

(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 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/133595 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/38 (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058265
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 28 日(28.03.2012)
- (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 2011-081331 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011) 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): 中島 浩光 (NAKASHIMA Hiromitsu) [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). 木村 徹 (KIMURA Toru) [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). 浅野 裕介 (ASANO Yusuke) [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). 堀雅史 (HORI Masafumi) [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). 木村 礼子 (KIMURA Reiko) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 笠原 一樹 (KASAHARA Kazuki) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 宮

田 弘 (MIYATA Hiromu) [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). 吉田 昌史 (YOSHIDA Masafumi) [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 1 8 号 富士興業西元町ビル 6 階 天野特許事務所内 Hyogo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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), 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, 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: RESIST PATTERN FORMATION METHOD, RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, AND RESIST FILM

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

(57) Abstract: The present invention is a resist pattern formation method comprising (1) a step of forming a resist film having a surface free energy of 30 to 40 mN/m inclusive on a substrate using a radiation-sensitive resin composition, (2) a step of exposing the resist film by the irradiation with an radioactive ray through a mask, and (3) a step of developing the exposed resist film. It is preferred that the exposure in step (2) is performed through an immersion exposure solution that is placed on the resist film. It is also preferred that the radiation-sensitive resin composition comprises [A] a polymer containing a fluorine atom and [C] an acid generator.

(57) 要約: 本発明は、(1) 感放射線性樹脂組成物を用い、基板上に表面自由エネルギーが 30 mN/m 以上 40 mN/m 以下のレジスト膜を形成する工程、(2) マスクを介した放射線照射により、上記レジスト膜を露光する工程、及び (3) 上記露光されたレジスト膜を現像する工程を有するレジストパターン形成方法である。上記工程 (2) における露光を、上記レジスト膜上に液浸露光液を配置し、この液浸露光液を介して行うことが好ましい。上記感放射線性樹脂組成物は、[A] フッ素原子含有重合体、及び [C] 酸発生体を含有することが好ましい。



WO 2012/133595 A1

明 細 書

発明の名称：

レジストパターン形成方法、感放射線性樹脂組成物及びレジスト膜 技術分野

[0001] 本発明はレジストパターン形成方法、感放射線性樹脂組成物及びレジスト膜に関する。

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、酸解離性基を有する重合体を含む樹脂組成物によって基板上にレジスト膜を形成し、マスクパターンを介してそのレジスト膜にエキシマレーザー等の短波長の放射線を露光し、露光部をアルカリ現像液で除去することにより微細なレジストパターンを形成することが行われている。

[0003] 近年、線幅45nm程度のより微細なレジストパターンを形成する方法として、液浸露光法の利用が拡大しつつある。液浸露光法ではレンズの開口数（NA）を増大させた場合でも焦点深度が低下し難く、かつ高い解像性が得られるという利点がある。液浸露光法において用いられる樹脂組成物には、レジスト膜から液浸媒体への酸発生剤等の溶出の抑制により塗膜性能の低下やレンズ等の汚染を防止すると共に、レジスト膜表面の水切れ性を良くして、ウォーターマークの残存を防止し、高速スキャン露光を可能にすることが要求される。

[0004] それらを達成する手段として、特開2005-352384号公報には、レジスト膜上に上層膜（保護膜）を形成する技術が提案されているが、成膜工程が別途必要になり煩雑である。そのため、レジスト膜表面の疎水性を高める方法が検討されており、国際公開第2007/116664号には、疎水性が高いフッ素含有重合体を含有せしめた樹脂組成物を用いるレジストパターン形成方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 0 5 - 3 5 2 3 8 4 号公報

特許文献2：国際公開第 2 0 0 7 / 1 1 6 6 6 4 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記従来のレジストパターン形成方法においては、ブリッジ欠陥等の欠陥発生を十分に抑制することができず、また、スキャン露光の速度も十分満足できるものではない。

[0007] 本発明は、上述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、高速スキャン露光を可能にすると共に、ブリッジ欠陥等の欠陥の発生を抑制して、良好なレジストパターンを形成できるレジストパターン形成方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記のような従来技術の課題を認識し、該課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定範囲の表面自由エネルギーを有するレジスト膜を形成した後に、該レジスト膜を露光、現像することで、上記課題を解決可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 本発明のレジストパターン形成方法は、

(1) 感放射線性樹脂組成物を用い、基板上に表面自由エネルギーが 30 mN/m 以上 40 mN/m 以下のレジスト膜を形成する工程、

(2) マスクを介した放射線照射により、上記レジスト膜を露光する工程、及び

(3) 上記露光されたレジスト膜を現像する工程を有する。

[0010] 当該レジストパターン形成方法によれば、上述の性質を有するレジスト膜を形成することにより、レジスト膜表面の撥水性が適度となり、高速スキャン露光を可能にすると共に、ブリッジ欠陥等の欠陥の発生を抑制して、良好

なレジストパターンを形成できる。

[0011] 上記工程（２）における露光は、上記レジスト膜上に液浸露光液を配置し、この液浸露光液を介して行うことが好ましい。当該レジストパターン形成方法は、上述の性質を有するレジスト膜を形成することにより特に液浸露光法に好適に用いることができ、スキャン速度と欠陥発生抑制性を共に向上させることができる。

[0012] 上記感放射線性樹脂組成物は、〔Ａ〕フッ素原子含有重合体、及び〔Ｃ〕酸発生体を含有することが好ましい。このような感放射線性樹脂組成物を用いることで、レジスト膜の表面自由エネルギーの制御が容易となり、効果的にスキャン速度と欠陥発生抑制性を共に向上させることができる。

[0013] 〔Ａ〕フッ素原子含有重合体は、アルカリ解離性基を含む構造単位（a 1）を有することが好ましい。〔Ａ〕フッ素原子含有重合体が構造単位（a 1）を有することで、アルカリ現像時のアルカリ現像液との親和性を高めることができ、その結果、より効果的に欠陥発生抑制性を向上させることができる。

[0014] 〔Ａ〕フッ素原子含有重合体は、酸解離性基を含む構造単位（a 2）を有することが好ましい。〔Ａ〕フッ素原子含有重合体が構造単位（a 2）を有することで、露光部における〔Ａ〕フッ素原子含有重合体のアルカリ現像液に対する溶解性を向上させること等により、レジスト膜の露光部で生じる欠陥の発生をより抑制することができる。

[0015] 〔Ａ〕フッ素原子含有重合体は、アルカリ解離性基を有さず、かつフッ素原子を含む構造単位（a 3）を有することが好ましい。〔Ａ〕フッ素原子含有重合体が構造単位（a 3）を有することで、レジスト膜の撥水性や〔Ａ〕フッ素原子含有重合体のレジスト膜における偏在化を効果的に促進することができ、その結果、より効果的にスキャン速度と欠陥発生抑制性を共に向上させることができる。

[0016] 上記感放射線性樹脂組成物は、

〔Ｂ〕酸解離性基を有し、〔Ａ〕フッ素原子含有重合体よりもフッ素原子

含有率が小さいベース重合体（以下、「[B] 重合体」ともいう）をさらに含有することが好ましい。上記感放射線性樹脂組成物が[A] フッ素原子含有重合体と[B] 重合体とを有することで、[A] フッ素原子含有重合体のレジスト膜における偏在化をより促進することができ、その結果、より効果的にスキャン速度と欠陥発生の抑制性を共に向上させることができる。

[0017] 上記感放射線性樹脂組成物は、[D] 酸拡散制御体をさらに含有することが好ましい。上記感放射線性樹脂組成物が、[D] 酸拡散制御体をさらに含有することで、フォトリソトとしての解像度等がより向上する。

[0018] 本発明は、形成されるレジスト膜の表面自由エネルギーが 30 mN/m 以上 40 mN/m 以下であるレジストパターン形成用感放射線性樹脂組成物を含む。本発明のレジストパターン形成用感放射線性樹脂組成物から形成されるレジスト膜の表面自由エネルギーが上記特定範囲であるため、レジスト膜表面の撥水性が適度となり、高速スキャン露光を可能にすると共に、ブリッジ欠陥等の欠陥の発生を抑制して、良好なレジストパターンを形成できる。

[0019] 本発明のレジストパターン形成用感放射線性樹脂組成物は、上述の性質を有しているので、液浸露光に好適に用いられる。当該レジストパターン形成用感放射線性樹脂組成物は、高速スキャン露光を可能にすると共に、ブリッジ欠陥等の欠陥の発生を抑制して、良好なレジストパターンを形成できる。

[0020] 本発明は、レジストパターン形成用感放射線性樹脂組成物を用いて基板上に形成され、表面自由エネルギーが 30 mN/m 以上 40 mN/m 以下のレジスト膜を含む。当該レジスト膜は、表面自由エネルギーが上記特定範囲であるため、レジスト膜表面の撥水性が適度となり、高速スキャン露光を可能にすると共に、ブリッジ欠陥等の欠陥の発生を抑制して、良好なレジストパターンを形成できる。

発明の効果

[0021] 本発明のレジストパターン形成方法によれば、高速スキャン露光を可能にすると共に、ブリッジ欠陥等の欠陥の発生を抑制して、良好なレジストパタ

ーンを形成できる。

発明を実施するための形態

[0022] <レジストパターン形成方法>

本発明のレジストパターン形成方法は、

(1) 感放射線性樹脂組成物を用い、基板上に表面自由エネルギーが 30 mN/m 以上 40 mN/m 以下のレジスト膜を形成する工程（以下、「工程（１）」ともいう）、

(2) マスクを介した放射線照射により、上記レジスト膜を露光する工程（以下、「工程（２）」ともいう）、及び

(3) 上記露光されたレジスト膜を現像する工程（以下、「工程（３）」ともいう）

を有する。以下、各工程を詳述する。

[0023] [工程（１）]

本工程では、感放射線性樹脂組成物を回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布手段によって、シリコンウエハー、二酸化シリコン、下層反射防止膜で被覆されたウエハー等の基板上に所定の膜厚となるように塗布し、次いでプレバークすることにより塗膜中の溶媒を揮発させることにより、表面自由エネルギーが 30 mN/m 以上 40 mN/m 以下のレジスト膜を形成する。形成されるレジスト膜の表面自由エネルギーは、 32 mN/m 以上 40 mN/m 以下が好ましく、 35 mN/m 以上 40 mN/m 以下がより好ましい。なお、形成されるレジスト膜の表面自由エネルギーは、下記の方法により測定することができる。

[0024] 形成した被膜について、クリーンルーム内（室温 23°C 、湿度 45% 、常圧の環境下）で、KRUS製の「DSA-10」等の接触角計を用い以下の手順に代表される方法で静的接触角を算出する。まず、ウエハステージ位置を調整する。次に、ウエハをステージにセットする。「DSA-10」の針に水を注入する。次に、針の位置を微調整する。次に、針から水を排出してウエハ上に $5 \mu\text{L}$ の水滴を形成した後、水滴から針を引き抜く。次に、接触

角を測定し、水の静的接触角（°）とする。水滴の変わりにヨウ化メチレンを用いて同様の操作を行い、ヨウ化メチレンの静的接触角（°）とする。そして、得られた各静的接触角から簡易的には以下の方法を用いることで表面自由エネルギー（mN/m）は算出される。表面自由エネルギー γ は分散項 γ_d と極性項 γ_p に分けられ、

$$\gamma = \gamma_d + \gamma_p$$

である。液体の表面自由エネルギーを γ_L 、分散項を γ_{dL} 、極性項を γ_{pL} とし、固体表面の表面自由エネルギーを γ_S 、分散項を γ_{dS} 、極性項を γ_{pS} とし、静的接触角を θ とすると、フォークス式およびヤングの式、デュプレの式を用いると、

$$(\gamma_{dL} + \gamma_{pL}) \times (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_{dS} \times \gamma_{pL}} + 2\sqrt{\gamma_{pS} \times \gamma_{dL}}$$

と導かれる。ここに、水の表面自由エネルギー72.8 mN/m（分散項：21.8 mN/m、極性項：51.0 mN/m）およびヨウ化メチレンの表面自由エネルギー50.8 mN/m（分散項：48.3 mN/m、極性項：2.5 mN/m）を用いることで、式が2つ導かれ、2元連立方程式を解くことで、未知数である固体の表面自由エネルギーの分散項 γ_{dS} と極性項 γ_{pS} が導かれ、足し合わせることで γ_S が求まる。なお、分散項、極性項の分かっている2種類の液体を用いて接触角を測定することで固体表面の表面自由エネルギーは求まるため、接触角測定に必要な液体は水、ヨウ化メチレンに限定するものではない。

[0025] 感放射線性樹脂組成物としては、後述するレジストパターン形成用感放射線性樹脂組成物を用いることができる。塗膜の膜厚としては、10 nm～500 nm程度が好ましい。プレバークの加熱条件としては、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、30℃～200℃程度が好ましく、50℃～150℃がより好ましい。プレバークの時間は通常、180秒以下である。なお、上記下層反射防止膜は、例えば下層反射防止膜形成剤を用いて、上記基板表面に形成することができる。

[0026] [工程 (2)]

本工程では、工程 (1) で形成されたレジスト膜に（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させる。なお、この際所定のパターンを有するマスクを通して放射線を照射する。放射線としては、目的とするパターンの線幅に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等から適宜選択して照射する。これらの中で、遠赤外線が好ましく、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、KrFエキシマレーザー（波長248nm）がより好ましく、ArFエキシマレーザーが特に好ましい。次いで、露光されたフォトリソレジスト膜をポストエクスポージャーバーク（PEB）することで、レジスト膜の露光された部分において酸発生体から発生した酸により、重合体が脱保護される。PEBの加熱条件としては、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって適宜調整されるが、通常30℃～200℃であり、50℃～170℃が好ましい。PEBの時間は通常、180秒以下である。

[0027] [工程 (3)]

本工程では、露光されたレジスト膜を、現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。現像後は、水で洗浄し、乾燥することが一般的である。現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、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、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が好ましい。

[0028] また、液浸露光を行う場合は、工程 (2) の前に、液浸液とレジスト膜との直接の接触を保護するために、液浸液不溶性の液浸用保護膜をレジスト膜上に設けてもよい。液浸用保護膜としては、工程 (3) の前に溶媒により剥

離する溶媒剥離型保護膜（例えば、特開 2006-227632 号公報参照）、工程（3）の現像と同時に剥離する現像液剥離型保護膜（例えば、WO 2005-069076 号公報、WO 2006-035790 号公報参照）のいずれを用いてもよい。但し、スループットの観点からは、現像液剥離型液浸用保護膜を用いることが好ましい。

[0029] このようにして得られるレジストパターンは、パターン形状に優れリソグラフィ技術を応用した微細加工に好適である。

[0030] <レジストパターン形成用感放射線性樹脂組成物>

本発明のレジストパターン形成用感放射線性樹脂組成物は、形成されるレジスト膜の表面自由エネルギーが 30 mN/m 以上 40 mN/m 以下となる組成物であり、レジストパターン形成に好適に用いることができ、特に液浸露光に好適に用いることができる。なお、このレジストパターン形成用感放射線性樹脂組成物から形成されるレジスト膜は、以下の条件で形成されたものである。レジストパターン形成用感放射線性樹脂組成物を用いて基板（ウエハ）上に被膜を形成する。具体的には、例えば、室温 23°C 、湿度 45% 、常圧のクリーンルーム内にて 8 インチシリコンウエハ上に、東京エレクトロン製 Act 8 を用いて、感放射線性樹脂組成物を $1,500 \text{ rpm}$ にて塗布して、膜厚 75 nm の塗膜を形成し、 120°C で 60 秒間ソフトベーク（SB）を行うことで被膜を形成する。

[0031] 本発明のレジストパターン形成用感放射線性樹脂組成物は、[A] フッ素原子含有重合体、及び [C] 酸発生体を含有することが好ましい。また、当該レジストパターン形成用感放射線性樹脂組成物は、好適成分として [B] 重合体、[D] 酸拡散制御体を含有することができる。さらに、当該レジストパターン形成用感放射線性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない限り、その他の任意成分を含有してもよい。以下、各成分について詳述する。

[0032] <[A] フッ素原子含有重合体>

[A] フッ素原子含有重合体は、アルカリ解離性基を含む構造単位（a 1）、酸解離性基を含む構造単位（a 2）、アルカリ解離性基を有さず、かつ

フッ素原子を含む構造単位（a 3）、極性基を含む構造単位（a 4）及びラクトン構造、スルトン構造又は環状カーボネート構造を含む構造単位（a 5）からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造単位を有することが好ましい。さらに、[A] フッ素原子含有重合体は、構造単位（a 1）～（a 5）以外の他の構造単位を有してもよい。なお、[A] フッ素原子含有重合体は、各構造単位を2種以上有していてもよい。以下、各構造単位を詳述する。

[0033] [A] フッ素原子含有重合体におけるフッ素原子の含有率は、後述する[B] 重合体よりも大きい。具体的には、[A] フッ素原子含有重合体におけるフッ素原子含有率は、通常、5質量%以上であり、5質量%～50質量%が好ましく、5質量%～40質量%がより好ましい。尚、このフッ素原子含有率は ^{13}C -NMRにより測定することができる。[A] フッ素原子含有重合体におけるフッ素原子含有率が上記範囲内であると、[A] フッ素原子含有重合体及び[A] フッ素原子含有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。[A] フッ素原子含有重合体は表面自由エネルギーが小さく撥水性を有するため、レジスト膜表面の撥水性を高めることができると考えられる。

[0034] [構造単位（a 1）]

構造単位（a 1）は、アルカリ解離性基を含む構造単位である。構造単位（a 1）としては、例えば下記式（x）で表される官能基（以下、「官能基（x）」ともいう）を含む構造単位が挙げられる。

[0035] [化1]



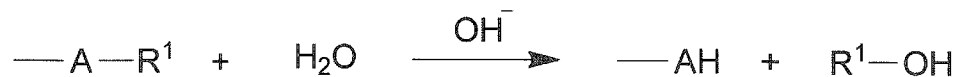
[0036] 上記式（x）中、Aは酸素原子（但し、芳香環、カルボニル基及びスルホキシル基に直結するものを除く。）、イミノ基、 —CO—O—* 又は $\text{—SO}_2\text{—O—*}$ である。（「*」は R^1 に結合する結合手を示す。）である。即ち、官能基（x）は水酸基、アミノ基、カルボキシ基又はスルホキシル基がアル

カリ解離性基によって修飾されたものである。

また、上記式 (x) において、 R^1 はアルカリ解離性基を示す。「アルカリ解離性基」とは、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。

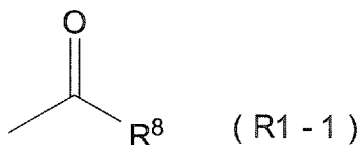
[0037] このような官能基 (x) は、アルカリ水溶液と下記に示すような反応を生じ、極性基を生じる。官能基 (x) はアルカリ現像時には加水分解によりアルカリ解離性基が解離して極性基を生じるため、アルカリ現像時のアルカリ現像液との親和性を高めることができる。従って、スキャン速度と欠陥発生の抑制性とをより効果的に向上させることができると考えられる。また、アルカリ現像時にフェノール性水酸基を生じるものを用いた場合と比較して、現像後のパターン形状等に優れたレジスト膜を形成することができる。

[0038] [化2]



[0039] 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 (x) 中、A が酸素原子又はイミノ基の場合、下記式 (R1-1) で表されるものが挙げられる。

[0040] [化3]

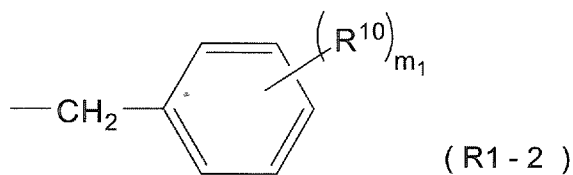


[0041] 上記式 (R1-1) 中、 R^8 は、一部若しくは全部の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基である。

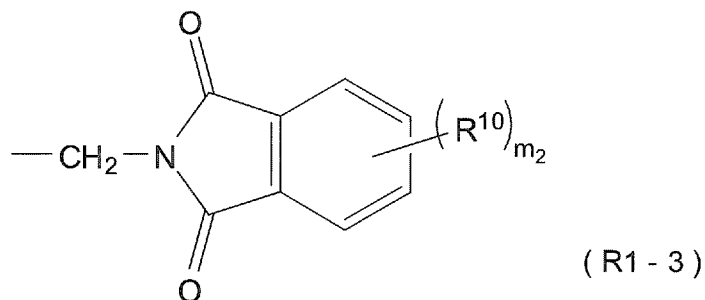
[0042] 上記 R^8 で表される一部若しくは全部の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基としては、例えば一部若しくは全部の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 1 ～ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキル基、一部若しくは全部の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 3 ～ 10 の脂環式炭化水素基が好ましい。

- [0043] 上記アルキル基としては、例えばメチル基、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)基等が挙げられる。
- [0044] 上記脂環式炭化水素基としては、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-ノルボルニル基等が挙げられる。
- [0045] R^8 としては、上記炭化水素基が有する水素原子の全部がフッ素原子に置換された炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のパーフルオロアルキル基がより好ましく、トリフルオロメチル基が特に好ましい。
- [0046] 官能基(x)は、アルコール、アミン、カルボン酸を従来公知の方法によりフルオロアシル化することで形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が挙げられる。
- [0047] また、上記式(x)中、Aが $-CO-O-$ の場合、 R^1 としては、下記式(R^1-2)～(R^1-4)で表されるものが挙げられる。
- [0048]

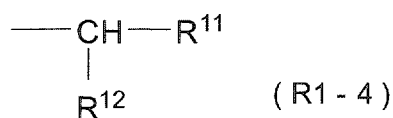
[化4]



[0049] [化5]



[0050] [化6]



[0051] 上記式 (R 1 - 2) 及び (R 1 - 3) 中、 R^{10} は、ハロゲン原子、又は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、アルコキシ基、アシル基、若しく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 又は m_2 が 2 以上の場合、複数の R^{10} は、それぞれ同一でも異なってもよい。

上記式 (R 1 - 4) 中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基であり、互いに結合して、それらが結合する炭素原子と共に炭素数 4 ～ 20 の脂環式構造を形成してもよい。

[0052] 上記 R^{10} で表されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。これらのうち、フッ素原子が好ましい。

[0053] 上記 R^{10} で表される炭素数 1 ～ 10 のアルキル基としては、例えばメチル基、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)基等が挙げられる。

[0054] 上記 R^{10} で表される炭素数1~10のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。

[0055] 上記 R^{10} で表される炭素数1~10のアシル基としては、例えばアセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基等が挙げられる。

[0056] 上記 R^{10} で表される炭素数1~10のアシロキシ基としては、例えばアセトキシ基、エチルルオキシ基、ブチルルオキシ基、*t*-ブチルルオキシ基、*t*-アミルルオキシ基、*n*-ヘキサンカルボニロキシ基、*n*-オクタンカルボニロキシ基等が挙げられる。

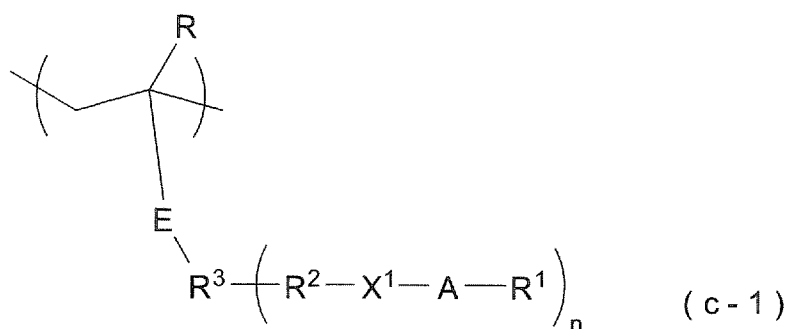
[0057] 上記 R^{11} 又は R^{12} で表される炭素数1~10のアルキル基としては、例えば上記 R^{10} で例示した炭素数1~10のアルキル基と同様の基等が挙げられる。

[0058] R^{11} 及び R^{12} が互いに結合してそれらが結合する炭素原子とともに形成してもよい炭素数4~20の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-ノルボルニル基等が挙げられる。

[0059] 上記式 (R¹ - 4) で表されるものの具体例としては、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)基等が挙げられる。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。

[0060] 上記官能基 (x) を有する構造単位としては、下記式 (c-1) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (c-1)」ともいう。) を有するものが挙げられる。構造単位 (c-1) は上記官能基 (x) が X¹、R²、R³ 及び E を介して主鎖に結合された構造単位である。

[0061] [化7]

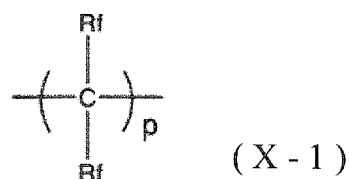


[0062] 上記式 (c-1) 中、R¹ は、アルカリ解離性基である。A は、酸素原子、イミノ基、-CO-O-* 又は -CO-O-* 又は -SO₂-O-* である。「*」は、R¹ に結合する結合手を示す。R² は、単結合、メチレン基、炭素数 2 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基又は炭素数 4 ~ 20 の環状炭化水素基である。X¹ は、単結合、ジフルオロメチレン基又は炭素数 2 ~ 20 の直鎖状若しくは分岐状のパーフルオロアルキレン基である。R³ は、単結合又は炭素数 1 ~ 20 の (n+1) 価の炭化水素基、又は該炭化水素基の

炭素－炭素間結合又は R^2 側の末端に酸素原子、硫黄原子、イミノ基、カルボニル基、 $-CO-O-$ 又は $-CO-NH-$ を有する構造を示す。Eは、酸素原子、 $-CO-O-*$ 又は $-CO-NH-*$ である。「*」は、 R^3 に結合する結合手を示す。Rは、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。nは1～3の整数である。但し、nが2又は3の場合、複数の R^1 、 R^2 、 X^1 及びAは、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0063] 上記 X^1 としては、例えば下記式(X-1)で表されるものが挙げられる。

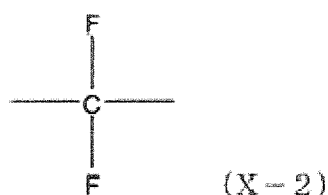
[0064] [化8]



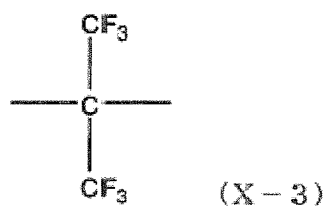
[0065] 上記式(X-1)中、pは1～4の整数である。Rfは相互に独立にフッ素原子又は炭素数1～10のパーフルオロアルキル基である。

[0066] 上記式(X-1)で表される構造としては、例えば下記式(X-2)及び(X-3)で表されるものが挙げられる。

[0067] [化9]



[0068] [化10]



[0069] 上記式(c-1)中、 R^3 は、単結合又は炭素数1～20の(n+1)価の炭化水素基、又は該炭化水素基の炭素－炭素結合間又は R^2 側の末端に酸素原

子、硫黄原子、イミノ基、カルボニル基、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-\text{NH}-$ を有する構造を示す。 n は、1～3の整数である。従って、構造単位(c-1)には官能基(x)が1～3個導入される。 n が2又は3の場合、複数の R^1 、 R^2 及びAは、それぞれ同一でも異なってもよい。即ち、 n が2又は3の場合、複数の官能基(x)は同じ構造のものであってもよいし、異なる構造のものであってもよい。また、 n が2又は3の場合、複数の官能基(x)が R^2 の同一の炭素原子に結合していてもよいし、異なる炭素原子に結合していてもよい。

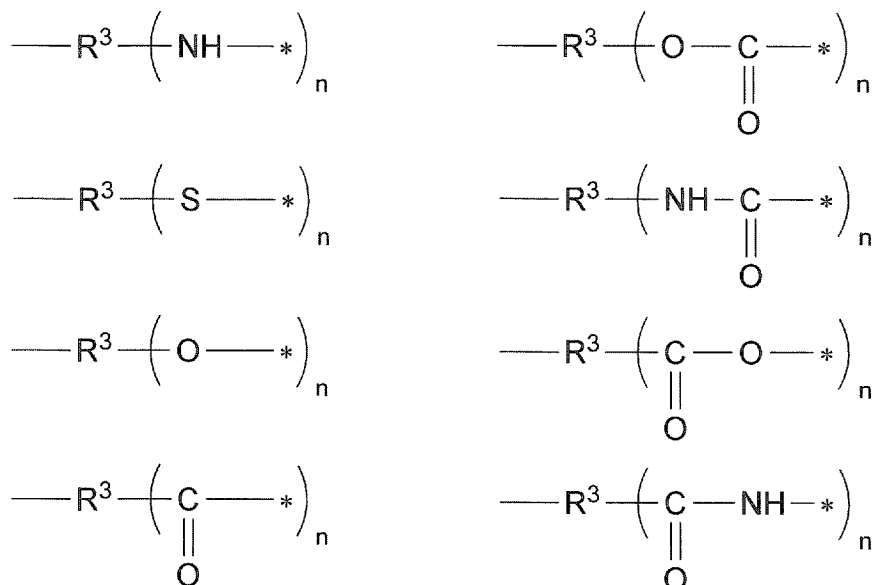
[0070] 鎖状構造の R^3 としては、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン、2-メチルプロパン、ペンタン、2-メチルブタン、2,2-ジメチルプロパン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の炭素数1～10の鎖状炭化水素から水素原子を $(n+1)$ 個取り除いた構造の $(n+1)$ 価炭化水素基等が挙げられる。

[0071] また、環状構造の R^3 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}]デカン等の脂環式炭化水素から水素原子を $(n+1)$ 個取り除いた構造の $(n+1)$ 価炭化水素基；ベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素から水素原子を $(n+1)$ 個取り除いた構造の $(n+1)$ 価炭化水素基等が挙げられる。

[0072] また、 R^3 の R^2 側の末端に酸素原子、硫黄原子、イミノ基、カルボニル基、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-\text{NH}-$ が結合された構造としては、例えば下記式で表されるものが挙げられる。

[0073]

[化11]



[0074] また、環状構造の炭化水素基の炭素－炭素結合間に、酸素原子、硫黄原子、イミノ基、カルボニル基、 ---CO---O--- 又は ---CO---NH--- を有する構造、さらにこれらの構造に ---CO--- 、 ---COO--- 、 ---OCO--- 、 ---O--- 、 ---NR--- 、 ---CS--- 、 ---S--- 、 ---SO--- 及び $\text{---SO}_2\text{---}$ からなる群より選ばれる少なくとも1種の基が含まれるもの等が挙げられる。

[0075] 上記酸素原子と炭素数1～20の炭化水素基とから構成される環構造としては、炭素数3～8の環状エーテル構造等を挙げることができる。

[0076] 上記硫黄原子と炭素数1～20の炭化水素基とから構成される環構造としては、炭素数3～8の環状チオエーテル構造等をあげることができる。

[0077] 上記イミノと炭素数1～20の炭化水素基とから構成される環構造としては、炭素数3～8の環状アミン構造等を挙げることができる。

[0078] 上記カルボニル基と炭素数1～20の炭化水素基とから構成される環構造としては、炭素数3～8の環状ケトン構造等を挙げることができる。

[0079] 上記 ---CO---O--- と炭素数1～20の炭化水素基とから構成される環構造としては、炭素数3～8のラクトン構造等を挙げることができる。

[0080] 上記 ---CO---NH--- と炭素数1～20の炭化水素基とから構成される環構造としては、炭素数3～8の環状アミド構造等を挙げることができる。

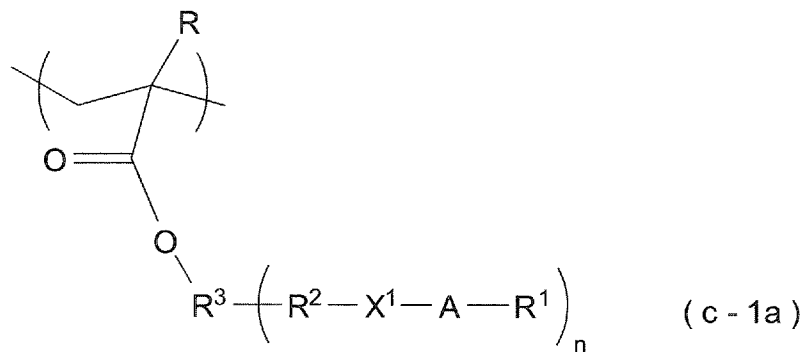
[0081] 上記式 (c-1) 中、 R^2 で表される基のうち、炭素数 1~20 の 2 価の直鎖状又は分岐状の飽和又は不飽和の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の炭素数 1~20 の直鎖状又は分岐状のアルキル基に由来する 2 価の炭化水素基等が挙げられる。

[0082] また、2 価の環状の飽和又は不飽和の炭化水素基としては、例えば炭素数 3~20 の脂環式炭化水素又は芳香族炭化水素に由来する基等が挙げられる。脂環式炭化水素としては、具体的には、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン、ビスクロ [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、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン等のシクロアルカン類等が挙げられる。また、芳香族炭化水素としては、具体的には、ベンゼン、ナフタレン等が挙げられる。

[0083] なお、上記式 (c-1) 中、 R^2 で表される炭化水素基としては、少なくとも 1 つの水素原子を、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数 1~12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、ヒドロキシル基、シアノ基、炭素数 1~10 のヒドロキシアルキル基、カルボキシル基、酸素原子等の 1 種又は 2 種以上により置換されたものであってもよい。

[0084] 上記式 (c-1) 中、*R* は水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であり、*E* は酸素原子、 $-CO-O-*$ 又は $-CO-NH-*$ (「*」は R^3 に結合する結合手を示す。) である。中でも、*E* が $-CO-O-*$ のものが好ましい。即ち、[A] フッ素原子含有重合体は、構造単位 (c-1) として下記式 (c-1a) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (c-1a)」と記す場合がある。) を有することが好ましい。

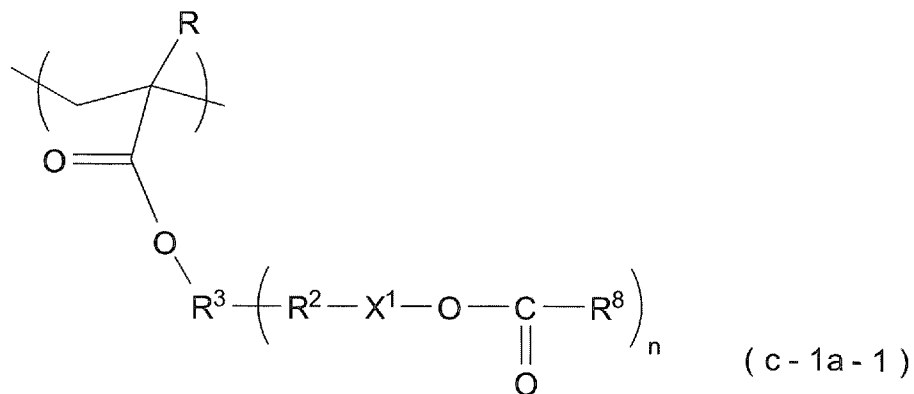
[0085] [化12]



[0086] 上記式 (c-1a) 中、R、R¹、R²、R³、A、X¹及びnは、上記式 (c-1) と同義である。

[0087] このような構造単位 (c-1a) としては、下記式 (c-1a-1) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (c-1a-1)」と記す場合がある。) 又は下記式 (c-1a-2) で表される構造単位 (以下、「構造単位 (c-1a-2)」と記す場合がある。) が挙げられる。

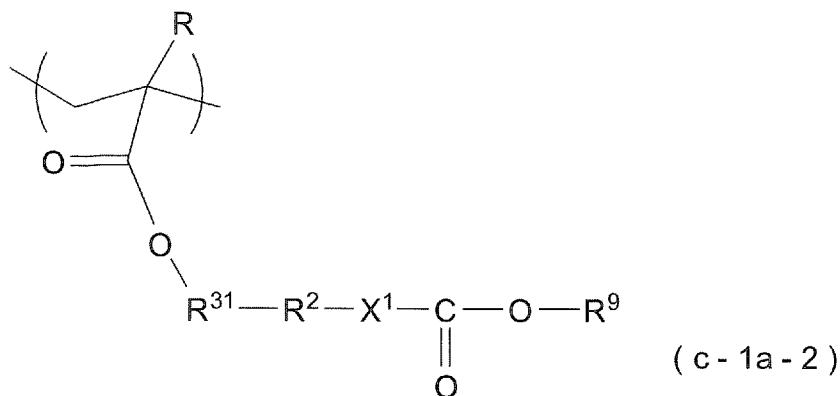
[0088] [化13]



[0089] 上記式 (c-1a-1) 中、R、R²、R³、X¹及びnは、上記式 (c-1) と同義である。R⁸は、上記式 (R¹-1) と同義である。

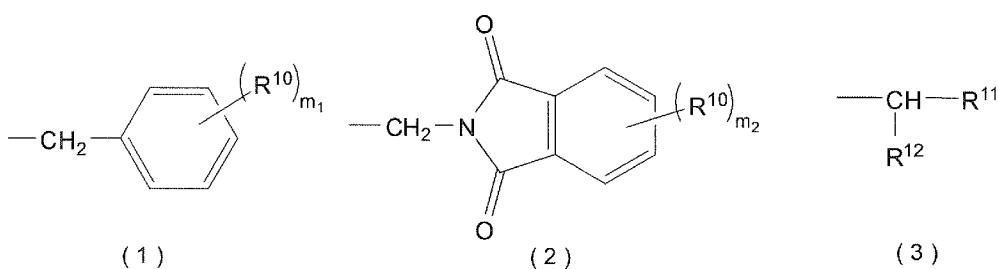
[0090]

[化14]



[0091] 上記式 (c-1a-2) 中、R、R² 及び X¹ は、上記式 (c-1) と同義である。R³¹ はメチレン基、炭素数 2～10 の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基又は炭素数 4～20 の 2 価の環状炭化水素基を示し、R² 側の末端に酸素原子、硫黄原子、イミノ基、カルボニル基、-CO-O- 又は -CO-NH- が結合された構造のものも含む。R⁹ は、下記式 (1)～(3) で表される基のうちいずれかを示す。

[0092] [化15]

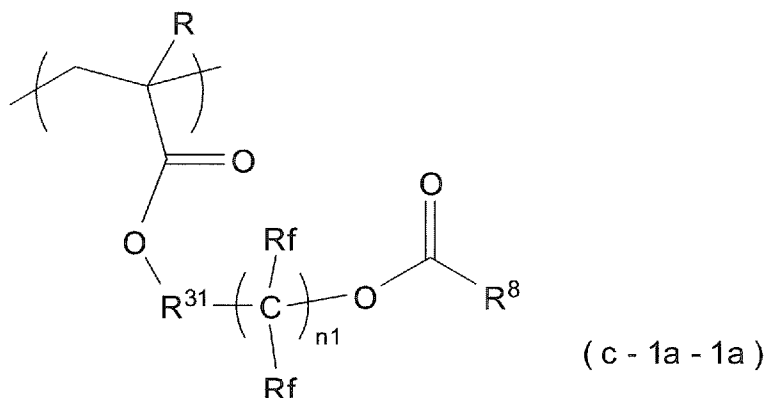


[0093] 上記式 (1) 及び (2) 中、R¹⁰ は、ハロゲン原子又は炭素数 1～10 のアルキル基、アルコキシ基、アシル基若しくはアシロキシ基を示し、複数存在する場合は同一でも異なってもよい。m₁ は 0～5 の整数を示し、m₂ は 0～4 の整数を示す。上記式 (3) 中、R¹¹ 及び R¹² は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～10 のアルキル基を示し、R¹¹ 及び R¹² が互いに結合して炭素数 4～20 の脂環式構造を形成してもよい。

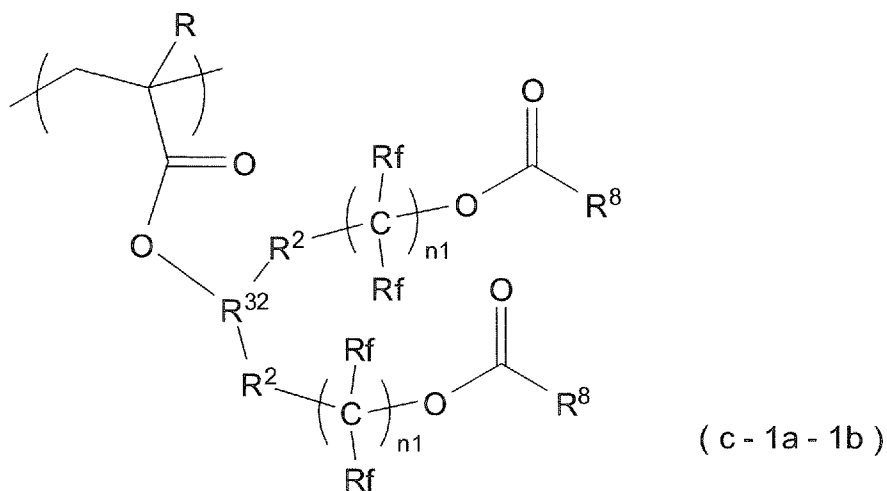
[0094] R³¹ の具体例としては上記 R³ の説明において n = 1 としたものと同義である。

[0095] 構造単位 (c-1a-1) の具体例としては、例えば下記式 (c-1a-1a) ~ (c-1a-1b) で表されるものが挙げられる。

[0096] [化16]



[0097] [化17]



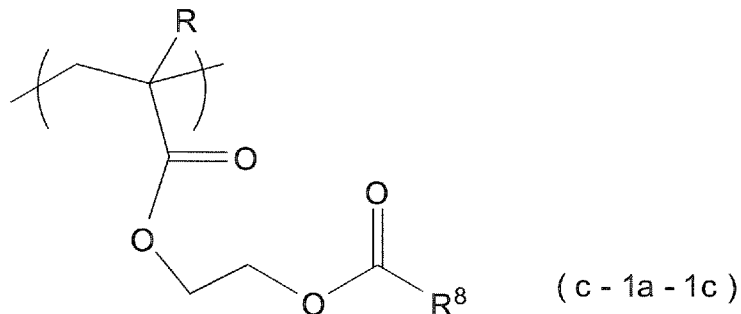
[0098] 上記式 (c-1a-1a) 及び式 (c-1a-1b) 中、Rは、上記式 (c-1) と同義である。R⁸は、上記式 (R1-1) と同義である。n1は相互に独立に0~4の整数を示す。R_fは相互に独立にフッ素原子又は炭素数1~10のパーフルオロアルキル基を示し、好ましくはフッ素原子又はトリフルオロメチル基である。R²は、上記式 (c-1) と同義である。R³¹は、上記式 (c-1a-2) と同義である。R³²は、炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐状の3価の炭化水素基、又は炭素数4~20で3価の環状炭化水素基を示し、R²側の末端に酸素原子、硫黄原子、カルボニル基又はイミノ基を有していてもよい。R³²の具体例としては、上記R³の説明においてn=2

としたものと同義である。

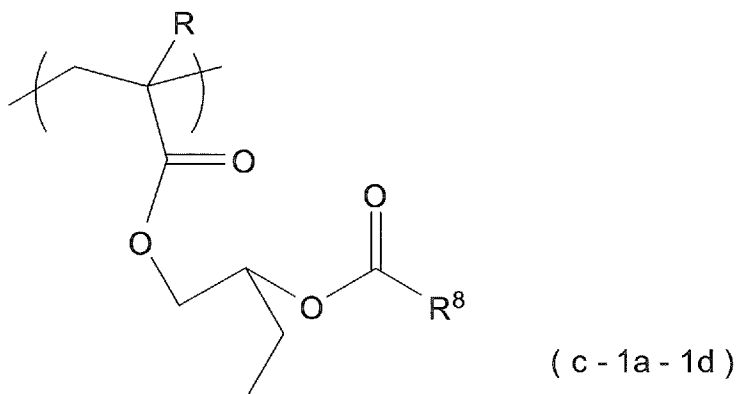
[0099] 上記式 (c-1a-1a) 及び上記式 (c-1a-1b) において n_1 が 1 以上のものは、アルカリ水溶液との反応により α 位にフッ素原子又はパーフルオロアルキル基を有する OH 基が生じる。このような OH 基はアルコール性 OH 基と比較して低い pKa 値を有するため、親水性の向上の観点から好ましい。

[0100] 上記式 (c-1a-1a) で表される構造単位的具体例としては、下記式 (c-1a-1c) ~ (c-1a-1f) で表されるものが挙げられる。また、上記式 (c-1a-1b) で表される構造単位的具体例としては、下記式 (c-1a-1g) 又は (c-1a-1h) で表されるものが挙げられる。

[0101] [化18]

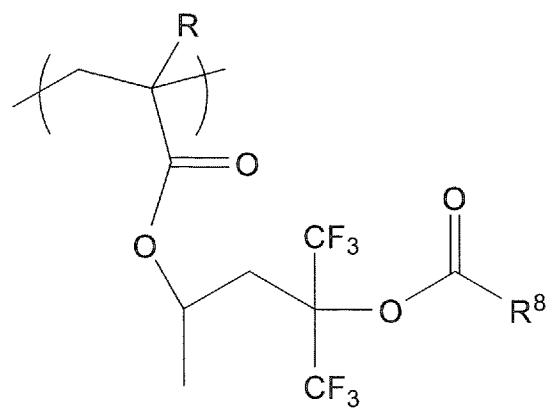


[0102] [化19]



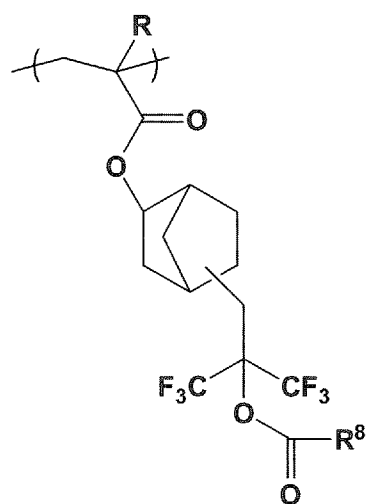
[0103]

[化20]



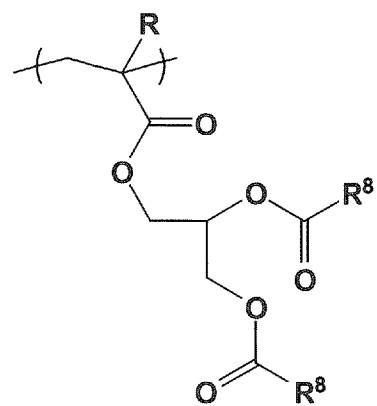
(c - 1a - 1e)

[0104] [化21]



(c - 1a - 1f)

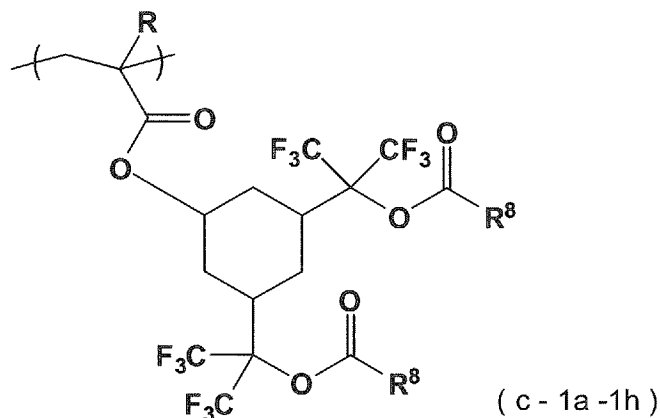
[0105] [化22]



(c - 1a - 1g)

[0106]

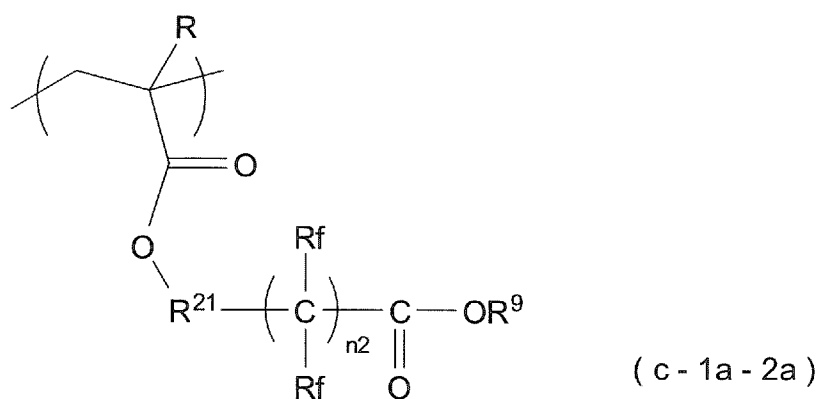
[化23]



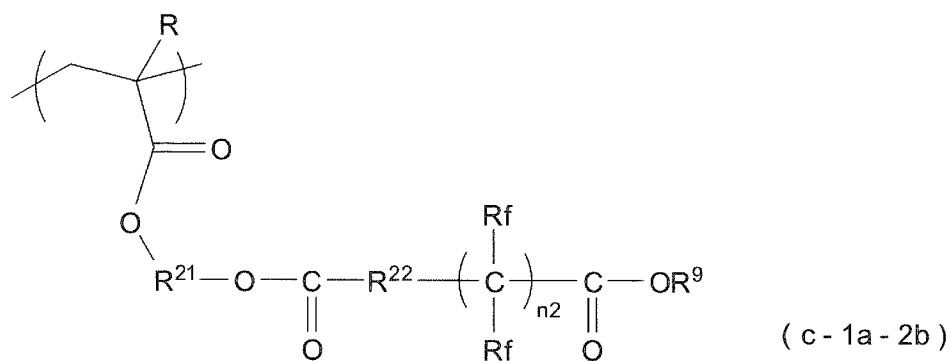
[0107] 上記式 (c - 1 a - 1 c) ~ (c - 1 a - 1 h) 中、 R^8 は、上記式 (R 1 - 1) と同義である。 R は、上記式 (c - 1) と同義である。

[0108] 構造単位 (c - 1 a - 2) の具体例としては、例えば、下記式 (c - 1 a - 2 a) ~ (c - 1 a - 2 b) で表されるものが挙げられる。

[0109] [化24]



[0110] [化25]

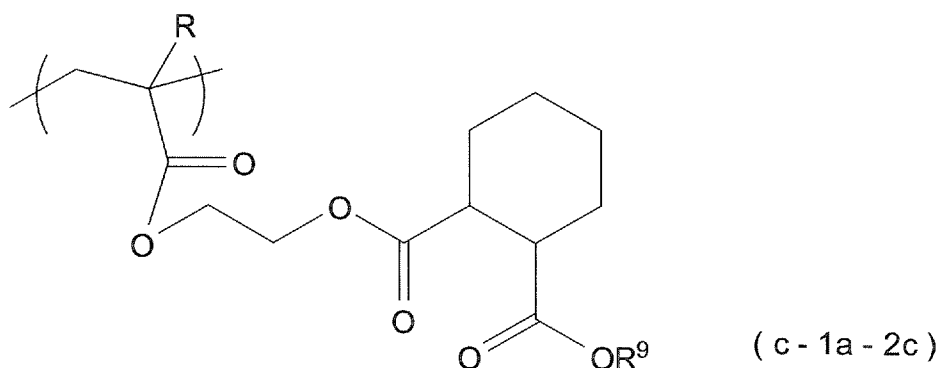


[0111] 上記式 (c-1a-2a) 及び上記式 (c-1a-2b) 中、R は、上記式 (c-1) と同義である。R⁹ は、上記式 (c-1a-2) と同義である。n₂ は相互に独立に 0～4 の整数を示す。R^f は相互に独立にフッ素原子又は炭素数 1～10 のパーフルオロアルキル基を示し、好ましくはフッ素原子又はトリフルオロメチル基である。R²¹ は相互に独立にメチレン基、炭素数 2～10 の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数 4～20 の 2 価の環状炭化水素基を示す。R²² は単結合又は R²¹ の説明におけるものと同義のものを示す。

[0112] 上記式 (c-1a-2a) 及び一般式 (c-1a-2b) において n₂ が 1 以上のものは、カルボニルオキシ基の α 位にフッ素原子又はパーフルオロアルキル基を有しており、アルカリ水溶液に対する反応性が高くなると考えられる。また、アルカリ解離性基が加水分解して生じる COOH 基の pK_a も低いものとなり、親水性向上の観点から好ましい。

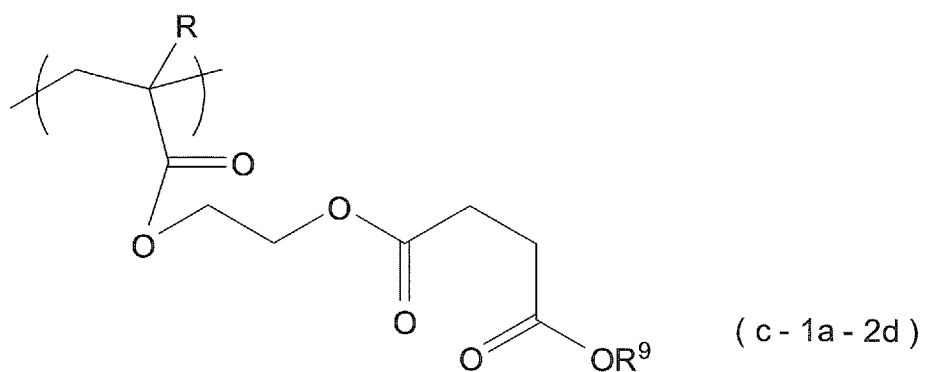
[0113] 上記式 (c-1a-2a) で表される構造単位的具体例としては、下記式 (c-1a-2e)～(c-1a-2f) で表されるものが挙げられる。また、上記式 (c-1a-2b) で表される構造単位的具体例としては、下記式 (c-1a-2c)～(c-1a-2d) で表されるものが挙げられる。

[0114] [化26]

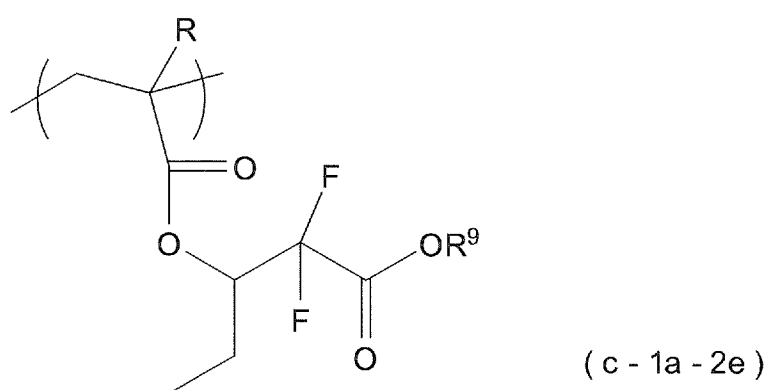


[0115]

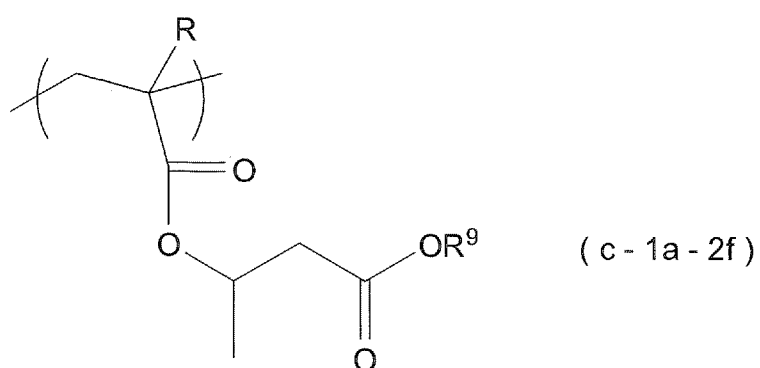
[化27]



[0116] [化28]



[0117] [化29]

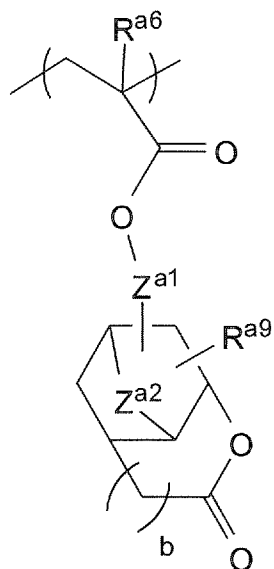


[0118] 上記式 (c-1a-2c) ~ (c-1a-2f) 中、Rは、上記式 (c-1) と同義である。R⁹は、上記式 (c-1a-2) と同義である。

[0119] その他、上記官能基 (x) を有する構造単位としては、下記式で表される構造単位も挙げられる。

[0120]

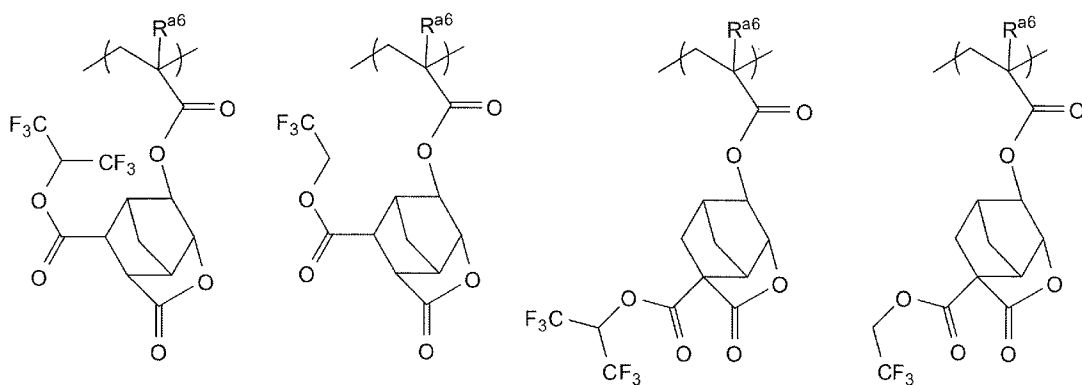
[化30]



[0121] 上記式中、 R^{a6} 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^{a9} は、水素原子又はトリフルオロエトキシカルボニル基またはヘキサフルオロイソプロポキシカルボニル基である。 Z^{a1} は単結合又はメチレン基である。 Z^{a2} はメチレン基又は酸素原子である。 b は0又は1である。

[0122] 上記式で表される構造単位的具体例として、下記式で表される構造単位が挙げられる。

[0123] [化31]



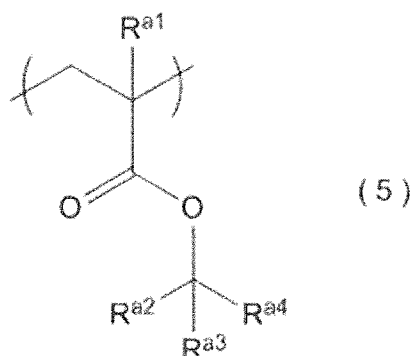
[0124] 上記式中、 R^{a6} は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

[0125] [A] フッ素原子含有重合体におけるアルカリ解離性基を含む構造単位 (a 1) の含有割合としては、[A] フッ素原子含有重合体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%～90 モル%がより好ましく、40 モル%～90 モル%が特に好ましい。構造単位 (a 1) の含有割合が5 モル%未満では、現像性が低下し欠陥性能が悪化するおそれがある。

[0126] [酸解離性基を含む構造単位 (a 2)]

酸解離性基を含む構造単位 (a 2) としては、例えば下記式 (5) で表される構造単位が挙げられる。

[0127] [化32]



[0128] 上記式 (5) 中、 $\text{R}^{\text{a}1}$ は、水素原子又はメチル基である。 $\text{R}^{\text{a}2} \sim \text{R}^{\text{a}4}$ は、それぞれ独立して、炭素数 1～4 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、 $\text{R}^{\text{a}3}$ と $\text{R}^{\text{a}4}$ 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 2 価の脂環式炭化水素基を形成していてもよい。

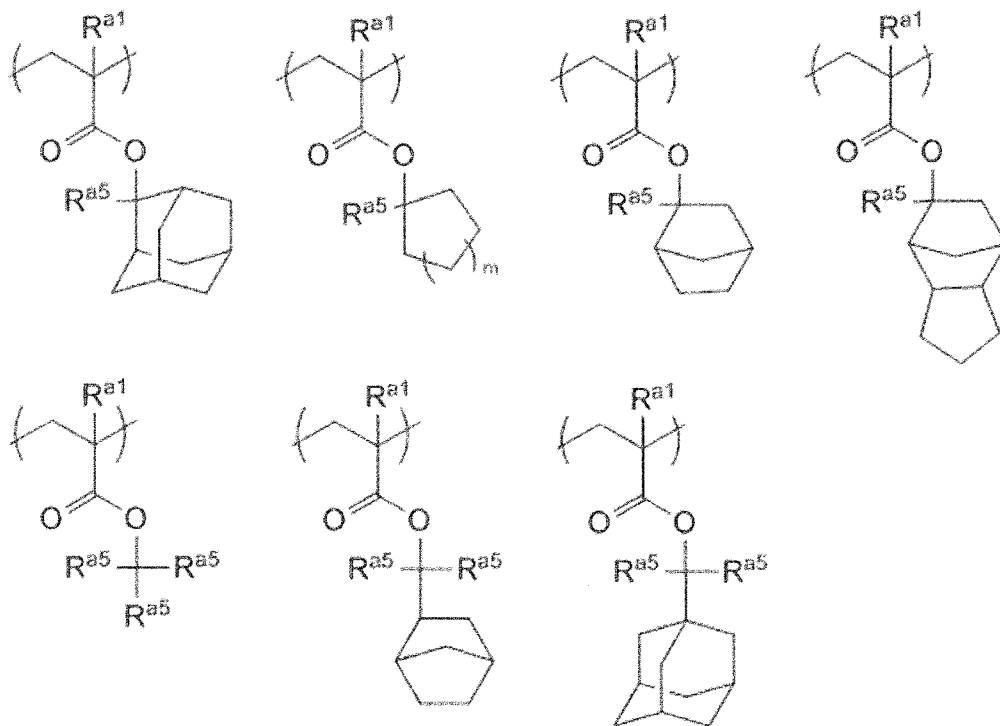
[0129] 上記炭素数 1～4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

[0130] 上記炭素数 4～20 の脂環式炭化水素基、又は $\text{R}^{\text{a}3}$ と $\text{R}^{\text{a}4}$ 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、アダマンタン骨格、ノルボルナン骨格等の有橋式骨格を有する多環の脂環式基；シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアル

カン骨格を有する単環の脂環式基が挙げられる。また、これらの基は、例えば炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基の 1 種以上で置換されているもよい。

[0131] 構造単位 (a 2) としては、下記式で表される構造単位が好ましい。

[0132] [化33]

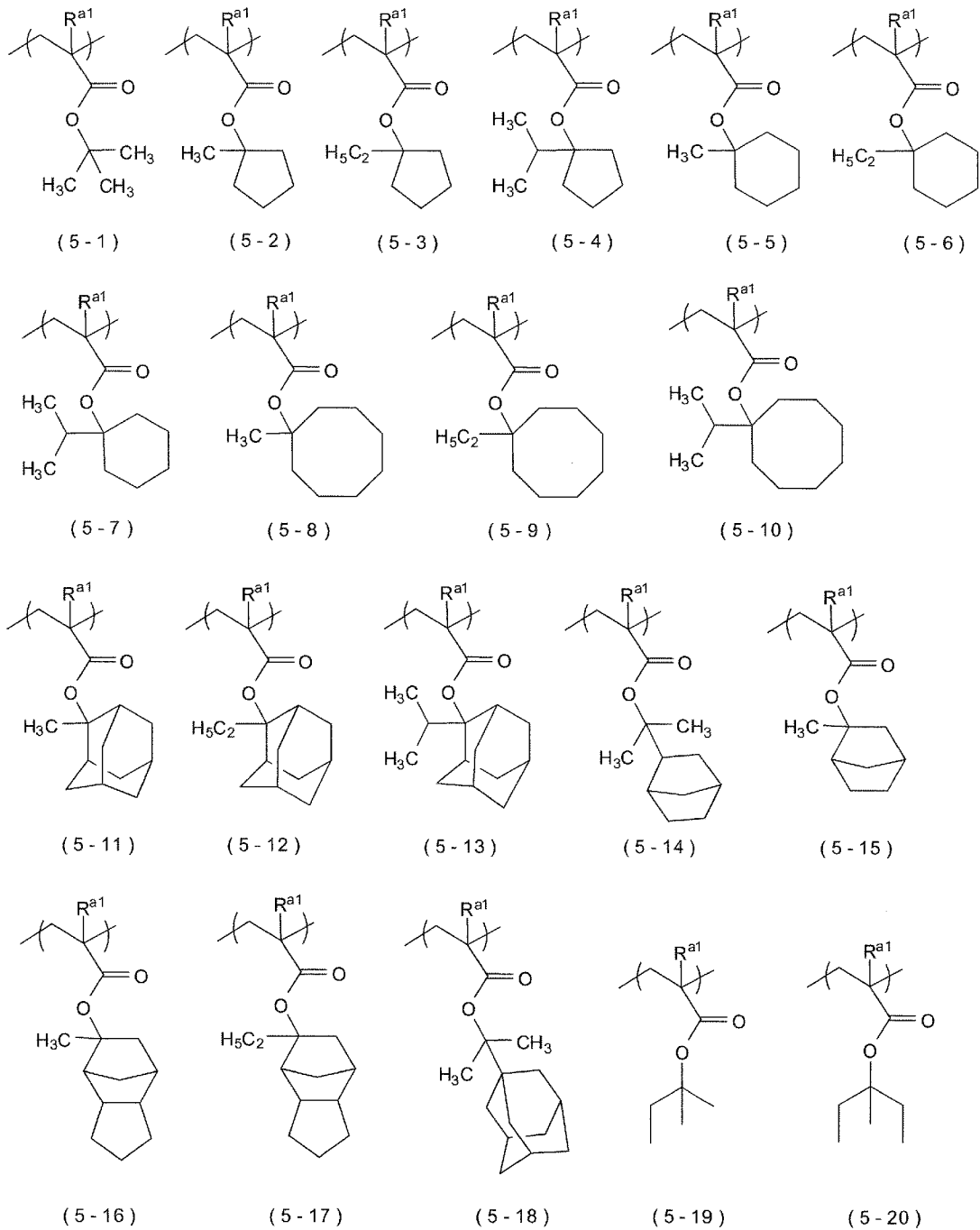


[0133] 上記式中、 R^{a1} は、上記式(5)と同義である。 R^{a5} は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基である。 m は 1 ～ 6 の整数である。

[0134] これらのうち、下記式(5-1)～(5-20)で表される構造単位がより好ましく、(5-4)及び(5-12)が特に好ましい。

[0135]

[化34]



[0136] 上記式中、 R^{a1} は上記式(5)と同義である。

[0137] [A] フッ素原子含有重合体における構造単位(a2)の含有割合としては、[A] フッ素原子含有重合体を構成する全構造単位に対して、5モル%～80モル%が好ましく、10モル%～80モル%がより好ましく、10モル%～60モル%が特に好ましい。構造単位(a2)の含有割合が80モル

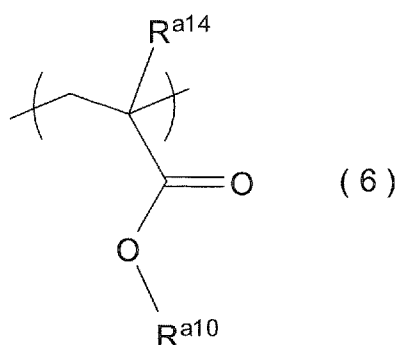
%を超えると、液浸露光時のスキャン性が低下したり、欠陥性能が悪化するおそれがある。

[0138] 構造単位 (a 2) を与える単量体としては、例えば (メタ) アクリル酸ービシクロ [2. 2. 1] ヘプトー 2-イルエステル、(メタ) アクリル酸ービシクロ [2. 2. 2] オクター 2-イルエステル、(メタ) アクリル酸ートリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカー 7-イルエステル、(メタ) アクリル酸ートリシクロ [3. 3. 1. 1^{3, 7}] デカー 1-イルエステル、(メタ) アクリル酸ートリシクロ [3. 3. 1. 1^{3, 7}] デカー 2-イルエステル等が挙げられる。

[0139] [構造単位 (a 3)]

構造単位 (a 3) としては、例えば下記式 (6) で表される構造単位が挙げられる。

[0140] [化35]



[0141] 上記式 (6) 中、R^{a14} 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^{a10} はフッ素原子を有する炭素数 1～6 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又はフッ素原子を有する炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基である。但し、上記アルキル基及び脂環式炭化水素基は水素原子の一部又は全部が置換されていてもよい。

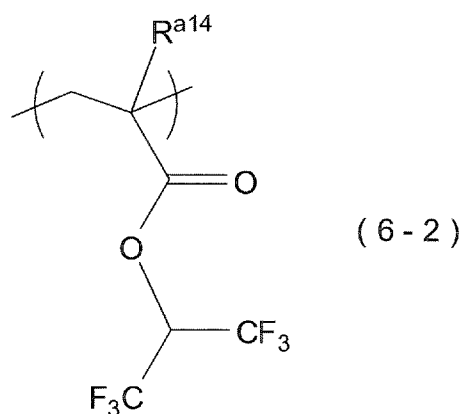
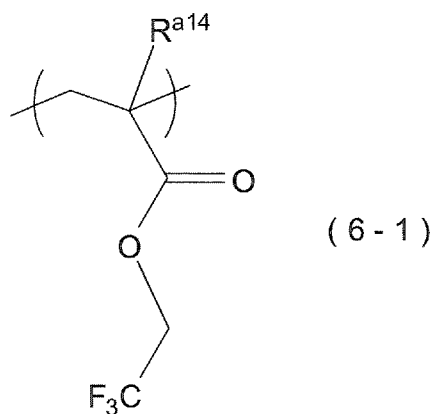
[0142] 上記炭素数 1～6 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。

[0143] 炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基としては、例えばシクロペンチル基、シクロペンチルプロピル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチ

ル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクチルメチル基等が挙げられる。

[0144] 上記式(6)で表される構造単位(a3)としては、下記式(6-1)及び(6-2)で表される構造単位が好ましい。

[0145] [化36]



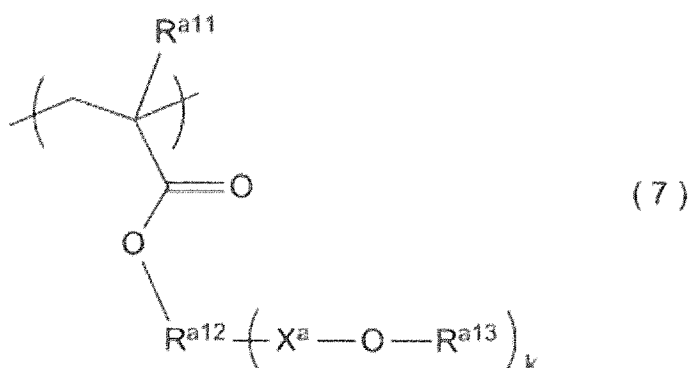
[0146] 上記式(6-1)及び(6-2)中、 R^{a14} は、上記式(6)と同義である。

[0147] 構造単位(a3)を与える単量体としては、例えばトリフルオロメチル(メタ)アクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロ*n*-プロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロ*i*-プロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロ*n*-ブチル(メタ)アクリレート、パーフルオロ*i*-ブチル(メタ)アクリレート、パーフルオロ*t*-ブチル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ)プロピル(メタ)アクリレート、1-(2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ)ペンチル(メタ)アクリレート、1-(2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ)ヘキシル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、1-(2,2,3,3,3-ペンタフルオロ)プロピル(メタ)アクリレート、1-(2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロ)ペンタ(メタ)アクリレート、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) アクリレート、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) アクリレート等が挙げられる。

[0148] 構造単位 (a3) としては、上記式 (6) で表される構造単位以外に下記式 (7) で表される構造単位が挙げられる。

[0149] [化37]



[0150] 上記式 (7) 中、 $\text{R}^{\text{a}11}$ は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 $\text{R}^{\text{a}12}$ は、 $(k+1)$ 価の連結基である。 X^{a} は、フッ素原子を有する 2 価の連結基である。 $\text{R}^{\text{a}13}$ は、水素原子又は 1 価の有機基である。 k は、1~3 の整数である。但し、 k が 2 又は 3 の場合、複数の X^{a} 及び $\text{R}^{\text{a}13}$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0151] 上記 $\text{R}^{\text{a}12}$ で表される $(k+1)$ 価の連結基としては、例えば炭素数 1~30 の直鎖状又は分岐状の炭化水素基、炭素数 3~30 の脂環式炭化水素基、炭素数 6~30 の芳香族炭化水素基、又はこれらの基と酸素原子、硫黄原子、エーテル基、エステル基、カルボニル基、イミノ基及びアミド基からなる群より選ばれる 1 種以上の基とを組み合わせた基が挙げられる。また、上記 $(k+1)$ 価の連結基は置換基を有していてもよい。

[0152] 炭素数 1~30 の直鎖状又は分岐状の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、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、デカン、イコサン、トリアコンタン等の炭化水素基から $(k+1)$ 個の水素原子を除いた基が挙げられる。

[0153] 炭素数 3 ～ 30 の脂環式炭化水素基としては、例えば

シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロデカン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の単環式飽和炭化水素；

シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、シクロデカジエン等の単環式不飽和炭化水素；

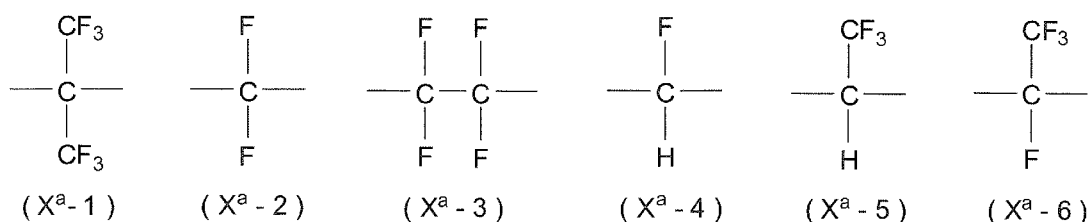
ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン、ビスクロ [2. 2. 2] オクタン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン、トリシクロ [3. 3. 1. 1^{3, 7}] デカン、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン、アダマンタン等の多環式飽和炭化水素；

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプテン、ビスクロ [2. 2. 2] オクテン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デセン、トリシクロ [3. 3. 1. 1^{3, 7}] デセン、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデセン等の多環式炭化水素基から (m + 1) 個の水素原子を除いた基等が挙げられる

[0154] 炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基としては、例えばベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ピレン、ピセン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、クメン等の芳香族炭化水素基から (m + 1) 個の水素原子を除いた基等が挙げられる。

[0155] 上記 X^a で表されるフッ素原子を有する 2 価の連結基としては、フッ素原子を有する炭素数 1 ～ 20 の 2 価の直鎖状炭化水素基が挙げられる。X^a としては、例えば下記式 (X^a - 1) ～ (X^a - 6) で表される構造等が挙げられる。

[0156] [化38]

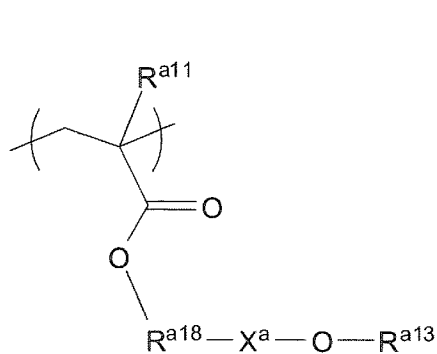


[0157] X^a としては、上記式 (7-1) 及び (7-2) で表される構造が好ましい。

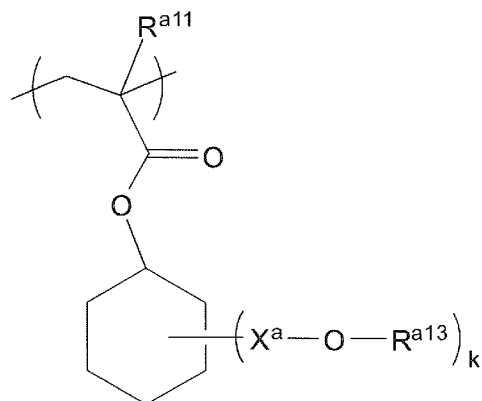
[0158] 上記 R^{a13} で表される 1 価の有機基としては、例えば炭素数 1～30 の直鎖状又は分岐状の炭化水素基、炭素数 3～30 の脂環式炭化水素基、炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、又はこれらの基と酸素原子、硫黄原子、エーテル基、エステル基、カルボニル基、イミノ基及びアミド基からなる群より選ばれる 1 種以上の基とを組み合わせた基等が挙げられる。

[0159] 構造単位 (a3) としては、例えば下記式 (7-1) 及び (7-2) で表される構造単位が挙げられる。

[0160] [化39]



(7-1)



(7-2)

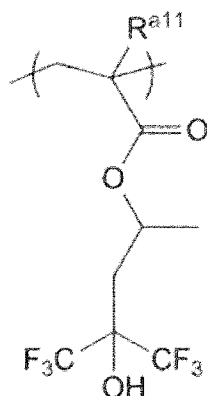
[0161] 上記式 (7-1) 中、 R^{a18} は炭素数 1～20 の 2 価の直鎖状、分岐状又は環状の飽和若しくは不飽和の炭化水素基である。 R^{a11} 、 X^a 及び R^{a13} は上記式 (7) と同義である。

上記式 (7-2) 中、 R^{a11} 、 X^a 、 R^{a13} 及び k は上記式 (7) と同義である。但し、 k が 2 又は 3 の場合、複数の X^a 及び R^{a13} はそれぞれ同一でも異なってもよい。

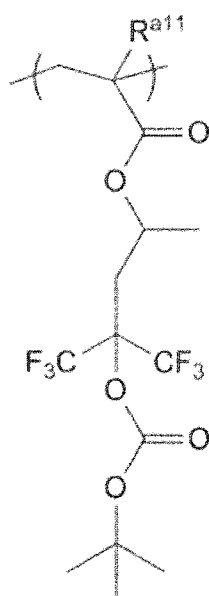
[0162] 上記式 (7-1) 及び式 (7-2) で表される構造単位としては、例えば下記式 (7-1-1)、式 (7-1-2) 及び式 (7-2-1) で表される構造単位が挙げられる。

[0163]

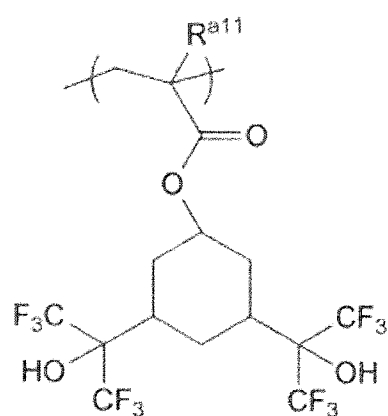
[化40]



(7-1-1)



(7-1-2)



(7-2-1)

[0164] 上記式 (7-1-1)、(7-1-2) 及び (7-2-1) 中、 R^{a11} は上記式 (7) と同義である。

[0165] 構造単位 (a3) を与える単量体としては、例えば (メタ) アクリル酸 (1, 1, 1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ-3-プロピル) エステル、(メタ) アクリル酸 (1, 1, 1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ-4-ブチル) エステル、(メタ) アクリル酸 (1, 1, 1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ-5-ペンチル) エステル、(メタ) アクリル酸 (1, 1, 1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ-4-ペンチル) エステル、(メタ) アクリル酸 2- { [5- (1', 1', 1'-トリフルオロ-2'-トリフルオロメチル-2'-ヒドロキシ) プロピル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプチル } エステル等が挙げられる。

[0166] [A] フッ素原子含有重合体における構造単位 (a3) の含有割合としては、[A] フッ素原子含有重合体を構成する全構造単位に対して、2モル% ~ 70モル% が好ましく、2モル% ~ 30モル% がより好ましい。構造単位 (a3) の含有割合が2モル%未満では、撥水性が低く欠陥性能が悪化する

おそれがある。なお、[A] フッ素原子含有重合体は、構造単位 (a 3) を 2 種以上有してもよい。

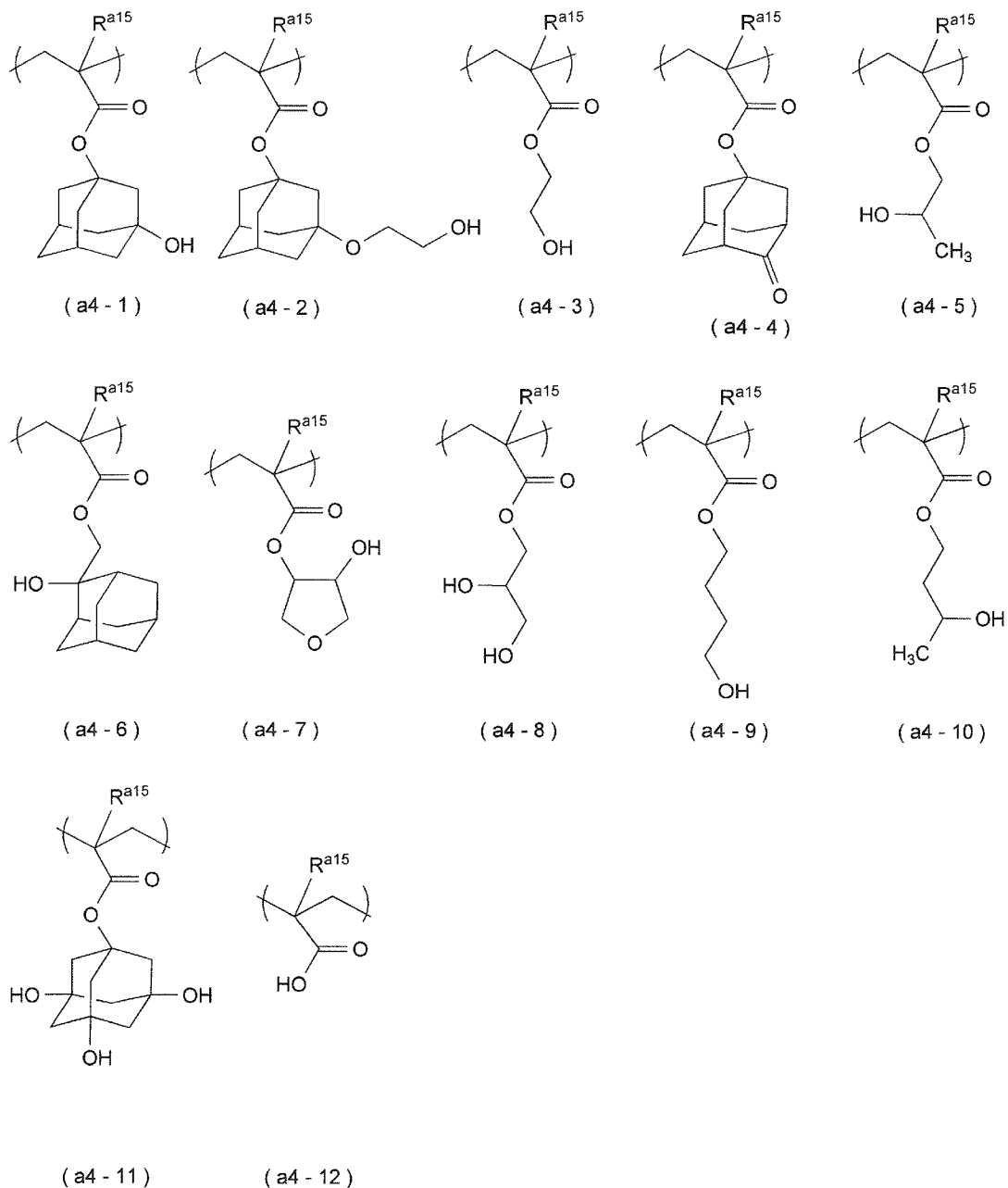
[0167] [A] フッ素原子含有重合体におけるフッ素原子を有する構造単位の含有割合としては、[A] フッ素原子含有重合体を構成する全構造単位に対して、20モル%以上90モル%以下が好ましく、30モル%以上80モル%以下が好ましく、40モル%以上70モル%がより好ましい。フッ素原子を有する構造単位の含有割合を上記範囲とすることで、形成されるレジスト膜の表面自由エネルギーをより適度なものとすること等ができる。

[0168] [極性基を有する構造単位 (a 4)]

極性基を有する構造単位 (a 4) としては、例えば下記式で表される構造単位が挙げられる。

[0169]

[化41]



[0170] 上記式中、R^{a15}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。

[0171] これらのうち、上記式(a4-12)で表される構造単位が好ましい。

[0172] [A] フッ素原子含有重合体における構造単位(a4)の含有割合としては、[A] フッ素原子含有重合体を構成する全構造単位に対して、80モル%以下が好ましく、40モル%以下がより好ましい。なお、[A] フッ素原

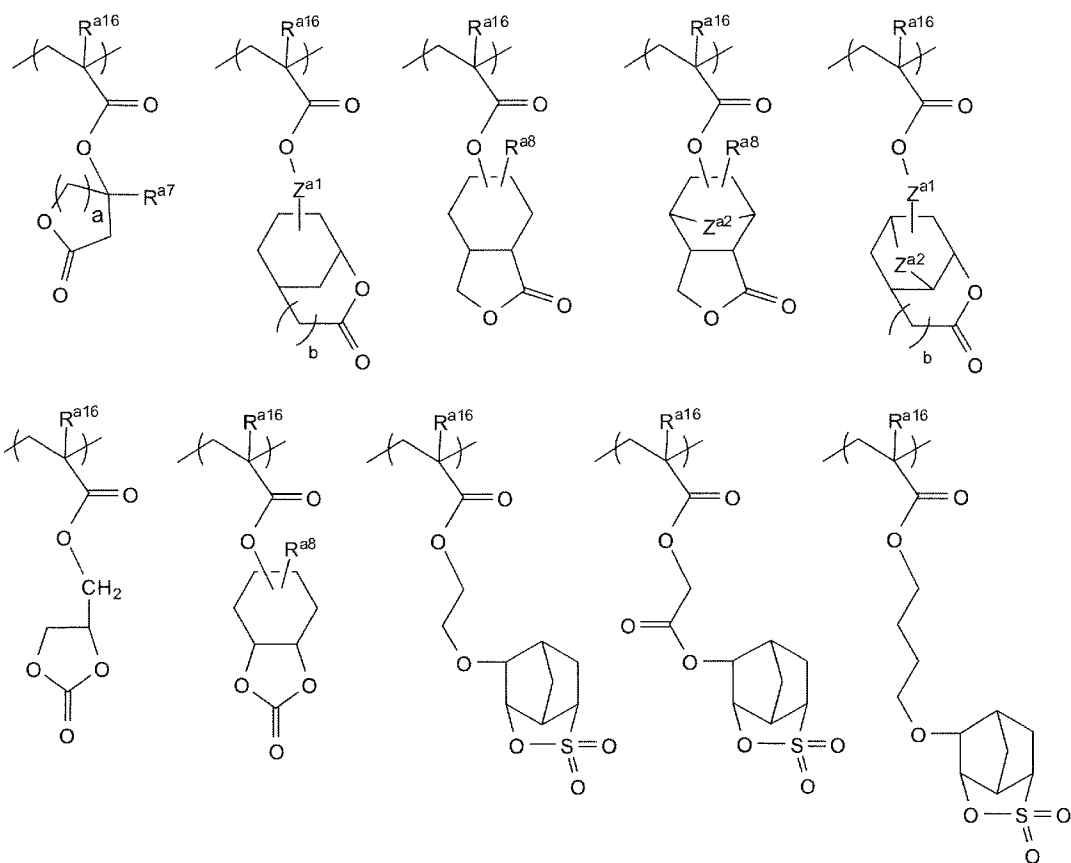
子含有重合体は構造単位（a 4）を2種以上有してもよい。

[0173] [ラクトン構造、スルトン構造又は環状カーボネート構造を有する構造単位（a 5）]

[A] フッ素原子含有重合体は、ラクトン構造、スルトン構造又は環状カーボネート構造を有する構造単位（a 5）をさらに含むことができる。構造単位（a 5）を有することで、レジスト膜の基板への密着性を向上できる。

[0174] 構造単位（a 5）としては、例えば下記式で表される構造単位が挙げられる。

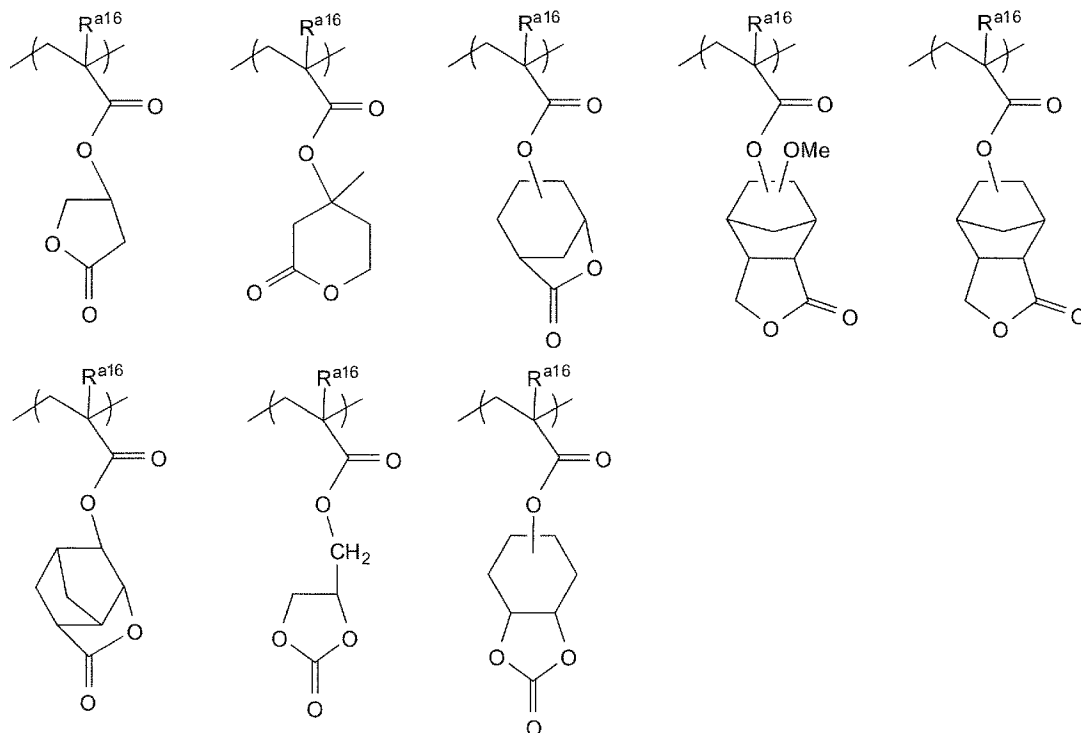
[0175] [化42]



[0176] 上記式中、R^{a16}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^{a7}は水素原子又はメチル基である。R^{a8}は水素原子又はメトキシ基である。Z^{a1}は単結合又はメチレン基である。Z^{a2}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。

[0177] 構造単位（a 5）としては、下記式で表される構造単位が好ましい。

[0178] [化43]



[0179] 上記式中、 R^{a16} 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。

[0180] [A] フッ素原子含有重合体における構造単位 (a 5) の含有割合としては、[A] フッ素原子含有重合体を構成する全構造単位に対して、50モル%以下が好ましく、30モル%以下がより好ましい。

[0181] 構造単位 (a 5) を与える好ましい単量体としては、例えば国際公開 2007/116664 号パンフレットに記載の単量体が挙げられる。

[0182] [A] フッ素原子含有重合体の含有量としては、後述する [B] 重合体 100 質量部に対して、0.1 質量部～20 質量部が好ましく、1 質量部～15 質量部がより好ましく、1 質量部～10 質量部が特に好ましい。0.1 質量部未満であると、[A] フッ素原子含有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 質量部を超えると、レジストとしてのパターン形成能が悪化する場合がある。

[0183] < [A] フッ素原子含有重合体の合成方法 >

[A] フッ素原子含有重合体は、ラジカル重合等の常法に従って合成でき

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；

単量体及びラジカル開始剤を含有する溶液を無溶媒中や反応溶媒中で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。なお、単量体溶液に対して、単量体溶液を滴下して反応させる場合、滴下される単量体溶液中の単量体量は、重合に用いられる単量体総量に対して30モル%以上が好ましく、50モル%以上がより好ましく、70モル%以上が特に好ましい。

[0184] 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。

[0185] 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）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。

[0186] 上記重合に使用される溶媒としては、例えば

メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、4-メ

チルー 2-ペンタノール等のアルコール類；

アセトン、2-ブタノン、4-メチルー 2-ペンタノン、2-ヘプタノン等のケトン類；

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；

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；

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；

等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

[0187] 重合反応により得られた樹脂は、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、目的の樹脂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、樹脂を回収することもできる。

[0188] [A] フッ素原子含有重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によるポリスチレン換算重量平均分子量（Mw）は、特に限定されないが、1,000以上500,000以下が好ましく、2,000以上400,000以下がより好ましく、3,000以上300,000以下が特に好ましい。なお、[A] フッ素原子含有重合体のMwが1,000未満で

あると、レジストとしたときの耐熱性が低下する傾向がある。一方、[A] フッ素原子含有重合体の M_w が500,000を超えると、レジストとしたときの現像性が低下する傾向がある。

[0189] また、[A] フッ素原子含有重合体のGPCによるポリスチレン換算数平均分子量(M_n)に対する M_w の比(M_w/M_n)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以下がより好ましい。 M_w/M_n をこのような範囲とすることで、フォトレジスト膜が解像性能に優れたものとなる。

[0190] 本明細書の M_w 及び M_n は、GPCカラム（東ソー製、G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0 mL/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするGPCにより測定した値をいう。

[0191] <[B] 重合体>

[B] 重合体は、酸解離性基を有し、[A] フッ素原子含有重合体よりもフッ素原子含有率が小さいベース重合体である。[B] 重合体におけるフッ素原子含有率が[A] フッ素原子含有重合体におけるフッ素原子含有率よりも小さいので、[B] 重合体及び[A] フッ素原子含有重合体を含有する感放射線性樹脂組成物によって形成されたレジスト膜において、[A] フッ素原子含有重合体はその表層に偏在化する傾向がより強くなるため、[A] フッ素原子含有重合体の疎水性及びその低下に起因する動的接触角に関する特性がより効果的に発揮される。「ベース重合体」とは、感放射線性樹脂組成物から形成されるレジスト膜の主成分となる重合体をいい、好ましくは、レジスト膜を構成する全重合体に対して50質量%以上を占める重合体をいう。なお、このフッ素原子含有率（質量%）は、[B] 重合体及び[A] フッ素原子含有重合体の構造単位の組成比から算出して求めることができる。

[0192] [B] 重合体は、アルカリ解離性基を有さないことが好ましい。これにより、[B] 重合体は、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樹脂であって、酸解離性基が解離した時にアルカリ可溶性となる樹脂と

なる。また、アルカリ解離性基を有さないことにより、未露光部においてはアルカリ現像液には不溶性となる。なお、本発明において「アルカリ不溶性又はアルカリ難溶性である」とは、当該感光放射線性樹脂組成物から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、レジスト膜の代わりに〔B〕重合体のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を有することを言う。

[0193] 〔B〕重合体は、構造単位として、酸解離性基を含む構造単位（b1）を有し、ラクトン構造又は環状カーボネート構造を有する構造単位（b2）、極性基を含む構造単位（b3）を有することができる。

[0194] 構造単位（b1）としては、〔A〕フッ素原子含有重合体における構造単位（a2）として挙げたものと同様の構造単位が挙げられる。構造単位（b2）としては、〔A〕フッ素原子含有重合体における構造単位（a5）として挙げたものと同様の構造単位が挙げられる。また、構造単位（b3）としては、〔A〕フッ素原子含有重合体における構造単位（a4）として挙げたものと同様の構造単位が挙げられる。

[0195] 〔B〕重合体における構造単位（b1）の含有割合としては、〔B〕重合体を構成する全構造単位に対して、5モル%～90モル%が好ましく、10モル%～80モル%がより好ましく、20モル%～70モル%が特に好ましい。構造単位（b1）の含有割合が90モル%を超えると、レジスト膜の密着性が低下し、パターン倒れやパターン剥れを起こすおそれがある。なお、〔B〕重合体は、構造単位（b1）を2種以上有してもよい。

[0196] 〔B〕重合体における構造単位（b2）の含有割合としては、〔B〕重合体を構成する全構造単位に対して、0モル%～70モル%が好ましく、10モル%～60モル%がより好ましい。このような含有割合とすることによって、基板との密着性を向上させることができる。一方、70モル%を超えると、レジストとしての解像性やLWRが低下するおそれがある。

[0197] 〔B〕重合体における構造単位（b3）の含有割合としては、〔B〕重合

体を構成する全構造単位に対して、0モル%～30モル%が好ましく、5モル%～20モル%がより好ましい。

[0198] < [B] 重合体の合成方法 >

[B] 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。

[0199] 上記重合に使用される溶媒としては、例えば [A] フッ素原子含有重合体の合成方法で挙げたものと同様の溶媒が挙げられる。

[0200] 上記重合における反応温度としては、通常40℃～150℃、50℃～120℃が好ましい。反応時間としては、通常1時間～48時間、1時間～24時間が好ましい。

[0201] [B] 重合体のGPC法によるMwとしては、1,000～100,000が好ましく、1,000～50,000がより好ましく、1,000～30,000が特に好ましい。[B] 重合体のMwを上記範囲とすることで、これを含有する当該感放射線性樹脂組成物はリソグラフィー性能に優れる。

[0202] [B] 重合体のMwとMnとの比 (Mw/Mn) としては、通常1～3であり、好ましくは1～2である。

[0203] 当該感放射線性樹脂組成物における [B] 重合体の含有量としては、全固形分に対して、通常、50質量%以上であり、60質量%以上が好ましい。含有量が50質量%未満だと、レジストとしての解像性能が低下する場合がある。

[0204] < [C] 酸発生体 >

[C] 酸発生体は、露光により酸を発生し、その酸により [A] フッ素原子含有重合体及び [B] 重合体中に存在する酸解離性基を解離させる。その結果、[A] フッ素原子含有重合体及び [B] 重合体が現像液に溶解性となる。当該感放射線性樹脂組成物における [C] 酸発生体の含有形態としては、後述するような化合物の形態（以下「[C] 酸発生剤」ともいう）でも、重合体の一部として組み込まれた形態でも、これら両方の形態でもよい。

[0205] [C] 酸発生体としては、スルホニウム塩やヨードニウム塩等のオニウム

塩化合物、有機ハロゲン化合物、ジスルホン類やジアゾメタンスルホン類等のスルホン化合物が挙げられる。これらのうち、[C] 酸発生体の好適な具体例としては、例えば、特開 2009-134088 号公報の段落 [0080] ~ [0113] に記載されている化合物等が挙げられる。

[0206] [C] 酸発生体としては、具体的には、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パーフルオロー *n*-オクタンスルホネート、ビス(4-*t*-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-*t*-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-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロー *n*-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロー *n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロー *n*-オクタンスルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシー-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

[0207] 4-ヒドロキシー-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシー-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー *n*-ブタンスルホネート、4-ヒドロキシー-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー *n*-オクタンスルホネート、1-(1-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(1-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー *n*-ブタンスルホネート、1-(1-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー *n*-オクタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラ

ヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

[0208] トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、パーフルオロ-n-オクタンスルホニルビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネートが好ましい。

[0209] これらの[C]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。[C]酸発生体の含有量としては、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、[B]重合体100質量部に対して、通常、0.1質量部以上20質量部以下、好ましくは0.5質量部以上15質量部以下である。この場合、[C]酸発生剤の含有量が0.1質量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方20質量部を超えると、放射線に対する透明性が低下し、所望のレジストパターンを得られ難くなるおそれがある。

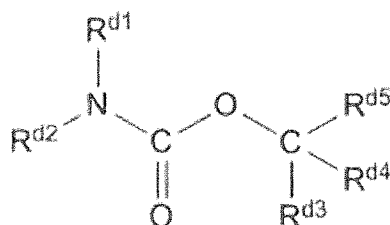
[0210] <[D]酸拡散制御体>

[D]酸拡散制御体は、露光により[C]酸発生体から生じる酸のレジスト膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する効果を奏し、レジストとしての解像度がより向上するとともに、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が向上する。[D]酸拡散制御体の当該感放射線性樹脂組成物における含有形態としては、遊離の化合物

の形態（以下、適宜「[D] 酸拡散制御剤」ともいう）でも、重合体の一部として組み込まれた形態でも、これらの両方の形態でもよい。

[0211] [D] 酸拡散制御剤としては、例えば下記式で表される化合物が挙げられる。

[0212] [化44]



[0213] 上記式中、 $R^{d1} \sim R^{d5}$ はそれぞれ独立して、水素原子、又は直鎖状、分岐状、環状の炭素数1～20のアルキル基、アリール基、若しくはアラルキル基である。但し、これらの基は置換基を有していてもよい。また、 R^{d1} と R^{d2} とがそれぞれが結合する窒素原子と共に、及び／又は R^{d3} と R^{d4} とがそれぞれが結合する炭素原子と共に、互いに結合して、炭素数4～20の2価の飽和若しくは不飽和の炭化水素基又はその誘導体を形成してもよい。

[0214] 上記式で表される[D] 酸拡散制御剤としては、例えばN-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-オクチルアミン、N-*t*-アミロキシカルボニルジ-*n*-オクチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-ノニルアミン、N-*t*-アミロキシカルボニルジ-*n*-ノニルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-デシルアミン、N-*t*-アミロキシカルボニルジ-*n*-デシルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-*t*-アミロキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-*t*-アミロキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-アダマンチルアミン、N-*t*-アミロキシカルボニル-2-アダマンチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N-*t*-アミロキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、(S)-(1-(*t*-ブトキシカルボニル)-2-ピロリジンメタノール、(S)-(1-(

1 - (t - アミロキシカルボニル) - 2 - ピロリジンメタノール、(R) - (+) - 1 - (t - ブトキシカルボニル) - 2 - ピロリジンメタノール、(R) - (+) - 1 - (t - アミロキシカルボニル) - 2 - ピロリジンメタノール、N - t - ブトキシカルボニル - 4 - ヒドロキシピペリジン、N - t - アミロキシカルボニル - 4 - ヒドロキシピペリジン、N - t - ブトキシカルボニルピロリジン、N - t - アミロキシカルボニルピロリジン、N, N' - ジー t - ブトキシカルボニルピペラジン、N, N' - ジー t - アミロキシカルボニルピペラジン、N, N - ジー t - ブトキシカルボニル - 1 - アダマンチルアミン、N, N - ジー t - アミロキシカルボニル - 1 - アダマンチルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N - t - アミロキシカルボニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N, N' - ジー t - ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N' - ジー t - アミロキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N' , N' - テトラ - t - ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N' , N' - テトラ - t - アミロキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N' - ジー t - ブトキシカルボニル - 1, 7 - ジアミノヘプタン、N, N' - ジー t - アミロキシカルボニル - 1, 7 - ジアミノヘプタン、N, N' - ジー t - ブトキシカルボニル - 1, 8 - ジアミノオクタン、N, N' - ジー t - アミロキシカルボニル - 1, 8 - ジアミノオクタン、N, N' - ジー t - ブトキシカルボニル - 1, 9 - ジアミノノナン、N, N' - ジー t - アミロキシカルボニル - 1, 9 - ジアミノノナン、N, N' - ジー t - ブトキシカルボニル - 1, 10 - ジアミノデカン、N, N' - ジー t - アミロキシカルボニル - 1, 10 - ジアミノデカン、N, N' - ジー t - ブトキシカルボニル - 1, 12 - ジアミノドデカン、N, N' - ジー t - アミロキシカルボニル - 1, 12 - ジアミノドデカン、N, N' - ジー t - ブトキシカルボニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N, N' - ジー t - アミロキシカルボニル - 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、N - t - ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N - t - ブトキシカルボニルベンズイミダ

ゾール、N-*t*-アミロキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール、N-*t*-アミロキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のN-*t*-アルキルアルコキシカルボニル基含有アミノ化合物等が挙げられる。

[0215] また、酸拡散制御剤としては、上記式で表される酸拡散制御剤以外にも、例えば3級アミン化合物、4級アンモニウムヒドロキシド化合物、光崩壊性塩基化合物、その他含窒素複素環化合物等が挙げられる。

[0216] 3級アミン化合物としては、例えば

トリエチルアミン、トリー*n*-プロピルアミン、トリー*n*-ブチルアミン、トリー*n*-ペンチルアミン、トリー*n*-ヘキシルアミン、トリー*n*-ヘプチルアミン、トリー*n*-オクチルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ（シクロ）アルキルアミン類；

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、2，6-ジメチルアニリン、2，6-ジイソプロピルアニリン等の芳香族アミン類；

トリエタノールアミン、N，N-ジ（ヒドロキシエチル）アニリン等のアルカノールアミン類；

N，N，N'，N'-テトラメ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、1，3-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼンテトラメチレンジアミン、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、ビス（2-ジエチルアミノエチル）エーテル等が挙げられる。

[0217] 4級アンモニウムヒドロキシド化合物としては、例えばテトラ-*n*-プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

[0218] [D] 酸拡散制御剤の含有量としては、[B] 重合体100質量部に対し

て、10質量部以下が好ましく、8質量部以下がより好ましい。含有量が10質量部を超えると、レジストとしての感度が低下する傾向にある。

[0219] < [E] 溶媒 >

当該感放射線性樹脂組成物は、通常、[E] 溶媒を含有する。[E] 溶媒としては、例えばアルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒及びその混合溶媒等が挙げられる。

[0220] アルコール系溶媒としては、例えば

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

エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,4-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,5-ヘキサジオール、2,4-ヘプタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等の多価アルコール系溶媒；

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

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

[0221] ケトン系溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルー*n*-プロピルケトン、メチルー*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチルー*i s o*-ブチルケトン、メチルー*n*-ペンチルケトン、エチルー*n*-ブチルケトン、メチルー*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i s o*-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン等が挙げられる。

[0222] アミド系溶媒としては、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、*N*-メチルピロリドン等が挙げられる。

[0223] エステル系溶媒としては、例えばジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i s o*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i s o*-ブチル、酢酸*s e c*-ブチル、酢酸*n*-ペンチル、酢酸*s e c*-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチル

ブチル、酢酸 2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸 n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ n-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 n-ブチル、プロピオン酸 i s o-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ- n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 n-ブチル、乳酸 n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等が挙げられる。

[0224] その他の溶媒としては、例えば

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

ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i s o-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i s o-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、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媒；

ジクロロメタン、クロロホルム、フロン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の含ハロゲン溶媒等が挙げられる。

[0225] これらの溶媒のうち、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、シクロヘキサノンが

好ましい。

[0226] [E] 溶媒の含有量は、必要とするレジスト膜の膜厚に応じて適宜調整されるべきである。

[0227] <その他の任意成分>

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、[F] 偏在化促進剤、脂環式骨格化合物、界面活性剤、増感剤等を含有できる。以下、これらのその他の任意成分について詳述する。これらのその他の任意成分は、それぞれ単独で又は2種以上を混合して使用することができる。また、その他の任意成分の含有量は、その目的に応じて適宜決定することができる。

[0228] [[F] 偏在化促進剤]

当該感放射線性樹脂組成物は、液浸露光法を使用しレジストパターンを形成する場合等に、[F] 偏在化促進剤を配合することができる。[F] 偏在化促進剤を配合することで、[A] フッ素原子含有重合体をさらに表層近傍に偏在化させることができる。このような[F] 偏在化促進剤として用いることができるものとしては、比誘電率が30以上200以下で、1気圧における沸点が100℃以上の低分子化合物が挙げられる。このような化合物としては、具体的には、ラクトン化合物、カーボネート化合物、ニトリル化合物、多価アルコール等が挙げられる。

[0229] 上記ラクトン化合物としては、例えばγ-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が挙げられる。

[0230] 上記カーボネート化合物としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等が挙げられる。

[0231] 上記ニトリル化合物としては、例えばスクシノニトリル等が挙げられる。
上記多価アルコールとしては、例えばグリセリン等が挙げられる。

[0232] 当該感放射線性樹脂組成物において、上記[F] 偏在化促進剤の含有量は、重合体の総量100質量部に対して、10～500質量部が好ましく、3

0～300質量部がより好ましい。上記〔F〕偏在化促進剤としては、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。

[0233] 〔脂環式骨格化合物〕

脂環式骨格化合物は、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す成分である。脂環式骨格化合物としては、例えば1-アダマンタンカルボン酸、2-アダマンタノン、1-アダマンタンカルボン酸t-ブチル等のアダマンタン誘導体類；デオキシコール酸t-ブチル、デオキシコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル等のデオキシコール酸エステル類；リトコール酸t-ブチル、リトコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2-エトキシエチル等のリトコール酸エステル類；3-〔2-ヒドロキシー-2, 2-ビス（トリフルオロメチル）エチル〕テトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}〕ドデカン、2-ヒドロキシー-9-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサトリシクロ〔4. 2. 1. 0^{3, 7}〕ノナン等が挙げられる。

[0234] 〔界面活性剤〕

界面活性剤は塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する作用を示す成分である。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤の他、以下商品名として、KP341（信越化学工業製）、ポリフローNo. 75、同No. 95（以上、共栄社化学製）、エフトップEF301、同EF303、同EF352（以上、トーケムプロダクツ製）、メガファックF171、同F173（以上、大日本インキ化学工業製）、フロラードFC430、同FC431（以上、住友スリーエム製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（以上、旭硝子製）

等が挙げられる。

[0235] [増感剤]

増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを [C] 酸発生体に伝達しそれにより酸の生成量を増加する作用を示すものであり、当該感放射線性樹脂組成物の「みかけの感度」を向上させる効果を有する。増感剤としては、例えばカルバゾール類、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、フェノール類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等が挙げられる。

[0236] <感放射線性樹脂組成物の調製>

当該感放射線性樹脂組成物は、例えば [E] 溶媒中で、[A] フッ素原子含有重合体、[C] 酸発生体、好適成分である [B] 重合体、必要に応じて加えられる [D] 酸拡散制御剤及びその他の任意成分を所定の割合で混合することにより調製できる。当該感放射線性樹脂組成物は、通常、その使用に際して、全固形分濃度が 1 質量%～50 質量%、好ましくは 2 質量%～25 質量%となるように [E] 溶媒に溶解した後、例えば孔径 5 nm 程度のフィルターでろ過することによって調製される。フィルターの材質は特に制限されることは無いが、例えば、ナイロン 6, 6 やナイロン 6、ポリエチレンあるいはこれらの組み合わせ等が挙げられる。

[0237] <レジスト膜>

本発明のレジスト膜は、レジストパターン形成用感放射線性樹脂組成物を用いて基板上に形成され、表面自由エネルギーが 30 mN/m 以上 40 mN/m 以下である。当該レジスト膜は、表面自由エネルギーが上記特定範囲であるため、レジスト膜表面の撥水性を高めることができると考えられ、高速スキャン露光を可能にすると共に、ブリッジ欠陥等の欠陥の発生を抑制して、良好なレジストパターンを形成できる。

実施例

[0238] 以下、本発明につき、具体例を挙げて説明するが、本発明は以下に例示する具体例に限定されるものではない。なお、実施例、合成例及び比較例中の

「部」及び「%」は、特に断らない限りモル基準である。各種物性値の測定方法を以下に示す。

[0239] [ポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w)]

東ソー製GPCカラム (G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本) を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した。

[0240] [ポリスチレン換算数平均分子量 (M_n)]

東ソー製GPCカラム (G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本) を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した。

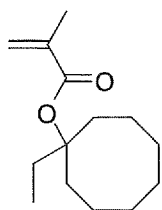
[0241] [^{13}C -NMR分析]

NMR分析は、核磁気共鳴装置 (JNM-ECX400、日本電子製) を使用して測定した。

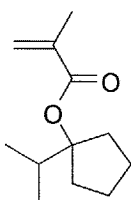
[0242] < [A] フッ素原子含有重合体及び [B] 重合体の合成 >

[A] フッ素原子含有重合体及び [B] 重合体の合成に用いた各単量体を下記に示す。

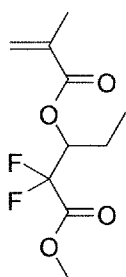
[0243] [化45]



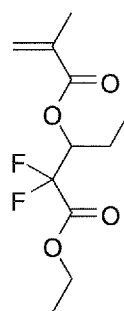
(M-1)



(M-2)

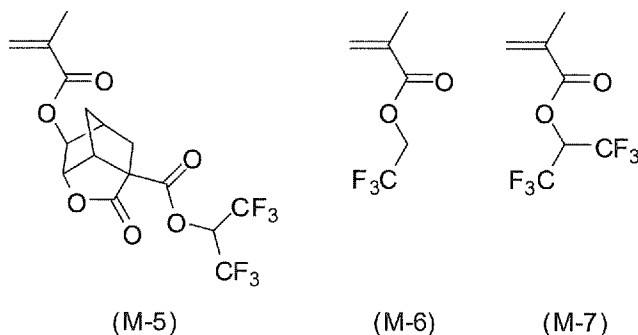


(M-3)

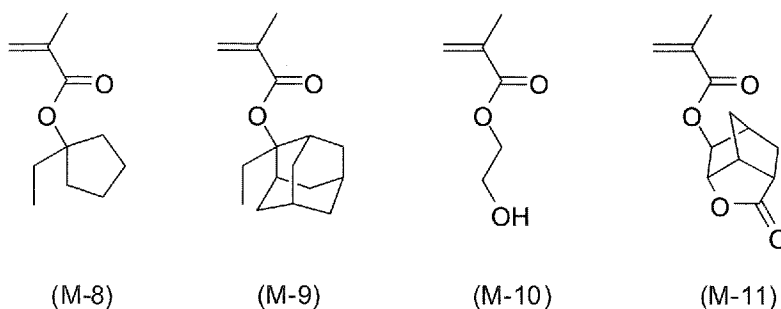


(M-4)

[0244] [化46]



[0245] [化47]



[0246] <合成例 1：重合体（A-1）>

単量体（M-1）38.77g（40モル%）、単量体（M-3）56.13g（55モル%）、単量体（M-7）5.10g（5モル%）を2-ブタノン100gに溶解し、更に開始剤としてAIBN4.97g（単量体の合計モル数に対して7モル%）を添加し溶解した単量体溶液を準備した。

[0247] 次に、温度計および滴下漏斗を備えた500mLの三口フラスコに100gの2-ブタノンを投入し、30分窒素パージした。窒素パージの後、フラスコ内をマグネティックスターラーで攪拌しながら80℃になるように加熱した。滴下漏斗を用い、上記調製した単量体溶液を3時間かけて滴下した。滴下開始を重合反応開始時間とし、重合反応を6時間実施した。重合反応終了後、重合溶液を水冷して30℃以下に冷却した。冷却後、分液漏斗へ反応溶液、300gのヘキサン、1,200gのメタノール、60gの水を注ぎ激しく攪拌した後、静置した。混合溶液は2層に分離し、3時間静置した後に下層（樹脂溶液）を分取した。エバポレーターを用いて分取した樹脂溶液をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液へと溶媒置換し

た。共重合体のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液 23.9 g を得た。ホットプレートを用いて固形分濃度を求めた結果、共重合体濃度は 20.9%、収率は 50% であった。この共重合体を重合体 (A-1) とした。この共重合体は、 M_w が 4,200 であり、 M_w/M_n が 1.4 であった。 ^{13}C -NMR 分析の結果、化合物 (M-1) 由来の構造単位：化合物 (M-3) 由来の構造単位：化合物 (M-7) 由来の構造単位の含有割合は 40.5 : 54.1 : 5.4 (モル%) であった。

[0248] 表 1 及び表 2 に示す種類及び量の単量体を用いた以外は、合成例 1 と同様に操作して、重合体 (A-2) ~ (A-8) 及び重合体 (B-1) ~ (B-3) を合成した。各単量体を与える構造単位の含有割合 (モル%)、合成した各重合体の M_w 、 M_w/M_n 及び収率を表 3 に示す。

[0249] <合成例 12 : 重合体 (B-4)>

単量体 (M-8) 13.42 g (30モル%)、単量体 (M-9) 6.10 g (10モル%)、単量体 (M-10) 3.20 g (10モル%)、単量体 (M-11) 27.28 g (50モル%) を 2-ブタノン 100 g に溶解し、更に開始剤として AIBN 4.03 g (単量体の合計モル数に対して 10モル%) を添加し溶解した単量体溶液を準備した。

[0250] 次に、温度計及び滴下漏斗を備えた 500 mL の三口フラスコに 50 g の 2-ブタノン、単量体 (M-10) 6.10 g (10モル%) を添加、溶解し、30分窒素パージした。窒素パージの後、フラスコ内をマグネティックスターラーで攪拌しながら 80℃ になるように加熱した。滴下漏斗を用い、上記調製した単量体溶液を 3時間かけて滴下した。滴下開始を重合反応開始時間とし、重合反応を 6時間実施した。重合反応終了後、重合溶液を水冷して 30℃ 以下に冷却した。冷却後、800 g のメタノール及び 200 g の水の混合用液へ添加し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別された白色粉末を 200 g のメタノールにてスラリー状で 2回洗浄した。その後、ろ別し、60℃ にて 17時間乾燥し、白色粉末の重合体 (B-4) を合成した (34.2 g、収率 68%)。

[0251] [表1]

	[A]フッ素原子 含有重合体	単量体	
		種類	使用量 (モル%)
合成例1	A-1	M-1	40
		M-3	55
		M-7	5
合成例2	A-2	M-1	40
		M-4	55
		M-6	5
合成例3	A-3	M-1	40
		M-5	55
		M-6	5
合成例4	A-4	M-2	40
		M-3	55
		M-7	5
合成例5	A-5	M-2	40
		M-4	55
		M-6	5
合成例6	A-6	M-2	40
		M-5	55
		M-6	5
合成例7	A-7	M-1	50
		M-3	45
		M-7	5
合成例8	A-8	M-1	20
		M-2	20
		M-3	55
		M-7	5

[0252] [表2]

	[B]重合体	単量体	
		種類	使用量 (モル%)
合成例9	B-1	M-1	20
		M-3	80
合成例10	B-2	M-1	40
		M-4	60
合成例11	B-3	M-2	70
		M-6	30
合成例12	B-4	M-8	30
		M-9	10
		M-10	10
		M-11	50

[0253] 上記合成例1～12で得られた各重合体の各種物性値を表3に示す。

[0254]

[表3]

重合体	構造単位		物性値		収率(%)
	単量体の種類	含有割合 (モル%)	Mw	Mw/Mn	
A-1	M-1	40.5	4,200	1.4	50
	M-3	54.1			
	M-7	5.4			
A-2	M-1	40.2	4,100	1.4	51
	M-4	54.3			
	M-6	5.5			
A-3	M-1	41.0	4,100	1.4	53
	M-5	54.5			
	M-6	4.5			
A-4	M-2	40.5	4,200	1.4	49
	M-3	54.2			
	M-7	5.3			
A-5	M-2	39.9	4,500	1.4	49
	M-4	54.9			
	M-6	5.2			
A-6	M-2	40.0	4,100	1.4	51
	M-5	54.4			
	M-6	5.6			
A-7	M-1	50.5	4,300	1.4	52
	M-3	44.9			
	M-7	4.6			
A-8	M-1	20.2	4,200	1.4	51
	M-2	19.9			
	M-3	54.9			
	M-7	5.0			
B-1	M-1	20.1	4,200	1.4	47
	M-3	79.9			
B-2	M-1	40.2	4,100	1.4	48
	M-4	59.8			
B-3	M-2	69.5	4,500	1.4	55
	M-6	30.5			
B-4	M-8	29.0	4,300	1.3	68
	M-9	8.0			
	M-10	10.1			
	M-11	52.9			

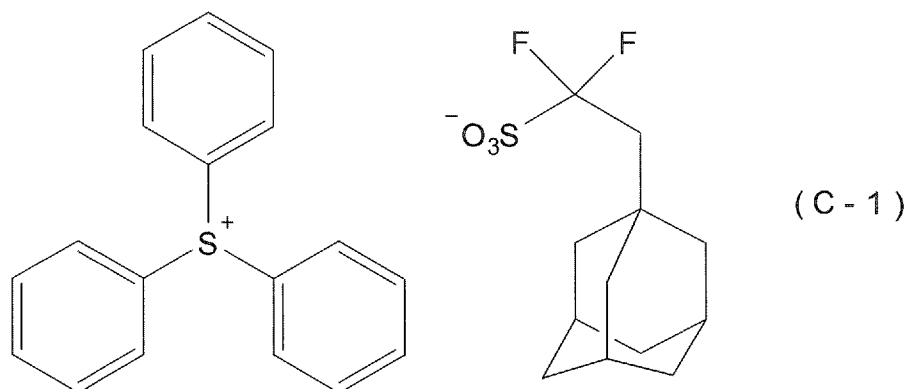
[0255] [感放射線性樹脂組成物の調製]

上記合成例にて合成した重合体（A-1）～（A-8）、重合体（B-1）～（B-4）以外の感放射線性樹脂組成物を構成する各成分（[C] 酸発生剤、[D] 酸拡散制御剤、[E] 溶媒、[F] 偏在化促進剤）について以下に示す。

[0256] <[C] 酸発生剤>

C-1 : 下記式で表される化合物

[0257] [化48]



[0258] < [D] 酸拡散制御剤 >

D-1 : トリフェニルスルホニウムサリチル酸塩

[0259] < [E] 溶媒 >

E-1 : 酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル

E-2 : シクロヘキサノン

[0260] < [F] 偏在化促進剤 >

F-1 : γ -ブチロラクトン

[0261] < 実施例 1 >

合成例 12 で得られた重合体 (B-4) 100 質量部、合成例 1 で得られた重合体 (A-1) 5 質量部、酸発生剤として (C-1) 12 質量部、酸拡散制御剤として (D-1) 6.2 質量部、偏在化促進剤として (F-1) 100 質量部を混合し、この混合物に、[E] 溶媒として、(E-1) 2,900 質量部及び (E-2) 1,250 質量部をそれぞれが組成物に含まれる量となるように添加し、上記混合物を溶解させて混合溶液を得た。得られた混合溶液を孔径 10 nm のナイロン材質のフィルターおよび 5 nm のポリエチレン材質のフィルターでろ過して感放射線性樹脂組成物を調製した。この感放射線性樹脂組成物を組成物 (J-1) とした。

[0262] < 実施例 2 ~ 8 及び比較例 1 ~ 3 >

実施例 1 と同様にして、表 4 に示す配合にて感放射線性樹脂組成物 (J-

2) ~ (J-8)、(K-1) ~ (K-3) を調製した。なお、「-」は、該当する成分を使用しなかったことを示す。

[0263]

[表4]

	感放射線性 樹脂組成物	[A]フッ素原子含有重合体		[B]重合体		[C]酸発生剤		[D]酸拡散制御剤		[E]溶媒		[F]偏在化促進剤	
		種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)
実施例1	J-1	A-1	5	B-4	100	C-1	12	D-1	6.2	E-1 E-2	2900 1250	F-1	100
実施例2	J-2	A-2	5	B-4	100	C-1	12	D-1	6.2	E-1 E-2	2900 1250	F-1	100
実施例3	J-3	A-3	5	B-4	100	C-1	12	D-1	6.2	E-1 E-2	2900 1250	F-1	100
実施例4	J-4	A-4	5	B-4	100	C-1	12	D-1	6.2	E-1 E-2	2900 1250	F-1	100
実施例5	J-5	A-5	5	B-4	100	C-1	12	D-1	6.2	E-1 E-2	2900 1250	F-1	100
実施例6	J-6	A-6	5	B-4	100	C-1	12	D-1	6.2	E-1 E-2	2900 1250	F-1	100
実施例7	J-7	A-7	5	B-4	100	C-1	12	D-1	6.2	E-1 E-2	2900 1250	F-1	100
実施例8	J-8	A-8	18	B-4	100	C-1	12	D-1	6.2	E-1 E-2	2900 1250	F-1	100
比較例1	K-1	—	—	B-1 B-4	18 100	C-1	12	D-1	6.2	E-1 E-2	2900 1250	F-1	100
比較例2	K-2	—	—	B-2 B-4	5 100	C-1	12	D-1	6.2	E-1 E-2	2900 1250	F-1	100
比較例3	K-3	—	—	B-3 B-4	5 100	C-1	12	D-1	6.2	E-1 E-2	2900 1250	F-1	100

[0264] [リソグラフィ性能の評価]

得られた実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 ～ 3 の組成物 (J-1) ～ (J-8) 及び (K-1) ～ (K-3) について、後退接触角の測定、表面自由エネルギーの測定、スキャン速度の測定、感度、欠陥、LWR 及び MEF について評価を行った。各種物性値の測定方法を以下に示す。

[0265] [後退接触角の測定] :

まず、感放射線性樹脂組成物によって基板 (ウエハ) 上に被膜を形成した。その後、形成した被膜について、室温 23℃、湿度 45%、常圧の環境下で、KRUS 製の「DSA-10」を用いて以下の手順で後退接触角を算出した。

[0266] まず、ウエハステージ位置を調整する。次に、ウエハをステージにセットする。「DSA-10」の針に水を注入する。次に、針の位置を微調整する。次に、針から水を排出してウエハ上に 25 μ L の水滴を形成した後、水滴から針を一旦引き抜く。次に、針を、上記微調整した位置に再び引き下げる。次に、針によって水滴を 10 μ L / 分の速度で 90 秒間吸引するとともに、接触角を毎秒 (計 90 回) 測定する。次に、接触角が安定した時点から計 20 点の接触角について平均値を算出して水の後退接触角 (°) とする。

[0267] 上記水の静的後退接触角の測定において水にテトラアンモニウムヒドロキシドを溶解させ pH 13 とした水溶液 (TMAH 水) に変えて同様の操作を行った。ここで得られた接触角について、TMAH 水 (pH 10) の後退接触角 (°) とした。

[0268] [表面自由エネルギーの測定] :

まず、室温 23℃、湿度 45%、常圧のクリーンルーム内にて 8 インチシリコンウエハ上に、東京エレクトロン製 Act 8 を用いて、感放射線性樹脂組成物によって、1,500 rpm にて膜厚 75 nm の被膜を形成し、120℃で 60 秒間ソフトベーク (SB) を行った。その後、形成した被膜について、室温 23℃、湿度 45%、常圧の環境下で、KRUS 製の「DSA-10」を用いて以下の手順で静的接触角を算出した。

[0269] まず、ウエハステージ位置を調整する。次に、ウエハをステージにセットする。「D S A - 1 0」の針に水を注入する。次に、針の位置を微調整する。次に、針から水を排出してウエハ上に5 μ Lの水滴を形成した後、水滴から針を引き抜く。次に、接触角を測定し、水の静的接触角(°)とする。水滴の代わりにヨウ化メチレンを用いて同様の操作を行い、ヨウ化メチレンの(静的接触角°)とする。フォークス式およびヤングの式、デュプレの式を用いて、レジスト膜の表面自由エネルギーを算出した。なお、水の表面自由エネルギー72.8 mN/m(分散項:21.8 mN/m、極性項:51.0 mN/m)およびヨウ化メチレンの表面自由エネルギー50.8 mN/m(分散項:48.3 mN/m、極性項:2.5 mN/m)の値を用いた。

[0270] [スキャン速度の測定] :

まず、感放射線性樹脂組成物によって基板(ウエハ)上に被膜を形成した。その後、形成した被膜について、室温23℃、湿度45%、常圧の環境下で、N I K O N製の「ピンスキャン速度測定装置」を用いて以下の手順でスキャン速度を算出した。

[0271] 得られた感放射線性樹脂組成物被膜を有するウエハーとピンスキャンヘッド(直径4 mm)との間に水を満たした。なお、感放射線性樹脂組成物被膜を有するウエハーとピンスキャンヘッドとの距離は1 mmとした。この状態にてウエハーの面に対して平行に一方向に移動(スキャン)させ、それに追従する水の様子を目視で観測した。ウエハーのスキャン速度を徐々に上げていき、水がウエハーのスキャン速度に追従できず、後退側で水滴が残り始める限界のスキャン速度を求めることで、スキャン速度の評価を行った。この限界スキャン可能速度が大きいほど、より高速なスキャンスピードに対して水が追従可能であり、当該レジスト膜上での液浸プロセスマージンが良好であることを示す。

[0272] [感度] :

まず、東京エレクトロン製A c t 1 2にて下層反射防止膜(「A R C 6 6」、日産化学製)を形成した1 2インチシリコンウエハ上に、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、120℃で60秒間ソフトベーク（SB）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製）を用い、NA=1.3、iNA=1.27、ratio=0.750、Dipoleの条件により、マスクパターンを介して露光した。露光後、東京エレクトロン製Lithius Pro iにて85℃で60秒間ポストベーク（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。このとき、幅45 nmのラインアンドスペースを形成する露光量を感度（最適露光量）（mJ/cm²）とした。

[0273] [欠陥]：

上記最適露光量にて上記と同様の方法でウエハ全面に線幅45 nmのラインアンドスペースを形成し、欠陥検査用ウエハとした。なお、測長には走査型電子顕微鏡（「CC-4000」、日立ハイテクノロジーズ製）を用いた。

その後、欠陥検査用ウエハ上の欠陥数を、KLA-Tencor製の「KLA2810」を用いて測定した。更に、「KLA2810」にて測定された欠陥数から、マスク由来と判断される各ショット中の同じ位置に検出される欠陥（リピーター欠陥）の数を差し引いた。この差し引いた値を欠陥数（個）とした。

[0274] [LWR（ラインウィドゥスラフネス）]：

上記欠陥検査用ウエハを前記走査型電子顕微鏡を用い、最適露光量にて解像した45 nmのラインアンドスペースのパターンをパターン上部から観察し、任意の10点ポイントで線幅を測定した。線幅の測定値の3シグマ値（ばらつき）をLWR（nm）とした。

[0275] [MEF（マスクエラーファクター）]：

まず、下層反射防止膜（「ARC66」、日産化学製）を形成した12インチシリコンウエハ上に、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、 120°C で60秒間ソフトベーク（SB）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製）を用い、 $\text{NA}=1.3$ 、 $\text{iNA}=1.27$ 、 $\text{ratio}=0.750$ 、Dipoleの条件により、マスクパターンを介して露光した。

[0276] 露光後、 85°C で60秒間ポストベーク（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。このとき、幅45nmのラインアンドスペースを形成する露光量を最適露光量とした。上記Eopにて、ライン幅のターゲットサイズを40nm、42nm、44nm、46nm、48nm、50nmとするマスクパターンをそれぞれ用い、ピッチ90nmのLSパターンを形成した。

[0277] 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MEFとして算出した。MEF（直線の傾き）は、その値が1に近いほどマスク再現性が良好である。

[0278] 結果について表5に示す。

[0279]

[表5]

	感放射線性 樹脂組成物	後退接触角		表面自由エネルギー			スキャン速度 (mm/s)	感度 (mJ/cm ²)	欠陥数 (個/Wafer)	LWR (nm)	MEF
		水 (°)	TMAH水 (pH10) (°)	水の静的 接触角 (°)	ヨウ化メチレンの 静的接触角 (°)	表面自由 エネルギー (mN/m)					
実施例1	J-1	78	33	88	46	37	580	39	310	5.1	3
実施例2	J-2	78	40	87	44	38	570	39	430	5.1	3
実施例3	J-3	77	34	86	46	37	560	39	450	5.1	3
実施例4	J-4	77	33	88	46	37	570	39	750	5.1	3
実施例5	J-5	77	40	87	44	38	560	39	890	5.1	3
実施例6	J-6	76	34	86	46	37	550	39	920	5.1	3
実施例7	J-7	78	35	88	42	39	580	39	330	5.1	3
実施例8	J-8	78	33	88	46	37	580	39	550	5.1	3
比較例1	K-1	76	27	82	28	45	500	39	17830	5.1	3
比較例2	K-2	77	39	84	31	44	510	39	4320	5.1	3
比較例3	K-3	80	75	90	30	45	600	39	>125000	5.1	3

[0280] まず、水の後退接触角については、表5に示すように、実施例1～8及び比較例1～3のいずれにおいても76～80°と高い値を示したが、比較例

1 及び 2 はスキャン速度が 500, 510 mm/s と低い値を示した。実施例 1～8、比較例 3 は、液浸露光時において十分に高い疎水性を示すことが分かった。しかし、比較例 1 及び 2 は、液浸露光時において十分な疎水性を示さないことが分かった。また、表面自由エネルギーに注目すると、実施例 1～8 は 40 以下と低い値を示し、水に対して十分にバリア性を示すのに対し、比較例 1～3 は 44、45 と高い値を示し、水へのバリア性に乏しいことが分かった。

[0281] pH 10 の TMAH 水溶液の後退接触角については、表 5 に示すように、実施例 1～8 及び比較例 2 のいずれにおいても 32～40° と 30～40° の範囲に入る値を示した。このことから、実施例 1～8 及び比較例 2 のレジスト膜は、現像時において適度な現像液の濡れ性を示すことが分かった。しかし、比較例 1 は 27° と低い値を示し、現像時において過度な現像液の濡れ性を示すことが分かった。比較例 3 は 75° と高い値を示し、現像時において十分な現像液の濡れ性を示さないことが分かった。

[0282] 次に、欠陥数について比較すると、比較例 1～3 とともに、数多くの欠陥が確認された。これに対し、実施例 1～8 では、いずれも、比較例より大幅に欠陥数が少なかった。低欠陥性には液浸露光時において十分に高い疎水性と適度な現像液の濡れ性が必要なことが分かった。

[0283] また、実施例 1～8 及び比較例 1～3 のいずれにおいても、矩形状のラインアンドスペースパターンが確認された。

産業上の利用可能性

[0284] 本発明のレジストパターン形成方法によれば、高速スキャン露光を可能にすると共に、ブリッジ欠陥等の欠陥の発生を抑制して、良好なレジストパターンを形成できる。

請求の範囲

- [請求項1] (1) 感放射線性樹脂組成物を用い、基板上に表面自由エネルギーが 30 mN/m 以上 40 mN/m 以下のレジスト膜を形成する工程、
- (2) マスクを介した放射線照射により、上記レジスト膜を露光する工程、及び
- (3) 上記露光されたレジスト膜を現像する工程
- を有するレジストパターン形成方法。
- [請求項2] 上記工程(2)における露光を、上記レジスト膜上に液浸露光液を配置し、この液浸露光液を介して行う請求項1に記載のレジストパターン形成方法。
- [請求項3] 上記感放射線性樹脂組成物が、
- [A] フッ素原子含有重合体、及び
- [C] 酸発生体
- を含有する請求項1又は請求項2に記載のレジストパターン形成方法。
- [請求項4] [A] フッ素原子含有重合体が、アルカリ解離性基を含む構造単位(a1)を有する請求項3に記載のレジストパターン形成方法。
- [請求項5] [A] フッ素原子含有重合体が、酸解離性基を含む構造単位(a2)を有する請求項3又は請求項4に記載のレジストパターン形成方法。
- [請求項6] [A] フッ素原子含有重合体が、アルカリ解離性基を有さず、かつフッ素原子を含む構造単位(a3)を有する請求項3、請求項4又は請求項5に記載のレジストパターン形成方法。
- [請求項7] 上記感放射線性樹脂組成物が、
- [B] 酸解離性基を有し、[A] フッ素原子含有重合体よりもフッ素原子含有率が小さいベース重合体
- をさらに含有する請求項3から請求項6のいずれか1項に記載のレジストパターン形成方法。

- [請求項8] 上記感放射線性樹脂組成物が、[D] 酸拡散制御体をさらに含有する請求項3 から請求項7 のいずれか1 項に記載のレジストパターン形成方法。
- [請求項9] 形成されるレジスト膜の表面自由エネルギーが3 0 m N / m 以上4 0 m N / m 以下であるレジストパターン形成用感放射線性樹脂組成物。
- [請求項10] 液浸露光用である請求項9 に記載のレジストパターン形成用感放射線性樹脂組成物。
- [請求項11] レジストパターン形成用感放射線性樹脂組成物を用いて基板上に形成され、表面自由エネルギーが3 0 m N / m 以上4 0 m N / m 以下のレジスト膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/039(2006.01)i, C08F220/10(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/38(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/039, C08F220/10, G03F7/004, G03F7/38, 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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-061116 A (Fujifilm Corp.), 18 March 2010 (18.03.2010), claim 1; paragraph [0047]; examples & US 2010/0028804 A1	1-11
X A	JP 2010-277043 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 09 December 2010 (09.12.2010), claim 1; examples & US 2010/0310985 A1	1-3, 5-11 4
X A	JP 2007-297590 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 November 2007 (15.11.2007), claim 1; examples & US 2007/0231738 A1 & KR 10-2007-0099465 A	1-3, 6-11 4, 5



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
17 April, 2012 (17.04.12)

Date of mailing of the international search report
01 May, 2012 (01.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/039(2006.01)i, C08F220/10(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/38(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/039, C08F220/10, G03F7/004, G03F7/38, 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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-061116 A (富士フイルム株式会社) 2010. 03. 18, 【請求項 1】、【0 0 4 7】、【実施例】 & US 2010/0028804 A1	1 - 1 1
X A	JP 2010-277043 A (東京応化工業株式会社) 2010. 12. 09, 【請求項 1】、【実施例】 & US 2010/0310985 A1	1 - 3、5 - 1 1 4
X	JP 2007-297590 A (信越化学工業株式会社) 2007. 11. 15,	1 - 3、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 7 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 5 . 2 0 1 2

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	【請求項 1】、【実施例】 & US 2007/0231738 A1 & KR 10-2007-0099465 A	1 1 4、5