

(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
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

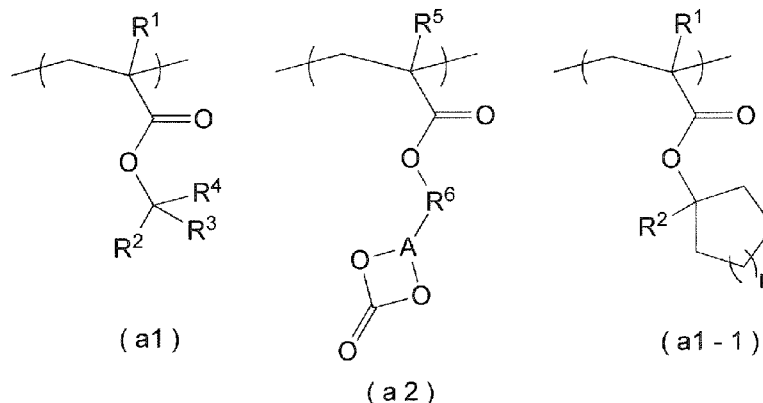
(10) 国際公開番号
WO 2011/125685 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057920
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 29 日(29.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-084491 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J
S R 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒
1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 富岡 寛
(TOMIOKA Hiroshi) [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). 大塚 昇(OOTSUKA Noboru) [JP/JP]; 〒
1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J
S R 株式会社内 Tokyo (JP). 征矢野 晃雅(SOY-
ANO Akimasa) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新
橋一丁目 9 番 2 号 JSR 株式会社内 Tokyo
(JP).
- (74) 代理人: 天野 一規 (AMANO Kazunori); 〒
6500025 兵庫県神戸市中央区相生町 1 丁目 1 番
18 号 富士興業西元町ビル 6 階 天野特許
事務所内 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
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).

[続葉有]

(54) Title: RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 感放射線性樹脂組成物



(57) Abstract: Disclosed is a radiation-sensitive resin composition which contains a radiation-sensitive acid generating agent [B], and a polymer [A] which contains a structural unit (I) represented by formula (a1), a structural unit (II) represented by formula (a2), and a structural unit (III) which has a lactone structure. Therein the inclusion ratio of the structural unit (I) relative to the total structural units forming the polymer [A] is at least 50 mole%. It is preferable that polymer [A] further contains a structural unit (III) which has a lactone structure. It is preferable that structural unit (I) is a structural unit (I-1) represented by formula (a1-1).

(57) 要約: 本発明は、[A] 下記式 (a1) で表される構造単位 (I)、下記式 (a2) で表される構造単位 (II) 及びラクトン構造を含む構造単位 (III) を有する重合体、並びに [B] 感放射線性酸発生剤を含有し、上記構造単位 (I) の含有割合が、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して 50 モル% 以上である感放射線性樹脂組成物である。[A] 重合体が、ラクトン構造を有する構造単位 (III) をさらに有することが好ましい。上記構造単位 (I) が、下記式 (a1-1) で表される構造単位 (I-1) であることが好ましい。



WO 2011/125685 A1



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：感放射線性樹脂組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、感放射線性樹脂組成物に関する。
- [0002] 従来、I C等の半導体の製造や、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造などにおいて、化学増幅型の感放射線性樹脂組成物を使用したフォトリソグラフィ技術が用いられている。この化学増幅型の感放射線性樹脂組成物は、K r FエキシマレーザーやA r Fエキシマレーザーに代表される遠紫外光等の放射線の照射（以下、「露光」ともいう。）によって、放射線が照射された部分（露光部）に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応により露光部と未露光部の間に生じる現像液に対する溶解速度の差を利用し、基板上にレジストパターンを形成する。このような感放射線性樹脂組成物としては、酸解離性基を有する重合体及び感放射線性酸発生剤を含有するものが知られている。
- [0003] 上記A r Fエキシマレーザー露光に用いられる感放射線性樹脂組成物としては、脂環構造を含む酸解離性基及びラクトン構造を有する重合体を含有する感放射線性樹脂組成物（特開2001-109154号公報）、酸解離性基及び環状カーボネート構造を有する重合体を含有する感放射線性樹脂組成物（特開平10-133377号公報）等が検討されている。しかし、レジストパターンのさらなる微細化が要求される昨今にあっては、上記従来の感放射線性樹脂組成物では、種々のリソグラフィー性能のうち、特に、焦点深度（D O F : D e p t h O f F o c u s）については十分に満足できるものではなく、改良が求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2001-109154号公報
特許文献2：特開平10-133377号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、焦点深度に優れる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

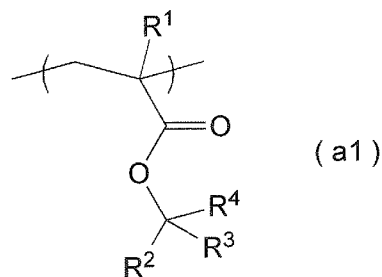
[0006] 上記課題を解決するためになされた発明は、

[A] 下記式（a 1）で表される構造単位（I）、下記式（a 2）で表される構造単位（I I）及びラクトン構造を含む構造単位（I I I）を有する重合体（以下、「[A] 重合体」ともいう。）、並びに

[B] 感放射線性酸発生剤（以下、「[B] 酸発生剤」ともいう。）を含有し、

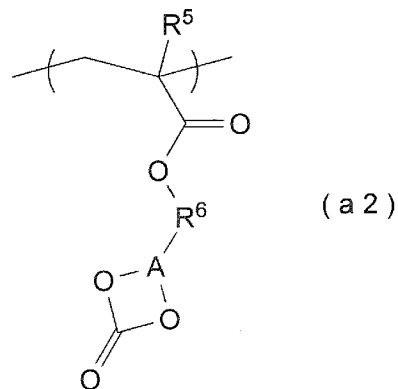
上記構造単位（I）の含有割合が、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して50モル%以上である感放射線性樹脂組成物である。

[化1]



（式（a 1）中、 R^1 は、水素原子又はメチル基である。 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基である。但し、 R^3 及び R^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。）

[化2]

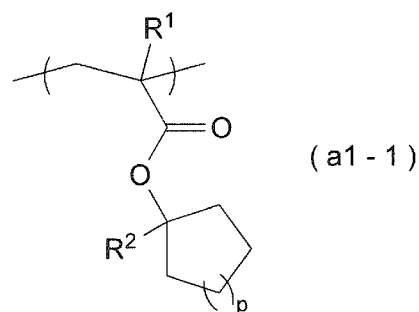


(式 (a 2) 中、R⁵は、水素原子又はメチル基である。R⁶は、単結合又は炭素数 1 ～ 10 の 2 価の炭化水素基である。A は、3 価の有機基である。)

[0007] 本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記特定の酸解離性基を含む構造単位 (I)、上記特定の環状カーボネート構造を含む構造単位 (I I) 及びラクトン構造を含む構造単位 (I I I) を有する [A] 重合体並びに [B] 酸発生剤を含有し、構造単位 (I) の含有割合を上記特定範囲とすることで、焦点深度に優れる。当該感放射線性樹脂組成物を上記構成とすることで、焦点深度が向上する理由は必ずしも明確ではないが、例えば、上記特定の構造単位 (I) の含有割合において、構造単位 (I) によるパターン形成性と、構造単位 (I I) による露光部の現像液への溶解性と、構造単位 (I I I) によるレジスト被膜の基板への密着性とが、高い相乗効果を発揮すること等が考えられる。

[0008] 上記構造単位 (I) は、下記式 (a 1 - 1) で表される構造単位 (I - 1) であることが好ましい。

[化3]

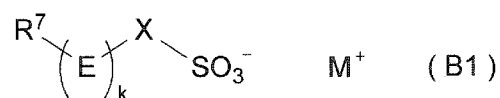


(式 (a 1-1) 中、 R^1 及び R^2 は、上記式 (a 1) と同義である。p は、0 ~ 4 の整数である。)

[0009] このように、[A] 重合体の構造単位 (I) を構造単位 (I-1) とすることで、上述のパターン形成性がより適度に調整されと考えられ、その結果、焦点深度をより向上させることができる。また、当該感放射線性樹脂組成物から形成されるレジスト被膜のパターン抜け性が向上する。

[0010] [B] 酸発生剤は、下記式 (B 1) で表される化合物を含むことが好ましい。

[化4]



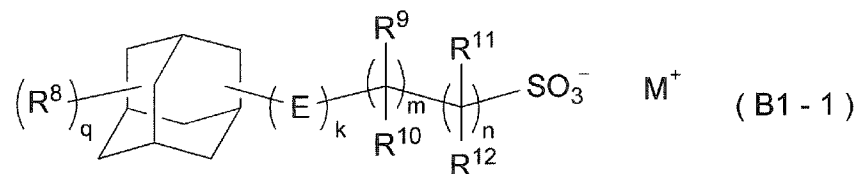
(式 (B 1) 中、 R^7 は、脂環式骨格を有する炭素数 10 以上の 1 価の炭化水素基である。但し、炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。E は、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-O-*$ 又は $-O-CO-*$ である。* は、X に結合する部位を示す。k は、0 又は 1 である。X は、炭素数 1 ~ 20 の 2 価の直鎖状又は分岐状のアルカンジイル基である。但し、アルカンジイル基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。 M^+ は、1 価のオニウムカチオンである。)

[0011] このように、[B] 酸発生剤が上記特定構造の化合物を含むことで、[B] 酸発生剤から発生する酸の酸拡散長が短く制御されと考えられ、その結果、焦点深度をさらに向上させることができる。

[0012] 上記式 (B 1) で表される化合物の R^7 が、アダマンタン骨格を有することが好ましい。このように、上記 R^7 がアダマンタン骨格を有することで、[B] 酸発生剤から発生する酸の酸拡散長がより短く制御されと考えられ、その結果、焦点深度をさらに向上させることができる。

[0013] 上記式 (B 1) で表される化合物が、下記式 (B 1-1) で表される化合物であることが好ましい。

[化5]

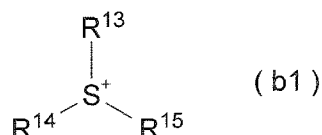


(式 (B1-1) 中、E、k 及び M^+ は、上記式 (B1) と同義である。 R^8 は、炭素数 1～8 の 1 価の炭化水素基である。この炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。 q は、0～4 の整数である。但し、 R^8 が複数ある場合、複数の R^8 は同一でも異なってもよい。 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～8 の 1 価の炭化水素基である。この炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。 m は、0～10 の整数である。但し、 R^9 及び R^{10} がそれぞれ複数ある場合、複数の R^9 及び R^{10} はそれぞれ同一でも異なってもよい。 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、フッ素原子又は炭素数 1～4 のパーフルオロアルキル基である。 n は、1～4 の整数である。 R^{11} 及び R^{12} がそれぞれ複数ある場合、複数の R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ同一でも異なってもよい。)

[0014] このように、[B] 酸発生剤が上記特定構造の化合物を含むことで、発生する酸が適度に強くなり、焦点深度をさらに向上させることができる。

[0015] 上記式 (B1) で表される化合物の M^+ が、下記式 (b1) で表されるカチオン及び下記式 (b2) で表されるカチオンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のカチオンであることが好ましい。

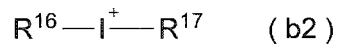
[化6]



(式 (b1) 中、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ独立して、炭素数 1～10 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数 6～18 のアリール基である。但し、アルキル基及びアリール基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。また、 R^{14} 及び R^{15} が互いに結合して、これらが結合して

いる硫黄原子と共に環状構造を形成していてもよい。)

[化7]



(式(b2)中、 R^{16} 及び R^{17} は、それぞれ独立して、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数6～18のアリール基である。但し、アルキル基及びアリール基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。また、 R^{16} 及び R^{17} が互いに結合して、これらが結合しているヨウ素原子と共に環状構造を形成していてもよい。)

[0016] このように、[B] 酸発生剤が上記特定構造を有するカチオンであることで、感度が向上し、結果として、焦点深度をさらに向上させることができる。

[0017] [A] 重合体の構造単位の含有割合は、[A] 重合体の ^{13}C -NMRスペクトルを測定し、得られたスペクトルにおける各構造単位に対応するそれぞれのピークの面積比から、[A] 重合体における平均値として求めることができる。

発明の効果

[0018] 以上説明したように、本発明の感放射線性樹脂組成物は、特定の構造単位の組合せ及び特定範囲の含有割合を有する[A] 重合体及び[B] 感放射線性樹脂組成物を含有していることから、優れた焦点深度を発揮することができる。

発明を実施するための形態

[0019] <感放射線性樹脂組成物>

本発明の感放射線性樹脂組成物は、[A] 重合体及び[B] 酸発生剤を含有する。また、好適成分として、[C] 酸拡散制御剤及び／又は[D] 溶媒を含有し、さらに、本発明の効果を損しない範囲で、その他の任意成分を含有してもよい。以下、各構成成分について説明する。

[0020] <[A] 重合体>

[A] 重合体は、構造単位 (I)、構造単位 (I I) 及び構造単位 (I I I) を有し、かつ構造単位 (I) の含有割合が、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して50モル%以上である。以下、各構造単位について説明する。

[0021] [構造単位 (I)]

構造単位 (I) は、上記式 (a 1) で表される構造単位である。構造単位 (I) が有する $-CR^2R^3R^4$ で表される酸解離性基が、露光により [B] 酸発生剤から発生した酸によって脱離することで、露光部における [A] 重合体は、カルボキシル基が脱保護され、アルカリ現像液に対する溶解性が高まるので、レジストパターンの形成が可能になる。

[0022] 上記式 (a 1) 中、 R^1 は、水素原子又はメチル基である。 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 4 ~ 20 の1価の脂環式炭化水素基である。但し、 R^3 及び R^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。

[0023] 上記 R^1 としては、メチル基が好ましい。

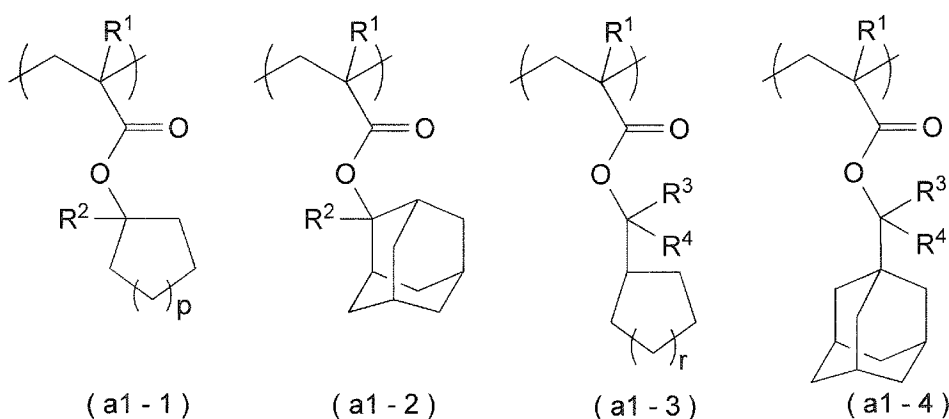
[0024] 上記 R^2 、 R^3 及び R^4 で表される炭素数 1 ~ 10 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等が挙げられる。この中でも、上記 $-CR^2R^3R^4$ で表される酸解離性基が適度な脱離能を有する観点から、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基及び *i*-プロピル基が好ましい。

[0025] 上記式 (a 1) 中、上記 R^2 、 R^3 及び R^4 で表される炭素数 4 ~ 20 の1価の脂環式炭化水素基、並びに R^3 及び R^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、シクロヘプタン、シクロオクタン等の単環のシクロアルカン；アダマンタン、ビシ

クロ [2. 2. 1] ヘプタン、トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2, 5}] デカン等の有橋脂環式炭化水素等からそれぞれ 1 個又は 2 個の水素原子を除いた基等が挙げられる。この中でも、上記酸解離性基が適度な脱離能を有し、当該感放射線性樹脂組成物の焦点深度が向上する観点から、アダマンタン、シクロペンタン、シクロヘキサン及びシクロオクタンから 1 個及び 2 個の水素原子をそれぞれ除いた基が好ましく、シクロペンタン、シクロヘキサン及びシクロオクタンから 1 個及び 2 個の水素原子をそれぞれ除いた基がさらに好ましい。

[0026] 構造単位 (I) としては、下記式 (a 1-1) ~ (a 1-4) でそれぞれ表される構造単位 (以下、「構造単位 (I-1) ~ (I-4)」ともいう。) が好ましい。なお、構造単位 (I) の一部が構造単位 (I-1) ~ (I-4) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である場合も含まれる。

[0027] [化8]



[0028] 上記式 (a 1-1) ~ (a 1-4) 中、 $R^1 \sim R^4$ は、上記式 (a 1) と同義である。

上記式 (a 1-1) 中、 p は、0 ~ 4 の整数である。

上記式 (a 1-3) 中、 r は、0 ~ 4 の整数である。

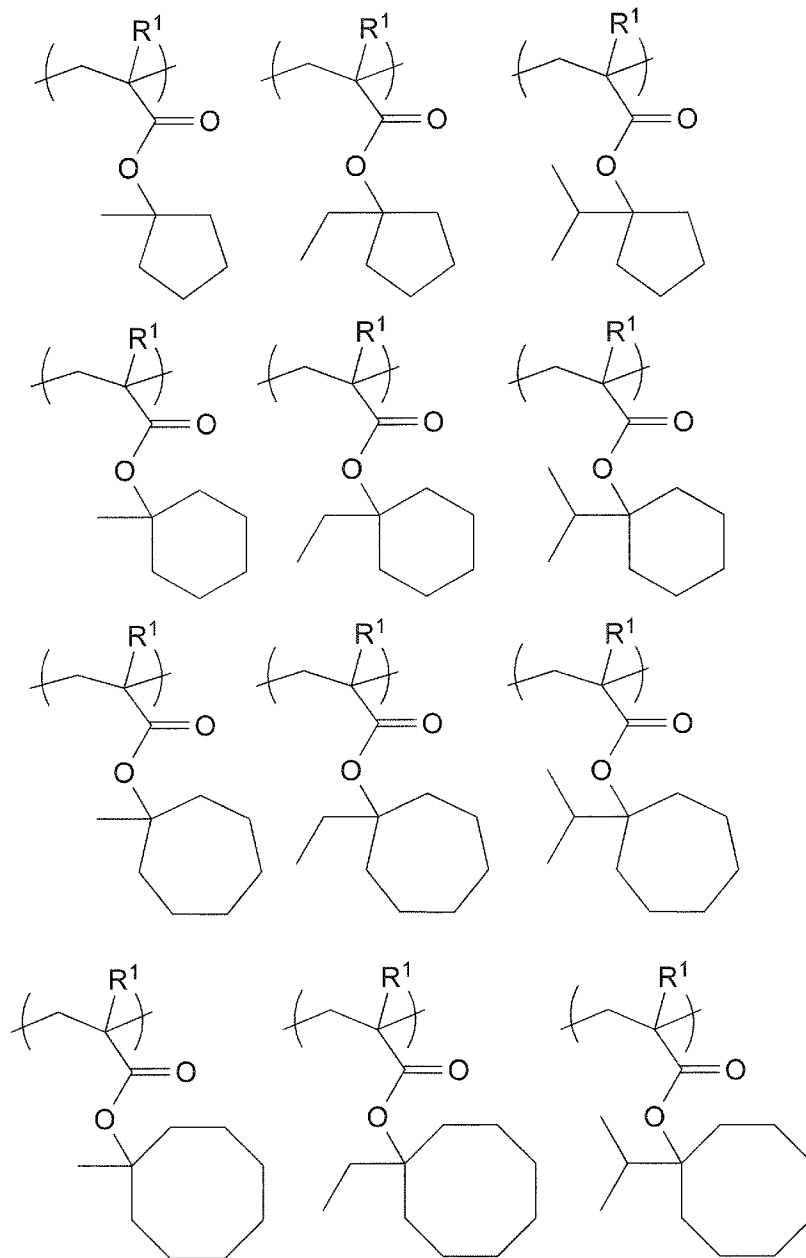
[0029] 上記 p としては、上記酸解離性基の解離容易性の観点から、1 ~ 4 の整数が好ましく、1 又は 2 がさらに好ましい。

[0030] 上記 r としては、上記酸解離性基の解離容易性の観点から、1 ~ 4 の整数が好ましく、1 又は 2 がさらに好ましい。

[0031] この中で、構造単位（I-1）が好ましい。当該感放射線性樹脂組成物は、[A]重合体が構造単位（I-1）を有することで、形成されるレジスト被膜のパターン抜け性が向上する。

[0032] 構造単位（I-1）としては、例えば、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

[0033] [化9]



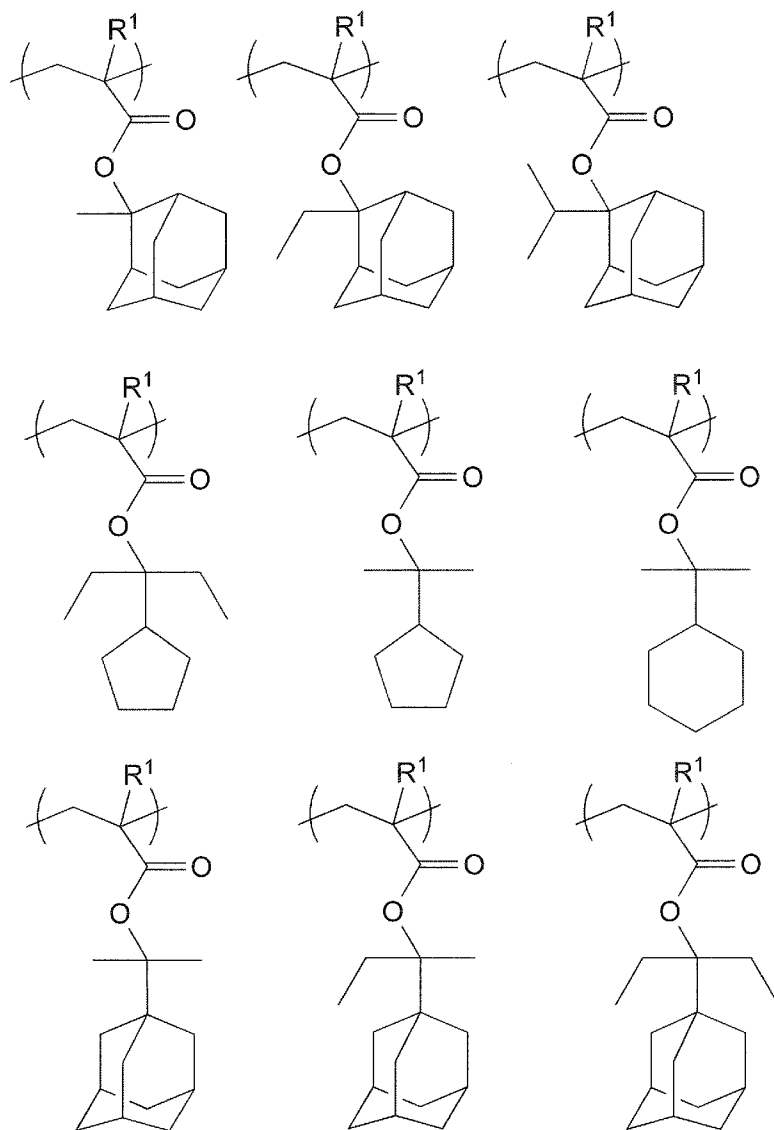
[0034] 上記式中、 R^1 は、上記式（a 1）と同義である。

[0035] この中で、酸解離性基として、1-メチルシクロペンチル基、1-エチル

シクロペンチル基及び１－エチルシクロヘキシル基を有する構造単位が好ましい。

[0036] 構造単位（Ⅰ－２）～（Ⅰ－４）としては、例えば、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

[0037] [化10]



[0038] 上記式中、R¹は、上記式（a 1）と同義である。

[0039] この中で、酸解離性基として、２－メチルアダマンチル基を有する構造単位が好ましい。

[0040] 上記構造単位（Ⅰ）の含有割合の下限としては、〔A〕重合体を構成する全構造単位に対して５０モル％であり、５２モル％が好ましく、５４モル％

がより好ましく、56モル%がさらに好ましい。一方、構造単位(I)の含有割合の上限としては、80モル%が好ましく、70モル%がより好ましく、65モル%がさらに好ましい。当該感放射線性樹脂組成物は、[A]重合体が上記構造単位(I)、構造単位(II)及び構造単位(III)を含有し、かつ構造単位(I)の含有割合を上記下限以上とすることで、優れた焦点深度を発揮することができる。逆に、構造単位(I)の含有割合を上記上限以下とすることで、当該感放射線性樹脂組成物の解像性が向上する。[A]重合体は、構造単位(I)を1種又は2種以上有していてもよい。

[0041] [構造単位(II)]

構造単位(II)は上記式(a2)で表される構造単位である。当該感放射線性樹脂組成物は、上記特定構造の環状カーボネート構造を含む構造単位(II)を有することで、露光部の現像液への溶解性が高まり、パターンの抜け性が向上し、デフォーカス時のパターン形成が良好になる。

[0042] 上記式(a2)中、R⁵は、水素原子又はメチル基である。R⁶は、単結合又は炭素数1～10の2価の炭化水素基である。Aは、3価の有機基である。

[0043] 上記R⁵としては、当該感放射線性樹脂組成物から形成されるレジストパターンのエッチング耐性の観点から、メチル基が好ましい。

[0044] 上記R⁶で表される炭素数1～10の2価の炭化水素基としては、例えば、メチレン基；エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基等の直鎖状アルキレン基；1-メチルー1,3-プロピレン基、2-メチルー1,3-プロピレン基、2-メチルー1,2-プロピレン基、1-メチルー1,4-ブチレン基、2-メチルー1,4-ブチレン基、エチリデン基、1,1-プロピリデン基、1,2-プロピレン基、2,2-プロピリデン基等の分岐状アルキレン基；1,3-シクロブチレン基、1,3-シクロペンチレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,5-シクロオクチレン基等の炭素数3～10の単環型シクロアルキレン基；1,4-ノルボルニレン基、2,5-

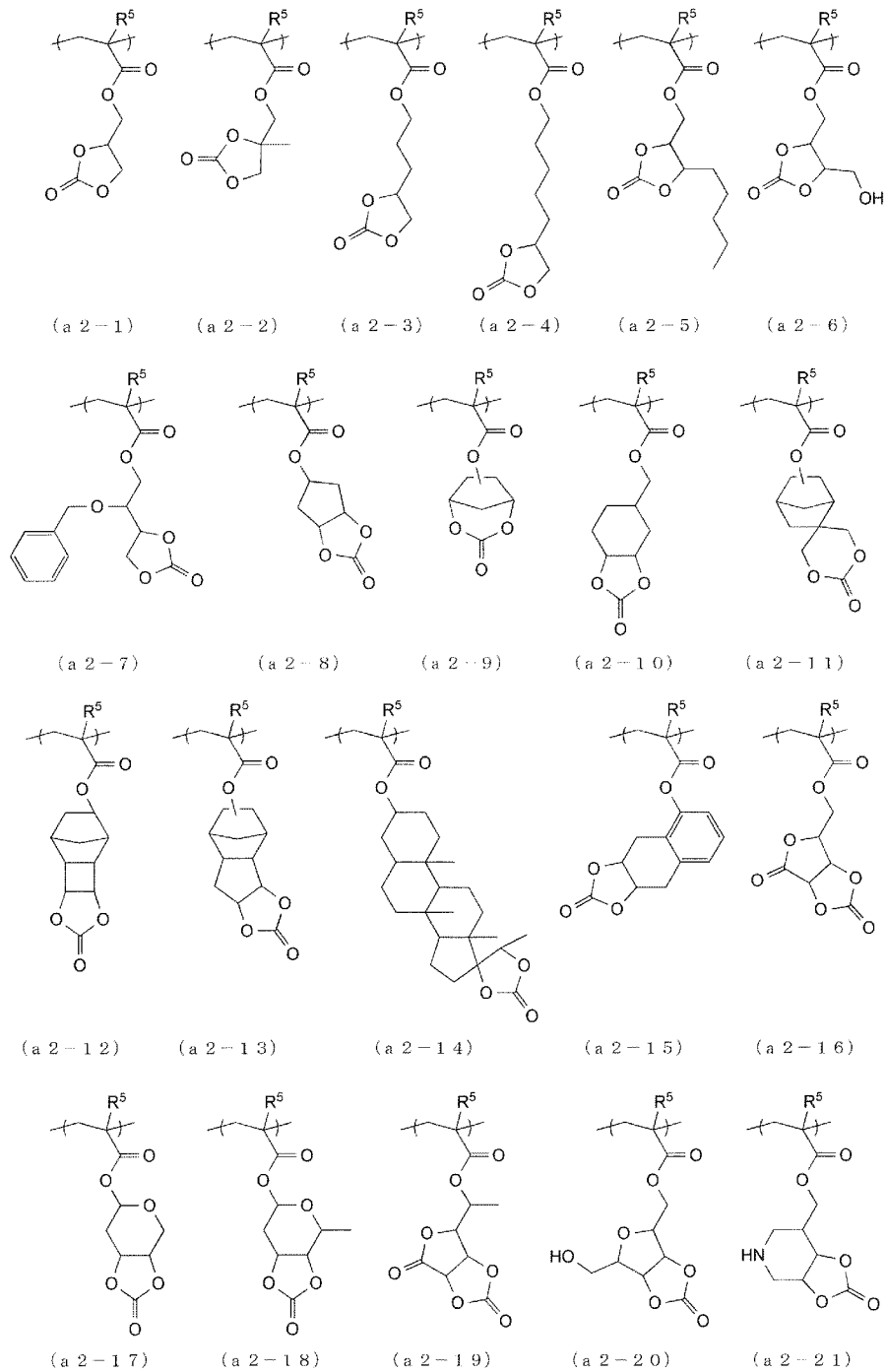
ノルボルニレン基、1, 5-アダマンチレン基、2, 6-アダマンチレン基等の多環型シクロアルキレン基；フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、フェナントリレン基、アントリレン基等のアリーレン基等が挙げられる。この中で、メチレン基及び直鎖状アルキレン基が好ましく、メチレン基がより好ましい。

[0045] 上記Aで表される3価の有機基としては、例えば、メタントリイル基、エタントリイル基、プロパントリイル基等のアルカントリイル基；シクロペントアントリイル基、シクロヘキサントリイル基、シクロオクタントリイル基等の単環型シクロアルカントリイル基；ノルボルナントリイル基、アダマンタントリイル基等の多環型シクロアルカントリイル基；ベンゼントリイル基、トルエントリイル基、ナフタレントリイル基、フェナントレントリイル基、アントラセントリイル基等のアレントリイル基等が挙げられる。この中で、アルカントリイル基及び単環型シクロアルカントリイル基が好ましく、エタントリイル基及びシクロヘキサントリイル基がさらに好ましい。

[0046] 上記構造単位（I I）としては、例えば、下記式（a 2-1）～（a 2-2 1）でそれぞれ表される構造単位等が挙げられる。

[0047]

[化11]



[0048] 上記式 (a 2-1) ~ (a 2-21) 中、 R^5 は、水素原子又はメチル基である。

[0049] この中で、上記式 (a 2-1) 及び (a 2-10) でそれぞれ表される構造単位が好ましい。

[0050] 上記構造単位 (I I) の含有割合としては、[A] 重合体を構成する全構

造単位に対して、5～30モル%が好ましく、10～25モル%がより好ましい。構造単位（I I）の含有割合が上記範囲内であると、露光部の溶解性がより高まりパターンの抜け性が向上し、デフォーカス時のパターンの良好性が向上する。〔A〕重合体は構造単位（I I）を1種又は2種以上有していてもよい。

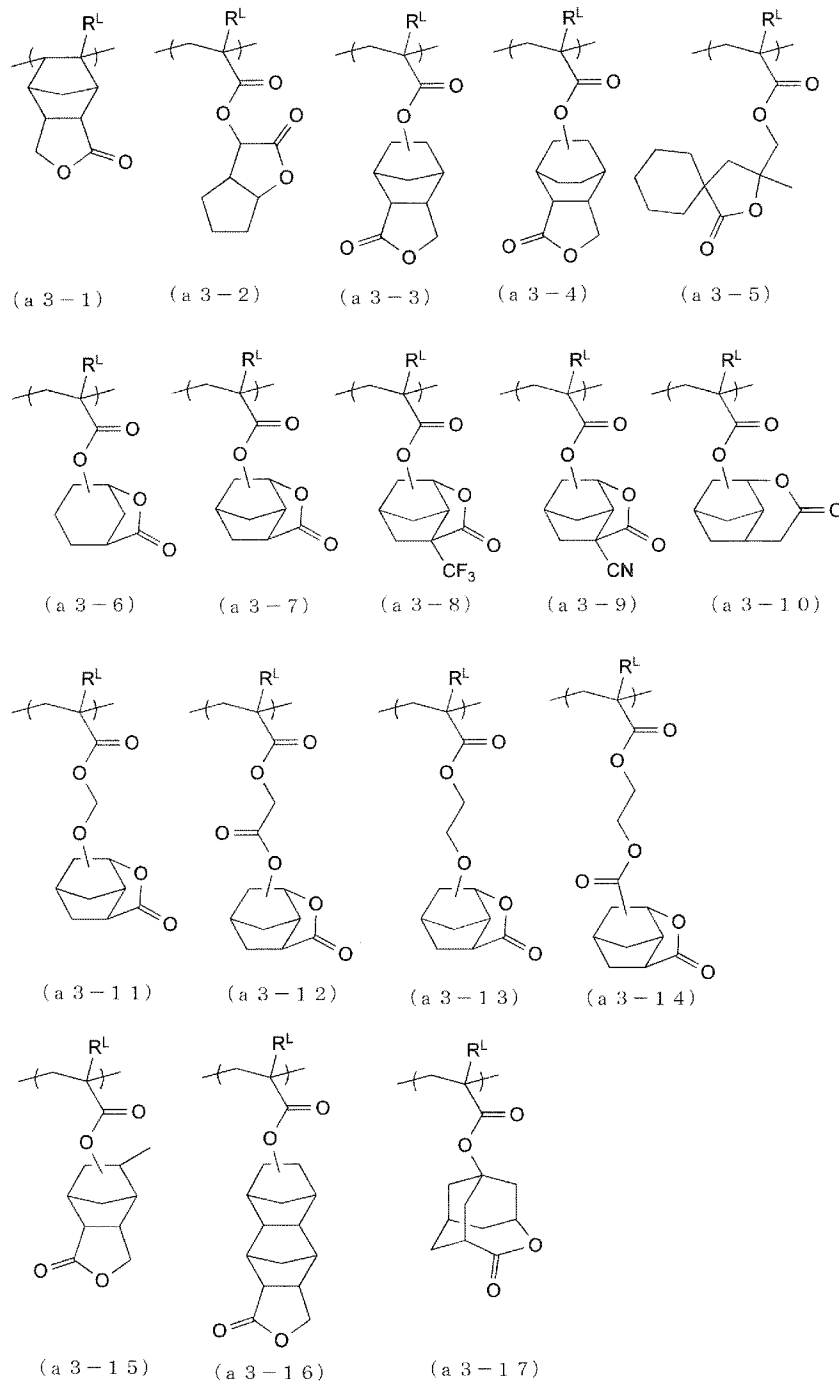
[0051] 〔構造単位（I I I）〕

構造単位（I I I）は、ラクトン構造を含む構造単位である。〔A〕重合体が構造単位（I I I）を有することで、レジスト被膜の密着性が高まり、パターン倒れ耐性が向上する。

[0052] 上記構造単位（I I I）としては、例えば、下記式（a 3-1）～（a 3-17）でそれぞれ表される構造単位等が挙げられる。

[0053]

[化12]



[0054] 上記式 (a 3-1) ~ (a 3-17) 中、 R^L は、水素原子又はメチル基である。

[0055] この中でも、多環型の脂環式炭化水素基に結合するラクトン環を有する構造単位が好ましく、上記式 (a 3-1)、(a 3-3) 及び (a 3-7) ~ (a 3-14) でそれぞれ表されるノルボルナン環に結合するラクトン環を

有する構造単位、並びに上記式（a 3-4）で表されるビシクロ [2. 2. 2] オクタン環に結合するラクトン環を有する構造単位がより好ましく、上記式（a 3-7）で表される構造単位がさらに好ましい。

[0056] 構造単位（I I I）を与える単量体化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸-5-オキソ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3, 7}] ノナー-2-イルエステル、（メタ）アクリル酸-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}] ノナー-2-イルエステル、（メタ）アクリル酸-5-オキソ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0^{3, 8}] デカー-2-イルエステル、（メタ）アクリル酸-10-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0^{3, 8}] ノナー-2-イルエステル、（メタ）アクリル酸-6-オキソ-7-オキサービシクロ [3. 2. 1] オクター-2-イルエステル、（メタ）アクリル酸-4-メトキシカルボニル-6-オキソ-7-オキサービシクロ [3. 2. 1] オクター-2-イルエステル、（メタ）アクリル酸-7-オキソ-8-オキサービシクロ [3. 3. 1] オクター-2-イルエステル、（メタ）アクリル酸-4-メトキシカルボニル-7-オキソ-8-オキサービシクロ [3. 3. 1] オクター-2-イルエステル等の多環型ラクトン環を有する（メタ）アクリル酸エステル；

[0057] （メタ）アクリル酸-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イルエステル、（メタ）アクリル酸-4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イルエステル、（メタ）アクリル酸-4-エチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イルエステル、（メタ）アクリル酸-4-プロピル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イルエステル、（メタ）アクリル酸-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、（メタ）アクリル酸-2, 2-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、（メタ）アクリル酸-4, 4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、（メタ）アクリル酸-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、（メタ）アクリル酸-4, 4-ジメチル-2-オキソテトラヒドロ

フラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-5, 5-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ)アクリル酸-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸-3, 3-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸-4, 4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチルエステル等の単環型ラクトン環を有する(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。

[0058] 上記構造単位(I I I)の含有割合としては、[A]重合体を構成する全構造単位にたいして、40モル%以下が好ましい。構造単位(I I I)の含有割合が上記範囲内であると、レジスト被膜の密着性がさらに適度に調整されて、レジストパターンがより倒れ難くなると考えられ、その結果、焦点深度をさらに向上させることができる。

[0059] [他の構造単位]

[A]重合体は、上述した構造単位(I)、構造単位(I I)及び構造単位(I I I)以外の他の構造単位を有していてもよい。他の構造単位としては特に限定されないが、置換基を有していてもよい鎖状炭化水素基又は脂環式炭化水素基を含む(メタ)アクリレート化合物由来の構造単位を挙げることができる。上記他の構造単位の含有割合としては、[A]重合体を構成する全構造単位に対して、通常30モル%以下であり、20モル%以下が好ましい。

[0060] 当該感放射線性樹脂組成物における[A]重合体の含有量としては、全固形分、すなわち後述する[D]溶媒以外の成分の合計に対して、通常、70質量%以上であり、80質量%以上が好ましい。当該感放射線性樹脂組成物は、[A]重合体を1種又は2種以上含有していてもよい。

[0061] <[A]重合体の合成方法>

[A]重合体は、ラジカル重合等の従来公知の方法に従って合成することができるが、例えば、(1)各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、(2

）各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、それぞれ別々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、

（３）各単量体を各々別々に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、各々別々に、反応溶媒又は単量体を含有する溶液に滴下して重合反応させる方法等を挙げることができる。

[0062] 上記の各重合反応における反応温度は、開始剤の種類によって適宜設定することができるが、 $30\sim 180^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $40\sim 160^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $50\sim 140^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。上記単量体を含有する溶液の滴下に要する時間（滴下時間）は、反応温度、開始剤の種類、反応させる単量体等によって適宜設定することができるが、 $30\text{分}\sim 8\text{時間}$ が好ましく、 $45\text{分}\sim 6\text{時間}$ がより好ましく、 $1\text{時間}\sim 5\text{時間}$ がさらに好ましい。また、滴下時間を含む全反応時間は、適宜設定することができるが、 $30\text{分}\sim 8\text{時間}$ が好ましく、 $45\text{分}\sim 7\text{時間}$ がより好ましく、 $1\text{時間}\sim 6\text{時間}$ がさらに好ましい。単量体を含有する溶液を滴下する場合、滴下する溶液中の単量体の含有割合は、重合に用いられる単量体の総量の $30\text{モル}\%$ 以上が好ましく、 $50\text{モル}\%$ 以上がより好ましく、 $70\text{モル}\%$ 以上がさらに好ましい。

[0063] 上記ラジカル開始剤としては、例えば、 $2, 2'$ －アゾビス（ 4 －メトキシ－ $2, 4$ －ジメチルバレロニトリル）、 $2, 2'$ －アゾビス（ 2 －シクロプロピルプロピオニトリル）、 $2, 2'$ －アゾビス（ $2, 4$ －ジメチルバレロニトリル）、 $2, 2'$ －アゾビスイソブチロニトリル、 $2, 2'$ －アゾビス（ 2 －メチルブチロニトリル）、 $1, 1'$ －アゾビス（シクロヘキサ－ 1 －カルボニトリル）、 $2, 2'$ －アゾビス（ 2 －メチル－ N －フェニルプロピオンアミジン）ジヒドロクロリド、 $2, 2'$ －アゾビス（ 2 －メチル－ N － 2 －プロペニルプロピオンアミジン）ジヒドロクロリド、 $2, 2'$ －アゾビス（ 2 －（ 5 －メチル－ 2 －イミダゾリン－ 2 －イル）プロパン）ジヒドロクロリド、 $2, 2'$ －アゾビス（ 2 －メチル－ N －（ $1, 1$ －ビス（ヒドロキシメチル） 2 －ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）、ジメチル－ $2, 2'$ －アゾビス（ 2 －メチルプロピオネート）、 $4, 4'$ －アゾビス（

4-シアノバレリクアシッド)、2, 2'-アゾビス(2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル)等が挙げられる。上記ラジカル開始剤は、1種又は2種以上を用いることができる。

[0064] 重合溶媒としては、用いられる単量体を溶解し、重合を阻害する溶媒(例えば、ニトロベンゼン類、メルカプト化合物等)でなければ、特に限定されず用いることができる。上記重合溶媒としては、例えば、アルコール類、エーテル類、ケトン類、アミド類、エステル類、ラクトン類、ニトリル類又はそれらの混合溶媒等が挙げられる。

[0065] 上記アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、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、1-メトキシ-2-プロパノール等が挙げられる。

上記エーテル類としては、例えば、プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサン等が挙げられる。

上記ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。

上記アミド類としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

上記エステル類としては、例えば、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソブチル等が挙げられる。

上記ラクトン類としては、例えば、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。

上記ニトリル類としては、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル等が挙げられる。上記重合溶媒としては、1種又は2種以上を用いることができる。

[0066] 重合反応終了後、重合反応液を再沈溶媒に投入し、目的の重合体を粉体として回収することが好ましい。再沈溶媒としては、例えば、水、アルコール

類、エーテル類、ケトン類、アミド類、エステル類、ラクトン類、ニトリル類、又はそれらの混合液等が挙げられる。再沈溶媒の具体例としては、上述の重合溶媒で挙げた例と同じものが挙げられる。

[0067] [A] 重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した重量平均分子量（以下、「 M_w 」ともいう。）としては、1,000～100,000が好ましく、1,500～80,000がより好ましく、2,000～50,000がさらに好ましい。[A] 重合体の M_w が上記範囲であることで、レジスト被膜の耐熱性及び現像性を高めることができる。また、[A] 重合体の M_w と数平均分子量（以下、「 M_n 」ともいう。）との比（ M_w/M_n ）は、1～5であることが好ましく、1～3であることがさらに好ましい。

[0068] なお、当該感放射線性樹脂組成物の調製に用いる[A] 重合体は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましい。不純物の含有量を少なくすることにより、レジスト被膜を形成する際の感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等がさらに向上する。このような[A] 重合体を得るための上記重合反応液の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法；限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法；化学的精製法と物理的精製法とを組み合わせた方法等を挙げることができる。

[0069] < [B] 酸発生剤 >

当該感放射線性樹脂組成物は、[B] 酸発生剤を含有する。[B] 酸発生剤は、放射線が照射されることにより酸を発生する。この酸の作用によって [A] 重合体が有する酸解離性基が脱離し、酸性基が脱保護されることにより、露光部における [A] 重合体はアルカリ現像液に可溶となり、レジストパターンが形成される。[B] 酸発生剤としては、例えば、スルホニウム塩やヨードニウム塩等のオニウム塩、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等が挙げられる。この中で、オニウム塩が好ましく、その中でも、上記式（B1）で表される化合物（以下、「酸発生剤（B1）」ともいう。）を含むことがさらに好ましい。

- [0070] 酸発生剤（B 1）から発生する酸はスルホン酸であり、酸性度が高いため、効率良く [A] 重合体の酸解離性基を脱離させることができる。また、酸発生剤（B 1）から発生するスルホン酸は、脂環式骨格を有し、かつ炭素数 10 以上であるので、沸点が高く、例えば、露光前の加熱処理（PB: Pre- Bake）や、露光後の加熱処理（PEB: Post- Exposure Bake）等の際にも揮発し難く、また酸の拡散が抑制されるので、レジスト被膜中での拡散距離が適度に短いという特性を有する。さらに、酸発生剤（B 1）及びそれから発生するスルホン酸は、脂環式骨格を有し、かつ炭素数が 10 以上であるため、炭素含有量が高く、[A] 重合体との相溶性が良好であるという特性を有する。
- [0071] 上記式（B 1）中、 R^7 は、脂環式骨格を有する炭素数 10 以上の 1 価の炭化水素基である。但し、炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。E は、 $-O-$ 、 $-CO-O-*$ 又は $-O-CO-*$ である。 $*$ は、X に結合する部位を示す。k は、0 又は 1 である。X は、炭素数 1 ~ 20 の 2 価の直鎖状又は分岐状のアルカンジイル基である。但し、アルカンジイル基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。 M^+ は、1 価のオニウムカチオンである。
- [0072] 上記 R^7 で表される 1 価の炭化水素基が有する脂環式骨格としては、例えば、アダマンタン骨格、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン骨格、トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2, 5}] デカン骨格、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}] ドデカン骨格等の多環型脂環式骨格；シクロペンタン骨格、シクロヘキサン骨格、シクロオクタン骨格、シクロデカン骨格、シクロドデカン骨格等の単環型脂環式骨格等が挙げられる。この中で、[A] 重合体との相溶性向上の観点から、多環型脂環式骨格が好ましく、アダマンタン骨格がより好ましい。
- [0073] 上記 R^7 で表される脂環式骨格を有する炭素数 10 以上の 1 価の炭化水素基としては、炭素数 10 以上の脂環式骨格の炭素原子が結合部位である基であってもよく、炭素数 10 以上の脂環式骨格が他の炭化水素基に結合した基で

あってもよく、炭素数9以下の脂環式骨格が他の炭化水素基に結合した基であってよい。上記炭素数10以上の脂環式骨格の炭素原子が結合部位である基としては、例えば、アダマンタン-1-イル基、アダマンタン-2-イル基等のアダマンチル基、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカニル基、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカニル基等が挙げられる。上記炭素数10以上の脂環式骨格が他の炭化水素基に結合した基としては、例えば、アダマンチルメチル基、アダマンチルエチル基、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカニルメチル基等が挙げられる。上記炭素数9以下の脂環式骨格が他の炭化水素基に結合した基としては、例えば、シクロペンチルペンチル基、シクロヘキシルブチル基、シクロオクチルエチル基、シクロオクチルプロピル基等の単環型脂環式骨格を有する基；ビシクロ[2.2.1]ヘプタニルプロピル基、ビシクロ[2.2.1]ヘプタニルブチル基等の多環型脂環式骨格を有する基等が挙げられる。この中で、[A]重合体との相溶性向上の観点から、アダマンタン骨格を有する1価の炭化水素基が好ましく、アダマンチル基がより好ましく、アダマンタン-1-イル基がさらに好ましい。

[0074] 上記R⁷で表される炭化水素基が有していてもよい置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アシル基等が挙げられる。また、上記置換基としては、上記炭化水素基の同一炭素原子に結合する2個の水素原子を置換してケト基を形成する酸素原子も挙げられる。

[0075] 上記Eとしては、酸発生剤(B1)の合成容易性及び[A]重合体との相溶性の観点から、-CO-O-*が好ましい。また、kとしては、1が好ましい。

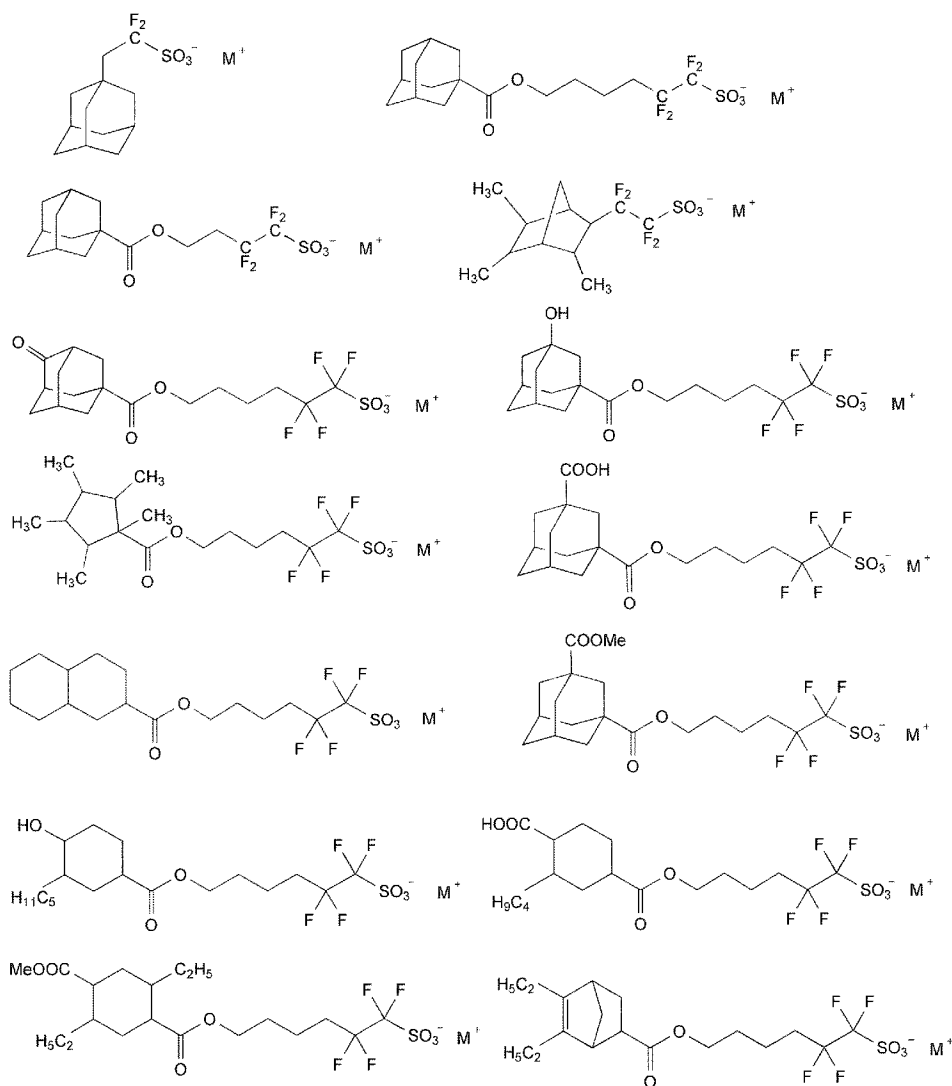
[0076] 上記Xで表される2価のアルカンジイル基としては、メタンジイル基、1,2-エタンジイル基、1,3-プロパンジイル基、1,4-ブタンジイル基等の直鎖状アルカンジイル基；1,1-エタンジイル基、1,2-プロパ

ンジイル基、1, 2-ブタンジイル基、1, 3-ブタンジイル基等の分岐状アルカンジイル基等が挙げられる。

[0077] 上記Xで表されるアルカンジイル基が有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アシル基等が挙げられる。

[0078] 酸発生剤（B 1）の例としては、下記式で表される化合物等が挙げられる。

[0079] [化13]



[0080] 酸発生剤（B 1）としては、上記式（B 1-1）で表される化合物（以下

、「酸発生剤（B 1 - 1）」ともいう。）が好ましい。酸発生剤（B 1 - 1）を用いることにより、効率良く [A] 重合体のアルカリ現像液への溶解性を高めることができ、レジスト被膜の感度及び解像性能を向上させると共に、焦点深度をさらに広げることができる。

[0081] 上記式（B 1 - 1）中、E、p 及び M^+ は、上記式（B 1）と同義である。 R^8 は、炭素数 1 ～ 8 の 1 価の炭化水素基である。この炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。q は、0 ～ 4 の整数である。但し、 R^8 が複数ある場合、複数の R^8 は同一でも異なってもよい。 R^9 及び R^{10} は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 8 の 1 価の炭化水素基である。この炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。m は、0 ～ 10 の整数である。但し、 R^9 及び R^{10} がそれぞれ複数ある場合、複数の R^9 及び R^{10} はそれぞれ同一でも異なってもよい。 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、フッ素原子又は炭素数 1 ～ 4 のパーフルオロアルキル基である。n は、1 ～ 4 の整数である。 R^{11} 及び R^{12} がそれぞれ複数ある場合、複数の R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0082] 上記 R^8 で表される炭素数 1 ～ 8 の 1 価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、1-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基等が挙げられる。この中で、メチル基及びエチル基が好ましい。

[0083] 上記 R^8 で表される炭素数 1 ～ 8 の 1 価の炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アシル基等が挙げられる。また、上記置換基としては、上記炭化水素基の同一炭素原子に結合する 2 個の水素原子を置換してケト基を形成する酸素原子も挙げられる。

[0084] なお、上記 R^8 で表される 1 価の炭化水素基は、アダマンタン骨格のどの炭

素原子に結合していてもよい。すなわち、アダマンタン骨格が有する複数の環のうちの同一環内の複数の炭素原子にそれぞれの基が結合していてもよく、アダマンタン骨格が有する複数の環のそれぞれの炭素原子に結合していてもよい。また、アダマンタン骨格が有する2級炭素原子には、2つの R^8 で表される基が結合していてもよい。

[0085] 上記 q としては、0～3の整数が好ましく、0～2の整数がより好ましく、0又は1がさらに好ましく、0が特に好ましい。

[0086] 上記 R^9 及び R^{10} で表される炭素数1～8の1価の炭化水素基の例としては、上記 R^8 で表される炭素数1～8の1価の炭化水素基において挙げた例と同じものを挙げることができる。この中で、水素原子、メチル基及びエチル基が好ましい。

[0087] 上記 m としては、0～8の整数が好ましく、0～6の整数がより好ましく、1～4の整数がさらに好ましい。

[0088] 上記 R^{11} 及び R^{12} で表される炭素数1～4のパーフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロー n -プロピル基、ヘプタフルオロー i -プロピル基、ノナフルオロー n -ブチル基、ノナフルオロー i -ブチル基、ノナフルオロー sec -ブチル基、ノナフルオロー t -ブチル基等が挙げられる。

[0089] 上記 n は1～4の整数である。従って、酸発生剤(B1-1)から発生するスルホン酸は、そのスルホネート基の少なくとも α 位の炭素原子に、フッ素原子を含む強い電子吸引性基を有することになるため、酸発生剤(B1-1)から発生するスルホン酸の酸性度を高めることができる。上記 n としては、1～3の整数が好ましく、1又は2がさらに好ましい。

[0090] 次に、上記 M^+ で表される1価のオニウムカチオンについて説明する。

[0091] 上記式(B1)及び(B1-1)中、 M^+ で表される1価のオニウムカチオンとしては、例えば、酸素(O)、硫黄(S)、セレン(Se)、窒素(N)、リン(P)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)、塩素(Cl)、ホウ素(Br)、ヨウ素(I)等の原子を有するオニウムカチオンが挙げられる。

。この中でも、上記式（b 1）で表されるカチオン（スルホニウムカチオン）及び上記式（b 2）で表されるカチオン（ヨードニウムカチオン）からなる群より選ばれる少なくとも１種のカチオンが好ましい。

[0092] 上記式（b 1）中、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、それぞれ独立して、炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数６～１８のアリール基である。但し、アルキル基及びアリール基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。また、 R^{14} 及び R^{15} が互いに結合して、これらが結合している硫黄原子と共に環状構造を形成していてもよい。

[0093] 上記式（b 2）中、 R^{16} 及び R^{17} は、それぞれ独立して、炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数６～１８のアリール基である。但し、アルキル基及びアリール基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。また、 R^{16} 及び R^{17} が互いに結合して、これらが結合しているヨウ素原子と共に環状構造を形成していてもよい。

[0094] 上記 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} 並びに R^{16} 及び R^{17} で表される炭素数１～１０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、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

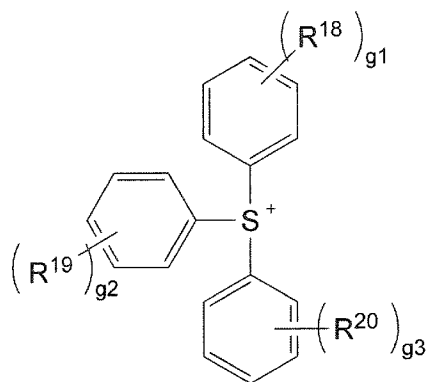
[0095] 上記 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} 並びに R^{16} 及び R^{17} で表される炭素数６～１８のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントリル基等が挙げられる。

[0096] 上記アルキル基及びアリール基が有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アシル基等が挙げられる。

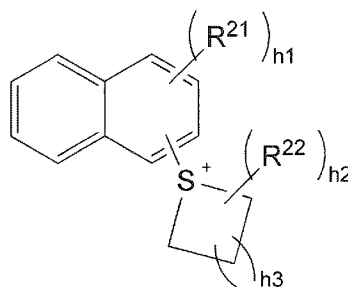
[0097] この中で、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} 並びに R^{16} 及び R^{17} としては、放射線の吸収効率が低い観点から、アリール基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

[0098] 上記式 (b 1) で表されるスルホニウムカチオンとしては、放射線の吸収効率が高い観点から、下記式 (b 1-a) 及び下記式 (b 1-b) でそれぞれ表されるスルホニウムカチオンが好ましい。

[0099] [化14]



(b 1-a)



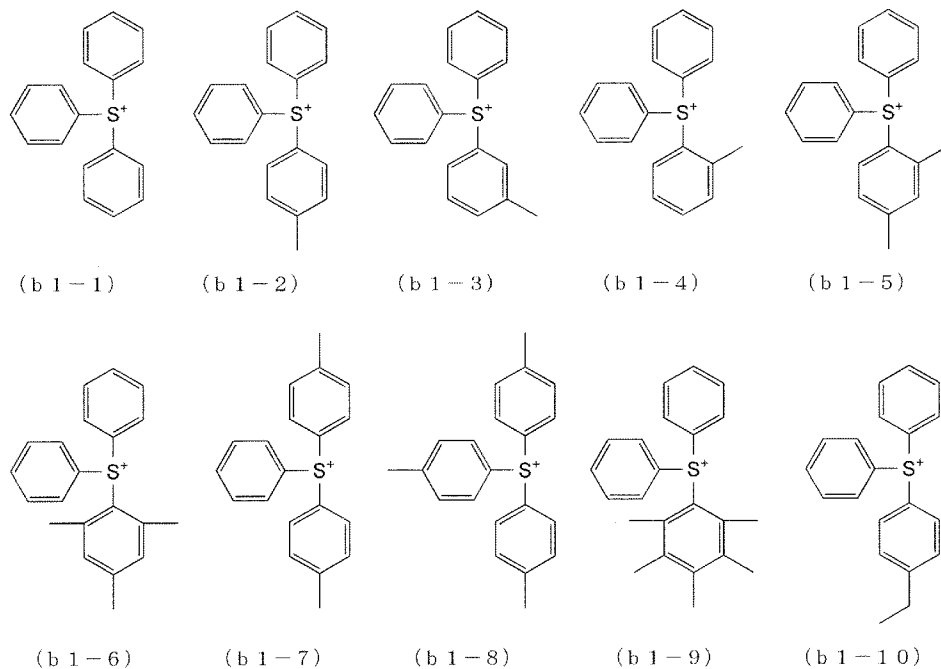
(b 1-b)

[0100] 上記式 (b 1-a) 中、 R^{18} 、 R^{19} 及び R^{20} は、それぞれ独立して、水酸基、炭素数 1～12 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数 6～12 のアリール基である。このアルキル基及びアリール基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。 g_1 、 g_2 及び g_3 は、それぞれ独立して、0～5 の整数である。 R^{18} 、 R^{19} 及び R^{20} がそれぞれ複数ある場合、複数の R^{18} 、 R^{19} 及び R^{20} はそれぞれ同一でも異なってもよい。

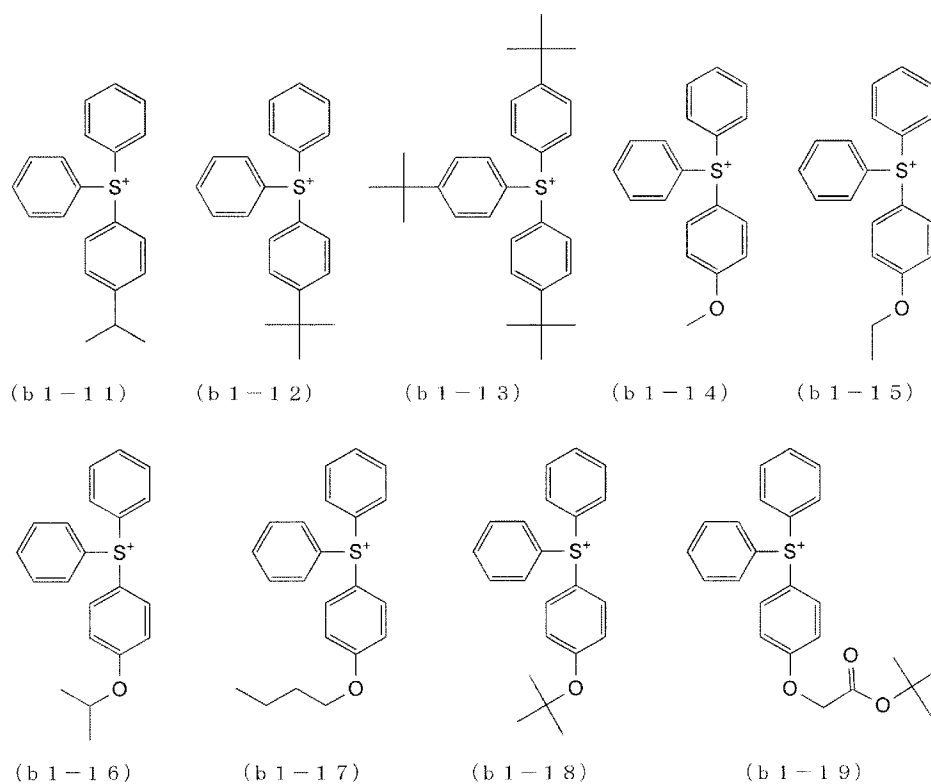
上記式 (b 1-b) 中、 R^{21} は、水酸基、炭素数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数 6～8 のアリール基である。このアルキル基及びアリール基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。 h_1 は、0～7 の整数である。 R^{22} は、水素原子、炭素数 1～7 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数 6 若しくは 7 のアリール基である。このアルキル基及びアリール基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。 h_2 は、0～6 の整数である。 h_3 は、0～3 の整数である。 R^{21} 及び R^{22} がそれぞれ複数ある場合、複数の R^{21} 及び R^{21} はそれぞれ同一でも異なってもよい。また、 R^{22} が複数ある場合、複数の R^{22} のうちいずれか 2 個が互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

[0101] 上記式 (b 1) で表されるスルホニウムカチオンとしては、例えば、下記式 (b 1-1) ~ (b 1-63) で表されるスルホニウムカチオン等が挙げられる。

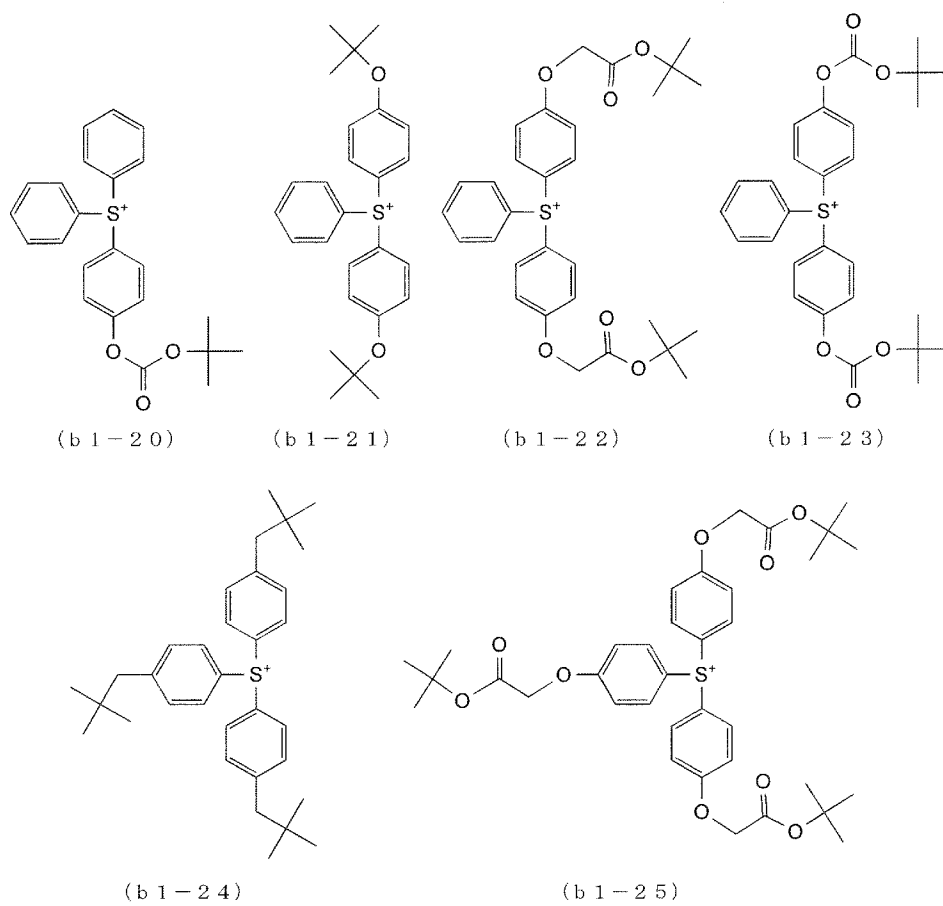
[0102] [化15]



[0103] [化16]

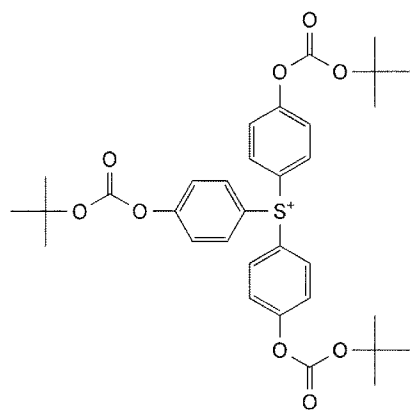


[0104] [化17]

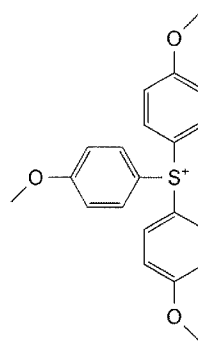


[0105]

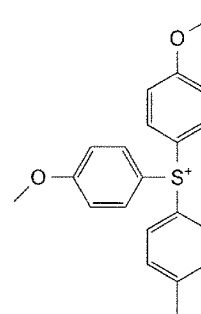
[化18]



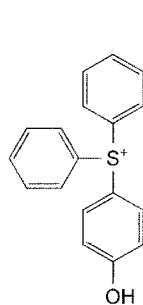
(b 1-26)



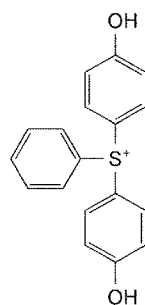
(b 1-27)



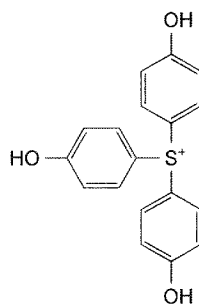
(b 1-28)



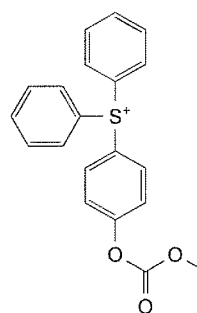
(b 1-29)



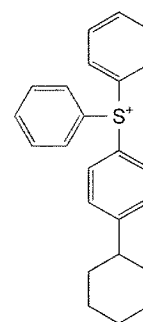
(b 1-30)



(b 1-31)

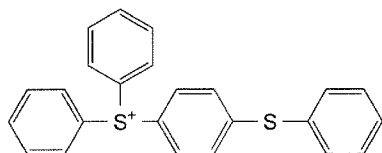


(b 1-32)

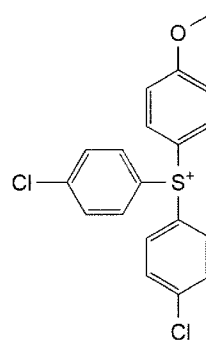


(b 1-33)

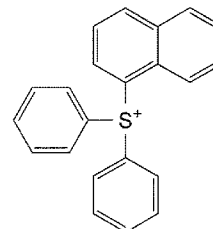
[0106] [化19]



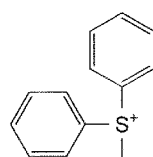
(b 1-34)



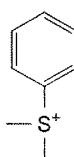
(b 1-35)



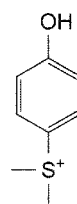
(b 1-36)



(b 1-37)



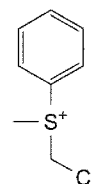
(b 1-38)



(b 1-39)

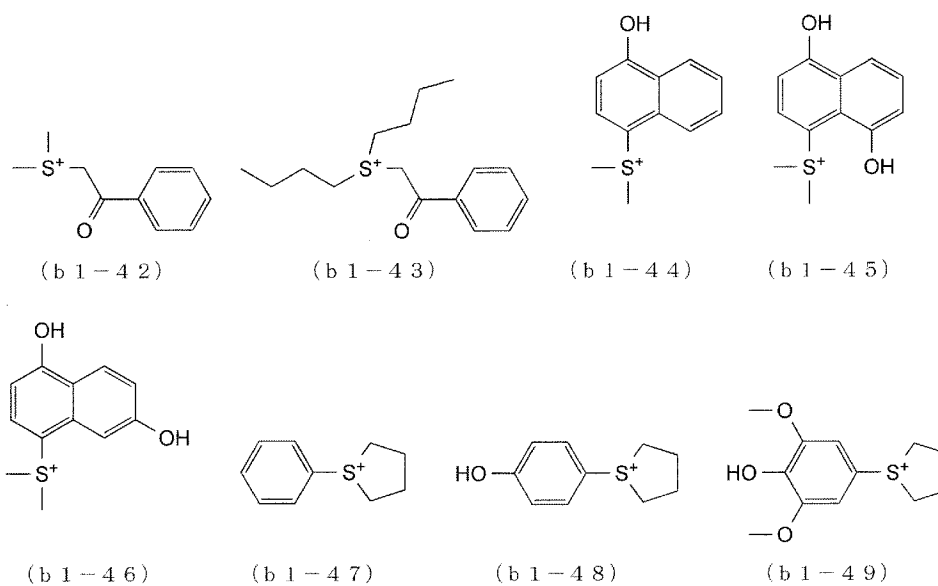


(b 1-40)

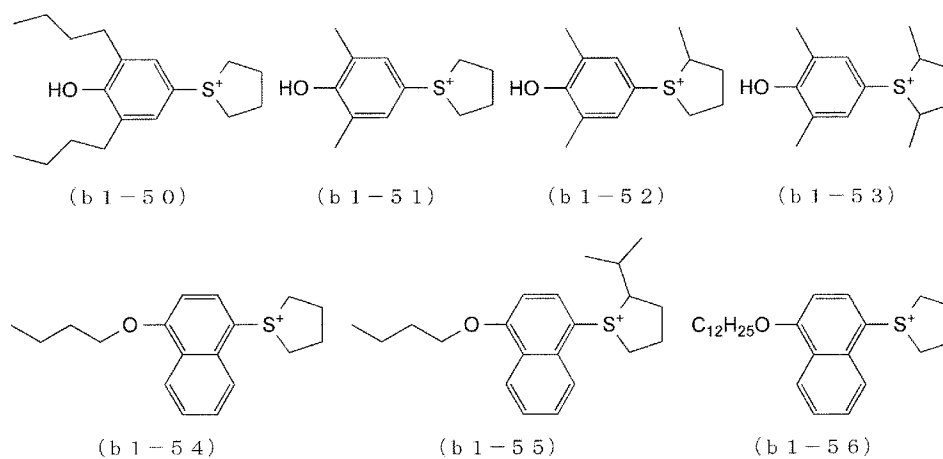


(b 1-41)

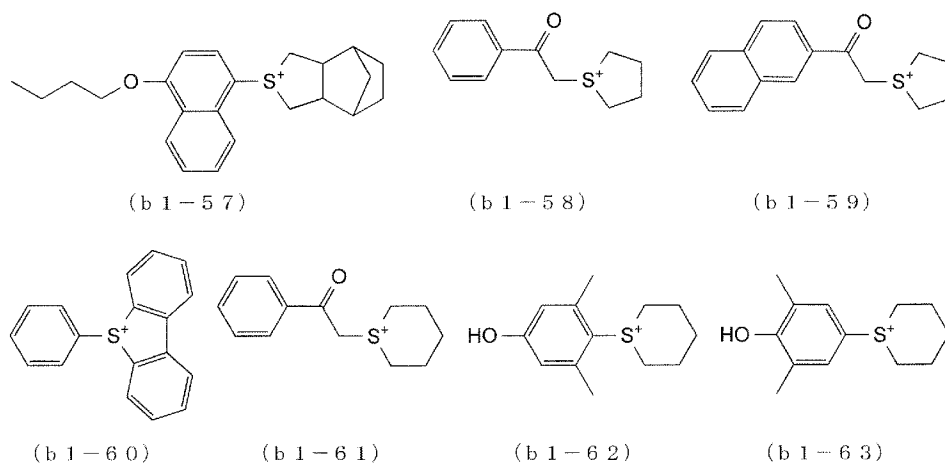
[0107] [化20]



[0108] [化21]



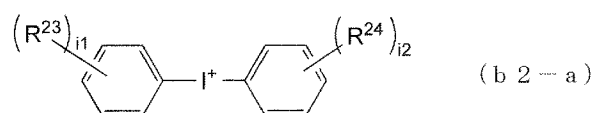
[0109] [化22]



[0110] これらの中でも、上記式 (b 1-1)、(b 1-2)、(b 1-6)、(b 1-8)、(b 1-13)、(b 1-19)、(b 1-25)、(b 1-27)、(b 1-29)、(b 1-33)、(b 1-51)、(b 1-54) でそれぞれ表されるスルホニウムカチオンが好ましい。

[0111] 上記式 (b 2) で表されるヨードニウムカチオンとしては、放射線の吸収効率が高い観点から、下記式 (b 2-a) で表されるヨードニウムカチオンが好ましい。

[0112] [化23]

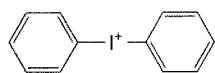


[0113] 上記式 (b 2-a) 中、 R^{23} 及び R^{24} は、それぞれ独立して、水酸基、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基である。このアルキル基及びアリール基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。 i_1 及び i_2 は、それぞれ独立して、0 ~ 5 の整数である。 R^{23} 及び R^{24} がそれぞれ複数ある場合、複数の R^{23} 及び R^{24} はそれぞれ同一でも異なってもよい。ヨウ素原子に結合している 2 個のアリール基が互いに結合して、ヨウ素原子と共に環状構造を形成していてもよい。

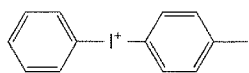
[0114] 上記式 (b 2) で表されるヨードニウムカチオンとしては、例えば、下記式 (b 2-1) ~ (b 2-39) で表されるヨードニウムカチオン等が挙げられる。

[0115]

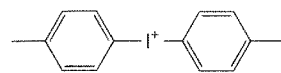
[化24]



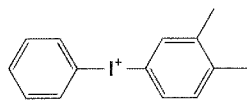
(b 2-1)



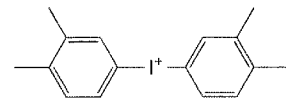
(b 2-2)



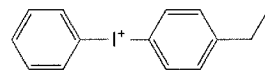
(b 2-3)



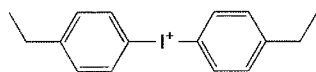
(b 2-4)



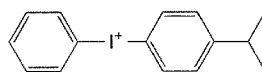
(b 2-5)



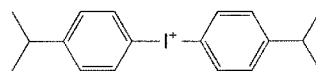
(b 2-6)



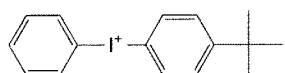
(b 2-7)



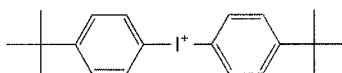
(b 2-8)



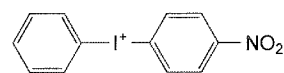
(b 2-9)



(b 2-10)

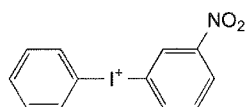


(b 2-11)

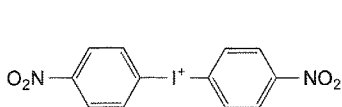


(b 2-12)

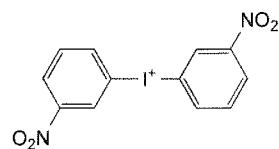
[0116] [化25]



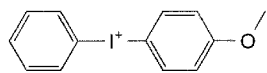
(b 2-13)



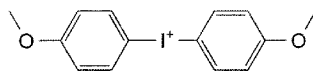
(b 2-14)



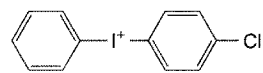
(b 2-15)



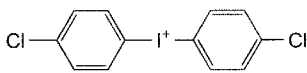
(b 2-16)



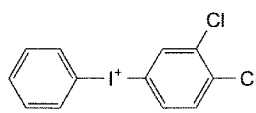
(b 2-17)



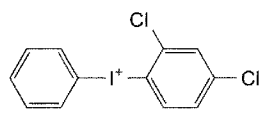
(b 2-18)



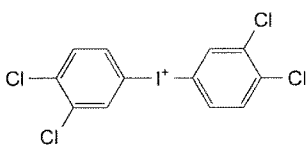
(b 2-19)



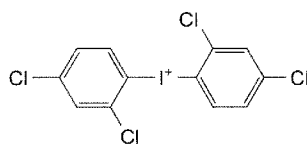
(b 2-20)



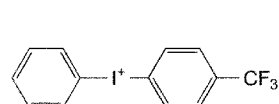
(b 2-21)



(b 2-22)



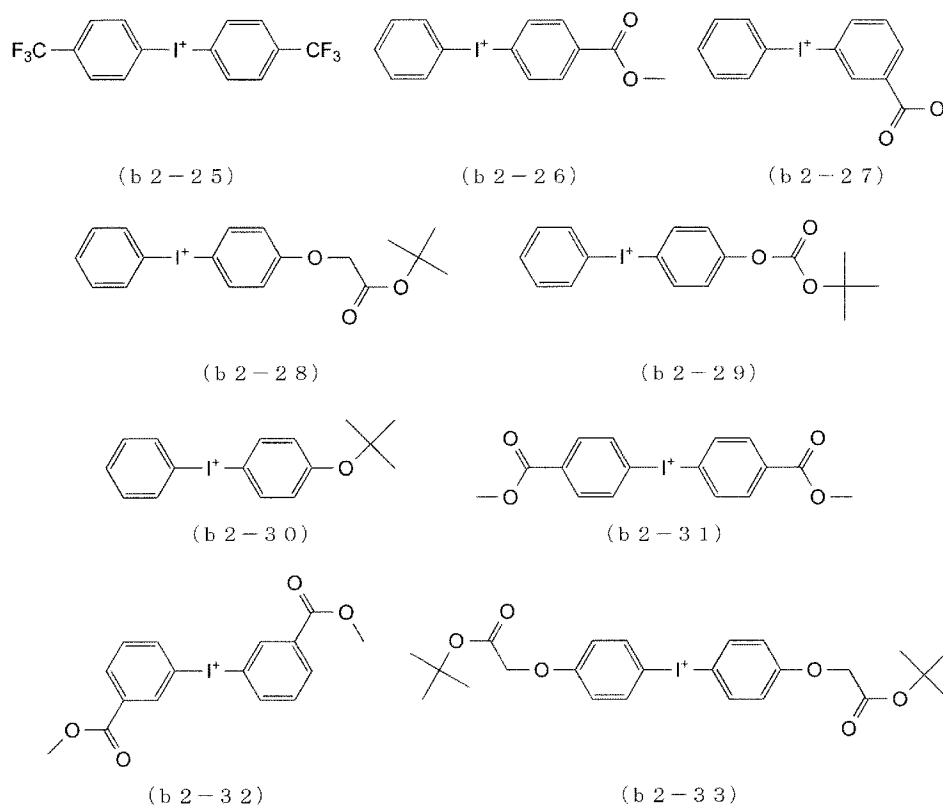
(b 2-23)



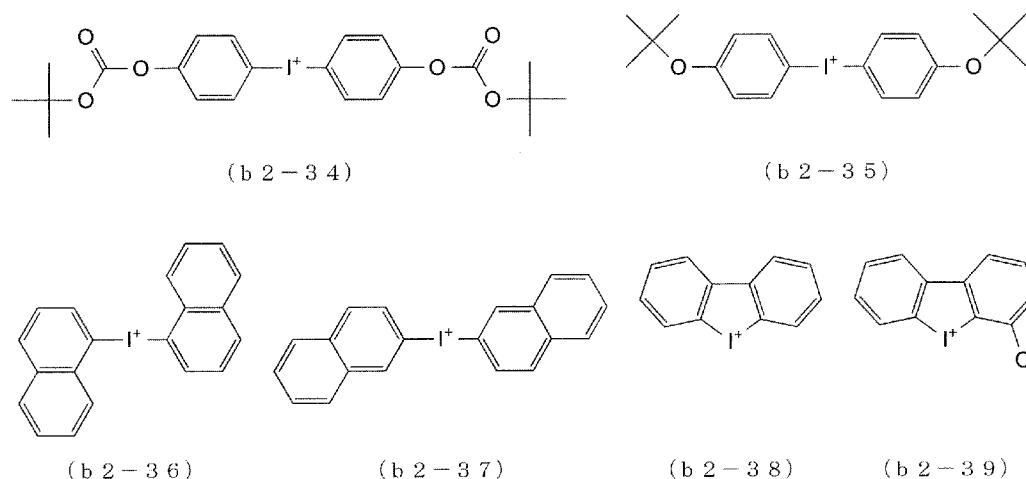
(b 2-24)

[0117]

[化26]



[0118] [化27]



[0119] この中でも、上記式 (b 2-1) 及び (b 2-11) でそれぞれ表されるヨードニウムカチオンが好ましい。

[0120] 上記M⁺で表されるオニウムカチオンは、例えば、Advances in Polymer Science, Vol. 62, p. 1-48 (1984) に記載されている一般的な方法に準じて合成することができる。

[0121] 上記 [B] 酸発生剤の含有量としては、[B] 酸発生剤の種類によって異なるが、[A] 重合体 100 質量部に対して、0.1～20 質量部が好ましく、0.1～15 質量部がより好ましく、0.2～12 質量部がさらに好ましい。[B] 酸発生剤の含有量が上記範囲であることで、発生するスルホン酸の量が適度になって解像性がより向上すると共に、レジスト被膜の放射線に対する透明性、耐熱性等を確保して、良好なパターン形状を得ることができる。

[0122] < [C] 酸拡散制御剤 >

当該感放射線性樹脂組成物は、好適成分として、[C] 酸拡散制御剤を含有していてもよい。[C] 酸拡散制御剤は、放射線の照射により酸発生剤から生じる酸がレジスト被膜中で拡散する現象を抑制し、非露光領域において、上記酸が [A] 重合体の酸解離性基を脱離させる副反応を抑制するものである。当該感放射線性樹脂組成物は、[C] 酸拡散制御剤を含有することにより、レジスト被膜の解像度がさらに向上すると共に、露光から加熱処理までの引き置き時間 (PED: Post-Exposure Delay) 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、プロセス安定性及び貯蔵安定性に優れる感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

[0123] [C] 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*-ブトキシカルボニルジ-*n*-ノニルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-デシルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-アダマンチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、(S)-(-)-1-(*t*-ブトキシカルボニル)-2-ピロリジンメタノール、(R)-(+)-1-(*t*-ブトキシカルボニル)-2-ピロリジンメタノール、N-*t*-ブトキシカルボニル-4-ヒドロキシピペリジン、N-*t*-ブトキシカルボニルピロリジン、N,N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニルピペラジン、N,N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン

、N，N－ジ－t－ブトキシカルボニル－N－メチル－1－アダマンチルアミン、N－t－ブトキシカルボニル－4，4’－ジアミノジフェニルメタン、N，N’－ジ－t－ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N，N，N’－t－テトラ－t－ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N，N’－ジ－t－ブトキシカルボニル－1，7－ジアミノヘプタン、N，N’－ジ－t－ブトキシカルボニル－1，8－ジアミノオクタン、N，N’－ジ－t－ブトキシカルボニル－1，9－ジアミノノナン、N，N’－ジ－t－ブトキシカルボニル－1，10－ジアミノデカン、N，N’－ジ－t－ブトキシカルボニル－1，12－ジアミノドデカン、N，N’－ジ－t－ブトキシカルボニル－4，4’－ジアミノジフェニルメタン、N－t－ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N－t－ブトキシカルボニル－2－メチルベンズイミダゾール、N－t－ブトキシカルボニル－2－フェニルベンズイミダゾール等のN－t－ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物等が挙げられる。

[0124] [C] 酸拡散制御剤としては、上記N－t－ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物以外にも、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、含窒素複素環化合物等が挙げられる。

[0125] 上記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）アニリンなど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。

[0126] 上記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。

[0127] 上記含窒素複素環化合物としては、例えば、ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジン等のピペラジン類の他、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、3-ピペリジノー1, 2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等が挙げられる。なお、
[C] 酸拡散制御剤は、1種又は2種以上を用いることができる。

[0128] 上記[C] 酸拡散制御剤の含有量としては、レジスト被膜としての高い感度を確保できる観点から、[A] 重合体100質量部に対して、10質量部以下が好ましく、0.001～5質量部がさらに好ましい。

[0129] < [D] 溶媒 >

当該感放射線性樹脂組成物は、通常、溶媒を含有する。[D] 溶媒としては、例えば、

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-*n*-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルアセテ-

ト等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

プロピレングリコールモノメチルエーテル、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-*n*-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；

プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、プロピレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；

プロピレングリコールモノ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-*n*-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；

[0130] 乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸-*n*-プロピル、乳酸-*i*-プロピル等の乳酸エステル類；

ギ酸-*n*-アミル、ギ酸-*i*-アミル等のギ酸エステル類；

酢酸エチル、酢酸-*n*-プロピル、酢酸-*i*-プロピル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸-*i*-ブチル、酢酸-*n*-アミル、酢酸-*i*-アミル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸3-メチルー3-メトキシブチル等の酢酸エステル類；

プロピオン酸-*i*-プロピル、プロピオン酸-*n*-ブチル、プロピオン酸-*i*-ブチル、プロピオン酸3-メチルー3-メトキシブチル等のプロピオン酸エステル類の他；

ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシー2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシー3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、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、酪酸3-メチルー3-メトキシブチル、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；

[0131] メチルエチルケトン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；

N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；

γ-ブチロラクン等のラクトン類等が挙げられる。なお、[D] 溶剤は、1種又は2種以上を用いることができる。

[0132] <その他の任意成分>

当該感放射線性樹脂組成物は、その他の任意成分として、酸解離性基を有する脂環族添加剤、界面活性剤、増感剤、アルカリ可溶性樹脂、ハレーション防止剤、保存安定化剤、消泡剤等をさらに含有してもよい。

[0133] 上記酸解離性基を有する脂環族添加剤は、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向上させる作用を有する成分である。このような脂環族添加剤としては、例えば、1-アダマンタンカルボン酸 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、1,3-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-ブチル等のアダマンタン誘導体類；

デオキシコール酸 t-ブチル、デオキシコール酸 t-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸 2-エトキシエチル、デオキシコール酸 2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸 3-オキソシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；

リトコール酸 t-ブチル、リトコール酸 t-ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸 2-エトキシエチル、リトコール酸 2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸 3-オキソシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エス

テル類等が挙げられる。なお、上記脂環族添加剤は、1種又は2種以上を用いることができる。

[0134] 上記界面活性剤は、塗布性、低ストリेशन性、及び現像性等を改良する作用を有する成分である。このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン n -オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン n -ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤等が挙げられる。また、市販の界面活性剤として、以下全て商品名で、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。なお、上記界面活性剤は、1種又は2種以上を用いることができる。

[0135] <感放射線性樹脂組成物の調製方法>

当該感放射線性樹脂組成物は、[A] 重合体、[B] 酸発生剤、及び、例えば、[C] 酸拡散制御剤、その他の任意成分等を、その全固形分濃度が3～50質量%、好ましくは5～25質量%となるように[D] 溶媒に溶解した後、孔径200nm程度のフィルターでろ過することにより調製することができる。

[0136] <レジストパターン形成方法>

以下、当該感放射線性樹脂組成物を用いるレジストパターンの形成方法について説明する。

[0137] 上記レジストパターン形成方法は、

(1) 当該感放射線性樹脂組成物を基板上に塗布し、レジスト被膜を形成する工程、

(2) 上記レジスト被膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程、及び

(3) 上記放射線を照射されたレジスト被膜を現像する工程

を有する。以下、各工程について説明する。

[0138] 工程(1)では、当該感放射線性樹脂組成物を基板上に塗布し、レジスト被膜を形成する。上記基板としては、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が挙げられる。当該感放射線性樹脂組成物を塗布する方法としては、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の方法が挙げられる。

[0139] なお、上記感放射線性樹脂組成物の塗布に際し、その潜在能力を最大限に引き出すため、例えば、特公平6-12452号公報等を開示される有機系又は無機系の反射防止膜を基板上に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号公報等を開示される保護膜をレジスト被膜上に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。次いで、場合により加熱処理(PB: Pre-Bake)を行う。

[0140] 工程(2)では、上記レジスト被膜の少なくとも一部に放射線を照射する。具体的には、所定のレジストパターンを形成するように設計されたマスクを介して、レジスト被膜を露光する。

[0141] 露光に使用される放射線としては、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等を適宜選択することができるが、ArFエキシマレーザー(波長193nm)及び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)が特に好ましい。

[0142] また、露光後に加熱処理(PEB: Post-Exposure Bake)を行うことが好ましい。このPEBを行うことにより、レジスト被膜中の酸解離性基の脱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℃であることがさらに好ましい。

[0143] 工程(3)では、上記放射線を照射されたレジスト被膜を現像する。現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、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、及び1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネンのアルカリ性化合物からなる群より選択される少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。上記アルカリ性水溶液の濃度は、10質量%以下が好ましい。アルカリ性水溶液の濃度を10質量%以下とすることで、非露光部の現像液への溶解を防止し、良好な形状のレジストパターンを得ることができる。

[0144] また、現像液には、例えば、有機溶媒を添加することもできる。このような有機溶媒としては、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；メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1,4-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。なお、上記有機溶媒は、1種又は2種以上を用いることができる。

[0145] 現像液における有機溶媒の含有割合は、上記アルカリ性水溶液100体積部に対して、100体積部以下であることが好ましい。上記有機溶媒の含有

割合が100体積部以下であることで、現像性を確保し、露光部の現像残りの発生を防止することができる。また、現像液には、当該感光放射線性樹脂組成物の添加剤として例示した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、得られたレジストパターンを水で洗浄して乾燥することが好ましい。上記の方法等により、ポジ型のレジストパターンを形成することができる。

実施例

[0146] 以下、本発明を実施例および比較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および比較例に限定されるものではない。各種物性値の測定方法を以下に示す。

[0147] [重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n)]

東ソー製の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°C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。

[0148] [^{13}C -NMR分析]

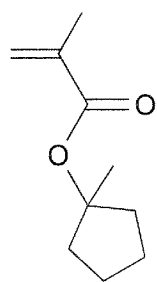
[A] 重合体の ^{13}C -NMR分析は、日本電子製の「JNM-EX400」を用いて行った。測定溶媒には重クロロホルムを用いた。[A] 重合体の各構造単位の含有割合は、得られた ^{13}C -NMRスペクトルにおける各構造単位に対応するそれぞれのピークの面積比から、[A] 重合体における平均値として求めた。

[0149] < [A] 重合体の合成 >

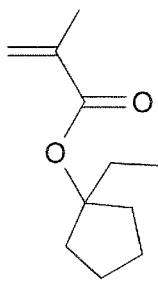
[A] 重合体の合成に用いた単量体化合物を以下に示す。

[0150]

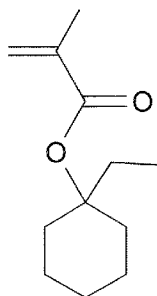
[化28]



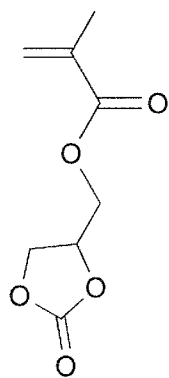
(M-1)



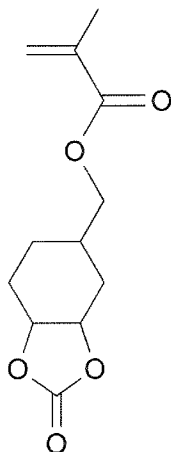
(M-2)



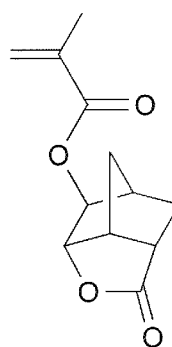
(M-3)



(M-4)



(M-5)



(M-6)

[0151] [合成例 1]

上記化合物 (M-1) 27.64 g (60.0モル%)、上記化合物 (M-4) 10.20 g (20.0モル%) 及び上記化合物 (M-6) 12.17 g (20.0モル%) を、2-ブタノン 100 g に溶解して溶液を得た後、この溶液にアゾビスイソブチロニトリル 2.25 g を投入して単量体溶液を準備した。

[0152] 次に、2-ブタノン 50 g を投入した 500 mL の三口フラスコを 30 分窒素パージした。窒素パージ後、反応釜を攪拌しながら 80℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて上記三口フラスコ内に 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 6 時間行って重合溶液を得た。重合終了後、重合溶液を水冷して 30℃ 以下に冷却し、1,000 g のメタノールに投入して白色物質を析出させた。析出した白色物質をろ別し、ろ別された白色物質を 200 g のメタノールを用いて 2 回洗浄

した。その後、再度白色物質をろ別し、50℃で17時間乾燥して白色粉末状の重合体(A-1)を得た(35g、収率70%)。

[0153] 重合体(A-1)は、重量平均分子量(M_w)が7,200、M_w/M_nが1.40、¹³C-NMR分析の結果、化合物(M-1)、化合物(M-4)及び化合物(M-6)に由来する各構造単位の含有割合(モル%)が、57.5:20.5:22.0であった。

[0154] [合成例2~10]

合成例1において、表1に示す種類及び仕込比の単量体を用いた以外は、合成例1と同様にして、重合体(A-2)~(A-7)及び(a-1)~(a-3)をそれぞれ合成した。得られた重合体中の各単量体に由来する構造単位の含有割合、M_w、M_w/M_n及び収率の測定結果を表1に示す。なお、表1中の「-」は、その単量体成分を用いなかったことを示す。

[0155]

[表1]

	[A] 成分	構造単位(I)			構造単位(II)			構造単位(III)			Mw / Mn	収率 (%)
		単量体 種類	単量体 仕込比 (モル%)	重合体中 含有割合 (モル%)	単量体 種類	単量体 仕込比 (モル%)	重合体中 含有割合 (モル%)	単量体 種類	単量体 仕込比 (モル%)	重合体中 含有割合 (モル%)		
合成例1	A-1	M-1	60.0	57.5	M-4	20.0	20.5	M-6	20.0	22.0	1.40	70
合成例2	A-2	M-2	60.0	57.3	M-4	10.0	10.2	M-6	30.0	32.5	1.36	67
合成例3	A-3	M-3	60.0	50.3	M-4	20.0	24.5	M-6	20.0	25.2	1.33	66
合成例4	A-4	M-1	30.0	28.6	M-4	10.0	12.8	M-6	30.0	33.5	1.34	73
		M-3	30.0	25.1								
合成例5	A-5	M-1	30.0	28.0	M-4	20.0	22.1	M-6	20.0	22.9	1.36	72
		M-2	30.0	27.0								
合成例6	A-6	M-1	30.0	27.7	M-4	10.0	22.2	M-6	30.0	23.1	1.37	73
		M-2	30.0	27.0								
合成例7	A-7	M-1	60.0	58.0	M-5	10.0	10.8	M-6	30.0	31.2	1.38	73
合成例8	a-1	M-1	60.0	58.5	—	—	—	M-6	40.0	41.5	1.42	73
合成例9	a-2	M-1	50.0	47.8	—	—	—	M-6	50.0	52.2	1.34	75
合成例10	a-3	M-3	45.0	38.1	M-4	30.0	32.2	M-6	25.0	29.7	1.34	60

[0156] <感放射線性樹脂組成物の調製>

感放射線性樹脂組成物の調製に用いた〔B〕酸発生剤、〔C〕酸拡散制御剤及び〔D〕溶媒について以下に示す。

[0157] <〔B〕酸発生剤>

(B-1) : トリフェニルスルホニウム 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-6-(1-アダマンタンカルボニロキシ)-ヘキサン-1-スルホネート

[0158] <〔C〕酸拡散抑制剤>

(C-1) : N-tert-ブトキシカルボニル-4-ヒドロキシピペリジン

[0159] <〔D〕溶媒>

(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

(D-2) : シクロヘキサノン

(D-3) : γ -ブチロラクトン

[0160] [実施例 1]

〔A〕重合体として、(A-1) 100 質量部、〔B〕酸発生剤として、(B-1) 12.6 質量部、〔C〕酸拡散制御剤として、(C-1) 1.3 質量部、並びに、〔D〕溶媒として、(D-1) 1,640 質量部、(D-2) 700 質量部及び(D-3) 30 質量部を混合した後、孔径 0.05 μ m のフィルターでろ過して実施例 1 の感放射線性樹脂組成物 (J-1) を得た。

[0161] [実施例 2～8 及び比較例 1～3]

実施例 1 において、表 2 に示す種類及び量の各成分を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 2～8 及び比較例 1～3 の感放射線性樹脂組成物 (J-2)～(J-8) 及び (CJ-1)～(CJ-3) を得た。

[0162] <評価>

上記得られた感放射線性樹脂組成物について、下記方法により、感度及び焦点深度を評価した。評価結果を表 2 に示す。

[0163] [感度]

12 インチのシリコンウェハ上に、商品名「ARC 66」(ブルワーサイエンス製)を、商品名「CLEAN TRACK ACT 12」(東京エレ

クトロン製)を使用してスピコートした後、205℃、60秒の条件でPBを行うことにより膜厚105nmの下層膜を形成した。次に、商品名「CLEAN TRACK ACT12」を使用して上記得られた感放射線性樹脂組成物をスピコートし、100℃、60秒の条件でPBを行った後、23℃で30秒間冷却することにより膜厚120nmのレジスト被膜を形成した。

[0164] 次に、形成したレジスト被膜に、ArF液浸露光装置(商品名「NSR-S610C」、Nikon製)を使用し、NA:1.20のCROSSPOLEの光学条件にて、X方向に75nmホール/170nmピッチ、Y方向に225nmホール/1350nmピッチのマスクサイズのマスクを介して露光した。その後商品名「CLEAN TRACK LITHIUS PRO-i」(東京エレクトロン製)のホットプレート上で、表2に記載の温度(℃)で60秒間、PEBを行った後、23℃で30秒間冷却し、現像カップのGPノズルにて、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液としてパドル現像(10秒間)し、超純水でリンスした。その後、2,000rpmで15秒間振り切りでスピンドライすることにより、レジストパターンが形成された評価用基板を得た。

[0165] 上記評価用基板を得た際に、ホールのX軸長が70nmであるレジストパターンを形成した露光量(mJ/cm^2)を最適露光量とした。そして、この最適露光量を感度とした。線幅およびスペースの距離の測定は、走査型電子顕微鏡(商品名「CG-4000」、日立ハイテクノロジーズ製)を用いた。

[0166] [焦点深度(DOF)]

上記ピッチサイズでの感度において、X方向に80nmホール/400nmピッチ、Y方向に160nmホール/1360nmピッチのマスクサイズのマスクを介してホール・アンド・ピッチパターンを解像した。このときのホールのX軸長が60nm以上となる焦点深度(DOF)を測定した。なお、パターン寸法の観測には上記走査型電子顕微鏡を用いた。各感放射線性樹

脂組成物について、測定された焦点深度が120 nm以上の場合は「A」、120 nm未満の場合は「B」と評価した。焦点深度の数値（nm）及び評価を表2に示す。

[0167]

[表2]

	感放射線 性樹脂 組成物	[A]成分		[B] 酸発生剤		[C]酸拡散 制御剤		[D]溶媒		PEB (°C)	感度 (mJ /cm ²)	焦点深度	
		種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量 部	種類	質量部			数値 (nm)	評価
実施例1	J-1	A-1	100	B-1	12.6	C-1	1.3	D-1/D-2/D-3	1,640/700/30	95	27	120	A
実施例2	J-2	A-2	100	B-1	12.6	C-1	1.3	D-1/D-2/D-3	1,640/700/30	95	27	120	A
実施例3	J-3	A-3	100	B-1	12.6	C-1	1.3	D-1/D-2/D-3	1,640/700/30	95	26	120	A
実施例4	J-4	A-4	100	B-1	12.6	C-1	1.3	D-1/D-2/D-3	1,640/700/30	95	27	180	A
実施例5	J-5	A-5	100	B-1	12.6	C-1	1.3	D-1/D-2/D-3	1,640/700/30	95	28	180	A
実施例6	J-6	A-6	100	B-1	12.6	C-1	1.3	D-1/D-2/D-3	1,640/700/30	95	29	120	A
実施例7	J-7	A-7	100	B-1	12.6	C-1	1.3	D-1/D-2/D-3	1,640/700/30	95	30	120	A
実施例8	J-8	A-1	50	B-1	12.6	C-1	1.3	D-1/D-2/D-3	1,640/700/30	95	27	150	A
		A-3	50										
比較例1	CJ-1	a-1	100	B-1	12.6	C-1	1.3	D-1/D-2/D-3	1,640/700/30	110	27	60	B
比較例2	CJ-2	a-2	100	B-1	12.6	C-1	1.3	D-1/D-2/D-3	1,640/700/30	95	27	60	B
比較例3	CJ-3	a-3	100	B-1	12.6	C-1	1.3	D-1/D-2/D-3	1,640/700/30	95	25	30	B

[0168] 表 2 の結果から明らかなように、本実施例の感放射線性樹脂組成物によれば、比較例の感放射線性樹脂組成物に比べて、焦点深度を大幅に広げることができる。

産業上の利用可能性

[0169] 本発明の感放射線性樹脂組成物は、今後益々レジストパターンの線幅の微細化が要求されるフォトリソグロフ材料として好適に用いることができる。

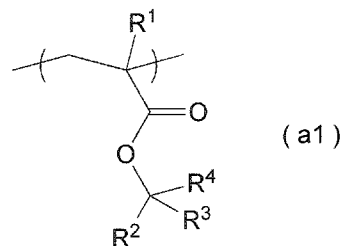
請求の範囲

[請求項1] [A] 下記式 (a 1) で表される構造単位 (I)、下記式 (a 2) で表される構造単位 (I I) 及びラクトン構造を含む構造単位 (I I I) を有する重合体、並びに

[B] 感放射線性酸発生剤
を含有し、

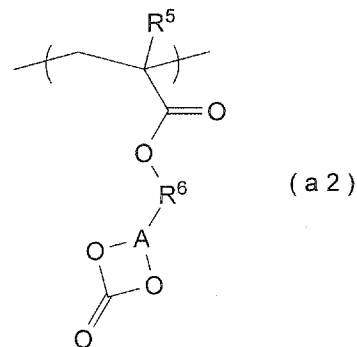
上記構造単位 (I) の含有割合が、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して 50 モル%以上である感放射線性樹脂組成物。

[化1]



(式 (a 1) 中、 R^1 は、水素原子又はメチル基である。 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基又は炭素数 4 ～ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基である。但し、 R^3 及び R^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。)

[化2]

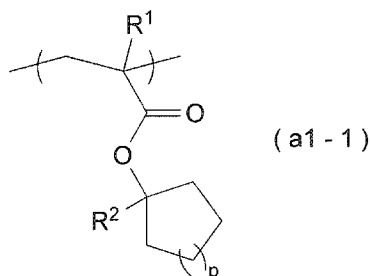


(式 (a 2) 中、 R^5 は、水素原子又はメチル基である。 R^6 は、単結合又は炭素数 1 ～ 10 の 2 価の炭化水素基である。A は、3 価の有

機基である。)

[請求項2] 上記構造単位 (I) が、下記式 (a 1 - 1) で表される構造単位 (I - 1) である請求項 1 に記載の感放射線性樹脂組成物。

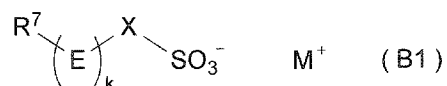
[化3]



(式 (a 1 - 1) 中、 R^1 及び R^2 は、上記式 (a 1) と同義である。
 p は、0 ~ 4 の整数である。)

[請求項3] [B] 酸発生剤が、下記式 (B 1) で表される化合物を含む請求項 1 に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化4]

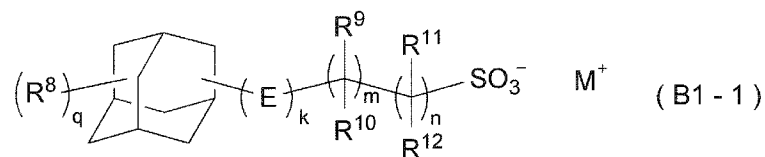


(式 (B 1) 中、 R^7 は、脂環式骨格を有する炭素数 10 以上の 1 価の炭化水素基である。但し、炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。E は、 $-O-$ 、 $-CO-O-*$ 又は $-O-CO-*$ である。 $*$ は、X に結合する部位を示す。 k は、0 又は 1 である。X は、炭素数 1 ~ 20 の 2 価の直鎖状又は分岐状のアルカンジイル基である。但し、アルカンジイル基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。 M^+ は、1 価のオニウムカチオンである。)

[請求項4] 上記式 (B 1) で表される化合物の R^7 が、アダマンタン骨格を有する炭化水素基である請求項 3 に記載の感放射線性樹脂組成物。

[請求項5] 上記式 (B 1) で表される化合物が、下記式 (B 1 - 1) で表される化合物である請求項 3 に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化5]

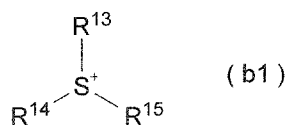


(式(B1-1)中、E、k及びM⁺は、上記式(B1)と同義である。R⁸は、炭素数1～8の1価の炭化水素基である。この炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。qは、0～4の整数である。但し、R⁸が複数ある場合、複数のR⁸は同一でも異なってもよい。R⁹及びR¹⁰は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～8の1価の炭化水素基である。この炭化水素基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。mは、0～10の整数である。但し、R⁹及びR¹⁰がそれぞれ複数ある場合、複数のR⁹及びR¹⁰はそれぞれ同一でも異なってもよい。R¹¹及びR¹²は、それぞれ独立して、フッ素原子又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基である。nは、1～4の整数である。R¹¹及びR¹²がそれぞれ複数ある場合、複数のR¹¹及びR¹²はそれぞれ同一でも異なってもよい。)

[請求項6]

上記式(B1)で表される化合物のM⁺が、下記式(b1)で表されるカチオン及び下記式(b2)で表されるカチオンからなる群より選ばれる少なくとも1種のカチオンである請求項3に記載の感放射線性樹脂組成物。

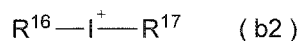
[化6]



(式(b1)中、R¹³、R¹⁴及びR¹⁵は、それぞれ独立して、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数6～18のアリール基である。但し、アルキル基及びアリール基の水素原子の

一部又は全部は置換されていてもよい。また、 R^{14} 及び R^{15} が互いに結合して、これらが結合している硫黄原子と共に環状構造を形成していてもよい。)

[化7]



(式 (b 2) 中、 R^{16} 及び R^{17} は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数 6 ~ 18 のアリール基である。但し、アルキル基及びアリール基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。また、 R^{16} 及び R^{17} が互いに結合して、これらが結合しているヨウ素原子と共に環状構造を形成していてもよい。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057920

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/039(2006.01)i, C08L33/06(2006.01)i, G03F7/004(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, C08L33/06, G03F7/004, H01L21/027

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-066503 A (JSR Corp.), 25 March 2010 (25.03.2010), paragraphs [0184] to [0198]; table 3, resin A-9, A-10; examples 9, 10 & WO 2010/029965 A1	1 2
A	JP 2009-188318 A (JSR Corp.), 20 August 2009 (20.08.2009), entire text (Family: none)	1, 2
A	JP 2009-223294 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 01 October 2009 (01.10.2009), entire text (Family: none)	1, 2

☒ 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
03 June, 2011 (03.06.11)

Date of mailing of the international search report
14 June, 2011 (14.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057920

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-022073 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 26 January 2001 (26.01.2001), entire text (Family: none)	1, 2
A	JP 2000-336121 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 05 December 2000 (05.12.2000), entire text & JP 2004-62175 A & JP 2004-124082 A & US 6312867 B1 & EP 1004568 A2 & DE 69929576 D & DE 69929576 T & TW 228504 B & KR 10-2000-0035130 A	1, 2
A	JP 07-224056 A (Agfa-Gevaert AG.), 22 August 1995 (22.08.1995), entire text & EP 667560 A1 & DE 4404372 A	1, 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057920

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1 and 2

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057920

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

The claims of this international application contain the following two groups of inventions.

- a. claim 1 and a part of claim 2 dependent on claim 1
- b. claim 3 and parts of claims 4-6 dependent on claim 3

The technical feature common to the above-described invention groups a and b is considered to be a radiation-sensitive resin composition which contains [A] a polymer that contains a repeating unit (I) represented by general formula (a1), a structural unit (II) represented by formula (a2) and a structural unit (III) containing a lactone structure, and [B] a radiation-sensitive acid generator, with the content ratio of the structural unit (I) relative to the total structural units constituting the polymer [A] being 50% by mole or more.

The international search, however, has revealed that the radiation-sensitive resin composition is not novel since it is disclosed in document JP 2010-066503 A.

Consequently, no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13 can be seen between the above-described invention groups.

The above-described invention groups a and b therefore do not satisfy the requirement of unity of invention.

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, C08L33/06(2006.01)i, G03F7/004(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, C08L33/06, G03F7/004, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2010-066503 A (JSR 株式会社) 2010.03.25, [0184]-[0198], [表 3], 樹脂 A-9, 樹脂 A-10, 実施例 9, 実施例 10 & WO 2010/029965 A1	1 2
A	JP 2009-188318 A (JSR 株式会社) 2009.08.20, 全文 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2009-223294 A (信越化学工業株式会社) 2009.10.01, 全文 (ファミリーなし)	1, 2

☒ 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

0 3 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

倉本 勝利

2 H

4 4 6 3

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-022073 A (三菱レイヨン株式会社) 2001.01.26, 全文 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2000-336121 A (信越化学工業株式会社) 2000.12.05, 全文 & JP 2004-62175 A & JP 2004-124082 A & US 6312867 B1 & EP 1004568 A2 & DE 69929576 D & DE 69929576 T & TW 228504 B & KR 10-2000-0035130 A	1, 2
A	JP 07-224056 A (アグフアーゲヴェルト・アクチエンゲゼルシャフ ト) 1995.08.22, 全文 & EP 667560 A1 & DE 4404372 A	1, 2

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

1, 2

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求の範囲には、次の２つの発明の区分が記載されている。

- a. 請求の範囲 1, 請求の範囲 1 を引用する請求の範囲 2
- b. 請求の範囲 3, 請求の範囲 3 を引用する請求の範囲 4 – 6

上記発明の区分 a および b に共通の事項は「[A] 下記一般式 (a 1) で表される繰り返し単位 (I)、下記式 (a 2) で表される構造単位 (II) 及びラクトン構造を含む構造単位 (III) を含有する重合体、並びに [B] 感放射線性酸発生剤を含有し、上記構造単位 (I) の含有割合が、[A] 重合体を構成する全構成単位に対して 5 0 モル%以上である感放射線性樹脂組成物」であるものと認められる。

しかしながら、調査の結果、この感放射線性樹脂組成物は、JP2010-066503A に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

したがって、上記発明の区分の間に P C T 規則 1 3 の意味における技術的な関連をみいだすことができない。

以上のとおりであるから、上記発明の区分 a および b は、発明の単一性の要件を満たしていない。