、上記の通り評価した結果、実施例63の感放射線性樹脂組成物は、ArF露光にてネガ型のレジストパターンを形成した場合においても、感度及びCDU性能が良好であった。

[0218] [EUV露光用ネガ型感放射線性樹脂組成物の調製、この組成物を用いたレジストパターンの形成及び評価]

[実施例64]

[A] 樹脂としての(A-13)100質量部、[B] 感放射線性酸発生剤としての(B-6)20.0質量部、[C] 酸拡散制御剤としての(C-1)10.0質量部、[E] 高フッ素含有量樹脂としての(E-5)7.0質量部(固形分)、並びに[D] 溶剤としての(D-1)/(D-4)の混合溶媒6,110質量部を混合し、孔径0.2 μm のメンブランフィルターで濾過することにより、感放射線性樹脂組成物(J-64)を調製した。

[0219] 12インチのシリコンウエハ上に、スピコーター(東京エレクトロン(株)の「CLEAN TRACK ACT12」)を使用して、下層反射防止膜形成用組成物(ブルワーサイエンス社の「ARC66」)を塗布した後、205°Cで60秒間加熱することにより平均厚さ105 nmの下層反射防止膜を形成した。この下層反射防止膜上に上記スピコーターを使用して上記調製したEUV露光用ネガ型感放射線性樹脂組成物(J-64)を塗布し、130°Cで60秒間PBを行った。その後、23°Cで30秒間冷却するこ

とにより、平均厚さ55nmのレジスト膜を形成した。次に、このレジスト膜に対し、EUV露光装置（ASML社の「NXE3300」）を用い、 $NA=0.33$ 、照明条件：Conventional $s=0.89$ 、マスク：imecDEFECT32FFR02にて露光した。露光後、120℃で60秒間PEBを行った。その後、有機溶媒現像液として酢酸n-ブチルを用いて上記レジスト膜を有機溶媒現像し、乾燥させることでネガ型のレジストパターン（40nmホール、105nmピッチ）を形成した。

[0220] 上記EUV露光用ネガ型感放射線性樹脂組成物を用いたレジストパターンについて、上記ArF露光用ネガ型感放射線性樹脂組成物を用いたレジストパターンの評価と同様にして評価した。その結果、実施例64の感放射線性樹脂組成物は、EUV露光にてネガ型のレジストパターンを形成した場合においても、感度及びCDU性能が良好であった。

産業上の利用可能性

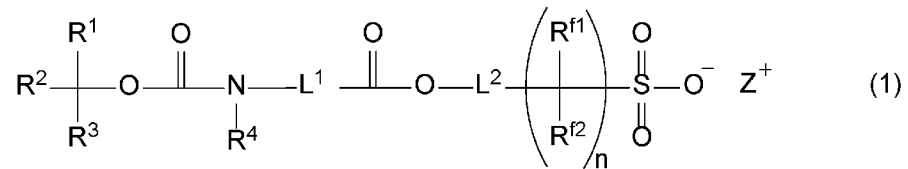
[0221] 上記で説明した感放射線性樹脂組成物及びレジストパターン形成方法によれば、露光光に対する感度が良好であり、LWR性能及びCDU性能に優れたレジストパターンを形成することができる。したがって、これらは、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの加工プロセス等に好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1]

下記式（1）で表されるオニウム塩化合物と、
 酸解離性基を有する構造単位を含む樹脂と、
 溶剤と
 を含む感放射線性樹脂組成物。

[化1]



（上記式（1）中、

R¹は、炭素数1～20の1価の炭化水素基である。R²及びR³は、それぞれ独立して、炭素数1～20の1価の炭化水素基であるか、又はR²とR³とが互いに合わせられこれらが結合する炭素原子とともに構成される環員数3～20の環状構造を表す。

R⁴は、水素原子若しくは炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、かつL¹は、炭素数1～40の置換又は非置換の2価の連結基であるか、又はR⁴とL¹とは互いに合わせられこれらが結合する窒素原子とともに構成される環員数3～20の複素環構造を含む基を表す。

L²は、単結合又は炭素数1～40の置換又は非置換の2価の連結基である。

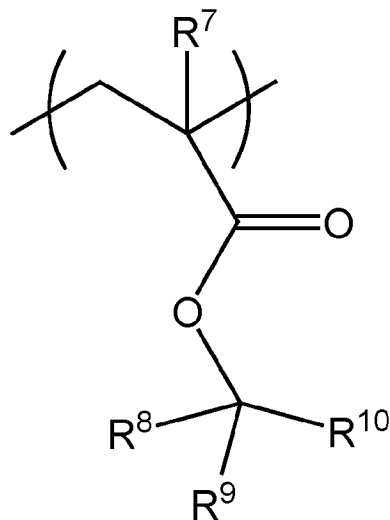
R^{f1}及びR^{f2}は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数1～10の1価の炭化水素基又は炭素数1～10の1価のフッ素化炭化水素基である。R^{f1}及びR^{f2}がそれぞれ複数存在する場合、複数のR^{f1}及びR^{f2}は互いに同一又は異なる。

nは1～4の整数である。

Z⁺は、1価の感放射線性オニウムカチオンである。）

- [請求項2] 上記式(1)中、 n が1又は2である請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。
- [請求項3] 上記式(1)中、 L^2 が炭素数1~10の置換又は非置換の2価の鎖状炭化水素基である請求項1又は2に記載の感放射線性樹脂組成物。
- [請求項4] 上記複素環構造が、ピロリジン構造又はピペリジン構造である請求項1~3のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物。
- [請求項5] 上記式(1)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素数1~5の鎖状炭化水素基である請求項1~4のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物。
- [請求項6] 放射線の照射により、上記オニウム塩化合物から発生する酸より pK_a が小さい酸を発生する感放射線性酸発生剤をさらに含む請求項1~5のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物。
- [請求項7] 上記酸解離性基を有する構造単位は、下記式(2)で表される請求項1~6のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化2]



(2)

(上記式 (2) 中、

R⁷は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

R⁸は、炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基である。

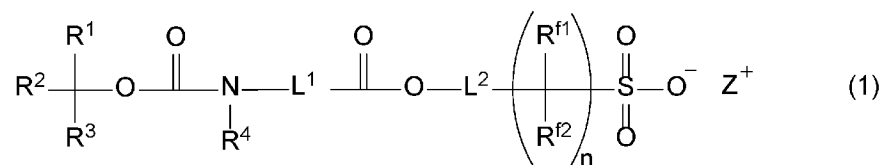
R⁹及びR¹⁰は、それぞれ独立して、炭素数 1～10 の 1 価の鎖状炭化水素基若しくは炭素数 3～20 の 1 価の脂環式炭化水素基であるか、又はこれらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される炭素数 3～20 の 2 価の脂環式基を表す。)

[請求項8] 上記樹脂よりも質量基準でのフッ素原子の含有率が大きい高フッ素含有量樹脂をさらに含む請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項9] 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の感放射線性樹脂組成物を基板上に直接又は間接に塗布してレジスト膜を形成する工程と、
上記レジスト膜を露光する工程と、
露光された上記レジスト膜を現像液で現像する工程とを含むパターン形成方法。

[請求項10] 下記式 (1) で表されるオニウム塩化合物。

[化3]



(上記式 (1) 中、

R¹は、炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基である。R²及びR³は、それぞれ独立して、炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基であるか、又はR²とR³とが互いに合わせられこれらが結合する炭素原子とともに構成される環員数 3～20 の環状構造を表す。

R⁴は、水素原子若しくは炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基であ

り、かつ L^1 は、炭素数1～40の置換又は非置換の2価の連結基であるか、又は R^4 と L^1 とは互いに合わせられこれらが結合する窒素原子とともに構成される環員数3～20の複素環構造を含む基を表す。

L^2 は、単結合又は炭素数1～40の置換又は非置換の2価の連結基である。

R^{f1} 及び R^{f2} は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、炭素数1～10の1価の炭化水素基又は炭素数1～10の1価のフッ素化炭化水素基である。 R^{f1} 及び R^{f2} がそれぞれ複数存在する場合、複数の R^{f1} 及び R^{f2} は互いに同一又は異なる。

n は1～4の整数である。

Z^+ は、1価の感放射線性オニウムカチオンである。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/042017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C07C 65/10</i>(2006.01)i; <i>C07C 309/12</i>(2006.01)i; <i>C07C 309/17</i>(2006.01)i; <i>C07C 381/12</i>(2006.01)i; <i>C07D 207/16</i>(2006.01)i; <i>C07D 211/60</i>(2006.01)i; <i>C07D 211/62</i>(2006.01)i; <i>C07D 327/06</i>(2006.01)i; <i>C07D 333/76</i>(2006.01)i; <i>C07D 405/12</i>(2006.01)i; <i>C07D 491/113</i>(2006.01)i; <i>C09K 3/00</i>(2006.01)i; <i>G03F 7/004</i>(2006.01)i; <i>G03F 7/038</i>(2006.01)i; <i>G03F 7/039</i>(2006.01)i; <i>G03F 7/20</i>(2006.01)i</p> <p>FI: G03F7/004 503A; G03F7/039 601; G03F7/038 601; C09K3/00 K; C07D211/60; C07D405/12; C07D207/16; C07D491/113; C07D333/76; C07D327/06; C07C381/12; C07C309/12; C07C65/10; C07C309/17; G03F7/20 521; C07D211/62 CSP</p>		
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)		
C07C65/10; C07C309/12; C07C309/17; C07C381/12; C07D207/16; C07D211/60; C07D211/62; C07D327/06; C07D333/76; C07D405/12; C07D491/113; C09K3/00; G03F7/004; G03F7/038; G03F7/039; G03F7/20		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2021</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2021</p>		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5821543 B2 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 24 November 2015 (2015-11-24)	1-2, 4-10
A	claims, paragraphs [0039], [0148], [0156], examples	3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
20 January 2022		01 February 2022
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		
		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/042017

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 5821543 B2	24 November 2015	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C07C 65/10(2006.01)i; C07C 309/12(2006.01)i; C07C 309/17(2006.01)i; C07C 381/12(2006.01)i; C07D 207/16(2006.01)i; C07D 211/60(2006.01)i; C07D 211/62(2006.01)i; C07D 327/06(2006.01)i; C07D 333/76(2006.01)i; C07D 405/12(2006.01)i; C07D 491/113(2006.01)i; C09K 3/00(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i FI: G03F7/004 503A; G03F7/039 601; G03F7/038 601; C09K3/00 K; C07D211/60; C07D405/12; C07D207/16; C07D491/113; C07D333/76; C07D327/06; C07C381/12; C07C309/12; C07C65/10; C07C309/17; G03F7/20 521; C07D211/62 CSP</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C07C65/10; C07C309/12; C07C309/17; C07C381/12; C07D207/16; C07D211/60; C07D211/62; C07D327/06; C07D333/76; C07D405/12; C07D491/113; C09K3/00; G03F7/004; G03F7/038; G03F7/039; G03F7/20</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 5821543 B2 (住友化学株式会社) 24.11.2015 (2015 - 11 - 24) 特許請求の範囲, [0039], [0148], [0156], 実施例</td> <td>1-2, 4-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>3</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 5821543 B2 (住友化学株式会社) 24.11.2015 (2015 - 11 - 24) 特許請求の範囲, [0039], [0148], [0156], 実施例	1-2, 4-10	A		3			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 5821543 B2 (住友化学株式会社) 24.11.2015 (2015 - 11 - 24) 特許請求の範囲, [0039], [0148], [0156], 実施例	1-2, 4-10												
A		3												
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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	
* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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													
"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	"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													
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献													
"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														
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日													
20.01.2022	01.02.2022													
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）													
日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	福田 由紀 2H 9112													
	電話番号 03-3581-1101 内線 3231													

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/042017

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 5821543 B2	24.11.2015	(ファミリーなし)	