

(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10月28日(28.10.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/123101 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/057242
- (22) 国際出願日: 2010年4月23日(23.04.2010)
- (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 2009-106437 2009年4月24日(24.04.2009) JP
特願 2009-215636 2009年9月17日(17.09.2009) 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): 藤澤 友久
(FUJISAWA, Tomohisa) [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). 松田 恭彦(MATSUDA, Yasuhiko)
[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). 濱 ゆかり
(HAMA, Yukari) [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). 酒井 香織(SAKAI, Kaori) [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). 川上 峰規(KAWAKAMI,
Takanori) [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 J
S R株式会社内 Tokyo (JP). 榊原 宏和(SAKAK-

IBARA, 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). 松村 信司(MATSUMURA, Nobuji) [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). 中川 大樹(NAKA-
GAWA, Hiroki) [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20番18
号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).

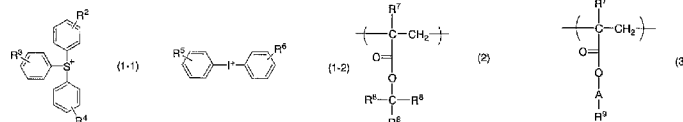
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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
(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, 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: A radiation-sensitive resin composition which is a material for resists having excellent resolution, etc., the compo-
sition comprising (A) a compound represented by general formula (1): X^+Z^- (X^+ is a cation represented by general formula (1-1) or
(1-2), and Z^- is an anion such as OH^-), (B) a resin comprising repeating units represented by general formula (2) and repeating
units represented by general formula (3), and (C) a radiation-sensitive acid generator. (In general formulae (1-1), (1-2), (2), and
(3), R^2 to R^7 each is a hydrogen atom or the like; R^8 is an alicyclic hydrocarbon group or the like; A is a single bond or the like;
and R^9 is a monovalent organic group.)

(57) 要約: 解像性能などに優れたレジストの材料であり、(A)一般式(1) X^+Z^- で表される化合物(X^+ は一
般式(1-1)、(1-2)で表されるカチオン、 Z^- は OH^- などのアニオン)、(B)一般式(2)で表される繰り返し
単位と一般式(3)で表される繰り返し単位を有する樹脂、及び(C)感放射線性酸発生剤を含有する感放射
線性樹脂組成物。(一般式(1-1)、(1-2)、(2)、(3)中、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^7$ は水素原子等、 R^8 は脂環式炭化水素
基等、Aは単結合等、 R^9 は1価の有機基である。)

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、I C等の半導体製造、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、その他のフォトリソグラフィ技術を使用する工程に用いられる感放射線性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、波長220nm以下の露光光源、例えば、ArFエキシマレーザーや電子線などを使用するフォトリソグラフィ技術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] 従来、I C等の半導体製造、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。そして、この化学増幅型の感放射線性樹脂組成物は、KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザーに代表される遠紫外光等の放射線が照射されることによって、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、現像液に対する溶解速度を変化させ、基板上にレジストパターンを形成する組成物である。

[0003] 近年、遠紫外光等の放射線の中でも、より微細なレジストパターンの形成を目的として、ArFエキシマレーザー（波長193nm）などの短波長の光源が用いられている。そして、ArFエキシマレーザーを用いる場合には、ArFエキシマレーザーに適した感放射線性樹脂組成物、即ち、ArFエキシマレーザーの波長領域に大きな吸収を示す芳香環を有する化合物を含有する感放射線性樹脂組成物が用いられている。このような感放射線性樹脂組成物としては、例えば、脂環式炭化水素骨格を有する樹脂を含有するものが知られている。また、前記脂環式炭化水素骨格を有する樹脂として、例えば、ラクトン骨格を有する繰り返し単位を含有するものが報告されている（例えば、特許文献1～4参照）。このような繰り返し単位を含有することによ

って、レジストとしての性能、具体的には、解像性能が飛躍的に向上することが報告されている。

[0004] 具体的には、特許文献1及び2には、メバロニックラクトン骨格や γ -ブチロラクトン骨格を有する繰り返し単位を含有する樹脂を用いた感放射線性樹脂組成物が記載されている。また、特許文献3及び4には、脂環式ラクトン骨格を有する繰り返し単位を含有する樹脂を用いた感放射線性樹脂組成物が記載されている。

[0005] しかし、リソグラフィプロセス（フォトリソグラフィ技術を使用する工程）においては、更に微細なレジストパターンの形成（例えば、線幅が45 nm程度の微細なレジストパターン）を可能にすることが要求されている。このような微細なレジストパターンの形成を達成するために、最近では、露光時に、レンズとレジスト膜との間に純水またはフッ素系不活性液体等の液状高屈折率媒体を介在させて放射線を照射する方法、即ち、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。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2001-109154号公報

特許文献2：特開2002-308866号公報

特許文献3：特開2002-371114号公報

特許文献4：特開2003-270787号公報

発明の概要

[0007] 液浸露光法を用いることによって、特許文献1～4に記載された組成物であってもレジストパターンの微細化は可能であるが、解像性能、低ラインウィデウスラフネス（Line Width Roughness、以下、「LWR」と記す場合がある）、パターン形成性、パターン倒れ耐性等の各性能を満たすことは非常に困難である。そのため、これら多様な要求性能を満たす材料（感放射線性樹脂組成物）の開発が求められている。

[0008] 本発明は、上述のような従来技術の課題を解決するためになされたもので

あり、解像性能に優れることに加え、LWRが小さく、パターン形成性及びパターン倒れ耐性に優れた、化学増幅型レジストの材料である感放射線性樹脂組成物を提供することを目的とする。

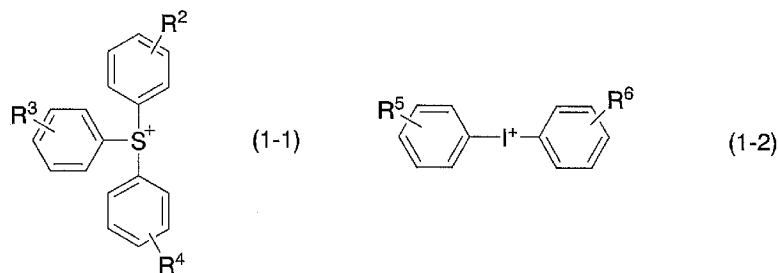
[0009] 本発明により、以下の感放射線性樹脂組成物が提供される。

[0010] [1] (A) 下記一般式(1)で表される化合物と、(B) 下記一般式(2)で表される繰り返し単位、及び、下記一般式(3)で表される繰り返し単位を有する樹脂と、(C) 感放射線性酸発生剤と、を含有する感放射線性樹脂組成物。



(但し、前記一般式(1)中、 X^+ は、下記一般式(1-1)または(1-2)で表されるカチオンである。 Z^- は、 OH^- 、一般式(1-3)： R^1-COO^- で表されるアニオン、または、一般式(1-4)： $R^1-SO_3^-$ で表されるアニオンである。但し、前記一般式(1-3)及び(1-4)中、 R^1 は、置換されていてもよいアルキル基、脂環式炭化水素基またはアリール基である。)

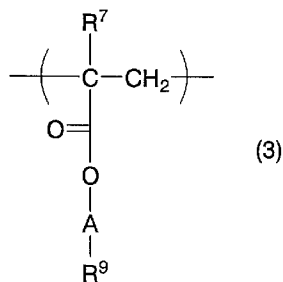
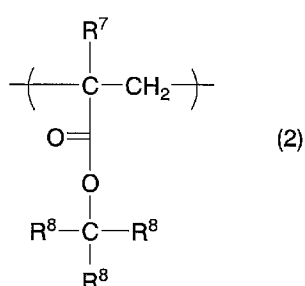
[0011] [化1]



(但し、前記一般式(1-1)中、 $R^2 \sim R^4$ は、相互に独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、またはハロゲン原子であり、前記一般式(1-2)中、 R^5 及び R^6 は、相互に独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、またはハロゲン原子である。)

[0012]

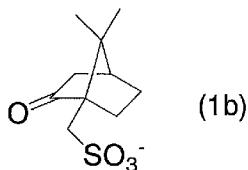
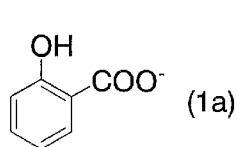
[化2]



(但し、前記一般式(2)及び(3)中、 R^7 は、相互に独立に、水素原子またはメチル基である。前記一般式(2)中、各 R^8 は、相互に独立に、炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体、または、炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であって、複数の R^8 の少なくとも一つが前記脂環式炭化水素基またはその誘導体であるか、或いは、いずれか2つの R^8 が相互に結合して、それぞれが結合す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またはその誘導体を形成し、残りの1つの R^8 が炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体である。前記一般式(3)中、Aは、単結合または炭素数1～4の2価の炭化水素基であり、 R^9 は、ラクトン環構造を有する1価の有機基である。)

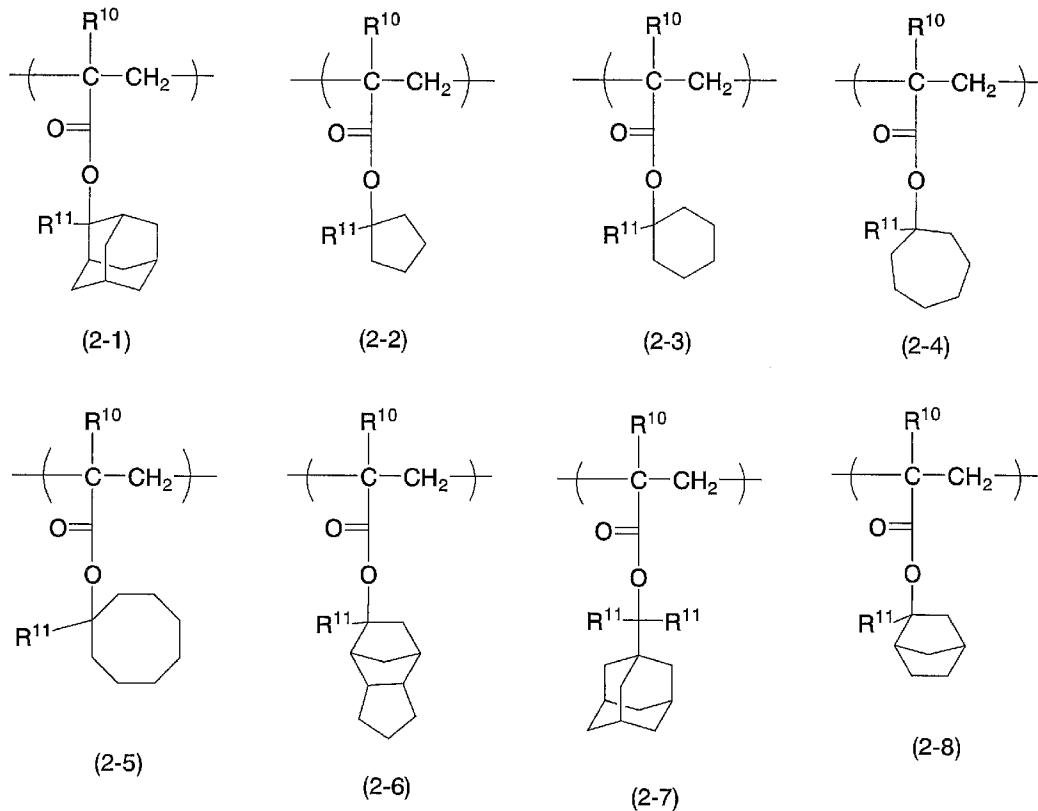
[0013] [2] 前記一般式(1)中の Z^- が、下記式(1a)で表されるアニオンまたは下記式(1b)で表されるアニオンである前記[1]に記載の感放射線性樹脂組成物。

[0014] [化3]



[0015] [3] 前記一般式(2)で表される繰り返し単位が、下記一般式(2-1)～(2-8)からなる群より選択される少なくとも一種の繰り返し単位である前記[1]または[2]に記載の感放射線性樹脂組成物。

[0016] [化4]

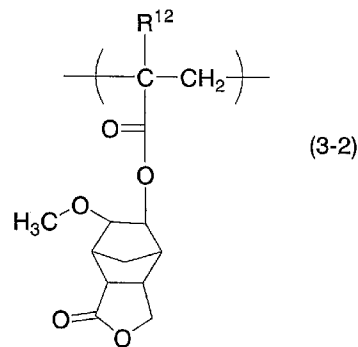
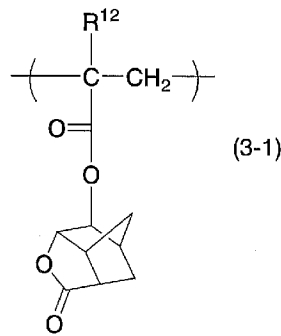


(但し、前記一般式(2-1)～(2-8)中、 R^{10} は、相互に独立に、水素原子またはメチル基である。 R^{11} は、相互に独立に、炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体である。)

[0017] [4] 前記一般式(3)で表される繰り返し単位が、下記一般式(3-1)で表される繰り返し単位及び下記一般式(3-2)で表される繰り返し単位の少なくとも一方である前記[1]～[3]のいずれかに記載の感放射線性樹脂組成物。

[0018]

[化5]



(但し、前記一般式(3-1)及び(3-2)中、 R^{12} は、相互に独立に、水素原子またはメチル基である。)

[0019] 本発明の感放射線性樹脂組成物は、解像性能に優れることに加え、LWRが小さく、パターン形成性及びパターン倒れ耐性に優れた化学増幅型レジストの材料であるという効果を奏するものである。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明を実施するための形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。即ち、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属することが理解されるべきである。

[0021] [1] 感放射線性樹脂組成物：

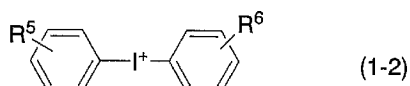
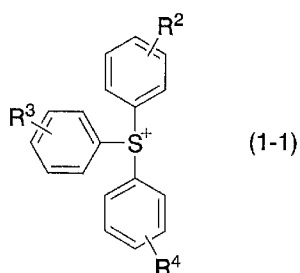
本発明の感放射線性樹脂組成物は、(A)下記一般式(1)で表される化合物(以下、「化合物(A)」と記す場合がある)と、(B)下記一般式(2)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(2)」と記す場合がある)、及び、下記一般式(3)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(3)」と記す場合がある)を有する樹脂(以下、「樹脂(B)」と記す場合がある)と、(C)感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(C)」と記す場合がある)と、を含有するものである。

[0022] $\text{X}^+ \text{Z}^- \cdots (1)$

(但し、前記一般式(1)中、 X^+ は、下記一般式(1-1)または(1-2

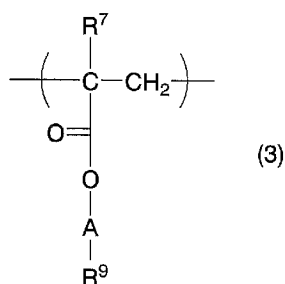
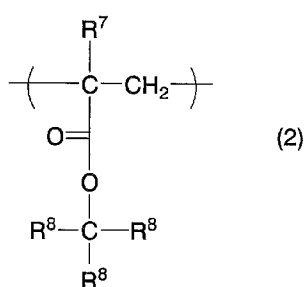
）で表されるカチオンである。Z⁻は、OH⁻、一般式（１－３）： $R^1-CO O^-$ で表されるアニオン、または、一般式（１－４）： $R^1-SO_3^-$ で表されるアニオンである。但し、前記一般式（１－３）及び（１－４）中、R¹は、置換されていてもよいアルキル基、脂環式炭化水素基またはアリール基である。）

[0023] [化6]



（但し、前記一般式（１－１）中、R²～R⁴は、相互に独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、またはハロゲン原子であり、前記一般式（１－２）中、R⁵及びR⁶は、相互に独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、またはハロゲン原子である。）

[0024] [化7]



（但し、前記一般式（２）及び（３）中、R⁷は、相互に独立に、水素原子またはメチル基である。前記一般式（２）中、各R⁸は、相互に独立に、炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体、または、炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であって、複数のR⁸の少なくとも一つが前記脂環式炭化水素基またはその誘導体であるか、或いは、いずれか２つのR⁸が相互に結合して、それぞれが結合す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またはその誘導体を形成し、残りの1つのR⁸が炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体である。前記一般式(3)中、Aは、単結合または炭素数1～4の2価の炭化水素基であり、R⁹は、ラクトン環構造を有する1価の有機基である。)

[0025] このような感放射線性樹脂組成物であると、解像性能に優れることに加え、LWRが小さく、パターン形成性及びパターン倒れ耐性に優れた化学増幅型のレジスト(レジスト膜)を形成することができる。

[0026] また、本発明の感放射線性樹脂組成物は、ArFエキシマレーザーを光源とするリソグラフィ工程に用いることができ、線幅90nm以下の微細なパターンを形成することができる化学増幅型レジストの材料として用いることができる。更に、本発明の感放射線性樹脂組成物は、液浸露光工程に用いることもでき、液浸露光工程に用いた場合であっても、優れた諸性能(解像性能、LWR、パターン形成性、及びパターン倒れ耐性)を有する化学増幅型レジストを形成することができる。

[0027] [1-1] 化合物(A) :

化合物(A)は、露光により分解して酸拡散制御性を失う酸拡散制御剤(特に光崩壊性塩基)として用いられるものである。この化合物(A)を含有することによって、即ち、酸拡散制御剤として用いられる化合物のうち特定の化合物である上記化合物(A)を含有することによって、本発明の感放射線性樹脂組成物により形成されたレジスト膜は、露光部では酸が拡散し、未露光部では酸の拡散が制御されることにより露光部と未露光部のコントラストが優れる(即ち、露光部と未露光部の境界部分が明確になる)ため、本発明の前記効果のうち、良好なLWR、パターン形成性、パターン倒れ耐性が達成される。

[0028] [1-1-1] X⁺ :

一般式(1)中のX⁺は、上述したように一般式(1-1)または(1-2)で表されるカチオンである。そして、一般式(1-1)中のR²～R⁴は、

相互に独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、またはハロゲン原子であり、これらの中でも、化合物（A）の、現像液に対する溶解性を低下させる効果がある（即ち、得られる化合物（A）は、現像液に対する溶解性が低下しているものになる）ため、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子であることが好ましい。また、一般式（1-2）中の R^5 及び R^6 は、相互に独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、またはハロゲン原子であり、これらの中でも、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子であることが好ましい。

[0029] [1-1-2] Z^- :

一般式（1）中の Z^- は、 OH^- 、一般式（1-3）： R^1-COO^- で表されるアニオン、または、一般式（1-4）： $R^1-SO_3^-$ で表されるアニオンである。但し、一般式（1-3）及び（1-4）中の R^1 は、置換されていてもよいアルキル基、脂環式炭化水素基またはアリール基であり、これらの中でも、化合物（A）の、現像液に対する溶解性を低下させる効果があるため、脂環式炭化水素基またはアリール基であることが好ましい。

[0030] 置換されていてもよいアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1~4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2~5のシアノアルキル基等の置換基を一種以上有する基などを挙げることができる。これらの中でも、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基が好ましい。

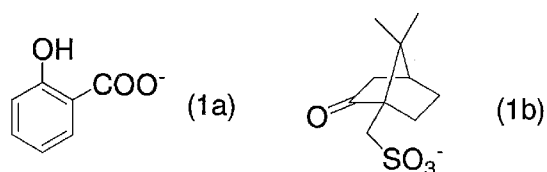
[0031] 置換されていてもよい脂環式炭化水素基としては、例えば、ヒドロキシシクロペンタン、ヒドロキシシクロヘキサン、シクロヘキサノン等のシクロア

ルカン骨格； 1, 7, 7-トリメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-オン（カンファー）等の有橋脂環骨格等の脂環式炭化水素由来の 1 価の基などを挙げることができる。これらの中でも、1, 7, 7-トリメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-オン由来の基が好ましい。

[0032] 置換されていてもよいアリール基としては、例えば、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルシクロヘキシル基などを挙げることができ、これらの化合物を、ヒドロキシル基、シアノ基などで置換したものなどを挙げることができる。これらの中でも、フェニル基、ベンジル基、フェニルシクロヘキシル基が好ましい。

[0033] なお、一般式 (1) 中の Z⁻は、下記式 (1 a) で表されるアニオン（即ち、R¹がフェニル基である、一般式 (1-3) で表されるアニオン）または下記式 (1 b) で表されるアニオン（即ち、R¹が 1, 7, 7-トリメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-オン由来の基である、一般式 (1-4) で表されるアニオン）であることが好ましい。

[0034] [化8]



[0035] 化合物 (A) は、一般式 (1) で表されるものであり、具体的には、前記条件を満たすスルホニウム塩化合物またはヨードニウム塩化合物である。

[0036] 前記スルホニウム塩化合物としては、例えば、トリフェニルスルホニウムヒドロオキシド、トリフェニルスルホニウムアセテート、トリフェニルスルホニウムサリチレート、ジフェニルー 4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヒドロオキシド、ジフェニルー 4-ヒドロキシフェニルスルホニウムアセテート、ジフェニルー 4-ヒドロキシフェニルスルホニウムサリチレート、トリフェニルスルホニウム 10-カンファースルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム 10-カンファースルホネート

等を挙げることができる。なお、これらのスルホニウム塩化合物は、一種単独でまたは二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0037] また、前記ヨードニウム塩化合物としては、例えば、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムヒドロオキシサイド、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムアセテート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムヒドロオキシサイド、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムアセテート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムサリチレート、４－ｔ－ブチルフェニル－４－ヒドロキシフェニルヨードニウムヒドロオキシサイド、４－ｔ－ブチルフェニル－４－ヒドロキシフェニルヨードニウムアセテート、４－ｔ－ブチルフェニル－４－ヒドロキシフェニルヨードニウムサリチレート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム１０－カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム１０－カンファースルホネート等を挙げることができる。なお、これらのヨードニウム塩化合物は、一種単独でまたは二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0038] 化合物（Ａ）の配合量は、樹脂（Ｂ）１００質量部に対して、０．５～８．０質量部であることが好ましく、１．０～５．０質量部であることが更に好ましい。前記配合量が、０．５質量部未満であると、酸の拡散を制御できずに、未露光部に酸が拡散するおそれがある。一方、８．０質量部超であると、得られるレジストパターンにスカム（溶け残り）や裾引きが生じたり、レジストパターンがテーパー形状となる（即ち、例えばライン・アンド・スペースパターンを形成した際におけるラインの断面形状（レジスト膜の厚さ方向に平行な断面形状）がテーパー形状となる）おそれがある。

[0039] [１－２] 樹脂（Ｂ）：

樹脂（Ｂ）は、前記一般式（２）で表される繰り返し単位、及び、前記一般式（３）で表される繰り返し単位を有するものである。即ち、この樹脂（Ｂ）は、酸解離性基を含み、この酸解離性基の解離によりアルカリ可溶性となるものである。

[0040] [１－２－１] 繰り返し単位（２）：

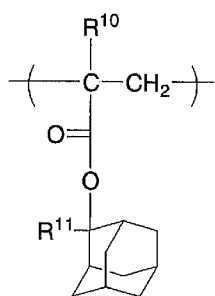
一般式(2)中の R^7 は、相互に独立に、水素原子またはメチル基であり、これらの中でも、メチル基が好ましい。また、一般式(2)中、 R^8 の炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基は、炭素数5～15であることが好ましく、炭素数6～10であることが更に好ましい。このような1価の脂環式炭化水素基としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の脂環式炭化水素に由来する基を挙げることができる。これらの中でも、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン、シクロペンタン、シクロヘキサンに由来する基、これらの基をアルキル基で置換したものが好ましい。また、炭素数1～4の直鎖状また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*-ブチル基等を挙げることができる。これらの中でも、メチル基、エチル基が好ましい。

[0041] また、「いずれか2つの R^8 が相互に結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに形成した炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基」は、炭素数5～15であることが好ましく、炭素数6～10であることが更に好ましい。このような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、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脂環式炭化水素に由来する基を、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、分岐状、若しくは環状のアルキル基の一種以上で置換した基等を挙げることができる。これらの中でも、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、シクロペンタン、シクロヘキサンに由来する基、これらの基をアルキル基で置換したものが好ましい。また、残りの R^8 のうち炭素数1～4の直鎖状また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*-

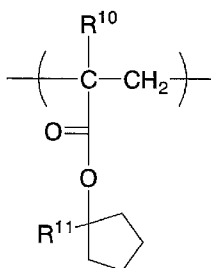
プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等を挙げることができる。これらの中でも、メチル基、エチル基が好ましく、残りのR⁸のうち炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基は、炭素数4~10であることが好ましく、炭素数5~8であることが更に好ましい。このような1価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などを挙げることができる。

[0042] 繰り返し単位(2)は、下記一般式(2-1)~(2-8)からなる群より選択される少なくとも一種の繰り返し単位であることが好ましい。

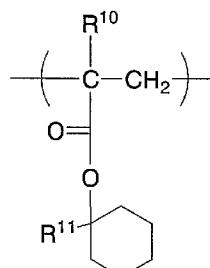
[0043] [化9]



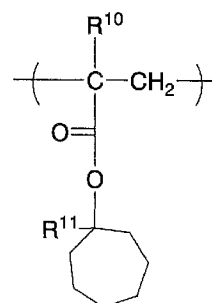
(2-1)



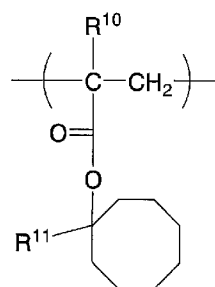
(2-2)



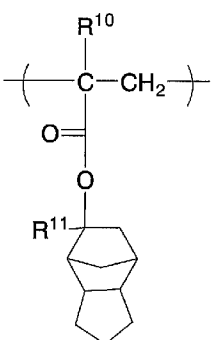
(2-3)



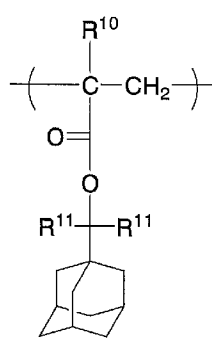
(2-4)



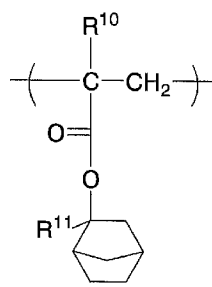
(2-5)



(2-6)



(2-7)



(2-8)

(但し、前記一般式(2-1)~(2-8)中、R¹⁰は、相互に独立に、水素原子またはメチル基である。R¹¹は、相互に独立に、炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基または炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体である。)

[0044] 一般式 (2-1) ~ (2-8) 中の R^{10} は、相互に独立に、水素原子またはメチル基であり、これらの中でも、メチル基が好ましい。

[0045] R^{11} の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状または分岐状のアルキル基及び炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基は、それぞれ、上述した R^8 の炭素数 1 ~ 4 の直鎖状または分岐状のアルキル基及び炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基と同様のものが好ましい。

[0046] 繰り返し単位 (2) の含有割合は、樹脂 (B) 中の全繰り返し単位に対して、20 ~ 80 モル%であることが好ましく、30 ~ 70 モル%であることが更に好ましく、40 ~ 60 モル%であることが特に好ましい。前記含有割合が 20 モル%未満であると、解像不良が起こるおそれがある。一方、80 モル%超であると、レジストパターンが形成できなくなるおそれがある。

[0047] [1-2-2] 繰り返し単位 (3) :

一般式 (3) 中の A は、単結合または炭素数 1 ~ 4 の 2 価の炭化水素基であり、炭素数 1 ~ 4 の 2 価の炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基が好ましい。 R^9 は、ラクトン環構造を有する 1 価の有機基であり、ラクトン環構造を有し、炭素数 4 ~ 15 の 1 価の有機基であることが好ましく、ラクトン環構造を有し、炭素数 4 ~ 12 の 1 価の有機基であることが更に好ましい。

[0048] 前記 1 価の有機基としては、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-2-イルエステル基、(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-2-イルエステル基、(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-2-イルエステル基、(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-2-イルエステル基、(メタ) アクリル酸-6-オキソ-7-オキサビシクロ [3. 2. 1] オクター-2-イルエステル基、(メタ) アクリル酸-4-メトキシカルボニル-6-オキソ-7-オキサビシクロ [3. 2. 1] オクター-2

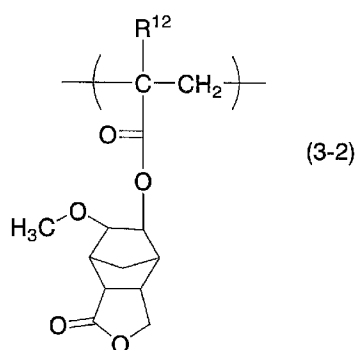
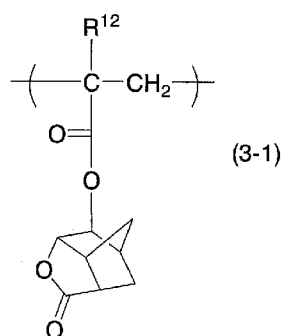
ーイルエステル基、(メタ)アクリル酸-7-オキソ-8-オキサ-ビシクロ[3.3.1]オクター-2-イルエステル基、(メタ)アクリル酸-4-メトキシカルボニル-7-オキソ-8-オキサ-ビシクロ[3.3.1]オクター-2-イルエステル基、

[0049] (メタ)アクリル酸-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イルエステル基、(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-イルエステル基、(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-イルエステル基、(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-イルエステル基、(メタ)アクリル酸-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル基、(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-イルエステル基、(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-イルエステル基、(メタ)アクリル酸-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル基、(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-イルエステル基、(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-イルエステル基、(メタ)アクリル酸-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル基、(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基、(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基、(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基などを挙げることができる。

[0050] 一般式(3)で表される繰り返し単位は、下記一般式(3-1)で表される繰り返し単位及び下記一般式(3-2)で表される繰り返し単位の少なくとも一方であることが好ましい。

[0051]

[化10]



(但し、前記一般式(3-1)及び(3-2)中、 R^{12} は、相互に独立に、水素原子またはメチル基である。)

[0052] 繰返し単位(3)の含有割合は、樹脂(B)中の全繰返し単位に対して、20～80モル%であることが好ましく、40～60モル%であることが更に好ましい。前記含有割合が20モル%未満であると、樹脂(B)の基板密着性が低下するおそれがある。一方、80モル%超であると、解像度が劣化(低下)するおそれがある。

[0053] [1-2-3] その他の繰返し単位：

樹脂(B)は、繰返し単位(2)及び繰返し単位(3)以外に、その他の繰返し単位を更に含有することができる。その他の繰返し単位としては、例えば、酸性基を有する繰返し単位などを挙げることができる。

[0054] ここで、酸性基を有する繰返し単位の酸性基とは、アルカリ水溶液と親和性を持つ極性官能基を意味し、例えば、ヒドロキシエチル基、2-メチル-2-ヒドロキシエチル基、フェノール性水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基等を挙げることができる。これらの中でも、アルカリ水溶液に対する溶解性を向上させる効果が高いという理由から、フェノール性水酸基、カルボキシ基が好ましい。

[0055] 樹脂(B)は、例えば、単量体成分を、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。

- [0056] 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、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、ブromoヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の飽和カルボン酸エステル類； γ -ブチロラクトン等のアルキルラクトン類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類；2-ブタノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン等のアルキルケトン類；シクロヘキサノン等のシクロアルキルケトン類；2-プロパノール、1-ブタノール、4-メチル-2-ペンタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類等を挙げることができる。これらの溶媒は、一種単独でまたは二種以上を組み合わせる用いることができる。
- [0057] 重合における反応温度は、40～120℃であることが好ましく、50～100℃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。
- [0058] 樹脂（B）は、ハロゲン、金属等の不純物が少なく、残留単量体やオリゴマー成分が既定値以下、例えば、液体クロマトグラフィ（HPLC）で分析した含有量が0.1質量%以下であることが好ましい。不純物などを少なくすることにより、レジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状（パターン形成性）等を更に改善できることに加えて、液中異物や感度等の経時変化が少ないレジストを形成することができる。
- [0059] 樹脂（B）の精製法としては、例えば、以下の方法などを挙げることができる。まず、上述した金属等の不純物を除去するための方法としては、ゼータ電位フィルターを用いて樹脂溶液中の金属を吸着させる方法がある。また、しゅう酸やスルホン酸等の酸性水溶液で樹脂溶液を洗浄することにより金

属をキレート状態にして除去する方法がある。

[0060] 上述した残留単量体やオリゴマー成分を規定値以下に除去するための方法としては、水洗や適切な溶剤を組み合わせることにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法、ろ別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法などがある。なお、これらの方法を組み合わせることもできる。また、前記再沈澱法に用いられる貧溶媒は、精製する樹脂の物性等により適宜選定することができる。

[0061] 樹脂（B）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によるポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「 M_w 」と記す場合がある）は、1,000～300,000であることが好ましく、2,000～100,000であることが更に好ましく、3,000～50,000であることが特に好ましい。樹脂（B）の M_w が、1,000未満であると、レジストとしての耐熱性が低下するおそれがある。一方、300,000超であると、レジストとしての現像性が低下するおそれがある。

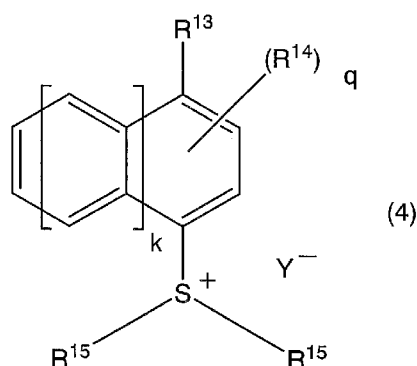
[0062] また、樹脂（B）の M_w とゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によるポリスチレン換算数平均分子量（以下、「 M_n 」と記す場合がある）との比（ M_w/M_n ）は、1～5であることが好ましく、1～3であることが更に好ましい。なお、樹脂（B）は、一種単独でまたは二種以上を使用することができる。

[0063] [1-3] (C) 感放射線性酸発生剤：

本発明に用いられる（C）感放射線性酸発生剤（酸発生剤（C））は、放射線の露光により分解して酸を発生する作用を有するものである。この酸発生剤（C）を含有すると、露光により酸が発生し、酸解離性基が解離してレジストの露光部がアルカリ可溶性となり、レジストパターンを形成することができる。

[0064] 酸発生剤（C）としては、前記作用を有するものである限り特に制限はないが、下記一般式（4）で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

[0065] [化11]



[0066] 但し、前記一般式（4）において、 R^{13} は、水素原子、フッ素原子、水酸基、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、または炭素数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である。また、 R^{14} は、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、アルコキシル基、または炭素数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である。

[0067] また、各 R^{15} 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、または置換されていてもよいナフチル基であるか、或いは2つの R^{15} が互いに結合して炭素数2～10の2価の基を形成したものであってもよい。なお、形成される2価の基は置換されていてもよい。 k は0～2の整数であり、 Y^- は、一般式： $R^{16}C_nF_{2n}SO_3^-$ （前記一般式中、 R^{16} は、フッ素原子または置換されていてもよい炭素数1～12の炭化水素基であり、 n は1～10の整数である）で表されるアニオンである。また、 q は0～10の整数である。

[0068] 一般式（4）において、「2つの R^{15} が互いに結合して形成される炭素数2～10の2価の基」は、前記一般式（4）中の硫黄原子とともに5員環または6員環を形成する基であることが好ましく、5員環（即ち、テトラヒド

ロチオフェン環)を形成する基が更に好ましい。

[0069] また、前記2価の基の置換基としては、例えば、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を挙げることができる。なお、前記一般式(4)における R^{15} 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^{15} が互いに結合して硫黄原子とともにテトラヒドロチオフェン環構造を形成する2価の基が好ましい。

[0070] 一般式(4)におけるカチオン部位としては、例えば、トリフェニルスルホニウムカチオン、トリー1-ナフチルスルホニウムカチオン、トリーtert-ブチルフェニルスルホニウムカチオン、4-フルオロフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、ジ-4-フルオロフェニルフェニルスルホニウムカチオン、トリー4-フルオロフェニルスルホニウムカチオン、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムカチオン、4-シクロヘキサンスルホニルジフェニルスルホニウムカチオン、1-ナフチルジメチルスルホニウムカチオン、1-ナフチルジエチルスルホニウムカチオン、1-(4-ヒドロキシナフチル)ジメチルスルホニウムカチオン、1-(4-メチルナフチル)ジメチルスルホニウムカチオン、1-(4-メチルナフチル)ジエチルスルホニウムカチオン、1-(4-シアノナフチル)ジメチルスルホニウムカチオン、1-(4-シアノナフチル)ジエチルスルホニウムカチオン、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カチオン、1-(4-メトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムカチオン、1-(4-エトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムカチオン、1-(4-n-プロポキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムカチオン、1-(4-n-ブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムカチオン、2-(7-メトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムカチオン、2-(7-エトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムカチオン、

オン、2-(7-n-プロポキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムカチオン、2-(7-n-ブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムカチオン等を挙げることができる。

[0071] 一般式(4)中の Y^- で表されるアニオン(一般式: $R^{16}C_nF_{2n}SO_3^-$)中の「 $C_nF_{2n}^-$ 」基は、炭素数 n 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、直鎖状であっても分岐状であってもよい。なお、 n は1、2、4、または8であることが好ましい。 R^{16} で表される置換されていてもよい炭素数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。

[0072] 一般式(4)におけるアニオン部位としては、例えば、トリフルオロメタンスルホネートアニオン、ノナフルオロー n -ブタンスルホネートアニオン、パーフルオロー n -オクタンスルホネートアニオン、2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネートアニオン、2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1-ジフルオロエタンスルホネートアニオン等を挙げることができる。なお、一般式(4)で表される構造を有する化合物は、一種単独でまたは二種以上を用いることができる。

[0073] 本発明の感放射線性樹脂組成物は、酸発生剤(C)として前記一般式(4)で表される構造を有する化合物以外に、その他の酸発生剤を用いることもできる。その他の酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物(化合物(A)を除く)、ハロゲン含有化合物(化合物(A)を除く)、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。

[0074] その他の酸発生剤としては、例えば、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4- t -ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(

4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオローn-オクタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム2-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

[0075] 2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、ノナフルオローn-ブタンスルホニルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、パーフルオローn-オクタンスルホニルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、2-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルビスクロ[2. 2. 1]ヘプター5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ノナフルオローn-ブタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(パーフルオローn-オクタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプター2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。これらのその他の酸発生剤は、一種単独でまたは二種以上を用いることができる。

[0076] なお、酸発生剤(C)としては、前記一般式(4)で表される構造を有する化合物とその他の酸発生剤を併用することも好ましい。その他の酸発生剤を併用する場合、その他の酸発生剤の使用割合は、前記一般式(4)で表される構造を有する化合物とその他の酸発生剤の合計量に対して、80質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることが更に好ましい。

[0077] 酸発生剤(C)の配合量は、レジストとしての感度及び現像性を確保する

ことができるという観点から、樹脂（Ｂ）１００質量部に対して、０．１～３０質量部であることが好ましく、０．１～２０質量部であることが更に好ましい。前記配合量が、０．１質量部未満であると、感度及び現像性が低下するおそれがある。一方、３０質量部超であると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなるおそれがある。

[0078] [１－４] その他の成分：

本発明の感放射線性樹脂組成物は、上述した化合物（Ａ）、樹脂（Ｂ）、及び酸発生剤（Ｃ）以外に、その他の成分を更に含有することができる。

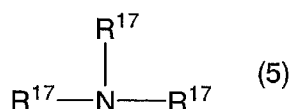
[0079] その他の成分としては、例えば、含窒素有機化合物、酸解離性基を有する脂環族添加剤（樹脂（Ｂ）を除く）、酸解離性基を有しない脂環族添加剤、界面活性剤、増感剤、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

[0080] 含窒素有機化合物は、露光により酸発生剤から生じる酸のレジスト中における拡散現象を制御し、露光部以外の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。このような含窒素有機化合物を配合することにより、レジスト剤の貯蔵安定性が向上し、レジスト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を得ることができる。

[0081] 含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式（５）で表される化合物（以下、「含窒素化合物（Ⅰ）」と記す場合がある）、同一分子内に２つの窒素原子を有する化合物（以下、「含窒素化合物（ⅠⅠ）」と記す場合がある）、同一分子内に３つ以上の窒素原子を有するポリアミノ化合物及びその重合体（以下、まとめて「含窒素化合物（ⅠⅠⅠ）」と記す場合がある）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

[0082]

[化12]



(但し、一般式(5)中、各R¹⁷は、相互に独立に、水素原子、置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基である。)

[0083] 含窒素化合物(I)としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ(シクロ)アルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ(シクロ)アルキルアミン類；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、トリー-n-ノニルアミン、トリー-n-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、メチルジシクロヘキシルアミン、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；2, 2', 2''-ニトロトリエタノール等の置換アルキルアミン；アニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン、2, 4, 6-トリーtert-ブチル-N-メチルアニリン、N-フェニルジエタノールアミン、2, 6-ジイソプロピルアニリン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

[0084] 含窒素化合物(II)としては、例えば、エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジ

アミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、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、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリジノン、2-キノキサリノール、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、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン等を挙げることができる。

[0085] 含窒素化合物(I I I)としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

[0086] アミド基含有化合物としては、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-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'

ージー t-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N'-
ーテトラ- t-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、

[0087] N, N'-ージー t-ブトキシカルボニル-1, 7-ジアミノヘプタン、N,
N'-ージー t-ブトキシカルボニル-1, 8-ジアミノオクタン、N, N'
'-ージー t-ブトキシカルボニル-1, 9-ジアミノノナン、N, N'-ージ
ー t-ブトキシカルボニル-1, 10-ジアミノデカン、N, N'-ージー t
-ブトキシカルボニル-1, 12-ジアミノドデカン、N, N'-ージー t-
ブトキシカルボニル-4, 4'-ー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、N- t-ブトキシカルボニルピロリジン等のN- t-ブト
キシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、N-メチルホル
ムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセ
トアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミ
ド、ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-アセチル-1-アダマンチル
アミン、イソシアヌル酸トリス（2-ヒドロキシエチル）等を挙げることが
できる。

[0088] ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチル
ウレア、1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、
1, 3-ジフェニルウレア、トリ- n-ブチルチオウレア等を挙げることが
できる。

[0089] 含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、4-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、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、
1-ベンジル-2-メチル-1H-イミダゾール等のイミダゾール類；ピリ
ジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-
エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メ
チル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、

キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン、2, 2' : 6', 2''-ターピ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ほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、ピペリジンエタノール、3-ピペリジノ-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-モルホリニル)エタノール、4-アセチルモルホリン、3-(N-モルホリノ)-1, 2-プロパンジオール、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビスクロ[2. 2. 2]オクタン等を挙げることができる。

[0090] 含窒素有機化合物の配合量は、樹脂(B) 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。前記配合量が、15質量部超であると、レジストとしての感度及び露光部の現像性が低下するおそれがある。なお、含窒素有機化合物の配合量は、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。

[0091] 次に、酸解離性基を有する脂環族添加剤または酸解離性基を有しない脂環族添加剤は、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。

[0092] 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-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；

[0093] 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；アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸ジ n-ブチル、アジピン酸ジ t-ブチル等のアルキルカルボン酸エステル類等を挙げることができる。なお、前記脂環族添加剤は、一種単独でまたは二種以上を用いることができる。

[0094] 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。前記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ほか、以下全て商品名で、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）等を挙げることができる。なお、前記界面活性剤は、一種単独でまたは二種以上を用いることができる。界面活性剤の配合量は、樹脂（B）100質量部に対して、2質量部以下であることが好ましい。

[0095] 増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを光酸発生剤

に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示し、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ものである。増感剤としては、例えば、カルバゾール類、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類、フェノール類等を挙げることができる。なお、前記増感剤は、一種単独でまたは二種以上を用いることができる。増感剤の配合量は、樹脂（B）100質量部に対して、50質量部以下であることが好ましい。

[0096] [2] 感放射線性樹脂組成物の製造方法：

本発明の感放射線性樹脂組成物は、例えば、化合物（A）、樹脂（B）、酸発生剤（C）及びその他の成分を、全固形分濃度が3～50質量%（好ましくは5～25質量%）となるように溶剤に溶解した後、孔径200nm程度のフィルターでろ過することにより得ることができる。

[0097] 前記溶剤としては、例えば、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状若しくは分岐状のケトン類；シクロペンタノン、シクロヘキサノ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ほか、

[0098] 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、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、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、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、酢酸n-ブチル、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、 γ -ブチロラクトン等を挙げることができる。なお、前記溶剤は、一種単独でま

たは二種以上を用いることができる。

- [0099] これらの中でも、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メチルエーテル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチルから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。但し、シクロヘキサノンは、溶解性が良好であるという観点からは有効な溶剤であるが、毒性を有する点においてできるだけ使用を避けることが好ましい。

実施例

- [0100] 以下、本発明を実施例及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及び比較例に限定されるものではない。なお、実施例の記載における「部」及び「%」は、特記しない限り質量基準である。

- [0101] [重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n)] :

東ソー社製の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。

- [0102] [^{13}C -NMR分析] :

各重合体の ^{13}C -NMR分析は、日本電子社製の「JNM-EX270」を用い、測定した。

- [0103] [感度] :

まず、12インチのシリコンウェハ上に、下層 (商品名「ARC66」、ブルワーサイエンス社製) を、商品名「CLEAN TRACK ACT12」 (東京エレクトロン社製) を使用してスピンコートした後、205°Cで60秒の条件でPBを行うことにより膜厚105nmの塗膜を形成した。次に、商品名「CLEAN TRACK ACT12」を使用して感放射線性樹脂組成物をスピンコートし、110°Cで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100nmの塗布膜を形成した。

[0104] 次に、形成した塗布膜に、ArF液浸露光装置（商品名「NSR-S610C」、ニコン社製）を使用し、NA:1.30の光学条件にて、48nmライン/2×48nm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（東京エレクトロン社製）」のホットプレート上で表1に示すPEB条件にて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、2000rpm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。

[0105] 前記評価用基板を得た際に、ラインの線幅が48nmであり、隣り合うライン間の距離（スペース）が48nm（ライン・アンド・スペースが1対1）であるレジストパターンを形成した露光量（mJ/cm²）を最適露光量とした。そして、この最適露光量を感度（解像性能）として評価した（表2中、「感度」と示す）。線幅及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社製）を用いた。

[0106] [LWR（ラインラフネス特性）]：

前記感度の評価の最適露光量にて解像した48nmのライン・アンド・スペースパターンを、走査型電子顕微鏡（商品名「CG-4000」、日立ハイテクノロジーズ社製）を用い、パターン上部から観察した。そして、線幅（ラインの幅）を任意のポイントで測定し、その測定のばらつきを3σ（nm）で評価した。

[0107] [最小倒壊前寸法]：

前記感度の評価の最適露光量よりも段階的に大きな露光量で順次露光を行った。このとき、得られるパターンの線幅は次第に細くなるため、ある露光量に対応する線幅で最終的にレジストパターンの倒壊が観察される。そこで、レジストパターンの倒壊が確認されない最大の露光量に対応する線幅を最

小倒壊前寸法（nm）と定義してパターン倒れ耐性の指標とした。最小倒壊前寸法（nm）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社製）を用いた。なお、線幅が小さい程良好なレジスト膜である。

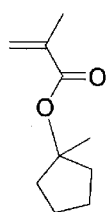
[0108] [パターンの断面形状] :

前記感度の評価で得たレジスト膜の48nm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走査型電子顕微鏡（商品名「S-4800」）で観察し、レジストパターンの中間での線幅 L_b と、膜の上部での線幅 L_a を測定した。測定した結果、 L_a/L_b で算出される値が、 $0.9 \leq L_a/L_b \leq 1.1$ の範囲内である場合を「良好」とし、範囲外である場合を「不良」とした。表2中、「パターン形状」と記す。

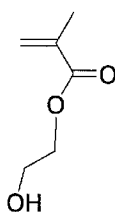
[0109] (合成例1)

まず、下記式（M-1）で表される化合物（化合物（M-1））45.2g（50mol%）、下記式（M-2）で表される化合物（化合物（M-2））7.00g（10mol%）及び下記式（M-3）で表される化合物（化合物（M-3））47.79g（40mol%）を、2-ブタノン200gに溶解して溶解液を得た後、この溶解液にアゾビスイソブチロニトリル4.41gを投入して単量体溶液を準備した。

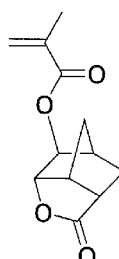
[0110] [化13]



(M-1)



(M-2)



(M-3)

[0111] 次に、2-ブタノン100gを投入した500mL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、事前に準備した前記単量体溶液を滴下漏斗を用いて前記三口フラスコ内に3

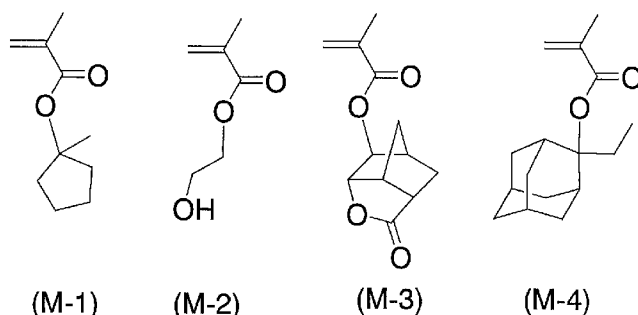
時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間行って重合溶液を得た。重合終了後、重合溶液を水冷して30℃以下に冷却し、2000gのヘキサンに投入して白色物質を析出させた。析出した白色物質をろ別し、ろ別された白色物質を400gのヘキサンによって2回洗浄した。その後、再度白色物質をろ別し、50℃で17時間乾燥して白色粉末（共重合体）を得た（89g、収率89%）。

[0112] この共重合体は、重量平均分子量（ M_w ）が6400、 M_w/M_n が1.47、 ^{13}C -NMR分析の結果、化合物（M-1）、化合物（M-2）及び化合物（M-3）に由来する各繰返し単位の含有率（mol%）が、これらの合計に対して、40.3、10.3、39.4であった。本合成例で得られた共重合体を樹脂（B-1）（樹脂（B））とする。

[0113] （合成例2）

まず、下記式（M-1）で表される化合物（化合物（M-1））34.675g（40mol%）、下記式（M-2）で表される化合物（化合物（M-2））6.700g（10mol%）及び下記式（M-3）で表される化合物（化合物（M-3））45.83g（40mol%）を、2-ブタノン200gに溶解して溶解溶液を得た。得られた溶解溶液にアゾビスイソブチロニトリル4.23gを投入して単量体溶液を得た。

[0114] [化14]



[0115] 次に、前記式（M-4）で表される化合物（化合物（M-4））12.80g（10mol%）及び2-ブタノン100gを投入した1000mLの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージ後、反応釜を攪拌しながら

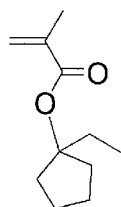
ら 80℃に加熱し、事前に準備した前記単量体溶液を滴下漏斗を用いて前記三口フラスコ内に3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間行って重合溶液を得た。重合終了後、重合溶液を水冷して30℃以下に冷却し、2000gのメタノールに投入して白色物質を析出させた。析出した白色物質をろ別し、ろ別された白色物質を800gのメタノールで洗浄した。その後、再度白色物質をろ別し、50℃で17時間乾燥して白色粉末（共重合体）を得た（66.0g、収率66%）。

[0116] この共重合体は、重量平均分子量（M_w）が6800、M_w/M_nが1.35、¹³C-NMR分析の結果、化合物（M-1）、化合物（M-2）、化合物（M-3）及び化合物（M-4）に由来する各繰り返し単位の含有率（mol%）が、これらの合計に対して、39.5、10.0、9.2、41.3であった。本合成例で得られた共重合体を樹脂（B-2）（樹脂（B））とする。

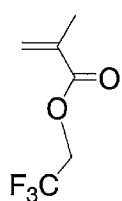
[0117] （合成例3）

まず、下記式で表わされる化合物（化合物（M-5））71.67g（70mol%）、下記式で表わされる化合物（化合物（M-6））28.33g（30mol%）を、2-ブタノン100gに溶解して溶解溶液を得た。得られた溶解溶液にジメチルー2,2'-アゾビスイソブチレート4.61gを投入して単量体溶液を準備した。

[0118] [化15]



(M-5)



(M-6)

[0119] 次に、2-ブタノン100gを投入した500mL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、事前に準備した前記単量体溶液を滴下漏斗を用いて前記三口フラスコ内に3

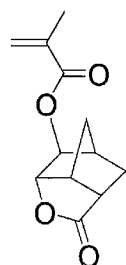
時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間行って重合溶液を得た。重合終了後、重合溶液を水冷して30℃以下に冷却し、1000gのメタノールに投入して白色物質を析出させた。析出された白色物質をろ別し、ろ別された白色物質を400gのメタノールで2回洗浄した。その後、再度白色物質をろ別し、50℃で17時間乾燥して白色粉末（共重合体）を得た（68.0g、収率68%）。

[0120] この共重合体は、分子量（M_w）が6000、M_w/M_nが1.35、¹³C-NMR分析の結果、化合物（M-5）、化合物（M-6）に由来する各繰り返し単位の含有率（mol%）が、これらの合計に対して、70.2、29.8であった。本合成例で得られた共重合体を樹脂添加剤（F-1）とする。

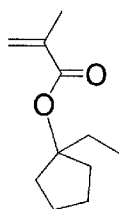
[0121] （合成例4）

まず、下記式（M-3）で表される化合物（化合物（M-3））50.4g（50mol%）、下記式（M-5）で表される化合物（化合物（M-5））12.4g（15mol%）及び下記式（M-7）で表される化合物（化合物（M-7））37.2g（35mol%）を、2-ブタノン200gに溶解して溶解溶液を得た。得られた溶解溶液にアゾビスイソブチロニトリル3.72gを投入して単量体溶液を得た。

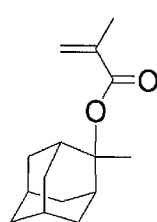
[0122] [化16]



(M-3)



(M-5)



(M-7)

[0123] 次に、2-ブタノン100gを投入した1000mLの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージ後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した前記単量体溶液を滴下漏斗を用いて前記三口フラスコ内に

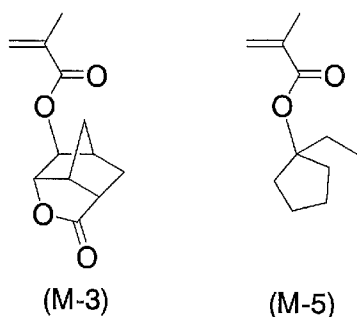
3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を6時間行なって重合溶液を得た。重合終了後、重合溶液を水冷して30℃以下に冷却し、2000gのメタノールに投入して白色物質を析出させた。析出した白色物質をろ別し、ろ別された白色物質を400gのメタノールで洗浄した。その後、再度白色物質をろ別し、50℃で17時間乾燥して白色粉末（共重合体）を得た（70.2g、収率70%）。

[0124] この共重合体は、重量平均分子量（ M_w ）が6400、 M_w/M_n が1.36、 ^{13}C -NMR分析の結果、化合物（M-3）、化合物（M-5）、化合物（M-7）に由来する各繰り返し単位の含有率（mol%）が、これらの合計に対して、それぞれ、51.0、14.8、34.2であった。本合成例で得られた共重合体を樹脂（B-3）（樹脂（B））とする。

[0125] （合成例5）

まず、下記式（M-3）で表される化合物（化合物（M-3））54.94g（50mol%）、下記式（M-5）で表される化合物（化合物（M-5））45.06g（50mol%）を、2-ブタノン200gに溶解して溶解溶液を得た。得られた溶解溶液にアゾビスイソブチロニトリル4.06gを投入して単量体溶液を得た。

[0126] [化17]



[0127] 次に、2-ブタノン100gを投入した1000mLの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージ後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した前記単量体溶液を滴下漏斗を用いて前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

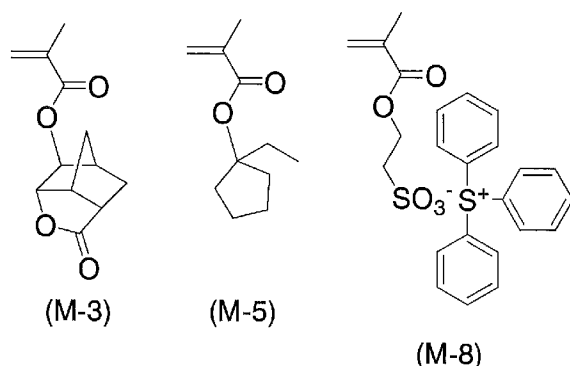
って重合溶液を得た。重合終了後、重合溶液を水冷して30℃以下に冷却し、2000gのメタノールに投入して白色物質を析出させた。析出した白色物質をろ別し、ろ別された白色物質を400gのメタノールで洗浄した。その後、再度白色物質をろ別し、50℃で17時間乾燥して白色粉末（共重合体）を得た（72.1g、収率72%）。

[0128] この共重合体は、重量平均分子量（ M_w ）が6600、 M_w/M_n が1.38、 ^{13}C -NMR分析の結果、化合物（M-3）、化合物（M-5）に由来する各繰り返し単位の含有率（mol%）が、これらの合計に対して、それぞれ、50.5、49.5であった。本合成例で得られた共重合体を樹脂（B-4）（樹脂（B））とする。

[0129] （合成例6）

まず、下記式（M-3）で表される化合物（化合物（M-3））53.0g（51mol%）、下記式（M-5）で表される化合物（化合物（M-5））39.2g（46mol%）、下記式（M-8）で表される化合物（化合物（M-8））7.81g（3mol%）、を、2-ブタノン300gに溶解して溶解溶液を得た。得られた溶解溶液にアゾビスイソブチロニトリル3.84gを投入して単量体溶液を得た。

[0130] [化18]



[0131] 次に、2-ブタノン100gを投入した1000mLの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージ後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した前記単量体溶液を滴下漏斗を用いて前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

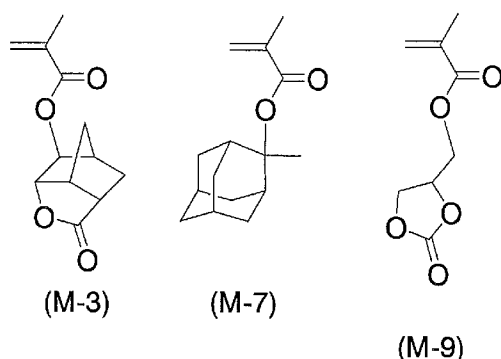
って重合溶液を得た。重合終了後、重合溶液を水冷して30℃以下に冷却し、2000gのメタノールに投入して白色物質を析出させた。析出した白色物質をろ別し、ろ別された白色物質を400gのメタノールで洗浄した。その後、再度白色物質をろ別し、50℃で17時間乾燥して白色粉末（共重合体）を得た（68.3g、収率68%）。

[0132] この共重合体は、重量平均分子量（ M_w ）が6100、 M_w/M_n が1.28、 ^{13}C -NMR分析の結果、化合物（M-3）、化合物（M-5）、化合物（M-8）に由来する各繰り返し単位の含有率（mol%）が、これらの合計に対して、それぞれ、50.2、45.8、3.0であった。本合成例で得られた共重合体を樹脂（B-5）（樹脂（B））とする。

[0133] （合成例7）

まず、下記式（M-3）で表される化合物（化合物（M-3）20.0g（20mol%）、下記式（M-7）で表される化合物（化合物（M-7））63.2g（60mol%）、下記式（M-9）で表される化合物（化合物（M-9））16.8g（20mol%）、を、2-ブタノン200gに溶解して溶解溶液を得た。得られた溶解溶液にアゾビスイソブチロニトリル3.7gを投入して単量体溶液を得た。

[0134] [化19]



[0135] 次に、2-ブタノン100gを投入した1000mLの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージ後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した前記単量体溶液を滴下漏斗を用いて前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

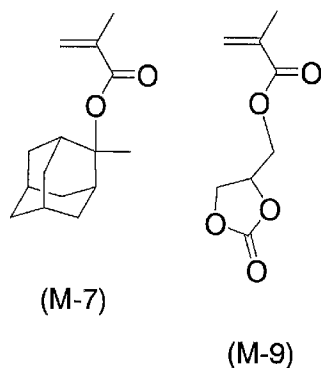
って重合溶液を得た。重合終了後、重合溶液を水冷して30℃以下に冷却し、2000gのメタノールに投入して白色物質を析出させた。析出した白色物質をろ別し、ろ別された白色物質を400gのメタノールで洗浄した。その後、再度白色物質をろ別し、50℃で17時間乾燥して白色粉末（共重合体）を得た（71.2g、収率71%）。

[0136] この共重合体は、重量平均分子量（M_w）が6300、M_w/M_nが1.31、¹³C-NMR分析の結果、化合物（M-3）、化合物（M-7）、化合物（M-9）に由来する各繰り返し単位の含有率（mol%）が、これらの合計に対して、それぞれ、20.2、59.8、20.0であった。本合成例で得られた共重合体を樹脂（B-6）（樹脂（B））とする。

[0137] （合成例8）

まず、下記式（M-7）で表される化合物（化合物（M-7））74.6g（70mol%）、下記式（M-9）で表される化合物（化合物（M-9））25.4g（30mol%）、を、2-ブタノン200gに溶解して溶解溶液を得た。得られた溶解溶液にアゾビスイソブチロニトリル3.7gを投入して単量体溶液を得た。

[0138] [化20]



[0139] 次に、2-ブタノン100gを投入した1000mLの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージ後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した前記単量体溶液を滴下漏斗を用いて前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

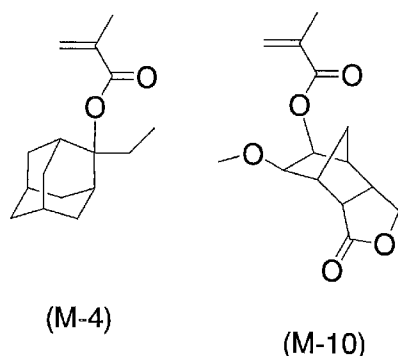
って重合溶液を得た。重合終了後、重合溶液を水冷して30℃以下に冷却し、2000gのメタノールに投入して白色物質を析出させた。析出した白色物質をろ別し、ろ別された白色物質を400gのメタノールで洗浄した。その後、再度白色物質をろ別し、50℃で17時間乾燥して白色粉末（共重合体）を得た（68.3g、収率68%）。

[0140] この共重合体は、重量平均分子量（M_w）が6200、M_w/M_nが1.30、¹³C-NMR分析の結果、化合物（M-7）、化合物（M-9）に由来する各繰り返し単位の含有率（mol%）が、これらの合計に対して、それぞれ、70.2、29.8であった。本合成例で得られた共重合体を樹脂（B-7）（樹脂（B））とする。

[0141] （合成例9）

まず、下記式（M-4）で表される化合物（化合物（M-4））58.3g（60mol%）、下記式（M-10）で表される化合物（化合物（M-10））41.7g（40mol%）、を、2-ブタノン200gに溶解して溶解溶液を得た。得られた溶解溶液にアゾビスイソブチロニトリル3.2gを投入して単量体溶液を得た。

[0142] [化21]



[0143] 次に、2-ブタノン100gを投入した1000mLの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージ後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した前記単量体溶液を滴下漏斗を用いて前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時間行な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

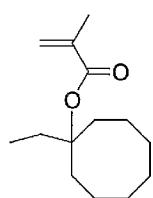
、2000 g のメタノールに投入して白色物質を析出させた。析出した白色物質をろ別し、ろ別された白色物質を400 g のメタノールで洗浄した。その後、再度白色物質をろ別し、50℃で17時間乾燥して白色粉末（共重合体）を得た（68.3 g、収率68%）。

[0144] この共重合体は、重量平均分子量（ M_w ）が6500、 M_w/M_n が1.35、 ^{13}C -NMR分析の結果、化合物（M-4）、化合物（M-10）に由来する各繰り返し単位の含有率（mol%）が、これらの合計に対して、それぞれ、60.5、39.5であった。本合成例で得られた共重合体を樹脂（B-8）（樹脂（B））とする。

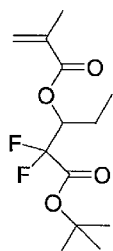
[0145] （合成例10）

まず、下記式（M-11）で表される化合物（化合物（M-11））54.2 g（60mol%）、下記式（M-12）で表される化合物（化合物（M-12））28.0 g（25mol%）、下記式（M-13）で表される化合物（化合物（M-13））17.8 g（15mol%）を、2-ブタノン200 g に溶解して溶解溶液を得た。得られた溶解溶液にジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート4.6 g を投入して単量体溶液を得た。

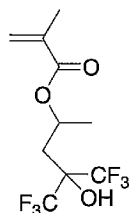
[0146] [化22]



(M-11)



(M-12)



(M-13)

[0147] 次に、2-ブタノン100 g を投入した1000 mL の三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージ後、反応釜を攪拌しながら80℃に加熱し、事前に準備した前記単量体溶液を滴下漏斗を用いて前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時間行な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

、2000 gのメタノール／水＝9／1溶液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400 gのメタノールで洗浄した。その後、50℃で17時間乾燥して白色粉末（共重合体）を得た（72.3 g、収率72％）。

[0148] この共重合体は、重量平均分子量（Mw）が6200、Mw／Mnが1.32、¹³C-NMR分析の結果、化合物（M-11）、化合物（M-12）、化合物（M-13）に由来する各繰り返し単位の含有率（mol％）が、これらの合計に対して、それぞれ、60.5、23.3、16.2であった。本合成例で得られた共重合体を樹脂添加剤（F-2）とする。

[0149] （実施例1）

光崩壊性塩基（化合物（A））としてトリフェニルスルホニウムサリチレート（表1中、「D-1」と示す）を1.78部、樹脂（B）として樹脂（B-1）100部、（C）感放射線性酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート（表1中、「C-1」と示す）を5部、樹脂添加剤（F-1）を3部、溶剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（表1中、「G-1」と示す）を1460部、及び、シクロヘキサノン（表1中、「G-2」と示す）を626部を混合した後、孔径0.05 μ mのフィルターでろ過して感放射線性樹脂組成物（A-1）を得た。得られた感放射線性樹脂組成物（A-1）（表1及び表2の「組成物」欄中、「A-1」と記す）について、前記各評価を行った。

[0150] 本実施例の感放射線性樹脂組成物（A-1）は、感度の評価（最適露光量）の結果が22.5 mJ／cm²であり、LWR（ラインラフネス特性）の評価結果が3.6 nmであり、最小倒壊前寸法の評価結果が35 nmであり、パターンの断面形状の評価が「良好」であった。

[0151] （実施例2～14、比較例1～4）

表1に示す化合物を表1に示す配合量で用いたこと以外は、実施例1と同様の手法にて、実施例2～14及び比較例1～4の感放射線性樹脂組成物（表1及び表2中、「A-2」～「A-18」と示す）を得た。そして、得ら

れた感放射線性樹脂組成物について各種評価を行った。評価結果を表2に示す。なお、比較例1～4において、酸拡散制御剤としてALDRICH社製の商品名「tert-ブチルー4-ピロリジン-1-ピペリジincarボキシレート」（表1中、「E-1」と記す）を0.472部使用した。

[0152] [表1]

	組成物	樹脂		感放射線性酸發生劑		光崩壊性塩基		酸拡散制御剤		樹脂添加剤		溶剤	
		種類	配合量(部)	種類	配合量(部)	種類	配合量(部)	種類	配合量(部)	種類	配合量(部)	種類	配合量(部)
実施例1	A-1	B-1	100	C-1	5	D-1	1.78	—	—	F-1	3	G-1	1460
												G-2	626
実施例2	A-2	B-2	100	C-1	5	D-1	1.78	—	—	F-1	3	G-1	1460
												G-2	626
実施例3	A-3	B-1	100	C-1	5	D-1	1.78	—	—	—	—	G-1	1420
												G-2	608
実施例4	A-4	B-2	100	C-1	5	D-1	1.78	—	—	—	—	G-1	1420
												G-2	608
実施例5	A-9	B-3	100	C-2	8	D-1	1.78	—	—	—	—	G-1	1460
												G-2	626
実施例6	A-10	B-3	100	C-3	10	D-1	1.78	—	—	—	—	G-1	1460
												G-2	626
実施例7	A-11	B-3	100	C-2	8	D-2	2.19	—	—	—	—	G-1	1420
												G-2	608
実施例8	A-12	B-3	100	C-3	10	D-2	2.19	—	—	—	—	G-1	1420
												G-2	608
実施例9	A-13	B-4	100	C-4	8.6	D-1	6.39	—	—	—	—	G-1	1420
												G-2	608
実施例10	A-14	B-5	100	—	—	D-1	1.78	—	—	—	—	G-1	1420
												G-2	608
実施例11	A-15	B-5	100	—	—	D-2	2.19	—	—	—	—	G-1	1420
												G-2	608
実施例12	A-16	B-6	100	C-5	5	D-2	2	—	—	—	—	G-1	1420
												G-2	608
実施例13	A-17	B-7	100	C-3	8.5	D-2	3	—	—	F-2	3.5	G-1	1420
												G-2	608
実施例14	A-18	B-8	100	C-3	8.5	D-2	3	—	—	F-2	3.5	G-1	1420
												G-2	608
比較例1	A-5	B-1	100	C-1	5	—	—	E-1	0.472	F-1	3	G-1	1443
												G-2	618
比較例2	A-6	B-2	100	C-1	5	—	—	E-1	0.472	F-1	3	G-1	1443
												G-2	618
比較例3	A-7	B-1	100	C-1	5	—	—	E-1	0.472	—	—	G-1	1403
												G-2	601
比較例4	A-8	B-2	100	C-1	5	—	—	E-1	0.472	—	—	G-1	1403
												G-2	601

[0153] [表2]

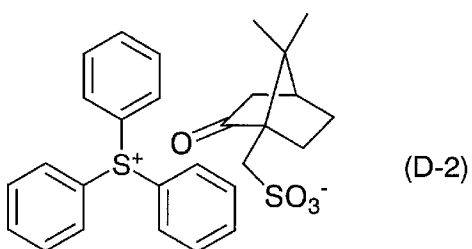
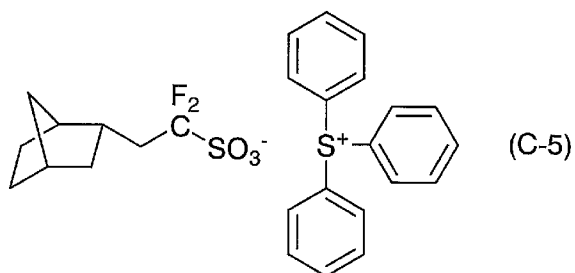
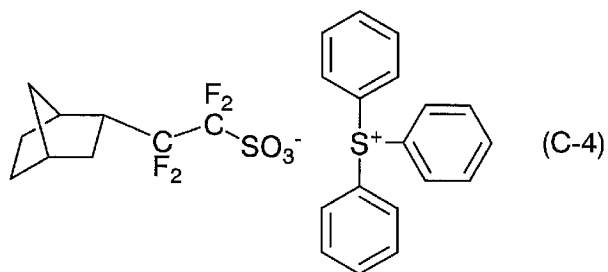
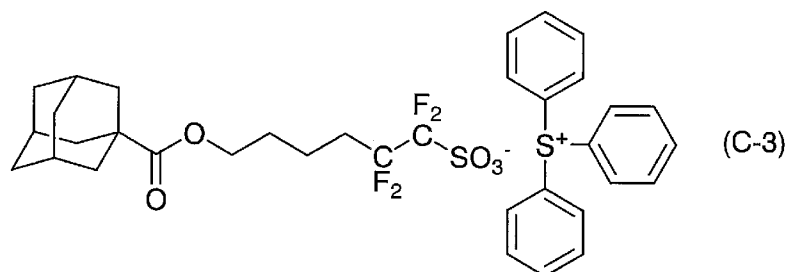
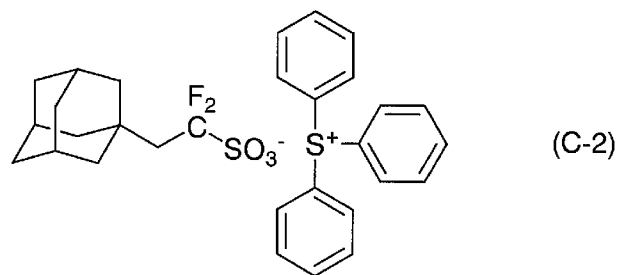
	組成物	PEB条件 (°C/60秒)	感度 (mJ/cm ²)	LWR (nm)	最小倒壊前寸法 (nm)	パターン形状
実施例1	A-1	115	22.5	3.6	35	良好
実施例2	A-2	100	21.5	3.9	33	良好
実施例3	A-3	115	22.2	3.8	36	良好
実施例4	A-4	100	21.2	4	34	良好
実施例5	A-9	110	30	3.8	33	良好
実施例6	A-10	110	21.5	3.9	32	良好
実施例7	A-11	110	30	3.8	33	良好
実施例8	A-12	110	21.5	4	32	良好
実施例9	A-13	95	22.5	3.6	31	良好
実施例10	A-14	150	21.5	3.6	32	良好
実施例11	A-15	150	22.5	3.7	33	良好
実施例12	A-16	105	30.5	3.5	29	良好
実施例13	A-17	95	31	3.4	31	良好
実施例14	A-18	80	30.5	3.5	31	良好
比較例1	A-5	115	20	4.5	41	不良
比較例2	A-6	100	18.5	4.5	36	不良
比較例3	A-7	115	19.5	4.7	43	不良
比較例4	A-8	100	18.3	4.6	38	不良

[0154] なお、表1中で略記した感放射線性酸発生剤、及び、光崩壊性塩基の種類

を以下に記す。表 1 中の「C-2」は下記式 (C-2) で表される化合物であり、「C-3」は下記式 (C-3) で表される化合物であり、「C-4」は下記式 (C-4) で表される化合物であり、「C-5」は下記式 (C-5) で表される化合物であり、「D-2」は下記式 (D-2) で表される化合物である。

[0155]

[化23]



[0156] 表2から明らかなように、実施例1～14の感放射線性樹脂組成物は、比較例1～4の感放射線性樹脂組成物に比べて、解像性能に優れることに加え、LWRが小さく、パターン形成性及びパターン倒れ耐性に優れた化学増幅

型レジストの材料として用いることができることが確認できた。

産業上の利用可能性

[0157] 本発明の感放射線性樹脂組成物は、例えば、A r Fエキシマレーザーや電子線などを光源とするフォトリソグラフィ工程に用いられるレジスト膜を形成するための材料として好適である。

請求の範囲

[請求項1]

(A) 下記一般式(1)で表される化合物と、

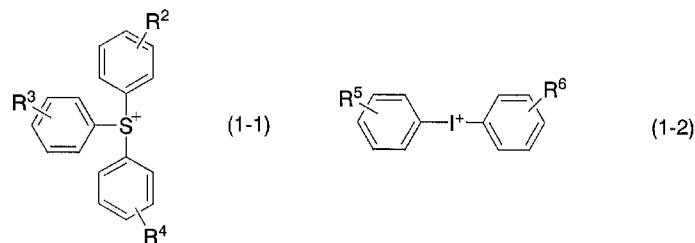
(B) 下記一般式(2)で表される繰り返し単位、及び、下記一般式(3)で表される繰り返し単位を有する樹脂と、

(C) 感放射線性酸発生剤と、を含有する感放射線性樹脂組成物。



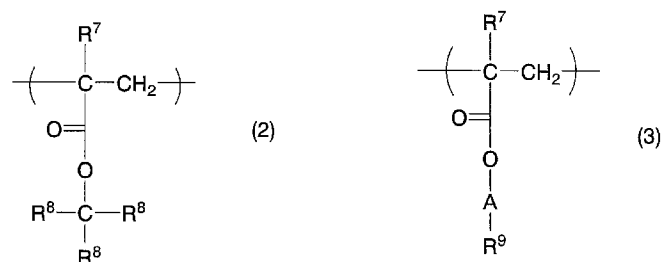
(但し、前記一般式(1)中、 X^+ は、下記一般式(1-1)または(1-2)で表されるカチオンである。 Z^- は、 OH^- 、一般式(1-3)： R^1-COO^- で表されるアニオン、または、一般式(1-4)： $R^1-SO_3^-$ で表されるアニオンである。但し、前記一般式(1-3)及び(1-4)中、 R^1 は、置換されていてもよいアルキル基、脂環式炭化水素基またはアリール基である。)

[化1]



(但し、前記一般式(1-1)中、 $R^2 \sim R^4$ は、相互に独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシル基、水酸基、またはハロゲン原子であり、前記一般式(1-2)中、 R^5 及び R^6 は、相互に独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシル基、水酸基、またはハロゲン原子である。)

[化2]

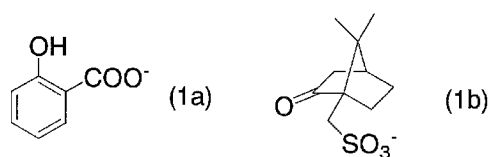


(但し、前記一般式(2)及び(3)中、 R^7 は、相互に独立に、水素原子またはメチル基である。前記一般式(2)中、各 R^8 は、相互に独立に、炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体、または、炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であって、複数の R^8 の少なくとも一つが前記脂環式炭化水素基またはその誘導体であるか、或いは、いずれか2つの R^8 が相互に結合して、それぞれが結合する炭素原子とともに炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基またはその誘導体を形成し、残りの1つの R^8 が炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体である。前記一般式(3)中、Aは、単結合または炭素数1～4の2価の炭化水素基であり、 R^9 は、ラクトン環構造を有する1価の有機基である。)

[請求項2]

前記一般式(1)中の Z^- が、下記式(1a)で表されるアニオンまたは下記式(1b)で表されるアニオンである請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

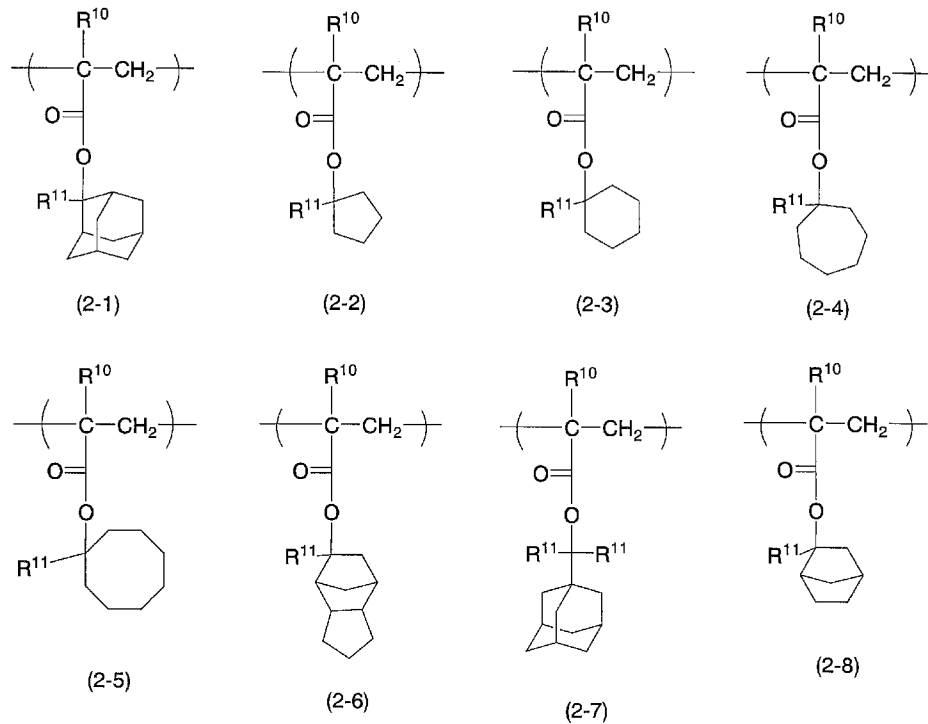
[化3]



[請求項3]

前記一般式(2)で表される繰り返し単位が、下記一般式(2-1)～(2-8)からなる群より選択される少なくとも一種の繰り返し単位である請求項1または2に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化4]

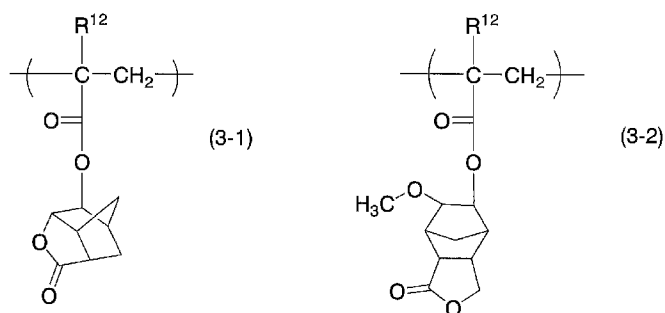


(但し、前記一般式(2-1)～(2-8)中、 R^{10} は、相互に独立に、水素原子またはメチル基である。 R^{11} は、相互に独立に、炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体である。)

[請求項4]

前記一般式(3)で表される繰り返し単位が、下記一般式(3-1)で表される繰り返し単位及び下記一般式(3-2)で表される繰り返し単位の少なくとも一方である請求項1～3のいずれか一項に記載の感放射線性樹脂組成物。

[化5]



（但し、前記一般式（３－１）及び（３－２）中、 $R^{1,2}$ は、相互に独立に、水素原子またはメチル基である。）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/057242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01) i, C08F220/28(2006.01) i, G03F7/039(2006.01) i, H01L21/027(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/00; G03F7/004-7/18; 7/26-7/42, C08F220/28, 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	1996-2010
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	WO 2008/143301 A1 (JSR Corp.), 27 November 2008 (27.11.2008), claims; examples; paragraphs [0185], [0186], [0188] (Family: none)	1-4
A	JP 2007-114431 A (JSR Corp.), 10 May 2007 (10.05.2007), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2004-101819 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 April 2004 (02.04.2004), entire text (Family: none)	1-4



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

14 May, 2010 (14.05.10)

Date of mailing of the international search report

25 May, 2010 (25.05.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/057242

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 2003-233190 A (Shipley Company, L.L.C.), 22 August 2003 (22.08.2003), entire text & US 2004/0002017 A1	1-4
A	JP 2006-301304 A (JSR Corp.), 02 November 2006 (02.11.2006), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2003-302760 A (JSR Corp.), 24 October 2003 (24.10.2003), entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, C08F220/28(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/00; G03F7/004-7/18; 7/26-7/42, C08F220/28, 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 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	WO 2008/143301 A1（J S R株式会社） 2008.11.27, 請求の範囲、実施例、[0185]、[0186]、[0188] (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2007-114431 A（J S R株式会社） 2007.05.10, 全文（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2004-101819 A（富士写真フイルム株式会社） 2004.04.02, 全文（ファミリーなし）	1-4

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

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

1 4 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 5 . 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）

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 2003-233190 A (シップレーカンパニー エル エル シー) 2003. 08. 22, 全文 & US 2004/0002017 A1	1-4
A	JP 2006-301304 A (J S R株式会社) 2006. 11. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2003-302760 A (J S R株式会社) 2003. 10. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-4