

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 11 月 25 日(25.11.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/134477 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 65/10 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
C08F 212/06 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
C08F 220/12 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01)

HARA, Kazuki) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 榑原 宏和(SAKAKIBARA, Hirokazu) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/058214

(22) 国際出願日: 2010 年 5 月 14 日(14.05.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2009-119960 2009 年 5 月 18 日(18.05.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 丸山 研 (MARUYAMA, Ken) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 西野 晃太(NISHINO, Kota) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 笠原 一樹(KASA-

(74) 代理人: 渡邊 一平(WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).

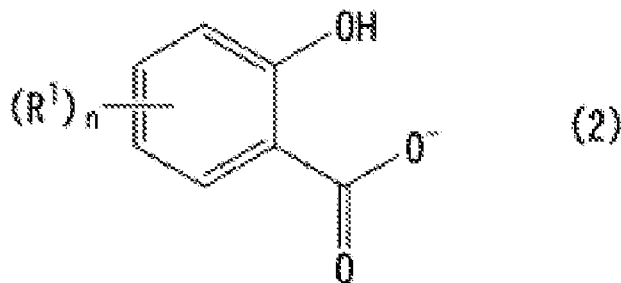
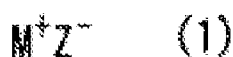
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION AND COMPOUND

(54) 発明の名称: 感放射線性樹脂組成物及び化合物



(57) Abstract: Disclosed is a radiation-sensitive resin composition containing (A) an acid-dissociable group-containing resin and (C) a compound represented by general formula (1). In general formula (1), Z⁻ represents a monovalent anion represented by general formula (2), and M⁺ represents a monovalent onium cation. In general formula (2), R¹ represents a linear or branched alkyl group which has 1 to 12 carbon atoms and is unsubstituted or substituted by a fluorine atom or a linear or branched alkoxy group which has 1 to 12 carbon atoms, and n represents 1 or 2.

(57) 要約: (A) 酸解離性基含有樹脂と、(C) 一般式(1)で表される化合物(一般式(1)中、Z⁻は、一般式(2)で表される一価のアニオンを示す。M⁺は、一価のオニウムカチオンを示す。)と、を含有する感放射線性樹脂組成物である。(一般式(2)中、R¹は、フッ素原子で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、又は炭素数1~12の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基を示す。nは、1又は2を示す。)



WO 2010/134477 A1



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, 添付公開書類:

NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

— 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及び化合物

技術分野

[0001] 本発明は感放射線性樹脂組成物及び化合物に関する。更に詳しくは、K r Fエキシマレーザー、A r Fエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、E U V等の（極）遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線による微細加工に適した化学増幅型レジストとして使用される感放射線性樹脂組成物及びそれに用いる化合物に関する。

背景技術

[0002] 従来、I CやL S I等の半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトリソグラフィを用いたリソグラフィ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、K r Fエキシマレーザー光、更にはA r F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。更に、現在では、エキシマレーザー光以外にも、電子線やX線、或いはE U V光を用いたリソグラフィも開発が進んでいる。

[0003] E U V光を用いたリソグラフィは、次世代若しくは次々世代のパターン形成技術として位置付けられ、高感度、高解像性のポジ型レジストが望まれている。特に、ウェハー処理時間の短縮化のために高感度化は非常に重要な課題である。しかし、E U V用のポジ型レジストにおいては、高感度化を追求しようとする、解像力の低下のみならず、ナノエッジラフネスの悪化が起こるため、これらの特性を同時に満足するレジストの開発が強く望まれている。尚、ナノエッジラフネスとは、レジストのパターンと基板界面のエッジがレジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上から見たときに設計寸法と実際のパターン寸法に生じるずれのことを言う。この設計寸法からのずれがレジストをマスクとす

るエッチング工程により転写され、電気特性を劣化させるため、歩留りを低下させることになる。特に、EUVが適用されようとしている32nm以下の超微細領域では、ナノエッジラフネスは極めて重要な改良課題となっている。高感度と、高解像性、良好なパターン形状及び良好なナノエッジラフネスとはトレードオフの関係にあり、これを如何にして同時に満足させるかが非常に重要である。

[0004] EUV用のポジ型レジストに関しては、これまで主にKrFエキシマレーザー用のレジスト技術が転用されて検討されてきた。例えば、特許文献1には、4-ヒドロキシスチレンと2-メチル-2-アダマンチルアクリレートとの共重合体を含有する感放射線性樹脂組成物が開示されている。また、特許文献2には、光酸発生剤を2種用いる感放射線性樹脂組成物が開示されている。更に、特許文献3には、強酸を発生する光酸発生剤と、弱酸を発生する光酸発生剤を併用する感放射線性樹脂組成物が開示され、特許文献4には、沸点が150℃以上のカルボン酸を発生する化合物と、カルボン酸以外の酸を発生させる化合物とを用いる感放射線性樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2001-166478号公報

特許文献2：特開平5-323590号公報

特許文献3：特開平5-181279号公報

特許文献4：特開平11-125907号公報

発明の概要

[0006] しかしながら、特許文献1～4に開示された感放射線性樹脂組成物を用いても、高感度と、高解像性、良好なパターン形状及び良好なナノエッジラフネスとは同時に満足できないのが現状である。

[0007] 本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その課題とするところは、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV等の（極）遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子

線に有効に感応し、感度に優れ、微細パターンを高精度に且つ安定して形成可能な化学増幅型ポジ型レジスト膜を成膜することができる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

[0008] 本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、特定の構造式で表されるカルボン酸発生剤を含有することによって、上記課題を達成することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち、本発明によれば、以下に示す感放射線性樹脂組成物及び化合物が提供される。

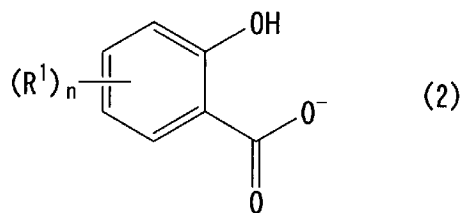
[0010] [1] (A) 酸解離性基含有樹脂（以下、「樹脂（A）」ともいう）と、
(C) 下記一般式（1）で表される化合物（以下、「カルボン酸発生剤（C）」ともいう）と、を含有する感放射線性樹脂組成物。

[0011] [化1]



（前記一般式（1）中、 Z^- は、下記一般式（2）で表される一価のアニオンを示す。 M^+ は、一価のオニウムカチオンを示す。）

[0012] [化2]



（前記一般式（2）中、 R^1 は、フッ素原子で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、又は炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基を示す。 n は、1又は2を示す。）

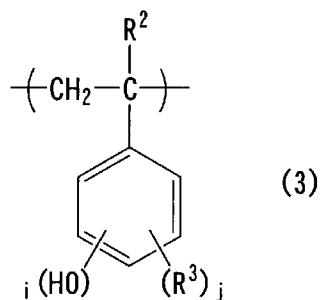
[0013] [2] (B) 放射線の照射により pK_a が2以下の酸を発生する感放射線性酸発生剤（以下、「酸発生剤（B）」ともいう）を更に含有する前記 [1] に記載の感放射線性樹脂組成物。

[0014] [3] 前記 (B) 感放射線性酸発生剤が、放射線の照射によりスルホン酸

を発生するスルホン酸発生剤である前記〔２〕に記載の感放射線性樹脂組成物。

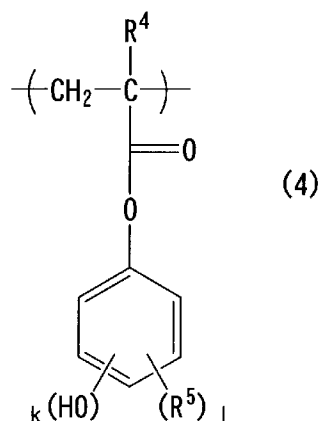
[0015] 〔４〕前記（Ａ）酸解離性基含有樹脂が、下記一般式（３）で表される繰り返し単位（以下、「繰り返し単位（２）」ともいう）、下記一般式（４）で表される繰り返し単位（以下、「繰り返し単位（３）」ともいう）、及び下記一般式（５）で表される繰り返し単位（以下、「繰り返し単位（４）」ともいう）からなる群より選択される少なくとも一の繰り返し単位を有するものである前記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の感放射線性樹脂組成物。

[0016] [化3]



（前記一般式（３）中、 R^2 は、水素原子又はメチル基を示す。 R^3 は、水素原子、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を示す。 i は、０～３の整数を示す。 j は、０～３の整数を示す。）

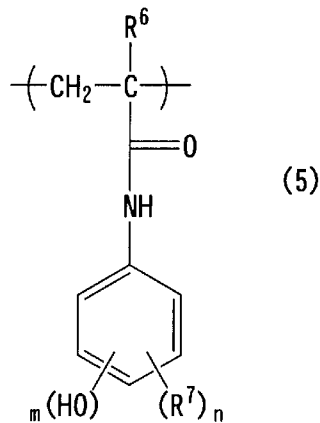
[0017] [化4]



（前記一般式（４）中、 R^4 は、水素原子又はメチル基を示す。 R^5 は、水

素原子、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を示す。k は、1 ～ 3 の整数を示す。l は、0 ～ 3 の整数を示す。)

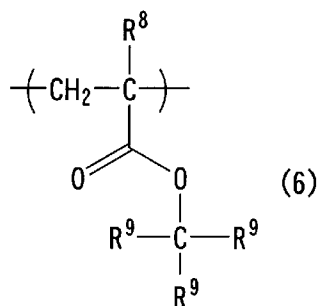
[0018] [化5]



(前記一般式 (5) 中、R⁶ は、水素原子又はメチル基を示す。R⁷ は、水素原子、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を示す。m は、1 ～ 3 の整数を示す。n は、0 ～ 3 の整数を示す。)

[0019] [5] 前記 (A) 酸解離性基含有樹脂が、下記一般式 (6) で表される繰り返し単位を有するものである前記 [1] ～ [4] のいずれかに記載の感放射線性樹脂組成物。

[0020] [化6]

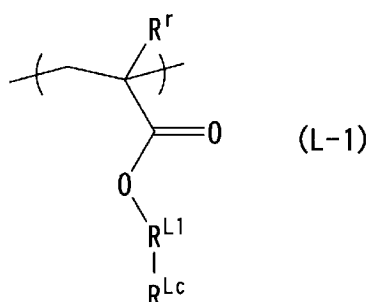


(前記一般式 (6) 中、R⁸ は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又はヒドロキシメチル基を示す。複数の R⁹ は、相互に独立に、炭素数 4 ～ 20 の一価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体、又は炭素数 1 ～ 4 の

直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか2つの R^9 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に二価の脂環式炭化水素基又はその誘導体を形成していてもよい。）

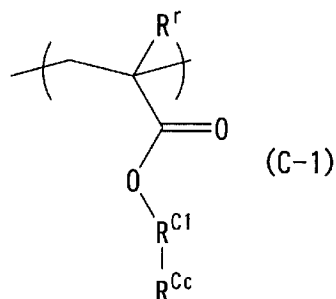
[0021] [6] 前記(A) 酸解離性基含有樹脂が、下記一般式(L-1)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(L)」ともいう)及び下記一般式(C-1)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(C)」ともいう)の少なくともいずれかを更に有するものである前記[5]に記載の感放射線性樹脂組成物。

[0022] [化7]



(前記一般式(L-1)中、 R^r は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^{L1} は、単結合又は2価の連結基を示す。 R^{Lc} は、ラクトン構造を有する1価の有機基を示す。)

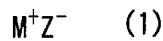
[0023] [化8]



(前記一般式(C-1)中、 R^r は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^{C1} は、単結合又は2価の連結基を示す。 R^{Cc} は、環状カーボネート構造を有する1価の有機基を示す。)

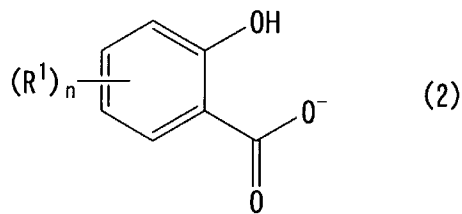
[0024] [7] 下記一般式(1)で表される化合物。

[0025] [化9]



(前記一般式 (1) 中、 Z^- は、下記一般式 (2) で表される一価のアニオンを示す。 M^+ は、一価のオニウムカチオンを示す。)

[0026] [化10]



(前記一般式 (2) 中、 R^1 は、フッ素原子で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、又は炭素数 1 ~ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基を示す。 n は、1 又は 2 を示す。)

[0027] 本発明の感放射線性樹脂組成物は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV等の(極)遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線に有効に感応し、ナノエッジラフネス、感度及び解像度に優れ、微細パターンを高精度に且つ安定して形成可能な化学増幅型ポジ型レジスト膜を成膜することができるといった効果を奏するものである。

[0028] また、本発明の化合物は、本発明の感放射線性樹脂組成物に好適に用いることができるという効果を奏するものである。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]ラインパターンを上方から見た際の模式的な平面図である。

[図2]ラインパターン形状の模式的な断面図である。

発明を実施するための形態

[0030] 以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施の形態に対し適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に含まれることが理解されるべきである。

[0031] I. 感放射線性樹脂組成物：

本発明の感放射線性樹脂組成物は、樹脂（A）と、カルボン酸発生剤（C）と、を含有するものであり、酸発生剤（B）と、を更に含有するものであることが好ましい。

[0032] 1. （A）酸解離性基含有樹脂：

樹脂（A）は、酸解離性基を有する繰返し単位を有し、通常、アルカリ不溶性又はアルカリ難溶性であり、酸の作用によりアルカリ易溶性となる樹脂である。尚、ここでいう「アルカリ不溶性又はアルカリ難溶性」とは、樹脂（A）を含有する感放射線性樹脂組成物を用いて形成したレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、レジスト被膜の代わりに樹脂（A）のみを用いた膜厚100nmの被膜を現像した場合に、被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質をいう。

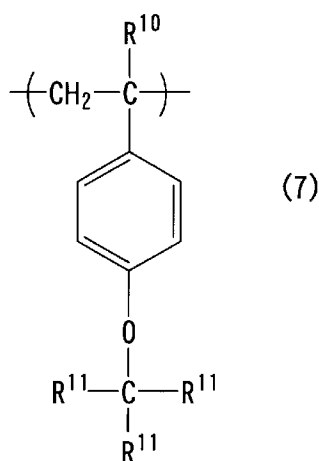
[0033] 感放射線性樹脂組成物が、このような樹脂（A）を含有するため、感度に優れるものとなる。このため、感放射線性樹脂組成物は、リソグラフィープロセスにおいて、電子線又は極紫外線に有効に感応し、低ラフネスであり、感度及び解像度に優れ、微細パターンを高精度に且つ安定して形成することができる化学増幅型ポジ型レジスト膜を成膜可能である。

[0034] （1）構成成分：

樹脂（A）は、前記一般式（6）で表される繰返し単位、及び一般式（7）で表される繰返し単位のうちの少なくとも一の繰返し単位（以下、「繰返し単位（1）」ともいう）を有することが好ましい。

[0035]

[化11]



(一般式(7)中、 R^{10} 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を示す。複数の R^{11} は、相互に独立に、炭素数4～20の一価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体、又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか2つの R^{11} が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に二価の脂環式炭化水素基又はその誘導体を形成していてもよい。)

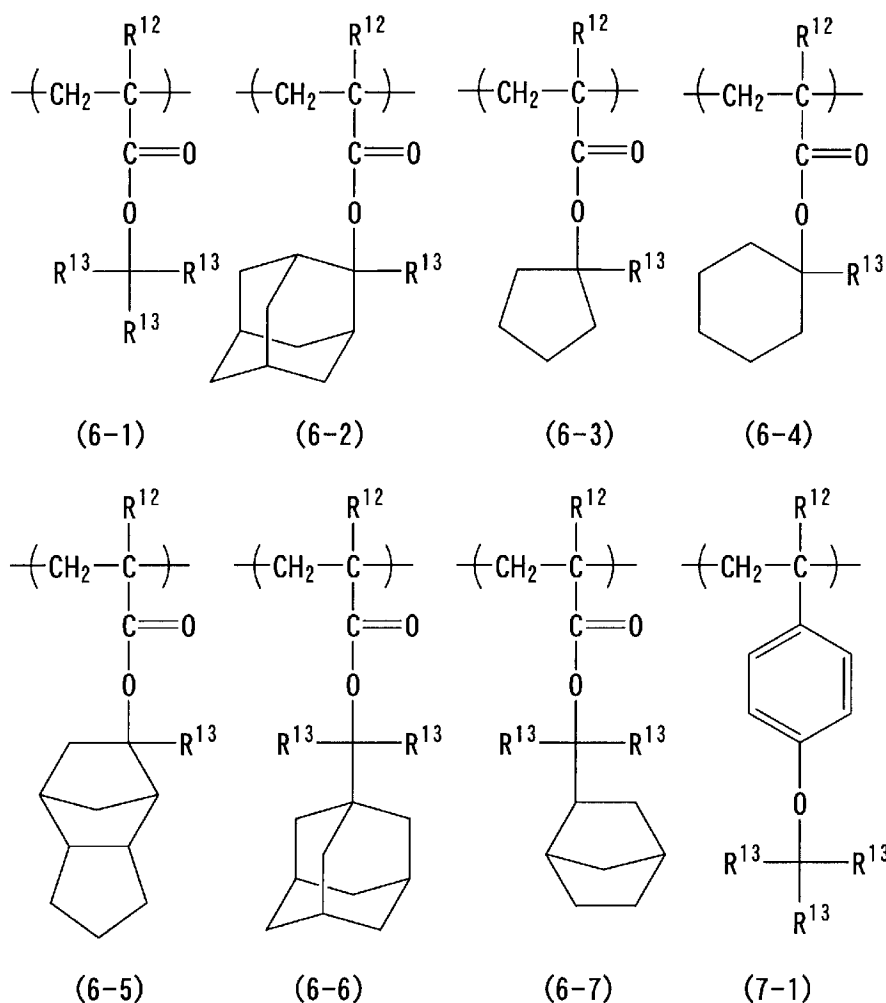
[0036] 前記一般式(6)中、 R^9 として表される基のうち、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等がある。また、炭素数4～20の一価の脂環式炭化水素基としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基；これらの脂環族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基の1種以上で置換した基等がある。更に、いずれか2つの R^9 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に形成される二価の脂環式炭化水素基又はその誘導体としては、例えば、

ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン、シクロペンタン、シクロヘキサンに由来する脂環族環からなる基や、これらの脂環族環からなる基を前記アルキル基で置換した基等がある。

[0037] 一般式（７）中、 R^{11} として表される基の具体例としては、一般式（６）中、 R^9 として表される基と同様のことがいえる。

[0038] 繰り返し単位（１）の中でも、一般式（６－１）～（６－７）で表される繰り返し単位、及び一般式（７－１）で表される繰り返し単位が好ましく、一般式（６－２）～（６－４）で表される繰り返し単位が特に好ましい。

[0039] [化12]



（一般式（６－１）～（６－７）及び（７－１）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を示す。 R^{13} は、相互に独立に、炭素数１～４の直鎖状又は分岐状のアルキル基を示す。）

[0040] なお、樹脂（A）は、繰返し単位（1）を1種のみ有しても良く、2種以上有しても良い。

[0041] 樹脂（A）は、繰返し単位（1）のみにより構成されていても良いが、繰返し単位（1）以外に、前記繰返し単位（2）、前記繰返し単位（3）、及び前記繰返し単位（4）からなる群より選択される少なくとも一の繰返し単位を有することが更に好ましい。

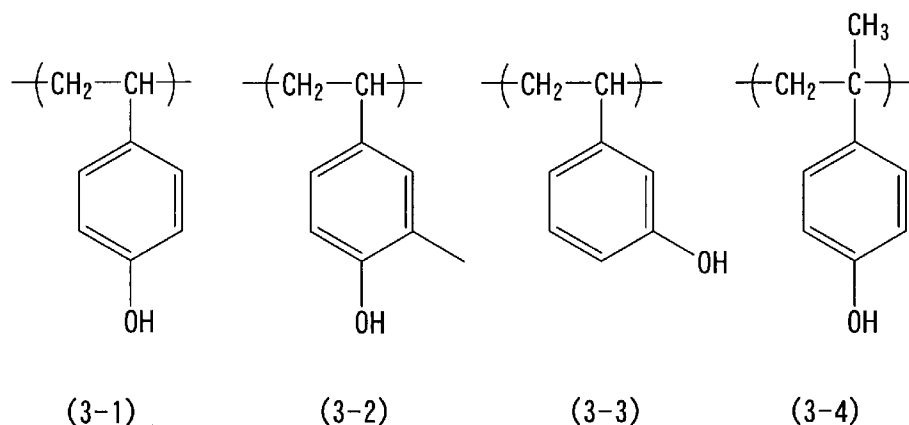
[0042] 繰返し単位（2）として、前記一般式（3）が挙げられ、該式中、 R^3 として表される基のうち、炭素数1～12の直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等がある。また、炭素数1～12の直鎖状又は分岐状のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等がある。これらの中でも、 R^3 として表される基は、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基が好ましい。

[0043] 一般式（3）中、*i*は、0～3の整数であり、1又は2であることがより好ましい。また、*j*は、0～3の整数であり、0～2の整数であることがより好ましい。

[0044] 前記一般式（3）で表される繰返し単位（2）の具体例としては、式（3-1）～（3-4）で表される繰返し単位等を挙げることができる。なお、樹脂（A）が繰返し単位（2）を有する場合、樹脂（A）は、繰返し単位（2）を1種のみ有しても良く、2種以上有しても良い。

[0045]

[化13]



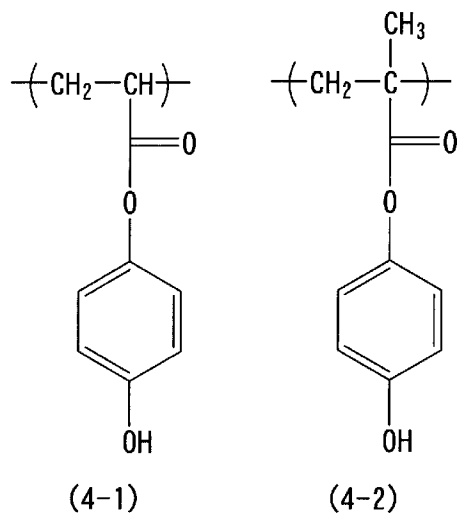
[0046] 繰り返し単位 (3) として、前記一般式 (4) が挙げられ、該式中、 R^5 として表される基のうち、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状又は分岐状のアルキル基及び炭素数 1 ~ 12 の直鎖状又は分岐状のアルコキシ基の具体例としては、一般式 (3) 中、 R^3 として表される基と同様のことがいえる。

[0047] 一般式 (4) 中、 k は、1 ~ 3 の整数であり、1 又は 2 であることがより好ましい。また、 l は、0 ~ 3 の整数であり、0 又は 1 であることがより好ましい。

[0048] 繰り返し単位 (3) の具体例としては、式 (4-1) 及び (4-2) で表される繰り返し単位等を挙げることができる。なお、樹脂 (A) が繰り返し単位 (3) を有する場合、樹脂 (A) は、繰り返し単位 (3) を 1 種のみ有しても良く、2 種以上有しても良い。

[0049]

[化14]



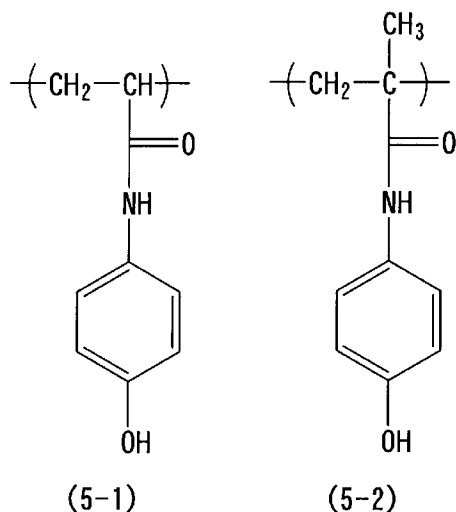
[0050] 繰返し単位（４）として、前記一般式（５）が挙げられ、該式中、 R^7 として表される基のうち、炭素数１～１２の直鎖状又は分岐状のアルキル基及び炭素数１～１２の直鎖状又は分岐状のアルコキシ基の具体例としては、一般式（３）中、 R^3 として表される基と同様のことがいえる。

[0051] 一般式（５）中、 m は、１～３の整数であり、１又は２であることがより好ましい。また、 n は、０～３の整数であり、０又は１であることがより好ましい。

[0052] 繰返し単位（４）の具体例としては、式（５－１）及び（５－２）で表される繰返し単位等を挙げることができる。なお、樹脂（Ａ）が繰返し単位（４）を有する場合、樹脂（Ａ）は、繰返し単位（４）を１種のみ有しても良く、２種以上有しても良い。

[0053]

[化15]



[0054] 式(3-1)～(3-3)で表される繰り返し単位を有する重合体は、対応するヒドロキシスチレン誘導体を単量体として用いて重合することにより得ることができる。更には、加水分解することにより、ヒドロキシスチレン誘導体を得られる化合物を単量体として用いて重合することにより得ることもできる。式(3-1)～(3-3)で表される繰り返し単位を有する重合体を得るために用いられる単量体としては、p-アセトキシスチレン、p-(1-エトキシエトキシ)スチレン等が好ましい。これらの単量体を用いた場合には、重合した後、側鎖を加水分解することにより、式(3-1)～(3-3)で表される繰り返し単位を有する重合体を得られる。

[0055] また、式(3-4)、(4-1)、(4-2)、(5-1)、及び(5-2)で表される繰り返し単位を有する重合体は、対応する単量体を用いて重合することにより得ることができる。式(3-4)、(4-1)、(4-2)、(5-1)、及び(5-2)で表される繰り返し単位を有する重合体を得るために用いられる単量体としては、p-イソプロペニルフェノール、4-ヒドロキシフェニルアクリレート、4-ヒドロキシフェニルメタクリレート、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド等が好ましい。

[0056] 樹脂(A)は、非酸解離性化合物に由来する繰り返し単位(以下、「繰り

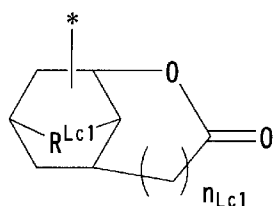
返し単位（５）」ともいう）を有していても良い。

[0057] 繰り返し単位（５）としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、イソボロニルアクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、及びテトラシクロドデセニル（メタ）アクリレート等から得られる繰り返し単位や、前記繰り返し単位（L）及び前記繰り返し単位（C）等がある。これらの中でも、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、トリシクロデカニルアクリレート等から誘導される繰り返し単位、繰り返し単位（L）、又は繰り返し単位（C）が好ましい。なお、樹脂（A）が繰り返し単位（５）を有する場合、樹脂（A）は、繰り返し単位（５）を１種のみ有しても良く、２種以上有しても良い。また、ここでいう「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート」又は「メタクリレート」を意味する。

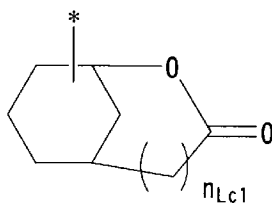
[0058] 前記一般式（L-1）中、 R^{Lc} として表されるラクトン構造を有する１価の有機基の具体例としては、下記一般式（Lc-1）～（Lc-6）で表される基を挙げることができる。

[0059]

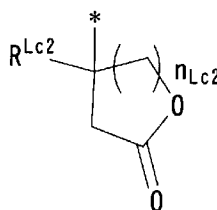
[化16]



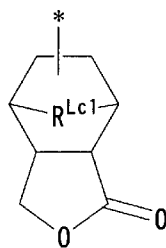
(Lc-1)



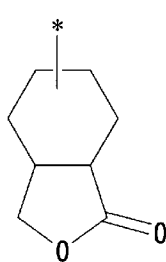
(Lc-2)



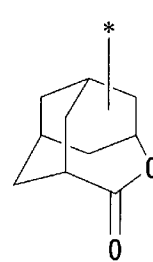
(Lc-3)



(Lc-4)



(Lc-5)

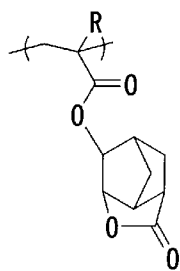


(Lc-6)

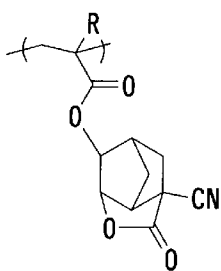
(一般式 (Lc-1) 及び (Lc-4) 中、 R^{Lc1} は、酸素原子又はメチレン基を示す。一般式 (Lc-3) 中、 R^{Lc2} は、水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル基を示す。一般式 (Lc-1) 及び (Lc-2) 中、 n_{Lc1} は、0 又は 1 である。一般式 (Lc-3) 中、 n_{Lc2} は 0~3 の整数である。一般式 (Lc-1) ~ (Lc-6) 中、「*」は一般式 (L-1) 中の R^{L1} に結合する結合手を示す。なお、一般式 (Lc-1) ~ (Lc-6) で表される基は置換基を有していてもよい。)

[0060] 繰り返し単位 (L) の具体例としては、特開 2007-304537 号公報の段落 0054~0057 に記載の繰り返し単位、特開 2008-088343 号公報の段落 0086~0087 に記載の繰り返し単位、下記一般式 (L-1a) ~ (L-1l) で表される繰り返し単位を挙げることができる。なお、下記一般式 (L-1a) ~ (L-1l) 中、R は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。

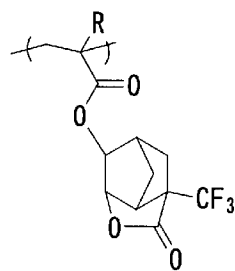
[化17]



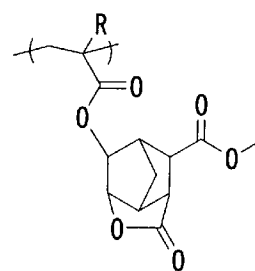
(L-1a)



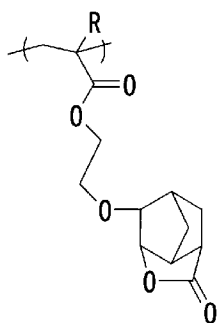
(L-1b)



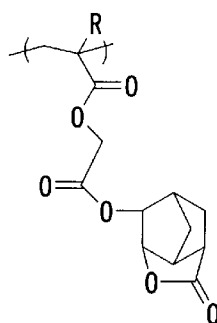
(L-1c)



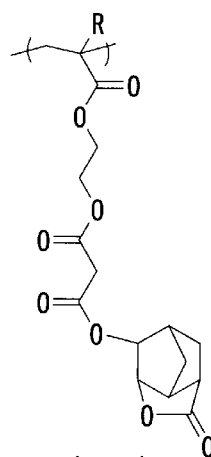
(L-1d)



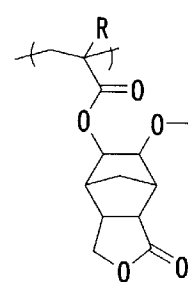
(L-1e)



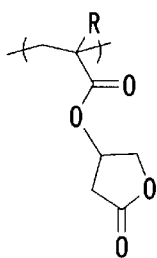
(L-1f)



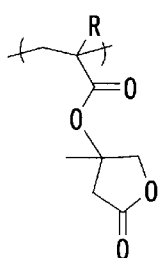
(L-1g)



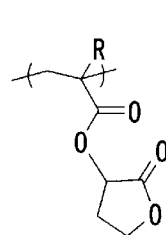
(L-1h)



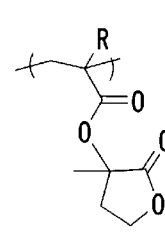
(L-1i)



(L-1j)



(L-1k)

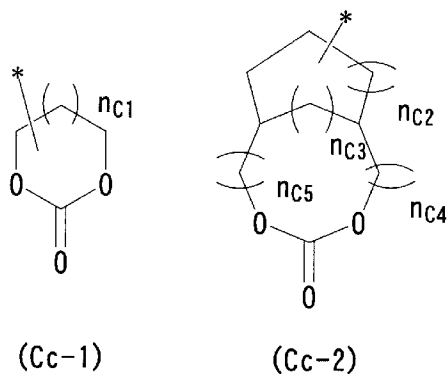


(L-1l)

[0061] 前記一般式 (C-1) 中、R^oとして表される環状カーボネート構造を有する1価の有機基として、例えば、下記一般式 (Cc-1) 又は (Cc-2) で表される基がある。

[0062]

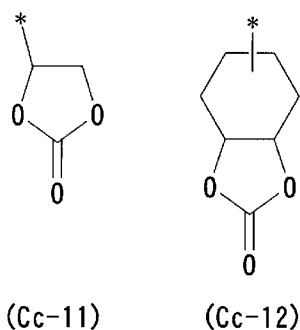
[化18]



(一般式 (Cc-1) 中、 n_{C1} は、0～2 の整数を示す。一般式 (Cc-2) 中、 $n_{C2} \sim n_{C5}$ は、相互に独立に、0～2 の整数を示す。一般式 (Cc-1) 及び一般式 (Cc-2) 中、「*」は、一般式 (C-1) 中の R^{C1} に結合する結合手を示す。また、一般式 (Cc-1) ～ (Cc-2) で表される基は置換基を有していてもよい。)

[0063] 前記一般式 (Cc-1) 又は (Cc-2) で表される基の具体例としては、下記式 (Cc-11) 又は (Cc-21) で表される基を挙げることができる。なお、式 (Cc-11) 及び式 (Cc-21) 中、「*」は、一般式 (C-1) 中の R^{C1} に結合する結合手を示す。

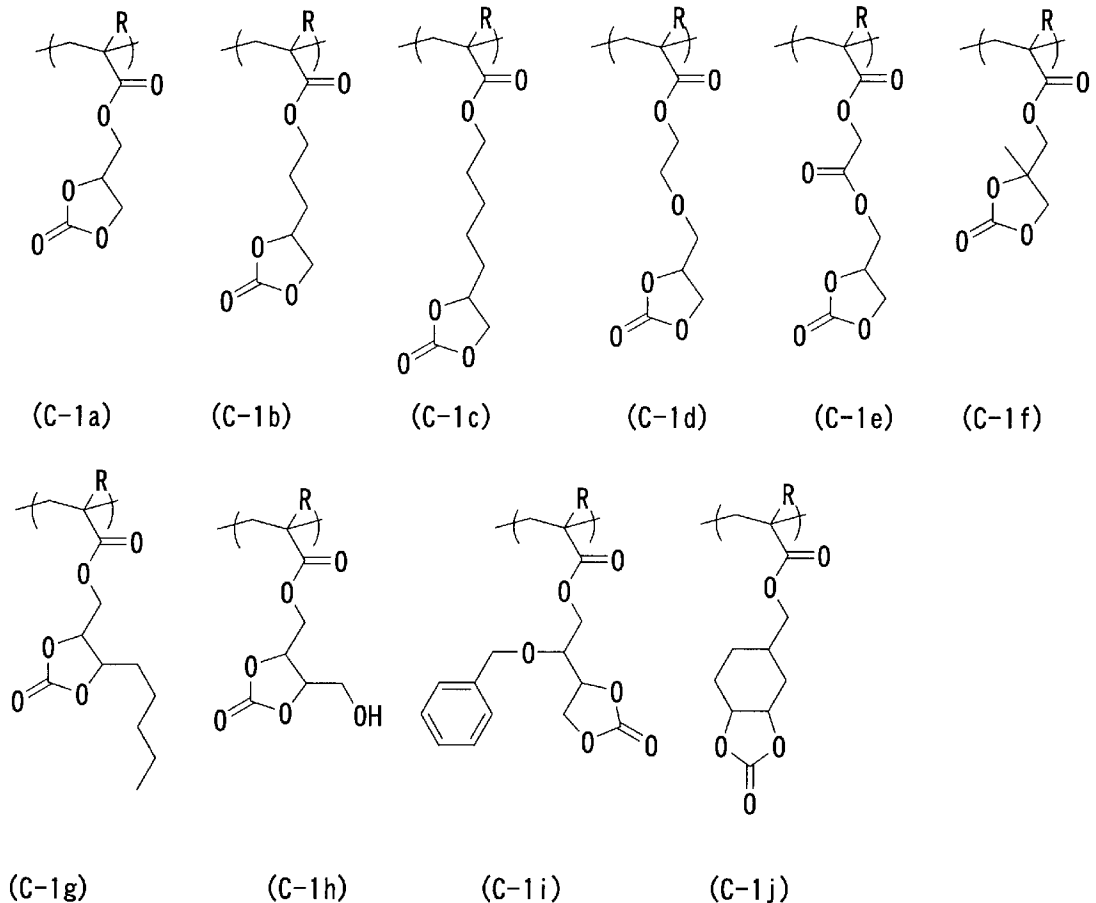
[化19]



[0064] 繰り返し単位 (C) のうち、式 (Cc-11) 又は (Cc-21) で表される基を有するものの具体例としては、下記一般式 (C-1a) ～ (C-1j) で表される繰り返し単位を挙げることができる。なお、下記一般式 (C-1a) ～ (C-1j) 中、R は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロ

メチル基を示す。

[0065] [化20]



[0066] 樹脂（Ａ）中、繰り返し単位（１）の含有率は、樹脂（Ａ）における全繰り返し単位の合計を１００ｍｏｌ％とした場合に、１ｍｏｌ％以上であることが好ましく、２０～７０ｍｏｌ％であることがより好ましく、２０～６０ｍｏｌ％であることが更に好ましい。繰り返し単位（１）の含有率が１ｍｏｌ％以上であると、ナノエッジラフネスに優れるものとすることができる。

[0067] また、樹脂（Ａ）中、繰り返し単位（２）～（４）の含有率の合計は、樹脂（Ａ）における全繰り返し単位の合計を１００ｍｏｌ％とした場合に、１～９５ｍｏｌ％であることが好ましく、１０～９５ｍｏｌ％であることがより好ましく、４０～８０ｍｏｌ％であることが更に好ましい。繰り返し単位（２）～（４）の含有率の合計が９５ｍｏｌ％超であると、ナノエッジラフネスが悪化する場合がある。

[0068] 更に、樹脂（Ａ）中、繰り返し単位（１）～（４）の含有率の合計は、樹脂（Ａ）における全繰り返し単位の合計を１００ｍｏｌ％とした場合に、１０ｍｏｌ％以上であることが好ましく、４０～１００ｍｏｌ％であることがより好ましく、５０～１００ｍｏｌ％であることが更に好ましい。繰り返し単位（１）～（４）の含有率の合計が１０ｍｏｌ％以上であると、ナノエッジラフネスに優れるものとすることができる。

[0069] また、樹脂（Ａ）中、繰り返し単位（５）の含有率は、樹脂（Ａ）における全繰り返し単位の合計を１００ｍｏｌ％とした場合に、通常、６０ｍｏｌ％以下であり、５０ｍｏｌ％以下であることが好ましい。繰り返し単位（５）の含有率が６０ｍｏｌ％以下であると、解像性能とナノエッジラフネスとの性能バランスに優れるものとすることができる。

[0070] （２）調製方法：

樹脂（Ａ）の調製方法は特に限定されないが、例えば、公知のラジカル重合又はアニオン重合により行うことができる。また、繰り返し単位（２）～（４）における側鎖のヒドロキシステレン単位は、重合反応終了後、有機溶媒中で塩基又は酸の存在下でアセトキシ基等の加水分解を行なうことにより得ることもできる。

[0071] ラジカル重合は、例えば、窒素雰囲気下、適当な有機溶媒中で、ラジカル重合開始剤の存在下において、繰り返し単位（１）を与える単量体等の必要な単量体を攪拌し、加熱することにより実施することができる。

[0072] ラジカル重合開始剤としては、例えば、２，２′－アゾビスイソブチロニトリル、ジメチルー２，２′－アゾビスイソブチレート、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－（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２′－アゾビスメチルブチロニトリル、２，２′－アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、シアノメチルエチルアゾホルムアミド、２，２′－アゾビス（２，４－ジメチルプロピオン酸メチル）、２，２′－アゾビスシアノバレリック酸等のアゾ化合物；過酸化ベンゾイル、ラウロイルペルオキシド、１，１′－ビス－（ｔ－

ブチルペルオキシ) シクロヘキサン、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物; 過酸化水素等がある。なお、この重合の際には、必要に応じて、2, 2, 6, 6-テトラメチルー1-ピペリジニルオキシ、沃素、メルカプタン、スチレンダイマー等の重合助剤を添加することもできる。

[0073] ラジカル重合における反応温度は特に限定されず、ラジカル重合開始剤の種類等により適宜選定される(例えば、50~200℃)。特に、アゾ系開始剤やパーオキサイド系開始剤を用いる場合には、ラジカル重合開始剤の半減期が10分~30時間程度になる温度が好ましく、ラジカル重合開始剤の半減期が30分~10時間程度になる温度がより好ましい。また、反応時間は、ラジカル重合開始剤の種類や反応温度により異なるが、ラジカル重合開始剤が50%以上消費される反応時間が望ましく、通常、0.5~24時間程度である。

[0074] また、アニオン重合は、例えば、窒素雰囲気下、適当な有機溶媒中で、アニオン重合開始剤の存在下において、繰り返し単位(1)等の必要な単量体を攪拌し、所定の温度で維持することにより実施することができる。

[0075] アニオン重合開始剤としては、例えば、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、エチルリチウム、エチルナトリウム、1, 1-ジフェニルヘキシルリチウム、1, 1-ジフェニルー3-メチルペンチルリチウム等の有機アルカリ金属がある。

[0076] アニオン重合における反応温度は特に限定されず、アニオン重合開始剤の種類等により適宜選定される。特に、アルキルリチウムをアニオン重合開始剤として用いる場合には、-100~50℃であることが好ましく、-78~30℃であることがより好ましい。また、反応時間は、アニオン重合開始剤の種類や反応温度により異なるが、アニオン重合開始剤が50%以上消費される反応時間が望ましく、通常、0.5~24時間程度である。

[0077] なお、樹脂(A)の調製においては、重合開始剤を用いずに、加熱により重合反応を行なうことや、カチオン重合を行なうことも可能である。

[0078] 樹脂（Ａ）の側鎖を加水分解することでヒドロキシスチレン単位を導入する場合、加水分解の反応に用いられる酸としては、例えば、ｐ－トルエンスルホン酸及びその水和物、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、マロン酸、蓚酸、１，１，１－トリフルオロ酢酸等の有機酸；硫酸、塩酸、リン酸、臭化水素酸等の無機酸；ピリジニウムｐ－トルエンスルホネート、アンモニウムｐ－トルエンスルホネート、４－メチルピリジニウムｐ－トルエンスルホネート等の塩等がある。また、塩基としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基；トリエチルアミン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ピペリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の有機塩基等がある。

[0079] また、重合や加水分解に用いられる有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）等のエーテル類；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類；ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；クロロホルム、ブromoホルム、塩化メチレン、臭化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化アルキル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、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メチルエーテルアセテート、セロソルブ類等のエステル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホロアミド等の非プロトン性極性溶剤類等がある。これらの中でも、アセトン、メチルアミルケトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、プロパノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、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メチルエーテルアセテート等が好ましい。

[0080] （３）物性：

樹脂（Ａ）の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（以下、「 M_w 」ともいう）は、３０００～１０００００であることが好ましく、３０００～４００００であ

ることがより好ましく、3000～25000であることが更に好ましい。
また、樹脂（A）のM_wと、GPCで測定したポリスチレン換算の数平均分子量（以下、「M_n」ともいう）との比（M_w/M_n）は、通常、1～5であり、1～3であることが好ましく、1～2.5であることが更に好ましい。

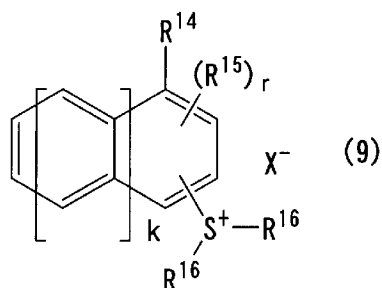
[0081] 2. （B）感放射線性酸発生剤：

酸発生剤（B）は、リソグラフィプロセスにおいて、感放射線性樹脂組成物を用いて形成したレジスト被膜に電子線や放射線等を照射することによって、レジスト被膜内でpK_aが2以下の酸を発生するものである。また、放射線の照射により発生する酸のpK_aは、0以下であることが好ましい。なお、放射線の照射により発生する酸のpK_aの下限値は特に限定されるものではないが、通常、-15以上である。

[0082] 放射線の照射により発生するpK_aが2以下の酸は、感放射線性樹脂組成物に含有される樹脂（A）中に存在する酸解離性基を解離して（保護基を脱離して）、樹脂（A）をアルカリ可溶性にする。その結果、例えば、レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンが形成される。このような酸発生剤（B）としては、放射線の照射によりスルホン酸を発生するスルホン酸発生剤であることが好ましい。

[0083] 酸発生剤（B）としては、前記作用を有するものである限り特に制限はないが、例えば、一般式（9）で表されるスルホン酸発生剤等がある。

[0084] [化21]



（一般式（9）中、R¹⁴は、水素原子、フッ素原子、水酸基、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状若しくは

は分岐状のアルコキシ基、又は炭素数 2 ～ 11 の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシカルボニル基を示す。また、 R^{15} は、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基、又は炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキルスルホニル基を示す。更に、 R^{16} は、相互に独立に、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換されていても良いフェニル基、又は置換されていても良いナフチル基を示す。但し、2 つの R^{16} が互いに結合して置換されていても良い炭素数 2 ～ 10 の 2 価の基を形成していてもよい。また、 k は、0 ～ 2 の整数を示す。 r は、0 ～ 10 の整数を示す。更に、 X^- は、一般式 (10) : $R^{17}C_nF_{2n}SO_3^-$ 、又は一般式 (11) : $R^{18}SO_3^-$ (一般式 (10) 及び (11) 中、 R^{17} 及び R^{18} は、フッ素原子又は置換されていても良い炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基又は炭素数 3 ～ 20 の脂環式炭化水素基を示す。また、一般式 (10) 中、 n は、1 ～ 10 の整数を示す。) で表されるアニオンを示す。)

[0085] 一般式 (9) 中、 R^{14} として表される基のうち、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基等がある。これらの中でも、メチル基、エチル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基が好ましい。なお、 R^{15} 及び R^{16} として表される基のうち、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキル基の具体例としても同様のものを例示することができる。

[0086] また、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状又は分岐状のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、 t -ブトキシ基等がある。これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 n -ブトキシ基が好ましい。なお、 R^{15} として表される基のうち、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状又は分岐状のアルコキシ基の具体例としても同様のものを例示することができる。

- [0087] 更に、炭素数 2 ～ 11 の直鎖状又は分岐状のアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基等がある。これらの中でも、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基が好ましい。
- [0088] また、 R^{15} として表される基のうち、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキルスルホニル基としては、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、*n*-プロピルスルホニル基、*n*-ブチルスルホニル基、*tert*-ブチルスルホニル基、シクロペンチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基等がある。これらの中でも、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、*n*-プロピルスルホニル基、*n*-ブチルスルホニル基、シクロペンチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基が好ましい。
- [0089] 更に、*r* は、0 ～ 10 の整数であるが、0 ～ 2 の整数であることが好ましい。
- [0090] また、 R^{16} として表される基のうち、置換されていても良いフェニル基としては、例えば、フェニル基、4-エチルフェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-フルオロフェニル基等のフェニル基、又は炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基で置換されたフェニル基；これらのフェニル基又はアルキル置換フェニル基を、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基等の少なくとも 1 種の基で 1 個以上置換した基等がある。
- [0091] フェニル基又はアルキル置換フェニル基に対する置換基のうち、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*t*-ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐状、又は環状のアルコキシ基等がある。
- [0092] また、アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、エト

キシメチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-エトキシエチル基等の炭素数2～21の直鎖状、分岐状、又は環状のアルコキシアルキル基等がある。

[0093] 更に、アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数2～21の直鎖状、分岐状、又は環状のアルコキシカルボニル基等がある。

[0094] また、アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、n-プロポキシカルボニルオキシ基、i-プロポキシカルボニルオキシ基、n-ブトキシカルボニルオキシ基、t-ブトキシカルボニルオキシ基、シクロペンチルオキシカルボニルオキシ基、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ等の炭素数2～21の直鎖状、分岐状、又は環状のアルコキシカルボニルオキシ基等がある。

[0095] 置換されていても良いフェニル基の中でも、フェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-t-ブチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-t-ブトキシフェニル基が好ましい。

[0096] R^{16} として表される基のうち、置換されていても良いナフチル基としては、例えば、1-ナフチル基、2-メチル-1-ナフチル基、3-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、5-メチル-1-ナフチル基、6-メチル-1-ナフチル基、7-メチル-1-ナフチル基、8-メチル-1-ナフチル基、2,3-ジメチル-1-ナフチル基、2,4-ジメチル-1-ナフチル基、2,5-ジメチル-1-ナフチル基、2,6-ジメチル-1-ナフチル基、2,7-ジメチル-1-ナフチル基、2,8-ジメチル-1-ナフチル基、3,4-ジメチル-1-ナフチル基、3,5-ジメチル-1-ナフチル基、3,6-ジメチル-1-ナフチル基、3,7-ジメチル

ー1-ナフチル基、3, 8-ジメチルー1-ナフチル基、4, 5-ジメチルー1-ナフチル基、5, 8-ジメチルー1-ナフチル基、4-エチルー1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-メチルー2-ナフチル基、3-メチルー2-ナフチル基、4-メチルー2-ナフチル基等のナフチル基、又は炭素数1~10の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基で置換されたナフチル基；これらのナフチル基又はアルキル置換ナフチル基を、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等の少なくとも1種の基で1個以上置換した基等がある。

[0097] ナフチル基又はアルキル置換ナフチル基を置換する置換基の具体例としては、フェニル基又はアルキル置換フェニル基に対する置換基として例示したものと同様の置換基を例示することができる。

[0098] 置換されていても良いナフチル基の中でも、1-ナフチル基、1-(4-メトキシナフチル)基、1-(4-エトキシナフチル)基、1-(4-n-プロポキシナフチル)基、1-(4-n-ブトキシナフチル)基、2-(7-メトキシナフチル)基、2-(7-エトキシナフチル)基、2-(7-n-プロポキシナフチル)基、2-(7-n-ブトキシナフチル)基が好ましい。

[0099] 2つの R^{16} が互いに結合して形成された、置換されていても良い炭素数2~10の二価の基としては、一般式(9)で表される化合物中の硫黄カチオンと共に、5員環又は6員環を形成する基が好ましく、5員環(即ち、テトラヒドロチオフェン環)を形成する基が更に好ましい。

[0100] 炭素数2~10の二価の基の置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等がある。

[0101] R^{16} として表される基は、これらの中でも、メチル基、エチル基、フェニル基、4-メトキシフェニル基、1-ナフチル基、2つの R^{16} が互いに結合して硫黄カチオンと共にテトラヒドロチオフェン環構造を形成する二価の基

であることが好ましい。

[0102] X^- が、一般式 (10) : $R^{17}C_nF_{2n}SO_3^-$ で表されるアニオンである場合、このうち「 $-C_nF_{2n}-$ 」は、炭素数 n のパーフルオロアルキレン基であるが、この基は直鎖状であっても良く、分岐状であっても良い。ここで、 n は、1、2、4又は8であることが好ましい。

[0103] R^{17} として表される基のうち、置換されていても良い炭素数1～12の炭化水素基としては、炭素数1～12のアルキル基、シクロアルキル基、有橋脂環式炭化水素基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-エチルヘキシル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、ノルボルニル基、ノルボルニルメチル基、ヒドロキシノルボルニル基、アダマンチル基が好ましい。なお、一般式 (11) 中の、 R^{18} として表される基のうち、置換されていても良い炭素数1～12の炭化水素基の具体例としても同様のものを例示することができる。

[0104] X^- として表されるアニオンとしては、トリフルオロメタンスルホネートアニオン、パーフルオロ- n -ブタンスルホネートアニオン、パーフルオロ- n -オクタンスルホネートアニオン、2-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネートアニオン、2-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-イル-1, 1-ジフルオロエタンスルホネートアニオンが好ましい。

[0105] また、一般式 (9) で表される化合物の具体例としては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ-*tert*-ブチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニル-ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニル-ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4- n -ブトキシナフチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、

- [0106] トリフェニルスルホニウムパーフルオロー n -ブタンスルホネート、トリ-*t e r t*-ブチルフェニルスルホニウムパーフルオロー n -ブタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロー n -ブタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロー n -ブタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー n -ブタンスルホネート、1-(4- n -ブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー n -ブタンスルホネート、
- [0107] トリフェニルスルホニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、トリ-*t e r t*-ブチルフェニルスルホニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、1-(4- n -ブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、
- [0108] トリフェニルスルホニウム2-(ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2'-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリ-*t e r t*-ブチルフェニルスルホニウム2-(ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2'-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム2-(ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2'-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウム2-(ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2'-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2-(ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2'-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4- n -ブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウム2-(ビスクロ

[2. 2. 1] ヘプター-2'-イル) - 1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、

[0109] トリフェニルスルホニウム2- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2'-イル) - 1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、トリ-*tert*-ブチルフェニルスルホニウム2- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2'-イル) - 1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニル-ジフェニルスルホニウム2- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2'-イル) - 1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニル-ジフェニルスルホニウム2- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2'-イル) - 1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2'-イル) - 1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、1- (4-*n*-ブトキシナフチル) テトラヒドロチオフェニウム2- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2'-イル) - 1, 1-ジフルオロエタンスルホネート等を挙げることができる。なお、酸発生剤 (B) は、一般式 (9) で表される化合物を1種単独で含むものでも良く、2種以上を含むものでも良い。

[0110] 酸発生剤 (B) の含有量は、樹脂 (A) 100質量部に対して、0. 1 ~ 40質量部であることが好ましく、10 ~ 35質量部であることが更に好ましい。含有量がこの範囲であると、形成したレジスト被膜の感度及び現像性を維持することができる。含有量が0. 1質量部未満であると、感度及び現像性が低下するおそれがある。一方、40質量部超であると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなるおそれがある。

[0111] 3. カルボン酸発生剤 (C) :

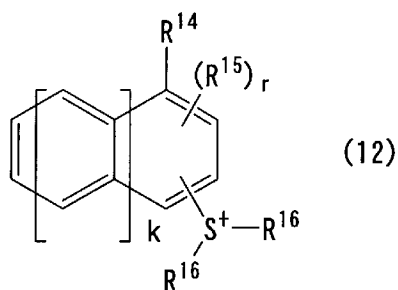
カルボン酸発生剤 (C) は、通常、塩基性を示すが、リソグラフィープロセスにおいて、レジスト被膜に電子線や放射線等を照射することによって、レジスト被膜内でカルボン酸を発生し、塩基性を失う物質であり、前記一般

式（１）で表される化合物である。

[0112] 前記一般式（２）中、 R^1 として表される基のうち、フッ素原子で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、又は炭素数１～１２の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、２-メチルプロピル基、１-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、２-メチルプロポキシ基、１-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、ドデカフルオロペンチル基、パーフルオロオクチル基等がある。これらの中でも、メチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基が好ましく、トリフルオロメチル基が特に好ましい。*n*は、１又は２であり、１であることが好ましい。

[0113] 前記一般式（１）中、 M^+ は一価のオニウムカチオンであり、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオンであることが好ましいが、一般式（１２）で表されるカチオンであることが特に好ましい。

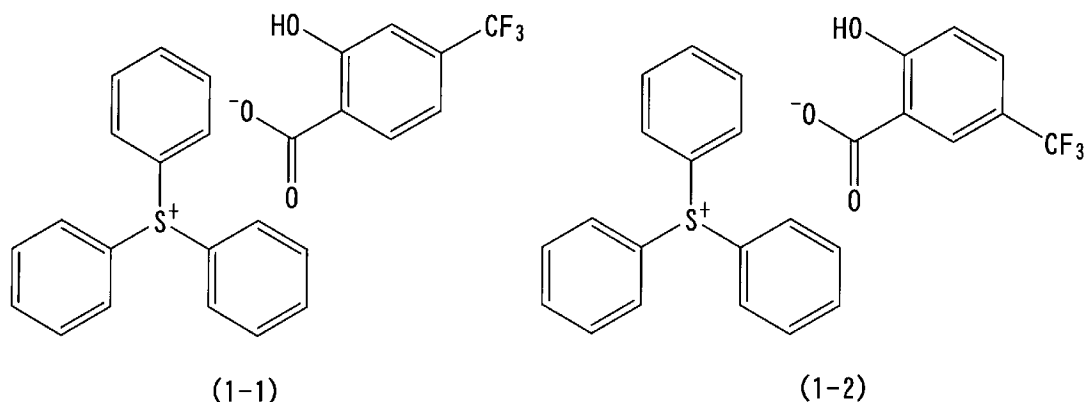
[0114] [化22]



（一般式（１２）中、 R^{14} は、前記一般式（９）中の R^{14} と同様のことがいえる。また、 R^{15} は、前記一般式（９）中の R^{15} と同様のことがいえる。更に、 R^{16} は、前記一般式（９）中の R^{16} と同様のことがいえる。また、*r*は、前記一般式（９）中の*r*と同様のことがいえる。更に、*k*は、前記一般式（９）中の*k*と同様のことがいえる。）

[0115] 一般式（１）で表される化合物の具体例としては、式（１－１）及び（１－２）で表される化合物等を挙げることができる。

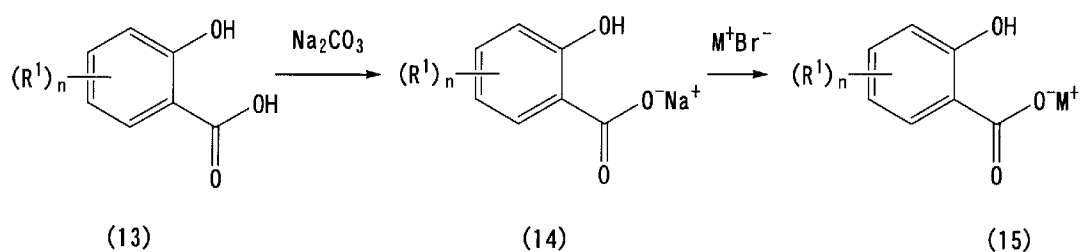
[0116] [化23]



[0117] （合成方法）

カルボン酸発生剤（Ｃ）の合成方法は特に限定されるものではないが、例えば、下記反応式で表されるように、一般式（１３）で表される化合物を、水溶液中、炭酸ナトリウムと反応させることにより、一般式（１４）で表される化合物とし、更に、所望のオニウムカチオン M^+ のハロゲン化物（例えば、 $M^+ Br^-$ ）と水溶液中にて反応させることにより合成することができる。

[0118] [化24]



（一般式（１３）～（１５）中、 R^1 は、フッ素原子で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、又は炭素数１～１２の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基を示す。 n は、１又は２を示す。また、一般式（１５）中、 M^+ は、一価のオニウムカチオンを示す。）

[0119] カルボン酸発生剤（Ｃ）の含有量は、樹脂（Ａ）１００質量部に対して、３０質量部以下であることが好ましく、２～２５質量部であることがより好

ましく、2～20質量部であることが更に好ましい。カルボン酸発生剤（C）の含有量が30質量部超であると、形成したレジスト被膜の解像度が低下するおそれがある。一方、2質量部未満であると、解像度が低下するおそれがある。

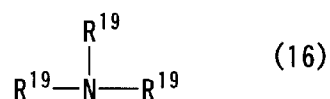
[0120] 4. 酸拡散制御剤（D）：

本発明の感放射線性樹脂組成物は、酸拡散制御剤（D）を更に含有することが好ましい。酸拡散制御剤（D）は、露光により酸発生剤（B）から生じる酸の、レジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有するものである。

[0121] このような酸拡散制御剤（D）を含有させることにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が向上し、また、形成したレジスト被膜の解像度が更に向上するとともに、露光後から露光後の加熱処理までの引き置き時間（PED）の変動に起因す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る感放射線性樹脂組成物が得られる。

[0122] 酸拡散制御剤（D）としては、例えば、含窒素有機化合物又は感光性塩基性化合物がある。含窒素有機化合物としては、例えば、一般式（16）で表される化合物（以下、「含窒素化合物（i）」という）、同一分子内に窒素原子を2個有する化合物（以下、「含窒素化合物（ii）」という）、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体（以下、これらをまとめて「含窒素化合物（iii）」という）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等がある。

[0123] [化25]



（一般式（16）中、複数のR¹⁹は、相互に独立に、水素原子、置換されていても良い直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、置換されていても良いアリール基、又は置換されていても良いアラルキル基を示す。）

[0124] 含窒素化合物（i）としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチ

ルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ（シクロ）アルキルアミン類；ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、ジ-*n*-ヘキシルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ノニルアミン、ジ-*n*-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ（シクロ）アルキルアミン類；

[0125] トリエチルアミン、トリー-*n*-プロピルアミン、トリー-*n*-ブチルアミン、トリー-*n*-ペンチルアミン、トリー-*n*-ヘキシルアミン、トリー-*n*-ヘプチルアミン、トリー-*n*-オクチルアミン、トリー-*n*-ノニルアミン、トリー-*n*-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ（シクロ）アルキルアミン類；トリエタノールアミン等の置換アルキルアミン；アニリン、*N*-メチルアニリン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン、2, 4, 6-トリー-*tert*-ブチル-*N*-メチルアニリン、*N*-フェニルジエタノールアミン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、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）プロパン等の芳香族アミン類がある。

[0126] 含窒素化合物（*i i*）としては、例えば、エチレンジアミン、*N*, *N*, *N*', *N*'-テトラメチルエチレンジアミン、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、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)エチレンジアミン等がある。

[0127] 含窒素化合物(i i i)としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等がある。

[0128] アミド基含有化合物としては、例えば、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-オクチルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-ノニルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-デシルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-2-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、(S)-(-)-1-(t-ブトキシカルボニル)-2-ピロリジンメタノール、(R)-(+)-1-(t-ブトキシカルボニル)-2-ピロリジンメタノール、N-t-ブトキシカルボニル-4-ヒドロキシピペリジン、N-t-ブトキシカルボニルピロリジン、N-t-ブトキシカルボニルピペラジン、N, N-ジ-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N, N-ジ-t-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N, N'-ジ-t-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラ-t-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1, 8-ジアミノオクタン、N, N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1, 9-ジアミノノナン、N, N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1, 10-ジアミノデカン、N, N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1, 12-ジアミノドデカン、N, N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N-t-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-t-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-t-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール

ル等のN-tert-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物の他、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）等がある。

[0129] 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ある。

[0130] 含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチル-1H-イミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン、2,2':6',2''-ターピリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジン等のピペラジン類の他、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、ピペリジンエタノール、3-ピペリジノー-1,2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1-（4-モルホリニル）エタノール、4-アセチルモルホリン、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-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン等がある。

[0131] なお、感放射線性樹脂組成物は、酸拡散制御剤（D）を1種単独で又は2種以上を組み合わせ含有しても良い。

[0132] 酸拡散制御剤（D）の含有量は、樹脂（A）100質量部に対して、15

質量部以下であることが好ましく、0.001～10質量部であることが更に好ましく、0.005～5質量部であることが特に好ましい。酸拡散制御剤（D）の含有量が15質量部超であると、形成したレジスト被膜の感度や露光部の現像性が低下するおそれがある。一方、0.001質量部未満であると、プロセス条件によっては、形成したレジスト被膜のパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

[0133] 5. その他の成分：

本発明の感放射線性樹脂組成物は、樹脂（A）、酸発生剤（B）、及びカルボン酸発生剤（C）を、溶剤に溶解させたものであることが好ましい。即ち、その他の成分として溶剤を更に含有することが好ましい。また、本発明の感放射線性樹脂組成物は、その他の成分として、必要に応じて、界面活性剤、増感剤、脂肪族添加剤等の各種の添加剤を更に含有させることができる。

[0134] 溶剤としては、直鎖状又は分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類、及びγ-ブチロラクトン等からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0135] 溶剤の含有量は、感放射線性樹脂組成物中の全固形分濃度が、1～70質量%となる量であることが好ましく、1～15質量%となる量であることがより好ましく、1～10質量%となる量であることが更に好ましい。

[0136] 本発明の感放射線性樹脂組成物は、樹脂（A）、酸発生剤（B）、カルボン酸発生剤（C）、及び必要によりその他の成分（溶剤を除く）を、全固形分濃度が前記範囲となるように、溶剤に均一に溶解して調製することができる。尚、このように調製した後、例えば、孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することが好ましい。

[0137] 界面活性剤は、塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する作用を示す成分である。このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレ

ンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン n -オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン n -ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤の他、以下商品名で、KP341（信越化学工業社製）、ポリフローNo. 75、同No. 95（以上、共栄社化学社製）、エフトップEF301、同EF303、同EF352（以上、トーケムプロダクツ社製）、メガファックF171、同F173（以上、大日本インキ化学工業社製）、フロラードFC430、同FC431（以上、住友スリーエム社製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（以上、旭硝子社製）等がある。なお、これらの界面活性剤は、1種単独で用いても良く、2種以上を組み合わせ用いても良い。また、界面活性剤の含有量は、樹脂（A）100質量部に対して、0.001～2質量部であることが好ましい。

[0138] 増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤（B）に伝達し、それにより酸の生成量を増加させる作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。このような増感剤としては、例えば、カルバゾール類、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、フェノール類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等がある。なお、これらの増感剤は、1種単独で用いても良く、2種以上を組み合わせ用いても良い。また、増感剤の含有量は、樹脂（A）100質量部に対して、0.1～10質量部であることが好ましい。

[0139] また、染料又は顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和することができる。また、接着助剤を含有させることにより、レジスト被膜と基板との接着性を改善することができる。

[0140] 脂環族添加剤は、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等を更に改善する作用を有する成分である。このような脂環族添加剤としては、例えば、1-アダマンタンカルボン酸、2-アダマンタノン、1-アダマンタンカルボン酸 *t*-ブチル、1-アダマンタンカルボン酸 *t*-ブトキシカルボニルメチル、1-アダマンタンカルボン酸 α -ブチロラクトンエステル、1, 3-アダマンタンジカルボン酸ジ-*t*-ブチル、1-アダマンタン酢酸 *t*-ブチル、1-アダマンタン酢酸 *t*-ブトキシカルボニルメチル、1, 3-アダマンタンジ酢酸ジ-*t*-ブチル、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(アダマンチルカルボニルオキシ)ヘキサン等のアダマンタン誘導体類；デオキシコール酸 *t*-ブチル、デオキシコール酸 *t*-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸 2-エトキシエチル、デオキシコール酸 2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸 3-オキソシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；リトコール酸 *t*-ブチル、リトコール酸 *t*-ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸 2-エトキシエチル、リトコール酸 2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸 3-オキソシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類や、3-[2-ヒドロキシー-2, 2-ビス(トリフルオロメチル)エチル]テトラシクロ[6. 2. 1. 1³. 6. 0^{2, 7}]ドデカン等がある。なお、これらの脂環族添加剤は、1種単独で用いても良く、2種以上を組み合わせ用いても良い。

[0141] 脂環族添加剤の含有量は、樹脂(A) 100質量部に対して、0.5~20質量部であることが好ましい。この脂環族添加剤の含有量が20質量部超であると、形成したレジスト被膜の耐熱性が低下するおそれがある。

[0142] 更に、これ以外にも、アルカリ可溶性重合体、酸解離性の保護基を有する低分子のアルカリ溶解性制御剤、ハレーション防止剤、保存安定化剤、消泡剤等を含有させることができる。

[0143] (レジストパターンの形成方法)

本発明の感放射線性樹脂組成物は、化学増幅型ポジ型レジスト膜を成膜可能な材料として有用である。化学増幅型ポジ型レジスト膜においては、露光により酸発生剤（Ｂ）から発生した酸の作用によって、樹脂（Ａ）中の酸解離性基が脱離し、樹脂（Ａ）がアルカリ可溶性となる。即ち、レジスト被膜に、アルカリ可溶性部位が生じる。このアルカリ可溶性部位は、レジストの露光部であり、この露光部はアルカリ現像液によって溶解、除去することができる。このようにして所望の形状のポジ型のレジストパターンを形成することができる。以下、具体的に説明する。

[0144] 本発明の感放射線性樹脂組成物を用いてレジストパターンを形成するには、まず、本発明の感放射線性樹脂組成物によってレジスト被膜を形成する。感放射線性樹脂組成物としては、例えば、上述したように、全固形分濃度を調整した後、孔径 0.2 μm 程度のフィルターでろ過したものを用いることができる。この感放射線性樹脂組成物を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成する。その後、場合により、予め 70～160℃程度の温度で加熱処理（以下、「ＰＢ」という）を行っても良い。次いで、所定のレジストパターンが形成されるように、このレジスト被膜を露光する。この露光に使用することができる放射線としては、例えば、KrFエキシマレーザー（波長 248 nm）、ArFエキシマレーザー（波長 193 nm）、EUV（極紫外線、波長 13.5 nm等）等の（極）遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等がある。また、露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成や添加剤の種類等に応じて適宜選定することができる。なお、この露光は、液浸露光とすることもできる。

[0145] 露光後には、加熱処理（以下、「ＰＥＢ」という）を行うことが好ましい。このＰＥＢにより、樹脂（Ａ）の酸解離性基の脱離を円滑に進行させることが可能となる。ＰＥＢの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって適宜選定することができるが、30～200℃であることが好ましく

、50～170℃であることがより好ましい。

[0146] 本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば、特公平6-12452号公報（特開昭59-93448号公報）等の開示されているように、使用される基板上に有機系又は無機系の反射防止膜を形成することもできる。また、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば、特開平5-188598号公報等の開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。なお、これらの技術は併用することもできる。

[0147] 次に、露光したレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも一種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。

[0148] アルカリ性水溶液の濃度は、10質量%以下であることが好ましい。アルカリ性水溶液の濃度が10質量%超であると、非露光部も現像液に溶解するおそれがある。また、現像液は、pH8～14であることが好ましく、pH9～14であることがより好ましい。

[0149] また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば、有機溶媒を添加することもできる。有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル β -ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロペンタノール

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

[0150] 有機溶媒の配合量は、アルカリ性水溶液100体積部に対して、100体積部以下が好ましい。有機溶媒の配合量が100体積部超であると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像した後は、水で洗浄して乾燥することもできる。

[0151] I I. 化合物：

本発明の化合物は、「I. 感放射線性樹脂組成物」の「3. カルボン酸発生剤（C）」に記載したものである。

実施例

[0152] 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。なお、実施例、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。また、各種物性値の測定方法、及び諸特性の評価方法を以下に示す。

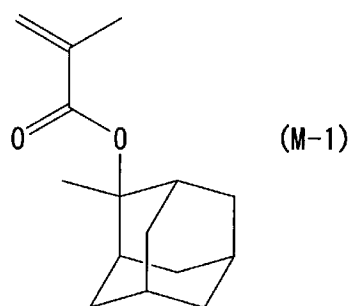
[0153] [重量平均分子量（M_w）及び数平均分子量（M_n）]：東ソー社製GPCカラム（G2000HXL2本、G3000HXL1本、G4000HXL1本）を用い、流量：1.0ミリリットル／分、溶出溶剤：テトラヒドロフラン、カラム温度：40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。また、分散度M_w／M_nは測定結果より算出した。

[0154] [¹³C-NMR分析]：日本電子社製、型式「JNM-EX270」を用いて測定した。

- [0155] 実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 3 については以下の方法により評価した。
- [0156] [感度 (L/S) ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)] : 線幅 150 nm 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 150 nm のスペース部 (即ち、溝) と、からなるパターン (いわゆる、ライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S)) を 1 対 1 の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量により感度を評価した。
- [0157] [ナノエッジラフネス (nm)] : 設計線幅 150 nm のライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) のラインパターンを、半導体用走査電子顕微鏡 (高分解能 F E B 測長装置、商品名「S-9220」、日立製作所社製) にて観察した。観察された形状について、図 1 及び図 2 に示すように、シリコンウエハー 1 上に形成したレジスト被膜のライン部 2 の横側面 2 a に沿って生じた凹凸の最も著しい箇所における線幅と、設計線幅 150 nm との差「 ΔCD 」を、CD-SEM (日立ハイテクノロジーズ社製、「S-9220」) にて測定することにより、ナノエッジラフネスを評価した。なお、図 1 及び図 2 で示す凹凸は、実際より誇張している。
- [0158] [解像度 (L/S) (nm)] : ライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) について、最適露光量により解像されるラインパターンの最小線幅を解像度とした。
- [0159] (合成例 1 : 樹脂 (A-1) の調製)
- p-アセトキシスチレン 56 g、式 (M-1) で表される化合物 (以下、「化合物 (M-1)」ともいう) 44 g、アゾビスイソブチロニトリル (以下、「AIBN」という) 4 g、及び t-ドデシルメルカプタン 1 g を、プロピレングリコールモノメチルエーテル 100 g に溶解した後、窒素雰囲気下、反応温度を 70°C に保持して、16 時間重合させた。重合後、反応溶液を 1000 g の n-ヘキサン中に滴下して、共重合体を凝固精製した。次いで、この共重合体に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル 150 g を加えた後、更に、メタノール 150 g、トリエチルアミン 35 g、及び水 7 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なった

。反応後、溶剤及びトリエチルアミンを減圧留去し、得られた共重合体をアセトン150gに溶解した後、2000gの水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。得られた共重合体は、 M_w が11000であり、 M_w/M_n が2.0であり、 ^{13}C -NMR分析の結果、*p*-ヒドロキシスチレンに由来する繰り返し単位及び化合物(M-1)に由来する繰り返し単位の含有比(mol比)が65:35の共重合体であった。以下、この共重合体を、樹脂(A-1)とする。

[0160] [化26]

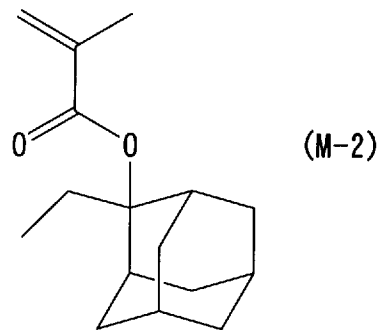


[0161] (合成例2: 樹脂(A-2)の調製)

p-アセトキシスチレン55g、式(M-2)で表される化合物(以下、「化合物(M-2)」ともいう)45g、AIBN4g、及び*t*-ブチルメルカプタン1gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル100g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。重合後、反応溶液を1000gの*n*-ヘキサン中に滴下して、共重合体を凝固精製した。次いで、この共重合体に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル150gを加えた後、更に、メタノール150g、トリエチルアミン34g、及び水6g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なった。反応後、溶剤及びトリエチルアミンを減圧留去し、得られた共重合体をアセトン150gに溶解した後、2000gの水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。得られた共重合体は、 M_w が10000であり、 M_w/M_n が2.1であり、 ^{13}C -NMR分析の結果、*p*-ヒドロキシスチレンに由来する繰り

返し単位及び化合物（M-2）に由来する繰り返し単位の含有比（mol比）が65：35の共重合体であった。以下、この共重合体を、樹脂（A-2）とする。

[0162] [化27]



[0163] （実施例1）

合成例1で調製した樹脂（A-1）100部、酸発生剤（B-1）15部、カルボン酸発生剤（C-1）5部、酸拡散制御剤（D-1）2部、溶剤（E-1）1100部、及び溶剤（E-2）2500部を混合し、得られた混合液を孔径200nmのメンブランフィルターでろ過することにより、感放射線性樹脂組成物の組成物溶液を調製した。

[0164] （実施例2～5及び比較例1～3）

表1に示す仕込み量にて、樹脂（A）、酸発生剤（B）、カルボン酸発生剤（C）、酸拡散制御剤（D）、溶剤（E）を混合し、得られた混合液を孔径200nmのメンブランフィルターでろ過することにより、各感放射線性樹脂組成物の組成物溶液を調製した。

[0165]

[表1]

	樹脂(A)		酸発生剤(B)		カルボン酸発生剤(C)		酸拡散制御剤(D)		溶剤(E)	
	種類	含有量(部)	種類	含有量(部)	種類	含有量(部)	種類	含有量(部)	種類	含有量(部)
実施例1	A-1	100	B-1	15	C-1	5	D-1	2	E-1	1100
									E-2	2500
実施例2	A-1	100	B-1	15	C-1	5	—	—	E-1	1100
									E-2	2500
実施例3	A-1	100	B-2	15	C-1	5	—	—	E-1	1100
									E-2	2500
実施例4	A-2	100	B-1	15	C-1	5	D-1	2	E-1	1100
									E-2	2500
実施例5	A-1	100	B-1	15	C-3	5	—	—	E-1	1100
									E-2	2500
比較例1	A-1	100	B-1	15	—	—	D-1	2	E-1	1100
									E-2	2500
比較例2	A-1	100	B-1	15	C-2	5	—	—	E-1	1100
									E-2	2500
比較例3	A-1	100	B-1	15	C-2	5	D-1	2	E-1	1100
									E-2	2500

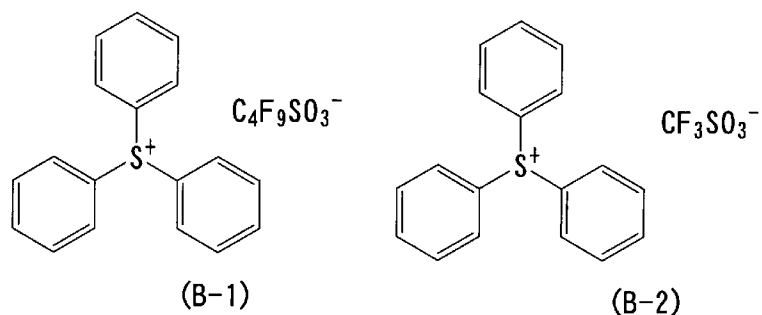
[0166] なお、酸発生剤(B)、カルボン酸発生剤(C)、酸拡散制御剤(D)、溶剤(E)の詳細を以下に示す。

[0167] (酸発生剤(B))

(B-1) : 式(B-1)で表される化合物

(B-2) : 式(B-2)で表される化合物

[0168] [化28]



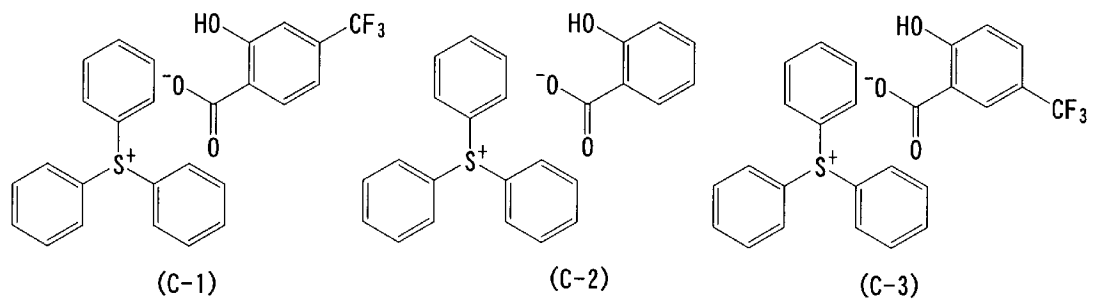
[0169] (カルボン酸発生剤(C))

(C-1) : 式 (C-1) で表される化合物

(C-2) : 式 (C-2) で表される化合物

(C-3) : 式 (C-3) で表される化合物

[0170] [化29]



[0171] (酸拡散制御剤 (D))

(D-1) : トリー n-オクチルアミン

[0172] (溶剤 (E))

(E-1) : 乳酸エチル

(E-2) : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

[0173] (感放射線性樹脂組成物の評価)

半導体製造装置 (東京エレクトロン社製のクリーントラック ACT-8) 内で、シリコンウエハー上に感放射線性樹脂組成物の組成物溶液をスピコートした後、表 2 に示す条件で P B (加熱処理) を行い、膜厚 50 nm のレジスト被膜を形成した。その後、簡易型の電子線描画装置 (日立製作所社製、型式「HL800D」、出力 ; 50 KeV、電流密度 ; 5.0 アンペア / cm²) を用いてレジスト被膜に電子線を照射した。電子線の照射後、表 2 に示す条件で P E B を行った。その後、2.38% 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したレジストパターンについて評価試験を行った。評価結果を表 2 に示す。

[0174]

[表2]

	PB条件		PEB条件		感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	ナノエッジ ラフネス (nm)	解像度 (nm)
	温度(°C)	時間(秒)	温度(°C)	時間(秒)			
実施例1	110	60	110	60	22	10	90
実施例2	110	60	110	60	16	11	90
実施例3	110	60	110	60	15	10	80
実施例4	110	60	110	60	20	10	80
実施例5	110	60	110	60	17	12	90
比較例1	110	60	110	60	31	20	150
比較例2	110	60	110	60	28	20	140
比較例3	110	60	110	60	40	18	130

[0175] 表2からわかるように、カルボン酸発生剤（C-1）又は（C-3）を含有する実施例1～5の感放射線性樹脂組成物は、カルボン酸発生剤（C）を含有しない比較例1の感放射線性樹脂組成物に比べて、電子線又は極紫外線に有効に感応し、低ラフネスであると共に感度にも優れており、微細パターンを高精度に且つ安定して形成することが可能な化学増幅型ポジ型レジスト膜を成膜することができる。また、カルボン酸発生剤（C-1）又は（C-3）を含有する実施例1～5の感放射線性樹脂組成物は、カルボン酸発生剤（C-2）を含有する比較例2～3の感放射線性樹脂組成物と比較して、低ラフネスであると共に感度にも優れており、微細パターンを高精度に且つ安定して形成することが可能な化学増幅型ポジ型レジスト被膜を成膜することができる。

[0176] 実施例6～19及び比較例4～6は、以下の方法により評価基板を作製し、評価を行なった。

[0177] 先ず、12インチのシリコンウェハ上に、下層反射防止膜（商品名「ARC66」、ブルワーサイエンス社製）を、コータ／デベロッパ（商品名「CLEAN TRACK ACT12」、東京エレクトロン社製）を使用してスピコートした後、205℃で60秒の条件でPBを行うことにより膜厚105nmの塗膜を形成した。次に、前記コータ／デベロッパを使用して後述する感放射線性樹脂組成物をスピコートし、表6に示す条件でベークを

行った後、 23°C で30秒間冷却することにより膜厚80nmの塗布膜を形成した。

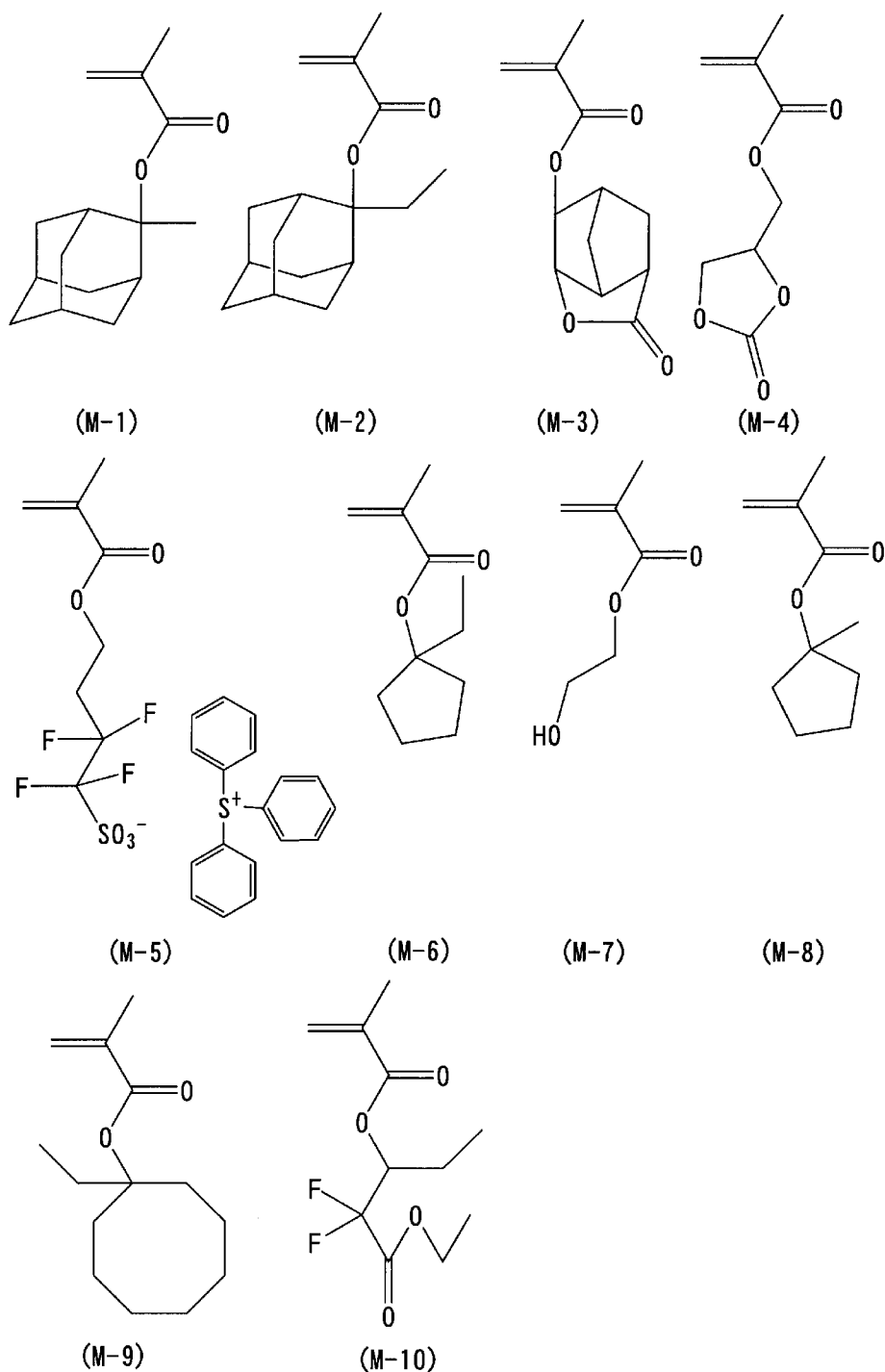
- [0178] 次に、形成した塗布膜に、ArF液浸露光装置（商品名「NSR-S610C」、Nikon社製）を使用し、 $\text{NA}:1.30$ の光学条件にて、48nmライン/2×48nmピッチ用のマスクサイズのマスクを介して露光した。その後、半導体製造装置（商品名「CLEAN TRACK LITHIUS PRO I」、東京エレクトロン社製）のホットプレート上で表6に示すPEB条件にてPEBを行った後、 23°C で30秒間冷却し、現像カップのGPノズルにて、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液としてパドル現像（10秒間）し、超純水でリンスした。その後、2000rpmで15秒間振り切り、スピンドライすることにより、レジストパターンが形成された評価用基板を得た。
- [0179] [感度（ L/S ）（ mJ/cm^2 ）]：線幅48nm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48nmのスペース部（即ち、溝）と、からなるパターン（いわゆる、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、この最適露光量により感度を評価した。
- [0180] [ラインラフネス（LWR）]：感度の評価の最適露光量にて解像した48nmのライン・アンド・スペースパターンを、走査型電子顕微鏡（商品名「CG-4000」、日立ハイテクノロジーズ社製）を用いてパターン上部から観察した。そして、線幅（ラインの幅）を任意のポイントで測定し、その測定のばらつきを 3σ （nm）で評価した。測定した結果、LWRの値が、7nm未満である場合を「良好」と評価し、7nm以上である場合を「不良」と評価した。
- [0181] [パターン形状]：感度の評価で得たレジスト膜の48nmライン・アンド・スペースパターンの断面形状を、前記走査型電子顕微鏡で観察し、レジストパターンの中間での線幅 L_b と、膜の上部での線幅 L_a を測定した。測定した結果、 L_a/L_b で算出される値が、 $0.9 \leq L_a/L_b \leq 1.1$ の

範囲内である場合を「良好」と評価し、範囲外である場合を「不良」と評価した。

[0182] 〔最小倒壊前寸法〕：感度の評価の最適露光量よりも段階的に大きな露光量で順次露光を行った。このとき、得られるパターンの線幅は次第に細くなるため、ある露光量に対応する線幅で最終的にレジストパターンの倒壊が観察される。そこで、レジストパターンの倒壊が確認されない最大の露光量に対応する線幅を最小倒壊前寸法と定義してパターン倒れ耐性の指標とした。最小倒壊前寸法の測定は前記走査型電子顕微鏡を用いた。なお、線幅が小さい程良好なレジスト膜である。測定した結果、最小倒壊前寸法の値が、40 nm未満である場合を「良好」と評価し、40 nm以上である場合を「不良」と評価した。

[0183] 合成例3～15で用いた化合物の種類（（M-1）～（M-10））を以下に示す。

[化30]



[0184] (合成例 3 : 樹脂 (A-3) の調製)

まず、前記式 (M-3) で表される化合物 (化合物 (M-3)) 50.4 g (50 mol %)、前記式 (M-6) で表される化合物 (化合物 (M-6)) 12.4 g (15 mol %)、及び前記式 (M-1) で表される化合物

(化合物 (M-1)) 37.2 g (35 mol %) を、2-ブタノン 200 g に溶解して溶解溶液を得た。得られた溶解溶液に AIBN 7.45 g を投入して単量体溶液を得た。

[0185] 次に、2-ブタノン 100 g を投入した 1000 mL の三口フラスコを 30 分窒素パージした。窒素パージ後、反応釜を攪拌しながら 80°C に加熱し、事前に準備した前記単量体溶液を滴下漏斗を用いて三口フラスコ内に 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 6 時間行って重合溶液を得た。重合終了後、重合溶液を水冷して 30°C 以下に冷却し、2000 g のメタノールに投入して白色物質を析出させた。析出した白色物質をろ別し、ろ別された白色物質を 800 g のメタノールで洗浄した。その後、再度白色物質をろ別し、50°C で 17 時間乾燥して白色粉末 (共重合体) を得た (60.2 g、収率 60%)。

[0186] この共重合体は、重量平均分子量 (M_w) が 4100 であり、 M_w/M_n が 1.12 であり、 ^{13}C -NMR 分析の結果、化合物 (M-3)、化合物 (M-6)、及び化合物 (M-1) に由来する各繰り返し単位の含有比 (mol 比) が、51.2 : 14.6 : 34.2 の共重合体であった。この共重合体を、樹脂 (A-3) とする。

[0187] (合成例 4 ~ 6 : 樹脂 (A-4) ~ (A-6) の調製)

表 3 に示す配合処方としたこと以外は合成例 3 と同様にして各共重合体を得た。なお、各共重合体の収量及び収率を表 3 に併せて記す。得られた共重合体をそれぞれ樹脂 (A-4) ~ (A-6) とし、各樹脂の物性値を表 4 に記す。

[0188] (合成例 7) :

前記式 (M-6) で表される化合物 (化合物 (M-6)) 31.6 g (35 mol %)、前記式 (M-7) で表される化合物 (化合物 (M-7)) 6.5 g (10 mol %)、及び前記式 (M-3) で表される化合物 (化合物 (M-3)) 45.83 g (45 mol %) を、2-ブタノン 200 g に溶解して溶解溶液を得た。得られた溶解溶液に AIBN 8.1 g を投入して単

量体溶液を得た。

[0189] 次に、前記式 (M-2) で表される化合物 (化合物 (M-2)) 12.3 g (10 mol %) 及び 2-ブタノン 100 g を投入した 1000 mL の三口フラスコを 30 分窒素パージした。窒素パージ後、反応釜を攪拌しながら 80°C に加熱し、事前に準備した前記単量体溶液を滴下漏斗を用いて三口フラスコ内に 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 6 時間行って重合溶液を得た。重合終了後、重合溶液を水冷して 30°C 以下に冷却し、2000 g のメタノールに投入して白色物質を析出させた。析出した白色物質をろ別し、ろ別された白色物質を 800 g のメタノールで洗浄した。その後、再度白色物質をろ別し、50°C で 17 時間乾燥して白色粉末 (共重合体) を得た (63.0 g、収率 63%)。

[0190] この共重合体は、重量平均分子量 (M_w) が 3900 であり、 M_w/M_n が 1.28 であり、 ^{13}C -NMR 分析の結果、化合物 (M-6)、化合物 (M-7)、化合物 (M-3) 及び化合物 (M-2) に由来する各繰り返し単位の含有比 (mol 比) が、35.5 : 10.0 : 45.2 : 9.3 の共重合体であった。この共重合体を樹脂 (A-7) とする。

[0191] (合成例 8 : 樹脂 (A-8) の調製)

表 3 に示す配合処方としたこと以外は合成例 3 と同様にして共重合体を得た。なお、共重合体の収量及び収率を表 3 に併せて記す。得られた共重合体を樹脂 (A-8) とし、その物性値を表 4 に記す。

[0192] (合成例 9 ~ 10 : 樹脂 (A-9) ~ (A-10) の調製)

表 3 に示す配合処方としたこと以外は合成例 7 と同様にして各共重合体を得た。なお、各共重合体の収量及び収率を表 3 に併せて記す。得られた各共重合体をそれぞれ樹脂 (A-9) ~ (A-10) とし、各樹脂の物性値を表 4 に記す。

[0193] (合成例 11 : 樹脂 (A-11) の調製)

表 3 に示す配合処方としたこと以外は合成例 3 と同様にして共重合体を得た。なお、共重合体の収量及び収率を表 3 に併せて記す。得られた共重合体

を樹脂（A-8）とし、その物性値を表4に記す。

[0194] （合成例12～14：樹脂（A-12）～（A-14）の調製）

表3に示す配合処方としたこと以外は合成例7と同様にして各共重合体を得た。なお、各共重合体の収量及び収率を表3に併せて記す。得られた各共重合体をそれぞれ樹脂（A-12）～（A-14）とし、各樹脂の物性値を表4に記す。

[0195] （合成例15：樹脂添加剤（F-1）の調製）

前記式（M-9）で表わされる化合物（化合物（M-9））37.4g（40mol%）、及び前記式（M-10）で表わされる化合物（化合物（M-10））62.6g（60mol%）を、2-ブタノン100gに溶解して溶解溶液を得た。得られた溶解溶液にジメチルー2,2'-アゾビスイソブチレート4.8gを投入して単量体溶液を準備した。

[0196] 次に、2-ブタノン100gを投入した500mLの三口フラスコを30分窒素パージした。窒素パージ後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した前記単量体溶液を滴下漏斗を用いて三口フラスコ内に3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間行って重合溶液を得た。重合終了後、重合溶液を水冷して30℃以下に冷却し、800gのメタノールと水の混合液（メタノール／水＝19／1（容量比））に投入して白色物質を析出させた。上澄み溶液を除去した後、再度800gのメタノールと水の混合液で洗浄した。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで溶剤置換して樹脂溶液を得た（固形分換算で収量47.0g、収率47%）。

[0197] この共重合体は、重量平均分子量（M_w）が4000であり、M_w／M_nが1.35であり、¹³C-NMR分析の結果、化合物（M-9）、及び化合物（M-10）に由来する各繰り返し単位の含有比（mol比）が、40.2：59.8の共重合体であった。この共重合体を樹脂添加剤（F-1）とする。

[0198]

[表3]

	単量体								アゾビス イソブチロ ニトリル	樹脂		
	種類	使用量 (mol%)	種類	使用量 (mol%)	種類	使用量 (mol%)	種類	使用量 (mol%)		種類	収量 (g)	収率 (%)
合成例3	M-3	50	M-6	15	M-1	35	—	—	7.45	(A-3)	60.2	60
合成例4	M-3	20	M-6	15	M-1	45	M-4	20	7.66	(A-4)	62.3	62
合成例5	M-3	20	M-8	15	M-1	45	M-4	20	7.73	(A-5)	61.2	61.2
合成例6	M-3	51	M-6	46	M-5	3	—	—	3.84	(A-6)	68.3	68
合成例7	M-6	35	M-7	10	M-3	45	M-2	10	8.1	(A-7)	63.0	63
合成例8	M-8	50	M-3	50	—	—	—	—	4.2	(A-8)	69.2	69
合成例9	M-6	40	M-7	5	M-3	45	M-2	10	8.0	(A-9)	60.5	61
合成例10	M-6	40	M-3	50	M-2	10	—	—	7.9	(A-10)	62.1	62
合成例11	M-6	50	M-3	50	—	—	—	—	4.1	(A-11)	66.4	66
合成例12	M-6	30	M-7	10	M-3	50	M-2	10	10.8	(A-12)	64.2	64
合成例13	M-6	38	M-7	10	M-3	45	M-2	7	8.0	(A-13)	60.2	60
合成例14	M-6	40	M-7	10	M-3	40	M-2	10	8.2	(A-14)	61.3	61
合成例15	M-9	40	M-10	60	—	—	—	—	4.8 ^{*1}	(F-1)	47.0	47

*¹ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート

[0199] [表4]

	樹脂			繰り返し単位							
	種類	Mw	Mw/Mn	種類	含有比 (mol%)	種類	含有比 (mol%)	種類	含有比 (mol%)	種類	含有比 (mol%)
合成例3	(A-3)	4100	1.12	M-3	51.2	M-6	14.6	M-1	34.2	—	—
合成例4	(A-4)	3600	1.25	M-3	21.0	M-6	14.8	M-1	44.2	M-4	20.0
合成例5	(A-5)	3700	1.27	M-3	21.8	M-8	14.6	M-1	44.4	M-4	19.2
合成例6	(A-6)	6100	1.28	M-3	51.2	M-6	45.8	M-5	3.0	—	—
合成例7	(A-7)	3900	1.28	M-6	35.5	M-7	10.0	M-3	45.2	M-2	9.3
合成例8	(A-8)	6400	1.47	M-8	47.8	M-3	52.2	—	—	—	—
合成例9	(A-9)	3800	1.26	M-6	40.5	M-7	4.8	M-3	45.2	M-2	9.5
合成例10	(A-10)	4100	1.29	M-6	39.5	M-3	51.8	M-2	8.7	—	—
合成例11	(A-11)	6200	1.44	M-6	48.6	M-3	51.4	—	—	—	—
合成例12	(A-12)	3800	1.24	M-6	29.8	M-7	9.8	M-3	51.0	M-2	9.4
合成例13	(A-13)	3700	1.23	M-6	36.5	M-7	7.8	M-3	45.6	M-2	10.1
合成例14	(A-14)	3800	1.26	M-6	38.5	M-7	9.6	M-3	42.5	M-2	9.4
合成例15	(F-1)	4000	1.35	M-9	40.2	M-10	59.8	—	—	—	—

[0200] (実施例6～19及び比較例4～6)

表 5 に示す配合量で調整した後、孔径 0.05 μm のフィルターでろ過して実施例 6 ~ 19 及び比較例 4 ~ 6 の感放射線性樹脂組成物を得た。得られた感放射線性樹脂組成物について各種評価を行った。評価結果を表 6 に示す。

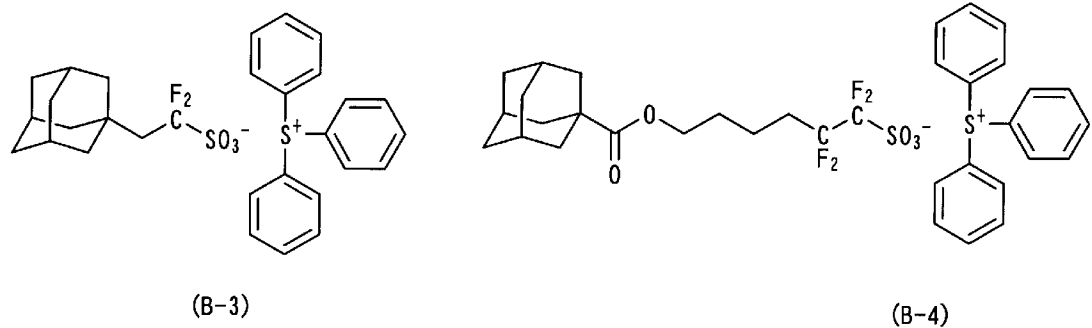
[0201] なお、表 5 に示す酸発生剤 (B)、カルボン酸発生剤 (C)、酸拡散制御剤 (D)、及び溶剤 (E) の種類を以下に示す。

[0202] (酸発生剤 (B))

(B-3) : 式 (B-3) で表される化合物

(B-4) : 式 (B-4) で表される化合物

[化31]



[0203] (カルボン酸発生剤 (C))

(C-1) : 前記式 (C-1) で表される化合物

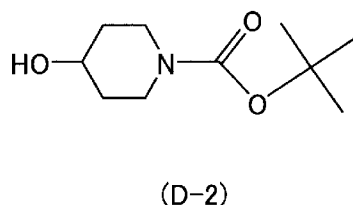
(C-2) : 前記式 (C-2) で表される化合物

(C-3) : 前記式 (C-3) で表される化合物

[0204] (酸拡散制御剤 (D))

(D-2) : 下記式 (D-2) で表される化合物 (N-tert-ブトキシカルボニル-4-ヒドロキシピペリジン)

[化32]



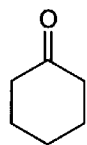
[0205] (溶剤 (E))

(E-2) : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

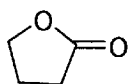
(E-3) : 式 (E-3) で表される化合物 (シクロヘキサノン)

(E-4) : 式 (E-4) で表される化合物 (γ -ブチロラクトン)

[化33]



(E-3)



(E-4)

[0206]

[表5]

	樹脂(A)		酸発生剤(B)		カルボン酸発生剤(C)		酸拡散制御剤(D)		樹脂添加剤(F)		溶剤(E)					
	種類	含有量(部)	種類	含有量(部)	種類	含有量(部)	種類	含有量(部)	種類	含有量(部)	種類	含有量(部)	種類	含有量(部)	種類	含有量(部)
実施例6	A-3	100	B-3	8	C-1	2.1	-	-	-	-	E-2	2000	E-3	850	E-4	30
実施例7	A-4	100	B-3	8	C-1	2.1	-	-	-	-	E-2	2000	E-3	850	E-4	30
実施例8	A-5	100	B-3	8	C-1	2.1	-	-	-	-	E-2	2000	E-3	850	E-4	30
実施例9	A-6	100	-	-	C-1	4.1	-	-	-	-	E-2	2000	E-3	850	E-4	30
実施例10	A-7	100	B-4	14	C-1	9.6	-	-	F-1	3	E-2	2620	E-3	1125	E-4	200
実施例11	A-7	100	B-4	14	C-1	6.7	-	-	F-1	3	E-2	2620	E-3	1125	E-4	200
実施例12	A-7	100	B-4	13	C-1	7.1	-	-	F-1	3	E-2	2620	E-3	1125	E-4	200
実施例13	A-7	100	B-4	12	C-1	8.2	-	-	F-1	3	E-2	2620	E-3	1125	E-4	200
実施例14	A-8	100	B-4	10.8	C-1	7.4	-	-	F-1	3	E-2	2620	E-3	1125	E-4	200
実施例15	A-9	100	B-4	12	C-1	8.2	-	-	F-1	3	E-2	2620	E-3	1125	E-4	200
実施例16	A-10	100	B-4	12	C-1	8.2	-	-	F-1	3	E-2	2620	E-3	1125	E-4	200
実施例17	A-11	50	B-4	13	C-1	8.9	-	-	F-1	3	E-2	2620	E-3	1125	E-4	200
	A-12	50														
実施例18	A-13	100	B-4	13	C-1	8.9	-	-	F-1	3	E-2	2620	E-3	1125	E-4	200
実施例19	A-14	100	B-4	13	C-1	8.9	-	-	F-1	3	E-2	2620	E-3	1125	E-4	200
比較例4	A-3	100	B-3	8	-	-	D-2	0.65	-	-	E-2	2620	E-3	1125	E-4	200
比較例5	A-5	100	B-3	8	-	-	D-2	0.65	-	-	E-2	2620	E-3	1125	E-4	200
比較例6	A-7	100	B-4	14	-	-	D-2	1.45	F-1	3	E-2	2620	E-3	1125	E-4	200

[0207]

[表6]

	ベーク (温度/時間)		PEB (温度/時間)		感度 (mJ/m ²)	ライン ラフネス (LWR)	パターン 形状	最小倒壊 前寸法
	温度(°C)	時間(秒)	温度(°C)	時間(秒)				
実施例6	100	60	105	60	40	良好	良好	良好
実施例7	100	60	95	60	41	良好	良好	良好
実施例8	100	60	95	60	40	良好	良好	良好
実施例9	100	60	150	60	41	良好	良好	良好
実施例10	120	60	85	60	43	良好	良好	良好
実施例11	120	60	85	60	45	良好	良好	良好
実施例12	120	60	85	60	42	良好	良好	良好
実施例13	120	60	85	60	44	良好	良好	良好
実施例14	120	60	105	60	41	良好	良好	良好
実施例15	120	60	85	60	42	良好	良好	良好
実施例16	120	60	85	60	43	良好	良好	良好
実施例17	120	60	85	60	44	良好	良好	良好
実施例18	120	60	85	60	45	良好	良好	良好
実施例19	120	60	85	60	43	良好	良好	良好
比較例4	100	60	105	60	56	不良	不良	不良
比較例5	100	60	95	60	54	不良	不良	不良
比較例6	100	60	85	60	45	不良	不良	不良

[0208] 表6からわかるように、カルボン酸発生剤（C-1）を含有する実施例6～19の感放射線性樹脂組成物は、カルボン酸発生剤（C）を含有しない比較例4～6の感放射線性樹脂組成物に比べて、ArFエキシマレーザーに有効に感応し、ラインラフネス特性、感度、パターン形状が優れており、微細パターンを高精度に且つ安定して形成することが可能であるとともに、最小倒壊前寸法に優れるので、パターン倒れ特性に優れる化学増幅型ポジ型レジスト膜を成膜することができる。

産業上の利用可能性

[0209] 本発明の感放射線性樹脂組成物は、レジストパターン形成時におけるライン・アンド・スペースパターンの解像度に優れるだけでなく、ナノエッジラフネスにも優れるので、ArFエキシマレーザー、EB、EUVやX線による微細パターン形成に有用である。従って、本発明の感放射線性樹脂組成物

は、今後更に微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用の化学増幅型レジストを形成可能なものとして極めて有用である。

符号の説明

[0210] 1 ; 基材、2 ; レジストパターン、2 a ; レジストパターンの横側面。

請求の範囲

[請求項1]

(A) 酸解離性基含有樹脂と、

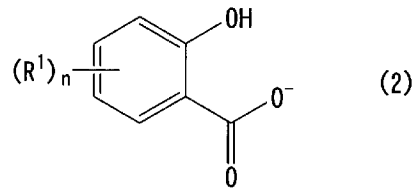
(C) 下記一般式 (1) で表される化合物と、を含有する感放射線性樹脂組成物。

[化1]



(前記一般式 (1) 中、 Z^- は、下記一般式 (2) で表される一価のアニオンを示す。 M^+ は、一価のオニウムカチオンを示す。)

[化2]



(前記一般式 (2) 中、 R^1 は、フッ素原子で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、又は炭素数 1 ~ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基を示す。 n は、1 又は 2 を示す。)

[請求項2]

(B) 放射線の照射により pK_a が 2 以下の酸を発生する感放射線性酸発生剤を更に含有する請求項 1 に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項3]

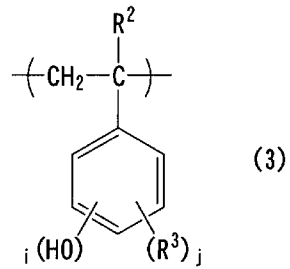
前記 (B) 感放射線性酸発生剤が、放射線の照射によりスルホン酸を発生するスルホン酸発生剤である請求項 2 に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項4]

前記 (A) 酸解離性基含有樹脂が、

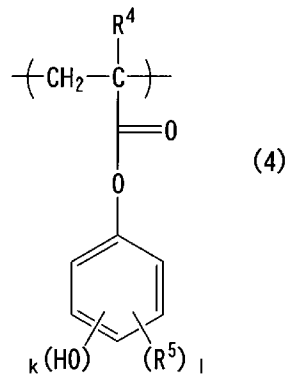
下記一般式 (3) で表される繰り返し単位、下記一般式 (4) で表される繰り返し単位、及び下記一般式 (5) で表される繰り返し単位からなる群より選択される少なくとも一の繰り返し単位を有するものである請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化3]



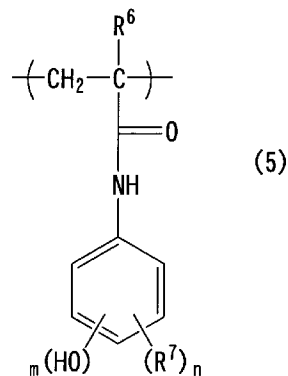
(前記一般式 (3) 中、 R^2 は、水素原子又はメチル基を示す。 R^3 は、水素原子、炭素数 1 ～ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数 1 ～ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基を示す。 i は、0 ～ 3 の整数を示す。 j は、0 ～ 3 の整数を示す。)

[化4]



(前記一般式 (4) 中、 R^4 は、水素原子又はメチル基を示す。 R^5 は、水素原子、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を示す。 k は、1 ～ 3 の整数を示す。 l は、0 ～ 3 の整数を示す。)

[化5]

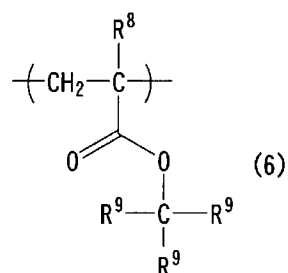


(前記一般式(5)中、 R^6 は、水素原子又はメチル基を示す。 R^7 は、水素原子、炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基を示す。 m は、1～3の整数を示す。 n は、0～3の整数を示す。)

[請求項5]

前記(A)酸解離性基含有樹脂が、下記一般式(6)で表される繰り返し単位を有するものである請求項1～4のいずれか一項に記載の感放射線性樹脂組成物。

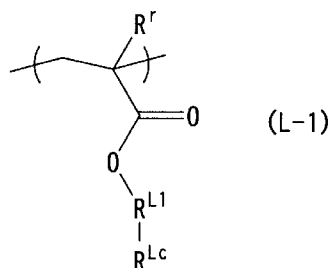
[化6]



(前記一般式(6)中、 R^8 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を示す。複数の R^9 は、相互に独立に、炭素数4～20の一価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体、又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか2つの R^9 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に二価の脂環式炭化水素基又はその誘導体を形成していてもよい。)

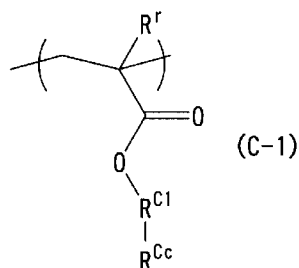
[請求項6] 前記（Ａ）酸解離性基含有樹脂が、下記一般式（Ｌ－１）で表される繰り返し単位及び下記一般式（Ｃ－１）で表される繰り返し単位の少なくともいずれかを更に有するものである請求項５に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化7]



（前記一般式（Ｌ－１）中、 R^r は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。 R^{L1} は、単結合又は２価の連結基を示す。 R^{Lc} は、ラクトン構造を有する１価の有機基を示す。）

[化8]



（前記一般式（Ｃ－１）中、 R^r は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基を示す。 R^{C1} は、単結合又は２価の連結基を示す。 R^{Cc} は、環状カーボネート構造を有する１価の有機基を示す。）

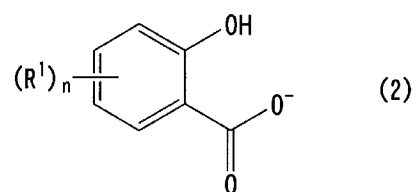
[請求項7] 下記一般式（１）で表される化合物。

[化9]



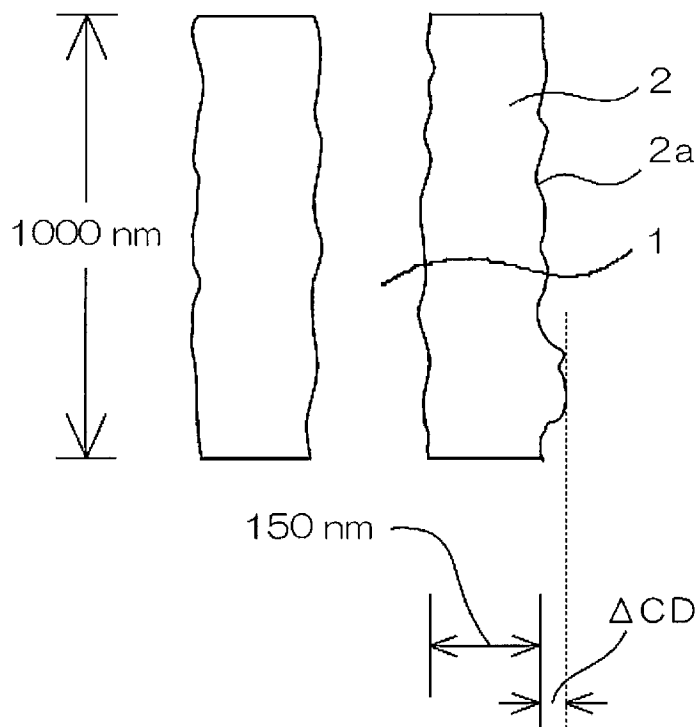
（前記一般式（１）中、 Z^- は、下記一般式（２）で表される一価のアニオンを示す。 M^+ は、一価のオニウムカチオンを示す。）

[化10]

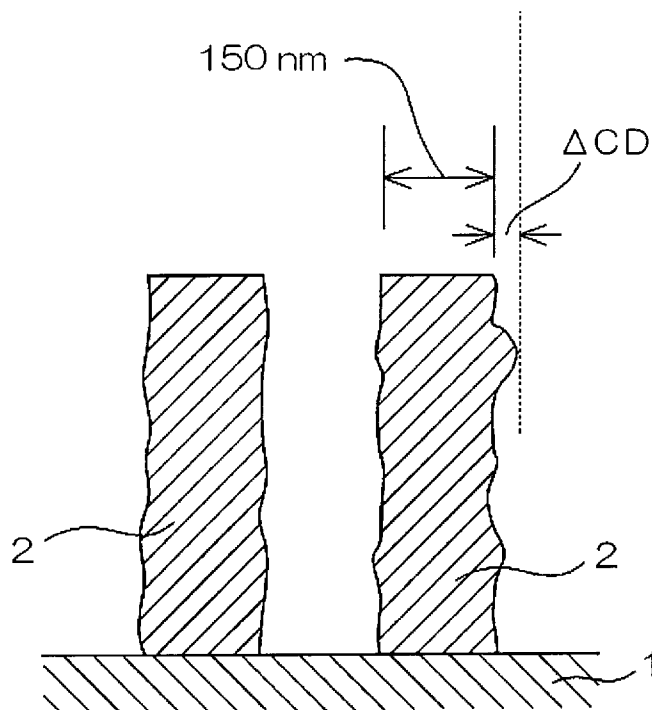


(前記一般式(2)中、R¹は、フッ素原子で置換若しくは非置換の炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基を示す。nは、1又は2を示す。)

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058214

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C65/10(2006.01)i, C08F212/06(2006.01)i, C08F220/12(2006.01)i,
C08F220/28(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(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)

C07C65/10, C08F212/06, C08F220/12, C08F220/28, G03F7/004, G03F7/039,
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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-195324 A (R.P. Scherer Corp.), 28 August 1987 (28.08.1987), claims 10 to 12; examples 1 to 9 & US 4910021 A & EP 225189 A2 & DE 3686936 A & DE 3686936 T & IL 77186 D & AT 81287 T & ES 2035821 T	1-7
A	JP 5-181279 A (Toshiba Corp.), 23 July 1993 (23.07.1993), claims 1 to 4; paragraphs [0016] to [0023]; examples 1 to 71 & US 5403695 A & DE 4214363 A & DE 4214363 A1 & KR 10-1995-0000482 B	1-7

☒ 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
21 July, 2010 (21.07.10)

Date of mailing of the international search report
03 August, 2010 (03.08.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058214

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-323590 A (Fujitsu Ltd.), 07 December 1993 (07.12.1993), claims 1 to 4; paragraphs [0012], [0019] to [0021]; examples 1, 2 (Family: none)	1-7
A	JP 11-125907 A (JSR Corp.), 11 May 1999 (11.05.1999), claims 1, 2; paragraphs [0045] to [0091]; examples 1 to 18 & US 6136500 A & EP 898201 A1 & DE 69813113 D & DE 69813113 T	1-7
A	JP 2001-166478 A (JSR Corp.), 22 June 2001 (22.06.2001), claim 1; paragraphs [0033] to [0075]; examples 1 to 10 (Family: none)	1-7
A	JP 2005-274647 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 October 2005 (06.10.2005), claims 1 to 3; paragraphs [0069] to [0147]; examples 1 to 18 (Family: none)	1-7
A	JP 2007-297284 A (JSR Corp.), 15 November 2007 (15.11.2007), claims 1 to 5; paragraphs [0009] to [0047]; examples 1 to 6 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C65/10(2006.01)i, C08F212/06(2006.01)i, C08F220/12(2006.01)i, C08F220/28(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(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. C07C65/10, C08F212/06, C08F220/12, C08F220/28, G03F7/004, G03F7/039, 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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 62-195324 A (アール. ピー. シェラー コーポレイション) 1987.08.28, 特許請求の範囲 10-12、実施例 1-9 & US 4910021 A & EP 225189 A2 & DE 3686936 A & DE 3686936 T & IL 77186 D & AT 81287 T & ES 2035821 T	1-7
A	JP 5-181279 A (株式会社東芝) 1993.07.23, 【請求項 1】 - 【請求 項 4】、【0016】 - 【0023】、実施例 1-71 & US 5403695 A & DE 4214363 A & DE 4214363 A1 & KR 10-1995-0000482 B	1-7

☒ 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 1 . 0 7 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野口 勝彦

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

3 9 6 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 5-323590 A (富士通株式会社) 1993. 12. 07, 【請求項 1】－【請求項 4】、【0 0 1 2】、【0 0 1 9】－【0 0 2 1】、実施例 1, 2 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 11-125907 A (ジェイエスアール株式会社) 1999. 05. 11, 【請求項 1】、【請求項 2】、【0 0 4 5】－【0 0 9 1】、実施例 1－1 8 & US 6136500 A & EP 898201 A1 & DE 69813113 D & DE 69813113 T	1-7
A	JP 2001-166478 A (ジェイエスアール株式会社) 2001. 06. 22, 【請求項 1】、【0 0 3 3】－【0 0 7 5】、実施例 1－1 0 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2005-274647 A (富士写真フイルム株式会社) 2005. 10. 06, 【請求項 1】－【請求項 3】、【0 0 6 9】－【0 1 4 7】、実施例 1－1 8 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2007-297284 A (J S R 株式会社) 2007. 11. 15, 【請求項 1】－【請求項 5】、【0 0 0 9】－【0 0 4 7】、実施例 1－6 (ファミリーなし)	1-7