(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 7 日(07.09.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/117949 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) *G03F 7/26* (2006.01)
C08G 77/04 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054475

(22) 国際出願日: 2012 年 2 月 23 日(23.02.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-041994 2011 年 2 月 28 日(28.02.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ＪＳＲ株式会社 **(JSR CORPORATION)** [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 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). 庵野 祐亮 **(ANNO Yusuke)** [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 高梨 和憲 **(TAKANASHI Kazunori)** [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 天野 一規 **(AMANO Kazunori)**; 〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町１丁目１番１８号 富士興業西元町ビル６階 天野特許事務所内 Hyogo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

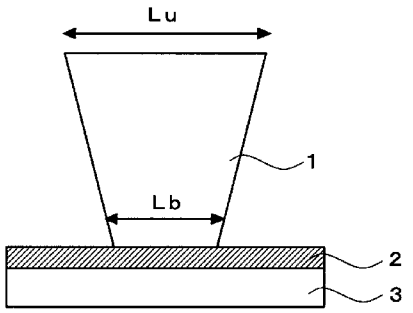
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

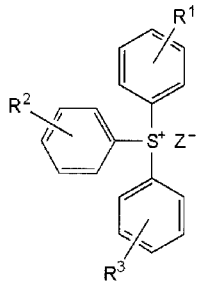
[続葉有]

(54) **Title**: MEMBRANE-FORMING COMPOSITION CONTAINING SILICON FOR MULTILAYERED RESIST PROCESS AND PATTERN FORMATION METHOD

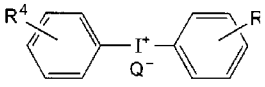
(54) 発明の名称 : 多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物及びパターン形成方法

[図1]





(1-1)



(1-2)

$R^6_a SiX_{4-a}$ (2)

(57) **Abstract**: The invention is a film-forming composition containing silicon for a multilayered resist process containing [A] a polysiloxane and [B] an electron receptor. The electron receptor [B] is preferably at least one type of compound selected from the group consisting of quinone compounds, quinodimethane compounds, dibenzofuran compounds, and compounds represented by the following formulas (1-1) and (1-2). Polysiloxane [A] is a product of the hydrolysis and condensation of a compound comprising the silane compound represented by the following formula (2).

(57) 要約: 本発明は、［Ａ］ポリシロキサン、及び［Ｂ］電子受容体を含有する多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物である。［Ｂ］電子受容体は、キノン化合物、キノジメタン化合物、ジベンゾフラン化合物並びに下記式（１－１）及び（１－２）でそれぞれ表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物であることが好ましい。［Ａ］ポリシロキサンは、下記式（２）で表されるシラン化合物を含む化合物の加水分解縮合物であることが好ましい。

WO 2012/117949 A1

MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物及びパターン形成方法

技術分野

[0001]　本発明は、多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物及びそれを用いたパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002]　従来、ＩＣやＬＳＩ等の半導体デバイスの製造プロセスにおいては、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。近年、集積回路の高集積化に伴い、サブミクロン領域やクオーターミクロン領域の超微細パターン形成が要求されるようになってきている。それに伴い、露光波長もｇ線から、ｉ線、ＫｒＦエキシマレーザー光、更にはＡｒＦエキシマレーザー光というように短波長化の傾向が見られる。例えば、ＡｒＦエキシマレーザー光を用いる微細化技術である液浸露光法では、５０ｎｍ以下の微細化が可能となった（特許文献１参照）。しかし、今後は３０ｎｍ以下の更なる微細化技術が要求されることが予想される。

[0003]　ＡｒＦエキシマレーザー光以降の微細化技術としては、電子線、Ｘ線等を用いるリソグラフィーの他、波長１３．５ｎｍ以下の極紫外線を光源として用いるＥＵＶリソグラフィー（以下、「ＥＵＶＬ」ともいう）が検討されている。

[0004]　ＥＵＶＬを用いることにより、２０ｎｍｈｐ（ハーフピッチ）の微細なパターニングも可能である。しかしながら、微細化に伴うレジストの薄膜化により、従来のシングルレイヤープロセス（レジスト膜＋反射防止膜＋基板）では、十分な加工性を得ることが困難になることが予想される。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第０４／０６８２４２号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、パターン倒れ耐性、解像性及びパターン形状の矩形性に優れるレジストパターンを形成でき、ひいては多層レジストプロセスにおける加工性能に優れる多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するためになされた発明は、

［Ａ］ポリシロキサン、及び

［Ｂ］電子受容体

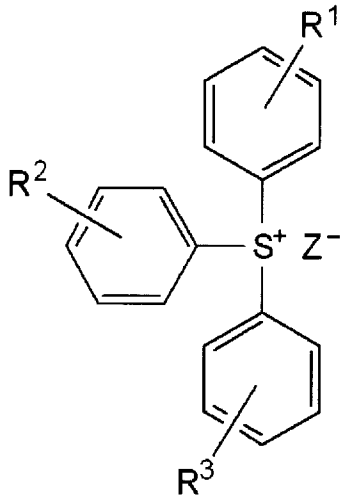
を含有する多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物である。

[0008] 本発明の多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物は、［Ａ］ポリシロキサンに加えて［Ｂ］電子受容体を含有することで、これからなるシリコン含有膜上に形成するレジストパターンのパターン倒れ耐性、解像性及びパターン形状の矩形性等のリソグラフィー性能を向上することができる。また、このように優れたレジストパターンを介することにより、多層レジストプロセスにおける加工性能を向上することができる。［Ｂ］電子受容体は、形成されるシリコン含有膜とレジスト膜との界面付近において、放射線の役割により発生した電子を受容する役割を有する。これにより、シリコン含有膜とレジスト膜との界面近傍において、レジスト組成物中の酸発生剤等の分解に寄与する電子の量を制御することが可能になる。その結果、シリコン含有膜とレジスト膜の界面近傍において、レジスト組成物中の酸解離性基を有する重合体の過剰な脱保護反応が抑制されることにより、レジストパターンのボトム部の形状制御が可能になり、パターン倒れ耐性、解像性、パターン形状の矩形性等のリソグラフィー性能を向上することができると考えられる。また、これらの性能に優れるレジストパターンの形成を介することにより、当該組成物を用いる多層レジストプロセスにおいて、シリコン含有膜、基板等のドライエッチングを行う際の加工性能を向上することができると考

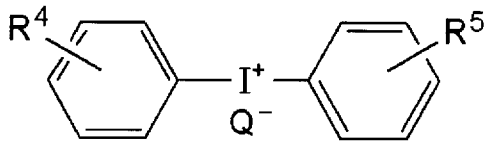
えられる。従って、当該多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物によれば、多層レジストプロセスにより、優れた加工性能を発揮しつつ、良好なパターンを形成することができる。

[0009] ［Ｂ］電子受容体は、キノン化合物、キノジメタン化合物、ジベンゾフラン化合物並びに下記式（１－１）及び（１－２）でそれぞれ表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物であることが好ましい。

[0010] [化1]



(1-1)



(1-2)

（式（１－１）及び式（１－２）中、R^1～R^5は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基又はハロゲン原子である。Z^-及びQ^-は、それぞれ独立して、OH^-、R^A-COO^-、$R^A-SO_3^-$又は$R^A-N^--SO_2-R^B$である。R^Aは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基である。但し、R^Aが有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。R^Bは、アルキル基又はアラルキル基である。但し、R^Bが有する水素原子の一部又は全部はフッ素原子で置換されていてもよい。）

[0011] 当該多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物によれば、［Ｂ］電子受容体を上記特定の化合物とすることで、上述の電子の量の制御をより適度に行うことができると考えられ、その結果、形成されるレジストパター

ンのパターン倒れ耐性、解像性及びパターン形状の矩形性をより優れたものにすることができ、また、加工性能を向上させることができる。

[0012] ［Ａ］ポリシロキサンは、下記式（２）で表されるシラン化合物（以下、「シラン化合物（２）」ともいう）を含む化合物の加水分解縮合物であることが好ましい。

[0013] [化2]

$$R^6_a Si X_{4-a} \quad (2)$$

（式（２）中、Ｒ^{6}は、水素原子、フッ素原子、炭素数１～５のアルキル基、シアノ基、シアノアルキル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基である。このアルキル基はフッ素原子で置換されていてもよく、アリール基及びアラルキル基は置換されていてもよい。Ｘは、ハロゲン原子又は－ＯＲ^{7}である。Ｒ^{7}は、１価の有機基である。ａは、０～３の整数である。但し、Ｒ^{6}及びＸがそれぞれ複数の場合、複数のＲ^{6}及びＸはそれぞれ同一でも異なっていてもよい。）

[0014] 当該多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物によれば、上記特定構造の［Ａ］ポリシロキサンを用いてシリコン含有膜を形成することで、形成されるレジストパターンのパターン倒れ耐性、解像性及びパターン形状の矩形性をさらに優れたものにすることができ、また、加工性能をより向上させることができる。

[0015] 当該多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物は、上述の特性を有しているので、極紫外線、Ｘ線又は電子線露光用として好適に用いることができる。

[0016] 本発明のパターン形成方法（以下、「パターン形成方法Ｉ」ともいう）は、

（Ｉ－１）［Ａ］ポリシロキサン及び［Ｂ］電子受容体を含有する多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物を用い、被加工基板の上面側に

シリコン含有膜を形成する工程、

（Ｉ－２）レジスト組成物を用い、上記シリコン含有膜上にレジスト膜を形成する工程、

（Ｉ－３）フォトマスクを介した放射線の照射により、上記レジスト膜を露光する工程、

（Ｉ－４）上記露光されたレジスト膜を現像し、レジストパターンを形成する工程、並びに

（Ｉ－５）上記レジストパターンをマスクとして、上記シリコン含有膜及び被加工基板を順次ドライエッチングする工程

を有する。

[0017] 当該パターン形成方法Ｉによれば、上述の多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物を用いるので、パターン倒れ耐性、解像性及びパターン形状の矩形性に優れるレジストパターンを形成することができ、これを介することにより、優れた加工性能を発揮しつつ、被加工基板に良好なパターンを形成することができる。

[0018] 上記（Ｉ－３）工程における放射線は、極紫外線、Ｘ線又は電子線であることが好ましい。当該パターン形成方法Ｉは、上述の性質を有する多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物を用いるので、これらの放射線を用いる場合に効果がより発揮され、より良好なパターンを形成することができる。

[0019] また、本発明の別のパターン形成方法（以下、「パターン形成方法ＩＩ」ともいう）は、

（ＩＩ－１）［Ａ］ポリシロキサンを含有する多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物を用い、被加工基板の上面側にシリコン含有膜を形成する工程、

（ＩＩ－２）レジスト組成物を用い、上記シリコン含有膜上にレジスト膜を形成する工程、

（ＩＩ－３）フォトマスクを介した極紫外線又は電子線の照射により、上

記レジスト膜を露光する工程、

（ＩＩ－４）上記露光されたレジスト膜を現像し、レジストパターンを形成する工程、並びに

（ＩＩ－５）上記レジストパターンをマスクとして、上記シリコン含有膜及び被加工基板を順次ドライエッチングする工程

を有する。

[0020] 当該パターン形成方法ＩＩによれば、［Ａ］ポリシロキサンを含有する多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物を用い、上記特定の放射線を用いることで、多層レジストプロセスにより、パターン倒れ耐性及び解像性に優れるレジストパターンを形成することができ、これを介することにより、優れた加工性能を発揮しつつ、被加工基板に良好なパターンを形成することができる。

[0021] ここで、「有機基」とは、少なくとも１個の炭素原子を含む基をいう。

発明の効果

[0022] 以上説明したように、本発明の多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物及びパターン形成方法によれば、パターン倒れ耐性、解像性及びパターン形状の矩形性等のリソグラフィー性能に優れるレジストパターンを形成でき、このように優れたレジストパターンを介することにより、優れた加工性能を発揮しつつ、被加工基板に良好なパターンを形成することができる。従って、本発明は、今後ますます微細化が進行する半導体デバイスの製造プロセス等に好適に用いることができ、特に５０ｎｍよりも微細な領域における多層レジストプロセスにおいても好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]多層レジストプロセスにより形成されたレジストパターン断面の模式図である。

発明を実施するための形態

[0024] ＜多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物＞

当該多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物は、［Ａ］ポリシ

ロキサン及び［Ｂ］電子受容体を含有する。また、当該多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物は、好適成分として［Ｃ］溶媒を含有してもよく、また、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の任意成分を含有していてもよい。以下、各成分について説明する。

[0025] ＜［Ａ］ポリシロキサン＞

［Ａ］ポリシロキサンは、構造が特に限定されるものではないが、上記式（２）で表されるシラン化合物を含む化合物の加水分解縮合物であることが好ましい。このような［Ａ］ポリシロキサンを用いることにより、形成されるレジストパターンのパターン倒れ耐性、解像性及びパターン形状の矩形性を向上させることができる。

[0026] 上記式（２）中、R^6は、水素原子、フッ素原子、炭素数１～５のアルキル基、シアノ基、シアノアルキル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基である。このアルキル基はフッ素原子で置換されていてもよく、アリール基及びアラルキル基は置換されていてもよい。Ｘは、ハロゲン原子又は－ＯR^7である。R^7は、１価の有機基である。ａは、０～３の整数である。但し、R^6及びＸがそれぞれ複数の場合、複数のR^6及びＸはそれぞれ同一でも異なっていてもよい。

[0027] 上記R^6で表される炭素数１～５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、ｎ－ブチル基、ｎ－ペンチル基等の直鎖状のアルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、イソアミル基等の分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。

[0028] 上記R^6で表されるフッ素原子で置換された炭素数１～５のアルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロｎ－プロピル基、ヘキサフルオロ－ｉ－プロピル基、パーフルオロブチル基等が挙げられる。

上記R^6で表されるシアノアルキル基としては、例えば、シアノエチル基、シアノプロピル基等が挙げられる。

上記R^6で表されるアルキルカルボニルオキシ基としては、例えば、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、プロピルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

[0029] 上記R^6で表されるアルケニル基としては、例えば、下記式（ｉ－１）で表される基等が挙げられる。

$$CH_2=CH-(CH_2)_n-* \qquad (i-1)$$

上記式（ｉ－１）中、ｎは、０～４の整数である。＊は、結合手を示す。

上記ｎとしては、好ましくは０又は１であり、更に好ましくは０（ビニル基）である。

[0030] 上記R^6で表されるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基等が挙げられる。

[0031] 上記R^6で表されるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

[0032] 上記アリール基及びアラルキル基が有してもよい置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アミノ基、置換アミノ基等が挙げられる。

[0033] 上記Ｘで表されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子等が挙げられる。

上記－ＯＲ^{7}におけるR^7で表される１価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基等の炭素数１～４のアルキル基等が挙げられる。

上記ａとしては、０～２の整数が好ましい。

[0034] シラン化合物（２）の具体例としては、例えば、フェニルトリメトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、フェネチルトリメトキシシラン、４－メチルフェニルトリメトキシシラン、４－エチルフェニルトリメトキシシラン、４－メトキシフェニルトリメトキシシラン、４－フェノキシフェニルト

リメトキシシラン、４－ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、４－アミノフェニルトリメトキシシラン、４－ジメチルアミノフェニルトリメトキシシラン、４－アセチルアミノフェニルトリメトキシシラン、３－メチルフェニルトリメトキシシラン、３－エチルフェニルトリメトキシシラン、３－メトキシフェニルトリメトキシシラン、３－フェノキシフェニルトリメトキシシラン、３－ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、３－アミノフェニルトリメトキシシラン、３－ジメチルアミノフェニルトリメトキシシラン、３－アセチルアミノフェニルトリメトキシシラン、２－メチルフェニルトリメトキシシラン、２－エチルフェニルトリメトキシシラン、２－メトキシフェニルトリメトキシシラン、２－フェノキシフェニルトリメトキシシラン、２－ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、２－アミノフェニルトリメトキシシラン、２－ジメチルアミノフェニルトリメトキシシラン、２－アセチルアミノフェニルトリメトキシシラン、２，４，６－トリメチルフェニルトリメトキシシラン、４－メチルベンジルトリメトキシシラン、４－エチルベンジルトリメトキシシラン、４－メトキシベンジルトリメトキシシラン、４－フェノキシベンジルトリメトキシシラン、４－ヒドロキシベンジルトリメトキシシラン、４－アミノベンジルトリメトキシシラン、４－ジメチルアミノベンジルトリメトキシシラン、４－アセチルアミノベンジルトリメトキシシラン等の芳香環含有トリアルコキシシラン；

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ－ｎ－プロポキシシラン、メチルトリ－ｉｓｏ－プロポキシシラン、メチルトリ－ｎ－ブトキシシラン、メチルトリ－ｓｅｃ－ブトキシシラン、メチルトリ－ｔｅｒｔ－ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、メチルトリス（ジメチルシロキシ）シラン、メチルトリス（メトキシエトキシ）シラン、メチルトリス（メチルエチルケトキシム）シラン、メチルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、メチルシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ－ｎ－プロポキシシラン

、エチルトリーｉｓｏープロポキシシラン、エチルトリーｎーブトキシシラン、エチルトリーｓｅｃーブトキシシラン、エチルトリーｔｅｒｔーブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、エチルビストリス（トリメチルシロキシ）シラン、エチルジクロロシラン、エチルトリアセトキシシラン、エチルトリクロロシラン、ｎープロピルトリメトキシシラン、ｎープロピルトリエトキシシラン、ｎープロピルトリーｎープロポキシシラン、ｎープロピルトリーｉｓｏープロポキシシラン、ｎープロピルトリーｎーブトキシシラン、ｎープロピルトリーｓｅｃーブトキシシラン、ｎープロピルトリーｔｅｒｔーブトキシシラン、ｎープロピルトリフェノキシシラン、ｎープロピルトリアセトキシシラン、ｎープロピルトリクロロシラン、ｉｓｏープロピルトリメトキシシラン、ｉｓｏープロピルトリエトキシシラン、ｉｓｏープロピルトリーｎープロポキシシラン、ｉｓｏープロピルトリーｉｓｏープロポキシシラン、ｉｓｏープロピルトリーｎーブトキシシラン、ｉｓｏープロピルトリーｓｅｃーブトキシシラン、ｉｓｏープロピルトリーｔｅｒｔーブトキシシラン、ｉｓｏープロピルトリフェノキシシラン、ｎーブチルトリメトキシシラン、ｎーブチルトリエトキシシラン、ｎーブチルトリーｎープロポキシシラン、ｎーブチルトリーｉｓｏープロポキシシラン、ｎーブチルトリーｎーブトキシシラン、ｎーブチルトリーｓｅｃーブトキシシラン、ｎーブチルトリーｔｅｒｔーブトキシシラン、ｎーブチルトリフェノキシシラン、ｎーブチルトリクロロシラン、２ーメチルプロピルトリメトキシシラン、２ーメチルプロピルトリエトキシシラン、２ーメチルプロピルトリーｎープロポキシシラン、２ーメチルプロピルトリーｉｓｏープロポキシシラン、２ーメチルプロピルトリーｎーブトキシシラン、２ーメチルプロピルトリーｓｅｃーブトキシシラン、２ーメチルプロピルトリーｔｅｒｔーブトキシシラン、２ーメチルプロピルトリフェノキシシラン、１ーメチルプロピルトリメトキシシラン、１ーメチルプロピルトリエトキシシラン、１ーメチルプロピルトリーｎープロポキシシラン、１ーメチルプロピルトリーｉｓｏープロポキシシラン、１ーメチルプロピルトリーｎーブトキシシラン、１ーメチルプロ

ピルトリーｓｅｃーブトキシシラン、１ーメチルプロピルトリーｔｅｒｔーブトキシシラン、１ーメチルプロピルトリフェノキシシラン、ｔｅｒｔーブチルトリメトキシシラン、ｔｅｒｔーブチルトリエトキシシラン、ｔｅｒｔーブチルトリーｎープロポキシシラン、ｔｅｒｔーブチルトリーｉｓｏープロポキシシラン、ｔｅｒｔーブチルトリーｎーブトキシシラン、ｔｅｒｔーブチルトリーｓｅｃーブトキシシラン、ｔｅｒｔーブチルトリーｔｅｒｔーブトキシシラン、ｔｅｒｔーブチルトリフェノキシシラン、ｔｅｒｔーブチルトリクロロシラン、ｔｅｒｔーブチルジクロロシラン等のアルキルトリアルコキシシラン類；

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリーｎープロポキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリーｎーブトキシシラン、ビニルトリーｓｅｃーブトキシシラン、ビニルトリーｔｅｒｔーブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリーｎープロポキシシラン、アリルトリイソプロポキシシラン、アリルトリーｎーブトキシシラン、アリルトリーｓｅｃーブトキシシラン、アリルトリーｔｅｒｔーブトキシシラン、アリルトリフェノキシシラン等のアルケニルトリアルコキシシラン類；

テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラーｎープロポキシシラン、テトラーｉｓｏープロポキシシラン、テトラーｎーブトキシラン、テトラーｓｅｃーブトキシシラン、テトラーｔｅｒｔーブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類；テトラフェノキシシラン、テトラクロロシラン等が挙げられる。

[0035] これらの中でも、反応性、物質の取り扱い容易性の観点から、フェニルトリメトキシシラン、４ーメチルフェニルトリメトキシシラン、４ーメトキシフェニルトリメトキシシラン、４ーメチルベンジルトリメトキシシランメチルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリーｎープロポキシシラン、メチルトリーｉｓｏープロポキシシラン、メチルトリーｎーブトキシシラン、メチルトリーｓｅｃーブトキ

シシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリーｎープロポキシシラン、エチルトリーｉｓｏープロポキシシラン、エチルトリーｎーブトキシシラン、エチルトリーｓｅｃーブトキシシラン、ｎープロピルトリメトキシシラン、ｎープロピルトリエトキシシラン、ｎープロピルトリーｎープロポキシシラン、ｎープロピルトリーｉｓｏープロポキシシラン、ｎープロピルトリーｎーブトキシシラン、ｎープロピルトリーｓｅｃーブトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシランが好ましく、フェニルトリメトキシシランがより好ましい。

[0036] また、ドライエッチング耐性に優れたパターンが得られる観点からは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましく、テトラメトキシシランがより好ましい。

[0037] ［Ａ］ポリシロキサンを得るためのシラン化合物としては、必要に応じて、化合物（２）以外にも、他のシラン化合物として、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェノキシジシラン、１，１，１，２，２ーペンタメトキシー２ーメチルジシラン、１，１，１，２，２ーペンタエトキシー２ーメチルジシラン、１，１，１，２，２ーペンタフェノキシー２ーメチルジシラン、１，１，１，２，２ーペンタメトキシー２ーエチルジシラン、１，１，１，２，２ーペンタエトキシー２ーエチルジシラン、１，１，１，２，２ーペンタフェノキシー２ーエチルジシラン、１，１，１，２，２ーペンタメトキシー２ーフェニルジシラン、１，１，１，２，２ーペンタエトキシー２ーフェニルジシラン、１，１，１，２，２ーペンタフェノキシー２ーフェニルジシラン、１，１，２，２ーテトラメトキシー１，２ージメチルジシラン、１，１，２，２ーテトラエトキシー１，２ージメチルジシラン、１，１，２，２ーテトラフェノキシー１，２ージメチルジシラン、１，１，２，２ーテトラメトキシー１，２ージエチルジシラン、１，１，２，２ーテトラエトキシー１，２ージエチルジシラン、１，１，２，２ーテトラフェノキシー１，２ージエチルジシラン、１，１，２，２ーテトラメトキシ

－１，２－ジフェニルジシラン、１，１，２，２－テトラエトキシ－１，２－ジフェニルジシラン、１，１，２，２－テトラフェノキシ－１，２－ジフェニルジシラン、１，１，２－トリメトキシ－１，２，２－トリメチルジシラン、１，１，２－トリエトキシ－１，２，２－トリメチルジシラン、１，１，２－トリフェノキシ－１，２，２－トリメチルジシラン、１，１，２－トリメトキシ－１，２，２－トリエチルジシラン、１，１，２－トリエトキシ－１，２，２－トリエチルジシラン、１，１，２－トリフェノキシ－１，２，２－トリエチルジシラン、１，１，２－トリメトキシ－１，２，２－トリフェニルジシラン、１，１，２－トリエトキシ－１，２，２－トリフェニルジシラン、１，１，２－トリフェノキシ－１，２，２－トリフェニルジシラン、１，２－ジメトキシ－１，１，２，２－テトラメチルジシラン、１，２－ジエトキシ－１，１，２，２－テトラメチルジシラン、１，２－ジフェノキシ－１，１，２，２－テトラメチルジシラン、１，２－ジメトキシ－１，１，２，２－テトラエチルジシラン、１，２－ジエトキシ－１，１，２，２－テトラエチルジシラン、１，２－ジフェノキシ－１，１，２，２－テトラエチルジシラン、１，２－ジメトキシ－１，１，２，２－テトラフェニルジシラン、１，２－ジエトキシ－１，１，２，２－テトラフェニルジシラン、１，２－ジフェノキシ－１，１，２，２－テトラフェニルジシラン等のジシラン類；

ビス（トリメトキシシリル）メタン、ビス（トリエトキシシリル）メタン、ビス（トリ－ｎ－プロポキシシリル）メタン、ビス（トリ－イソプロポキシシリル）メタン、ビス（トリ－ｎ－ブトキシシリル）メタン、ビス（トリ－ｓｅｃ－ブトキシシリル）メタン、ビス（トリ－ｔｅｒｔ－ブトキシシリル）メタン、１，２－ビス（トリメトキシシリル）エタン、１，２－ビス（トリエトキシシリル）エタン、１，２－ビス（トリ－ｎ－プロポキシシリル）エタン、１，２－ビス（トリ－イソプロポキシシリル）エタン、１，２－ビス（トリ－ｎ－ブトキシシリル）エタン、１，２－ビス（トリ－ｓｅｃ－ブトキシシリル）エタン、１，２－ビス（トリ－ｔｅｒｔ－ブトキシシリル

）エタン、１－（ジメトキシメチルシリル）－１－（トリメトキシシリル）メタン、１－（ジエトキシメチルシリル）－１－（トリエトキシシリル）メタン、１－（ジ－ｎ－プロポキシメチルシリル）－１－（トリ－ｎ－プロポキシシリル）メタン、１－（ジ－イソプロポキシメチルシリル）－１－（トリ－イソプロポキシシリル）メタン、１－（ジ－ｎ－ブトキシメチルシリル）－１－（トリ－ｎ－ブトキシシリル）メタン、１－（ジ－ｓｅｃ－ブトキシメチルシリル）－１－（トリ－ｓｅｃ－ブトキシシリル）メタン、１－（ジ－ｔｅｒｔ－ブトキシメチルシリル）－１－（トリ－ｔｅｒｔ－ブトキシシリル）メタン、１－（ジメトキシメチルシリル）－２－（トリメトキシシリル）エタン、１－（ジエトキシメチルシリル）－２－（トリエトキシシリル）エタン、１－（ジ－ｎ－プロポキシメチルシリル）－２－（トリ－ｎ－プロポキシシリル）エタン、１－（ジ－イソプロポキシメチルシリル）－２－（トリ－イソプロポキシシリル）エタン、１－（ジ－ｎ－ブトキシメチルシリル）－２－（トリ－ｎ－ブトキシシリル）エタン、１－（ジ－ｓｅｃ－ブトキシメチルシリル）－２－（トリ－ｓｅｃ－ブトキシシリル）エタン、１－（ジ－ｔｅｒｔ－ブトキシメチルシリル）－２－（トリ－ｔｅｒｔ－ブトキシシリル）エタン、

ビス（ジメトキシメチルシリル）メタン、ビス（ジエトキシメチルシリル）メタン、ビス（ジ－ｎ－プロポキシメチルシリル）メタン、ビス（ジ－イソプロポキシメチルシリル）メタン、ビス（ジ－ｎ－ブトキシメチルシリル）メタン、ビス（ジ－ｓｅｃ－ブトキシメチルシリル）メタン、ビス（ジ－ｔｅｒｔ－ブトキシメチルシリル）メタン、１，２－ビス（ジメトキシメチルシリル）エタン、１，２－ビス（ジエトキシメチルシリル）エタン、１，２－ビス（ジ－ｎ－プロポキシメチルシリル）エタン、１，２－ビス（ジ－イソプロポキシメチルシリル）エタン、１，２－ビス（ジ－ｎ－ブトキシメチルシリル）エタン、１，２－ビス（ジ－ｓｅｃ－ブトキシメチルシリル）エタン、１，２－ビス（ジ－ｔｅｒｔ－ブトキシメチルシリル）エタン、ビス（ジメチルメトキシシリル）メタン、ビス（ジメチルエトキシシリル）メ

タン、ビス（ジメチルーｎープロポキシシリル）メタン、ビス（ジメチルーイソプロポキシシリル）メタン、ビス（ジメチルーｎーブトキシシリル）メタン、ビス（ジメチルーｓｅｃーブトキシシリル）メタン、ビス（ジメチルーｔｅｒｔーブトキシシリル）メタン、１，２ービス（ジメチルメトキシシリル）エタン、１，２ービス（ジメチルエトキシシリル）エタン、１，２ービス（ジメチルーｎープロポキシシリル）エタン、１，２ービス（ジメチルーイソプロポキシシリル）エタン、１，２ービス（ジメチルーｎーブトキシシリル）エタン、１，２ービス（ジメチルーｓｅｃーブトキシシリル）エタン、１，２ービス（ジメチルーｔｅｒｔーブトキシシリル）エタン、

１ー（ジメトキシメチルシリル）ー１ー（トリメチルシリル）メタン、１ー（ジエトキシメチルシリル）ー１ー（トリメチルシリル）メタン、１ー（ジーｎープロポキシメチルシリル）ー１ー（トリメチルシリル）メタン、１ー（ジーイソプロポキシメチルシリル）ー１ー（トリメチルシリル）メタン、１ー（ジーｎーブトキシメチルシリル）ー１ー（トリメチルシリル）メタン、１ー（ジーｓｅｃーブトキシメチルシリル）ー１ー（トリメチルシリル）メタン、１ー（ジーｔｅｒｔーブトキシメチルシリル）ー１ー（トリメチルシリル）メタン、１ー（ジメトキシメチルシリル）ー２ー（トリメチルシリル）エタン、１ー（ジエトキシメチルシリル）ー２ー（トリメチルシリル）エタン、１ー（ジーｎープロポキシメチルシリル）ー２ー（トリメチルシリル）エタン、１ー（ジーイソプロポキシメチルシリル）ー２ー（トリメチルシリル）エタン、１ー（ジーｎーブトキシメチルシリル）ー２ー（トリメチルシリル）エタン、１ー（ジーｓｅｃーブトキシメチルシリル）ー２ー（トリメチルシリル）エタン、１ー（ジーｔｅｒｔーブトキシメチルシリル）ー２ー（トリメチルシリル）エタン等のビスシリル基含有シラン類；

１，２ービス（トリメトキシシリル）ベンゼン、１，２ービス（トリエトキシシリル）ベンゼン、１，２ービス（トリーｎープロポキシシリル）ベンゼン、１，２ービス（トリーイソプロポキシシリル）ベンゼン、１，２ービス（トリーｎーブトキシシリル）ベンゼン、１，２ービス（トリーｓｅｃー

ブトキシシリル）ベンゼン、１，２－ビス（トリ－ｔｅｒｔ－ブトキシシリル）ベンゼン、１，３－ビス（トリメトキシシリル）ベンゼン、１，３－ビス（トリエトキシシリル）ベンゼン、１，３－ビス（トリ－ｎ－プロポキシシリル）ベンゼン、１，３－ビス（トリ－イソプロポキシシリル）ベンゼン、１，３－ビス（トリ－ｎ－ブトキシシリル）ベンゼン、１，３－ビス（トリ－ｓｅｃ－ブトキシシリル）ベンゼン、１，３－ビス（トリ－ｔｅｒｔ－ブトキシシリル）ベンゼン、１，４－ビス（トリメトキシシリル）ベンゼン、１，４－ビス（トリエトキシシリル）ベンゼン、１，４－ビス（トリ－ｎ－プロポキシシリル）ベンゼン、１，４－ビス（トリ－イソプロポキシシリル）ベンゼン、１，４－ビス（トリ－ｎ－ブトキシシリル）ベンゼン、１，４－ビス（トリ－ｓｅｃ－ブトキシシリル）ベンゼン、１，４－ビス（トリ－ｔｅｒｔ－ブトキシシリル）ベンゼン等のジシラン類；

ポリジメトキシメチルカルボシラン、ポリジエトキシメチルカルボシラン等のポリカルボシラン等が挙げられる。これらのシラン化合物は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0038] ［Ａ］ポリシロキサンは、当該多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物に１種のみ含有されていてもよく、２種以上含有されていてもよい。

[0039] ［Ａ］ポリシロキサンのゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは２，０００～１００，０００、より好ましくは２，０００～５０，０００、さらに好ましくは２，０００～３０，０００であり、特に好ましくは２，０００～１０，０００である。

[0040] なお、本明細書における［Ａ］ポリシロキサンのＭｗは、東ソー製のＧＰＣカラム（「Ｇ２０００ＨＸＬ」２本、「Ｇ３０００ＨＸＬ」１本、「Ｇ４０００ＨＸＬ」１本）を使用し、流量：１．０ｍＬ／分、溶出溶媒：テトラヒドロフラン、カラム温度：４０℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするＧＰＣにより測定した値である。

[0041] シラン化合物（２）及び必要に応じて用いる他のシラン化合物を加水分解縮合する方法としては、公知の加水分解縮合の方法を用いることができる。

[0042] ［Ａ］ポリシロキサンの含有量としては、当該多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物の全固形分に対して、通常７０質量％以上であり、８０質量％以上が好ましく、９０質量％以上がさらに好ましい。

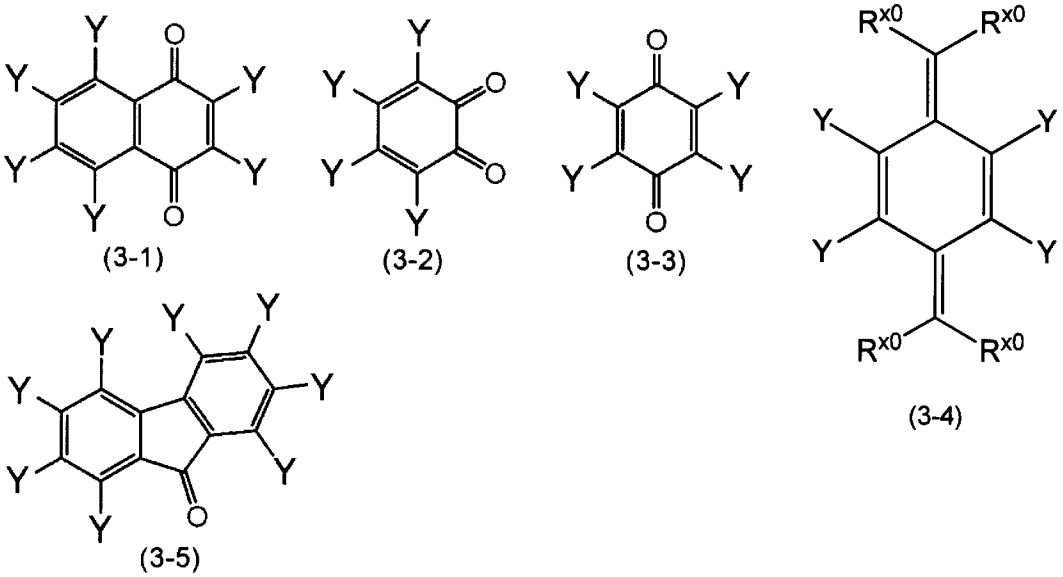
[0043] ＜［Ｂ］電子受容体＞

［Ｂ］電子受容体は、電子を受容する機能を有している物質である。［Ｂ］電子受容体は、上記性質を有するものであれば特に限定されない。［Ｂ］電子受容体の含有形態としては、後述するような化合物の形態でも、例えば、［Ａ］ポリシロキサンや他の重合体が電子を受容する機能を有する基を有する形態でも、これらの両方の形態でもよい。［Ｂ］電子受容体は、ＥＵＶ等の極紫外線、シンクロトロン放射線等のＸ線、電子線等の荷電粒子線等の各種の放射線の照射により、シリコン含有膜とレジスト膜との界面付近において発生した電子を受容する役割を有する。これにより、シリコン含有膜とレジスト膜との界面近傍において、後述するレジスト組成物中の酸発生剤（Ｐ）等の分解に寄与する電子の量を制御することが可能となる。その結果、シリコン含有膜とレジスト膜の界面近傍において、レジスト組成物中の酸解離性基を有する重合体の過剰な脱保護反応が抑制されることにより、レジストパターンのボトム部の形状制御が可能になり、パターン倒れ耐性、解像性、パターン形状の矩形性等のリソグラフィー性能を向上することができると考えられる。

[0044] ［Ｂ］電子受容体としては、キノン化合物、キノジメタン化合物、ジベンゾフラン化合物並びに上記式（１－１）及び（１－２）でそれぞれ表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物であることが好ましい。

[0045] キノン化合物、キノジメタン化合物及びジベンゾフラン化合物としては、例えば、下記式（３－１）～下記式（３－５）で表される化合物等が挙げられる。

[0046] [化3]



[0047] 上記式（３－１）～（３－５）中、Ｙは、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシル基、ハロゲン原子又はシアノ基である。Ｒ^{x0}は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子又はシアノ基である。但し、化合物中、少なくとも１つのＲ^{x0}はシアノ基である。

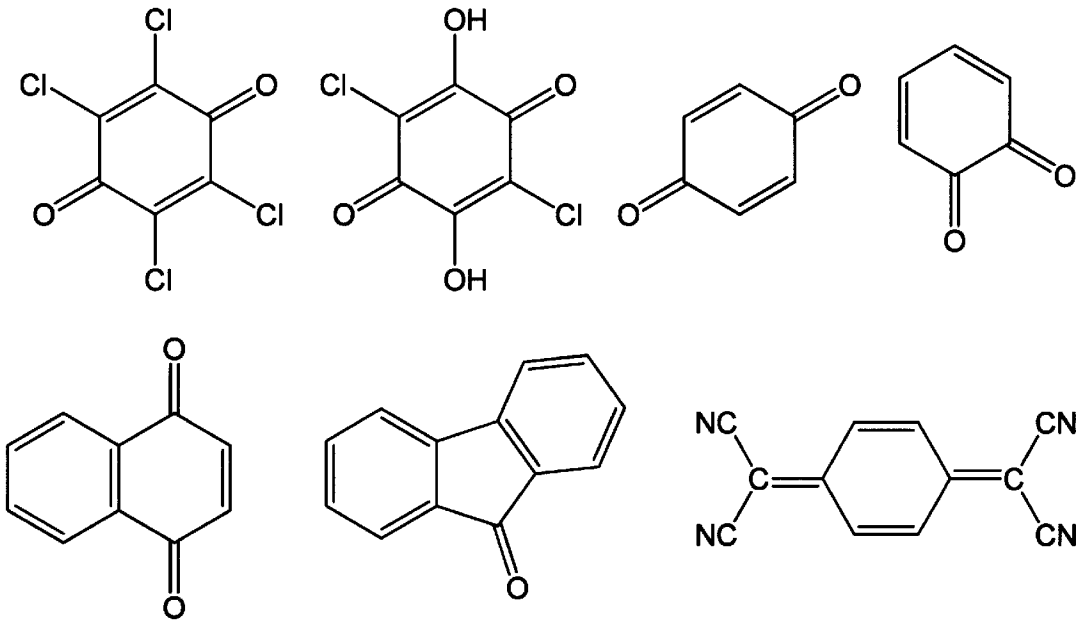
[0048] 上記Ｙで表されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0049] 上記Ｙとしては、［Ｂ］電子受容体の電子制御性の観点から、ハロゲン原子、シアノ基が好ましく、フッ素原子、塩素原子、シアノ基がより好ましく、シアノ基がさらに好ましい。

[0050] 上記式（３－１）～（３－５）で表される化合物としては、例えば、下記式で表される化合物等が挙げられる。

[0051]

[化4]



[0052] キノン化合物、キノジメタン化合物及びジベンゾフラン化合物としては、これらの中でも、電子制御性が適度に高まると考えられ、形成されるレジストパターンのリソグラフィー性能がより向上することから、上記式（３－１）～（３－４）で表される化合物が好ましく、上記式（３－３）で表される化合物、式（３－４）で表される化合物がより好ましく、２，３，５，６－テトラクロロ－１，４－ベンゾキノン、７，７，８，８－テトラシアノキノジメタンがさらに好ましく、７，７，８，８－テトラシアノキノジメタンが特に好ましい。

[0053] 次に、上記式（１－１）及び式（１－２）で表される化合物について説明する。

[0054] 上記式（１－１）及び式（１－２）中、R^1～R^5は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基又はハロゲン原子である。Z^-及びQ^-は、それぞれ独立して、OH^-、R^A-COO^-、$R^A-SO_3^-$又は$R^A-N^--SO_2-R^B$である。R^Aは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基である。但し、R^Aが有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。R^Bは、アルキル基又はアラルキル基であ

る。但し、R^Bが有する水素原子の一部又は全部はフッ素原子で置換されていてもよい。

[0055] R^1～R^5で表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基等が挙げられる。

[0056] R^1～R^5で表されるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、ｉ－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｉ－ブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔ－ブトキシ基等が挙げられる。

[0057] R^1～R^5で表されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0058] 上記R^A及びR^Bで表されるアルキル基としては、例えば、上記R^1～R^5のアルキル基として例示したものと同様の基等が挙げられる。

[0059] 上記R^Aで表されるシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、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、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

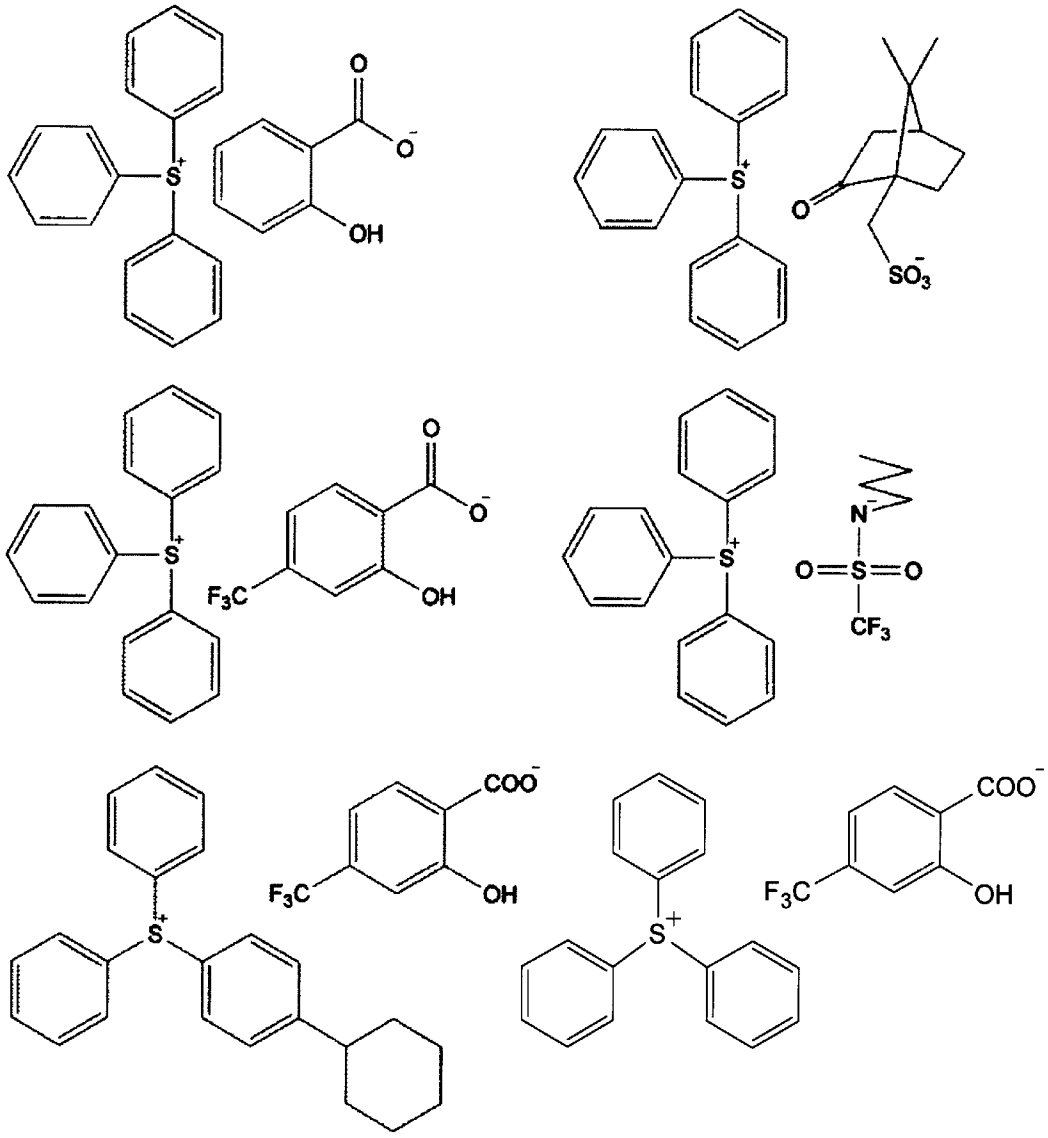
[0060] 上記R^Aで表されるアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、シクロヘキシルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等が挙げられる。

[0061] 上記R^A及びR^Bで表されるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、アントリルメチル基等が挙げられる。

[0062] R^Aが有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アシル基等が挙げられる。これらの中で、［Ｂ］電子受容体の電子受容性の観点から、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基が好ましく、フッ素原子、塩素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基がより好ましく、フッ素原子、ヒドロキシル基がさらに好ましい。

[0063] 式（１－１）及び（１－２）で表される化合物としては、例えば、下記式で表される化合物等が挙げられる。

[0064] [化5]



[0065] これらの中で、電子制御性が適度に高まると考えられ、得られるレジストパターンのリソグラフィー性能がより向上することから、上記式（１）で表される化合物（スルホニウム塩）が好ましく、電子吸引性基が結合する芳香環を有するアニオンを含むスルホニウム塩がより好ましく、トリフルオロメチル基が結合するベンゼン環を有するアニオンを含むスルホニウム塩がさらに好ましく、トリフェニルスルホニウム２－ヒドロキシ－４－トリフルオロ

メチルベンゾエート、４－シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム２－ヒドロキシ－４－トリフルオロメチルベンゾエートが特に好ましく、トリフェニルスルホニウム２－ヒドロキシ－４－トリフルオロメチルベンゾエートがさらに特に好ましい。

[0066] ［Ｂ］電子受容体の含有量としては、［Ａ］ポリシロキサン１００質量部に対して、通常０．１質量部～２０質量部、好ましくは０．５質量部～１５質量部、更に好ましくは１質量部～１０質量部である。［Ｂ］電子受容体の含有量を上記範囲とすることで、５０ｎｍよりも微細な領域における多層レジストプロセスを用いて形成されるパターンを、パターン倒れ耐性、解像性、パターン形状の矩形性等のリソグラフィー性能により優れるものとすることができる。

[0067] ＜［Ｃ］溶媒＞

当該多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物は、通常、［Ｃ］溶媒を含有する。［Ｃ］溶媒としては、［Ａ］ポリシロキサン、［Ｂ］電子受容体及び後述する任意成分を溶解又は分散できるものであれば特に限定されない。

[0068] ［Ｃ］溶媒としては、例えば、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒及び炭化水素系溶媒等が挙げられる。

[0069] アルコール系溶媒としては、例えば、

メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、ｉｓｏ－プロパノール、ｎ－ブタノール、ｉｓｏ－ブタノール、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、ｎ－ペンタノール、ｉｓｏ－ペンタノール、２－メチルブタノール、ｓｅｃ－ペンタノール、ｔｅｒｔ－ペンタノール、３－メトキシブタノール、ｎ－ヘキサノール、２－メチルペンタノール、ｓｅｃ－ヘキサノール、２－エチルブタノール、ｓｅｃ－ヘプタノール、３－ヘプタノール、ｎ－オクタノール、２－エチルヘキサノール、ｓｅｃ－オクタノール、ｎ－ノニルアルコール、２，６－ジメチル－４－ヘプタノール、ｎ－デカノール、ｓｅ

ｃ－ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、ｓｅｃ－テトラデシルアルコール、ｓｅｃ－ヘプタデシルアルコール、フルフリルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、３，３，５－トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール等のモノアルコール系溶媒；

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

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

[0070] エーテル系溶媒としては、例えば、

ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のジ脂肪族エーテル系溶媒；

アニソール、ジフェニルエーテル等の含芳香環エーテル系溶媒；

テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル系溶媒等が挙げられる。

[0071] ケトン系溶媒としては、例えば、

アセトン、メチルエチルケトン、メチルｎ－プロピルケトン、メチルｎ－ブチルケトン、ジエチルケトン、メチルｉｓｏ－ブチルケトン、メチルｎ－アミルケトン、エチルｎ－ブチルケトン、メチルｎ－ヘキシルケトン、ジｉｓｏ－ブチルケトン、トリメチルノナノン、アセトフェノン等の鎖状ケトン系溶媒；

シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、メチルシクロヘキサノン等の環状ケトン系溶媒；

２，４－ペンタンジオン、アセトニルアセトン等のジケトン系溶媒等が挙げられる。

[0072] アミド系溶媒としては、例えば、

Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド、アセトアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルプロピオンアミド等の鎖状アミド系溶媒；

Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ’－ジメチルイミダゾリジノン等の環状アミド系溶媒等が挙げられる。

[0073] エステル系溶媒としては、例えば、

酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸ｉｓｏ－プロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ｉｓｏ－ブチル、酢酸ｓｅｃ－ブチル、酢酸ｎ－ペンチル、酢酸ｓｅｃ－ペンチル、酢酸３－メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸２－エチルブチル、酢酸２－エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ｎ－ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ｎ－ブチル、プロピオン酸ｉｓｏ－アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジｎ－ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ｎ－ブチル、乳酸ｎ－アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチ

ル、フタル酸ジエチル等のカルボン酸エステル系溶媒；

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、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチ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ブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジ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多価アルコール部分エーテルのカルボン酸エステル系溶媒；

γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン等のラクトン系溶媒；

ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。

[0074] 炭化水素系溶媒としては、例えば、

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

ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、ｎ－プロピルベンゼン、ｉｓｏ－プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、ｉｓｏ－ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ－ｉｓｏ－プロピルベンセン、ｎ－アミルナフタレン等の芳香族炭化水素系溶媒等が挙げられる。

[0075] これらの中でも、アルコール系溶媒、エステル系溶媒が好ましく、多価アルコール部分エーテル系溶媒、多価アルコール部分エーテルのカルボン酸エステル系溶媒がより好ましく、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がさらに好ましく、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メチルエーテルアセテートが特に好ましい。

[0076] ＜任意成分＞

当該多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物は、［Ａ］ポリシロキサン及び［Ｂ］電子受容体以外にも、更に、βージケトン、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤、酸発生剤、窒素含有化合物等の任意成分が含有していてもよい。

[0077] ＜多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物の調製方法＞

当該多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物は、例えば、［Ａ］ポリシロキサン、［Ｂ］電子受容体、必要に応じて任意成分を混合し、［Ｃ］溶媒に溶解又は分散して調製することができる。当該多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物の固形分濃度としては、通常０．５質量％～２０質量％、好ましくは１質量％～１５質量％、さらに好ましくは０．５質量％～２．０質量％である。

[0078] ＜パターン形成方法＞

［パターン形成方法Ｉ］

本発明のパターン形成方法Ｉは、（Ｉ－１）［Ａ］ポリシロキサン及び［Ｂ］電子受容体を含有する多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物を用い、被加工基板の上面側にシリコン含有膜を形成する工程、（Ｉ－２）レジスト組成物を用い、上記シリコン含有上にレジスト膜を形成する工程、（Ｉ－３）フォトマスクを介した放射線の照射により、上記レジスト膜を露光する工程、（Ｉ－４）上記露光されたレジスト膜を現像し、レジストパターンを形成する工程、並びに（Ｉ－５）上記レジストパターンをマスクとして、上記シリコン含有膜及び被加工基板を順次ドライエッチングする工程を有する。当該パターン形成方法Ｉによれば、上述した多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物を用いるので、パターン倒れ耐性、解像性及びパターン形状の矩形性に優れるレジストパターンの形成を介することによ

り、被加工基板に良好なパターンを形成することができる。以下、各工程について説明する。

[0079] ［工程（Ｉ－１）］

本工程では、［Ａ］ポリシロキサン及び［Ｂ］電子受容体を含有する多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物を用い、被加工基板の上面側にシリコン含有膜を形成する。

[0080] 被加工基板としては、例えば、シリコンウェハ、アルミニウムで被覆されたウェハ等の従来公知の基板を使用できる。上記被加工基板には、予め、当該多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物を用いて得られるシリコン含有膜とは異なる他の下層膜（以下、「他の下層膜」ともいう）が形成されていてもよい。この他の下層膜は、反射防止機能、塗布膜平坦性、CF_4等のフッ素系ガスに対する高エッチング耐性等が付与された膜等である。この他の下層膜は、例えば、「ＮＦＣ　ＨＭ８００５」（ＪＳＲ製）、「ＮＦＣ　ＣＴ０８」（ＪＳＲ製）等の市販品等を用いて形成することができる。他の下層膜の膜厚としては、通常１０ｎｍ以上２００ｎｍ以下であり、パターニング性及び加工性能を高めるためには、２０ｎｍ以上１００ｎｍ以下が好ましい。

[0081] 上記他の下層膜の形成方法としては特に限定されないが、例えば、被加工基板上にスピンコート法等の公知の方法により、他の下層膜を形成する組成物を塗布して形成された塗膜を、露光及び／又は加熱することにより硬化して形成することができる。

[0082] 当該多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物からシリコン含有膜を形成する方法としては、例えば、被加工基板やこの被加工基板上に形成された他の下層膜（反射防止膜を含む）等の表面に塗布することにより、当該多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物の塗膜を形成し、この塗膜を加熱処理することにより、又は当該多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物が潜在性光酸発生剤を含有する場合には、紫外光の照射及び加熱処理を行うことにより硬化させる方法等が挙げられる。

[0083] 上記塗布する方法としては、公知の方法が挙げられ、例えば、スピンコート法、ロールコート法、ディップ法等が挙げられる。

[0084] 上記塗布後、必要に応じて、プレベーク（ＰＢ）によって塗膜中の溶媒を揮発させてもよい。ＰＢ温度としては、当該多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物の配合組成によって適宜選択されるが、通常、５０℃～４５０℃であり、１００℃～３００℃が好ましい。

[0085] 形成されるシリコン含有膜の膜厚としては、通常、５ｎｍ以上２００ｎｍ以下であり、パターニング性及び加工性能を高めるためには、５ｎｍ以上１００ｎｍ以下が好ましく、５ｎｍ以上５０ｎｍ以下がより好ましく、１０ｎｍ以上３０ｎｍ以下がさらに好ましい。

[0086] ［工程（Ｉ－２）］

本工程では、レジスト組成物を用い、上記シリコン含有膜上にレジスト膜を形成する。この工程（Ｉ－２）にて用いられるレジスト組成物としては、例えば、酸発生剤を含有するポジ型又はネガ型の化学増幅型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド系感光剤とからなるポジ型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂と架橋剤とからなるネガ型レジスト組成物等が挙げられる。

[0087] 上記レジスト組成物の固形分濃度としては、０．１～５０質量％であることが好ましく、０．５質量％～３０質量％がより好ましく、１質量％～１５質量％がさらに好ましい。

[0088] 上記レジスト組成物としては、孔径０．２μｍ程度のフィルターを用いてろ過したものが好適に用いられる。なお、本発明のパターン形成方法においては、上記レジスト組成物として、市販品のレジスト組成物をそのまま使用することもできる。

[0089] レジスト組成物を塗布する方法は特に限定されず、例えば、スピンコート法等の従来の方法が挙げられる。なお、レジスト組成物を塗布する際には、得られるレジスト膜が所定の膜厚となるように、塗布するレジスト組成物の量を調整することが好ましい。

[0090] 上記レジスト膜は、上記レジスト組成物を塗布することによって形成された塗膜をプレベーク（ＰＢ）等することにより、塗膜中の溶媒を揮発させて形成することができる。ＰＢ温度としては、使用するレジスト組成物の種類等に応じて適宜調整されるが、３０℃～２００℃であることが好ましく、より好ましくは５０℃～１５０℃である。なお、このレジスト被膜の表面にさらに他の被膜を設けてもよい。

[0091] 形成されるレジスト膜の膜厚としては、通常１０ｎｍ以上２００ｎｍであり、１０ｎｍ以上１００ｎｍが好ましく、２０ｎｍ以上７０ｎｍがより好ましい。

[0092] ［工程（Ｉ－３）］

本工程では、工程（Ｉ－２）で形成したレジスト膜の所望の領域に、特定パターンを有するフォトマスクを介した放射線の照射により露光を行う。放射線としては、遠紫外線、極紫外線、Ｘ線、γ線等の電磁波、電子線、α線等の荷電粒子線などが挙げられる。これらの中でも、極紫外線、Ｘ線、電子線が好ましい。上述の性質を有する多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物を用いているので、放射線が極紫外線、Ｘ線及び電子線の場合に効果がより発揮され、当該パターン形成方法Ｉにより良好なパターンを形成することができる。上記露光は、連続して複数回行ってもよく、例えば所望の領域にマスクを介して第１の露光を行い、続けて第１の露光を行った露光部に対して交差するように第２の露光を行ってもよい。例えば第１の露光部と第２の露光部とが直交すると、露光部で囲まれた未露光部において真円状のコンタクトホールパターンが形成しやすくなる。露光を複数回行う場合、異なる光源を用いて露光を行ってもよい。例えば１回目の露光にＡｒＦエキシマレーザー光を用い、２回目の露光にＥＵＶ光を用いてもよく、その逆を行ってもよい。

[0093] 露光後にポストエクスポージャーベーク（ＰＥＢ）を行なうことが好ましい。ＰＥＢを行なうことにより、上記レジスト組成物中の酸解離性基の解離反応を円滑に進行できる。ＰＥＢ温度としては、通常３０℃～２００℃であ

り、５０℃～１７０℃が好ましい。

[0094] ［工程（Ｉ－４）］

本工程は、工程（Ｉ－３）で露光したレジスト膜を現像液を用いて現像し、レジストパターンを形成する。現像に用いる現像液は、使用されるレジスト組成物の種類に応じて適宜選択することができる。上記レジスト組成物がポジ型化学増幅型レジスト組成物やアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト組成物の場合には、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、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、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（ＴＭＡＨ）、テトラエ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水溶液を用いることができる。これらのアルカリ性水溶液は、水溶性有機溶媒、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類等を適量含有していてもよい。また、現像液としては、有機溶媒を主成分とする有機溶媒現像液を用いてもよい。

[0095] 現像液には、必要に応じて界面活性剤を適当量添加することができる。界面活性剤としては例えば、イオン性や非イオン性のフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。

[0096] 現像方法としては、例えば現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液塗出ノズルをスキャンしながら現像液を塗出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）等が挙げられる。

[0097] 上記現像後に、レジスト膜をリンス液により洗浄してもよい。リンス液としては、現像液がアルカリ水溶液の場合には水が好ましく、現像液が有機溶

媒現像液の場合には、アルカン系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アルコール系溶媒、アミド系溶媒等が好ましい。上記リンス液の各成分は、単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。

[0098] ［工程（Ｉ－５）］

本工程は、工程（Ｉ－４）で形成されたレジストパターンをマスクとして、上記シリコン含有膜及び被加工基板を順次ドライエッチングすることにより被加工基板にパターンを形成する。

[0099] 上記ドライエッチングは、公知のドライエッチング装置を用いて行うことができる。また、ドライエッチング時のソースガスとしては、被エッチング物の元素組成にもよるが、O_2、ＣＯ、CO_2等の酸素原子を含むガス、Ｈｅ、N_2、Ａｒ等の不活性ガス、Cl_2、BCl_4等の塩素系ガス、H_2、NH_3のガス等を使用することができる。なお、これらのガスは混合して用いることもできる。

[0100] ［パターン形成方法ＩＩ］

本発明のパターン形成方法ＩＩは、（ＩＩ－１）［Ａ］ポリシロキサンを含有する多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物を用い、被加工基板の上面側にシリコン含有膜を形成する工程、（ＩＩ－２）レジスト組成物を用い、上記シリコン含有膜上にレジスト膜を形成する工程、（ＩＩ－３）フォトマスクを介した極紫外線又は電子線の照射により、上記レジスト膜を露光する工程、（ＩＩ－４）上記露光されたレジスト膜を現像し、レジストパターンを形成する工程、及び（ＩＩ－５）上記レジストパターンをマスクとして、上記シリコン含有膜及び被加工基板を順次ドライエッチングする工程を有する。当該パターン形成方法ＩＩによれば、［Ａ］ポリシロキサンを含有する多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物を用い、放射線として極紫外線又は電子線を用いることで、多層レジストプロセスにおいて、レジストパターンが薄膜であっても、被加工基板に良好なパターンを形成することができる。

[0101] ［工程（ＩＩ－１）］

本工程では、［Ａ］ポリシロキサンを含有する多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物を用い、被加工基板の上面側にシリコン含有膜を形成する。被加工基板としては、上記パターン形成方法Ｉと同様のもの等が挙げられる。上記シリコン含有膜の形成方法としては、例えば、上記パターン形成方法Ｉの工程（Ｉ－１）と同様の方法等が挙げられる。

[0102] ［工程（ＩＩ－２）］

本工程では、上記工程（ＩＩ－１）で形成したシリコン含有膜上に、レジスト組成物を用い、レジスト膜を形成する。上記レジスト膜を形成する方法としては、例えば、上記パターン形成方法Ｉの工程（Ｉ－２）と同様の方法等が挙げられる。

[0103] ［工程（ＩＩ－３）］

本工程では、上記工程（ＩＩ－２）で形成したレジスト膜を、フォトマスクを介した極紫外線又は電子線の照射により露光する。上記露光する方法としては、例えば、放射線として極紫外線を用いる以外は、上記パターン形成方法Ｉの工程（Ｉ－３）と同様の方法等が挙げられる。

[0104] ［工程（ＩＩ－４）］

本工程では、上記工程（ＩＩ－３）で露光されたレジスト膜を現像し、レジストパターンを形成する。上記現像する方法としては、例えば、上記パターン形成方法Ｉの工程（Ｉ－４）と同様の方法等が挙げられる。

[0105] ［工程（ＩＩ－５）］

本工程では、上記工程（ＩＩ－４）で形成したレジストパターンをマスクとして、上記シリコン含有膜及び被加工基板を順次ドライエッチングする。上記ドライエッチングする方法としては、例えば、上記パターン形成方法Ｉの工程（Ｉ－５）と同様の方法等が挙げられる。

[0106] ＜レジスト組成物＞

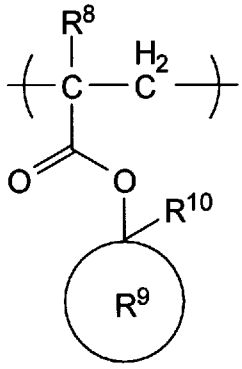
当該パターン形成方法に用いられるレジスト組成物としては、感放射線性酸発生剤を含有するポジ型の化学増幅型レジスト組成物を好適例として挙げることができる。この化学増幅型レジストとしては、酸解離性基を有する構

造単位を含む重合体（以下、「重合体（Ｉ）」ともいう）、感放射線性酸発生剤及び溶媒を含有するもの等が挙げられ、その他にも酸拡散制御剤等を含有していてもよい。

[0107] ［重合体（Ｉ）］

上記重合体（Ｉ）は、酸解離性基を有する構造単位を含む。酸解離性基を有する構造単位としては、例えば、下記式（４）で表される構造単位（以下、「構造単位（１）」ともいう）、後述する構造単位（７）等が挙げられる。

[0108] [化6]



（４）

[0109] 上記式（４）中、Ｒ[8]は、水素原子、メチル基、フッ素原子又はトリフルオロメチル基である。Ｒ[9]は、２価の置換又は非置換の脂環式炭化水素基である。Ｒ[10]は、置換又は非置換の炭素数６～２２のアリール基である。

[0110] 上記Ｒ[9]で表される２価の脂環式炭化水素基の炭素数は特に限定されないが、５～２５が好ましく、より好ましくは５～２０、更に好ましくは５～１５である。

[0111] 上記Ｒ[9]で表される２価の脂環式炭化水素基としては、モノシクロ構造、ビシクロ構造、トリシクロ構造又はテトラシクロ構造を有する基が好ましい。

[0112] 上記Ｒ[9]で表される２価の脂環式炭化水素基の具体的な例としては、

モノシクロ構造を有する基として、例えば、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、シクロヘプタンジイル基、シクロオクタンジイル基、シクロデカンジイル基、シクロドデカンジイル基等；

ビシクロ構造を有する基として、例えば、ノルボルナンジイル基、デカヒドロナフタレンジイル基、セドロール基等；

トリシクロ構造を有する基として、例えば、トリシクロデカンジイル基、アダマンタンジイル基、ノルアダマンタンジイル基等；

テトラシクロ構造を有する基として、例えば、テトラシクロドデカンジイル基等が挙げられる。

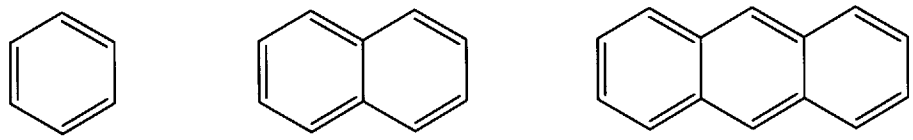
[0113] これらの中でも、モノシクロ構造を有する基、ビシクロ構造を有する基、トリシクロ構造を有する基が好ましく、炭素数５～１５のモノシクロ構造を有する基、ビシクロ構造を有する基、トリシクロ構造を有する基がより好ましく、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、シクロヘプタンジイル基、シクロオクタンジイル基、シクロデカンジイル基、シクロドデカンジイル基、アダマンタンジイル基、デカヒドロナフタレンジイル基、ノルボルナンジイル基がさらに好ましい。

[0114] また、上記脂環式炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、フッ素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。

[0115] 上記R^{10}で表される炭素数６～２２のアリール基としては、例えば、下記式（ｘ－１）～（ｘ－３）で表される構造に由来する基等が挙げられる。なお、R^{10}が下記式（ｘ－２）で表される構造に由来する基（すなわち、ナフチル基）である場合、上記式（４）におけるR^{9}に結合する結合位置は、１位及び２位のいずれであってもよい。また、R^{10}が下記式（ｘ－３）で表される構造に由来する基（すなわち、アントリル基）である場合、上記式（４）におけるR^{9}に結合する結合位置は、１位、２位及び９位のいずれであってもよい。

[0116]

[化7]

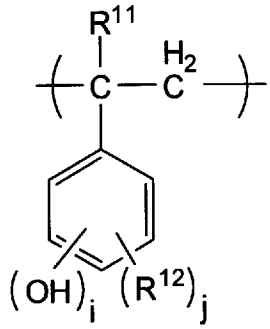


(x-1) (x-2) (x-3)

[0117] 上記R^{10}で表されるアリール基が有していてもよい置換基としては、例えば、上記R^{9}で表される脂環式炭化水素基が有していてもよい置換基として例示したものと同様の基等が挙げられる。

[0118] 重合体（Ｉ）は、上記構造単位（１）以外に、下記式（５）で表される構造単位（以下、「構造単位（２）」ともいう）、下記式（６）で表される構造単位（以下、「構造単位（３）」ともいう）、下記式（７）で表される構造単位（以下、「構造単位（４）」ともいう）及び下記式（８）で表される構造単位（以下、「構造単位（５）」ともいう）のうちの少なくとも１種を更に含むことができる。重合体（Ｉ）は、構造単位（２）～（５）の各構造単位をそれぞれ１種単独で又は２種以上含んでいてもよい。

[0119] [化8]

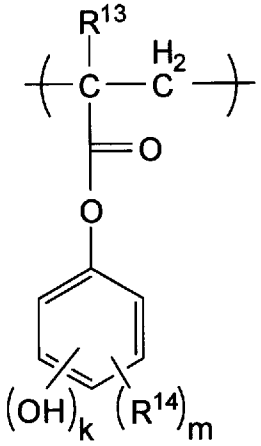


(5)

[0120] 上記式（５）中、R^{11}は、水素原子又はメチル基である。R^{12}は、１価の有機基である。ｉは、０～３の整数である。ｊは、０～３の整数である。ｊが２以上の場合、複数のR^{12}は同一でも異なっていてもよい。但し、０≦ｉ＋ｊ≦５を満たす。

[0121]

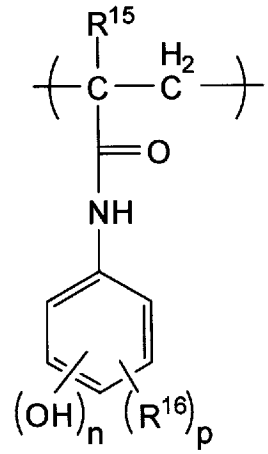
[化9]



(6)

[0122] 上記式（６）中、Ｒ[13]は、水素原子又はメチル基である。Ｒ[14]は、１価の有機基である。ｋは、０～３の整数である。ｍは、０～３の整数である。ｍが２以上の場合、複数のＲ[14]は同一でも異なっていてもよい。但し、０≦ｋ＋ｍ≦５を満たす。

[0123] [化10]

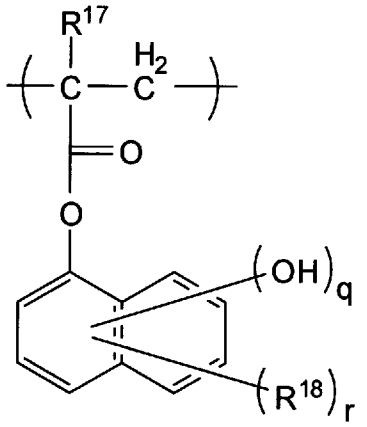


(7)

[0124] 上記式（７）中、Ｒ[15]は、水素原子又はメチル基である。Ｒ[16]は、１価の有機基である。ｎは、０～３の整数である。ｐは、０～３の整数である。ｐが２以上の場合、複数のＲ[16]は同一でも異なっていてもよい。但し、０≦ｎ＋ｐ≦５を満たす。

[0125]

[化11]



(8)

[0126] 上記式（８）中、Ｒ[17]は、水素原子又はメチル基である。Ｒ[18]は、１価の有機基である。ｑは、０～３の整数である。ｒは、０～３の整数である。ｒが２以上の場合、複数のＲ[18]は同一でも異なっていてもよい。

[0127] 上記Ｒ[12]、Ｒ[14]、Ｒ[16]及びＲ[18]で表される１価の有機基としては、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－ブチル基等の炭素原子数１～１２の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基；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原子数１～１２の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基；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、シクロデカニル基、及びシクロドデカニル基等のシクロアルキル基；アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、ｎ－ブチル基、ｔ－ブチル基が好ましい。

上記式（５）において、ｉとしては、１又は２が好ましく、ｊとしては、０～２の整数が好ましい。

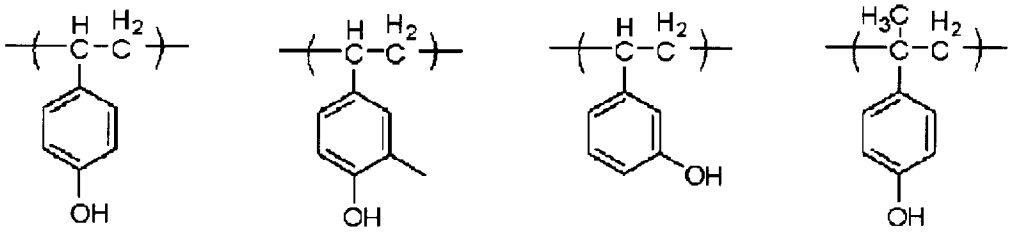
上記式（６）において、ｋとしては、１又は２が好ましく、ｍとしては、０又は１が好ましい。

上記式（７）において、ｎとしては、１又は２が好ましく、ｐとしては、０又は１が好ましい。

上記式（８）において、ｑとしては、１又は２が好ましく、ｒとしては、０又は１が好ましい。

[0128] 構造単位（２）としては、下記式（５－１）～（５－４）で表される構造単位等が挙げられる。

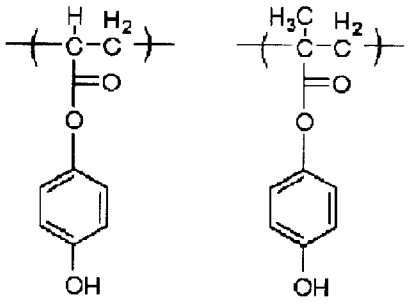
[0129] [化12]



(5-1) (5-2) (5-3) (5-4)

[0130] 構造単位（３）としては、下記式（６－１）及び（６－２）で表される構造単位等が挙げられる。

[0131] [化13]

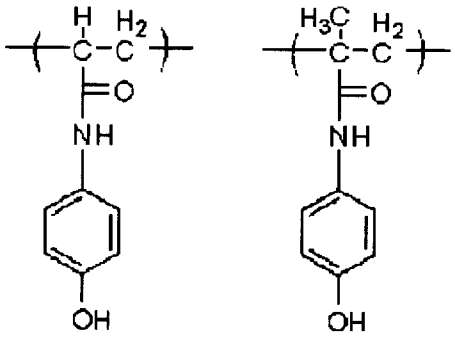


(6-1) (6-2)

[0132] 構造単位（４）としては、下記式（７－１）及び（７－２）で表される構造単位等が挙げられる。

[0133]

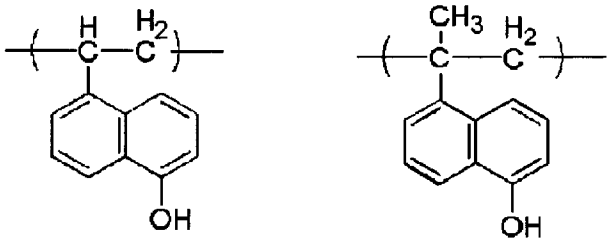
[化14]



(7-1) (7-2)

[0134] 構造単位（５）としては、下記式（８－１）及び（８－２）で表される構造単位等が挙げられる。

[0135] [化15]



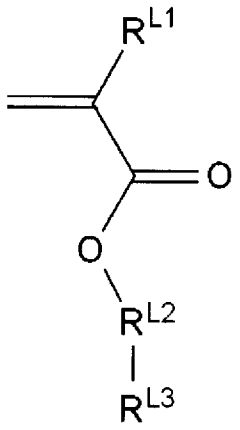
(8-1) (8-2)

[0136] 重合体（Ｉ）は、上記構造単位（１）～（５）以外に、非酸解離性化合物に由来する構造単位（以下、「構造単位（６）」ともいう）、酸解離性化合物に由来する構造単位（以下、「構造単位（７）」ともいう）を更に含んでいてもよい。重合体（Ｉ）は、これらの各構造単位をそれぞれ１種単独で又は２種以上含んでいてもよい。

[0137] 上記非酸解離性化合物としては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、４－メチルスチレン、２－メチルスチレン、３－メチルスチレン、イソボロニルアクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、テトラシクロドデセニル（メタ）アクリレート、ラクトン構造を含む下記式（Ｌ－１）で表される化合物、下記式（Ｓ－１）で表される化合物等が挙げられる。これらの中でも、スチレン、α－メチルスチレン、４－メチルスチレン、２

ーメチルスチレン、３ーメチルスチレン、トリシクロデカニルアクリレート、下記式（Ｌ－１）で表される化合物、下記式（Ｓ－１）で表される化合物が好ましい。

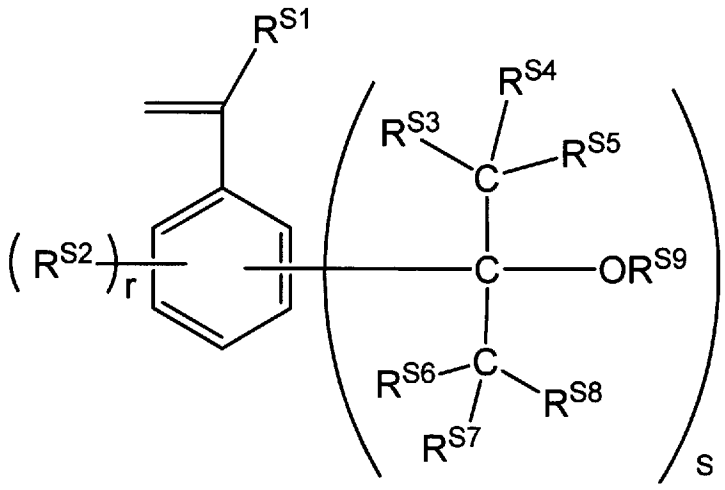
[0138] [化16]



(L-1)

[0139] 上記式（Ｌ－１）中、R^{L1}は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。R^{L2}は、単結合又は２価の連結基である。R^{L3}は、ラクトン構造を有する１価の有機基である。

[0140] [化17]



(S-1)

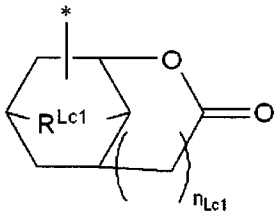
[0141] 上記式（Ｓ－１）中、R^{S1}は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換されていてもよいアルキル基である。R^{S2}は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基又は置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシル基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アリール基若しくはア

ラルキル基である。R^{S3}～R^{S8}は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又は置換されていてもよいアルキル基である。R^{S9}は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルキルスルホニル基若しくはアルコキシカルボニル基である。ｒは、０～５の整数である。ｓは、１～５の整数である。但し、ｒ＋ｓ＝５を満たす。R^{S2}～R^{S9}がそれぞれ複数の場合、複数のR^{S2}～R^{S9}はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。但し、R^{S2}～R^{S8}のうちの少なくとも１つは、フッ素原子又は少なくとも１個の水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基である。

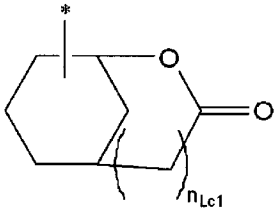
[0142] 上記R^{L2}で表される２価の連結基としては、例えば、炭素数１～２０の２価の直鎖状又は分岐状の炭化水素基等が挙げられる。

[0143] 上記R^{L3}で表されるラクトン構造を有する１価の有機基としては、例えば、下記式（Ｌ３－１）～（Ｌ３－６）で表される基等が挙げられる。

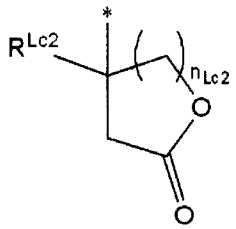
[0144] [化18]



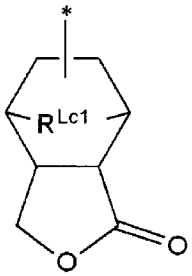
(L3-1)



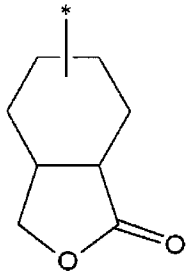
(L3-2)



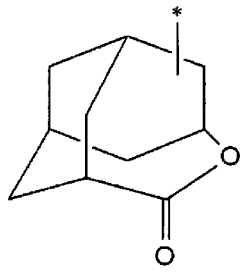
(L3-3)



(L3-4)



(L3-5)



(L3-6)

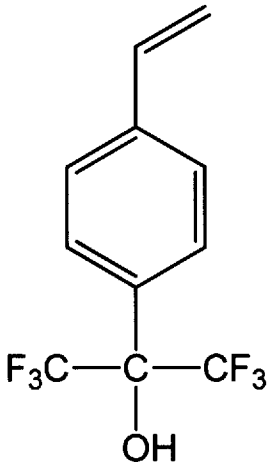
[0145] 上記式（Ｌ３－１）～（Ｌ３－６）中、R^{Lc1}は、酸素原子又はメチレン基である。R^{Lc2}は、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基である。n_{Lc1}は、０又は１である。n_{Lc2}は、０～３の整数である。＊は、上記式（Ｌ－１）

のＲ^{L2}に結合する部位を示す。なお、上記式（Ｌ３－１）～（Ｌ３－６）で表される基は置換基を有していてもよい。

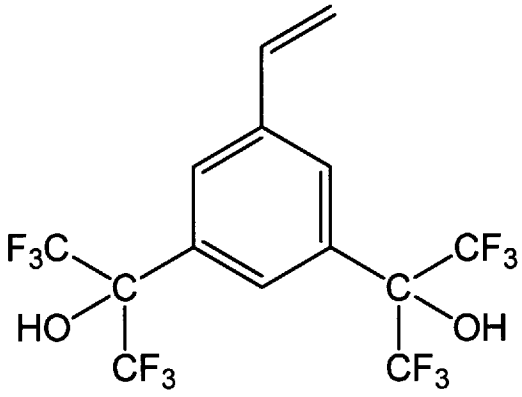
[0146] 上記式（Ｌ－１）で表される化合物としては、例えば、国際公開第２００７／１１６６６４号パンフレット段落［００４３］に記載の化合物等が挙げられる。

[0147] 上記式（Ｓ－１）で表される化合物としては、例えば、下記式（Ｓ－１－１）で表される化合物、式（Ｓ－１－２）で表される化合物等が挙げられる。

[0148] [化19]



(S-1-1)

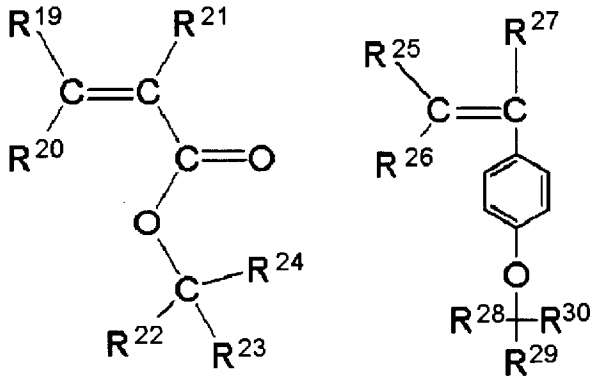


(S-1-2)

[0149] 上記酸解離性化合物としては、例えば、下記式（９－１）及び（９－２）で表される化合物等が挙げられる。

[0150]

[化20]



(9-1) (9-2)

[0151] 上記式（９－１）及び（９－２）中、Ｒ[19]、Ｒ[20]、Ｒ[21]、Ｒ[25]、Ｒ[26]及びＲ[27]は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基である。Ｒ[22]、Ｒ[23]、Ｒ[24]、Ｒ[28]、Ｒ[29]及びＲ[30]は、それぞれ独立して、炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基又はこれらの基から誘導される基である。但し、Ｒ[22]、Ｒ[23]及びＲ[24]のうちのいずれか２つ、又はＲ[28]、Ｒ[29]及びＲ[30]のうちのいずれか２つが互いに結合して、それらが結合している炭素原子とともに炭素数４～２０の２価の脂環式炭化水素基又はそれから誘導される基を形成していてもよい。

[0152] 上記式（９－１）のＲ[19]、Ｒ[20]及びＲ[21]、並びに式（９－２）のＲ[25]、Ｒ[26]及びＲ[27]で表される炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、２－メチルプロピル基、１－メチルプロピル基、ｔ－ブチル基等が挙げられる。

[0153] また、上記（９－１）のＲ[19]、Ｒ[20]及びＲ[21]、並びに式（９－２）のＲ[25]、Ｒ[26]及びＲ[27]で表される炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からな

る基等が挙げられる。

[0154] 上記脂環式炭化水素基から誘導される基としては、上記１価の脂環式炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部を、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、分岐状又は環状のアルキル基の１種以上若しくは１個以上で置換した基等が挙げられる。

[0155] 上記脂環式炭化水素基及びそれから誘導される基としては、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、シクロペンタン又はシクロヘキサンに由来する脂環族環からなる基、これらの脂環族環からなる基を上記アルキル基で置換した基が好ましい。

[0156] 上記R^{22}、R^{23}及びR^{24}のうちのいずれか２つ、又はR^{28}、R^{29}及びR^{30}のうちのいずれか２つが互いに結合して、それらが結合している炭素原子とともに形成される炭素数４～２０の２価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロブタンジイル基、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、シクロオクタンジイル基等が挙げられる。

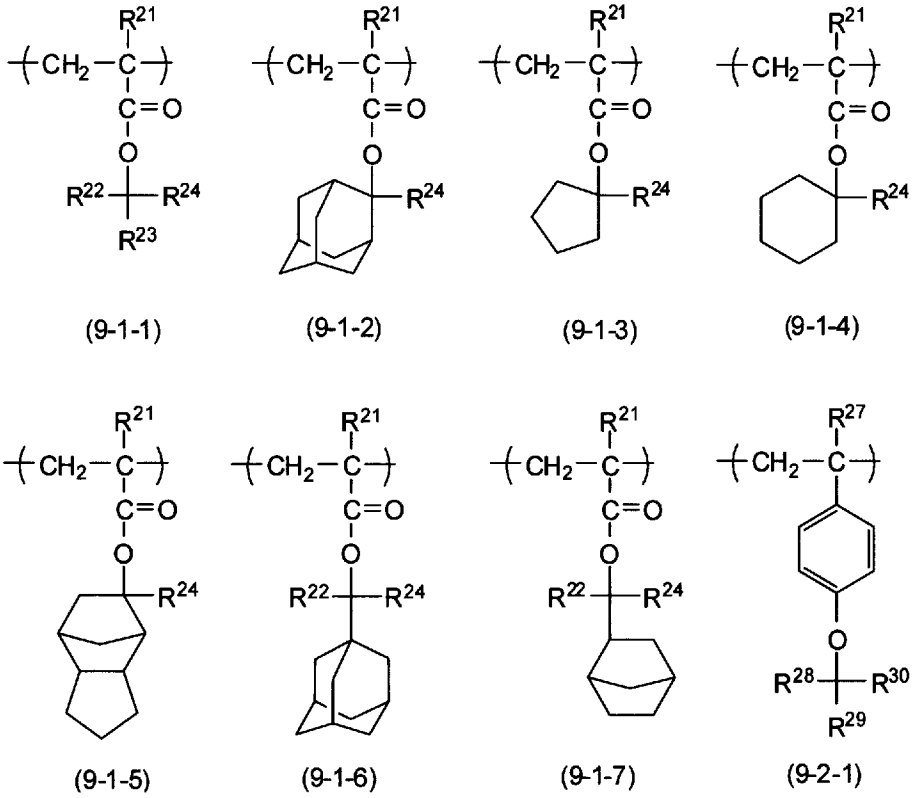
[0157] 上記形成される２価の脂環式炭化水素基から誘導される基としては、上記２価の脂環式炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部を、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、２－メチルプロピル基、１－メチルプロピル基、ｔ－ブチル基等の炭素数１～４の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基の１種以上若しくは１個以上で置換した基等が挙げられる。

これらの中でも、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、これらの基を上記アルキル基で置換した基が好ましい。

[0158] 上記構造単位（７）としては、下記式（９－１－１）～（９－１－７）及び（９－２－１）で表される構造単位が好ましい。

[0159]

[化21]



[0160] 上記式（９－１－１）～（９－１－７）及び（９－２－１）中、Ｒ[21]及びＲ[27]は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基又はヒドロキシメチル基である。Ｒ[22]～Ｒ[24]及びＲ[28]～Ｒ[30]は、それぞれ独立して、炭素数１～４の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。

[0161] 重合体（Ｉ）における上記構造単位（１）の含有割合としては、重合体（Ｉ）を構成する全構造単位に対して、５モル％～７０モル％、好ましくは５モル％～５０モル％である。この含有割合が上記範囲である場合には、レジスト組成物をナノエッジラフネスに優れるものとすることができる。

上記構造単位（２）～（５）の含有割合の合計としては、重合体（Ｉ）を構成する全構造単位に対して、１モル％以上が好ましく、より好ましくは５モル％～９５モル％、更に好ましくは５モル％～８０モル％である。この含有割合の合計が９５モル％を超えると、レジスト組成物のナノエッジラフネスが悪化する場合がある。

上記構造単位（１）～（５）の含有割合の合計としては、重合体（Ｉ）を構成する全構造単位に対して、１０モル％以上が好ましく、より好ましくは４０モル％～１００モル％、更に好ましくは５０モル％～１００モル％である。この含有割合の合計を１０モル％以上とすることでレジスト組成物をナノエッジラフネスに優れるものとすることができる。

[0162] 上記構造単位（６）の含有割合としては、重合体（Ｉ）を構成する全構造単位に対して、通常８０モル％以下であり、好ましくは０モル％～６０モル％であり、より好ましくは５モル％～３０モル％である。この含有割合を８０モル％以下とすることで、レジスト組成物を解像性能とナノエッジラフネスとの性能バランスに優れるものとすることができる。

上記構造単位（７）の含有割合としては、重合体（Ｉ）を構成する全構造単位に対して、通常６０モル％以下であり、好ましくは０モル％～５０モル％であり、より好ましくは２０モル％～５０モル％である。この含有割合を６０モル％以下とすることで、レジスト組成物を解像性能とナノエッジラフネスとの性能バランスに優れるものとすることができる。

上記構造単位（６）及び（７）の含有割合の合計としては、重合体（Ｉ）を構成する全構造単位に対して、通常、９０モル％以下であり、好ましくは０モル％～８０モル％であり、より好ましくは２０モル％～７０モル％である。この含有割合を９０モル％以下とすることで、レジスト組成物を解像性能とナノエッジラフネスとの性能バランスに優れるものとすることができる。

[0163] 重合体（Ｉ）の合成方法としては特に限定されないが、例えば、公知のラジカル重合又はアニオン重合による方法等が挙げられる。

[0164] 重合体（Ｉ）のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定したポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Ｍｗ」ともいう）としては、１，５００～１００，０００が好ましく、より好ましくは１，５００～４０，０００、更に好ましくは２，０００～２５，０００であり、特に好ましくは５，０００～１５，０００である。

[0165] 重合体（Ｉ）のＭｗと、ＧＰＣで測定したポリスチレン換算数平均分子量（以下、「Ｍｎ」ともいう）との比（Ｍｗ／Ｍｎ）は、通常１～５であり、より好ましくは１～４、更に好ましくは１～３である。

[0166] ［感放射線性酸発生剤］

感放射線性酸発生剤（以下、「酸発生剤（Ｐ）」ともいう）は、リソグラフィープロセスにおいて、レジスト組成物により形成されたレジスト膜に放射線等を照射したときに、レジスト膜内で酸を発生する物質である。酸発生剤（Ｐ）から発生した酸の作用によって、上述した重合体（Ｉ）中の酸解離性基が解離する。

[0167] 酸発生剤（Ｐ）としては、酸発生効率、耐熱性等が良好である観点から、オニウム塩、ジアゾメタン化合物及びＮ－スルホニルオキシイミド化合物よりなる群から選択される少なくとも１種が好ましい。酸発生剤（Ｐ）は、１種単独で又は２種以上を混合して用いてもよい。

[0168] 上記オニウム塩としては、下記式（ｂ１）で表される化合物が好ましい。

M^+L^- （ｂ１）

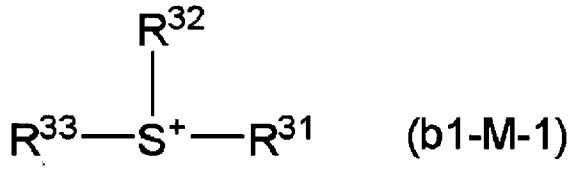
上記式（ｂ１）中、M^+は、１価のオニウムカチオンである。L^-は、１価のアニオンである。

[0169] 上記オニウム塩としては、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、ピリジニウム塩等が挙げられる。これらの中でも、より良好な感度が得られるという観点から、硫黄原子を含むオニウムカチオン（スルホニウムカチオン）、ヨウ素原子を含むオニウムカチオン（ヨードニウムカチオン）が好ましい。

[0170] 上記式（ｂ１）におけるM^+で表される１価のオニウムカチオンとしては、例えば、下記式（ｂ１－Ｍ－１）で表されるカチオン、下記式（ｂ１－Ｍ－２）で表されるカチオン等が挙げられる。

[0171]

[化22]



(b1-M-1)

[0172] 上記式（ｂ１－Ｍ－１）中、Ｒ[31]、Ｒ[32]及びＲ[33]は、それぞれ独立して、置換されていてもよい炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は置換されていてもよい炭素数６～１８のアリール基である。但し、Ｒ[31]、Ｒ[32]及びＲ[33]のうちのいずれか２つが互いに結合してこれらが結合する硫黄原子とともに環状構造を形成し、かつ残りの１つが置換されていてもよい炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は置換されていてもよい炭素数６～１８のアリール基であってもよい。

[0173] [化23]



(b1-M-2)

[0174] 上記式（ｂ１－Ｍ－２）中、Ｒ[34]及びＲ[35]は、それぞれ独立して、置換されていてもよい炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は置換されていてもよい炭素数６～１８のアリール基である。但し、Ｒ[34]及びＲ[35]が互いに結合してこれらが結合するヨウ素原子とともに環状構造を形成していてもよい。

[0175] 上記式（ｂ１－Ｍ－１）及び式（ｂ１－Ｍ－２）における非置換の炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、２－メチルプロピル基、１－メチルプロピル基、ｔ－ブチル基等が挙げられる。

このアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、チオール基、及びヘテロ原子（例えば、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）を含む有機基等が挙げられる。

[0176] 上記式（ｂ１－Ｍ－１）及び（ｂ１－Ｍ－２）における非置換の炭素数６～１８のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

このアリール基が有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、ヒドロキシル基、チオール基、アルキル基、及びヘテロ原子（例えば、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）を含む有機基等が挙げられる。

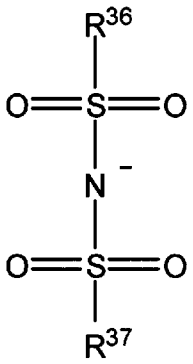
[0177] 上記Ｍ＋で表される１価のオニウムカチオンとしては、スルホニウムカチオンが好ましく、トリアリールスルホニウムカチオンがより好ましく、トリフェニルスルホニウムカチオンがさらに好ましい。

[0178] 上記式（ｂ１）におけるM^+で表される１価のオニウムカチオン部位は、例えば、Ａｄｖａｎｃｅｓ ｉｎ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅｓ，Ｖｏｌ．６２，ｐ．１－４８（１９８４）に記載されている公知の方法に準じて合成することができる。

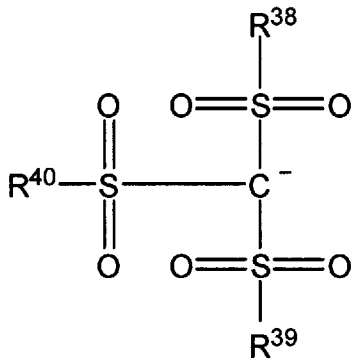
[0179] 上記式（ｂ１）におけるL^-で表される１価のアニオンとしては、下記式（ｂ１－Ｌ－１）～（ｂ１－Ｌ－４）で表されるアニオン等が挙げられる。これらの中でも、下記式（ｂ１－Ｌ－１）又は（ｂ１－Ｌ－２）で表されるアニオンが好ましい。

[0180]

[化24]



(b1-L-1)



(b1-L-2)

$R^{41}CnF_{2n}SO_3^-$ (b1-L-3)

$R^{42}SO_3^-$ (b1-L-4)

[0181] 上記式（ｂ１－Ｌ－１）中、Ｒ^{36}及びＲ^{37}は、それぞれ独立して、フッ素原子又は少なくとも１個のフッ素原子を有する炭素数１～２０のアルキル基である。但し、Ｒ^{36}及びＲ^{37}が互いに結合して、少なくとも１個のフッ素原子を有する炭素数１～２０の環状構造を形成していてもよい。

上記式（ｂ１－Ｌ－２）中、Ｒ^{38}、Ｒ^{39}及びＲ^{40}は、それぞれ独立して、少なくとも１個のフッ素原子を有する炭素数１～２０のアルキル基である。但し、Ｒ^{38}、Ｒ^{39}及びＲ^{40}のうちのいずれか２つが互いに結合して、少なくとも１個のフッ素原子を有する炭素数１～２０の環状構造を形成し、かつ残りの１つが少なくとも１個のフッ素原子を有する炭素数１～２０のアルキル基であってもよい。

上記式（ｂ１－Ｌ－３）及び式（ｂ１－Ｌ－４）中、Ｒ^{41}及びＲ^{42}は、それぞれ独立して、フッ素原子又は置換されていてもよい炭素数１～１２の炭化水素基である。ｎは、１～１０の整数である。

[0182] 上記式（ｂ１－Ｌ－１）及び（ｂ１－Ｌ－２）における少なくとも１個のフッ素原子を有する炭素数１～２０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－ブチル基等のアルキル基が有する少なくとも１つの水素原子がフッ素原子で置換された基等が挙げられる。

[0183] オニウム塩の具体例としては、例えば、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム－１０－カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムｎ－オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム４－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム１，１，２，２－テトラフルオロ－２－（テトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］ドデカン－８－イル）エタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム１，１－ジフルオロ－２－（ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２－イル）エタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム１，２－ビス（シクロヘキシルオキシカルボニル）エタン－１－スルホネート、トリフェニルスルホニウム１，２－ビス（ノルボルニルオキシカルボニル）エタン－１－スルホネート、トリフェニルスルホニウム１，２－ビス（テトラヒドロピラニルオキシカルボニル）エタン－１－スルホネート、トリフェニルスルホニウム１，２－ビス（２－ヘプチルオキシカルボニル）エタン－１－スルホネート；

（４－ｔ－ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（４－ｔ－ブトキシフェニル）ジ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、（４－ｔ－ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、（４－ｔ－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、（４－ヒドロキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（４－ヒドロキシフェニル）ジ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、（４－ヒドロキシフェニル）ジフェニルスルホニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、（４－ヒドロキ

シフェニル）ジフェニルスルホニウムー１０ーカンファースルホネート、（４ーヒドロキシフェニル）ジフェニルスルホニウムーｎーオクタンスルホネート、

トリス（４ーメトキシフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス（４ーメトキシフェニル）スルホニウムノナフルオローｎーブタンスルホネート、トリス（４ーメトキシフェニル）スルホニウムパーフルオローｎーオクタンスルホネート、トリス（４ーメトキシフェニル）スルホニウムー１０ーカンファースルホネート、（４ーフルオロフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（４ーフルオロフェニル）ジフェニルスルホニウムノナフルオローｎーブタンスルホネート、（４ーフルオロフェニル）ジフェニルスルホニウムー１０ーカンファースルホネート；トリス（４ーフルオロフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス（４ーフルオロフェニル）スルホニウムノナフルオローｎーブタンスルホネート、トリス（４ーフルオロフェニル）スルホニウムー１０ーカンファーフルホネート、トリス（４ーフルオロフェニル）スルホニウムーｐートルエンスルホネート、トリス（４ートリフルオロメチルフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート；

２，４，６ートリメチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、２，４，６ートリメチルフェニルジフェニルスルホニウムー２，４ージフルオロベンゼンスルホネート、２，４，６ートリメチルフェニルジフェニルスルホニウムー４ートリフルオロメチルベンゼンスルホネート；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ー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ーオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムー１０ーカンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムーｎーオクタンスルホネート、

ビス（４ーｔーブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（４ーｔーブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオローｎー

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、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、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウム－ｎ－オクタンスルホネート、（４－メトキシフェニル）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、（４－メトキシフェニル）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、（４－メトキシフェニル）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、

（４－フルオロフェニル）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、（４－フルオロフェニル）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、（４－フルオロフェニル）フェニルヨードニウム１０－カンファースルホネート；ビス（４－フルオロフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（４－フルオロフェニル）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－フルオロフェニル）ヨードニウム１０－カンファースルホネート；

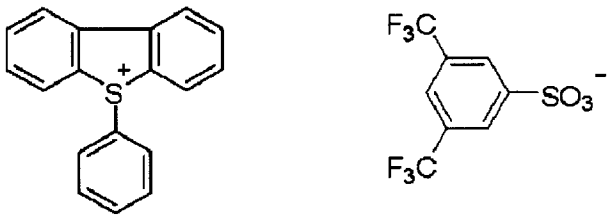
ビス（４－クロロフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（４－クロロフェニル）ヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ビス（４－クロロフェニル）ヨードニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、ビス（４－クロロフェニル）ヨードニウムｎ－ドデシルベンゼンスルホネート、ビス（４－クロロフェニル）ヨードニウム－１０－カンファースルホネート、ビス（４－クロロフェニル）ヨードニウム－ｎ－オクタンスルホネート、ビス（４－クロロフェニル）ヨードニウム－４－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス（４－クロロフェニル）ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート；

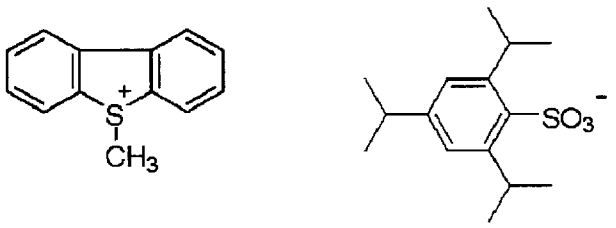
ビス（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ビス（４－トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、ビス（４－

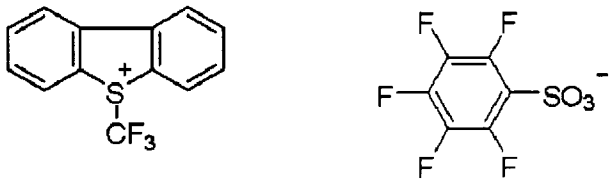
トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムｎードデシルベンゼンスルホネート、ビス（４ートリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムｐートルエンスルホネート、ビス（４ートリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス（４ートリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムー１０ーカンファースルホネート、ビス（４ートリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムｎーオクタンスルホネート、ビス（４ートリフルオロメチルフェニル）ヨードニウム４ートリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス（４ートリフルオロメチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロベンゼンスルホネート；

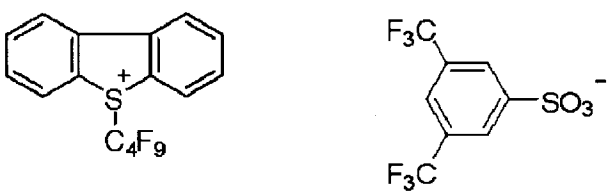
下記式（２ｘー１）～（２ｘー４３）で表される化合物等が挙げられる。

[0184] [化25]

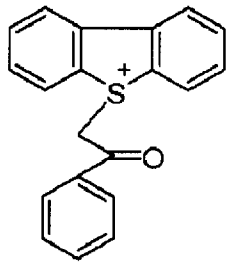

(2x-1)


(2x-2)

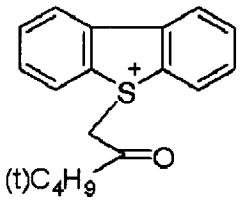

(2x-3)


(2x-4)

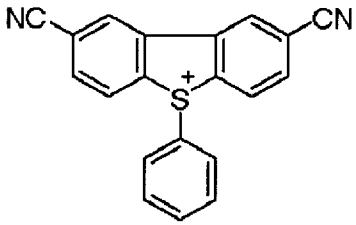
[0185] [化26]



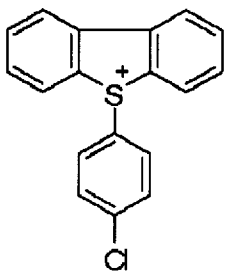
$C_4F_9SO_3^-$ (2x-5)

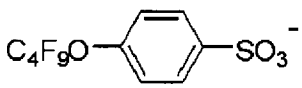


$C_8F_{17}SO_3^-$ (2x-6)



$C_4F_9SO_3^-$ (2x-7)

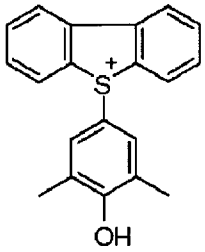


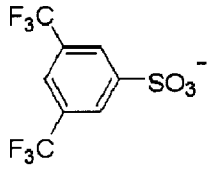


(2x-8)

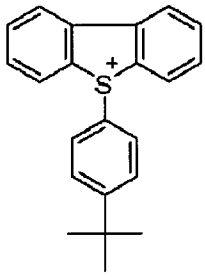
[0186]

[化27]

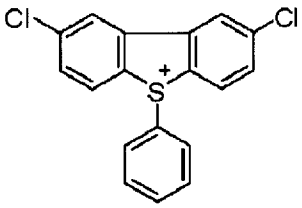


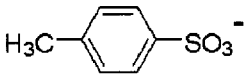


(2x-9)

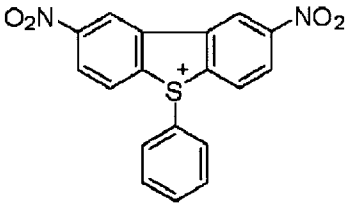


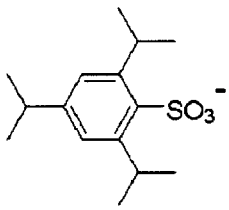
$C_4F_9SO_3^-$ (2x-10)





(2x-11)

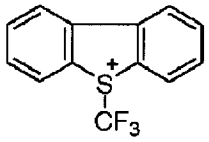




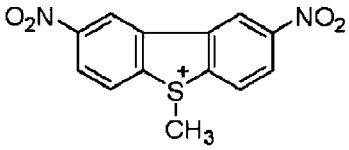
(2x-12)

[0187]

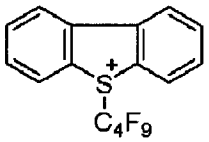
[化28]

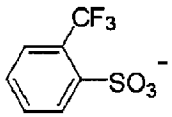


$C_4F_9SO_3^-$ (2x-13)



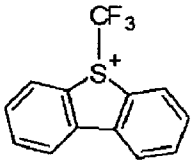
$C_8F_{17}SO_3^-$ (2x-14)



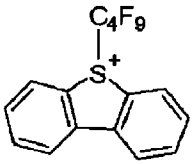


(2x-15)

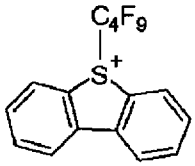
[0188] [化29]



$CF_3SO_3^-$ (2x-16)



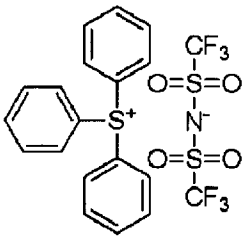
$C_4F_9SO_3^-$ (2x-17)



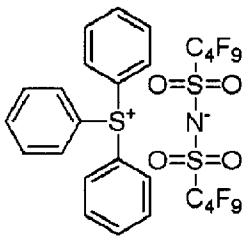
$CF_3SO_3^-$ (2x-18)

[0189]

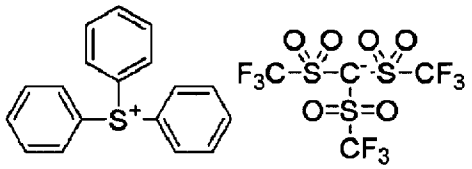
[化30]



(2x-19)

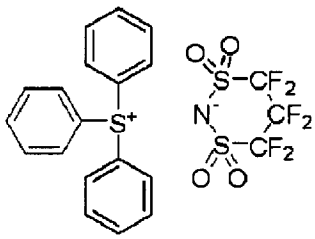


(2x-20)

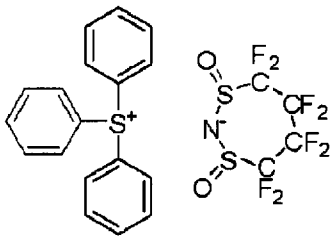


(2x-21)

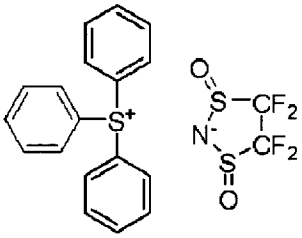
[0190] [化31]



(2x-22)

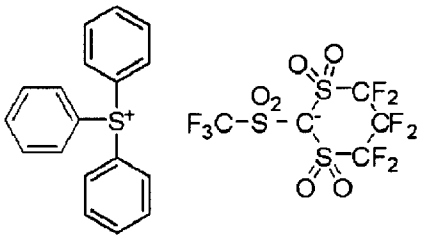


(2x-23)

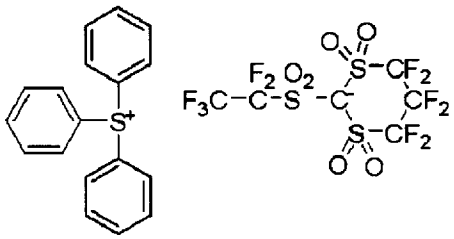


(2x-24)

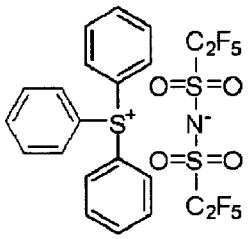
[0191] [化32]



(2x-25)

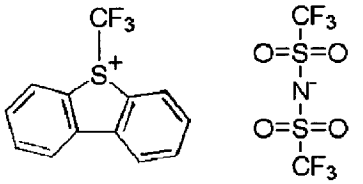


(2x-26)

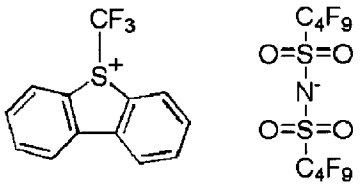


(2x-27)

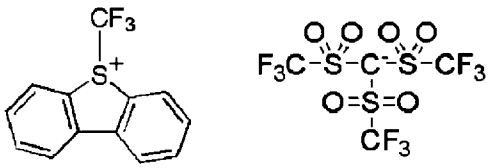
[0192] [化33]



(2x-28)



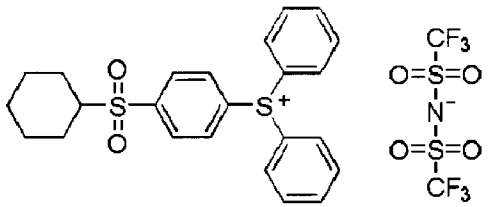
(2x-29)



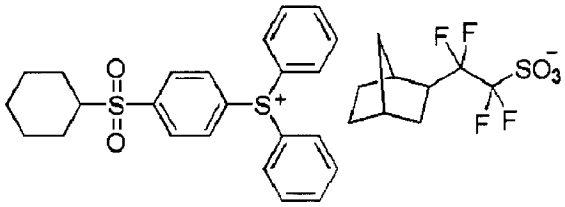
(2x-30)

[0193]

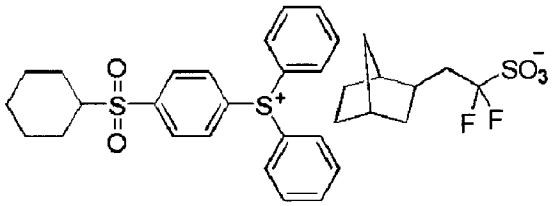
[化34]



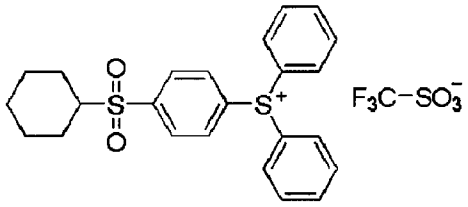
(2x-31)



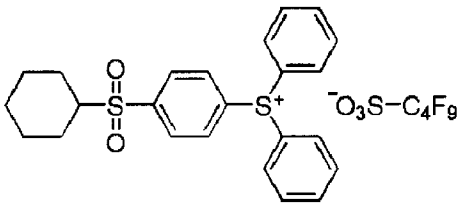
(2x-32)



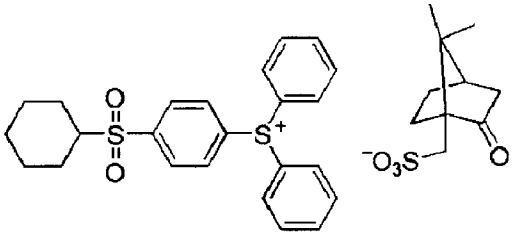
(2x-33)



(2x-34)



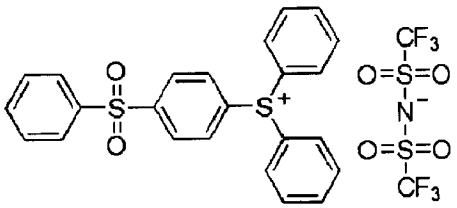
(2x-35)



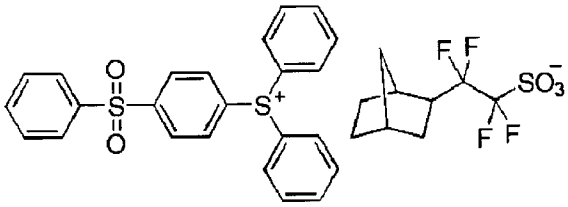
(2x-36)

[0194]

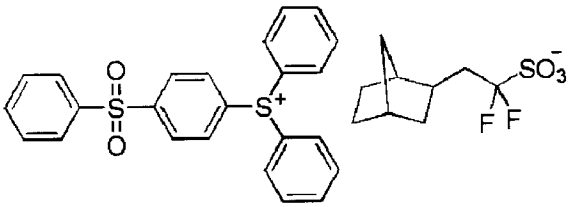
[化35]



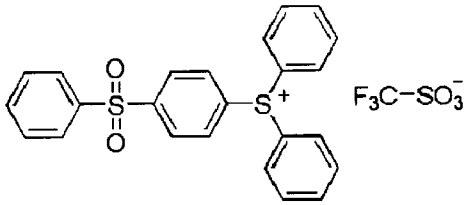
(2x-37)



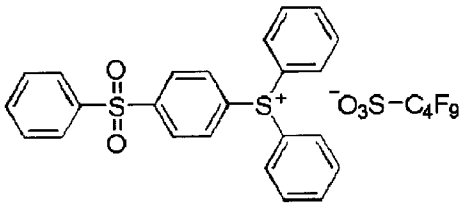
(2x-38)



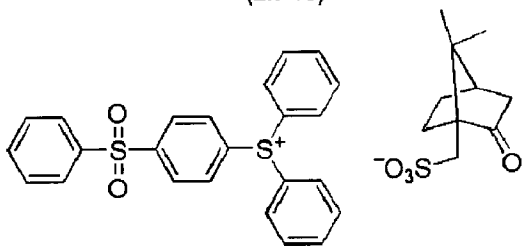
(2x-39)



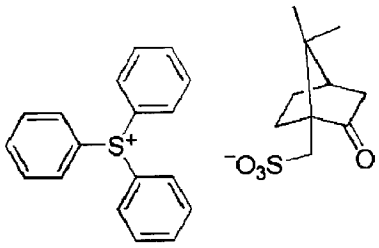
(2x-40)



(2x-41)



(2x-42)



(2x-43)

[0195] これらのオニウム塩の中でも、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロｎ－ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム１，２－ビス（シクロヘキシルオキシカルボニル）エタン－１－スルホネート、トリフェニルスルホニウム１，２－ビス（ノルボルニルオキシカルボニル）エタン－１－スルホネート、トリフェニルスルホニウム１，２－ビス（テトラヒドロピラニルオキシカルボニル）エタン－

１－スルホネート、トリフェニルスルホニウム１，２－ビス（２－ヘプチルオキシカルボニル）エタン－１－スルホネート、（４－ヒドロキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（４－ヒドロキシフェニル）ジ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、トリス（４－メトキシフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス（４－メトキシフェニル）スルホニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、（４－フルオロフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、（４－フルオロフェニル）ジ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、２，４，６－トリメチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、２，４，６－トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム－２，４－ジフルオロベンゼンスルホネート、２，４，６－トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム－４－トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、

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－１０－カンファースルホネート、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－１０－カンファースルホネート、（４－フルオロフェニル）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、（４－フルオロフェニル）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、（４－フルオロフェニル）フェニルヨードニウム－１０－カンファースルホネート、ビス（４－フルオロフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（４－フルオロフェニル）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－フルオロフェニル）ヨードニウム－１０－カンファースルホネート、トリス（４－トリフルオロメチルフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム１，１，２，２－テトラフルオロ－２－（テトラシクロ［４．４

．０．１^{2,5}．１^{7,10}］ドデカン－８－イル）エタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム－１，１－ジフルオロ－２－（ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２－イル）エタンスルホネート；上記式（２ｘ－１３）、（２ｘ－１６）、（２ｘ－１７）、（２ｘ－１８）、（２ｘ－１９）、（２ｘ－２０）、（２ｘ－２７）、（２ｘ－２８）、（２ｘ－２９）、（２ｘ－３１）、（２ｘ－３６）、（２ｘ－４３）で表される化合物が好ましく、トリフェニルスルホニウム１，２－ビス（シクロヘキシルオキシカルボニル）エタン－１－スルホネート、トリフェニルスルホニウム１，２－ビス（ノルボルニルオキシカルボニル）エタン－１－スルホネート、トリフェニルスルホニウム１，２－ビス（テトラヒドロピラニルオキシカルボニル）エタン－１－スルホネート、トリフェニルスルホニウム１，２－ビス（２－ヘプチルオキシカルボニル）エタン－１－スルホネートがより好ましい。

[0196] 上記ジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（３，３－ジメチル－１，５－ジオキサスピロ［５．５］ドデカン－８－スルホニル）ジアゾメタン、ビス（１，４－ジオキサスピロ［４．５］デカン－７－スルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｔ－ブチルスルホニル）ジアゾメタン等が挙げられる。

これらのジアゾメタン化合物の中でも、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（３，３－ジメチル－１，５－ジオキサスピロ［５．５］ドデカン－８－スルホニル）ジアゾメタン、ビス（１，４－ジオキサスピロ［４．５］デカン－７－スルホニル）ジアゾメタンが好ましい。

[0197] 上記Ｎ－スルホニルオキシイミド化合物としては、例えば、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド；Ｎ

－（１０－カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）フタルイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）ナフチルイミド、Ｎ－〔（５－メチル－５－カルボキシメチルビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２－イル）スルホニルオキシ〕スクシンイミド；

Ｎ－（ｎ－オクチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ｎ－オクチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（パーフルオロフェニルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（パーフルオロフェニルスルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（パーフルオロフェニルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ノナフルオロ－ｎ－ブチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ノナフルオロ－ｎ－ブチルスルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（ノナフルオロ－ｎ－ブチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド；

Ｎ－（パーフルオロ－ｎ－オクチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（パーフルオロ－ｎ－オクチルスルホニルオキシ）－７－オキサビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（パーフルオロ－ｎ－オクチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－５，６－オキシ－２，３－ジカルボキシイミド等が挙げられる。

[0198] これらのＮ－スルホニルオキシイミド化合物の中でも、Ｎ－（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（１０－カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－〔（５－メチル－５－カルボキシメチルビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２－イル）スルホニルオキシ〕スクシンイミドが好ましい。

[0199] 酸発生剤（Ｐ）の含有量としては、重合体（Ｉ）１００質量部に対して、０．１質量部～５０質量部が好ましく、より好ましくは０．５質量部～５０質量部である。この酸発生剤（Ｐ）の含有量が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、この含有量が５０質量部を超えると、放射線に対する透明性、パターン形状、耐熱性等が低下するおそれがある。

[0200] ［酸拡散制御剤］

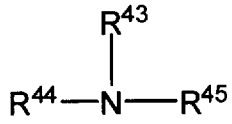
上記レジスト組成物は、上記重合体（Ｉ）及び酸発生剤以外に、酸拡散制御剤（以下、酸拡散制御剤（Ｑ）ともいう）を更に含有することが好ましい。酸拡散制御剤（Ｑ）は、露光により酸発生剤（Ｐ）等から生じる酸のレジスト膜中における拡散現象を制御し、未露光部における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する成分である。

[0201] 酸拡散制御剤（Ｑ）としては、例えば、含窒素有機化合物、感光性塩基性化合物等が挙げられる。

上記含窒素有機化合物としては、例えば、下記式（Ｑ１）で表される化合物（以下、「含窒素化合物（ｉ）」ともいう）、同一分子内に窒素原子を２個有する化合物（以下、「含窒素化合物（ｉｉ）」ともいう）、窒素原子を３個以上有するポリアミノ化合物や重合体（以下、これらをまとめて「含窒素化合物（ｉｉｉ）」ともいう）、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が挙げられる。

[0202]

[化36]



(Q1)

[0203] 上記式（Ｑ１）中、Ｒ^{43}、Ｒ^{44}及びＲ^{45}は、それぞれ独立して、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、置換されていてもよいアリール基又は置換されていてもよいアラルキル基である。

[0204] 上記含窒素化合物（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－ｎ－プロピルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、トリ－ｎ－ペンチルアミン、トリ－ｎ－ヘキシルアミン、トリ－ｎ－ヘプチルアミン、トリ－ｎ－オクチルアミン、トリ－ｎ－ノニルアミン、トリ－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；トリエタノールアミン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－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等が挙げられる。

[0205] 上記含窒素化合物（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’

ージアミノジフェニルエーテル、４，４’ージアミノベンゾフェノン、４，４’ー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が挙げられる。

[0206] 上記含窒素化合物（ｉｉｉ）としては、例えば、ポリエチレンイミン、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が挙げられる。

[0207] 上記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’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’Ｎ’－テトラ－ｔ－ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル－１，７－ジアミノヘプタン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル－１，８－ジアミノオクタン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル－１，９－ジアミノノナン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル－１，１０－ジアミノデカン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル－１，１２－ジアミノドデカン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔ－ブトキシカルボニル－４，４’－ジアミノジフェニルメタン、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニル－２－メチルベンズイミダゾール、Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニル－２－フェニルベンズイミダゾール等のＮ－ｔ－ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、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）等が挙げられる。

[0208] 上記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が挙げられる。

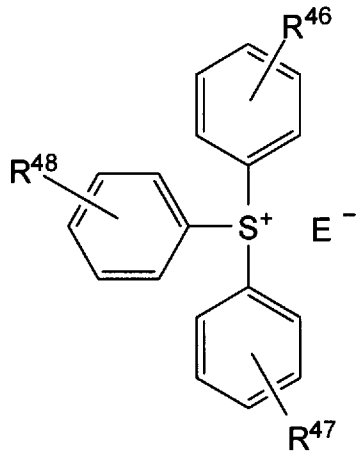
[0209] 上記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、４－メチルイミダゾール、４－メチル－２－フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、２－フェニルベンズイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチル－１Ｈ－イミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、２－メチルピリジン、４－メチルピリジン、２－エチルピリジン、４－エチルピリジン、２－フェニルピリジン、４－フェニルピリジン、２－メチル－４－フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、４－ヒドロキシキノリン、８－オキシキノリン、アクリジン

、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－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン等が挙げられる。

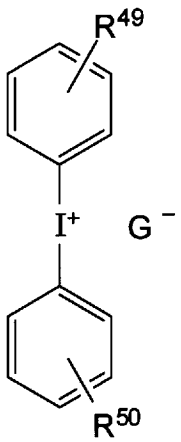
[0210] 上記感光性塩基性化合物は、露光部では分解して塩基性を失い、未露光部では分解せずにそのまま残る成分である。このような感光性塩基性化合物は、非感光性の塩基性化合物に比べて、露光部（露光領域）に発生する酸を有効活用することができるため、感度をより向上させることができる。

[0211] 上記感光性塩基性化合物としては、上記性質を有する限り特に限定されない。具体的には、例えば、下記式（Ｑ２－１）又は式（Ｑ２－２）で表される化合物等が挙げられる。

[0212] [化37]



(Q2-1)



(Q2-2)

[0213] 上記式（Ｑ２－１）及び式（Ｑ２－２）中、R^{46}～R^{50}は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数１～１０のアルキル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基、－ＯＳＯ$_2$－Ｒ^{c}基、又

は－ＳＯ$_2$－Ｒ^{d}基である。Ｒ^{c}及びＲ^{d}は、それぞれ独立して、置換基を有してもよい炭素数１～１０のアルキル基、置換基を有してもよい脂環式炭化水素基又は置換基を有してもよいアリール基である。Ｅ$^-$は、ＯＨ$^-$、Ｒ^{51}Ｏ$^-$又はＲ^{51}ＣＯＯ$^-$である。Ｒ^{51}は、１価の有機基である。

[0214] 上記式（Ｑ２－１）におけるＲ^{46}～Ｒ^{48}は、全て同一であってもよく、一部又は全てが互いに異なっていてもよい。上記式（Ｑ２－２）におけるＲ^{49}及びＲ^{50}は、同一であってもよく、異なっていてもよい。

[0215] 上記Ｒ^{46}～Ｒ^{50}並びにＲ^{c}及びＲ^{d}で表される炭素数１～１０のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、トリフルオロメチル基等が挙げられる。このアルキル基を置換する置換基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、フッ素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ｔ－ブトキシ基等のアルコキシ基、ｔ－ブトキシカルボニルメチルオキシ基等のアルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。

[0216] 上記Ｒ^{46}～Ｒ^{50}並びにＲ^{c}及びＲ^{d}で表される脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、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、シクロデシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等が挙げられる。この脂環式炭化水素基を置換する置換基としては、例えば、上記Ｒ^{46}～Ｒ^{50}で表される炭素数１～１０のアルキル基の置換基として例示したものと同様の基等が挙げられる。

[0217] 上記Ｒ^{46}～Ｒ^{50}で表されるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0218] 上記Ｒ^{c}及びＲ^{d}で表されるアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基、メチルナフチル基、ジメチルナフチル基、アントリル基、メチルアントリル基、ジメチルアントリル基等が挙げられる。このアリール基を置換する置換基としては、例えば、上記Ｒ^{46}～Ｒ^{50}で表される炭素数１～１０のアルキル基の置換基として例示した

ものと同様の基等が挙げられる。

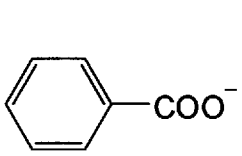
[0219] 上記R^{46}～R^{50}としては、これらの中でも、水素原子、ｔ－ブチル基が好ましい。

[0220] 上記R^{c}及びR^{d}としては、これらの中でも、シクロヘキシル基、フェニル基、メチル基、トリフルオロメチル基が好ましい。

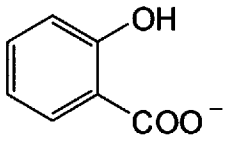
[0221] 上記R^{51}で表される１価の有機基としては、例えば、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基等が挙げられる。

[0222] 上記L^{-}としては、OH^{-}、CH_3COO^{-}及び下記式（Ｑ２－ａ１）～（Ｑ２－ａ５）で表されるアニオンが好ましい。

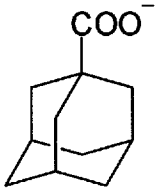
[0223] [化38]



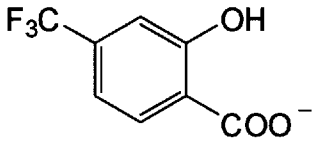
(Q2-a1)



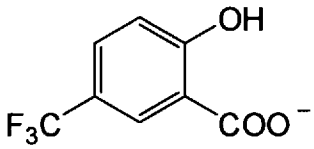
(Q2-a2)



(Q2-a3)



(Q2-a4)



(Q2-a5)

[0224] 上記感光性塩基性化合物の具体例としては、例えば、トリフェニルスルホニウム化合物（上記式（Ｑ２－１）で表される化合物）であって、そのアニオン部（E^{-}）がOH^{-}、CH_3COO^{-}、上記式（Ｑ２－１）又は（Ｑ２－３）で表されるアニオンであるもの等が挙げられる。

[0225] 酸拡散制御剤（Ｑ）の含有量としては、重合体（Ｉ）１００質量部に対して、３０質量部以下が好ましく、より好ましくは０．００１質量部～３０質量部、更に好ましくは０．００５質量部～１５質量部である。この酸拡散制御剤（Ｑ）の含有量が３０質量部を超えると、形成したレジスト膜の感度や

露光部の現像性が低下するおそれがある。一方、この含有量が０．００１質量部未満であると、プロセス条件によっては、形成されるレジストパターンのパターン形状の良好性や寸法忠実度が低下するおそれがある。酸拡散制御剤（Ｑ）は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0226] ［溶媒］

上記レジスト組成物は、通常、溶媒（以下、「溶媒（Ｒ）」ともいう）を含有する。この溶媒としては、上記重合体（Ｉ）、酸発生剤（Ｐ）、酸拡散制御剤（Ｑ）及び後述するその他の成分を溶解又は分散できれば特に限定されない。この溶媒（Ｒ）としては、例えば、上記多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物における［Ｃ］溶媒として例示したものと同様の溶媒等が挙げられる。

[0227] 上記溶媒（Ｒ）としては、エステル系溶媒、ケトン系溶媒が好ましく、カルボン酸エステル系溶媒、多価アルコール部分エーテルのカルボン酸エステル系溶媒、ラクトン系溶媒、鎖状ケトン系溶媒、環状ケトン系溶媒がより好ましく、カルボン酸エステル系溶媒、多価アルコール部分エーテルのカルボン酸エステル系溶媒がさらに好ましく、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、乳酸エステルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチルがさらに特に好ましい。

[0228] ［その他の成分］

上記レジスト組成物には、その他の成分として、必要に応じて、界面活性剤、増感剤、脂肪族添加剤等を更に含有させることができる。

実施例

[0229] 以下に本発明を実施例により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、本実施例において、レジスト膜の露光にＥＢ（電子線）を使用しているものがあるが、ＥＵＶ等の短波長放射線を使用した場合でも、基本的なレジスト特性は類似しており、それらに相関性があることも知られている。各種物性値は以下の方法に従い測定した。

[0230] ［Ｍｗ及びＭｎ］

重合体のＭｗ及びＭｎは、ＧＰＣカラム（Ｇ２０００ＨＸＬ　２本、Ｇ３０００ＨＸＬ　１本、Ｇ４０００ＨＸＬ　１本　東ソー製）を用い、以下の条件により測定した。

カラム温度：４０℃

溶出溶媒：テトラヒドロフラン（和光純薬工業製）

流速：１．０ｍＬ／分

試料濃度：１．０質量％

試料注入量：１００μＬ

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

[0231] ［^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析及び^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析］

重合体の構造解析は、核磁気共鳴装置（ＪＮＭ－ＥＸ２７０、日本電子製）を用いた^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析及び^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析により行った。

[0232] ［ポリシロキサンの固形分濃度］

ポリシロキサン溶液０．５ｇを２５０℃で３０分間焼成する前後で質量を測定し、その測定値から、ポリシロキサン溶液の固形分濃度（質量％）を決定した。

[0233] ＜［Ａ］ポリシロキサンの合成＞

［合成例１］（ポリシロキサン（Ａ－１）の合成）

シュウ酸１．２８ｇを水１２．８５ｇに加熱溶解させて、シュウ酸水溶液を調製した。その後、テトラメトキシシラン２５．０５ｇ、フェニルトリメトキシシラン３．６３ｇ及びプロピレングリコールモノエチルエーテル５７．１９ｇを入れたフラスコに、冷却管と、上記調製したシュウ酸水溶液を入れた滴下ロートをセットした。次いで、オイルバスにて６０℃に加熱した後、シュウ酸水溶液をゆっくり滴下し、６０℃で４時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷してからエバポレーターにセットし、反応により生成したメタノールを除去してポリシロキサン（Ａ－１）を含む

溶液９７．３ｇを得た。得られたポリシロキサン（Ａ－１）を含む溶液中の固形分濃度は１８．０質量％であった。また、得られたポリシロキサン（Ａ－１）のＭｗは、２，０００であった。

[0234] ＜多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物の調製＞

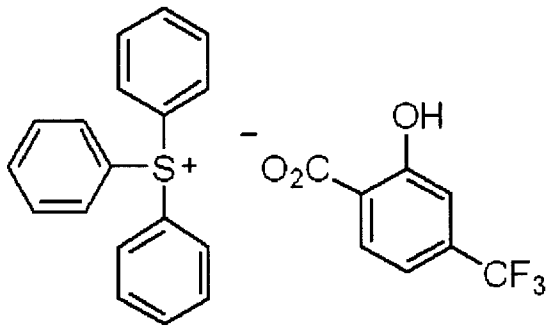
多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物の調製に用いた［Ｂ］電子受容体及び［Ｃ］溶媒について下記に示す。

[0235] ［［Ｂ］電子受容体］

Ｂ－１：７，７，８，８－テトラシアノキノジメタン

Ｂ－２：トリフェニルスルホニウム２－ヒドロキシ－４－トリフルオロメチルベンゾエート（下記化合物（Ｂ－２）で表される化合物）

[0236] [化39]



(B-2)

ｂ－１：Ｎ－ｔ－アミロキシカルボニル－４－ヒドロキシピペリジン

ｂ－２：Ｎ－ｔ－ブトキシカルボニル－４－ヒドロキシピペリジン

なお、化合物（ｂ－１）及び（ｂ－２）は、電子を受容する機能を有しない物質である。

[0237] ［［Ｃ］溶媒］

Ｃ－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

Ｃ－２：プロピレングリコールモノエチルエーテル

[0238] ［実施例１］（多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物（Ｓ－１）の調製）

上記合成例１で得られた［Ａ］ポリシロキサンとしての（Ａ－１）を含む溶液４．７６ｇ、［Ｂ］電子受容体としての（Ｂ－１）０．０４３ｇ並びに

［Ｃ］溶媒としての（Ｃ－１）２９．２３ｇ及び（Ｃ－２）６９．３７ｇを混合し、多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物（Ｓ－１）を調製した。

[0239] ［実施例２～４及び比較例１～３］（多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物（Ｓ－２）～（Ｓ－７）の調製）

下記表１に示す種類及び量の各成分を用いた以外は、実施例１と同様にして多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物（Ｓ－２）～（Ｓ－７）を調製した。

[0240]

[表1]

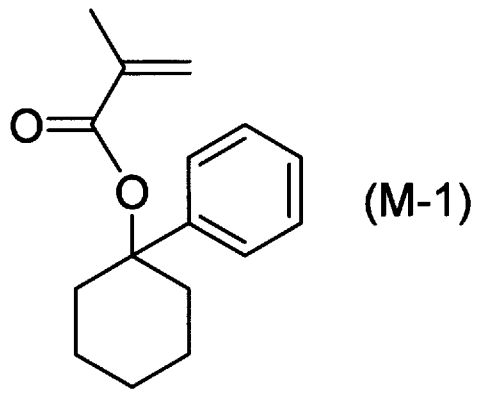
	多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物	[A]ポリシロキサンを含む溶液		[B]電子受容体		[C]溶媒	
		種類	量(g)	種類	量(g)	種類	量(g)
実施例1	S−1	A−1	4.76	B−1	0.043	C−1／C−2	25.83／69.37
実施例2	S−2	A−1	4.76	B−2	0.043	C−1／C−2	25.83／69.37
実施例3	S−3	A−1	4.76	B−1／b−1	0.022／0.021	C−1／C−2	25.83／69.37
実施例4	S−4	A−1	4.76	B−2／b−1	0.022／0.021	C−1／C−2	25.83／69.37
比較例1	S−5	A−1	4.76	b−1	0.043	C−1／C−2	25.83／69.37
比較例2	S−6	A−1	4.76	b−2	0.043	C−1／C−2	25.83／69.37
比較例3	S−7	A−1	5.00	−	−	C−1／C−2	25.83／69.37

[0241] ＜重合体（Ｉ）の合成＞

［合成例２］（重合体（Ｉ－Ａ）の合成）

下記式（Ｍ－１）で表される単量体４．５ｇ（３５モル％）及びｐ－アセトキシスチレン５．５ｇ（６５モル％）、２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）（ＡＩＢＮ）０．４ｇ及びｔ－ドデシルメルカプタン０．１ｇをプロピレングリコールモノメチルエーテル１０ｇに溶解した後、窒素雰囲気下、反応釜を攪拌しながら７０℃に保持して１６時間重合させた。重合後、重合反応溶液を５００ｇのｎ－ヘキサン中に滴下して、生成重合体を凝固精製した。次いで、得られた重合体を再度プロピレングリコールモノメチルエーテル７．５ｇに溶解した後、メタノール１５ｇ、トリエチルアミン４．０ｇ及び水１．０ｇを加えて沸点にて還流させながら８時間加水分解反応を行った。反応後、溶媒及びトリエチルアミンを減圧留去し、得られた重合体をアセトン１０ｇに溶解した後、１００ｇの水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末を濾過し、減圧下５０℃で一晩乾燥して、白色粉末の重合体（Ｉ－Ａ）を得た（収率６８％）。この重合体（Ｉ－Ａ）のＭｗは１１，０００、Ｍｗ／Ｍｎは２．３であった。また、^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、重合体（Ｉ－Ａ）中の単量体（Ｍ－１）に由来する構造単位：ｐ－ヒドロキシスチレンに由来する構造単位の各含有割合は、３４．８：６５．２（モル％）であった。

[0242] [化40]

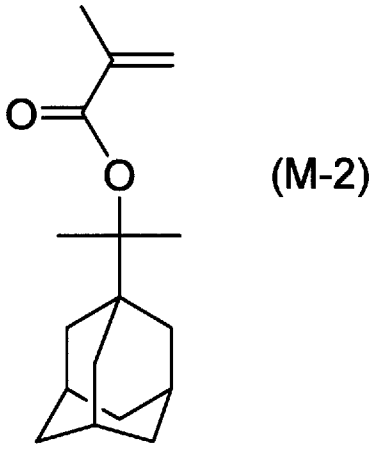


(M-1)

[0243] ［合成例３］（重合体（Ｉ－Ｂ）の合成）

下記式（Ｍ－２）で表される単量体４．６６ｇ（３５モル％）、ｐ－アセトキシスチレン５．３４ｇ（６５モル％）、ＡＩＢＮ０．４ｇ及びｔ－ドデシルメルカプタン０．１ｇをプロピレングリコールモノメチルエーテル１０ｇに溶解した後、窒素雰囲気下、反応釜を攪拌しながら７０℃に保持して１６時間重合させた。重合後、重合反応溶液を５００ｇのｎ－ヘキサン中に滴下して、生成重合体を凝固精製した。次いで、得られた重合体を再度プロピレングリコールモノメチルエーテル７．５ｇに溶解した後、メタノール１５ｇ、トリエチルアミン４．０ｇ及び水１．０ｇを加えて沸点にて還流させながら８時間加水分解反応を行った。反応後、溶媒及びトリエチルアミンを減圧留去し、得られた重合体をアセトン１０ｇに溶解した後、１００ｇの水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末を濾過し、減圧下５０℃で一晩乾燥して、白色粉末の重合体（Ｉ－Ｂ）を得た（収率７４．６％）。この重合体（Ｉ－Ｂ）のＭｗは９，６００、Ｍｗ／Ｍｎは２．１であった。また、^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、重合体（Ｉ－Ｂ）中の単量体（Ｍ－２）に由来する構造単位：ｐ－ヒドロキシスチレンに由来する構造単位の各含有割合は、３５．２：６４．８（モル％）であった。

[0244] [化41]



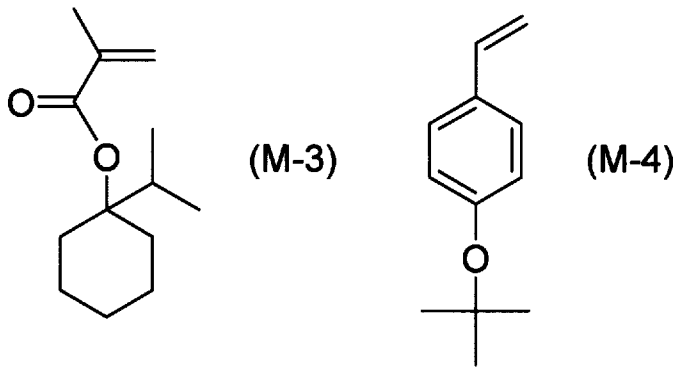
(M-2)

[0245] ［合成例４］（重合体（Ｉ－Ｃ）の合成）

下記式（Ｍ－３）で表される単量体５．２９ｇ（３０モル％）、下記式（Ｍ－４）で表される単量体２．２２ｇ（１５モル％）及びｐ－アセトキシス

チレン７．４９ｇ（５５モル％）、ＡＩＢＮＯ．８３ｇ及びｔ－ドデシルメルカプタン０．３ｇをプロピレングリコールモノメチルエーテル２２．５ｇに溶解した後、窒素雰囲気下、反応釜を攪拌しながら７０℃に保持して１６時間重合させた。重合後、重合反応溶液を７５０ｇのｎ－ヘキサン中に滴下して、生成重合体を凝固精製した。次いで、得られた重合体を再度プロピレングリコールモノメチルエーテル１０．０ｇに溶解した後、メタノール２０ｇ、トリエチルアミン６．０ｇ及び水１．５ｇを加えて沸点にて還流させながら８時間加水分解反応を行った。反応後、溶媒及びトリエチルアミンを減圧留去し、得られた重合体をアセトン１５ｇに溶解した後、１５０ｇの水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末を濾過し、減圧下５０℃で一晩乾燥して、白色粉末の重合体（Ｉ－Ｃ）を得た（収率７１．３％）。この重合体（Ｉ－Ｃ）のＭｗは７，８００、Ｍｗ／Ｍｎは２．２であった。また、^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、重合体（Ｉ－Ｃ）中の単量体（Ｍ－３）に由来する構造単位：（Ｍ－４）に由来する構造単位：ｐ－ヒドロキシスチレンに由来する構造単位の各含有割合は、３０．２：１４．８：５５．０（モル％）であった。

[0246] [化42]

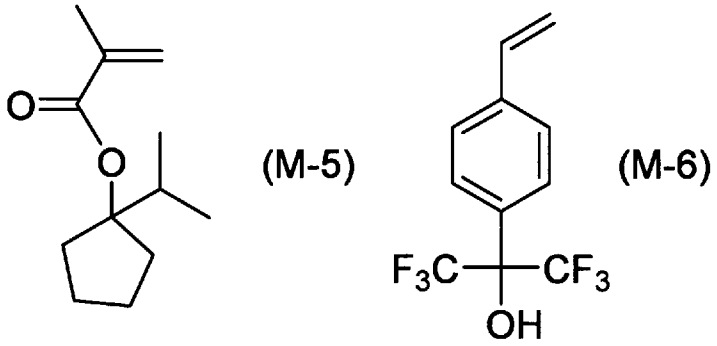


[0247] ［合成例５］（重合体（Ｉ－Ｄ）の合成）

下記式（Ｍ－５）で表される単量体６．２１ｇ（３０モル％）、下記式（Ｍ－６）で表される単量体３．９９ｇ（１５モル％）、及びｐ－アセトキシスチレン４．７９ｇ（５５モル％）、ＡＩＢＮＯ．８３ｇ及びｔ－ドデシル

メルカプタン０．３ｇをプロピレングリコールモノメチルエーテル２２．５ｇに溶解した後、窒素雰囲気下、反応釜を攪拌しながら７０℃に保持して１６時間重合させた。重合後、重合反応溶液を７５０ｇのｎ－ヘキサン中に滴下して、生成重合体を凝固精製した。次いで、得られた重合体を再度プロピレングリコールモノメチルエーテル１０．０ｇに溶解した後、メタノール２０ｇ、トリエチルアミン６．０ｇ及び水１．５ｇを加えて沸点にて還流させながら８時間加水分解反応を行った。反応後、溶媒及びトリエチルアミンを減圧留去し、得られた重合体をアセトン１５ｇに溶解した後、１５０ｇの水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末を濾過し、減圧下５０℃で一晩乾燥して、白色粉末の重合体（Ｉ－Ｄ）を得た（収率６９．３％）。この重合体（Ｉ－Ｄ）のＭｗは８，１００、Ｍｗ／Ｍｎは２．２であった。また、^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、重合体（Ｉ－Ｄ）中の単量体（Ｍ－５）に由来する構造単位：（Ｍ－６）に由来する構造単位：ｐ－ヒドロキシスチレンに由来する構造単位の各含有割合は、３９．８：２０．４：３９．８（モル％）であった。

[0248] [化43]



[0249] ＜レジスト組成物の調製＞

レジスト組成物を調製に用いた酸発生剤（Ｐ）、酸拡散制御剤（Ｑ）及び溶媒（Ｒ）について以下に示す。

[0250] ［酸発生剤（Ｐ）］

Ｐ－１：トリフェニルスルホニウム１，２－ビス（シクロヘキシルオキシカルボニル）エタン－１－スルホネート（下記式（Ｐ－１）で表される化合

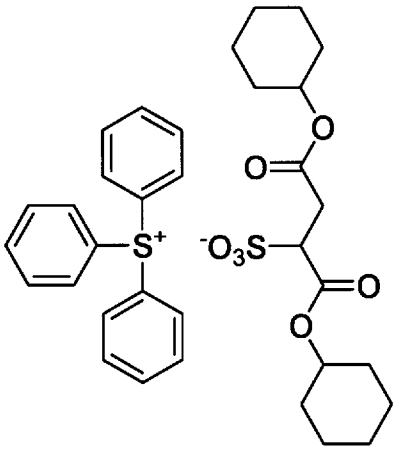
物）

Ｐ－２：トリフェニルスルホニウム１，２－ビス（ノルボルニルオキシカルボニル）エタン－１－スルホネート（下記式（Ｐ－２）で表される化合物）

Ｐ－３：トリフェニルスルホニウム１，２－ビス（テトラヒドロピラニルオキシカルボニル）エタン－１－スルホネート（下記式（Ｐ－３）で表される化合物）

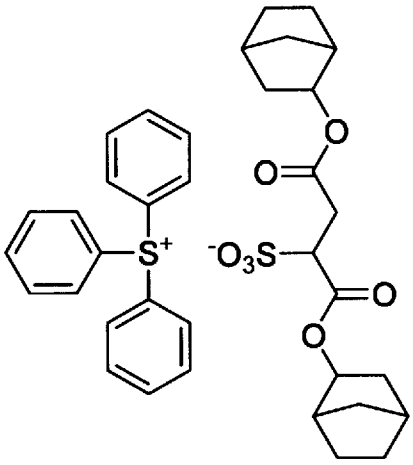
Ｐ－４：トリフェニルスルホニウム１，２－ビス（２－ヘプチルオキシカルボニル）エタン－１－スルホネート（下記式（Ｐ－４）で表される化合物）

[0251] [化44]



(P-1)

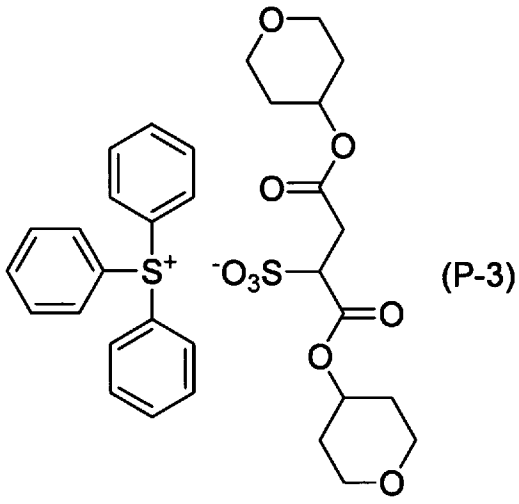
[0252] [化45]



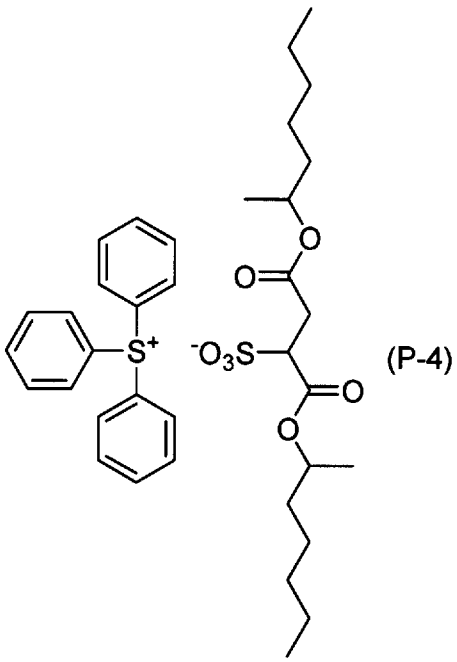
(P-2)

[0253]

[化46]



[0254] [化47]

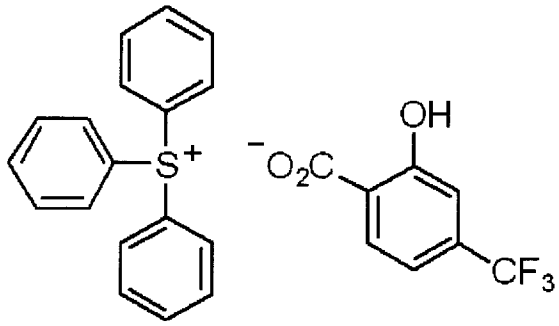


[0255] [酸拡散制御剤（Ｑ）]

Ｑ－１：トリフェニルスルホニウム２－ヒドロキシ－4－トリフルオロメチル安息香酸塩（下記式（Ｑ－１）で表される化合物）

[0256]

[化48]



(Q-1)

[0257] [溶媒（Ｒ）]

Ｒ－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

Ｒ－２：乳酸エチル

[0258] [調製例１]（レジスト組成物（Ｊ－１）の調製）

上記合成例２で得られた重合体（Ｉ）としての（Ｉ－Ａ）１．６０ｇ、酸発生剤（Ｐ）としての（Ｐ－１）０．３５２ｇ、酸拡散抑制剤（Ｑ）としての（Ｑ－１）０．０５３０ｇ並びに溶媒（Ｒ）としての（Ｒ－１）６８．６ｇ及び（Ｒ－２）２９．４ｇを混合した。得られた混合液をポアサイズ０．４５μｍのフィルターにてろ過し、レジスト組成物（Ｊ－１）を得た。

[0259] [調製例２～８]（レジスト組成物（Ｊ－２～Ｊ－８）の調製）

下記表２に示す種類及び量の各成分を用いた以外は、調製例１と同様にして、レジスト組成物（Ｊ－２）～（Ｊ－８）を得た。

[0260]

[表2]

	レジスト組成物	重合体(I)		酸発生剤(P)		酸拡散制御剤(Q)		溶媒(R)	
		種類	量(g)	種類	量(g)	種類	量(g)	種類	量(g)
調整例1	J−1	I−A	1.60	P−1	0.352	Q−1	0.0530	R−1/R−2	68.6/29.4
調整例2	J−2	I−A	1.58	P−2	0.364	Q−1	0.0530	R−1/R−2	68.6/29.4
調整例3	J−3	I−A	1.59	P−3	0.355	Q−1	0.0530	R−1/R−2	68.6/29.4
調整例4	J−4	I−A	1.57	P−4	0.381	Q−1	0.0530	R−1/R−2	68.6/29.4
調整例5	J−5	I−B	1.60	P−1	0.352	Q−1	0.0530	R−1/R−2	68.6/29.4
調整例6	J−6	I−C	1.60	P−1	0.352	Q−1	0.0530	R−1/R−2	68.6/29.4
調整例7	J−7	I−D	1.60	P−1	0.352	Q−1	0.0530	R−1/R−2	68.6/29.4
調整例8	J−8	I−D	1.60	P−1	0.352	Q−1	0.0530	R−1/R−2	68.6/29.4

[0261] ＜シリコン含有膜の形成＞

シリコンウェハ上に、上記実施例１～４及び比較例１～３で得られた多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物を、スピンコート法により塗布した。スピンコートには、塗布／現像装置（ＣＬＥＡＮ　ＴＲＡＣＫ　ＡＣＴ８、東京エレクトロン製）を使用した（以下、特に記載のないものについては同じ）。得られた塗膜に対し、２２０℃のホットプレート上で１分間

ＰＢを行いシリコン含有膜を形成した。得られたシリコン含有膜の膜厚を膜厚測定装置（Ｍ－２０００Ｄ、Ｊ．Ａ．Ｗｏｏｌｌａｍ製）で測定したところ１５ｎｍであった。

[0262] ＜評価＞

上記形成したシリコン含有膜、上記調製した多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物（Ｓ－１）～（Ｓ－７）及び上記調製例で得られたレジスト組成物（Ｊ－１）～（Ｊ－８）を用いて、下記方法に従い各種評価を行った。評価結果を表３に示す。

[0263] ［酸素アッシング耐性］

上記得られたシリコン含有膜を、アッシング装置（ＮＡ１３００、ＵＬＶＡＣ製）を用いて、１００Ｗで１２０秒間O_2処理し、処理前後の膜厚差を測定した。両者の差が５ｎｍ未満の場合は、酸素アッシング耐性は「Ａ」（良好）と、５ｎｍ以上の場合は「Ｂ」（不良）と評価した。

[0264] ［リソグラフィー評価］

（レジストパターンの形成）

［実施例５］

８インチシリコンウェハ上に、反射防止膜形成材料（ＨＭ８００６、ＪＳＲ製）をスピンコートした後、２５０℃で６０秒間ＰＢを行うことにより、膜厚１００ｎｍの反射防止膜を形成した。この反射防止膜上に、多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物（Ｓ－１）をスピンコートし、２２０℃で６０秒間ＰＢを行った後、２３℃で６０秒間冷却することにより、膜厚１５ｎｍのシリコン含有膜を形成した。次いで、上記調製したレジスト組成物（Ｊ－１）をシリコン含有膜上にスピンコートし、１３０℃で６０秒間ＰＢを行った後、２３℃で３０秒間冷却することにより、膜厚５０ｎｍのレジスト膜を形成した。

[0265] ［実施例６～１４及び比較例４～６］

多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成用組成物及びレジスト組成物として、下記表３に示すものを用いた以外は、実施例５と同様にして、レジ

スト膜を形成した。

[0266] ［比較例７］

８インチシリコンウェハ上に、有機系反射防止膜形成組成物（ＤＵＶ４２、日産化学製）をスピンコートした後、２０５℃で６０秒間ＰＢを行うことにより、膜厚６０ｎｍの反射防止膜を形成した。次いで、上記調製したレジスト組成物（Ｊ－１）をこの反射防止膜上にスピンコートし、１３０℃で６０秒間ＰＢを行った後、２３℃で３０秒間冷却することにより、膜厚５０ｎｍのレジスト膜を形成した。

[0267] ［比較例８］

８インチシリコンウエハにヘキサメチルジシラザン処理を施した後、上記調製したレジスト組成物（Ｊ－１）をウエハ上にスピンコートし、１３０℃で６０秒間ＰＢを行った後、２３℃で３０秒間冷却することにより、膜厚５０ｎｍのレジスト膜を形成した。

[0268] 上記形成した各レジスト膜に、電子線描画装置(ＨＬ８００Ｄ、日立製作所製、出力：５０ＫｅＶ，電流密度：５．０アンペア／ｃｍ^2)を用いて、電子線を照射した。電子線の照射後、１１０℃で６０秒間ＰＥＢを行い、次いで２３℃で６０秒間冷却した後、２．３８質量％のＴＭＡＨ水溶液を用い、２３℃で６０秒間、パドル法により現像した後、純水でリンスし、乾燥して、レジストパターンを形成した。このようにして形成したレジストパターンについて、下記方法で評価を行った。評価結果を表３に合わせて示す。

[0269] （評価）

［感度］

上記電子線描画装置にて露光量を変動させ、１００ｎｍラインアンドスペースパターンを描画し、半導体用走査電子顕微鏡（高分解能ＦＥＢ測長装置Ｓ－９３８０、日立製作所製）を用い、ラインとラインの間の溝の幅（スペース幅）を測長した。線幅９０ｎｍのラインと隣り合うラインの間のスペース幅が９０ｎｍの１：１ラインアンドスペースを１：１線幅に形成する最適露光量を感度（μＣ／ｃｍ^2）とした。

[0270] ［最小倒壊寸法］

上記電子線描画装置にて露光量を変動させ、９０ｎｍラインアンドスペースパターンを描画し、上記半導体用走査電子顕微鏡を用い、ラインとラインの間の溝の幅（スペース幅）を測長した。露光量が増大するのに従い、スペース幅が広くなり最終的にはパターンの倒壊が起きる。この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おけるスペース幅を最小倒壊前寸法（ｎｍ）と定義した。この最小倒壊寸法の値が大きいほどパターン倒れ耐性は良好である。

[0271] ［解像度］

１：１ラインアンドスペースパターンにおいて、最適露光量にて解像されるラインパターンの最小線幅を解像度とした。

[0272] ［パターン形状の矩形性］

上記「感度」の評価で得られたレジスト膜の９０ｎｍラインアンドスペースパターンの断面形状を、走査型電子顕微鏡（Ｓ－４８００、日立ハイテクノロジーズ製）で観察し、図１に示されるレジストパターンの下層部での線幅Ｌｂと、レジストパターンの上層部での線幅Ｌｕを測定した。パターン形状の矩形性は、断面形状においてＬｕ／Ｌｂで算出される値が、０．８≦Ｌｕ／Ｌｂ≦１．２である場合を「Ａ」（良好）と、この範囲外である場合を「Ｂ」（不良）と評価した。

[0273]

[表3]

	多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物	レジスト組成物	酸素アッシング耐性	感度（μC/cm^2）	最小倒壊寸法（nm）	解像度（nm）	パターン形状の矩形性
実施例5	S－1	J－1	A	45.0	119	50	A
実施例6	S－2	J－1	A	45.0	121	50	A
実施例7	S－3	J－1	A	45.5	118	50	A
実施例8	S－4	J－1	A	45.0	119	50	A
実施例9	S－2	J－2	A	47.0	123	50	A
実施例10	S－2	J－3	A	45.5	113	60	A
実施例11	S－2	J－4	A	45.5	116	50	A
実施例12	S－2	J－5	A	50.0	115	60	A
実施例13	S－2	J－6	A	49.0	116	60	A
実施例14	S－2	J－7	A	44.0	125	50	A
比較例4	S－5	J－1	A	45.5	110	70	B
比較例5	S－6	J－1	A	45.5	110	70	B
比較例6	S－7	J－1	A	45.0	108	70	B
比較例7	（有機系反射防止膜形成組成物）	J－1	A	45.0	113	70	B
比較例8	（下層膜なし）	J－1	A	45.0	102	80	B

[0274] ［実施例１５］

３００ｍｍの酸化膜付き１２インチシリコンウェハ上に、塗布／現像装置（ＣＬＥＡＮ　ＴＲＡＣＫ　ＡＣＴ１２、東京エレクトロン製）を用い、反射防止膜形成材料（ＨＭ８００６、ＪＳＲ製）をスピンコートした後、２５０℃で６０秒間ＰＢを行うことにより、膜厚１００ｎｍの反射防止膜を形成した。この反射防止膜上に、多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組

成物（Ｓ－５）をスピンコートし、２２０℃で６０秒間ＰＢを行った後、２３℃で６０秒間冷却することにより、膜厚１５ｎｍのシリコン含有膜を形成した。次いで、上記調製したレジスト組成物（Ｊ－１）をこのシリコン含有膜上にスピンコートし、１３０℃で６０秒間ＰＢを行った後、２３℃で３０秒間冷却することにより、膜厚５０ｎｍのレジスト膜を形成した。次に、ＥＵＶ露光装置（ＳＦＥＴ、キャノン製、照明条件；ＮＡ０．３０シグマ０．７０／０．３０）を用い、マスクパターンを介してレジスト膜を露光した。その後、露光したレジスト膜を１１０℃で６０秒間ＰＥＢを行い、次いで２３℃で６０秒間冷却した後、２．３８質量％ＴＭＡＨ水溶液を用い、２３℃で６０秒間、パドル法により現像した。得られたパターンを純水でリンスし、乾燥して、レジストパターンを得た。このようにして形成したレジストパターンについて、下記方法に従い評価した。結果を表４に示す。

[0275] （評価）

［最小倒壊寸法］

上記電子線露光によるレジストパターン形成における最小倒壊寸法と同様の方法で、測定を行った。この際、線幅が４０ｎｍであるＬ／Ｓ＝１／１のレジストパターンを形成する際の露光量（ｍＪ／ｃｍ^2）を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。線幅及びラインとラインとの距離の測定には、走査型電子顕微鏡（ＣＧ－４１００、日立ハイテクノロジーズ製）を用いた。

[0276] ［解像度］

Ｌ／Ｓ＝１／１のラインアンドスペースパターンにおいて、最適露光量にて解像されるラインパターンの最小線幅を解像度とした。

[0277] ［加工性能評価］

上記「最小倒壊寸法」の評価で得たレジスト膜の４０ｎｍラインアンドスペースパターンをマスクとして、エッチング装置（Ｔｅｌｉｕｓ　ＳＣＣＭ、東京エレクトロン製）を用い、加工性能評価を行った。まず、CF_4ガスにてシリコン含有膜の加工を行った。この加工されたシリコン含有膜をマスク

としてO_2／N_2ガスで下層膜の加工を行った。さらに加工された下層膜をマスクとしてCHF_3／Ａｒ／O_2ガスを用いて酸化膜付き基板の加工を実施した。酸化膜を深さ方向５０ｎｍ以上加工した時点で、酸化膜加工のマスクである下層膜に曲がりやよれは生じなかった。

[0278] [表4]

	多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物	レジスト組成物	酸素アッシング耐性	感度 (mJ/cm^2)	最小倒壊寸法 (nm)	解像度 (nm)
実施例15	S−5	J−1	A	12.0	35	35

[0279] 表３の結果から、実施例の多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物を用いてシリコン含有膜を形成した場合には、シリコン含有膜の高い酸素アッシング耐性を維持しつつ、比較例のものを用いた場合に比べ、形成されるレジストパターンのパターン倒れ耐性、解像性及びパターン形状の矩形性を優れたものにできることが分かった。また、実施例の多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物及びそれを用いたパターン形成方法によれば、従来の有機系反射防止膜を介して、若しくは基板直上に形成した場合と比較して、形成されるレジストパターンは、パターン形状の矩形性や解像度に優れるということが示された。また、表４の結果から、実施例の多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物によれば、シリコン含有膜や基板の加工性も優れるものにできることも示された。

産業上の利用可能性

[0280] 本発明の多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物及びパターン形成方法によれば、パターン倒れ耐性、解像性及びパターン形状の矩形性に優れるレジストパターンを形成でき、このような優れたレジストパターンを介することにより、優れた加工性能を発揮しつつ、被加工基板に良好なパターンを形成することができる。従って、本発明は、今後ますます微細化が進行する半導体デバイスの製造プロセス等に好適に用いることができ、特に５０ｎｍよりも微細な領域における多層レジストプロセスにおいても好適に用

いることができる。

符号の説明

[0281] １　レジストパターン

２　シリコン含有膜

３　被加工基板

Ｌｕ　レジストパターンの上層部での線幅

Ｌｂ　レジストパターンの下層部での線幅

請求の範囲

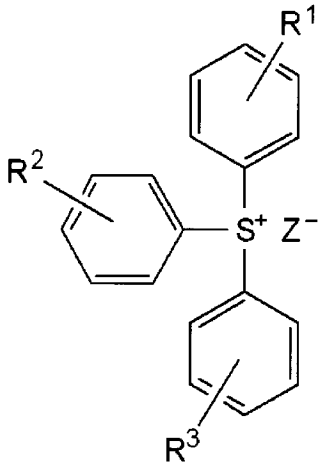
[請求項1] ［Ａ］ポリシロキサン、及び

［Ｂ］電子受容体

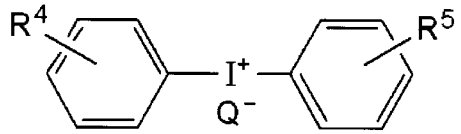
を含有する多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物。

[請求項2] ［Ｂ］電子受容体が、キノン化合物、キノジメタン化合物、ジベンゾフラン化合物並びに下記式（１－１）及び（１－２）でそれぞれ表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物である請求項１に記載の多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物。

[化1]



（１-１）



（１-２）

（式（１－１）及び式（１－２）中、R^1～R^5は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基又はハロゲン原子である。Z^-及びQ^-は、それぞれ独立して、OH^-、R^A-COO^-、$R^A-SO_3^-$又は$R^A-N^--SO_2-R^B$である。R^Aは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基である。但し、R^Aが有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。R^Bは、アルキル基又はアラルキル基である。但し、R^Bが有する水素原子の一部又は全部はフッ素原子で置換されていてもよい。）

[請求項3] ［Ａ］ポリシロキサンが、下記式（２）で表されるシラン化合物を

含む化合物の加水分解縮合物である請求項１又は請求項２に記載の多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物。

［化2］

$$R^6_a Si X_{4-a} \quad (2)$$

（式（２）中、Ｒ[6]は、水素原子、フッ素原子、炭素数１～５のアルキル基、シアノ基、シアノアルキル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基である。このアルキル基はフッ素原子で置換されていてもよく、アリール基及びアラルキル基は置換されていてもよい。Ｘは、ハロゲン原子又は－ＯＲ[7]である。Ｒ[7]は、１価の有機基である。ａは、０～３の整数である。但し、Ｒ[6]及びＸがそれぞれ複数の場合、複数のＲ[6]及びＸはそれぞれ同一でも異なっていてもよい。

［請求項4］ 極紫外線、Ｘ線又は電子線露光用である請求項１又は請求項２に記載の多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物。

［請求項5］ （Ｉ－１）［Ａ］ポリシロキサン及び［Ｂ］電子受容体を含有する多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物を用い、被加工基板の上面側にシリコン含有膜を形成する工程、

（Ｉ－２）レジスト組成物を用い、上記シリコン含有膜上にレジスト膜を形成する工程、

（Ｉ－３）フォトマスクを介した放射線の照射により、上記レジスト膜を露光する工程、

（Ｉ－４）上記露光されたレジスト膜を現像し、レジストパターンを形成する工程、並びに

（Ｉ－５）上記レジストパターンをマスクとして、上記シリコン含有膜及び被加工基板を順次ドライエッチングする工程

を有するパターン形成方法。

［請求項6］ 工程（Ｉ－３）における放射線が、極紫外線、Ｘ線又は電子線であ

る請求項５に記載のパターン形成方法。

［請求項7］ （ＩＩ－１）［Ａ］ポリシロキサンを含有する多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物を用い、被加工基板の上面側にシリコン含有膜を形成する工程、

（ＩＩ－２）レジスト組成物を用い、上記シリコン含有膜上にレジスト膜を形成する工程、

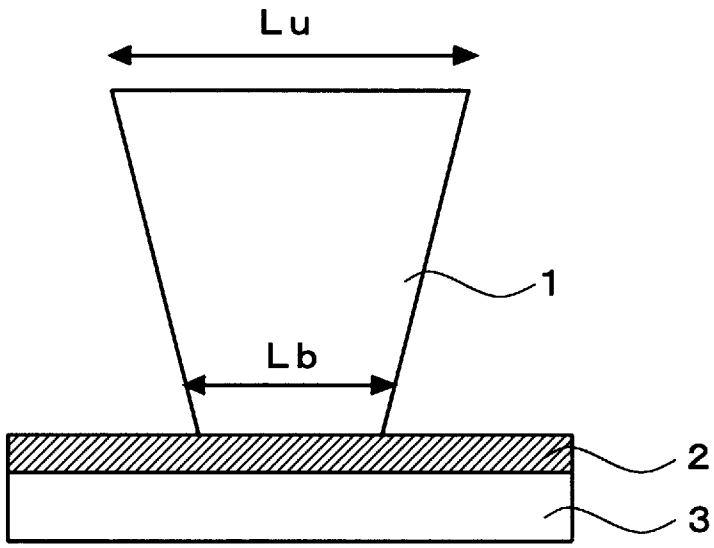
（ＩＩ－３）フォトマスクを介した極紫外線又は電子線の照射により、上記レジスト膜を露光する工程、

（ＩＩ－４）上記露光されたレジスト膜を現像し、レジストパターンを形成する工程、並びに

（ＩＩ－５）上記レジストパターンをマスクとして、上記シリコン含有膜及び被加工基板を順次ドライエッチングする工程

を有するパターン形成方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/054475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/11(2006.01)i, *C08G77/04*(2006.01)i, *G03F7/26*(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)
G03F7/11, C08G77/04, G03F7/26, H01L21/027

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-230986 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 14 October 2010 (14.10.2010), claim 1; examples & EP 2233975 A2 & US 2010/248493 A1 & KR 2010108250 A & CN 101846876 A	1-6
X	JP 2010-152292 A (JSR Corp.), 08 July 2010 (08.07.2010), example 5 (Family: none)	1-6
X A	JP 2008-083668 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), examples (Family: none)	1-3,5 4,6

☒ 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	Date of mailing of the international search report
02 May, 2012 (02.05.12)	22 May, 2012 (22.05.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/054475

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2007/066597 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 14 June 2007 (14.06.2007), example 3 & EP 1972998 A1 & CN 101322074 A & KR 2008081167 A & TW 200734825 A & US 2009/162782 A1	1-3,5 4,6
A	WO 2007/148221 A1 (AZ ELECTRONIC MATERIALS USA CORP.), 27 December 2007 (27.12.2007), & US 2008/008954 A1 & TW 200804522 A & EP 2035502 A1 & KR 2009028514 A & CN 101472996 A & JP 2009-541519 A	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/054475

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

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

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

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

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

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

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

The technical feature common to the invention of claim 1 and the invention of claim 7 is a silicon-containing film-forming composition for multilayer resist process, which contains a polysiloxane. The common technical feature, however, cannot be considered as a special technical feature since it does not make a contribution over the prior art in view of the disclosure of documents 1-4. In addition, there is no other same or corresponding special technical feature between those inventions. Consequently, the claims of this international application contain the following two (groups of) inventions.
(Continued to extra sheet)

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

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-6

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

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

(Invention group 1) the inventions of claims 1-6
A silicon-containing film-forming composition for multilayer resist process, which contains a polysiloxane and an electron acceptor; and a pattern-forming method using the silicon-containing film-forming composition
(Invention group 2) the invention of claim 7
A pattern-forming method which uses a silicon-containing film-forming composition for multilayer resist process, said composition containing a polysiloxane

Document 1: JP 2010-230986 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 14 October 2010 (14.10.2010), claim 1, examples; EP 2233975 A2; US 2010/248493 A1; KR 2010108250 A; CN 101846876 A
Document 2: JP 2010-152292 A (JSR Corp.), 8 July 2010 (08.07.2010), example 5, (Family: none)
Document 3: JP 2008-083668 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), examples, (Family: none)
Document 4: WO 2007/066597 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 14 June 2007 (14.06.2007), example 3; EP 1972998 A1; CN 101322074 A; KR 2008081167 A; TW 200734825 A; US 2009/162782 A1

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５４４７５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/11(2006.01)i, C08G77/04(2006.01)i, G03F7/26(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/11, C08G77/04, G03F7/26, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2010-230986 A（信越化学工業株式会社）2010.10.14, 【請求項１】、【実施例】 & EP 2233975 A2 & US 2010/248493 A1 & KR 2010108250 A & CN 101846876 A	１－６
X	JP 2010-152292 A（ＪＳＲ株式会社）2010.07.08, 実施例５ (ファミリーなし)	１－６

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

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０２．０５．２０１２	国際調査報告の発送日 ２２．０５．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　２Ｈ　３７１８ 外川　敬之 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2008-083668 A (信越化学工業株式会社) 2008.04.10, 【実施例】 (ファミリーなし)	１－３，５ ４，６
X A	WO 2007/066597 A1 (日産化学工業株式会社) 2007.06.14, 実施例３ & EP 1972998 A1 & CN 101322074 A & KR 2008081167 A & TW 200734825 A & US 2009/162782 A1	１－３，５ ４，６
A	WO 2007/148221 A1 (AZ ELECTRONIC MATERIALS USA CORP) 2007.12.27, & US 2008/008954 A1 & TW 200804522 A & EP 2035502 A1 & KR 2009028514 A & CN 101472996 A & JP 2009-541519 A	１－６

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５４４７５

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

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

請求項１に係る発明と、請求項７に係る発明とは、ポリシロキサンを含有する多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献１－４の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、ほかに同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。そして、請求の範囲には以下に示す２の発明（群）が含まれる。

（特別ページに続く）

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☑ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項１－６

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

（発明１）請求項１－６に係る発明
　ポリシロキサン及び電子受容体を含有する多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物、並びに、それを用いるパターン形成方法。
（発明２）請求項７に係る発明
　ポリシロキサンを含有する多層レジストプロセス用シリコン含有膜形成組成物を用いるパターン形成方法。

文献１：JP 2010-230986 A（信越化学工業株式会社）2010.10.14,
【請求項１】、【実施例】
& EP 2233975 A2 & US 2010/248493 A1 & KR 2010108250 A
& CN 101846876 A
文献２：JP 2010-152292 A（ＪＳＲ株式会社）2010.07.08,
実施例５
（ファミリーなし）
文献３：JP 2008-083668 A（信越化学工業株式会社）2008.04.10,
【実施例】
（ファミリーなし）
文献４：WO 2007/066597 A1（日産化学工業株式会社）2007.06.14,
実施例３
& EP 1972998 A1 & CN 101322074 A & KR 2008081167 A
& TW 200734825 A & US 2009/162782 A1