

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010 年 8 月 26 日(26.08.2010)



(10) 国際公開番号
WO 2010/095746 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 20/28 (2006.01) C07C 69/96 (2006.01)
C07C 68/00 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/052682
- (22) 国際出願日: 2010 年 2 月 23 日(23.02.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-039085 2009 年 2 月 23 日(23.02.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松村 信司 (MATSUMURA, Nobuji) [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, Yuusuke)

[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). 榊原 宏和 (SAKAKIBARA, Hirokazu) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 西村 幸生 (NISHIMURA, Yukio) [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). 成岡 岳彦 (NARUOKA, Takehiko) [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: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋 3 丁目 2 0 番 1 8 号 第 8 菊星タワービル 3 階 Tokyo (JP).

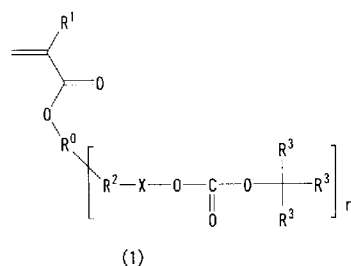
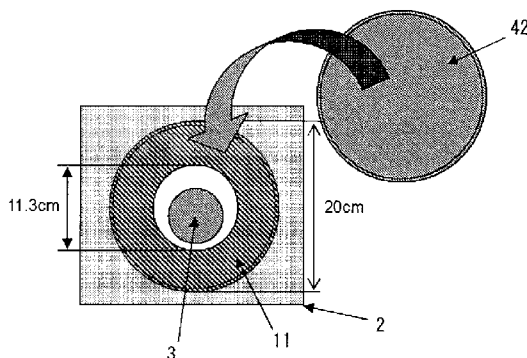
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,

[続葉有]

(54) Title: COMPOUNDS, FLUORINE-CONTAINING POLYMERS, AND RADIATION -SENSITIVE RESIN COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: 化合物、フッ素原子含有重合体、及び感放射線性樹脂組成物

[図1]



(57) Abstract: Compounds represented by general formula (1) [wherein R⁰ is a (n+1)-valent linear or branched C1-10 aliphatic hydrocarbon group, or the like; R¹ is a hydrogen atom, a methyl group, or a trifluoromethyl group; R² is a single bond or the like; R³ is a linear or branched C1-4 alkyl group, or the like; X is a linear or branched C1-10 fluoroalkylene group; and n is an integer of 1 to 5].

(57) 要約: 一般式 (1) (但し、R⁰ は、炭素数 1 ~ 10 の (n+1) 価の直鎖状又は分岐状の脂肪族炭化水素基等、R¹ は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基、R² は、単結合等、R³ は、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基等、X は、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基、n は、1 ~ 5 の整数) で表される化合物である。



PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

化合物、フッ素原子含有重合体、及び感放射線性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は化合物及びその製造方法、フッ素原子含有重合体、並びに感放射線性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、水等の液浸露光用液体を介してレジスト被膜を露光する液浸露光用レジストとして好適に用いられる感放射線性樹脂組成物を構成する重合体成分を与える化合物及びその製造方法、フッ素原子含有重合体、並びに水等の液浸露光用液体を介してレジスト被膜を露光する液浸露光用レジストとして好適に用いられる感放射線性樹脂組成物に関する。

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 $0.10\mu\text{m}$ 以下のレベルでの微細加工が可能なりソグラフィ技術が必要とされている。

[0003] しかし、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルの微細加工が極めて困難であるといわれている。

[0004] そこで、 $0.10\mu\text{m}$ 以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができる。これらの中でも、特にKrFエキシマレーザー（波長 248nm ）或いはArFエキシマレーザー（波長 193nm ）が注目されている。

[0005] このようなエキシマレーザーによる照射に適したレジストとして、酸解離性官能基を有する成分と、放射線の照射（以下、「露光」ともいう）により酸を発生する成分（以下、「酸発生剤」ともいう）と、による化学増幅効果

を利用したレジスト（以下、「化学増幅型レジスト」ともいう）が数多く提案されている。

[0006] 化学増幅型レジストとしては、例えば、カルボン酸の *t*-ブチルエステル基又はフェノールの *t*-ブチルカーボナート基を有する樹脂と酸発生剤とを含有するレジストが提案されている。このレジストは、露光により発生した酸の作用により、樹脂中に存在する *t*-ブチルエステル基或いは *t*-ブチルカーボナート基が解離して、上記樹脂がカルボキシル基或いはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

[0007] このようなリソグラフィプロセスにおいては、今後は更に微細なパターン形成（例えば、線幅が 90 nm 程度の微細なレジストパターン）が要求される。このような 90 nm より微細なパターン形成を達成させるためには、上述したような露光装置の光源波長の短波長化や、レンズの開口数（NA）を増大させることが考えられる。

[0008] しかしながら、光源波長の短波長化には新たな露光装置が必要となり、設備コストが増大してしまう。また、レンズの高 NA 化では、解像度と焦点深度がトレードオフの関係にあるため、解像度を上げてても焦点深度が低下するという問題がある。

[0009] 近年、このような問題を解決可能とするリソグラフィ技術として、液浸露光（リキッドイマージョンリソグラフィ）法という方法が報告されている。この方法は、露光時に、レンズと基板上のレジスト被膜との間の少なくとも前記レジスト被膜上に、所定厚さの純水又はフッ素系不活性液体等の液状屈折率媒体（液浸露光用液体）を介在させるという方法である。

[0010] この方法では、従来は空気や窒素等の不活性ガスであった露光光路空間を屈折率（*n*）のより大きい液体、例えば純水等で置換することにより、同じ露光波長の光源を用いても、より短波長の光源を用いた場合や高 NA レンズを用いた場合と同様に、高解像性が達成されると同時に焦点深度の低下もない。このような液浸露光を用いれば、現存の装置に実装されているレンズを

用いて、低コストで、より解像性に優れ、且つ焦点深度にも優れるレジストパターンの形成を実現可能である。現在、このような液浸露光に使用するためのレジスト用の重合体や添加剤等について、種々開示されている（例えば、特許文献 1 ～ 3 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：国際公開第04／068242号

特許文献2：特開2005－173474号公報

特許文献3：特開2006－48029号公報

発明の概要

[0012] しかしながら、上述した液浸露光プロセスにおいては、露光時にレジスト被膜が水等の液浸露光用液体に直接接触するため、レジスト被膜から酸発生剤等が溶出してしまう。この溶出物の量が多いと、レンズにダメージを与えたり、所定のパターン形状が得られなかったり、十分な解像度が得られなかったりするという問題点がある。

[0013] また、液浸露光用液体として水を用いる場合、レジスト被膜における水の後退接触角が低いと、高速スキャン露光時にウェハの端部から水等の液浸露光用液体がこぼれ落ちたり、水の切れが悪いためにウォーターマーク（液滴痕）が残ったり（ウォーターマーク欠陥）、レジスト被膜への水浸透により、レジスト被膜の溶解性が低下し、本来解像するはずのパターン形状が局所的に十分な解像性を実現できず、パターン形状不良となる溶け残り欠陥等の現像欠陥が生じたりするという問題点がある。

[0014] 更に、特許文献 1 ～ 3 で開示されたような重合体や添加剤を用いたレジストであっても、レジスト被膜と水との後退接触角は必ずしも十分ではなく、高速スキャン露光時に、ウェハの端部から水等の液浸露光用液体がこぼれ落ちたり、ウォーターマーク欠陥等の現像欠陥が生じ易かったりする。また、酸発生剤等の水への溶出量の抑制も十分とはいえない。

[0015] 本発明は、上述のような従来技術の問題点を解決するためになされたもの

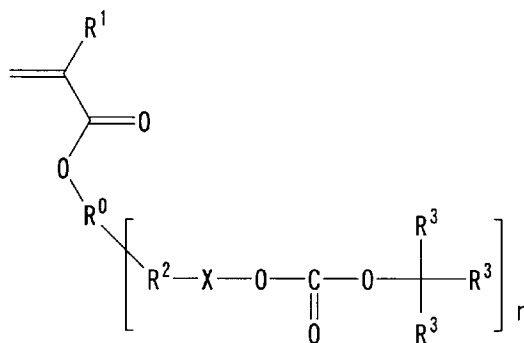
であり、その課題とするところは、得られるパターン形状が良好であり、液浸露光時に接触した水等の液浸露光用液体への溶出物の量が少なく、レジスト被膜と水等の液浸露光用液体との後退接触角が大きく、且つ現像欠陥が少ない、液浸露光に好適に用いられる感放射線性樹脂組成物を構成する重合体成分を与える化合物を提供することにある。

[0016] 本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、化合物が所定の構造を有することによって、上記課題を達成することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0017] 即ち、本発明によれば、以下に示す、化合物及びその製造方法、フッ素原子含有重合体、並びに感放射線性樹脂組成物が提供される。

[0018] [1] 下記一般式(1)で表される化合物。

[0019] [化1]



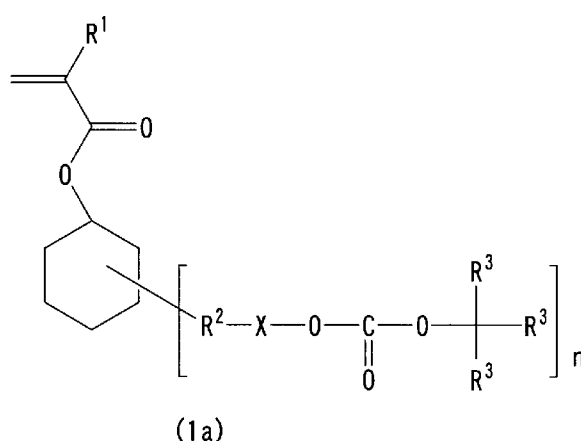
(1)

(前記一般式(1)中、 R^0 は、炭素数1～10の($n+1$)価の直鎖状若しくは分岐状の脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の($n+1$)価の脂環式炭化水素基、又は炭素数6～20の($n+1$)価の芳香族炭化水素基を示す。 R^1 は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^2 は、単結合、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、又は炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を示す。但し、 R^2 が複数存在する場合は相互に独立である。 R^3 は、相互に独立に、炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基、又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか2つの R^3 が相互に結合してそれぞれが結

合している炭素原子とともに炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。X は、炭素数 1～10 の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基を示す。但し、X が複数存在する場合は相互に独立である。n は、1～5 の整数を示す。）

[0020] [2] 前記一般式 (1) で表される化合物が、下記一般式 (1a) で表される化合物である前記 [1] に記載の化合物。

[0021] [化2]



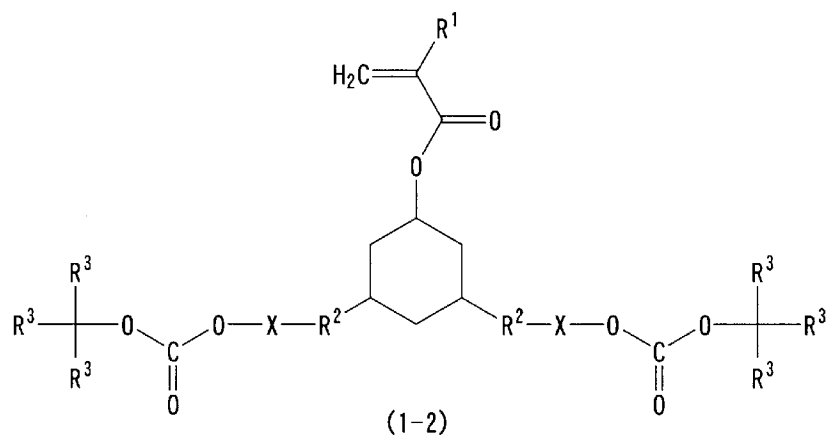
(前記一般式 (1a) 中、R¹ は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。R² は、単結合、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、又は炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基を示す。但し、R² が複数存在する場合は相互に独立である。R³ は、相互に独立に、炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基、又は炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか 2 つの R³ が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともに炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。X は、炭素数 1～10 の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基を示す。但し、X が複数存在する場合は相互に独立である。n は、1～5 の整数を示す。)

[0022] [3] n が 2 である前記 [1] 又は [2] に記載の化合物。

[0023] [4] 下記一般式 (1-2) で表される前記 [3] に記載の化合物。

[0024]

[化3]

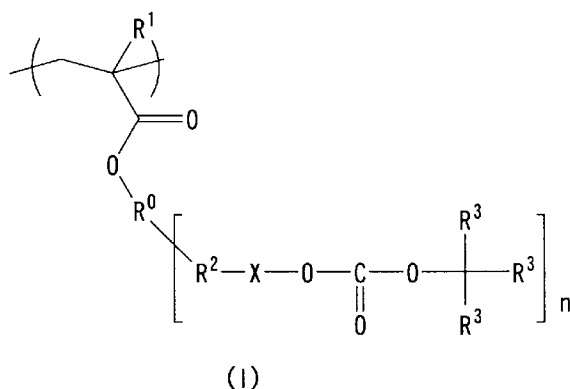


(前記一般式(1-2)中、 R^1 は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^2 は、単結合、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、又は炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基を示す。 R^3 は、相互に独立に、炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基、又は炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか2つの R^3 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。 X は、炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基を示す。)

[0025] [5] 前記[1]~[4]のいずれかに記載の化合物に由来する繰り返し単位(1)を有するフッ素原子含有重合体。

[0026] [6] 下記一般式(I)で表される繰り返し単位を有するフッ素原子含有重合体。

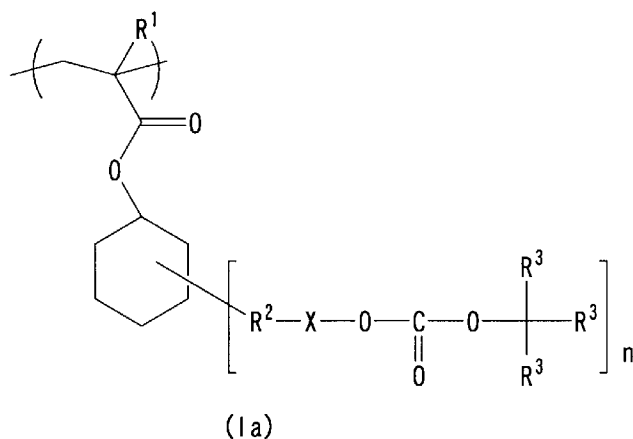
[0027] [化4]



(前記一般式 (I) 中、 R^0 は、炭素数 1～10 の (n+1) 価の直鎖状若しくは分岐状の脂肪族炭化水素基、炭素数 3～20 の (n+1) 価の脂環式炭化水素基、又は炭素数 6～20 の (n+1) 価の芳香族炭化水素基を示す。 R^1 は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^2 は、単結合、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、又は炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基を示す。 R^3 は、相互に独立に、炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基、又は炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか 2 つの R^3 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともに炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。 X は、炭素数 1～10 の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基を示す。 n は、1～5 の整数を示す。)

[0028] [7] 前記一般式 (I) で表される繰り返し単位が、下記一般式 (Ia) で表される繰り返し単位である前記 [6] に記載のフッ素原子含有重合体。

[0029] [化5]

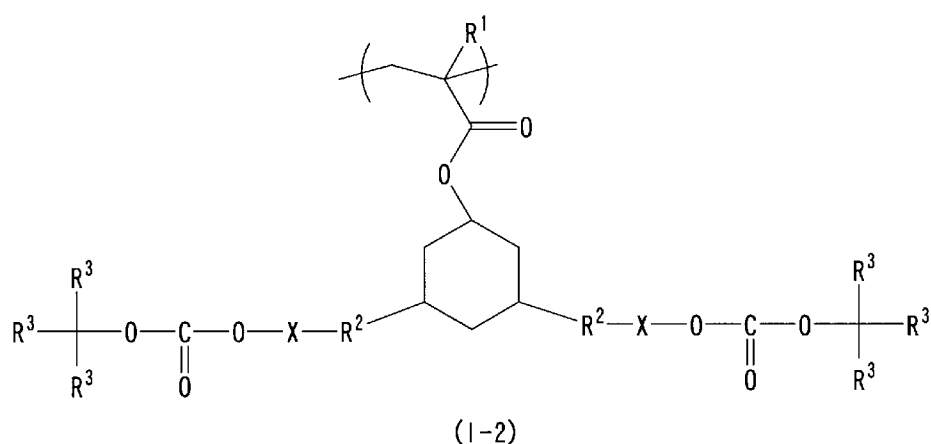


(前記一般式 (Ia) 中、 R^1 は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^2 は、単結合、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、又は炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基を示す。 R^3 は、相互に独立に、炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基、又は炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか 2 つの R^3 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともに

に炭素数 4 ～ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。X は、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基を示す。n は、1 ～ 5 の整数を示す。）

[0030] [8] 前記一般式 (I a) で表される繰り返し単位が、下記一般式 (I-2) で表される繰り返し単位である前記 [7] に記載のフッ素原子含有重合体。

[0031] [化6]



(前記一般式 (I-2) 中、R¹ は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。R² は、単結合、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、又は炭素数 4 ～ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基を示す。R³ は、相互に独立に、炭素数 4 ～ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基、又は炭素数 1 ～ 4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか 2 つの R³ が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともに炭素数 4 ～ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。X は、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基を示す。)

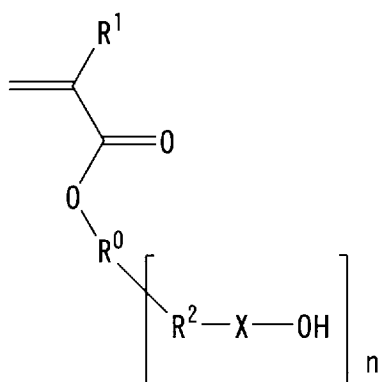
[0032] [9] 前記 [5] ～ [8] のいずれかに記載のフッ素原子含有重合体 (A) と、酸不安定基含有重合体 (B) (但し、前記フッ素原子含有重合体 (A) を除く) と、を含む重合体成分を含有する感放射線性樹脂組成物。

[0033] [10] 前記フッ素原子含有重合体 (A) の含有量が、前記酸不安定基含有重合体 (B) 100 質量部に対して、0.1 ～ 40 質量部である前記 [9]

］に記載の感放射線性樹脂組成物。

[0034] [11] 下記一般式（1-0）で表される化合物と、下記一般式（0）で表される化合物と、を反応させる工程を含む化合物の製造方法。

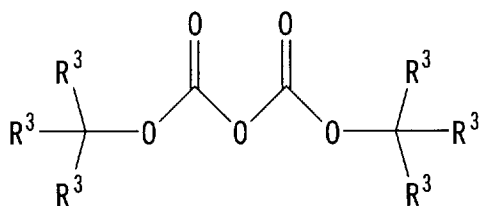
[0035] [化7]



(1-0)

（前記一般式（1-0）中、 R^0 は、炭素数1～10の（ $n+1$ ）価の直鎖状若しくは分岐状の脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の（ $n+1$ ）価の脂環式炭化水素基、又は炭素数6～20の（ $n+1$ ）価の芳香族炭化水素基を示す。 R^1 は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^2 は、単結合、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、又は炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を示す。但し、 R^2 が複数存在する場合は相互に独立である。 X は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基を示す。但し、 X が複数存在する場合は相互に独立である。 n は、1～5の整数を示す。）

[0036] [化8]



(0)

（前記一般式（0）中、複数の R^3 は、相互に独立に、炭素数4～20の1

価の脂環式炭化水素基、又は炭素数 1 ～ 4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか 2 つの R^3 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともに炭素数 4 ～ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。）

[0037] 本発明の化合物は、液浸露光に好適に用いられる感放射線性樹脂組成物を構成する重合体成分を与えるといった効果を奏するものである。

[0038] また、本発明のフッ素原子含有重合体は、液浸露光に好適に用いられる感放射線性樹脂組成物を構成する重合体成分を与えるといった効果を奏するものである。

[0039] 更に、本発明の感放射線性樹脂組成物は、水等の液浸露光用液体を介してレジスト被膜を露光する液浸露光用レジストとして好適に使用可能であるといった効果を奏するものである。

[0040] また、本発明の化合物の製造方法は、液浸露光に好適に用いられる感放射線性樹脂組成物を構成する重合体成分を与える化合物を簡便に合成することができるといった効果を奏するものである。

図面の簡単な説明

[0041] [図1] レジスト被膜と超純水を接触させる状態の一例を示す模式図である。

[図2] レジスト被膜と超純水が接触した状態の一例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

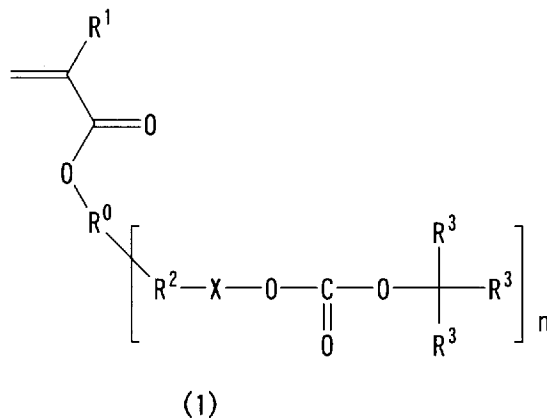
[0042] 以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施の形態に対し適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に入ることが理解されるべきである。なお、本明細書中、「(メタ)アクリル」とは、「アクリル」及び「メタクリル」の少なくともいずれかをいう。

[0043] I. 化合物：

本発明の化合物は、下記一般式(1)で表される化合物であり、後述する本発明のフッ素原子含有重合体を構成する化合物である。本発明の化合物は

、その分子中に、特定のフルオロアルキレン基を有することから、本発明の化合物に由来する繰返し単位（１）（即ち、繰返し単位（Ⅰ））を有するフッ素原子含有重合体を含む重合体成分を含有する感放射線性樹脂組成物は、レジスト被膜と液浸露光用液体との後退接触角を十分に高くすることができる。また、液浸露光時に接触した水等の液浸露光用液体への溶出物の溶出量を少なくしたり、液浸露光に由来するW/M（ウォーターマーク）やバブル欠陥の発生を抑制したりすることができる。

[0044] [化9]



（一般式（１）中、 R^0 は、炭素数１～１０の（ $n+1$ ）価の直鎖状若しくは分岐状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～２０の（ $n+1$ ）価の脂環式炭化水素基、又は炭素数６～２０の（ $n+1$ ）価の芳香族炭化水素基を示す。 R^1 は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^2 は、単結合、メチレン基、エチレン基、１－メチルエチレン基、２－メチルエチレン基、又は炭素数４～２０の２価の脂環式炭化水素基を示す。但し、 R^2 が複数存在する場合は相互に独立である。 R^3 は、相互に独立に、炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基、又は炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか２つの R^3 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともに炭素数４～２０の２価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。 X は、炭素数１～１０の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基を示す。但し、 X が複数存在する場合は相互に独立である。 n は、１～５の整数を示す。）

- [0045] 一般式 (1) 中、 R^0 として表される基のうち、炭素数 1~10 の (n+1) 価の直鎖状又は分岐状の脂肪族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 の脂肪族炭化水素から水素原子を (n+1) 個取り除いた基等がある。
- [0046] また、炭素数 3~20 の (n+1) 価の脂環式炭化水素基としては、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}] デカン等の脂環式炭化水素から水素原子を (n+1) 個取り除いた基がある。更に、炭素数 6~20 の (n+1) 価の芳香族炭化水素基としては、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) 個取り除いた基等がある。
- [0047] 一般式 (1) 中、 R^2 として表される基のうち、炭素数 4~20 の 2 価の脂環式炭化水素基としては、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、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカン、トリシクロ [3. 3. 1. 1^{3, 7}] デカン等のシクロアルカン類に由来する脂環族環からなる 2 価の炭化水素基がある。なお、脂環族環からなる 2 価の炭化水素基における少なくとも 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 1~4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、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 種以上により置換した誘導体であってもよい。
- [0048] 一般式 (1) 中、 R^3 として表される基のうち、炭素数 4~20 の 1 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロペンタン、シク

ロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基等がある。なお、脂環族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又はシクロアルキル基の1種以上により置換した誘導体であってもよい。

[0049] 一般式(1)中、 R^3 として表される基のうち、いずれか2つの R^3 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子(酸素原子に結合している炭素原子)とともに形成される炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等のシクロアルキレン基がある。なお、シクロアルキレン基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又はシクロアルキル基の1種以上により置換した誘導体であってもよい。

[0050] 一般式(1)中、 R^3 として表される基のうち、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等がある。

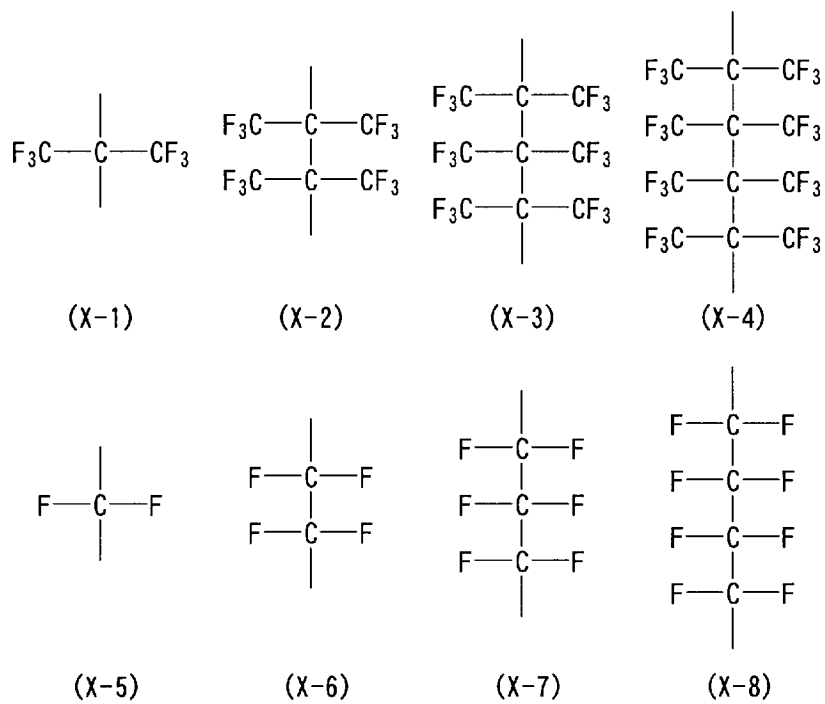
[0051] なお、一般式(1)中、 $-C(R^3)_3$ として表される基の好的例としては、*t*-ブチル基、1-*n*-(1-エチル-1-メチル)プロピル基、1-*n*-(1, 1-ジメチル)プロピル基、1-*n*-(1, 1-ジメチル)ブチル基、1-*n*-(1, 1-ジメチル)ペンチル基、1-(1, 1-ジエチル)プロピル基、1-*n*-(1, 1-ジエチル)ブチル基、1-*n*-(1, 1-ジエチル)ペンチル基、1-(1-メチル)シクロペンチル基、1-(1-エチル)シクロペンチル基、1-(1-*n*-プロピル)シクロペンチル基、1-(1-*i*-プロピル)シクロペンチル基、1-(1-メチル)シクロヘキシル基、1-(1-エチル)シクロヘキシル基、1-(1-*n*-プロピル

）シクロヘキシル基、1-（1-*i*-プロピル）シクロヘキシル基、1- { 1-メチル-1-（2-ノルボルニル） } エチル基、1- { 1-メチル-1-（2-テトラシクロデカニル） } エチル基、1- { 1-メチル-1-（1-アダマンチル） } エチル基、2-（2-メチル）ノルボルニル基、2-（2-エチル）ノルボルニル基、2-（2-*n*-プロピル）ノルボルニル基、2-（2-*i*-プロピル）ノルボルニル基、2-（2-メチル）テトラシクロデカニル基、2-（2-エチル）テトラシクロデカニル基、2-（2-*n*-プロピル）テトラシクロデカニル基、2-（2-*i*-プロピル）テトラシクロデカニル基、2-（2-メチル）アダマンチル基、2-（2-エチル）アダマンチル基、2-（2-*n*-プロピル）アダマンチル基、2-（2-*i*-プロピル）アダマンチル基や、これらの脂環族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又はシクロアルキル基の1種以上で置換した基等がある。

[0052] 一般式（1）中、Xとして表される炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基の好適例としては、下記式（X-1）～（X-8）として表されるフルオロアルキレン基等を挙げることができる。これらの中でも、（ジトリフルオロメチル）メチレン基（式（X-1）で表されるフルオロアルキレン基）が特に好ましい。

[0053]

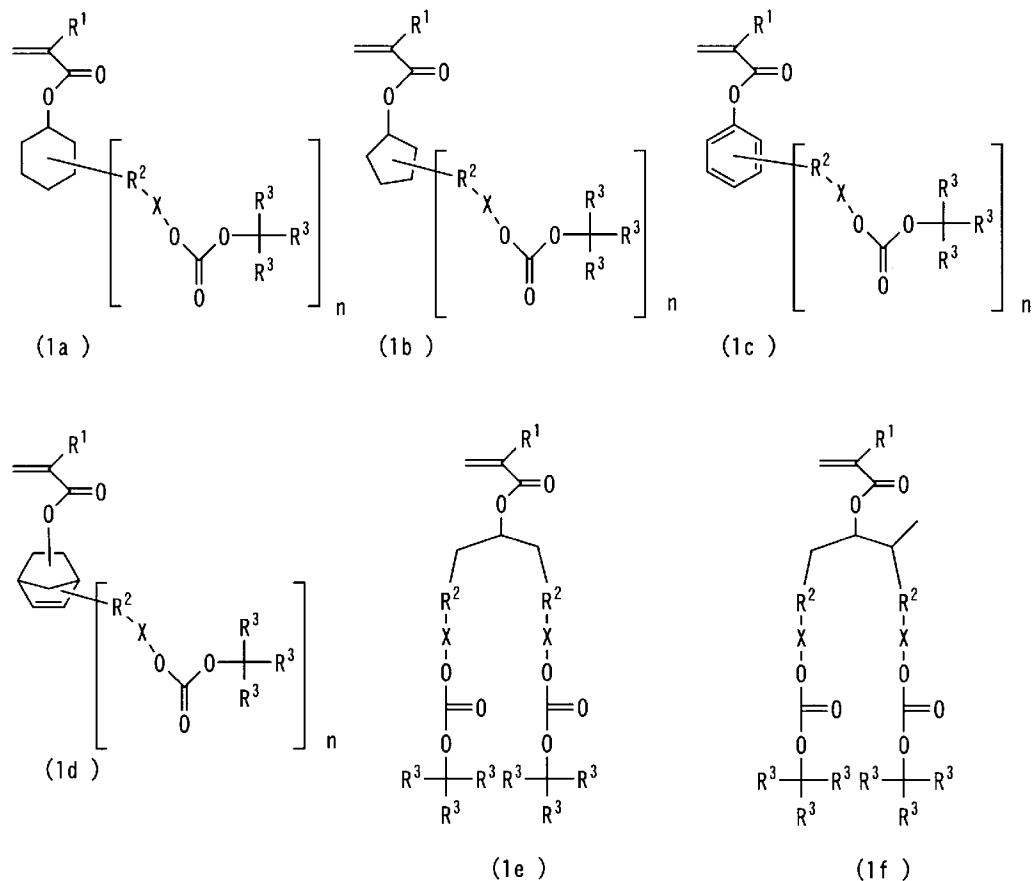
[化10]



[0054] 一般式（１）で表される化合物の具体例としては、例えば、下記一般式（１ a）～（１ f）で表されるものを挙げることができる。

[0055]

[化11]

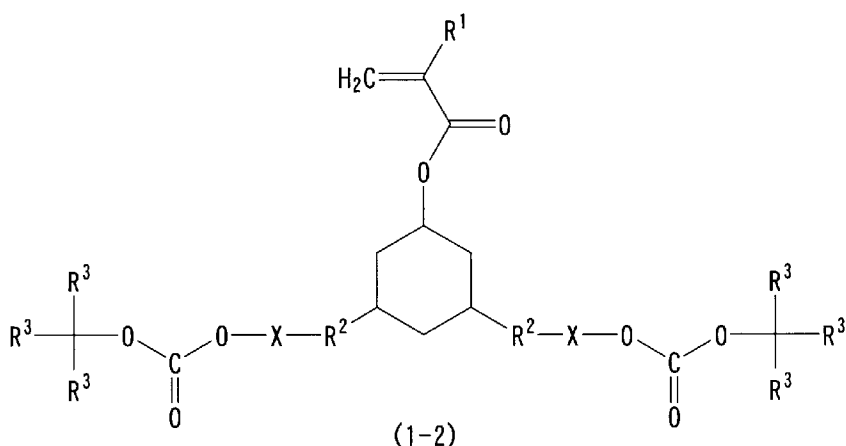


(一般式 (1a) ~ (1f) 中、 R^1 は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^2 は、単結合、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、又は炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基を示す。但し、 R^2 が複数存在する場合は相互に独立である。 R^3 は、相互に独立に、炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基、又は炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか2つの R^3 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。 X は、炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基を示す。但し、 X が複数存在する場合は相互に独立である。一般式 (1a) ~ (1d) 中、 n は、1~5の整数を示す。)

[0056] 本発明の化合物は、一般式 (1a) で表される化合物 (即ち、一般式 (1

）中、 R^0 が、 $(n+1)$ 価のシクロヘキサンに由来する基である化合物）であることが好ましく、 n が2である化合物であることが更に好ましく、下記一般式（1-2）で表される化合物であることが特に好ましい。

[0057] [化12]

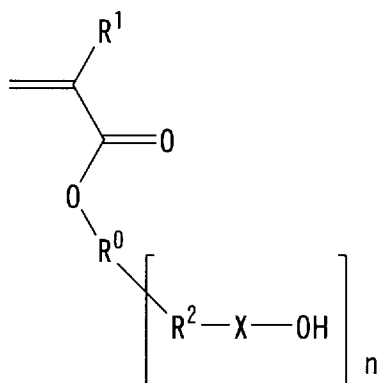


（一般式（1-2）中、 R^1 は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^2 は、相互に独立に、単結合、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、又は炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を示す。 R^3 は、相互に独立に、炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基、又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか2つの R^3 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。 X は、相互に独立に、炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基を示す。）

[0058] I I. 化合物の製造方法：

本発明の化合物の製造方法は、一般式（1-0）で表される化合物と、一般式（0）で表される化合物と、を反応させる工程を含む方法である。但し、本発明の化合物は、この製造方法により製造された化合物に限定されるものではない。この製造方法により本発明の化合物を簡便に合成することができる。なお、この反応は、アミン類の存在下、適当な溶媒中で反応させることが好ましい。

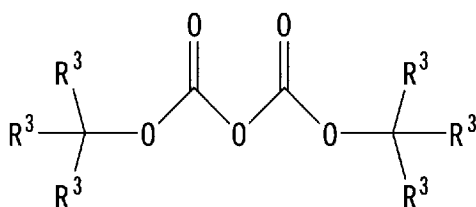
[0059] [化13]



(1-0)

(一般式(1-0)中、 R^0 は、炭素数1～10の($n+1$)価の直鎖状若しくは分岐状の脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の($n+1$)価の脂環式炭化水素基、又は炭素数6～20の($n+1$)価の芳香族炭化水素基を示す。 R^1 は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^2 は、単結合、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、又は炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を示す。但し、 R^2 が複数存在する場合は相互に独立である。 X は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基を示す。但し、 X が複数存在する場合は相互に独立である。 n は、1～5の整数を示す。)

[0060] [化14]



(0)

(一般式(0)中、複数の R^3 は、相互に独立に、炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基、又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか2つの R^3 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を形成してもよ

い。)

[0061] 一般式 (1-0) 中、 R^0 、 R^1 、 R^2 及び X については、一般式 (1) 中の R^0 、 R^1 、 R^2 及び X と同様のことがいえる。また、一般式 (0) 中、 R^3 については、一般式 (1) 中の R^3 と同様のことがいえる。

[0062] アミン類としては、特に限定されるものではないが、トリエチルアミン、1, 4-ジアザビシクロ [2, 2, 2] オクタン、ピリジン等を挙げることができる。

[0063] 反応温度は、 $-15 \sim 100^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $0 \sim 80^\circ\text{C}$ であることが更に好ましく、 $20 \sim 70^\circ\text{C}$ であることが特に好ましい。反応は、通常の空気雰囲気で行うことが可能な場合もあるが、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0064] 化合物の精製方法としては、蒸留やカラムクロマトグラフィーによる精製方法を挙げることができる。

[0065] 本発明の化合物は、後述する本発明のフッ素原子含有重合体を構成する単量体成分として好適に用いることができる。

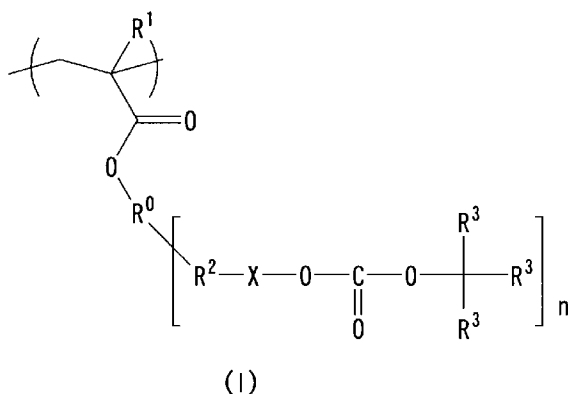
[0066] I I I. フッ素原子含有重合体：

1. 構成成分：

本発明のフッ素原子含有重合体は、「I. 化合物」にて記載した本発明の化合物に由来する繰返し単位 (1) (以下、「繰返し単位 (1)」ともいう) を有するものである。繰返し単位 (1) の具体例は、下記一般式 (I) で表される繰返し単位 (I) (以下、「繰返し単位 (I)」ともいう) である。なお、このフッ素原子含有重合体は、フッ素原子含有重合体のみからなる塗膜を形成した場合に、その塗膜の「後退接触角」が 70° 以上であることが好ましく、 72° 以上であることが更に好ましく、 75° 以上であることが特に好ましい。なお、本明細書中、「後退接触角」とは、塗膜 (レジスト被膜) を形成した基板上に水を $25 \mu\text{L}$ 滴下し、その後、基板上的水を $10 \mu\text{L}/\text{min}$ の速度で吸引した際の液面と基板との接触角をいう。このような後退接触角は、例えば、KRUS 社製の接触角計 (商品名「D

SA-10」)を用いて測定することができる。

[0067] [化15]

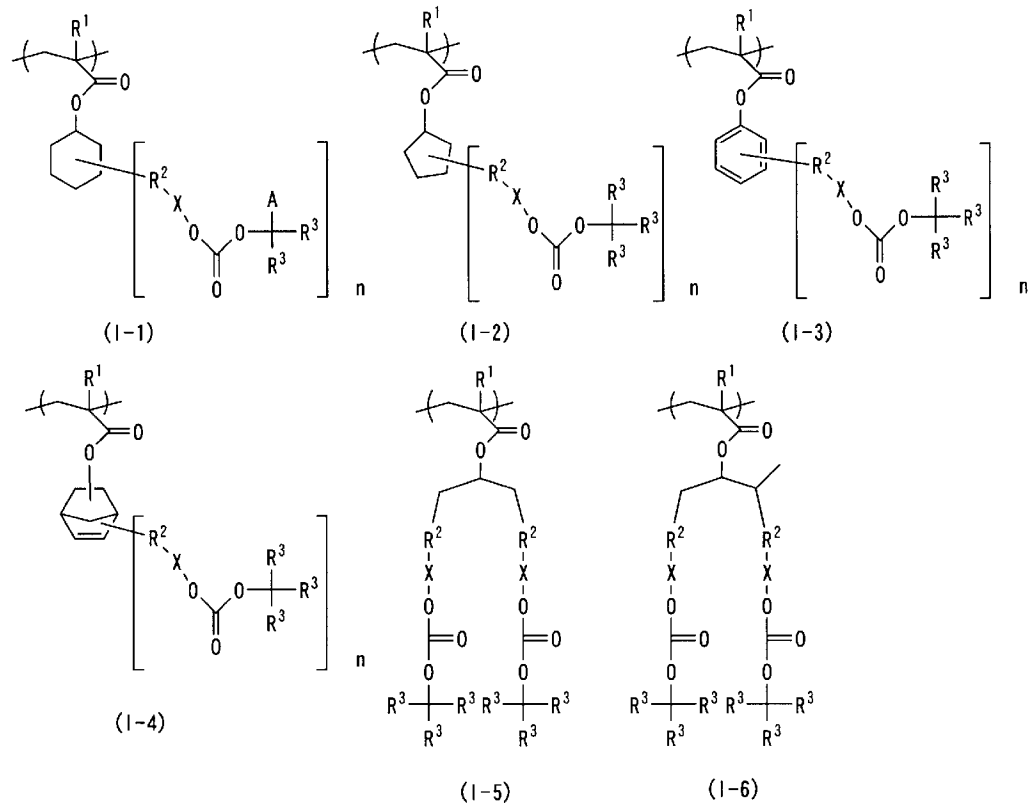


(一般式 (I) 中、 R^0 は、炭素数1～10の $(n+1)$ 価の直鎖状若しくは分岐状の脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の $(n+1)$ 価の脂環式炭化水素基、又は炭素数6～20の $(n+1)$ 価の芳香族炭化水素基を示す。 R^1 は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^2 は、単結合、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、又は炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を示す。但し、 R^2 が複数存在する場合は相互に独立である。 R^3 は、相互に独立に、炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基、又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか2つの R^3 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。 X は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基を示す。但し、 X が複数存在する場合は相互に独立である。 n は、1～5の整数を示す。)

[0068] 一般式 (I) で表される繰り返し単位的具体例としては、例えば、下記一般式 (I-1) ～ (I-6) で表される繰り返し単位を挙げることができる。

[0069]

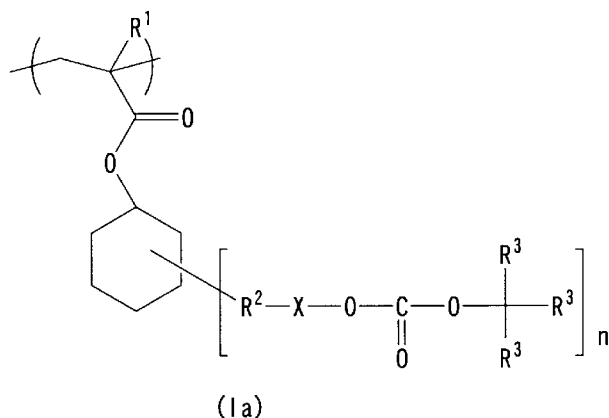
[化16]



(一般式 (I-1) ~ (I-6) 中、 R^1 は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^2 は、単結合、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、又は炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基を示す。但し、 R^2 が複数存在する場合は相互に独立である。 R^3 は、相互に独立に、炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基、又は炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか2つの R^3 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。 X は、炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基を示す。但し、 X が複数存在する場合は相互に独立である。一般式 (I-1) ~ (I-4) 中、 n は、1~5の整数を示す。)

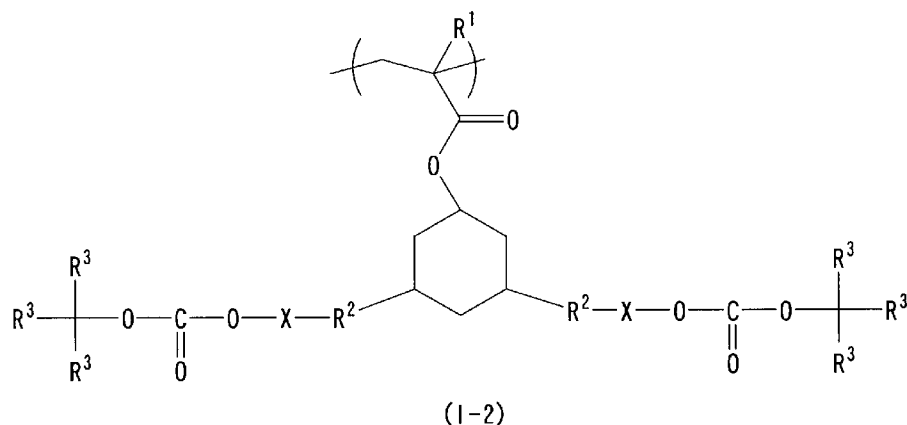
[0070] 一般式 (I) で表される繰り返し単位は、下記一般式 (I a) で表される繰り返し単位であることが好ましく、下記一般式 (I-2) で表される繰り返し単位であることが更に好ましい。

[0071] [化17]



(一般式 (I a) 中、 R^1 は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^2 は、単結合、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、又は炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を示す。但し、 R^2 が複数存在する場合は相互に独立である。 R^3 は、相互に独立に、炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基、又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか2つの R^3 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。 X は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基を示す。但し、複数存在する場合は相互に独立である。 n は、1～5の整数を示す。)

[0072] [化18]



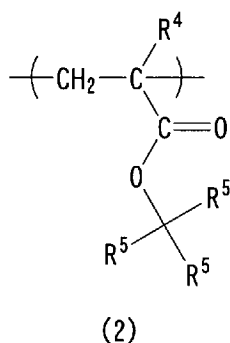
(一般式 (I - 2) 中、 R^1 は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメ

チル基を示す。R²は、相互に独立に、単結合、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、又は炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を示す。R³は、相互に独立に、炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基、又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか2つのR³が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。Xは、相互に独立に、炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基を示す。)

[0073] 繰返し単位(I)の含有割合は、フッ素原子含有重合体を構成する繰返し単位の合計を100mol%とした場合に、5～50mol%であることが好ましく、10～40mol%であることが更に好ましく、15～30mol%であることが特に好ましい。繰返し単位(I)の含有割合が5mol%未満であると、十分に高い後退接触角が得られなくなるおそれがある。一方、50mol%超であると、フッ素原子含有重合体の現像液に対する溶解性不足により、良好なパターン形状が得られないおそれがある。

[0074] また、本発明のフッ素原子含有重合体は、下記一般式(2)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(2)」ともいう)を更に有するものであることが好ましい。

[0075] [化19]



(一般式(2)中、R⁴は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。R⁵は、相互に独立に、炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基、又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、い

いずれか2つのR⁵が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。)

[0076] 一般式(2)中、R⁵として表される基のうち、炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基等がある。なお、脂環族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又はシクロアルキル基の1種以上で置換した誘導体であってもよい。

[0077] 一般式(2)中、R⁵として表される基のうち、いずれか2つのR⁵が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子(酸素原子に結合している炭素原子)とともに形成される炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基等のシクロアルキレン基がある。なお、シクロアルキレン基を、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又はシクロアルキル基の1種以上で置換した誘導体等であってもよい。

[0078] 一般式(2)中、R⁵として表される基のうち、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等がある。

[0079] なお、一般式(2)中、 $-C(R^5)_3$ として表される基の好適例としては、「I. 化合物」にて記載した、一般式(1)中、 $-C(R^3)_3$ として表される基の好適例として挙げた基と同様の基を挙げることができる。

[0080] 本発明のフッ素原子含有重合体は、このような繰り返し単位(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。

[0081] 繰返し単位（２）の含有割合は、フッ素原子含有重合体を構成する繰返し単位の合計を１００ｍｏｌ％とした場合に、５～９５ｍｏｌ％であることが好ましく、３０～９０ｍｏｌ％であることが更に好ましく、５０～８５ｍｏｌ％であることが特に好ましい。このような含有割合にすることによって、十分に高い後退接触角とリソグラフィ性能の両立を果たすことができる。

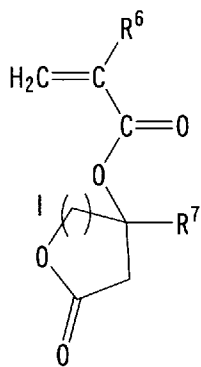
[0082] 更に、本発明のフッ素原子含有重合体は、繰返し単位（１）及び繰返し単位（２）以外にも、他の繰返し単位を更に有していてもよい。

[0083] このような他の繰返し単位としては、例えば、（ｉ）アルカリ溶解性を高めることができるラクトン骨格やヒドロキシル基、カルボキシル基等を有する繰返し単位、（ｉｉ）基板からの反射を抑えることができる芳香族炭化水素基を有する繰返し単位、（ｉｉｉ）エッチング耐性を高めることができる芳香族炭化水素や、脂環式炭化水素基を有する繰返し単位等がある。これらの中でも、ラクトン骨格を有する繰返し単位、脂環式炭化水素基を有する繰返し単位が好ましい。

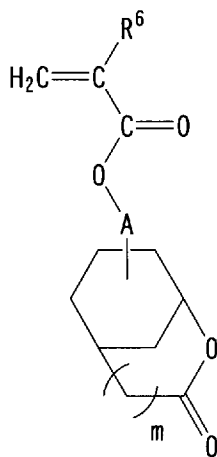
[0084] ラクトン骨格を有する繰返し単位（以下、「繰返し単位（３）」ともいう）を与える化合物の好適例としては、下記一般式（３－１）～（３－６）で表される化合物等を挙げることができる。

[0085]

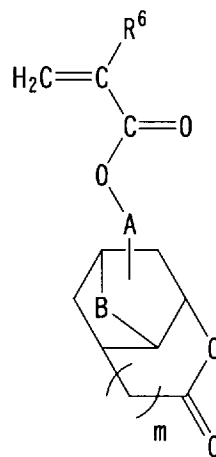
[化20]



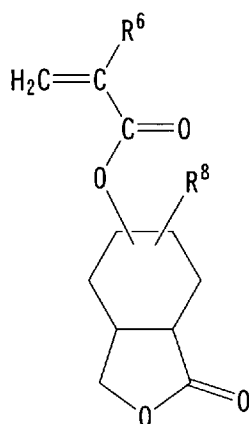
(3-1)



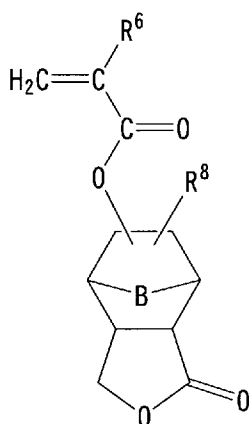
(3-2)



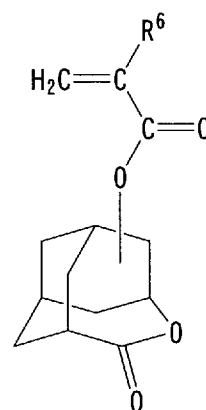
(3-3)



(3-4)



(3-5)

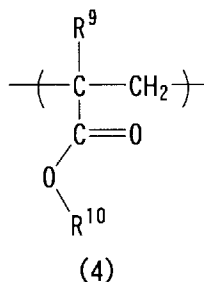


(3-6)

(一般式(3-1)～(3-6)中、 R^6 は、水素原子又はメチル基を示す。また、一般式(3-1)中、 R^7 は、水素原子又は炭素数1～4の置換基を有してもよいアルキル基を示す。 l は、1～3の整数を示す。更に、一般式(3-4)及び(3-5)中、 R^8 は、水素原子又はメトキシ基を示す。また、一般式(3-2)及び(3-3)中、 A は、単結合又はメチレン基を示す。 m は、0又は1を示す。更に、一般式(3-3)及び(3-5)中、 B は、酸素原子又はメチレン基を示す。)

[0086] また、脂環式炭化水素基を有する繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(4)」ともいう)として、具体的には、下記一般式(4)で表される繰り返し単位を挙げることができる。

[0087] [化21]



(一般式(4)中、 R^9 は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^{10} は、炭素数4～20の脂環式炭化水素基を示す。)

[0088] 一般式(4)中、 R^{10} として表される炭素数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、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン、トリシクロ[3. 3. 1. 1^{3,7}]デカン等のシクロアルカン類に由来する脂環族環からなる炭化水素基がある。なお、脂環族環からなる炭化水素基における少なくとも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1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基、シクロアルキル基、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種以上で置換した誘導体であってもよい。

[0089] 2. 製造方法：

フッ素原子含有重合体は、例えば、所定の各繰り返し単位に対応する化合物を、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。

[0090] 重合に使用される溶媒としては、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン等のアルカン類；シ

クロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類；デカリン、ノルボルナン等の脂環式炭化水素類；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、ブロモヘキサン、ジクロロエタン、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、ジエトキシエタン等のエーテル類；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、4-メチル-2-ペンタノール等のアルコール類等がある。なお、これらの溶媒は、1種単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

[0091] 重合反応の反応温度は、40～150℃であることが好ましく、50～120℃であることが更に好ましい。また、反応時間は、1～48時間であることが好ましく、1～24時間であることが更に好ましい。

[0092] 3. 物性値：

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の重量平均分子量（以下、「 M_w 」ともいう）は、1000～50000であることが好ましく、1000～40000であることが更に好ましく、1000～30000であることが特に好ましい。フッ素原子含有重合体の M_w が1000未満であると、十分に高い後退接触角が得られないおそれがある。一方、50000超であると、レジストとした際の現像性が低下する傾向がある。

[0093] また、フッ素原子含有重合体の M_w とGPCによるポリスチレン換算の数平均分子量（以下、「 M_n 」ともいう）との割合（ M_w/M_n ）は、1～5であることが好ましく、1～4であることが更に好ましい。

[0094] なお、フッ素原子含有重合体は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、それにより、レジストとした際の感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等を更に改善することができる。フッ素原子含有重合体の精

製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と、限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等がある。

[0095] I V. 感放射線性樹脂組成物：

本発明の感放射線性樹脂組成物の一実施形態について具体的に説明する。感放射線性樹脂組成物は、「I I I. フッ素原子含有重合体」にて記載した本発明のフッ素原子含有重合体（以下、「重合体（A）」ともいう）と、酸不安定基含有重合体（B）（但し、重合体（A）を除く。以下、「重合体（B）」ともいう）と、を含む重合体成分を含有するものであり、通常、溶剤を含有するものである。

[0096] 感放射線性樹脂組成物は、重合体（A）を含む重合体成分を含有するものであるため、波長193nmにおける屈折率が空気よりも高い液浸露光用液体（例えば、水等）をレンズとレジスト被膜との間に介して放射線を照射する液浸露光を含むレジストパターン形成方法において、レジスト被膜を形成するために好適に用いることができる。この感放射線性樹脂組成物から形成されるレジスト被膜は、得られるパターン形状が良好であるとともに、液浸露光時に接触した水等の液浸露光用液体への溶出物の量が少なく、レジスト被膜と水等の液浸露光用液体との後退接触角が大きく（高後退接触角）、且つ現像欠陥が少ないという優れた効果を奏する。

[0097] 1. 重合体成分：

重合体成分は、重合体（A）とは異なる酸不安定基含有重合体（B）を含む。このような重合体（B）を含むことによって、高後退接触角、低溶出量、及び現像欠陥の抑制等の効果を好適に発現させることができる。

[0098] 感放射線性樹脂組成物は、重合体（A）をレジストの添加剤として含有していてもよい。重合体（A）の含有量は、重合体（B）100質量部に対して、0.1～40質量部であることが好ましく、0.5～35質量部であることが更に好ましい。重合体（A）の含有量が0.1質量部未満であると、重合体（A）を含有することによる効果が現れず、レジスト被膜の後退接触

角が低下する傾向がある。一方、40質量部超であると、矩形のレジストパターンが得られ難くなったり、焦点深度が小さくなったりする傾向がある。

[0099] (酸不安定基含有重合体(B))

酸不安定基含有重合体(B)は、重合体(A)の効果、例えば、高後退接触角、低溶出量、及び現像欠陥の抑制等の効果を好適に発現させることができるものであれば特に制限はないが、酸の作用によりアルカリ可溶性となる、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。

[0100] なお、「アルカリ不溶性又はアルカリ難溶性」とは、重合体(B)を含む重合体成分を含有する感放射線性樹脂組成物から形成されたレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、このレジスト被膜の代わりに重合体(B)のみを用いた被膜を現像した場合に、被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質をいう。

[0101] 重合体(B)としては、例えば、ノルボルネン誘導体等を重合して得られる「主鎖にノルボルナン環等の脂環式骨格を有する重合体」、ノルボルネン誘導体と無水マレイン酸を共重合して得られる「主鎖にノルボルナン環及び無水マレイン酸誘導体を有する重合体」、ノルボルネン誘導体と(メタ)アクリル化合物を共重合して得られる「主鎖にノルボルナン環と(メタ)アクリル骨格が混在する重合体」、ノルボルネン誘導体と無水マレイン酸と(メタ)アクリル化合物を共重合して得られる「主鎖にノルボルナン環と無水マレイン酸誘導体と(メタ)アクリル骨格が混在する重合体」、(メタ)アクリル化合物を重合して得られる「主鎖が(メタ)アクリル骨格の重合体」等がある。

[0102] なお、重合体(B)は、「主鎖が(メタ)アクリル骨格の重合体」であることが好ましく、「III. フッ素原子含有重合体」にて記載したラクトン骨格を有する繰り返し単位(3)を1種単独で、又は2種以上組み合わせて有しているものがより好ましい。重合体(B)は、繰り返し単位(3)以外に、「III. フッ素原子含有重合体」にて記載した繰り返し単位(2)を1種単独で、又は2種以上組み合わせて有しているものが更に好ましい。

- [0103] 重合体（B）中、ラクトン骨格を有する繰返し単位（3）の含有割合は、5～85mol%であることが好ましく、10～70mol%であることが更に好ましく、15～60mol%であることが特に好ましい。繰返し単位（3）の含有割合が5mol%未満であると、現像性、露光余裕が悪化する傾向にある。一方、85mol%超であると、重合体（B）の溶剤への溶解性、解像度が悪化する傾向にある。
- [0104] また、繰返し単位（2）の含有割合は、10～70mol%であることが好ましく、15～60mol%であることが更に好ましく、20～50mol%であることが特に好ましい。繰返し単位（2）の含有割合が10mol%未満であると、レジストとしての解像度が低下するおそれがある。一方、70mol%超であると、露光余裕が悪化するおそれがある。
- [0105] 重合体（B）は、「I I I. フッ素原子含有重合体」の「2. 製造方法」にて記載した方法と同様の方法で調整することができる。
- [0106] 重合体（B）のM_wは、特に限定されないが、1000～100000であることが好ましく、1000～30000であることが更に好ましく、1000～20000であることが特に好ましい。重合体（B）のM_wが1000未満であると、レジストとした際の耐熱性が低下する傾向がある。一方、100000超であると、レジストとした際の現像性が低下する傾向にある。また、重合体（B）のM_wとM_nとの割合（M_w/M_n）は、1～5であることが好ましく、1～3であることが更に好ましい。
- [0107] また、重合体（B）を調製する際に用いられる化合物由来の低分子量成分の含有割合は、重合体（B）100質量%に対して、固形分換算で0.1質量%以下であることが好ましく、0.07質量%以下であることが更に好ましく、0.05質量%以下であることが特に好ましい。低分子量成分の含有割合が0.1質量%以下であると、液浸露光時に接触した水等の液浸露光用液体への溶出物の量を少なくすることができる。また、レジスト保管時にレジスト中に異物が発生することがなく、レジスト塗布時においても塗布ムラが発生することなく、レジストパターン形成時における欠陥の発生を十分に

抑制することができる。

[0108] 化合物由来の低分子量成分としては、モノマー、ダイマー、トリマー、オリゴマーを挙げることができ、より具体的には、 M_w が500以下の成分を挙げることができる。 M_w が500以下の成分は、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等により除去することができる。また、この低分子量成分の含有割合は、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）により分析することができる。

[0109] 更に、重合体（B）は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、それにより、レジストとした際の感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等を更に改善することができる。重合体（B）の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と、限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等を挙げることができる。なお、重合体成分は、このような重合体（B）を1種単独で、又は2種以上を組み合わせることも含むものであってもよい。

[0110] 2. 溶剤：

感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、1～50質量%、好ましくは1～25質量%となるように、溶剤に溶解した後、例えば孔径0.2 μm 程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

[0111] 溶剤としては、例えば、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状又は分岐状のケトン類；シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ- n -プロピルエー

テルアセテート、プロピレングリコールモノー*i*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノー*n*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノー*i*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノー*sec*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノー*t*-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸*n*-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸*i*-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸*n*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸*i*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸*sec*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸*t*-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類の他、

[0112] *n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、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ー*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノー*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノー*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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ー*n*-プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチル

ブチレート、酢酸エチル、酢酸 *n*-プロピル、酢酸 *n*-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、*N*-メチルピロリドン、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、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、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、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等がある。

[0113] これらの中でも、直鎖状又は分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類、 γ -ブチロラクトン等が好ましい。なお、これらの溶剤は、1種単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

[0114] 3. 感放射線性酸発生剤：

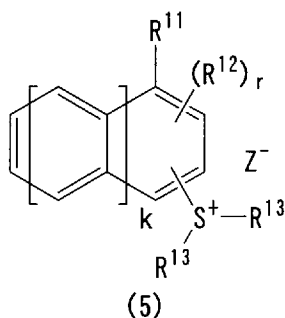
本発明の感放射線性樹脂組成物は、重合体（A）と重合体（B）とを含む重合体成分及び溶剤に加えて、感放射線性酸発生剤（以下、単に「酸発生剤（C）」ともいう）を更に含有することが好ましい。なお、酸発生剤（C）は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0115] 酸発生剤（C）は、露光により酸を発生するものであり、露光により発生した酸の作用によって、重合体成分（重合体（A）及び重合体（B））中に存在する酸解離性基又は酸不安定基を解離させ（保護基を脱離させ）、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。

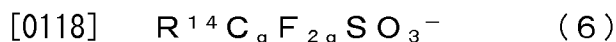
[0116] このような酸発生剤（C）としては、下記一般式（5）で表される化合物を含むものが好ましい。

[0117]

[化22]



(一般式 (5) 中、 R^{11} は、水素原子、フッ素原子、ヒドロキシル基、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基、又は炭素数 2 ～ 11 の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシカルボニル基を示す。 R^{12} は、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基、又は炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルカンスルホニル基を示す。 R^{13} は、相互に独立に、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換されていてもよいフェニル基、又は置換されていてもよいナフチル基を示す。但し、2 つの R^{13} が相互に結合して置換されていてもよい炭素数 2 ～ 10 の 2 価の基を形成してもよい。 k は、0 ～ 2 の整数を示す。 Z^- は、下記一般式 (6) で表されるアニオンを示す。 r は、0 ～ 10 の整数を示す。)



[0119] 一般式 (6) 中、 R^{14} は、フッ素原子又は炭素数 1 ～ 12 の炭化水素基を示す。 q は、1 ～ 10 の整数を示す。

[0120] 一般式 (5) 中、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} として表される基のうち、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -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、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等がある。これらの中でも、メチル基

、エチル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基等が好ましい。

[0121] 一般式(5)中、 R^{11} 及び R^{12} として表される基のうち、炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基等がある。これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基等が好ましい。

[0122] 一般式(5)中、 R^{11} として表される基のうち、炭素数2~11の直鎖状又は分岐状のアルコシカルボニル基としては、例えば、メトシカルボニル基、エトシカルボニル基、*n*-プロポシカルボニル基、*i*-プロポシカルボニル基、*n*-ブトシカルボニル基、2-メチルプロポシカルボニル基、1-メチルプロポシカルボニル基、*t*-ブトシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ヘプチルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ノニルオキシカルボニル基、*n*-デシルオキシカルボニル基等がある。これらの中でも、メトシカルボニル基、エトシカルボニル基、*n*-ブトシカルボニル基等が好ましい。

[0123] 一般式(5)中、 R^{12} として表される基のうち、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルカンシルホニル基としては、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、*n*-プロパンスルホニル基、*n*-ブタンスルホニル基、*tert*-ブタンスルホニル基、*n*-ペンタンスルホニル基、ネオペンタンスルホニル基、*n*-ヘキサンスルホニル基、*n*-ヘプタンスルホニル基、*n*-オクタンスルホニル基、2-エチルヘキサンスルホニル基、*n*-ノナンスルホニル基、*n*-デカンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等がある。これらの中でも、メタンスル

ホニル基、エタンスルホニル基、*n*-プロパンスルホニル基、*n*-ブタンスルホニル基、シクロペンタンスルホニル基、シクロヘキサンスルホニル基等が好ましい。

[0124] 一般式(5)中、*r*は、0～2であることが好ましい。

[0125] 一般式(5)中、 R^{13} として表される基のうち、置換されていてもよいフェニル基としては、例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、4-エチルフェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-フルオロフェニル基等のフェニル基や、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又はシクロアルキル基で置換されたアルキル置換フェニル基；これらのフェニル基又はアルキル置換フェニル基を、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシル基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等の少なくとも1種の基で置換した基等がある。

[0126] フェニル基又はアルキル置換フェニル基に対する置換基のうち、アルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシル基等がある。

[0127] また、アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、2-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、2-エトキシエチル基等の炭素数2～21の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシアルキル基等がある。

[0128] 更に、アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカル

ルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数2～21の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシカルボニル基等がある。

[0129] また、アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、*n*-プロポキシカルボニルオキシ基、*i*-プロポキシカルボニルオキシ基、*n*-ブトキシカルボニルオキシ基、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基、シクロペンチルオキシカルボニルオキシ基、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ等の炭素数2～21の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシカルボニルオキシ基等がある。

[0130] これらの中でも、フェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-*t*-ブトキシフェニル基等が好ましい。

[0131] 一般式(5)中、 R^{13} として表される基のうち、置換されていてもよいナフチル基としては、例えば、1-ナフチル基、2-メチルー1-ナフチル基、3-メチルー1-ナフチル基、4-メチルー1-ナフチル基、5-メチルー1-ナフチル基、6-メチルー1-ナフチル基、7-メチルー1-ナフチル基、8-メチルー1-ナフチル基、2,3-ジメチルー1-ナフチル基、2,4-ジメチルー1-ナフチル基、2,5-ジメチルー1-ナフチル基、2,6-ジメチルー1-ナフチル基、2,7-ジメチルー1-ナフチル基、2,8-ジメチルー1-ナフチル基、3,4-ジメチルー1-ナフチル基、3,5-ジメチルー1-ナフチル基、3,6-ジメチルー1-ナフチル基、3,7-ジメチルー1-ナフチル基、3,8-ジメチルー1-ナフチル基、4,5-ジメチルー1-ナフチル基、5,8-ジメチルー1-ナフチル基、4-エチルー1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-メチルー2-ナフチル基、3-メチルー2-ナフチル基、4-メチルー2-ナフチル基等のナフチル基や、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又はシクロ

アルキル基で置換されたアルキル置換ナフチル基；これらのナフチル基又はアルキル置換ナフチル基を、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等の少なくとも1種の基で置換した基等がある。

[0132] ナフチル基又はアルキル置換ナフチル基に対する置換基のうち、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、上述したフェニル基及びアルキル置換フェニル基に対する置換基で例示したアルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基を挙げることができる。

[0133] これらの中でも、1-ナフチル基、1-(4-メトキシナフチル)基、1-(4-エトキシナフチル)基、1-(4-n-プロポキシナフチル)基、1-(4-n-ブトキシナフチル)基、2-(7-メトキシナフチル)基、2-(7-エトキシナフチル)基、2-(7-n-プロポキシナフチル)基、2-(7-n-ブトキシナフチル)基等が好ましい。

[0134] 一般式(5)中、 R^{13} として表される基のうち、2つの R^{13} が相互に結合して形成される炭素数2~10の2価の基としては、一般式(5)中の硫黄カチオンとともに5員環又は6員環を形成する基が好ましく、5員環(即ち、テトラヒドロチオフェン環)を形成する基がより好ましい。また、2価の基に対する置換基としては、例えば、上述したフェニル基及びアルキル置換フェニル基に対する置換基として例示したヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等がある。

[0135] 特に、一般式(5)中の R^{13} としては、メチル基、エチル基、フェニル基、4-メトキシフェニル基、1-ナフチル基、2つの R^{13} が相互に結合して硫黄カチオンとともにテトラヒドロチオフェン環構造を形成する2価の基等が好ましい。

- [0136] 一般式 (5) 中、 Z^- として表される一般式 (6) で表されるアニオン中の C_qF_{2q} 基は、炭素数 q のパーフルオロアルキレン基であるが、このパーフルオロアルキレン基は直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよい。なお、一般式 (6) 中、 q は、1、2、4、又は8であることが好ましい。
- [0137] 一般式 (6) 中、 R^{14} として表される基のうち、炭素数 1～12 の炭化水素基としては、炭素数 1～12 のアルキル基、シクロアルキル基、有橋脂環式炭化水素基が好ましい。より具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、ノルボルニル基、ノルボルニルメチル基、ヒドロキシノルボルニル基、アダマンチル基等を挙げることができる。
- [0138] 一般式 (5) で表される化合物の好ましい具体例としては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ-*tert*-ブチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4- n -ブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、
- [0139] トリフェニルスルホニウムパーフルオロ- n -ブタンスルホネート、トリ-*tert*-ブチルフェニルスルホニウムパーフルオロ- n -ブタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ- n -ブタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ- n -ブタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ

ー n ーブタンスルホネート、1ー(4ー n ーブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー n ーブタンスルホネート、

[0140] トリフェニルスルホニウムパーフルオロー n ーオクタンスルホネート、トリートー $t e r t$ ーブチルフェニルスルホニウムパーフルオロー n ーオクタンスルホネート、4ーシクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロー n ーオクタンスルホネート、4ーメタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロー n ーオクタンスルホネート、1ー(3, 5ージメチルー4ーヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー n ーオクタンスルホネート、1ー(4ー n ーブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー n ーオクタンスルホネート、

[0141] トリフェニルスルホニウム2ー(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター2'ーイル)ー1, 1, 2, 2ーテトラフルオロエタンスルホネート、トリートー $t e r t$ ーブチルフェニルスルホニウム2ー(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター2'ーイル)ー1, 1, 2, 2ーテトラフルオロエタンスルホネート、4ーシクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム2ー(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター2'ーイル)ー1, 1, 2, 2ーテトラフルオロエタンスルホネート、4ーメタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウム2ー(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター2'ーイル)ー1, 1, 2, 2ーテトラフルオロエタンスルホネート、1ー(3, 5ージメチルー4ーヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム2ー(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター2'ーイル)ー1, 1, 2, 2ーテトラフルオロエタンスルホネート、1ー(4ー n ーブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウム2ー(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター2'ーイル)ー1, 1, 2, 2ーテトラフルオロエタンスルホネート、

[0142] トリフェニルスルホニウム2ー(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター2'ーイル)ー1, 1ージフルオロエタンスルホネート、トリートー $t e r t$ ーブチルフェニルスルホニウム2ー(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプター2'ーイル)ー1, 1ージフルオロエタンスルホネート、4ーシクロヘキシルフェニル

ジフェニルスルホニウム 2-（ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター 2'-イール）-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニル-ジフェニルスルホニウム 2-（ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター 2'-イール）-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、1-（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフェニウム 2-（ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター 2'-イール）-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、1-（4-n-ブトキシナフチル）テトラヒドロチオフェニウム 2-（ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター 2'-イール）-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート等を挙げることができる。

[0143] 4. 窒素含有化合物：

また、感放射線性樹脂組成物は、添加剤として、窒素含有化合物（以下、「窒素含有化合物（E）」ともいう）を更に含有していてもよい。

[0144] 窒素含有化合物（E）は、露光により酸発生剤（C）から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する成分である。このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が向上する。また、レジストとしての解像度が更に向上するとともに、露光から露光後の加熱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、プロセス安定性に極めて優れた感放射線性樹脂組成物が得られる。

[0145] 窒素含有化合物（E）としては、例えば、3級アミン化合物、他のアミン化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、及びその他含窒素複素環化合物等がある。なお、窒素含有化合物（E）は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0146] 窒素含有化合物（E）の配合量は、重合体成分 100 質量部に対して、15 質量部以下であることが好ましく、10 質量部以下であることが更に好ましく、5 質量部以下であることが特に好ましい。窒素含有化合物（E）の配合量が 15 質量部超であると、レジストとしての感度が低下する傾向がある

。なお、窒素含有化合物（E）の配合量が0.001質量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

[0147] 5. 他の添加剤：

感放射線性樹脂組成物は、必要に応じて、脂環族添加剤、界面活性剤、増感剤等の各種の他の添加剤を更に含有していてもよい。

[0148] 脂環族添加剤は、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等を更に改善する作用を示す成分である。

[0149] このような脂環族添加剤としては、例えば、1-アダマンタンカルボン酸、2-アダマンタノン、1-アダマンタンカルボン酸t-ブチル、1-アダマンタンカルボン酸t-ブトキシカルボニルメチル、1-アダマンタンカルボン酸 α -ブチロラクトンエステル、1,3-アダマンタンジカルボン酸ジ- t -ブチル、1-アダマンタン酢酸t-ブチル、1-アダマンタン酢酸t-ブトキシカルボニルメチル、1,3-アダマンタンジ酢酸ジ- t -ブチル、2,5-ジメチル-2,5-ジ（アダマンチルカルボニルオキシ）ヘキサン等のアダマンタン誘導体類；デオキシコール酸t-ブチル、デオキシコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル、デオキシコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸3-オキシシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；リトコール酸t-ブチル、リトコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2-エトキシエチル、リトコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸3-オキシシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類や、3-〔2-ヒドロキシー-2,2-ビス（トリフルオロメチル）エチル〕テトラシクロ〔6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}〕ドデカン等がある。なお、これらの脂環族添加剤は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

- [0150] また、界面活性剤は、塗布性、ストリーション、現像性等を改良する作用を示す成分である。
- [0151] このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤の他、以下商品名で、K P 3 4 1（信越化学工業社製）、ポリフローN o. 7 5、同N o. 9 5（共栄社化学社製）、エフトップE F 3 0 1、同E F 3 0 3、同E F 3 5 2（トーケムプロダクツ社製）、メガファックスF 1 7 1、同F 1 7 3（大日本インキ化学工業社製）、フロラードF C 4 3 0、同F C 4 3 1（住友スリーエム社製）、アサヒガードA G 7 1 0、サーフロンS-3 8 2、同S C-1 0 1、同S C-1 0 2、同S C-1 0 3、同S C-1 0 4、同S C-1 0 5、同S C-1 0 6（旭硝子社製）等がある。なお、これらの界面活性剤は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。
- [0152] 更に、増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤（C）に伝達し、それにより酸の生成量を増加させる作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。
- [0153] このような増感剤としては、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を挙げることができる。なお、これらの増感剤は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。
- [0154] また、他の添加剤として、染料或いは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和することができる。また、接着助剤を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。更に、これまでに説明した以外の添加剤としては、例えば、アル

カリ可溶性樹脂、酸解離性の保護基を有する低分子のアルカリ溶解性制御剤、ハレーション防止剤、保存安定化剤、消泡剤等がある。

[0155] V. レジストパターンの形成方法：

感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤から発生した酸の作用によって、重合体成分中の酸解離性基又は酸不安定基が解離して、カルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、この露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

[0156] 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、感放射線性樹脂組成物の組成物溶液を、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、シリコンウェハ、アルミニウムで被覆されたウェハ等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理（PB）を行った後、所定のレジストパターンを形成するように、このレジスト被膜を露光する。

[0157] 露光に使用される放射線としては、使用される酸発生剤（C）の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等を適宜選定して用いることができる。これらの中でも、ArFエキシマレーザー（波長193nm）或いはKrFエキシマレーザー（波長248nm）で代表される遠紫外線が好ましく、ArFエキシマレーザー（波長193nm）がより好ましい。

[0158] また、露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成や添加剤の種類等に応じて適宜選定される。なお、露光の際に、レンズと基板上のレジスト被膜との間の少なくともレジスト被膜上に、所定厚さの純水又はフッ素系不活性液体等の液状屈折率媒体（液浸露光用液体）を介在させることが好ましい。また、露光後に加熱処理（PEB）を行うことが好ましい。PEBを行うことにより、重合体成分中の酸解離性基又は酸不安定基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成

によって変わるが、30～200℃であることが好ましく、50～170℃であることが更に好ましい。

[0159] 感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば、特公平6-12452号公報（特開昭59-93448号公報）等の開示されているように、使用される基板上に有機系或いは無機系の反射防止膜を形成しておくこともできる。また、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば、特開平5-188598号公報等の開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。更に、液浸露光においてレジスト被膜からの酸発生剤（C）等の流出を防止するため、例えば、特開2005-352384号公報等の開示されているように、レジスト被膜上に液浸用保護膜を設けることもできる。なお、これらの技術は併用することができる。

[0160] このようにして露光されたレジスト被膜を、現像液によって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ことができる。

[0161] 現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。アルカリ性水溶液の濃度は、10質量%以下であることが好ましい。なお、アルカリ性水溶液の濃度が10質量%超であると、非露光部も現像液に溶解するおそれがある。

[0162] また、アルカリ性水溶液に有機溶媒を添加することもできる。有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2

、 6-ジメチルシクロヘキサノン等のケトン類；メタノール、エタノール、
n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール
、 t-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1,
4-ヘキサンジオール、1, 4-ヘキサンジメチロール等のアルコール類；
テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸n-ブ
チル、酢酸i-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化
水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等があ
る。なお、これらの有機溶媒は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせ
て使用することができる。

[0163] この有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100体積%以下
であることが好ましい。有機溶媒の使用量が100体積%を超えると、現像
性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。また、アルカリ
性水溶液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、現像液で
現像した後は、一般に、水で洗浄して乾燥する。

実施例

[0164] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの
実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「部」及び「
%」は、特に断らない限り質量基準である。また、各種物性値の測定方法、
及び諸特性の評価方法を以下に示す。

[0165] [重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n)] : 東ソー社製GPC
カラム (G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本) を用い、下記の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲル
パーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により測定した。また、分散
度 (M_w/M_n) は、測定結果より算出した。

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°C

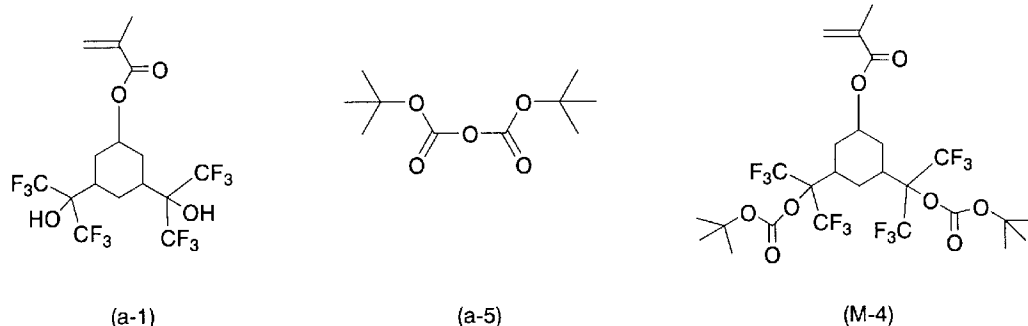
[0166] [^{13}C -NMR分析] : 各重合体の ^{13}C -NMR分析は、日本電子社製「

JNM-EX270」を用いて測定した。

[0167] (実施例1 化合物(M-4)の合成)

下記式(a-1)で表される化合物(以下、「化合物(a-1)」ともいう) 42.03 g (60 mmol)、トリエチルアミン(NEt₃) 1.52 g (15 mmol)、ジメチルアミノピリジン(DMAP) 1.83 g (15 mmol)、及びテトラヒドロフラン(THF) 80 mLを、還流冷却管及び滴下漏斗を備えた200 mL三口フラスコに入れ、オイルバスを用いて70℃に加熱、還流した。そこに、THF 20 mLに溶解した下記式(a-5)で表される化合物39.28 g (180 mmol)の溶液を5分間かけて滴下した。反応を、薄層クロマトグラフィー(TLC)を用いて追跡し、原料の化合物(a-1)が消失した時点で反応を停止し、室温まで放冷した。水40 mLと酢酸エチル75 mLを加え、分液操作により有機層を取り出した後、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮し、展開溶媒(ヘキサン/酢酸エチル=2/1)を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィー(商品名「ワコーゲルC-300」、和光純薬社製)を行い、目的物である下記式(M-4)で表される化合物(以下、「化合物(M-4)」ともいう)を収率80%の無色液体として単離した。

[0168] [化23]



[0169] 化合物(M-4)の構造確認の結果は、¹H-NMRを用いて行った。¹H-NMRの解析結果を以下に記す。なお、¹H-NMR分析は、¹³C-NMR分析と同様の方法によって行った。

[0170] ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 6.10 (d

, 1H)、5.66 (d, 1H)、4.82~4.95 (m, 1H)、3.30 (t, 2H)、2.20~2.25 (m, 2H)、1.91 (s, 3H)、1.73~1.80 (m, 4H)、1.48 (s, 18H)。

[0171] (実施例2~4 化合物(M-5)~(M-7)の合成)

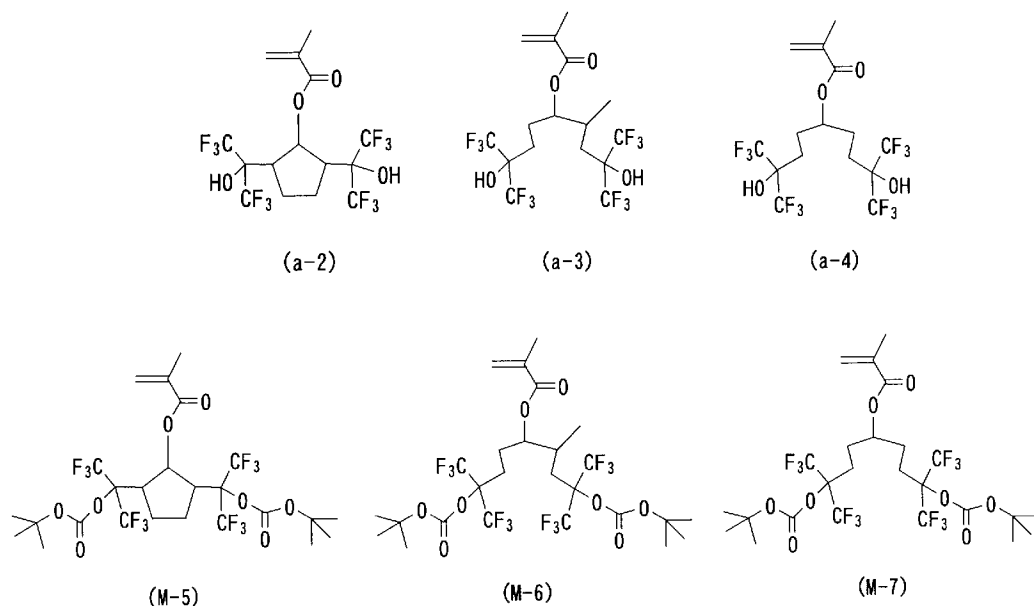
原料として化合物(a-1)のかわりに表1に示す化合物(a-2)~(a-4)を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法によって、化合物(M-5)~(M-7)を合成した。得られた化合物の種類と収率を実施例1と併せて表1に示す。

[0172] [表1]

	原料	生成物	
	種類	収率(%)	種類
実施例1	(a-1)	80	(M-4)
実施例2	(a-2)	75	(M-5)
実施例3	(a-3)	74	(M-6)
実施例4	(a-4)	77	(M-7)

[0173] なお、表1中の原料並びに生成物の種類、¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

[0174] [化24]



[0175] (化合物 (M-5))

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 6.13 (d, 1H)、5.64 (d, 1H)、4.84~4.97 (m, 1H)、2.54~2.80 (m, 2H)、2.11 (s, 3H)、1.95~1.65 (m, 4H)、1.45 (s, 18H)。

[0176] (化合物 (M-6))

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 6.12 (d, 1H)、5.62 (d, 1H)、4.77~4.92 (m, 1H)、2.43~2.61 (m, 1H)、2.13 (s, 3H)、1.75 (q, 2H)、1.66 (t, 2H)、1.55 (d, 2H)、1.38 (s, 18H)、1.10 (d, 3H)。

[0177] (化合物 (M-7))

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 6.13 (d, 1H)、5.63 (d, 1H)、4.76~4.88 (m, 1H)、2.14 (s, 3H)、1.83 (td, 4H)、1.62 (t, 4H)、1.38 (s, 18H)。

[0178] (実施例5 フッ素原子含有重合体 (A-1) の調製)

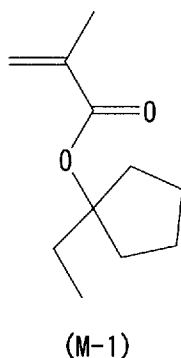
下記式 (M-1) で表される化合物 (以下、「化合物 (M-1)」ともいう) 14.96g (90mol%)、実施例1で合成した化合物 (M-4) 35.04g (10mol%)、及び重合開始剤としてジメチルー2, 2'-アゾビスイソブチレート (以下、「AIBN」ともいう) 1.75g (5mol%) を、100g のメチルエチルケトンに溶解した単量体溶液を準備した。一方、温度計及び滴下漏斗を備えた500mL の三つ口フラスコにメチルエチルケトン50g を加え、30分間窒素パージを行った。

[0179] その後、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。次いで、準備した単量体溶液をフラスコ内に滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下終了後、3時間熟成させた後、30℃以下になるまで冷却して重合体溶液を得た。重合体溶液を、1000g の

メタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別した白色粉末を、200 g のメタノールにてスラリー状で洗浄を2回行い、再度ろ別した後、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末の重合体（A-1）32.15 g（収率64.3%）を得た。

[0180] 得られた重合体（A-1）のMwは5400であり、Mw/Mnは1.28であった。また、ガスクロマトグラフィーにて測定したところ、化合物（M-1）に由来する繰り返し単位と化合物（M-4）に由来する繰り返し単位の含有率（mol%）は、92.1/7.9であった。この重合体（A-1）をフッ素原子含有重合体（A-1）とする。なお、化合物（M-1）と化合物（M-4）の合計の使用量は50 gであり、各化合物の使用割合は化合物全量に対する使用割合を表し、重合開始剤の使用割合は化合物全量と重合開始剤の合計量に対する使用割合を表す。

[0181] [化25]



[0182] （実施例6～10 フッ素原子含有重合体（A-2）～（A-6）の調製）

表2に示す化合物を表2に示す割合で使用したこと以外は、実施例5と同様にして、フッ素原子含有重合体（A-2）～（A-6）を調製した。各フッ素原子含有重合体のMw、Mw/Mn、収率（%）、及び各化合物に由来する繰り返し単位の含有率（mol%）を表3に示す。

[0183]

[表2]

	フッ素原子 含有重合体 の種類	化合物				重合開始剤
		種類	使用割合 (mol%)	種類	使用割合 (mol%)	使用割合 (mol%)
実施例5	A-1	M-1	90	M-4	10	5
実施例6	A-2	M-1	80	M-4	20	5
実施例7	A-3	M-1	95	M-4	5	5
実施例8	A-4	M-1	90	M-5	10	5
実施例9	A-5	M-1	90	M-6	10	5
実施例10	A-6	M-1	90	M-7	10	5

[0184] [表3]

	繰り返し単位の含有率(mol%)					フッ素原子含有重合体			
	M-1	M-4	M-5	M-6	M-7	種類	収率(%)	Mw	Mw/Mn
実施例5	92.1	7.9	—	—	—	A-1	64.3	5400	1.28
実施例6	84.4	15.6	—	—	—	A-2	59.5	6000	1.25
実施例7	96.8	3.2	—	—	—	A-3	60.3	5200	1.29
実施例8	91.2	—	8.8	—	—	A-4	68.2	5500	1.28
実施例9	90.1	—	—	9.9	—	A-5	61.7	6100	1.25
実施例10	90.4	—	—	—	9.6	A-6	64.2	5600	1.30

[0185] 単量体として化合物 (a-1) のみを用いたこと以外は、実施例5と同様に、フッ素含有重合体重合体 (A) -7' を調製した。更に、クロロメトキシメタンと反応させることにより、重合体 (A) -7' 中の一部の水酸基の水素原子をメトキシメチル基で置換して重合体 (A) -7 を得た。重合体 (A) -7 を、¹H-NMRにより測定したところ、重合体 (A) -7' の水酸基を構成する水素原子の40モル%がメトキシメチル基で置換されていた。

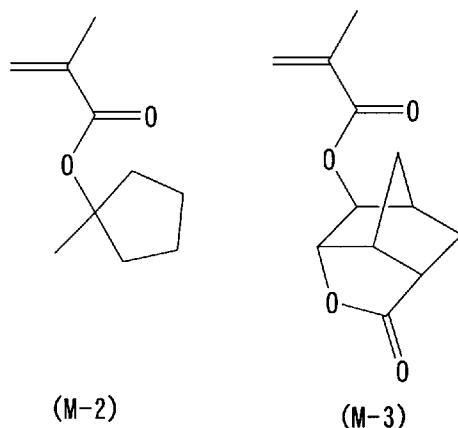
[0186] (合成例 酸不安定基含有重合体 (B-1) の調製)

下記式 (M-2) で表される化合物 (以下、「化合物 (M-2)」ともいう) 21.5 g (50mol%)、及び下記式 (M-3) で表される化合物 (以下、「化合物 (M-3)」ともいう) 28.4 g (50mol%) を、

2-ブタノン100 gに溶解し、更にAIBN2.10 gを投入して単量体溶液を準備した。一方、50 gの2-ブタノンを投入した500 mLの三口フラスコを30分窒素パージした後、攪拌しながら80℃に加熱した。そこに、準備しておいた単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。

[0187] 滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間行った。重合終了後、重合溶液を水冷することにより30℃以下に冷却し、冷却した重合溶液を、2000 gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別した白色粉末を、400 gのメタノールにてスラリー状で洗浄を2回行い、再度ろ別した後、50℃にて17時間乾燥して白色粉末の重合体（B-1）38 g（収率76%）を得た。得られた重合体（B-1）は、 M_w が7200であり、 M_w/M_n が1.65であり、 ^{13}C -NMR分析の結果、化合物（M-2）に由来する繰り返し単位と化合物（M-3）に由来する繰り返し単位の含有率（mol%）が50.2 : 49.8であった。この重合体（B-1）を酸不安定基含有重合体（B-1）とする。なお、この重合体（B-1）中の化合物由来の低分子量成分の含有割合は、重合体（B-1）100%に対して、0.03%であった。

[0188] [化26]



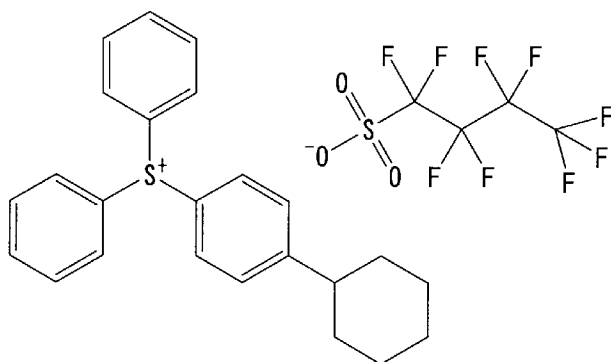
[0189] 以下に、本発明のフッ素原子含有重合体を含む重合体成分を含有する感放射線性樹脂組成物を調製し、それを用いてレジストパターンを形成し、その評価を行った。

[0190] （実施例11 感放射線性樹脂組成物（1）の調製）

実施例 5 で調製したフッ素原子含有重合体 (A-1) 2.0 部、合成例で調製した酸不安定基含有重合体 (B-1) 100 部、酸発生剤 (C-1) 9.6 部、窒素含有化合物 (E-1) 0.65 部、溶剤 (D-1) 1500 部、溶剤 (D-2) 650 部、及び溶剤 (D-3) 30 部を混合し、感放射線性樹脂組成物 (1) を調製した。なお、酸発生剤 (C-1)、窒素含有化合物 (E-1)、及び溶剤 (D-1) ~ (D-3) の種類について、以下に記す。

[0191] 酸発生剤 (C-1) : 下記式 (C-1) で表される化合物

[0192] [化27]



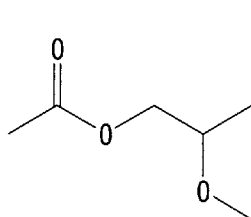
(C-1)

[0193] 溶剤 (D-1) : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (下記式 (D-1) で表される化合物)

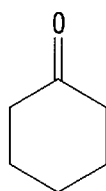
溶剤 (D-2) : シクロヘキサノン (下記式 (D-2) で表される化合物)

溶剤 (D-3) : γ -ブチロラクトン (下記式 (D-3) で表される化合物)

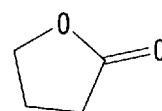
[0194] [化28]



(D-1)



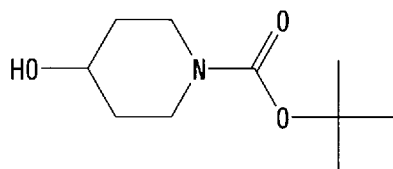
(D-2)



(D-3)

[0195] 含窒素化合物（E-1）：N-tert-ブトキシカルボニル-4-ヒドロキシ
ピペリジン（下記式（E-1）で表される化合物）

[0196] [化29]



(E-1)

[0197] （実施例 12～16 及び比較例 1～2 感放射線性樹脂組成物（2）～（8）の調製）

表 4 に示す配合処方にしたこと以外は、実施例 11 と同様にして感放射線性樹脂組成物（2）～（8）を調製した。

[0198]

[表4]

	フッ素原子含有重合体		酸不安定基含有重合体		酸発生剤		含窒素化合物		溶剤	
	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)
実施例11	A-1	2.0	B-1	100	C-1	9.6	E-1	0.65	D-1	1500
									D-2	650
									D-3	30
実施例12	A-2	1.5	B-1	100	C-1	9.6	E-1	0.65	D-1	1500
									D-2	650
									D-3	30
実施例13	A-3	2.5	B-1	100	C-1	9.6	E-1	0.65	D-1	1500
									D-2	650
									D-3	30
実施例14	A-4	2.0	B-1	100	C-1	9.6	E-1	0.65	D-1	1500
									D-2	650
									D-3	30
実施例15	A-5	2.0	B-1	100	C-1	9.6	E-1	0.65	D-1	1500
									D-2	650
									D-3	30
実施例16	A-6	2.0	B-1	100	C-1	9.6	E-1	0.65	D-1	1500
									D-2	650
									D-3	30
比較例1	—	—	B-1	100	C-1	9.6	E-1	0.65	D-1	1500
									D-2	650
									D-3	40
比較例2	A-7	2.0	B-1	100	C-1	9.6	E-1	0.65	D-1	1500
									D-2	650
									D-3	40

[0199] 実施例12～16及び比較例1～2で調製した感放射線性樹脂組成物について、以下に記した(1)～(5)の各種評価及び測定を行った。これらの評価結果を表5に示す。

[0200] [(1) 溶出量の評価] : 図1に示すように、予めコータ／デベロッパ（商品名「CLEAN TRACK ACT8」、東京エレクトロン社製）にてヘキサメチルジシラザン（HMDS）処理（100℃、60秒）を行った8インチシリコンウェハ上の中心部に、中央部が直径11.3cmの円形状

にくり抜かれたシリコンゴムシート2（クレハエラストマー社製、厚み；1.0mm、形状；1辺30cmの正方形）を載せた。なお、図1の符号11は、ヘキサメチルジシラザン処理層を示す。

[0201] 次いで、シリコンゴムシート2の中央部にあるくり抜き部に10mLホールピペットを用いて10mLの超純水3を満たした。その後、図2に示すように、予めコータ／デベロッパにより、膜厚77nmの下層反射防止膜（商品名「ARC29A」、ブルワー・サイエンス社製）41を形成した後、実施例11～16及び比較例1～2で調製した感放射線性樹脂組成物をコータ／デベロッパにて、下層反射防止膜41上にスピコートし、ベーク（115℃、60秒）することにより膜厚205nmのレジスト被膜42を形成した。レジスト被膜42を形成したシリコンウェハ4を、レジスト塗膜面が超純水3と接触するようあわせ、且つ超純水3がシリコンゴムシート2から漏れないように、シリコンゴムシート2上に載せた。その状態のまま10秒間保った後、8インチシリコンウェハ4を取り除き、超純水3をガラス注射器にて回収し、これを分析用サンプルとした。なお、超純水3の回収率は95%以上であった。

[0202] 得られた超純水中の酸発生剤（C-1）のアニオン部のピーク強度を、液体クロマトグラフ質量分析計（LC-MS、LC部：AGILENT社製の商品名「SERIES1100」、MS部：Perseptive Biosystems, Inc. 社製の商品名「Mariner」）を用いて下記の測定条件により測定した。その際、酸発生剤（C-1）の1ppb、10ppb、100ppb水溶液の各ピーク強度を下記の測定条件で測定して検量線を作成し、この検量線を用いてピーク強度から酸発生剤（C-1）の溶出量を算出した。また、同様にして、含窒素化合物（E-1）の1ppb、10ppb、100ppb水溶液の各ピーク強度を下記の測定条件で測定して検量線を作成し、この検量線を用いてピーク強度から含窒素化合物（E-1）の溶出量を算出した。溶出量が、 $5.0 \times 10^{-12} \text{mol} / \text{cm}^2 / \text{sec}$ 以上であった場合を「不良」と評価し、 $5.0 \times 10^{-12} \text{mol} / \text{cm}^2 /$

s e c 未満であった場合を「良好」と評価した。

[0203] (測定条件)

使用カラム；商品名「CAPCELL PAK MG」、資生堂社製、1
本

流量；0.2 mL/分

流出溶剤：水/メタノール（3/7）（質量比）に0.1%のギ酸を添加
した溶剤

測定温度；35℃

[0204] [(2) 後退接触角(°)]：後退接触角の測定は、KRUS社製の接触
角計（商品名「DSA-10」）を用いて、実施例11～16及び比較例1
, 2で調製した感放射線性樹脂組成物による塗膜を形成した基板（ウェハ）
を作成した後、速やかに、室温23℃、湿度45%、常圧の環境下で、次の
手順により後退接触角を測定した。

[0205] 先ず、接触角計のウェハステージ位置を調整し、この調整したステージ上
に基板をセットする。次に、針に水を注入し、セットした基板上に水滴を形
成可能な初期位置に針の位置を微調整する。その後、この針から水を排出さ
せて基板上に25μLの水滴を形成し、一旦、この水滴から針を引き抜き、
再び初期位置に針を引き下げて水滴内に配置する。続いて、10μL/分の
速度で90秒間、針によって水滴を吸引すると同時に液面と基板との接触角
を毎秒1回測定する（合計90回）。このうち、接触角の測定値が安定した
時点から20秒間の接触角についての平均値を算出して後退接触角とした。

[0206] [(3) 感度(mJ/cm²)]：基板として、表面に膜厚77nmの前記
下層反射防止膜を形成した12インチシリコンウェハを用いた。なお、この
反射防止膜の形成には、「(1) 溶出量の評価」に用いたコータ/デベロッ
パを用いた。次に、基板上に実施例11～16及び比較例1～2で調製した
感放射線性樹脂組成物をコータ/デベロッパにてスピコートし、表5の条
件でベーク(PB)を行うことにより、膜厚120nmのレジスト被膜を形
成した。

[0207] 形成したレジスト被膜に、A r Fエキシマレーザー露光装置（商品名「N S R S 3 0 6 C」、N I K O N社製、照明条件；N A 0. 7 8、シグマ0. 9 3 / 0. 6 9）により、マスクパターンを介して露光した。その後、表5に示す条件でP E Bを行った後、2. 3 8 %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、2 3 °Cで3 0秒間現像し、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、線幅9 0 n mのライン・アンド・スペースパターン（1 L 1 S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。なお、この測長には走査型電子顕微鏡（商品名「S - 9 3 8 0」、日立ハイテクノロジーズ社製）を用いた。

[0208] [（４）パターンの断面形状（パターン形状）の評価]：「（３）感度」の測定における9 0 n mライン・アンド・スペースパターンの断面形状を、日立ハイテクノロジーズ社製の商品名「S - 4 8 0 0」にて観察し、T - t o p形状（即ち、矩形以外の形状）を示していた場合を「不良」と評価し、矩形形状を示していた場合を「良好」と評価した。

[0209] [（５）欠陥数の評価]：基板として、表面に膜厚7 7 n mの前記下層反射防止膜を形成した8インチシリコンウェハを用いた。なお、この反射防止膜の形成には、「（１）溶出量の評価」に用いたコータ／デベロッパを用いた。次に、基板上に実施例1 1～1 6及び比較例1～2で調製した感放射線性樹脂組成物をコータ／デベロッパにてスピコートし、表5の条件でベーク（P B）を行うことにより、膜厚1 2 0 n mのレジスト被膜を形成した。

[0210] その後、純水により9 0秒間リンスを行った。形成したレジスト被膜に、前記A r Fエキシマレーザー液浸露光装置をN A = 0. 7 5、 $\sigma = 0. 8 5$ 、1 / 2 A n n u l a rの条件でマスクパターンを介して露光した。露光後、純水により9 0秒間、再度リンスを行い、表5に示す条件でP E Bを行った後、2. 3 8 %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、2 3 °Cで6 0秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。

- [0211] 幅 1 0 0 0 n m のホールパターンを形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量にてウェハ全面に幅 1 0 0 0 n m のホールパターンを形成し、欠陥検査用ウェハとして使用した。なお、この測長には走査型電子顕微鏡を用いた。幅 1 0 0 0 n m のホールパターン上の欠陥数を、K L A - T e n c o r 社製、商品名「K L A 2 3 5 1」を用いて測定した。
- [0212] 更に、測定された欠陥を、前記走査型電子顕微鏡を用いて観察し、レジスト由来と見られるものと、外部由来の異物とみられるものとを分類した。そして、レジスト由来と見られる欠陥数の合計が 1 0 0 個／w a f e r 以上であった場合を「不良」と評価し、1 0 0 個／w a f e r 未満であった場合を「良好」と評価した。
- [0213] なお、レジスト由来と見られる欠陥とは、現像時の溶け残りに由来する残渣状欠陥、レジスト溶剤中の樹脂溶け残りに由来する突起状欠陥等をいい、外部由来と見られる欠陥とは、大気中の塵に由来するゴミ及び塗布むら、泡等、レジストに関与しないタイプの欠陥をいう。
- [0214]

[表5]

	(1)溶出量の評価		(2)後退接触角 (°)	プレベーク (温度/時間)	PEB (温度/時間)	(3)感度 (mJ/cm ²)	(4)パターン 断面形状の評価	(5)欠陥数 の評価
	酸発生剤	含窒素化合物						
実施例11	良好	良好	80.5	100°C/60秒	110°C/60秒	48	良好	良好
実施例12	良好	良好	81.2	100°C/60秒	110°C/60秒	48	良好	良好
実施例13	良好	良好	80.6	100°C/60秒	110°C/60秒	48	良好	良好
実施例14	良好	良好	78.8	100°C/60秒	110°C/60秒	48	良好	良好
実施例15	良好	良好	77.5	100°C/60秒	110°C/60秒	48	良好	良好
実施例16	良好	良好	76.6	100°C/60秒	110°C/60秒	48	良好	良好
比較例1	不良	不良	61.0	100°C/60秒	110°C/60秒	49	良好	不良
比較例2	良好	良好	74.2	100°C/60秒	110°C/60秒	48	良好	不良

[0215] 表 5 から明らかなように、本発明の感放射線性樹脂組成物（実施例 11 ～ 16）を用いた場合には、液浸露光時に接触した液浸露光用液体への溶出物の量が少なく、高い後退接触角を与え、パターン形状も良好であり、欠陥数も少ない。そのため、今後更に微細化が要求されるリソグラフィーにおいて、好適に利用可能であると考えられる。なお、比較例 1 で調製した感放射線性樹脂組成物を用いた場合には、液浸露光時に接触した液浸露光用液体への溶出物の量が多く、後退接触角が低く、更には多くの欠陥が確認された。比較例 2 で調製した感放射線性樹脂組成物を用いた場合には、液浸露光時に接触した液浸露光用液体への溶出物の量は本発明の感放射線性樹脂組成物と同等であるが、後退接触角が若干低く、更には多くの欠陥が確認された。

産業上の利用可能性

[0216] 本発明のフッ素原子含有重合体は、遠紫外線、X線、電子線等を光源とするリソグラフィ工程に利用することができ、特に、液浸露光に用いられるレジスト被膜を形成するためのレジストとして好適に利用することができる感放射線性樹脂組成物の重合体成分として好適に用いることができる。そのため、今後ますます線幅の微細化が要求されるリソグラフィ技術において、好適に利用することができる。

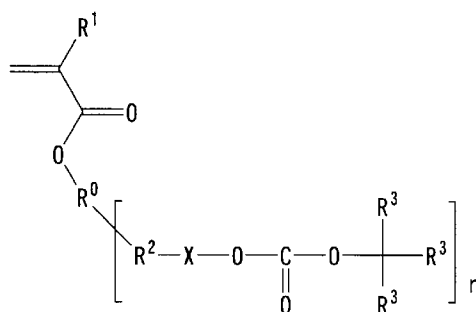
符号の説明

[0217] 1：シリコンウェハ、2：シリコンゴムシート、3：超純水、4：シリコンウェハ、11：ヘキサメチルジシラザン処理層、41：反射防止膜、42：レジスト被膜。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される化合物。

[化1]

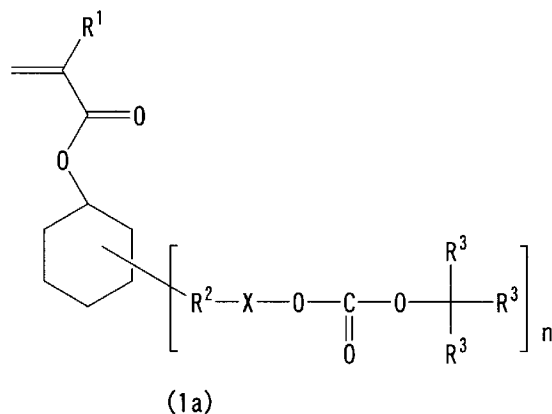


(1)

（前記一般式（１）中、 R^0 は、炭素数１～１０の（ $n+1$ ）価の直鎖状若しくは分岐状の脂肪族炭化水素基、炭素数３～２０の（ $n+1$ ）価の脂環式炭化水素基、又は炭素数６～２０の（ $n+1$ ）価の芳香族炭化水素基を示す。 R^1 は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^2 は、単結合、メチレン基、エチレン基、１－メチルエチレン基、２－メチルエチレン基、又は炭素数４～２０の２価の脂環式炭化水素基を示す。但し、 R^2 が複数存在する場合は相互に独立である。 R^3 は、相互に独立に、炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基、又は炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか２つの R^3 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともに炭素数４～２０の２価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。 X は、炭素数１～１０の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基を示す。但し、 X が複数存在する場合は相互に独立である。 n は、１～５の整数を示す。）

[請求項2] 前記一般式（１）で表される化合物が、下記一般式（１a）で表される化合物である請求項１に記載の化合物。

[化2]

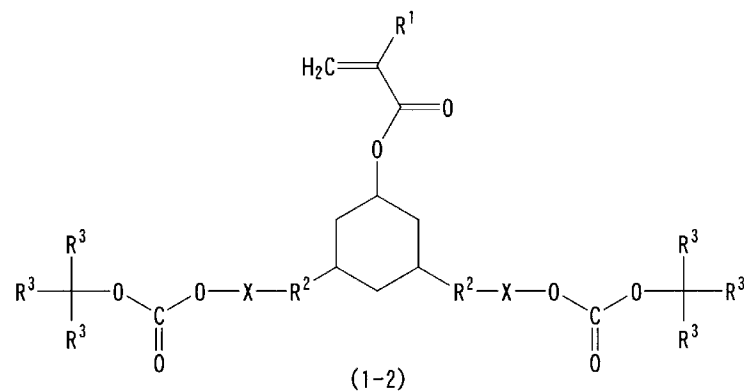


(前記一般式(1a)中、 R^1 は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^2 は、単結合、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、又は炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を示す。但し、 R^2 が複数存在する場合は相互に独立である。 R^3 は、相互に独立に、炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基、又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか2つの R^3 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。 X は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基を示す。但し、 X が複数存在する場合は相互に独立である。 n は、1～5の整数を示す。)

[請求項3] n が2である請求項1又は2に記載の化合物。

[請求項4] 下記一般式(1-2)で表される請求項3に記載の化合物。

[化3]

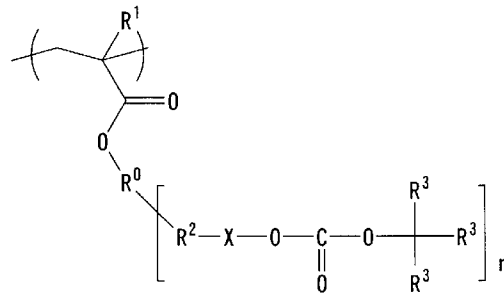


(前記一般式(1-2)中、 R^1 は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^2 は、相互に独立に、単結合、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、又は炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を示す。 R^3 は、相互に独立に、炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基、又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか2つの R^3 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。 X は、相互に独立に、炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基を示す。)

[請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の化合物に由来する繰り返し単位(1)を有するフッ素原子含有重合体。

[請求項6] 下記一般式(I)で表される繰り返し単位を有するフッ素原子含有重合体。

[化4]



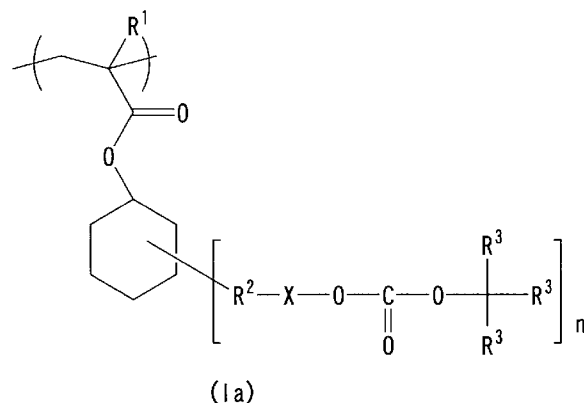
(I)

(前記一般式 (I) 中、 R^0 は、炭素数1～10の $(n+1)$ 価の直鎖状若しくは分岐状の脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の $(n+1)$ 価の脂環式炭化水素基、又は炭素数6～20の $(n+1)$ 価の芳香族炭化水素基を示す。 R^1 は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^2 は、単結合、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、又は炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を示す。但し、 R^2 が複数存在する場合は相互に独立である。 R^3 は、相互に独立に、炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基、又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか2つの R^3 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。 X は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基を示す。但し、 X が複数存在する場合は相互に独立である。 n は、1～5の整数を示す。)

[請求項7]

前記一般式 (I) で表される繰り返し単位が、下記一般式 (I a) で表される繰り返し単位である請求項6に記載のフッ素原子含有重合体。

[化5]

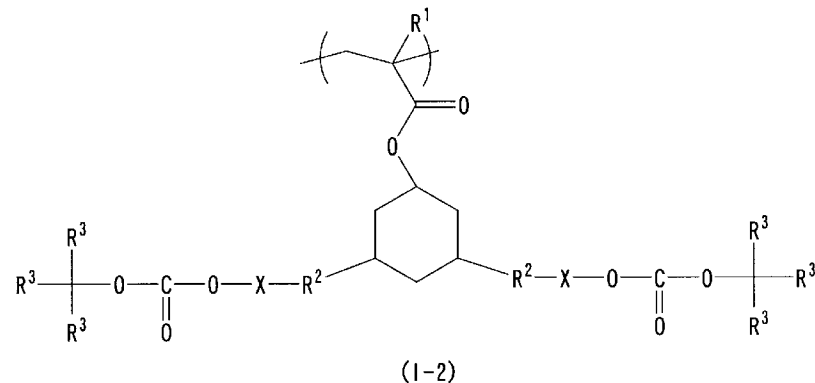


(前記一般式 (I a) 中、 R^1 は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^2 は、単結合、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、又は炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を示す。但し、 R^2 が複数存在する場合は相互に独立である。 R^3 は、相互に独立に、炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基、又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか2つの R^3 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。 X は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基を示す。但し、 X が複数存在する場合は相互に独立である。 n は、1～5の整数を示す。)

[請求項8]

前記一般式 (I a) で表される繰り返し単位が、下記一般式 (I-2) で表される繰り返し単位である請求項7に記載のフッ素原子含有重合体。

[化6]



(前記一般式 (I-2) 中、 R^1 は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^2 は、相互に独立に、単結合、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、又は炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基を示す。 R^3 は、相互に独立に、炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基、又は炭素数 1～4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか 2 つの R^3 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともに炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。 X は、相互に独立に、炭素数 1～10 の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基を示す。)

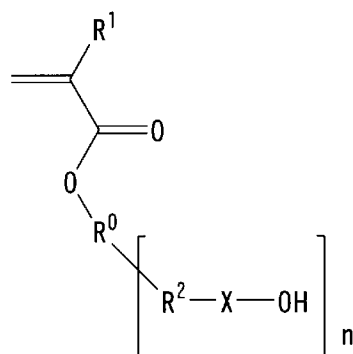
[請求項9] 請求項 5～8 のいずれか一項に記載のフッ素原子含有重合体 (A) と、

酸不安定基含有重合体 (B) (但し、前記フッ素原子含有重合体 (A) を除く) と、を含む重合体成分を含有する感放射線性樹脂組成物。

[請求項10] 前記フッ素原子含有重合体 (A) の含有量が、前記酸不安定基含有重合体 (B) 100 質量部に対して、0.1～40 質量部である請求項 9 に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項11] 下記一般式 (1-0) で表される化合物と、下記一般式 (0) で表される化合物と、を反応させる工程を含む化合物の製造方法。

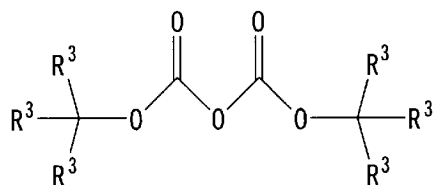
[化7]



(1-0)

(前記一般式(1-0)中、 R^0 は、炭素数1～10の($n+1$)価の直鎖状若しくは分岐状の脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の($n+1$)価の脂環式炭化水素基、又は炭素数6～20の($n+1$)価の芳香族炭化水素基を示す。 R^1 は、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 R^2 は、単結合、メチレン基、エチレン基、1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、又は炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基を示す。但し、 R^2 が複数存在する場合は相互に独立である。 X は、炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のフルオロアルキレン基を示す。但し、 X が複数存在する場合は相互に独立である。 n は、1～5の整数を示す。)

[化8]

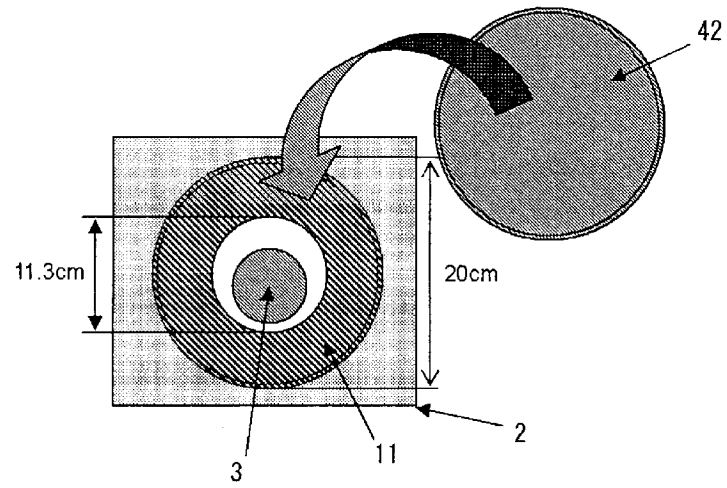


(0)

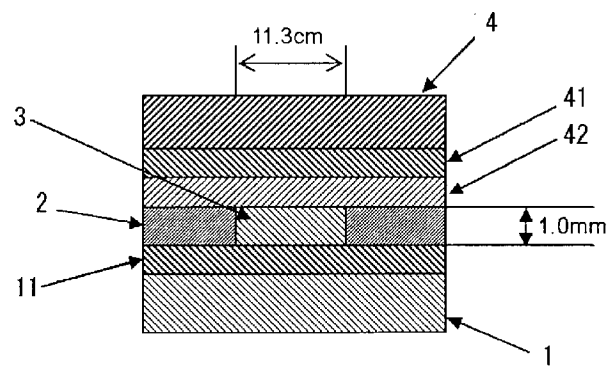
(前記一般式(0)中、複数の R^3 は、相互に独立に、炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基、又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。但し、いずれか2つの R^3 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4～20の2価

の脂環式炭化水素基を形成してもよい。)

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052682

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F20/28(2006.01)i, C07C68/00(2006.01)i, C07C69/96(2006.01)i, G03F7/039(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)

C08F20/26-20/30, C08F120/26-120/30, C08F220/26-220/30, C07C68/00, C07C69/96, G03F7/039

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-220416 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Central Glass Co., Ltd.), 09 August 2002 (09.08.2002), claims; synthesis examples 4, 5 (Family: none)	1, 5, 6, 9, 10 11
X Y	JP 2004-4227 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 January 2004 (08.01.2004), claims; paragraphs [0038], [0055]; examples 1, 2, 4 to 7 & EP 1367440 A2 & US 2004/0005512 A1	1, 5, 6, 9, 10 11

☒ 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
26 March, 2010 (26.03.10)Date of mailing of the international search report
06 April, 2010 (06.04.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052682

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-204385 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 16 August 2007 (16.08.2007), claims; paragraphs [0041], [0061], [0077], [0091] & EP 1829850 A2 & US 2007/0179309 A1	1, 2, 5-7, 9, 10 11
X Y	JP 2005-309376 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 November 2005 (04.11.2005), claims; paragraphs [0129], [0130], [0133] (Family: none)	1, 2, 5-7, 9, 10 11
X Y	JP 2004-12510 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 January 2004 (15.01.2004), claims; paragraphs [0057], [0059] & EP 1367440 A2 & US 2004/0005512 A1	1, 2, 5-7, 9, 10 11
Y	JP 2008-115102 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 22 May 2008 (22.05.2008), claims; paragraphs [0009] to [0018]; examples (Family: none)	11
P, X	WO 2009/087889 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 16 July 2009 (16.07.2009), claims; pages 11, 14, 19 & JP 2009-167258 A	1, 5, 6, 9, 10
P, X	WO 2009/142181 A1 (JSR Corp.), 26 November 2009 (26.11.2009), claims; paragraphs [0046], [0172] & WO 2009/142182 A1 & WO 2009/142183 A1	1, 5, 6, 9, 10
P, X	WO 2009/142183 A1 (JSR Corp.), 26 November 2009 (26.11.2009), claims; examples & WO 2009/142181 A1 & WO 2009/142182 A1	1, 5, 6, 9, 10
A	JP 2004-4576 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 January 2004 (08.01.2004), claims; paragraphs [0102] to [0108] & EP 1341038 A2 & US 2004/0175645 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F20/28(2006.01)i, C07C68/00(2006.01)i, C07C69/96(2006.01)i, G03F7/039(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. C08F20/26-20/30, C08F120/26-120/30, C08F220/26-220/30, C07C68/00, C07C69/96, G03F7/039

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

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

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 Y	JP 2002-220416 A (信越化学工業株式会社, 松下電器産業株式会社, セントラル硝子株式会社) 2002.08.09, 特許請求の範囲, 合成例 4, 5 (ファミリーなし)	1, 5, 6, 9, 10 11
X Y	JP 2004-4227 A (富士写真フイルム株式会社) 2004.01.08, 特許請求の範囲, 段落【0038】, 【0055】, 実施例 1, 2, 4-7 & EP 1367440 A2 & US 2004/0005512 A1	1, 5, 6, 9, 10 11

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

2 6 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9 5 5 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-204385 A (信越化学工業株式会社) 2007. 08. 16, 特許請求の範囲, 段落【0041】, 【0061】, 【0077】, 【0091】	1, 2, 5-7, 9, 10
Y	& EP 1829850 A2 US 2007/0179309 A1	11
X	JP 2005-309376 A (富士写真フイルム株式会社) 2005. 11. 04, 特許請求の範囲, 段落【0129】, 【0130】, 【0133】	1, 2, 5-7, 9, 10
Y	(ファミリーなし)	11
X	JP 2004-12510 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 01. 15, 特許請求の範囲, 段落【0057】, 【0059】	1, 2, 5-7, 9, 10
Y	& EP 1367440 A2 & US 2004/0005512 A1	11
Y	JP 2008-115102 A (出光興産株式会社) 2008. 05. 22, 特許請求の範囲, 段落【0009】 - 【0018】, 実施例 (ファミリーなし)	11
P, X	WO 2009/087889 A1 (ダイキン工業株式会社) 2009. 07. 16, 特許請求の範囲, 第 11 頁, 第 14 頁, 第 19 頁 & JP 2009-167258 A	1, 5, 6, 9, 10
P, X	WO 2009/142181 A1 (J S R 株式会社) 2009. 11. 26, 特許請求の範囲, 段落【0046】, 【0172】 & WO 2009/142182 A1 & WO 2009/142183 A1	1, 5, 6, 9, 10
P, X	WO 2009/142183 A1 (J S R 株式会社) 2009. 11. 26, 特許請求の範囲, 実施例 & WO 2009/142181 A1 & WO 2009/142182 A1	1, 5, 6, 9, 10
A	JP 2004-4576 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 01. 08, 特許請求の範囲, 段落【0102】 - 【0108】 & EP 1341038 A2 & US 2004/0175645 A1	1-11