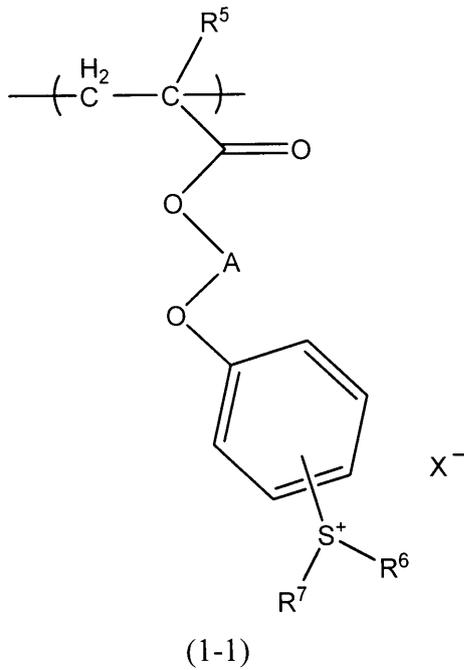






り返し単位である、請求項 1 に記載の感放射線性樹脂組成物。

【化 4】

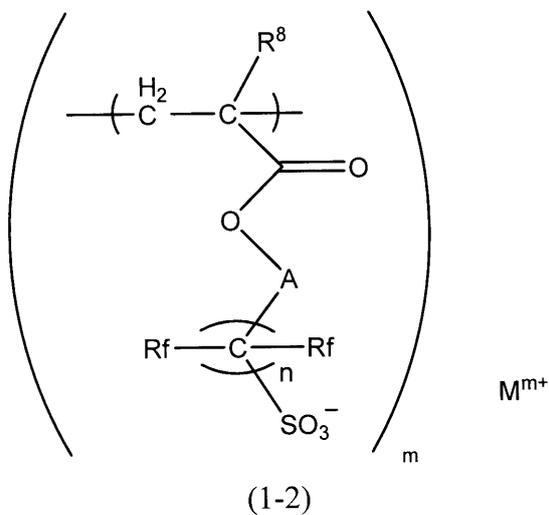


10

20

(上記一般式(1-1)中、 $R^5$ は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示し、 $R^6$ 及び $R^7$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい、炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基、又は炭素数3~10のアリール基を示し、Aはメチレン基、炭素数2~10の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数3~10のアリーレン基を示し、 $X^-$ はスルホニウムイオンに対するカウンターアニオンを示す。)

【化 5】



30

40

(上記一般式(1-2)中、 $R^8$ は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示し、 $R^f$ は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐状のパーフルオロアルキル基を示し、Aはメチレン基、炭素数2~10の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数3~10のアリーレン基を示し、 $M^{m+}$ はオニウムカチ

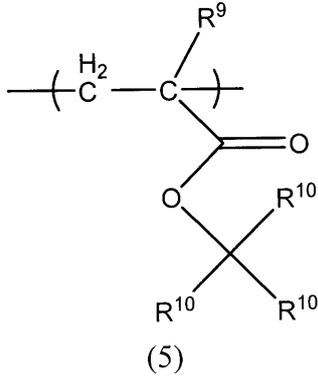
50

オンを示し（但し、 $m$ は1～3の整数を示す）、 $n$ は1～8の整数を示す。）

【請求項3】

前記重合体（A）が、下記一般式（5）で表される繰り返し単位（5）を更に含有する、請求項1又は2に記載の感放射線性樹脂組成物。

【化6】



10

（上記一般式（5）中、 $R^9$ は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 $R^{10}$ は、それぞれ独立に、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、又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示すか、或いは、いずれか2つの $R^{10}$ が相互に結合して形成される炭素数4～20の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体を示す。）

20

【請求項4】

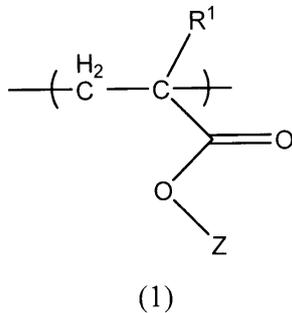
窒素含有化合物（C）を更に含む請求項1～3のいずれか一項に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項5】

下記一般式（1）で表される繰り返し単位（1）、並びに下記一般式（2）で表される繰り返し単位（2）、下記一般式（3）で表される繰り返し単位（3）、及び下記一般式（4）で表される繰り返し単位（4）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を含有する重合体。

30

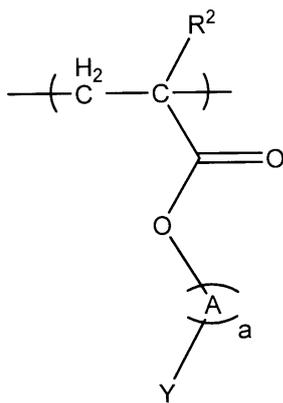
【化7】



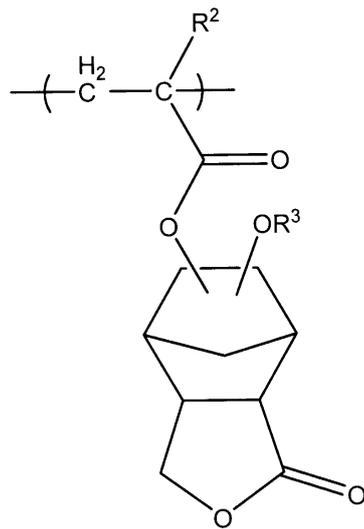
40

（上記一般式（1）中、 $R^1$ は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示し、 $Z$ は放射線照射により酸を発生する機能を有する一価の基を示す。）

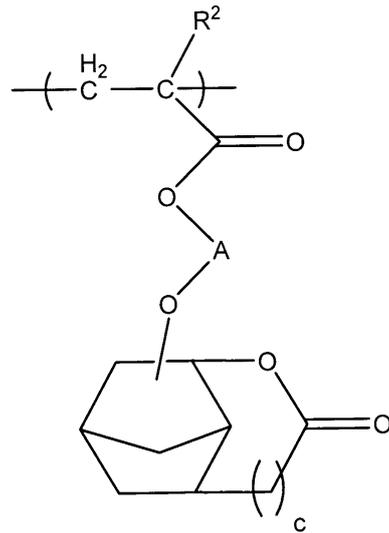
## 【化 8】



(2)



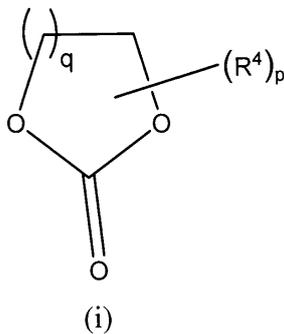
(3)



(4)

(上記一般式(2)、(3)、及び(4)中、 $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。上記一般式(2)及び(4)中、Aは、それぞれ独立に、メチレン基、炭素数2~10の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数3~10のアリーレン基を示す。上記一般式(2)中、Yは下記一般式(i)で表される構造を有する基を示し、aは0又は1を示す。上記一般式(3)中、 $R^3$ は炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。上記一般式(4)中、 $c$ は0又は1を示す。)

## 【化 9】



(i)

(上記一般式(i)中、 $R^4$ は水素原子又は炭素数1~5の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示し、pは1又は2を示し、qは1又は2を示す。但し、 $p=2$ である場合は、2つの $R^4$ は同一であっても、異なってもよい。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、IC等の半導体製造工程、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工程に使用される感放射線性樹脂組成物に関するものである。より具体的には、KrFエキシマレーザー・ArFエキシマレーザー等の波長250nm以下の遠紫外線や電子線を露光光源とするフォトリソグラフィ工程に好適に用いること

10

20

30

40

50

ができる、化学増幅型の感放射線性樹脂組成物及びそれに用いられる重合体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

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線や電子線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする化学反応により、露光部と未露光部の現像液に対する溶解速度に差を生じさせ、基板上にレジストパターンを形成させる組成物である。

【0003】

例えば、KrFエキシマレーザー（波長248nm）を光源として用いる場合には、248nm領域での吸収が小さい、ポリ（ヒドロキシスチレン）（以下、「PHS」と記す場合がある。）を基本骨格とする重合体を構成成分とする化学増幅型感放射線性樹脂組成物が用いられている。この組成物によれば、高感度、高解像度、且つ良好なパターン形成を実現することが可能である。

10

【0004】

しかし、更なる微細加工を目的として、より短波長の光源、例えば、ArFエキシマレーザー（波長193nm）を光源として用いる場合には、193nm領域に大きな吸収を示すPHS等の芳香族化合物を使用することが困難であるという問題があった。

【0005】

そこで、ArFエキシマレーザーを光源とするリソグラフィ材料としては、193nm領域に大きな吸収を有しない脂環式炭化水素を骨格中に有する重合体、特に、その繰り返し単位中にラクトン骨格を有する重合体を構成成分とする樹脂組成物が用いられている。

20

【0006】

上記のような感放射線性樹脂組成物としては、例えば、その繰り返し単位中に、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重合体を構成成分とする感放射線性樹脂組成物が開示されている（特許文献1及び2参照）。また、その繰り返し単位中に、脂環式ラクトン骨格を有する重合体を構成成分とする樹脂組成物も開示されている（例えば、特許文献3～13参照）。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平9-73173号公報

【特許文献2】米国特許第6388101B号明細書

【特許文献3】特開2000-159758号公報

【特許文献4】特開2001-109154号公報

【特許文献5】特開2004-101642号公報

【特許文献6】特開2003-113174号公報

【特許文献7】特開2003-147023号公報

【特許文献8】特開2002-308866号公報

40

【特許文献9】特開2002-371114号公報

【特許文献10】特開2003-64134号公報

【特許文献11】特開2003-270787号公報

【特許文献12】特開2000-26446号公報

【特許文献13】特開2000-122294号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上記の組成物は、その繰り返し単位中にラクトン骨格を有することで、レジストとしての解像性能が飛躍的に向上することが見出されている。しかしながら、レジストパターン

50

の微細化が線幅90nm以下のレベルまで進展している現在にあっては、単に解像性能が高いのみならず、他の性能も要求されるようになってきている。例えば、現在、レジストパターンの微細化技術の一つとして、液浸露光の実用化が進められており、この液浸露光にも対応可能なレジスト材料が求められている。具体的には、焦点深度(Depth Of Focus。以下、「DOF」と記載する。)、ライン幅の粗さ(LWR(Line Width Roughness))、マスク幅のずれによるライン幅のずれの増幅因子(Mask Error Enhancement Factor。以下、「MEEF」と記載する。)、パターン倒れ耐性、現像欠陥性能等の多様な要求特性を満足させる材料の開発が求められている。

【0009】

10

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その課題とするところは、90nm以下の微細パターン形成において、解像性能に優れるだけでなく、DOFとMEEFのバランスに優れ、液浸露光プロセスにも好適に利用される感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0010】

また、本発明の課題とするところは、90nm以下の微細パターン形成において、解像性能に優れるだけでなく、DOFとMEEFのバランスに優れ、液浸露光プロセスにも好適に利用される感放射線性樹脂組成物に用いられる重合体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

20

本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、感放射線性酸発生基を含有する重合体(PAG(Photo Acid Generator)樹脂)に、特定の環状カーボネート構造を有する繰り返し単位とラクトン構造を有する繰り返し単位の少なくともいずれかを含有させることによって、上記課題を達成することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

即ち、本発明によれば、以下に示す感放射線性樹脂組成物及びそれに用いられる重合体が提供される。

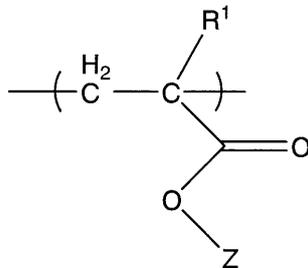
【0013】

[1] 下記一般式(1)で表される繰り返し単位(1)、並びに下記一般式(2)で表される繰り返し単位(2)、下記一般式(3)で表される繰り返し単位(3)、及び下記一般式(4)で表される繰り返し単位(4)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を含有する重合体(A)と、溶剤(B)と、を含む感放射線性樹脂組成物。

30

【0014】

【化1】



(1)

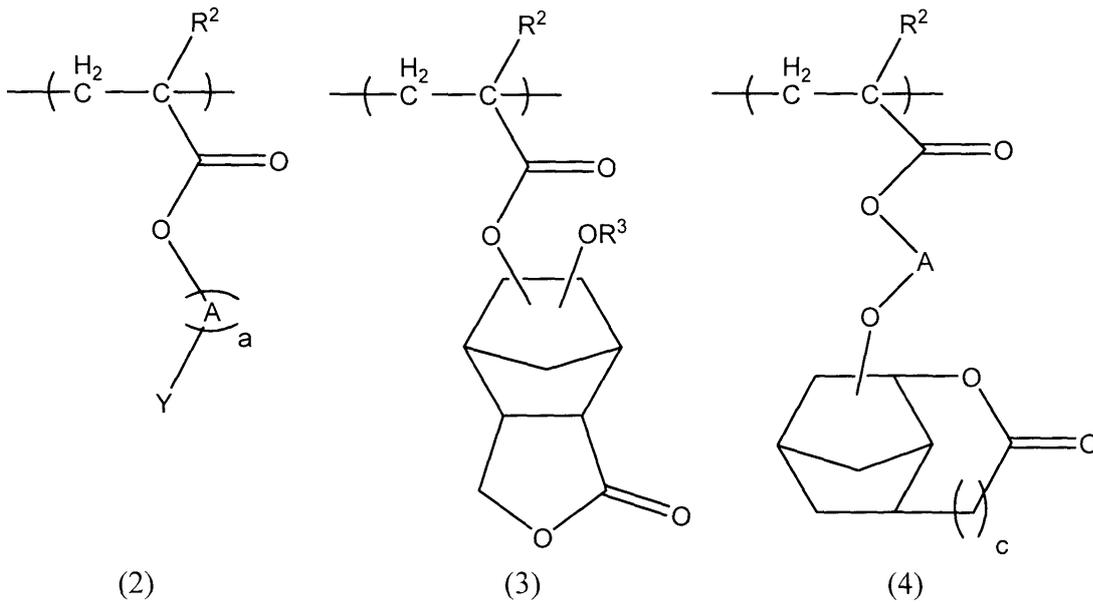
40

【0015】

上記一般式(1)中、R<sup>1</sup>は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示し、Zは放射線照射により酸を発生する機能を有する一価の基を示す。

【0016】

## 【化2】



10

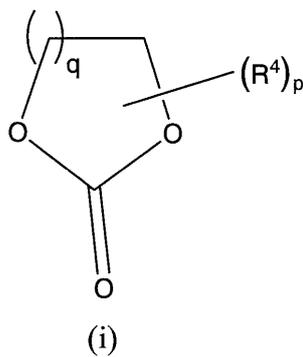
20

## 【0017】

上記一般式(2)、(3)、及び(4)中、 $\text{R}^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。上記一般式(2)及び(4)中、 $\text{A}$ は、それぞれ独立に、メチレン基、炭素数2~10の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数3~10のアリーレン基を示す。上記一般式(2)中、 $\text{Y}$ は下記一般式(i)で表される構造を有する1価の基を示し、 $a$ は0又は1を示す。上記一般式(3)中、 $\text{R}^3$ は炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。上記一般式(4)中、 $c$ は0又は1を示す。

## 【0018】

## 【化3】



30

40

## 【0019】

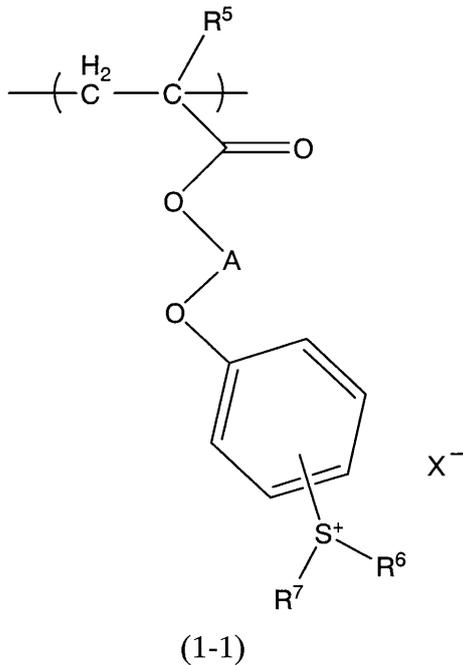
上記一般式(i)中、 $\text{R}^4$ は水素原子又は炭素数1~5の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示し、 $p$ は1又は2を示し、 $q$ は1又は2を示す。但し、 $p=2$ である場合は、2つの $\text{R}^4$ は同一であっても、異なってもよい。

## 【0020】

[2]前記繰り返し単位(1)が、下記一般式(1-1)で表される繰り返し単位(1-1)及び下記一般式(1-2)で表される繰り返し単位(1-2)の少なくともいずれかの繰り返し単位である、前記[1]に記載の感放射線性樹脂組成物。

## 【0021】

## 【化4】



10

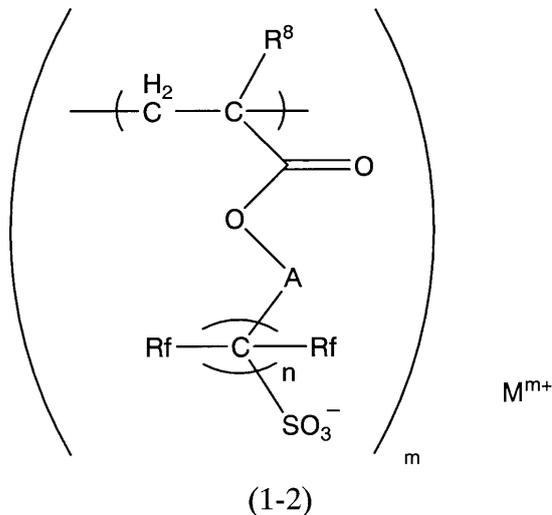
## 【0022】

上記一般式(1-1)中、 $R^5$ は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示し、 $R^6$ 及び $R^7$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい、炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基、又は炭素数3~10のアリール基を示し、Aはメチレン基、炭素数2~10の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数3~10のアリーレン基を示し、 $X^-$ はスルホニウムイオンに対するカウンターアニオンを示す。

20

## 【0023】

## 【化5】



30

## 【0024】

上記一般式(1-2)中、 $R^8$ は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示し、Rfは、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐状のパーフルオロアルキル基を示し、Aはメチレン基、炭素数2~10の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数3~10のアリーレン基を示し、 $M^{m+}$ はオニウムカチオンを示し(但し、mは1~3の整数を示す)、nは1~8の整数を示す。

40

## 【0025】

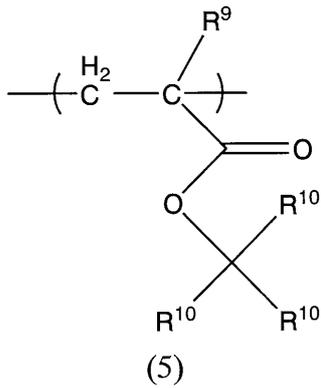
[3]前記重合体(A)が、下記一般式(5)で表される繰り返し単位(5)を更に含

50

有する、前記 [ 1 ] 又は [ 2 ] に記載の感放射線性樹脂組成物。

【 0 0 2 6 】

【 化 6 】



10

【 0 0 2 7 】

上記一般式 ( 5 ) 中、 $\text{R}^9$  は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 $\text{R}^{10}$  は、それぞれ独立に、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、又は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示すか、或いは、いずれか 2 つの  $\text{R}^{10}$  が相互に結合して形成される炭素数 4 ~ 20 の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体を示す。

20

【 0 0 2 8 】

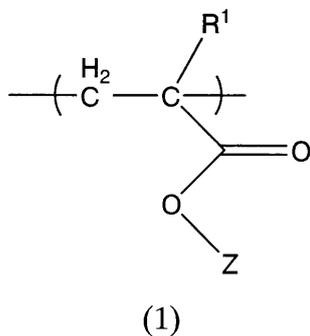
[ 4 ] 窒素含有化合物 ( C ) を更に含む前記 [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載の感放射線性樹脂組成物。

【 0 0 2 9 】

[ 5 ] 下記一般式 ( 1 ) で表される繰り返し単位 ( 1 )、並びに下記一般式 ( 2 ) で表される繰り返し単位 ( 2 )、下記一般式 ( 3 ) で表される繰り返し単位 ( 3 )、及び下記一般式 ( 4 ) で表される繰り返し単位 ( 4 ) 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を含有する重合体。

【 0 0 3 0 】

【 化 7 】



30

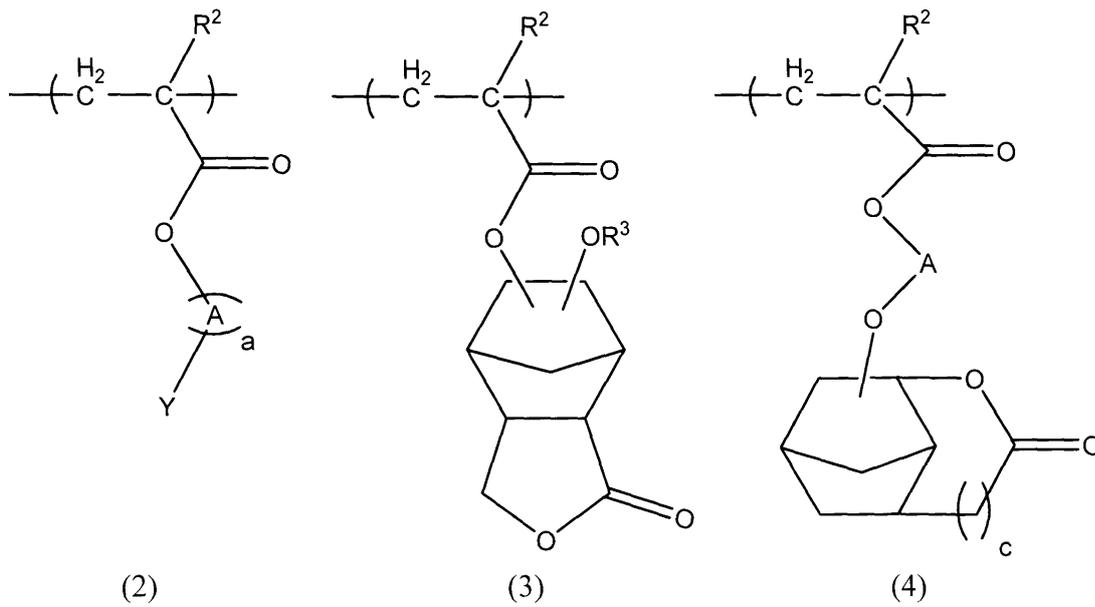
【 0 0 3 1 】

上記一般式 ( 1 ) 中、 $\text{R}^1$  は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示し、Z は放射線照射により酸を発生する機能を有する一価の基を示す。

40

【 0 0 3 2 】

## 【化8】



10

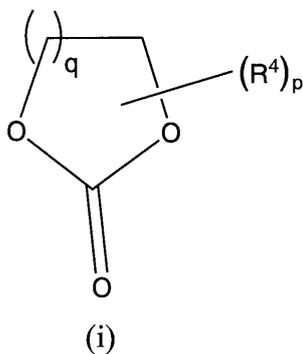
20

## 【0033】

上記一般式(2)、(3)、及び(4)中、 $\text{R}^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。上記一般式(2)及び(4)中、 $\text{A}$ は、それぞれ独立に、メチレン基、炭素数2~10の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数3~10のアリーレン基を示す。上記一般式(2)中、 $\text{Y}$ は下記一般式(i)で表される構造を有する基を示し、 $a$ は0又は1を示す。上記一般式(3)中、 $\text{R}^3$ は炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。上記一般式(4)中、 $c$ は0又は1を示す。

## 【0034】

## 【化9】



30

40

## 【0035】

上記一般式(i)中、 $\text{R}^4$ は水素原子又は炭素数1~5の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示し、 $p$ は1又は2を示し、 $q$ は1又は2を示す。但し、 $p=2$ である場合は、2つの $\text{R}^4$ は同一であっても、異なってもよい。

## 【発明の効果】

## 【0036】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、90nm以下の微細パターン形成において、解像性能に優れるだけでなく、DOFとMEEFのバランスに優れ、液浸露光プロセスにも好適に利用されうるといふ効果を奏するものである。

## 【0037】

50

本発明の重合体は、90 nm以下の微細パターン形成において、解像性能に優れるだけでなく、DOFとMEEFのバランスに優れ、液浸露光プロセスにも好適に利用されうる感放射線性樹脂組成物に用いられ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】

【0038】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常知識に基づいて、以下の実施の形態に対し適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に入ることが理解されるべきである。

【0039】

また、本明細書中、「・・・基」というときは、「置換基を有してもよい・・・基」を意味するものとする。更に、「・・・基」というときは、「直鎖状若しくは分岐状の・・・基」を意味するものとする。例えば、「アルキル基」と記載されている場合には、非置換で直鎖状のアルキル基のみならず、水素原子が他の官能基で置換された直鎖状のアルキル基、水素原子が他の官能基で置換された分岐状のアルキル基、及び非置換で分岐状のアルキル基も含まれる。また、本明細書中、「(メタ)アクリル酸」というときは、アクリル酸とメタクリル酸の両方を意味するものとする。

【0040】

<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、繰り返し単位(1)、並びに繰り返し単位(2)、繰り返し単位(3)、及び繰り返し単位(4)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を含有する重合体(A)と、溶剤(B)と、を含む組成物である。以下、その詳細について説明する。

【0041】

A．重合体(A)

本発明の重合体(A)は、繰り返し単位(1)、並びに繰り返し単位(2)、繰り返し単位(3)、及び繰り返し単位(4)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を含有する重合体である。

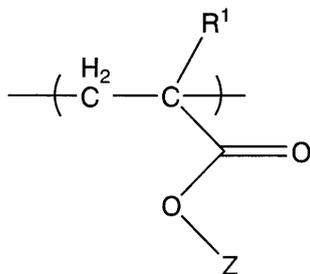
【0042】

A-1．繰り返し単位(1)

重合体(A)に含有される繰り返し単位(1)は、下記一般式(1)で表される、放射線照射により酸を発生する機能を有する感放射線性酸発生基を含む繰り返し単位である。

【0043】

【化10】



【0044】

上記一般式(1)中、R<sup>1</sup>は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示し、Zは放射線照射により酸を発生する機能を有する一価の基を示す。

【0045】

繰り返し単位(1)は、以下に挙げる繰り返し単位(1-1)又は繰り返し単位(1-2)であることが好ましい。

10

20

30

40

50

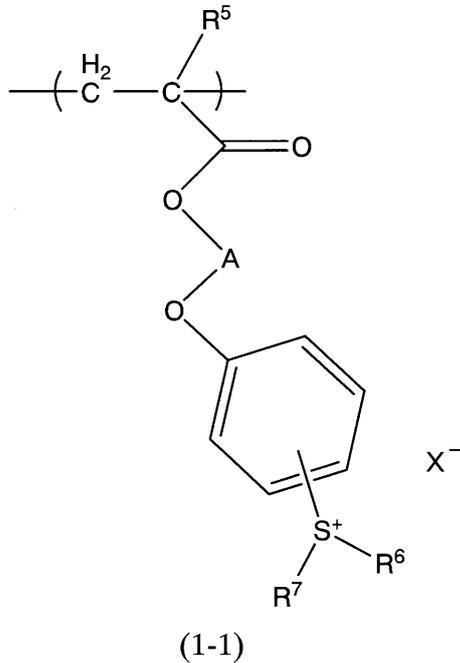
【 0 0 4 6 】

A - 1 - 1 . 繰り返し単位 ( 1 - 1 )

繰り返し単位 ( 1 - 1 ) は、下記一般式 ( 1 - 1 ) で表される構造を有することが好ましい。

【 0 0 4 7 】

【 化 1 1 】



10

20

【 0 0 4 8 】

上記一般式 ( 1 - 1 ) 中、 $R^5$  は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示し、 $R^6$  及び  $R^7$  は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基、又は炭素数 3 ~ 10 のアリアル基を示し、A はメチレン基、炭素数 2 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数 3 ~ 10 のアリーレン基を示し、 $X^-$  はスルホニウムイオンに対するカウンターアニオンを示す。

30

【 0 0 4 9 】

前記一般式 ( 1 - 1 ) において  $R^6$  及び  $R^7$  で示される 1 価の有機基のうち、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、トリフルオロメチル基等を挙げることができる。尚、これらのアルキル基は、水素原子がハロゲン原子等で置換されていてもよい。

【 0 0 5 0 】

前記一般式 ( 1 - 1 ) において  $R^6$  及び  $R^7$  で示される 1 価の有機基のうち、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシル基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基等を挙げることができる。尚、これらのアルコキシル基は、水素原子がハロゲン原子等で置換されていてもよい。

40

【 0 0 5 1 】

前記一般式 ( 1 - 1 ) において  $R^6$  及び  $R^7$  で示される 1 価の有機基のうち、置換基を有してもよい炭素数 3 ~ 10 のアリアル基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基等

50

を挙げることができる。尚、これらのアリール基は、水素原子がハロゲン原子等で置換されていてもよい。

【0052】

前記一般式(1-1)において $R^6$ 及び $R^7$ で示される1価の有機基としては、上述のアルキル基、アルコキシル基、及びアリール基のなかでも、化合物としての安定性に優れるという観点から、フェニル基、ナフチル基等が好ましい。

【0053】

前記一般式(1-1)においてAで示される2価の有機基のうち、炭素数2~10の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基の具体例としては、エチレン基、1,3-プロピレン基、1,2-プロピレン基、ブチレン基、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、ノナメチレン基、デカメチレン基、1-メチル-1,3-プロピレン基、2-メチル-1,3-プロピレン基、2-メチル-1,2-プロピレン基、1-メチル-1,4-ブチレン基、2-メチル-1,4-ブチレン基等を挙げることができる。

10

【0054】

前記一般式(1-1)においてAで示される2価の有機基のうち、炭素数3~10のアリーレン基の具体例としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基等を挙げることができる。

【0055】

前記一般式(1-1)においてAで示される2価の有機基としては、メチレン基または炭素数2~10の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基が好ましく、化合物としての安定性に優れるという観点から、エチレン基、プロピレン基等が特に好ましい。

20

【0056】

前記一般式(1-1)において $X^-$ で示される、スルホニウムイオンに対するカウンターアニオンとしては、例えば、スルホネートアニオン、カルボキシレートアニオン、ハロゲンアニオン、 $BF_4^-$ イオン、 $PF_6^-$ イオン、テトラアリールボレートアニオン等を挙げることができる。

【0057】

前記一般式(1-1)において $X^-$ で示される、スルホニウムイオンに対するカウンターアニオンのうち、スルホネートアニオン及びカルボキシレートアニオンとしては、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アラルキル基、脂環式炭化水素基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基、ハロゲン置換アラルキル基、酸素原子置換脂環式アルキル基、ハロゲン置換脂環式炭化水素基等を含むものが好ましい。尚、ハロゲン置換で導入されるハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

30

【0058】

前記一般式(1-1)において $X^-$ で示される、スルホニウムイオンに対するカウンターアニオンのうち、ハロゲンアニオンの具体例としては、塩化物アニオン、臭化物アニオン等が好ましい。また、前記テトラアリールボレートアニオンの具体例としては、テトラフェニルボレートアニオン、 $B[C_6H_4(CF_3)_2]_4^-$ イオン等が好ましい。

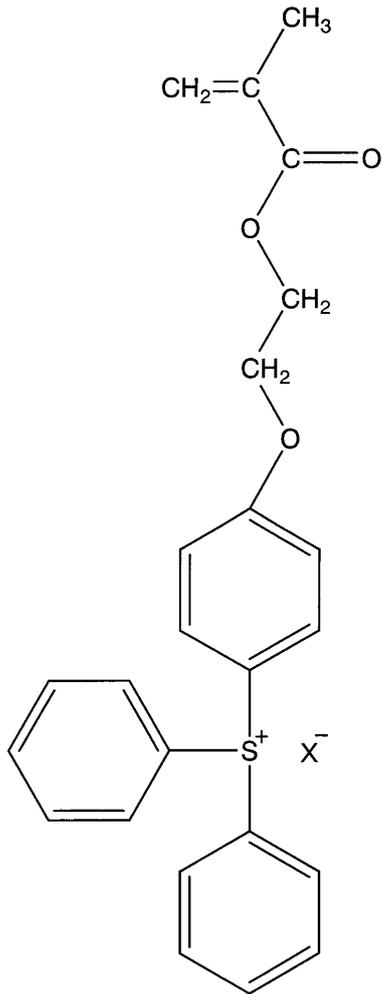
【0059】

繰り返し単位(1-1)を与える単量体としては、下記一般式(1-1-1)で表される構造を有することが好ましい。

40

【0060】

【化 1 2】



(1-1-1)

【 0 0 6 1】

上記一般式(1-1-1)中、X<sup>-</sup>が示すスルホニウムイオンに対するカウンターアニオンの具体例としては、下記式(1a-1)~(1a-26)で表されるアニオン等を挙げることができる。

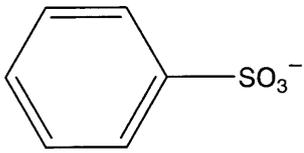
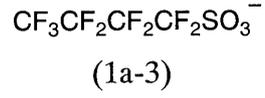
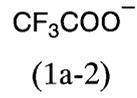
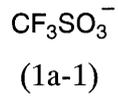
【 0 0 6 2】

10

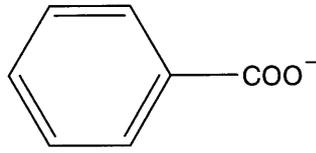
20

30

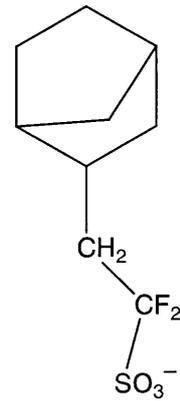
【化 1 3】



(1a-4)



(1a-5)

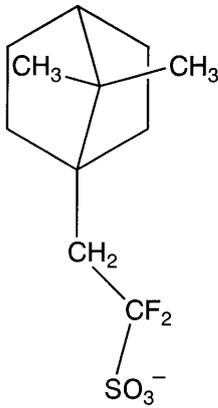


(1a-6)

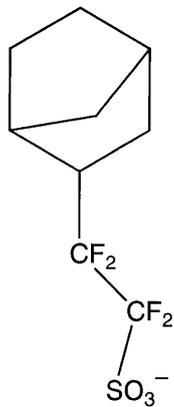
10

【 0 0 6 3】

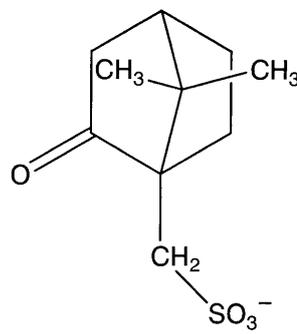
【化 1 4】



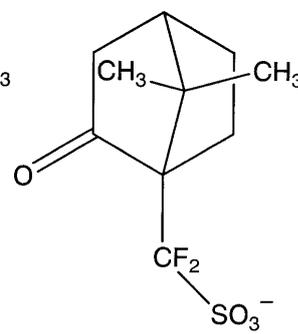
(1a-7)



(1a-8)



(1a-9)



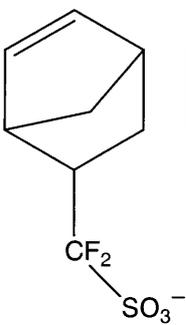
(1a-10)

20

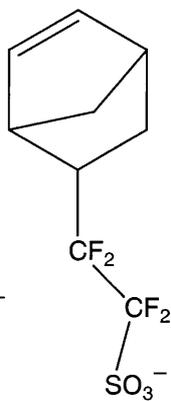
30

【 0 0 6 4】

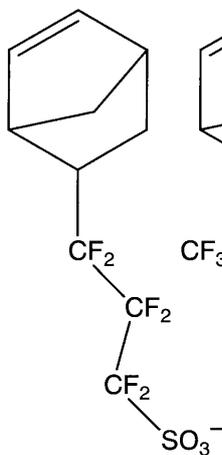
【化 1 5】



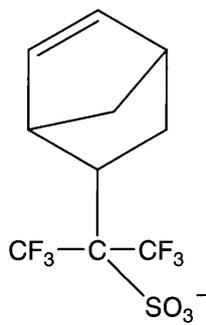
(1a-11)



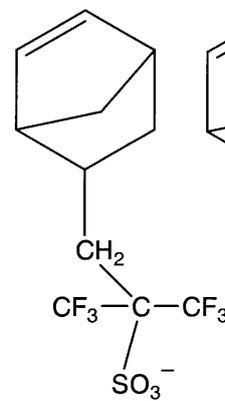
(1a-12)



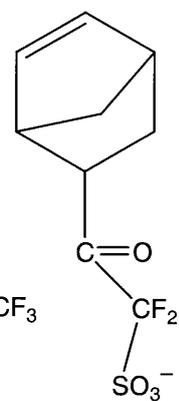
(1a-13)



(1a-14)



(1a-15)

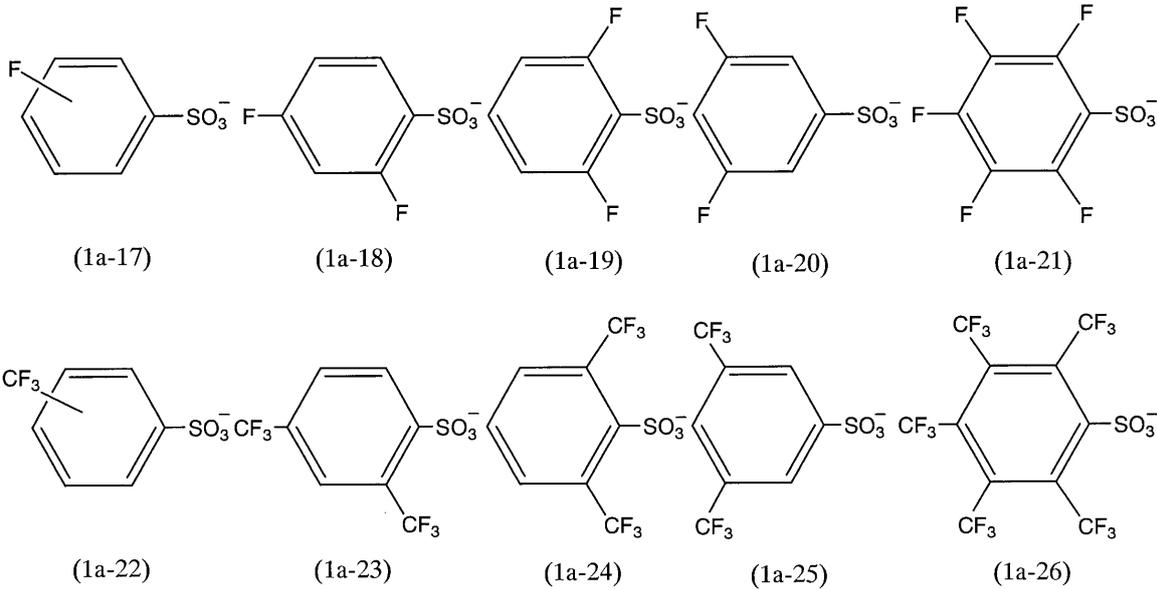


(1a-16)

40

【 0 0 6 5】

## 【化16】



10

## 【0066】

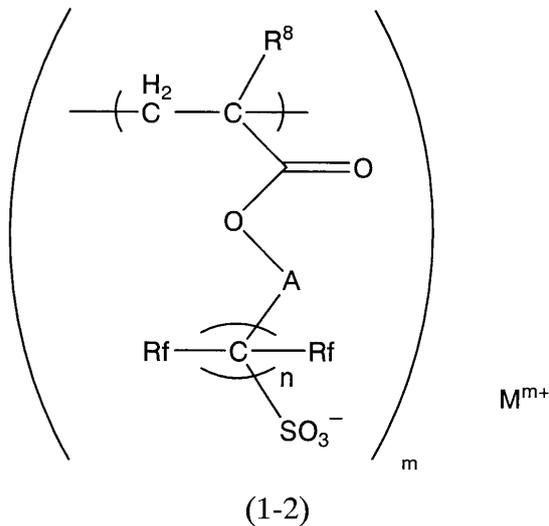
A - 1 - 2 . 繰り返し単位 ( 1 - 2 )

繰り返し単位 ( 1 - 2 ) は、下記一般式 ( 1 - 2 ) で表される構造を有することが好ましい。

20

## 【0067】

## 【化17】



30

## 【0068】

上記一般式 ( 1 - 2 ) 中、 $R^8$  は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示し、 $Rf$  は、それぞれ独立に、フッ素原子又は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐状のパーフルオロアルキル基を示し、 $A$  はメチレン基、炭素数 2 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数 3 ~ 10 のアリーレン基を示し、 $M^{m+}$  はオニウムカチオンを示し ( 但し、 $m$  は 1 ~ 3 の整数を示す )、 $n$  は 1 ~ 8 の整数を示す。

40

## 【0069】

前記一般式 ( 1 - 2 ) において、 $Rf$  で示される基のうち、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐状のパーフルオロアルキル基の具体例としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、ウンデカフルオロペンチル基、トリデカフルオロヘキシル基、ペンタデカフルオロヘプチル基、ヘプタデカフルオロオクチル基、ノナデカフルオロノニル基、ヘンエイコサフルオロデシル基等

50

の直鎖状パーフルオロアルキル基；（１－トリフルオロメチル）テトラフルオロエチル基、（１－トリフルオロメチル）ヘキサフルオロプロピル基、１，１－ビストリフルオロメチル－２，２，２－トリフルオロエチル基等の分岐状のパーフルオロアルキル基等を挙げることができる。

【００７０】

前記一般式（１－２）において、 $R^f$ で示される基としては、優れた解像度が得られるという観点から、フッ素原子、トリフルオロメチル基等が好ましい。尚、前記一般式（１－２）中、２つの $R^f$ は同一であってもよく、異なってもよい。

【００７１】

前記一般式（１－２）において、 $n$ は１～８の整数を示し、１又は２であることが好ましい。

【００７２】

前記一般式（１－２）において、 $A$ で示される基のうち、炭素数２～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基の好適例としては、エチレン基、１，３－プロピレン基、１，２－プロピレン基、ブチレン基、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、ノナメチレン基、デカメチレン基、１－メチル－１，３－プロピレン基、２－メチル－１，３－プロピレン基、２－メチル－１，２－プロピレン基、１－メチル－１，４－ブチレン基、２－メチル－１，４－ブチレン基、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、又は、２－プロピリデン基等を挙げることができる。

【００７３】

前記一般式（１－２）において、 $A$ で示される基のうち、炭素数３～１０のアリーレン基の好適例としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基等を挙げることができる。

【００７４】

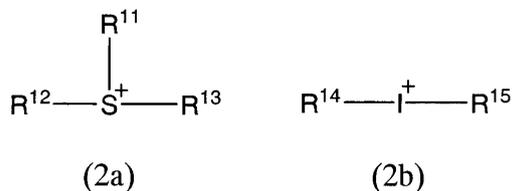
尚、 $A$ で示される２価の有機基としては、メチレン基又は炭素数２～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基が好ましい。

【００７５】

前記一般式（１－２）において、 $M^{m+}$ で示されるオニウムカチオンの具体例としては、スルホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、ジアゾニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ピリジニウムカチオン等を挙げることができる。これらのなかでも、下記一般式（２ａ）で表されるスルホニウムカチオン、下記一般式（２ｂ）で表されるヨードニウムカチオン等が好ましい。

【００７６】

【化１８】



【００７７】

上記一般式（２ａ）中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数１～１０のアルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数４～１８のアリーレン基を示すか、或いは $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ のうちいずれか２つ又は３つ全てが相互に結合して上記一般式（２ａ）中のスルホニウムカチオンを含む環状の基を示す。

【００７８】

上記一般式（２ｂ）中、 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数１～１０のアルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数４～１８のアリーレン基を示すか、或いは $R^{14}$ と $R^{15}$ とが相互に結合して上記一般式（２ｂ）中のヨードニウムカチオンを含む環状の基を示す。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 9 】

前記一般式(2a)及び(2b)において、 $R^{11} \sim R^{15}$ で示される基のうち、非置換の炭素数1~10のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、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、i-ペンチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、1,1-ジメチルブチル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、i-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基等の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を挙げることができる。

## 【 0 0 8 0 】

前記一般式(2a)及び(2b)において、 $R^{11} \sim R^{15}$ で示される基のうち、置換基を有する炭素数1~10のアルキル基としては、例えば、上述の非置換のアルキル基の少なくとも1つの水素原子を、アリール基；直鎖状、分岐状若しくは環状のアルケニル基；ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子等のヘテロ原子を含む置換基等で置換した基等を挙げることができる。このような基の具体例としては、ベンジル基、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、フェノキシメチル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、アセチルメチル基、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、2-フルオロプロピル基、(トリフルオロアセチル)メチル基、(トリクロロアセチル)メチル基、(ペンタフルオロベンゾイル)メチル基、アミノメチル基、(シクロヘキシルアミノ)メチル基、(トリメチルシリル)メチル基、2-フェニルエチル基、2-アミノエチル基、3-フェニルプロピル基等を挙げることができる。

## 【 0 0 8 1 】

前記一般式(2a)及び(2b)において、 $R^{11} \sim R^{15}$ で示される基のうち、非置換の炭素数4~18のアリール基の具体例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、1-フェナントリル基、フラニル基、チオフェニル基等を挙げることができる。

## 【 0 0 8 2 】

前記一般式(2a)及び(2b)において、 $R^{11} \sim R^{15}$ で示される基のうち、置換基を有してもよい炭素数4~18のアリール基としては、例えば、上述の非置換のアリール基の少なくとも1つの水素原子を、直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基；ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子等のヘテロ原子を含む置換基等で置換した基等を挙げることができる。このような基の具体例としては、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、4-ヒドロキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、メシチル基、o-クメニル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、4-フルオロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-クロロフェニル基、4-プロモフェニル基、4-ヨードフェニル基等を挙げることができる。

## 【 0 0 8 3 】

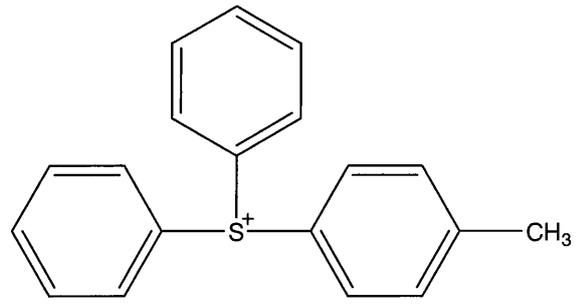
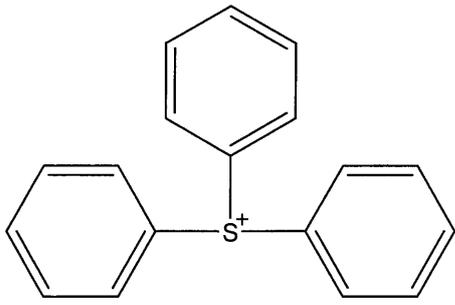
前記一般式(2a)において、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ のうちいずれか2つ又は3つ全てが相互に結合して上記一般式(2a)中のスルホニウムカチオンを含む環、及び前記一般式(2b)において、 $R^{14}$ と $R^{15}$ とが相互に結合して上記一般式(2b)中のヨードニウムカチオンを含む環としては、例えば、5~7員環構造等を挙げることができる。

## 【 0 0 8 4 】

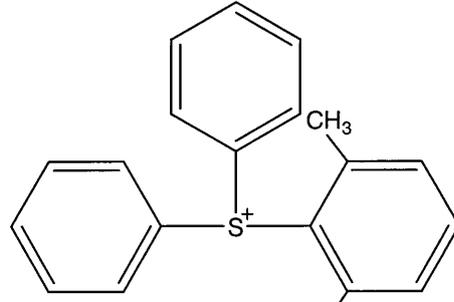
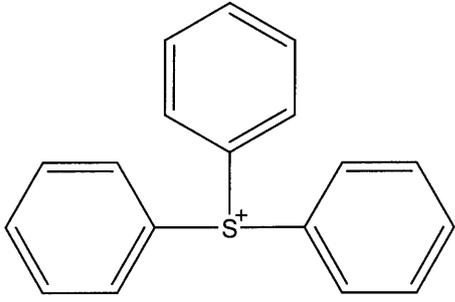
前記一般式(2a)で表されるスルホニウムカチオンの好適例としては、下記式(2a-1)~(2a-64)で表されるスルホニウムカチオンを挙げることができる。

## 【 0 0 8 5 】

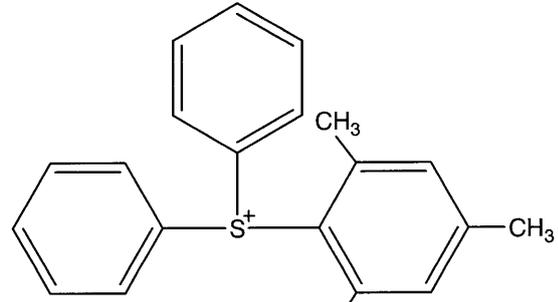
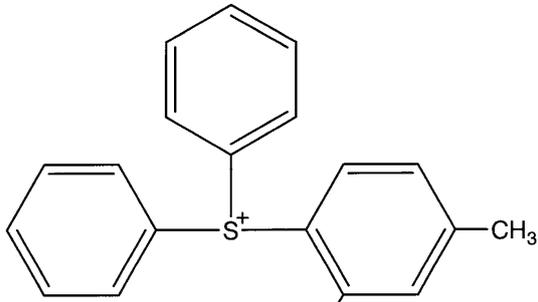
【化 1 9】



10



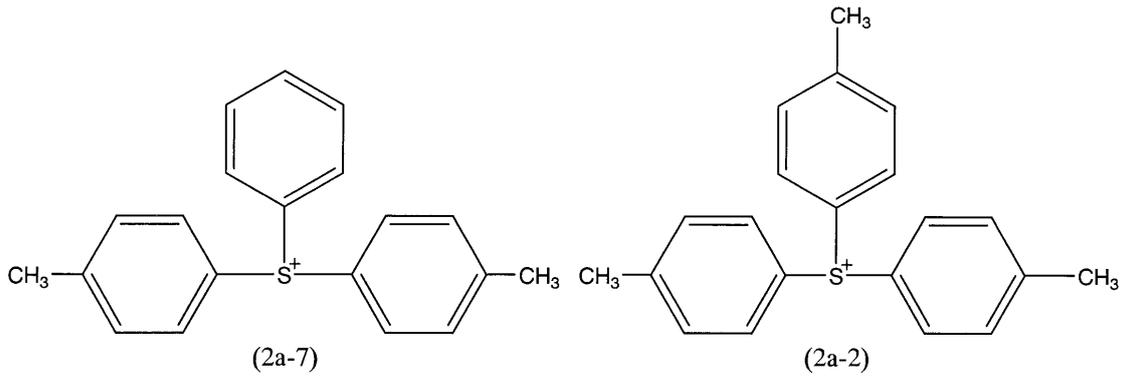
20



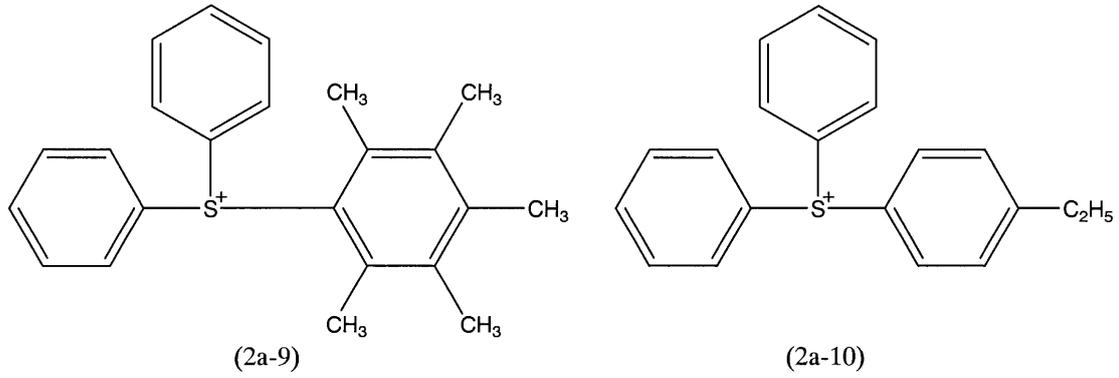
30

【 0 0 8 6 】

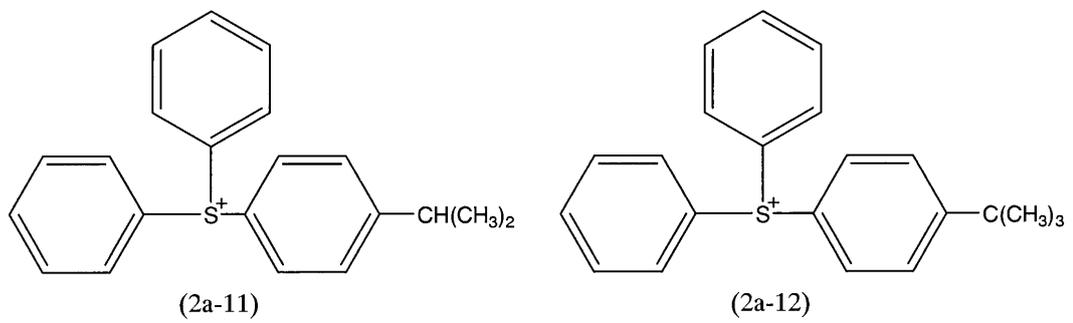
【化 2 0】



10



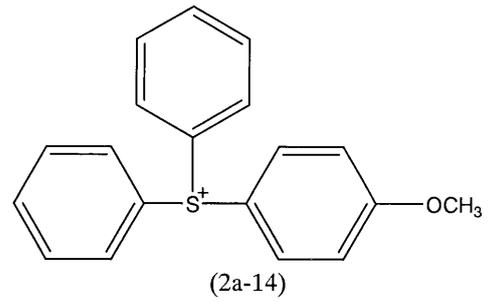
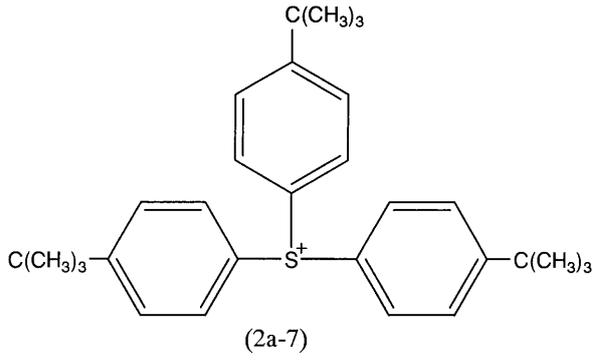
20



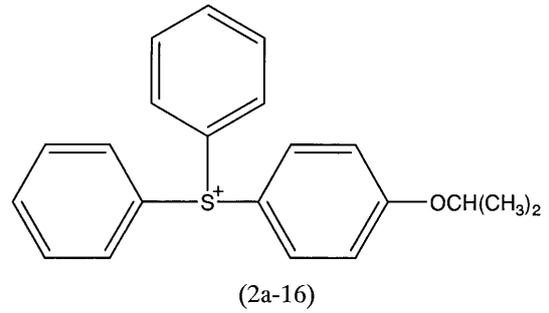
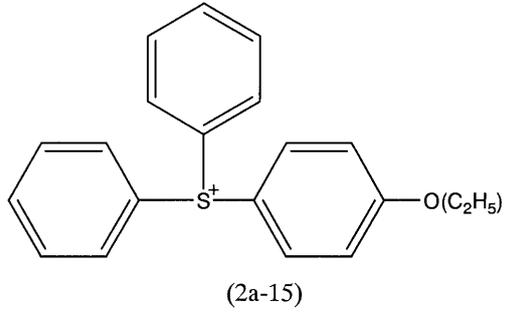
30

【 0 0 8 7 】

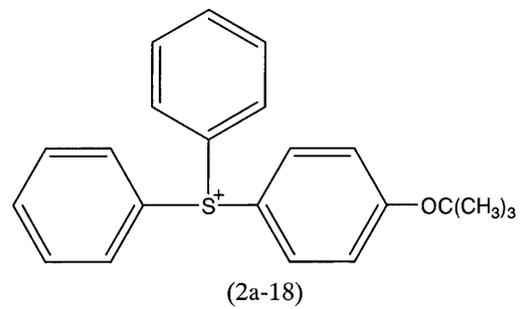
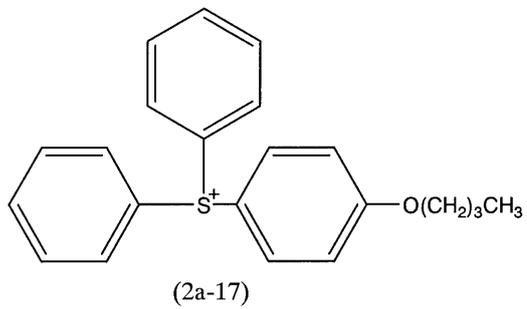
【化 2 1】



10



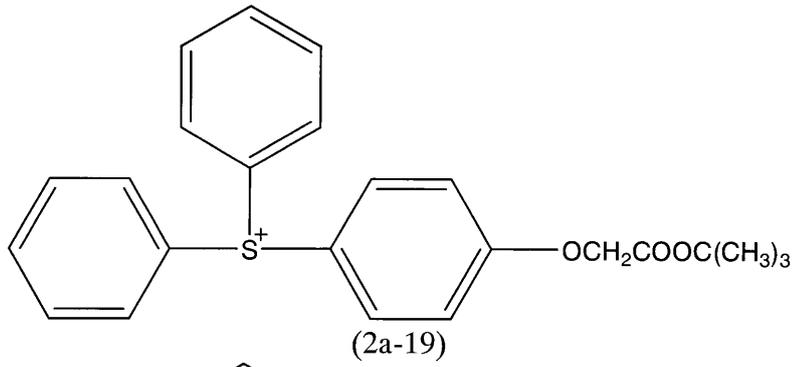
20



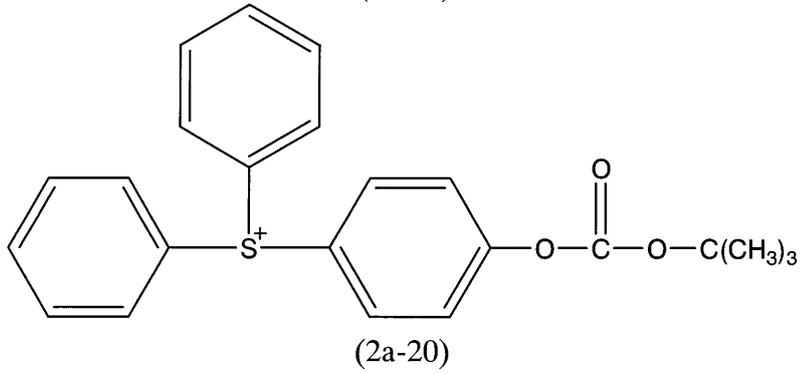
【 0 0 8 8 】

30

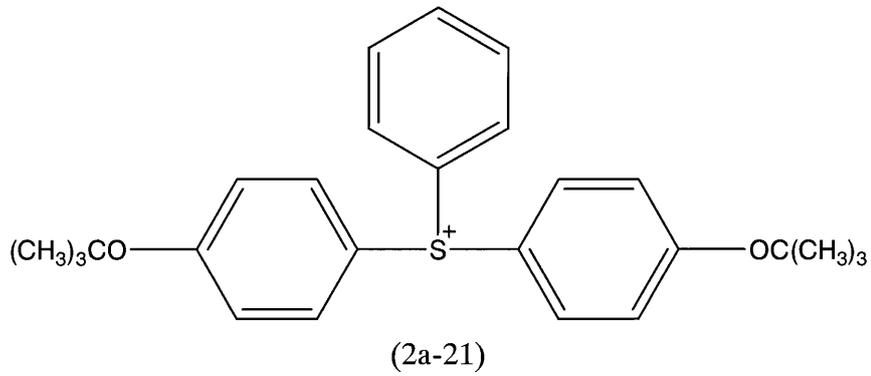
【化 2 2】



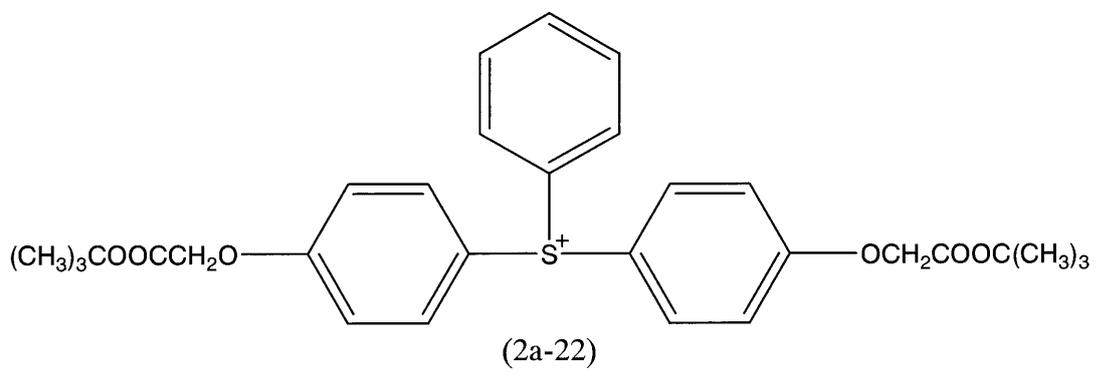
10



20



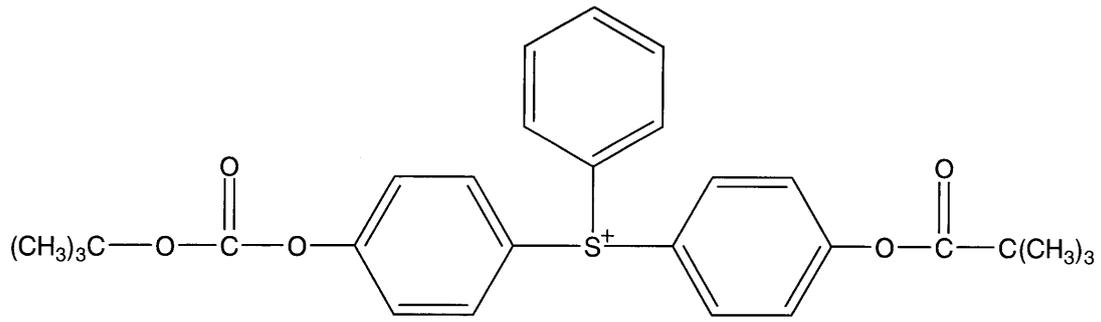
30



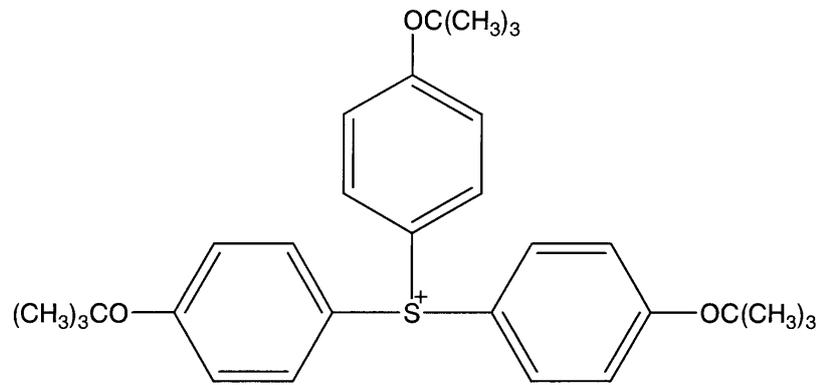
40

【 0 0 8 9 】

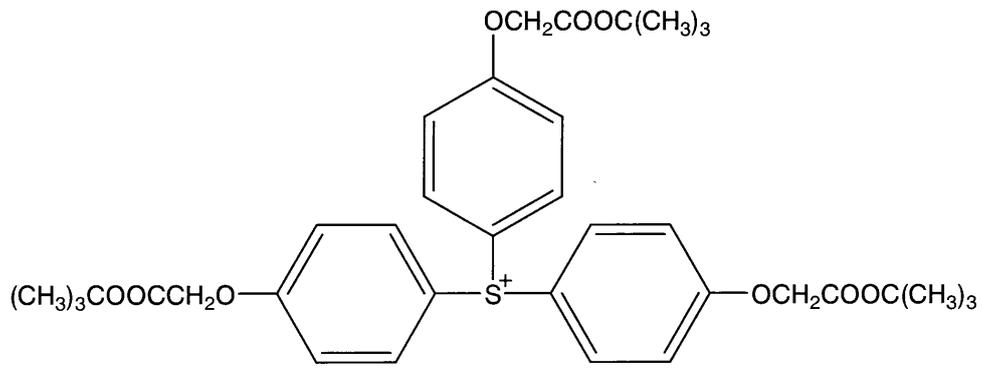
【化 2 3】



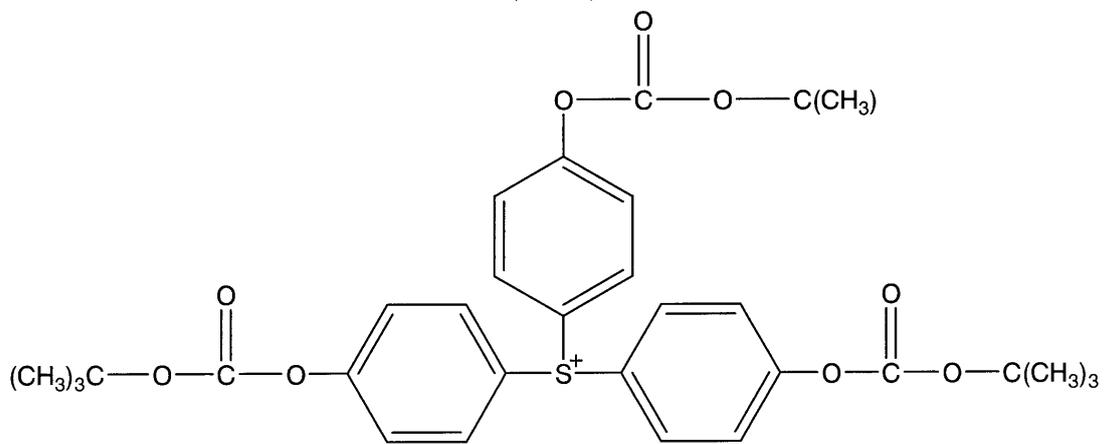
10



20



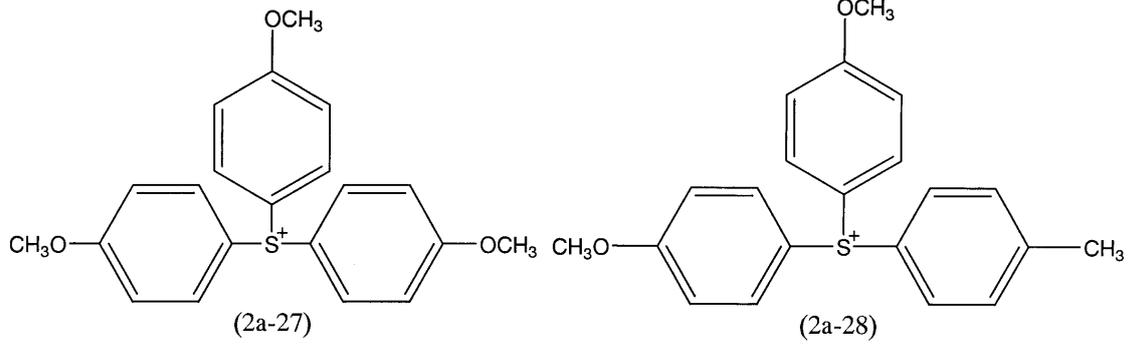
30



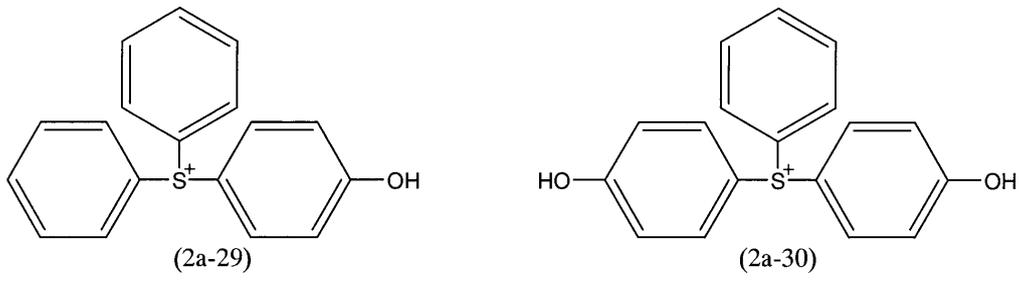
40

【 0 0 9 0 】

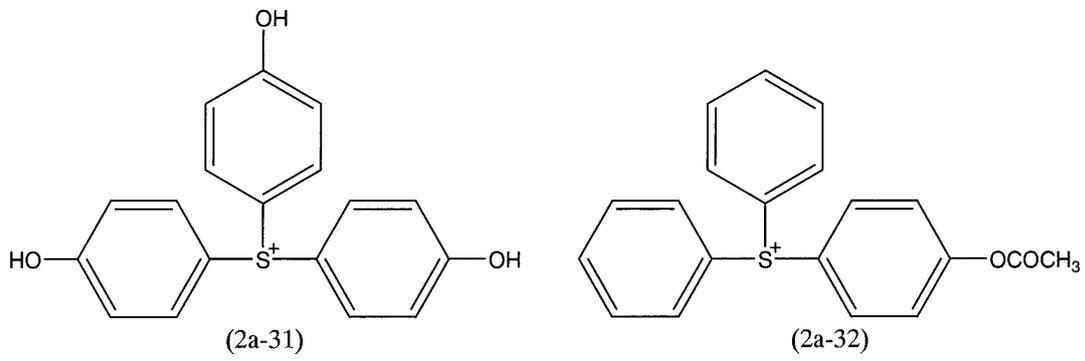
【化 2 4】



10



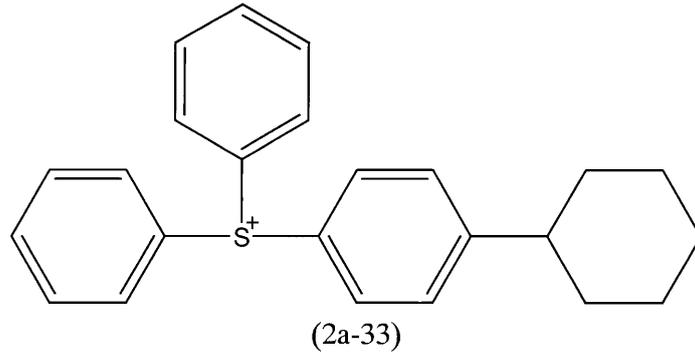
20



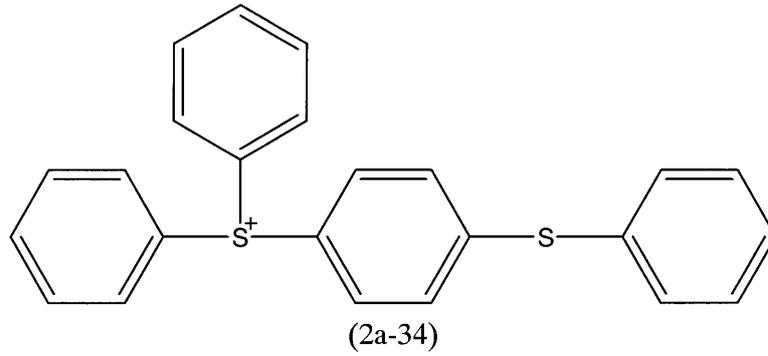
【 0 0 9 1 】

30

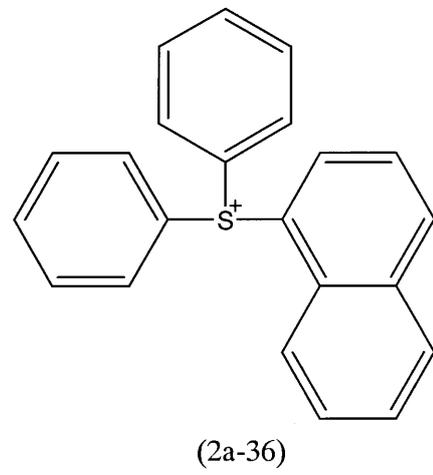
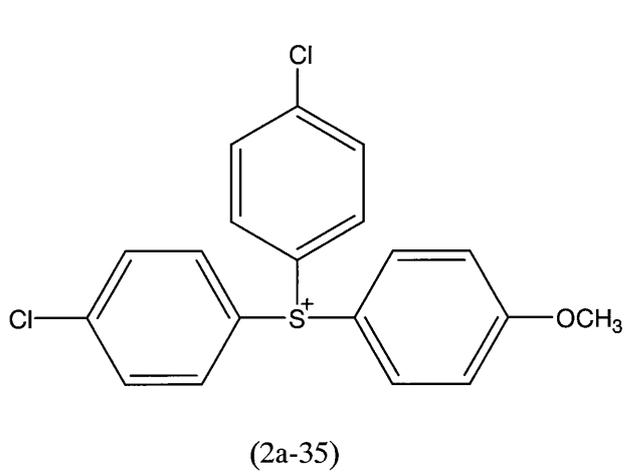
【化 2 5】



10



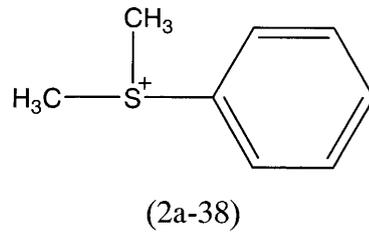
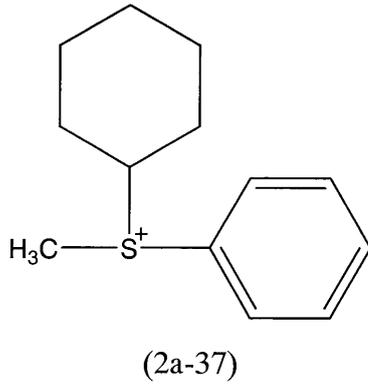
20



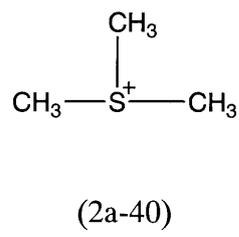
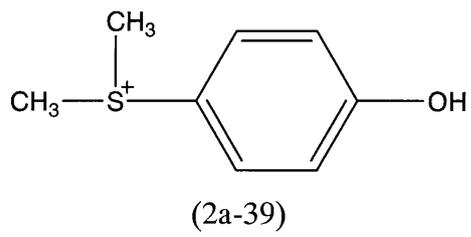
30

【 0 0 9 2 】

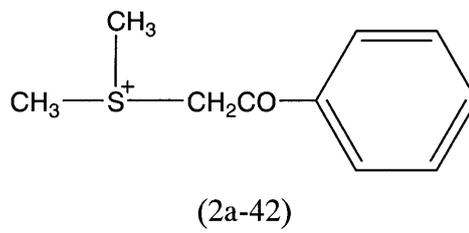
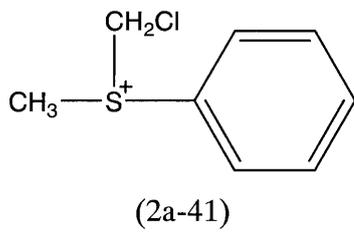
【化 2 6】



10



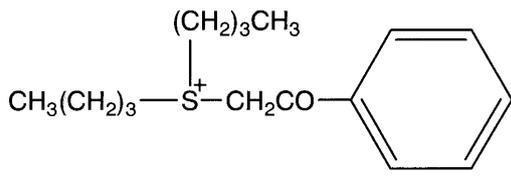
20



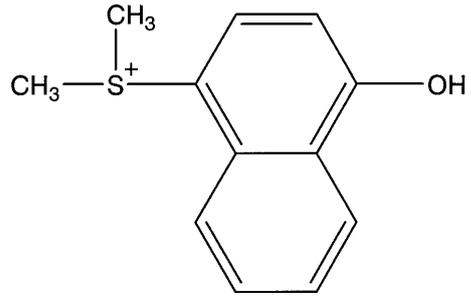
30

【 0 0 9 3 】

【化27】

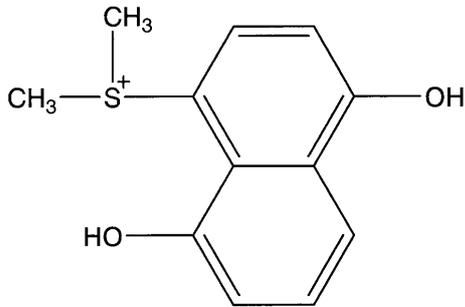


(2a-43)

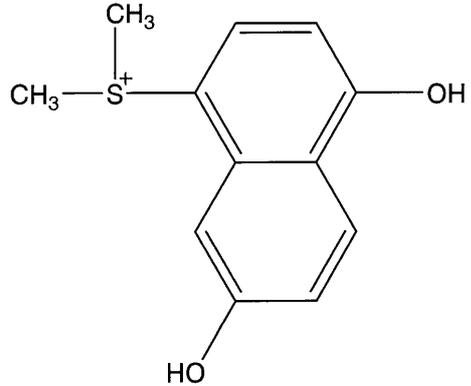


(2a-44)

10



(2a-45)

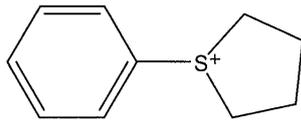


(2a-46)

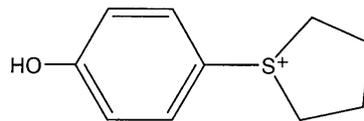
20

【0094】

【化28】

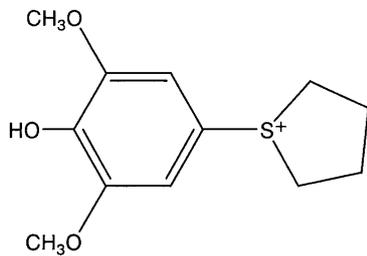


(2a-47)

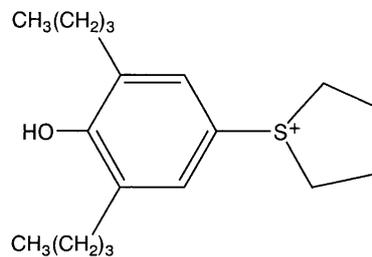


(2a-48)

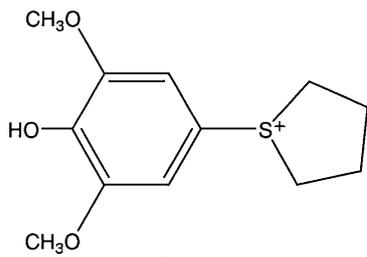
30



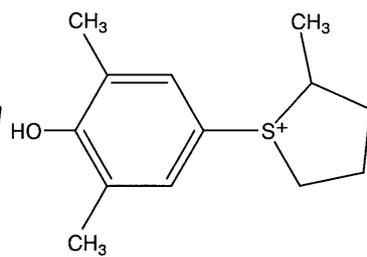
(2a-49)



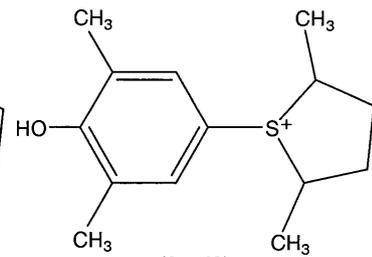
(2a-50)



(2a-51)



(2a-52)

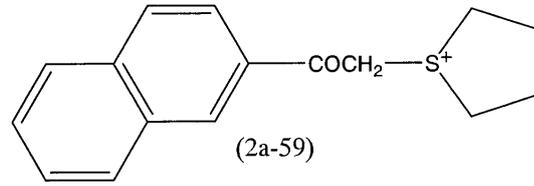
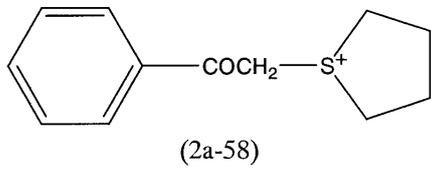
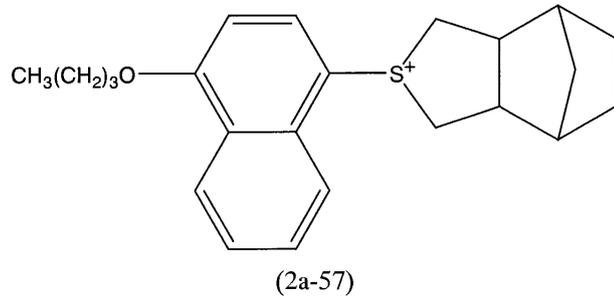
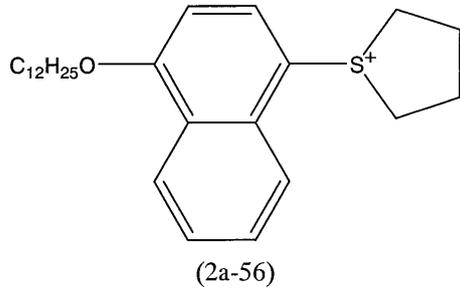
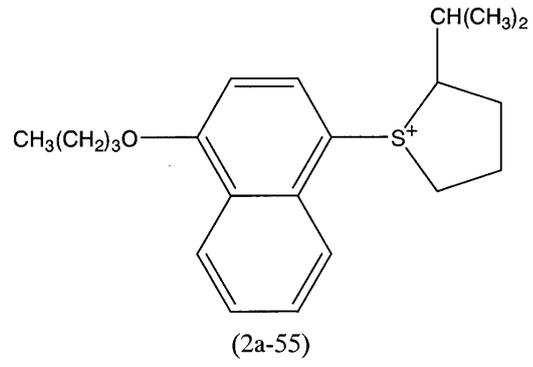
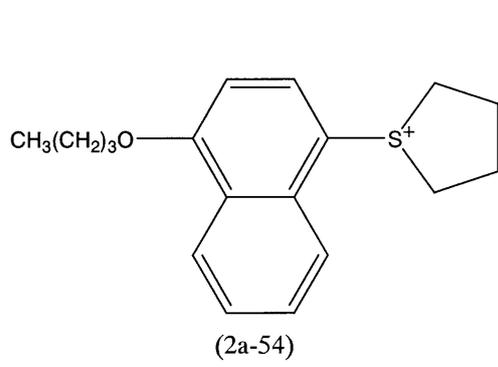


(2a-53)

40

【0095】

【化 2 9】

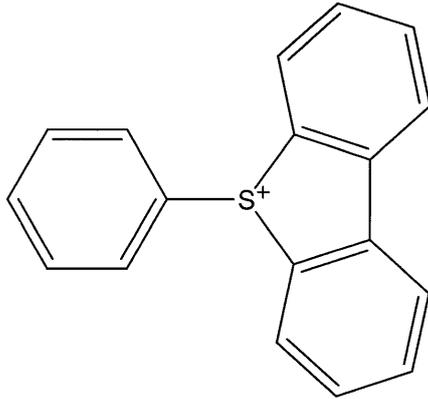


10

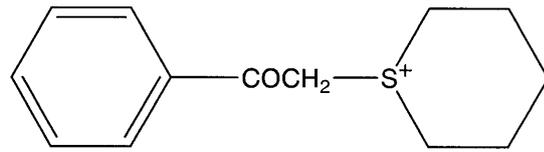
20

【 0 0 9 6 】

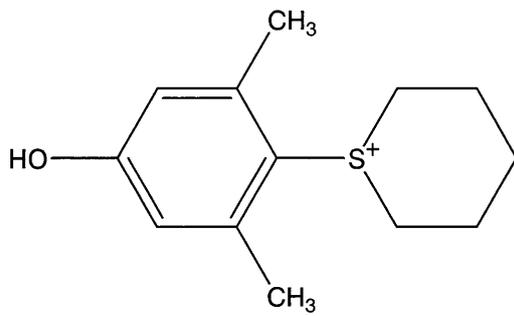
【化 3 0】



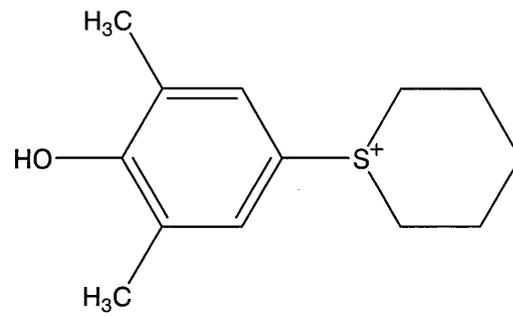
(2a-60)



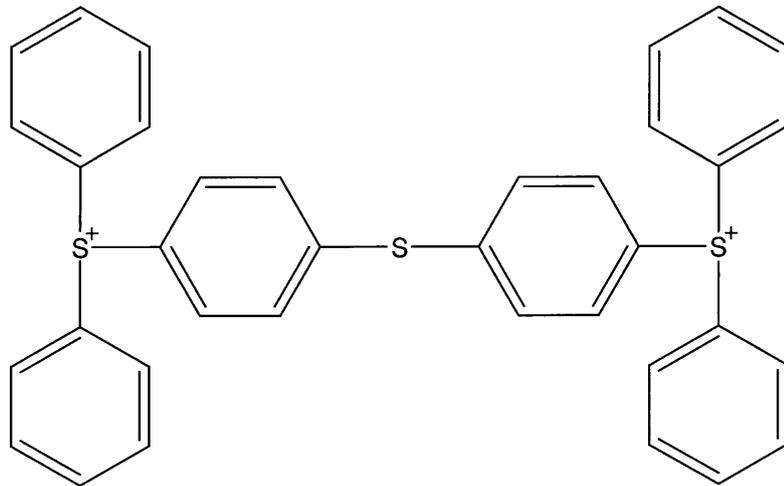
(2a-61)



(2a-62)



(2a-63)



(2a-64)

【 0 0 9 7】

前記一般式(2b)で表されるヨードニウムカチオンの好適例としては、下記式(2b-1)~(2b-39)で表されるヨードニウムカチオンを挙げることができる。

【 0 0 9 8】

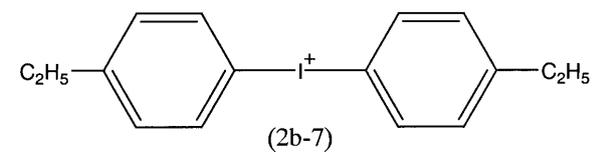
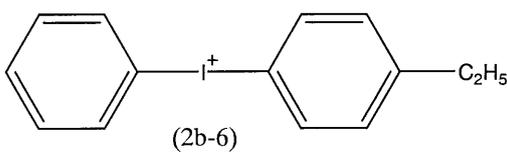
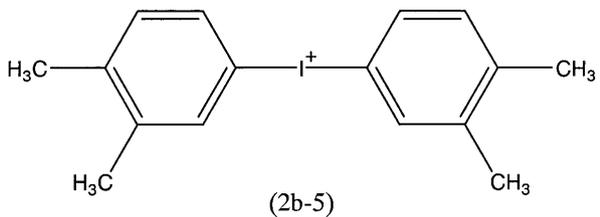
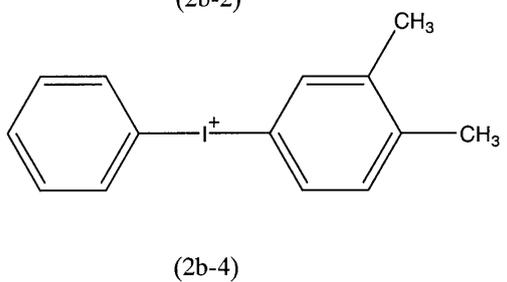
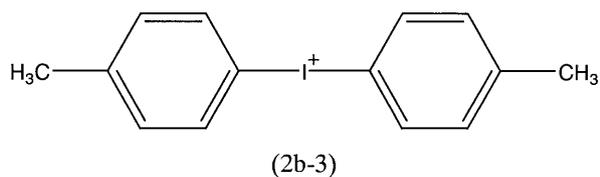
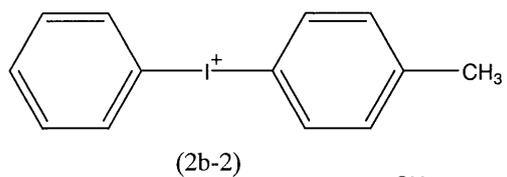
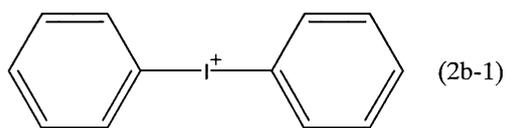
10

20

30

40

## 【化 3 1】

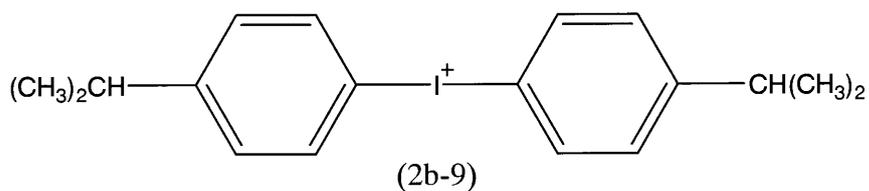
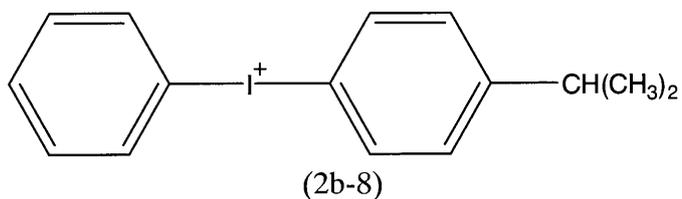


10

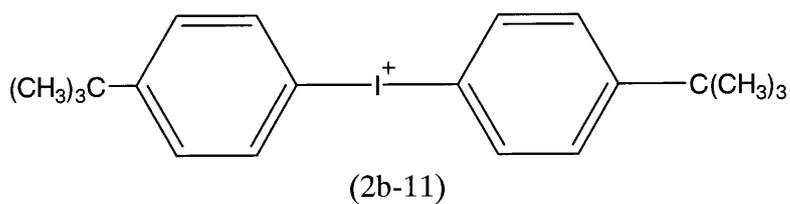
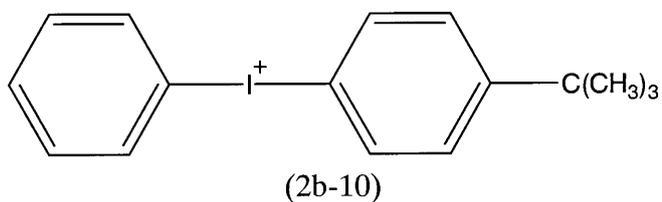
20

## 【 0 0 9 9 】

## 【化 3 2】



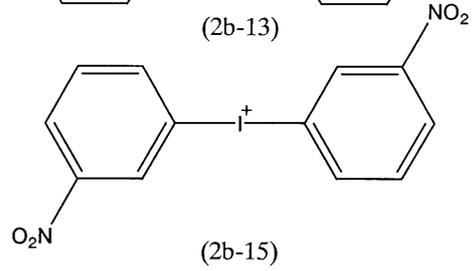
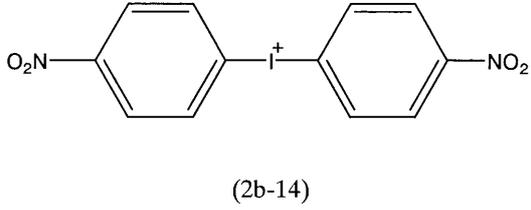
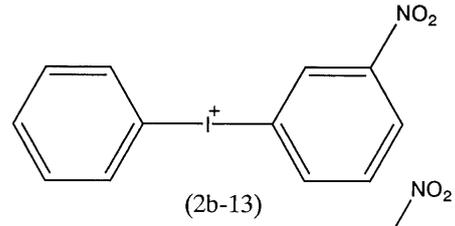
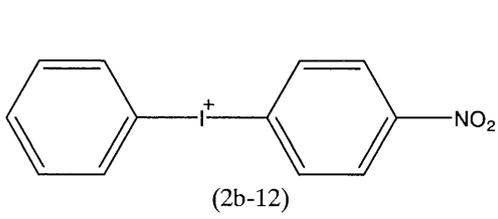
30



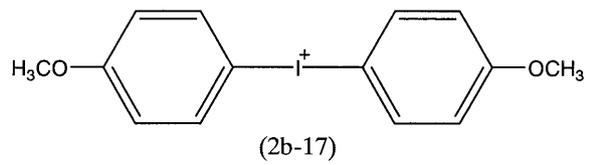
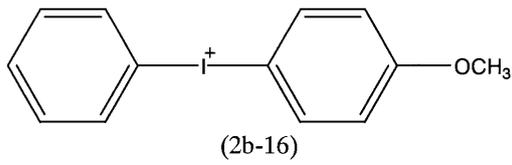
40

## 【 0 1 0 0 】

【化 3 3】



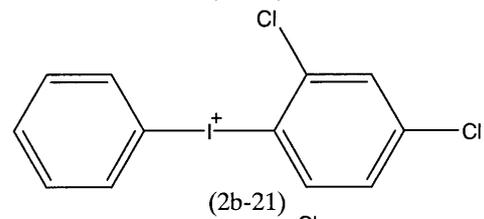
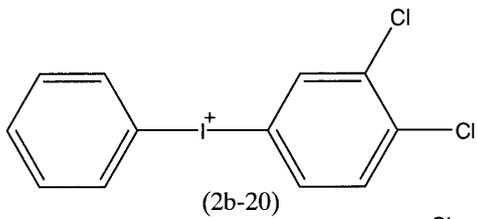
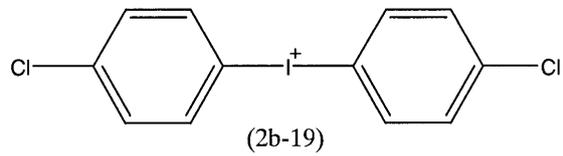
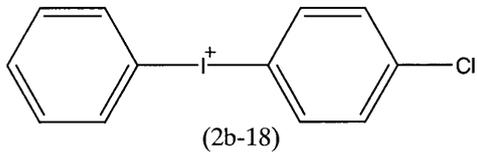
10



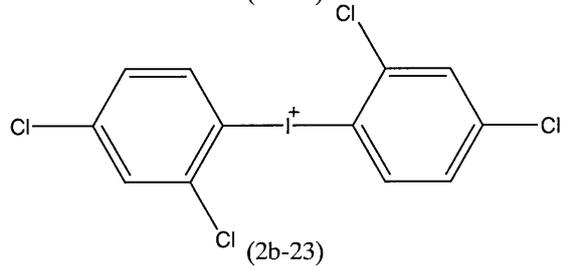
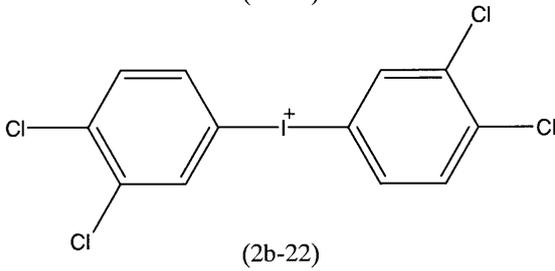
【 0 1 0 1 】

20

【化 3 4】

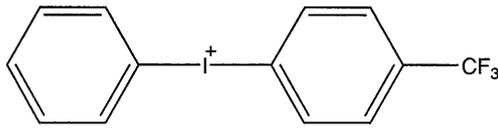


30

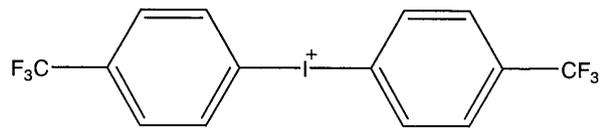


【 0 1 0 2 】

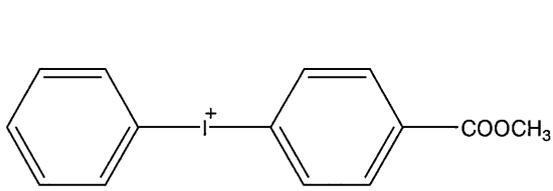
【化 3 5】



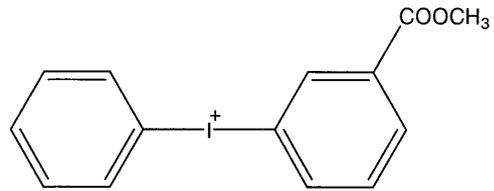
(2b-24)



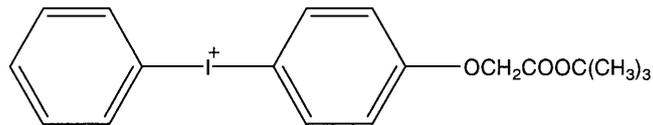
(2b-25)



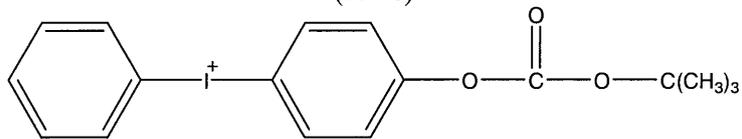
(2b-26)



(2b-27)



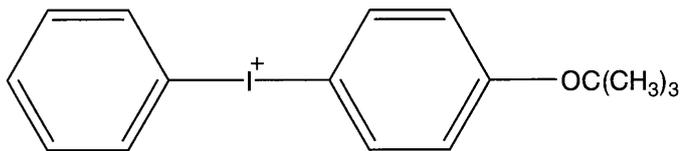
(2b-28)



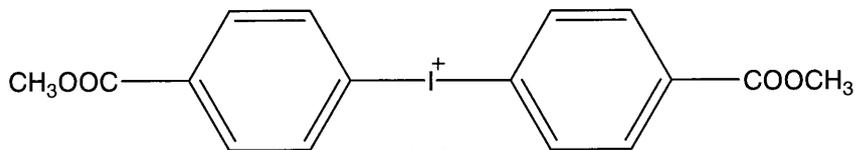
(2b-29)

【 0 1 0 3】

【化 3 6】



(2b-30)



(2b-31)

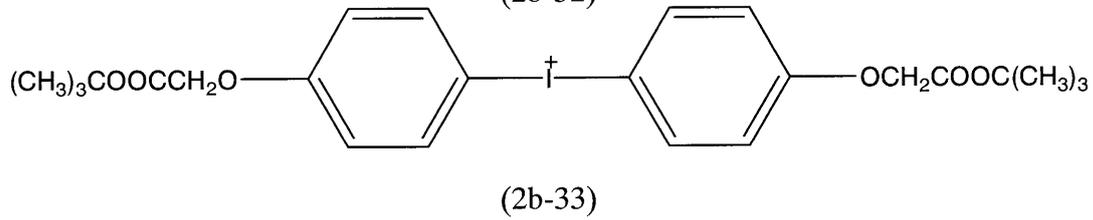
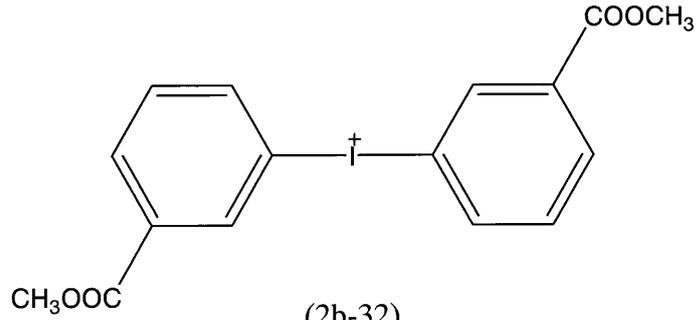
【 0 1 0 4】

10

20

30

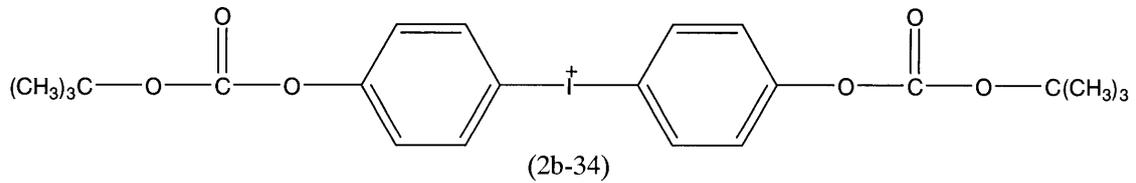
【化 3 7】



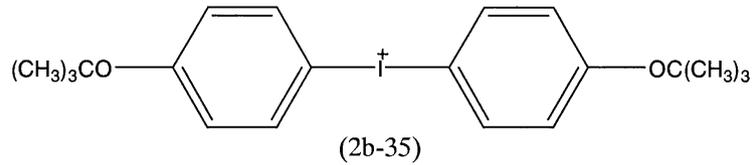
10

【 0 1 0 5】

【化 3 8】

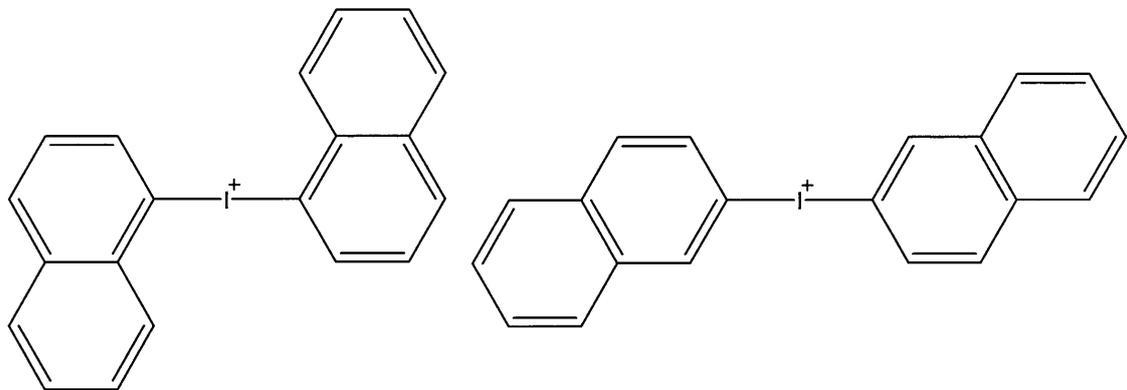


20

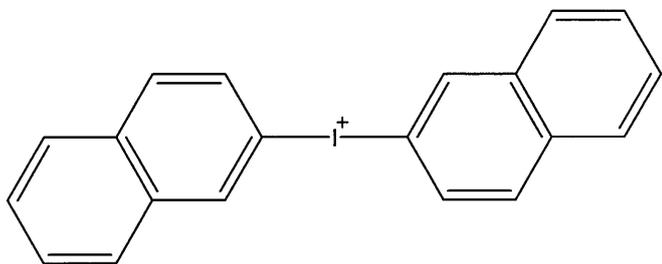


【 0 1 0 6】

【化 3 9】



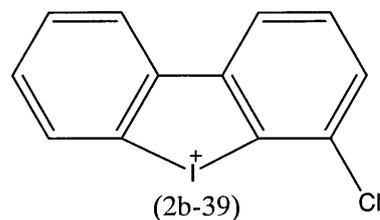
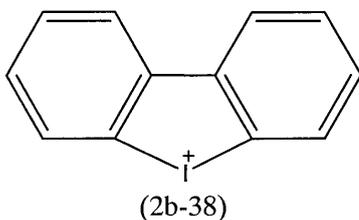
30



40

(2b-36)

(2b-37)



【 0 1 0 7】

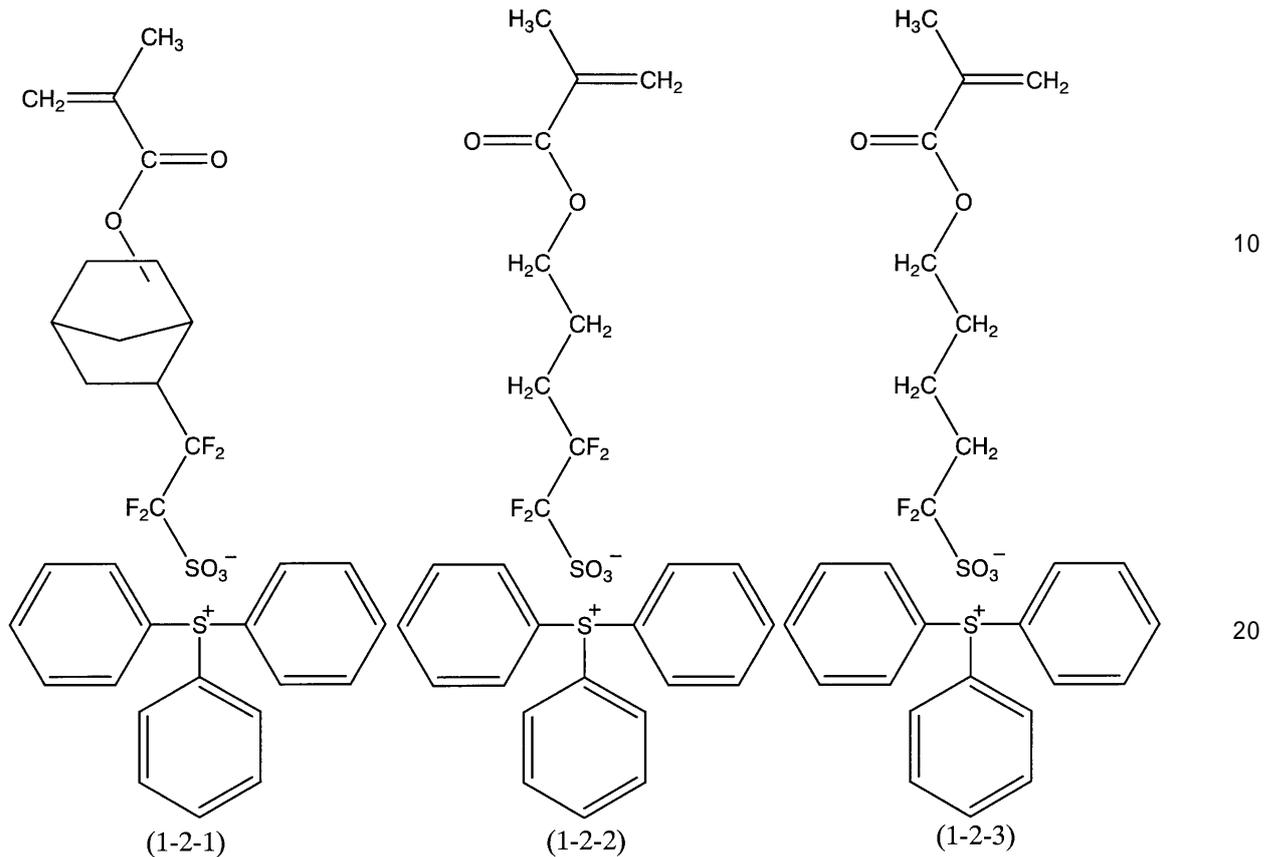
繰返し単位 ( 1 - 2 ) を与える単量体としては、下記一般式 ( 1 - 2 - 1 )、( 1 -

50

2 - 2)、又は(1 - 2 - 3)で表される構造を有することが好ましい。

【0108】

【化40】



【0109】

重合体(A)は上述の繰り返し単位(1)を一種単独で、又は二種以上を組み合わせて含有していてもよい。

【0110】

A - 2 . 繰り返し単位(2) ~ (4)

重合体(A)に含有されることがある繰り返し単位(2)は、下記一般式(2)で表される、環状カーボネート構造を含む繰り返し単位である。繰り返し単位(3)は、下記一般式(3)で表される、ラクトン構造を含む繰り返し単位である。繰り返し単位(4)は、下記一般式(4)で表される、ラクトン構造を含む繰り返し単位である。

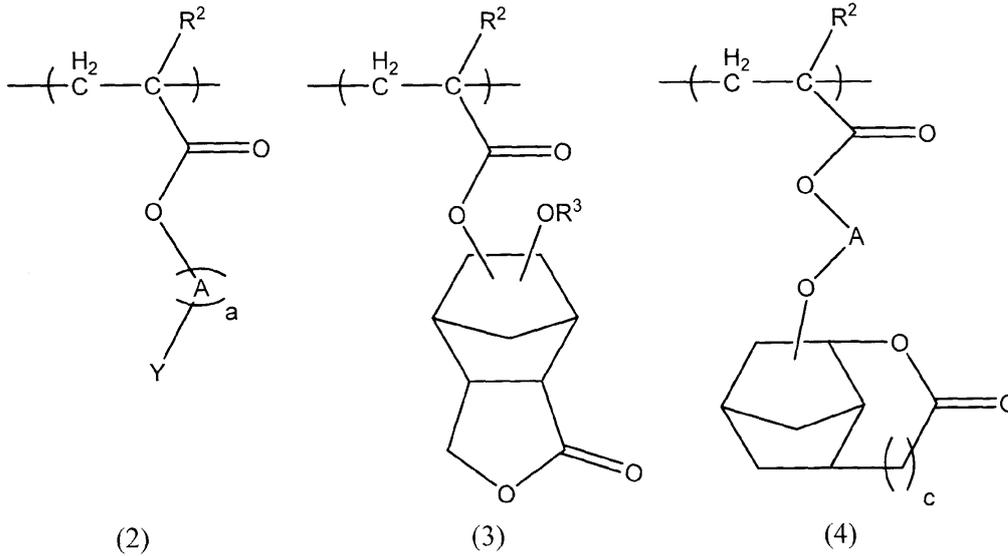
【0111】

10

20

30

## 【化 4 1】



10

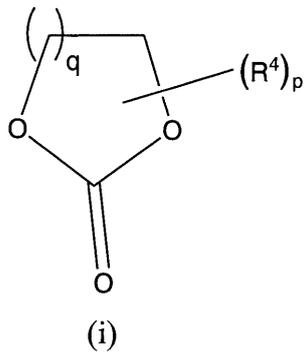
## 【 0 1 1 2】

上記一般式(2)、(3)、及び(4)中、 $\text{R}^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。上記一般式(2)及び(4)中、 $\text{A}$ は、それぞれ独立に、メチレン基、炭素数2~10の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数3~10のアリーレン基を示す。上記一般式(2)中、 $\text{Y}$ は下記一般式(i)で表される構造を有する基を示し、 $a$ は0又は1を示す。上記一般式(3)中、 $\text{R}^3$ は炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示す。上記一般式(4)中、 $c$ は0又は1を示す。

20

## 【 0 1 1 3】

## 【化 4 2】



30

## 【 0 1 1 4】

上記一般式(i)中、 $\text{R}^4$ は水素原子又は炭素数1~5の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示し、 $p$ は1又は2を示し、 $q$ は1又は2を示す。但し、 $p=2$ である場合は、2つの $\text{R}^4$ は同一であっても、異なっていてもよい。

40

## 【 0 1 1 5】

前記一般式(2)及び(4)において、 $\text{A}$ でそれぞれ独立に示される、炭素数2~10の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基の具体例としては、エチレン基、1,3-プロピレン基、1,2-プロピレン基、ブチレン基、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、ノナメチレン基、デカメチレン基、1-メチル-1,3-プロピレン基、2-メチル-1,3-プロピレン基、2-メチル-1,2-プロピレン基、1-メチル-1,4-ブチレン基、2-メチル-1,4-ブチレン基等を挙げることができる。また、炭素数3~10のアリーレン基の具体例としては、フェニレン基、

50

ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基等を挙げることができる。

【0116】

前記一般式(3)において、 $R^3$ で示される、炭素数1~10の直鎖状若しくは分岐上のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*プロピル基、*i*プロピル基、*n*ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、トリフルオロメチル基を挙げることができる。尚、これらのアルキル基は、水素原子がハロゲン原子等で置換されていてもよい。

【0117】

前記一般式(i)で表される構造を有する基は、環状カーボネート構造を少なくとも一部に有する基である。また、前記一般式(i)で表される構造を有する基は、直接Aに結合するか、或いは上記環状カーボネート構造を含む多環構造等を形成することができる。

10

【0118】

前記一般式(i)中、 $R^4$ で示される、炭素数1~5の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の炭素数1~5の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数3~5の分岐状アルキル基等を挙げることができる。

【0119】

前記一般式(i)中、*q*は1又は2を示す。即ち、前記一般式(i)で表される環状カーボネート構造は、*q*=1の場合は5員環構造、*q*=2の場合は6員環構造となる。

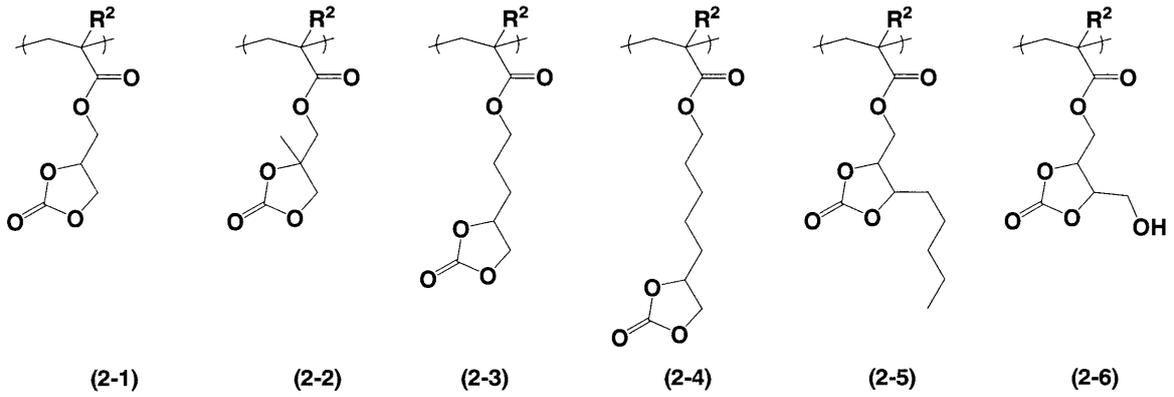
20

【0120】

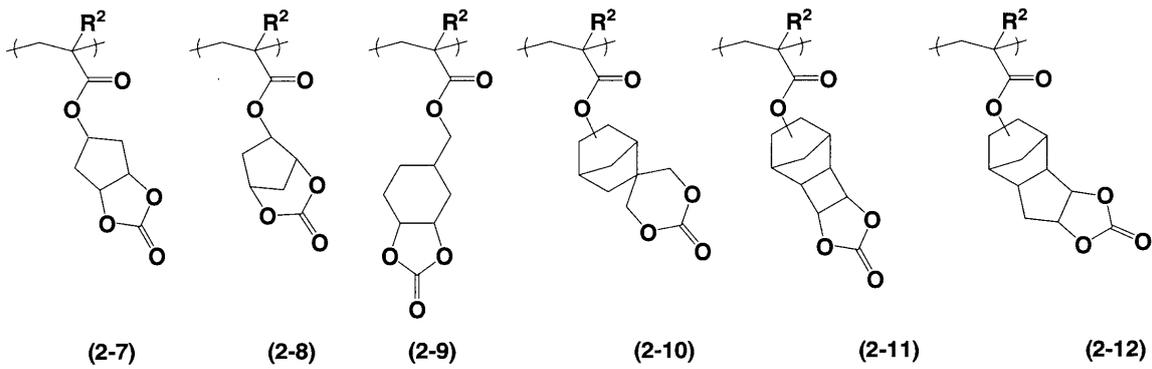
繰り返し単位(2)としては、下記一般式(2-1)~(2-21)で表される構造を有することが好ましい。

【0121】

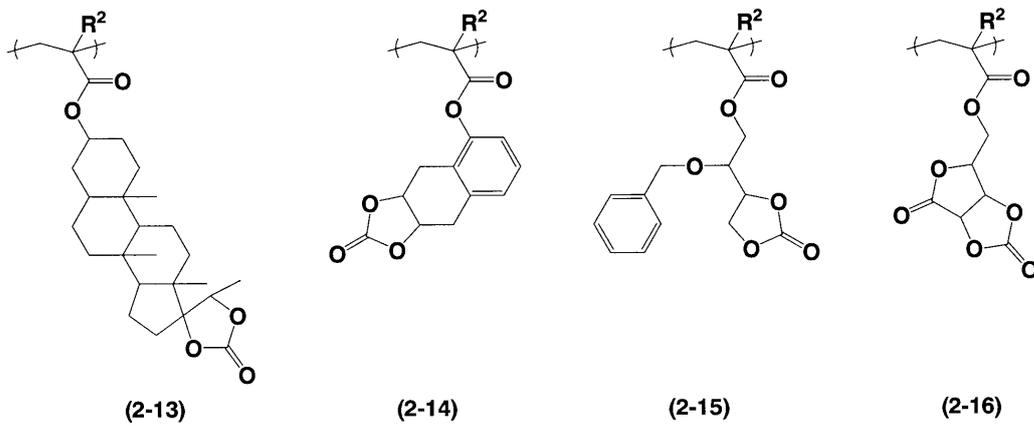
## 【化 4 3】



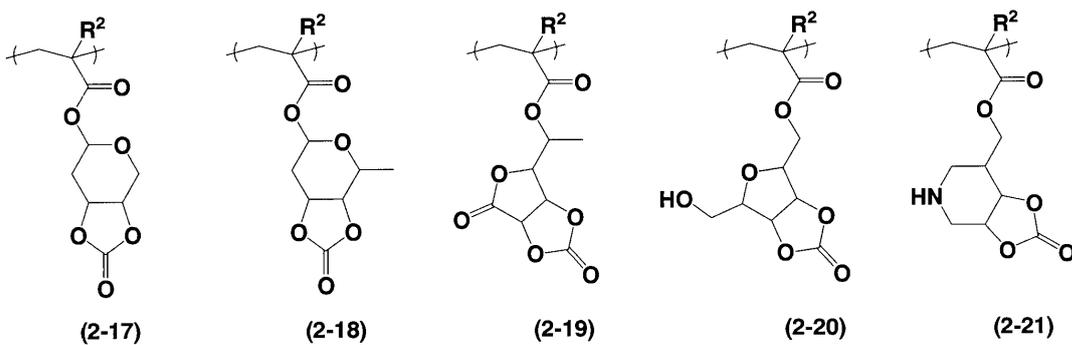
10



20



30



40

## 【 0 1 2 2 】

上記一般式(2-1)~(2-21)中の $R^2$ は、前記一般式(2)中の $R^2$ と同義である。

## 【 0 1 2 3 】

重合体(A)は、前記一般式(2-1)~(2-21)で表される繰り返し単位を一種

50

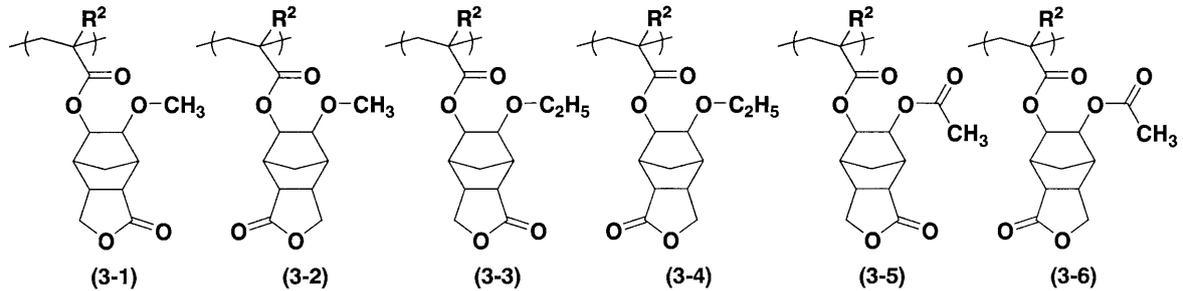
単独で、又は二種以上を組み合わせて含有していてもよい。

【0124】

繰り返し単位(3)としては、下記一般式(3-1)~(3-6)で表される構造を有することが好ましい。

【0125】

【化44】



10

【0126】

上記一般式(3-1)~(3-6)中の $R^2$ は、前記一般式(3)中の $R^2$ と同義である。

【0127】

重合体(A)は、前記一般式(3-1)~(3-6)で表される繰り返し単位を一種単独で、又は二種以上を組み合わせて含有していてもよい。

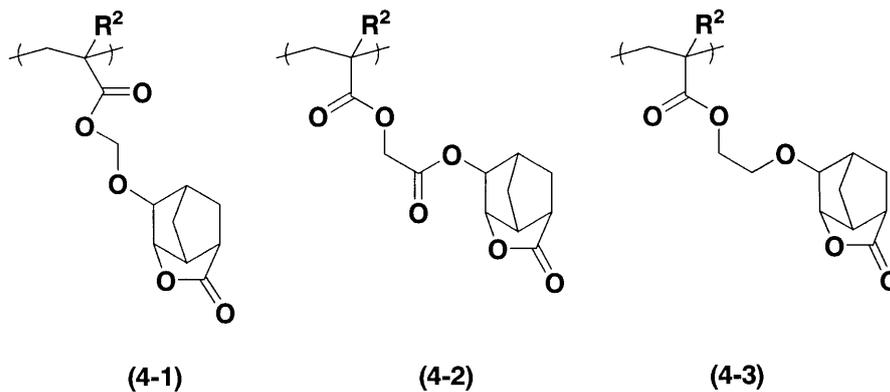
20

【0128】

繰り返し単位(4)としては、下記一般式(4-1)~(4-3)で表される構造を有することが好ましい。

【0129】

【化45】



30

【0130】

上記一般式(4-1)~(4-3)中の $R^2$ は、前記一般式(4)中の $R^2$ と同義である。

【0131】

重合体(A)は、前記一般式(4-1)~(4-3)で表される繰り返し単位を一種単独で、又は二種以上を組み合わせて含有していてもよい。

40

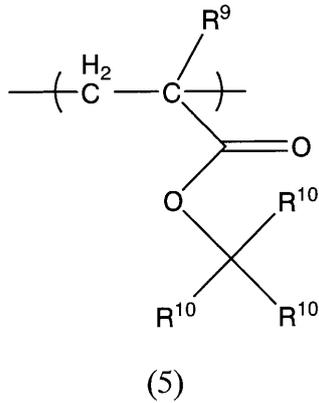
【0132】

A-3. 繰り返し単位(5)

重合体(A)は、下記一般式(5)で表される繰り返し単位(5)を、更に含有するものであることが好ましい。

【0133】

## 【化 4 6】



10

## 【 0 1 3 4】

上記一般式(5)中、 $R^9$ は水素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。 $R^{10}$ は、それぞれ独立に、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、又は炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示すか、或いは、いずれか2つの $R^{10}$ が相互に結合して形成される炭素数4~20の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体を示す。

## 【 0 1 3 5】

前記一般式(5)において、 $R^{10}$ で示される基のうち、炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基の具体例としては、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類；ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン等の多環型シクロアルカン類等に由来する基を挙げることができる。

20

## 【 0 1 3 6】

前記一般式(5)において、 $R^{10}$ で示される基のうち、炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、上記脂環式炭化水素基の少なくとも1つの水素原子を、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の直鎖状又は分岐状のアルキル基のうち少なくとも1種で置換した基を挙げることができる。

30

## 【 0 1 3 7】

上述の、前記一般式(5)において、 $R^{10}$ で示される基のうち、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のなかでも、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、シクロヘキサン等に由来する脂環式炭化水素基、又はこれらの脂環式炭化水素基を上記アルキル基等で置換した基等が好ましい。

## 【 0 1 3 8】

前記一般式(5)において、 $R^{10}$ で示される基のうち、炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。

40

## 【 0 1 3 9】

前記一般式(5)において、 $R^{10}$ で示される基のうち、いずれか2つの $R^{10}$ が相互に結合して形成される炭素数4~20の脂環式炭化水素基の具体例としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

## 【 0 1 4 0】

前記一般式(5)において、 $R^{10}$ で示される基のうち、いずれか2つの $R^{10}$ が相互に結合して形成される炭素数4~20の脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、上記脂環式炭化水素基の少なくとも1つの水素原子を、例えば、メチル基、エチル基、*n*-

50

プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基のうち少なくとも1種で置換した基を挙げることができる。

【0141】

上述の、前記一般式(5)において、 $R^{10}$ で示される基のうち、いずれか2つの $R^{10}$ が相互に結合して形成される炭素数4~20の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体のなかでも、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、又はこれらの2価の脂環式炭化水素基を上記アルキル基等で置換した基等が好ましい。

【0142】

前記一般式(5)において、 $-C(R^{10})_3$ で表される基の好適例としては、*t*-ブチル基、1-*n*-(1-エチル-1-メチル)プロピル基、1-*n*-(1,1-ジメチル)プロピル基、1-*n*-(1,1-ジメチル)ブチル基、1-*n*-(1,1-ジメチル)ペンチル基、1-*n*-(1,1-ジエチル)プロピル基、1-*n*-(1,1-ジエチル)ブチル基、1-*n*-(1,1-ジエチル)ペンチル基、1-(1-メチル)シクロペンチル基、1-(1-エチル)シクロペンチル基、1-(1-*n*-プロピル)シクロペンチル基、1-(1-*i*-プロピル)シクロペンチル基、1-(1-メチル)シクロヘキシル基、1-(1-エチル)シクロヘキシル基、1-(1-*n*-プロピル)シクロヘキシル基、1-(1-*i*-プロピル)シクロヘキシル基、1-{1-メチル-1-(2-ノルボニル)}エチル基、1-{1-メチル-1-(2-テトラシクロデカニル)}エチル基、1-{1-メチル-1-(1-アダマンチル)}エチル基、2-(2-メチル)ノルボニル基、2-(2-エチル)ノルボニル基、2-(2-*n*-プロピル)ノルボニル基、2-(2-*i*-プロピル)ノルボニル基、2-(2-メチル)テトラシクロデカニル基、2-(2-エチル)テトラシクロデカニル基、2-(2-*n*-プロピル)テトラシクロデカニル基、2-(2-*i*-プロピル)テトラシクロデカニル基、1-(1-メチル)アダマンチル基、1-(1-エチル)アダマンチル基、1-(1-*n*-プロピル)アダマンチル基、1-(1-*i*-プロピル)アダマンチル基等を挙げることができる。また、これらの基のうち脂環族環を含む基の脂環族環の少なくとも1つの水素原子を、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の直鎖状又は分岐状のアルキル基のうち少なくとも1種で置換した基等も挙げることができる。

【0143】

A-4. その他の繰り返し単位

重合体(A)は、前述の繰り返し単位(1)~(5)以外に、その他の繰り返し単位を含有していてもよい。

【0144】

その他の繰り返し単位を与える単量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸-ビスシクロ[2.2.1]ヘプチルエステル、(メタ)アクリル酸-シクロヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸-ビスシクロ[4.4.0]デカニルエステル、(メタ)アクリル酸-ビスシクロ[2.2.2]オクチルエステル、(メタ)アクリル酸-トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカニルエステル、(メタ)アクリル酸-テトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカニルエステル、(メタ)アクリル酸-トリシクロ[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]デカニルエステル等の炭素数7~20の多環型シクロアルキルの(メタ)アクリル酸エステル類；

【0145】

(メタ)アクリル酸-3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸-3,5-ジヒドロキシアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸-3-ヒドロキシ-5-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸-3,5-ジヒドロキシ-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸-3-ヒドロキシ-5,7-ジメチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸-3-ヒドロキシ-5,7-ジメチルアダマンタン-1-イルメチルエス

10

20

30

40

50

テル等のヒドロキシアダマンタン構造を有する(メタ)アクリル酸エステル類；

【0146】

(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸アダマンチルメチル等の有橋式炭化水素骨格を有する(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸カルボキシノルボルニル、(メタ)アクリル酸カルボキシトリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸カルボキシテトラシクロウンデカニル等の有橋式炭化水素骨格を有するカルボキシル基含有エステル類；

【0147】

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-メチルプロピル、(メタ)アクリル酸1-メチルプロピル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸シクロプロピル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸4-メトキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-シクロペンチルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-(4-メトキシシクロヘキシル)オキシカルボニルエチル等の有橋式炭化水素骨格をもたない(メタ)アクリル酸エステル類；

【0148】

-ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、-ヒドロキシメチルアクリル酸エチル、-ヒドロキシメチルアクリル酸n-プロピル、-ヒドロキシメチルアクリル酸n-ブチル等の-ヒドロキシメチルアクリル酸エステル類；(メタ)アクリロニトリル、-クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；N-(メタ)アクリロイルモルホリン、N-ビニル-カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の含窒素ビニル化合物；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸(無水物)類；(メタ)アクリル酸2-カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸2-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-カルボキシブチル、(メタ)アクリル酸4-カルボキシシクロヘキシル等のカルボキシル基含有エステル類；

【0149】

(メタ)アクリル酸-3-(1,1,1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ)プロピルエステル、(メタ)アクリル酸-4-(1,1,1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ)ブチルエステル、(メタ)アクリル酸-5-(1,1,1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ)ペンチルエステル、(メタ)アクリル酸-4-(1,1,1-トリフルオロ-2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ)ペンチルエステル、(メタ)アクリル酸-2-[5-(1',1',1'-トリフルオロ-2'-トリフルオロメチル-2'-ヒドロキシ)プロピル]ビシクロ[2.2.1]ヘプチルエステル、(メタ)アクリル酸-3-[8-(1',1',1'-トリフルオロ-2'-トリフルオロメチル-2'-ヒドロキシ)プロピル]テトラシクロ[6.2.1.1<sup>3</sup>.6.0<sup>2</sup>.7]ドデシルエステル等のフッ素原子及びヒドロキシル基含有エステル類；

【0150】

メチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート

10

20

30

40

50

、 1, 8 - オクタンジオールジ (メタ) アクリレート、 1, 9 - ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、 1, 4 - ビス (2 - ヒドロキシプロピル) ベンゼンジ (メタ) アクリレート、 1, 3 - ビス (2 - ヒドロキシプロピル) ベンゼンジ (メタ) アクリレート、 1, 2 - アダマンタンジオールジ (メタ) アクリレート、 1, 3 - アダマンタンジオールジ (メタ) アクリレート、 1, 4 - アダマンタンジオールジ (メタ) アクリレート、 トリシクロデカニルジメチロールジ (メタ) アクリレート等の多官能性単量体等を挙げることができる。

#### 【 0 1 5 1 】

##### A - 5 . 重合体 ( A ) の調製

重合体 ( A ) は、所定の各繰り返し単位を与える重合性不飽和単量体を、例えば、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調製することができる。

10

#### 【 0 1 5 2 】

重合体 ( A ) において、繰り返し単位 ( 1 ) の含有割合は、全繰り返し単位の合計に対して 0 . 1 ~ 5 0 m o l % であることが好ましく、 0 . 5 ~ 4 0 m o l % であることが更に好ましく、 1 ~ 3 5 m o l % であることが特に好ましい。繰り返し単位 ( 1 ) の含有割合が、 1 m o l % 未満であると、解像度が低下する恐れがある。一方、 5 0 m o l % 超であると、アルカリ現像液に対する溶解性が低下するため、現像欠陥が生じるおそれがある。

20

#### 【 0 1 5 3 】

重合体 ( A ) において、繰り返し単位 ( 2 ) ~ ( 4 ) の含有割合は、全繰り返し単位の合計に対して 1 ~ 5 0 m o l % であることが好ましく、 2 ~ 4 0 m o l % であることが更に好ましく、 3 ~ 3 0 m o l % であることが特に好ましい。繰り返し単位 ( 2 ) ~ ( 4 ) の含有割合が、 1 m o l % 未満であると、解像度が低下する恐れがある。一方、 5 0 m o l % 超であると、アルカリ現像液に対する溶解性が高くパターンが溶解するおそれがある。

#### 【 0 1 5 4 】

重合体 ( A ) において、繰り返し単位 ( 5 ) の含有割合は、全繰り返し単位の合計に対して 1 0 ~ 8 0 m o l % であることが好ましく、 1 5 ~ 7 5 m o l % であることが更に好ましく、 2 0 ~ 7 0 m o l % であることが特に好ましい。繰り返し単位 ( 5 ) の含有割合が、 1 0 m o l % 未満であると、解像度が低下する恐れがある。一方、 8 0 m o l % 超であると、アルカリ現像液に対する溶解性が高くパターンが溶解するおそれがある。

30

#### 【 0 1 5 5 】

重合体 ( A ) を調製する際に使用される溶媒の具体例としては、 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 - デカン等の直鎖状のアルカン類；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、ブromoヘキサン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジプロマイド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、酢酸 i - ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；アセトン、 2 - ブタノン、 4 - メチル - 2 - ペンタノン、 2 - ヘプタノン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等のエーテル類；メタノール、エタノール、 1 - プロパノール、 2 - プロパノール、 4 - メチル - 2 - ペンタノール等のアルコール類等を挙げることができる。これらの重合溶媒は、一種単独で、又は二種以上を混合して使用することができる。

40

#### 【 0 1 5 6 】

重合体 ( A ) を調製する際の反応温度としては、通常、 4 0 ~ 1 5 0 であり、 5 0 ~ 1 2 0 であることが好ましい。また、反応時間としては、通常、 1 ~ 4 8 時間であり、 1 ~ 2 4 時間であることが好ましい。

50

## 【 0 1 5 7 】

重合体 ( A ) のゲルパーミエーションクロマトグラフィ ( 以下、「 G P C 」と記載する。 ) によるポリスチレン換算の質量平均分子量 ( 以下、「 M w 」と記載する。 ) は、 1 , 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 であることが好ましく、 1 , 0 0 0 ~ 4 0 , 0 0 0 であることがより好ましく、 1 , 0 0 0 ~ 3 0 , 0 0 0 であることが更に好ましい。重合体 ( A ) の M w が 1 , 0 0 0 未満であると、十分な後退接触角が得られないおそれがある。一方、重合体 ( A ) の M w が 5 0 , 0 0 0 超であると、レジストを形成した際の現像性が低下する傾向がある。

## 【 0 1 5 8 】

重合体 ( A ) の M w と、 G P C によるポリスチレン換算の数平均分子量 ( 以下、「 M n 」と記載する。 ) との比 ( M w / M n ) は、通常、 1 ~ 5 であり、 1 ~ 4 であることが好ましい。

10

## 【 0 1 5 9 】

重合体 ( A ) は、ハロゲンや金属等の不純物の含有割合が、重合体 ( A ) に対して 0 . 5 質量 % 以下であることが好ましい。不純物の含有割合が 0 . 5 質量 % 以下であると、重合体 ( A ) を含む本発明の感放射線性樹脂組成物を用いてレジストを形成した際の感度、解像性、プロセス安定性、パターン形状等を更に改善することができる。

## 【 0 1 6 0 】

重合体 ( A ) を精製する方法の具体例としては、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等を挙げることができる。

20

## 【 0 1 6 1 】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、重合体 ( A ) を一種単独で、又は二種以上を組み合わせ含んでいてもよい。

## 【 0 1 6 2 】

B . 溶剤 ( B )

本発明の感放射線性樹脂組成物は、溶剤 ( B ) により重合体 ( A ) を溶解した樹脂組成物溶液として調整される。

## 【 0 1 6 3 】

前記樹脂組成物溶液は、全固形分濃度が、通常、 1 ~ 5 0 質量 % であり、 1 ~ 2 5 質量 % であることが好ましい。前記樹脂組成物溶液は、重合体 ( A ) を溶剤 ( B ) に溶解した後、例えば、孔径 0 . 2 μ m 程度のフィルターでろ過することによって調製される。

30

## 【 0 1 6 4 】

溶剤 ( B ) の具体例としては、 2 - ブタノン、 2 - ペンタノン、 3 - メチル - 2 - ブタノン、 2 - ヘキサノン、 4 - メチル - 2 - ペンタノン、 3 - メチル - 2 - ペンタノン、 3 , 3 - ジメチル - 2 - ブタノン、 2 - ヘプタノン、 2 - オクタノン等の直鎖状若しくは分岐状のケトン類；シクロペンタノン、 3 - メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、 2 - メチルシクロヘキサノン、 2 , 6 - ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - i - プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - i - ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - s e c - ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ - t - ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類； 2 - ヒドロキシプロピオン酸メチル、 2 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、 2 - ヒドロキシプロピオン酸 n - プロピル、 2 - ヒドロキシプロピオン酸 i - プロピル、 2 - ヒドロキシプロピオン酸 n - ブチル、 2 - ヒドロキシプロピオン酸 i - ブチル、 2 - ヒドロキシプロピオン酸 s e c - ブチル、 2 - ヒドロキシプロピオン酸 t - ブチル等の 2 - ヒドロキシプロピオン酸アルキル類； 3 - メトキシプロピオン酸メチル、 3 - メトキシプロピオン酸エチル、 3 - エトキシプロピオン酸メチル、 3 -

40

50

エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類の他、

【0165】

n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 $\epsilon$ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

10

20

【0166】

これらのなかでも、直鎖状若しくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類、 $\epsilon$ -ブチロラクトン等が好ましい。尚、これらの溶剤(B)は、一種単独で、又は二種以上を混合して使用することができる。

【0167】

C. 窒素含有化合物(C)

本発明の感放射線性樹脂組成物は、添加物として、窒素含有化合物(C)を含んでいることが好ましい。

30

【0168】

窒素含有化合物(C)は、露光により重合体(A)中の感放射線性酸発生基から生じる酸のレジスト被膜中における拡散を抑制し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する成分である。このような酸拡散制御剤を含有することにより、レジストとしての解像度が更に向上するとともに、露光から露光後の加熱処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた感放射線性樹脂組成物が得られる。また、感放射線性樹脂組成物は、酸拡散制御剤を含有することにより、その貯蔵安定性をも向上させることができる。

40

【0169】

窒素含有化合物(C)としては、例えば、3級アミン化合物、その他のアミン化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、その他含窒素複素環化合物等を挙げることができる。尚、窒素含有化合物(C)は、一種単独で、又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

【0170】

本発明の感放射線性樹脂組成物における窒素含有化合物(C)の含有割合は、重合体(A)100質量部に対して、通常、0.001~15質量部であり、0.001~10質量部であることが好ましく、0.001~5質量部であることが更に好ましい。窒素含有化合物(C)の含有割合が15質量部超であると、レジストとしての感度が低下する傾向がある。一方、窒素含有化合物(C)の含有割合が0.001質量部未満であると、プロ

50

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。

【0171】

D．他の酸発生剤（D）

本発明の感放射線性樹脂組成物は、重合体（A）中の感放射線性酸発生基の他に、添加物として、感放射線性酸発生剤（以下、「他の酸発生剤（D）」と記載する。）を含むことができる。

【0172】

他の酸発生剤（D）としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等のオニウム塩化合物；アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等のスルホン酸化合物等を挙げることができる。

10

【0173】

前記オニウム塩化合物の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-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-n-オクタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、シクロヘキシル-2-オキソシクロヘキシル-メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル-2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

20

【0174】

これらのオニウム塩化合物のうち、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-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-n-オクタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、シクロヘキシル-2-オキソシクロヘキシル-メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル-2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等が好ましい。

30

【0175】

前記スルホン酸化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリス(トリフルオロメタンスルホネート)、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、パーフルオロ-n-オクタンスルホニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシンイミドノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシンイミドパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドパーフルオロ-n-オクタンスルホネート等を挙げることができる。

40

【0176】

これらのスルホン酸化合物のうち、トリフルオロメタンスルホニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、パーフルオロ

50

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

【 0 1 7 7 】

他の酸発生剤 ( D ) は、一種単独で、又は二種以上を組み合わせて使用することができる。

【 0 1 7 8 】

本発明の感放射線性樹脂組成物における、重合体 ( A ) に含有される繰り返し単位 ( 1 ) 及び他の酸発生剤 ( D ) との合計の含有割合は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、重合体 ( A ) 1 0 0 質量部に対して、通常、0 . 5 ~ 3 0 質量部であり、1 ~ 2 5 質量部であることが好ましい。この含有割合が 3 0 質量部超であると、放射線に対する透明性が低下し、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

【 0 1 7 9 】

本発明の感放射線性樹脂組成物における、重合体 ( A ) に含有される繰り返し単位 ( 1 ) 及び他の酸発生剤 ( D ) との合計の含有量に対する、他の酸発生剤 ( D ) の含有割合は通常、8 0 質量% 以下であり、6 0 質量% 以下であることが好ましい。

【 0 1 8 0 】

< レジストパターン形成方法 >

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。前記化学増幅型レジストにおいては、露光により感放射線性酸発生基から発生した酸の作用によって、重合体 ( A ) に含有される繰り返し単位 ( 1 ) 中の酸解離性基が解離して、カルボキシル基が生じる。その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなるため、露光部はアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

【 0 1 8 1 】

本発明の感放射線性樹脂組成物を用いてレジストパターンを形成する際には、樹脂組成物溶液を、例えば、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウェハ、アルミニウムで被覆されたウェハ等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成する。場合により予め加熱処理 ( 以下、「P B」と記載する。 ) を行った後、所定のレジストパターンを形成するようにマスクを介して、このレジスト被膜を露光する。その際に使用される放射線としては、使用される酸発生剤の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等が適宜選択して使用される。なかでも A r F エキシマレーザー ( 波長 1 9 3 n m ) 或いは K r F エキシマレーザー ( 波長 2 4 8 n m ) が好ましい。また、露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成等に応じて適宜選定される。露光後に加熱処理 ( 以下、「P E B」と記載する。 ) を行うことが好ましい。この P E B により、樹脂成分中の酸解離性基の解離反応が円滑に進行する。この P E B 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、通常、3 0 ~ 2 0 0 であり、5 0 ~ 1 7 0 であることが好ましい。

【 0 1 8 2 】

感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば、特公平 6 - 1 2 4 5 2 号公報 ( 特開昭 5 9 - 9 3 4 4 8 号公報 ) 等が開示されているように、使用される基板上に有機系又は無機系の反射防止膜を形成しておくこともできる。また、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば、特開平 5 - 1 8 8 5 9 8 号公報等が開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。更に、液浸露光においてレジスト被膜からの酸発生剤等の流出を防止するため、例えば、特開 2 0 0 5 - 3 5 2 3 8 4 号公報等が開示されているように、レジスト被膜上に液浸用保護膜を設けることもできる。尚、これらの技術は、一種単独用いてもよく、二種以上を併用する

10

20

30

40

50

こともできる。

【0183】

次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。この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、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも一種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10質量%以下である。アルカリ性水溶液の濃度が10質量%超であると、非露光部も現像液に溶解するおそれがある。

10

【0184】

また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば有機溶媒を添加することもできる。前記有機溶媒の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル*i*-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の他、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。これらの有機溶媒は、一種単独で、又は二種以上を組み合わせで使用することができる。この有機溶媒の使用割合は、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。有機溶媒の使用割合が100体積部超であると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。また、現像液には界面活性剤等を適量添加することもできる。尚、現像液で現像した後、一般的に、水で洗浄して乾燥する。

20

【実施例】

【0185】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、各種物性値の測定方法(1)及び(2)を以下に示す。

30

【0186】

(1) 質量平均分子量  $M_w$  及び数平均分子量  $M_n$

東ソー社製GPCカラム(以下商品名で「G2000HXL」2本、「G3000HXL」1本、「G4000HXL」1本)を用い、流速が1.0ml/分、溶出溶媒としてテトラヒドロフラン、カラム温度が40の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ(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。

【0187】

(2) 重合性単量体に由来する低分子量成分の含有割合

ジーエルサイエンス社製の商品名「Inertsil ODS-25 $\mu$ mカラム(内径4.6mm $\times$ 長さ250mm)」を用い、流量が1.0ml/分、溶出溶媒としてアクリロニトリルの0.1質量%リン酸水溶液の分析条件で、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により測定した。

40

【0188】

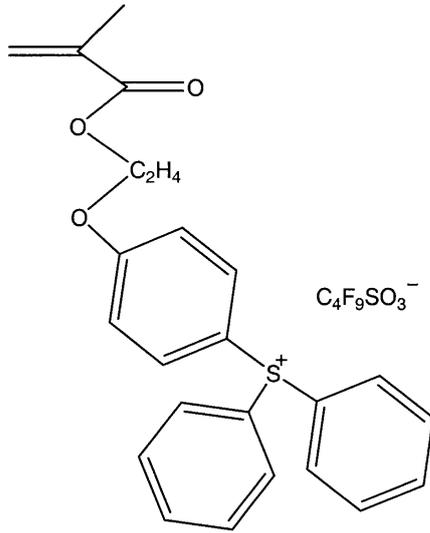
<重合体(A-1)~(A-13)の合成>

重合体(A-1)~(A-13)の合成に用いた、各重合性単量体を下記式(M1-1)~(M5-5)で示す。

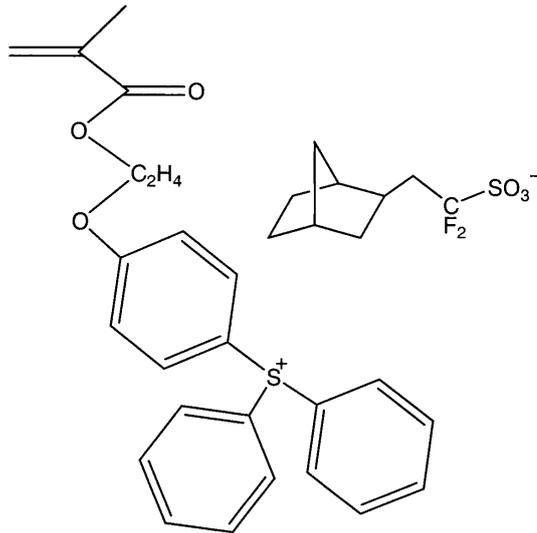
【0189】

50

【化 4 7】

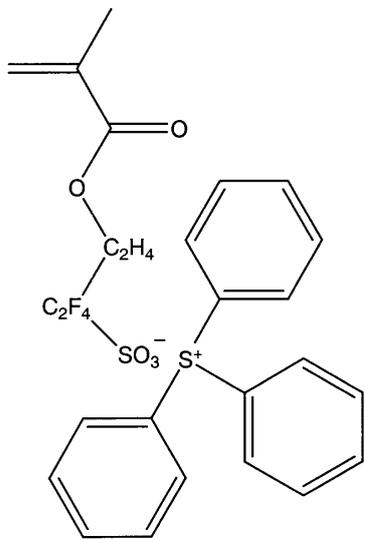


(M1-1)

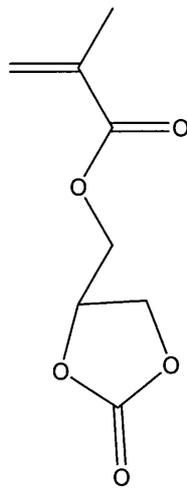


(M1-2)

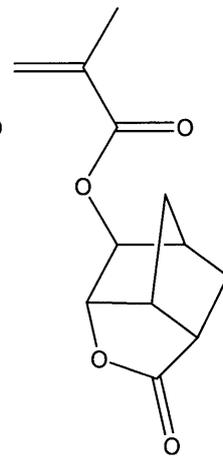
10



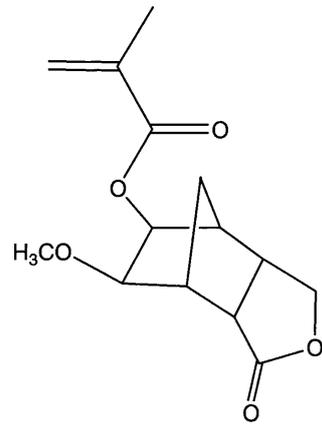
(M1-3)



(M2-1)



(M3-1)



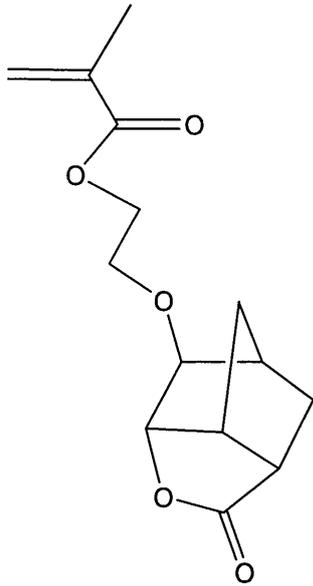
(M3-2)

20

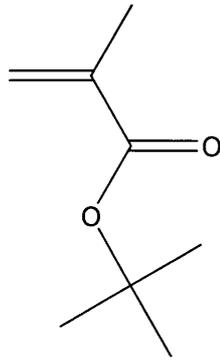
30

【 0 1 9 0 】

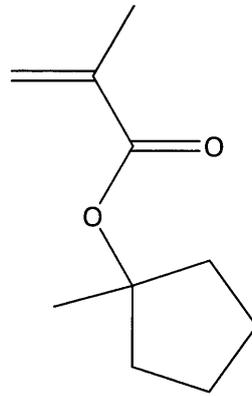
## 【化48】



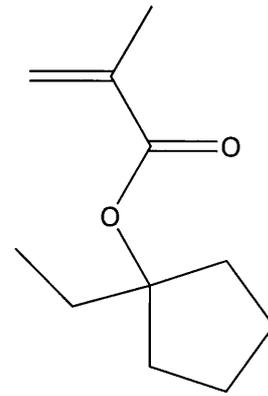
(M4-1)



(M5-1)

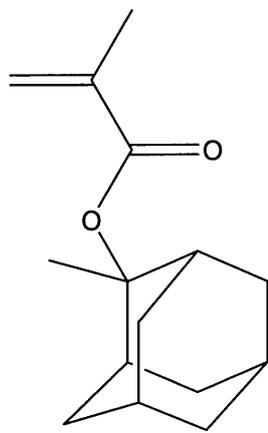


(M5-2)

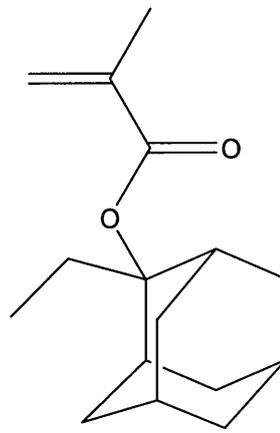


(M5-3)

10



(M5-4)



(M5-5)

20

30

## 【0191】

下記表1に示す組み合わせ及び単量体仕込み比(mol%)となるように、各重合性単量体を60gのメチルエチルケトンに溶解し、更に開始剤(AIBN)を添加し、単量体溶液を準備した。仕込み時の単量体の合計量は30gとした。尚、各重合性単量体の配合割合は全重合性単量体の合計に対する割合(mol%)である。また、開始剤は、その配合割合が全重合性単量体と開始剤の合計に対して、5mol%となるように添加した。

## 【0192】

一方、温度計及び滴下漏斗を備えた500mlの三口フラスコにエチルメチルケトン溶媒30gを加え、30分間窒素パージを行った。その後、フラスコ内をマグネティックスターラーで攪拌しながら、80℃になるように加熱した。窒素雰囲気下、80℃に加熱した溶媒中に、前記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3hかけ滴下した。滴下終了後、3h熟成させた後、30℃以下になるまで冷却して共重合体溶液を得た。得られた共重合体溶液をメタノール溶液で洗浄した後、再沈殿により重合体(A-1)~(A-13)を得た。重合体(A-1)~(A-13)中の各重合性単量体由来する繰り返し単位の組成比(mol%)及びMw、Mw/Mnの分析結果を下記表1に示す。

40

## 【0193】

【 表 1 】

重合体(A)	单量体仕込み比(mol%) / 重合体(A)中組成比(mol%)															Mw	Mw/Mn
	M1-1	M1-2	M1-3	M2-1	M3-1	M3-2	M4-1	M5-1	M5-2	M5-3	M5-4	M5-5					
A-1	-	-	3 3.1	20 19.2	27 26.9	-	-	-	15 15.5	35 35.3	-	-	-	-	20267	1.44	
A-2	-	-	3 2.9	20 19.3	27 27.3	-	-	-	-	35 36.0	15 14.5	-	-	21349	1.42		
A-3	-	-	3 3.2	51 50.5	-	-	-	-	-	46 46.3	-	-	-	18567	1.50		
A-4	-	-	3 3.1	37 36.6	-	-	-	-	-	60 60.3	-	-	-	19387	1.44		
A-5	-	-	3 55.7	57 3.3	-	-	-	-	-	40 41.0	-	-	-	18087	1.40		
A-6	-	-	3 3.0	20 20.8	27 28.2	-	-	-	-	-	-	15 14.2	15 14.2	20487	1.43		
A-7	-	-	3 3.0	-	27 28.1	20 18.8	-	-	15 14.3	35 35.8	-	-	-	19890	1.42		
A-8	-	-	3 3.0	-	27 26.2	-	-	20 20.8	15 14.6	35 35.4	-	-	-	17659	1.45		
A-9	3 2.9	-	-	51 52.1	-	-	-	-	-	46 45.0	-	-	-	19620	1.47		
A-10	-	3 3.2	-	20 19.1	27 26.5	-	-	-	15 15.8	35 35.4	-	-	-	19540	1.50		
A-11	-	-	-	-	50 51.7	-	-	-	-	50 48.3	-	-	-	8100	1.45		
A-12	-	-	-	10 11.0	40 40.5	-	-	-	-	50 48.5	-	-	-	6900	1.40		
A-13	-	-	3 3.5	-	47 48.3	-	-	-	15 14.8	35 33.4	-	-	-	21100	1.43		

【 0 1 9 4 】

10

20

30

40

50

また、各重合体中の重合性単量体に由来する低分子量成分の含有量をHPLCにて分析したところ、その含有割合は、重合体100質量%に対し、0.05質量%以下であった。

【0195】

<感放射線性樹脂組成物の調製>

下記表2に示す割合で、重合体(A)、溶剤(B)、及び含窒素化合物(C)を混合し、実施例1~10の感放射線性樹脂組成物を調製した。一方、重合体(A)、溶剤(B)及び含窒素化合物(C)に加え他の酸発生剤(D)を混合し、比較例1~3の感放射線性樹脂組成物を調製した。尚、表2中の、各重合体(A-1)~(A-13)は、表1中の各重合体(A-1)~(A-13)であり、溶剤(B)、含窒素化合物(C)、及び他の酸発生剤(D)はそれぞれ下記に示す化合物である。

10

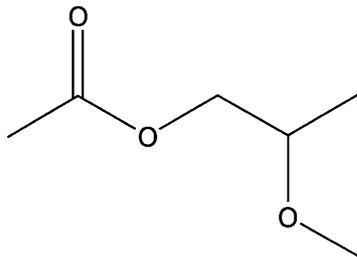
【0196】

[溶剤(B)]

(B-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

【0197】

【化49】



(B-1)

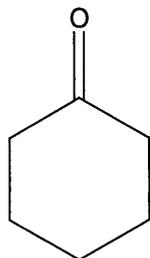
20

【0198】

(B-2): シクロヘキサノン

【0199】

【化50】



(B-2)

30

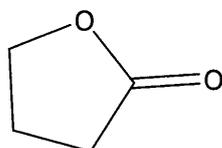
【0200】

(B-3):  $\gamma$ -ブチロラクトン

40

【0201】

【化51】



(B-3)

【0202】

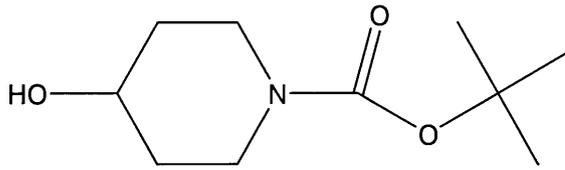
50

[ 含窒素化合物 ( C ) ]

( C - 1 ) : N - t - ブトキシカルボニル - 4 - ヒドロキシピペリジン

【 0 2 0 3 】

【 化 5 2 】



(C-1)

10

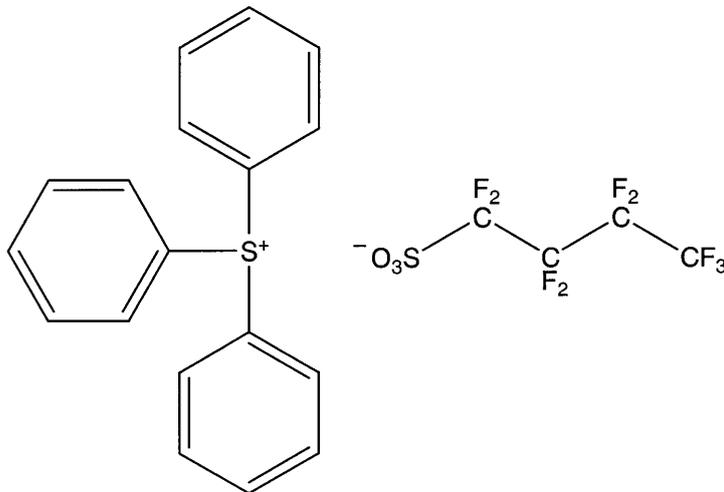
【 0 2 0 4 】

[ 酸発生剤 ( D ) ]

( D - 1 ) : トリフェニルスルホニウム - ノナフルオロ - n - ブタンスルホネート

【 0 2 0 5 】

【 化 5 3 】



20

30

【 0 2 0 6 】

【表 2】

	重合体(A) (部)	溶剤(B) (部)	含窒素化合物(C) (部)	他の酸発生剤(D) (部)
実施例1	A-1 (100)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)	C-1 (1.1)	-
実施例2	A-2 (100)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)	C-1 (1.1)	-
実施例3	A-3 (100)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)	C-1 (1.1)	-
実施例4	A-4 (100)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)	C-1 (1.1)	-
実施例5	A-5 (100)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)	C-1 (1.1)	-
実施例6	A-6 (100)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)	C-1 (1.1)	-
実施例7	A-7 (100)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)	C-1 (1.1)	-
実施例8	A-8 (100)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)	C-1 (1.1)	-
実施例9	A-9 (100)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)	C-1 (1.1)	-
実施例10	A-10 (100)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)	C-1 (1.1)	-
比較例1	A-11 (100)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)	C-1 (1.1)	D-1 (1)
比較例2	A-12 (100)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)	C-1 (1.1)	D-1 (1)
比較例3	A-13 (100)	B-1 (1500) B-2 (650) B-3 (30)	C-1 (1.1)	D-1 (1)

10

20

30

## 【0207】

&lt;感放射線性樹脂組成物の評価&gt;

実施例1～10及び比較例1～3の各感放射線性樹脂組成物について、下記(1)～(3)の各種評価を行った。これらの評価結果を下記表3に示す。

## 【0208】

(1) 感度

基板として、表面に膜厚77nmの下層反射防止膜(商品名「ARC29A」、ブルワー・サイエンス社製)を形成した8インチシリコンウェハを用いた。尚、この反射防止膜の形成には、商品名「CLEAN TRACK ACT8」(東京エレクトロン社製)を用いた。前記基板上に、表2の感放射線性樹脂組成物を前記商品名「CLEAN TRACK ACT8」を用いてスピンコートし、表3に記載の条件でPBを行うことにより、膜厚100nmのレジスト被膜を形成した。このレジスト被膜に、ArFエキシマレーザ

40

50

—露光装置（商品名「NSR S306C」、NIKON社製、照射条件：NA = 0.78、シグマCONVENTIONAL）により、マスクパターンを介して露光した。その後、下記表3に示す条件でPEBを行った後、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、23で30秒間現像した後、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、設計寸法が150nmLの1対1ラインアンドスペースのマスクを介して形成したパターンが、線幅が150nmLの1対1ラインアンドスペースとなる露光量（ $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）を最適露光量とし、この最適露光量を「感度（ $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）」とした。尚、この測長には走査型電子顕微鏡（商品名「S-9380」、日立ハイテクノロジーズ社製）を用いた。

【0209】

10

（2）孤立スペースの焦点深度（DOF）

最適露光量にて115nmS / 1150nmPのマスクパターンで解像される90nmS / 1150nmPのパターン寸法が、81~99nmS / 1150nmPの範囲内となる場合のフォーカスの振れ幅を孤立スペース焦点深度（ $\mu\text{m}$ ）とした。尚、パターン寸法の観測には前記走査型電子顕微鏡を用いた。

【0210】

（3）MEEF

最適露光量において、5種類のマスクサイズ（85.0nmL / 180nmP、87.5nmL / 180nmP、90.0nmL / 180nmP、92.5nmL / 180nmP、95.0nmL / 180nmP）で解像されるパターン寸法を測定した。得られた測定結果を、横軸をマスクサイズ、縦軸を線幅としてプロットし、最小二乗法により得られたグラフの傾きを求めた。この傾きをMEEFとした。尚、パターン寸法の観測には前記走査型電子顕微鏡を用いた。

20

【0211】

【表 3】

	PB 温度(°C)/時間(s)	PEB 温度(°C)/時間(s)	MEEF	DOF ( $\mu\text{m}$ )	感度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )
実施例1	100°C/60s	120°C/60s	3.9	0.20	50
実施例2	100°C/60s	130°C/60s	3.9	0.20	48
実施例3	100°C/60s	120°C/60s	3.8	0.20	44
実施例4	100°C/60s	140°C/60s	4.1	0.20	44
実施例5	100°C/60s	150°C/60s	4.3	0.20	46
実施例6	100°C/60s	115°C/60s	4.0	0.20	44
実施例7	100°C/60s	120°C/60s	3.9	0.20	51
実施例8	100°C/60s	120°C/60s	3.9	0.20	50
実施例9	100°C/60s	120°C/60s	4.2	0.20	40
実施例10	100°C/60s	120°C/60s	3.7	0.20	54
比較例1	100°C/60s	110°C/60s	4.4	0.13	68
比較例2	100°C/60s	110°C/60s	4.4	0.15	70
比較例3	100°C/60s	120°C/60s	4.0	0.13	52

## 【0212】

上記表3から明らかなように、本発明の感放射線性樹脂組成物を用いた場合には、DOFとMEEFのバランス及び感度が既存樹脂と比較して優れている。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0213】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、90nm以下の微細パターン形成において、解像性能に優れるだけでなく、DOFとMEEFのバランスに優れ、液浸露光プロセスにも好適に利用できる。

## フロントページの続き

- (72)発明者 笠原 一樹  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 榊原 宏和  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 成岡 岳彦  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 外川 敬之

- (56)参考文献 特開平09-325497(JP,A)  
特開2007-328060(JP,A)  
国際公開第2009/057484(WO,A1)  
国際公開第2007/068640(WO,A1)  
国際公開第2006/121096(WO,A1)  
国際公開第2008/056795(WO,A1)  
国際公開第2009/019793(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004  
C08F 220/12  
G03F 7/039  
H01L 21/027  
CAplus/REGISTRY(STN)