

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2022年5月19日(19.05.2022)



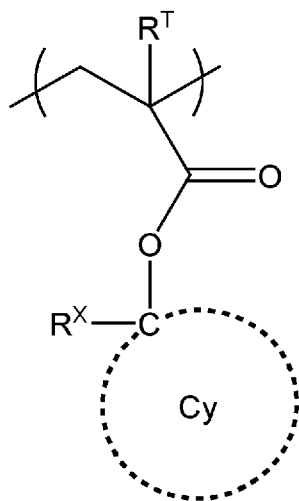
(10) 国際公開番号

WO 2022/102190 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07C 309/12 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)  
C07C 381/12 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)  
C08F 220/18 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)  
C08F 220/28 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/029984
- (22) 国際出願日: 2021年8月17日(17.08.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2020-188515 2020年11月12日(12.11.2020) JP  
特願 2021-020781 2021年2月12日(12.02.2021) 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: 丸山 研(MARUYAMA, Ken); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所(UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 新大阪MTビル1号館2階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PATTERN FORMATION METHOD

(54) 発明の名称: 感放射線性樹脂組成物及びパターン形成方法



(1)

(57) Abstract: Provided is a pattern formation method and a radiation-sensitive resin composition that can exhibit a sufficient level of sensitivity and CDU performance in a case in which next-generation technology is applied. A radiation-sensitive resin composition including a radiation-sensitive acid-generating resin, including a repeating unit A having an acid-dissociable group represented by formula (1) and a repeating unit B including an organic acid anion moiety and a sulfonium cation moiety including an aromatic ring structure having a fluorine atom, and a solvent. (In formula (1), R<sup>T</sup> is a hydrogen atom, a fluorine atom, a methyl group, or a trifluoromethyl group. R<sup>X</sup> is a C2-20 monovalent hydrocarbon group. Cy represents a three- to 20-membered alicyclic structure formed together with carbon atoms bonded thereto.)



ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 次世代技術を適用した場合に感度やCDU性能を十分なレベルで発揮可能な感放射線性樹脂組成物及びパターン形成方法を提供する。下記式(1)で表される酸解離性基を有する繰り返し単位Aと、有機酸アニオン部分及びフッ素原子を有する芳香環構造を含むスルホニウムカチオン部分とを含む繰り返し単位Bとを含む感放射線性酸発生樹脂と、溶剤とを含む感放射線性樹脂組成物。(上記式(1)において、 $R^T$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 $R^X$ は、炭素数2~20の1価の炭化水素基である。Cyは、これが結合する炭素原子とともに形成される環員数3~20の脂環構造を表す。)

## 明 細 書

発明の名称：感放射線性樹脂組成物及びパターン形成方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、感放射線性樹脂組成物及びパターン形成方法に関する。

### 背景技術

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

[0003] 上記フォトリソグラフィ技術ではA r Fエキシマレーザー等の短波長の放射線を用いたり、この放射線と液浸露光法（リキッドイマージョンリソグラフィ）とを組み合わせたりしてパターン微細化を推進している。次世代技術として、電子線、X線及びE U V（極端紫外線）等のさらに短波長の放射線の利用が図られており、こうした放射線の吸収効率を高めたベンゼン環を有する酸発生剤を含むレジスト材料も検討されつつある。（特許文献1）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-2359号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 上述の次世代技術においても、感度とともにライン幅やホール径の均一性の指標であるクリティカルディメンションユニフォーミティー（CDU）性能等の点で従来と同等以上のレジスト諸性能が要求される。

[0006] 本発明は、次世代技術を適用した場合に感度やCDU性能を十分なレベル

で発揮可能な感放射線性樹脂組成物及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、本課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、下記構成を採用することにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

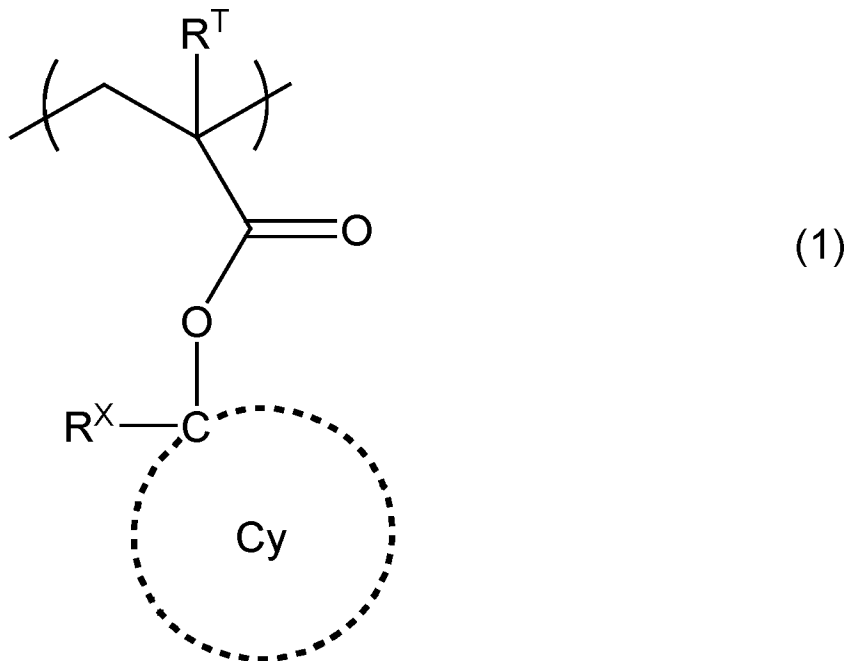
[0008] 本発明は、一実施形態において、

下記式（１）で表される酸解離性基を有する繰り返し単位 A と、有機酸アニオン部分及びフッ素原子を有する芳香環構造を含むスルホニウムカチオン部分とを含む繰り返し単位 B とを含む感放射線性酸発生樹脂と、

溶剤と

を含む感放射線性樹脂組成物に関する。

[化1]



（上記式（１）において、

R<sup>T</sup>は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である

。

R<sup>x</sup>は、炭素数2～20の1価の炭化水素基である。

Cyは、これが結合する炭素原子とともに形成される環員数3～20の脂環構造を表す。）

[0009] また、本発明は、他の実施形態において、

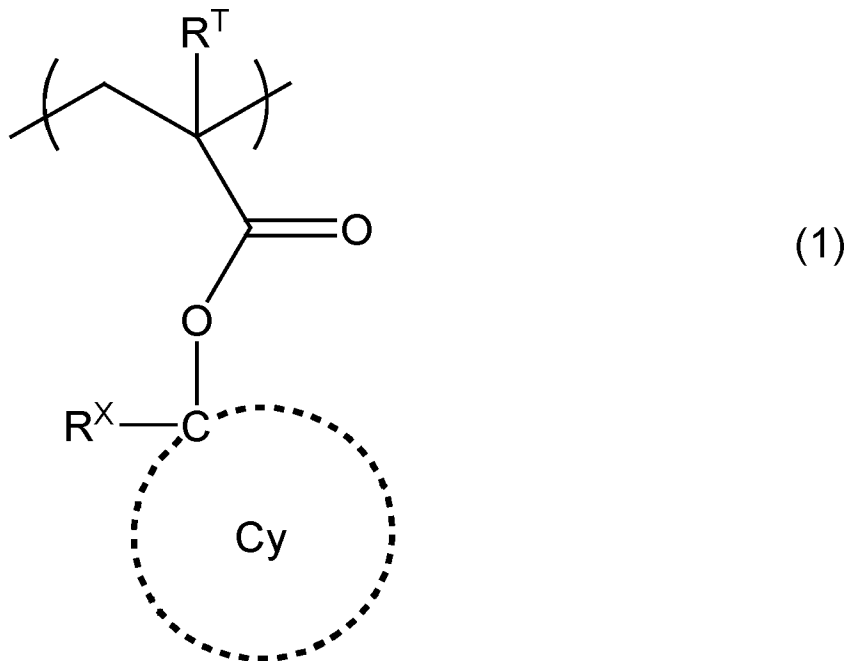
下記式(1)で表される酸解離性基を有する繰り返し単位Aと、有機酸アニオン部分及びオニウムカチオン部分を有する繰り返し単位Cとを含む感放射線性酸発生樹脂と、

有機酸アニオン部分とフッ素原子を有する芳香環構造を含むスルホニウムカチオンとを含むオニウム塩と、

溶剤と

を含む感放射線性樹脂組成物。

[化2]



(上記式(1)において、

R<sup>T</sup>は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である

。

R<sup>x</sup>は、炭素数2～20の1価の炭化水素基である。

C<sub>y</sub>は、これが結合する炭素原子とともに形成される環員数3～20の脂環構造を表す。)

[0010] 当該感放射線性樹脂組成物によれば、感度及びCDU性能を満足するレジスト膜を構築することができる。この理由は定かではないものの、以下のように推察される。波長13.5nmのEUV等の放射線のフッ素原子による吸収は非常に大きく、これにより感放射線性樹脂組成物が高感度化される。また、樹脂における構造単位Aが有する酸解離性基は、露光による酸解離効率が高いので、露光部と未露光部とのコントラストが高まり、優れたパターン形成性が発揮される。これらの複合的な作用により上記レジスト性能を発揮することができるかと推察される。

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

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

### 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。

[0014] <感放射線性樹脂組成物>

[0015] 本実施形態に係る感放射線性樹脂組成物（以下、単に「組成物」ともいう。）は、感放射線性酸発生樹脂、及び溶剤を含む。上記組成物は、本発明の効果を損なわない限り、他の任意成分を含んでいてもよい。感放射線性樹脂組成物は、所定の感放射線性酸発生樹脂を含むことにより、得られるレジス

ト膜に高いレベルでの感度及びCDU性能を付与することができる。

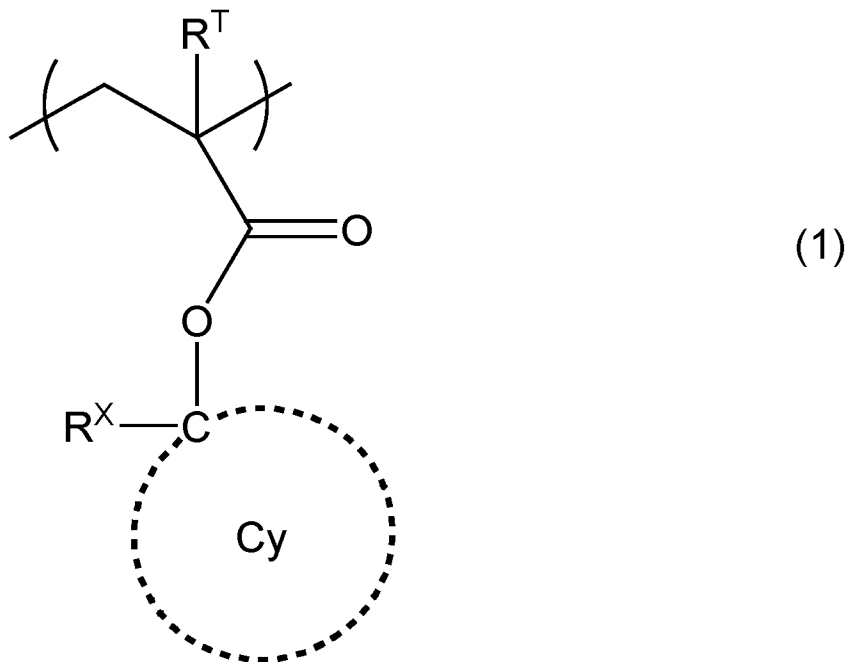
[0016] <感放射線性酸発生樹脂>

感放射線性酸発生樹脂（以下、単に「樹脂」ともいう。）は、下記式（1）で表される酸解離性基を有する繰り返し単位Aと、有機酸アニオン部分及びフッ素原子を有する芳香環構造を含むスルホニウムカチオン部分とを含む繰り返し単位Bとを含む重合体の集合体（G1）であるか、下記式（1）で表される酸解離性基を有する繰り返し単位Aと、有機酸アニオン部分及びオニウムカチオン部分を有する繰り返し単位Cとを含む重合体の集合体（G2）であるか、集合体（G1）及び集合体（G2）を共に含む集合体である（以下、これら重合体（G1）及び重合体（G2）を「ベース樹脂」ともいう。）。ベース樹脂は、構造単位A、B、C以外に、フェノール性水酸基を有する構造単位D、ラクトン構造等を含む構造単位E等を含んでいてもよい。以下、各構造単位について説明する。

[0017] （構造単位A）

構造単位A（以下、「繰り返し単位A」ともいう。）は、下記式（1）で表される。

[化3]



(上記式(1)において、

R<sup>T</sup>は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

R<sup>X</sup>は、炭素数2～20の1価の炭化水素基である。

C<sub>y</sub>は、これが結合する炭素原子とともに形成される環員数3～20の脂環構造を表す。)

[0018] R<sup>X</sup>で表される炭素数2～20の1価の炭化水素基としては、例えば、炭素数2～10の鎖状炭化水素基、炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基、炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基等をあげることができる。

[0019] 上記炭素数2～10の鎖状炭化水素基としては、例えば、炭素数2～10の直鎖若しくは分岐鎖飽和炭化水素基、又は炭素数2～10の直鎖若しくは分岐鎖不飽和炭化水素基をあげることができる。

[0020] 上記炭素数3～20の脂環式炭化水素基としては、単環若しくは多環の飽和炭化水素基、又は単環若しくは多環の不飽和炭化水素基をあげることができる。単環の飽和炭化水素基としてはシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基が好ましい。多環のシクロアルキル基としてはノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等の有橋脂環式炭化水素基が好ましい。なお、有橋脂環式炭化水素基とは、脂環を構成する炭素原子のうち互いに隣接しない2つの炭素原子間が1つ以上の炭素原子を含む結合連鎖で結合された多環性の脂環式炭化水素基をいう。

[0021] 上記炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等のアラルキル基などをあげることができる。

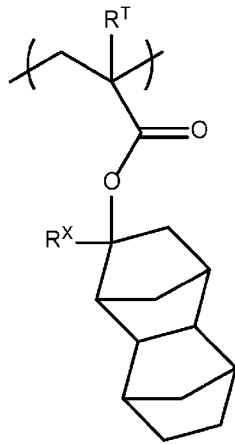
[0022] R<sup>X</sup>としては、炭素数2～5の直鎖又は分岐鎖飽和炭化水素基、炭素数3～12の脂環式炭化水素基が好ましい。

[0023] C<sub>y</sub>における環員数3～20の脂環構造としては、脂環構造を有する限り

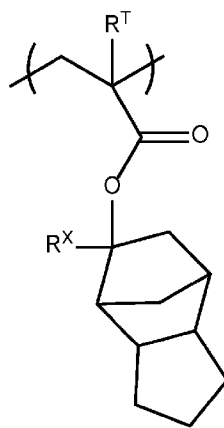
特に限定されず、単環式、二環式、三環式、四環式又はそれより多い多環構造を有していてもよく、有橋環構造、スピロ環構造、複数の環が単結合若しくは二重結合で直接結合する環集合構造又はこれらの組み合わせのいずれでもよい。中でも、単環式、二環式、三環式、四環式の有橋環構造を有することが好ましく、シクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナン、アダマンタン、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2, 6</sup>] デカン、テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2, 5</sup>. 1<sup>7, 10</sup>] ドデカン、パーヒドロナフタレン又はパーヒドロアントラセンのいずれかの環構造又はその誘導体であることがより好ましい。

[0024] 構造単位Aは、例えば、下記式 (A-1) ~ (A-8) で表されることが好ましい。

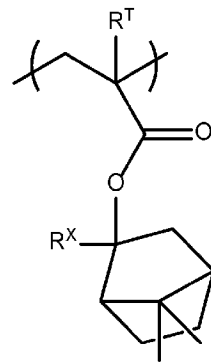
[化4]



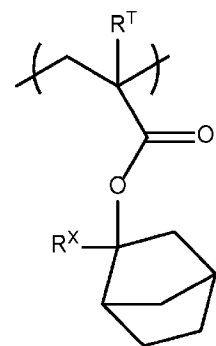
(A-1)



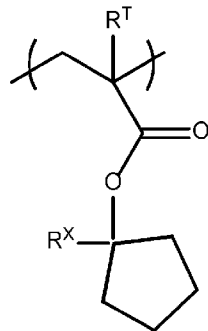
(A-2)



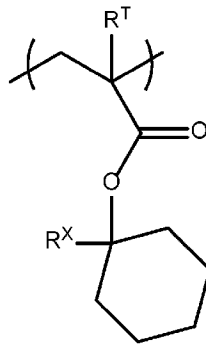
(A-3)



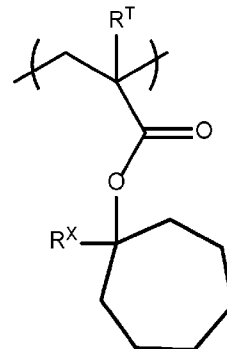
(A-4)



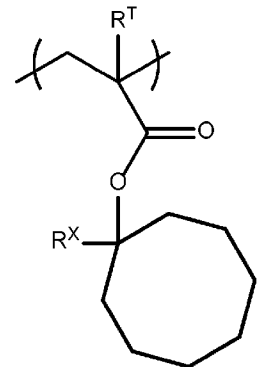
(A-5)



(A-6)



(A-7)



(A-8)

[0025] 上記式 (A-1) ~ (A-8) 中、 $R^T$  及び  $R^X$  は上記式 (1) と同義である。中でも、構造単位 A は、例えば、上記式 (A-1)、(A-4)、(A-5)、(A-6)、(A-8) で表されることが好ましい。

[0026] 樹脂中、構造単位 A の含有割合 (構造単位 A が複数種存在する場合は合計) としては、樹脂を構成する全構造単位に対して、10モル%以上が好ましく、20モル%以上がより好ましく、30モル%以上がさらに好ましい。上記含有割合としては、80モル%以下好ましく、70モル%以下がより好ましく、60モル%以下がさらに好ましい。構造単位 A の含有割合を上記範囲とすることで、上記感放射線性樹脂組成物は、感度及び CDU 性能のさらなる向上を図ることができる。

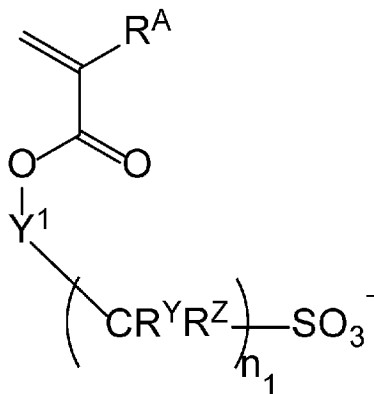
[0027] (構造単位 B)

構造単位 B (以下、「繰り返し単位 B」ともいう。) は、有機酸アニオン部分及びフッ素原子を有する芳香環構造を含むスルホニウムカチオン部分とを含む繰り返し単位である。

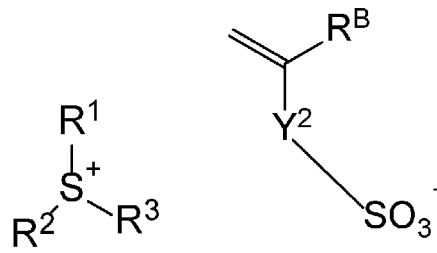
[0028] 上記構造単位 B は、露光により分解し、酸を発生する構造を含む単量体由来する繰り返し単位である。

[0029] 上記構造単位 B は、例えば、下記式 (2) で表される単量体又は式 (3) で表される単量体由来する繰り返し単位であることが好ましい。

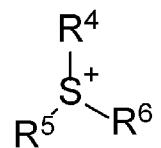
[化5]



(2)



(3)



(上記式(2)及び式(3)において、

$R^A$ 及び $R^B$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

$R^Y$ 及び $R^Z$ は、独立して、水素原子、フッ素原子又はフッ素化炭化水素基であり、少なくとも1つはフッ素原子又はフッ素化炭化水素基である。複数存在する $R^Y$ 及び $R^Z$ は、同一でも異なってもよい。

$n_1$ は、1~20の整数である。

$R^1$ ~ $R^3$ は、独立して、1価の炭化水素基であり、少なくとも一つはフッ素原子を有する芳香環である。

$R^4$ ~ $R^6$ は、独立して、1価の炭化水素基であり、少なくとも一つはフッ素原子を有する芳香環である。

$Y^1$ は、単結合、又は $-Y^{11}-C(=O)-O-$ である。 $Y^{11}$ は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の2価の炭化水素基である。

$Y^2$ は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 $-O-Y^{21}-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}-$ 又は $-C(=O)-NH-Y^{21}-$ である。 $Y^{21}$ は、炭素数1~6のアルカンジイル基、炭素数2~6のアルケンジイル基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでもよい。炭素数1~6のアルカンジイル基、炭素数2~6のアルケンジイル基及びフェニレン基はフッ素原子で置換されていてもよい。)

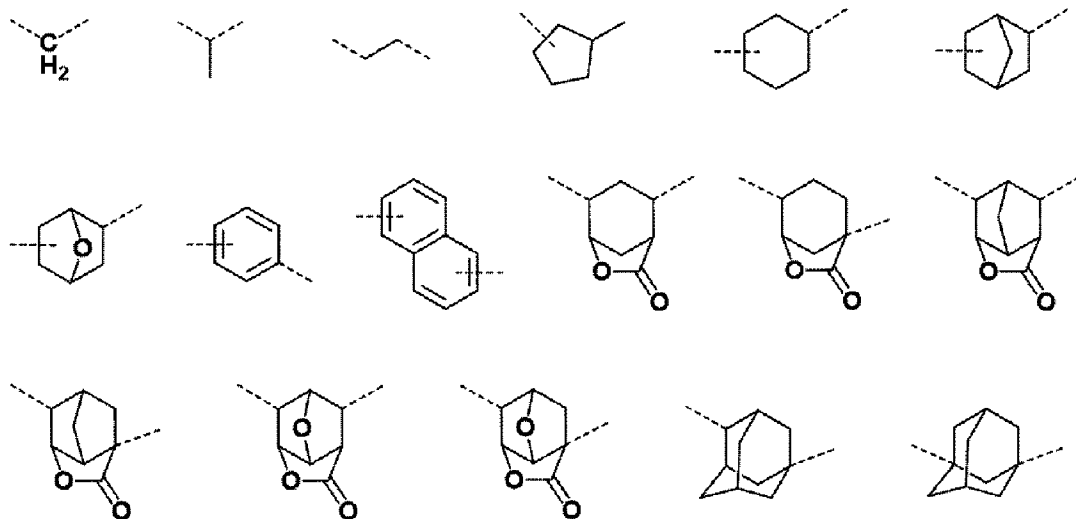
[0030] 式(2)及び式(3)中、 $R^Y$ 及び $R^Z$ は、独立して、水素原子、フッ素原子又は炭素数1~20の1価のフッ素化炭化水素基であり、少なくとも1つはフッ素原子又はフッ素化炭化水素基である。上記1価のフッ素化炭化水素基を構成する炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、tert-ブチル基等のアルキル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチ

ル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、ナフチル基、チエニル基等のアリール基；ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基等のアラルキル基等が挙げられる。1価のフッ素化炭化水素基としては、これら炭化水素基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子含有基で置換されているものをあげることができる。複数存在する $R^Y$ 及び $R^Z$ は、同一でも異なってもよい。

[0031] 式(2)及び式(3)中、 $R^1 \sim R^3$ は、独立して、1価の炭化水素基であり、少なくとも一つはフッ素原子を有する芳香環であり、 $R^4 \sim R^6$ は、独立して、1価の炭化水素基であり、少なくとも一つはフッ素原子を有する芳香環である。なお本明細書において「フッ素原子を有する芳香環」とは、芳香環に含まれる水素原子の一部又は全部がフッ素原子又はフッ素化炭化水素基（好ましくはパーフルオロ炭化水素基）で置換された構造を指す。前記1価の炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、 $R^Y$ 及び $R^Z$ におけるフッ素化炭化水素基を構成する炭化水素基として挙げたものと同様のものがあげられ、好ましくはアリール基である。また、これらの基の水素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子といったヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。 $R^1 \sim R^3$ のうちいずれか2つ以上は、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよく、 $R^4 \sim R^6$ のうちいずれか2つ以上は、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

[0032] 式(2)中、 $Y^1$ が $-Y^{11}-C(=O)-O-$ である場合、 $Y^{11}$ で表されるヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の2価炭化水素基としては、以下に示すものがあげられるが、これらに限定されない。

[化6]

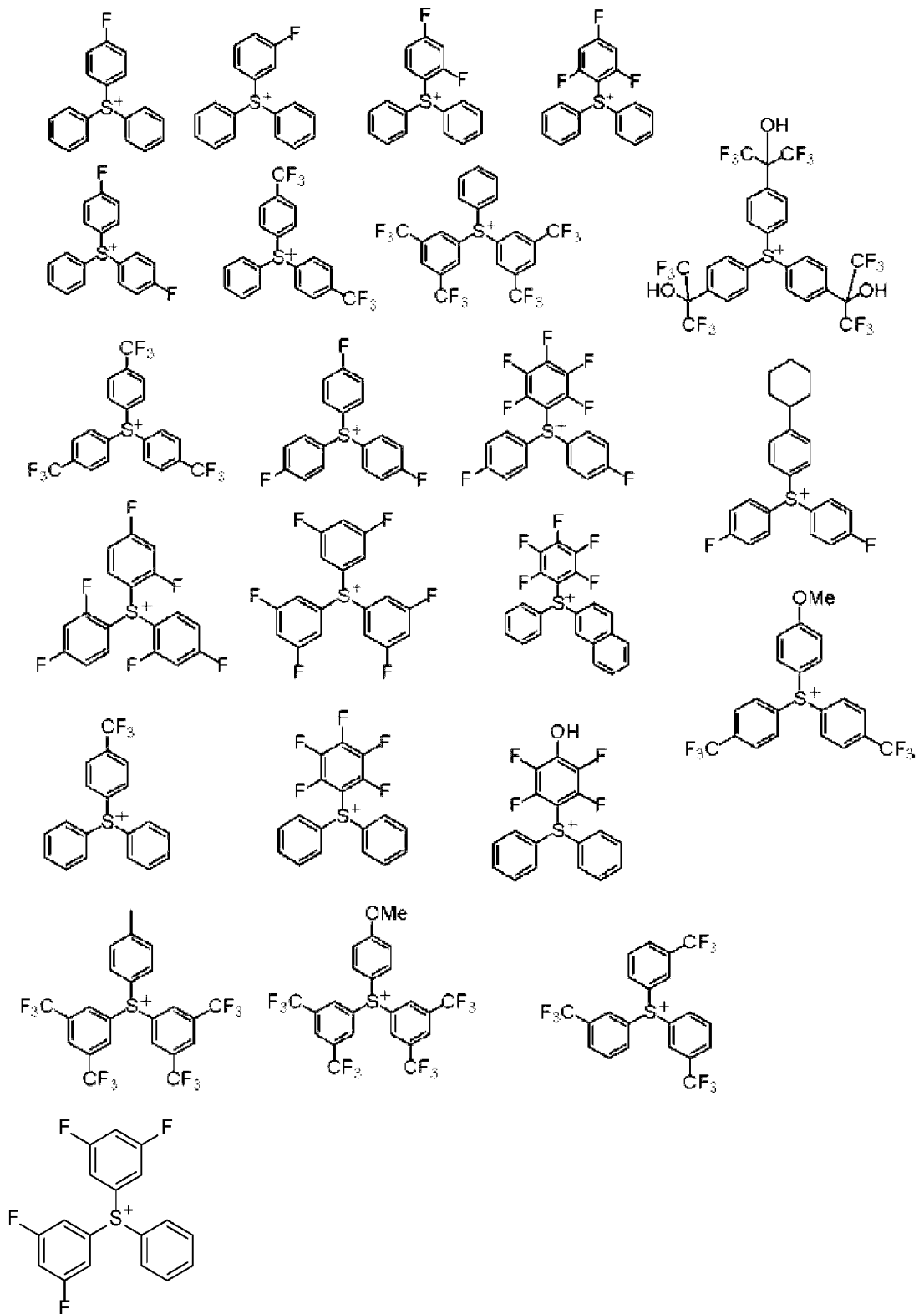


(式中、破線は結合手である。)

[0033] 式(2)及び式(3)中、 $R^1 \sim R^3$ のうちいずれか2つは互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成することができ、 $R^4 \sim R^6$ のうちいずれか2つは互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成することができる。

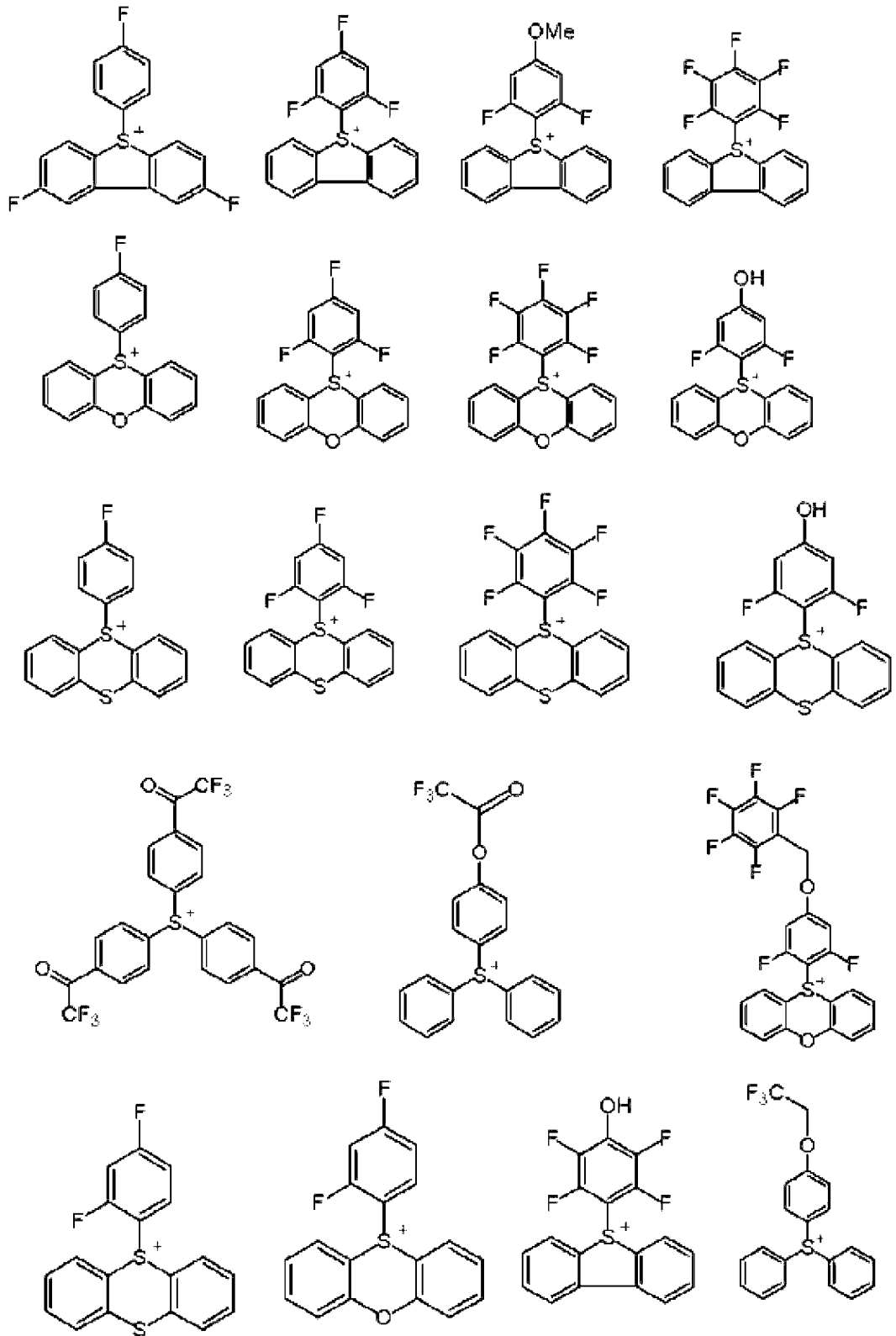
[0034] 式(2)及び式(3)中、スルホニウムカチオンの具体的な構造としては、以下に示すものがあげられるが、これらに限定されない。

[化7]



[0035]

[化8]



[0036] 樹脂中、構造単位Bの含有割合（構造単位Bが複数種存在する場合は合計

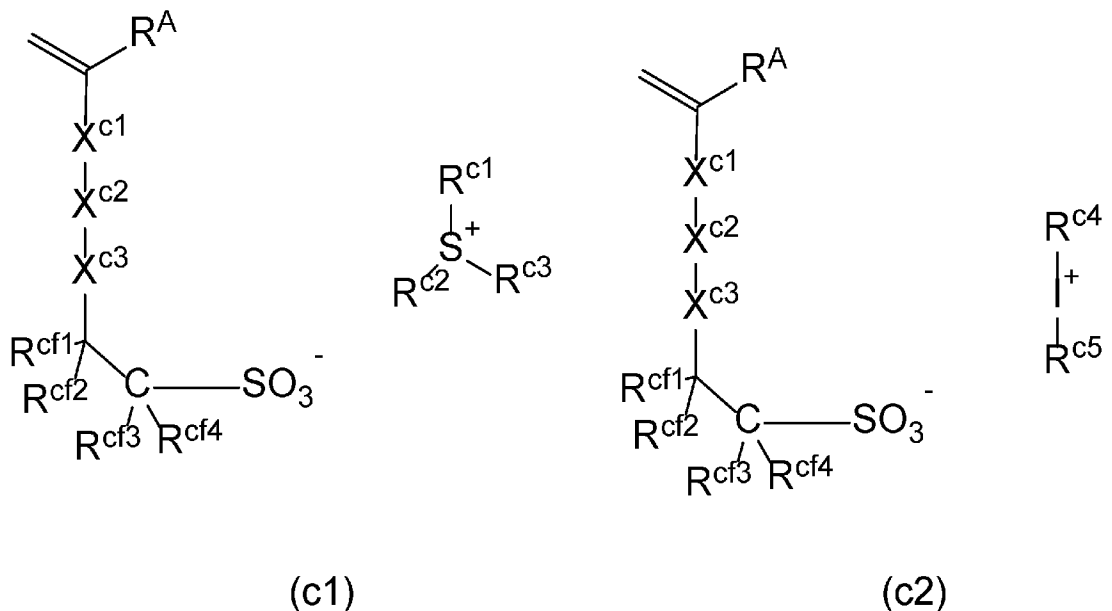
)としては、樹脂を構成する全構造単位に対して、2モル%以上が好ましく、3モル%以上がより好ましく、4モル%以上がさらに好ましく、5モル%以上が特に好ましい。また、30モル%以下が好ましく、25モル%以下がより好ましく、20モル%以下がさらに好ましく、15モル%以下が特に好ましい。の含有割合を上記範囲とすることで、酸発生剤としての機能を十分に発揮することができる。

[0037] (構造単位C)

構造単位C(以下、「繰り返し単位C」ともいう。)は、有機酸アニオン部分及びオニウムカチオン部分を有する繰り返し単位(但し、繰り返し単位Bとは異なる。)である。

[0038] 上記構造単位Cは、例えば、下記式(c1)で表される構造単位(以下、「構造単位c1」ともいう。)又は下記式(c2)で表される構造単位(以下、「構造単位c2」ともいう。)を含むことが好ましい。

[0039] [化9]



[0040] 式中、 $R^A$ は、水素原子又はメチル基である。

[0041] 式中、 $X^{c1}$ は、単結合又はエステル基である。 $X^{c2}$ は、炭素数1~12のアルキレン基、炭素数3~12のシクロアルキレン基、又は炭素数6~10のアリーレン基である。該アルキレン基を構成するメチレン基の一部は、エ

ーテル基、エステル基又はラクトン環含有基で置換されていてもよい。該シクロアルキレン基を構成するメチレン基の一部はエーテル基又はエステル基で置換されていてもよい。X<sup>o2</sup>に含まれる少なくとも1つの水素原子はヨウ素原子で置換されていてもよい。X<sup>o3</sup>は、単結合、エーテル基、エステル基、炭素数1～12のアルキレン基、又は炭素数3～12のシクロアルキレン基である。該アルキレン基及びシクロアルキレン基を構成するメチレン基の一部はエーテル基又はエステル基で置換されていてもよい。

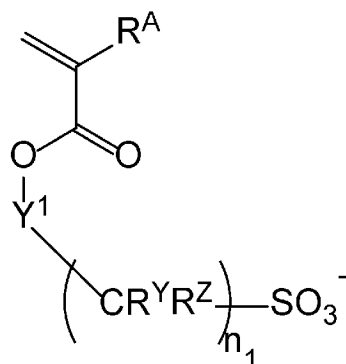
[0042] 式中、R<sup>of1</sup>～R<sup>of4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、少なくとも1つはフッ素原子又はフッ素化炭化水素基である。

[0043] 式中、R<sup>o1</sup>～R<sup>o5</sup>は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20の1価炭化水素基であり、R<sup>o1</sup>とR<sup>o2</sup>とが互いに結合して、これらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

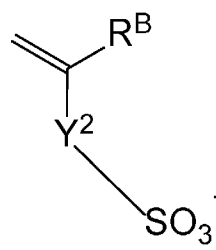
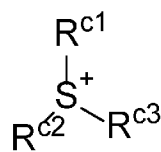
[0044] R<sup>o1</sup>～R<sup>o5</sup>における、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～20の1価炭化水素基としては、式(2)及び式(3)におけるR<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>を構成する1価の炭化水素基と同様のものを挙げるができる。

[0045] 上記繰り返し単位Cは、例えば、下記式で表される単量体に由来する繰り返し単位であることが好ましい。

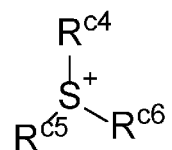
[化10]



(4)



(5)



(上記式(4)及び式(5)において、

$R^A$ 及び $R^B$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

$R^Y$ 及び $R^Z$ は、独立して、フッ素原子又はフッ素化炭化水素基であり、少なくとも1つはフッ素原子又はフッ素化炭化水素基である。複数存在する $R^Y$ 及び $R^Z$ は、同一でも異なってもよい。

$n_1$ は、1~20の整数である。

$R^{c1} \sim R^{c3}$ は、独立して、1価の炭化水素基である。

$R^{c4} \sim R^{c6}$ は、独立して、1価の炭化水素基である。

$Y^1$ は、単結合、又は $-Y^{11}-C(=O)-O-$ である。 $Y^{11}$ は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の2価炭化水素基である。

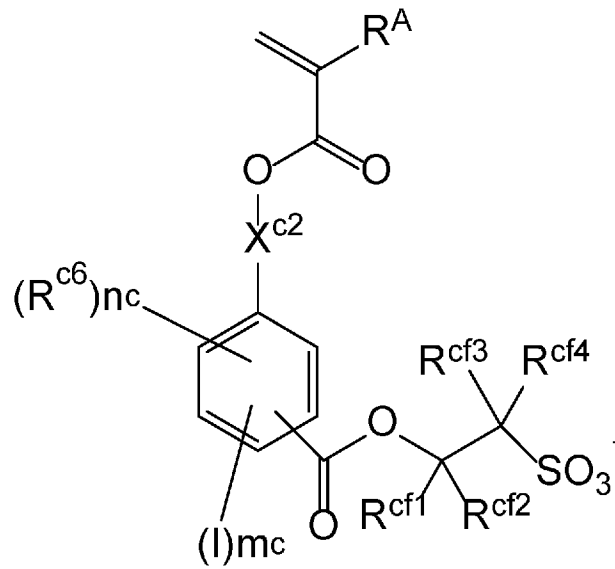
$Y^2$ は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 $-O-Y^{21}-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}-$ 又は $-C(=O)-NH-Y^{21}-$ である。 $Y^{21}$ は、炭素数1~6のアルカンジイル基、炭素数2~6のアルケンジイル基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでもよい。)

[0046] 式(4)及び式(5)中、 $R^{c1} \sim R^{c3}$ は、独立して、1価の炭化水素基であり、 $R^{c4} \sim R^{c6}$ は、独立して、1価の炭化水素基である。前記1価の炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、 $R^Y$ 及び $R^Z$ におけるフッ素化炭化水素基を構成する炭化水素基として挙げたものと同様のものがあげられ、好ましくはアリール基である。また、これらの基の水素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子といったヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。 $R^{c1} \sim R^{c3}$ のうちいずれか2つ以上は、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよく、 $R^{c4} \sim R^{c6}$ のうちいずれか2つ以上は、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。

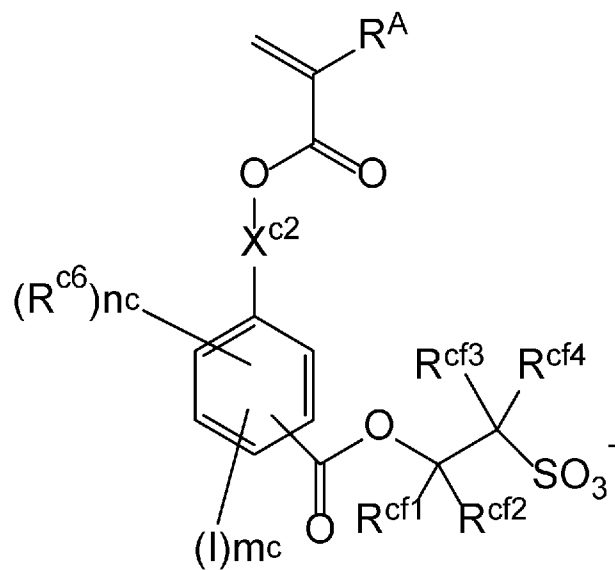
[0047] 式(4)及び式(5)中、他の部分は、上記式(2)及び式(3)と同義である。

[0048] 構造単位 c 1 及び構造単位 c 2 としては、好ましくは、それぞれ下記式 (c 1-1) 及び (c 2-1) で表される。

[0049] [化11]



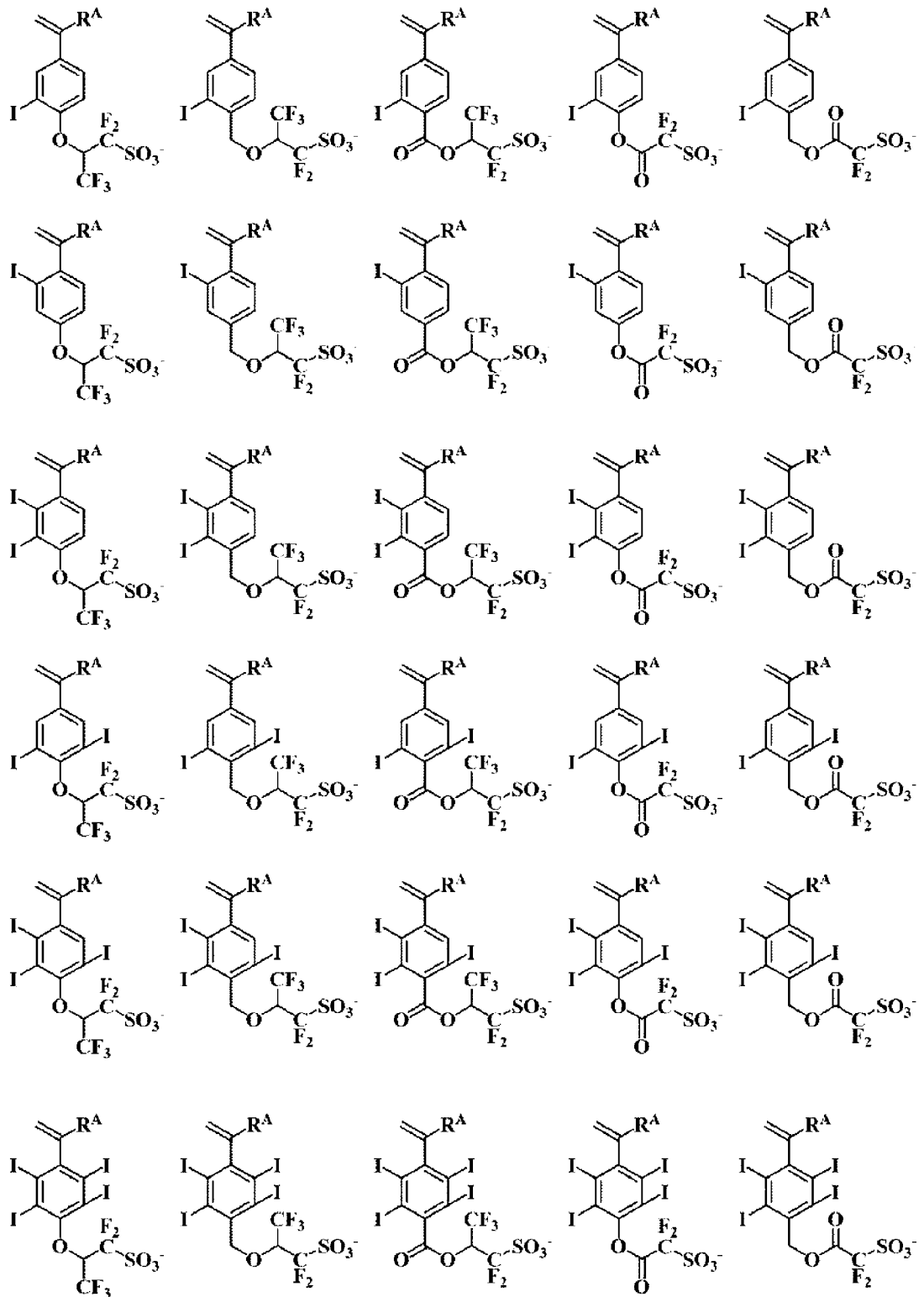
(c1-1)



(c2-1)

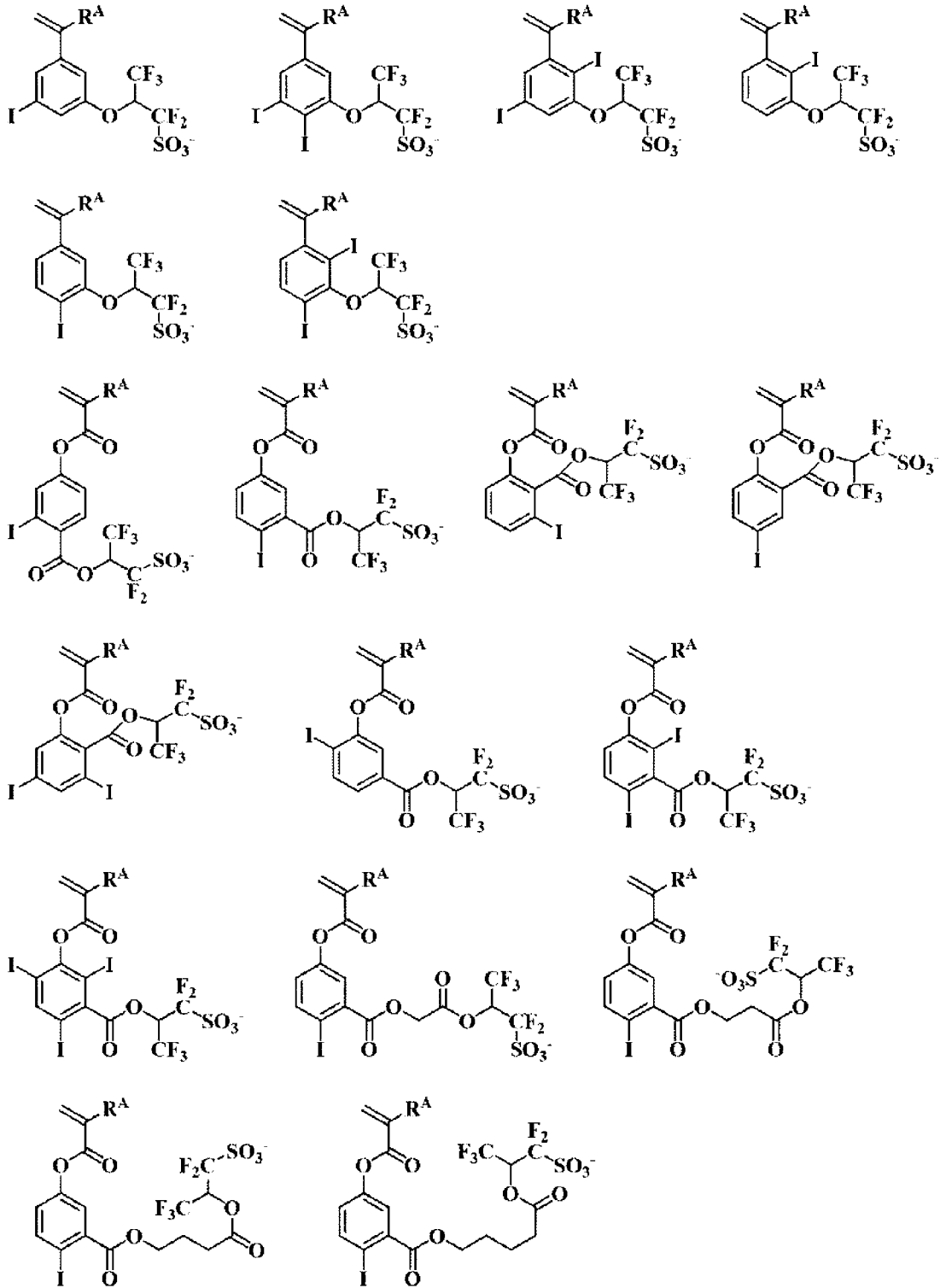
- [0050] 式中、 $R^A$ 、 $R^{c1} \sim R^{c5}$ 、 $R^{cf1} \sim R^{cf4}$ 及び $X^{c2}$ は、上記式(c1)又は(c2)と同義である。
- [0051] 式中、 $R^{c6}$ は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～4のアルキル基、ヨウ素以外のハロゲン原子、ヒドロキシ基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～4のアルコキシ基、又は直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数2～5のアルコキシカルボニル基である。
- [0052] 式中、 $m_c$ は、0～4の整数である。
- [0053] 式中、 $n_c$ は、0～3の整数である。
- [0054] 構造単位c1又は構造単位c2を与える単量体の有機酸アニオン部分としては、以下に示すものがあげられるが、これらに限定されない。なお、下記に示すものはいずれもヨウ素置換芳香環構造を有する有機酸アニオン部分であるが、ヨウ素置換芳香環構造を有しない有機酸アニオン部分としては、下記式中のヨウ素原子を水素原子や他の置換基等のヨウ素原子以外の原子又は基で置換した構造を好適に採用することができる。
- [0055]

[化12]



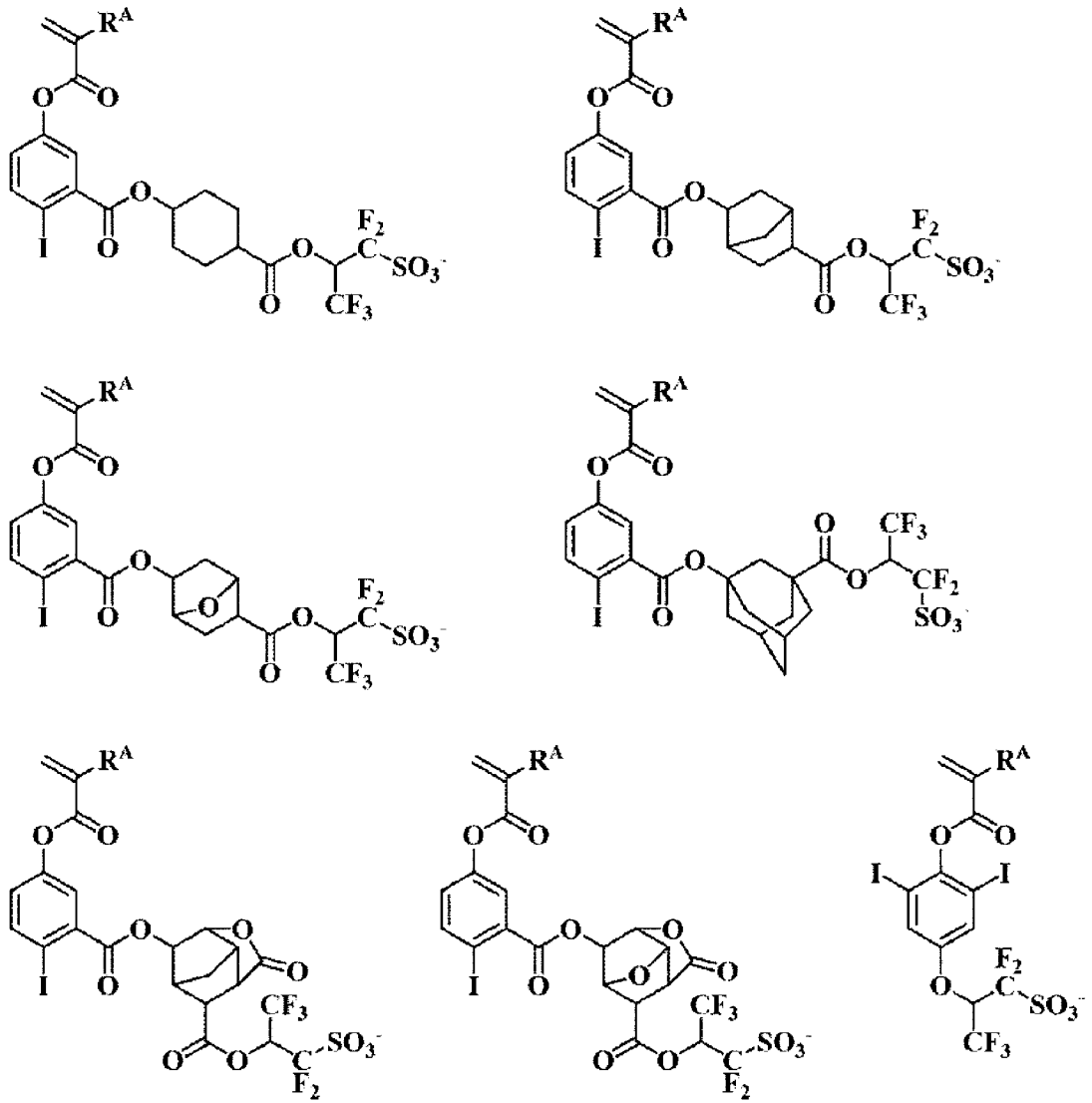
[0056]

[化13]



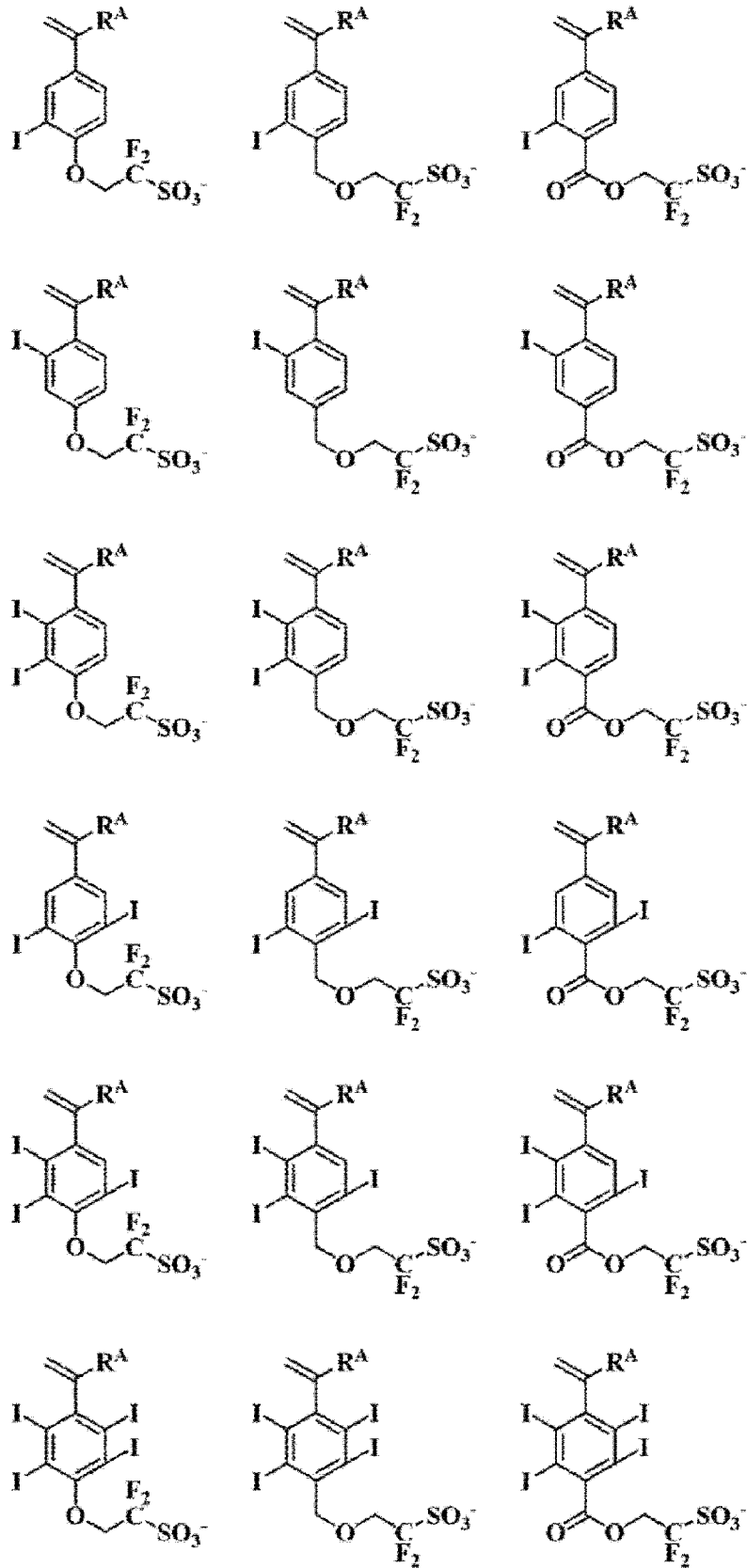
[0057]

[化14]

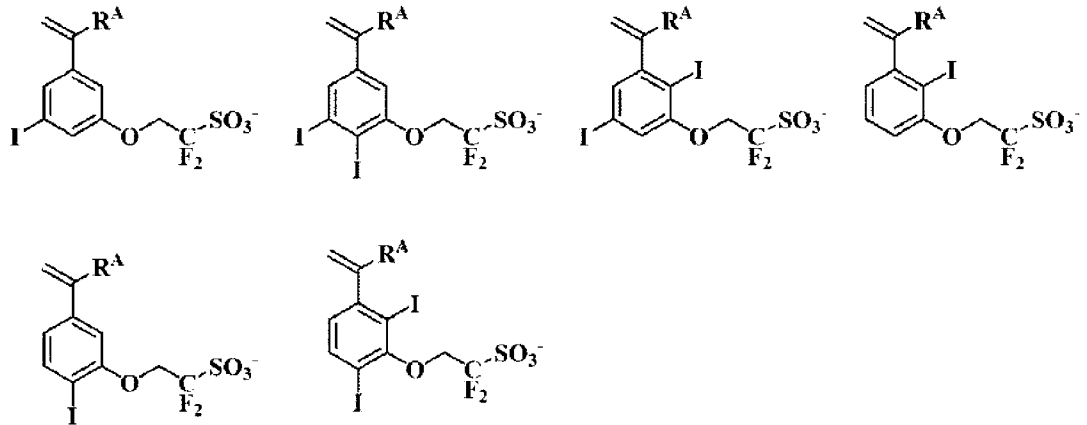


[0058]

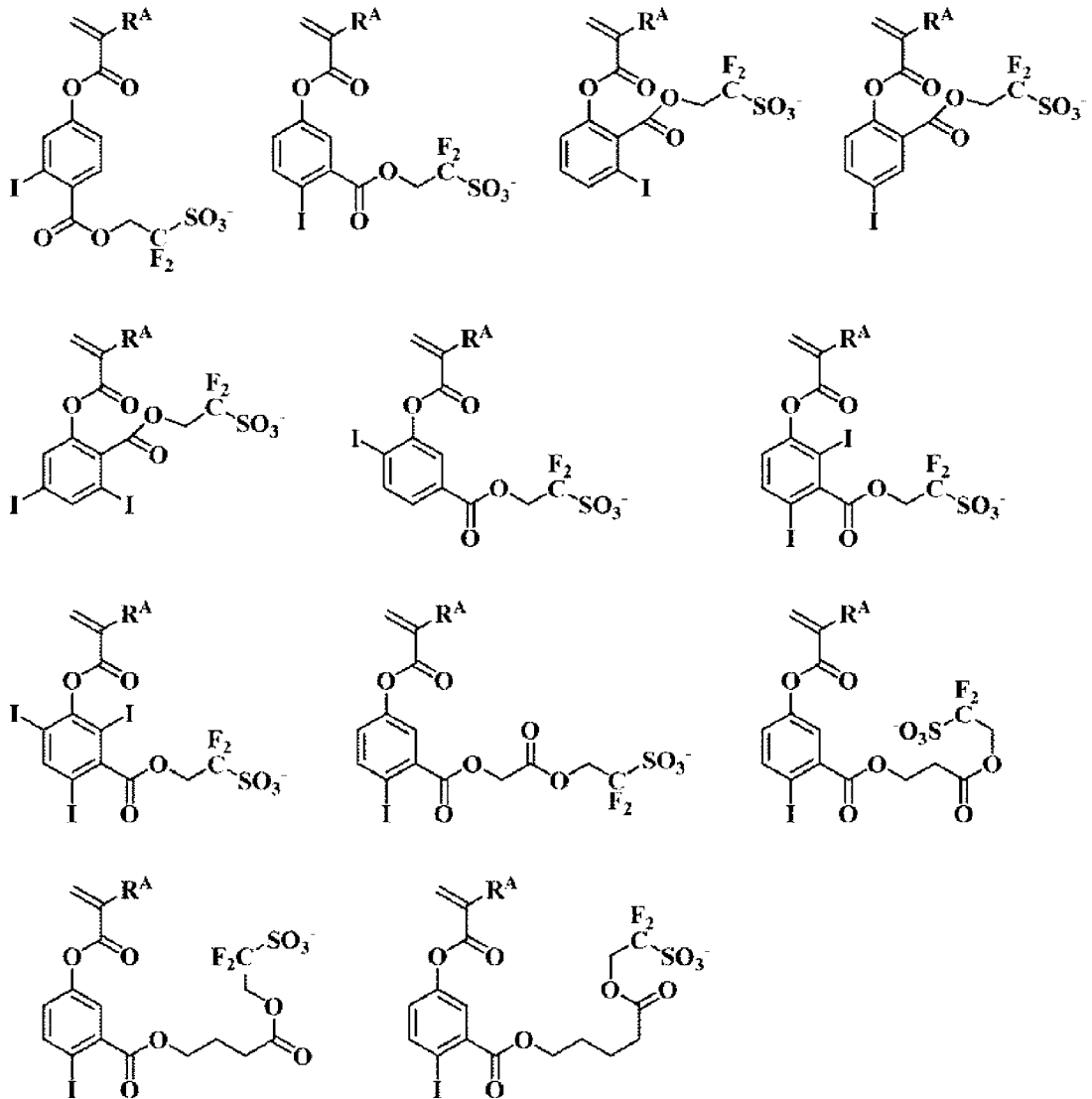
[化15]



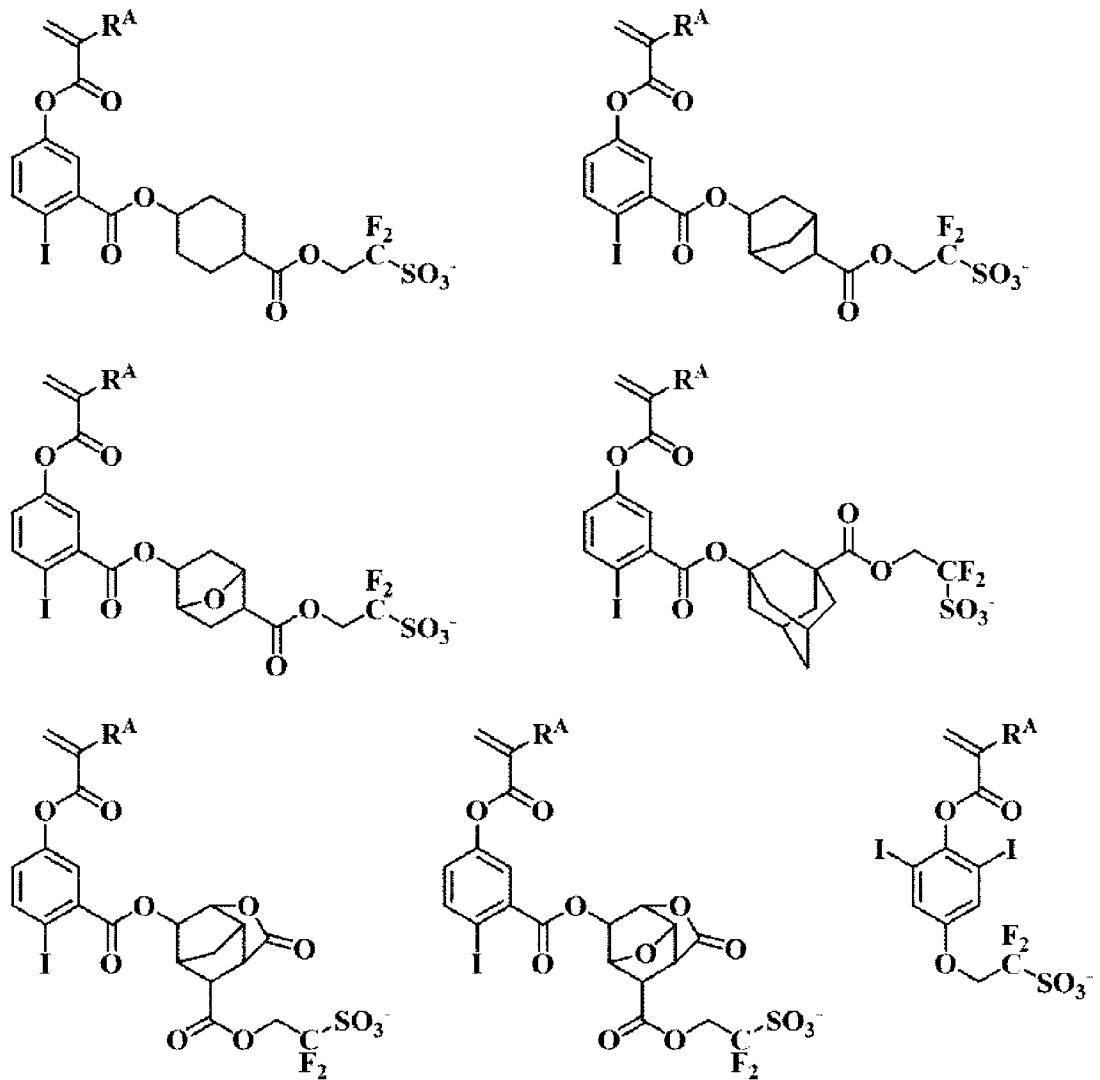
[0059] [化16]



[0060] [化17]



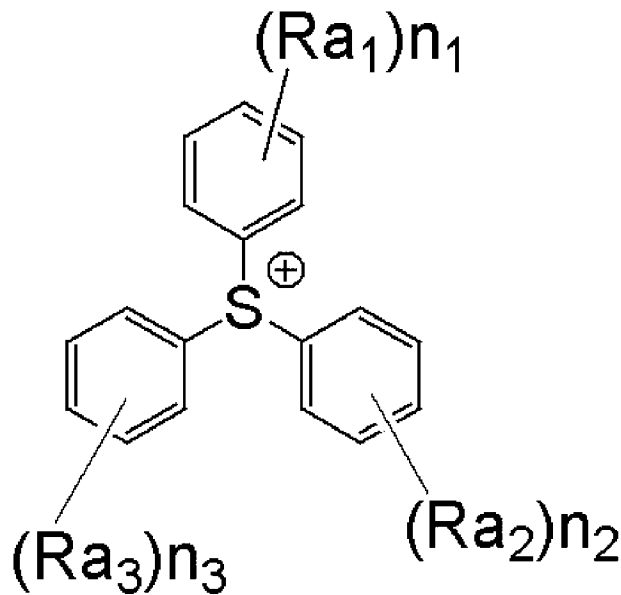
[0061] [化18]



[0062] 構造単位 c 1 のオニウムカチオン部分は、下記式 (Q-1) で表されることが好ましい。

[0063]

[化19]



[0064] 上記式 (Q-1) において、 $R a 1$  及び  $R a 2$  は各々独立に、置換基を表す。 $n 1$  は 0~5 の整数を表し、 $n 1$  が 2 以上の場合、複数存在する  $R a 1$  は同一でも異なっても良い。 $n 2$  は 0~5 の整数を表し、 $n 2$  が 2 以上の場合、複数存在する  $R a 2$  は同一でも異なっても良い。 $n 3$  は、0~5 の整数を表し、 $n 3$  が 2 以上の場合、複数存在する  $R a 3$  は同一でも異なっても良い。 $R a 3$  は、フッ素原子又は 1 個以上のフッ素原子を有する基を表す。 $R a 1$  及び  $R a 2$  は互いに連結して環を形成していてもよい。 $n 1$  が 2 以上の場合、複数の  $R a 1$  が互いに連結して環を形成していてもよい。 $n 2$  が 2 以上の場合、複数の  $R a 2$  が互いに連結して環を形成していてもよい。 $n 1$  が 1 以上かつ  $n 2$  が 1 以上の場合、 $R a 1$  と  $R a 2$  が互いに連結して環 (即ち、硫黄原子を含む複素環) を形成していてもよい。

[0065]  $R a 1$  及び  $R a 2$  で表される置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、水酸基、ハロゲン原子、ハロゲン化炭化水素基が好

ましい。

- [0066] R a 1 及び R a 2 のアルキル基は、直鎖でも分岐鎖でもよい。このアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 のものが好ましく、例えば、R<sup>Y</sup> 及び R<sup>Z</sup> におけるフッ素化炭化水素基を構成する炭化水素基として挙げたものと同様のものがあげられる。これらのうち、メチル基、エチル基、n-ブチル基及び t-ブチル基が特に好ましい。
- [0067] R a 1 及び R a 2 のシクロアルキル基としては、単環若しくは多環のシクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基）が挙げられ、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロデカニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル及びシクロオクタジエニル基が挙げられる。これらのうち、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル及びシクロオクチル基が特に好ましい。
- [0068] R a 1 及び R a 2 のアルコキシ基のアルキル基部分としては、例えば、先に R a 1 及び R a 2 のアルキル基として列挙したものが挙げられる。このアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基及び n-ブトキシ基が特に好ましい。
- [0069] R a 1 及び R a 2 のシクロアルキルオキシ基のシクロアルキル基部分としては、例えば、先に R a 1 及び R a 2 のシクロアルキル基として列挙したものが挙げられる。このシクロアルキルオキシ基としては、シクロペンチルオキシ基及びシクロヘキシルオキシ基が特に好ましい。
- [0070] R a 1 及び R a 2 のアルコキシカルボニル基のアルコキシ基部分としては、例えば、先に R a 1 及び R a 2 のアルコキシ基として列挙したものが挙げられる。このアルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基及び n-ブトキシカルボニル基が特に好ましい。
- [0071] R a 1 及び R a 2 のアルキルスルホニル基のアルキル基部分としては、例えば、先に R a 1 及び R a 2 のアルキル基として列挙したものが挙げられる。また、R a 1 及び R a 2 のシクロアルキルスルホニル基のシクロアルキル

基部分としては、例えば、先に R a 1 及び R a 2 のシクロアルキル基として列挙したものが挙げられる。これらアルキルスルホニル基又はシクロアルキルスルホニル基としては、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、*n*-プロパンスルホニル基、*n*-ブタンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基及びシクロヘキサンスルホニル基が特に好ましい。

[0072] R a 1 及び R a 2 の各基は、置換基を更に有していてもよい。この置換基としては、例えば、フッ素原子等のハロゲン原子（好ましくはフッ素原子）、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、シクロアルキルオキシ基、アルコキシアルキル基、シクロアルキルオキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、及びシクロアルキルオキシカルボニルオキシ基が挙げられる。

[0073] R a 1 及び R a 2 のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子が好ましい。

[0074] R a 1 及び R a 2 のハロゲン化炭化水素基としては、ハロゲン化アルキル基が好ましい。ハロゲン化アルキル基を構成するアルキル基及びハロゲン原子としては前記と同様のものが挙げられる。中でもフッ素化アルキル基が好ましく、C F<sub>3</sub>がより好ましい。

[0075] 上記したように、R a 1 及び R a 2 は互いに連結して環（即ち、硫黄原子を含む複素環）を形成していてもよい。この場合、R a 1 及び R a 2 が互いに結合して単結合又は2価の連結基を形成することが好ましい。2価の連結基としては、例えば、-C O O-、-O C O-、-C O-、-O-、-S-、-S O-、-S O<sub>2</sub>-、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルケニレン基又はこれらの2種以上の組み合わせが挙げられ、総炭素数が20以下のものが好ましい。R a 1 及び R a 2 が互いに連結して環を形成する場合、R a 1 及び R a 2 は、互いに結合して-C O O-、-O C O-、-C O-、-O-、-S-、-S O-、-S O<sub>2</sub>-又は単結合を形成することが好ましい。中でも-O-、-S-又は単結合を形成することがより好ましく、単結合を形

成することが特に好ましい。また  $n_1$  が 2 以上の場合、複数の  $R_{a1}$  が互いに連結して環を形成していてもよく、 $n_2$  が 2 以上の場合、複数の  $R_{a2}$  が互いに連結して環を形成していてもよい。このような例としては、例えば 2 つの  $R_{a1}$  が互いに連結し、これらが結合するベンゼン環と共にナフタレン環を形成する態様が挙げられる。

[0076]  $R_{a3}$  は、フッ素原子又は 1 個以上のフッ素原子を有する基である。フッ素原子を有する基としては、 $R_{a1}$  及び  $R_{a2}$  としてのアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アルコキシカルボニル基及びアルキルスルホニル基がフッ素原子で置換された基を挙げることができる。中でもフッ素化アルキル基を好適に挙げることができ、 $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、 $C_3F_7$ 、 $C_4F_9$ 、 $C_5F_{11}$ 、 $C_6F_{13}$ 、 $C_7F_{15}$ 、 $C_8F_{17}$ 、 $CH_2CF_3$ 、 $CH_2CH_2CF_3$ 、 $CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2CH_2C_2F_5$ 、 $CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2CH_2C_3F_7$ 、 $CH_2C_4F_9$  及び  $CH_2CH_2C_4F_9$  をさらに好適に挙げることができ、 $CF_3$  を特に好適に挙げることができる。

[0077]  $R_{a3}$  は、フッ素原子又は  $CF_3$  であることが好ましく、フッ素原子であることがより好ましい。

[0078]  $n_1$  及び  $n_2$  は、各々独立して、0～3 の整数が好ましく、0～2 の整数が好ましい。

[0079]  $n_3$  は、1～3 の整数が好ましく、1 又は 2 がより好ましい。

[0080]  $(n_1 + n_2 + n_3)$  は 0～15 の整数が好ましく、1～9 の整数がより好ましく、2～6 の整数がさらに好ましく、3～6 の整数が特に好ましい。

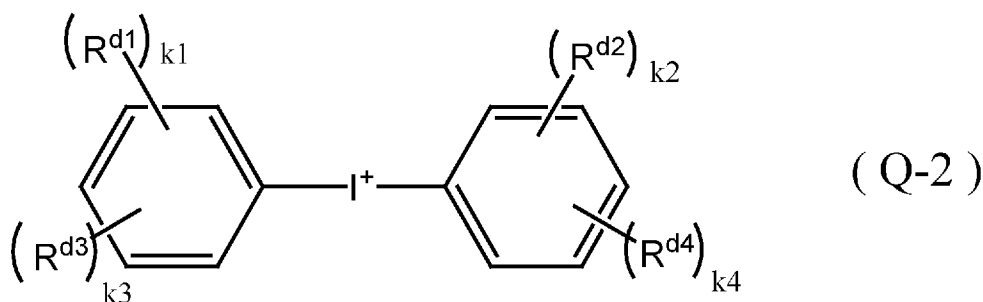
$(n_1 + n_2 + n_3)$  が 1 の場合、 $n_3 = 1$  であって  $R_{a3}$  がフッ素原子又は  $CF_3$  であることが好ましい。 $(n_1 + n_2 + n_3)$  が 2 の場合、 $n_1 = n_3 = 1$  であって  $R_{a1}$  及び  $R_{a3}$  が各々独立してフッ素原子又は  $CF_3$  である組み合わせ、及び、 $n_3 = 2$  であって  $R_{a3}$  がフッ素原子又は  $CF_3$  である組み合わせが好ましい。 $(n_1 + n_2 + n_3)$  が 3 の場合、 $n_1 = n_2 = n_3 = 1$  であって  $R_{a1} \sim R_{a3}$  が各々独立してフッ素原子又は  $CF_3$  である組み合わせが好ましい。 $(n_1 + n_2 + n_3)$  が 4 の場合、 $n_1 = n_3 = 2$  であ

って  $R_{a1}$  及び  $R_{a3}$  が各々独立してフッ素原子又は  $CF_3$  である組み合わせが好ましい。 ( $n_1 + n_2 + n_3$ ) が 5 の場合、  $n_1 = n_2 = 1$  且つ  $n_3 = 3$  であって  $R_{a1} \sim R_{a3}$  が各々独立してフッ素原子又は  $CF_3$  である組み合わせ、  $n_1 = n_2 = 2$  且つ  $n_3 = 1$  であって  $R_{a1} \sim R_{a3}$  が各々独立してフッ素原子又は  $CF_3$  である組み合わせ、及び、  $n_3 = 5$  であって  $R_{a3}$  が各々独立してフッ素原子又は  $CF_3$  である組み合わせが好ましい。 ( $n_1 + n_2 + n_3$ ) が 6 の場合、  $n_1 = n_2 = n_3 = 2$  であって  $R_{a1} \sim R_{a3}$  が各々独立してフッ素原子又は  $CF_3$  である組み合わせが好ましい。

[0081] このような、上記式 (Q-1) で表されるオニウムカチオン部分の具体例としては、前記式 (2) 及び式 (3) の具体的として挙げたスルホニウムカチオンの構造におけるフッ素原子、フッ素化炭化水素基及びフッ素原子を有する 1 価の基を、水素原子や他の置換基に置換した構造があげられる。

[0082] 構造単位 c 2 のオニウムカチオン部分がフッ素原子を有する芳香環構造を含む場合、オニウムカチオン部分は、1 個以上のフッ素原子を有するジアリールヨードニウムカチオンであることが好ましい。中でも、下記式 (Q-2) で表されることが好ましい。

[0083] [化20]



[0084] 式中、 $R^{d1}$  及び  $R^{d2}$  は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、アルコキシ基若しくはアルコキシカルボニル基、置換若しくは非置換の炭素数 6 ~ 12 の芳香族炭化水素基、ニトロ基である。 $R^{d3}$  及び  $R^{d4}$  は、それぞれ独立して、フッ素原子又はフッ素原子を有する基である。 $k_1$  及び  $k_2$  は、それぞれ独立して 0 ~ 5

の整数である。k<sub>3</sub>及びk<sub>4</sub>は、それぞれ独立して0～5の整数である。ただし、(k<sub>1</sub>+k<sub>3</sub>)及び(k<sub>2</sub>+k<sub>4</sub>)はそれぞれ5以下であり、(k<sub>3</sub>+k<sub>4</sub>)は1～10の整数である。R<sup>d1</sup>～R<sup>d4</sup>がそれぞれ複数の場合、複数のR<sup>d1</sup>～R<sup>d4</sup>はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0085] R<sup>d1</sup>及びR<sup>d2</sup>で表されるアルキル基、アルコキシ基及びアルコキシカルボニル基、並びにR<sup>d3</sup>及びR<sup>d4</sup>で表されるフッ素原子を有する基としては、それぞれ上記式(Q-1)と同様のものが挙げられる。

[0086] 上記炭素数6～12の1価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリアル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

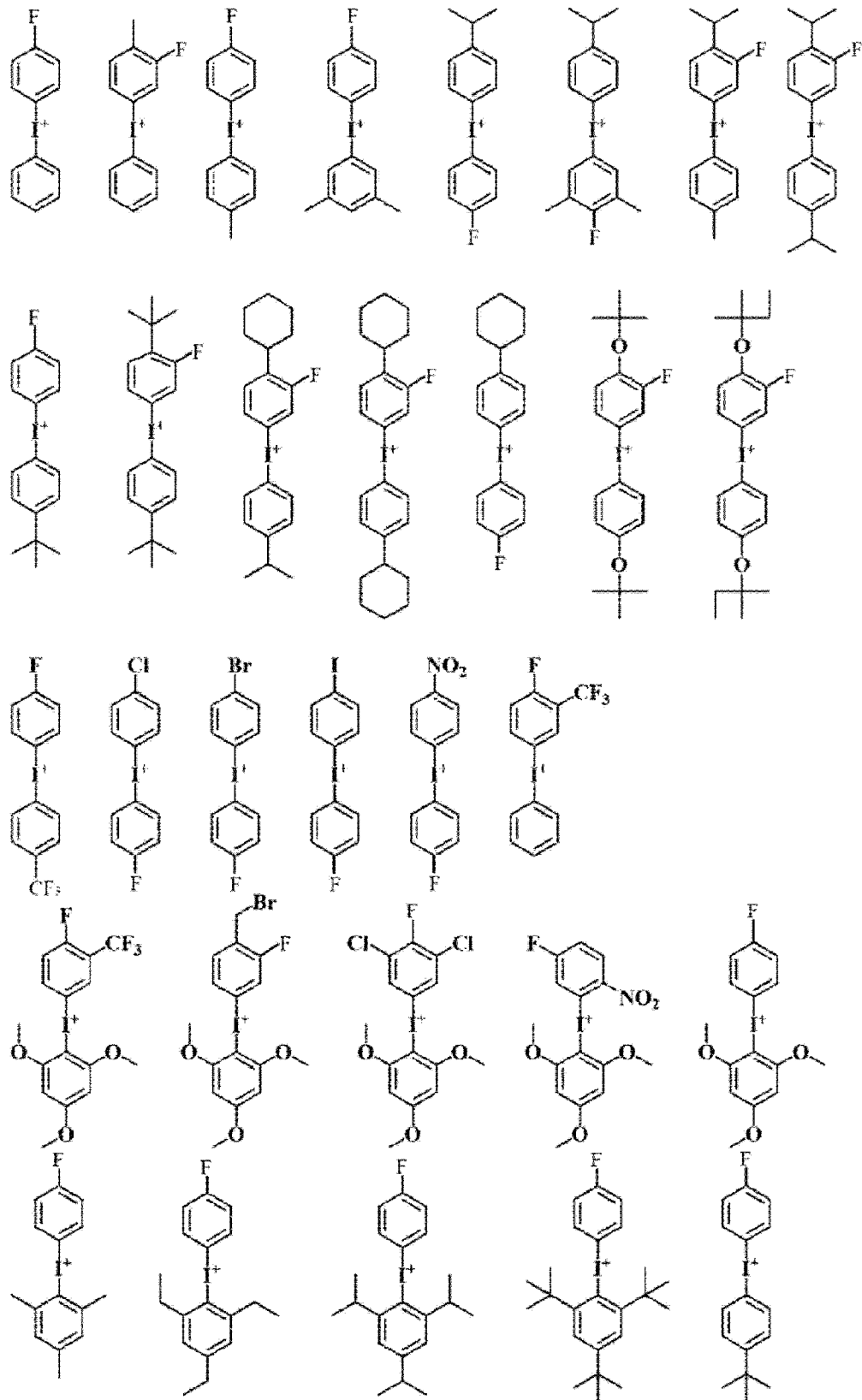
[0087] 各基の置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；ヒドロキシ基；カルボキシ基；シアノ基；ニトロ基；アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アシル基、アシロキシ基又はこれらの基の水素原子をハロゲン原子で置換した基；オキソ基(=O)等が挙げられる。

[0088] k<sub>1</sub>及びk<sub>2</sub>は、それぞれ0～2が好ましく、0又は1がより好ましい。k<sub>3</sub>及びk<sub>4</sub>は、それぞれ1～3が好ましく、1又は2がより好ましい。(k<sub>3</sub>+k<sub>4</sub>)は1～10の整数であるが、1～6の整数が好ましく、1～4の整数がより好ましく、1又は2が更に好ましい。

[0089] このような、上記式(Q-2)で表されるオニウムカチオン部分の具体例としては、以下のものがあげられる。なお、下記に示すものはいずれもフッ素原子を有する芳香環構造を含むヨードニウムカチオン部分であるが、フッ素原子を有する芳香環構造を含まないオニウムカチオン部分としては、下記式中のフッ素原子やCF<sub>3</sub>を水素原子や他の置換基等のフッ素原子以外の原子又は基で置換した構造を好適に採用することができる。

[0090]

[化21]



[0091] 樹脂中、構造単位Cの含有割合（構造単位Cが複数種存在する場合は合計

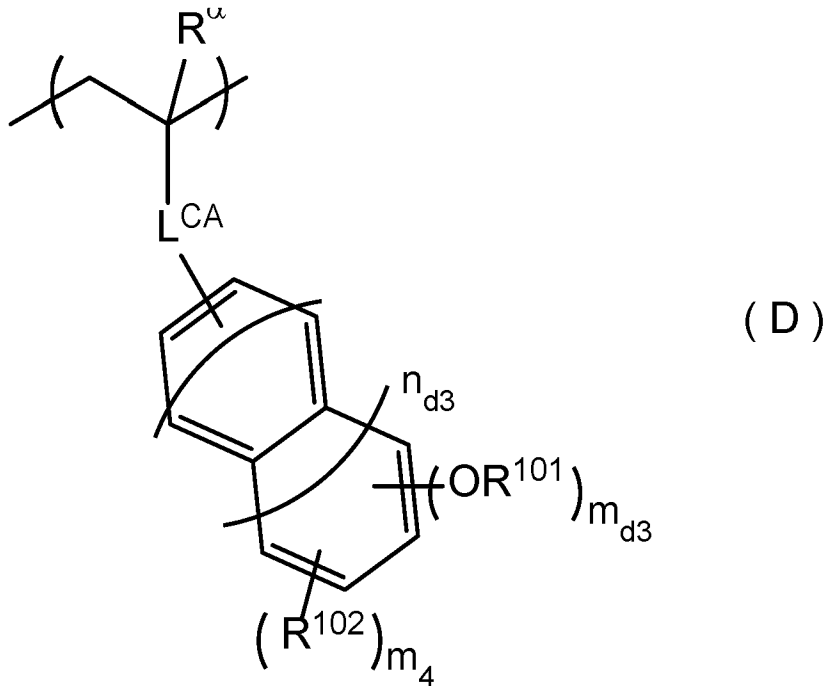
）としては、樹脂を構成する全構造単位に対して、2モル%以上が好ましく、3モル%以上がより好ましく、4モル%以上がさらに好ましく、5モル%以上が特に好ましい。また、30モル%以下が好ましく、25モル%以下がより好ましく、20モル%以下がさらに好ましく、15モル%以下が特に好ましい。の含有割合を上記範囲とすることで、酸発生剤としての機能を十分に発揮することができる。

[0092] (構造単位D)

構造単位Dは、フェノール性水酸基を有する構造単位又は酸の作用によりフェノール性水酸基を与える構造単位である。本発明には、露光による発生酸の作用により脱保護されて生成されるフェノール性水酸基も構造単位Dのフェノール性水酸基として含まれる。樹脂が構造単位Dを含むことで、現像液への溶解性をより適度に調整することができ、その結果、上記感放射線性樹脂組成物の感度等をより向上させることができる。また、レジストパターン形成方法における露光工程で照射する放射線として、KrFエキシマレーザー光、EUV、電子線等を用いる場合には、構造単位Dはエッチング耐性の向上と、露光部と未露光部との間の現像液溶解性の差（溶解コントラスト）の向上に寄与する。特に、電子線やEUVといった波長50nm以下の放射線による露光を用いるパターン形成に好適に適用することができる。構造単位Dは、下記式（D）で表されることが好ましい。

[0093]

[化22]



(上記式 (D) 中、

$R^\alpha$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

。

$L^{CA}$ は、単結合、 $-COO-*$ 又は $-O-$ である。 $*$ は芳香環側の結合手である。

$R^{101}$ は水素原子又は酸の作用で脱保護される保護基である。 $R^{101}$ が複数存在する場合、複数の $R^{101}$ は互いに同一又は異なる。

$R^{102}$ は、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、フッ素化アルキル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アシル基又はアシロキシ基である。

$n_{d3}$ は0～2の整数であり、 $m_{d3}$ は1～8の整数であり、 $m_{d4}$ は0～8の整数である。ただし、 $1 \leq m_{d3} + m_{d4} \leq 2n_{d3} + 5$ を満たす。) )

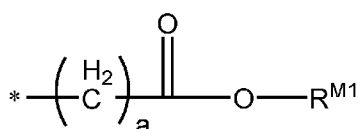
[0094] 上記 $R^\alpha$ としては、構造単位Dを与える単量体の共重合性の観点から、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0095]  $L^{CA}$ としては、単結合又は $-COO-*$ が好ましい。

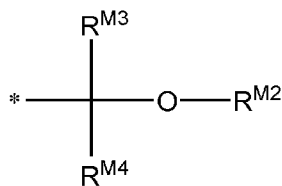
[0096] 上記 $R^{101}$ で表される酸の作用で脱保護される保護基としては、例えば、下

記式 (AL-1) ~ (AL-3) で表される基等をあげることができる。

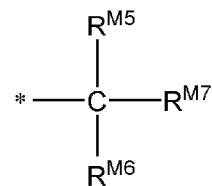
[化23]



(AL-1)



(AL-2)



(AL-3)

[0097] 上記式 (AL-1) 及び (AL-2) 中、 $\text{R}^{\text{M}1}$  及び  $\text{R}^{\text{M}2}$  は、1 価の炭化水素基であり、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、フッ素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。上記 1 価の炭化水素基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、炭素数 1 ~ 40 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基がより好ましい。式 (AL-1) 中、 $a$  は 0 ~ 10 の整数であり、1 ~ 5 の整数が好ましい。上記式 (AL-1) ~ (AL-3) 中、\* は他の部分との結合手である。

[0098] 上記式 (AL-2) 中、 $\text{R}^{\text{M}3}$  及び  $\text{R}^{\text{M}4}$  は、それぞれ独立に、水素原子、又は 1 価の炭化水素基であり、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、フッ素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。上記 1 価の炭化水素基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基が好ましい。また、 $\text{R}^{\text{M}2}$ 、 $\text{R}^{\text{M}3}$  及び  $\text{R}^{\text{M}4}$  のいずれか 2 つが、互いに結合してこれらが結合する炭素原子又は炭素原子と酸素原子とともに炭素数 3 ~ 20 の環を形成してもよい。上記環としては、炭素数 4 ~ 16 の環が好ましく、特に脂環が好ましい。

[0099] 上記式 (AL-3) 中、 $\text{R}^{\text{M}5}$ 、 $\text{R}^{\text{M}6}$  及び  $\text{R}^{\text{M}7}$  は、それぞれ独立に、1 価の炭化水素基であり、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、フッ素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。上記 1 価の炭化水素基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基が好ましい。また、 $\text{R}^{\text{M}5}$ 、 $\text{R}^{\text{M}6}$  及び  $\text{R}^{\text{M}7}$  のいずれか 2 つが、互いに結合してこれらが結合する炭

素原子とともに炭素数3～20の環を形成してもよい。上記環としては、炭素数5～16の環が好ましく、特に脂環が好ましい。

[0100] これらの中でも、酸の作用で脱保護される保護基としては上記式(A-3)で表される基が好ましい。

[0101]  $R^{102}$ におけるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～8の直鎖又は分岐のアルキル基をあげることができる。フッ素化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等の炭素数1～8の直鎖又は分岐のフッ素化アルキル基をあげることができる。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、ブトキシカルボニルオキシ基及びアダマンチルメチルオキシカルボニルオキシ基等の炭素数2～16の鎖状又は脂環のアルコキシカルボニルオキシ基をあげることができる。アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基及びアクリロイル基等の炭素数2～12の脂肪族又は芳香族のアシル基をあげることができる。アシロキシ基としては、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基及びアクリロイルオキシ基等の炭素数2～12の脂肪族又は芳香族のアシロキシ基等をあげることができる。

[0102] 上記 $n_{d3}$ としては、0又は1がより好ましく、0がさらに好ましい。

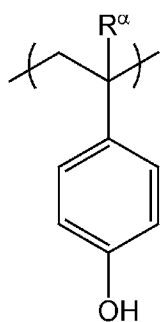
[0103] 上記 $m_3$ としては、1～3の整数が好ましく、1又は2がより好ましい。

[0104] 上記 $m_4$ としては、0～3の整数が好ましく、0～2の整数がより好ましい。

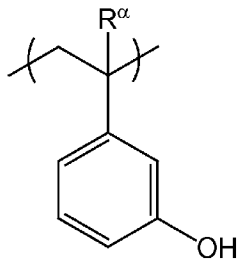
[0105] 上記構造単位Dとしては、下記式(D-1)～(D-10)で表される構造単位(以下、「構造単位(D-1)～構造単位(D-10)」ともいう。)等であることが好ましい。

[0106]

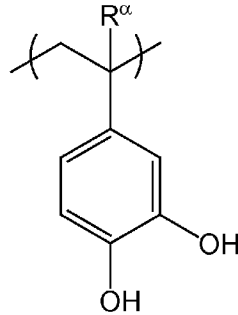
[化24]



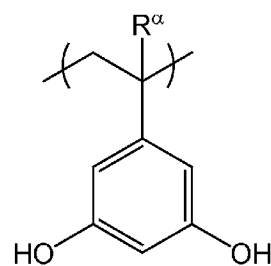
(D-1)



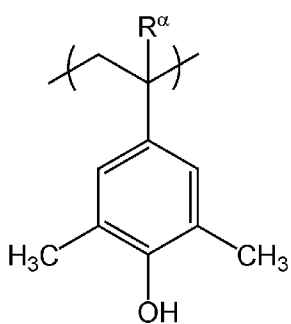
(D-2)



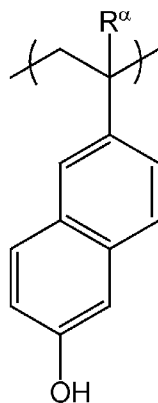
(D-3)



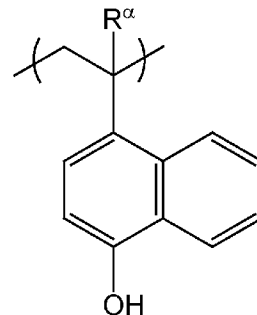
(D-4)



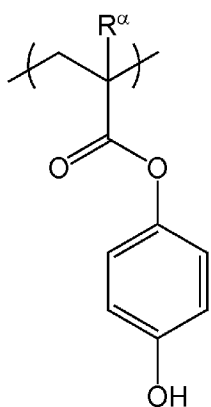
(D-5)



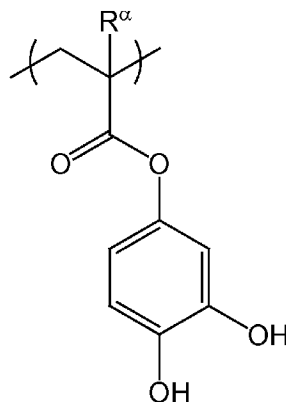
(D-6)



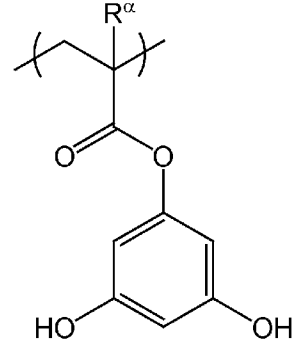
(D-7)



(D-8)



(D-9)



(D-10)

[0107] 上記式 (D-1) ~ (D-10) 中、R<sup>α</sup>は上記式 (D) と同様である。

[0108] これらの中で、上記構造単位 (D-1) ~ (D-4)、(D-6) 及び (

D-8)が好ましい。

[0109] 構造単位Dの含有割合（構造単位Dが複数種存在する場合は合計）としては、樹脂を構成する全構造単位に対して、5モル%以上が好ましく、8モル%以上がより好ましく、10モル%以上がさらに好ましく、15モル%以上が特に好ましい。上記含有割合としては、60モル%以下が好ましく、50モル%以下がより好ましく、40モル%以下がさらに好ましく、35モル%以下が特に好ましい。構造単位Cの含有割合を上記範囲とすることで、上記感放射線性樹脂組成物は、感度、CDU性能及び解像度のさらなる向上を図ることができる。

[0110] ヒドロキシスチレン等のフェノール性水酸基を有する単量体を重合させる場合、アルカリ解離性基等の保護基によりフェノール性水酸基を保護した状態で重合させておき、その後加水分解を行って脱保護することにより構造単位Dを得るようにすることが好ましい。

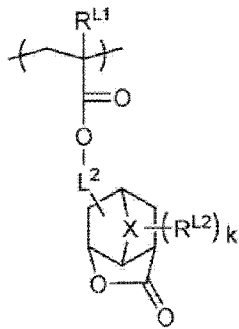
[0111] （構造単位E）

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

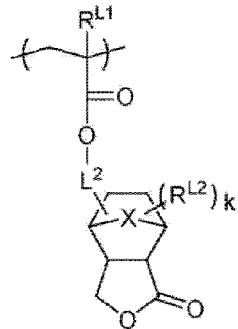
[0112] 構造単位Eとしては、例えば、下記式（T-1）～（T-10）で表される構造単位等をあげることができる。

[0113]

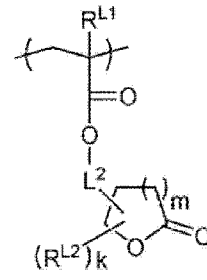
[化25]



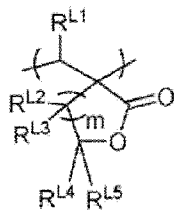
(T-1)



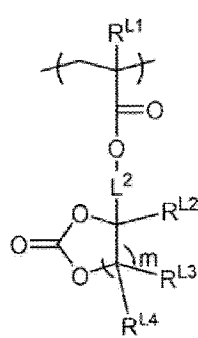
(T-2)



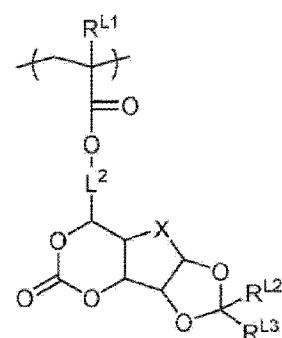
(T-3)



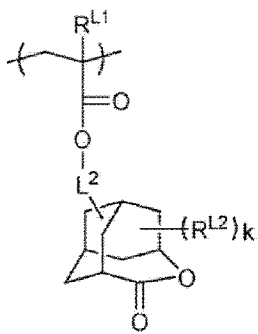
(T-4)



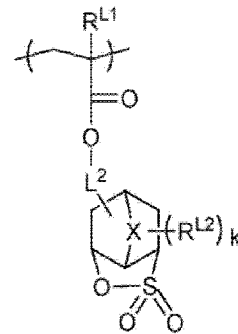
(T-5)



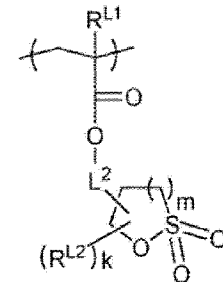
(T-6)



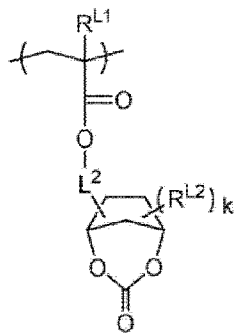
(T-7)



(T-8)



(T-9)



(T-10)

[0114] 上記式中、 $R^{L1}$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 $R^{L2} \sim R^{L5}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、メトキシカルボニル基、ヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基、ジメチルアミノ基である。 $R^{L4}$ 及び $R^{L5}$ は、互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される炭素数3～8の2価の脂環式基であってもよい。 $L^2$ は、単結合又は2価の連結基である。 $X$ は、酸素原子又はメチレン基である。 $k$ は0～3の整数である。 $m$ は1～3の整数である。

[0115] 上記 $R^{L4}$ 及び $R^{L5}$ が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される炭素数3～8の2価の脂環式基としては、上記炭素数の単環又は多環の脂環式炭化水素の炭素環を構成する同一炭素原子から2個の水素原子を除いた基であれば特に限定されない。単環式炭化水素基及び多環式炭化水素基のいずれでもよく、多環式炭化水素基としては、有橋脂環式炭化水素基及び縮合脂環式炭化水素基のいずれでもよく、飽和炭化水素基及び不飽和炭化水素基のいずれでもよい。なお、縮合脂環式炭化水素基とは、複数の脂環が辺（隣接する2つの炭素原子間の結合）を共有する形で構成された多環性の脂環式炭化水素基をいう。

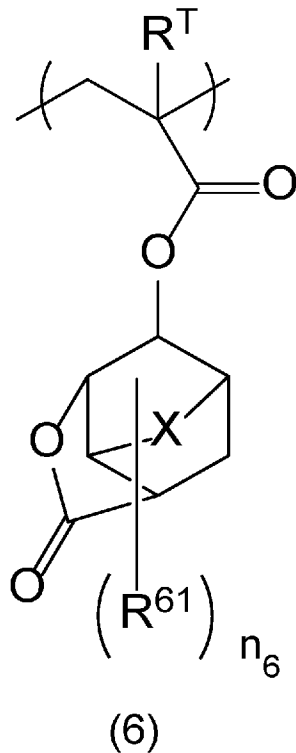
[0116] 単環の脂環式炭化水素基のうち飽和炭化水素基としては、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、シクロヘプタンジイル基、シクロオクタンジイル基等が好ましく、不飽和炭化水素基としてはシクロペンテンジイル基、シクロヘキセンジイル基、シクロヘプテンジイル基、シクロオクテンジイル基、シクロデセンジイル基等が好ましい。多環の脂環式炭化水素基としては、有橋脂環式飽和炭化水素基が好ましく、例えばビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2,2-ジイル基（ノルボルナン-2,2-ジイル基）、ビスクロ[2.2.2]オクタン-2,2-ジイル基、トリシクロ[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]デカン-2,2-ジイル基（アダマンタン-2,2-ジイル基）等が好ましい。この脂環式基上の1つ以上の水素原子は、ヒドロキシ基で置換されていてもよい。

[0117] 上記L<sup>2</sup>で表される2価の連結基としては、例えば、炭素数1～10の2価の直鎖状若しくは分岐状の炭化水素基、炭素数4～12の2価の脂環式炭化水素基、又はこれらの炭化水素基の1個以上と-CO-、-O-、-NH-及び-S-のうちの少なくとも1種の基とから構成される基等が挙げられる。

[0118] 構造単位Eとしては、これらの中で、ラクトン構造を含む構造単位が好ましく、ノルボルナンラクトン構造を含む構造単位がより好ましく、ノルボルナンラクトン-イル(メタ)アクリレートに由来する構造単位がさらに好ましい。

[0119] また、上記構造Eとして、下記式(6)で表される構造単位であることが好ましい。

[化26]



(上記式(6)において、

Xは、R<sup>61</sup>で置換又は非置換のメタンジイル基であるか、又は-O-である。

R<sup>T</sup>は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

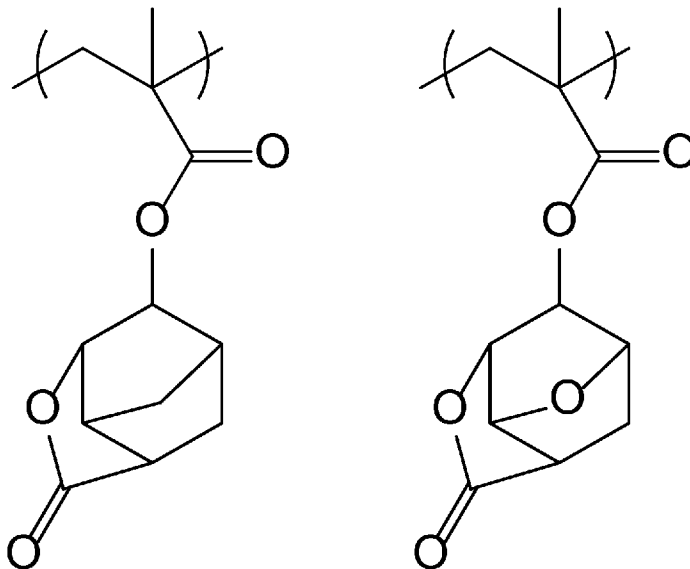
R<sup>61</sup>は、炭素数1～20の1価の炭化水素基である。複数存在するR<sup>61</sup>は、同一でも異なってもよい。

n<sub>6</sub>は、0～3の整数である。）

[0120] 式(6)中、R<sup>61</sup>は、独立して、1価の炭化水素基である。前記1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、R<sup>Y</sup>及びR<sup>Z</sup>におけるフッ素化炭化水素基を構成する炭化水素基として挙げたものと同様のものがあげられ、好ましくはアルキル基である。また、これらの基の水素原子の一部が酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子といったヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。

[0121] 上記式(6)としては、例えば、下記式(6-1)～(6-2)で表される構造単位等をあげることができる。

[0122] [化27]



(6-1)

(6-2)

[0123] 構造単位Eの含有割合としては、ベース樹脂を構成する全構造単位に対して、5モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましく、20モル%

以上がさらに好ましい。上記含有割合としては、60モル%以下が好ましく、50モル%以下がより好ましく、40モル%以下がさらに好ましい。構造単位Eの含有割合を上記範囲とすることで、当該感光放射線性樹脂組成物は解像性等のリソグラフィー性能及び形成されるレジストパターンの基板との密着性をより向上させることができる。

[0124] (樹脂の合成方法)

ベース樹脂たる樹脂は、例えば、各構造単位を与える単量体を、公知のラジカル重合開始剤等を用い、適当な溶剤中で重合反応を行うことにより合成できる。

[0125] ベース樹脂たる樹脂の分子量は特に限定されないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は1,000以上が好ましく、2,000以上がより好ましく、3,000以上がさらに好ましく、4,000以上が特に好ましい。また、50,000以下が好ましく、30,000以下がより好ましく、15,000以下がさらに好ましく、12,000以下が特に好ましい。樹脂のMwが上記範囲内であれば、得られるレジスト膜の耐熱性及び現像性が良好である。

[0126] ベース樹脂たる樹脂のGPCによるポリスチレン換算数平均分子量(Mn)に対するMwの比(Mw/Mn)は、通常、1以上5以下であり、1以上3以下が好ましく、1以上2以下がさらに好ましい。

[0127] 本明細書における樹脂のMw及びMnは、以下の条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定される値である。

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

カラム温度：40℃

溶出溶剤：テトラヒドロフラン

流速：1.0mL/分

試料濃度：1.0質量%

試料注入量：100μL

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

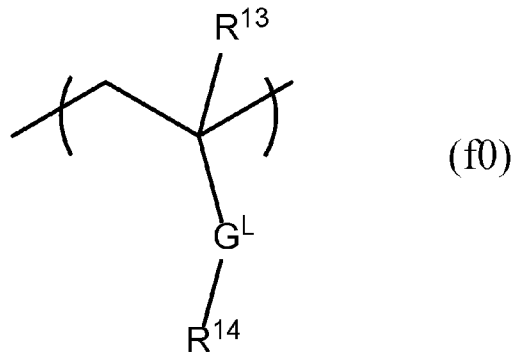
[0128] 樹脂の含有量としては、上記感放射線性樹脂組成物の全固形分に対して、70質量%以上が好ましく、75質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましい。

[0129] <他の樹脂>

本実施形態の感放射線性樹脂組成物は、他の樹脂として、上記ベース樹脂よりもフッ素原子の質量含有率が大きい樹脂（以下、「高フッ素含有量樹脂」ともいう。）を含んでいてもよい。上記感放射線性樹脂組成物が高フッ素含有量樹脂を含有する場合、上記ベース樹脂に対してレジスト膜の表層に偏在化させることができ、その結果、レジスト膜表面の状態やレジスト膜中の成分分布を所望の状態に制御することができる。

[0130] 高フッ素含有量樹脂としては、例えば、必要に応じて上記ベース樹脂における構造単位Aから構造単位Eまでのいずれか1つ以上を有するとともに、下記式（f0）で表される構造単位（以下、「構造単位F」ともいう。）を有することが好ましい。

[化28]

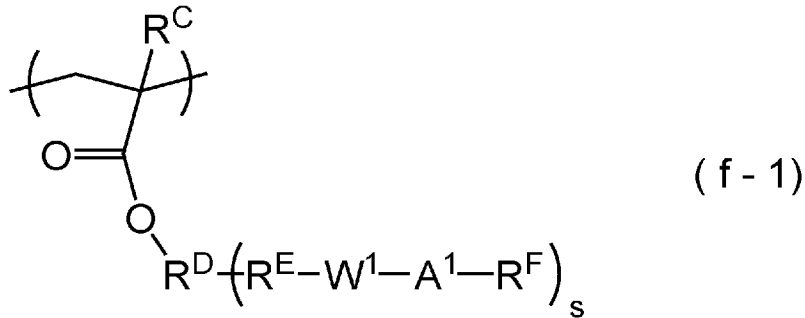


[0131] 上記式（f0）中、R<sup>13</sup>は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Gは、単結合、酸素原子、硫黄原子、-COO-、-SO<sub>2</sub>ONH-、-CONH-又は-OCNH-である。R<sup>14</sup>は、炭素数1～20の1価のフッ素化鎖状炭化水素基又は炭素数3～20の1価のフッ素化脂環式炭

化水素基である。

- [0132] 上記R<sup>13</sup>としては、構造単位Fを与える単量体の共重合性の観点から、水素原子及びメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。
- [0133] 上記G<sup>L</sup>としては、構造単位Fを与える単量体の共重合性の観点から、単結合及び-COO-が好ましく、-C(O)O-がより好ましい。
- [0134] 上記R<sup>14</sup>で表される炭素数1~20の1価のフッ素化鎖状炭化水素基としては、炭素数1~20の直鎖又は分岐鎖アルキル基が有する水素原子の一部又は全部がフッ素原子により置換されたものを挙げるができる。
- [0135] 上記R<sup>14</sup>で表される炭素数3~20の1価のフッ素化脂環式炭化水素基としては、炭素数3~20の単環又は多環式炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部がフッ素原子により置換されたものを挙げるができる。
- [0136] 上記R<sup>14</sup>としては、フッ素化鎖状炭化水素基が好ましく、フッ素化アルキル基がより好ましく、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル基、5, 5, 5-トリフルオロ-1, 1-ジエチルペンチル基及び1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-6-メチルヘプタン-4-イル基がさらに好ましい。
- [0137] 高フッ素含有量樹脂が構造単位Fを有する場合、構造単位Fの含有割合としては、高フッ素含有量樹脂を構成する全構造単位に対して、50モル%以上が好ましく、60モル%以上がより好ましく、70モル%以上が更に好ましい。また、上記含有割合としては、100モル%以下が好ましく、95モル%以下がより好ましく、90モル%以下がさらに好ましい。構造単位Fの含有割合を上記範囲とすることで、高フッ素含有量樹脂のフッ素原子の質量含有率をより適度に調整してレジスト膜の表層への偏在化をさらに促進することができる。
- [0138] 高フッ素含有量樹脂は、構造単位F以外に、下記式(f-1)で表されるフッ素原子含有構造単位(以下、構造単位fともいう。)を有していてもよい。高フッ素含有量樹脂は構造単位fを有することで、アルカリ現像液への溶解性が向上し、現像欠陥の発生を抑制することができる。

[化29]



[0139] 構造単位  $f$  は、(x) アルカリ可溶性基を有する場合と、(y) アルカリの作用により解離してアルカリ現像液への溶解性が増大する基（以下、単に「アルカリ解離性基」とも言う。）を有する場合の2つに大別される。(x)、(y) 双方に共通して、上記式 (f-1) 中、 $R^C$  は水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 $R^D$  は単結合、炭素数 1~20 の (s+1) 価の炭化水素基、この炭化水素基の  $R^E$  側の末端に酸素原子、硫黄原子、 $-NR^{dd}-$ 、カルボニル基、 $-COO-$  若しくは  $-CONH-$  が結合された構造、又はこの炭化水素基が有する水素原子の一部がヘテロ原子を有する有機基により置換された構造である。 $R^{dd}$  は、水素原子又は炭素数 1~10 の 1 価の炭化水素基である。s は、1~3 の整数である。

[0140] 構造単位  $f$  が (x) アルカリ可溶性基を有する場合、 $R^F$  は水素原子であり、 $A^1$  は酸素原子、 $-COO-*$  又は  $-SO_2O-*$  である。 $*$  は  $R^F$  に結合する部位を示す。 $W^1$  は単結合、炭素数 1~20 の炭化水素基又は 2 価のフッ素化炭化水素基である。 $A^1$  が酸素原子である場合、 $W^1$  は  $A^1$  が結合する炭素原子にフッ素原子又はフルオロアルキル基を有するフッ素化炭化水素基である。 $R^E$  は単結合又は炭素数 1~20 の 2 価の有機基である。s が 2 又は 3 の場合、複数の  $R^E$ 、 $W^1$ 、 $A^1$  及び  $R^F$  はそれぞれ同一でも異なってもよい。構造単位  $f$  が (x) アルカリ可溶性基を有することで、アルカリ現像液に対する親和性を高め、現像欠陥を抑制することができる。(x) アルカリ可溶性基を有する構造単位  $f$  としては、 $A^1$  が酸素原子であり  $W^1$  が 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-メタンジイル基である場合が特に好

ましい。

[0141] 構造単位  $f$  が (y) アルカリ解離性基を有する場合、 $R^F$  は炭素数 1 ~ 30 の 1 価の有機基であり、 $A^1$  は酸素原子、 $-NR^{aa}-$ 、 $-COO-*$  又は  $-SO_2O-*$  である。 $R^{aa}$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の 1 価の炭化水素基である。 $*$  は  $R^F$  に結合する部位を示す。 $W^1$  は単結合又は炭素数 1 ~ 20 の 2 価のフッ素化炭化水素基である。 $R^E$  は、単結合又は炭素数 1 ~ 20 の 2 価の有機基である。 $A^1$  が  $-COO-*$  又は  $-SO_2O-*$  である場合、 $W^1$  又は  $R^F$  は  $A^1$  と結合する炭素原子又はこれに隣接する炭素原子上にフッ素原子を有する。 $A^1$  が酸素原子である場合、 $W^1$ 、 $R^E$  は単結合であり、 $R^D$  は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の  $R^E$  側の末端にカルボニル基が結合された構造であり、 $R^F$  はフッ素原子を有する有機基である。 $s$  が 2 又は 3 の場合、複数の  $R^E$ 、 $W^1$ 、 $A^1$  及び  $R^F$  はそれぞれ同一でも異なってもよい。構造単位  $f$  が (y) アルカリ解離性基を有することにより、アルカリ現像工程においてレジスト膜表面が疎水性から親水性へと変化する。この結果、現像液に対する親和性を大幅に高め、より効率的に現像欠陥を抑制することができる。(y) アルカリ解離性基を有する構造単位  $f$  としては、 $A^1$  が  $-COO-*$  であり、 $R^F$  若しくは  $W^1$  又はこれら両方がフッ素原子を有するものが特に好ましい。

[0142]  $R^C$  としては、構造単位  $f$  を与える単量体の共重合性等の観点から、水素原子及びメチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0143]  $R^E$  が 2 価の有機基である場合、ラクトン構造を有する基が好ましく、多環のラクトン構造を有する基がより好ましく、ノルボルナンラクトン構造を有する基がより好ましい。

[0144] 高フッ素含有量樹脂が構造単位  $f$  を有する場合、構造単位  $f$  の含有割合としては、高フッ素含有量樹脂を構成する全構造単位に対して、10モル%以上が好ましく、20モル%以上がより好ましく、30モル%以上がさらに好ましく、35モル%以上が特に好ましい。上記含有割合としては、90モル%以下が好ましく、75モル%以下がより好ましく、60モル%以下がさらに好ましい。構造単位  $f$  の含有割合を上記範囲とすることで、液浸露光時の

レジスト膜の撥水性をより向上させることができる。

[0145] 高フッ素含有量樹脂のMwとしては、1,000以上が好ましく、2,000以上がより好ましく、3,000以上がさらに好ましく、5,000以上が特に好ましい。上記Mwとしては、50,000以下が好ましく、30,000以下がより好ましく、20,000以下がさらに好ましく、15,000以下が特に好ましい。

[0146] 高フッ素含有量樹脂のMw/Mnとしては、通常1以上であり、1.1以上がより好ましい。上記Mw/Mnとしては、通常5以下であり、3以下が好ましく、2.5以下がより好ましく、2.2以下がさらに好ましい。

[0147] 高フッ素含有量樹脂の含有量としては、上記ベース樹脂（感放射線性酸発生樹脂及び樹脂を含む場合は合计量）100質量部に対して、1質量部以上が好ましく、2質量部以上がより好ましく、3質量部以上がさらに好ましい。上記含有量としては、20質量部以下が好ましく、15質量部以下がより好ましく、10質量部以下がさらに好ましい。高フッ素含有量樹脂の含有量を上記範囲とすることで、高フッ素含有量樹脂をレジスト膜の表層へより効果的に偏在化させることができ、その結果、現像時にパターン上部の溶出が抑制され、パターンの矩形性を高めることができる。上記感放射線性樹脂組成物は、高フッ素含有量樹脂を1種又は2種以上含有していてもよい。

[0148] （高フッ素含有量樹脂の合成方法）

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

[0149] <オニウム塩>

オニウム塩は、有機酸アニオン部分とオニウムカチオン部分とを含んでおり、露光により酸を発生する成分である。オニウム塩における少なくとも一部のオニウムカチオン部分がフッ素原子を有する芳香環構造を含むことで、酸発生効率の向上による高感度化と酸拡散制御性によるCDU性能の発揮を達成することができる。

[0150] 感放射線性樹脂組成物におけるオニウム塩の含有形態は特に限定されない

ものの、上記オニウム塩が、上記有機酸アニオン部分と上記オニウムカチオン部分とを有する構造単位を含む感放射線性酸発生樹脂、上記有機酸アニオン部分と上記オニウムカチオン部分とを含む感放射線性酸発生剤、及び上記有機酸アニオン部分と上記オニウムカチオン部分とを含み、放射線の照射により上記感放射線性酸発生剤から発生する酸より高い  $pK_a$  を有する酸を発生する酸拡散制御剤からなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。これらの機能の別について以下説明する。

[0151] オニウム塩に対する露光により発生した酸は、その酸の強さによって感放射線性樹脂組成物中で、2通りの機能を担うと考えられる。第1の機能としては、露光により発生した酸が、樹脂が酸解離性基を有する構造単位を含む場合は該構造単位が有する酸解離性基を解離させ、カルボキシ基等を発生させる機能が挙げられる。この第1の機能を有するオニウム塩を感放射線性酸発生剤という。第2の機能としては、上記感放射線性樹脂組成物を用いたパターン形成条件において、樹脂が有する酸解離性基を実質的に解離させず、未露光部において上記感放射線性酸発生剤から発生した酸の拡散を塩交換により抑制する機能が挙げられる。この第2の機能を有するオニウム塩を酸拡散制御剤という。酸拡散制御剤から発生する酸は、感放射線性酸発生剤から発生する酸より相対的に弱い酸 ( $pK_a$  が高い酸) であるということが出来る。オニウム塩が感放射線性酸発生剤又は酸拡散制御剤として機能するかは、樹脂が有する酸解離性基を解離するのに必要とするエネルギー、およびオニウム塩の酸性度によって決まる。感放射線性樹脂組成物における感放射線性酸発生剤の含有形態としては、オニウム塩構造がそれ単独で化合物として存在する（重合体から遊離した）形態でも、オニウム塩構造が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。オニウム塩構造が重合体の一部として組み込まれた形態を特に感放射線性酸発生樹脂という。

[0152] 感放射線性樹脂組成物が上記感放射線性酸発生剤又は感放射線性酸発生樹脂を含有することにより、露光部の樹脂の極性が増大し、露光部における樹

脂が、アルカリ水溶液現像の場合は現像液に対して溶解性となり、一方、有機溶媒現像の場合は現像液に対して難溶性となる。

[0153] また、感放射線性樹脂組成物が上記酸拡散制御剤を含有することにより、未露光部での酸の拡散を抑制することができ、パターン現像性、CDU性能により優れたレジストパターンを形成することができる。

[0154] 当該感放射線性樹脂組成物においては、上記感放射線性酸発生樹脂、上記感放射線性酸発生剤及び上記酸拡散制御剤からなる群より選択される少なくとも一種における上記オニウムカチオン部分が、上記フッ素原子を有する芳香環構造を含んでいればよい。

[0155] オニウム塩がいずれの含有形態であっても、有機酸アニオン部分は、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン及びスルホンイミドアニオンからなる群より選択される少なくとも一種を有することが好ましい。また、オニウムカチオンは、スルホニウムカチオン及びヨードニウムカチオンからなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。オニウム塩がこれらの構造を組み合わせることで上述の機能を効率的に発揮することができる。

[0156] 露光により発生する酸としては、上記有機酸アニオンに対応して、露光によりスルホン酸、カルボン酸、スルホンイミドを生じるものをあげることができる。

[0157] 例えば、露光によりスルホン酸を与えるオニウム塩として、

(1) スルホン酸アニオンに隣接する炭素原子に1以上のフッ素原子又はフッ素化炭化水素基が結合している化合物、

(2) スルホン酸アニオンに隣接する炭素原子にフッ素原子及びフッ素化炭化水素基のいずれも結合していない化合物

を挙げることができる。

[0158] 露光によりカルボン酸を与えるオニウム塩としては、

(3) カルボン酸アニオンに隣接する炭素原子に1以上のフッ素原子又はフッ素化炭化水素基が結合している化合物、

(4) カルボン酸アニオンに隣接する炭素原子にフッ素原子及びフッ素化炭化水素基のいずれも結合していない化合物

を挙げることができる。

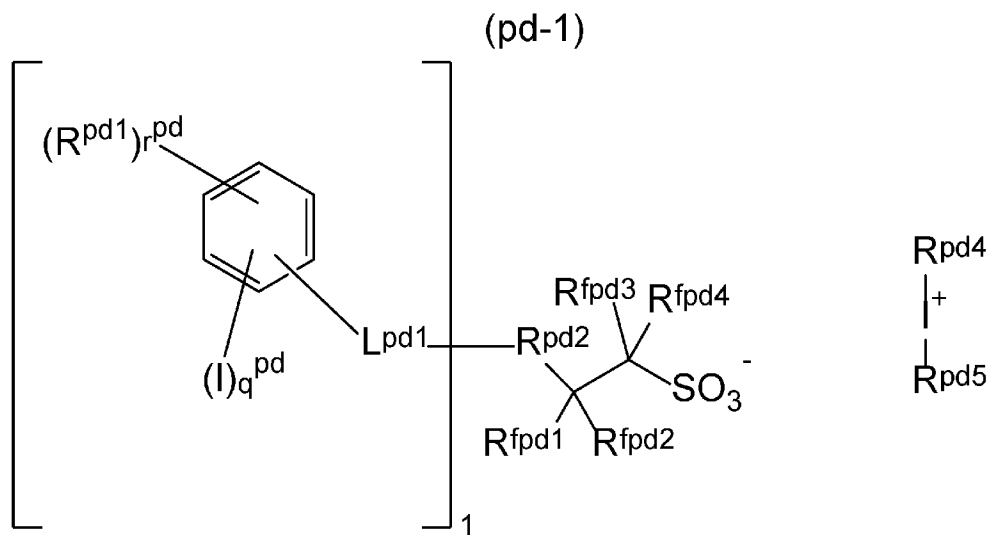
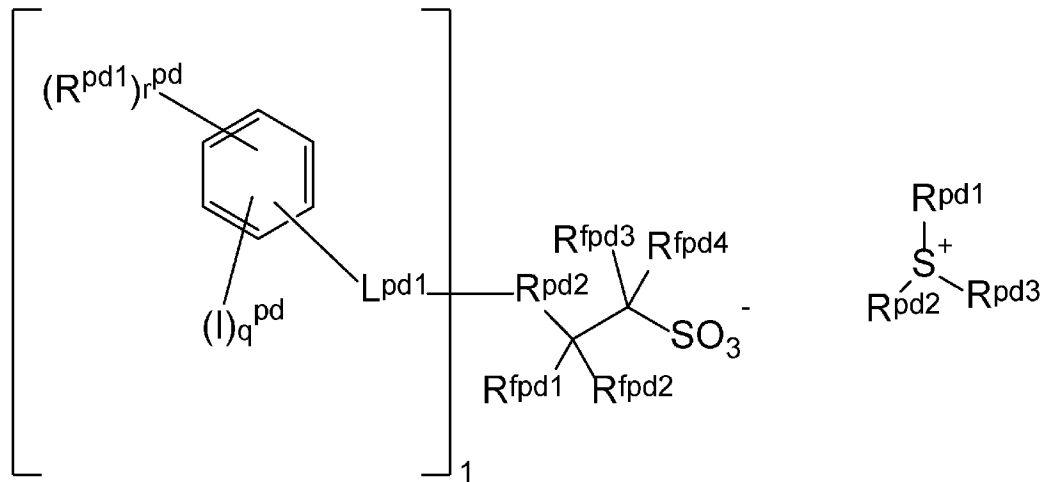
[0159] これらのうち、感放射線性酸発生剤又は感放射線性酸発生樹脂としては上記(1)に該当するものが好ましい。酸拡散制御剤としては上記(2)、(3)又は(4)に該当するものが好ましく、(2)又は(4)に該当するものが特に好ましい。

[0160] <感放射線性酸発生剤>

感放射線性酸発生剤は、有機酸アニオン部分とオニウムカチオン部分とを含む。感放射線性酸発生剤は、下記式(p d - 1)又は下記式(p d - 2)で表されることが好ましい。

[0161]

[化30]



(pd-2)

[0162] 式 (pd-1) 及び (pd-2) 中、 $L^{pd1}$  は、単結合、エーテル結合若しくはエステル結合、又はエーテル結合若しくはエステル結合を含んでいてもよい炭素数 1～6 のアルキレン基である。前記アルキレン基は、直鎖状、分

岐状、環状のいずれでもよい。

[0163]  $R^{pd1}$ は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、アミノ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数2～10のアルコキシカルボニル基、炭素数2～20のアシロキシ基、炭素数1～20のアルキルスルホニルオキシ基、 $-NR^{pd6}-C(=O)-R^{pd7}$ 又は $-NR^{pd6}-C(=O)-O-R^{pd7}$ である。これら炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基又はフッ素原子は塩素原子、臭素原子、ヒドロキシ基、アミノ基又は炭素数1～10のアルコキシ基で置換されていてもよい。 $R^{pd6}$ は、水素原子であるか、又はハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数2～6のアシル基若しくは炭素数2～6のアシロキシ基を含んでいてもよい炭素数1～6のアルキル基である。 $R^{pd7}$ は、炭素数1～16のアルキル基、炭素数2～16のアルケニル基、又は炭素数6～12のアリール基であり、これらの基はハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数2～6のアシル基、又は炭素数2～6のアシロキシ基を含んでいてもよい。前記アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基、アシル基及びアルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

[0164] これらのうち、 $R^{pd1}$ としては、ヒドロキシ基、 $-NR^{pd6}-C(=O)-R^{pd7}$ 、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、メトキシ基等が好ましい。

[0165]  $p^{pd}$ は、 $0 \leq p^{pd} \leq 3$ を満たす整数である。 $R^{pd2}$ は、 $p^{pd}$ が0のときは水素原子又は炭素数1～20の1価の有機基である。 $p^{pd}$ が1のときは単結合又は炭素数1～20の2価の連結基であり、 $p^{pd}$ が2又は3のときは炭素数1～20の3価又は4価の連結基であり、該連結基は酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を含んでいてもよい。 $p$ が0のときの前記1価の有機基としては、上記フッ素化炭化水素基を構成する炭化水素基としてあげたものと同様のものの他、該炭化水素基を構成するメチレン基の一部がエーテル基又はエステル基で置換されている1価の基を挙げることができる。

[0166]  $R^{f\text{pd}1} \sim R^{f\text{pd}4}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であるが、これらのうち少なくとも1つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基である。特に、 $R^{f\text{pd}3}$ 及び $R^{f\text{pd}4}$ がともにフッ素原子であることが好ましい。

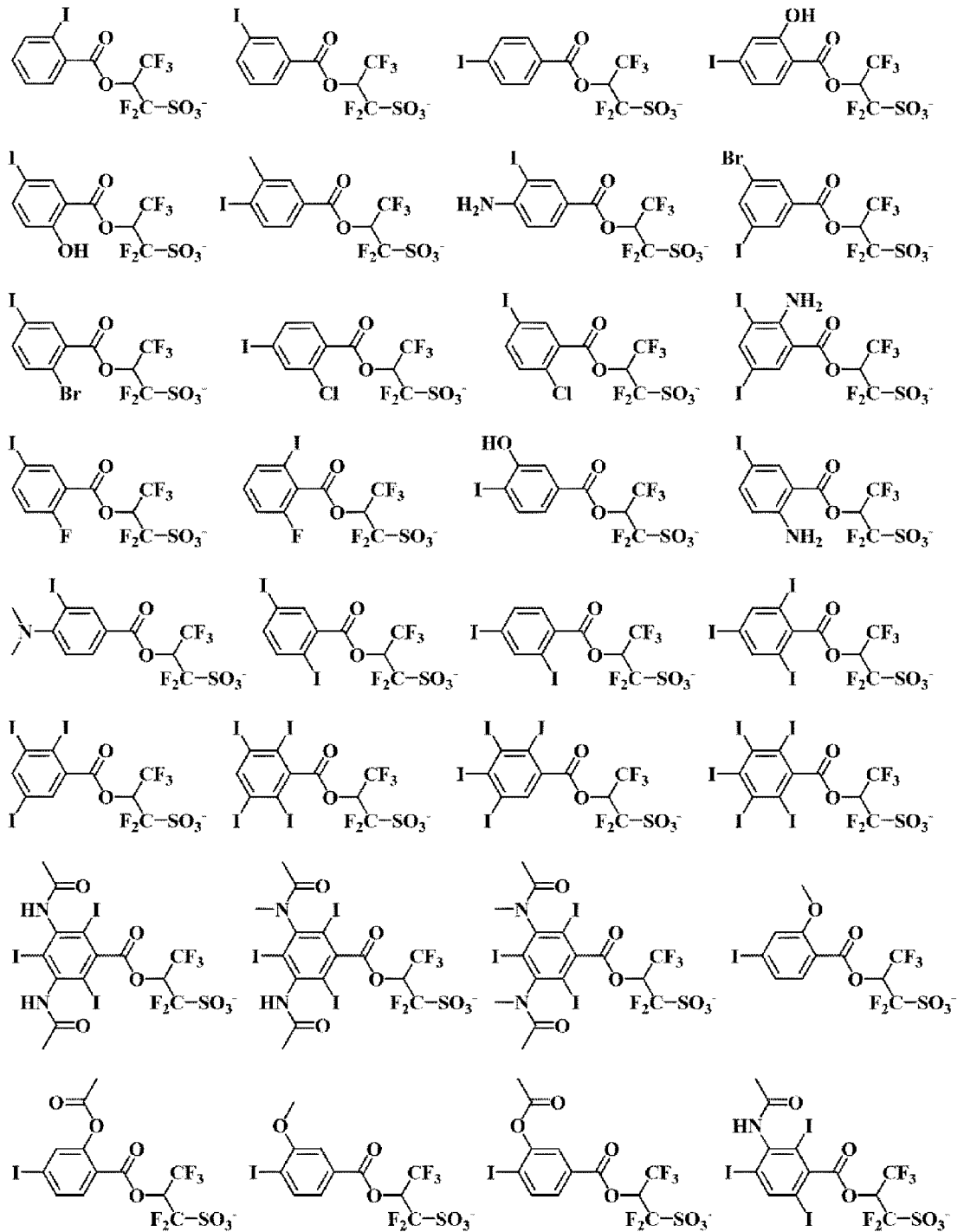
[0167]  $R^{\text{pd}1}$ 、 $R^{\text{pd}2}$ 、 $R^{\text{pd}3}$ 、 $R^{\text{pd}4}$ 及び $R^{\text{pd}5}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基である。 $R^{\text{pd}1}$ 、 $R^{\text{pd}2}$ 及び $R^{\text{pd}3}$ は1個以上のフッ素原子を含んでもよく、 $R^{\text{pd}4}$ 及び $R^{\text{pd}5}$ は1個以上のフッ素原子を含んでもよい。また、 $R^{\text{pd}1}$ 、 $R^{\text{pd}2}$ 及び $R^{\text{pd}3}$ のいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。前記1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、上記フッ素化炭化水素基を構成する炭化水素基として挙げたものと同様のものがあげられる。また、これらの基の水素原子の一部又は全部が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アミド基、ニトロ基、メルカプト基、スルトン基、スルホン基又はスルホニウム塩含有基で置換されていてもよい。

[0168]  $q^{\text{pd}}$ 及び $r^{\text{pd}}$ は、 $0 \leq q^{\text{pd}} \leq 5$ 、 $0 \leq r^{\text{pd}} \leq 3$ 、及び $0 \leq q^{\text{pd}} + r^{\text{pd}} \leq 5$ を満たす整数である。 $q^{\text{pd}}$ は、 $1 \leq q^{\text{pd}} \leq 3$ を満たす整数が好ましく、2又は3がより好ましい。 $r^{\text{pd}}$ は、 $0 \leq r^{\text{pd}} \leq 2$ を満たす整数が好ましい。

[0169] 上記式 (pd-1) 及び (pd-2) で表される感放射線性酸発生剤の有機酸アニオン部分としては、以下に示すものがあげられるが、これらに限定されない。なお、下記に示すものはいずれもヨウ素置換芳香環構造を有する有機酸アニオン部分であるが、ヨウ素置換芳香環構造を有しない有機酸アニオン部分としては、下記式中のヨウ素原子を水素原子や他の置換基等のヨウ素原子以外の原子又は基で置換した構造を好適に採用することができる。

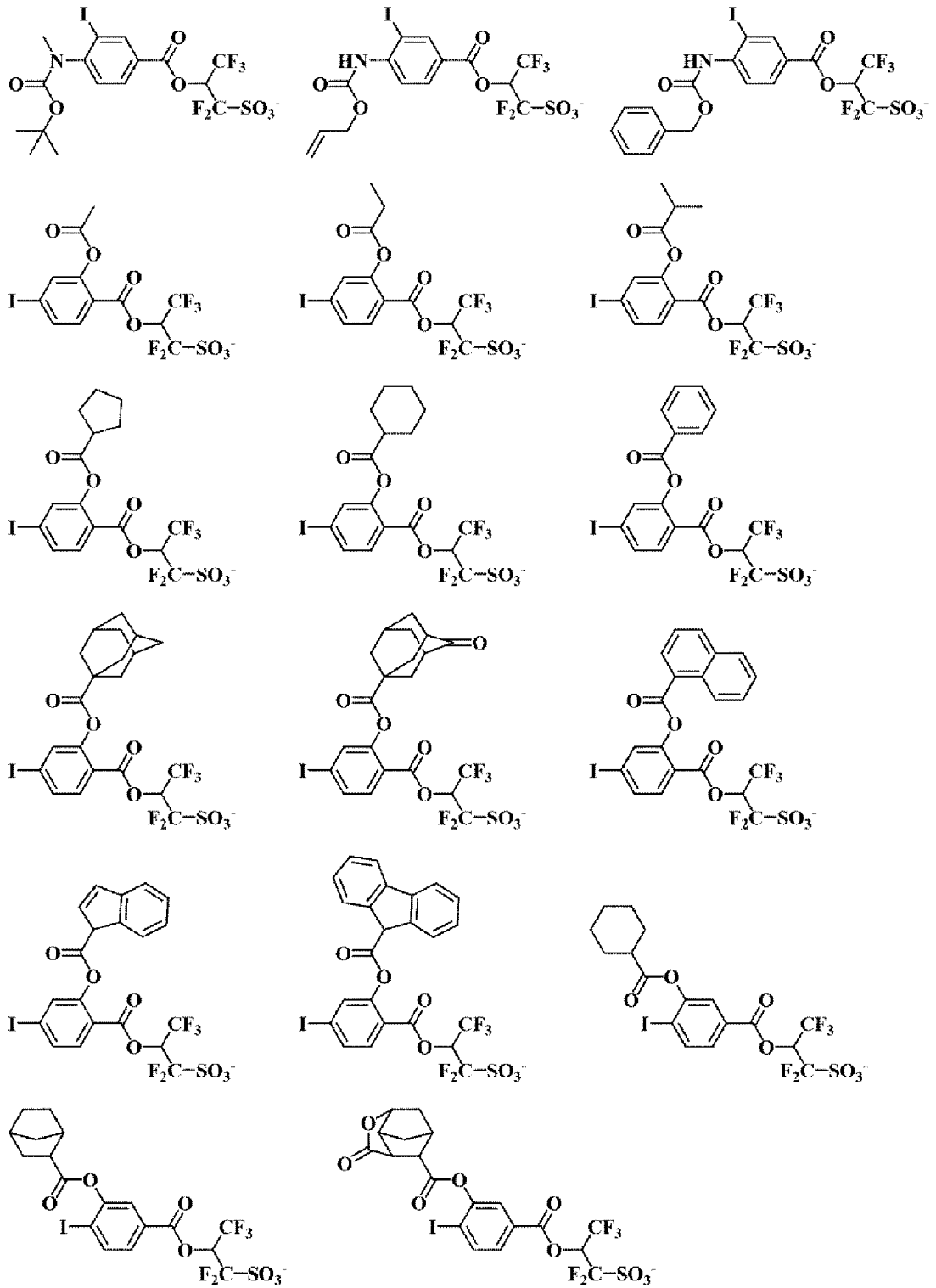
[0170]

[化31]



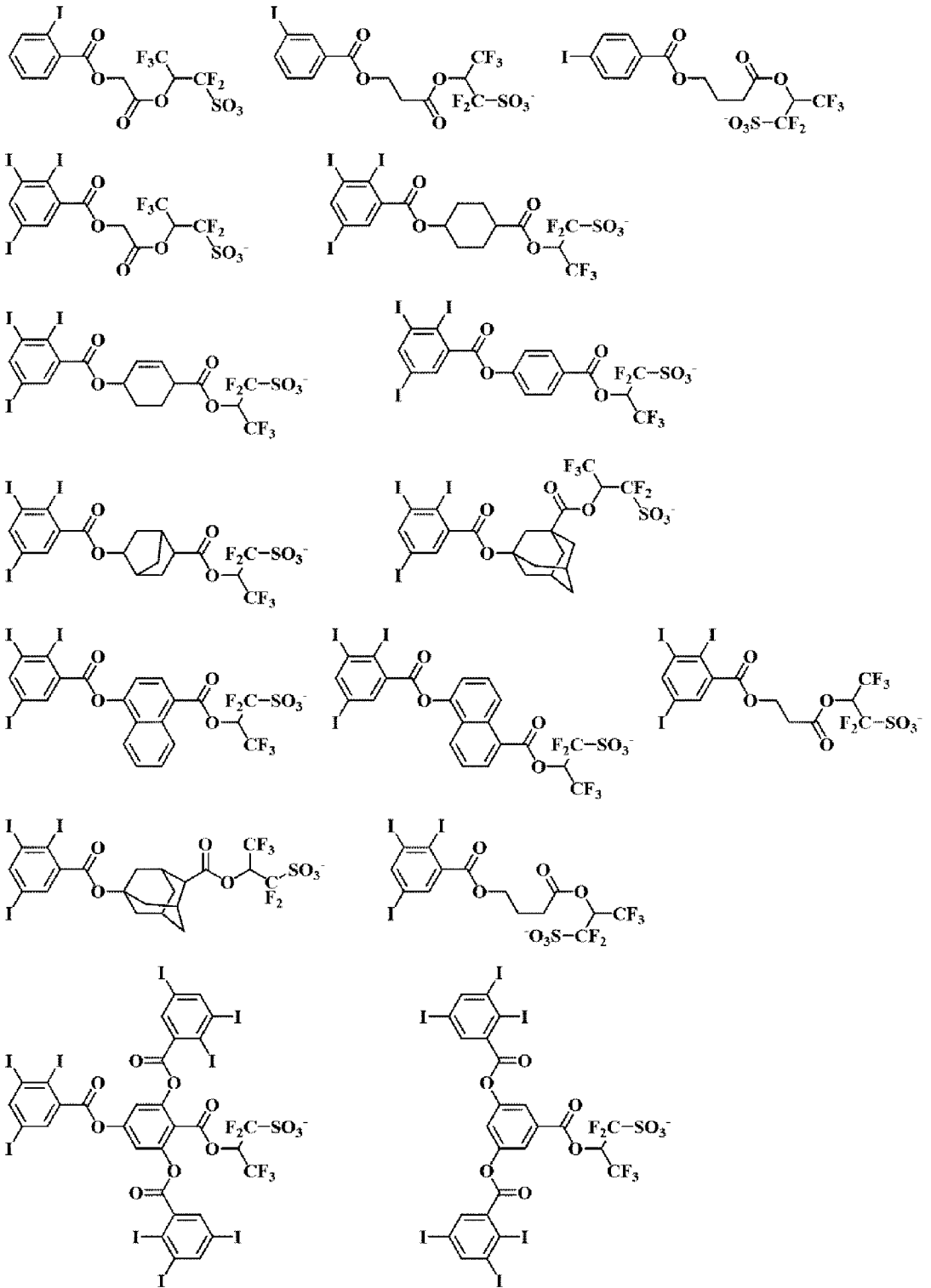
[0171]

[化32]



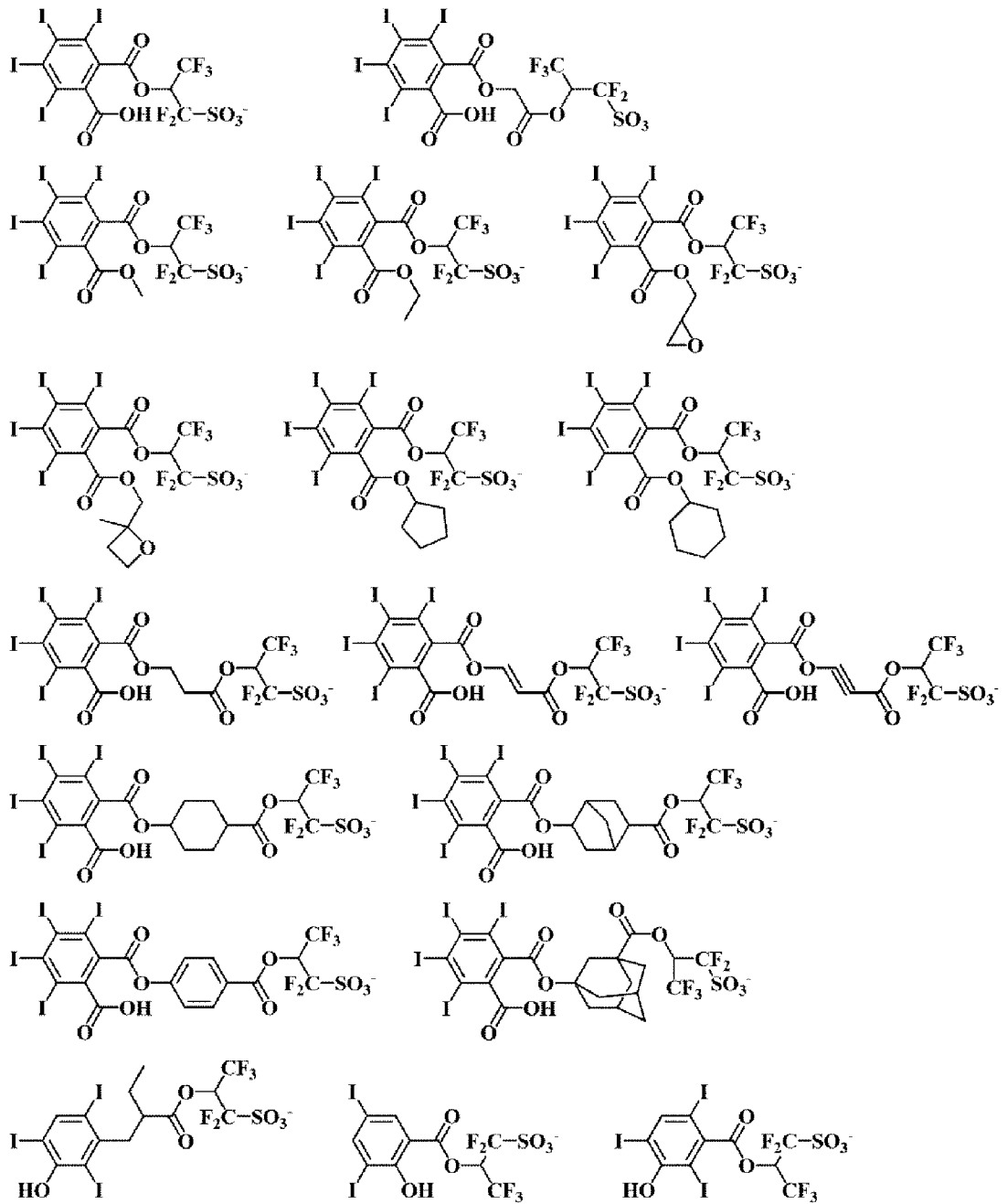
[0172]

[化33]



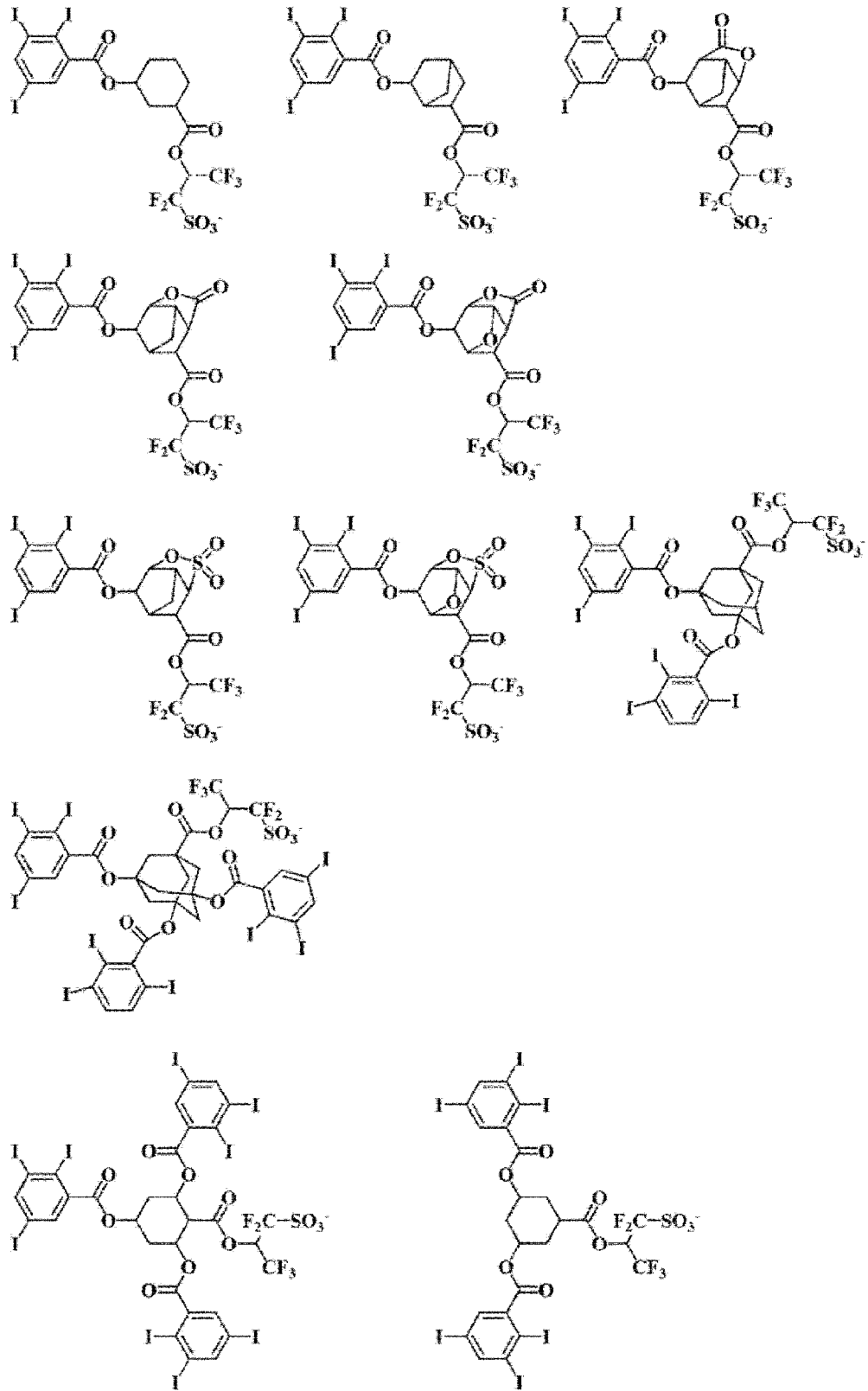
[0173]

[化34]



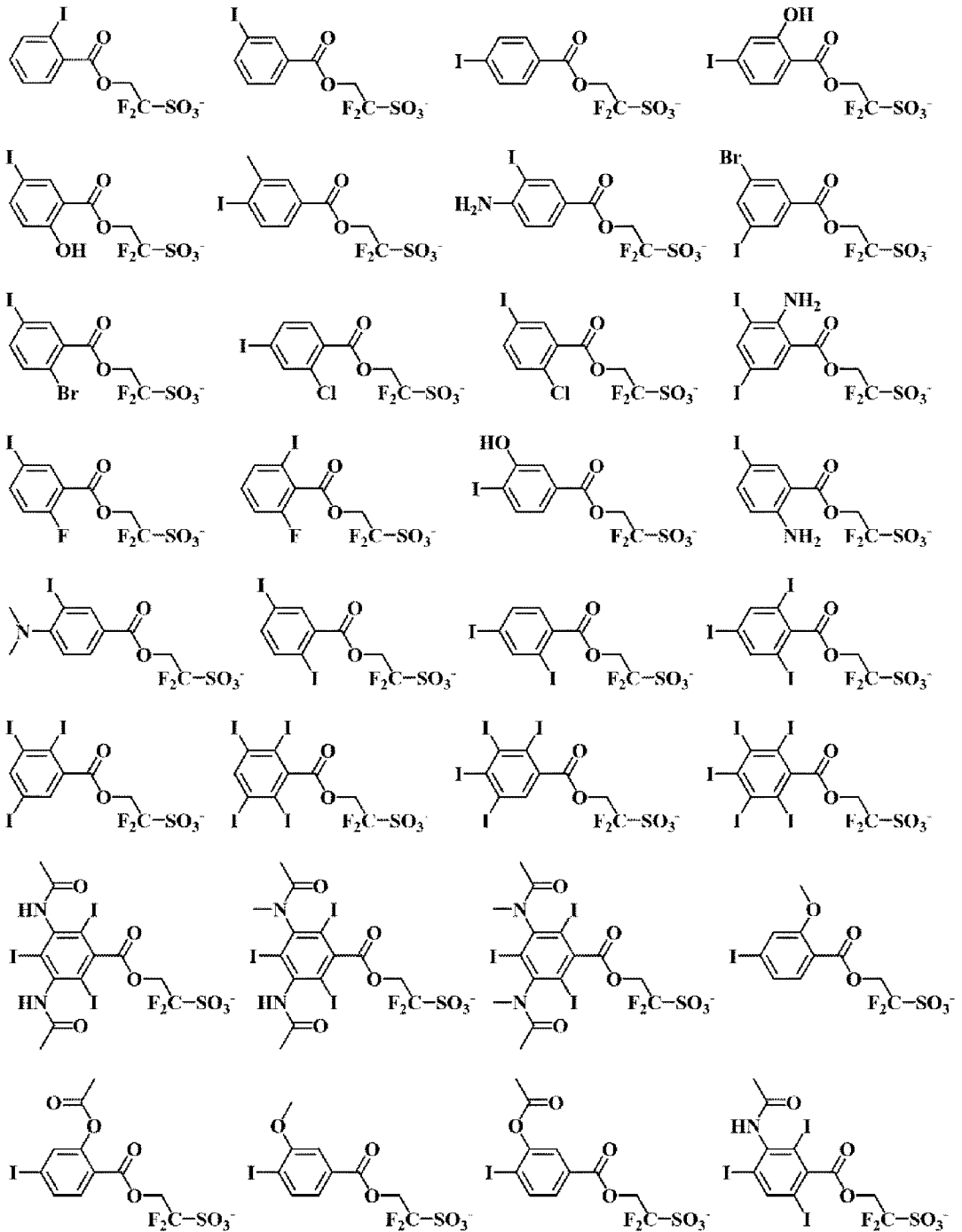
[0174]

[化35]



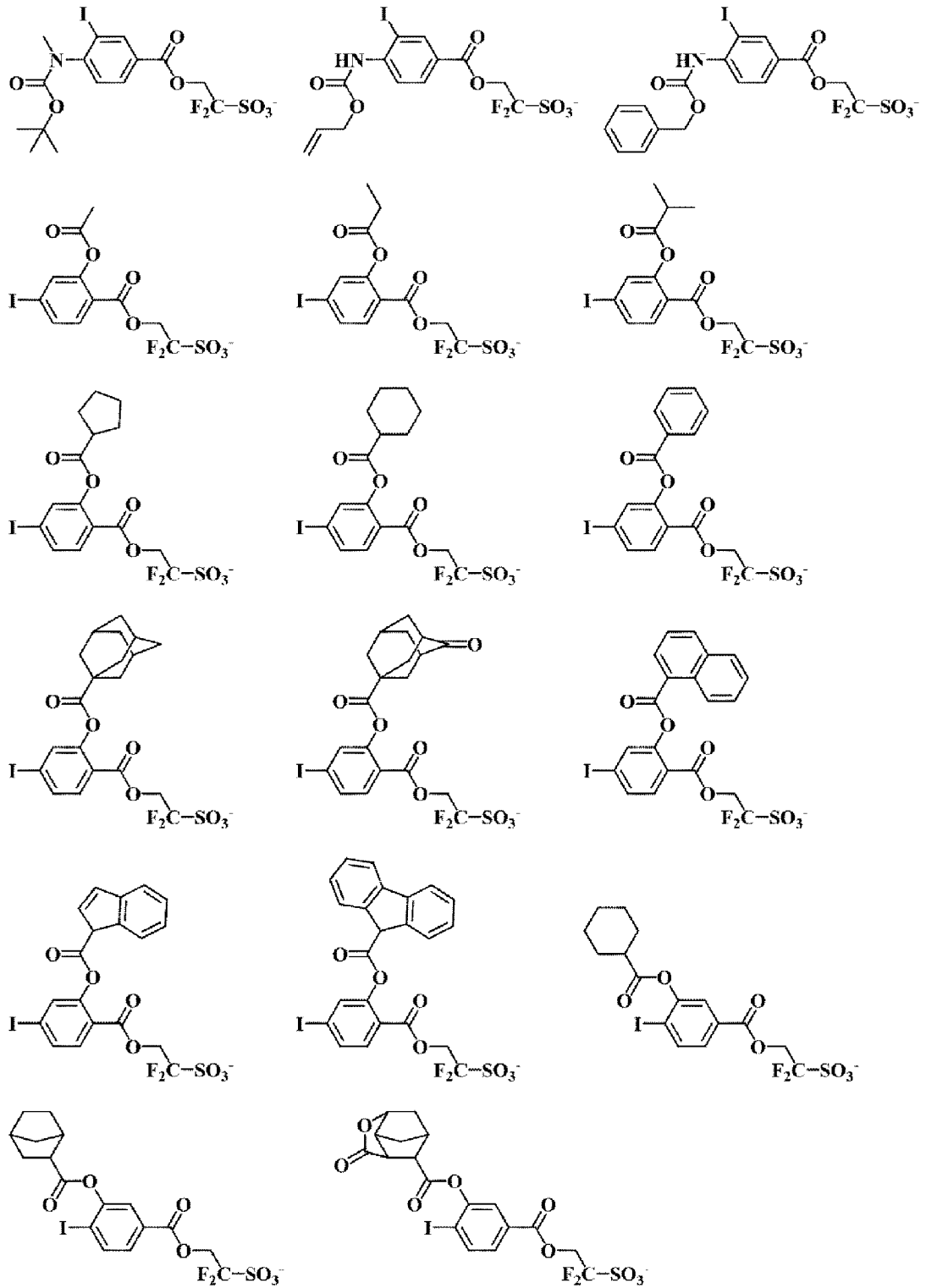
[0175]

[化36]



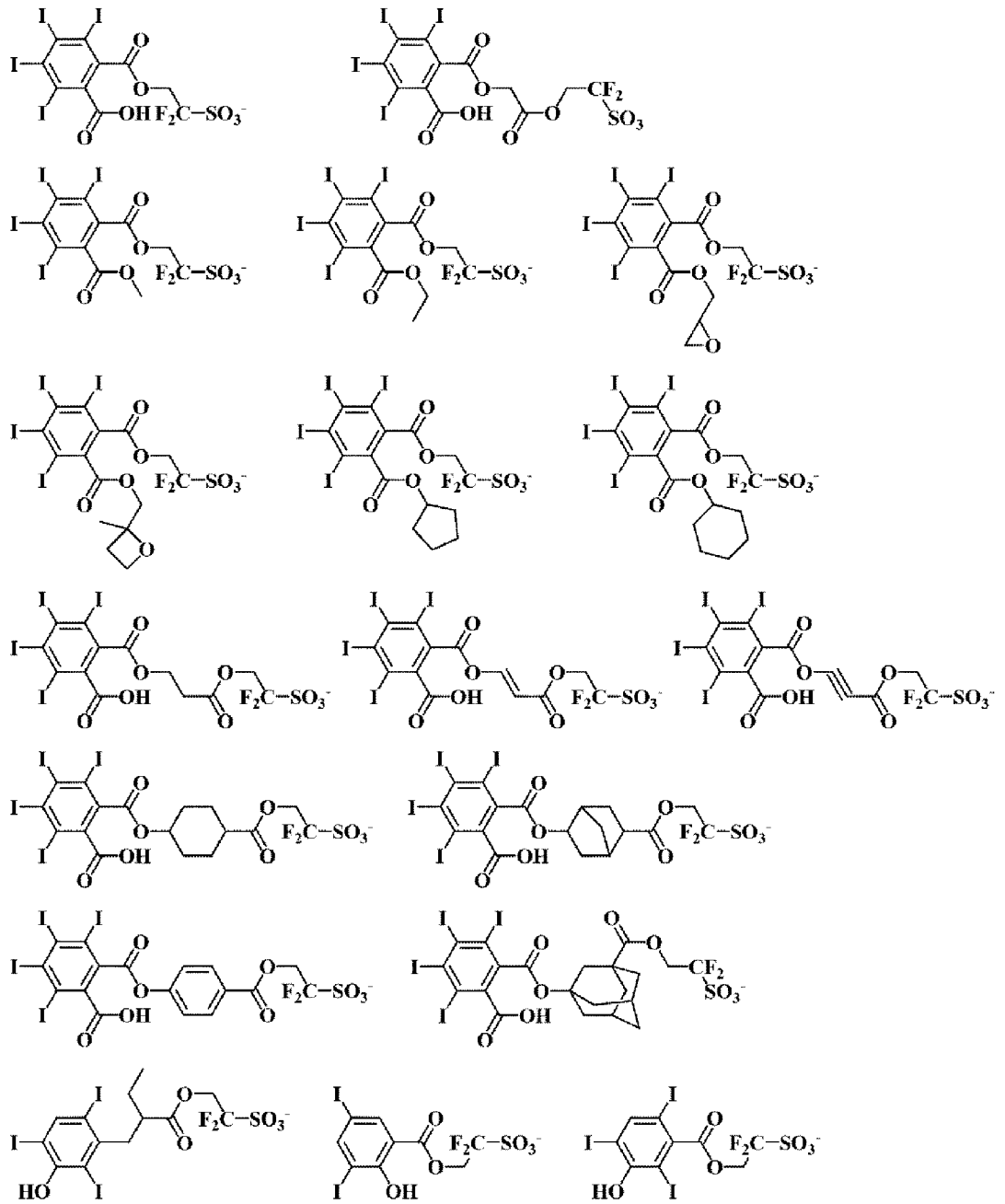
[0176]

[化37]



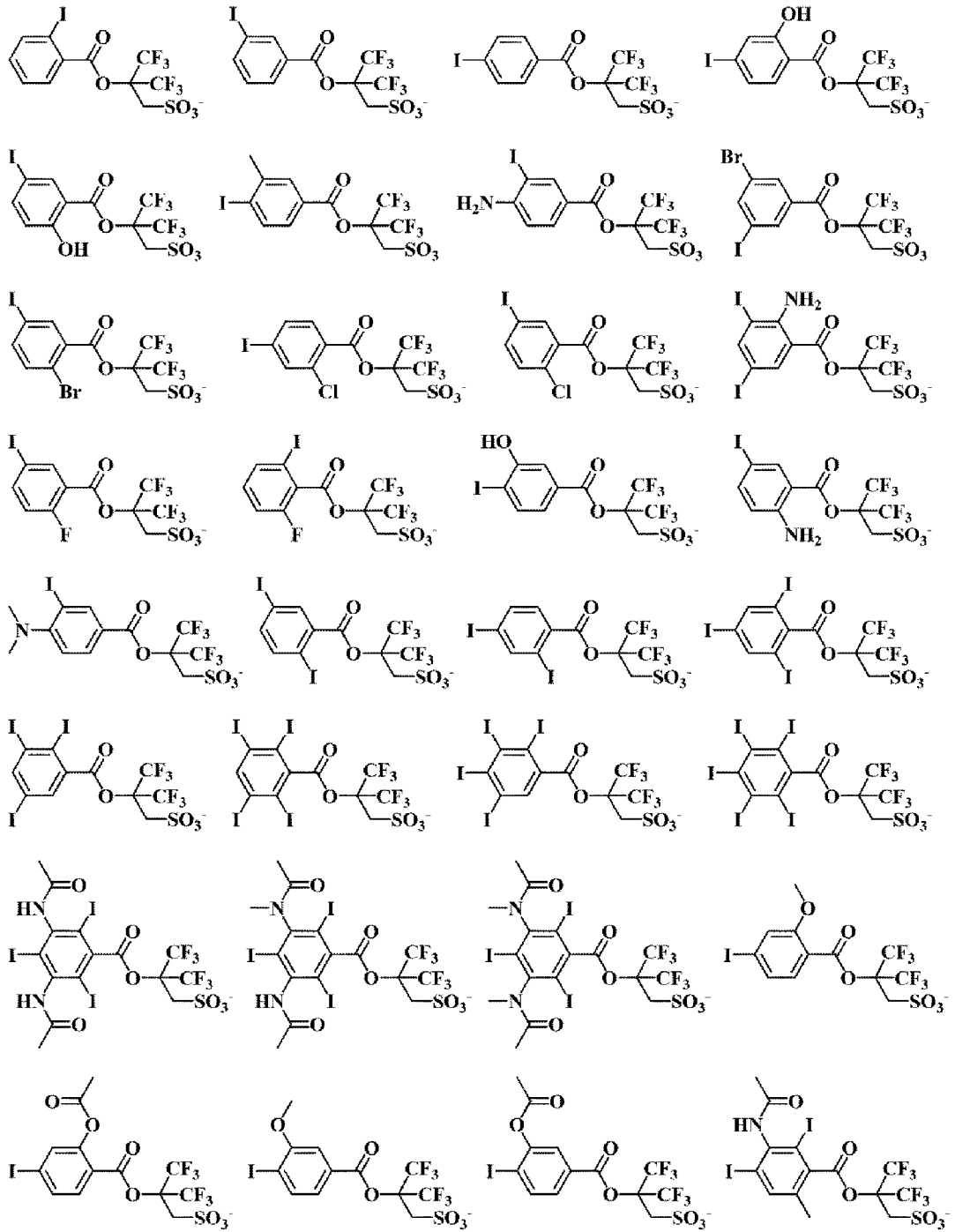
[0177]

[化38]



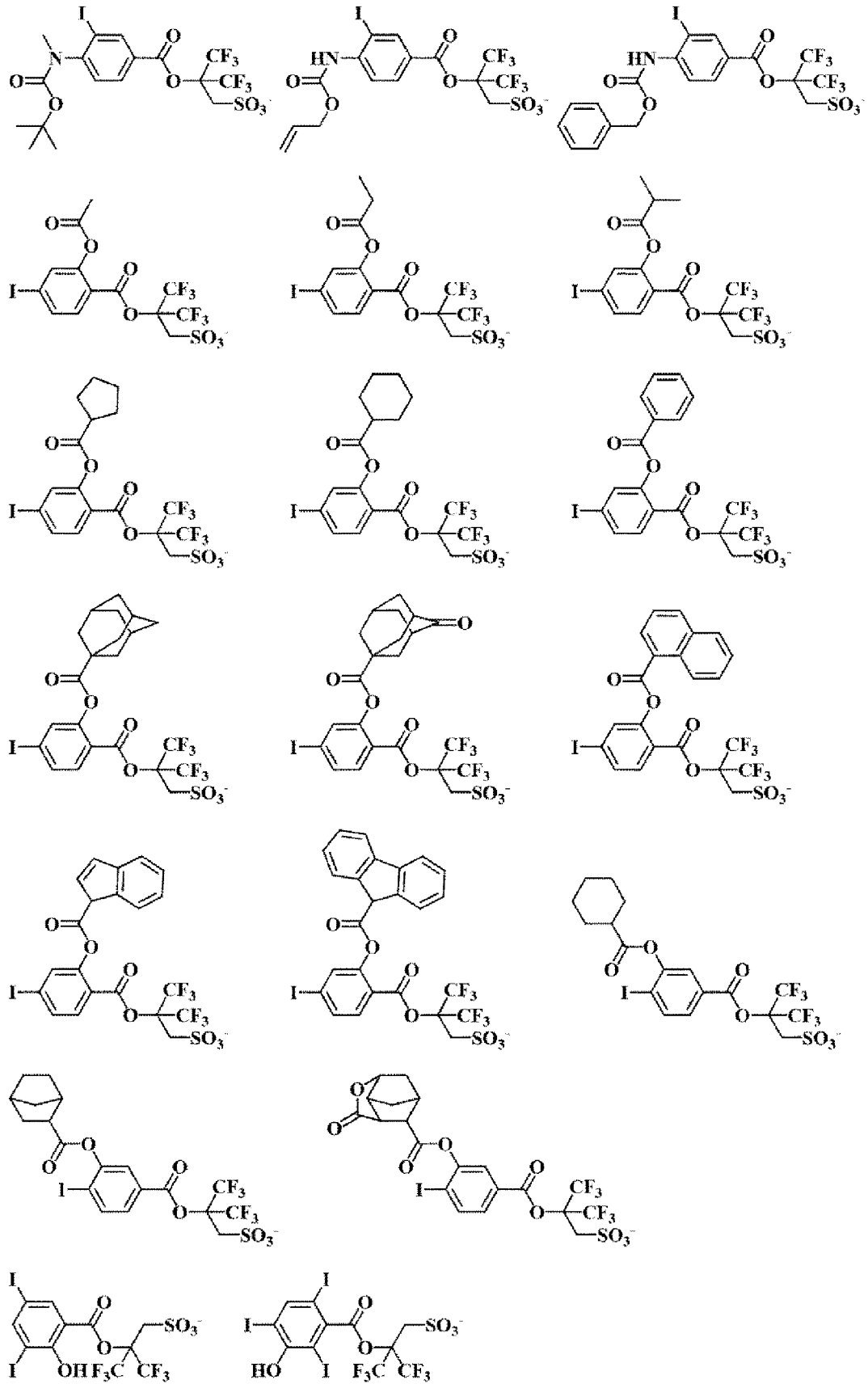
[0178]

[化39]

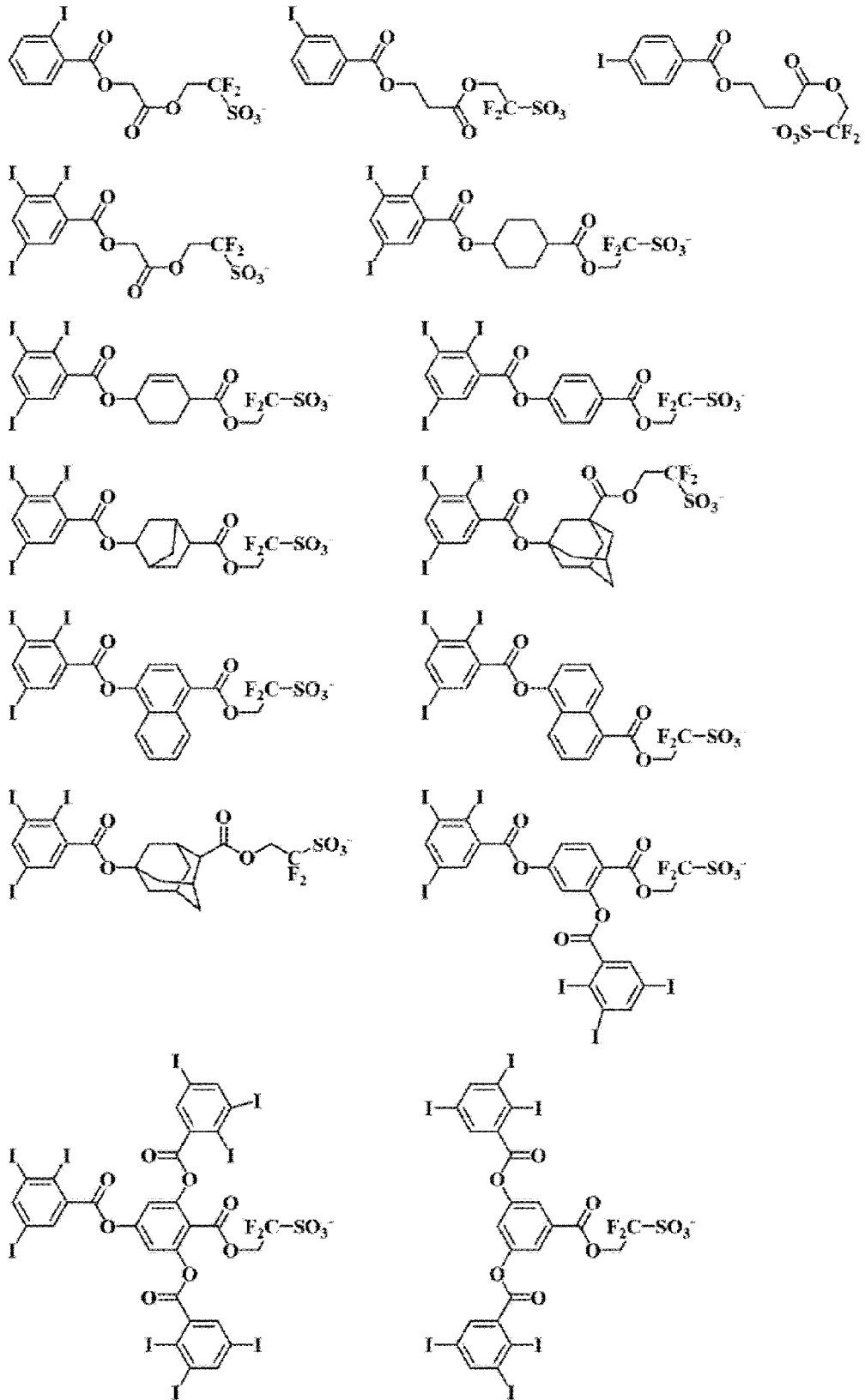


[0179]

[化40]

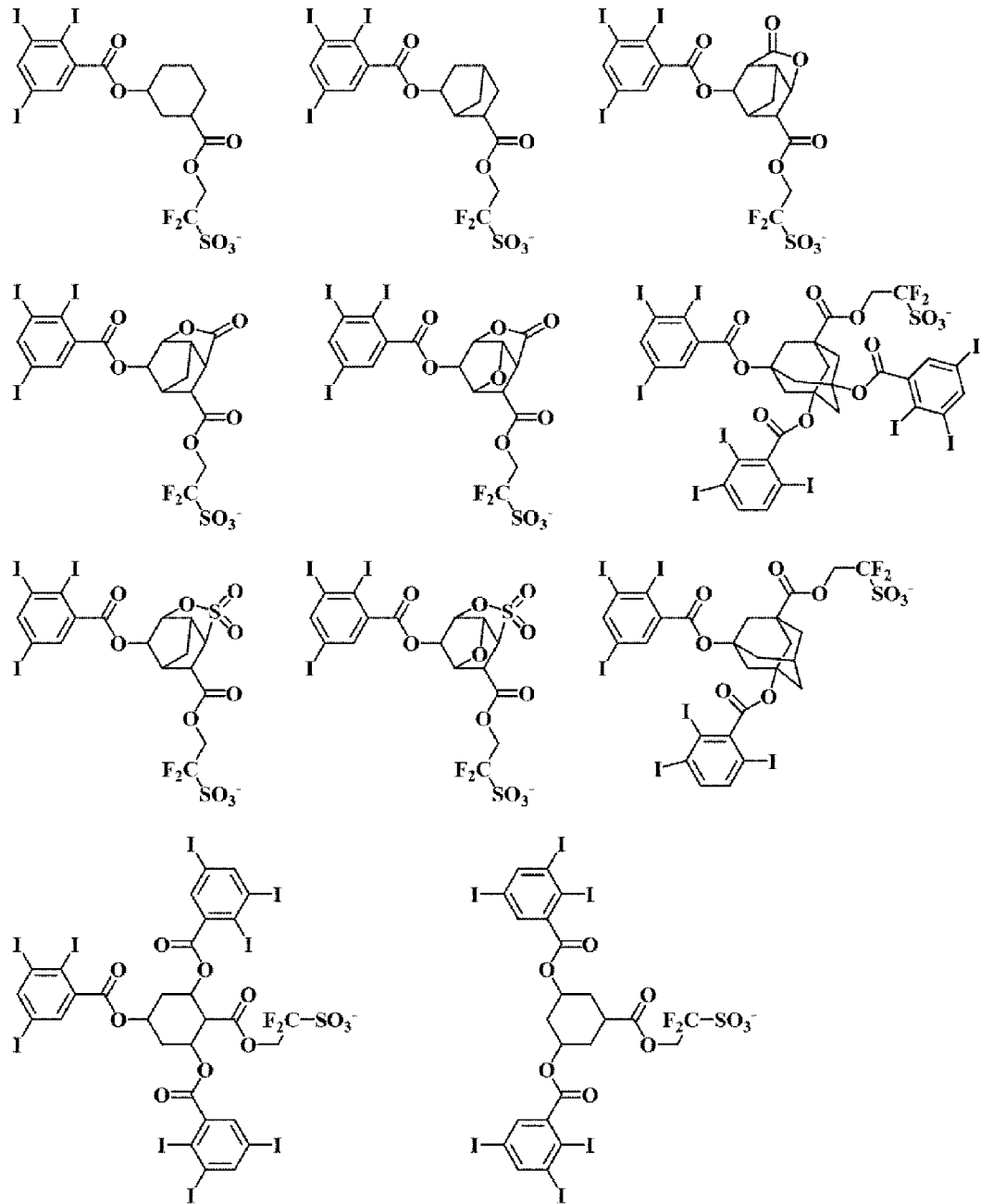


[0180] [化41]



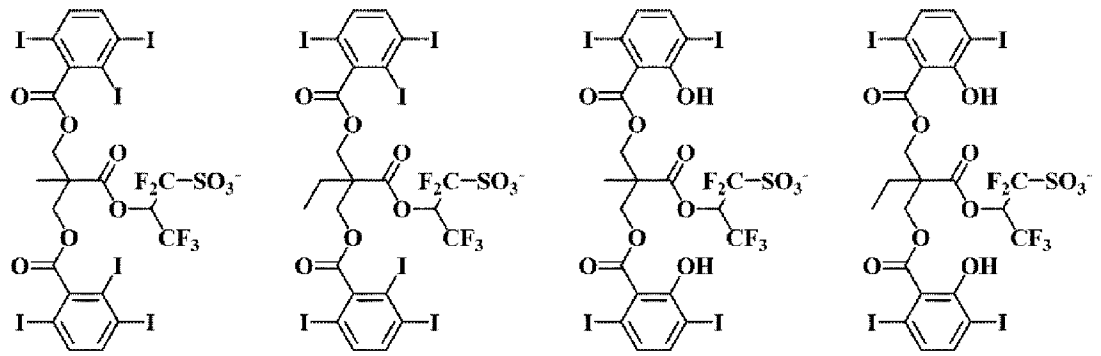
[0181]

[化42]

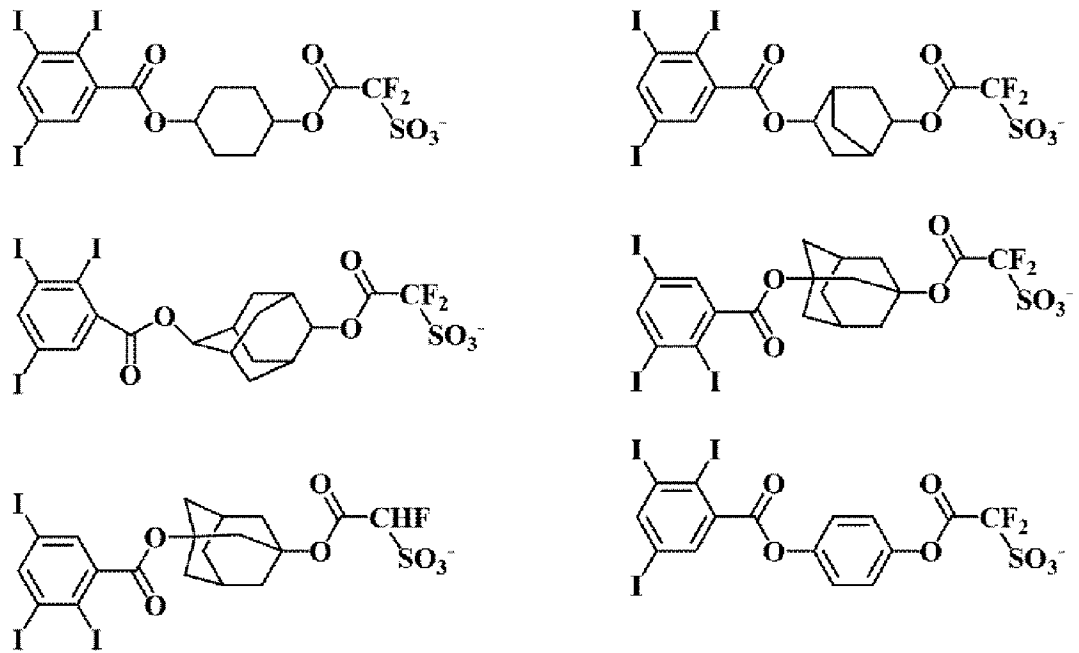


[0182]

[化43]

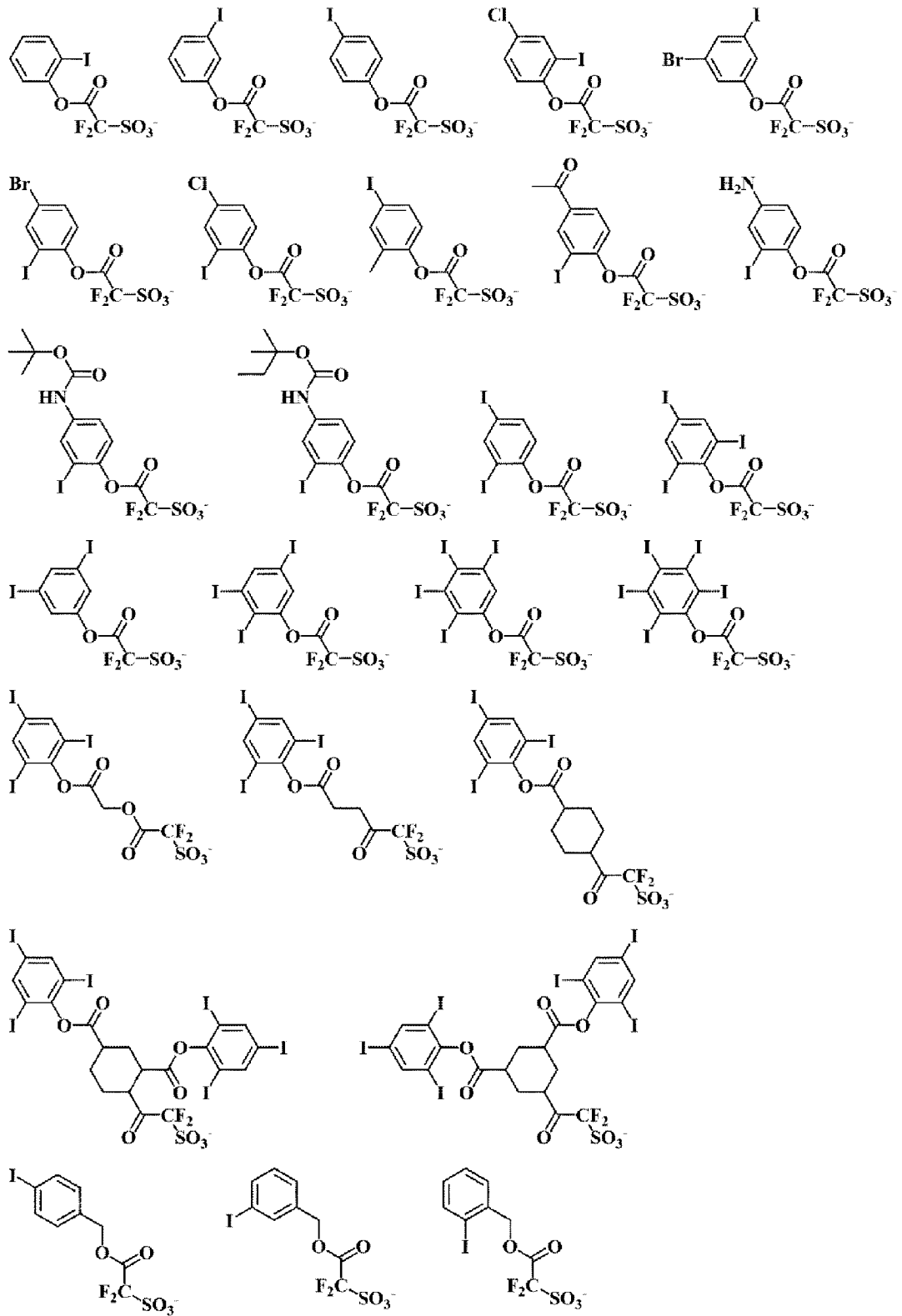


[0183] [化44]



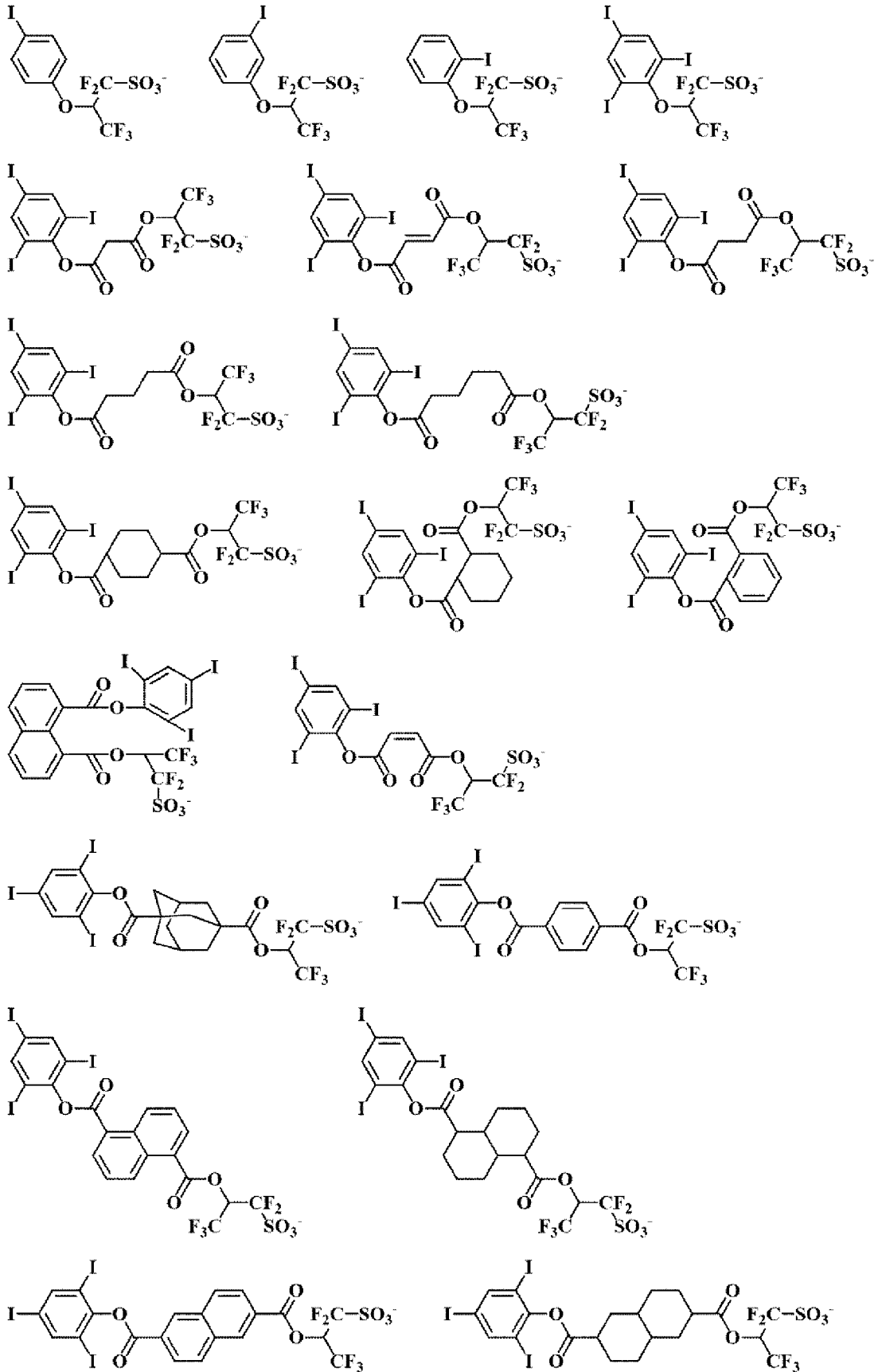
[0184]

[化45]

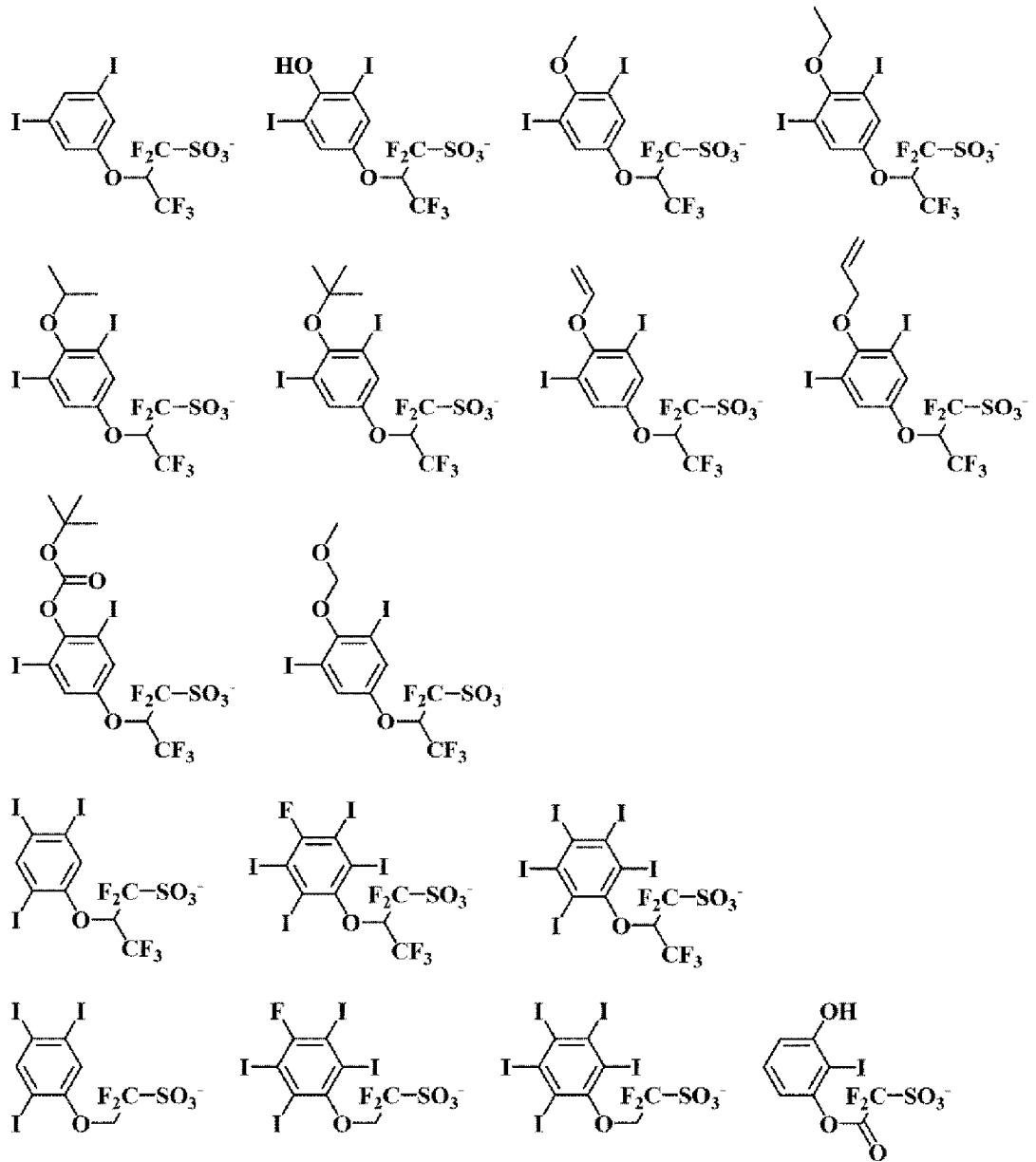


[0185]

[化46]

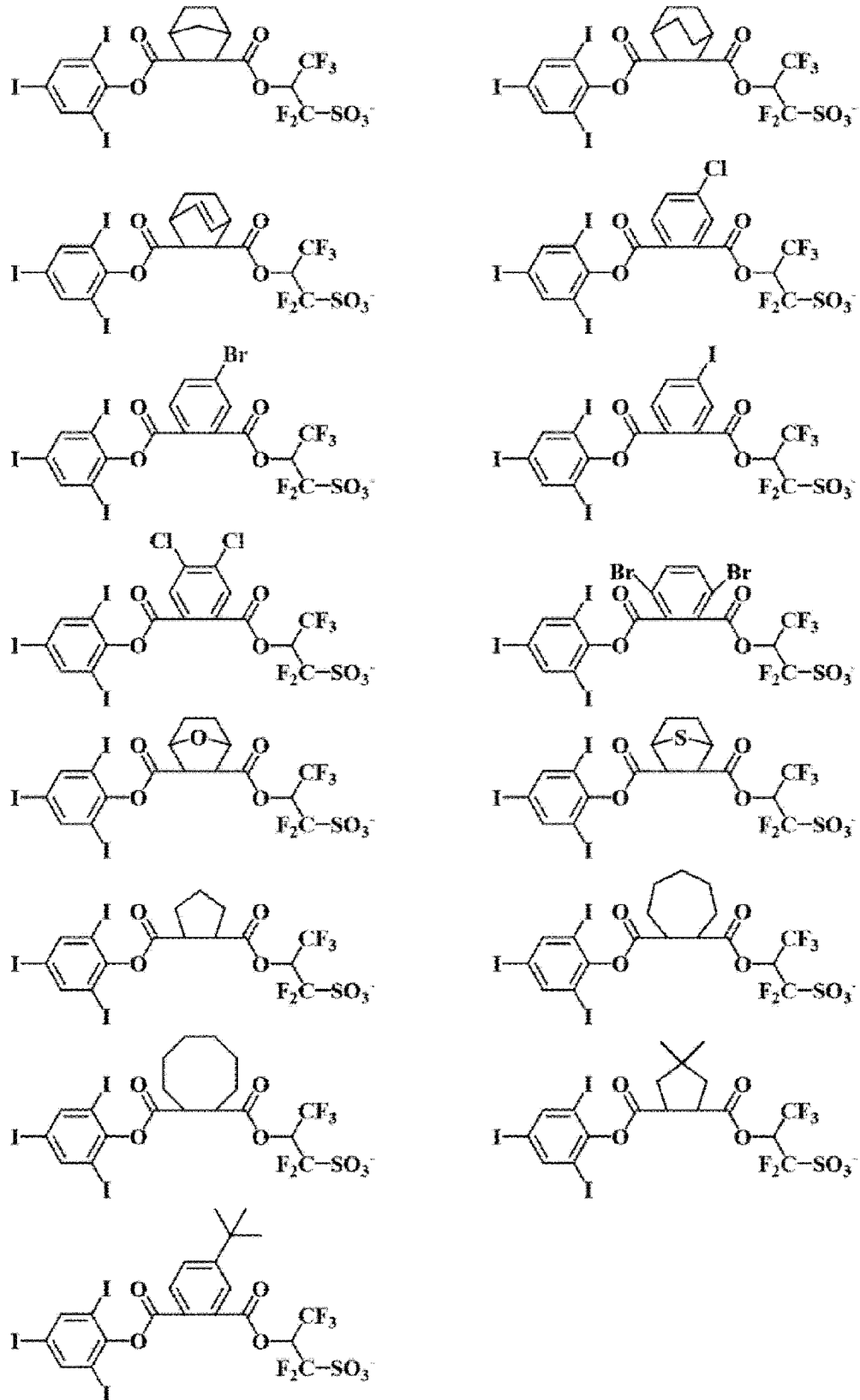


[0186] [化47]



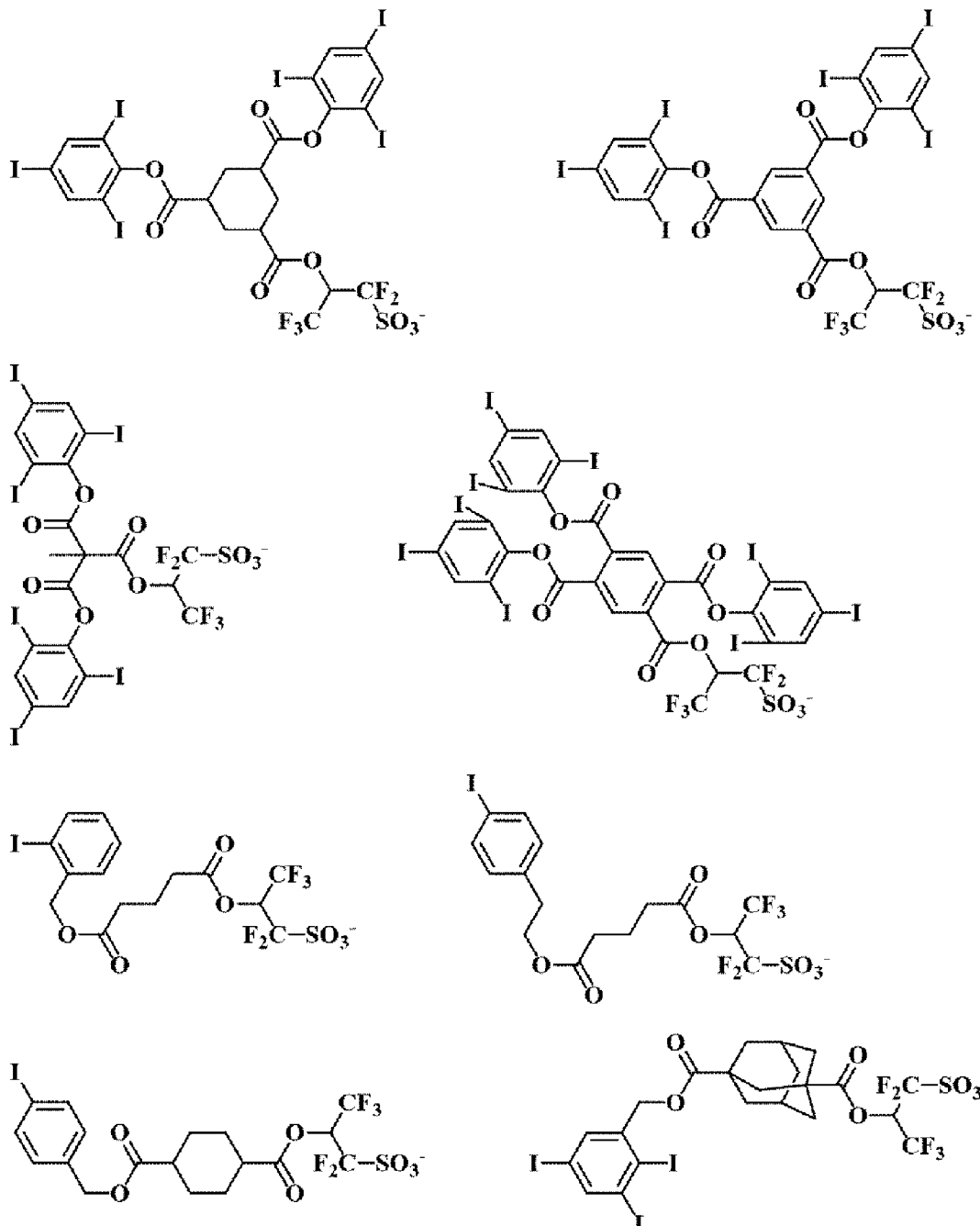
[0187]

[化48]



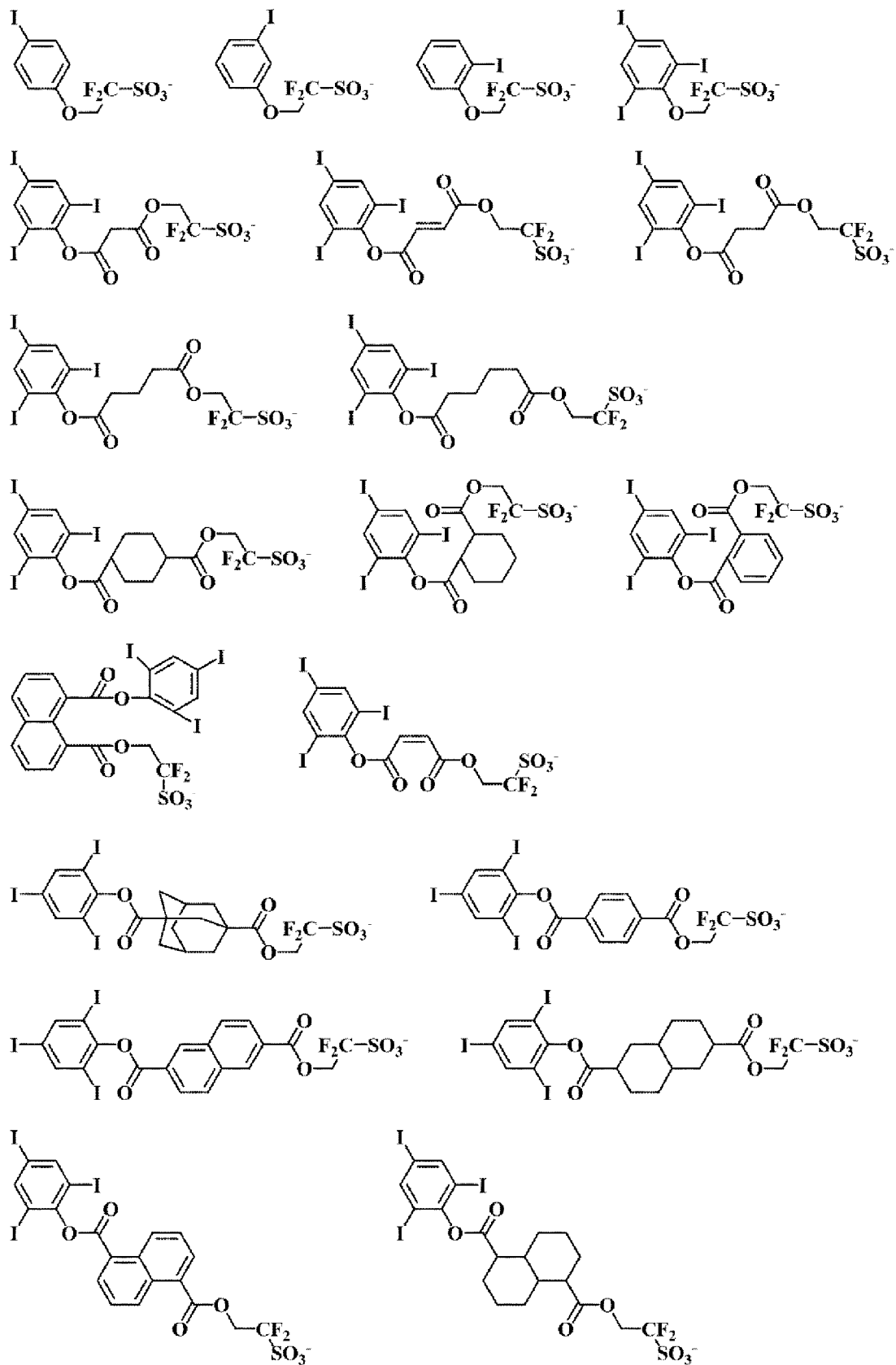
[0188]

[化49]

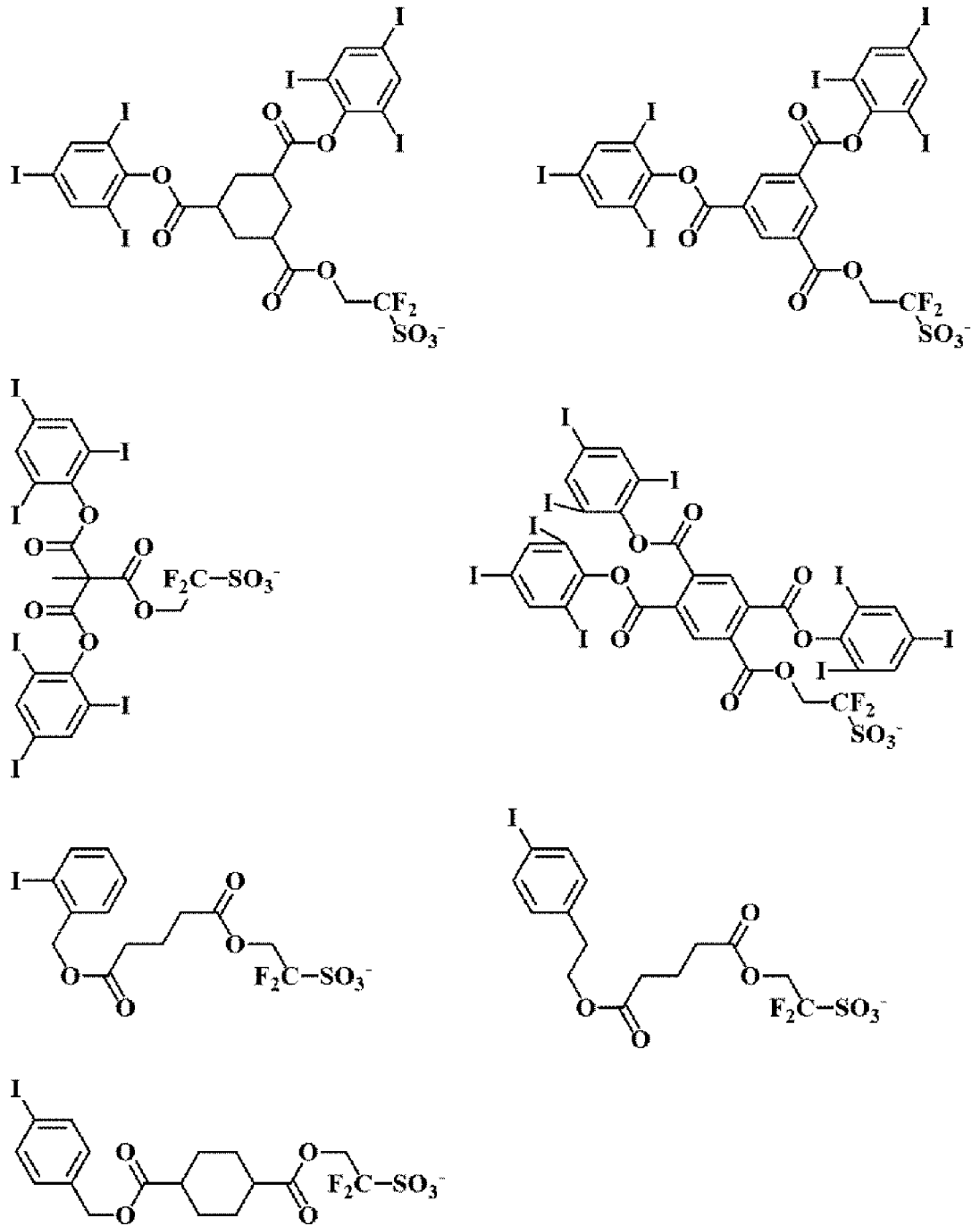


[0189]

[化50]

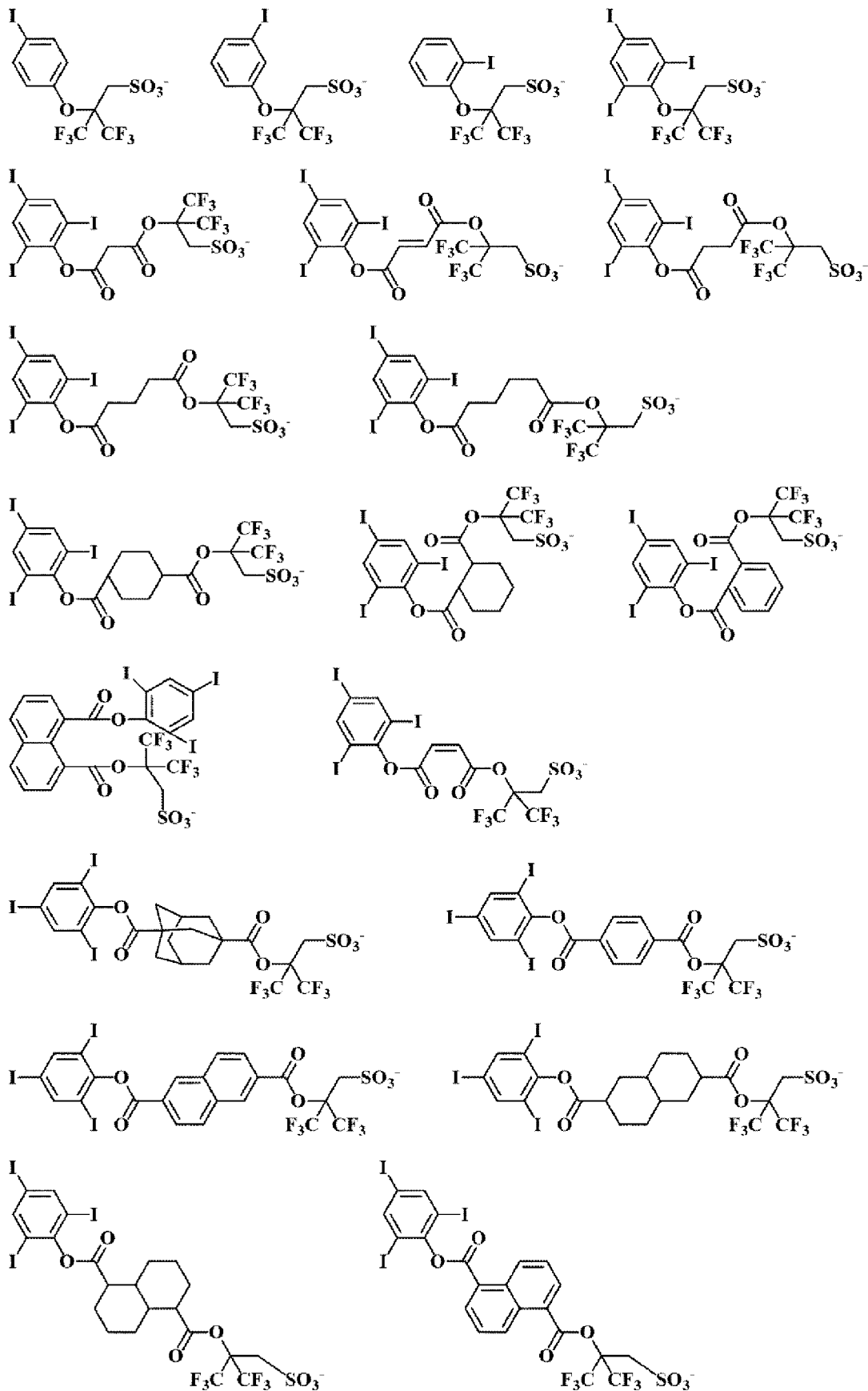


[0190] [化51]

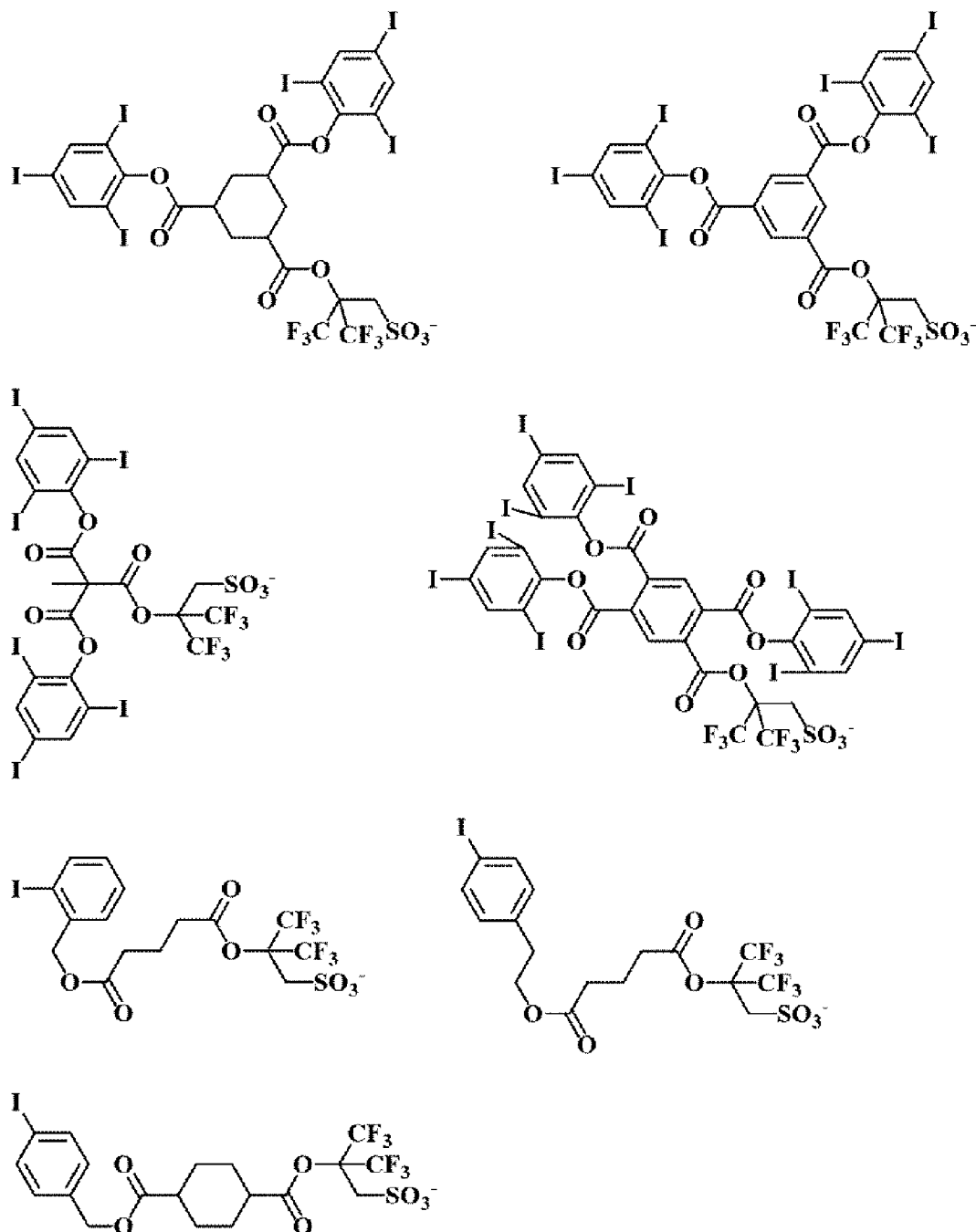


[0191]

[化52]



[0192] [化53]



[0193] 上記式 (pd-1) 及び (pd-2) で表される感放射線性酸発生剤におけるオニウムカチオン部分としては、感放射線性酸発生樹脂の構造単位におけるオニウムカチオン部分を好適に採用することができる。

[0194] 上記式 (pd-1) 及び (pd-2) で表される感放射線性酸発生剤は公知の方法、特に塩交換反応により合成することもできる。

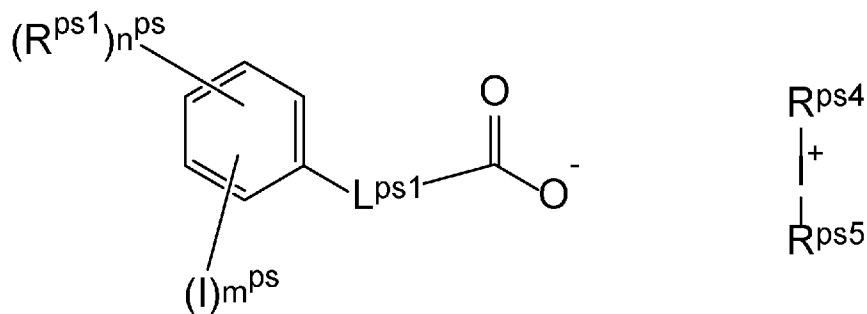
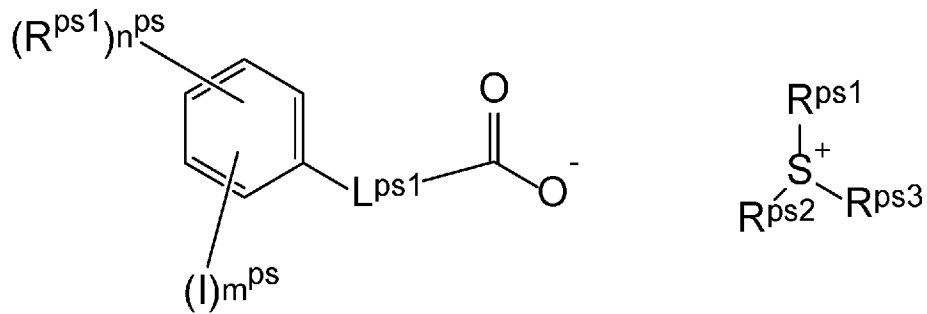
[0195] これらの感放射線性酸発生剤は、単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。感放射線性酸発生剤の含有量は、ベース樹脂（感放射線性酸発生樹脂及び後述の樹脂を含む場合は合計量）100質量部に対して、3質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましく、7質量部以上がさらに好ましい。また、上記樹脂100質量部に対して、20質量部以下が好ましく、15質量部以下がより好ましく、13質量部以下がさらに好ましい。これによりレジストパターン形成の際に優れた感度やCDU性能を発揮することができる。

[0196] <酸拡散制御剤>

酸拡散制御剤は、有機酸アニオン部分とオニウムカチオン部分とを含んでおり、放射線の照射により上記感放射線性酸発生剤から発生する酸より高いpKaを有する酸を発生する。酸拡散制御剤は、下記式（S-1）又は下記式（S-2）で表されることが好ましい。

[0197]

[化54]



[0198] 式 (ps-1) 及び (ps-2) 中、 $R^{ps1}$  は、水素原子、ヒドロキシ基、フッ素原子、塩素原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1~6 のアルキル基、炭素数 1~6 のアルコキシ基、炭素数 2~6 のアシロキシ基、炭素数 1~4 のアルキルスルホニルオキシ基、 $-NR^{ps1A}-C(=O)-R^{ps1B}$ 、 $-NR^{ps1A}-C(=O)-O-R^{ps1B}$  である。炭素数 1~6 のアルキル基、炭素数 1~6 のアルコキシ基、炭素数 2~6 のアシロキシ基及び炭素数 1~4 のアルキルスルホニルオキシ基はハロゲン原子で置換されていてもよい。 $R^{ps1A}$  は、水素原子、又は炭素数 1~6 のアルキル基であり、 $R^{ps1B}$  は、炭素数 1~6 のアルキル基、又は炭素数 2~8 のアルケニル基である。

[0199] 前記炭素数 1~6 のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロ

ピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基等があげられる。また、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数2~7のアシロキシ基、炭素数2~7のアルコキシカルボニル基のアルキル部としては、前述したアルキル基の具体例と同様のものがあげられ、前記炭素数1~4のアルキルスルホニルオキシ基のアルキル部としては、前述したアルキル基の具体例のうち炭素数1~4のものがあげられる。前記炭素数2~8のアルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基等があげられる。これらのうち、 $R^{ps1}$ としては、水素原子、フッ素原子、塩素原子、ヒドロキシ基、アミノ基、炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~3のアルコキシ基、炭素数2~4のアシロキシ基、 $-NR^{ps1}A-C(=O)-R^{ps1}B$ 、 $-NR^{ps1}A-C(=O)-O-R^{ps1}B$ が好ましい。

[0200]  $R^{ps1}$ 、 $R^{ps2}$ 、 $R^{ps3}$ 、 $R^{ps4}$ 及び $R^{ps5}$ は、それぞれ独立に、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1~20の1価炭化水素基である。 $R^{ps1}$ 、 $R^{ps2}$ 及び $R^{ps3}$ は1個以上のフッ素原子を含み、 $R^{ps4}$ 及び $R^{ps5}$ は1個以上のフッ素原子を含む。また、 $R^{ps1}$ 、 $R^{ps2}$ 及び $R^{ps3}$ のいずれか2つが、互いに結合してこれらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。前記1価炭化水素基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~12のアルケニル基、炭素数2~12のアルキニル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~12のアラルキル基等があげられる。また、これらの基の水素原子の一部又は全部が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、アミド基、ニトロ基、メルカプト基、スルトン基、スルホン基又はスルホニウム塩含有基で置換されていてもよく、これらの基の炭素原子の一部が、エーテル結合、エステル結合、カルボニル基、カーボネート基又はスルホン酸エステル結合で置換されていてもよい。

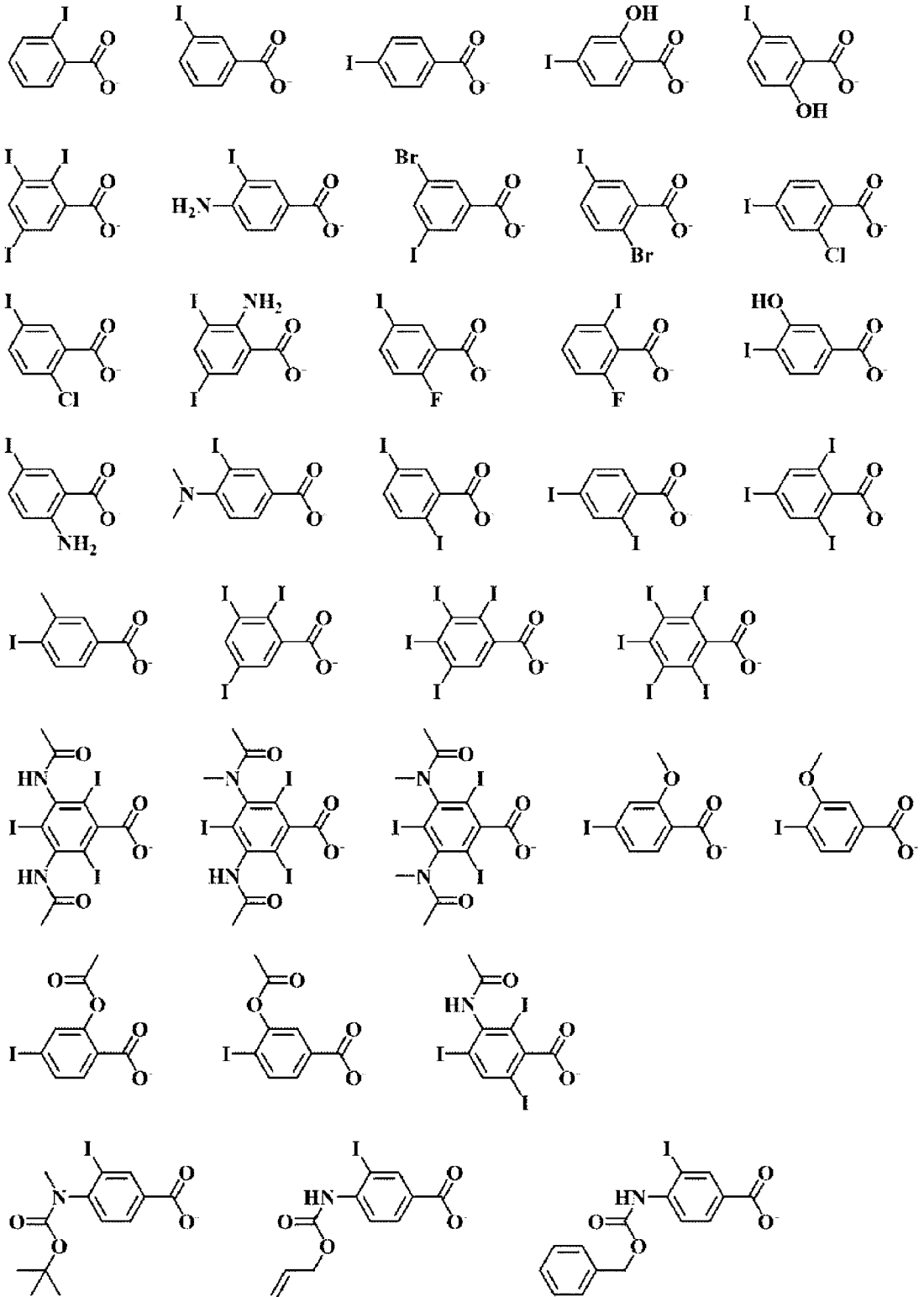
[0201]  $L^{ps1}$ は、単結合、又は炭素数1～20の2価の連結基である。2価の連結基としては、エーテル結合、カルボニル基、エステル結合、アミド結合、スルホン環、ラクタム環、カーボネート結合、カルボキシ基及び2価の炭化水素基を組み合わせる基が挙げられ、2価の炭化水素基はハロゲン原子、ヒドロキシ基又はカルボキシ基で置換されていてもよい。上記2価の炭化水素基としては炭素数1～12のアルキレン基、炭素数3～12のシクロアルキレン基、又は炭素数6～10のアリーレン基が挙げられ、その具体例としては式(2)及び式(3)における $X^{o2}$ で例示したものと同様のものを挙げることができる。

[0202]  $m^{ps}$ 及び $n^{ps}$ は、 $0 \leq m^{ps} \leq 5$ 、 $0 \leq n^{ps} \leq 3$ 、及び $0 \leq m^{ps} + n^{ps} \leq 5$ を満たす整数であるが、 $1 \leq m^{ps} \leq 3$ 、 $0 \leq n^{ps} \leq 2$ を満たす整数が好ましい。

[0203] 上記式 $(ps-1)$ 又は $(ps-2)$ で表される酸拡散制御剤のアニオンとしては、以下に示すものがあげられるが、これらに限定されない。なお、下記に示すものはいずれもヨウ素置換芳香環構造を有する有機酸アニオン部分であるが、ヨウ素置換芳香環構造を有しない有機酸アニオン部分としては、下記式中のヨウ素原子を水素原子や他の置換基等のヨウ素原子以外の原子又は基で置換した構造を好適に採用することができる。

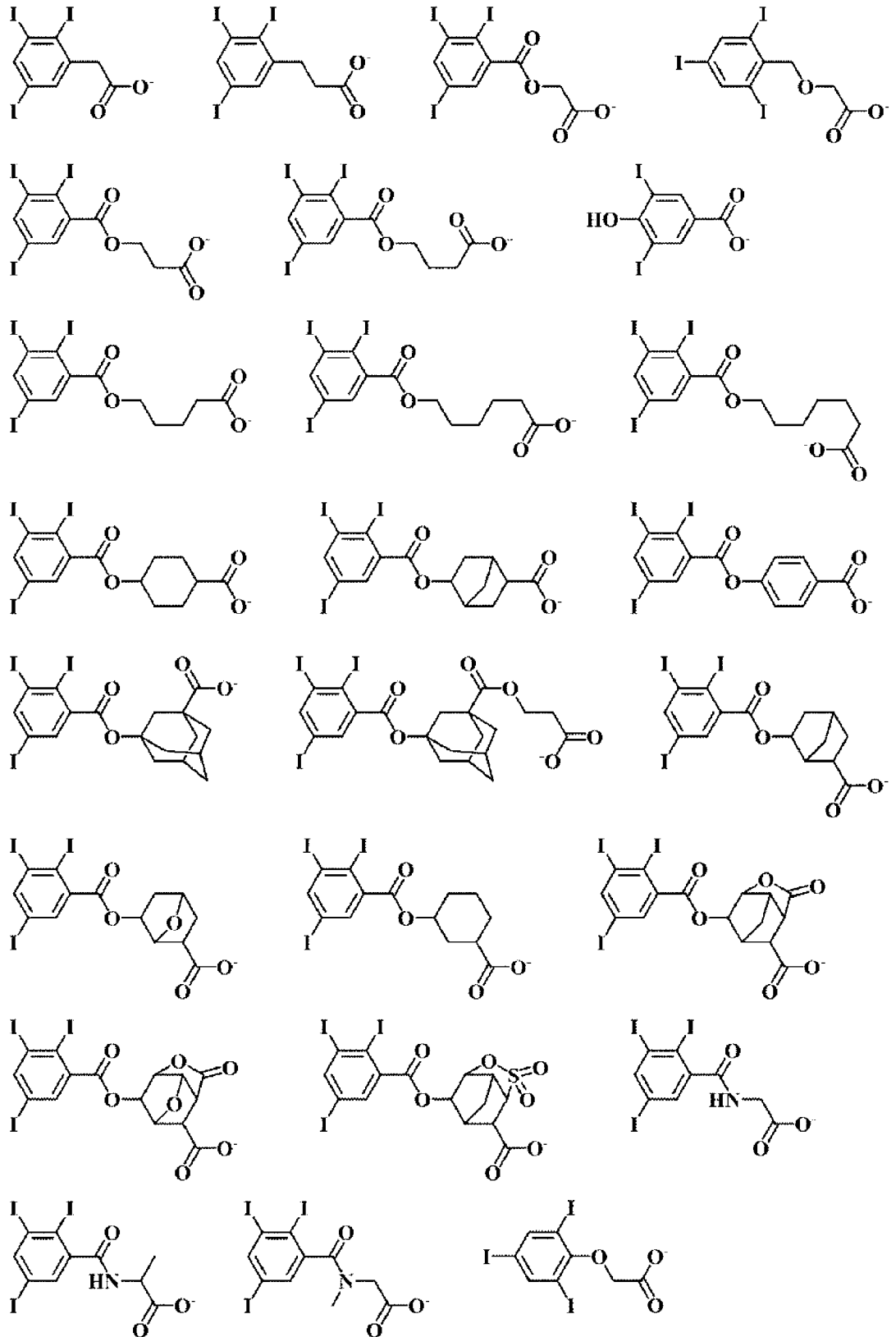
[0204]

[化55]



[0205]

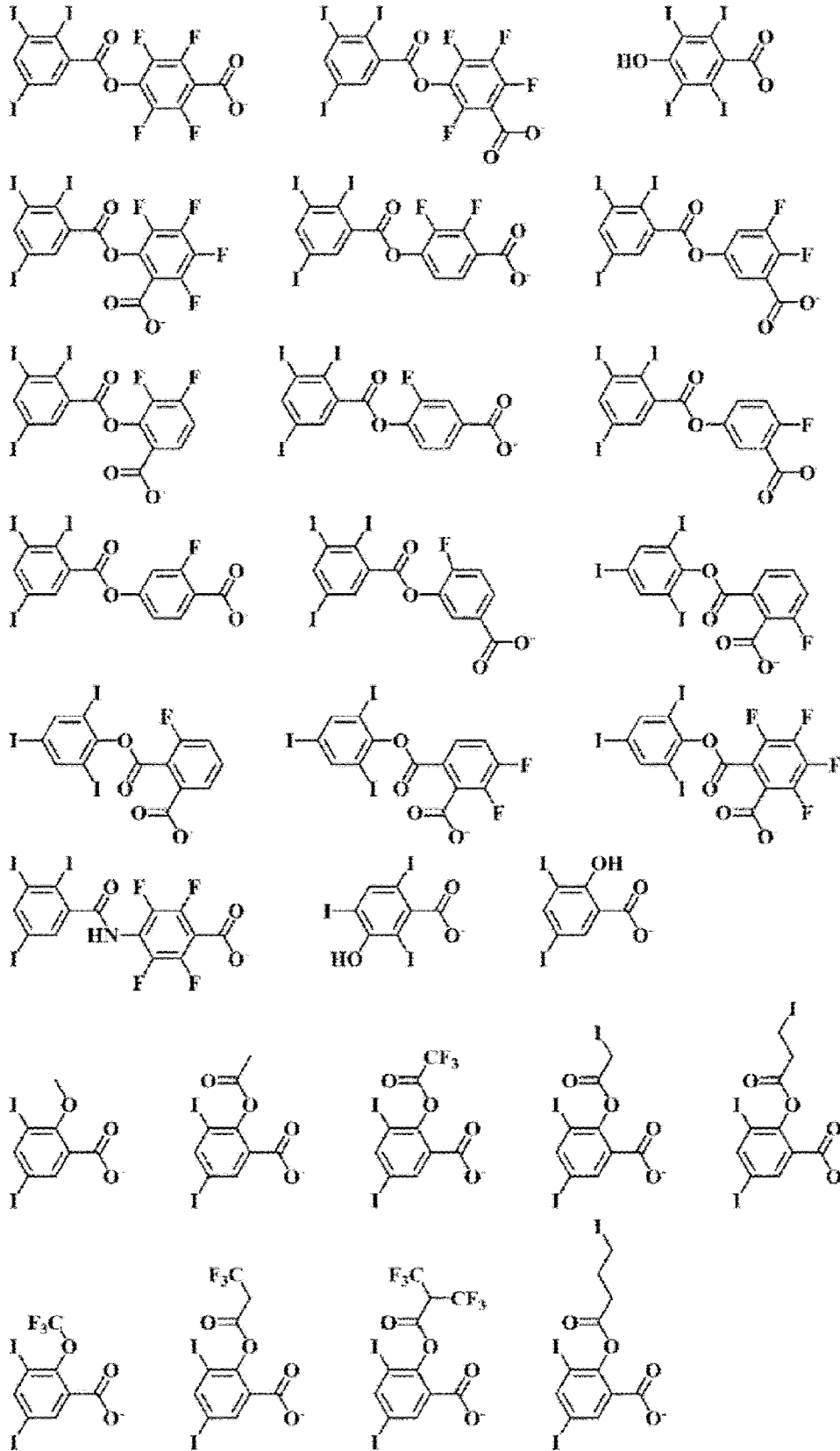
[化56]



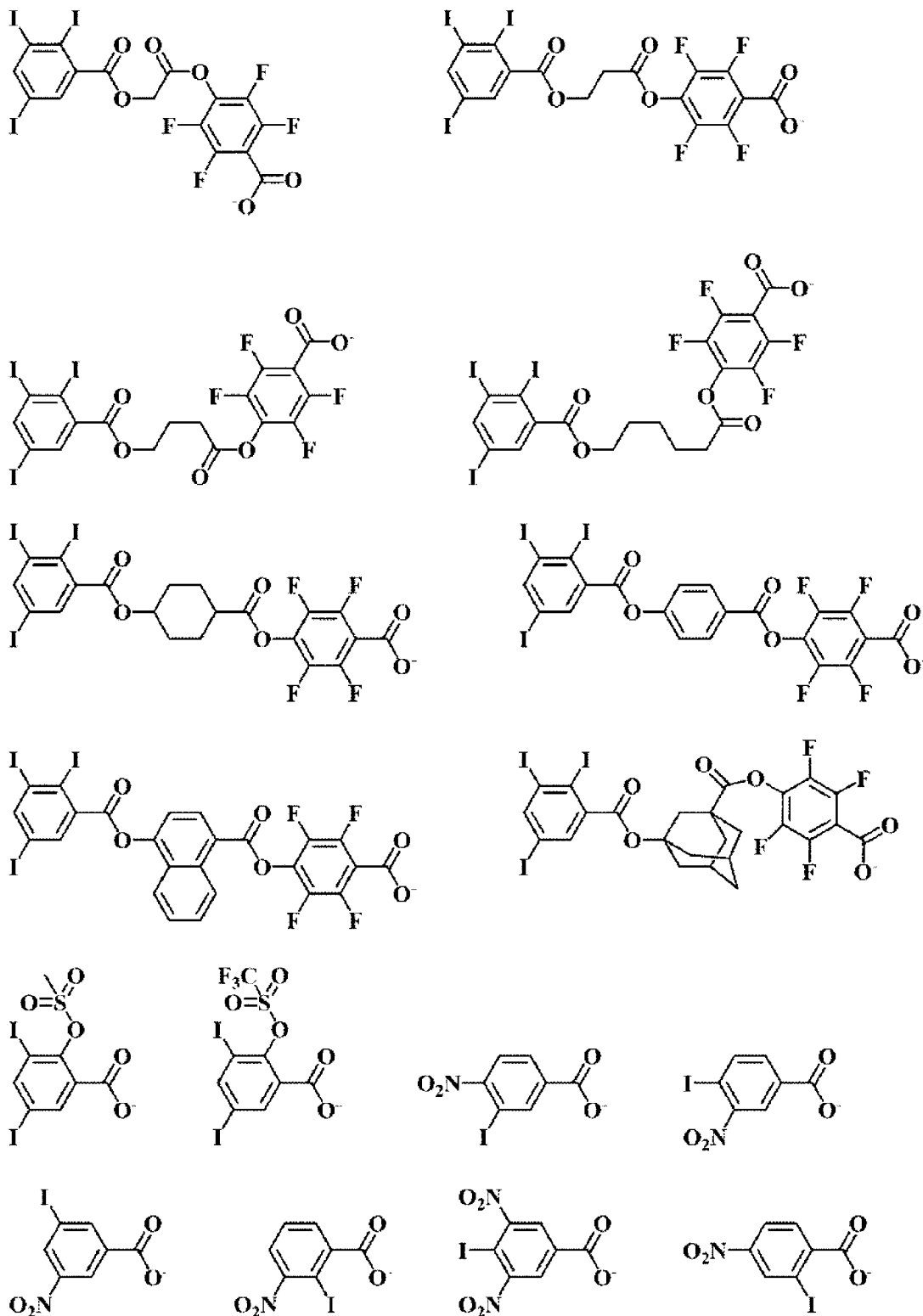
[0206]



[0207] [化58]



[0208] [化59]



[0209] 上記式 (ps-1) 及び (ps-2) で表される酸拡散制御剤におけるオニウムカチオン部分としては、感放射線性酸発生樹脂の構造単位におけるオ

ニウムカチオン部分を好適に採用することができる。

[0210] 上記式 (ps-1) 及び (ps-2) で表される酸拡散制御剤は公知の方法、特に塩交換反応により合成することもできる。

[0211] これらの酸拡散制御剤は、単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。酸拡散制御剤の含有割合は、感放射線性酸発生剤の含有量（感放射線性酸発生樹脂を含む場合は感放射線性酸発生樹脂100質量部中の構造単位の含有量との合計）に対して、10質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましく、20質量%以上がさらに好ましい。また、上記割合は100質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましく、60質量%以下がさらに好ましい。これによりレジストパターン形成の際に優れた感度やCDU性能を発揮することができる。

[0212] <化合物>

感放射線性樹脂組成物は、クエンチャーとして、窒素原子にアルコキシカルボニル基が結合した構造を有する化合物を含むことが好ましい。当該化合物を含むことにより、発生酸の拡散長を適度に制御することができ、パターン形成性やCDU性能を向上させることができる。

[0213] <溶剤>

本実施形態に係る感放射線性樹脂組成物は、溶剤を含有する。溶剤は、少なくともベース樹脂（感放射線性酸発生樹脂及び樹脂のうちの少なくとも1種）、並びに所望により含有される添加剤等を溶解又は分散可能な溶剤であれば特に限定されない。

[0214] 溶剤としては、例えば、アルコール系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤、アミド系溶剤、エステル系溶剤、炭化水素系溶剤等が挙げられる。

[0215] アルコール系溶剤としては、例えば、

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

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

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

[0216] エーテル系溶剤としては、例えば、

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

テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル系溶剤；

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

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

[0217] ケトン系溶剤としては、例えばアセトン、ブタノン、メチル-*i*-ブチルケトン等の鎖状ケトン系溶剤；

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

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

[0218] アミド系溶剤としては、例えばN, N'-ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルピロリドン等の環状アミド系溶剤；

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

[0219] エステル系溶剤としては、例えば、

酢酸*n*-ブチル、乳酸エチル等のモノカルボン酸エステル系溶剤；

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

γ-ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン系溶剤；

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

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

[0220] 炭化水素系溶剤としては、例えば

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

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

[0221] これらの中で、エステル系溶剤、ケトン系溶剤が好ましく、多価アルコール部分エーテルアセテート系溶剤、環状ケトン系溶剤、ラクトン系溶剤がより好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、γ-ブチロラクトンがさらに好ましい。当該感放射線性樹脂組成物は、溶剤を1種又は2種以上含有していてもよい。

[0222] <その他の任意成分>

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

[0223] 上記式(1)で表される酸解離性基を有する繰り返し単位Aと、有機酸アニオン部分及びフッ素原子を有する芳香環構造を含むスルホニウムカチオン

部分とを含む繰り返し単位 B とを含む感放射線性酸発生樹脂を用いる場合、  
さらに、

有機酸アニオン部分とオニウムカチオン部分とを含む感放射線性酸発生剤  
、及び

有機酸アニオン部分とオニウムカチオン部分とを含み、放射線の照射により  
上記感放射線性酸発生剤から発生する酸より高い  $pK_a$  を有する酸を発生  
する酸拡散制御剤

からなる群より選択される少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0224] また、上記式 (1) で表される酸解離性基を有する繰り返し単位 A と、有  
機酸アニオン部分及びオニウムカチオン部分を有する繰り返し単位 C とを含  
む感放射線性酸発生樹脂と、

有機酸アニオン部分とフッ素原子を有する芳香環構造を含むスルホニウム  
カチオンとを含むオニウム塩と、

溶剤と

を含む感放射線性樹脂組成物を用いる場合、

上記オニウム塩は、

有機酸アニオン部分とオニウムカチオン部分とを含む感放射線性酸発生剤  
、及び

有機酸アニオン部分とオニウムカチオン部分とを含み、放射線の照射によ  
り上記感放射線性酸発生剤から発生する酸より高い  $pK_a$  を有する酸を発生  
する酸拡散制御剤

からなる群より選択される少なくとも一種を含み、

上記感放射線性酸発生剤を構成するオニウムカチオン部分及び酸拡散制御  
剤を構成するオニウムカチオン部分の少なくとも一方はフッ素原子を有する  
芳香環構造を含むスルホニウムカチオンであることが好ましい。

[0225] <感放射線性樹脂組成物の調製方法>

上記感放射線性樹脂組成物は、例えば、ベース樹脂（感放射線性酸発生樹  
脂及び樹脂のうちの少なくとも 1 種）及び溶剤と、必要に応じてその他の任

意成分とを所定の割合で混合することにより調製できる。上記感放射線性樹脂組成物は、混合後に、例えば、孔径0.05 $\mu$ m程度のフィルター等でろ過することが好ましい。上記感放射線性樹脂組成物の固形分濃度としては、通常0.1質量%~50質量%であり、0.5質量%~30質量%が好ましく、1質量%~20質量%がより好ましい。

[0226] <パターン形成方法>

本実施形態におけるパターン形成方法は、

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

上記レジスト膜を露光する工程(2)(以下、「露光工程」ともいう)、及び、

露光された上記レジスト膜を現像する工程(3)(以下、「現像工程」ともいう)を含む。

[0227] 上記パターン形成方法によれば、露光工程における感度やCDU性能に優れた上記感放射線性樹脂組成物を用いているため、高品位のレジストパターンを形成することができる。以下、各工程について説明する。

[0228] [レジスト膜形成工程]

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

10 nm～1,000 nmが好ましく、10 nm～500 nmがより好ましい。

[0229] 液浸露光を行う場合、上記感光放射線性樹脂組成物における上記高フッ素含有量樹脂等の撥水性重合体添加剤の有無にかかわらず、上記形成したレジスト膜上に、液浸液とレジスト膜との直接の接触を避ける目的で、液浸液に不溶性の液浸用保護膜を設けてもよい。液浸用保護膜としては、現像工程の前に溶剤により剥離する溶剤剥離型保護膜（例えば、特開2006-227632号公報参照）、現像工程の現像と同時に剥離する現像液剥離型保護膜（例えば、WO2005-069076号公報、WO2006-035790号公報参照）のいずれを用いてもよい。ただし、スルーホットの観点からは、現像液剥離型液浸用保護膜を用いることが好ましい。

[0230] また、次工程である露光工程を波長50 nm以下の放射線にて行う場合、上記組成物中のベース樹脂として上記構造単位 b 1、b 2 及び構造単位 c、必要に応じて構造単位 d を有する樹脂を用いることが好ましい。

[0231] [露光工程]

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

[0232] 露光を液浸露光により行う場合、用いる液浸液としては、例えば、水、フッ素系不活性液体等を挙げることができる。液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつ膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう屈折率

の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源がArFエキシマレーザー光（波長193nm）である場合、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させる添加剤をわずかな割合で添加しても良い。この添加剤は、ウェハ上のレジスト膜を溶解させず、かつレンズの下面の光学コートに対する影響が無視できるものが好ましい。使用する水としては蒸留水が好ましい。

[0233] 上記露光の後、ポストエクスポージャーバーク（PEB）を行い、レジスト膜の露光された部分において、露光により感放射線性酸発生剤から発生した酸による樹脂等が有する酸解離性基の解離を促進させることが好ましい。このPEBによって、露光部と未露光部とで現像液に対する溶解性に差が生じる。PEB温度としては、通常50℃～180℃であり、80℃～130℃が好ましい。PEB時間としては、通常5秒～600秒であり、10秒～300秒が好ましい。

[0234] [現像工程]

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

[0235] 上記現像に用いる現像液としては、アルカリ現像の場合、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ水溶液等を挙げることができる。これらの中でも、T

MAH水溶液が好ましく、2.38質量% TMAH水溶液がより好ましい。

[0236] また、有機溶剤現像の場合、炭化水素系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤等の有機溶剤、又は有機溶剤を含有する溶剤を挙げることができる。上記有機溶剤としては、例えば、上述の感放射線性樹脂組成物の溶剤として列挙した溶剤の1種又は2種以上等を挙げることができる。これらの中でも、エステル系溶剤、ケトン系溶剤が好ましい。エステル系溶剤としては、酢酸エステル系溶剤が好ましく、酢酸n-ブチル、酢酸アミルがより好ましい。ケトン系溶剤としては、鎖状ケトンが好ましく、2-ヘプタノンがより好ましい。現像液中の有機溶剤の含有量としては、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。現像液中の有機溶剤以外の成分としては、例えば、水、シリコンオイル等を挙げることができる。

[0237] 現像方法としては、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）等を挙げることができる。

## 実施例

[0238] 以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されない。各種物性値の測定方法を以下に示す。

[0239] [M<sub>w</sub>及びM<sub>n</sub>]

重合体のM<sub>w</sub>及びM<sub>n</sub>は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により東ソー社製のGPCカラム（「G2000HXL」2本、「G3000HXL」1本、「G4000HXL」1本）を使用し、以下の条件により測定した。

溶離液：テトラヒドロフラン（和光純薬工業社製）

流量：1.0 mL/分

試料濃度：1.0 質量%

試料注入量：100  $\mu$ L

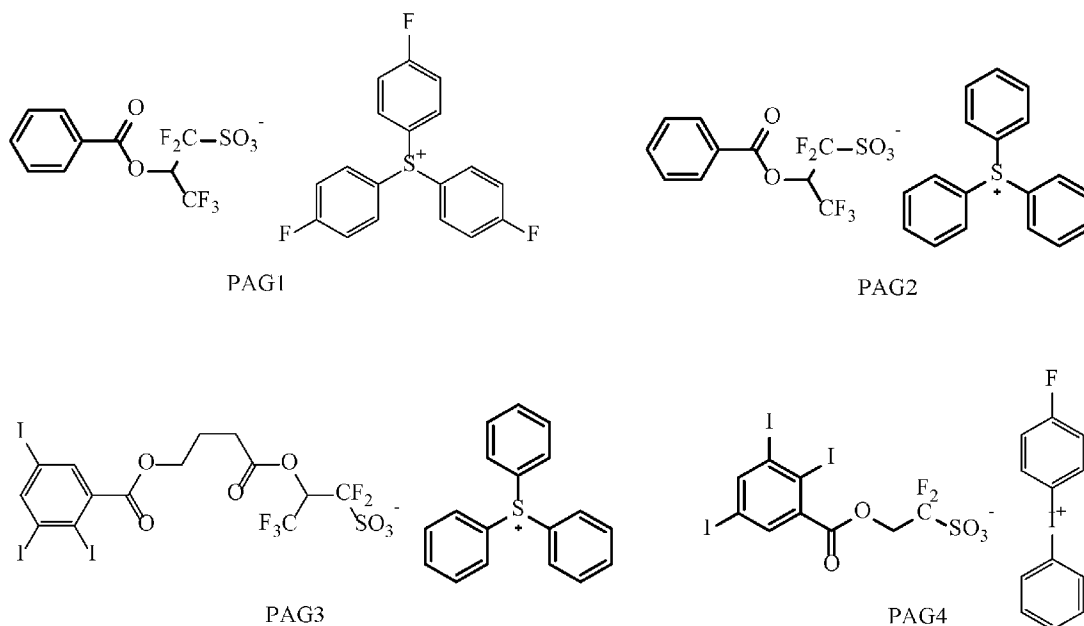
カラム温度：40  $^{\circ}$ C

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

[0240] 実施例のレジスト材料に用いたスルホニウム塩又はヨードニウム塩の酸発生剤PAG1～PAG4の構造を以下に示す。

[0241] [化60]



[0242] [合成例] ベースポリマー（P-1～P-12）の合成

各々のモノマーを組み合わせ、テトラヒドロフラン（THF）溶剤下で共重合反応を行い、メタノールに晶出し、さらにヘキサンで洗浄を繰り返した後に単離、乾燥して、以下に示す組成のベースポリマー（P-1～P-12）を得た。得られたベースポリマーの組成は $^1\text{H-NMR}$ により、 $M_w$ 及び分散度（ $M_w/M_n$ ）はGPC（溶剤：THF、標準：ポリスチレン）により確認した。

P-1： $M_w=9,200$ 、 $M_w/M_n=1.8$

P-2 :  $M_w = 9,100$ 、 $M_w/M_n = 1.8$

P-3 :  $M_w = 9,300$ 、 $M_w/M_n = 1.7$

P-4 :  $M_w = 9,200$ 、 $M_w/M_n = 1.8$

P-5 :  $M_w = 8,900$ 、 $M_w/M_n = 1.8$

P-6 :  $M_w = 9,200$ 、 $M_w/M_n = 1.8$

P-7 :  $M_w = 9,200$ 、 $M_w/M_n = 1.8$

P-8 :  $M_w = 9,200$ 、 $M_w/M_n = 1.8$

P-9 :  $M_w = 9,200$ 、 $M_w/M_n = 1.8$

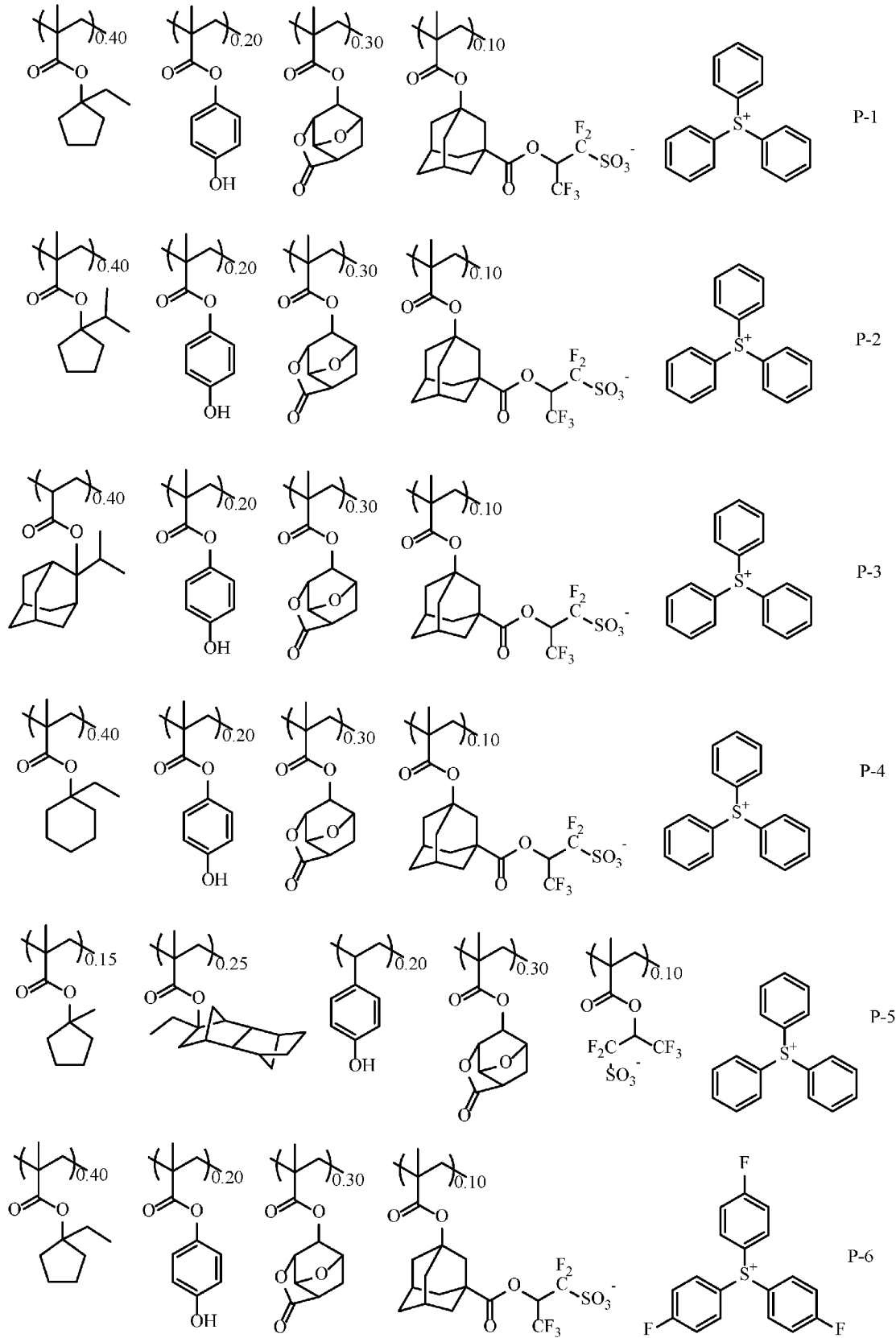
P-10 :  $M_w = 9,200$ 、 $M_w/M_n = 1.8$

P-11 :  $M_w = 9,700$ 、 $M_w/M_n = 1.7$

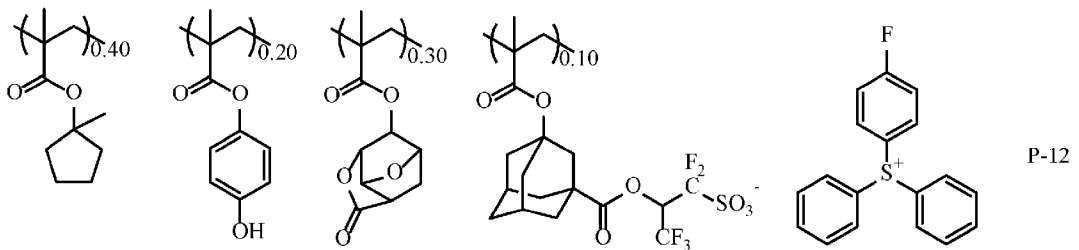
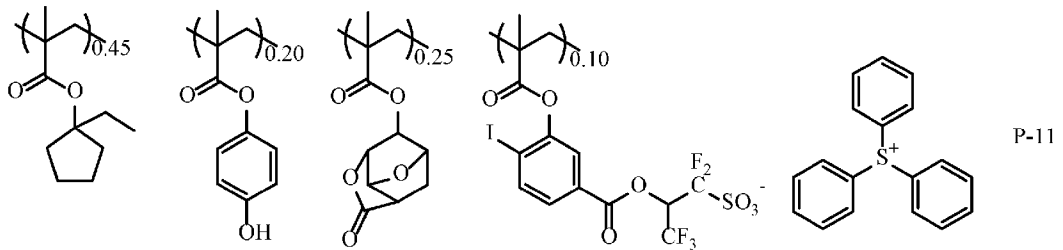
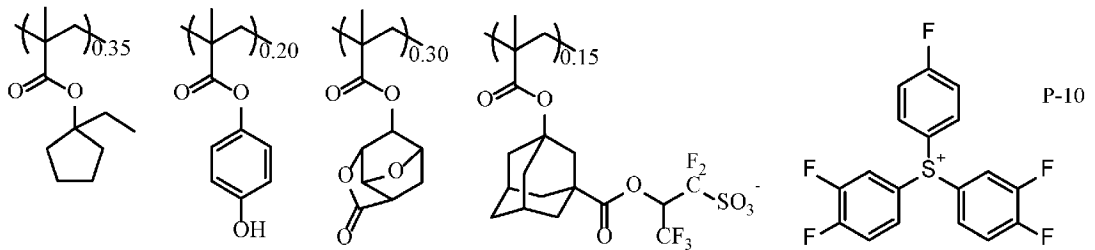
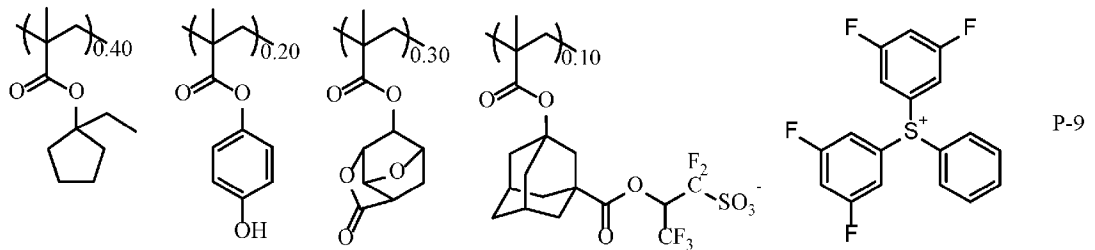
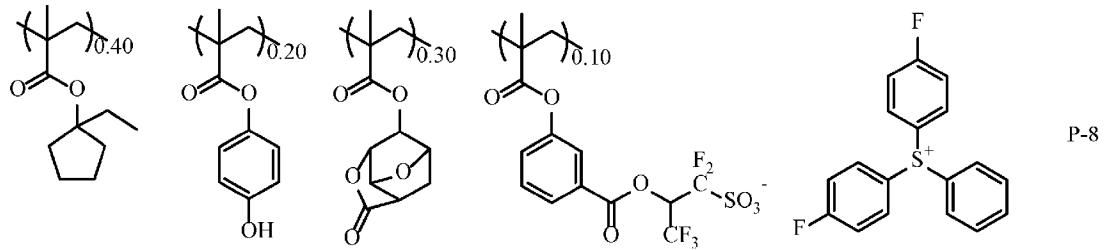
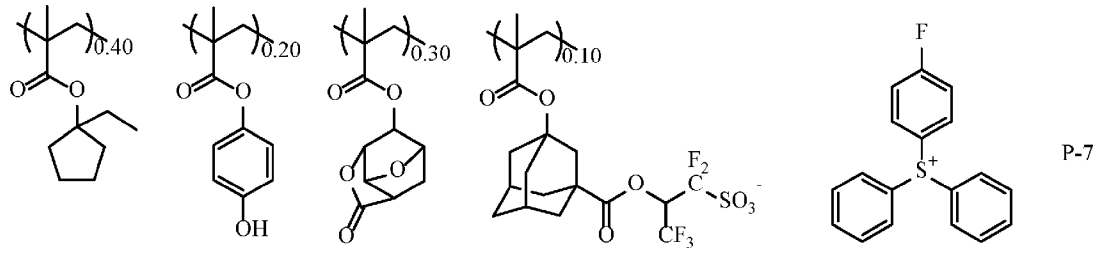
P-12 :  $M_w = 9,400$ 、 $M_w/M_n = 1.8$

[0243]

[化61]



[0244] [化62]



## [0245] [実施例、比較例]

界面活性剤としてスリーエム社製FC-4430を100ppm溶解させた溶剤に、表2に示される組成で各成分を溶解させた溶液を、0.2μmサイズのフィルターで濾過してレジスト材料を調製した。

## [0246] 表1中、各成分は、以下のとおりである。

有機溶剤：PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）

GBL（γ-ブチロラクトン）

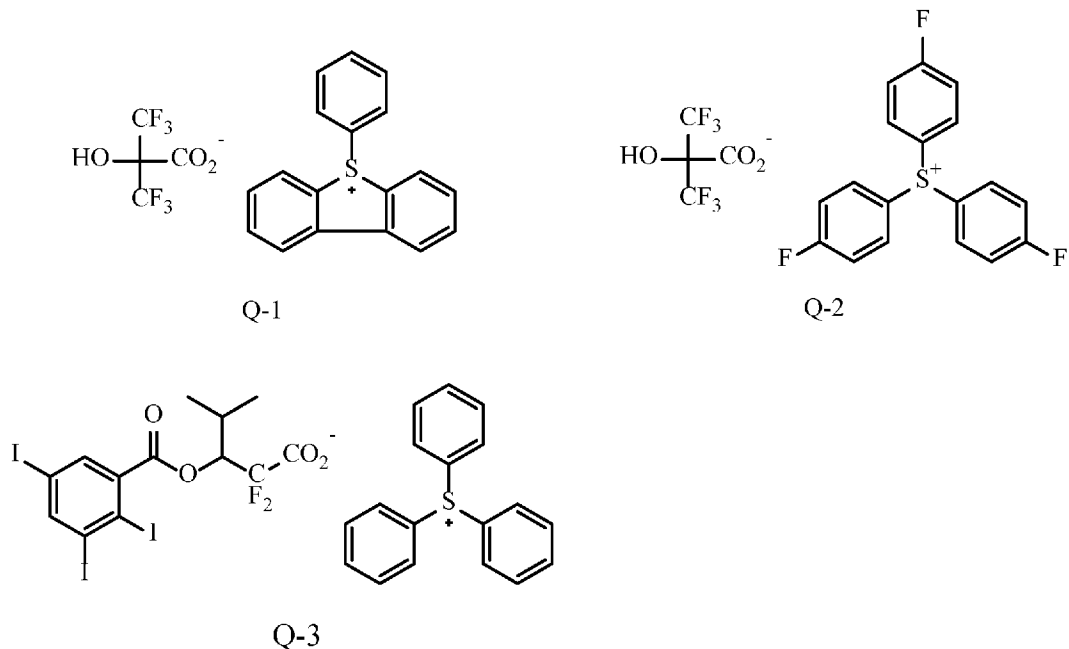
CHN（シクロヘキサノン）

PGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）

DAA（ジアセトンアルコール）

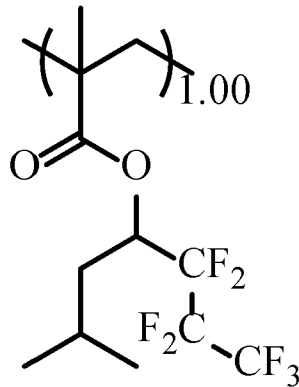
## [0247] 酸拡散制御剤1～3（下記構造式参照）

[化63]



## [0248] 高フッ素含有量樹脂F-1：Mw=8,900、Mw/Mn=2.0

[化64]



F-1

[0249] [EUV露光評価]

[実施例1～15、比較例1～3]

表1に示す各感放射線性樹脂組成物を、信越化学工業（株）製ケイ素含有スピノンハードマスクSHB-A940（ケイ素の含有量が43質量%）を20nm膜厚で形成したSi基板上にスピコートした。ホットプレートを用いて105℃で60秒間プリベークして膜厚60nmのレジスト膜を作製した。これに、ASML社製EUVスキャナーNXE3300（NA0.33、 $\sigma$ 0.9/0.6、クアドルポール照明、ウエハ上寸法がピッチ46nm、+20%バイアスのホールパターンのマスク）を用いて露光した。100℃のホットプレート上で60秒間PEBを行った。2.38質量%TMAH水溶液で30秒間現像を行って、寸法23nmのホールパターンを得た。ホール寸法が23nmで形成されるとき露光量を測定して、これを感度とした。また、（株）日立ハイテクノロジーズ製測長SEM（CG5000）を用いてホール50個の寸法を測定し、CDU（寸法バラツキ3 $\sigma$ ）を求めた。結果を表1に示す。

[0250]

[表1]

	ベース樹脂 (質量部)	PAG (質量部)	酸拡散制御剤 (質量部)	溶剤 (質量部)	添加剤 (質量部)	感度 [mJ/cm <sup>2</sup> ]	CDU [nm]
実施例1	P-1 (100)	PAG1 (8.0)	Q-1 (4.0)	PGMEA/DAA (2,000/500)	F-1 (3.0)	14	2.5
実施例2	P-2 (100)	PAG1 (8.0)	Q-1 (4.0)	PGMEA/DAA (2,000/500)	F-1 (3.0)	14	2.5
実施例3	P-3 (100)	PAG1 (8.0)	Q-1 (4.0)	PGMEA/DAA (2,000/500)	F-1 (3.0)	13	2.5
実施例4	P-4 (100)	PAG1 (8.0)	Q-1 (4.0)	PGMEA/DAA (2,000/500)	F-1 (3.0)	14	2.5
実施例5	P-5 (100)	PAG1 (8.0)	Q-1 (4.0)	PGMEA/DAA (2,000/500)	F-1 (3.0)	13	2.5
実施例6	P-1 (100)	PAG2 (8.0)	Q-2 (4.0)	PGMEA/DAA (2,000/500)	F-1 (3.0)	14	2.5
実施例7	P-6 (100)	PAG2 (8.0)	Q-1 (4.0)	PGMEA/DAA (2,000/500)	F-1 (3.0)	14	2.5
実施例8	P-7 (100)	PAG2 (8.0)	Q-1 (4.0)	PGMEA/DAA (2,000/500)	F-1 (3.0)	15	2.5
実施例9	P-8 (100)	PAG3 (8.0)	Q-1 (4.0)	PGMEA/DAA (2,000/500)	F-1 (3.0)	15	2.3
実施例10	P-9 (100)	PAG2 (8.0)	Q-1 (4.0)	PGMEA/DAA (2,000/500)	F-1 (3.0)	14	2.5
実施例11	P-10 (100)	PAG2 (8.0)	Q-1 (4.0)	PGMEA/DAA (2,000/500)	F-1 (3.0)	13	2.5
実施例12	P-6 (100)	PAG1 (7.0)	Q-3 (3.5)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-1 (3.0)	14	2.3
実施例13	P-11 (100)	PAG1 (7.0)	Q-2 (3.5)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-1 (3.0)	13	2.3
実施例14	P-6 (100)	PAG2 (7.0)	Q-2 (3.5)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-1 (3.0)	14	2.5
実施例15	P-6 (100)	PAG1 (6.0)	Q-2 (3.5)	PGMEA/CHN/PGME (400/2,000/100)	F-1 (3.0)	13	2.5
比較例1	P-12 (100)	PAG2 (8.0)	Q-1 (4.0)	PGMEA/GBL (2,200/300)	F-1 (3.0)	16	2.5
比較例2	P-1 (100)	PAG4 (8.0)	Q-1 (4.0)	PGMEA/GBL (2,200/300)	F-1 (3.0)	16	2.3
比較例3	P-1 (100)	PAG2 (8.0)	Q-1 (4.0)	PGMEA/GBL/PGME (2,200/200/100)	F-1 (3.0)	16	2.5

[0251] 上記EUV露光を経て形成したレジストパターンについて評価した結果、実施例の感放射線性樹脂組成物は、感度及びCDU性能が良好であった。

### 産業上の利用可能性

[0252] 上記で説明した感放射線性樹脂組成物及びレジストパターン形成方法によれば、露光光に対する感度が良好であり、CDU性能に優れるレジストパターンを形成することができる。したがって、これらは、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの加工プロセス等に好適に用いることができる。

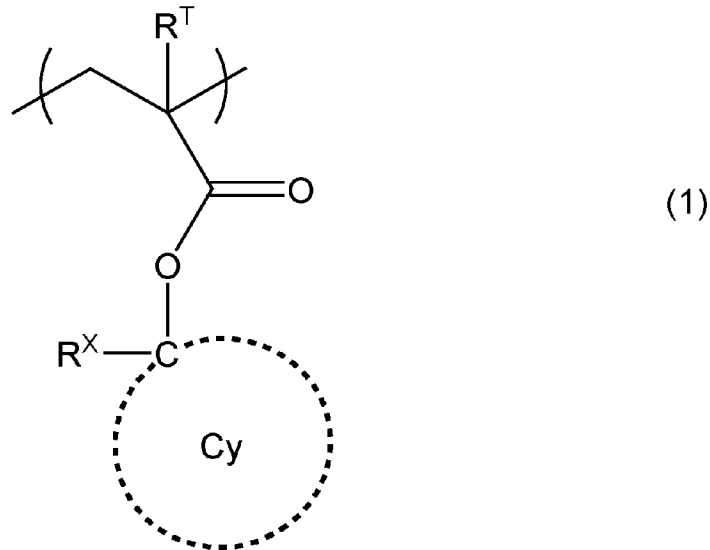
## 請求の範囲

[請求項1] 下記式（1）で表される酸解離性基を有する繰り返し単位Aと、有機酸アニオン部分及びフッ素原子を有する芳香環構造を含むスルホニウムカチオン部分とを含む繰り返し単位Bとを含む感放射線性酸発生樹脂と、

溶剤と

を含む感放射線性樹脂組成物。

[化1]



（上記式（1）において、

$R^T$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

$R^X$ は、炭素数2～20の1価の炭化水素基である。

$Cy$ は、これが結合する炭素原子とともに形成される環員数3～20の脂環構造を表す。）

[請求項2]

さらに、

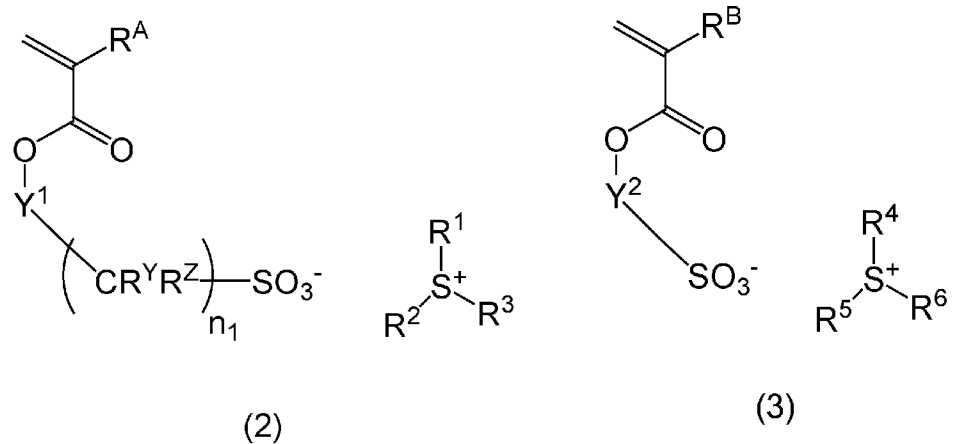
有機酸アニオン部分とオニウムカチオン部分とを含む感放射線性酸発生剤、及び

有機酸アニオン部分とオニウムカチオン部分とを含み、放射線の照

射により上記感放射線性酸発生剤から発生する酸より高いpKaを有する酸を発生する酸拡散制御剤からなる群より選択される少なくとも一種を含む、請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項3] 上記繰り返し単位Bは、下記式(2)で表される単量体又は式(3)で表される単量体に由来する繰り返し単位である、請求項1又は2に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化2]



(上記式(2)及び式(3)において、

$\text{R}^{\text{A}}$ 及び $\text{R}^{\text{B}}$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

$\text{R}^{\text{Y}}$ 及び $\text{R}^{\text{Z}}$ は、独立して、水素原子、フッ素原子又はフッ素化炭化水素基であり、少なくとも1つはフッ素原子又はフッ素化炭化水素基である。複数存在する $\text{R}^{\text{Y}}$ 及び $\text{R}^{\text{Z}}$ は、同一でも異なってもよい。

$n_1$ は、1～20の整数である。

$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、独立して、1価の炭化水素基であり、少なくとも一つはフッ素原子を有する芳香環である。

$\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ は、独立して、1価の炭化水素基であり、少なくとも一つはフッ素原子を有する芳香環である。

$Y^1$ は、単結合、又は $-Y^{11}-C(=O)-O-$ である。 $Y^{11}$ は、ヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数1～20の2価炭化水素基である。

$Y^2$ は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、 $-O-Y^{21}-$ 、 $-C(=O)-O-Y^{21}-$ 又は $-C(=O)-NH-Y^{21}-$ である。 $Y^{21}$ は、炭素数1～6のアルカンジイル基、炭素数2～6のアルケンジイル基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでいてもよい。炭素数1～6のアルカンジイル基、炭素数2～6のアルケンジイル基及びフェニレン基はフッ素原子で置換されていてもよい。)

[請求項4]

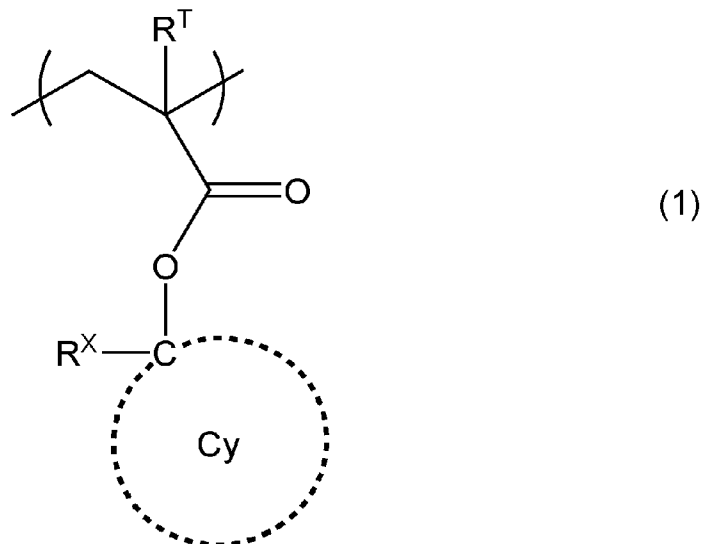
下記式(1)で表される酸解離性基を有する繰り返し単位Aと、有機酸アニオン部分及びオニウムカチオン部分を有する繰り返し単位Cとを含む感放射線性酸発生樹脂と、

有機酸アニオン部分とフッ素原子を有する芳香環構造を含むスルホニウムカチオンとを含むオニウム塩と、

溶剤と

を含む感放射線性樹脂組成物。

[化3]



(上記式(1)において、

$R^T$ は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

$R^X$ は、炭素数1～20の1価の炭化水素基である。

$C_y$ は、これが結合する炭素原子とともに形成される環員数4～20の多環式脂環構造を表す。)

[請求項5]

上記オニウム塩は、

有機酸アニオン部分とオニウムカチオン部分とを含む感放射線性酸発生剤、及び

有機酸アニオン部分とオニウムカチオン部分とを含み、放射線の照射により上記感放射線性酸発生剤から発生する酸より高い $pK_a$ を有する酸を発生する酸拡散制御剤

からなる群より選択される少なくとも一種を含み、

上記感放射線性酸発生剤を構成するオニウムカチオン部分及び酸拡散制御剤を構成するオニウムカチオン部分の少なくとも一方はフッ素原子を有する芳香環構造を含むスルホニウムカチオンである、請求項4に記載の感放射線性樹脂組成物。

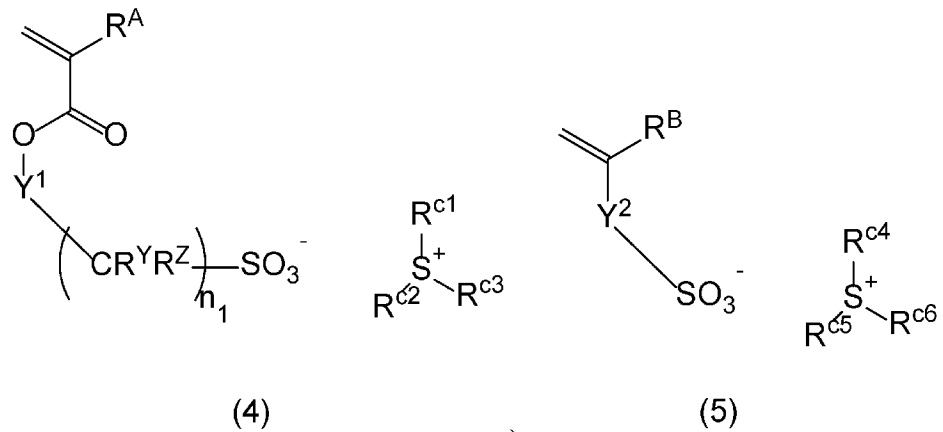
[請求項6]

上記感放射線性酸発生樹脂は、フェノール性水酸基を有する構造単位Dをさらに含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項7]

上記繰り返し単位Cは、下記式で表される単量体に由来する繰り返し単位である、請求項4～6のいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化4]



(上記式 (4) 及び式 (5) において、

R<sup>A</sup> 及び R<sup>B</sup> は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

R<sup>Y</sup> 及び R<sup>Z</sup> は、独立して、フッ素原子又はフッ素化炭化水素基であり、少なくとも 1 つはフッ素原子又はフッ素化炭化水素基である。複数存在する R<sup>Y</sup> 及び R<sup>Z</sup> は、同一でも異なってもよい。

n<sub>1</sub> は、1 ~ 20 の整数である。

R<sup>c1</sup> ~ R<sup>c3</sup> は、独立して、1 価の炭化水素基である。

R<sup>c4</sup> ~ R<sup>c6</sup> は、独立して、1 価の炭化水素基である。

Y<sup>1</sup> は、単結合、又は -Y<sup>11</sup>-C(=O)-O- である。Y<sup>11</sup> は、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数 1 ~ 20 の 2 価炭化水素基である。

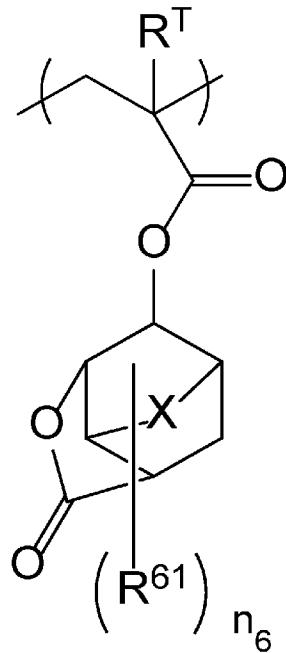
Y<sup>2</sup> は、単結合、メチレン基、エチレン基、フェニレン基、フッ素化されたフェニレン基、-O-Y<sup>21</sup>-、-C(=O)-O-Y<sup>21</sup>- 又は -C(=O)-NH-Y<sup>21</sup>- である。Y<sup>21</sup> は、炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基、炭素数 2 ~ 6 のアルケンジイル基又はフェニレン基であり、カルボニル基、エステル結合、エーテル結合又はヒドロキシ基を含んでもよい。) )

[請求項8]

上記感放射線性酸発生樹脂は、下記式で表される構造単位をさらに

含む、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化5]



(6)

(上記式 (6) において、

X は、R<sup>61</sup> で置換又は非置換のメタンジイル基であるか、又は -O- である。

R<sup>T</sup> は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

R<sup>61</sup> は、炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基である。複数存在する R<sup>61</sup> は、同一でも異なってもよい。

n<sub>6</sub> は、0～3 の整数である。)

[請求項9]

上記感放射線性酸発生樹脂、上記感放射線性酸発生剤及び上記酸拡散制御剤からなる群より選択される少なくとも一種の有機酸アニオン部分が、ヨウ素置換芳香環構造を含む、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項10]

請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の感放射線性樹脂組成物を基板

上に直接又は間接に塗布してレジスト膜を形成する工程と、  
上記レジスト膜を露光する工程と、  
露光された上記レジスト膜を現像液で現像する工程と  
を含むパターン形成方法。

[請求項11]      上記露光は、極端紫外線又は電子線を用いて行われる、請求項10  
に記載のパターン形成方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/029984

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C07C 309/12</i> (2006.01)i; <i>C07C 381/12</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/18</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/28</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/004</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/038</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/039</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/20</i> (2006.01)i FI: G03F7/039 601; G03F7/004 501; G03F7/004 503A; C08F220/18; C08F220/28; G03F7/20 521; C07C381/12; C07C309/12; G03F7/20 501; G03F7/038 601		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C309/12; C07C381/12; C08F220/18; C08F220/28; G03F7/004; G03F7/038; G03F7/039; G03F7/20		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020-112784 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 27 July 2020 (2020-07-27) claims, examples, resist R-15	1-3, 6, 8-11
Y		9
X	JP 2014-081502 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 08 May 2014 (2014-05-08) claims, examples	1-3, 6, 8, 10-11
Y		9
X	JP 2020-169157 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 15 October 2020 (2020-10-15) claims, examples, comparative examples	4-8, 10-11
Y		9
X	JP 2019-112395 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 11 July 2019 (2019-07-11) claims, examples	4-8, 10-11
Y		9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>07 October 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>19 October 2021</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**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:

(Invention 1) Claims 1-3 and parts referring to any of claims 1-3 in claims 6 and 8-11

Claims 1-3 and the parts referring to any of claims 1-3 in claims 6 and 8-11 lack novelty, for example, in light of document 1, or are an invention in which a well-known feature is merely added to the invention disclosed in document 1, and thus do not have a special technical feature. Therefore, claims 1-3 and the parts referring to any of claims 1-3 in claims 6 and 8-11 are classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 4-5 and parts referring to any of claims 4-5 in claims 6-11

Claims 4-5 and the parts referring to any of claims 4-5 in claims 6-11 cannot be said to share a same or corresponding technical feature with claim 1 classified as invention 1.

Moreover, claims 4-5 and the parts referring to any of claims 4-5 in claims 6-11 are not dependent on claim 1 classified as invention 1.

Furthermore, claims 4-5 and the parts referring to any of claims 4-5 in claims 6-11 are not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Therefore, claims 4-5 and the parts referring to any of claims 4-5 in claims 6-11 cannot be classified as invention 1.

Claims 4-5 and the parts referring to any of claims 4-5 in claims 6-11 are classified as invention 2.

Here, claim 7 refers to any of claims 4-6, but the “repeating unit C” set forth in claim 7 is not set forth in any of claims 1-3, and thus it is unclear what the “repeating unit C” indicates when claim 6 refers to any of claims 1-3. Therefore, claim 7 is interpreted as referring to only any of claims 4-5.

Document 1: JP 2020-112784 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 27 July 2020 (2020-07-27) claims, examples, resist R-15 & US 2020/0218154 A1, claims, examples, resist R-15 & KR 10-2020-0086225 A

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.:

- 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**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2021/029984</b>
---

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-112784	A	27 July 2020	US 2020/0218154 A1 claims, examples, resist R-15 KR 10-2020-0086225 A	
JP	2014-081502	A	08 May 2014	(Family: none)	
JP	2020-169157	A	15 October 2020	(Family: none)	
JP	2019-112395	A	11 July 2019	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  C07C 309/12(2006.01)i; C07C 381/12(2006.01)i; C08F 220/18(2006.01)i; C08F 220/28(2006.01)i;                  G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i                  FI: G03F7/039 601; G03F7/004 501; G03F7/004 503A; C08F220/18; C08F220/28; G03F7/20 521; C07C381/12;                  C07C309/12; G03F7/20 501; G03F7/038 601</p>																													
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  C07C309/12; C07C381/12; C08F220/18; C08F220/28; G03F7/004; G03F7/038; G03F7/039; G03F7/20</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）                  CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																			
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																												
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年																												
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年																												
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2020-112784 A (信越化学工業株式会社) 27.07.2020 (2020 - 07 - 27) 特許請求の範囲, 実施例, レジストR-15</td> <td>1-3, 6, 8-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2014-081502 A (信越化学工業株式会社) 08.05.2014 (2014 - 05 - 08) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>1-3, 6, 8, 10-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2020-169157 A (信越化学工業株式会社) 15.10.2020 (2020 - 10 - 15) 特許請求の範囲, 実施例, 比較例</td> <td>4-8, 10-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-112395 A (住友化学株式会社) 11.07.2019 (2019 - 07 - 11) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>4-8, 10-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>9</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2020-112784 A (信越化学工業株式会社) 27.07.2020 (2020 - 07 - 27) 特許請求の範囲, 実施例, レジストR-15	1-3, 6, 8-11	Y		9	X	JP 2014-081502 A (信越化学工業株式会社) 08.05.2014 (2014 - 05 - 08) 特許請求の範囲, 実施例	1-3, 6, 8, 10-11	Y		9	X	JP 2020-169157 A (信越化学工業株式会社) 15.10.2020 (2020 - 10 - 15) 特許請求の範囲, 実施例, 比較例	4-8, 10-11	Y		9	X	JP 2019-112395 A (住友化学株式会社) 11.07.2019 (2019 - 07 - 11) 特許請求の範囲, 実施例	4-8, 10-11	Y		9
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																											
X	JP 2020-112784 A (信越化学工業株式会社) 27.07.2020 (2020 - 07 - 27) 特許請求の範囲, 実施例, レジストR-15	1-3, 6, 8-11																											
Y		9																											
X	JP 2014-081502 A (信越化学工業株式会社) 08.05.2014 (2014 - 05 - 08) 特許請求の範囲, 実施例	1-3, 6, 8, 10-11																											
Y		9																											
X	JP 2020-169157 A (信越化学工業株式会社) 15.10.2020 (2020 - 10 - 15) 特許請求の範囲, 実施例, 比較例	4-8, 10-11																											
Y		9																											
X	JP 2019-112395 A (住友化学株式会社) 11.07.2019 (2019 - 07 - 11) 特許請求の範囲, 実施例	4-8, 10-11																											
Y		9																											
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>																													
<p>国際調査を完了した日</p> <p>07.10.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>19.10.2021</p>																												
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>高橋 純平 2H 5706</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3231</p>																												

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

（発明1）請求項1～3及び請求項6、8～11のうち請求項1～3を引用する部分

請求項1～3及び請求項6、8～11のうち請求項1～3を引用する部分は、例えば、文献1により新規性が欠如しているか、又は、文献1に記載された発明に周知技術を付加したに過ぎない発明であるため、特別な技術的特徴を有しない。したがって、請求項1～3及び請求項6、8～11のうち請求項1～3を引用する部分を発明1に区分する。

（発明2）請求項4～5、請求項6～11のうち請求項4～5を引用する部分

請求項4～5、請求項6～11のうち請求項4～5を引用する部分は、発明1に区分された請求項1と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。

また、請求項4～5、請求項6～11のうち請求項4～5を引用する部分は、発明1に区分された請求項1の従属請求項ではない。

さらに、請求項4～5、請求項6～11のうち請求項4～5を引用する部分は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項4～5、請求項6～11のうち請求項4～5を引用する部分は、発明1に区分できない。

請求項4～5、請求項6～11のうち請求項4～5を引用する部分は、発明2に区分する。

ここで、請求項7は、請求項4～6を引用しているものの、請求項7に記載された「繰り返し単位C」は、請求項1～3には記載されていないため、請求項6が請求項1～3を引用した場合には、「繰り返し単位C」が何を示しているのか不明である。したがって、請求項7は、請求項4～5のみを引用しているものと解釈した。

文献1：JP 2020-112784 A（信越化学工業株式会社）27.07.2020(2020-07-27)

特許請求の範囲、実施例、レジストR-15

& US 2020/0218154 A1, Claims, Examples, Resist R-15

& KR 10-2020-0086225 A

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。

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。

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2021/029984

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-112784 A	27.07.2020	US 2020/0218154 A1 Claims, Examples, Resist R-15 KR 10-2020-0086225 A	
JP 2014-081502 A	08.05.2014	(ファミリーなし)	
JP 2020-169157 A	15.10.2020	(ファミリーなし)	
JP 2019-112395 A	11.07.2019	(ファミリーなし)	