

(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
2012 年 6 月 7 日(07.06.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/074077 A1

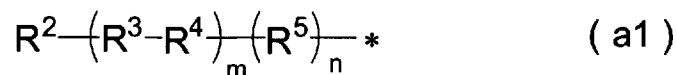
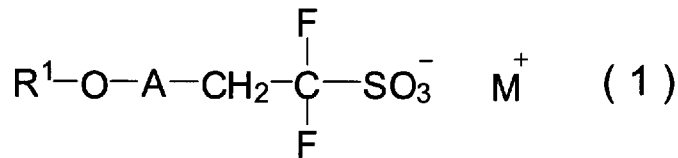
- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *C08L 33/04* (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
C08K 5/42 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/077859
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 1 日(01.12.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-269555 2010 年 12 月 2 日(02.12.2010) 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).
- (74) 代理人: 天野 一規 (AMANO Kazunori); 〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町 1 丁目 1 番 18 号 富士興業西元町ビル 6 階 天野特許事務所内 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION AND RADIATION-SENSITIVE ACID GENERATOR

(54) 発明の名称: 感放射線性樹脂組成物及び感放射線性酸発生剤



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a radiation-sensitive resin composition which after development, has excellent resistance to pattern falling and an excellent balance between LWR and MEEF; and a radiation-sensitive acid generator which is suitable for use in the composition. This radiation-sensitive resin composition comprises [A] a compound represented by formula (1) and [B] a base polymer. R¹ in formula (1) preferably is represented by formula (a1). M⁺ in formula (1) preferably is a sulfonium cation or an iodonium cation.

(57) 要約: 本発明の目的は、現像後のパターン倒れに対する耐性、LWR及びMEEFのバランスに優れた感放射線性樹脂組成物、及びこれに好適に用いられる感放射線性酸発生剤を提供することにある。本発明は、[A] 下記式(1)で表される化合物と、[B] ベース重合体とを含む感放射線性樹脂組成物である。また、上記式(1)におけるR¹は、下記式(a1)で表されることが好ましい。さらに、上記式(1)におけるM⁺は、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンであることが好ましい。



WO 2012/074077 A1

明 細 書

発明の名称：感放射線性樹脂組成物及び感放射線性酸発生剤

技術分野

[0001] 本発明は、感放射線性樹脂組成物及び感放射線性酸発生剤に関する。さらに詳しくは、K r Fエキシマレーザー、A r Fエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線といった各種放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジスト用の感放射線性樹脂組成物、及びそれに好適に用いられる感放射線性酸発生剤に関する。

背景技術

[0002] 集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では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（極紫外線）等の遠紫外線、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を用いた線幅100nm以下の微細加工が可能ナリソグラフィー技術が必要とされている。このような放射線に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性基を有する成分と放射線の照射により酸を発生する酸発生剤とによる化学増幅効果を利用した化学増幅型の感放射線性組成物が数多く提案されている。例えば、ノルボルナン環誘導基を有する単量体ユニットを含む重合体を含有するフォトレジスト用高分子化合物が知られている（特許文献1、特許文献2参照）。また、感度及び解像度を向上させるために、酸解離性基を有する重合体及び酸発生剤に、さらに光活性化合物を加えた感放射線性樹脂組成物が開示されている（特許文献3参照）。

[0003] しかし、半導体分野等において、より高い集積度が求められるようになり、レジスト膜形成用の感放射線性樹脂組成物には、高いリソグラフィー性能が求められるだけでなく、現像後のパターン倒れに対する耐性、LWR（Line Width Roughness）及びMEEF（Mask Error Enhancement Factor）のバランスに優れること

が必要とされる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2002-201232号公報

特許文献2：特開2002-145955号公報

特許文献3：特開2002-363123号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、現像後のパターン倒れに対する耐性、LWR及びMEEFのバランスに優れた感放射線性樹脂組成物、及びこれに好適に用いられる感放射線性酸発生剤を提供することである。

課題を解決するための手段

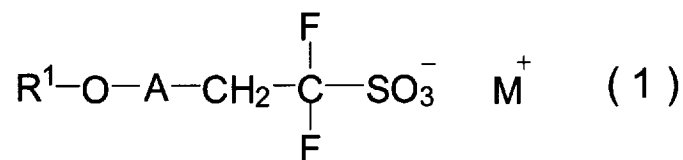
[0006] 上記課題を解決するためになされた発明は、

[A] 下記式(1)で表される化合物と、

[B] ベース重合体と

を含む感放射線性樹脂組成物である。

[化1]

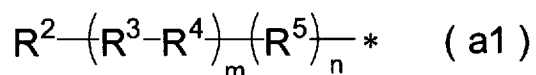


(式(1)中、Aは、-CO-又は-CH₂-である。R¹は、炭素数1～30の炭化水素基、環員数3～30の複素環基、又は-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-NHCO-、-CONH-、-NH-CO-O-、-O-CO-NH-、-NH-、-S-、-SO-、-SO₂-及び-SO₂-O-からなる群より選択される少なくとも1種の基と炭素数1～

30の炭化水素基及び環員数3～30の複素環基からなる群より選択される少なくとも1種の基とを組み合わせる基である。但し、上記炭化水素基及び複素環基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。M⁺は、1価のカチオンである。)

[0007] 上記式(1)におけるR¹は、下記式(a1)で表されることが好ましい。

[化2]

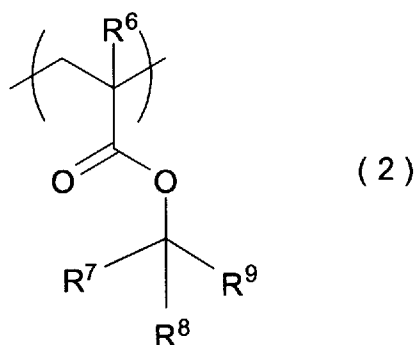


(式(a1)中、R²は、炭素数1～30の鎖状炭化水素基、炭素数3～30の脂環式炭化水素基又は環員数3～30の複素環基である。R³及びR⁵は、それぞれ独立して、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-NHCO-、-CONH-、-NH-CO-O-、-O-CO-NH-、-NH-、-S-、-SO-、-SO₂-及び-SO₂-O-からなる群より選択される少なくとも1種の基である。R⁴は、炭素数1～30の炭化水素基である。mは、0～2の整数である。nは、0又は1である。但し、上記R²の鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び複素環基、並びに上記R⁴の炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。また、mが2の場合、複数のR³及びR⁴は、それぞれ同一でも異なってもよい。*は、上記式(1)における-O-との結合部位を示す。)

[0008] 上記式(1)におけるM⁺は、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンであることが好ましい。

[0009] [B] ベース重合体は、下記式(2)で表される構造単位を有する重合体であることが好ましい。

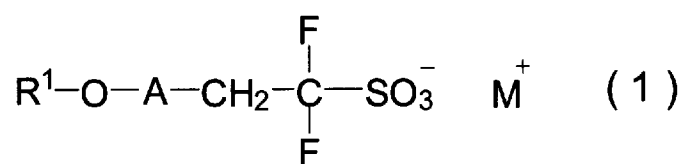
[化3]



(式(2)中、 R^6 は、水素原子又はメチル基である。 $\text{R}^7 \sim \text{R}^9$ は、それぞれ独立して、炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数4～20の脂環式炭化水素基である。但し、 R^8 と R^9 とは、互いに結合して、それらが結合している炭素原子と共に、炭素数4～20の脂環式炭化水素基を形成してもよい。)

[0010] 本発明の感放射線性酸発生剤は、下記式(1)で表される化合物を有する。

[化4]

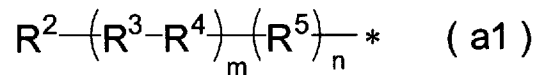


(式(1)中、Aは、 ---CO--- 又は $\text{---CH}_2\text{---}$ である。 R^1 は、炭素数1～30の炭化水素基、環員数3～30の複素環基、又は ---CO--- 、 ---COO--- 、 ---OCO--- 、 ---O---CO---O--- 、 ---NHCO--- 、 ---CONH--- 、 ---NH---CO---O--- 、 ---O---CO---NH--- 、 ---NH--- 、 ---S--- 、 ---SO--- 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 及び $\text{---SO}_2\text{---O---}$ からなる群より選択される少なくとも1種の基と炭素数1～30の炭化水素基及び環員数3～30の複素環基からなる群より選択される少なくとも1種の基とを組み合わせる基である。但し、上記炭化水素基及び複素環基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。 M^+

は、1価のカチオンである。)

[0011] 本発明の感放射線性酸発生剤が有する上記式(1)で表される化合物は、上記R¹が、下記式(a1)で表されることが好ましい。

[化5]



(式(a1)中、R²は、炭素数1～30の鎖状炭化水素基、炭素数3～30の脂環式炭化水素基又は環員数3～30の複素環基である。R³及びR⁵は、それぞれ独立して、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-NHCO-、-CONH-、-NH-CO-O-、-O-CO-NH-、-NH-、-S-、-SO-、-SO₂-及び-SO₂-O-からなる群より選択される少なくとも1種の基である。R⁴は、炭素数1～30の炭化水素基である。mは、0～2の整数である。nは、0又は1である。但し、上記R²の鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び複素環基、並びに上記R⁴の炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。また、mが2の場合、複数のR³及びR⁴は、それぞれ同一でも異なってもよい。*は、上記式(1)における-O-との結合部位を示す。)

発明の効果

[0012] 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、F₂エキシマレーザー及びEUVに代表される遠紫外線や電子線等の活性放射線に対する透明性及び感度に優れると共に、現像後のパターン倒れに対する耐性、LWR、MEEFのバランスも良好である。また本発明の感放射線性酸発生剤は、感放射線性樹脂組成物に用いることにより、現像後のパターン倒れに対する耐性、LWR、MEEFのバランスを向上させることができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を実施するための最良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。

[0014] <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、[A] 化合物と、[B] ベース重合体とを必須成分とする。当該感放射線性樹脂化合物は、本発明の効果を損なわない限り、[A] 化合物及び[B] ベース重合体に加えて、架橋剤、[C] フッ素原子含有重合体（以下、「[C] 重合体」ともいう）、酸拡散制御剤、その他の任意成分を含有していてもよい。以下、各成分について詳述する。

[0015] <[A] 化合物>

[A] 化合物は、上記式（１）で表される。[A] 化合物は、活性放射線の照射によって、 $R^1-O-A-CH_2-CF_2-SO_3H$ で表される化合物を発生し、当該感放射線性樹脂組成物において、感放射線性酸発生剤として好適に用いられる。

[0016] 上記式（１）中、Aは、 $-CO-$ 又は $-CH_2-$ である。 R^1 は、炭素数１～３０の炭化水素基、環員数３～３０の複素環基、又は $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-O-$ 、 $-O-CO-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 及び $-SO_2-O-$ からなる群より選択される少なくとも１種の基と、炭素数１～３０の炭化水素基及び環員数３～３０の複素環基からなる群より選択される少なくとも１種の基とを組み合わせる基である。但し、上記炭化水素基及び複素環基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。 M^+ は、１価のカチオンである。

[0017] 上記 R^1 としては、上記式（a 1）で表される基であることが好ましい。上記式（a 1）中、 R^2 は、炭素数１～３０の鎖状炭化水素基、炭素数３～３０の脂環式炭化水素基又は環員数３～３０の複素環基である。 R^3 及び R^5 は、それぞれ独立して、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-CO-O-$ 、 $-O-CO-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 及び $-SO_2-O-$ からなる群よ

り選択される少なくとも1種の基である。 R^4 は、炭素数1～30の炭化水素基である。 m は、0～2の整数である。 n は、0又は1である。但し、上記 R^2 の鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び複素環基、並びに上記 R^4 の炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。また、 m が2の場合、複数の R^3 及び R^4 は、それぞれ同一でも異なってもよい。 $*$ は、上記式(1)における $-O-$ との結合部位を示す。

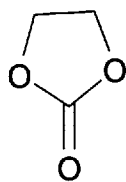
[0018] 上記 R^2 で示される炭素数1～30の鎖状炭化水素基としては、メチル基、エチル基、1-プロピル基、2-プロピル基、1-ブチル基、2-ブチル基、2-(2-メチルプロピル)基、1-ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、1-(2-メチルブチル)基、1-(3-メチルブチル)基、2-(2-メチルブチル)基、2-(3-メチルブチル)基、ネオペンチル基、1-ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、1-(2-メチルペンチル)基、1-(3-メチルペンチル)基、1-(4-メチルペンチル)基、2-(2-メチルペンチル)基、2-(3-メチルペンチル)基、2-(4-メチルペンチル)基、3-(2-メチルペンチル)基、3-(3-メチルペンチル)基が好ましい基として挙げられる。これらのうち、2-プロピル基がより好ましい。

[0019] 上記 R^2 で示される炭素数3～30の脂環式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、2-ノルボルニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基が好ましい基として挙げられる。これらのうち、シクロヘキシル基、アダマンチル基がより好ましい。

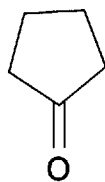
[0020] 上記 R^2 で示される環員数3～30の複素環基としては、ブチロラクトン、バレロラクトン、シクロヘキサンラクトン、ノルボルナンラクトン等のラクトン構造；下記式(a-1)等で表される環状カーボネート構造；下記式(b-1)～(b-7)等で表される環状ケトン構造；下記式(c-1)～(c-4)等で表される環状スルフィド構造；下記式(d-1)で表される構造を有する基が好ましい基として挙げられる。これらのうち、ノルボルナンラクトン構造を有する基、下記式(d-1)で表される構造を有する基がよ

り好ましく、ノルボルナンラクトン構造を有する基がさらに好ましい。

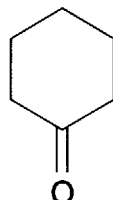
[0021] [化6]



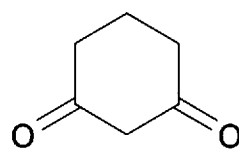
(a-1)



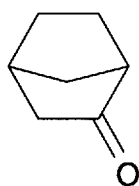
(b-1)



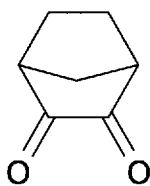
(b-2)



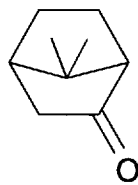
(b-3)



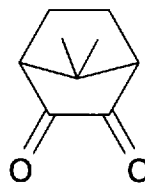
(b-4)



(b-5)



(b-6)



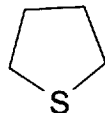
(b-7)



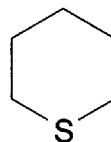
(c-1)



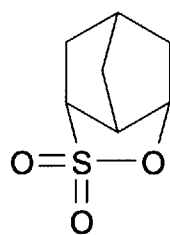
(c-2)



(c-3)



(c-4)



(d-1)

[0022] 上記 R^3 及び R^5 としては、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ が好ましい。

[0023] 上記 R^4 で示される炭素数1～30の炭化水素基としては、例えば、炭素数1～30の鎖状炭化水素基、炭素数3～30の脂環式炭化水素基等が挙げられる。これらの基としては、上記 R^2 で示されるそれぞれの基として例示した基から、1つの水素原子を除いた基が好ましい基として挙げられる。これら

のうち、メチレン基、ノルボルニレン基、シクロヘキシレン基がより好ましい。

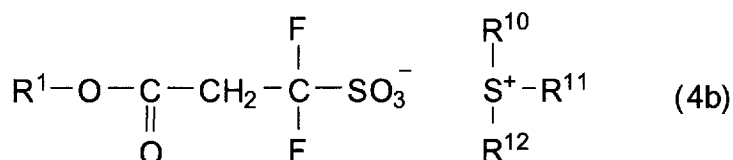
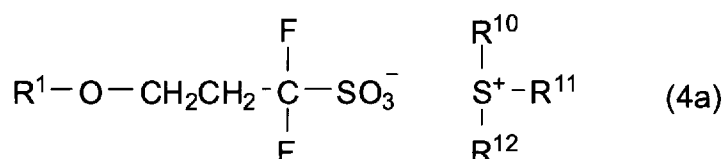
[0024] また、 R^2 及び R^4 における置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子、チエニル基等が挙げられる。また、これらが鎖状炭化水素基の場合には1価の脂環式炭化水素基を置換基として有していてもよく、脂環式炭化水素基の場合には1価の鎖状炭化水素基を置換基として有していてもよい。

[0025] 上記式(1)における M^+ は、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンであることが好ましい。

[0026] [スルホニウムカチオン]

スルホニウムカチオンとしては、下記式(4a)又は下記式(4b)で示される[A]化合物が含むスルホニウムカチオンが好ましい。なお、下記式(4a)及び(4b)で示されるスルホニウム塩は、本発明において好ましい[A]化合物である。

[0027] [化7]

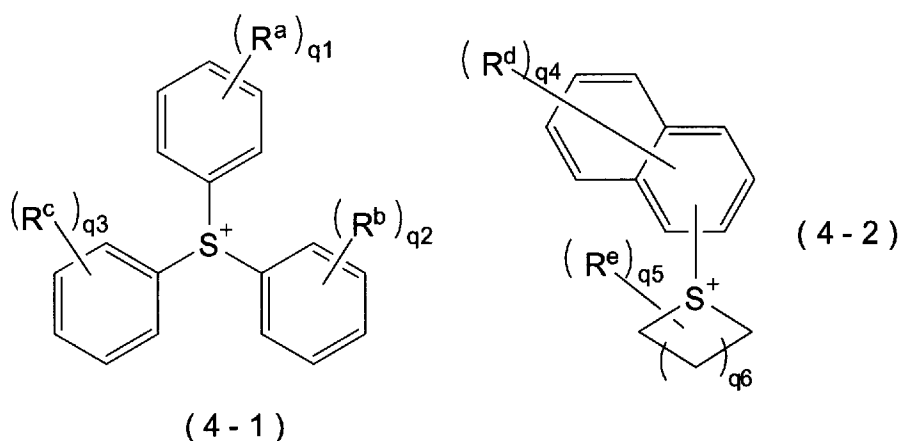


[0028] 上記式中、 R^1 は、上記式(1)と同義である。 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数1～10のアルケニル基、炭素数1～10のオキソアルキル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数6～18のアラルキル基又は炭素数6～18のアリールオキソアルキル基である。但し、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} のうちのいずれか2つ以上が互いに結合して式中の硫黄原子と共に環を形成してもよ

い。また、上記アルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基、アリール基、アラルキル基及びアリールオキソアルキル基が有する水素原子の一部又は全部は、置換されていてもよい。

[0029] 上記式(4a)及び(4b)におけるスルホニウムカチオンとしては、下記式(4-1)及び(4-2)で表されるスルホニウムカチオンが好ましいものとして挙げられる。

[0030] [化8]



[0031] 上記式(4-1)中、 $R^a \sim R^c$ は、それぞれ独立して、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、 $-S-R$ 基又は $-SO_2-R'$ 基である。 R は、アルキル基又はアリール基である。 R' は、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はアリール基である。但し、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基及びアリール基が有する水素原子の一部又は全部は、置換されていてもよい。 $q^1 \sim q^3$ は、0～5の整数である。 $q^1 \sim q^3$ がそれぞれ2以上の場合、複数の $R^a \sim R^c$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

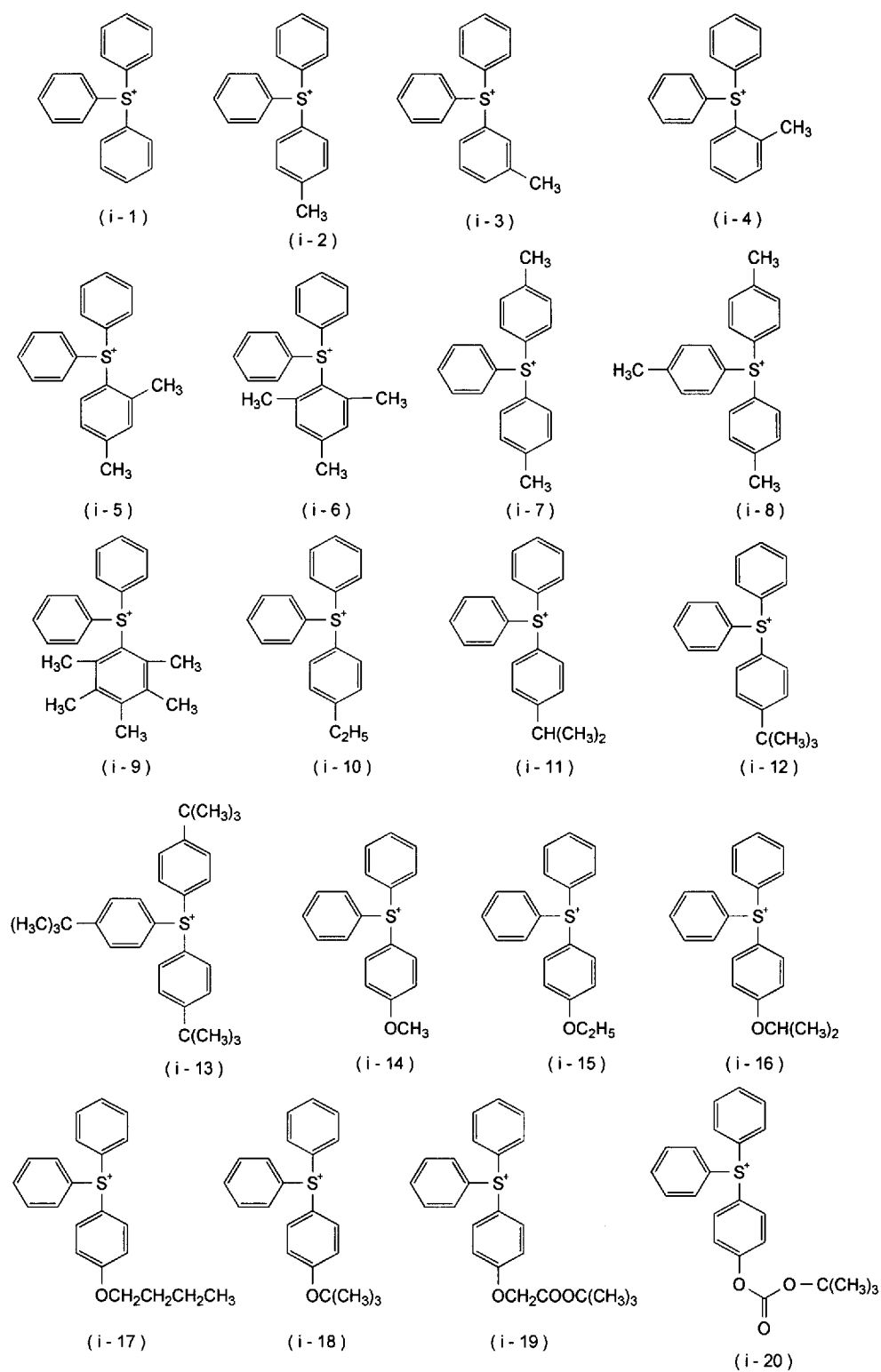
上記式(4-2)中、 R^d は、水素原子、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数6～8のアリール基である。 R^e は水素原子、炭素数1～7の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数6～7のアリール基である。上記 R^d 及び R^e のアルキル基及びアリール基が有する水素原子の一部又は全部は、置換されていてもよい。 q^4 は、0～7の整数である

。 q^5 は、0～6の整数である。 q^6 は、0～3の整数である。但し、 q^4 が2以上の場合、複数の R^d は、同一でも異なってもよく、2個以上の R^d が互いに結合して環を形成していてもよい。また、 q^5 が2以上の場合、複数の R^e は同一でも異なってもよく、2個以上の R^e が互いに結合して環を形成していてもよい。

[0032] より好ましいスルホニウムカチオンの具体例としては、上記式(4-1)、式(4-2)で表されるもの以外のスルホニウムカチオンも含めて、下記式(i-1)～(i-67)で表されるものを挙げることができる。

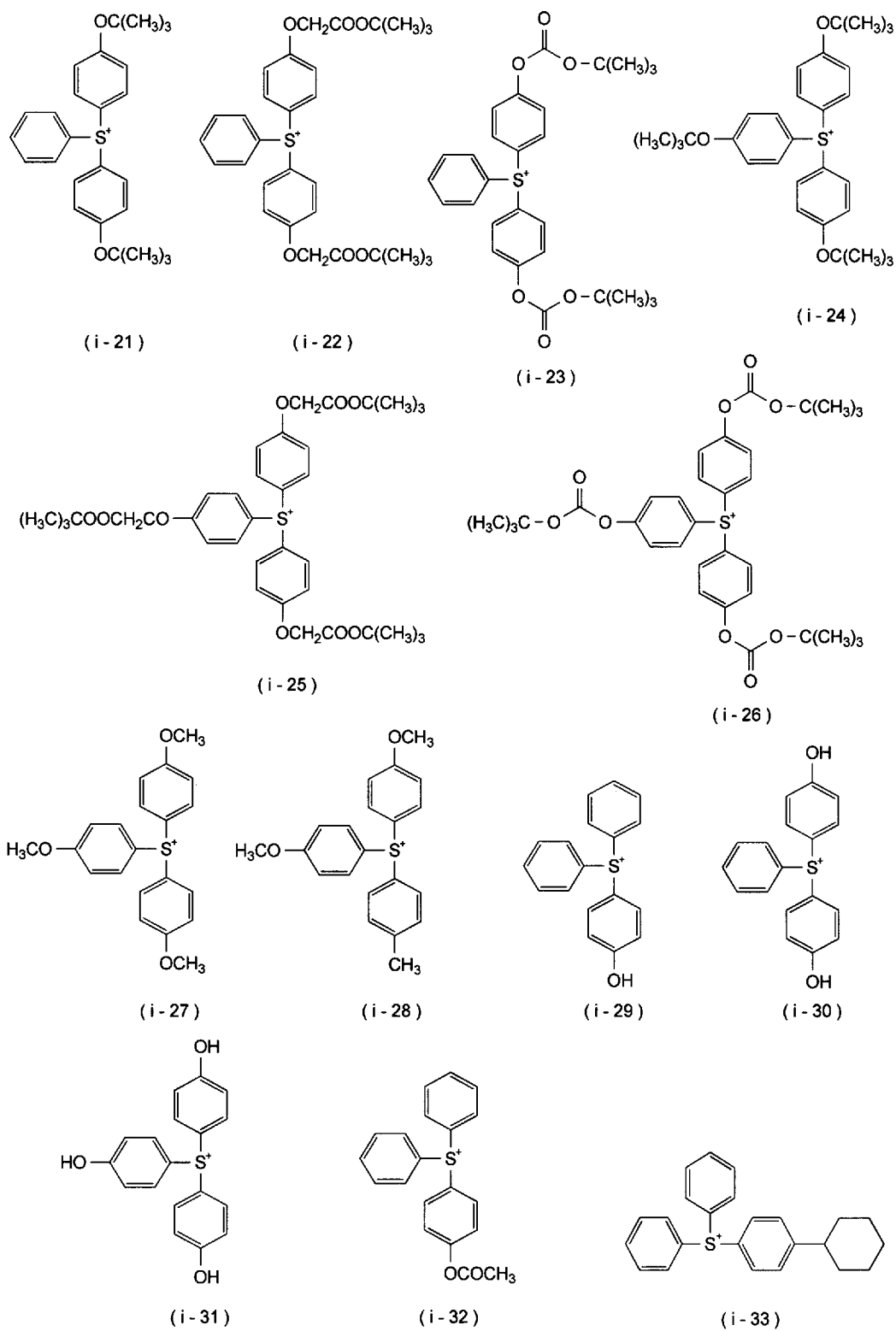
[0033]

[化9]



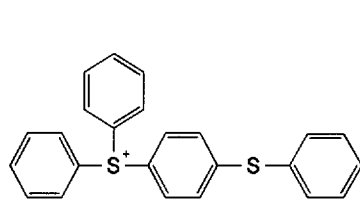
[0034]

[化10]

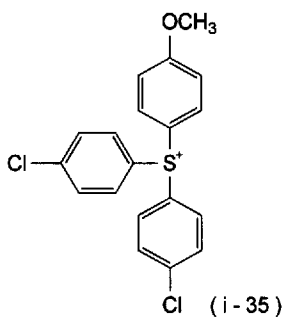


[0035]

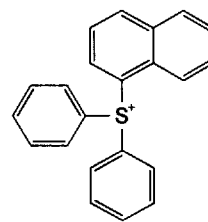
[化11]



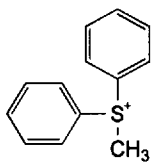
(i-34)



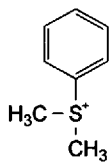
(i-35)



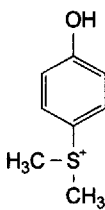
(i-36)



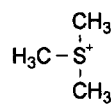
(i-37)



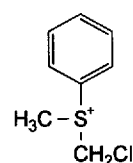
(i-38)



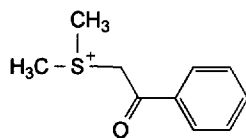
(i-39)



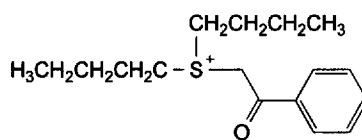
(i-40)



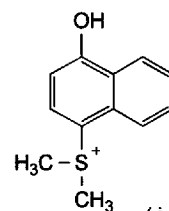
(i-41)



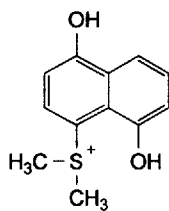
(i-42)



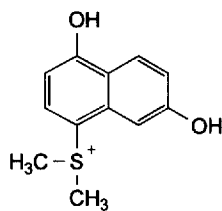
(i-43)



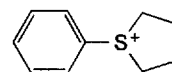
(i-44)



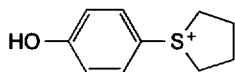
(i-45)



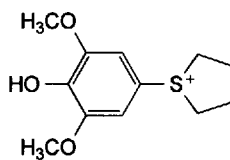
(i-46)



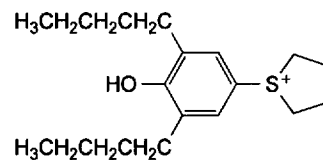
(i-47)



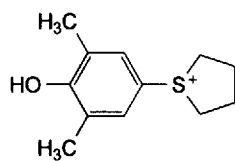
(i-48)



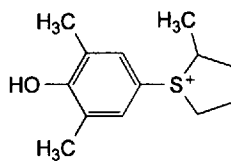
(i-49)



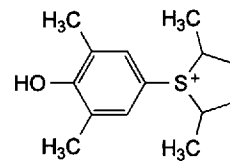
(i-50)



(i-51)



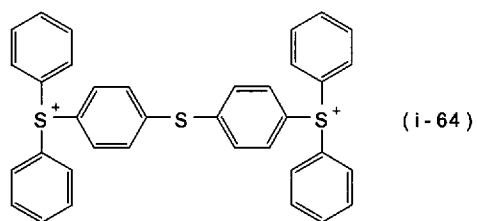
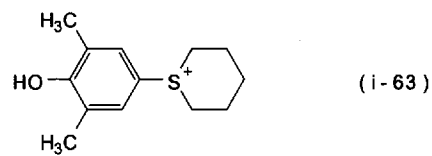
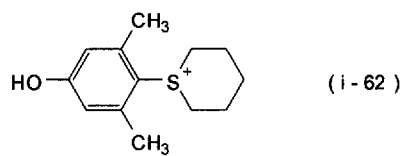
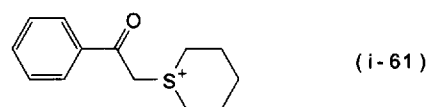
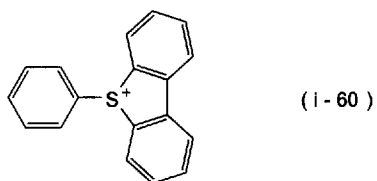
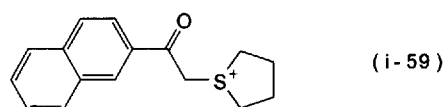
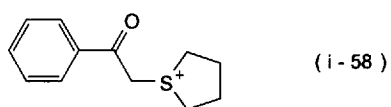
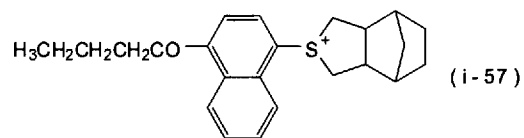
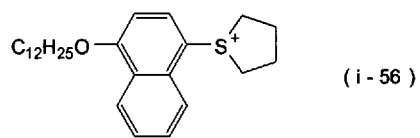
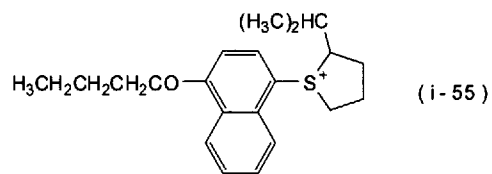
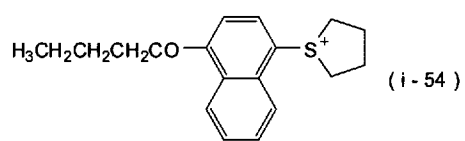
(i-52)



(i-53)

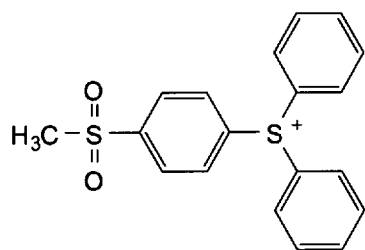
[0036]

[化12]

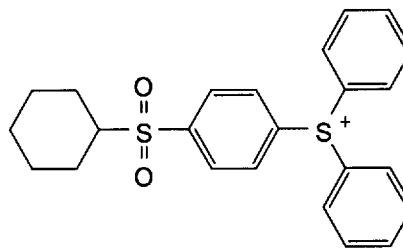


[0037]

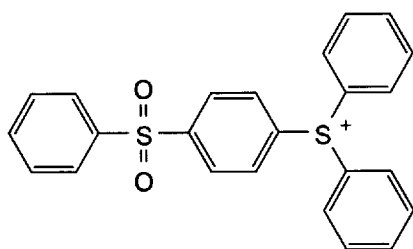
[化13]



(i-65)



(i-66)



(i-67)

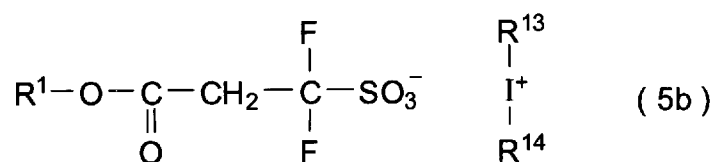
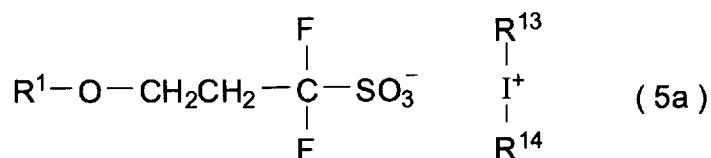
[0038] これらの好ましいスルホニウムカチオンのうち、上記式 (i-1)、式 (i-2)、式 (i-6)、式 (i-8)、式 (i-13)、式 (i-19)、式 (i-25)、式 (i-27)、式 (i-29)、式 (i-33)、式 (i-51)、式 (i-54)、式 (i-55)、式 (i-56) 及び式 (i-57) で表されるスルホニウムカチオンがより好ましい。

[0039] [ヨードニウムカチオン]

ヨードニウムカチオンとしては、下記式 (5a) 又は下記式 (5b) で示される [A] 化合物が含むヨードニウムカチオン等が挙げられる。なお、下記式 (5a) 及び (5b) で示されるヨードニウム塩は、本発明の [A] 化合物として好ましい化合物である。

[0040]

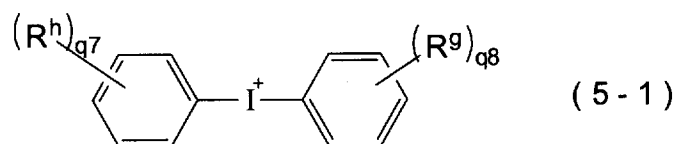
[化14]



[0041] 上記式中、 R^1 は、上記式(1)と同義である。 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立して、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のアルケニル基、炭素数1～10のオキソアルキル基、炭素数6～18のアリール基、炭素数6～18のアラルキル基又は炭素数6～18のアリールオキソアルキル基である。但し、 R^{13} と R^{14} とが互いに結合して式中のヨウ素原子と共に環を形成してもよい。また、上記アルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基、アリール基、アラルキル基及びアリールオキソアルキル基が有する水素原子の一部又は全部は、置換されていてもよい。

[0042] 上記式(5a)及び(5b)のヨードニウム塩が含むヨードニウムカチオンとしては、下記式(5-1)で表されるものが好ましい。

[0043] [化15]



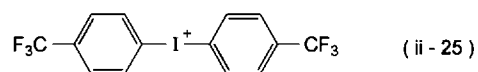
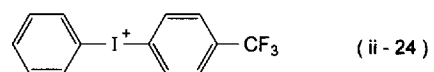
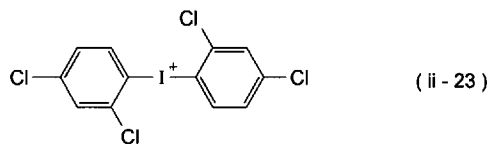
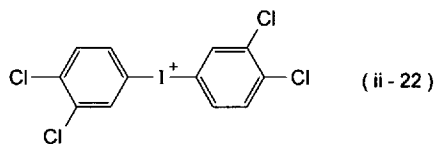
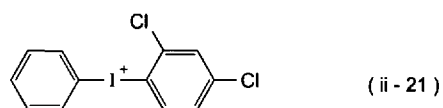
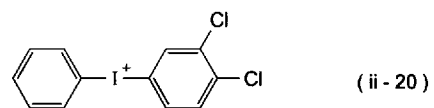
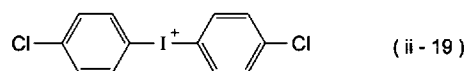
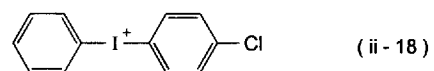
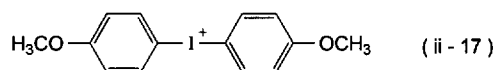
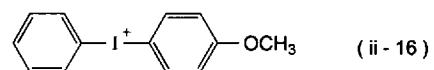
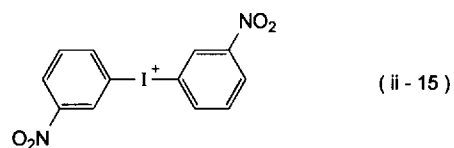
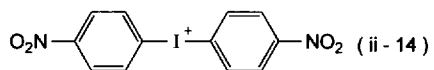
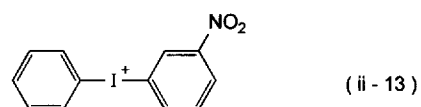
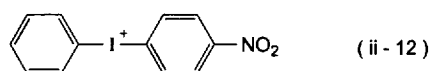
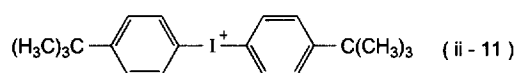
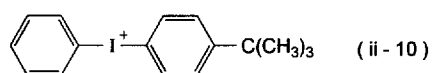
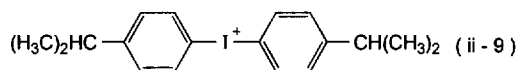
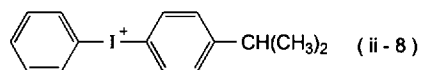
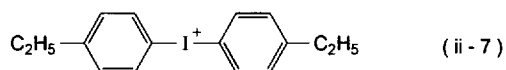
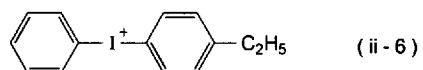
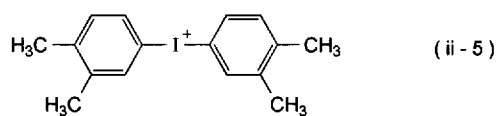
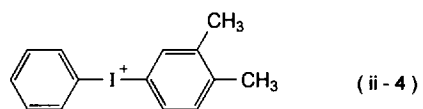
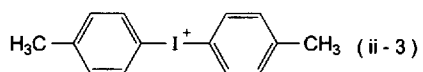
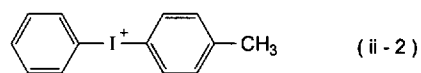
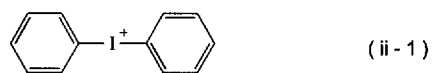
[0044] 上記式(5-1)中、 R^h 及び R^g は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリール基、ニトロ基、又はこれらの基と、 --COO-- 、 --OCO-- 、 --O-- 、 --CO-- からなる群より選択される少なくとも1種の基とを組み合わせる基である。但し、上記アルキ

ル基、アルコキシ基及びアリール基が有する水素原子の一部又は全部は、置換されていてもよい。 q_7 及び q_8 は、それぞれ独立して、0～5の整数である。 q_7 及び q_8 がそれぞれ2以上である場合、複数の R^h 及び R^g は、それぞれ同一でも異なってもよい。また、複数の R^f 、 R^g が互いに結合して環を形成していてもよい。

[0045] これらのうち、下記式 (i i - 1) ~ (i i - 39) で表されるヨードニウムカチオンが好ましい。

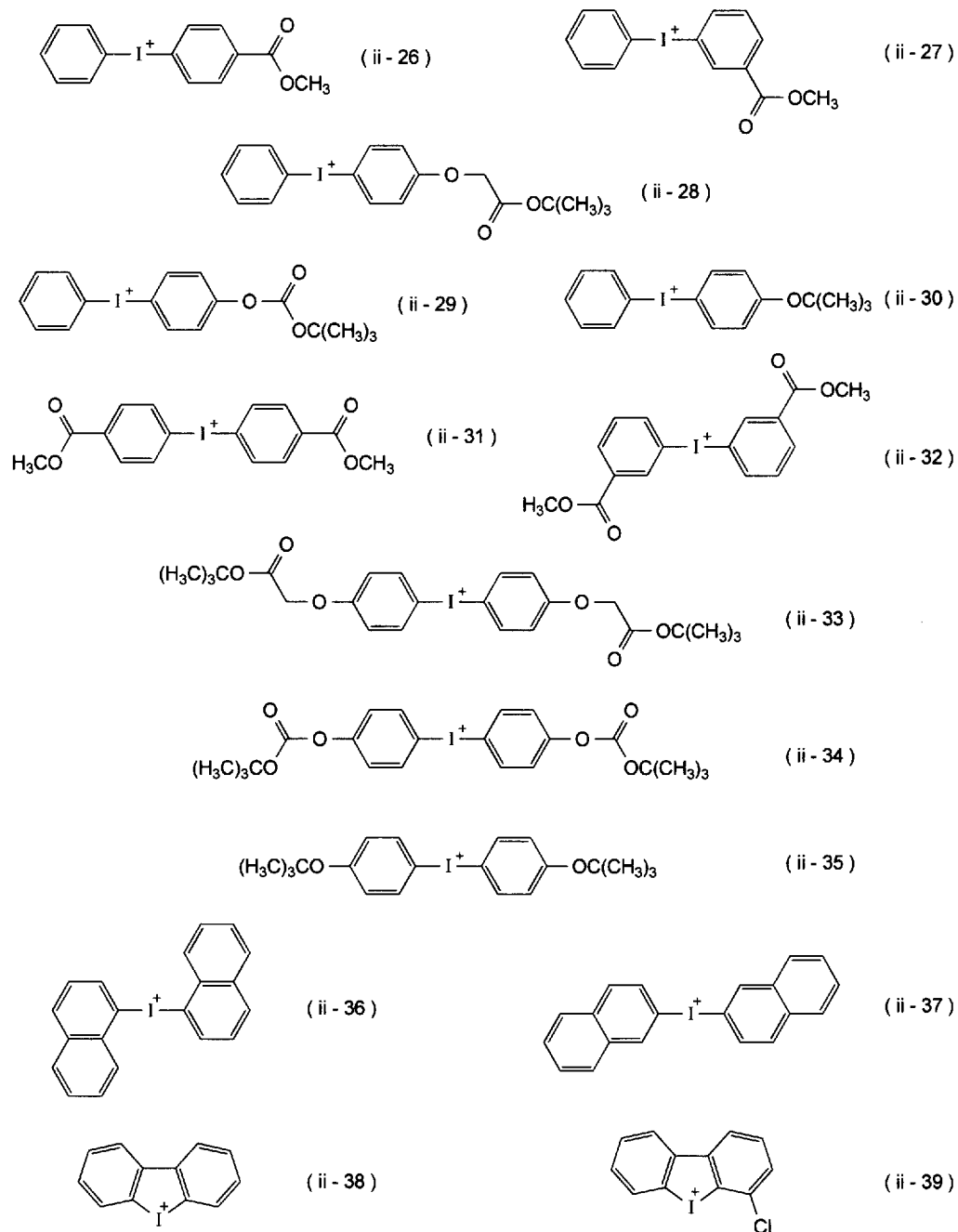
[0046]

[化16]



[0047]

[化17]

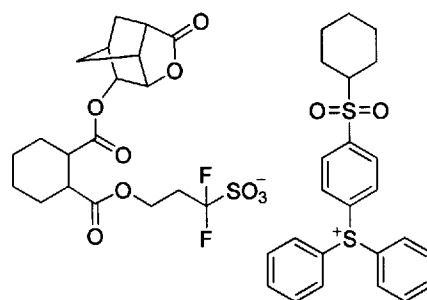
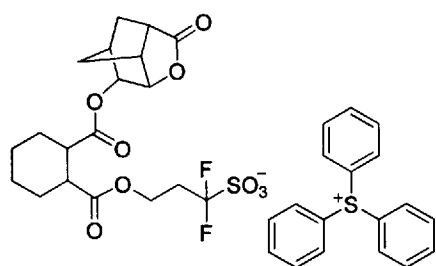
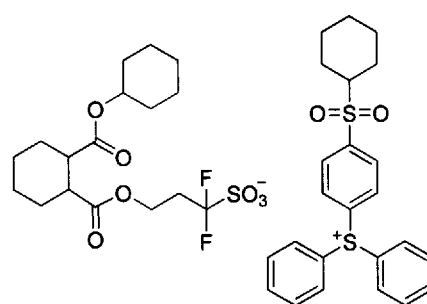
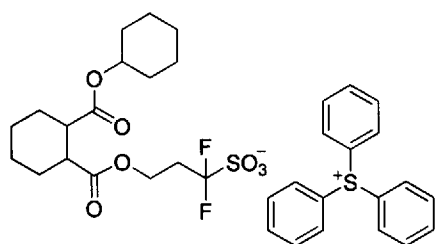
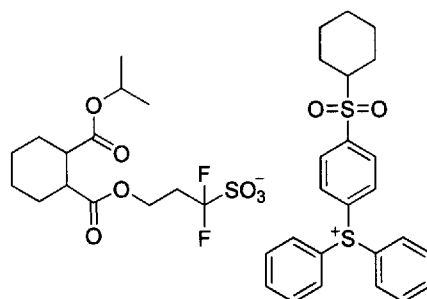
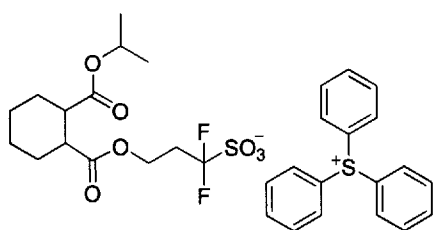


[0048] これらのうち、上記式 (ii-1) 及び式 (ii-11) で表されるヨードニウムカチオンがさらに好ましい。

[0049] 以下に、[A] 化合物の好ましい構造を示す。

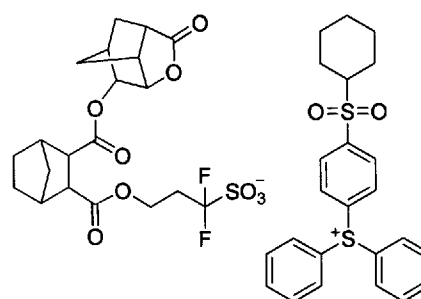
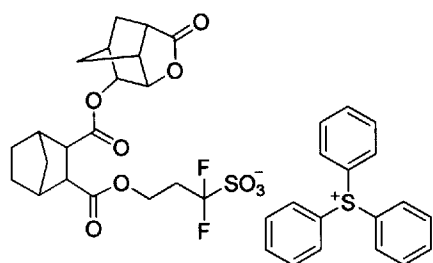
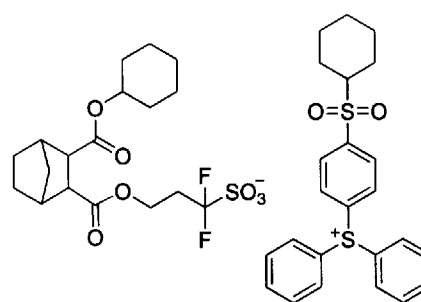
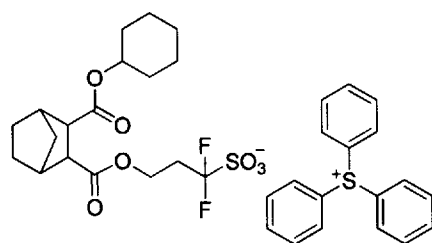
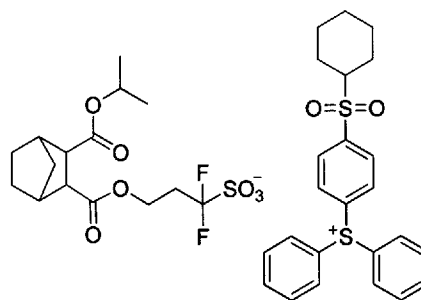
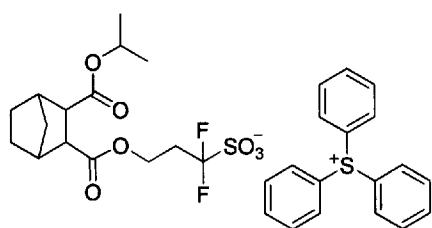
[0050]

[化18]



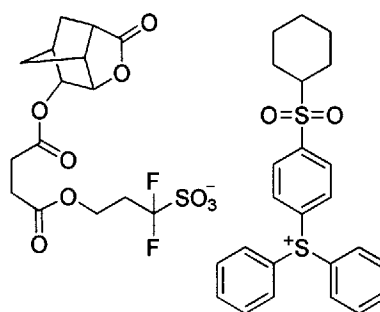
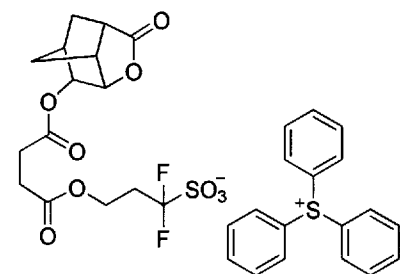
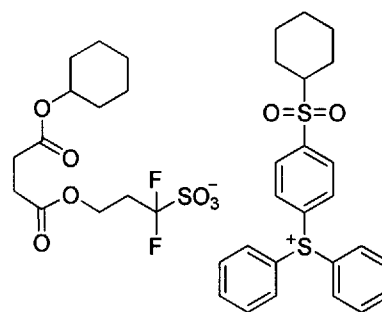
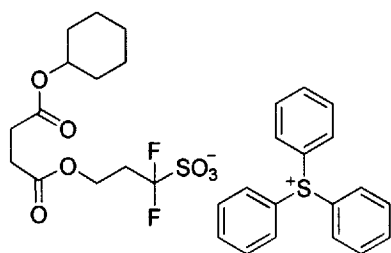
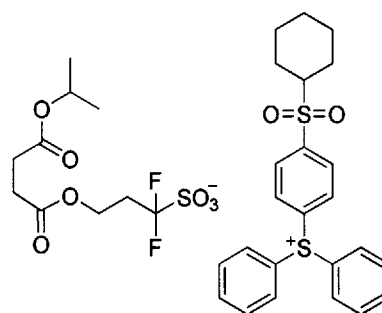
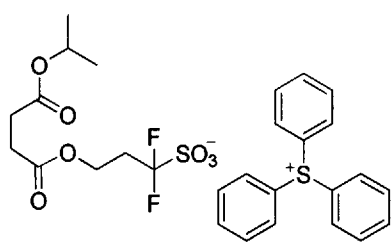
[0051]

[化19]



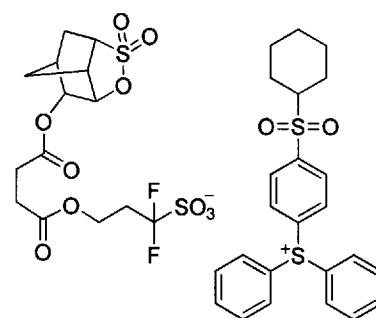
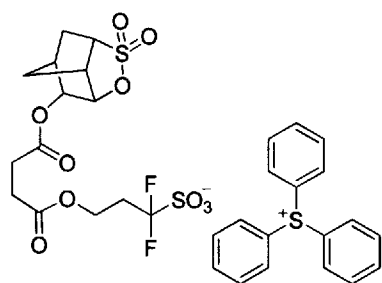
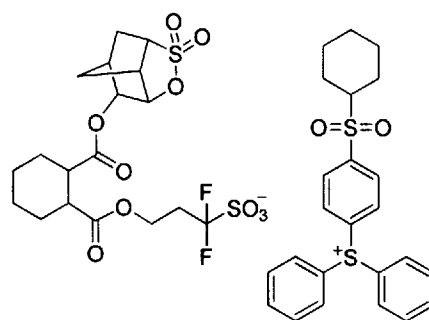
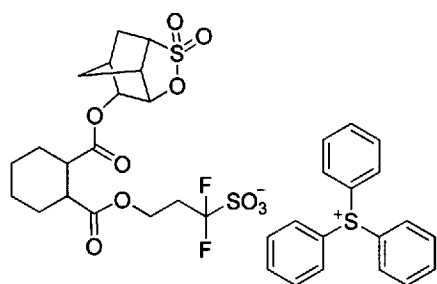
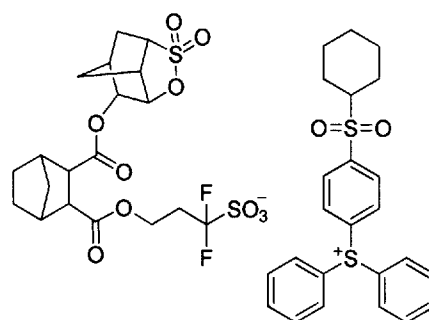
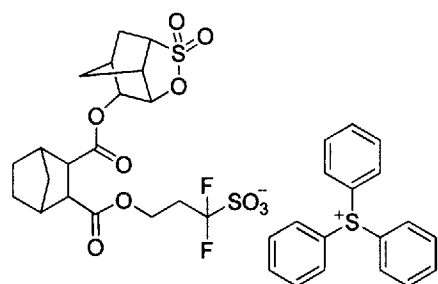
[0052]

[化20]



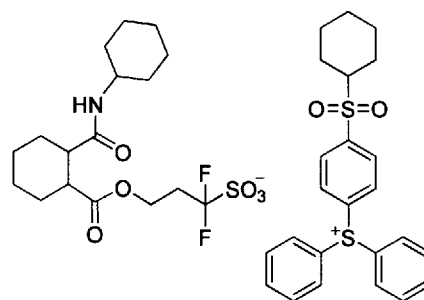
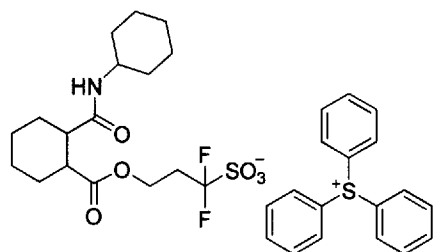
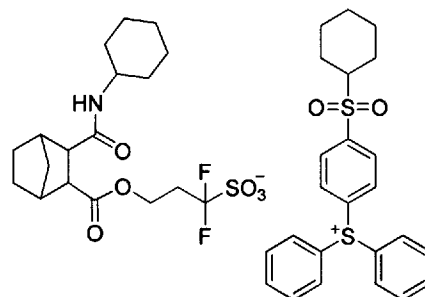
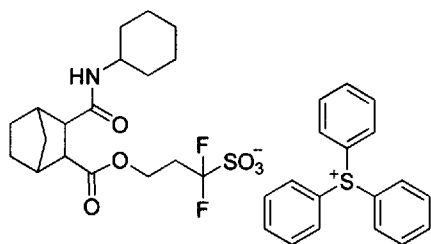
[0053]

[化21]



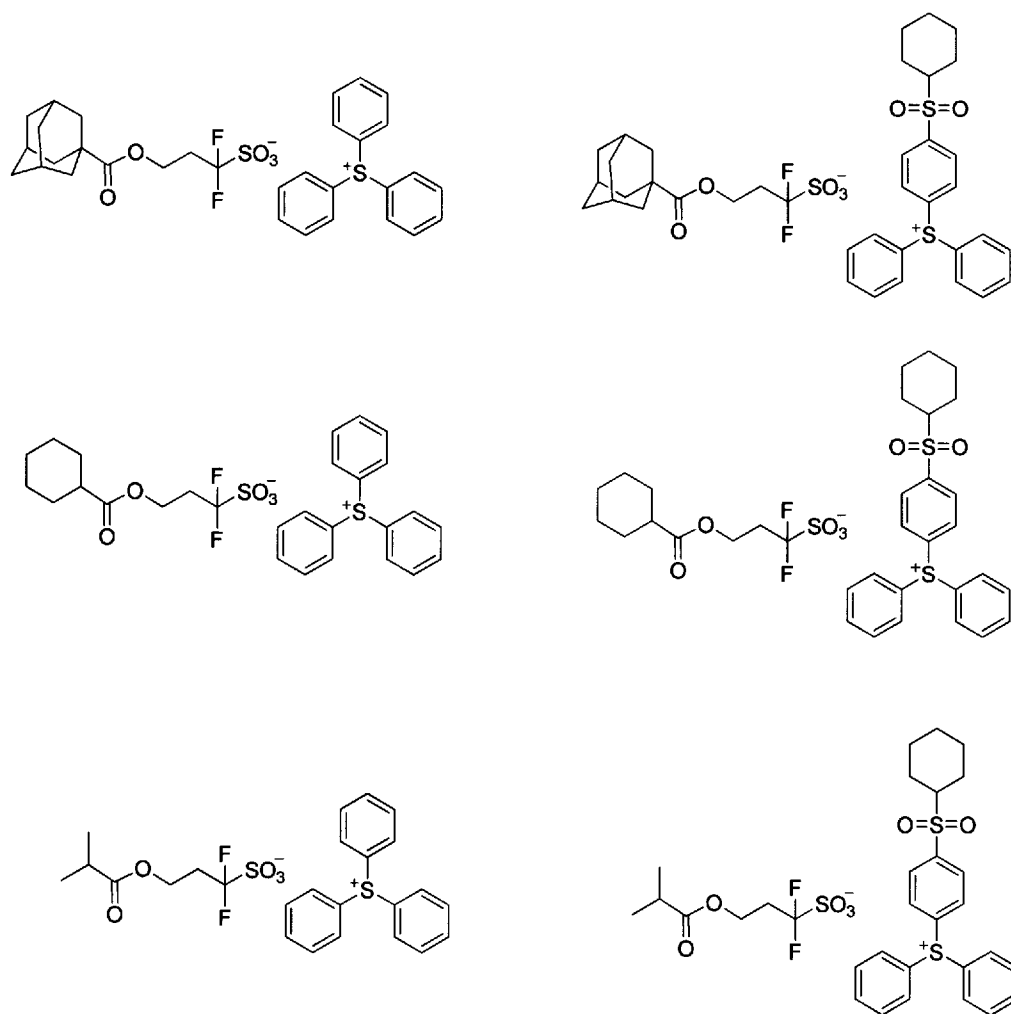
[0054]

[化22]



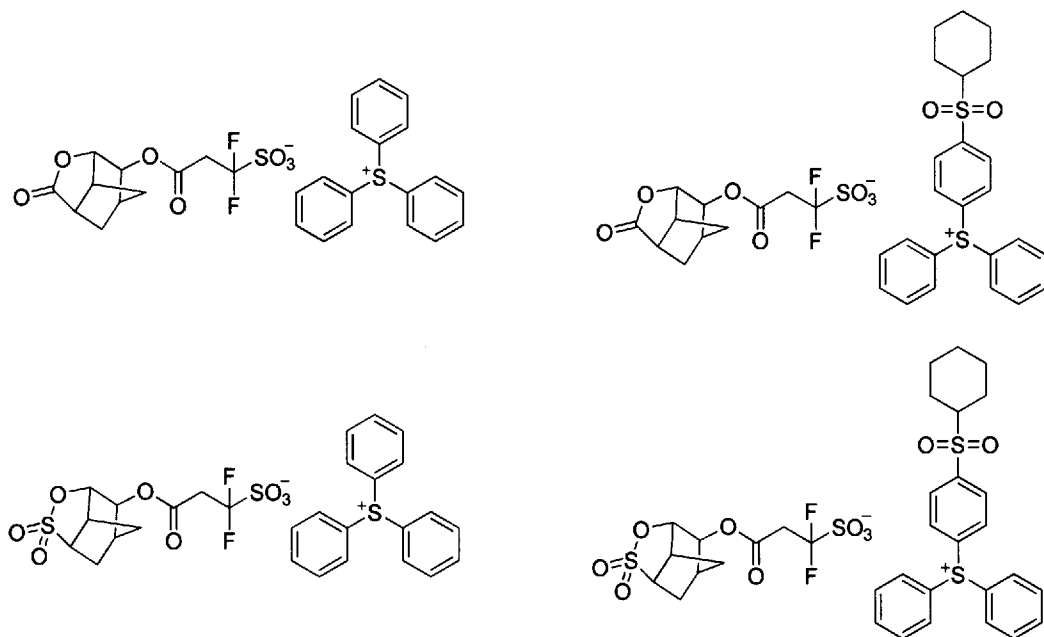
[0055]

[化23]



[0056]

[化24]



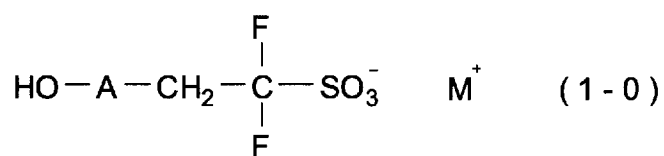
[0057] 当該感放射線性樹脂組成物において、[A]化合物は単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0058] 当該感放射線性樹脂組成物において、[A]化合物の使用量は、[A]化合物の種類、必要に応じて使用される下記他の感放射線性化合物の種類等によっても異なるが、後述の[B]ベース重合体100質量部に対して、通常、0.1～40質量部、好ましくは5～40質量部、より好ましくは5～35質量部である。[A]化合物の使用量を、上記特定範囲とすることで、当該感放射線性樹脂組成物は、放射線に対する透明性、パターン形状、耐熱性等に優れる。

[0059] <[A]化合物の合成方法>

[A]化合物は、例えば、下記式(1-0)で表される化合物を原料として用いて合成することができるが、この方法に限定されない。

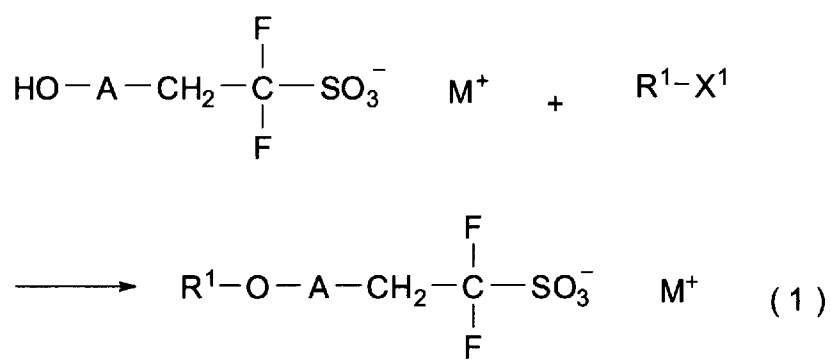
[0060] [化25]



[0061] 上記式（１－０）中、A、M⁺は上記式（１）と同義である。

[0062] 上記の化合物は、例えば、3-bromo-3,3-difluoropropanoic acidを出発物質として特開２００８－００７４１０又は、特開２００８－００７４０９に記載の方法により合成することができる。上記式（１－０）で表される化合物を用い、定法により、例えば下記反応式に記載の反応によって上記式（１）で表される化合物を得ることができる。

[0063] [化26]

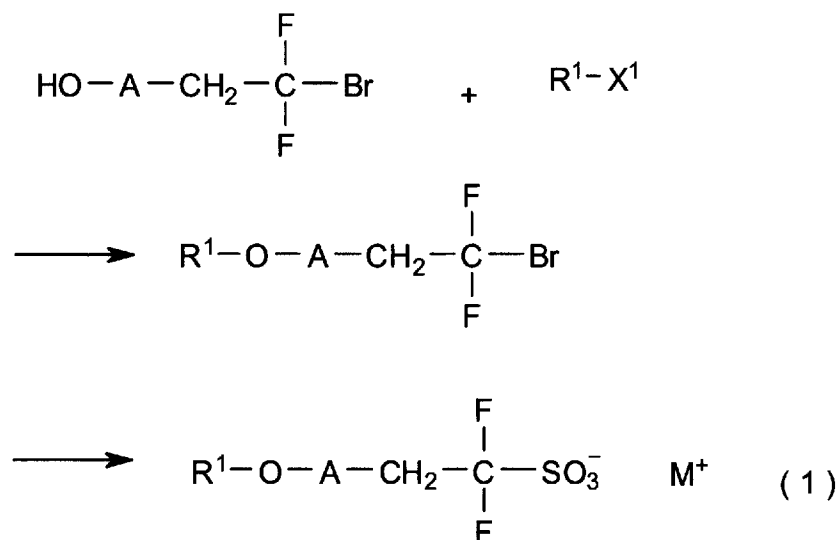


[0064] 上記反応式中、R¹、A及びM⁺は上記式（１）と同義である。X¹は水酸基又はハロゲン原子である。

[0065] また、[A]化合物は上記の方法の他に、下記反応式に記載の反応によって得ることもできる。

[0066]

[化27]



[0067] 上記反応式中、 R^1 、 A 及び M^+ は上記式 (1) と同義である。 X^1 は水酸基又はハロゲン原子である。

[0068] 当該感放射線性樹脂組成物には、感放射線性酸発生剤として、 $[\text{A}]$ 化合物以外の化合物（以下、「他の感放射線性化合物」という。）を1種以上併用することができる。

[0069] 他の感放射線性化合物としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物、オキシムスルホネート化合物、ヒドラジンスルホネート化合物等を挙げることができる。

[0070] これらの化合物としては、例えば、WO 2009/051088 [0086] 段落から [0113] 段落に記載されている化合物を挙げることができる。

[0071] これらの他の感放射線性化合物のうち、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物及びジアゾメタン化合物からなる群より選択される1種又は2種以上の化合物を用いることが好ましい。

[0072] 特に好ましい他の感放射線性化合物としては、例えば、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフル

オロー n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 2-(5-tert-ブトキシカルボニルオキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 2-(6-tert-ブトキシカルボニルオキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 1, 1-ジフルオロ-2-(ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)エタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム p-トルエンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム 10-カンファースルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム 1, 1-ジフルオロ-2-(ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)エタンスルホネート、

[0073] トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 10-カン

ファースルホネート、トリフェニルスルホニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル)エタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2-(5-tert-ブトキシカルボニルオキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2-(6-tert-ブトキシカルボニルオキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2-(5-ピバロイルオキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2-(6-ピバロイルオキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2-(5-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2-(6-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、

[0074] トリフェニルスルホニウム 2-(5-メタンスルホニルオキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2-(6-メタンスルホニルオキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2-(5-isoプロパンスルホニルオキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2-(6-isoプロパンスルホニルオキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2-(5-n-ヘキサンスルホニルオキシビシ

クロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) - 1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2- (6-n-ヘキサンスルホニルオキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) - 1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2- (5-オキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) - 1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2- (6-オキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) - 1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 1, 1-ジフルオロ-2- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) エタンスルホネート、

[0075] 1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2- (ノルボルナン-2-イル) エタンスルホネート、1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム 2- (5-t-ブトキシカルボニルオキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) - 1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム 2- (6-t-ブトキシカルボニルオキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) - 1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム 1, 1-ジフルオロ-2- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) エタンスルホネート、

[0076] N- (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (10-カンファースルホニルオキシ) スクシンイミド、N- [(5-メチル-5-カルボキシメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) スルホニルオキシ] スクシンイミド、N- (トリフルオロメタンスルホニルオキシ)

) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-[1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(ノルボルナン-2-イル) エタンスルホニルオキシ] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-[2-(5-オキソビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-[2-(6-オキソビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-[1, 1-ジフルオロ-2-(ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) エタンスルホニルオキシ] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、ビス(シクロヘキサンスルホニル) ジアゾメタン、ビス(t-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス(1, 4-ジオキサスピロ [4. 5] デカン-7-スルホニル) ジアゾメタン等を挙げることができる。

[0077] 他の感放射線性化合物の使用割合は、他の感放射線性化合物の種類等に応じて適宜選定することができるが、[A] 化合物と他の感放射線性化合物との合計100質量部に対して、通常、95質量部以下、好ましくは90質量部以下、さらに好ましくは80質量部以下である。この場合、他の感放射線性化合物の使用割合が過剰になると、本発明の所期の効果が損なわれるおそれがある。

[0078] <[B] ベース重合体>

本発明の[B] ベース重合体は、当該感放射線性樹脂組成物が含有する重合体の主成分となる重合体であり、最も含有量の多い重合体である。このような重合体としては、例えば、酸解離性基を有するアルカリ不溶性又はアル

カリ難溶性の重合体であって、上記酸解離性基が解離したときにアルカリ易溶性となる重合体（以下、「[B 1] 酸解離性基含有重合体」ともいう。）や、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えば、フェノール性水酸基、アルコール性水酸基、カルボキシル基等の酸素含有官能基を１種以上有する、アルカリ現像液に可溶な重合体（以下、「[B 2] アルカリ可溶性重合体」ともいう。）を好ましい重合体として挙げることができる。上記[B 1] 酸解離性基含有重合体を含む感放射線性樹脂組成物はポジ型感放射線性樹脂組成物として好適に用いることができ、上記[B 2] アルカリ可溶性重合体を含む感放射線性樹脂組成物はネガ型感放射線性樹脂組成物として好適に用いることができる。以下、[B 1] 酸解離性基含有重合体、[B 2] アルカリ可溶性重合体について詳述する。

[0079] ここで、「アルカリ不溶性又はアルカリ難溶性」とは、酸解離性基含有重合体を含む感放射線性樹脂組成物を用いて形成されたレジスト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、当該レジスト膜の代わりに酸解離性基含有重合体のみを用いた膜を現像した場合に、当該膜の初期膜厚の５０％以上が現像後に残存する性質を意味する。

[0080] [フッ素原子含有割合]

後述の[C] フッ素原子含有重合体と共に用いる場合、[B] ベース重合体におけるフッ素原子含有割合は、[C] フッ素含有重合体全体を１００質量％とした際に、通常５質量％未満であり、好ましくは０～４．９質量％、より好ましくは０～４質量％である。なお、このフッ素原子含有割合は ^{13}C -NMRにより測定することができる。

[0081] [[B 1] 酸解離性基含有重合体]

[B 1] 酸解離性基含有重合体における酸解離性基とは、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基等の酸性官能基中の水素原子を置換した基であり、酸の存在下で解離する基を意味する。このような酸解離性基としては、例えば、置換メチル基、１－置換エチル基、１－置換－ n －プロピル基、１－分岐アルキル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、

環式酸解離性基等を挙げることができる。

[0082] 上記置換メチル基としては、例えば、WO 2009/051088 [0117] 段落に記載のものを挙げることができる。また、上記1-置換エチル基としては、例えば、WO 2009/051088 [0118] 段落に記載のものを挙げることができる。また、上記1-置換-n-プロピル基としては、例えば、WO 2009/051088 [0119] 段落に記載のものを挙げることができる。また、上記アシル基としては、例えば、WO 2009/051088 [0120] 段落に記載のものを挙げることができる。また、上記環式酸解離性基としては、例えば、WO 2009/051088 [0121] 段落に記載のものを挙げることができる。

[0083] これらの酸解離性基のうち、ベンジル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-エトキシ-n-プロピル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、t-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基等が好ましい。[B 1] 酸解離性基含有重合体において、酸解離性基は1種以上含んでいてもよい。

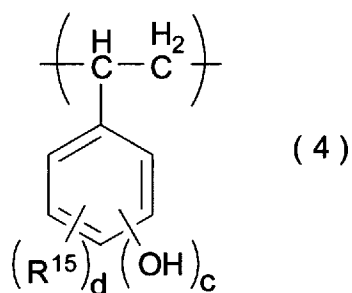
[0084] [B 1] 酸解離性基含有重合体中の酸解離性基の導入率（[B 1] 酸解離性基含有重合体中の酸性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合）は、酸解離性基や該基が導入される重合体の種類により適宜選定することができるが、好ましくは5～100%、より好ましくは10～100%である。

[0085] [B 1] 酸解離性基含有重合体の構造は、上述した性状を有する限り特に限定はなく、種々の構造とすることができるが、特に、ポリ（4-ヒドロキシスチレン）中のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を酸解離性基で置換した重合体、4-ヒドロキシスチレン及び／又は4-ヒドロキシ- α -メチルスチレンと（メタ）アクリル酸との共重合体中のフェノール性水酸基の水素原子及び／又はカルボキシル基の水素原子の一部又は全部を酸解

離性基で置換した重合体等が好ましい。

[0086] [B 1] 酸解離性基含有重合体の構造は、使用する放射線の種類に応じて種々選定することができる。例えば、KrFエキシマレーザーを用いるポジ型感放射線性樹脂組成物に特に好適な[B 1] 酸解離性基含有重合体としては、例えば、下記式(4)で表される構造単位(以下、「構造単位(4)」ともいう。)と構造単位(4)中のフェノール性水酸基を酸解離性基で保護した構造単位とを有するアルカリ不溶性又はアルカリ難溶性の重合体が好ましい。なお、この[B 1] 酸解離性基含有重合体は、ArFエキシマレーザー、F2エキシマレーザー、電子線等の他の放射線を使用するポジ型感放射線性樹脂組成物にも好適に使用することができる。

[0087] [化28]



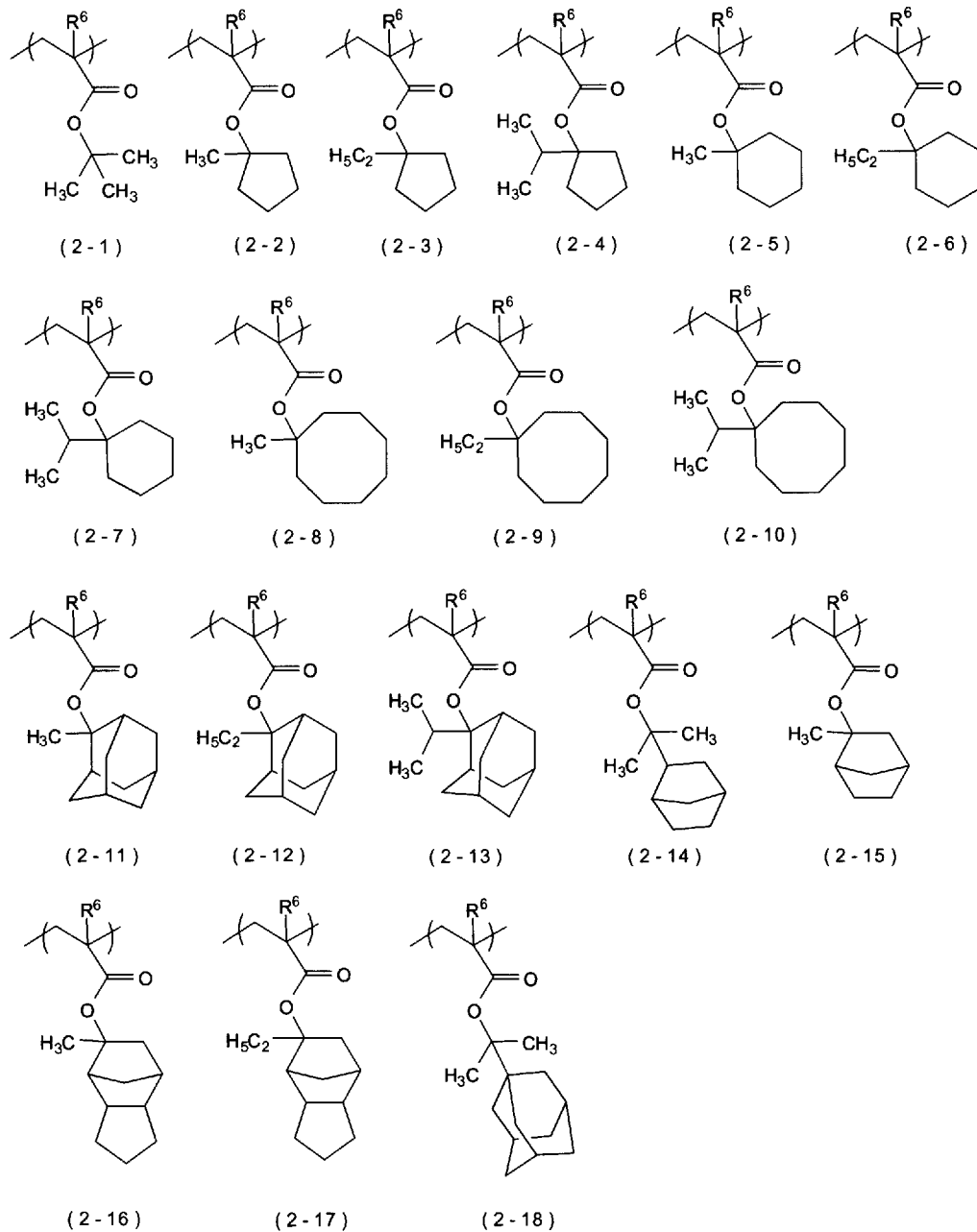
[0088] 上記式(4)中、R¹⁵は、水素原子又は1価の有機基である。c及びdは、それぞれ独立して、1～3の整数である。dが2以上の場合、複数のR¹⁵は、同一でも異なってもよい。

[0089] 上記構造単位(4)としては、特に、4-ヒドロキシスチレンの非芳香族二重結合が開裂した構造単位が好ましい。また、この[B 1] 酸解離性基含有重合体は、さらに他の構造単位を含んでいてもよい。

[0090] 上記他の構造単位としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等のビニル芳香族化合物；(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸2-メチルアダマンチル等の(メタ)アクリル酸エステル類の重合性不飽和結合が開裂した単位等を挙げることができる。

- [0091] A r F エキシマレーザーを用いるポジ型感放射線性樹脂組成物に特に好適な [B 1] 酸解離性基含有重合体としては、例えば、上記式 (2) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (2)」ともいう。) を有するアルカリ不溶性又はアルカリ難溶性の重合体が好ましい。なお、この重合体は、K r F エキシマレーザー、F 2 エキシマレーザー、電子線等の他の放射線を用いるポジ型感放射線性樹脂組成物にも好適に使用することができる。
- [0092] 上記式 (2) 中、R⁶は水素原子又はメチル基である。R⁷~R⁹は、それぞれ独立して、炭素数 1~4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数 4~20 の脂環式炭化水素基である。但し、R⁸とR⁹とは、互いに結合して、それらが結合している炭素原子と共に、炭素数 4~20 の脂環式炭化水素基を形成してもよい。
- [0093] 上記 R⁷~R⁹で表される炭素数 1~4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基等が挙げられる。
- [0094] 上記 R⁷~R⁹で表される炭素数 4~20 の脂環式炭化水素基、及び R⁸と R⁹とが互いに結合して、それらが結合している炭素原子と共に形成する炭素数 4~20 の脂環式炭化水素基としては、例えばシクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。
- [0095] 構造単位 (2) としては、下記式 (2-1)~(2-18) で示される構造単位が好ましく、これらのうち、下記式 (2-3)、(2-4)、(2-9)、(2-12)、(2-13) で表される構造単位がより好ましい。[B 1] 酸解離性基含有重合体は、これらの構造単位 (2) を、一種単独又は二種以上有していてもよい。
- [0096]

[化29]

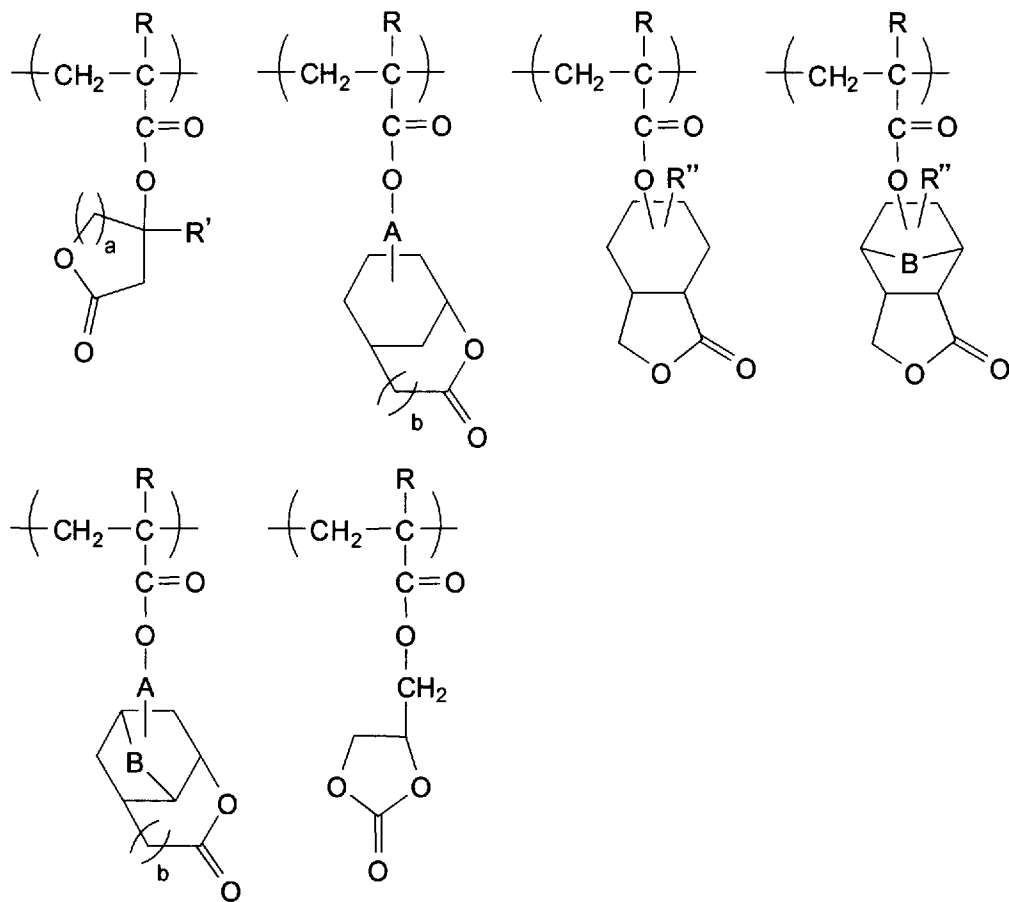


[0097] 上記式中、 R^6 は、上記式(2)と同義である。

[0098] [B1] 酸解離性基含有重合体は、下記式で表されるラクトン骨格又は環状カーボネート骨格を有する構造単位(以下、「構造単位(3)」ともいう)を1種以上含有することが好ましい。

[0099]

[化30]

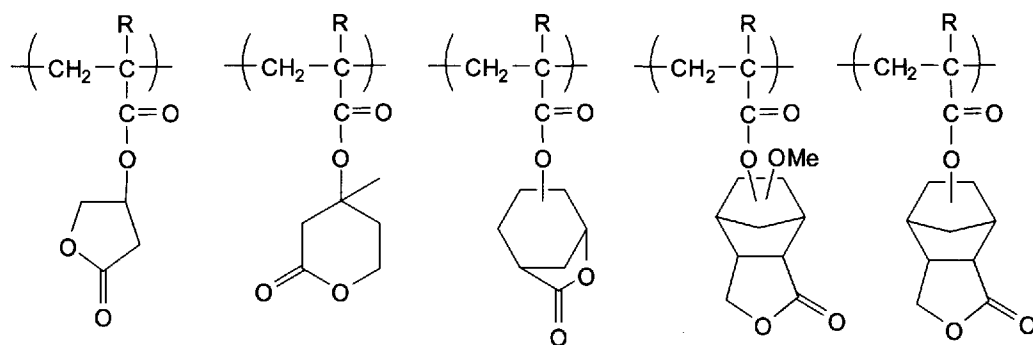


[0100] 上記式中、R 及び R' は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基である。R'' は、水素原子又はメトキシ基である。A は、単結合又はメチレン基である。B は、メチレン基又は酸素原子である。a 及び b は、0 又は 1 である。

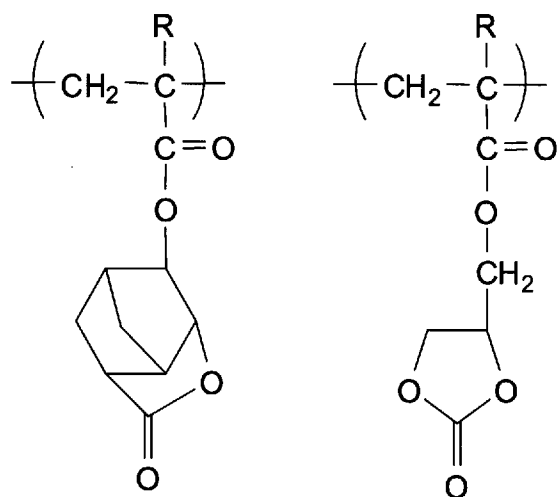
[0101] 上記構造単位 (3) としては、下記式で示される構造単位が特に好ましい。なお、下記式中、R は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基である。

[0102]

[化31]



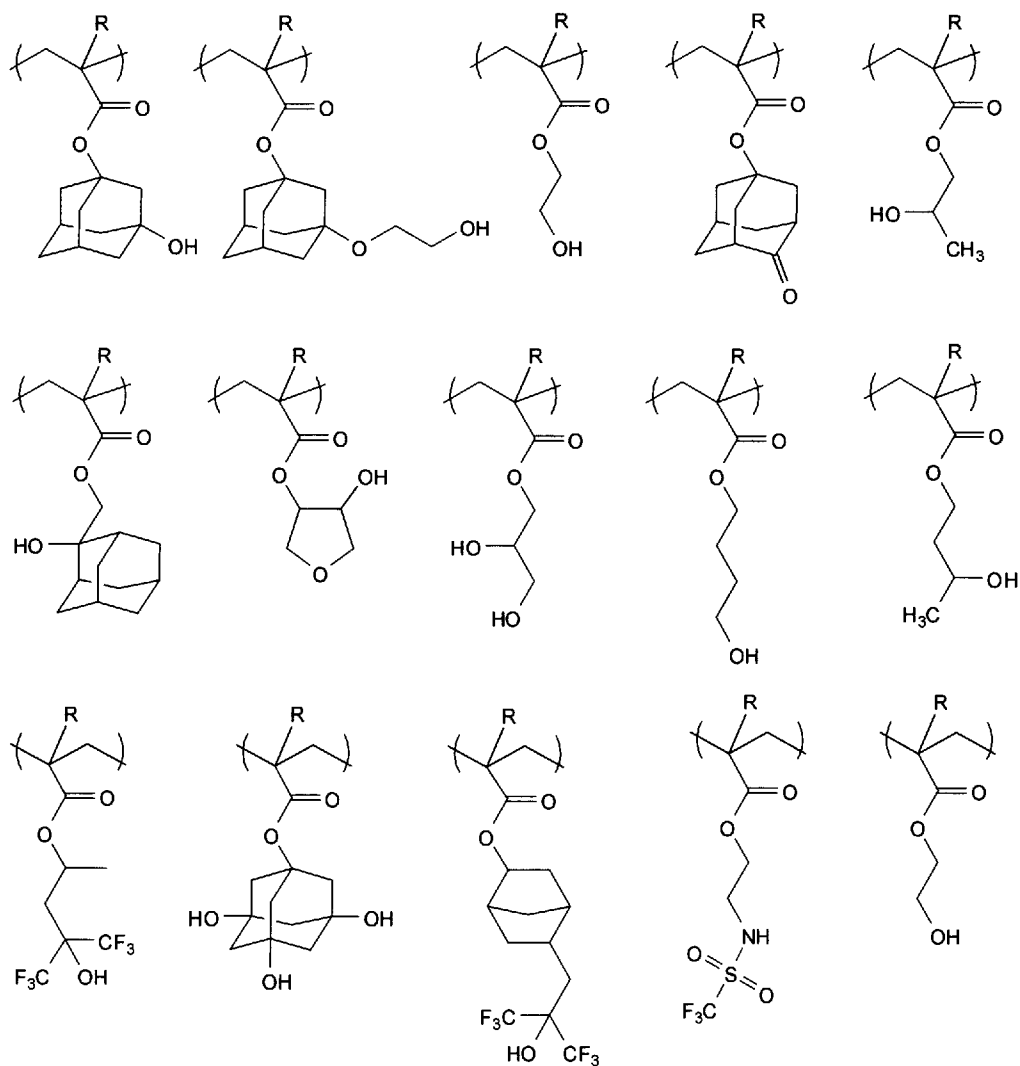
[0103] [化32]



[0104] [B 1] 酸解離性基含有重合体は、下記式で表される官能基を有する構造単位を含有してもよい。なお、下記式中、Rは、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基である。

[0105]

[化33]



[0106] [B 1] 酸解離性基含有重合体は、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、ラウリル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-ビシクロ[2.2.1]ヘプチルエステル、(メタ)アクリル酸-シクロヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸-ビシクロ[4.4.0]デカニルエステル、(メタ)アクリル酸-ビシクロ[2.2.2]オクチルエステル、(メタ)アクリル酸-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニルエステル、(メタ)アクリル酸-アダマンチル、(メタ)アクリル酸-トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカニルエステル等のアルキル(メタ)アクリレート由来の構造単

位を含有してもよい。

[0107] F2エキシマレーザーを用いるポジ型感光放射線性樹脂組成物に特に好適に用いられる[B1]酸解離性基含有重合体としては、WO2009/051088の[0136]段落～[0147]段落に記載のものを挙げることができる。

[0108] [B1]酸解離性基含有重合体が重合性不飽和単量体の重合によりあるいは上記重合を経て製造される場合、[B1]酸解離性基含有重合体は、重合性不飽和結合を2つ以上有する多官能性単量体に由来する単位及び／又はアセタール性架橋基によって分岐構造を導入することができる。このような分岐構造を導入することにより、[B1]酸解離性基含有重合体の耐熱性を向上させることができる。

[0109] この場合、[B1]酸解離性基含有重合体中の分岐構造の導入率は、該分岐構造やそれが導入される重合体の種類により適宜選定することができるが、全構造単位に対して10モル%以下であることが好ましい。

[0110] [B1]酸解離性基含有重合体の分子量については特に限定はなく、適宜選定することができるが、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重量分子量(以下、「Mw」という。)は、通常、1,000～500,000、好ましくは2,000～400,000、さらに好ましくは3,000～300,000である。

[0111] 分岐構造をもたない[B1]酸解離性基含有重合体のMwとしては、好ましくは1,000～150,000、さらに好ましくは3,000～100,000であり、分岐構造を有する[B1]酸解離性基含有重合体のMwとしては、好ましくは5,000～500,000、さらに好ましくは8,000～300,000である。このような範囲のMwを有する[B1]酸解離性基含有重合体を用いることにより、得られるレジスト膜は、アルカリ現像性に優れるものとなる。

[0112] [B1]酸解離性基含有重合体のMwとGPCで測定したポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)について

も特に限定はなく、適宜選定することができるが、通常、1～10、好ましくは1～8、さらに好ましくは1～5である。このような範囲の M_w/M_n を有する〔B1〕酸解離性基含有重合体を用いることにより、得られるレジストが解像性能に優れるものとなる。本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物において、〔B1〕酸解離性基含有重合体は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0113] 〔B1〕酸解離性基含有重合体の製造方法については特に限定はないが、例えば、予め製造したアルカリ可溶性重合体中の酸性官能基に1種以上の酸解離性基を導入する方法；酸解離性基を有する1種以上の重合性不飽和単量体を、場合により1種以上の他の重合性不飽和単量体と共に、重合する方法；酸解離性基を有する1種以上の重縮合性成分を、場合により他の重縮合性成分と共に、重縮合する方法等によって製造することができる。

[0114] 上記アルカリ可溶性重合体を製造する際の重合性不飽和単量体の重合及び上記酸解離性基を有する重合性不飽和単量体の重合は、使用される重合性不飽和単量体や反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状－懸濁重合等の適宜の重合形態で実施することができる。

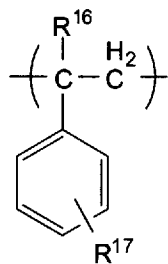
[0115] 上記酸解離性基を有する重縮合性成分の重縮合は、好ましくは酸性触媒の存在下、水媒質中又は水と親水性溶媒との混合媒質中で実施することができる。

[0116] 〔〔B2〕アルカリ可溶性重合体〕

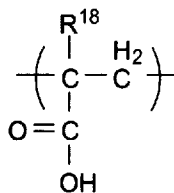
〔B2〕アルカリ可溶性重合体としては、例えば、下記式（5）で表される構造単位（以下、「構造単位（5）」という。）、下記式（6）で表される構造単位（以下、「構造単位（6）」という。）及び下記式（7）で表される構造単位（以下、「構造単位（7）」という。）からなる群より選択される少なくとも1種の構造単位を有する重合体等を挙げるることができる。

[0117]

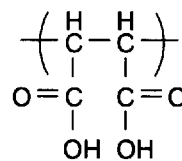
[化34]



(5)



(6)



(7)

[0118] 上記式(15)及び式(16)中、 R^{16} 及び R^{18} は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基である。 R^{17} は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、 $-\text{R}^{19}\text{COOH}$ 、 $-\text{OR}^{19}\text{COOH}$ 、 $-\text{OCOR}^{19}\text{COOH}$ 又は $\text{COOR}^{19}\text{COOH}$ である。但し、上記 R^{19} は $-(\text{CH}_2)_e-$ である。 e は、1~4の整数である。

[0119] [B2] アルカリ可溶性重合体は、構造単位(5)、構造単位(6)又は構造単位(7)のみから構成されていてもよいが、生成した重合体がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の構造単位を1種以上さらに有することもできる。上記他の構造単位としては、例えば、上述した[B1] 酸解離性基含有重合体における他の構造単位と同様の構造単位等を挙げることができる。

[0120] [B2] アルカリ可溶性重合体中の構造単位(5)、構造単位(6)及び構造単位(7)の合計含有率は、場合により含有される他の構造単位の種類により一概に規定できないが、好ましくは10~100モル%、より好ましくは20~100モル%である。

[0121] [B2] アルカリ可溶性重合体は、構造単位(5)のような炭素-炭素不飽和結合を有する構造単位を有する場合、水素添加物として用いることもできる。この場合の水素添加率は、該当する構造単位中に含まれる炭素-炭素不飽和結合の、通常70%以下、好ましくは50%以下、より好ましくは40%以下である。この場合、水素添加率が70%を超えると、[B2] アルカリ可溶性重合体のアルカリ現像性が低下するおそれがある。

[0122] 本発明における[B2]アルカリ可溶性重合体としては、特に、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)、4-ヒドロキシスチレン/4-ヒドロキシ- α -メチルスチレン共重合体、4-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体等を主成分とする重合体が好ましい。

[0123] [B2]アルカリ可溶性重合体のM_wは、感放射線性樹脂組成物の所望の特性に応じて変わるが、通常1,000~150,000、好ましくは3,000~100,000である。

[0124] 本発明の感放射線性樹脂組成物において、[B2]アルカリ可溶性重合体は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0125] <[B]ベース重合体の合成方法>

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

[0126] これらの方法における反応温度は開始剤種によって適宜決定すればよい。通常30℃~180℃であり、40℃~160℃が好ましく、50℃~140℃がさらに好ましい。滴下時間は、反応温度、開始剤の種類、反応させる単量体等の条件によって異なるが、通常、30分~8時間であり、45分~6時間が好ましく、1時間~5時間がより好ましい。また、滴下時間を含む全反応時間も、滴下時間と同様に条件により異なるが、通常、30分~8時間であり、45分~7時間が好ましく、1時間~6時間がより好ましい。

[0127] 上記重合に使用されるラジカル開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチル

バレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)等が挙げられる。これらの開始剤は単独で又は2種以上を混合して使用できる。

[0128] 重合溶媒としては、重合を阻害する溶媒(重合禁止効果を有するニトロベンゼン、連鎖移動効果を有するメルカプト化合物等)以外の溶媒であって、その単量体を溶解可能な溶媒であれば限定されない。重合溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、ブromoヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；アセトン、2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘプタノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、4-メチル-2-ペンタノール等のアルコール類等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0129] 重合反応により得られた重合体は、再沈殿法により回収することが好ましい。すなわち、重合反応終了後、重合液を再沈溶媒に投入することにより、目的の重合体を粉体として回収する。再沈溶媒としては、アルコール類やアルカン類等を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。再沈殿法の他に、分液操作やカラム操作、限外ろ過操作等により、単量体、オリゴマー等の低分子成分を除去して、重合体を回収することもできる。

[0130] [架橋剤]

本発明の感放射性樹脂組成物においては、酸の存在下で[B 2]アルカリ

可溶性重合体を架橋しうる化合物（以下、「架橋剤」という。）を配合しても良い。架橋剤としては、例えば、[B 2] アルカリ可溶性重合体との架橋反応性を有する官能基（以下、「架橋性官能基」という。）を１種以上有する化合物を挙げることができる。

[0131] 上記架橋性官能基としては、例えば、グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、アセトキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基、イソプロペニル基、（ジメチルアミノ）メチル基、（ジエチルアミノ）メチル基、（ジメチロールアミノ）メチル基、（ジエチロールアミノ）メチル基、モルホリノメチル基等を挙げることができる。

[0132] 架橋剤としては、例えば、ビスフェノール A 系エポキシ化合物、ビスフェノール F 系エポキシ化合物、ビスフェノール S 系エポキシ化合物、ノボラック重合体系エポキシ化合物、レゾール重合体系エポキシ化合物、ポリ（ヒドロキシスチレン）系エポキシ化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有尿素化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルコキシアルキル基含有メラミン化合物、アルコキシアルキル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアルキル基含有尿素化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン重合体、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン重合体、カルボキシメチル基含有尿素重合体、カルボキシメチル基含有フェノール重合体、カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有尿素化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等を挙げることができる。

[0133] これらの架橋剤のうち、メチロール基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物及びアセトキシメチル基含有フェノール化合物が好ましく、さらに好ま

しくはメトキシメチル基含有メラミン化合物（例えばヘキサメトキシメチルメラミン等）、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物等である。メトキシメチル基含有メラミン化合物は、CYMEL 300、同301、同303、同305（以上、三井サイアナミッド社製）等の商品名で、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物はCYMEL 1174（三井サイアナミッド社製）等の商品名で、またメトキシメチル基含有ウレア化合物は、MX290（三和ケミカル社製）等の商品名で、それぞれ市販されている。

[0134] また、架橋剤として、上記[B2] アルカリ可溶性重合体中の酸素含有官能基の水素原子を上記架橋性官能基で置換して、架橋剤としての性質を付与した重合体も好適に使用することができる。その場合の架橋性官能基の導入率は、架橋性官能基やこの基が導入される[B2] アルカリ可溶性重合体の種類により一概には規定できないが、[B2] アルカリ可溶性重合体中の全酸素含有官能基に対して、通常5～60モル%、好ましくは10～50モル%、より好ましくは15～40モル%である。この場合、架橋性官能基の導入率が5モル%未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を起こしやすくなる傾向があり、一方60モル%を超えると、アルカリ現像性が低下する傾向がある。

[0135] 本発明における架橋剤としては、特に、メトキシメチル基含有化合物、より具体的には、ジメトキシメチルウレア、テトラメトキシメチルグリコールウリル等が好ましい。本発明の感放射線性樹脂組成物において、架橋剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0136] また、架橋剤の使用量は、[B2] アルカリ可溶性重合体100質量部に対して、好ましくは5～95質量部、さらに好ましくは15～85質量部、特に好ましくは20～75質量部である。この場合、架橋剤の使用量が5質量部未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方95質量部を超えると、アルカリ現像性が低下する傾向がある。

[0137] [[C] 重合体]

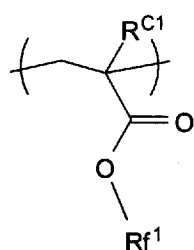
本発明の感放射線性樹脂組成物は高分子添加剤として [C] フッ素原子を含有する重合体を含むこともできる。[B] ベース重合体と [C] 重合体とを含む組成物を用いて、フォトレジスト膜を形成した場合、[C] 重合体の撥水性に起因して、フォトレジスト膜の表面において [C] 重合体の分布が高くなる傾向がある。即ち、[C] 重合体が、フォトレジスト膜表層に偏在する。従って、フォトレジスト膜と液浸媒体を遮断することを目的とした上層膜を別途形成する必要がなく、液浸露光法に好適に用いることができる。

[0138] [C] 重合体は、分子中にフッ素原子を含むものであれば特に限定されないが、フッ素原子を含む構造単位（以下、「構造単位 (C 1)」という）を有することが好ましい。このような構造単位 (C 1) として、具体的には、下記式 (a 1-1) ~ (a 1-3) で表されるフッ素原子を有する構造単位（以下、「構造単位 (a 1-1) ~ (a 1-3)」ともいう。）を挙げることができる。

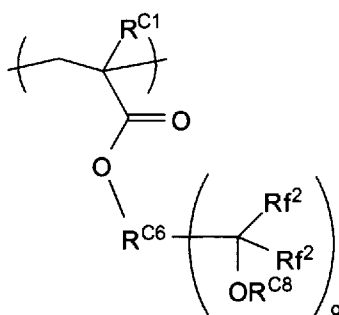
[0139] [C] 重合体が、この構造単位 (a 1-1) ~ (a 1-3) を有することで、レジスト膜中の酸発生剤や酸拡散制御剤等の液浸露光液への溶出を抑制することができる。また、[C] 重合体が上記構造単位を有することで、レジスト膜と液浸露光液との後退接触角が向上し、液浸露光液に由来する水滴がレジスト膜上に残り難くなり、液浸露光液に起因する欠陥の発生を抑制することができる。

[0140]

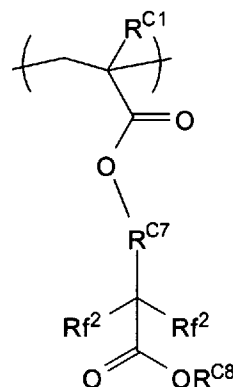
[化35]



(a1-1)



(a1-2)



(a1-3)

[0141] 上記式 (a1-1) ~ (a1-3) 中、 R^{C1} は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 R^{f1} は、炭素数 1 ~ 30 のフッ素化アルキル基である。 R^{C6} は、 $(g+1)$ 価の連結基である。 g は、1 ~ 3 の整数である。 R^{C7} は、2 価の連結基である。 R^{C8} は、水素原子、酸解離性基又はアルカリ解離性基である。 R^{f2} は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 30 のフッ素化アルキル基である。但し、全ての R^{f2} が水素原子である場合はない。

[0142] (構造単位 (a1-1))

上記式 (a1-1) における R^{f1} としては、少なくとも 1 つ以上のフッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 6 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、少なくとも 1 つ以上のフッ素原子で置換された炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基若しくはそれから誘導される基等を挙げることができる。

[0143] 上記構造単位 (a1-1) を与える好ましい単量体としては、例えば、トリフルオロメチル (メタ) アクリル酸エステル、2, 2, 2-トリフルオロエチル (メタ) アクリル酸エステル、パーフルオロエチル (メタ) アクリル酸エステル、パーフルオロ *n*-プロピル (メタ) アクリル酸エステル、パーフルオロ *i*-プロピル (メタ) アクリル酸エステル、パーフルオロ *n*-ブチル (メタ) アクリル酸エステル、パーフルオロ *i*-ブチル (メタ) アクリル酸エステル、パーフルオロ *t*-ブチル (メタ) アクリル酸エステル、2-

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

[0144] (構造単位 (a 1-2) 及び (a 1-3))

上記式 (a 1-2) 及び (a 1-3) において、 R^{C8} は、水素原子又は1価の有機基である。上記1価の有機基としては、例えば炭素数1~30の1価の炭化水素基、酸解離性基、アルカリ解離性基等を挙げることができる。

[0145] 炭素数1~30の1価の炭化水素基としては、例えば炭素数1~10の直鎖状又は分岐状の1価の炭化水素基、炭素数3~30の1価の環状炭化水素基等を挙げることができる。これらの炭化水素基の説明としては、上述の上記式(1)における R^1 の説明をそのまま適用することができるが、後述の酸解離性基やアルカリ解離性基に該当するものは除く。また、上記の炭化水素基は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、上記 R^1 が有していてもよい置換基の説明をそのまま適用することができる。

[0146] 上記酸解離性基としては、具体的には、*t*-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、(チオテトラヒドロピラニルスルファニル)メチル基、(チオテトラヒドロフラニルスルファニル)メチル基、アルコキシ置換メチル基、アルキルスルファニル置換メチル基等を挙げることができる。なお、アルコキシ置換メチル基における置換基であるアルコキシ基としては、例えば、炭素数1~4のアルコキシ基が挙げられる。また、アルキルスルファニル置換メチル基における置換基であるアルキル基としては、例えば、炭素数1~4のアルキル基が挙げられる。

[0147] 上記酸解離性基としては、式 $-C(R)_3$ で表される基を挙げることができる。なお、上記式中、3つのRとしては、上記式(2)における $R^7 \sim R^9$ の説明を適用することができる。

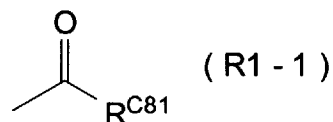
[0148] これらのうち、上記式 $-C(R)_3$ で表される基、*t*-ブトキシカルボニル基、アルコキシ置換メチル基が好ましい。特に、構造単位(a1-2)においては、*t*-ブトキシカルボニル基、アルコキシ置換メチル基が好ましい。構造単位(a1-3)においては、アルコキシ置換メチル基、 $-C(R)_3$ で表される基が好ましい。

[0149] 構造単位(a1-2)及び構造単位(a1-3)として、上述の酸解離性基を有するものを用いると、上述の[B]ベース重合体と併用することでパターン露光部における[C]重合体の溶解性を向上させることができる点で好ましい。これは、後述のレジストパターン形成方法における露光工程において、レジスト膜の露光部で発生した酸と、上記酸解離性基が反応して極性基を生じるためであると考えられる。

[0150] ここで、「アルカリ解離性基」とは、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の極性官能基中の水素原子を置換する基であって、アルカリの存在下で解離する基をいう。

[0151] このようなアルカリ解離性基としては、上記の性質を示すものであれば特に限定されないが、上記式(a1-2)においては、下記式(R1-1)で表されるものを挙げることができる。

[0152] [化36]



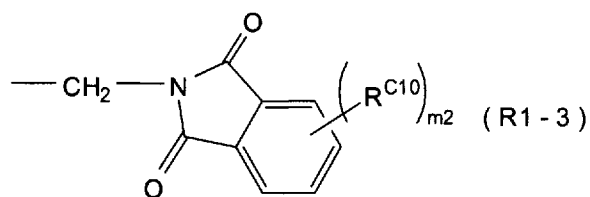
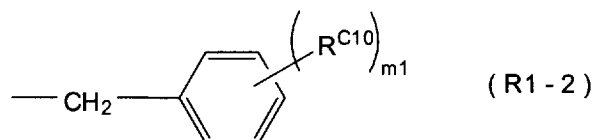
[0153] 上記式(R1-1)中、 $R^{\text{C}81}$ は少なくとも1つの水素原子がフッ素原子に置換された、炭素数1～10の炭化水素基である。 $R^{\text{C}81}$ の説明としては、前述の $R^{\text{f}1}$ の説明を適用することができる。

[0154] $R^{\text{C}81}$ としては、上記炭化水素基の水素原子の全部がフッ素原子に置換され

た直鎖状又は分岐状の炭素数 1 ～ 10 のパーフルオロアルキル基が好ましく、トリフルオロメチル基がより好ましい。

[0155] 上記式 (a 1 - 3) 中におけるアルカリ解離性基としては、下記式 (R 1 - 2) ～ (R 1 - 4) で表されるものを挙げることができる。

[0156] [化37]



[0157] 上記式 (R 1 - 2) 及び (R 1 - 3) 中、 $\text{R}^{\text{C}10}$ は、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、アルコキシル基、アシル基、又はアシロキシ基である。 m_1 は、0 ～ 5 の整数である。 m_2 は、0 ～ 4 の整数である。 m_1 及び m_2 がそれぞれ 2 以上である場合、複数存在する $\text{R}^{\text{C}10}$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。上記式 (R 1 - 4) 中、 $\text{R}^{\text{C}11}$ 及び $\text{R}^{\text{C}12}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基である。但し、 $\text{R}^{\text{C}11}$ と $\text{R}^{\text{C}12}$ とが互いに結合して、炭素数 4 ～ 20 の脂環式構造を形成してもよい。

[0158] 上記式 (R 1 - 2) 及び (R 1 - 3) 中、 $\text{R}^{\text{C}10}$ で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。これらのうち、フッ素原子が好ましい。

[0159] 上記式 (R 1 - 2) 及び (R 1 - 3) 中、 $\text{R}^{\text{C}10}$ としては、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基が好ましい。

[0160] $\text{R}^{\text{C}11}$ 及び $\text{R}^{\text{C}12}$ が互いに結合してそれぞれが結合する炭素原子とともに形成する脂環式構造としては、例えばシクロペンチル基、シクロペンチルメチ

ル基、1-(1-シクロペンチルエチル)基、1-(2-シクロペンチルエチル)基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、1-(1-シクロヘキシルエチル)基、1-(2-シクロヘキシルエチル基)、シクロヘプチル基、シクロヘプチルメチル基、1-(1-シクロヘプチルエチル)基、1-(2-シクロヘプチルエチル)基、2-ノルボルニル基等を挙げることができる。

[0161] 上記式(R 1-4)として表される基の具体例としては、メチル基、エチル基、1-プロピル基、2-プロピル基、1-ブチル基、2-ブチル基、1-ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、1-(2-メチルブチル)基、1-(3-メチルブチル)基、2-(3-メチルブチル)基、ネオペンチル基、1-ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、1-(2-メチルペンチル)基、1-(3-メチルペンチル)基、1-(4-メチルペンチル)基、2-(3-メチルペンチル)基、2-(4-メチルペンチル)基、3-(2-メチルペンチル)基等を挙げることができる。これらの中でも、メチル基、エチル基、1-プロピル基、2-プロピル基、1-ブチル基、2-ブチル基が好ましい。

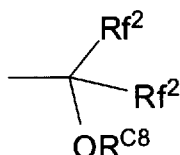
[0162] [C]重合体が、構造単位(a 1-2)又は構造単位(a 1-3)に上述のようなアルカリ解離性基を含むものを有すると、[C]重合体の現像液に対する親和性を向上させることができる点で好ましい。これは、後述するパターン形成方法の現像工程において、[C]重合体が有する上記アルカリ解離性基が現像液と反応し、極性基を生じるためであると考えられる。

[0163] 上記式(a 1-2)及び(a 1-3)において、 R^{c8} が水素原子である場合、構造単位(a 1-2)及び(a 1-3)は極性基であるヒドロキシル基やカルボキシル基を有することになる。[C]重合体が、このような構造単位を含むことにより、後述するパターン形成方法の現像工程において、[C]重合体の現像液に対する親和性を向上させることができる。

[0164] 上記式(a 1-2)中、 R^{c6} は、(g+1)価の連結基である。上記連結基としては、単結合、炭素数1~30の(g+1)価の炭化水素基等を挙げ

ることができる。また、これらの炭化水素基と硫黄原子、イミノ基、カルボニル基、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-\text{NH}-$ とを組み合わせる基を挙げることができる。 g は、1～3の整数である。 g が2又は3の場合、式(a 1-2)において、複数の $\text{R}^{\text{C}8}$ 及び $\text{R}^{\text{f}2}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、下記式で表される基は互いに独立である。

[0165] [化38]



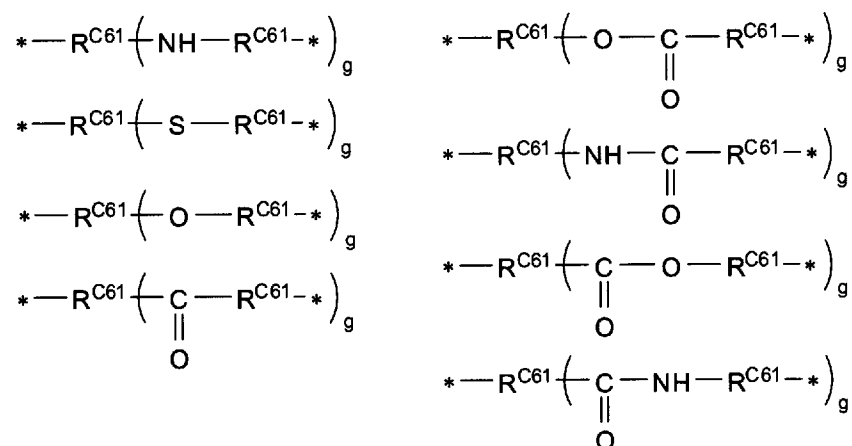
[0166] 上記 $\text{R}^{\text{C}6}$ で表される $(g+1)$ 価の炭化水素基のうち、鎖状炭化水素基としては、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン、2-メチルプロパン、ペンタン、2-メチルブタン、2, 2-ジメチルプロパン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の炭素数1～10の鎖状炭化水素から水素原子を $(g+1)$ 個取り除いた基等を挙げることができる。

[0167] 上記 $\text{R}^{\text{C}6}$ で表される $(g+1)$ 価の炭化水素基のうち、環状構造の $\text{R}^{\text{C}6}$ としては、例えばシクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、ビスシクロ[2. 2. 2]オクタン、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン、トリシクロ[3. 3. 1. 1^{3, 7}]デカン等の炭素数4～20の脂環式炭化水素から水素原子を $(g+1)$ 個取り除いた基；ベンゼン、ナフタレン等の炭素数6～30の芳香族炭化水素から水素原子を $(g+1)$ 個取り除いた構造の個取り除いた基等を挙げることができる。

[0168] 上記 $\text{R}^{\text{C}6}$ のうち、酸素原子、硫黄原子、イミノ基、カルボニル基、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-\text{NH}-$ を有する構造としては、例えば、下記式で表されるものを挙げることができる。

[0169]

[化39]



[0170] 上記式中、 R^{C61} は、それぞれ独立して、単結合、炭素数1～10の2価の鎖状炭化水素基、炭素数4～20の2価の環状炭化水素基又は炭素数6～30の2価の芳香族炭化水素基である。

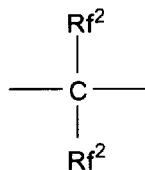
[0171] また、 R^{C6} は置換基を有していてもよい。

[0172] 上記式(a1-3)の R^{C7} で表される連結基としては、上記の R^{C6} の連結基の説明を適用することができる。なお、このとき、 g を1とする。

[0173] 上記式(a1-2)及び(a1-3)において、 R^{f2} は、水素原子、フッ素原子又は炭素数1～30のフッ素化炭化水素基である。但し、全ての R^{f2} が水素原子である場合を除く。 R^{f2} として表される炭素数1～30のフッ素化炭化水素基としては、 R^{f1} の説明をそのまま適用することができる。

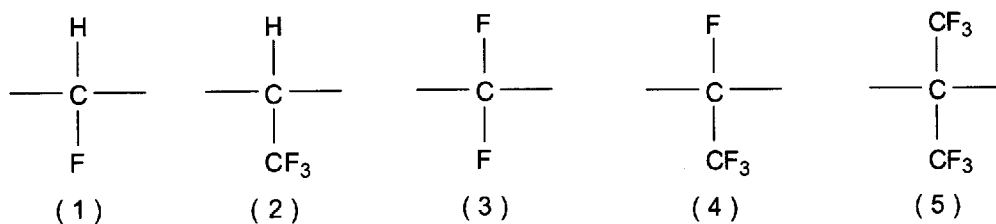
[0174] 上記式(a1-2)及び(a1-3)中、下記式で表される R^{f2} を含む部分構造としては、下記式(1)～(5)で表される構造等が挙げられる。

[0175] [化40]



[0176]

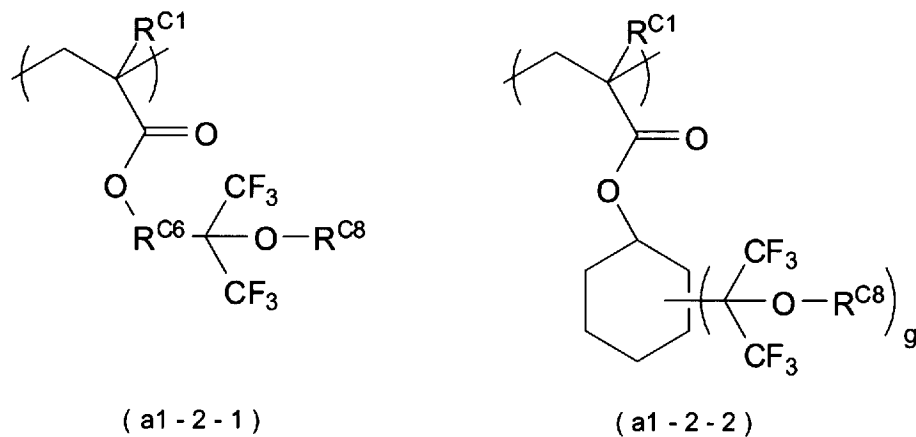
[化41]



[0177] これらのうち、上記式 (a 1-2) においては上記式 (5) で表されるものが好ましく、上記式 (a 1-3) においては上記式 (3) で表されるものが好ましい。

[0178] 構造単位 (a 1-2) の具体例としては、下記式 (a 1-2-1)、(a 1-2-2) で表される構造単位等を挙げることができる。

[0179] [化42]

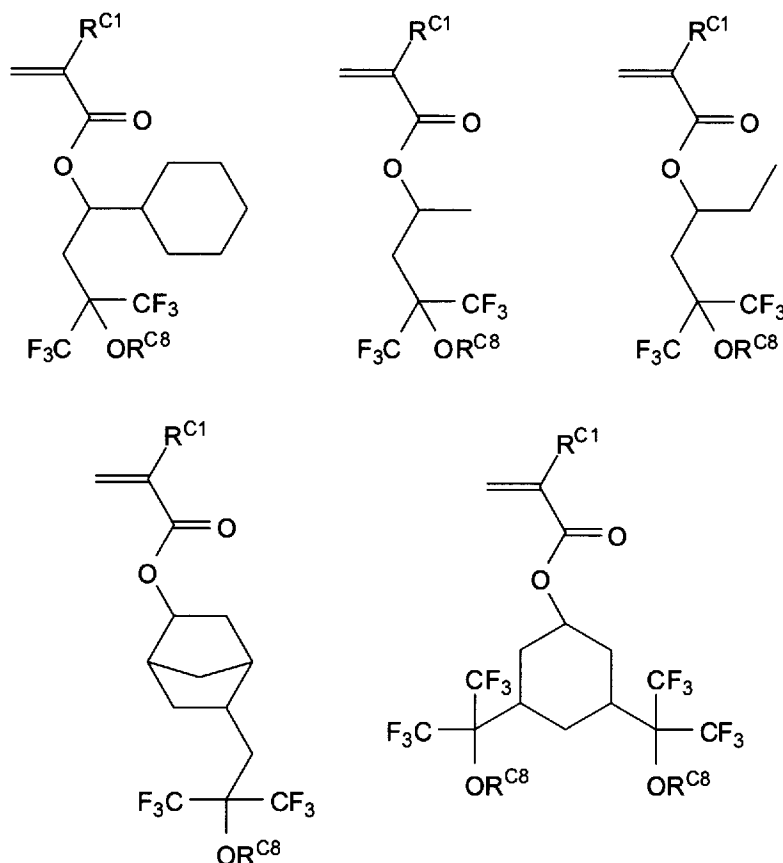


[0180] 上記式 (a 1-2-1) (a 1-2-2) 中、 R^{C1} 、 R^{C6} 、 R^{C8} 及び g は上記式 (a 2-1) と同義である。

[0181] このような構造単位を与える化合物としては、下記式で表される化合物を挙げることができる。

[0182]

[化43]



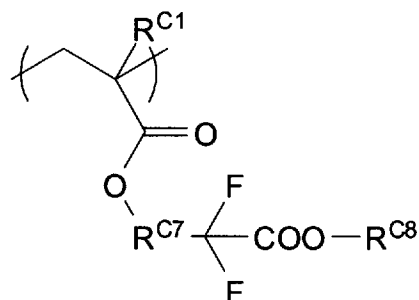
[0183] 上記式中、 R^{C1} 、及び R^{C8} は上記式（a 1－2）と同義である。

[0184] 上記式において、 R^{C8} が酸解離性基又はアルカリ解離性基である化合物は、例えば上記各式において R^{C8} が水素原子である化合物を原料として合成することができる。例として R^{C8} が上記式（R 1－1）で表される化合物について示すと、上記各式において R^{C8} が水素原子である化合物を従来公知の方法によりフルオロアシル化することで合成することができる。例えば、1）酸の存在下、アルコールとフルオロカルボン酸を縮合させてエステル化する、2）塩基の存在下、アルコールとフルオロカルボン酸ハロゲン化物を縮合させてエステル化する等の方法を挙げることができる。

[0185] 構造単位（a 1－3）の具体例としては、下記式で表される構造単位を挙げることができる。

[0186]

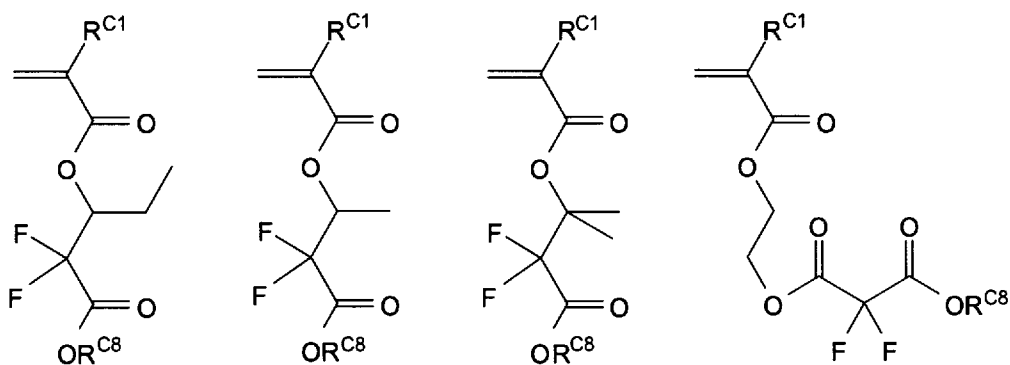
[化44]



[0187] 上記式 (a 1-3-1) 中、 R^{C1} 、 R^{C7} 及び R^{C8} は上記式 (a 1-3) と同義である。

[0188] このような構造単位を与える化合物としては、下記式で表される化合物を挙げることができる。

[0189] [化45]

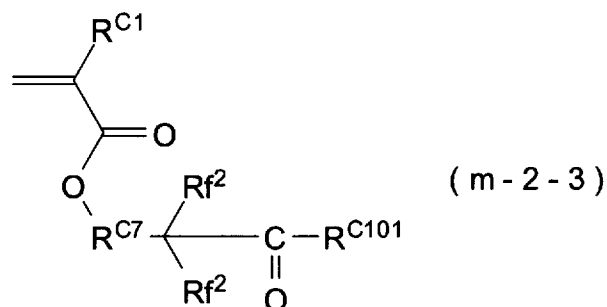


[0190] 上記式 (a 1-3-1) 中、 R^{C1} 及び R^{C8} は上記式 (a 1-3) と同義である。

[0191] 上記式において、 R^{C8} が酸解離性基又はアルカリ解離性基である化合物は、例えば上記各式において R^{C8} が水素原子である化合物やその誘導体を原料として合成することができる。例として R^{C8} が上記式 (R 1-4) で表される化合物について示すと、これらの化合物は、例えば、下記式 (m-2-3) で表される化合物と、下記式 (m-2-4-3) で表される化合物とを反応させることによって得ることができる。

[0192]

[化46]



[0193] 上記式 (m-2-3) 中、 $\text{R}^{\text{C}1}$ 、 $\text{R}^{\text{C}7}$ 及び Rf^2 は、上記式 (a1-3) と同義である。 $\text{R}^{\text{C}101}$ は、水酸基又はハロゲン原子である。

[0194] [化47]



[0195] 上記式 (m-2-4-3) 中、 $\text{R}^{\text{C}11}$ 及び $\text{R}^{\text{C}12}$ は、上記式 (R1-4) と同義である。

[0196] [C] 重合体は、上記構造単位 (a1-1) ~ (a1-3) を1種のみ有していてもよいし、2種以上有していてもよいが、構造単位 (a1-1) ~ (a1-3) のうち、少なくとも2種有することが好ましく、構造単位 (a1-2) と構造単位 (a1-3) との組合せが特に好ましい。

[0197] 上記 [C] 重合体は、上記構造単位 (a1-1) ~ (a1-3) 以外にも、他の酸解離性基を有する構造単位 (以下、「構造単位 (C2)」ともいう。)、他のアルカリ可溶性基を有する構造単位 (C3) (以下、「構造単位 (C3)」という。)、又はラクトン骨格を有する構造単位 (C4) (以下、「構造単位 (C4)」という。) を、さらに含んでもよい。

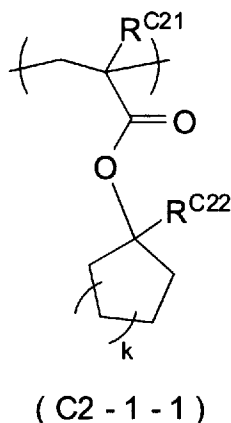
[0198] [構造単位 (C2)]

[C] 重合体として、上記構造単位 (C2) を有するものを用いた場合、上記 [B1] 酸解離性基含有重合体と併用することにより、特にポジ型の感放射線性樹脂組成物として好ましい。この場合、フォトレジスト膜の前進

接触角と後退接触角との差を小さくすることができ、露光時のスキャン速度向上に対応することができる。

[0199] 構造単位 (C 2) としては、下記式 (C 2 - 1 - 1) で表される構造単位が好ましい。

[0200] [化48]



[0201] 上記式 (C 2 - 1 - 1) 中、 R^{C21} は、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基である。 R^{C22} は、炭素数 1 ～ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。 k は、1 ～ 4 の整数である。

[0202] 上記式 (C 2 - 1 - 1) 中、 R^{C22} で表される炭素数 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 -ブチル基等が挙げられる。

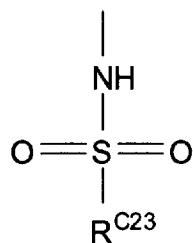
[0203] [C] 重合体は、構造単位 (C 2) を 1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ有していてもよい。[C] 重合体は、構造単位 (C 1) 及び (C 2) 以外にも、構造単位 (C 3)、又は構造単位 (C 4) を、さらに有するものを用いてもよい。この場合、現像液に対する溶解性を向上させることができる。

[0204] [構造単位 (C 3)]

構造単位 (C 3) におけるアルカリ可溶性基は、現像液に対する溶解性向上の観点から、 pK_a が 4 ～ 11 の水素原子を有する官能基であることが好

ましい。このような官能基として、具体的には、下記式 (C 3 a)、式 (C 3 b) で表される官能基等を挙げることができる。

[0205] [化49]



(C3a)



(C3b)

[0206] 上記式 (C 3 a) 中、 $\text{R}^{\text{C}23}$ は、フッ素原子で置換された炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基である。

[0207] 上記式 (C 3 a) 中、 $\text{R}^{\text{C}23}$ で表されるフッ素原子で置換された炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基としては、炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基における 1 又は 2 以上の水素原子がフッ素原子に置換されたものであれば特に限定されないが、トリフルオロメチル基等が好ましい。

[0208] 構造単位 (C 3) の主鎖骨格は、特に限定されるものではないが、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、又は α -トリフルオロアクリル酸エステル等の骨格であることが好ましい。

[0209] 構造単位 (C 3) としては、例えば、下記式 (C 3 a-1)、(C 3 b-1) で表される化合物に由来する構造単位等が挙げられる。

[0210]

である。構造単位（C 2）の含有割合がこの範囲内である場合には、前進接触角と後退接触角との差を小さくするという観点から特に有効である。構造単位（C 3）の含有割合は、通常50モル%以下であり、好ましくは5～30モル%であり、より好ましくは5～20モル%である。構造単位（C 4）の含有割合は、通常50モル%以下であり、好ましくは5～30モル%であり、より好ましくは5～20モル%である。

[0216] [C] 重合体は、例えば、所定の各構造単位に対応する重合性不飽和単量体を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより製造することができる。

[0217] [C] 重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）法によるポリスチレン換算の重量平均分子量（以下、「 M_w 」という）は、1,000～50,000であることが好ましく、より好ましくは1,000～40,000、さらに好ましくは1,000～30,000である。この M_w が1,000未満である場合、十分な後退接触角を有するフォトレジスト膜を得ることができないおそれがある。一方、50,000を超える場合、フォトレジスト膜の現像性が低下するおそれがある。また、[C] 重合体の M_w とGPC法によるポリスチレン換算の数平均分子量（以下、「 M_n 」という）との比（ M_w/M_n ）は、1～5であることが好ましく、1～4であることがより好ましい。

[0218] [C] 重合体は、ハロゲン、金属等の不純物の含有量が少ないほど好ましい。このような不純物の含有量が少ないと、フォトレジスト膜の感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等を更に向上させることができる。

[0219] [C] 重合体の含有量は、[B] ベース重合体100質量部に対して、0.1～20質量部であることが好ましく、1～10質量部であることがより好ましく、1～7.5質量部であることがさらに好ましい。0.1質量部未満であると、[C] 重合体を含有させる効果が十分ではない場合がある。一

方、20質量部超であると、レジスト表面の撥水性が高くなりすぎて現像不良が起こる場合がある。

[0220] [C] 重合体におけるフッ素原子含有割合は、[C] 重合体全体を100質量%とした際に、通常5質量%以上であり、好ましくは5～50質量%、より好ましくは5～40質量%である。なお、このフッ素原子含有割合は¹³C-NMRにより測定することができる。[C] 重合体におけるフッ素原子含有割合が上記範囲内であると、[C] 重合体及び上述の[B] 重合体を含む感放射線性樹脂組成物によって形成されたフォトレジスト膜表面の撥水性を高めることができ、液浸露光時に上層膜を別途形成する必要がない。

[0221] < [C] 重合体の合成方法 >

[C] 重合体は、例えば、所定の各構造単位に対応する重合性不飽和単量体を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより製造することができる。なお、合成方法の詳細については、[B] ベース重合体の合成方法の説明を適用できる。

[0222] [酸拡散制御剤]

本発明の感放射線性樹脂組成物には、露光により感放射線性酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を配合することにより、感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性を向上させることができる。また、解像度をさらに向上させ、また露光から現像処理までの引き置き時間（PED）の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができる。これらの結果、プロセス安定性に極めて優れた感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

[0223] このような酸拡散制御剤としては、WO2009/051088の[0176]～[0187]段落に記載の含窒素有機化合物等を挙げることができる。上記含窒素有機化合物としては、例えば同一分子内に窒素原子を1個有

するアミノ化合物、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物、同一分子内に窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環式化合物、酸解離性基を有する含窒素有機化合物等が挙げられる。

[0224] 上記アミノ化合物としては、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*-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；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*-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デシルアミン等のトリアルキルアミン類；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；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、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類等を挙げることができる。

[0225] 上記ジアミノ化合物としては、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、*N,N,N'*, *N'*-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、*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、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)

プロパン、1, 4-ビス〔1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル〕ベンゼン、1, 3-ビス〔1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル〕ベンゼン等を挙げることができる。ポリアミノ化合物としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、N-(2-ジメチルアミノエチル)アクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

[0226] 上記アミド基含有化合物としては、例えば、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-メチルピロリドン等を挙げることができる。

[0227] 上記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を挙げることができる。

[0228] 上記含窒素複素環式化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニルベンズ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、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、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、1-ピペリジンエタノール、2-ピペリジンエタノール、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン等を挙げることができる。

[0229] 上記酸解離性基を有する含窒素有機化合物としては、例えば、N-(t-ブトキシカルボニル)ピペリジン、N-(t-ブトキシカルボニル)イミダ

ゾール、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-フェニルベンズイミダゾール、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)ジエタノールアミン、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)ジフェニルアミン、*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-1-ピペリジんカルボキシレート等を挙げることができる。

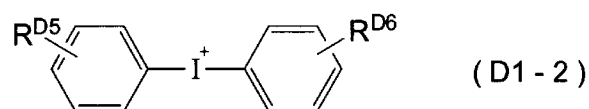
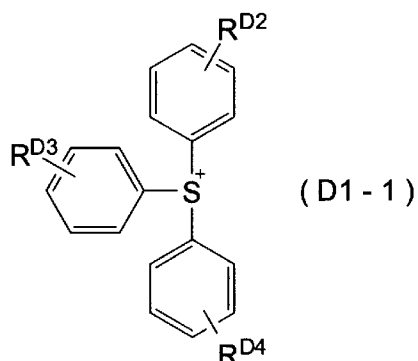
[0230] これらの含窒素有機化合物のうち、上記アミノ化合物、ジアミノ化合物、含窒素複素環式化合物、酸解離性基を有する含窒素有機化合物が好ましい。

[0231] また、酸拡散制御剤としては、下記式(D1-0)で表される化合物を用いることもできる。

[0232] $X^+Z^- \cdots$ (D1-0)

[0233] 上記式(D1-0)中、 X^+ は、下記式(D1-1)又は(D1-2)で表されるカチオンである。 Z^- は、 OH^- 、 $R^{D1}-COO^-$ で表されるアニオン、又は、 $R^{D1}-SO_3^-$ で表されるアニオンである。 R^{D1} は、置換されていてもよいアルキル基、脂環式炭化水素基又はアリール基である。

[0234] [化51]



[0235] 上記式(D1-1)中、 $R^{D2} \sim R^{D4}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、又はハロゲン原子である。

上記式(D1-2)中、 R^{D5} 及び R^{D6} は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、又はハロゲン原子である。

- [0236] 上記化合物は、露光により分解して酸拡散制御性を失う酸拡散制御剤（以下、「光分解性酸拡散制御剤」ともいう。）として用いられるものである。この化合物を含有することによって、露光部では酸が拡散し、未露光部では酸の拡散が制御されることにより露光部と未露光部のコントラストに優れるため、特に本発明の感放射線性樹脂組成物のLWR、MEEFの改善に有効である。
- [0237] 上記 $R^{D2} \sim R^{D4}$ としては、上記化合物の、現像液に対する溶解性を低下させる効果があるため、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子であることが好ましい。また、上記 R^{D5} 及び R^{D6} としては、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子であることが好ましい。
- [0238] 上記 R^{D1} で表される置換されていてもよいアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1～4のヒドロキシアルキル基；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 -ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2～5のシアノアルキル基等の置換基を一種以上有する基等を挙げることができる。これらの中でも、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基が好ましい。
- [0239] 上記 R^{D1} で表される置換されていてもよい脂環式炭化水素基としては、例えば、ヒドロキシシクロペンタン、ヒドロキシシクロヘキサン、シクロヘキサノン等のシクロアルカン骨格；1, 7, 7-トリメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-オン（カンファー）等の有橋脂環骨格等の脂環式炭化水素由来の1価の基等を挙げることができる。これらの中でも、1, 7, 7-トリメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-オン由来の基が好まし

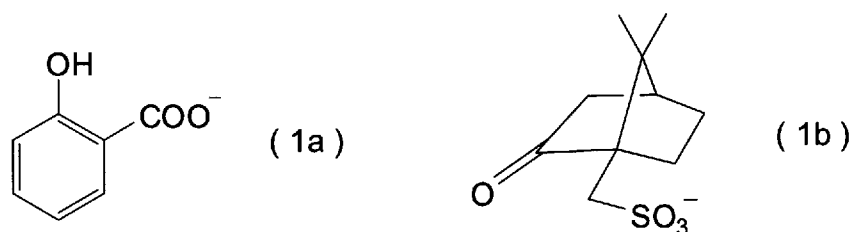
い。

[0240] 上記 R^{D1} で表される置換されていてもよいアリール基としては、例えば、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルシクロヘキシル基などを挙げることができ、これらの化合物を、ヒドロキシル基、シアノ基等で置換したものなどを挙げることができる。これらの中でも、フェニル基、ベンジル基、フェニルシクロヘキシル基が好ましい。

[0241] 上記 R^{D1} としては、上記化合物の現像液に対する溶解性を低下させる効果があるため、脂環式炭化水素基又はアリール基であることが好ましい。

[0242] なお、上記式 (D 1-0) 中の Z^- としては、下記式 (1 a) で表されるアニオン又は下記式 (1 b) で表されるアニオンであることが好ましい。

[0243] [化52]



[0244] 上記光分解性酸拡散制御剤は、上記式 (D 1-0) で表されるものであり、具体的には、上記条件を満たすスルホニウム塩化合物又はヨードニウム塩化合物である。

[0245] 上記スルホニウム塩化合物としては、例えば、トリフェニルスルホニウムヒドロオキシド、トリフェニルスルホニウムアセテート、トリフェニルスルホニウムサリチレート、ジフェニルー4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヒドロオキシド、ジフェニルー4-ヒドロキシフェニルスルホニウムアセテート、ジフェニルー4-ヒドロキシフェニルスルホニウムサリチレート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート等を挙げることができる。なお、これらのスルホニウム塩化合物は、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0246] また、上記ヨードニウム塩化合物としては、例えば、ビス(4-tert-ブチ

ルフェニル) ヨードニウムハイドロオキシド、ビス(4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムアセテート、ビス(4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムハイドロオキシド、ビス(4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムアセテート、ビス(4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムサリチレート、4-tert-ブチルフェニル-4-ヒドロキシフェニルヨードニウムハイドロオキシド、4-tert-ブチルフェニル-4-ヒドロキシフェニルヨードニウムアセテート、4-tert-ブチルフェニル-4-ヒドロキシフェニルヨードニウムサリチレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート等を挙げることができる。なお、これらのヨードニウム塩化合物は、一種単独で又は二種以上を組み合わせる用いることができる。

上記酸拡散制御剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0247] 酸拡散制御剤の配合量は、上記[B] ベース重合体100質量部に対して、好ましくは15質量部以下、より好ましくは0.001~10質量部、さらに好ましくは0.005~5質量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量を0.001質量部以上とすることにより、プロセス条件によるパターン形状や寸法忠実度の低下を抑制でき、また15質量部以下とすることにより、レジストとしての感度やアルカリ現像性をさらに向上させることができる。

[0248] 当該感放射線性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の任意成分として、溶解制御剤、界面活性剤、増感剤、ラクトン化合物等を含有してもよい。

[0249] (溶解制御剤)

本発明の感放射線性樹脂組成物には、酸の作用により、アルカリ現像液に対する溶解性が高くなる性質を有する溶解制御剤を配合することもできる。

[0250] (界面活性剤)

本発明の感放射線性樹脂組成物には、感放射線性樹脂組成物の塗布性、ス

トリエーション、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することもできる。

[0251] (増感剤)

本発明の感放射線性樹脂組成物には、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを感放射線性酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を有し、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させることができる増感剤を配合することもできる。

[0252] (ラクトン化合物)

ラクトン化合物は、液浸露光においてレジスト膜表面に撥水性を発現させる作用を示す〔C〕重合体を、効率的にレジスト膜表面に偏析させる効果を有するものである。そのため、〔C〕重合体を用いる際にこのラクトン化合物を含有させることで、〔C〕重合体の添加量を少なくすることができる。その結果、レジストの基本特性を損なうことなく、レジスト膜から液浸液への成分の溶出を抑制することができる。また、高速スキャンにより液浸露光を行っても液滴を残すことがなく、ウォーターマーク欠陥等の液浸露光由来の欠陥を抑制することができる。

[0253] 上記ラクトン化合物としては、例えば、ガンマーブチロラクトン、バレロラクトン、メバロニックラクトン、ノルボルナンラクトン等を挙げることができる。

[0254] 本発明における感放射線性樹脂組成物には、上記ラクトン化合物が１種類のみ含有されていてもよいし、２種以上含有されていてもよい。

[0255] 本発明の感放射線性樹脂組成物において、上記ラクトン化合物の含有量は、上記〔B〕ベース重合体１００質量部に対し、通常３０～２００質量部であり、好ましくは５０～１５０質量部である。このラクトン化合物の含有割合が過小である場合、少量の〔C〕重合体添加においてレジスト膜表面の撥水性を十分に得ることができない。一方、この含有量が過剰の場合、レジストの基本性能及び現像後のパターン形状が著しく劣化するおそれがある。

[0256] さらに、本発明の感放射線性樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない

範囲で、必要に応じて、上記以外の添加剤、例えば、染料、顔料、接着助剤、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を配合することもできる。この場合、染料や顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、また接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。

[0257] <感放射線性樹脂組成物の調製>

本発明の感放射線性樹脂組成物は、通常、使用時に各成分を溶媒に溶解して均一溶液とし、その後必要に応じて、例えば孔径0.2 μm 程度のフィルター等でろ過することにより調製される。

[0258] 上記溶媒としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、（ハロゲン化）炭化水素類等を挙げることができ、より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、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、非環式もしくは環式のケトン類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、アルコキシ酢酸エステル類、アセト酢酸エステル類、プロピオン酸エステル類、乳酸エステル類、ピルビン酸エステル類、N，N-ジアルキルホルムアミド類、N，N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、（ハロゲン化）脂肪族炭化水素類、（ハロゲン化）芳香族炭化水素類等を挙げることができる。

[0259] 上記溶媒の具体例としては、例えば、WO 2009/051088 [0202] 段落に記載のものを挙げることができる。

[0260] これらの溶媒のうち、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、非環式若しくは環式のケトン類、乳酸エステル類、3-アルコキシプロピオン酸エステル類等が、塗布時に良好な膜面内均一性を確保すること

ができる点で好ましい。上記溶媒は、単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

[0261] また必要に応じて、上記溶媒と共に、他の溶媒、例えば、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、１-オクタノール、１-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤等を使用することができる。

[0262] 上記他の溶媒は、単独で又は２種以上を混合して使用することができる。他の溶媒の使用割合は、全溶媒に対して、通常、５０質量％以下であり、好ましくは３０質量％以下である。

[0263] 溶媒の合計使用量は、感放射線性樹脂組成物溶液の全固形分濃度が、通常、５～５０質量％、好ましくは１０～５０質量％、より好ましくは１０～４０質量％、さらに好ましくは１０～３０質量％、特に好ましくは１０～２５質量％となる量である。溶液の全固形分濃度をこの範囲とすることにより、塗布時に良好な均一性を確保することができる。

[0264] <レジストパターンの形成>

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、上記のようにして調製された感放射線性樹脂組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、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、レジスト膜を形成する。その後、場合により予め加熱処理（以下、「ＰＢ」ともいう。）を行ったのち、所定のマスクパターンを介して、上記レジスト膜に露光する。

[0265] 露光の際に使用することができる放射線としては、使用される感放射線性酸発生剤の種類に応じて、水銀灯の輝線スペクトル（波長２５４ｎｍ）、Ｋ

r Fエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F2エキシマレーザー（波長157nm）、EUV（波長13nm等）等の遠紫外線や、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を挙げることができ、好ましくは遠紫外線及び荷電粒子線であり、より好ましくはKrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F2エキシマレーザー（波長157nm）及び電子線である。また、レジスト膜上に液浸露光液を配置し、上記液浸露光液を介して上記レジスト膜に露光する液浸露光することもできる。

[0266] 放射線量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて適宜選定される。また、レジストパターンの形成に際しては、露光後に加熱処理（以下、「PEB」ともいう。）を行うことが、レジストの見掛けの感度を向上させる点で好ましい。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常30～200℃、好ましくは50～150℃である。

[0267] その後、露光されたレジスト膜をアルカリ現像液で現像することにより、所定のポジ型又はネガ型のレジストパターンを形成する。

[0268] 上記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、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1種以上を溶解したアルカリ性水溶液が使用され、特に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。

[0269] 上記アルカリ性水溶液の濃度は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは1～10質量%、さらに好ましくは2～5質量%である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度を10質量%以下とすることにより、非露光部（ポジ型の場合）又は露光部（ネガ型の場合）のアルカリ現像液への溶解を抑制することができる。

[0270] 上記アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することが好ましく、それによりレジスト膜に対するアルカリ現像液の濡れ性を高めることができる。なお、上記アルカリ性水溶液からなる現像液で現像した後は、一般に、水で洗浄して乾燥する。

[0271] <感放射線性酸発生剤>

本発明の感放射線性酸発生剤は、上述した〔A〕化合物を有することを特徴とする。本発明の感放射線性酸発生剤は、本発明の感放射線性樹脂組成物に好適に用いられる。

実施例

[0272] 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「%」は、特に断らない限りモル基準である。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。

[0273] [評価条件]：

実施例及び比較例の環放射線性樹脂組成物を用い、下記に記載のパターン形成方法（P-1）又は（P-2）を用いてポジ型レジストパターンを形成し、各評価を行った。

[0274] [パターン形成方法（P-1）]

下層反射防止膜（「ARC 66」、日産化学社製）を形成した12インチシリコンウェハ上に、各感放射線性樹脂組成物によって、膜厚75nmの被膜を形成し、表1に示す温度で60秒間プレバーク（PB）を行った。次に、この被膜を、ArFエキシマレーザー液浸露光装置（「NSR S610C」、NIKON社製）を用い、NA=1.3、ratio=0.800、Annularの条件により、マスクパターンを介して露光した。露光後、95℃で60秒間ポストバーク（PEB）を行った。その後、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。

[0275] [パターン形成方法（P-2）]

下層反射防止膜（「ARC 66」、日産化学社製）を形成した12インチシリコンウェハ上に、各感放射線性樹脂組成物によって、膜厚75 nmの被膜を形成し、表1に示す温度で60秒間PBを行った。次に、形成した被膜上に、WO2008/047678実施例1に記載の上層膜形成用組成物をスピコートし、PB（90℃、60秒）を行うことにより膜厚90 nmの被膜を形成した。この被膜を、ArFエキシマレーザー液浸露光装置（「NSR S610C」、NIKON社製）を用い、NA=1.3、ratio=0.800、Annularの条件により、マスクパターンを介して露光した。露光後、表1に示す温度で60秒間PEBを行った。その後、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。

[0276] [MEEF]

上記パターン形成条件にてターゲットサイズが50 nm 1L/1Sのマスクパターンを介して露光することによって線幅が50 nmのラインアンドスペース（LS）パターンが形成される露光量を最適露光量とした。次いで、最適露光量にてライン幅のターゲットサイズを46 nm、48 nm、50 nm、52 nm、54 nmのとするマスクパターンをそれぞれ用い、ピッチ100 nmのLSパターンを形成し、レジスト膜に形成されたライン幅を日立製測長SEM：CG4000にて測定した。このとき、ターゲットサイズ（nm）を横軸に、各マスクパターンを用いてレジスト膜に形成されたライン幅（nm）を縦軸にプロットしたときの直線の傾きをMEEFとして算出した。

[0277] [LWR]

上記パターン形成条件にてターゲットサイズが50 nm 1L/1.8Sのマスクパターンを介して露光することによって線幅が50 nmのレジストパターンが形成される露光量を最適露光量とした。最適露光量にて得られた50 nm 1L/1.8Sパターンの観測において、日立製測長SEM：CG4000にてパターン上部から観察する際、線幅を任意のポイントで10点観

測し、その測定ばらつきを3シグマで表現した値をLWRとした。LWRの値が低い程、パターンの直線性が優れていることを示す。

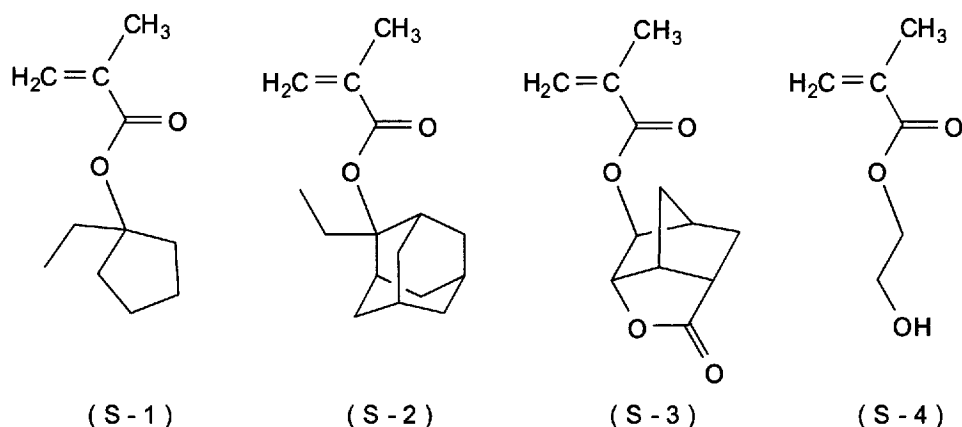
[0278] [最小倒壊寸法]

上記パターン形成条件にてターゲットサイズが50nm1L/1.8Sのマスクパターンを介して1mJずつ露光量を変化させながら露光した。ラインの倒れが発生した露光量よりも1mJ小さい露光量にて形成されたパターンのライン幅を測長SEM（日立製作所社製、型番「CG4000」）により測定し、最小倒壊寸法とした。なお、この値が小さいほどパターンの倒れに対する耐性が高いことを示す。

[0279] [合成例1]

下記化合物（S-1）31.63g（35モル%）、下記化合物（S-3）49.60g（45モル%）、下記化合物（S-4）6.45g（10モル%）を、2-ブタノン200gに溶解し、さらに2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）8.14gを投入した単量体溶液を準備した。下記化合物（S-2）12.32g（10モル%）、100gの2-ブタノンを投入した1000mlの三口フラスコを30分窒素パージし、窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、4000gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別された白色粉末を400gのメタノールに分散させてスラリー状にして洗浄した後にろ別する操作を2回行い、その後、50℃にて17時間真空乾燥し、白色粉末の共重合体（樹脂（B-1））を得た。この共重合体はMwが4300、Mw/Mn=1.30であり、¹³C-NMR分析の結果、化合物（S-1）、化合物（S-2）、化合物（S-3）、化合物（S-4）で表される各構造単位の含有率が35.6:8.9:46.2:9.3（モル%）の共重合体であった。この共重合体を重合体（B-1）とする。

[0280] [化53]

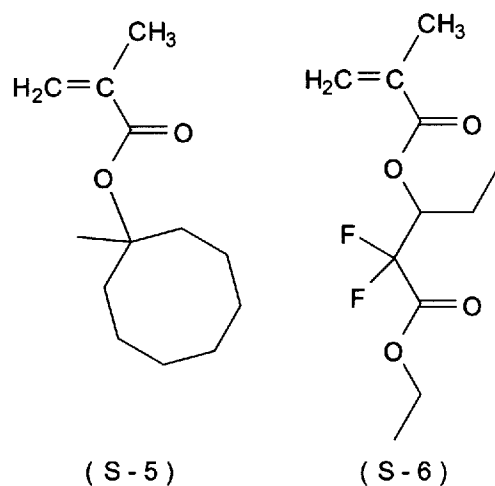


[0281] [合成例 2]

下記化合物 (S-5) 37.41 g (40モル%)、下記化合物 (S-6) 62.59 g (60モル%) を 2-ブタノン 100 g に溶解し、さらに 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオニトリル) 4.79 g を投入した単量体溶液を準備した。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、窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 80℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 6 時間実施した。重合終了後、重合溶液から 2-ブタノンを 150 g 減圧除去した。30℃ 以下に冷却後、メタノール 900 g と超純水 100 g の混合溶媒へ投入して析出した白色粉末をろ別した。ろ別された白色粉末を 100 g のメタノールに分散させスラリー状にして洗浄し、その後再びろ別する操作を 2 回行った。得られた白色粉末を 50℃ にて 17 時間真空乾燥し共重合体を得た (78 g、収率 78%)。この共重合体は M_w が 6920、 $M_w/M_n = 1.592$ であり、 ^{13}C -NMR 分析の結果、化合物 (S-5)、化合物 (S-6) で表される各構造単位の含有率が 40.8 : 59.2 (モル%) の共重合体であった。フッ素含有量は 9.6 質量% であった。この共重合体を重合体 (C-1) とする。

[0282]

[化54]



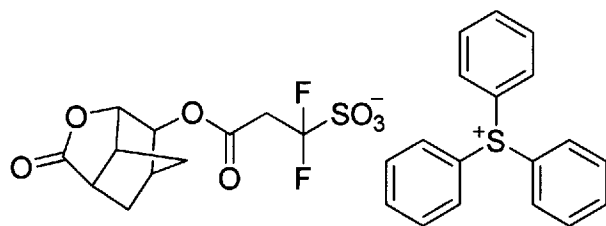
[0283] <感放射線性樹脂組成物の調製>

各実施例及び比較例に用いた感放射線性樹脂組成物の〔B〕ベース重合体及び〔C〕重合体以外の成分は以下の通りであり、一部を化学式と共に示す。

[0284] 酸発生剤（〔A〕化合物）

（A－1）：下記式で表される化合物

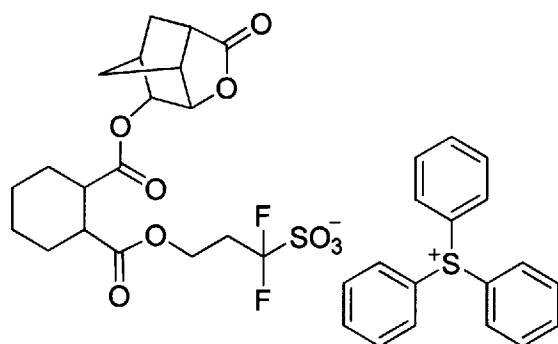
[0285] [化55]



（A－2）：下記式で表される化合物

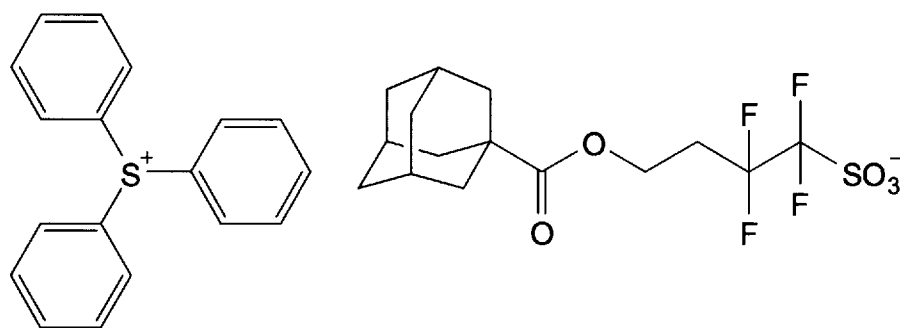
[0286]

[化56]



[0287] (A-3) : トリフェニルスルホニウム 4- (1-アダマンタンカルボニルオキシ) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロブタンスルホナート (下記式で表される化合物)

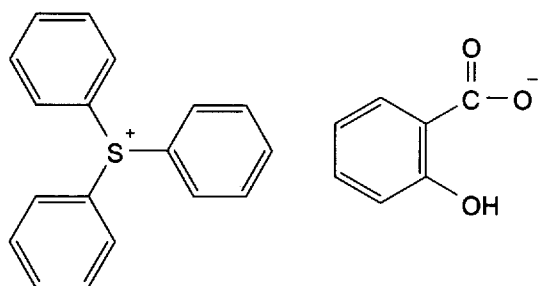
[0288] [化57]



[0289] 酸拡散制御剤 (D)

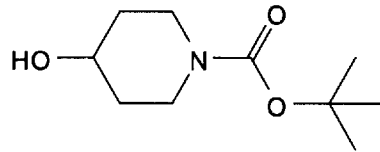
(D-1) トリフェニルスルホニウム 2-ヒドロキシ安息香酸 (下記式で表される化合物)

[0290] [化58]



[0291] (D-2) tert-ブチル-4-ヒドロキシ-1-ピペリジンカルボキシレート (下記式で表される化合物)

[0292] [化59]



[0293] 溶媒 (E)

(E-1) プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

(E-2) シクロヘキサノン

[0294] ラクトン化合物

(G-1) γ -ブチロラクトン

[0295] [実施例 1]

[B] ベース重合体として重合体 (B-1) 100 質量部、酸発生剤 ([A] 化合物) として酸発生剤 (A-1) 13 質量部、酸拡散制御剤 (D) として (D-1) 13 質量部、[C] 重合体として重合体 (C-1) 3 質量部、溶媒 (E) として (E-1) 1980 質量部及び (E-2) 848 質量部、(G-1) 200 質量部を添加し、各成分を混合して均一溶液とした。その後、孔径 200 nm のメンブランフィルターを用いてろ過することにより、ポジ型感光放射線性組成物を調製した (総固形分濃度約 4%)。得られた組成物について上記パターン形成方法 (P-2) を用いてパターンを形成し、上記評価条件にて MEEF、LWR 及び最小倒壊寸法を評価した。結果を表 1 に併せて示す。

[0296] [実施例 2~6、及び比較例 1~4]

表 1 に示した組成としたこと以外は実施例 1 と同様にしてポジ型感光放射線性樹脂組成物を調整した。各評価結果を併せて表 1 に示す。なお、実施例 2、3、比較例 1 及び 2 については評価条件として実施例 1 と同様に上記パターン形成方法 (P-2) を用い、実施例 4、5、6、比較例 3 及び 4 につい

ては評価条件として上記パターン形成方法（P－1）を用いた。なお、表1中の「－」は、該当する成分を使用しなかったことを示す。

[0297] [表1]

	[A]成分		[B]ベース重合体		[C]重合体		[D]酸拡散制御剤		ラクトン化合物 G-1	PB (°C)	PEB (°C)	評価結果		
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部				MEEF	LWR (nm)	最小倒壊寸法 (nm)
実施例1	A-1	13	B-1	14	C-1	3	D-1	13	200	120	85	3.0	4.1	30
実施例2	A-1	12	B-1	14	C-1	3	D-2	16	200	110	90	3.2	4.1	30
実施例3	A-2	13	B-1	14	C-1	3	D-1	13	200	100	110	2.9	3.8	29
実施例4	A-1	13	B-1	14	C-1	-	D-1	13	-	120	85	2.9	4.0	28
実施例5	A-1	12	B-1	14	C-1	-	D-2	16	-	110	90	3.0	4.4	28
実施例6	A-2	13	B-1	14	C-1	-	D-1	13	-	100	110	2.9	4.1	29
比較例1	A-3	13	B-1	14	C-1	3	D-1	13	200	120	85	3.5	5.4	39
比較例2	A-3	12	B-1	14	C-1	3	D-2	16	200	110	90	3.7	6.0	39
比較例3	A-3	13	B-1	14	C-1	-	D-1	13	-	120	85	3.4	5.5	39
比較例4	A-3	12	B-1	14	C-1	-	D-2	16	-	110	90	3.6	6.0	38

[0298] 表1に示すように、本発明の感放射線性樹脂組成物を用いることにより、LWR及び最小倒壊寸法が改善され、MEEFとのバランスも良好なパター

ンを形成することができた。

産業上の利用可能性

[0299] 本発明の感放射線性樹脂組成物は、K r Fエキシマレーザー、A r Fエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー及びE U Vに代表される遠紫外線や電子線等の活性放射線に対する透明性及び感度に優れると共に、現像後のパターン倒れに対する耐性、L W R、M E E Fのバランスも良好である。また本発明の感放射線性酸発生剤は、感放射線性樹脂組成物に用いることにより、現像後のパターン倒れに対する耐性、L W R、M E E Fのバランスを向上させることができる。

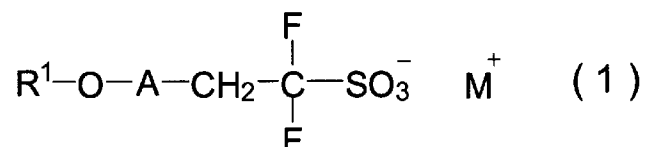
請求の範囲

[請求項1] [A] 下記式（１）で表される化合物と、

[B] ベース重合体と

を含む感放射線性樹脂組成物。

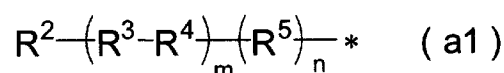
[化1]



（式（１）中、Aは、 --CO-- 又は $\text{--CH}_2\text{--}$ である。R¹は、炭素数１～３０の炭化水素基、環員数３～３０の複素環基、又は --CO-- 、 --COO-- 、 --OCO-- 、 --O--CO--O-- 、 --NHCO-- 、 --CONH-- 、 --NH--CO--O-- 、 --O--CO--NH-- 、 --NH-- 、 --S-- 、 --SO-- 、 $\text{--SO}_2\text{--}$ 及び $\text{--SO}_2\text{--O--}$ からなる群より選択される少なくとも１種の基と炭素数１～３０の炭化水素基及び環員数３～３０の複素環基からなる群より選択される少なくとも１種の基とを組み合わせる基である。但し、上記炭化水素基及び複素環基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。M⁺は、１価のカチオンである。）

[請求項2] 上記式（１）におけるR¹が、下記式（a１）で表される請求項１に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化2]



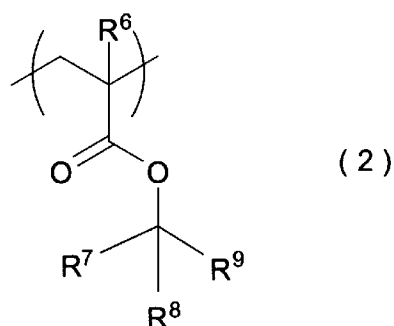
（式（a１）中、R²は、炭素数１～３０の鎖状炭化水素基、炭素数３～３０の脂環式炭化水素基又は環員数３～３０の複素環基である。R³及びR⁵は、それぞれ独立して、 --CO-- 、 --COO-- 、 --OCO-- 、 --O--CO--O-- 、 --NHCO-- 、 --CONH-- 、 --NH--C

O—O—、—O—CO—NH—、—NH—、—S—、—SO—、—SO₂—及び—SO₂—O—からなる群より選択される少なくとも1種の基である。R⁴は、炭素数1～30の炭化水素基である。mは、0～2の整数である。nは、0又は1である。但し、上記R²の鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び複素環基、並びに上記R⁴の炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。また、mが2の場合、複数のR³及びR⁴は、それぞれ同一でも異なってもよい。＊は、上記式(1)における—O—との結合部位を示す。))

[請求項3] 上記式(1)におけるM⁺が、スルホニウムカチオン又はヨードニウムカチオンである請求項1又は請求項2に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項4] [B] ベース重合体が、下記式(2)で表される構造単位を有する重合体である請求項1、請求項2又は請求項3に記載の感放射線性樹脂組成物。

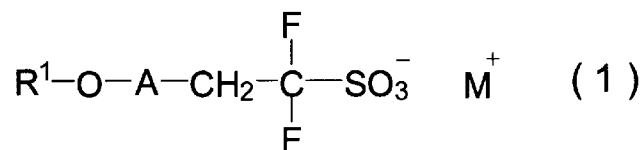
[化3]



(式(2)中、R⁶は、水素原子又はメチル基である。R⁷～R⁹は、それぞれ独立して、炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数4～20の脂環式炭化水素基である。但し、R⁸とR⁹とは、互いに結合して、それらが結合している炭素原子と共に、炭素数4～20の脂環式炭化水素基を形成してもよい。)

[請求項5] 下記式（１）で表される化合物を有する感放射線性酸発生剤。

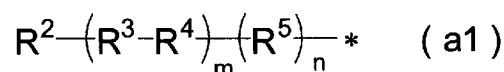
[化4]



（式（１）中、Aは、—CO—又は—CH₂—である。R¹は、炭素数１～３０の炭化水素基、環員数３～３０の複素環基、又は—CO—、—COO—、—OCO—、—O—CO—O—、—NHCO—、—CONH—、—NH—CO—O—、—O—CO—NH—、—NH—、—S—、—SO—、—SO₂—及び—SO₂—O—からなる群より選択される少なくとも１種の基と炭素数１～３０の炭化水素基及び環員数３～３０の複素環基からなる群より選択される少なくとも１種の基とを組み合わせる基である。但し、上記炭化水素基及び複素環基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。M⁺は、１価のカチオンである。）

[請求項6] 上記式（１）におけるR¹が、下記式（a１）で表される請求項５に記載の感放射線性酸発生剤。

[化5]



（式（a１）中、R²は、炭素数１～３０の鎖状炭化水素基、炭素数３～３０の脂環式炭化水素基又は環員数３～３０の複素環基である。R³及びR⁵は、それぞれ独立して、—CO—、—COO—、—OCO—、—O—CO—O—、—NHCO—、—CONH—、—NH—CO—O—、—O—CO—NH—、—NH—、—S—、—SO—、—SO₂—及び—SO₂—O—からなる群より選択される少なくとも１種の基である。R⁴は、炭素数１～３０の炭化水素基である。mは、０

～2の整数である。nは、0又は1である。但し、上記 R^2 の鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び複素環基、並びに上記 R^4 の炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。また、mが2の場合、複数の R^3 及び R^4 は、それぞれ同一でも異なってもよい。＊は、上記式(1)における－O－との結合部位を示す。))

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077859

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i, C08F220/10(2006.01)i, C08K5/42(2006.01)i, C08L33/04(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)

G03F7/004, C08F220/10, C08K5/42, C08L33/04, 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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/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	US 2008/182203 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD., KR), 31 July 2008 (31.07.2008), & DE 102008006913 A1 & CN 101231464 A & KR 2008070559 A & US 7527913 B2	1-6
A	JP 2010-113209 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 May 2010 (20.05.2010), & US 2010/119970 A1	1-6
A	JP 2010-256872 A (Fujifilm Corp.), 11 November 2010 (11.11.2010), (Family: none)	1-6

☒ 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
15 December, 2011 (15.12.11)

Date of mailing of the international search report
27 December, 2011 (27.12.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077859

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2010/136478 A1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 03 June 2010 (03.06.2010), & JP 2011-85878 A & US 2010/0136478 A1 & KR 10-2010-0061362 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, C08F220/10(2006.01)i, C08K5/42(2006.01)i, C08L33/04(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. G03F7/004, C08F220/10, C08K5/42, C08L33/04, 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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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)

CA/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	US 2008/182203 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD, KR) 2008.07.31, & DE 102008006913 A1 & CN 101231464 A & KR 2008070559 A & US 7527913 B2	1 - 6
A	JP 2010-113209 A (信越化学工業株式会社) 2010.05.20, & US 2010/119970 A1	1 - 6
A	JP 2010-256872 A (富士フイルム株式会社) 2010.11.11, (ファミリーなし)	1 - 6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 7 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

外川 敬之

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

2 H

3 7 1 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	US 2010/136478 A1 (東京応化工業株式会社) 2010.06.03, & JP 2011-85878 A & US 2010/0136478 A1 & KR 10-2010-0061362 A	1 - 6