

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 9 月 4 日(04.09.2014)



(10) 国際公開番号

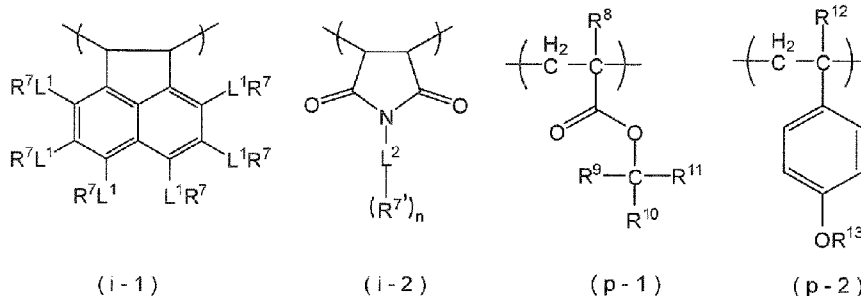
WO 2014/133048 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) C08F 222/40 (2006.01)
C08F 212/14 (2006.01) C08F 232/08 (2006.01)
C08F 220/16 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/054777
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 26 日(26.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-038053 2013 年 2 月 27 日(27.02.2013) JP
特願 2013-083230 2013 年 4 月 11 日(11.04.2013) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社 (JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 西野 晃太(NISHINO Kota); 〒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). 川上 峰規(KAWAKAMI Takanori); 〒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). 白谷 宗大(SHIRATANI Motohiro); 〒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). 星子 賢二(HOSHIKO Kenji); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 天野 一規(AMANO Kazunori); 〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町 1 丁目 1 番 1 8 号 富士興業西元町ビル 6 階 天野特許事務所内 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: RADIOACTIVE-RAY-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIST-PATTERN FORMATION METHOD, AND POLYMER

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



(57) Abstract: The present invention provides a radioactive-ray-sensitive resin composition including: a radioactive-ray-sensitive acid-producing body; an organic solvent; and a polymer which includes at least one selected from the group consisting of structural units represented by formula (i-1) and structural units represented by formula (i-2), and at least one selected from the group consisting of structural units represented by formula (p-1) and structural units represented by formula (p-2). In formula (i-1), R^7 represents hydrogen, a hydroxy group, a carboxy group, a monovalent chain hydrocarbon group having 1-5 carbon atoms, a C1-5 alkoxy group, a C2-5 alkoxycarbonyl group, or monovalent organic group (a) having an $-OR^A$ group at a terminal thereof (with the caveat that the $-OR^A$ group is bonded to a carbon atom having at least one fluorine atom or fluorinated alkyl group). At least one of the R^7 's represents organic group (a).

(57) 要約: 本発明は、式 (i-1) で表される構造単位及び (i-2) で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種と、式 (p-1) で表される構造単位及び (p-2) で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種とを有する重合体、感放射線性酸発生体、及び有機溶媒を含有する感放射線性樹脂組成物である。式 (i-1) 中、 R^7 は水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数 1 ~ 5 の 1 価の鎖状炭化水素基、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 5 のアルコキシカルボニル基又は $-OR^A$ 基を末端に有する 1 価の有機基 (a) (但し、 $-OR^A$ 基は、少なくとも 1 つのフッ素原子若しくはフッ素化アルキル基を有する炭素原子に結合する) である。 R^7 のうちの少なくとも 1 つは有機基 (a) である。



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

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

感放射線性樹脂組成物、レジストパターン形成方法及び重合体

技術分野

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

背景技術

[0002] 従来、ＩＣ、ＬＳＩ等の半導体デバイスの製造プロセスにおいては、感放射線性樹脂組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクォーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もｇ線から、ｉ線、ＫｒＦエキシマレーザー光、さらにはＡｒＦエキシマレーザー光というように短波長化の傾向が見られる。また、最近では、エキシマレーザー光以外に、ＥＵＶ、電子線等を用いたリソグラフィー技術の開発が進められている（特開２００６－１７１４４０号公報、特開２０１１－１６７４６号公報及び特開２０１０－２０４６３４号公報参照）。

[0003] 上記ＥＵＶ又は電子線を用いたリソグラフィー技術は、３２ｎｍ以下の超微細領域のパターン形成が可能な次世代のパターン形成技術として期待されている。しかし、ＥＵＶを用いた露光においては、アウト・オブ・バンド（Ｏｕｔ Ｏｆ Ｂａｎｄ：ＯＯＢ）として、１５０ｎｍ～３５０ｎｍ程度の波長の光が１３．５ｎｍのＥＵＶ光と共に放出され、これらが原因となってレジストのＬＷＲ（Ｌｉｎｅ Ｗｉｄｔｈ Ｒｏｕｇｈｎｅｓｓ）性能、解像性等を悪化させるという不都合がある。そのため、レジストのアウト・オブ・バンド吸収性に優れることが求められ、このようにすること等によって、ＬＷＲ性能及び解像性を向上させることが要求されている。特に、ＥＵＶ等が適用されようとしている３２ｎｍ以下の超微細領域では、ＬＷＲ性能は極めて重要な改良課題となっている。また、ＥＵＶ等においては、真空下で

の露光となるため、その際にレジスト膜から発生するアウトガス（O u t G a s : O G）の低減への要求も高い。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開 2 0 0 6 － 1 7 1 4 4 0 号公報

特許文献2：特開 2 0 1 1 － 1 6 7 4 6 号公報

特許文献3：特開 2 0 1 0 － 2 0 4 6 3 4 号公報

発明の概要

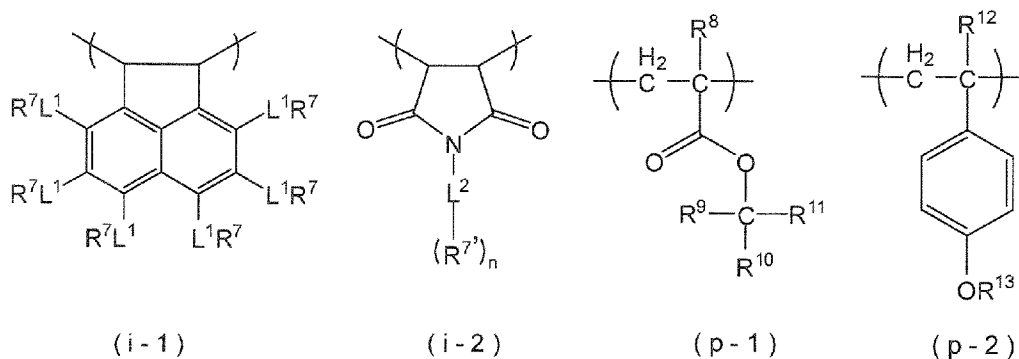
発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、アウト・オブ・バンド吸収性、LWR性能及び解像性に優れ、かつアウトガスの発生を抑制可能な感放射線性樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するためになされた発明は、下記式（ $i-1$ ）で表される構造単位（以下、「構造単位（ $i-1$ ）」ともいう）及び下記式（ $i-2$ ）で表される構造単位（以下、「構造単位（ $i-2$ ）」ともいう）からなる群より選ばれる少なくとも1種（以下、「構造単位（ i ）」ともいう）と、下記式（ $p-1$ ）で表される構造単位（以下、「構造単位（ $11-1$ ）」ともいう）及び下記式（ $p-2$ ）で表される構造単位（以下、「構造単位（ $11-2$ ）」ともいう）からなる群より選ばれる少なくとも1種（以下、「構造単位（ 11 ）」ともいう）とを有する重合体（以下、「[A] 重合体」ともいう）、感放射線性酸発生体（以下、「[B] 酸発生体」ともいう）、及び有機溶媒（以下、「[C] 有機溶媒」ともいう）を含有する感放射線性樹脂組成物である。

[化1]



(式 (i-1) 中、 L^1 は、それぞれ独立して、単結合、メチレン基、炭素数 2～5 のアルキレン基、炭素数 3～15 のシクロアルキレン基、炭素数 6～20 のアリーレン基、又はこれらの基と $-O-$ 及び $-CO-$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 種とを組み合わせた 2 価の基である。 R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数 1～5 の 1 価の鎖状炭化水素基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、炭素数 2～5 のアルコシカルボニル基、又は $-OR^A$ 基を末端に有する 1 価の有機基 (a) (但し、 $-OR^A$ 基は、少なくとも 1 つのフッ素原子若しくはフッ素化アルキル基を有する炭素原子に結合する) である。 R^A は、水素原子又は炭素数 1～20 の 1 価の有機基である。但し、 R^7 のうちの少なくとも 1 つは有機基 (a) である。

式 (i-2) 中、 L^2 は、炭素数 1～5 のアルカン、炭素数 3～15 の脂環式炭化水素及び炭素数 6～20 のアリーレンのいずれかに由来する $(n+1)$ 価の基である。 $R^{7'}$ は、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数 1～5 の 1 価の鎖状炭化水素基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、炭素数 2～5 のアルコシカルボニル基又は上記有機基 (a) である。 n は、1～3 の整数である。 $R^{7'}$ が複数の場合、複数の $R^{7'}$ は同一でも異なってもよい。但し、 $R^{7'}$ のうちの少なくとも 1 つは有機基 (a) である。

式 (p-1) 中、 R^8 は、水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基である。 R^9 は、炭素数 1～10 の 1 価の炭化水素基である。 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立して、炭素数 1～10 の 1 価の鎖状炭化水素基若しくは炭素数 3～20 の 1 価の脂環式炭化水素基であ

るか、又はこれらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数3～20の環構造を表す。

式(p-2)中、 R^{12} は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基である。 R^{13} は、炭素数1～20の1価の酸解離性基である。)

[0007] 本発明のレジストパターン形成方法は、レジスト膜を形成する工程、上記レジスト膜を露光する工程、及び上記露光されたレジスト膜を現像する工程を有し、上記レジスト膜を当該感放射線性樹脂組成物により形成する。

[0008] 本発明の重合体は、上記式(i-1)で表される構造単位及び上記式(i-2)で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも1種と、上記式(p-1)で表される構造単位及び上記式(p-2)で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも1種とを有する。

[0009] ここで、「有機基」とは、少なくとも1個の炭素原子を含む基をいう。

発明の効果

[0010] 本発明の感放射線性樹脂組成物及びレジストパターン形成方法によれば、レジスト膜からのOGの発生を抑制しつつ、アウト・オブ・バンド吸収性に優れるレジスト膜を形成することができ、LWRが小さくかつ解像度の高いレジストパターンを形成することができる。また、本発明の重合体は、当該感放射線性樹脂組成物の成分として好適に用いることができる。従って、これらは、半導体デバイス、液晶デバイス等の各種電子デバイスのリソグラフィ工程における微細なレジストパターン形成に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0011] 当該感放射線性樹脂組成物は、[A]重合体、[B]酸発生体及び[C]有機溶媒を含有する。当該感放射線性樹脂組成物は、好適成分として、[D]酸拡散制御体を含有していてもよく、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の任意成分を含有していてもよい。以下、各成分について説明する。

[0012] < [A] 重合体 >

[A] 重合体は、構造単位 (I) と構造単位 (II) とを有する。当該感放射線性樹脂組成物は、[A] 重合体が上記特定基 (a) を含む上記特定構造を有する構造単位 (I) と、酸解離性基を含む構造単位 (II) とを共に有することで、LWR性能及び解像性に優れるものとなり、また、形成されるレジスト膜からのOGの発生を抑制することができる。上記特定構造を有する[A] 重合体は、露光の際に発生するOOBを吸収することができる。また、[A] 重合体はそれと共に、現像液等に対する溶解性を適度に調整することができる、加えて、構造単位 (I) を有しガラス転移温度が比較的高いので、露光の際に[B] 酸発生体等から発生する酸の拡散を適度に抑制することができる。これらにより、当該感放射線性樹脂組成物によれば、LWR性能及び解像性を向上させることができる。また、当該感放射線性樹脂組成物は、[A] 重合体のガラス転移温度が比較的高いことで、形成されるレジスト膜から発生する揮発成分の透過を抑えることができ、アウトガスを低減することができる。

[0013] [A] 重合体は、構造単位 (I) 及び構造単位 (II) 以外にも、上記式 (i i - 1) ~ (i i - 4) で表される構造単位 (III)、及びラクトン構造、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 (IV) を有していてもよく、これら以外のその他の構造単位を有していてもよい。[A] 重合体は、これらの構造単位を2種以上有していてもよい。以下、各構造単位について説明する。

[0014] [構造単位 (I)]

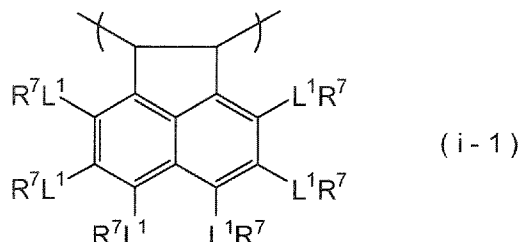
構造単位 (I) は、構造単位 (I - 1) 及び構造単位 (I - 2) からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造単位である。[A] 重合体は、特定の有機基 (a) を含みかつアセナフチレン骨格又は5員環イミド骨格を含む構造単位 (I) を有することで、OOBを吸収することができ、また、現像液等への溶解性を適度に調整することができ、かつガラス転移温度を高めることができる。その結果、当該感放射線性樹脂組成物から形成されるレジスト

膜からのOGの発生を抑制することができ、また、構造単位 (I I) との相乗効果によって、LWR性能及び解像性を優れたものとすることができる。

[0015] (構造単位 (I-1))

構造単位 (I-1) は、下記式 (i-1) で表される構造単位である。

[0016] [化2]



[0017] 上記式 (i-1) 中、 L^1 は、それぞれ独立して、単結合、メチレン基、炭素数 2～5 のアルキレン基、炭素数 3～15 のシクロアルキレン基、炭素数 6～20 のアリーレン基、又はこれらの基と $-O-$ 及び $-CO-$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 種とを組み合わせた 2 価の基である。 R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数 1～5 の 1 価の鎖状炭化水素基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、炭素数 2～5 のアルコキシカルボニル基、又は $-OR^A$ 基を末端に有する 1 価の有機基 (a) (但し、 $-OR^A$ 基は、少なくとも 1 つのフッ素原子若しくはフッ素化アルキル基を有する炭素原子に結合する) である。 R^A は、水素原子又は炭素数 1～20 の 1 価の有機基である。但し、 R^7 のうちの少なくとも 1 つは有機基 (a) である。

[0018] 上記 L^1 で表される炭素数 2～5 のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、直鎖状又は分岐状のプロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基等が挙げられる。

[0019] 上記 L^1 で表される炭素数 3～15 のシクロアルキレン基としては、例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロデシレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基等が挙げられる。

[0020] 上記 L^1 で表される炭素数 6～20 のアリーレン基としては、例えば、フェ

ニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、アントリレン基等が挙げられる。

[0021] 上記L¹で表される単結合、メチレン基、アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリーレン基と—O—及び—C(=O)—からなる群より選ばれる少なくとも1種とを組み合わせた2価の基としては、例えば、—O—、—C(=O)—、—C(=O)O—、メチレンオキシ基、メチレンカルボニル基、メチレンカルボニルオキシ基、メチレンオキシカルボニル基、アルキレンオキシ基、アルキレンカルボニル基、アルキレンカルボニルオキシ基、アルキレンオキシカルボニル基、シクロアルキレンオキシ基、シクロアルキレンカルボニル基、シクロアルキレンカルボニルオキシ基、シクロアルキレンオキシカルボニル基、アリーレンオキシ基、アリーレンカルボニル基、アリーレンカルボニルオキシ基、アリーレンオキシカルボニル基、メチレンオキシメチレン基、メチレンカルボニルメチレン基、メチレンオキシカルボニルメチレン基、アルキレンオキシアルキレン基、アルキレンカルボニルアルキレン基、アルキレンオキシカルボニルアルキレン基、シクロアルキレンオキシシクロアルキレン基、シクロアルキレンカルボニルシクロアルキレン基、シクロアルキレンオキシカルボニルシクロアルキレン基、アリーレンオキシアリーレン基、アリーレンカルボニルアリーレン基、アリーレンオキシカルボニルアリーレン基、アルキレンオキシアリーレン基等が挙げられる。

[0022] 上記L¹としては、[A] 重合体のガラス転移温度がより高くなる観点から、単結合、メチレン基が好ましく、単結合がより好ましい。

[0023] 上記R⁷で表される炭素数1～5の1価の鎖状炭化水素基としては、例えば、

メチル基、エチル基、直鎖状又は分岐状のプロピル基、ブチル基、ペンチル基等のアルキル基；

エテニル基、直鎖状又は分岐状のプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等のアルケニル基；

エチニル基、プロピニル基、直鎖状又は分岐状のブチニル基、ペンチニル

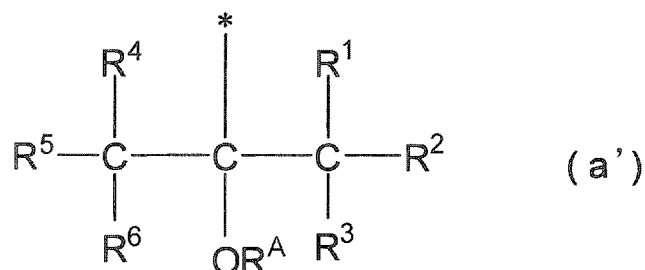
基等のアルキニル基などが挙げられる。

[0024] 上記 R^7 で表される炭素数1～5のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖状又は分岐状のプロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基等が挙げられる。

[0025] 上記 R^7 で表される炭素数2～5のアルコシカルボニル基としては、例えば、メトシカルボニル基、エトシカルボニル基、直鎖状又は分岐状のプロポシカルボニル基、ブトシカルボニル基等が挙げられる。

[0026] 上記 R^7 で表される $-OR^A$ 基を末端に有する1価の有機基(a) (但し、 $-OR^A$ 基は、少なくとも1つのフッ素原子若しくはフッ素化アルキル基を有する炭素原子に結合する) としては、この構造を有する限り特に限定されないが、下記式(a')で表される基(以下、「基(a')」ともいう)が好ましい。

[0027] [化3]



[0028] 上記式(a')中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基である。但し、 $R^1 \sim R^6$ のうちの少なくとも1つはフッ素原子又は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基である。 R^A は、水素原子又は炭素数1～20の1価の有機基である。＊は、上記式(i-1)における L^1 又は上記式(i-2)における L^2 に結合する部位を示す。

[0029] 上記 $R^1 \sim R^6$ で表されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0030] 上記 $R^1 \sim R^6$ で表される炭素数1～5のパーフルオロアルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、直鎖状又は分

岐状の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等が挙げられる。

[0031] 上記 $R^1 \sim R^6$ としては、フッ素原子、パーフルオロアルキル基が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

[0032] 上記 R^A で表される炭素数1～20の1価の有機基としては、例えば、炭素数1～20の1価の炭化水素基、この炭化水素基の炭素－炭素間にヘテロ原子を有する基を含むヘテロ原子含有基、このヘテロ原子含有基が有する水素原子の一部又は全部を置換基で置換した基等が挙げられる。

[0033] 上記炭素数1～20の1価の炭化水素基としては、例えば、炭素数1～20の1価の鎖状炭化水素基、炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基、炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

[0034] 上記ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子等が挙げられる。

[0035] 上記ヘテロ原子を有する基としては、例えば、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、これらを組み合わせた基等が挙げられる。

[0036] 上記置換基としては、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、アシル基等が挙げられる。

[0037] 上記 R^A としては、 $[A]$ 重合体の現像液等への溶解性をより適度に調整できる観点から、水素原子が好ましい。

[0038] 上記有機基(a)としては、例えば、メチルフルオロメチルヒドロキシメチル基、メチルジフルオロメチルヒドロキシメチル基、メチルトリフルオロメチルヒドロキシメチル基、ジ(フルオロメチル)ヒドロキシメチル基、ジ(トリフルオロメチル)ヒドロキシメチル基、トリフルオロメチルペンタフルオロエチルヒドロキシメチル基、ジ(ペンタフルオロエチル)ヒドロキシメチル基、ジ(トリフルオロメチル)メトキシメチル基、ジ(トリフルオロメチル)アセトキシメチル基等が挙げられる。これらの中で、ジ(トリフルオロメチル)ヒドロキシメチル基、メチルトリフルオロメチルヒドロキシメ

チル基が好ましく、ジ（トリフルオロメチル）ヒドロキシメチル基がより好ましい。

[0039] R^7 としては、水素原子、有機基（a）が好ましく、水素原子、ジ（トリフルオロメチル）ヒドロキシメチル基、メチルトリフルオロメチルヒドロキシメチル基がより好ましく、水素原子、ジ（トリフルオロメチル）ヒドロキシメチル基がさらに好ましい。

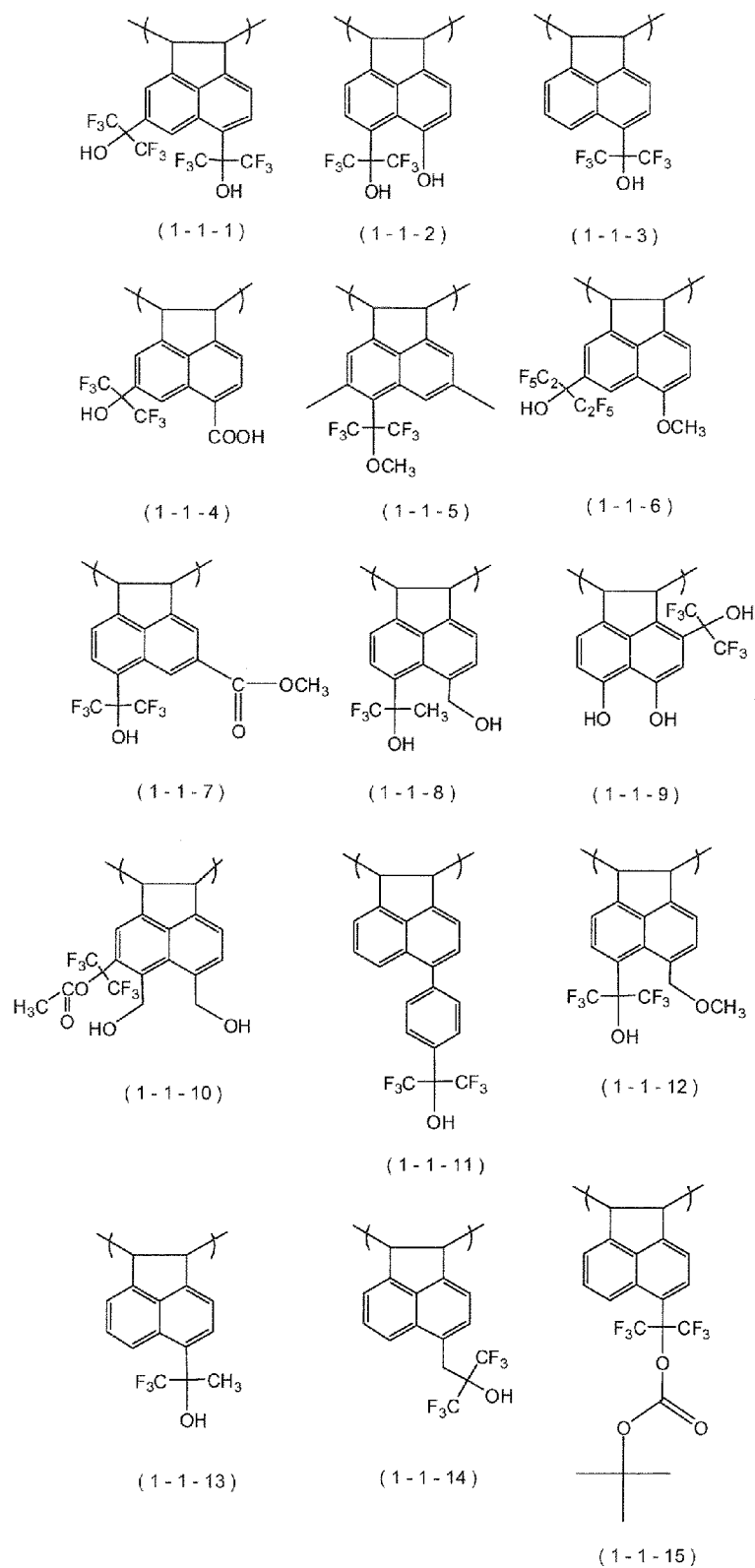
[0040] 構造単位（I-1）における有機基（a）の個数としては、[A]重合体の現像液等への溶解性をより適度に調整する観点から、1～4個が好ましく、1～3個がより好ましく、1個又は2個がさらに好ましく、1個が特に好ましい。

[0041] L^1 と R^7 とを組合せた基としては、水素原子、有機基（a）が好ましく、水素原子、ジ（トリフルオロメチル）ヒドロキシメチル基、メチルトリフルオロメチルヒドロキシメチル基、ジ（トリフルオロメチル）ヒドロキシエチル基がより好ましく、水素原子、ジ（トリフルオロメチル）ヒドロキシメチル基、メチルトリフルオロメチルヒドロキシメチル基がさらに好ましい。

[0042] 構造単位（I-1）としては、例えば、下記式（I-1-1）～（I-1-15）で表される構造単位（以下、「構造単位（I-1-1）～（I-1-15）」ともいう）等が挙げられる。

[0043]

[化4]

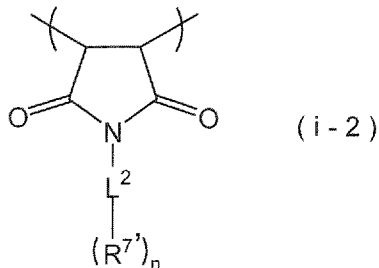


[0044] これらの中で、構造単位(1-1-1)、構造単位(1-1-3)、構造単位(1-1-13)、構造単位(1-1-15)が好ましい。

[0045] (構造単位 (1-2))

構造単位 (1-2) は、下記式 (i-2) で表される構造単位である。

[0046] [化5]



[0047] 上記式 (i-2) 中、 L^2 は、炭素数 1~5 のアルカン、炭素数 3~15 の脂環式炭化水素及び炭素数 6~20 のアレーンのいずれかに由来する ($n+1$) 価の基である。 R^7 は、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数 1~5 の 1 価の鎖状炭化水素基、炭素数 1~5 のアルコキシ基、炭素数 2~5 のアルコキシカルボニル基又は上記有機基 (a) である。 n は、1~3 の整数である。 R^7 が複数の場合、複数の R^7 は同一でも異なってもよい。但し、 R^7 のうちの少なくとも 1 つは有機基 (a) である。

[0048] 上記 L^2 で表される炭素数 1~5 のアルカンに由来する ($n+1$) 価の基としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン等のアルカンから ($n+1$) 個の水素原子を除いた基等が挙げられる。

[0049] 上記 L^2 で表される炭素数 3~15 の脂環式炭化水素に由来する ($n+1$) 価の基としては、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロデカン、ノルボルナン、アダマンタン等のシクロアルカンから ($n+1$) 個の水素原子を除いた基等が挙げられる。

[0050] 上記 L^2 で表される炭素数 6~20 のアレーンに由来する ($n+1$) 価の基としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等のアレーンから ($n+1$) 個の水素原子を除いた基等が挙げられる。

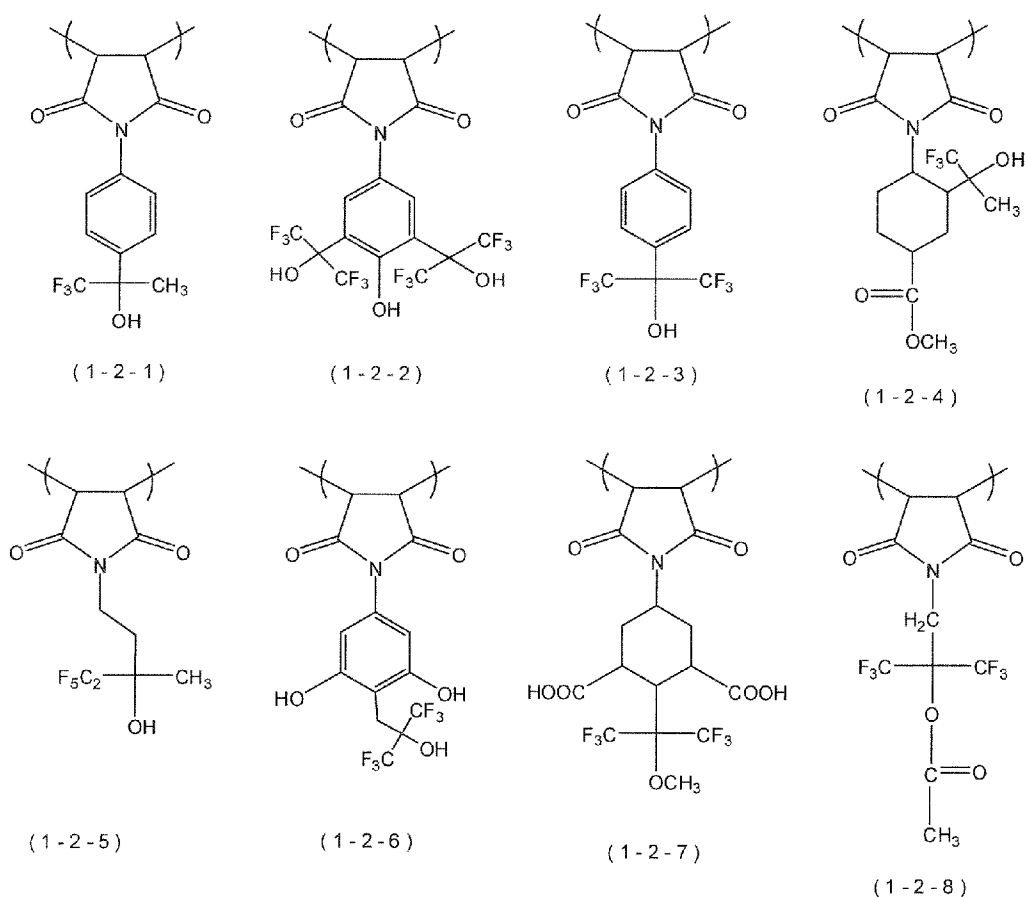
[0051] 上記 R^7 で表されるそれぞれの基としては、例えば、上記式 (i-1) の R^7 で表されるそれぞれの基として例示した基と同様の基等が挙げられる。

[0052] 構造単位（１－２）における有機基（a）の個数としては、[A] 重合体の現像液等への溶解性をより適度に調整する観点から、１個又は２個が好ましく、１個がより好ましい。

[0053] 上記nとしては、１又２が好ましく、１がより好ましい。

[0054] 構造単位（１－２）としては、例えば、下記式（１－２－１）～（１－２－８）で表される構造単位（以下、「構造単位（１－２－１）～（１－２－８）」ともいう）等が挙げられる。

[0055] [化6]



[0056] これらの中で、構造単位（１－２－１）、構造単位（１－２－２）が好ましく、構造単位（１－２－１）がより好ましい。

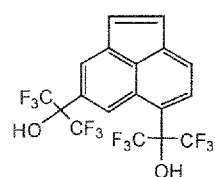
[0057] 構造単位（１）の含有割合の下限としては、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して、５モル％が好ましく、１０モル％がより好ましく、１５モル％がさらに好ましい。構造単位（１）の含有割合の上限としては、８０モル％が好ましく、５０モル％がより好ましく、３０モル％がさらに好ましい。

。構造単位（Ⅰ）の含有割合を上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物のLWR性能、解像性をより向上させることができ、かつ形成されるレジスト膜からのアウトガスをより抑制させることができる。

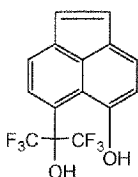
[0058] 構造単位（Ⅰ）を与える単量体としては、例えば下記式（1-1-1 m）～（1-2-8 m）で表される化合物（以下、「化合物（1-1-1 m）～（1-2-8 m）」ともいう）等が挙げられる。

[0059]

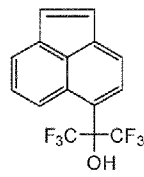
[化7]



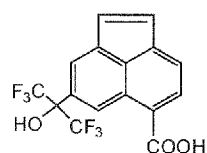
(1-1-1m)



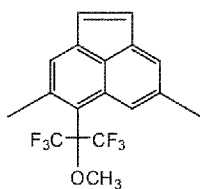
(1-1-2m)



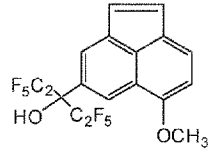
(1-1-3m)



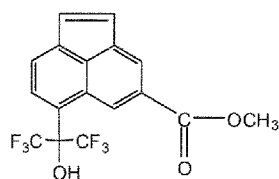
(1-1-4m)



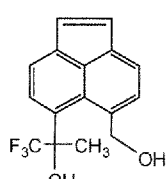
(1-1-5m)



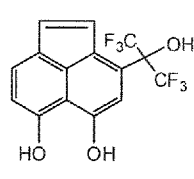
(1-1-6m)



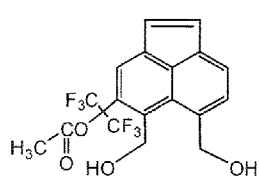
(1-1-7m)



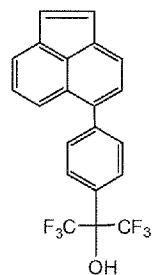
(1-1-8m)



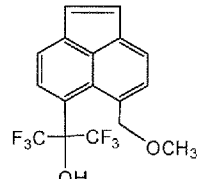
(1-1-9m)



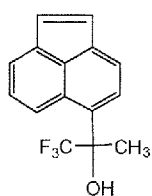
(1-1-10m)



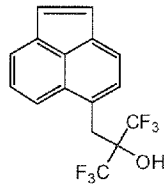
(1-1-11m)



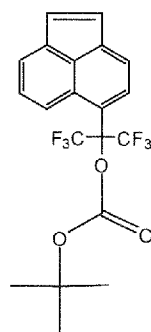
(1-1-12m)



(1-1-13m)



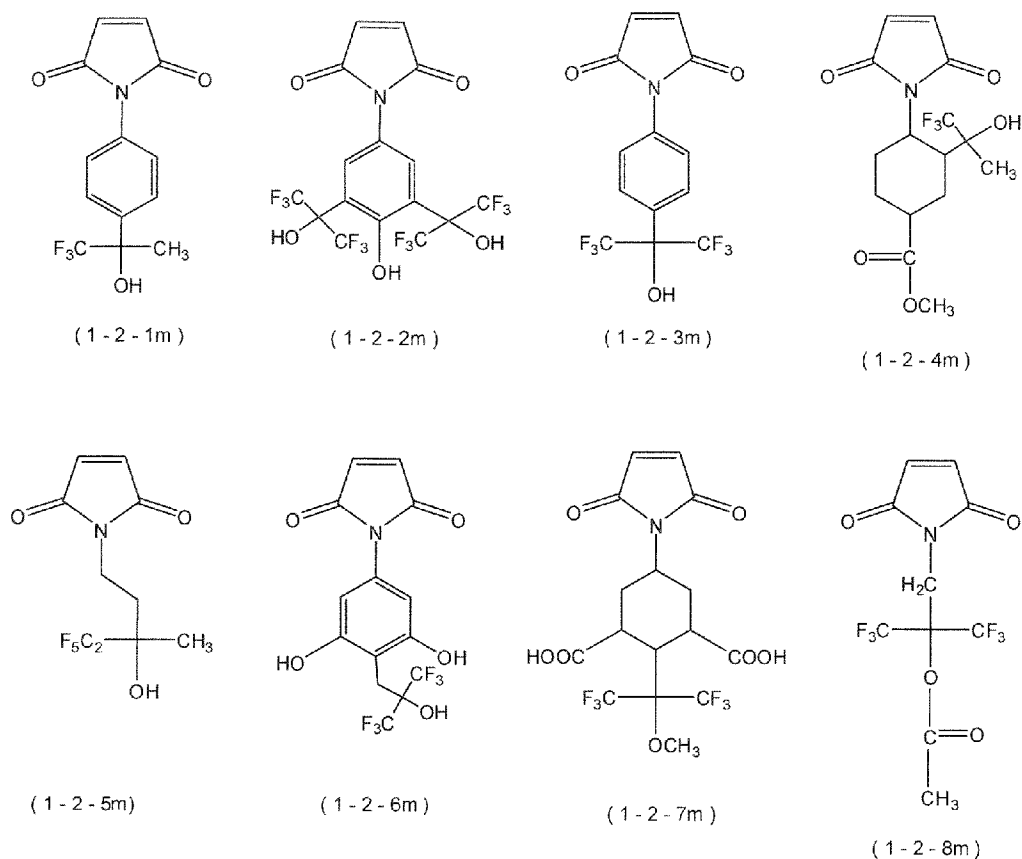
(1-1-14m)



(1-1-15m)

[0060]

[化8]



[0061] これらの中で、化合物(1-1-1m)、化合物(1-1-3m)、化合物(1-1-13m)、化合物(1-1-15m)、化合物(1-2-1m)、化合物(1-2-2m)が好ましく、化合物(1-1-1m)、化合物(1-1-3m)、化合物(1-1-13m)、化合物(1-1-15m)、化合物(1-2-1m)がより好ましい。

[0062] 構造単位(1-1)を与える化合物のうち、 L^1 が単結合、かつ R^7 が基(a')(R^A が水素原子)であるものは、例えば、5-ブromoアセナフテン等のアセナフテン骨格を有する化合物のブromo体と、ヘキサフルオロアセトン等のフッ素原子を有するカルボニル化合物とを、 n -ブチルリチウム等の存在下、ジエチルエーテル等の溶媒中で反応させて、基(a')を有するアセナフテン化合物を得、次に、この化合物に、クロロベンゼン等の溶媒中で、 N -ブromosuccinimide(NBS)を反応させ、次いで、テトラヒドロフラン(THF)等の溶媒中、ナトリウムメトキシド等を反応させることによ

り合成することができる。また、このような R^A が水素原子である基（ a' ）を有する化合物は、例えば、4-（ジメチルアミノ）ピリジン等の塩基存在下、THF等の溶媒中で、二炭酸ジ-tert-ブチルと反応させることにより、基（ a' ）の R^A がtert-ブトキシカルボニル基である化合物に変換することができる。

構造単位（1-2）を与える化合物のうち、 L^2 がベンゼンジイル基等のアレーンに由来する基、かつ $R^{7'}$ が基（ a' ）（ R^A が水素原子）であるものは、例えば、p-ブロモアニリン等の芳香族アミン化合物のブロモ体を、アミノ基を二炭酸ジ-tert-ブチル等を用いて保護してからマグネシウムを用いてグリニャール試薬とし、ヘキサフルオロアセトン等のフッ素原子を有するカルボニル化合物とTHF等の溶媒中で反応させた後に、アミノ基を脱保護して基（ a' ）を有する芳香族アミン化合物を得、次に、この化合物と、無水マレイン酸とを、THF等の溶媒中で反応させることにより合成することができる。

[0063] [構造単位（11）]

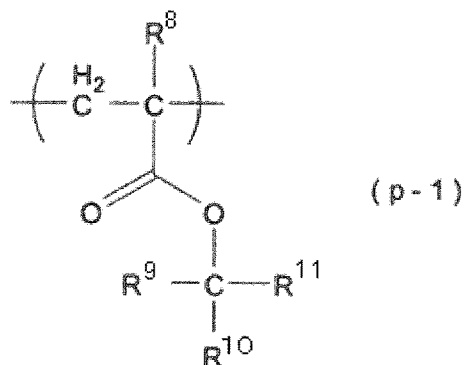
構造単位（11）は、構造単位（11-1）及び構造単位（11-2）からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造単位である。当該感放射線性樹脂組成物は、[A]重合体が酸解離性基を含む構造単位（11）を有することで、パターン形成性を向上させることができ、構造単位（1）との相乗効果によって、LWR性能及び解像性を優れたものとすることができる。「酸解離性基」とは、カルボキシ基、フェノール性水酸基等が有する水素原子を置換する基であって、酸の作用により解離する基をいう。

[0064] （構造単位（11-1））

構造単位（11-1）は、下記式（p-1）で表される構造単位である。
 下記式（p-1）における $-CR^9R^{10}R^{11}$ は、酸解離性基である。

[0065]

[化9]



[0066] 上記式 (p-1) 中、 R^8 は、水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基である。 R^9 は、炭素数1～10の1価の炭化水素基である。 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立して、炭素数1～10の1価の鎖状炭化水素基若しくは炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基であるか、又はこれらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数3～20の環構造を表す。

[0067] 上記 R^8 としては、構造単位 (I-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。

[0068] R^9 で表される炭素数1～10の1価の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1～10のアルキル基；

エテニル基、プロペニル基、ブテニル基等の炭素数2～10のアルケニル基；

エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等の炭素数2～10のアルキニル基などの炭素数1～10の1価の鎖状炭化水素基；

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等の炭素数3～10のシクロアルキル基；

シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、ノルボルネニル基等の炭素数3～10のシクロアルケニル基などの炭素数3～10の1価の脂環式炭化水素基；

フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基等の炭素数 6 ～ 10 のアリール基；

ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等の炭素数 7 ～ 10 のアラルキル基などの 1 価の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

[0069] R^{10} 及び R^{11} で表される炭素数 1 ～ 10 の 1 価の鎖状炭化水素基としては、例えば、上記 R^9 として例示した 1 価の鎖状炭化水素基と同様の基等が挙げられる。

R^{10} 及び R^{11} で表される炭素数 3 ～ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、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炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基；

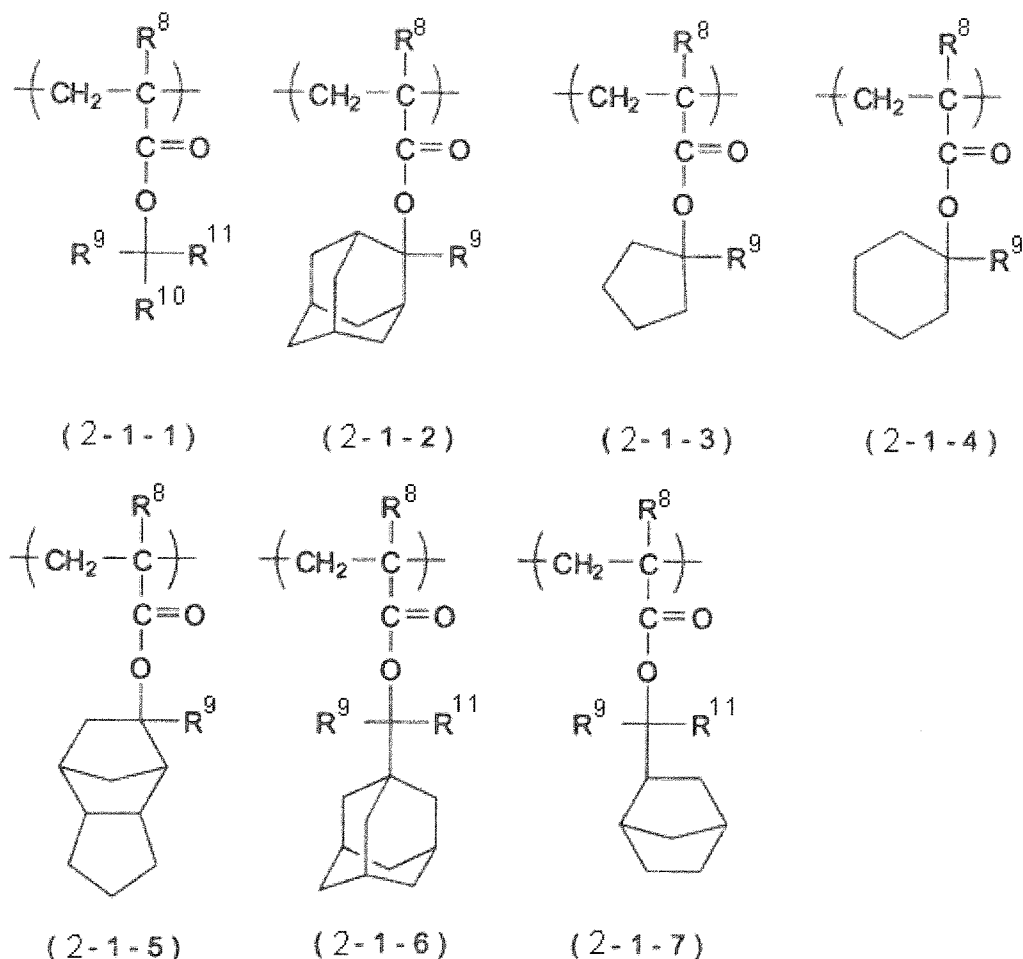
シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、ノルボルネニル基、トリシクロデセニル基、テトラシクロドデセニル基等の炭素数 3 ～ 20 のシクロアルケニル基などが挙げられる。

[0070] 上記これらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数 3 ～ 20 の環構造としては、例えば、シクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、ノルボルナン構造、アダマンタン構造等のシクロアルカン構造、シクロプロペン構造、シクロブテン構造、シクロペンテン構造、シクロヘキセン構造、ノルボルネン構造等のシクロアルケン構造などが挙げられる。

[0071] 構造単位 (11-1) としては、例えば、下記式 (2-1-1) ～ (2-1-7) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (11-1-1) ～ (11-1-7)」ともいう) 等が挙げられる。

[0072]

[化10]



[0073] 上記式 (2-1-1) ~ (2-1-7) 中、 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{11}$ は、上記式 (p-1) と同義である。

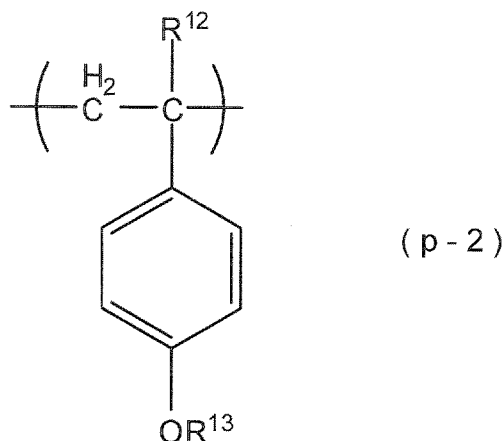
[0074] これらの中で、構造単位 (11-1-2)、構造単位 (11-1-3) が好ましく、2-アルキル-2-アダマンチル (メタ) アクリレートに由来する構造単位、1-アルキル-1-シクロペンチル (メタ) アクリレートに由来する構造単位がより好ましく、2-エチル-2-アダマンチル (メタ) アクリレートに由来する構造単位、1-エチル-1-シクロペンチル (メタ) アクリレートに由来する構造単位がさらに好ましい。

[0075] (構造単位 (11-2))

構造単位 (11-2) は、下記式 (p-2) で表される構造単位である。

[0076]

[化11]

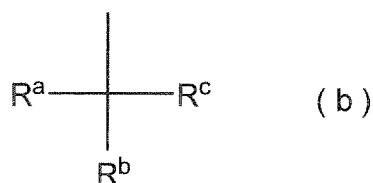


[0077] 上記式 (p-2) 中、 R^{12} は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基である。 R^{13} は、炭素数1～20の1価の酸解離性基である。

[0078] 上記 R^{12} としては、構造単位 (11-2) 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、水素原子がより好ましい。

[0079] R^{13} で表される1価の酸解離性基としては、酸解離性を有する限り特に限定されないが、例えば、下記式 (b) で表される基等が挙げられる。

[0080] [化12]



[0081] 上記式 (b) 中、 R^a は、炭素数1～20の1価の炭化水素基である。 R^b 及び R^c は、それぞれ独立して、炭素数1～20の1価の炭化水素基若しくは炭素数1～20の1価のオキシ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の環構造を表す。但し、 R^b がオキシ炭化水素基の場合、 R^c は水素原子であってもよい。

[0082] 上記 $R^a \sim R^c$ で表される炭素数1～20の1価の炭化水素基としては、例えば、炭素数1～20の1価の鎖状炭化水素基、炭素数3～20の1価の脂

環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 20 の 1 価の芳香族炭化水素基等が挙げられる。
。

[0083] 上記 R^b 及び R^c で表される炭素数 1 ～ 20 の 1 価のオキシ炭化水素基としては、例えば、

メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、エテニルオキシ基等の炭素数 1 ～ 20 の 1 価のオキシ鎖状炭化水素基；

シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ノルボルニルオキシ基、アダマンチルオキシ基、シクロヘキシルメチルオキシ基、シクロヘキシルエチルオキシ基、シクロヘキセニルオキシ基等の炭素数 3 ～ 20 の 1 価のオキシ脂環式炭化水素基；

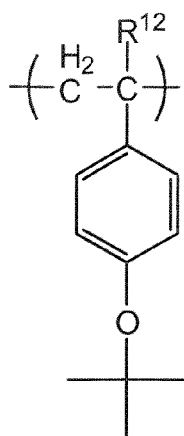
フェノキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基等の炭素数 6 ～ 20 の 1 価のオキシ芳香族炭化水素基などが挙げられる。

[0084] 上記これらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される炭素数 3 ～ 20 の環構造としては、例えば、シクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、ノルボルナン構造、アダマンタン構造等のシクロアルカン構造、オキサシクロブタン構造、オキサシクロペンタン構造、オキサシクロヘキサン構造等のオキサシクロアルカン構造等が挙げられる。

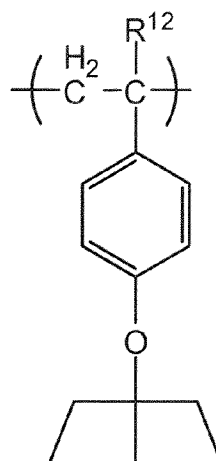
[0085] 構造単位 (11-2) としては、例えば、下記式 (2-2-1) ～ (2-2-6) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (11-2-1) ～ (11-2-6)」ともいう) 等が挙げられる。

[0086]

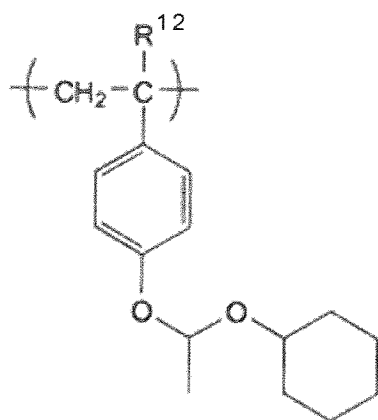
[化13]



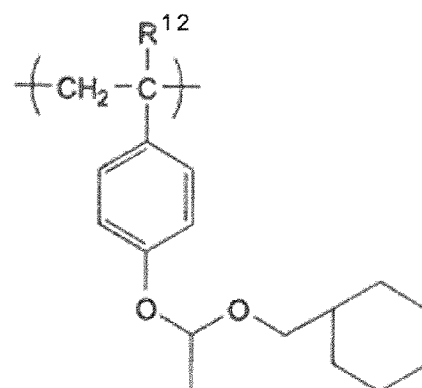
(2 - 2 - 1)



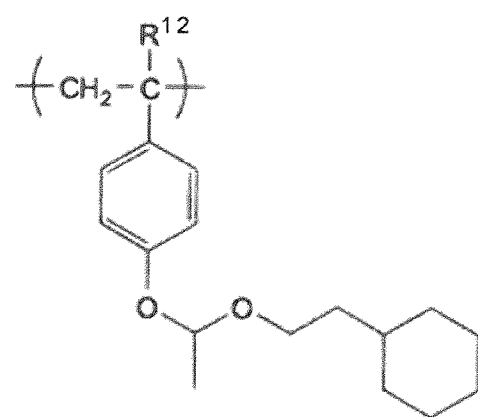
(2 - 2 - 2)



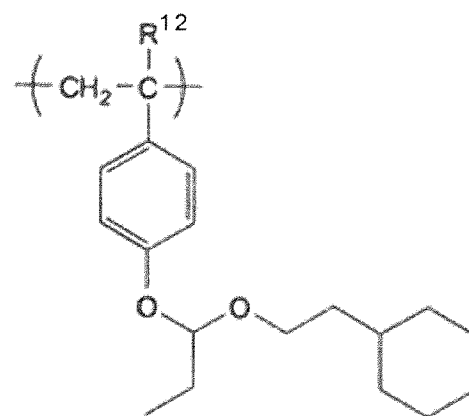
(2 - 2 - 3)



(2 - 2 - 4)



(2 - 2 - 5)



(2 - 2 - 6)

[0087] 上記式 (2-2-1) ~ (2-2-6) 中、 R^{12} は上記式 (p-2) と同義である。

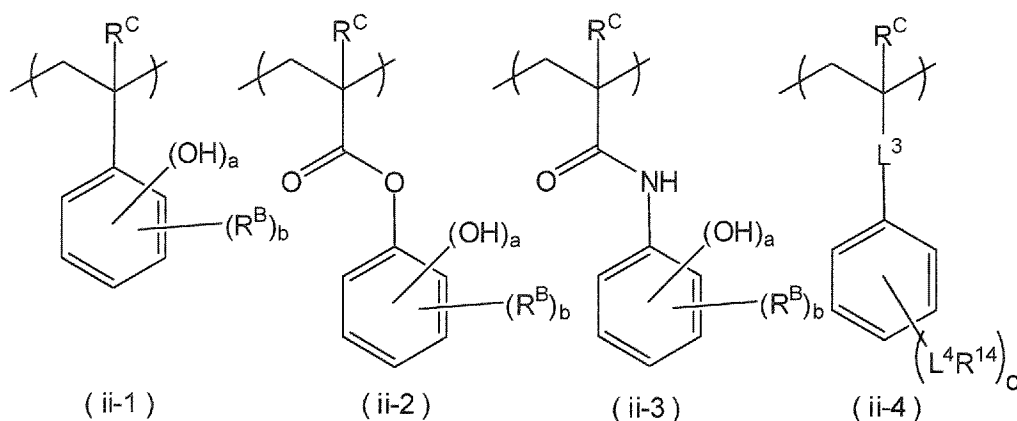
[0088] これらの中で、構造単位 (11-2-1) が好ましい。

[0089] 構造単位 (11) の含有割合の下限としては、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して、10モル%が好ましく、20モル%がより好ましく、30モル%がさらに好ましい。構造単位 (1) の含有割合の上限としては、80モル%が好ましく、70モル%がより好ましく、60モル%がさらに好ましい。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LWR性能及び解像性をより向上させることができる。

[0090] [構造単位 (111)]

構造単位 (111) は、下記式 (ii-1) ~ (ii-4) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (111-1) ~ (111-4)」ともいう) からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造単位である。[A] 重合体が構造単位 (111) を有することで、当該感放射線性樹脂組成物は感度、特にEUV又は電子線に対する感度を向上させることができる。

[0091] [化14]



[0092] 上記式 (ii-1) ~ (ii-4) 中、 R^C は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~5のアルキル基である。

上記式 (ii-1) ~ (ii-3) 中、 a は、それぞれ独立して、1~3の整数である。 R^B は、それぞれ独立して、炭素数1~5のアルキル基である。 b は、それぞれ独立して、0~4の整数である。 R^B が複数の場合、複数の

R^B はそれぞれ同一でも異なってもよい。但し、 $1 \leq a + b \leq 5$ を満たす。

上記式 (i i - 4) 中、 L^3 及び L^4 は、それぞれ独立して、単結合、メチレン基、炭素数2～5のアルキレン基、炭素数3～15のシクロアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、又はこれらの基と $-O-$ 及び $-CO-$ からなる群より選ばれる少なくとも1種とを組み合わせた2価の基である。 R^{14} は、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数1～5の1価の鎖状炭化水素基、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基又は上記有機基 (a) である。cは、1～5の整数である。 L^4 及び R^{14} がそれぞれ複数の場合、複数の L^4 及び R^{14} はそれぞれ同一でも異なってもよい。但し、 R^{14} のうちの少なくとも1つは上記有機基 (a) である。

[0093] 上記 R^B 及び R^C で表される炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、直鎖状又は分岐状のプロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。

[0094] 上記 R^C としては、構造単位 (I I I) 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、水素原子がより好ましい。

上記 R^B としては、メチル基が好ましい。

上記aとしては、1又は2が好ましく、1がより好ましい。

上記bとしては、0～2の整数が好ましく、0又は1がより好ましく、0がさらに好ましい。

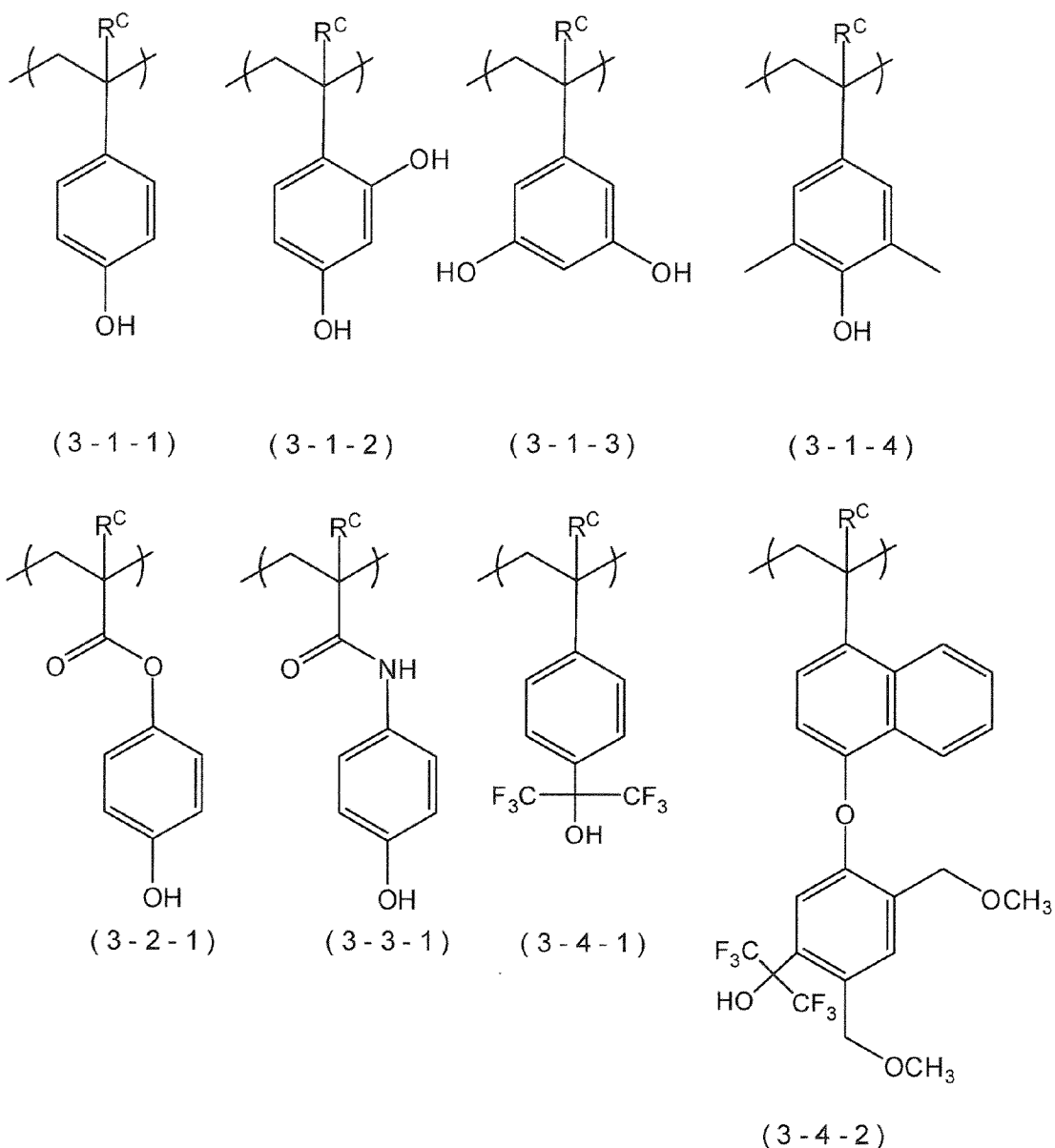
[0095] 上記 L^3 及び L^4 で表される炭素数2～5のアルキレン基、炭素数3～15のシクロアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、又はこれらの基と $-O-$ 及び $-CO-$ からなる群より選ばれる少なくとも1種とを組み合わせた2価の基としては、例えば、上記式 (i - 1) の L^1 として例示したそれぞれの基と同様の基等が挙げられる。

[0096] 上記 R^{14} で表される炭素数1～5の1価の鎖状炭化水素基、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基及び上記有機基 (

a) としては、例えば、上記式 (i-1) の R^7 として例示したそれぞれの基と同様の基等が挙げられる。

[0097] 構造単位 (111) としては、例えば、下記式 (3-1-1) ~ (3-4-2) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (111-1-1) ~ (111-4-2)」ともいう) 等が挙げられる。

[0098] [化15]



[0099] 上記式 (3-1-1) ~ (3-4-2) 中、 R^C は、上記式 (i i-1) ~ (i i-4) と同義である。

[0100] 構造単位 (111) としては、当該感放射線性樹脂組成物の感度をより高

める観点から、構造単位（ⅠⅠⅠ－１）、構造単位（ⅠⅠⅠ－４）が好ましく、構造単位（ⅠⅠⅠ－４）がより好ましい。

また、上記式で表される構造単位の中では、構造単位（ⅠⅠⅠ－１－１）、構造単位（ⅠⅠⅠ－２－１）、構造単位（ⅠⅠⅠ－３－１）、構造単位（ⅠⅠⅠ－４－１）が好ましく、構造単位（ⅠⅠⅠ－１－１）、構造単位（ⅠⅠⅠ－４－１）がより好ましく、構造単位（ⅠⅠⅠ－１－１）がさらに好ましい。

[0101] 構造単位（ⅠⅠⅠ）の含有割合としては、〔Ａ〕重合体を構成する全構造単位に対して、５モル％～８０モル％が好ましく、１０モル％～７０モル％がより好ましく、２０モル％～６０モル％がさらに好ましい。構造単位（ⅠⅠⅠ）の含有割合を上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物は、感度、特にＥＵＶ及び電子線への感度をより高めることができる。

[0102] 構造単位（ⅠⅠⅠ－１）は、ヒドロキシスチレン等のこれを与える単量体を用いる代わりに、例えば、アセトキシスチレン等を重合に用い、得られた重合体のアセトキシ基を加水分解してヒドロキシ基に変換して得てもよい。

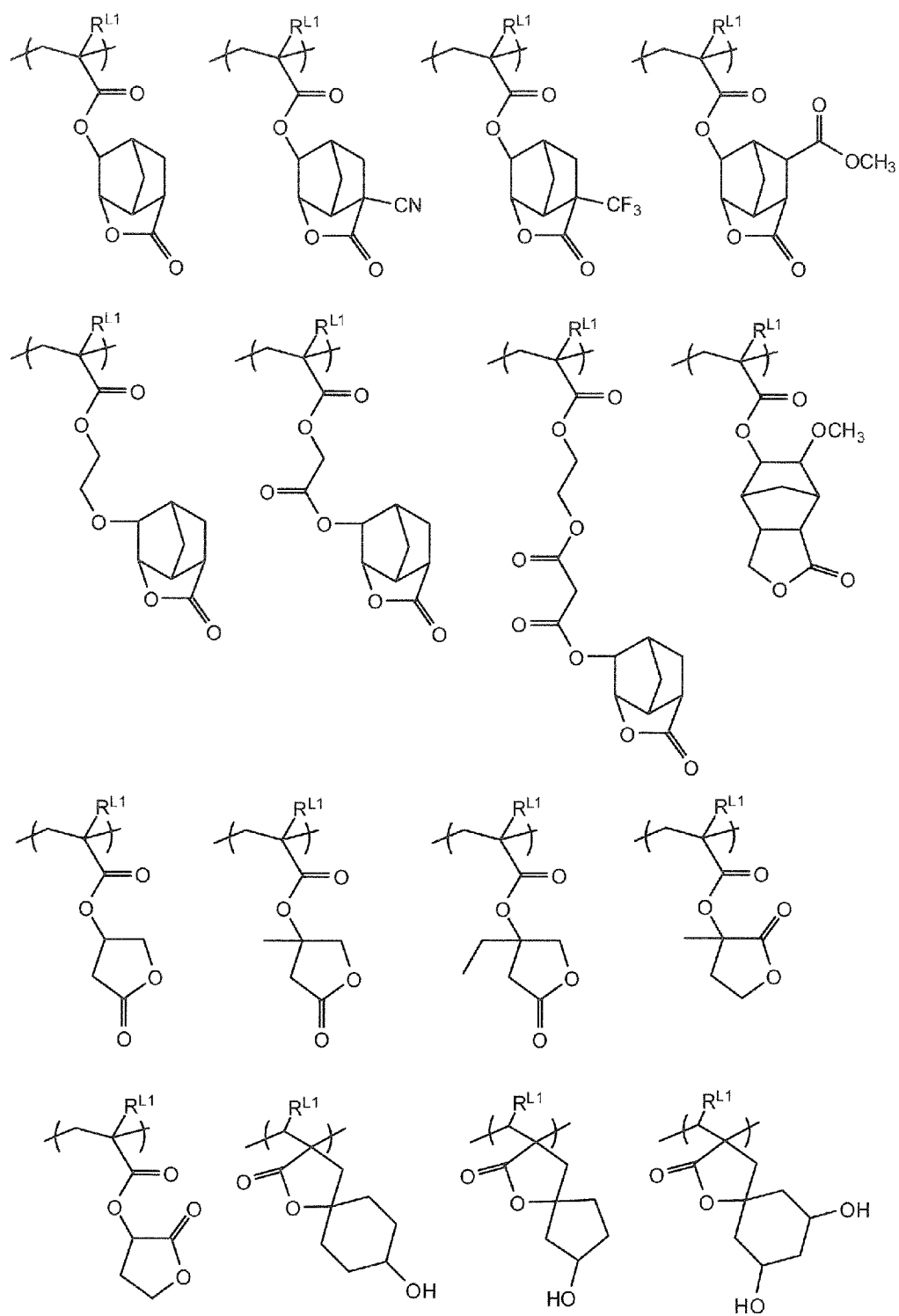
[0103] 〔構造単位（ⅠⅤ）〕

構造単位（ⅠⅤ）は、ラクトン構造、環状カーボネート構造及びスルトン構造からなる群より選ばれる少なくとも１種を含む構造単位である。当該感放射線性樹脂組成物は、〔Ａ〕重合体が構造単位（ⅠⅤ）をさらに有することで、現像液に対する溶解性を調整することができ、その結果、ＬＷＲ性能及び解像性をさらに高めることができる。また、当該感放射線性樹脂組成物は、〔Ａ〕重合体が構造単位（ⅠⅤ）をさらに有することで、形成されるレジストパターンの基板等への密着性を向上させることができる。

[0104] 構造単位（ⅠⅤ）としては、例えば、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

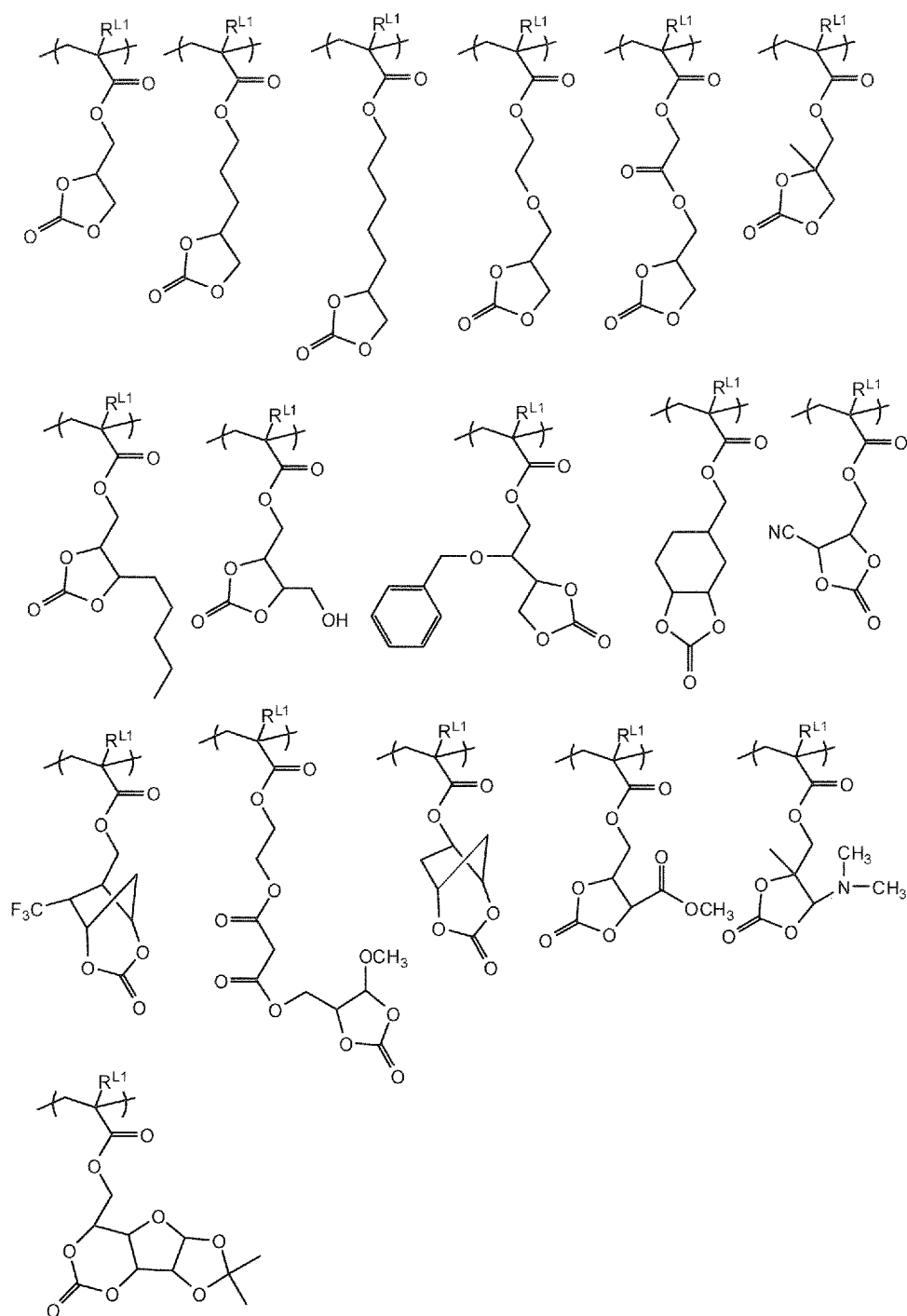
[0105]

[化16]



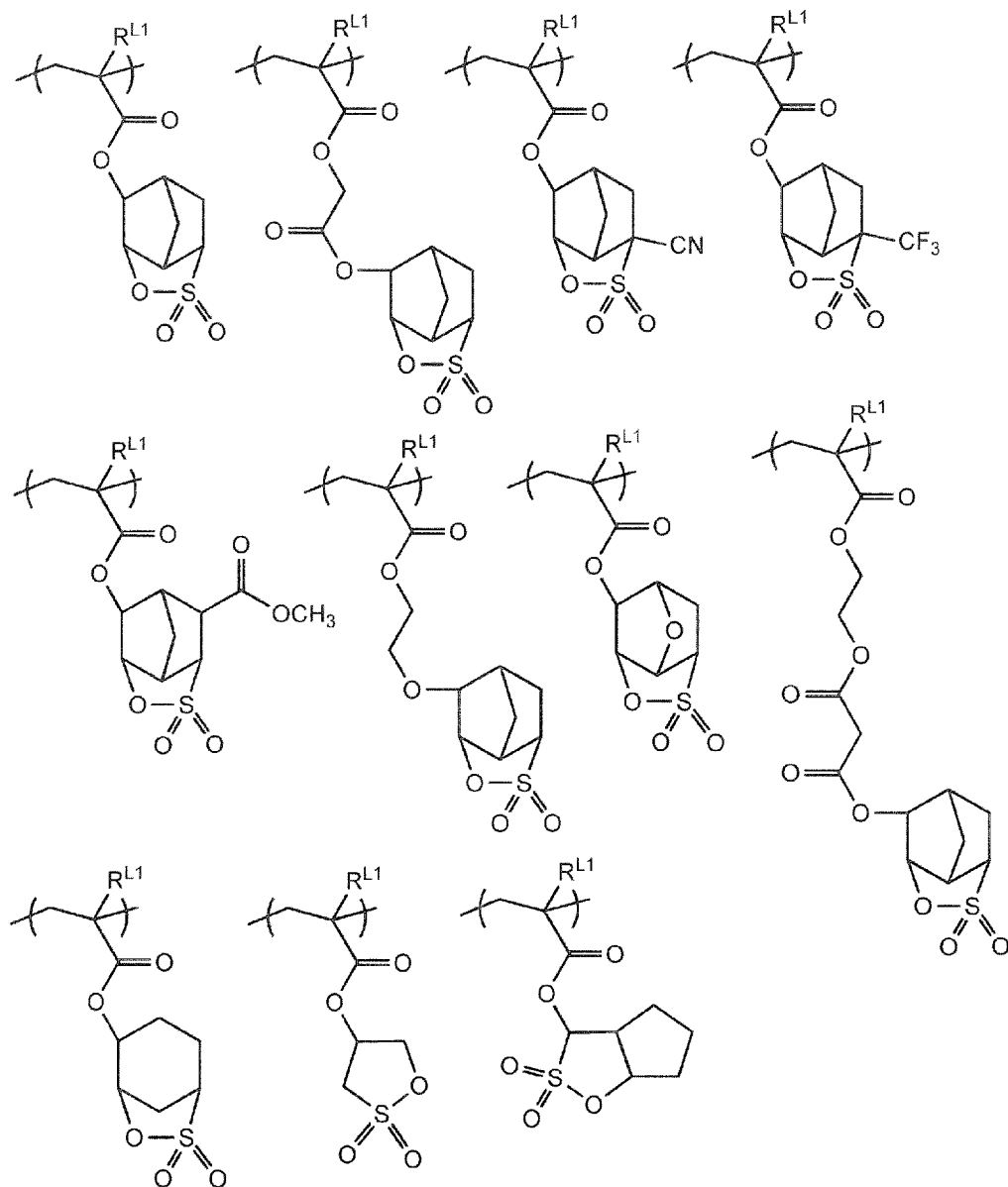
[0106]

[化17]



[0107]

[化18]



[0108] 上記式中、 R^{L1} は、水素原子、フッ素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基又はトリフルオロメチル基である。

[0109] これらの中で、構造単位（ⅠⅤ）としては、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、 γ -ブチロ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ニール（メタ）アクリレートに由来する構造単位、 γ -ブチロラクトニール（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。

[0110] 構造単位（ⅠⅤ）の含有割合としては、[A]重合体を構成する全構造単

位に対して、5モル%～70モル%が好ましく、10モル%～60モル%がより好ましく、20モル%～50モル%がさらに好ましい。構造単位（ⅠⅤ）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LWR性能及び解像性をさらに向上させることができる。

[0111] <その他の構造単位>

[A] 重合体は、上記構造単位（Ⅰ）～（ⅠⅤ）以外にも、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の構造単位を有していてもよい。その他の構造単位としては、例えば、スチレン、ビニルナフタレン、アセナフチレン等の重合性基を有する芳香族化合物に由来する構造単位（但し、構造単位（Ⅰ）及び構造単位（ⅠⅠ）に該当するものを除く）、フッ素原子を含む構造単位、水酸基、カルボキシ基、ケント基等の極性基を含む構造単位（但し、構造単位（Ⅰ）及び構造単位（ⅠⅠ）に該当するものを除く）等が挙げられる。

[0112] 上記その他の構造単位の含有割合としては、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して、30モル%以下が好ましく、20モル%以下がより好ましい。

[0113] [A] 重合体の含有量としては、当該感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して、60質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、75質量%以上がさらに好ましい。当該感放射線性樹脂組成物は[A] 重合体を1種又は2種以上含有していてもよい。

[0114] <[A] 重合体の合成方法>

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

溶液に滴下して重合反応させる方法等の方法で合成することが好ましい。

[0115] 上記重合に使用される溶媒としては、例えば

n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、ブ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、メチルエチルケトン等のケトン類；THF、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、4-メチル-2-ペンタノール等のアルコール類等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

[0116] 上記重合における反応温度は、ラジカル開始剤の種類に応じて適宜決定すればよいが、通常40℃～150℃であり、50℃～120℃が好ましい。反応時間としては、通常1時間～48時間であり、1時間～24時間が好ましい。

[0117] 上記重合に使用されるラジカル開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-シクロプロピルプロピオニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）等が挙げられる。これらの開始剤は2種以上を混合して使用してもよい。

[0118] 重合反応により得られた重合体は、再沈殿法により回収することが好ましい。すなわち、重合反応終了後、重合液を再沈溶媒に投入することにより、目的の重合体を粉体として回収する。再沈溶媒としては、アルコール類やアルカン類等を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。再沈殿

法の他に、分液操作やカラム操作、限外ろ過操作等により、単量体、オリゴマー等の低分子成分を除去して、重合体を回収することもできる。

[0119] [A] 重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による重量平均分子量（ M_w ）としては、1,000～100,000が好ましく、1,000～50,000がより好ましく、1,000～30,000がさらに好ましく、1,000～15,000が特に好ましい。[A] 重合体の M_w を上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物から形成されるレジスト膜のOGの抑制能にさらに高めることができる。

[0120] [A] 重合体の M_w と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）としては、通常1～5であり、1～3が好ましい。[A] 重合体の M_w/M_n を上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物から形成されるレジスト膜のOGの抑制能にさらに高めることができる。

[0121] なお、本明細書において M_w 及び M_n は、GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本、以上東ソー社）を用い、流量1.0mL/分、溶出溶媒THF、試料濃度1.0質量%、試料注入量100 μ L、カラム温度40℃の分析条件で、検出器として示差屈折計を使用し、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した値をいう。

[0122] [A] 重合体の低分子量部分の含有量としては、0.5質量%以下が好ましく、0.2質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下がさらに好ましい。[A] 重合体の低分子量部分の含有量を上記範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物のLWR性能及び解像性をさらに向上させることができる。また、形成されるレジスト膜からのOGの発生をさらに抑制することができる。なお、重合体の低分子量部分とは、分子量1,000以下の部分をいう。

[0123] なお、本明細書における重合体の低分子量部分（分子量1,000以下の部分）の含有量（質量%）は、HPLCカラム（Intersil ODS-25 μ m、4.6mm ϕ ×250mm、ジーエルサイエンス社）を用い、

流量 1.0 mL/分、溶出溶媒アクリロニトリル/0.1 質量%リン酸水溶液、試料濃度 1.0 質量%、試料注入量 100 μ L、検出器として示差屈折計を使用した高速液体クロマトグラフィー（HPLC）により測定した値をいう。

[0124] < [B] 酸発生体 >

[B] 酸発生体は、放射線の照射により酸を発生する化合物である。その酸の作用により [A] 重合体中に存在する酸解離性基が解離し、カルボキシ基、フェノール性水酸基等の極性基が発生するので、[A] 重合体の現像液に対する溶解性が変化し、その結果、レジストパターンを形成することができる。当該感光放射線性樹脂組成物における酸発生体の含有形態としては、後述するような化合物の形態（以下、適宜「[B] 酸発生剤」と称する）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。

[0125] [B] 酸発生剤としては、例えばオニウム塩化合物、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。これらのうち、オニウム塩化合物が好ましい。

[0126] 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、テトラヒドロチオフェニウム塩、ヨードニウム塩が好ましく、スルホニウム塩、テトラヒドロチオフェニウム塩がより好ましい。

[0127] スルホニウム塩としては、例えばトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シクロヘキシル

ルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロー 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 -オクタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロー 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 -オクタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(1-アダマンチル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム6-(1-アダマンチルカルボニルオキシ)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロヘキサ-1-スルホネート、トリフェニルスルホニウム6-(1-アダマンチルカルボニルオキシ)-1, 1, 2-トリフルオロブタ-1-スルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(4-オキソ-1-アダマンチルカルボニルオキシ)-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパン-1-スルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(1-アダマンチルカルボニルオキシ)-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパン-1-スルホネート、トリフェニルスルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート等が挙げられる。

[0128] これらのうち、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(1-アダマンチル)-1

、 1-ジフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 6-（1-アダマンチルカルボニルオキシ）-1, 1, 2, 2-テトラフルオロヘキサ-1-スルホネート、トリフェニルスルホニウム 6-（1-アダマンチルカルボニルオキシ）-1, 1, 2-トリフルオロブタン-1-スルホネート、トリフェニルスルホニウム 2-（4-オキソ-1-アダマンチルカルボニルオキシ）-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパン-1-スルホネート、トリフェニルスルホニウム 2-（1-アダマンチルカルボニルオキシ）-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパン-1-スルホネート、トリフェニルスルホニウム 2-ビスクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-イル-1, 1-ジフルオロエタンスルホネートが好ましく、トリフェニルスルホニウム 2-（1-アダマンチルカルボニルオキシ）-1, 1, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパン-1-スルホネート、トリフェニルスルホニウム ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネートがより好ましい。

[0129] テトラヒドロチオフェニウム塩としては、例えば 1-（4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-（4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-（4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-（4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフェニウム 2-ビスクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-（4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、1-（6-*n*-ブトキシナフタレン-2-イル）テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-（6-*n*-ブトキシナフタレン-2-イル）テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-（6-*n*-ブトキシナフタレン-2-イル）テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-（6-*n*-ブトキシナフタレン-2-イル）テトラヒドロチオフェニウム 2-ビ

シクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-イルー1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(6-n-ブトキシナフタレンー2-イル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、1-(3, 5-ジメチルー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-(3, 5-ジメチルー4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチルー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-(3, 5-ジメチルー4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-イルー1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチルー4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート等が挙げられる。

これらのうち、1-(4-n-ブトキシナフタレンー1-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレンー1-イル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオローn-オクタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレンー1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-イルー1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート及び1-(3, 5-ジメチルー4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオローn-ブタンスルホネートが好ましい。

[0130] [B] 酸発生体の含有量としては、[B] 酸発生体が[B] 酸発生剤である場合、レジストとしての感度及び現像性を確保する観点から、[A] 重合体100質量部に対して、0.1質量部以上40質量部以下が好ましく、1質量部以上30質量部以下がより好ましく、3質量部以上25質量部以下がさらに好ましい。[B] 酸発生剤の含有量が0.1質量部未満だと、当該感放射線性樹脂組成物の感度が低下する傾向があり、一方40質量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、所望のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。[B] 酸発生体は、1種単独で又は2種以上を用いても

よい。

[0131] < [C] 有機溶媒 >

[C] 有機溶媒としては、[A] 重合体、[B] 酸発生体及び任意成分を溶解又は分散できるものであれば特に限定されないが、例えばアルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系有機溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒、炭化水素系溶媒等が挙げられる。

[0132] アルコール系溶媒としては、例えば、

メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*so-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*so-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*so-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*tert*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、3-ヘプタノール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フルフリルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール等のモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、2, 4-ヘプタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等の多価アルコール系溶媒；

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコール

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

[0133] エーテル系溶媒としては、例えば、

ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、ブチルエチルエーテル、ブチルプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、*tert*-ブチルメチルエーテル、*tert*-ブチルエチルエーテル、*tert*-ブチルプロピルエーテル、ジ-*tert*-ブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジイソアミルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、シクロヘキシルメチルエーテル、シクロペンチルエチルエーテル、シクロヘキシルエチルエーテル、シクロペンチルプロピルエーテル、シクロペンチル-2-プロピルエーテル、シクロヘキシルプロピルエーテル、シクロヘキシル-2-プロピルエーテル、シクロペンチルブチルエーテル、シクロペンチル-*tert*-ブチルエーテル、シクロヘキシルブチルエーテル、シクロヘキシル-*tert*-ブチルエーテル、アニソール、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル等の鎖状エーテル系溶媒；

THF、ジオキサン等の環状エーテル系溶媒などが挙げられる。

[0134] ケトン系溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*iso*-ブチルケトン、メチル-*n*-アミルケトン、エチル-*n*-ブチ

ルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*so-ブチルケトン、トリメチルノナン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン等の鎖状ケトン系溶媒；

シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、メチルシクロヘキサノン等の環状ケトン系溶媒などが挙げられる。

[0135] アミド系溶媒としては、例えば、

N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド等の鎖状アミド系溶媒；

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

[0136] エステル系溶媒としては、例えば、

酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*so-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*so-ブチル、酢酸*sec*-ブチル、酢酸*n*-ペンチル、酢酸*sec*-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸*n*-ノニル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール等の酢酸エステル系溶媒；

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

プロピオン酸エチル、プロピオン酸*n*-ブチル、プロピオン酸*i*so-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチ

ル、乳酸 *n*-ブチル、乳酸 *n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等の酢酸以外のカルボン酸エステル系溶媒；

γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン系溶媒；

ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒などが挙げられる。

[0137] 炭化水素系溶媒としては、例えば

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

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

[0138] これらの中で、エステル系溶媒、ケトン系溶媒が好ましく、多価アルコール部分エーテルアセテート系溶媒、環状ケトン系溶媒がより好ましく、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンがさらに好ましい。これらの [C] 有機溶媒は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0139] < [D] 酸拡散制御体 >

[D] 酸拡散制御体は、露光により [B] 酸発生体から生じる酸のレジスト膜中における拡散現象を制御し、未露光部における好ましくない化学反応を抑制する効果を奏する成分である。感放射線性樹脂組成物が [D] 酸拡散制御体を含有することで、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上する。また、露光から現像処理までの引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を

抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。当該感放射線性樹脂組成物における〔D〕酸拡散制御体の含有形態としては、後述する化合物の形態（以下、適宜「〔D〕酸拡散制御剤」と称する）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。

[0140] 〔D〕酸拡散制御剤としては、例えばアミン化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等が挙げられる。

[0141] アミン化合物としては、例えばn-ペンチルアミン等のモノ（シクロ）アルキルアミン類；ジn-ペンチルアミン等のジ（シクロ）アルキルアミン類；トリn-ペンチルアミン等のトリ（シクロ）アルキルアミン類；置換アルキルアニリン又はその誘導体；エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、2-（3-アミノフェニル）-2-（4-アミノフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（3-ヒドロキシフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1, 4-ビス（1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル）ベンゼン、1, 3-ビス（1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル）ベンゼン、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、ビス（2-ジエチルアミノエチル）エーテル、1-（2-ヒドロキシエチル）-2-イミダゾリジノン、2-キノキサリノール、N, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、N, N, N', N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。これらの中で、トリ（シクロ）アルキルアミン類が好ましく、トリn-ペンチルアミンがより好ましい。

[0142] アミド基含有化合物としては、例えばN-tert-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチル

ホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-アセチル-1-アダマンチルアミン、イソシアヌル酸トリス(2-ヒドロキシエチル)等が挙げられる。

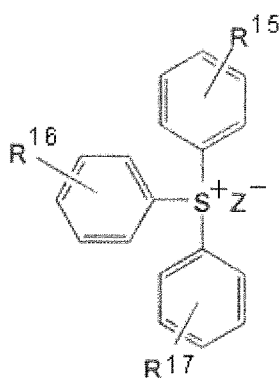
[0143] ウレア化合物としては、例えば尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等が挙げられる。

[0144] 含窒素複素環化合物としては、例えばイミダゾール類；ピリジン類；ピペラジン類；ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、N-(t-アミロキシカルボニル)-4-ヒドロキシピペリジン、ピペリジンエタノール、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、モルホリン、N-(t-ブトキシカルボニル)-2-ヒドロキシメチルピロリジン、4-メチルモルホリン、1-(4-モルホリニル)エタノール、4-アセチルモルホリン、3-(N-モルホリノ)-1, 2-プロパンジオール、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、N-(t-ブトキシカルボニル)-2-フェニルベンゾイミダゾール等が挙げられる。これらの中で、N-(t-アミロキシカルボニル)-4-ヒドロキシピペリジン、N-(t-ブトキシカルボニル)-2-ヒドロキシメチルピロリジン、N-(t-ブトキシカルボニル)-2-フェニルベンゾイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾールが好ましい。

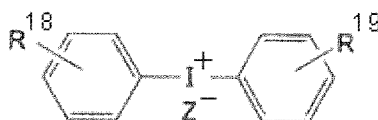
[0145] また、[D] 酸拡散制御剤として、露光により感光し弱酸を発生する光崩壊性塩基を用いることもできる。この光崩壊性塩基は、未露光部ではアニオンによる高い酸捕捉機能が発揮されクエンチャーとして機能し、露光部から拡散する酸を捕捉する。すなわち、未露光部のみににおいてクエンチャーとして機能するため、脱保護反応のコントラストが向上し、結果として解像度をより向上させることができる。光崩壊性塩基の一例として、露光により分解して酸拡散制御性を失うオニウム塩化合物がある。オニウム塩化合物として

は、例えば下記式（４－１）で表されるスルホニウム塩化合物、下記式（４－２）で表されるヨードニウム塩化合物等が挙げられる。

[0146] [化19]



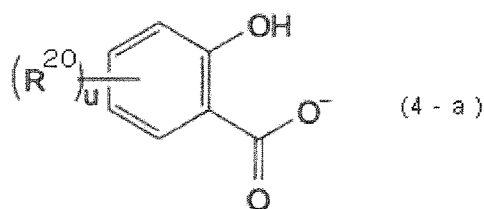
(4-1)



(4-2)

[0147] 上記式（４－１）及び式（４－２）中、 $R^{15} \sim R^{19}$ はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は SO_2-R^D である。 R^D は、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はアリール基である。 Z^- は、 OH^- 、 $R^{21}-COO^-$ 、 $R^E-SO_2-N^--R^{21}$ 、 $R^{21}-SO_3^-$ 又は下記式（４－a）で表されるアニオンである。 R^{21} は炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数７～３０のアラルキル基である。上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。 R^E は、炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有してもいてもよい炭素数３～２０のシクロアルキル基である。上記アルキル基及びシクロアルキル基の水素原子の一部又は全部はフッ素原子で置換されていてもよい。但し、 Z^- が $R^{21}-SO_3^-$ の場合、 SO_3^- が結合する炭素原子にフッ素原子が結合する場合はない。

[0148] [化20]

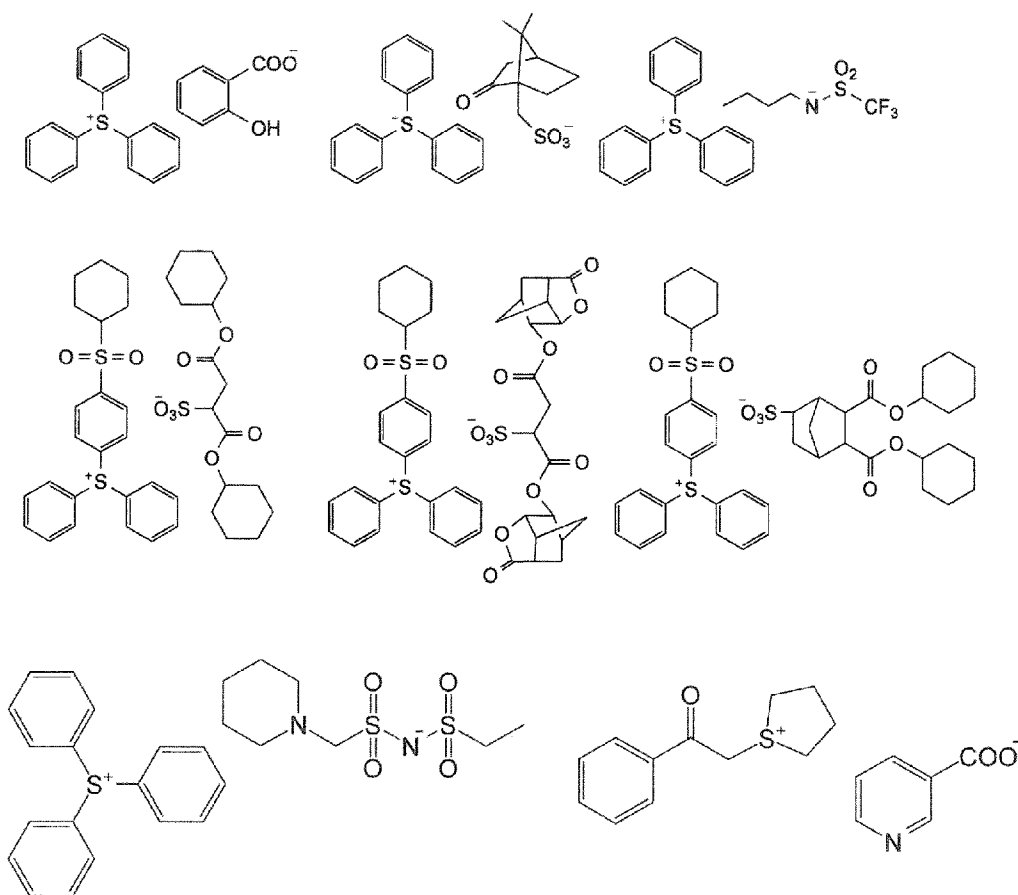


(4-a)

[0149] 上記式(4-a)中、 R^{20} は、水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基である。 u は、0～2の整数である。

[0150] 上記光崩壊性塩基としては、例えば下記式で表される化合物等が挙げられる。

[0151] [化21]



[0152] これらの中で、トリフェニルスルホニウムサリチレート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネートが好ましい。

[0153] [D] 酸拡散制御体の含有量としては、[D] 酸拡散制御体が[D] 酸拡散制御剤の場合、[A] 重合体100質量部に対して、0質量部～10質量部が好ましく、0.5質量部～7質量部がより好ましい。[D] 酸拡散制御剤の含有量が上記上限を超えると、レジストとしての感度が低下する傾向にある。[D] 酸拡散抑制剤は、1種単独で又は2種以上を用いてもよい。

[0154] <その他の任意成分>

当該感放射線性樹脂組成物は、その他の任意成分として、例えば、フッ素原子含有重合体、界面活性剤、脂環式骨格含有化合物、増感剤等を含有していてもよい。当該感放射線性樹脂組成物は、その他の任意成分をそれぞれ、1種又は2種以上含有していてもよい。

[0155] (フッ素原子含有重合体)

当該感放射線性樹脂組成物は、フッ素原子含有重合体をさらに含有していてもよい(但し、[A]重合体に該当するものを除く)。当該感放射線性樹脂組成物がフッ素原子含有重合体を含有すると、レジスト膜を形成した際に、レジスト膜中のフッ素原子含有重合体の撥油性的特徴により、その分布がレジスト膜表面近傍に偏在化する傾向があり、液浸露光等の際における酸発生体、酸拡散制御体等が液浸媒体に溶出することを抑制することができる。また、このフッ素原子含有重合体の撥水性的特徴により、レジスト膜と液浸媒体との前進接触角を所望の範囲に制御でき、バブル欠陥の発生を抑制することができる。さらに、レジスト膜と液浸媒体との後退接触角が高くなり、水滴が残らずに高速でのスキャン露光が可能となる。このように、当該感放射線性樹脂組成物は、フッ素原子含有重合体をさらに含有することで、液浸露光法に好適なレジスト膜を形成することができる。

[0156] 上記フッ素原子含有重合体としては、フッ素原子を有する重合体である限り特に限定されないが、当該感放射線性樹脂組成物の[A]重合体よりも、フッ素原子含有率(質量%)が高いことが好ましい。上記フッ素原子含有重合体としては、例えば、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル(メタ)アクリレート、1, 1-ジフルオロ-1-エトキシカルボニルブタン-2-イル(メタ)アクリレート等のフッ素原子を含む(メタ)アクリレート等に由来する構造単位を有するもの等が挙げられる。

[0157] 上記フッ素原子含有重合体の含有量としては、[A]重合体100質量部に対して、0.1質量部~20質量部が好ましく、0.5質量部~15質量部がより好ましく、1質量部~10質量部がさらに好ましい。

[0158] (界面活性剤)

界面活性剤は、塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する効果を奏する。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン *n*-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン *n*-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤；市販品としては、K P 3 4 1（信越化学工業社）、ポリフロー No. 7 5、同 No. 9 5（以上、共栄社化学社）、エフトップ E F 3 0 1、同 E F 3 0 3、同 E F 3 5 2（以上、トーケムプロダクツ社）、メガファック F 1 7 1、同 F 1 7 3（以上、D I C 社）、フロラード F C 4 3 0、同 F C 4 3 1（以上、住友スリーエム社）、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（以上、旭硝子工業社）等が挙げられる。

上記界面活性剤の含有量としては、[A] 重合体 1 0 0 質量部に対して、通常 2 質量部以下である。

[0159] (脂環式骨格含有化合物)

脂環式骨格含有化合物は、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等を改善する効果を奏する。

[0160] 脂環式骨格含有化合物としては、例えば

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

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

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

3-〔2-ヒドロキシー-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, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデカン、2-ヒドロキシ-9-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサトリシクロ [4, 2, 1, 0^{3, 7}] ノナン等が挙げられる。

上記脂環式骨格含有化合物の含有量としては、[A] 重合体 100 質量部に対して、通常 5 質量部以下である。

[0161] (増感剤)

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

[0162] 増感剤としては、例えばカルバゾール類、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、フェノール類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等が挙げられる。これらの増感剤は、単独で使用してもよく 2 種以上を併用してもよい。

上記増感剤の含有量としては、[A] 重合体 100 質量部に対して、通常 2 質量部以下である。

[0163] <感放射線性樹脂組成物の調製方法>

当該感放射線性樹脂組成物は、例えば、[A] 重合体、[B] 酸発生体、[C] 有機溶媒、及び必要に応じて [D] 酸拡散制御体等を所定の割合で混合することにより調製できる。当該感放射線性樹脂組成物は、混合後に、例えば、孔径 0.05 μm 程度のフィルター等でろ過することが好ましい。当該感放射線性樹脂組成物の固形分濃度としては、0.1 質量%~50 質量%が好ましく、0.5 質量%~30 質量%がより好ましく、1 質量%~20 質量%がさらに好ましい。

[0164] <レジストパターン形成方法>

当該レジストパターン形成方法は、

当該感放射線性樹脂組成物で、レジスト膜を形成する工程（以下、「レジスト膜形成工程」ともいう）、

上記レジスト膜を露光する工程（以下、「露光工程」ともいう）、及び

上記露光されたレジスト膜を現像する工程（以下、「現像工程」ともいう）

を有する。

[0165] 当該レジストパターン形成方法によれば、上述の当該感放射線性樹脂組成物を用いているので、OGの発生を抑制しつつ、LWR性能及び解像性に優れた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。

[0166] [レジスト膜形成工程]

本工程では、当該感放射線性樹脂組成物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、例えばシリコンウェハ、二酸化シリコン、アルミニウムで被覆されたウェハ等の従来公知のもの等が挙げられる。また、例えば特公平6-12452号公報や特開昭59-93448号公報等に掲載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、ロール塗布等が挙げられる。塗布した後に、必要に応じて、塗膜中の溶媒を揮発させるため、プレベーク（PB）を行ってもよい。PB温度としては、通常60℃～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。

[0167] 液浸露光の場合などにおいて、上記形成したレジスト膜上に保護膜を設けてもよい。液浸用の保護膜としては、（3）工程の前に溶媒により剥離する溶媒剥離型保護膜（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。但し、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。

[0168] [露光工程]

本工程では、上記レジスト膜形成工程で形成されたレジスト膜に、例えば、フォトリソ等を用いて（場合によっては、水等の液浸媒体を用いて）、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（13.5 nm、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が挙げられる。これらの中でも、遠紫外線、EUV、電子線が好ましく、ArFエキシマレーザー光（波長193 nm）、KrFエキシマレーザー光（波長248 nm）、EUV、電子線がより好ましく、EUV、電子線がさらに好ましい。当該レジストパターン形成方法によれば、上述の当該感光放射線性樹脂組成物を用いることにより、OGBの影響を低減して、LWR性能及び解像性に優れたレジストパターンを形成することができ、かつOGの発生を抑制することができるので、特に、EUV、電子線の場合に効果を得る利益が大きい。

[0169] 露光を液浸露光により行う場合、用いる液浸液としては、例えば、水、フッ素系不活性液体等が挙げられる。液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつ膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源がArFエキシマレーザー光（波長193 nm）である場合、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させる添加剤をわずかな割合で添加しても良い。この添加剤は、ウェハ上のレジスト膜を溶解させず、かつレンズの下面の光学コートに対する影響が無視できるものが好ましい。使用する水としては蒸留水が好ましい。

[0170] 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[B]酸発生体から発生した酸による[A]重合体等が有する酸解離性基の解離を促進させることが好ましい。このPEBによって、露光部と未露光部とで現像液に対する溶解性に差が生じる。PEB温度としては、通常50℃～180℃であり、80℃～1

30℃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。

[0171] [現像工程]

本工程では、上記露光工程で露光されたレジスト膜を現像する。これにより、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。

[0172] 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が挙げられる。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。

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が挙げられる。

上記有機溶媒としては、例えば、上述の感放射線性樹脂組成物の[E]溶媒として列挙した溶媒の1種又は2種以上等が挙げられる。これらの中でも、エステル系溶媒、ケトン系溶媒が好ましい。エステル系溶媒としては、酢酸エステル系溶媒が好ましく、酢酸*n*-ブチルがより好ましい。ケトン系溶媒としては、鎖状ケトンが好ましく、2-ヘプタノンがより好ましい。現像液中の有機溶媒の含有量としては、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

ンオイル等が挙げられる。

[0173] 現像方法としては、例えば現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）等が挙げられる。

[0174] <重合体>

当該重合体は、

上記式（ $i-1$ ）で表される構造単位及び上記式（ $i-2$ ）で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも1種と、上記式（ $p-1$ ）で表される構造単位及び上記式（ $p-2$ ）で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも1種とを有する。

当該重合体は、上述の性質を有しているので、これを含有する感放射線性樹脂組成物は、LWR性能及び解像性に優れ、かつ形成されるレジスト膜からのOGの発生を抑制することができる。従って、当該重合体は、当該感放射線性樹脂組成物の重合体成分として好適に用いることができる。

当該重合体は、当該感放射線性樹脂組成物の〔A〕重合体として、上述している。

実施例

[0175] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例における物性値は、下記の方法により測定した。

[0176] [重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）]

東ソー社のGPCカラム（G2000HXL：2本、G3000HXL：1本、G4000HXL：1本）を用い、流量：1.0 mL／分、溶出溶媒：THF、試料濃度：1.0質量%、試料注入量：100 μ L、カラム温度：40℃、検出器：示差屈折計の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準と

するゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定した。また、分散度（ M_w/M_n ）は、 M_w 及び M_n の測定結果より算出した。

[0177] [低分子量部分の含有割合]

重合体の低分子量部分（分子量1,000未満の部分）の含有割合（質量％）は、HPLCカラム（Intersil ODS-25 μ m、4.6mm ϕ ×250mm、ジーエルサイエンス社）を用い、流量：1.0mL/分、溶出溶媒：アクリロニトリル/0.1質量％リン酸水溶液、試料濃度：1.0質量％、試料注入量：100 μ L、検出器：示差屈折計の分析条件による高速液体クロマトグラフィー（HPLC）により測定した。

[0178] [^{13}C -NMR分析]

重合体の構造単位の含有割合を求めるための ^{13}C -NMR分析は、核磁気共鳴装置（JNM-ECX400、日本電子社）を用い、測定溶媒として重クロロホルムを使用して行った。

[0179] <化合物の合成>

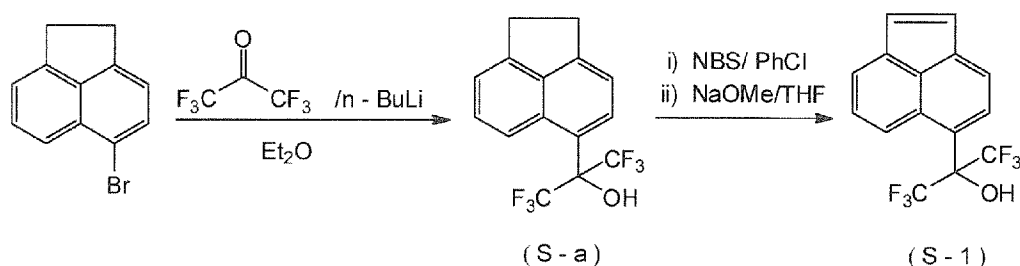
[合成例1]（化合物（S-1）の合成）

窒素置換したシュレンク管に、5-ブromoアセナフテン10.0g（43.1mmol）とジエチルエーテル50gとを加え、-35℃で撹拌した。n-ブチルリチウムのジエチルエーテル溶液18.1mL（2.5M、45.2mmol）を滴下して加え、撹拌しながら2時間かけて室温まで昇温させた。-78℃まで冷却した後、ドライアイスコンデンサーを使って、ヘキサフルオロアセトン7.51g（45.2mmol）を加え、密閉化して2時間撹拌し、ゆっくりと室温まで昇温させた後、3時間撹拌した。過剰のヘキサフルオロアセトンを留去したのち、塩酸のジエチルエーテル溶液（1M）36gを加え、析出したLiClを濾過にて取り除いた。得られた濾液の水洗を2回行い、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後に溶媒を留去した。得られた茶色油状物をヘキサンから再結晶させることにより、下記式（S-a）で表される化合物を、無色結晶として11.1g（収率80%）得た。

次に、上記得られた化合物（S-a）11.1g（34.5mmol）、

N-ブロモスクシンイミド (NBS) 6.4 g (36.2 mmol)、AlBN 0.3 g (1.7 mmol) 及び溶媒としてのクロロベンゼン 30 g をフラスコに入れ、60℃で4時間加熱攪拌した。析出物を濾過した後、得られた濾液の水洗を2回行い、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後に溶媒を留去した。得られた粗結晶にナトリウムメトキシド 1.8 g (34.5 mmol) 及び溶媒としてのTHFを加え、攪拌した。その後、水洗を2回行い、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後に溶媒を留去した。得られた茶色油状物をヘキサンから再結晶させることにより、下記式 (S-1) で表される化合物を、無色結晶として7.9 g (収率72%) 得た。

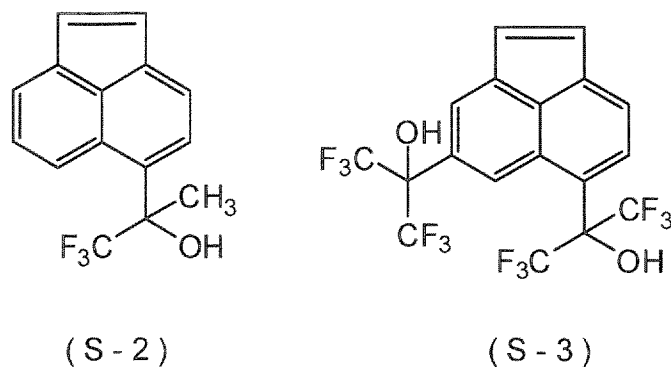
[0180] [化22]



[0181] [合成例2及び3] (化合物 (S-2) 及び (S-3) の合成)

ブromoアセナフテン化合物とカルボニル化合物とを適宜選択し、合成例1と同様の操作を行うことによって、下記式 (S-2) 及び (S-3) で表される化合物を合成した。

[0182] [化23]

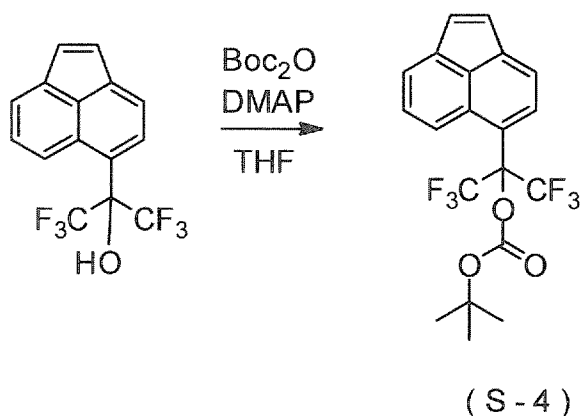


[0183] [合成例4] (化合物 (S-4) の合成)

窒素置換した500 mL三口フラスコに、THF 300 mL、上記合成し

た化合物 (S-1) 31.8 g (100 mL)、及び二炭酸ジ-tert-ブチル (Boc_2O) 22.9 g (105 mmol) を加えて攪拌した。その後、4-(ジメチルアミノ)ピリジン (DMAP) 1.2 g (10 mmol) を加えた。次いで、常温で2時間攪拌した後、濃縮した。得られた無色油状物をヘキサンから再結晶させることにより、下記式 (S-4) で表される化合物を無色結晶として25.2 g 得た (収率70%)。

[0184] [化24]

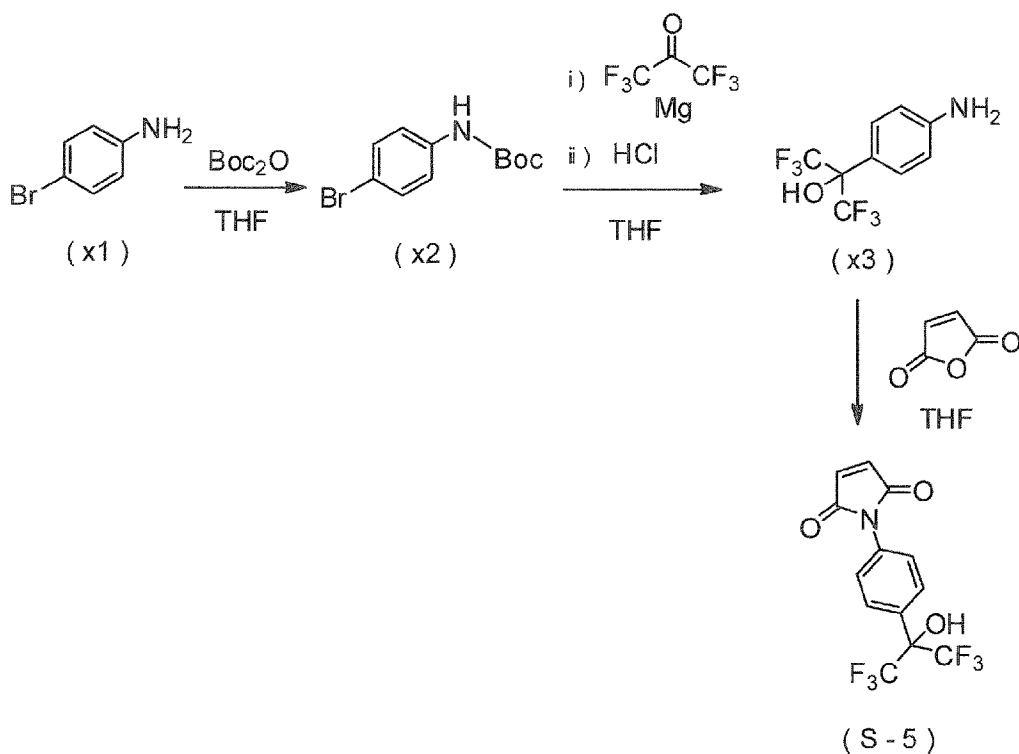


[0185] [合成例5] (化合物 (S-5) の合成)

200 mL ナスフラスコに、4-ブロモアニリン (下記化合物 (x1)) 17.2 g (100 mmol)、二炭酸ジ-tert-ブチル (Boc_2O) 21.8 g (100 mmol) 及び THF 100 mL 加えて攪拌した。3時間後、純水 100 mL を加えてクエンチし、酢酸エチル 400 mL で抽出した。得られた抽出液から溶媒を留去し、下記化合物 (x2) を無色透明の液体として24.5 g 得た (収率90%)。次に、窒素気流下、THF 30 mL 及びマグネシウム 2.4 g (99 mmol) を300 mLの三口フラスコに入れ、0℃に冷却した。この混合物中へ、得られた化合物 (x2) 24.5 g (90 mmol) を THF 100 mL に溶かした溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、マグネシウムがなくなったことを確認してから、0℃を保持したまま、無水ヘキサフルオロアセトン 3.3 g (200 mmol) をゆっくりバブリングした。その後、1 M 塩酸を過剰に加えてクエンチし、酢酸エチル 300 mL で抽出した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾

燥後、溶媒を留去して下記化合物（× 3）を淡黄色油状物として 19.4 g
 （75 mmol）得た（収率 83%）。次に、得られた化合物（× 3）19.
 4 g（75 mmol）、無水マレイン酸 8.1 g（82.5 mmol）及
 び THF 200 mL を 500 mL のナスフラスコに入れて 5 時間還流して反
 応させた。その後、1 M 塩酸 100 mL を加えて反応をクエンチし、酢酸エ
 チル 300 mL で抽出した。得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し
 た後、溶媒を留去した。得られた濃縮物をトルエン／ヘキサン＝1／10（
 体積比）で再結晶し、下記化合物（S-5）を無色結晶として 16.3 g（
 48 mmol）得た（収率 64%）。

[0186] [化25]

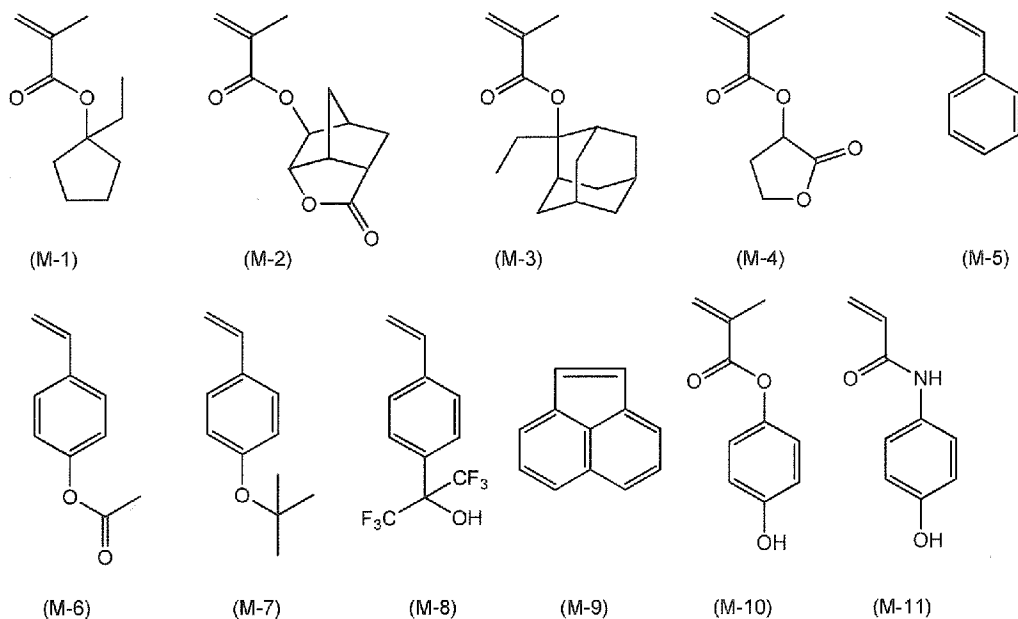


[0187] < [A] 重合体の合成 >

[A] 重合体の合成で用いた単量体を以下に示す。

[0188]

[化26]



[0189] [実施例1] (重合体(A-1)の合成)

上記化合物(M-1) 8.11g (50モル%)、化合物(M-2) 5.93g (30モル%)、及び上記合成した化合物(S-1) 5.67g (20モル%)を2-ブタノン40gに溶解し、ラジカル重合開始剤としてのAIBN 0.73g (単量体の合計に対して5モル%)を添加して単量体溶液を調製した。次いで、20gの2-ブタノンを入れた100mLの三口フラスコを30分窒素パージした後、攪拌しながら80℃に加熱し、上記調製した単量体溶液を滴下漏斗にて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合反応の開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合反応終了後、重合反応液を水冷して30℃以下に冷却した。400gのメタノール中に冷却した重合反応液を投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別した白色粉末を80gのメタノールで2回洗浄した後、ろ別し、50℃で17時間乾燥させて白色粉末状の重合体(A-1)を合成した(14.6g、収率74%)。重合体(A-1)のMwは7,300であり、Mw/Mnは1.53であり、低分子量部分の含有量は0.04質量%であった。また、¹³C-NMR分析の結果、(M-1)、(M-2)、(S-1)に由来する各構造単位の含有割合は、それぞれ49.7モル%、30.1モル%、及び20.2モル%であった。

。

[0190] [実施例 2、7～12 及び 14～16 並びに合成例 6、7 及び 11～15]

下記表 1 に示す種類及び使用量の単量体を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行うことによって、重合体 (A-2)、(A-7)～(A-12) 及び (A-14)～(A-16) 並びに (a-1)、(a-2) 及び (a-6)～(a-10) を合成した。なお、使用する単量体の合計質量を実施例 1 と同じとした。

[0191] [実施例 3] (重合体 (A-3) の合成)

上記化合物 (M-1) 55.0 g (50 モル%)、化合物 (M-6) 29.4 g (30 モル%)、化合物 (S-1) 38.4 g (20 モル%)、ラジカル重合開始剤としての AIBN 4 g、及び t-ブチルメルカプタン 1 g を、プロピレングリコールモノメチルエーテル 100 g に溶解した後、窒素雰囲気下、反応温度を 70℃ に保持して、16 時間重合させた。重合反応終了後、重合反応液を 1,000 g の n-ヘキサン中に滴下して、重合体を凝固精製した。次いで得られた重合体に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 150 g を加えた後、さらにメタノール 150 g、トリエチルアミン 34 g 及び水 6 g を加えて、沸点にて還流させながら、8 時間加水分解反応を行った。反応終了後、溶媒及びトリエチルアミンを減圧留去し、得られた重合体をアセトン 150 g に溶解した後、2,000 g の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過し、50℃ で 17 時間乾燥させて白色粉末状の重合体 (A-3) を得た (85.2 g、収率 74%)。重合体 (A-3) の Mw は 7,100 であり、Mw/Mn は 1.52 であり、低分子量部分の含有量は 0.04 質量% であった。また、¹³C-NMR 分析の結果、(M-1)、p-ヒドロキシスチレン及び (S-1) に由来する各構造単位の含有割合は、それぞれ 49.2 モル%、30.0% 及び 20.8 モル% であった。

[0192] [実施例 4～6 及び 13 並びに合成例 8～10 及び 16～18]

表 1 に示す種類及び使用量の単量体を用いた以外は実施例 3 と同様にして

、重合体 (A-4) ~ (A-6) 及び (A-13) 並びに (a-3) ~ (a-5) 及び (a-11) ~ (a-13) を合成した。なお、使用する単量体の合計質量を実施例3と同じとした。

[0193] 表1及び表2に、上記合成した重合体の収率(%)、低分子量部分の含有量(質量%)、 M_w 、 M_w/M_n 比、各構造単位の含有割合(モル%)について示す。表2中の「-」は、該当する単量体を用いなかったことを示す。

[0194]

[表1]

	[A]重合体	構造単位(I)を 与える単量体			構造単位(II)を 与える単量体			他の構造単位を 与える単量体			収率 (%)	低分子 部分の 含有量 (質量%)	Mw	Mw/Mn
		種類	使用量 (モル%)	構造単位 含有割合 (モル%)	種類	使用量 (モル%)	構造単位 含有割合 (モル%)	種類	使用量 (モル%)	構造単位 含有割合 (モル%)				
実施例1	A-1	S-1	20	20.2	M-1	50	49.7	M-2	30	30.1	74	0.04	7,300	1.53
実施例2	A-2	S-1	20	19.6	M-1	50	50.3	M-4	30	30.1	72	0.05	7,000	1.53
実施例3	A-3	S-1	20	20.8	M-1	50	49.2	M-6	30	30.0	74	0.04	7,100	1.52
実施例4	A-4	S-1	20	19.5	M-3	35	35.3	M-6	45	45.2	71	0.05	7,100	1.53
実施例5	A-5	S-2	20	19.5	M-3	35	35.3	M-6	45	45.2	79	0.04	7,100	1.53
実施例6	A-6	S-3	20	19.8	M-7	40	40.1	M-6	40	40.1	70	0.04	7,000	1.52
実施例7	A-7	S-4	30	30.3	M-1	40	39.8	M-2	30	29.9	73	0.05	7,300	1.53
実施例8	A-8	S-1	20	20.2	M-1	50	49.7	M-2	30	30.1	75	0.08	4,000	1.60
実施例9	A-9	S-1	20	20.1	M-1	50	49.8	M-2	30	30.1	70	0.02	12,000	1.50
実施例10	A-10	S-1	10	10.2	M-1	60	59.7	M-2	30	30.1	74	0.04	7,300	1.53
実施例11	A-11	S-1	40	40.2	M-1	40	39.7	M-2	20	20.1	74	0.04	7,300	1.53
実施例12	A-12	S-5	30	29.8	M-1	40	40.3	M-2	30	29.9	76	0.04	6,900	1.57
実施例13	A-13	S-5	25	24.6	M-3	35	35.2	M-6	40	40.2	72	0.03	7,500	1.56
実施例14	A-14	S-1	30	29.8	M-1	40	40.1	M-8	30	30.1	74	0.03	7,600	1.55
実施例15	A-15	S-1	30	30.1	M-1	40	40.1	M-10	30	29.8	72	0.04	7,000	1.53
実施例16	A-16	S-1	20	20.1	M-1	40	39.9	M-11	10	9.9	71	0.03	6,800	1.55
								M-2	30	30.1				

[表2]

	[A]重合体	構造単位(I)を 与える単量体			構造単位(II)を 与える単量体			他の構造単位を 与える単量体			収率 (%)	低分子 部分の 含有量 (質量%)	Mw	Mw/Mn
		種類	使用量 (モル%)	構造単位 含有割合 (モル%)	種類	使用量 (モル%)	構造単位 含有割合 (モル%)	種類	使用量 (モル%)	構造単位 含有割合 (モル%)				
合成例6	a-1	—	—	—	M-1	50	50.1	M-2	50	49.9	70	0.05	7,200	1.53
合成例7	a-2	—	—	—	M-1	50	49.8	M-4	50	50.2	72	0.04	7,100	1.54
合成例8	a-3	—	—	—	M-1	50	50.2	M-6	50	49.8	72	0.04	7,100	1.53
合成例9	a-4	—	—	—	M-3	35	35.2	M-6	65	64.8	70	0.04	7,000	1.58
合成例10	a-5	—	—	—	M-7	40	39.7	M-6	60	60.3	71	0.04	7,100	1.53
合成例11	a-6	—	—	—	M-1	60	59.8	M-2	40	40.2	73	0.04	6,800	1.55
合成例12	a-7	—	—	—	M-1	40	40.1	M-2	60	59.9	72	0.03	7,000	1.53
合成例13	a-8	—	—	—	M-1	40	39.9	M-8	60	60.1	74	0.04	6,900	1.56
合成例14	a-9	—	—	—	M-1	40	40.0	M-10	60	60.0	74	0.04	7,200	1.57
合成例15	a-10	—	—	—	M-1	35	34.9	M-2	20	19.8	72	0.04	7,100	1.55
								M-11	45	45.3				
合成例16	a-11	—	—	—	M-3	35	35.2	M-5	20	19.6	72	0.04	7,100	1.55
								M-6	45	45.2				
合成例17	a-12	—	—	—	M-3	35	35.3	M-6	45	45.3	74	0.05	7,000	1.53
								M-8	20	19.4				
合成例18	a-13	—	—	—	M-3	35	35.1	M-6	45	45.1	76	0.04	7,100	1.51
								M-9	20	19.8				

[0196] <感放射線性樹脂組成物の調製>

感放射線性樹脂組成物の調製に用いた〔Ｂ〕酸発生剤、〔Ｃ〕有機溶媒及び〔Ｄ〕酸拡散制御剤について以下に示す。

[0197] [[B] 酸発生剤]

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

B-2: トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタン-1-スルホネート (下記式 (B-2) で表される化合物)

[0198] [化,27]



 (B - 1)



 (B - 2)

[0199] [[C] 有機溶媒]

C-1 : 酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル

C-2: シクロヘキサノン

C-3 : シクロペンタノン

[0200] [[D] 酸拡散制御剤]

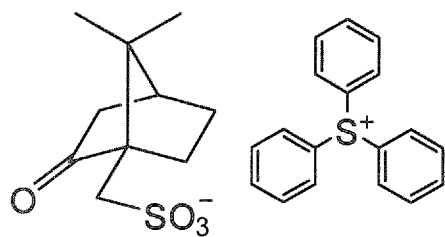
D-1: トリフェニルスルホニウム 10-カンファースルホネート (下記式 (D-1) で表される化合物)

D-2: トリフェニルスルホニウムサリチレート (下記式 (D-2) で表される化合物)

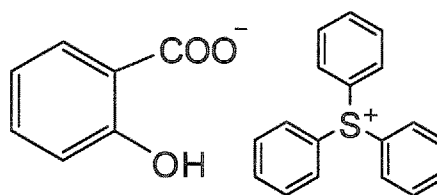
D-3 : トリ n-ペンチルアミン (下記式 (D-3) で表される化合物)

[0201]

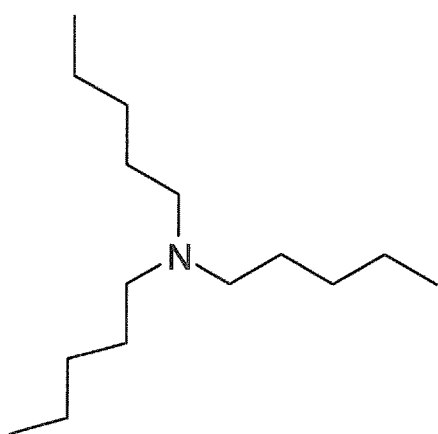
[化28]



(D-1)



(D-2)



(D-3)

[0202] [実施例17]

[A] 重合体としての (A-1) 100 質量部、[B] 酸発生剤としての (B-1) 20 質量部、[C] 有機溶媒としての (C-1) 4, 280 質量部及び (C-2) 1, 830 質量部、並びに [D] 酸拡散制御剤としての (D-1) 3.6 質量部を配合して、固形分濃度 2 質量%の溶液を調製し、これをポアサイズ 0.20 μm のメンブレンフィルターでろ過して感放射線性樹脂組成物 (J-1) を調製した。

[0203] [実施例18～34及び比較例1～15]

下記表3に示す種類及び配合量の各成分を用いた以外は、実施例17と同様に操作して、感放射線性樹脂組成物 (J-2) ～ (J-18) 及び (CJ-1) ～ (CJ-15) を調製した。

[0204]

[表3]

	感放射線性 樹脂組成物	[A]成分		[B]酸発生剤		[C]有機溶媒		[D]被拡散制御剤	
		種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)
実施例17	J-1	A-1	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-1	3.6
実施例18	J-2	A-2	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
実施例19	J-3	A-3	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
実施例20	J-4	A-4	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
実施例21	J-5	A-5	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
実施例22	J-6	A-6	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
実施例23	J-7	A-7	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
実施例24	J-8	A-8	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
実施例25	J-9	A-9	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
実施例26	J-10	A-10	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
実施例27	J-11	A-11	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
実施例28	J-12	A-12	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
実施例29	J-13	A-13	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
実施例30	J-14	A-14	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
実施例31	J-15	A-15	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
実施例32	J-16	A-16	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
実施例33	J-17	A-4	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-3	3.6
実施例34	J-18	A-4	100	B-2	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
比較例1	CJ-1	a-1	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-1	3.6
比較例2	CJ-2	a-2	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
比較例3	CJ-3	a-3	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
比較例4	CJ-4	a-4	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
比較例5	CJ-5	a-5	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
比較例6	CJ-6	a-6	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-3	3.6
比較例7	CJ-7	a-7	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
比較例8	CJ-8	a-8	100	B-2	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
比較例9	CJ-9	a-4	100	B-1	20	C-1/C-3	4,280/1,830	D-2	3.6
比較例10	CJ-10	a-5	100	B-1	20	C-1/C-3	4,280/1,830	D-2	3.6
比較例11	CJ-11	a-9	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
比較例12	CJ-12	a-10	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
比較例13	CJ-13	a-11	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
比較例14	CJ-14	a-12	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6
比較例15	CJ-15	a-13	100	B-1	20	C-1/C-2	4,280/1,830	D-2	3.6

[0205] <レジストパターンの形成>

8インチのシリコンウエハ表面にスピンコーター（CLEAN TRACK ACT8、東京エレクトロン社）を使用して、上記調製した感放射線性樹脂組成物を塗布し、90℃で60秒間PBを行った後、23℃で30秒間冷却し、膜厚50nmのレジスト膜を形成した。次に、このレジスト膜に、簡易型の電子線描画装置（型式「HL800D」、日立製作所社、出力：50KeV、電流密度：5.0A/cm²）を用いて電子線を照射した。照射後

、90℃で60秒間PEBを行った。次いで、アルカリ現像液としての2.38質量%のTMAH水溶液を用い、23℃で30秒間現像し、水で洗浄し、乾燥して、パターンサイズ150nmのポジ型のライン・アンド・スペース（1L1S）レジストパターンを形成した。

[0206] <評価>

感放射線性樹脂組成物について、下記方法に従い、LWR性能及び解像性のリソグラフィー性能、並びに形成したレジスト膜からのアウトガスの抑制性を評価した。評価結果を表4に示す。レジストパターンの測長には、走査型電子顕微鏡（S-9380、日立ハイテクノロジーズ社）を用いた。

[0207] [LWR性能（1）]

上記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、150nmLSのパターン上部から観察した。ラインの線幅を任意のポイントで計50点測定し、その測定値の分布から3シグマ値を求め、これをLWR性能（1）（nm）とした。LWR性能（1）は、その値が小さいほど良いことを示す。LWR性能（1）の値を、下記表4に示す判定基準の感放射線性樹脂組成物の値と比べたとき、10%以上の向上（LWR性能（1）の値が90%以下）が見られた場合は「A（良好）」と、10%未満の向上（LWR性能（1）の値が90%を超え100%未満）の場合は「B（同等）」と、向上が見られなかった又は悪化した場合（LWR性能（1）の値が100%以上）には「C（不良）」と評価した。表4に、実施例の感放射線性樹脂組成物の評価結果と、判定基準の感放射線性樹脂組成物のLWR性能（1）の値を示す。

[0208] [解像性]

形成される最小のレジストパターンの寸法を測定し、この測定値を解像性（1）（nm）とした。解像性（1）は、測定値が小さいほど良いことを示す。表4に、実施例及び判定基準の感放射線性樹脂組成物の解像性（1）の値を示す。

[0209] [アウトガス抑制性]

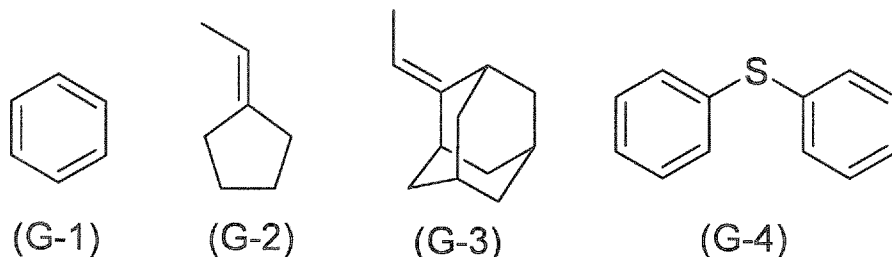
感放射線性樹脂組成物から形成したレジスト膜からのアウトガスの抑制性を以下のようにして評価した。

クリーントラック（ACT-8、東京エレクトロン社）内で、シリコンウエハ上に、感放射線性樹脂組成物をスピコートした後、90℃で60秒間PBを行い、膜厚50nmのレジスト膜を形成した。次に、KrF投影露光装置（S203B、ニコン社）を用い、NA：0.68、シグマ：0.75、Conventionalの光学条件にて、マスクパターンを介さずにシリコンウエハ上に露光量15mJ/cm²にて全面露光を行った。このシリコンウエハを、市販の加熱脱離型ガスクロマトグラフィー質量分析計（SWA-256、ジーエルサイエンス社）を用いて測定することによりアウトガス分析を行った。25℃で60分間、シリコンウエハ表面から有機物を脱離させ、脱離したアウトガス成分を一旦、捕集カラムに集めた後、捕集カラムを200℃で加熱することで、捕集カラムから有機物を再脱離させ、サーマルデソープションコールドトラップインジェクターで、液体窒素を用いて冷却して体積収縮させ、その後、230℃に急速加熱することで捕集したガス成分を一気にガスクロマトグラフィー（JNS-GCMATE GCMS SYSTEM、JEOL社）に導入して測定した。

[0210] アウトガス分析は、下記（G-1）、（G-2）、（G-3）及び（G-4）で表される化合物について行い、それぞれの市販品で予め検量線を作成しておき、定量を行った。

表4中の値は、判定基準の感放射線性樹脂組成物の場合における各化合物のアウトガス量を100としたときの相対値である。表4中の「-」は、該当する化合物が検出されなかったことを示す。

[0211] [化29]



[0212] [表4]

	感放射線性 樹脂組成物	判定基準	リソグラフィ性能				アウトガス			
			LWR性能(1)		解像性(1)		G-1	G-2	G-3	G-4
			実施例	判定基準	実施例	判定基準				
実施例17	J-1	CJ-1	A	14.1nm	60nm	70nm	70	40	—	30
実施例18	J-2	CJ-2	A	14.4nm	60nm	70nm	70	50	—	30
実施例19	J-3	CJ-3	A	13.9nm	50nm	60nm	70	50	—	30
実施例20	J-4	CJ-4	A	13.7nm	50nm	60nm	70	—	30	40
		CJ-9	A	13.6nm	50nm	60nm	70	—	30	30
		CJ-14	A	14.1nm	60nm	70nm	70	—	30	40
実施例21	J-5	CJ-4	A	13.7nm	50nm	60nm	70	—	40	40
実施例22	J-6	CJ-5	A	14.5nm	60nm	80nm	80	—	—	40
		CJ-10	A	13.8nm	60nm	70nm	80	—	—	40
実施例23	J-7	CJ-5	A	14.5nm	60nm	80nm	70	—	—	40
実施例24	J-8	CJ-1	A	14.1nm	60nm	70nm	70	40	—	30
実施例25	J-9	CJ-1	A	14.1nm	60nm	70nm	70	40	—	30
実施例26	J-10	CJ-6	A	13.8nm	50nm	70nm	60	40	—	30
実施例27	J-11	CJ-7	A	14.2nm	50nm	80nm	60	50	—	40
実施例28	J-12	CJ-7	A	14.2nm	50nm	80nm	60	40	—	40
実施例29	J-13	CJ-4	A	13.7nm	60nm	60nm	70	—	30	40
実施例30	J-14	CJ-8	A	12.9nm	50nm	60nm	70	40	—	30
実施例31	J-15	CJ-11	A	13.3nm	50nm	80nm	60	40	—	30
実施例32	J-16	CJ-12	A	13.5nm	50nm	80nm	70	40	—	30
実施例33	J-17	CJ-13	A	13.8nm	50nm	70nm	70	—	30	30
実施例34	J-18	CJ-15	A	13.5nm	50nm	70nm	90	—	70	95

[0213] [アウトオブバンド吸収性]

感放射線性樹脂組成物から形成したレジスト膜のアウトオブバンドの吸収性を以下のようにして評価した。

東京エレクトロン社のクリーントラックACT-8内で、シリコンウェハー上に上記調製した感放射線性樹脂組成物をスピコートした後、90℃で60秒間PBを行い、膜厚50nmのレジスト膜を形成した。その後、ニコン社のArF投影露光装置S306Cを用い、NA:0.78、シグマ:0.85、2/3 Annularの光学条件にて、マスクパターンを介さずにシリコンウェハー上に露光量3mJ/cm²にて全面露光を行った。続いて、簡易型の電子線描画装置（日立製作所社、型式HL800D、出力;50KeV、電流密度;5.0A/cm²）を用いて電子線を照射し、パターンニング

を行った。電子線の照射後、上記クリーントラックACT-8内で、100℃で60秒間PEBを行った。その後、上記クリーントラックACT-8内で、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23℃で1分間、パドル法により現像した後、純水で水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。このようにして形成されたレジストパターンについて、下記に示す各評価を行った。評価結果を表5に示す。アウトオブバンド吸収性は、下記表5に示すArF照射後に電子線照射した場合の結果と、上記表4に示したArF照射を行わず電子線のみ照射した場合の結果とを比較することにより評価することができる。

[0214] (感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$))

線幅150nmのライン部と、隣り合うライン部によって形成される間隔が150nmのスペース部とからなるライン・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 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) とした。

[0215] (LWR性能増加率)

上記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、150nmLSのパターン上部から観察した。線幅を任意のポイントで計50点測定し、その測定値の分布から3シグマ値を算出し、LWR性能(2)を求めた。同じ感放射線性樹脂組成物について求めたLWR性能(2)の値とを上記LWR性能(1)の値とを比較し、増加した割合((LWR性能(2)/LWR性能(1)-1)×100)(%)をLWR性能増加率(%)とした。LWR性能増加率は、その値が小さいほど良いことを示す。LWR性能増加率は、表5に示す判定基準の感放射線性樹脂組成物についての値と比べたとき、10%以上の向上(LWR性能増加率の値が110%以上)が見られた場合は「A(良好)」と、0%以上10%未満の向上(LWR性能増加率の値が0%を超え110%未満)の場合は「B(同等)」と、向上が見られなかった又は悪化した場合(LWR性能増加率の値が0%以下)には「C(不良)」と評価した。表5に、実施例の感放射線性樹脂組成物の評価結果と

、評価基準の感放射線性樹脂組成物のLWR性能増加率の値を示す。

[0216] (解像性(2))

形成される最小のレジストパターンの寸法を測定し、この測定値を解像性(2)(nm)とした。解像性(2)は、測定値が小さいほど良いことを示す。表5に、実施例及び判定基準の感放射線性樹脂組成物の解像性(2)の値を示す。

[0217] [表5]

	感放射線性 樹脂組成物	判定基準	リソグラフィ性能					
			LWR性能増加率		解像度(2)		感度	
			実施例	判定基準	実施例	判定基準	実施例	判定基準
実施例17	J-1	CJ-1	A	17.1%	70nm	100nm	50 μ C	25 μ C
実施例18	J-2	CJ-2	A	16.5%	60nm	100nm	52 μ C	27 μ C
実施例19	J-3	CJ-3	A	17.2%	60nm	90nm	49 μ C	28 μ C
実施例20	J-4	CJ-4	A	18.1%	60nm	100nm	51 μ C	31 μ C
		CJ-9	A	18.2%	60nm	80nm		30 μ C
		CJ-14	A	17.8%	60nm	90nm		29 μ C
実施例21	J-5	CJ-4	A	18.1%	70nm	100nm	52 μ C	31 μ C
実施例22	J-6	CJ-5	A	16.8%	70nm	110nm	48 μ C	30 μ C
		CJ-10	A	16.4%	70nm	100nm		28 μ C
実施例23	J-7	CJ-5	A	16.8%	70nm	110nm	50 μ C	30 μ C
実施例24	J-8	CJ-1	A	17.1%	60nm	100nm	57 μ C	25 μ C
実施例25	J-9	CJ-1	A	17.1%	70nm	100nm	56 μ C	25 μ C
実施例26	J-10	CJ-6	A	18.2%	60nm	90nm	49 μ C	30 μ C
実施例27	J-11	CJ-7	A	17.5%	60nm	110nm	48 μ C	32 μ C
実施例28	J-12	CJ-7	A	17.5%	60nm	110nm	45 μ C	32 μ C
実施例29	J-13	CJ-4	A	18.1%	70nm	100nm	43 μ C	31 μ C
実施例30	J-14	CJ-8	A	17.8%	60nm	90nm	52 μ C	31 μ C
実施例31	J-15	CJ-11	A	17.9%	60nm	100nm	50 μ C	32 μ C
実施例32	J-16	CJ-12	A	18.0%	60nm	110nm	49 μ C	30 μ C
実施例33	J-17	CJ-13	A	17.3%	60nm	90nm	53 μ C	27 μ C
実施例34	J-18	CJ-15	A	16.9%	60nm	90nm	50 μ C	27 μ C

[0218] 表4及び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ではいずれも、LWR性能、解像性及、アウトガス抑制性及びアウトオブバンド吸収性が良好であったのに対し、比較例の感放射線性樹脂組成物ではLW

R性能、解像性、アウトガス抑制性及びアウトオブバンド吸収性が実施例のものに比べていずれも劣っていた。

産業上の利用可能性

[0219] 本発明の感放射線性樹脂組成物及びレジストパターン形成方法によれば、レジスト膜からのOGの発生を抑制しつつ、アウト・オブ・バンド吸収性に優れるレジスト膜を形成することができ、LWRが小さく解像度が高いレジストパターンを形成することができる。また、本発明の重合体は、当該感放射線性樹脂組成物の成分として好適に用いることができる。従って、これらは、半導体デバイス、液晶デバイス等の各種電子デバイスのリソグラフィー工程における微細なレジストパターン形成に好適に用いることができる。

請求の範囲

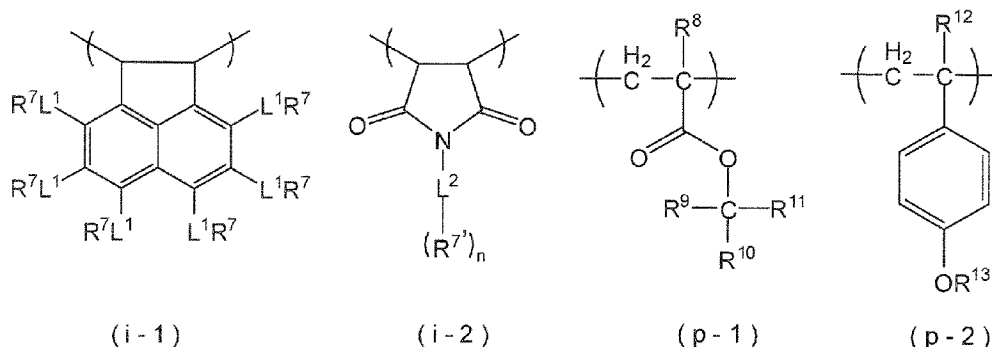
[請求項1] 下記式 (i-1) で表される構造単位及び下記式 (i-2) で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも1種と、下記式 (p-1) で表される構造単位及び下記式 (p-2) で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも1種とを有する重合体、

感放射線性酸発生体、及び

有機溶媒

を含有する感放射線性樹脂組成物。

[化1]



(式 (i-1) 中、 L^1 は、それぞれ独立して、単結合、メチレン基、炭素数 2～5 のアルキレン基、炭素数 3～15 のシクロアルキレン基、炭素数 6～20 のアリーレン基、又はこれらの基と $-O-$ 及び $-CO-$ からなる群より選ばれる少なくとも1種とを組み合わせた2価の基である。 R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数 1～5 の1価の鎖状炭化水素基、炭素数 1～5 のアルコキシ基、炭素数 2～5 のアルコキシカルボニル基、又は $-OR^A$ 基を末端に有する1価の有機基 (a) (但し、 $-OR^A$ 基は、少なくとも1つのフッ素原子若しくはフッ素化アルキル基を有する炭素原子に結合する) である。 R^A は、水素原子又は炭素数 1～20 の1価の有機基である。但し、 R^7 のうちの少なくとも1つは有機基 (a) である。

式 (i-2) 中、 L^2 は、炭素数 1～5 のアルカン、炭素数 3～1

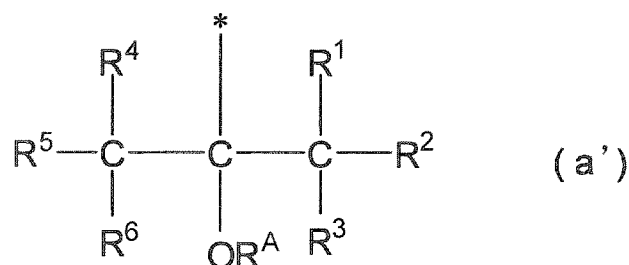
5の脂環式炭化水素及び炭素数6～20のアレーンのいずれかに由来する $(n+1)$ 価の基である。 $R^{7'}$ は、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数1～5の1価の鎖状炭化水素基、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数2～5のアルコシカルボニル基又は上記有機基(a)である。 n は、1～3の整数である。 $R^{7'}$ が複数の場合、複数の $R^{7'}$ は同一でも異なってもよい。但し、 $R^{7'}$ のうちの少なくとも1つは有機基(a)である。

式(p-1)中、 R^8 は、水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基である。 R^9 は、炭素数1～10の1価の炭化水素基である。 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立して、炭素数1～10の1価の鎖状炭化水素基若しくは炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基であるか、又はこれらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数3～20の環構造を表す。

式(p-2)中、 R^{12} は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基である。 R^{13} は、炭素数4～20の1価の酸解離性基である。)

[請求項2] 上記有機基(a)が下記式(a')で表される請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化2]



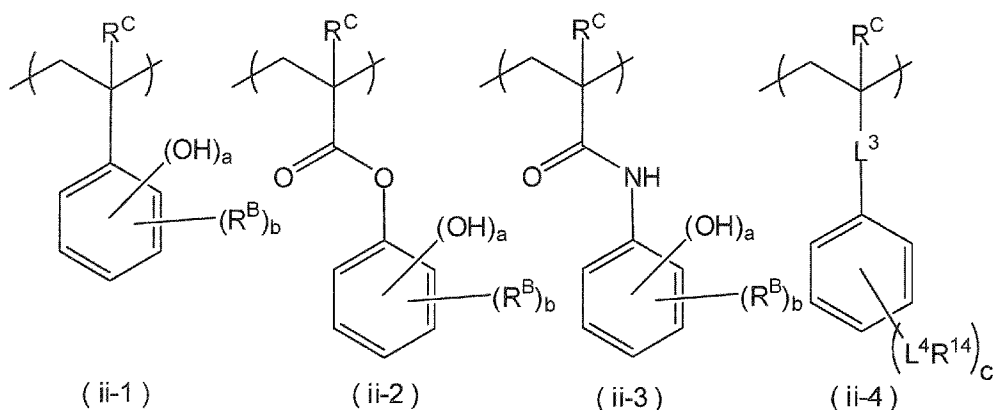
(式(a')中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は少なくとも1つのフッ素原子で置換された炭素数1～5のアルキル基である。但し、 $R^1 \sim R^6$ のうちの少なくとも1つはフ

ッ素原子又は炭素数 1 ～ 5 のパーフルオロアルキル基である。R^Aは、水素原子又は炭素数 1 ～ 20 の 1 価の有機基である。＊は、上記式 (i-1) における L¹又は上記式 (i-2) における L²に結合する部位を示す。)

[請求項3] 上記重合体が、上記式 (i-1) で表される構造単位と上記式 (p-1) で表される構造単位とを有する請求項 1 に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項4] 上記重合体が、下記式 (ii-1) ～ (ii-4) で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種をさらに有する請求項 1 に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化3]



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

式 (ii-1) ～ (ii-3) 中、a は、それぞれ独立して、1 ～ 3 の整数である。R^Bは、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である。b は、それぞれ独立して、0 ～ 4 の整数である。R^Bが複数の場合、複数の R^Bはそれぞれ同一でも異なってもよい。但し、1 ≤ a + b ≤ 5 を満たす。

式 (ii-4) 中、L³及び L⁴は、それぞれ独立して、単結合、メチレン基、炭素数 2 ～ 5 のアルキレン基、炭素数 3 ～ 15 のシクロアルキレン基、炭素数 6 ～ 20 のアリーレン基、又はこれらの基と一

$\text{O}-$ 及び $-\text{CO}-$ からなる群より選ばれる少なくとも1種とを組み合わせ
 させた2価の基である。 R^{14} は、水素原子、ヒドロキシ基、カルボ
 キシ基、炭素数1～5の1価の鎖状炭化水素基、炭素数1～5のアル
 コキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基又は上記有機基（
 a）である。cは、1～5の整数である。 L^4 及び R^{14} がそれぞれ複
 数の場合、複数の L^4 及び R^{14} はそれぞれ同一でも異なってもよい。
 但し、 R^{14} のうちの少なくとも1つは上記有機基（a）である。
 。）

[請求項5]

レジスト膜を形成する工程、
 上記レジスト膜を露光する工程、及び
 上記露光されたレジスト膜を現像する工程
 を有し、
 上記レジスト膜を請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物により形
 成するレジストパターン形成方法。

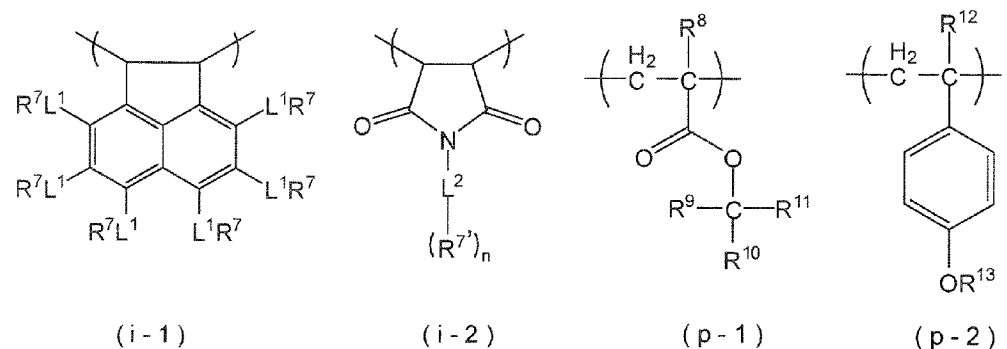
[請求項6]

上記露光工程で用いる放射線が、EUV又は電子線である請求項5
 に記載のレジストパターン形成方法。

[請求項7]

下記式（i-1）で表される構造単位及び下記式（i-2）で表さ
 れる構造単位からなる群より選ばれる少なくとも1種と、下記式（p
 -1）で表される構造単位及び下記式（p-2）で表される構造単位
 からなる群より選ばれる少なくとも1種とを有する重合体。

[化4]



（式（i-1）中、 L^1 は、それぞれ独立して、単結合、メチレン基

、炭素数2～5のアルキレン基、炭素数3～15のシクロアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、又はこれらの基と－O－及び－CO－からなる群より選ばれる少なくとも1種とを組み合わせた2価の基である。R⁷は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数1～5の1価の鎖状炭化水素基、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基、又は－OR^A基を末端に有する1価の有機基（a）（但し、－OR^A基は、少なくとも1つのフッ素原子若しくはフッ素化アルキル基を有する炭素原子に結合する）である。R^Aは、水素原子又は炭素数1～20の1価の有機基である。但し、R⁷のうちの少なくとも1つは有機基（a）である。

式（i-2）中、L²は、炭素数1～5のアルカン、炭素数3～15の脂環式炭化水素及び炭素数6～20のアレーンのいずれかに由来する（n+1）価の基である。R^{7'}は、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数1～5の1価の鎖状炭化水素基、炭素数1～5のアルコキシ基、炭素数2～5のアルコキシカルボニル基又は上記有機基（a）である。nは、1～3の整数である。R^{7'}が複数の場合、複数のR^{7'}は同一でも異なってもよい。但し、R^{7'}のうちの少なくとも1つは有機基（a）である。

式（p-1）中、R⁸は、水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基である。R⁹は、炭素数1～10の1価の炭化水素基である。R¹⁰及びR¹¹は、それぞれ独立して、炭素数1～10の1価の鎖状炭化水素基若しくは炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基であるか、又はこれらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数3～20の環構造を表す。

式（p-2）中、R¹²は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基である。R¹³は、炭素数1～20の

1 価の酸解離性基である。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054777

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/039(2006.01)i, C08F212/14(2006.01)i, C08F220/16(2006.01)i,
C08F222/40(2006.01)i, C08F232/08(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, C08F212/14, C08F220/16, C08F222/40, C08F232/08, H01L21/027

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

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

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

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 2011-013419 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 January 2011 (20.01.2011), examples & US 2011/0003251 A1 & EP 2270596 A2 & CN 101943864 A & KR 10-2011-0002442 A & TW 201116934 A	1, 3, 5, 6 2, 4
X A	JP 2007-112898 A (JSR Corp.), 10 May 2007 (10.05.2007), example 19 (Family: none)	1, 3, 5, 6 2, 4
X A	JP 2005-330369 A (JSR Corp.), 02 December 2005 (02.12.2005), examples (Family: none)	1, 4-6 2, 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
20 May, 2014 (20.05.14)

Date of mailing of the international search report
03 June, 2014 (03.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054777

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 2005-330367 A (JSR Corp.), 02 December 2005 (02.12.2005), examples (Family: none)	1, 4-6 2, 3
X A	JP 2010-266842 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 November 2010 (25.11.2010), examples & US 2010/0159392 A1 & KR 10-2010-0074029 A & TW 201039073 A	1, 3, 5 2, 4, 6
X A	JP 2010-249882 A (KYOCERA Chemical Corp.), 04 November 2010 (04.11.2010), examples (Family: none)	1, 5 2-4, 6
X A	JP 2002-202606 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 July 2002 (19.07.2002), example 13 (Family: none)	1, 5, 6 2-4
X A	JP 2008-058878 A (Fujifilm Corp.), 13 March 2008 (13.03.2008), example 10 (Family: none)	1, 5 2-4, 6
X A	JP 2005-106908 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 21 April 2005 (21.04.2005), comparative example 3 (Family: none)	1, 5 2-4, 6
X A	JP 2003-195501 A (Fujifilm Arch Co., Ltd.), 09 July 2003 (09.07.2003), example 1 (Family: none)	1, 5, 6 2-4
X A	JP 2003-040931 A (Hynix Semiconductor Inc.), 13 February 2003 (13.02.2003), examples & US 2003/0003379 A1 & KR 10-2002-0096257 A	1, 5, 6 2-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054777

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

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

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

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

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

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-6

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054777

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

Document 1 sets forth a radiation-sensitive resin composition which contains a polymer having a structural unit represented by formula (i-1) or (i-2) and a structural unit represented by formula (p-1) or (p-2), a radiation-sensitive acid generator and an organic solvent.

There are similar statements in also the documents 2-11.

Therefore, claim 1 has no special technical feature, since said claim 1 lacks novelty in the light of the documents 1-11.

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

Accordingly, claims are classified into two inventions each of which has a special technical feature indicated below.

Meanwhile, claim 1 having no special technical feature is classified into Invention 1.

(Invention 1) claims 1-6

A radiation-sensitive resin composition set forth in claim 1, wherein the organic group (a) in the explanation of formula (i-1) or (i-2) is an organic group represented by formula (a').

Claim 1 having no special technical feature is classified into Invention 1.

Further, claims 3-6 are classified into Invention 1, since it is efficient to carry out a search on these claims together with claim 1.

(Invention 2) claim 7

A polymer which has a structural unit represented by formula (i-1) or (i-2) and a structural unit represented by formula (p-1) or (p-2).

The invention of claim 7 is not relevant to an invention which involves all of the matters to define the invention in claim 1 and which has a same category.

Further, as a result of the search which has been carried out with respect to inventions to be searched on the basis of special technical features, the invention of claim 7 is not relevant to an invention on which it is substantially possible to carry out a search without an additional prior-art search and judgment.

In addition, since the invention of claim 7 is not limited to a polymer that is used for chemically amplified resist materials, it cannot be considered that it is efficient to include the invention of claim 7 in this examination.

Consequently, claim 7 cannot be classified into Invention 1.

Document 1: JP 2011-013419 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 January 2011 (20.01.2011), examples & US 2011/0003251 A1 & EP 2270596 A2 & CN 101943864 A & KR 10-2011-0002442 A & TW 201116934 A

Document 2: JP 2007-112898 A (JSR Corp.), 10 May 2007 (10.05.2007), example 19 (Family: none)

Document 3: JP 2005-330369 A (JSR Corp.), 02 December 2005 (02.12.2005), examples (Family: none)

Document 4: JP 2005-330367 A (JSR Corp.), 02 December 2005 (02.12.2005), examples (Family: none)

Document 5: JP 2010-266842 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 November 2010 (25.11.2010), examples & US 2010/0159392 A1 & KR 10-2010-0074029 A & TW 201039073 A

(Continued to next extra sheet)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054777

Document 6: JP 2010-249882 A (KYOCERA Chemical Corp.), 04 November 2010 (04.11.2010), examples (Family: none)

Document 7: JP 2002-202606 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 July 2002 (19.07.2002), example 13 (Family: none)

Document 8: JP 2008-058878 A (Fujifilm Corp.), 13 March 2008 (13.03.2008), example 10 (Family: none)

Document 9: JP 2005-106908 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 21 April 2005 (21.04.2005), comparative example 3 (Family: none)

Document 10: JP 2003-195501 A (Fujifilm Arch Co., Ltd.), 09 July 2003 (09.07.2003), example 1 (Family: none)

Document 11: JP 2003-040931 A (Hynix Semiconductor Inc.), 13 February 2003 (13.02.2003), examples & US 2003/0003379 A1 & KR 10-2002-0096257 A

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, C08F212/14(2006.01)i, C08F220/16(2006.01)i, C08F222/40(2006.01)i,
C08F232/08(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, C08F212/14, C08F220/16, C08F222/40, C08F232/08, H01L21/027

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 2011-013419 A（信越化学工業株式会社）2011.01.20, 【実施例】 & US 2011/0003251 A1 & EP 2270596 A2 & CN 101943864 A & KR 10-2011-0002442 A & TW 201116934 A	1, 3, 5, 6 2, 4
X A	JP 2007-112898 A（J S R株式会社）2007.05.10, 実施例 1 9 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 6 2, 4

☒ 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

2 0 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 6 . 2 0 1 4

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）

外川 敬之

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

2 H

3 7 1 8

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 2005-330369 A (J S R株式会社) 2005. 12. 02, 【実施例】 (ファミリーなし)	1, 4-6 2, 3
X A	JP 2005-330367 A (J S R株式会社) 2005. 12. 02, 【実施例】 (ファミリーなし)	1, 4-6 2, 3
X A	JP 2010-266842 A (信越化学工業株式会社) 2010. 11. 25, 【実施例】 & US 2010/0159392 A1 & KR 10-2010-0074029 A & TW 201039073 A	1, 3, 5 2, 4, 6
X A	JP 2010-249882 A (京セラケミカル株式会社) 2010. 11. 04, 【実施例】 (ファミリーなし)	1, 5 2-4, 6
X A	JP 2002-202606 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 07. 19, 実施例 13 (ファミリーなし)	1, 5, 6 2-4
X A	JP 2008-058878 A (富士フイルム株式会社) 2008. 03. 13, 実施例 10 (ファミリーなし)	1, 5 2-4, 6
X A	JP 2005-106908 A (富士写真フイルム株式会社) 2005. 04. 21, 比較例 3 (ファミリーなし)	1, 5 2-4, 6
X A	JP 2003-195501 A (富士フイルムアーチ株式会社) 2003. 07. 09, 実施例 1 (ファミリーなし)	1, 5, 6 2-4
X A	JP 2003-040931 A (株式会社ハイニックスセミコンダクター) 2003. 02. 13, 【実施例】 & US 2003/0003379 A1 & KR 10-2002-0096257 A	1, 5, 6 2-4

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

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

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項 1 - 6

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

文献1には式(i-1)あるいは(i-2)で表される構造単位及び式(p-1)あるいは(p-2)で表される構造単位を有する重合体、感放射線性酸発生体及び有機溶媒を含有する感放射線性樹脂組成物が記載されている。文献2ないし11にも同様の記載がある。したがって、請求項1は、文献1ないし11により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。次に、請求項2に下記の特別な技術的特徴が発見された。そして、請求の範囲は、各々下記の特別な技術的特徴を有する2の発明に区分される。

なお、特別な技術的特徴を有しない請求項1は、発明1に区分する。

(発明1) 請求項1ないし6

請求項1に記載の式(i-1)あるいは(i-2)の説明中の、有機基(a)が式(a')で表されるものである感放射線性樹脂組成物。

特別な技術的特徴を有しない請求項1は、発明1に区分する。

また、請求項3ないし6は、請求項1とまとめて調査を行うことが効率的であるため、発明1に区分する。

(発明2) 請求項7

式(i-1)あるいは(i-2)で表される構造単位及び式(p-1)あるいは(p-2)で表される構造単位を有する重合体。

請求項7に係る発明は、請求項1に係る発明の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。そして、請求項7に係る発明は、特別な技術的特徴に基づいて審査対象とされた発明を審査した結果、実質的に追加的な先行技術調査や判断を必要とすることなく審査を行うことが可能である発明ではない。さらに、請求項7に係る発明は、化学増幅レジスト材料に使用される重合体に限定されていないから、当該発明とまとめて審査を行うことが効率的であるとも言えない。

よって、請求項7を発明1に区分することはできない。

文献1 : JP 2011-013419 A (信越化学工業株式会社) 2011.01.20,

【実施例】

& US 2011/0003251 A1 & EP 2270596 A2 & CN 101943864 A & KR 10-2011-0002442 A & TW 201116934 A

文献2 : JP 2007-112898 A (J S R株式会社) 2007.05.10,

実施例19

(ファミリーなし)

文献3 : JP 2005-330369 A (J S R株式会社) 2005.12.02,

【実施例】

(ファミリーなし)

文献4 : JP 2005-330367 A (J S R株式会社) 2005.12.02,

【実施例】

(ファミリーなし)

文献5 : JP 2010-266842 A (信越化学工業株式会社) 2010.11.25,

【実施例】

& US 2010/0159392 A1 & KR 10-2010-0074029 A & TW 201039073 A

文献6 : JP 2010-249882 A (京セラケミカル株式会社) 2010.11.04,

【実施例】

(ファミリーなし)

文献7 : JP 2002-202606 A (富士写真フイルム株式会社) 2002.07.19,

実施例13

(ファミリーなし)

- 文献 8 : JP 2008-058878 A (富士フイルム株式会社) 2008. 03. 13,
実施例 1 0
(ファミリーなし)
- 文献 9 : JP 2005-106908 A (富士写真フイルム株式会社) 2005. 04. 21,
比較例 3
(ファミリーなし)
- 文献 1 0 : JP 2003-195501 A (富士フイルムアーチ株式会社) 2003. 07. 09,
実施例 1
(ファミリーなし)
- 文献 1 1 : JP 2003-040931 A (株式会社ハイニックスセミコンダクター) 2003. 02. 13,
【実施例】
& US 2003/0003379 A1 & KR 10-2002-0096257 A