(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
2014 年 1 月 30 日(30.01.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/017144 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/038 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/063328

(22) 国際出願日: 2013 年 5 月 13 日(13.05.2013)

(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 2012-167806 2012 年 7 月 27 日(27.07.2012) JP

(71) 出願人: 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: 生井 準人(NAMAI Hayato); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目９番２号 ＪＳＲ株式会社内 Tokyo (JP). 古川 泰一(FURUKAWA Taiichi); 〒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).

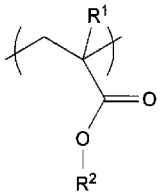
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, 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, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

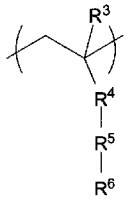
[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR FORMING NEGATIVE RESIST PATTERN AND PHOTORESIST COMPOSITION

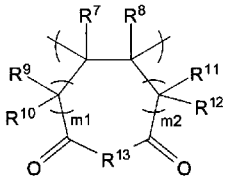
(54) 発明の名称 : ネガ型レジストパターン形成方法及びフォトレジスト組成物



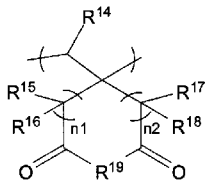
(1)



(2-1)



(2-2)



(2-3)

(57) **Abstract**: The present invention is a method for forming a negative resist pattern, which comprises: a step for forming a resist film using a photoresist composition; a step for exposing the resist film; and a step for developing the exposed resist film using a developer liquid that contains an organic solvent. The photoresist composition contains: (A) a polymer that has a structural unit (I) represented by formula (1) and at least one structural unit (II) selected from the group consisting of structural units represented by formula (2-1), formula (2-2) and formula (2-3); and (B) an acid generator. The total of the content ratios of the structural unit (I) and the structural unit (II) in the polymer (A) is 90% by mole or more.

(57) 要約: 本発明は、フォトレジスト組成物を用い、レジスト膜を形成する工程、上記レジスト膜を露光する工程、及び有機溶媒を含有する現像液を用い、上記露光されたレジスト膜を現像する工程を有し、上記フォトレジスト組成物が、下記式（１）で表される構造単位（Ｉ）と、下記式（２－１）、式（２－２）及び式（２－３）で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の構造単位（ＩＩ）とを有する重合体、並びに［Ｂ］酸発生体を含有し、［Ａ］重合体における構造単位（Ｉ）及び構造単位（ＩＩ）の含有割合の合計が９０モル%以上であるネガ型レジストパターン形成方法である。

WO 2014/017144 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

ネガ型レジストパターン形成方法及びフォトレジスト組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ネガ型レジストパターン形成方法及びフォトレジスト組成物に関する。

背景技術

[0002] 化学増幅型のフォトレジスト組成物は、ＡｒＦエキシマレーザー光やＫｒＦエキシマレーザー光等の遠紫外線や電子線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応により、露光部と未露光部の現像液に溶解速度に差を生じさせ、基板上にレジストパターンを形成させる組成物である。

[0003] かかるフォトレジスト組成物を用いるレジストパターンの形成においては、従来から主に、上記現像液として、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）等のアルカリ水溶液を用い、ポジ型のレジストパターンを形成するポジ型現像が行われてきた。しかし、近年では、既存の装置を用いて工程を増やすことなく解像度を高める技術として、現像液としてアルカリ水溶液よりも極性の低い有機溶媒を用い、ネガ型のレジストパターンを形成するネガ型現像も行われている（特開２０００－１９９９５３号公報参照）。

[0004] かかるネガ型現像におけるフォトレジスト組成物としては、ポジ型現像の場合と同様に、酸解離性基を含む構造単位とラクトン構造又はスルトン構造（以下、「ラクトン構造等」ともいう）を含む構造単位とを有する重合体が用いられている。このラクトン構造等は、上記重合体に親水性を付与し、アルカリ水溶液等の現像液への溶解性を調整することができると共に、形成されるレジスト膜の基板への密着性を高めることができる点でポジ型現像の場合においては最適であるとされている。

[0005] しかし、ネガ型現像の場合、用いる現像液の極性等がポジ型現像の場合とは異なるので、最適とされる重合体の極性等は全く変わってくる。そのため

、フォトレジスト組成物の感度、解像性、ＬＷＲ（Ｌｉｎｅ　Ｗｉｄｔｈ　Ｒｏｕｇｈｎｅｓｓ）性能等のリソグラフィー性能を高める観点からは、ラクトン構造等が最適であるとは言えず、また、重合体にラクトン構造等を実質的に用いなくても、フォトレジスト組成物のリソグラフィー性能をさらに向上させることができると考えられる。加えて、ラクトン構造等を付与する単量体は、一般に合成方法が煩雑であり高価であるため、これを用いないことにより、フォトレジスト組成物の低コスト化を図ることもできる。

[0006] このように、有機溶媒を含有する現像液を用いるネガ型パターン形成において、重合体にラクトン構造等を用いることなく、優れたＬＷＲ性能、解像性、断面形状の矩形性等のリソグラフィー性能を有するレジストパターンを形成する方法が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０００－１９９９５３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 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、ラクトン構造又はスルトン構造を用いることなく、ＬＷＲ性能、解像性及び断面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るネガ型レジストパターン形成方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するためになされた発明は、

フォトレジスト組成物を用い、レジスト膜を形成する工程、

上記レジスト膜を露光する工程、及び

有機溶媒を含有する現像液を用い、上記露光されたレジスト膜を現像する工程

を有し、

上記フォトレジスト組成物が、

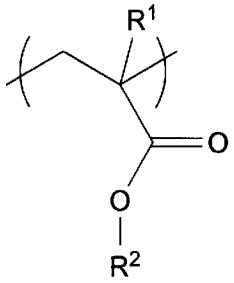
下記式（１）で表される構造単位（Ｉ）と、下記式（２－１）、式（２－２）及び式（２－３）で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の構造単位（ＩＩ）とを有する重合体（以下、「［Ａ］重合体」ともいう）、及び

酸発生体（以下、「［Ｂ］酸発生体」ともいう）

を含有し、

上記重合体における構造単位（Ｉ）及び構造単位（ＩＩ）の含有割合の合計が９０モル％以上であるネガ型レジストパターン形成方法である。

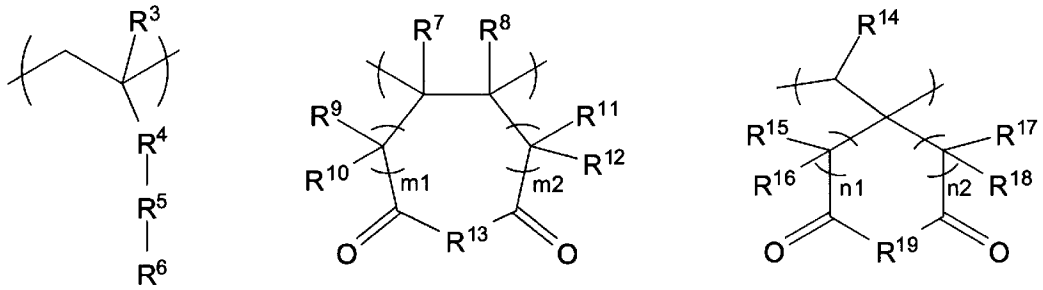
[化1]



（１）

（式（１）中、Ｒ[1]は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Ｒ[2]は、１価の酸解離性基である。）

[化2]



（２-１）　（２-２）　（２-３）

（式（２－１）中、Ｒ[3]は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Ｒ[4]は、単結合、＊－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－又は＊－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－である。但し、＊は、Ｒ[3]が結合する炭素原子への結合部位を示す

。R^5は、単結合、メチレン基又は炭素数２～５のアルキレン基である。R^6は、環員数５～２０の１価の脂肪族複素環基、炭素数１～５の１価の鎖状炭化水素基、炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基又は水素原子であって、上記脂肪族複素環基は炭素－炭素間に－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｓ－Ｃ（＝Ｓ）－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｎ（－＊＊）－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｏ－及び－Ｓ－からなる群より選ばれる少なくとも１種を含み、上記鎖状炭化水素基及び脂環式炭化水素基は１以上の水素原子がヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、－ＮＨＳＯ$_2$$R^a$及びオキソ基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基で置換されている。R^aは、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～５のアルキル基である。＊＊は、R^5への結合部位を示す。

式（２－２）中、R^7及びR^8は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又はメチル基である。R^9～R^{12}は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基である。但し、R^9～R^{12}のうちの２つ以上が互いに結合して、これらが結合する炭素原子を含む炭素数３～１０の環構造を形成していてもよい。ｍ１及びｍ２は、それぞれ独立して、０～２の整数である。R^9～R^{12}がそれぞれ複数の場合、複数のR^9～R^{12}はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。R^{13}は、－Ｏ－又は－ＮＲ^A－である。R^Aは、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数１～５のアルキル基、炭素数４～２０のシクロアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、又はこのアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の一部の水素原子がヒドロキシ基若しくはカルボキシ基で置換された基である。

式（２－３）中、R^{14}は、水素原子又はメチル基である。R^{15}～R^{18}は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基である。但し、R^{15}～R^{18}のうちの２つ以上が互いに結合して、これらが結合する炭素原子を含む炭素数３～１０の環構造を形成していてもよい。ｎ１及びｎ２は、それぞれ独立して、０～２の整数である。R^{15}～R^{18}がそれぞれ複数の場合、複数のR^{15}～R^{18}はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。R^{19}は、－Ｏ－又は－ＮＲ^B－である。R^Bは、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数１～５のア

ルキル基、炭素数４～２０のシクロアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、又はこれらのアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の一部の水素原子がヒドロキシ基若しくはカルボキシ基で置換された基である。）

[0010] 本発明のフォトレジスト組成物は、

有機溶媒を含有する現像液を用いるネガ型パターン形成用フォトレジスト組成物であって、

上記式（１）で表される構造単位（Ｉ）と、上記式（２－１）、式（２－２）及び式（２－３）で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の構造単位（ＩＩ）とを有する重合体、及び

酸発生体

を含有し、

上記重合体における構造単位（Ｉ）及び構造単位（ＩＩ）の含有割合の合計が９０モル％以上であることを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明のネガ型レジストパターン形成方法及びフォトレジスト組成物によれば、有機溶媒を含有する現像液を用いるパターン形成において、ラクトン構造又はスルトン構造を有する単量体を用いることなく、ＬＷＲが小さく、解像度が高く、かつ断面形状の矩形性に優れるネガ型のレジストパターンを形成することができる。従って、これらは、さらに微細化が進行する半導体製造分野におけるパターン形成に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0012] ＜ネガ型レジストパターン形成方法＞

当該ネガ型レジストパターン形成方法は、

フォトレジスト組成物（以下、「フォトレジスト組成物（Ｉ）」ともいう）を用い、基板上にレジスト膜を形成する工程（以下、「レジスト膜形成工程」ともいう）、

上記レジスト膜を露光する工程（以下、「露光工程」ともいう）、及び

有機溶媒を含有する現像液を用い、上記露光されたレジスト膜を現像する

工程（以下、「現像工程」ともいう）

を有する。

[0013] 当該ネガ型レジストパターン形成方法によれば、フォトレジスト組成物（Ｉ）を用いるので、ＬＷＲが小さく、解像度が高く、断面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る。以下、各工程について説明する。フォトレジスト組成物（Ｉ）については後述する。

[0014] ［レジスト膜形成工程］

本工程では、フォトレジスト組成物（Ｉ）を基板上に塗布し、レジスト膜を形成する。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。また、例えば特公平６－１２４５２号公報や特開昭５９－９３４４８号公報等に開示されている有機系又は無機系の反射防止膜を基板上に形成してもよい。

[0015] 塗布方法としては、例えば回転塗布（スピンコーティング）、流延塗布、ロール塗布等が挙げられる。なお、形成されるレジスト膜の膜厚としては、通常０．０１μｍ～１μｍであり、０．０１μｍ～０．５μｍが好ましい。

[0016] フォトレジスト組成物（Ｉ）を塗布した後、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の温度条件としては、フォトレジスト組成物（Ｉ）の配合組成によって適宜選択されるが、通常３０℃～２００℃程度であり、５０℃～１５０℃が好ましい。

[0017] 環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するために、例えば特開平５－１８８５９８号公報等に開示されている保護膜をレジスト膜上に設けることもできる。さらに、レジスト膜からの酸発生剤等の流出を防止するために、例えば特開２００５－３５２３８４号公報等に開示されている液浸用保護膜をレジスト膜上に設けることもできる。なお、これらの技術は併用できる。

[0018] ［露光工程］

本工程では、レジスト膜形成工程で形成したレジスト膜を露光する。この露光は、所望の領域に特定パターンのマスク及び必要に応じて液浸液を介し

て縮小投影等することにより行う。例えば、所望の領域にアイソラインパターンマスクを介して縮小投影露光等を行うことにより、アイソトレンチパターンを形成できる。また、露光は所望のパターンとマスクパターンによって２回以上行ってもよい。２回以上露光を行う場合、露光は連続して行うことが好ましい。複数回露光する場合、例えば所望の領域にラインアンドスペースパターンマスクを介して第１の縮小投影露光等を行い、続けて第１の露光を行った露光部に対してラインが交差するように第２の縮小投影露光等を行う。第１の露光部と第２の露光部とは直交することが好ましい。直交することにより、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。なお、露光の際に用いられる液浸液としては水やフッ素系不活性液体等が挙げられる。液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつ膜上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光がＡｒＦエキシマレーザー光（波長１９３ｎｍ）である場合、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させる添加剤を僅かな割合で添加しても良い。この添加剤は、ウェハ上のレジスト層を溶解させず、かつレンズの下面の光学コートに対する影響が無視できるものが好ましい。使用する水としては蒸留水が好ましい。

[0019] 露光に使用される電磁波又は荷電粒子線としては、［Ｂ］酸発生体の種類に応じて適宜選択されるが、例えば電磁波としては、紫外線、遠紫外線、可視光線、Ｘ線、γ線等が挙げられ、荷電粒子線としては、電子線、α線等が挙げられる。これらの中で、遠紫外線、電子線が好ましく、遠紫外線がより好ましく、ＡｒＦエキシマレーザー光、ＫｒＦエキシマレーザー光（波長２４８ｎｍ）がさらに好ましく、ＡｒＦエキシマレーザーが特に好ましい。露光量等の露光条件は、フォトレジスト組成物（Ｉ）の配合組成や添加剤の種類等に応じて適宜選択される。本発明のネガ型レジストパターン形成方法においては露光工程を複数回有してもよく、複数回の露光は同じ光源を用いて

も異なる光源を用いても良いが、１回目の露光にはＡｒＦエキシマレーザー光を用いることが好ましい。

[0020] また、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、フォトレジスト組成物（Ｉ）中の酸解離性基の解離反応を円滑に進行できる。ＰＥＢの温度条件としては、通常３０℃～２００℃であり、５０℃～１７０℃が好ましい。

[0021] ［現像工程］

本工程は、露光工程の露光後に、有機溶媒を含有するネガ型現像液を用いて現像を行い、レジストパターンを形成する。ネガ型現像液とは低露光部及び未露光部を選択的に溶解・除去させる現像液のことである。ネガ型現像液に含有される有機溶媒は、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系有機溶媒、アミド系溶媒、エステル系有機溶媒及び炭化水素系溶媒からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。これらの有機溶媒としては、例えば、後述するフォトレジスト組成物（Ｉ）に含有される［Ｅ］溶媒として例示したものと同様の溶媒等が挙げられる。

[0022] これらのうち、エステル系溶媒、ケトン系溶媒及びエーテル系溶媒が好ましく、エステル系溶媒及びエーテル系溶媒がより好ましく、エステル系溶媒がさらに好ましい。具体的には、アニソール、酢酸ｎ－ブチル、酢酸イソプロピル、酢酸ｉ－ペンチル、メチルエチルケトン、メチル－ｎ－ブチルケトン及びメチル－ｎ－ペンチルケトンが好ましく、アニソール、酢酸ｎ－ブチル、及びメチル－ｎ－ペンチルケトンがより好ましく、アニソール、及び酢酸ｎ－ブチルがさらに好ましく、酢酸ｎ－ブチルが特に好ましい。これらの有機溶媒は、単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。

[0023] 当該ネガ型レジストパターン形成方法において現像液中の有機溶媒の含有量としては、８０質量％以上が好ましく、９０質量％以上がより好ましく、９５質量％以上がさらに好ましく、１００質量％が特に好ましい。現像液中の有機溶媒の含有量を上記下限以上とすることにより、露光の有無によるパターンのコントラストを向上させることができ、その結果、現像特性及びリ

ソグラフィー性能に優れたパターンを形成することができる。なお、有機溶媒以外の成分としては、例えば、水、シリコーンオイル等が挙げられる。

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 当該ネガ型レジストパターン形成方法では、現像工程の現像後にレジスト膜をリンス液により洗浄することが好ましい。またリンス工程におけるリンス液としても有機溶媒を使用することができ、発生したスカムを効率よく洗浄することができる。リンス液としては、炭化水素系溶媒、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。これらのうちアルコール系溶媒、エステル系溶媒が好ましく、炭素数６～８の１価のアルコール系溶媒がより好ましい。炭素数６～８の１価のアルコールとしては直鎖状、分岐状又は環状の１価のアルコールが挙げられ、例えば１－ヘキサノール、１－ヘプタノール、１－オクタノール、４－メチル－２－ペンタノール、２－ヘキサノール、２－ヘプタノール、２－オクタノール、３－ヘキサノール、３－ヘプタノール、３－オクタノール、４－オクタノール、ベンジルアルコール等が挙げられる。これらのうち、１－ヘキサノール、２－ヘキサノール、２－ヘプタノール、４－メチル－２－ペンタノールが好ましい。

[0027] 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。リンス液中の含水率は、１０質量％以下が好ましく、さらにより好ましくは５質量％以下、特に好ましくは３質量％以下である。含水率を１０質量

％以下にすることで、良好な現像特性を得ることができる。なお、リンス液には後述する界面活性剤を添加できる。

[0028] 洗浄処理の方法としては、例えば一定速度で回転している基板上にリンス液を塗出しつづける方法（回転塗布法）、リンス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）、基板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）等が挙げられる。

[0029] ＜フォトレジスト組成物（Ｉ）＞

フォトレジスト組成物（Ｉ）は、

有機溶媒を含有する現像液を用いるネガ型パターン形成用フォトレジスト組成物であって、［Ａ］重合体及び［Ｂ］酸発生体を含有し、

［Ａ］重合体における構造単位（Ｉ）及び構造単位（ＩＩ）の含有割合の合計が９０モル％以上であることを特徴とする。

[0030] フォトレジスト組成物（Ｉ）は、［Ａ］重合体及び［Ｂ］酸発生体以外にも、好適成分として、［Ｃ］酸拡散制御剤、［Ｄ］フッ素原子含有重合体及び［Ｅ］溶媒を含有してもよく、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もよい。以下、各成分について説明する。

[0031] ＜［Ａ］重合体＞

［Ａ］重合体は、構造単位（Ｉ）と、構造単位（ＩＩ）とを有する重合体であり、構造単位（Ｉ）及び構造単位（ＩＩ）の含有割合の合計が９０モル％以上である。フォトレジスト組成物（Ｉ）は、［Ａ］重合体を含有することで、有機溶媒を含有する現像液を用いるネガ型パターン形成用として、ラクトン構造等を用いることなく、ＬＷＲ性能、解像性及び断面形状の矩形性に優れる。

フォトレジスト組成物（Ｉ）は、［Ａ］重合体中に、酸解離性基を含む構造単位（Ｉ）と、上記特定の極性基を含む構造単位（ＩＩ）とを有し、これらの含有割合の合計を上記範囲とすることで、ラクトン構造等を用いることなく、有機溶媒を含有する現像液を用いるネガ型パターン形成方法用として、重合体の極性を適度なものに制御することができる。その結果、有機溶媒

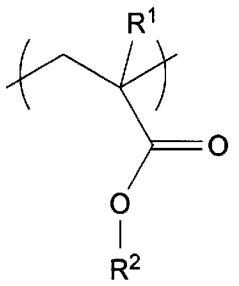
を含有する現像液を用いるネガ型パターン形成において、ＬＷＲが小さく、解像度が高くかつ断面形状の矩形性に優れるレジストパターンを形成することができると考えられる。

[0032] ［Ａ］重合体は、構造単位（Ｉ）及び構造単位（ＩＩ）以外にも、他の構造単位を有していてもよい。［Ａ］重合体は、各構造単位を１種又は２種以上有していてもよい。以下、各構造単位について説明する。

[0033] ［構造単位（Ｉ）］

構造単位（Ｉ）は、下記式（１）で表される構造単位である。［Ａ］重合体は、構造単位（Ｉ）を有することで［Ｂ］酸発生体から露光により発生する酸の作用により、その極性が増大し、有機溶媒を含有する現像液に対する溶解性が低下する。その結果、フォトレジスト組成物（Ｉ）は、露光部が不溶又は難溶、未露光部が可溶となり、ネガ型のレジストパターンを形成することができる。

[0034] [化3]



（１）

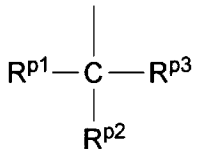
[0035] 上記式（１）中、Ｒ[1]は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Ｒ[2]は、１価の酸解離性基である。ここで、「酸解離性基」とは、カルボキシ基、ヒドロキシ基等の極性基の水素原子を置換する基であって、酸の作用により解離する基をいう。

[0036] 上記Ｒ[1]としては、［Ａ］重合体を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子、メチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0037] 上記Ｒ[2]で表される１価の酸解離性基としては、特に限定されないが、下記式（ｉ）で表される基が好ましい。上記１価の酸解離性基を下記式（ｉ）で表される基とすることでその酸解離性が高まる。その結果、フォトレジスト

組成物（Ｉ）のＬＷＲ性能、解像性及び断面形状の矩形性が向上する。

[0038] [化4]



（ｉ）

[0039] 上記式（ｉ）中、R^{p1}は、炭素数１～４の１価の鎖状炭化水素基又は炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基である。R^{p2}及びR^{p3}は、それぞれ独立して、炭素数１～４の１価の鎖状炭化水素基若しくは炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基であるか、又はR^{p2}とR^{p3}とが互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環炭素数４～２０の脂環構造を形成している。

[0040] 上記R^{p1}、R^{p2}及びR^{p3}で表される炭素数１～４の１価の鎖状炭化水素基としては、例えば、

メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基等のアルキル基；

エチニル基、プロピニル基、ブテニル基、ペンテニル基等のアルケニル基；

エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基等のアルキニル基等が挙げられる。

これらの中で、アルキル基が好ましく、炭素数１～４のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基がさらに好ましく、エチル基が特に好ましい。

[0041] 上記R^{p1}、R^{p2}及びR^{p3}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、

シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロドデシル基等の単環のシクロアルキル基；

シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロドデカジエニル基等の単環のシクロアルケニル基又は単環のシクロアルカンジエニル基；

ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基等の多環のシクロアルキル基；

ノルボルネニル基、トリシクロデカネニル基、テトラシクロドデカンジエニル等の多環のシクロアルケニル基又は多環のシクロアルカンジエニル基等が挙げられる。

これらの中で、シクロアルキル基が好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基がより好ましい。

[0042] 上記R^{p2}とR^{p3}とが互いに結合してこれらが結合している炭素原子と共に形成する環炭素数４～２０の脂環構造としては、例えば、

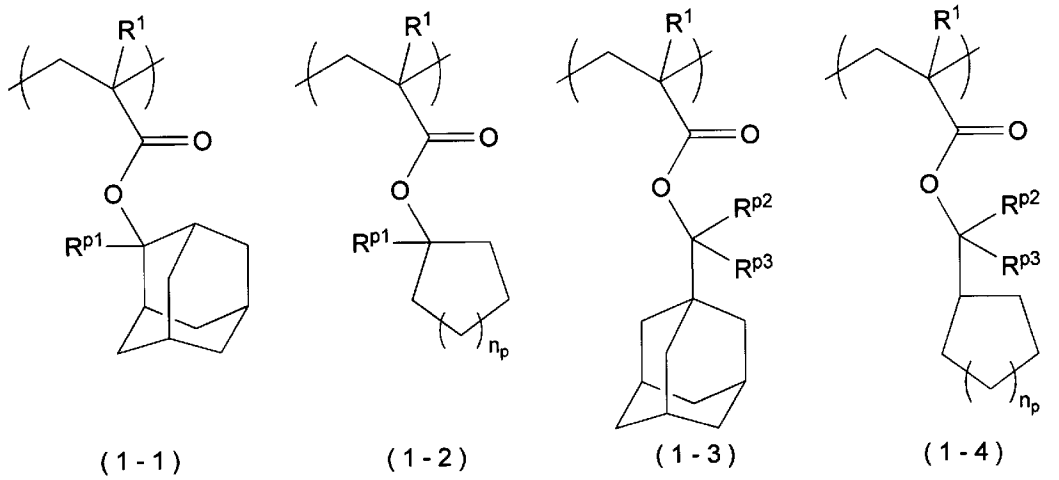
シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、シクロヘプタン構造、シクロオクタン構造等の単環の脂環構造；

ノルボルナン構造、アダマンタン構造、トリシクロデカン構造、テトラシクロドデカン構造等の多環の脂環構造等が挙げられる。

これらの中で、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、ノルボルナン構造、アダマンタン構造が好ましく、シクロペンタン構造、アダマンタン構造がより好ましい。

[0043] 構造単位（Ｉ）としては、例えば、下記式（１－１）～（１－４）で表される構造単位（以下、「構造単位（Ｉ－１）～（Ｉ－４）」ともいう）等が挙げられる。

[0044] [化5]



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

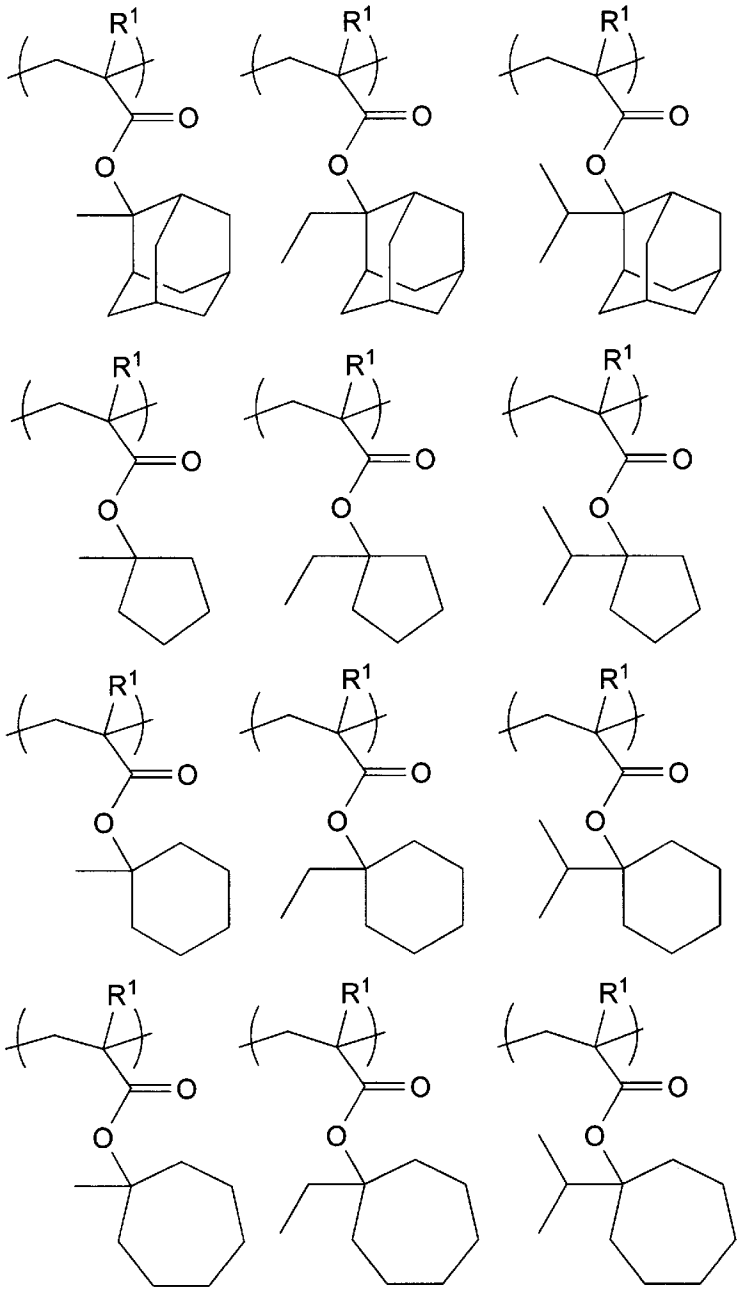
[0045] 上記式（１－１）～（１－４）中、R^1は、上記式（１）と同義である。R^{p1}、R^{p2}及びR^{p3}は、上記式（ｉ）と同義である。n_pは、１～４の整数である。

[0046] 上記n_pとしては、酸解離性基の解離容易性の観点から、１、２又は４が好ましく、１又は４がより好ましく、１がさらに好ましい。

[0047] 構造単位（Ｉ）としては、例えば、下記式で表される構造単位等が挙げられる。

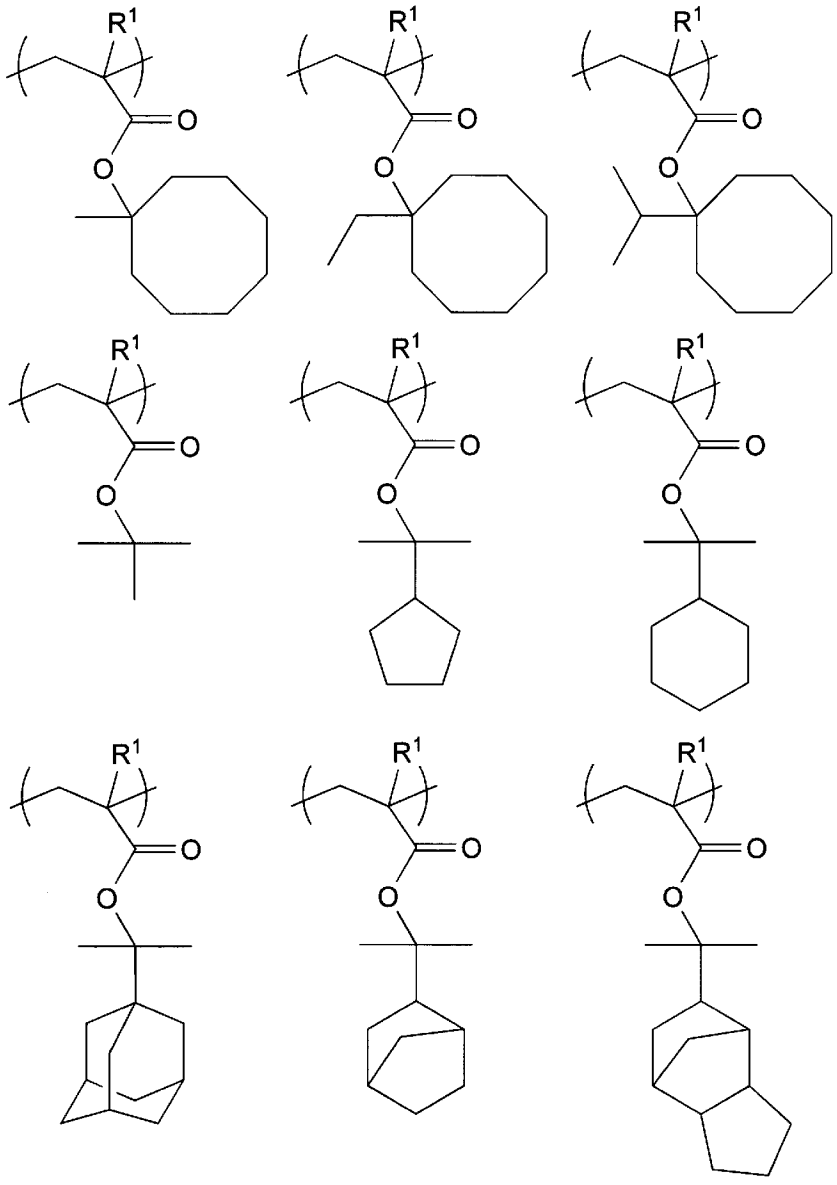
[0048]

[化6]



[0049]

[化7]



[0050] 上記式中、R[1]は、上記式（１）と同義である。

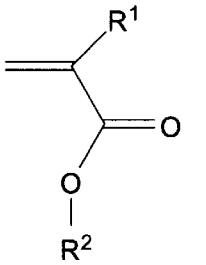
[0051] 構造単位（Ｉ）としては、構造単位（Ｉ－１）、構造単位（Ｉ－２）が好ましく、２－アルキル－２－アダマンチル（メタ）アクリレートに由来する構造単位、１－アルキル－１－シクロペンチル（メタ）アクリレートに由来する構造単位がより好ましく、２－エチル－２－アダマンチル（メタ）アクリレート、１－エチル－１－シクロペンチル（メタ）アクリレートに由来する構造単位がさらに好ましい。

[0052] ［Ａ］重合体における構造単位（Ｉ）の含有割合の下限としては、［Ａ］

重合体を構成する全構造単位に対して、１０モル％が好ましく、２０モル％がより好ましく、３５モル％がさらに好ましく、４５モル％が特に好ましい。一方、構造単位（Ｉ）の含有割合の上限としては、９０モル％が好ましく、８０モル％がより好ましく、６５モル％がさらに好ましく、５５モル％が特に好ましい。構造単位（Ｉ）の含有割合が上記下限より小さいと、露光部の現像液に対する溶解性が低くなり、解像性が低下したり、パターン形成が困難になったりする場合がある。逆に、構造単位（Ｉ）の含有割合が上記上限を超えると、フォトレジスト組成物（Ｉ）から形成されるレジストパターンの基板への密着性が低下する場合がある。

[0053] 構造単位（Ｉ）を与える単量体としては、例えば、下記式（１ｍ）で表される化合物等が挙げられる。

[0054] [化8]



（1m）

[0055] 上記式（１ｍ）中、Ｒ[1]及びＲ[2]は、上記式（１）と同義である。

[0056] 構造単位（Ｉ）を与える単量体としては、１－アルキル－１－単環シクロアルキル（メタ）アクリレート、２－アルキル－２－多環シクロアルキル（メタ）アクリレートが好ましく、１－アルキル－１－シクロペンチル（メタ）アクリレート、２－アルキル－２－アダマンチル（メタ）アクリレートがより好ましく、１－エチル－１－シクロペンチル（メタ）アクリレート、２－エチル－２－アダマンチル（メタ）アクリレートがさらに好ましい。

[0057] ［構造単位（ＩＩ）］

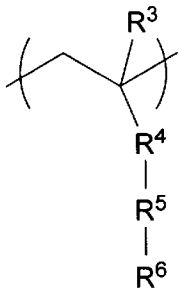
構造単位（ＩＩ）は、上記式（２－１）、式（２－２）及び式（２－３）で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の構造単位（以下、それぞれ「構造単位（ＩＩ－１）」、「構造単位（ＩＩ－２）」及び「

構造単位（ＩＩ－３）」ともいう）である。以下、各構造単位について説明する。

[0058]（構造単位（ＩＩ－１））

構造単位（ＩＩ－１）は、下記式（２－１）で表される構造単位である。

[0059][化9]



(2-1)

[0060] 上記式（２－１）中、R^3は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。R^4は、単結合、＊－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－又は＊－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－である。但し、＊は、R^3が結合する炭素原子への結合部位を示す。R^5は、単結合、メチレン基又は炭素数２～５のアルキレン基である。R^6は、環員数５～２０の１価の脂肪族複素環基、炭素数１～５の１価の鎖状炭化水素基、炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基又は水素原子であって、上記脂肪族複素環基は炭素－炭素間に－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｓ－Ｃ（＝Ｓ）－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｎ（－＊＊）－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｏ－及び－Ｓ－からなる群より選ばれる少なくとも１種を含み、上記鎖状炭化水素基及び脂環式炭化水素基は１以上の水素原子がヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、－ＮＨＳＯ$_2$$R^a$及びオキソ基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基で置換されている。R^aは、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～５のアルキル基である。＊＊は、R^5への結合部位を示す。

[0061] 上記R^3としては、構造単位（ＩＩ－１）を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子、メチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0062] 上記R^4としては、単結合、＊－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－が好ましい。

[0063] 上記R^5としては、単結合、メチレン基、エチレン基、１，２－プロピレン基が好ましい。

[0064] 上記R^6で表される炭素－炭素間に－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｓ－Ｃ（＝Ｓ）－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｎ（－＊＊）－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｏ－及び－Ｓ－からなる群より選ばれる少なくとも１種を含む環員数５～２０の１価の脂肪族複素環基としては、例えば環状カーボネート構造を有する基、環状ジチオカーボネート構造を有する基、イミド構造を有する基、環状エーテル構造を有する基、環状チオエーテル構造を有する基等が挙げられる。

[0065] 上記環状カーボネート構造を有する基としては、例えば、１，３－ジオキサー２－オキソシクロペンチル基、１，３－ジオキサー２－オキソシクロヘキシル基、１，３－ジオキサー２－オキソシクロペンチル基、１，３－ジオキサー２－オキソシクロオクチル基等が挙げられる。

[0066] 上記環状ジチオカーボネート構造を有する基としては、例えば、１－チアー２－オキソー３－オキサシクロペンチル基、１－チア２－オキソー３－オキサシクロヘキシル基、１－２－オキソー３－オキサシクロヘプチル基、１－チアー２－オキソー３－オキサシクロオクチル基等が挙げられる。

[0067] 上記イミド構造を有する基としては、１，３－ジアザー２－オキソシクロペンチル基、１，３－ジアザー２－オキソシクロヘキシル基、１，３－ジアザー２－オキソシクロヘプチル基、１－アザー２－オキソシクロオクチル基等が挙げられる。

[0068] 上記環状エーテル構造を有する基としては、例えば、オキサシクロペンチル基、オキサシクロヘキシル基、オキサシクロヘプチル基、オキサシクロオクチル基等が挙げられる。

[0069] 上記環状チオエーテル構造を有する基としては、例えば、チアシクロペンチル基、チアシクロヘキシル基、チアシクロヘプチル基、チアシクロオクチル基等が挙げられる。

[0070] 上記環状エーテル構造及び環状チオエーテル構造を有する基としては、例えば、チアオキサシクロペンチル基、チアオキサシクロヘキシル基、チアオキサシクロヘプチル基、チアオキサシクロオクチル基等が挙げられる。

[0071] 上記R^6で表されるヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルホンアミド基

及びオキソ基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基で１以上の水素原子が置換された炭素数１～５の鎖状炭化水素基における鎖状炭化水素基としては、例えば、

メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｉ－ペンチル基、ｓｅｃ－ペンチル基、ｔ－ペンチル基等のアルキル基；

エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等のアルケニル基；

エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基等のアルキニル基等が挙げられる。

これらの中で、アルキル基が好ましく、炭素数２～４のアルキル基がより好ましく、エチル基、ｎ－プロピル基がさらに好ましい。

[0072] 上記R^6で表されるヒドロキシ基で置換された鎖状炭化水素基としては、例えば、

ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ヒドロキシペンチル基等のヒドロキシアルキル基；

ジヒドロキシエチル基、ジヒドロキシプロピル基、ジヒドロキシブチル基、ジヒドロキシペンチル基等のジヒドロキシアルキル基；

トリヒドロキシプロピル基、トリヒドロキシブチル基、トリヒドロキシペンチル基等のトリヒドロキシアルキル基等が挙げられる。

[0073] 上記R^6で表されるシアノ基で置換された鎖状炭化水素基としては、例えば、

シアノメチル基、シアノエチル基、シアノプロピル基、シアノブチル基、シアノペンチル基等のシアノアルキル基；

ジシアノメチル基、ジシアノエチル基、ジシアノプロピル基、ジシアノブチル基、ジシアノペンチル基等のジシアノアルキル基；

トリシアノメチル基、トリシアノエチル基、トリシアノプロピル基、トリシアノブチル基、トリシアノペンチル基等のトリシアノアルキル基等が挙げ

られる。

[0074] 上記R^6で表されるニトロ基で置換された鎖状炭化水素基としては、例えば、

ニトロメチル基、ニトロエチル基、ニトロプロピル基、ニトロブチル基、ニトロペンチル基等のニトロアルキル基；

ジニトロメチル基、ジニトロエチル基、ジニトロプロピル基、ジニトロブチル基、ジニトロペンチル基等のジニトロアルキル基；

トリニトロメチル基、トリニトロエチル基、トリニトロプロピル基、トリニトロブチル基、トリニトロペンチル基等のトリニトロアルキル基等が挙げられる。

[0075] 上記R^6で表されるスルホンアミド基で置換された鎖状炭化水素基としては、例えば、

スルホンアミド基置換メチル基、スルホンアミド基置換エチル基、スルホンアミド基置換プロピル基、スルホンアミド基置換ブチル基、スルホンアミド基置換ペンチル基等のスルホンアミド置換アルキル基；

ジ（スルホンアミド基）置換メチル基、ジ（スルホンアミド基）置換エチル基、ジ（スルホンアミド基）置換プロピル基、ジ（スルホンアミド基）置換ブチル基、ジ（スルホンアミド基）置換ペンチル基のジ（スルホンアミド基）置換アルキル基；

トリ（スルホンアミド基）置換メチル基、トリ（スルホンアミド基）置換エチル基、トリ（スルホンアミド基）置換プロピル基、トリ（スルホンアミド基）置換ブチル基、トリ（スルホンアミド基）置換ペンチル基等のトリ（スルホンアミド基）置換アルキル基等が挙げられる。

[0076] 上記R^aで表されるフッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～５のアルキル基としては、例えば、

メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等のアルキル基；

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、ペンタフルオロエチル基、フルオロプロピル基、ジフルオロプロピル基、トリフルオロプロピル基、ヘプタフルオロプロピル基、トリフルオロブチル基、ノナフルオロブチル基、トリフルオロペンチル基、ウンデカフルオロペンチル基等が挙げられる。

[0077] 上記R^6で表されるオキソ基で置換された鎖状炭化水素基としては、例えば、

オキソメチル基、オキソエチル基、オキソプロピル基、オキソブチル基、オキソペンチル基等のオキソアルキル基；

ジオキソエチル基、ジオキソプロピル基、ジオキソブチル基、ジオキソペンチル基等のジオキソアルキル基；

トリオキソプロピル基、トリオキソブチル基、トリオキソペンチル基等のトリオキソアルキル基等が挙げられる。

[0078] 上記R^6で表されるヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルホンアミド基及びオキソ基からなる群より選ばれる２種以上の基で置換された鎖状炭化水素基としては、例えば、

ヒドロキシシアノアルキル基、ヒドロキシニトロアルキル基、スルホンアミド基置換ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシオキソアルキル基、シアノニトロアルキル基、スルホンアミド基置換シアノアルキル基、シアノオキソアルキル基、スルホンアミド基置換ニトロアルキル基、ニトロオキソアルキル基、スルホンアミド基置換オキソアルキル基等が挙げられる。

[0079] 上記R^6で表されるヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルホンアミド基及びオキソ基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基で１以上の水素原子が置換された炭素数４～２０の脂環式炭化水素基における脂環式炭化水素基としては、例えば、

シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロドデシル基等の単環のシクロアルキル基；

シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の単環のシクロアルケニル基；

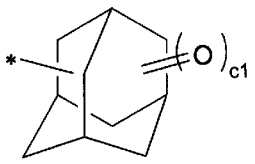
ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等の多環のシクロアルキル基；

ノルボルネニル基、トリシクロデセニル基、テトラシクロドデセニル基等の多環のシクロアルケニル基等が挙げられる。

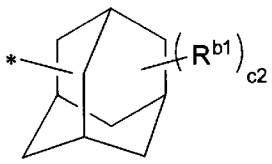
[0080] 上記R^6で表されるヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルホンアミド基及びオキソ基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基で１以上の水素原子が置換された炭素数４～２０の脂環式炭化水素基としては、例えば、上記例示した炭素数４～２０の脂環式炭化水素の１個、２個又は３個の水素原子を、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルホンアミド基及びオキソ基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基で置換した基等が挙げられる。

[0081] 上記R^6で表されるヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルホンアミド基及びオキソ基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基で１以上の水素原子が置換された炭素数４～２０の脂環式炭化水素基のうち、アダマンタン骨格を有するものとしては、例えば、下記式（ｇ－１）～（ｇ－４）で表される基等が挙げられる。

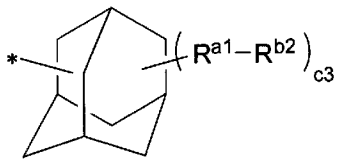
[0082] [化10]



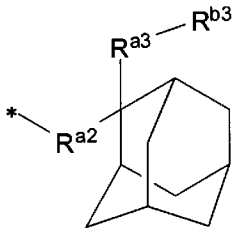
(g-1)



(g-2)



(g-3)



(g-4)

[0083] 上記式（ｇ－１）～（ｇ－４）中、

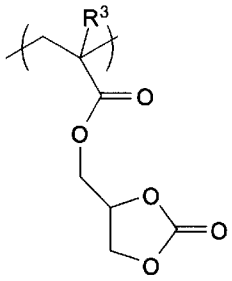
R^{b1}、R^{b2}及びR^{b3}は、それぞれ独立して、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基又はスルホンアミド基である。R^{a1}及びR^{a2}は、それぞれ独立して、メチレン基又は炭素数２～１０のアルキレン基である。R^{a3}は、単結合、メチレン基又は炭素数２～１０のアルキレン基である。ｃ１は、１～６の整数である。ｃ２及びｃ３は、それぞれ独立して、１～１５の整数である。R^{b1}、R^{b2}及びR^{a1}がそれぞれ複数の場合、複数のR^{b1}、R^{b2}及びR^{a1}はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。但し、＊は、上記式（２－１）におけるR^{5}への結合部位を示す。

[0084] 上記R^{6}としてはこれらの中で、環状カーボネート構造を有する基、環状ジチオカーボネート構造を有する基、イミド構造を有する基、環状エーテル構造を有する基、環状チオエーテル構造を有する基、環状のエーテル構造及びチオエーテル構造を有する基、ヒドロキシ基で置換された鎖状炭化水素基、スルホンアミド基置換鎖状炭化水素基が好ましく、１，３－ジオキサー２－オキソシクロアルキル基、１－チアー２－オキソー３－オキサシクロアルキル基、１，３－ジオキソー２－アザシクロアルキル基、オキサシクロアルキル基、チアシクロアルキル基、ジチアシクロアルキル基、チアオキサシクロアルキル基、ジヒドロキシアルキル基がより好ましく、１，３－ジオキサー２－オキソシクロペンチル基、１－チアー２－オキソー３－オキサシクロペンチル基、１，３－ジオキソー２－アザシクロペンチル基、１，４－ジチアシクロヘキシル基、１－チアー４－オキサシクロヘキシル基、トリフルオロメチルスルホンアミド基、ジヒドロキシエチル基がさらに好ましい。

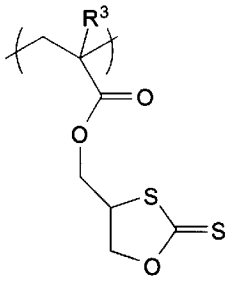
[0085] 構造単位（ＩＩ－１）としては、例えば、下記式（２－１－１）～（２－１－１６）で表される構造単位（以下、「構造単位（ＩＩ－１－１）～（ＩＩ－１－１６）」ともいう）等が挙げられる。

[0086]

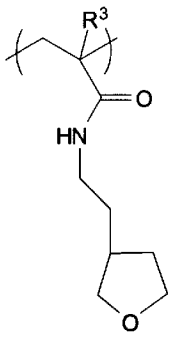
[化11]



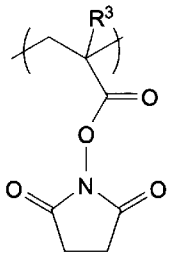
(2-1-1)



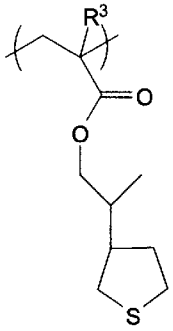
(2-1-2)



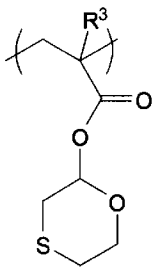
(2-1-3)



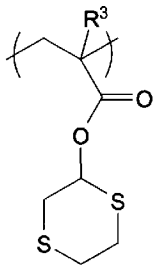
(2-1-4)



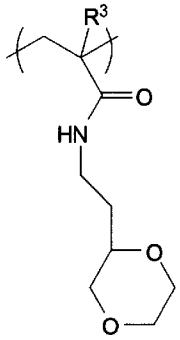
(2-1-5)



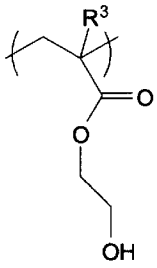
(2-1-6)



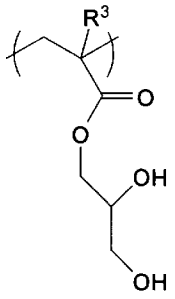
(2-1-7)



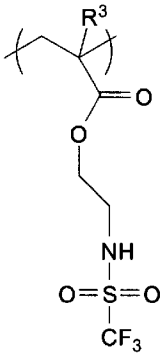
(2-1-8)



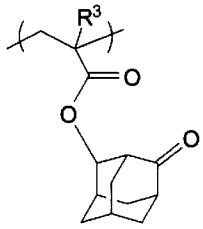
(2-1-9)



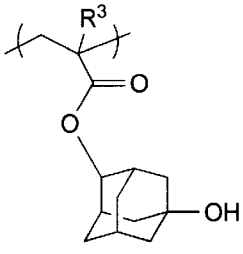
(2-1-10)



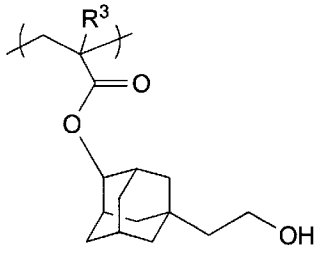
(2-1-11)



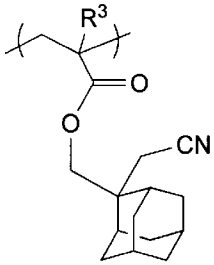
(2-1-12)



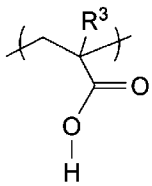
(2-1-13)



(2-1-14)



(2-1-15)



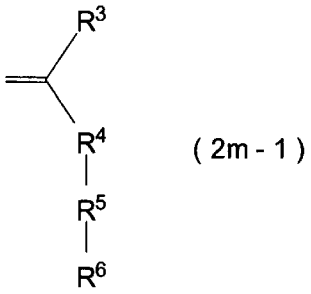
(2-1-16)

[0087] 上記式（２－１－１）～（２－１－１６）中、Ｒ[3]は上記式（２－１）と同義である。

[0088] これらの中で、構造単位（ＩＩ－１－１）、構造単位（ＩＩ－１－２）、構造単位（ＩＩ－１－４）、構造単位（ＩＩ－１－６）、構造単位（ＩＩ－１－７）、構造単位（ＩＩ－１－１０）、構造単位（ＩＩ－１－１１）、構造単位（ＩＩ－１－１３）、構造単位（ＩＩ－１－１６）が好ましい。

[0089] 構造単位（ＩＩ－１）を与える単量体としては、例えば、下記式（２ｍ－１）で表される化合物等が挙げられる。

[0090] [化12]



(2m-1)

[0091] 上記式（２ｍ－１）中、Ｒ[3]～Ｒ[6]は、上記式（２－１）と同義である。

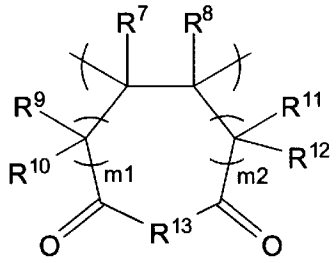
[0092] 構造単位（ＩＩ－１）を与える単量体としては、例えば、環状カーボネート構造を有する（メタ）アクリレート、環状ジチオカーボネート構造を有する（メタ）アクリレート、イミド構造を有する（メタ）アクリレート、環状チオエーテル構造を有する（メタ）アクリレート、環状エーテル構造及び環状チオエーテル構造を有する（メタ）アクリレート、ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート、スルホンアミド基を有する（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸が好ましく、環状カーボネート基含有アルキル（メタ）アクリレート、環状ジチオカーボネート基含有アルキル（メタ）アクリレート、コハク酸イミド基含有（メタ）アクリレート、オキサチアシクロアルキル（メタ）アクリレート、ジチアシクロアルキル（メタ）アクリレート、ジヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシシクロアルキル（メタ）アクリレート、フッ素化アルキルスルホンアミド（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸がより好ましく、エチレンカーボネートーイルメチル

（メタ）アクリレート、エチレンジチオカーボネートーイルメチル（メタ）アクリレート、Ｎ－（メタ）アクリロイルコハク酸イミド、１，４－オキサチアー２－シクロヘキシル（メタ）アクリレート、１，４－ジチアー２－シクロヘキシル（メタ）アクリレート、２，３－ジヒドロキシー１－プロピル（メタ）アクリレート、トリフルオロメチルスルホンアミドエチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシー１－アダマンチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸がさらに好ましい。

[0093] （構造単位（ＩＩ－２））

構造単位（ＩＩ－２）は、下記式（２－２）で表される構造単位である。

[0094] [化13]



（２-２）

[0095] 上記式（２－２）中、Ｒ[7]及びＲ[8]は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又はメチル基である。Ｒ[9]～Ｒ[12]は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基である。但し、Ｒ[9]～Ｒ[12]のうちの２つ以上が互いに結合して、これらが結合する炭素原子を含む炭素数３～１０の環構造を形成していてもよい。ｍ１及びｍ２は、それぞれ独立して、０～２の整数である。Ｒ[9]～Ｒ[12]がそれぞれ複数の場合、複数のＲ[9]～Ｒ[12]はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。Ｒ[13]は、－Ｏ－又は－ＮＲ[A]－である。Ｒ[A]は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数１～５のアルキル基、炭素数４～２０のシクロアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、又はこのアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の一部の水素原子がヒドロキシ基若しくはカルボキシ基で置換された基である。

[0096] 上記Ｒ[7]及びＲ[8]としては、構造単位（ＩＩ－２）を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子、メチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0097] 上記R^9～R^{12}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、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、ｎ－ペンチル基、ｉ－ペンチル基、ｓｅｃ－ペンチル基、ｔ－ペンチル基、ｎｅｏ－ペンチル基等が挙げられる。

[0098] 上記R^9～R^{12}のうちの２つ以上が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に形成する炭素数３～１０の環構造としては、例えば、

シクロプロパン構造、シクロブタン構造、シクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、シクロヘプタン構造、シクロオクタン構造、シクロノナン構造、シクロデカン構造等の単環のシクロアルカン構造；

ノルボルナン構造、アダマンタン構造、トリシクロデカン構造、テトラシクロドデカン構造等の多環のシクロアルカン構造等が挙げられる。

[0099] ｍ１及びｍ２としては、０又は１が好ましく、０がより好ましい。

[0100] 上記R^{13}としては、－NR^A－が好ましい。

[0101] 上記R^Aで表される炭素数１～５のアルキル基としては、例えば、上記R^9～R^{12}として例示したものと同様の基等が挙げられる。

[0102] 上記R^Aで表される炭素数４～２０のシクロアルキル基としては、例えば、

シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等の単環のシクロアルキル基；

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の多環のシクロアルキル基等が挙げられる。

[0103] 上記R^Aで表される炭素数６～２０の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、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントリル基、メチルアントリル基等が挙げられる。

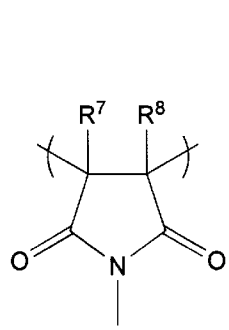
[0104] 上記アルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の一部の水素原子がヒドロキシ基で置換された基としては、例えば、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシシクロペンチル基、ヒドロキシシクロヘキシル

基、ヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基等が挙げられる。

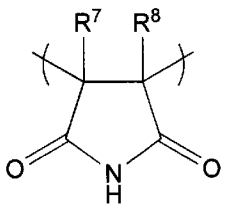
[0105] 上記アルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の一部の水素原子がカルボキシ基で置換された基としては、例えば、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシシクロペンチル基、カルボキシシクロヘキシル基、カルボキシフェニル基、カルボキシナフチル基等が挙げられる。

[0106] 構造単位（ＩＩ－２）としては、例えば、下記式（２－２－１）～（２－２－８）で表される構造単位（以下、「構造単位（ＩＩ－２－１）～（ＩＩ－２－８）」ともいう）等が挙げられる。

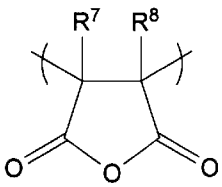
[0107] [化14]



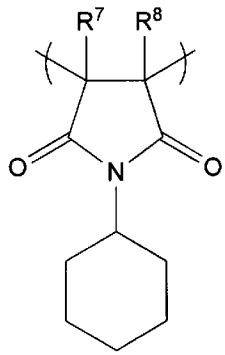
(2-2-1)



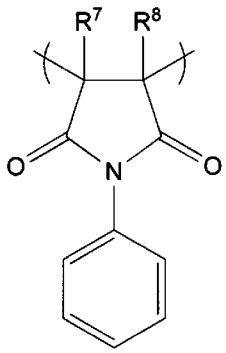
(2-2-2)



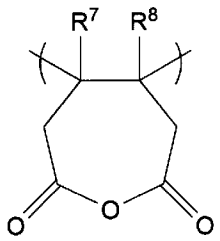
(2-2-3)



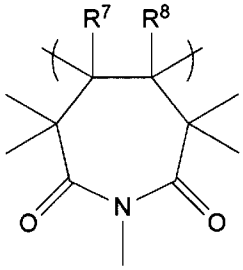
(2-2-4)



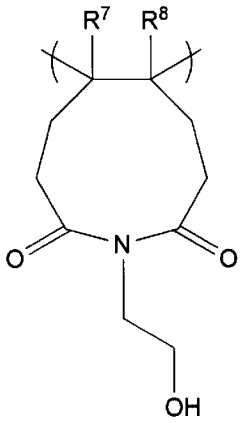
(2-2-5)



(2-2-6)



(2-2-7)



(2-2-8)

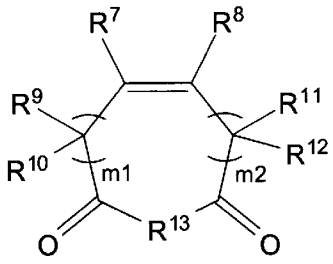
[0108] 上記式（２－２－１）～（２－２－８）中、Ｒ[7]及びＲ[8]は、上記式（２－２）と同義である。

[0109] これらの中で、構造単位（ＩＩ－２－２）、構造単位（ＩＩ－２－３）が

好ましい。

[0110] 構造単位（ＩＩ－２）を与える単量体としては、例えば、下記式（２ｍ－２）で表される化合物等が挙げられる。

[0111] [化15]



(2m-2)

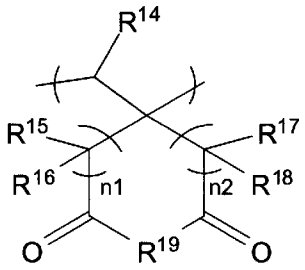
[0112] 上記式（２ｍ－２）中、Ｒ[7]～Ｒ[13]並びにｍ１及びｍ２は、上記式（２－２）と同義である。

[0113] 構造単位（ＩＩ－２）を与える単量体としては、マレイミド化合物、無水マレイン酸化合物が好ましく、マレイミド、無水マレイン酸がより好ましい。

[0114] （構造単位（ＩＩ－３））

構造単位（ＩＩ－３）は、下記式（２－３）で表される構造単位である。

[0115] [化16]



(2-3)

[0116] 上記式（２－３）中、Ｒ[14]は、水素原子又はメチル基である。Ｒ[15]～Ｒ[18]は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基である。但し、Ｒ[15]～Ｒ[18]のうちの２つ以上が互いに結合して、これらが結合する炭素原子を含む炭素数３～１０の環構造を形成していてもよい。ｎ１及びｎ２は、それぞれ独立して、０～２の整数である。Ｒ[15]～Ｒ[18]がそれぞれ複数の場

合、複数のR^{15}～R^{18}はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。R^{19}は、－Ｏ－又は－ＮＲ^{B}－である。R^{B}は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数１～５のアルキル基、炭素数４～２０のシクロアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、又はこれらのアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の一部の水素原子がヒドロキシ基若しくはカルボキシ基で置換された基である。

[0117] 上記R^{14}としては、構造単位（ＩＩ－３）を与える単量体の共重合性の観点から、水素原子が好ましい。

[0118] 上記R^{15}～R^{18}で表される炭素数１～５のアルキル基としては、例えば、上記式（２－２）のR^{9}～R^{12}で表される炭素数１～５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。

[0119] 上記R^{15}～R^{18}のうちの２つ以上が互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に形成する炭素数３～１０の環構造としては、例えば、上記（２－２）におけるR^{9}～R^{12}のうちの２つ以上が互いに結合して形成する環構造として例示したものと同様の基等が挙げられる。

[0120] 上記ｎ１及びｎ２としては、０又は１が好ましく、０がより好ましい。

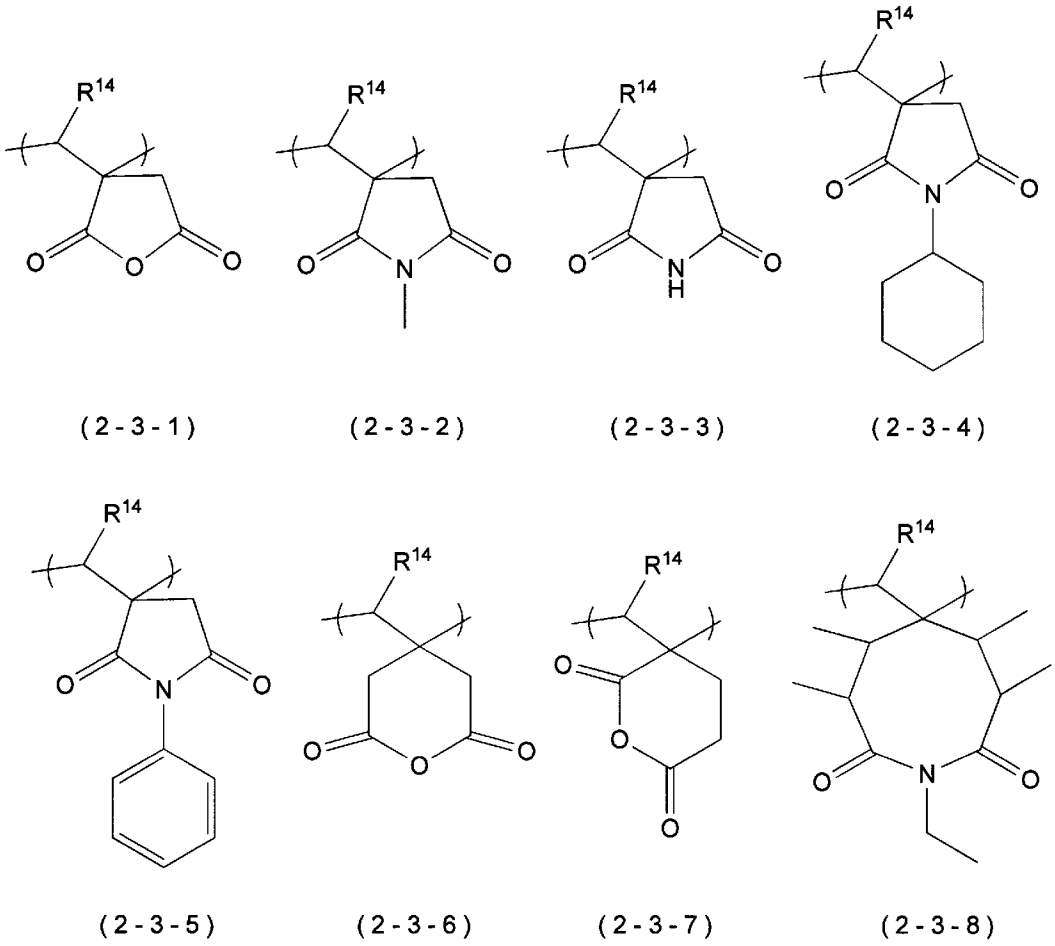
[0121] 上記R^{19}としては、－ＮＲ^{B}－が好ましい。

[0122] 上記R^{B}で表される炭素数１～５のアルキル基、炭素数４～２０のシクロアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、及びこれらのアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の一部の水素原子がヒドロキシ基又はカルボキシ基で置換された基としては、上記式（２－１）におけるR^{A}として例示したそれぞれの基と同様の基等が挙げられる。

[0123] 構造単位（ＩＩ－３）としては、例えば、下記式（２－３－１）～（２－３－８）で表される構造単位（以下、「構造単位（ＩＩ－３－１）～（ＩＩ－３－８）」ともいう）等が挙げられる。

[0124]

[化17]



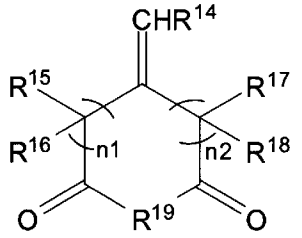
[0125] 上記式（２－３－１）～（２－３－８）中、Ｒ^{14}は上記式（２－３）と同義である。

[0126] これらの中で、構造単位（ＩＩ－３－１）、構造単位（ＩＩ－３－２）、構造単位（ＩＩ－３）が好ましく、構造単位（ＩＩ－３－１）がより好ましい。

[0127] 構造単位（ＩＩ－３）を与える単量体としては、例えば、下記式（２ｍ－３）で表される化合物等が挙げられる。

[0128]

[化18]



(2m-3)

[0129] 上記式（２ｍ－３）中、Ｒ14～Ｒ19並びにｎ１及びｎ２は、上記式（２－３）と同義である。

[0130] 構造単位（ＩＩ－３）を与える単量体としては、メチレン無水コハク酸化合物、メチレンコハク酸イミド化合物が好ましく、メチレン無水コハク酸化合物がより好ましく、メチレン無水コハク酸がさらに好ましい。

[0131] ［Ａ］重合体における構造単位（ＩＩ）の含有割合の下限としては、１０モル％が好ましく、２０モル％がより好ましく、３５モル％がさらに好ましく、４５モル％が特に好ましい。一方、構造単位（ＩＩ）の含有割合の上限としては、９０モル％が好ましく、８０モル％がより好ましく、６５モル％がさらに好ましく、５５モル％が特に好ましい。構造単位（ＩＩ）の含有割合が上記下限未満だと、現像前後のコントラストが減少し、パターン形成性が低下するが低下するおそれがある。また、構造単位（ＩＩ）の含有割合が上記上限を超えると、フォトレジスト組成物（Ｉ）のパターン形成性が低下する場合がある。

[0132] ［Ａ］重合体における構造単位（Ｉ）及び構造単位（ＩＩ）の含有割合の合計としては、９０モル％以上であり、９５モル％以上が好ましく、９８モル％以上がより好ましく、１００モル％がさらに好ましい。構造単位（Ｉ）及び構造単位（ＩＩ）の含有割合の合計が上記下限未満だと、フォトレジスト組成物（Ｉ）のＬＷＲ性能、解像性及び断面形状の矩形性が低下する場合がある。

[0133] ［他の構造単位］

［Ａ］重合体は、上記構造単位（Ｉ）及び構造単位（ＩＩ）以外にも、他

の構造単位を有していてもよい。他の構造単位としては、例えば、非酸解離性の１価の脂環式炭化水素基を含む構造単位等が挙げられる。上記非酸解離性の１価の脂環式炭化水素基を含む構造単位を有することで、形成するレジストパターンのエッチング耐性を高めることができる。［Ａ］重合体は、その他の構造単位を１種又は２種以上有していてもよい。その他の構造単位の合計含有割合としては、［Ａ］重合体を構成する全構造単位に対して、１０モル％以下が好ましく、５モル％以下がより好ましい。

[0134] なお、［Ａ］重合体は、ラクトン構造及びスルトン構造からなる群より選ばれる少なくとも１種を含む構造単位（以下、「構造単位（０）」ともいう）を実質的に有さないことが好ましい。構造単位（０）は、フォトレジスト組成物に含有される不純物等によってラクトン環等が開環することがあり、反応性が高くなることにより、フォトレジスト組成物の保存安定性に影響を及ぼすことがある。また、構造単位（０）は、共重合させる他の単量体によっては、重合体中にブロック化する傾向があり、［Ａ］重合体の溶解性が不均一となり、現像欠陥の抑制に影響を及ぼすことがある。従って、［Ａ］重合体が構造単位（０）を実質的に有さないことで、フォトレジスト組成物（Ｉ）の保存安定性向上、現像欠陥抑制及び低コスト化を図ることができる。

[0135] ［Ａ］重合体が構造単位（０）を実質的に有さないとは、例えば、構造単位（０）の含有割合が、［Ａ］重合体を構成する全構造単位に対して、１０モル％以下であることを意味する。構造単位（０）の含有割合としては、［Ａ］重合体を構成する全構造単位に対して５モル％以下が好ましく、３モル％以下がより好ましく、１モル％以下がさらに好ましく、０．１モル％以下が特に好ましく、０モル％が最も好ましい。

[0136] ＜［Ａ］重合体の合成方法＞

［Ａ］重合体は、例えば所定の各構造単位に対応する単量体を、ラジカル重合開始剤を使用し、適当な溶媒中で重合することにより製造できる。

[0137] 上記ラジカル重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリ

ル）、２，２’－アゾビス（２－シクロプロピルプロピオニトリル）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、ジメチル２，２’－アゾビスイソブチレート等のアゾ系ラジカル開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等の過酸化物系ラジカル開始剤等が挙げられる。この中で、ＡＩＢＮ及びジメチル２，２’－アゾビスイソブチレートが好ましい。これらのラジカル開始剤は単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

[0138] 上記重合に使用される溶媒としては、例えば

ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタン、ｎ－ノナン、ｎ－デカン等のアルカン類；

シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；

ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；

クロロブタン類、ブロモヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；

酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ｉ－ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；

アセトン、メチルエチルケトン、４－メチル－２－ペンタノン、２－ヘプタノン等のケトン類；

テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類；

メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、４－メチル－２－ペンタノール等のアルコール類等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。

[0139] 上記重合における反応温度としては、通常４０℃～１５０℃、５０℃～１２０℃が好ましい。反応時間としては、通常１時間～４８時間、１時間～２４時間が好ましい。

[0140] ［Ａ］重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算重量平均分子量（Ｍｗ）は特に限定されないが、１，０００以上５００，０００以下が好ましく、２，０００以上４００，０００以下がより好ましく、３，０００以上３００，０００以下がさらに好ましい。［Ａ］重合体のＭｗが上記下限未満であると、得られるレジスト膜の耐熱性が低下するおそれがある。一方、［Ａ］重合体のＭｗが５００，０００を超えると、レジスト膜の現像性が低下するおそれがある。

[0141] ［Ａ］重合体のＧＰＣによるポリスチレン換算数平均分子量（Ｍｎ）に対するＭｗの比（Ｍｗ／Ｍｎ）は、通常、１以上５以下であり、１以上３以下が好ましく、１以上２以下がさらに好ましい。

[0142] ［Ａ］重合体中の低分子量成分（分子量１，０００未満の成分をいう）の含有量としては、０．５質量％以下が好ましく、０．３質量％以下がより好ましく、０．１質量％以下がさらに好ましい。上記低分子量成分の含有量を上記範囲とすることで、フォトレジスト組成物（Ｉ）のＬＷＲ性能等をより向上させることができる。

[0143] ＜［Ｂ］酸発生体＞

［Ｂ］酸発生体は、電磁波や荷電粒子線の露光により酸を発生する物質である。上記発生した酸が［Ａ］重合体中に存在する酸解離性基を解離させることにより、カルボキシ基等の極性基を生成させ、その結果、［Ａ］重合体は現像液に難溶性となる。ここで、上記電磁波としては、紫外線、可視光線、遠紫外線、Ｘ線、γ線等が挙げられ、上記荷電粒子線としては、電子線、α線等が挙げられる。フォトレジスト組成物（Ｉ）における［Ｂ］酸発生体の含有形態としては、後述するような化合物の形態（以下、適宜「［Ｂ］酸発生剤」と称することがある）でも、重合体の一部として組み込まれた酸発生基の形態でも、これらの両方の形態でもよい。

[0144] ［Ｂ］酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、Ｎ－スルホニルオキシイミド化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物等が挙げられる。これらの［Ｂ］酸発生剤のうち、オニウム塩化合物が好ましい。

[0145] オニウム塩化合物としては、例えば、スルホニウム塩、テトラヒドロチオフェニウム塩、ヨードニウム塩、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。

[0146] スルホニウム塩としては、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ーブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロｎーオクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム２ービシクロ［２．２．１］ヘプトー２ーイルー１，１，２，２ーテトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、４ーシクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、４ーシクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロｎーブタンスルホネート、４ーシクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロｎーオクタンスルホネート、４ーシクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム２ービシクロ［２．２．１］ヘプトー２ーイルー１，１，２，２ーテトラフルオロエタンスルホネート、４ーシクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート、４ーメタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、４ーメタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロｎーブタンスルホネート、４ーメタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロｎーオクタンスルホネート、４ーメタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウム２ービシクロ［２．２．１］ヘプトー２ーイルー１，１，２，２ーテトラフルオロエタンスルホネート、４ーメタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート、トリフェニルホスホニウム１，１，２，２ーテトラフルオロー６ー（１ーアダマンタンカルボニロキシ）ーヘキサンー１ースルホネート、トリフェニルスルホニウム２ー（１ーアダマンチル）ー１，１ージフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム２ー（アダマンタンー１ーイルカルボニルオキシ）ー１，１，３，３，３ーペンタフルオロプロパンー１ースルホネート等が挙げられる。

[0147] テトラヒドロチオフェニウム塩としては、例えば、１－（４－ｎ－ブトキシナフタレン－１－イル）テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、１－（４－ｎ－ブトキシナフタレン－１－イル）テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、１－（４－ｎ－ブトキシナフタレン－１－イル）テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、１－（４－ｎ－ブトキシナフタレン－１－イル）テトラヒドロチオフェニウム２－ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イル－１，１，２，２－テトラフルオロエタンスルホネート、１－（４－ｎ－ブトキシナフタレン－１－イル）テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、１－（４－ｎ－ブトキシナフタレン－１－イル）テトラヒドロチオフェニウムヘキサフルオロプロピレンスルホンイミド、１－（６－ｎ－ブトキシナフタレン－２－イル）テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、１－（６－ｎ－ブトキシナフタレン－２－イル）テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、１－（６－ｎ－ブトキシナフタレン－２－イル）テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、１－（６－ｎ－ブトキシナフタレン－２－イル）テトラヒドロチオフェニウム２－ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イル－１，１，２，２－テトラフルオロエタンスルホネート、１－（６－ｎ－ブトキシナフタレン－２－イル）テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、１－（６－ｎ－ブトキシナフタレン－２－イル）テトラヒドロチオフェニウムヘキサフルオロプロピレンスルホンイミド、１－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、１－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、１－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、１－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフェニウム２－ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イル－１，１，２，２－テトラフルオロ

エタンスルホネート、１－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、１－（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフェニウムテトラヒドロチオフェニウムヘキサフルオロプロピレンスルホンイミド等が挙げられる。

[0148] ヨードニウム塩としては、例えば、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ－ｎ－オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム２－ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イル－１，１，２，２－テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム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２－ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イル－１，１，２，２－テトラフルオロエタンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムカンファースルホネート等が挙げられる。

[0149] Ｎ－スルホニルオキシイミド化合物としては、例えば、Ｎ－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）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－ブタンスルホニルオキシ）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－オクタンスルホニルオキシ）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－（２－ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イル－１，１，２，２－テトラフルオロエタンスルホニルオキシ）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－（２－（３－テトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］ドデカニル）－１，１－ジフルオロエタンスルホニルオキシ）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－（カンファースルホニルオキシ）ビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド等が挙げられる。

[0150] ［Ｂ］酸発生剤としては、これらの中で、オニウム塩が好ましく、スルホニウム塩、テトラヒドロチオフェニウム塩がより好ましく、トリフェニルスルホニウム塩、１－（４－ｎ－ブトキシナフタレン－１－イル）テトラヒドロチオフェ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－（１－アダマンチル）－１，１－ジフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム２－（アダマンタン－１－イルカルボニルオキシ）－１，１，３，３，３－ペンタフルオロプロパン－１－スルホネート、１－（４－ｎ－ブトキシナフタレン－１－イル）テトラヒドロチオフェニウムヘキサフルオロプロピレンスルホンイミドが特に好ましい。

[0151] これらの［Ｂ］酸発生体は、単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。［Ｂ］酸発生体が酸発生剤である場合の含有量としては、レジストとしての感度及び現像性を確保する観点から、［Ａ］重合体１００質量部に対して、通常、０．１質量部以上３０質量部以下、好ましくは０．５質量部以上２０質量部以下であり、さらに好ましくは１質量部以上１５質量部以下である。この場合、［Ｂ］酸発生剤の含有量が０．１質量部未満では、感度及び現像性が低下する傾向があり、一方３０質量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、所望のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

[0152] ＜［Ｃ］酸拡散制御体＞

［Ｃ］酸拡散制御体は、露光により［Ｂ］酸発生体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、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する効果を奏し、得られるフォトレジスト組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上すると共に、露光から現像処理までの引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。［Ｃ］酸拡散制御体のフォトレジスト組成物（Ｉ）における含有形態としては、

遊離の化合物の形態（以下、適宜「［Ｃ］酸拡散制御剤」と称する）でも、重合体の一部として組み込まれた形態でも、これらの両方の形態でもよい。

[0153] ［Ｃ］酸拡散制御剤としては、例えばアミン化合物、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。

[0154] アミン化合物としては、例えばモノ（シクロ）アルキルアミン類；ジ（シクロ）アルキルアミン類；トリ（シクロ）アルキルアミン類；置換アルキルアニリン又はその誘導体；エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、４，４’－ジアミノジフェニルアミン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）プロパン、２－（３－アミノフェニル）－２－（４－アミノフェニル）プロパン、２－（４－アミノフェニル）－２－（３－ヒドロキシフェニル）プロパン、２－（４－アミノフェニル）－２－（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，４－ビス（１－（４－アミノフェニル）－１－メチルエチル）ベンゼン、１，３－ビス（１－（４－アミノフェニル）－１－メチルエチル）ベンゼン、ビス（２－ジメチルアミノエチル）エーテル、ビス（２－ジエチルアミノエチル）エーテル、１－（２－ヒドロキシエチル）－２－イミダゾリジノン、２－キノキサリノール、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラキス（２－ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’’Ｎ’’－ペンタメチルジエチレントリアミン等が挙げられる。

[0155] 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基含有アミノ化合物、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。

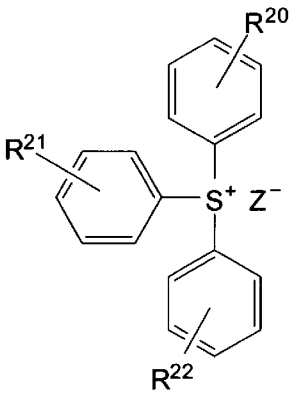
[0156] ウレア化合物としては、例えば尿素、メチルウレア、１，１－ジメチルウ

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。

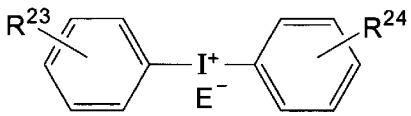
[0157] 含窒素複素環化合物としては、例えばイミダゾール類；ピリジン類；ピペラジン類；ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、ピペリジンエタノール、３－ピペリジノ－１，２－プロパンジオール、モルホリン、４－メチルモルホリン、１－（４－モルホリニル）エタノール、４－アセチルモルホリン、３－（Ｎ－モルホリノ）－１，２－プロパンジオール、１，４－ジメチルピペラジン、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン等が挙げられる。

[0158] また、［Ｃ］酸拡散制御剤として、露光により感光し弱酸を発生する光崩壊性塩基を用いることもできる。光崩壊性塩基は、露光部においては酸を発生して［Ａ］重合体の現像液に対する不溶性を高め、結果として現像後の露光部表面のラフネスを抑制する。一方、未露光部ではアニオンによる高い酸捕捉機能が発揮されクエンチャーとして機能し、露光部から拡散する酸を捕捉する。すなわち、未露光部のみにおいてクエンチャーとして機能するため、脱保護反応のコントラストが向上し、結果として解像度をより向上させることができる。光崩壊性塩基の一例として、露光により分解して酸拡散制御性を失うオニウム塩化合物がある。オニウム塩化合物としては、例えば下記式（Ｃ１）で表されるスルホニウム塩化合物、下記式（Ｃ２）で表されるヨードニウム塩化合物等が挙げられる。

[0159] [化19]



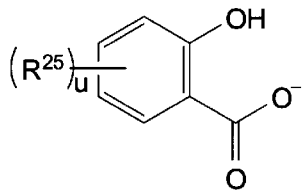
（C1）



（C2）

[0160] 上記式（Ｃ１）及び式（Ｃ２）中、R^{20}～R^{24}は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は－SO_2－R^Aである。R^Aは、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はアリール基である。Z^-は、OH^-、R^B－COO^-、R^C－SO_2－N^-－R^B、R^B－SO_3^-又は下記式（Ｃ３）で表されるアニオンである。R^Bは、炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、炭素数６～３０のアリール基、炭素数７～３０のアラルキル基である。上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基の水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。R^Cは、炭素数１～１０の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換基を有してもいてもよい炭素数３～２０のシクロアルキル基である。上記アルキル基及びシクロアルキル基の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。但し、Z^-がR^B－SO_3^-の場合、SO_3^-が結合する炭素原子にフッ素原子が結合する場合はない。

[0161] [化20]



（C3）

[0162] 上記式（Ｃ３）中、R^{25}は、水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～１２の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数１～１２の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基である。ｕは、０～２の整数である。

[0163] 上記R^{20}～R^{24}としては、水素原子及び－SO_2－R^Aが好ましい。また、上記R^Aとしては、シクロアルキル基が好ましく、シクロヘキシル基がより好ましい。

[0164] 上記R^B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、プロピル基、ｉ－プロピル基、ブチル基、ｉ－ブチル基、ｔ－ブチル基等、及

びこれらの基の水素原子の一部又は全部が置換された基等が挙げられる。

[0165] 上記R^Bで表されるシクロアルキル基としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基等、及びこれらの基の水素原子の一部又は全部が置換された基等が挙げられる。

[0166] 上記R^{25}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、アントラニル基等、及びこれらの基の水素原子の一部又は全部が置換された基等が挙げられる。

[0167] 上記R^{25}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、及びこれらの基の水素原子の一部又は全部が置換された基等が挙げられる。

[0168] 上記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びアラルキル基が有する置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、ラクトン基、アルキルカルボニル基等が挙げられる。

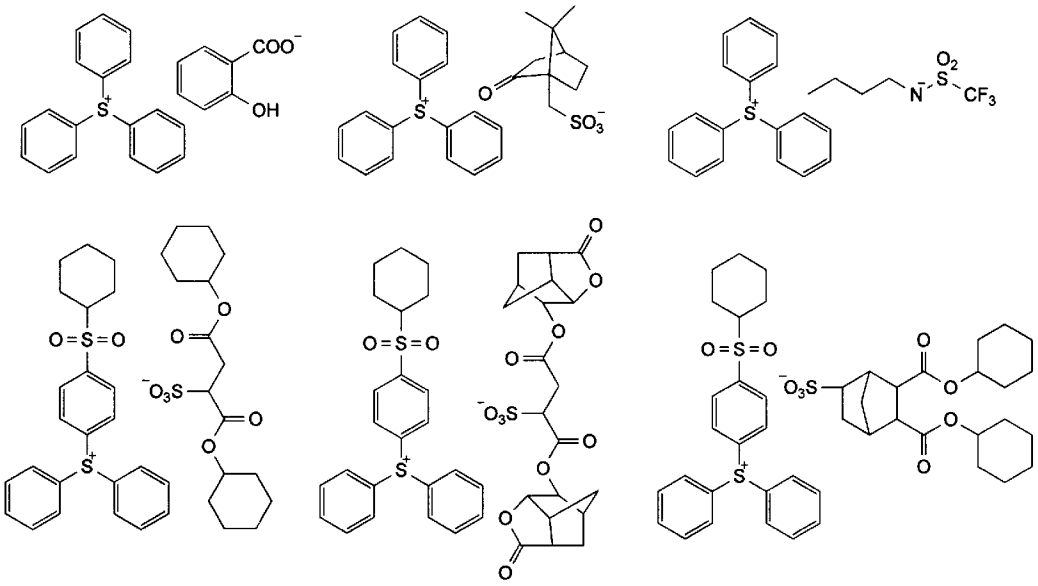
[0169] 上記R^Cで表されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。

[0170] 上記R^Cで表されるシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。

[0171] 上記光崩壊性塩基としては、例えば、下記式で表される化合物等が挙げられる。

[0172]

[化21]



[0173] フォトレジスト組成物（Ｉ）において、［Ｃ］酸拡散制御体の含有量としては、［Ｃ］酸拡散制御体が［Ｃ］酸拡散制御剤の場合、［Ａ］重合体１００質量部に対して、１０質量部以下が好ましい。［Ｃ］酸拡散制御剤の含有量が１０質量部を超えると、レジストとしての感度が低下する傾向にある。これらの酸拡散抑制剤は、単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。

[0174] ＜［Ｄ］フッ素原子含有重合体＞

フォトレジスト組成物（Ｉ）は、［Ｄ］フッ素原子含有重合体（但し、［Ａ］重合体を除く。）を含有していてもよい。フォトレジスト組成物（Ｉ）が、［Ｄ］フッ素原子含有重合体を含有することで、レジスト膜を形成した際に、フッ素原子含有重合体の撥油性的特徴により、その分布がレジスト膜表層に偏在化する傾向があるため、液浸露光時において、膜中の酸発生剤や酸拡散制御剤等の液浸媒体への溶出を抑制することができる。また、この［Ｄ］フッ素原子含有重合体の撥水性的特徴により、レジスト膜と液浸媒体との前進接触角が所望の範囲に制御でき、バブル欠陥の発生を抑制できる。さらに、レジスト膜と液浸媒体との後退接触角を高くすることができ、その結果、水滴を残さず、高速でのスキャン露光が可能となる。このようにフォト

レジスト組成物（Ｉ）が［Ｄ］フッ素原子含有重合体を含有することにより、液浸露光法に好適なレジスト膜を形成することができる。

[0175] ［Ｄ］フッ素原子含有重合体としては、フッ素原子を含有する重合体である限り、特に限定されないが、通常、フッ素原子を構造中に含む単量体を１種類以上重合することにより形成することができる。フッ素原子を構造中に含む単量体としては、主鎖にフッ素原子を含むもの、側鎖にフッ素原子を含むもの、主鎖と側鎖とにフッ素原子を含むものが挙げられる。

[0176] 上記主鎖にフッ素原子を含む単量体としては、例えば、α－フルオロアクリレート化合物、α－トリフルオロメチルアクリレート化合物、β－フルオロアクリレート化合物、β－トリフルオロメチルアクリレート化合物、α，β－フルオロアクリレート化合物、α，β－トリフルオロメチルアクリレート化合物、１種類以上のビニル部位の水素がフッ素原子あるいはトリフルオロメチル基等で置換された化合物等が挙げられる。

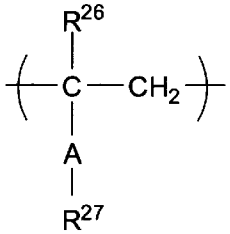
[0177] 上記側鎖にフッ素原子を含む単量体としては、例えば、ノルボルネンのような脂環式オレフィン化合物の側鎖がフッ素原子あるいはフルオロアルキル基やその誘導体であるもの、アクリル酸あるいはメタクリル酸とフルオロアルキルアルコールやその誘導体とから形成されるエステル化合物、１種類以上のオレフィンの側鎖（二重結合を含まない部位）がフッ素原子あるいはフルオロアルキル基やその誘導体であるもの等が挙げられる。

[0178] 上記主鎖と側鎖にフッ素原子を含む単量体としては、例えば、α－フルオロアクリル酸、β－フルオロアクリル酸、α，β－フルオロアクリル酸、α－トリフルオロメチルアクリル酸、β－トリフルオロメチルアクリル酸、α，β－ジトリフルオロメチルアクリル酸等とフルオロアルキルアルコールやその誘導体とから形成されるエステル化合物、１種類以上のビニル部位の水素がフッ素原子あるいはトリフルオロメチル基等で置換された化合物の側鎖をフッ素原子あるいはフルオロアルキル基やその誘導基で置換したもの、１種類以上の脂環式オレフィン化合物の二重結合に結合している水素をフッ素原子あるいはトリフルオロメチル基等で置換し、かつ側鎖がフルオロアルキ

ル基やその誘導基であるもの等が挙げられる。なお、この脂環式オレフィン化合物とは、環の一部が二重結合である化合物を示す。

[0179] ［Ｄ］フッ素原子含有重合体は、下記式（Ｄ１）で表される構造単位（以下、「構造単位（Ｄ－Ｉ）」ともいう）を有することが好ましい。

[0180] [化22]



(D1)

[0181] 上記式（Ｄ１）中、Ｒ^{26}は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Ａは、単結合又は２価の連結基である。Ｒ^{27}は、少なくとも１個のフッ素原子を有する炭素数１～６の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は少なくとも１個のフッ素原子を有する炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導基である。

[0182] 上記Ａで表される２価の連結基としては、例えば、酸素原子、硫黄原子、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、アミド基、スルホニルアミド基、ウレタン基等が挙げられる。

[0183] 上記構造単位（Ｄ－Ｉ）を与える好ましい単量体としては、トリフルオロメチル（メタ）アクリル酸エステル、２，２，２－トリフルオロエチル（メタ）アクリル酸エステル、パーフルオロエチル（メタ）アクリル酸エステル、パーフルオロｎ－プロピル（メタ）アクリル酸エステル、パーフルオロｉ－プロピル（メタ）アクリル酸エステル、パーフルオロｎ－ブチル（メタ）アクリル酸エステル、パーフルオロｉ－ブチル（メタ）アクリル酸エステル、パーフルオロｔ－ブチル（メタ）アクリル酸エステル、２－（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロピル）（メタ）アクリル酸エステル、１－（２，２，３，３，４，４，５，５－オクタフルオロペンチル）（メタ）アクリル酸エステル、パーフルオロシクロヘキシルメチル（メタ）アクリル

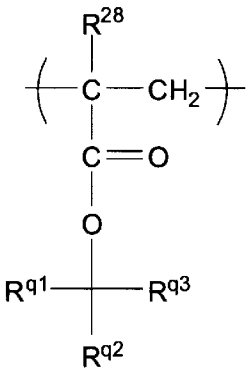
酸エステル、１－（２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロピル）（メタ）アクリル酸エステル、１－（３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，１０，１０，１０－ヘプタデカフルオロデシル）（メタ）アクリル酸エステル、１－（５－トリフルオロメチル－３，３，４，４，５，６，６，６－オクタフルオロヘキシル）（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。

[0184] ［Ｄ］フッ素原子含有重合体における構造単位（Ｄ－Ｉ）の含有割合としては、［Ｄ］フッ素原子含有重合体を構成する全構造単位に対して、通常５モル％以上であり、１０モル％以上が好ましく、１５モル％以上がさらに好ましい。構造単位（Ｄ－Ｉ）の含有割合が５モル％未満であると、７０°以上の後退接触角を達成できなかったり、レジスト膜からの酸発生剤等の溶出を抑制できない場合がある。［Ｄ］フッ素原子含有重合体は、構造単位（Ｄ－Ｉ）を１種又は２種以上含有していてもよい。

[0185] ［Ｄ］フッ素原子含有重合体には、上述のフッ素原子を構造中に有する構造単位以外にも、例えば、現像液に対する溶解速度をコントロールするために酸解離性基を有する構造単位、水酸基、カルボキシ基等を有する構造単位、脂環式化合物を有する構造単位、基板からの反射による光の散乱を抑えるために、芳香族化合物に由来する構造単位等の「他の構造単位」を１種類以上含有させることができる。

[0186] 上記解離性基を有する構造単位としては、下記式（Ｄ２）で表される構造単位（以下、「構造単位（Ｄ－ＩＩ）」ともいう）等が挙げられる。

[0187] [化23]



(D2)

[0188] 上記式（Ｄ２）中、Ｒ^{28}は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Ｒ^{q1}～Ｒ^{q3}は、それぞれ独立して、炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導基、又は炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基である。

[0189] 上記Ｒ^{q1}～Ｒ^{q3}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の脂環族環に由来する基；これらの脂環族環に由来する基の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の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又はシクロブチル基、シクロヘキシル基等の炭素数３～１０のシクロアルキル基の１種以上あるいは１個以上で置換した基等が挙げられる。また、Ｒ^{q1}～Ｒ^{q3}のうち、いずれか２つが互いに結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に２価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導基を形成してもよい。これらの脂環式炭化水素基のうち、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の脂環族環に由来する基や、これらの脂環族環に由来する基の水素原子を上記アルキル基で置換した基が好ましい。

[0190] 上記Ｒ^{q1}～Ｒ^{q3}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。

[0191] 上記式（Ｄ２）における－Ｃ（Ｒ^{q1}）（Ｒ^{q2}）（Ｒ^{q3}）で表される基としては、例えば、

ｔ－ブチル基、１－ｎ－（１－エチル－１－メチル）プロピル基、１－ｎ－（１，１－ジメチル）プロピル基、１－ｎ－（１，１－ジメチル）ブチル

基、１－ｎ－（１，１－ジメチル）ペンチル基、１－（１，１－ジエチル）プロピル基、１－ｎ－（１，１－ジエチル）ブチル基、１－ｎ－（１，１－ジエチル）ペンチル基、１－（１－メチル）シクロペンチル基、１－（１－エチル）シクロペンチル基、１－（１－ｎ－プロピル）シクロペンチル基、１－（１－ｉ－プロピル）シクロペンチル基、１－（１－メチル）シクロヘキシル基、１－（１－エチル）シクロヘキシル基、１－（１－ｎ－プロピル）シクロヘキシル基、１－（１－ｉ－プロピル）シクロヘキシル基、１－｛１－メチル－１－（２－ノルボニル）｝エチル基、１－｛１－メチル－１－（２－テトラシクロデカニル）｝エチル基、１－｛１－メチル－１－（１－アダマンチル）｝エチル基、２－（２－メチル）ノルボニル基、２－（２－エチル）ノルボニル基、２－（２－ｎ－プロピル）ノルボニル基、２－（２－ｉ－プロピル）ノルボニル基、２－（２－メチル）テトラシクロデカニル基、２－（２－エチル）テトラシクロデカニル基、２－（２－ｎ－プロピル）テトラシクロデカニル基、２－（２－ｉ－プロピル）テトラシクロデカニル基、１－（１－メチル）アダマンチル基、１－（１－エチル）アダマンチル基、１－（１－ｎ－プロピル）アダマンチル基、１－（１－ｉ－プロピル）アダマンチル基や、これらの脂環族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、２－メチルプロピル基、１－メチルプロピル基、ｔ－ブチル基等の炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数３～１０の環状のアルキル基の１種以上あるいは１個以上で置換した基等が挙げられる。

[0192] 構造単位（Ｄ－ＩＩ）を与える単量体としては、例えば、

（メタ）アクリル酸２－メチルアダマンタン－２－イルエステル、（メタ）アクリル酸２－メチル－３－ヒドロキシアダマンタン－２－イルエステル、（メタ）アクリル酸２－エチルアダマンタン－２－イルエステル、（メタ）アクリル酸２－エチル－３－ヒドロキシアダマンタン－２－イルエステル、（メタ）アクリル酸２－ｎ－プロピルアダマンタン－２－イルエステル、（メタ）アクリル酸２－イソプロピルアダマンタン－２－イルエステル、（

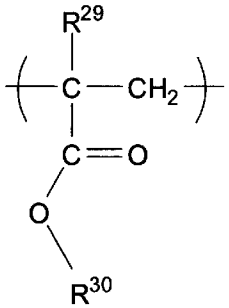
メタ）アクリル酸－２－メチルビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イルエステル、（メタ）アクリル酸－２－エチルビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イルエステル、（メタ）アクリル酸－８－メチルトリシクロ［５．２．１．$O^{2,6}$］デカン－８－イルエステル、（メタ）アクリル酸－８－エチルトリシクロ［５．２．１．$O^{2,6}$］デカン－８－イルエステル、（メタ）アクリル酸－４－メチルテトラシクロ［６．２．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカン－４－イルエステル、（メタ）アクリル酸－４－エチルテトラシクロ［６．２．$1^{3,6}$．０２，７］ドデカン－４－イルエステル、（メタ）アクリル酸１－（ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イル）－１－メチルエチルエステル、（メタ）アクリル酸１－（トリシクロ［５．２．１．$O^{2,6}$］デカン－８－イル）－１－メチルエチルエステル、（メタ）アクリル酸１－（テトラシクロ［６．２．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカン－４－イル）－１－メチルエチルエステル、（メタ）アクリル酸１－（アダマンタン－１－イル）－１－メチルエチルエステル、（メタ）アクリル酸１－（３－ヒドロキシアダマンタン－１－イル）－１－メチルエチルエステル、（メタ）アクリル酸１，１－ジシクロヘキシルエチルエステル、（メタ）アクリル酸１，１－ジ（ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イル）エチルエステル、（メタ）アクリル酸１，１－ジ（トリシクロ［５．２．１．$O^{2,6}$］デカン－８－イル）エチルエステル、（メタ）アクリル酸１，１－ジ（テトラシクロ［６．２．$1^{3,6}$．$O^{2,7}$］ドデカン－４－イル）エチルエステル、（メタ）アクリル酸１，１－ジ（アダマンタン－１－イル）エチルエステル、（メタ）アクリル酸１－メチル－１－シクロペンチルエステル、（メタ）アクリル酸１－エチル－１－シクロペンチルエステル、（メタ）アクリル酸１－メチル－１－シクロヘキシルエステル、（メタ）アクリル酸１－エチル－１－シクロヘキシルエステル等が挙げられる。

[0193] これらの単量体の中でも、（メタ）アクリル酸２－メチルアダマンタン－２－イルエステル、（メタ）アクリル酸２－エチルアダマンタン－２－イルエステル、（メタ）アクリル酸－２－メチルビシクロ［２．２．１］ヘプト

－２－イルエステル、（メタ）アクリル酸－２－エチルビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イルエステル、（メタ）アクリル酸１－（ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イル）－１－メチルエチルエステル、（メタ）アクリル酸１－（アダマンタン－１－イル）－１－メチルエチルエステル、（メタ）アクリル酸１－メチル－１－シクロペンチルエステル、（メタ）アクリル酸１－エチル－１－シクロペンチルエステル、（メタ）アクリル酸１－メチル－１－シクロヘキシルエステル、（メタ）アクリル酸１－エチル－１－シクロヘキシルエステルが好ましい。

[0194] 上記脂環式基を有する構造単位（以下、「構造単位（Ｄ－ＩＩＩ）」ともいう）としては、例えば、下記式（Ｄ４）で表される構造単位等が挙げられる。

[0195] [化24]



（D4）

[0196] 上記式（Ｄ４）中、R^{29}は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。R^{30}は、炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基である。

[0197] 上記R^{30}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、

シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ビシクロ［２．２．１］ヘプタン、ビシクロ［２．２．２］オクタン、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン、テトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$0^{2,7}$］ドデカン、トリシクロ［３．３．１．$1^{3,7}$］デカン等のシクロアルカン類の脂環族環に由来する炭化水素基が挙げられる。これらのシクロアルカン由来の脂環族環に

由来する炭素水素基は、置換基を有していてもよく、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、２－メチルプロピル基、１－メチルプロピル基、ｔ－ブチル基等の炭素数１～４の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は炭素数３～１０のシクロアルキル基の１種以上あるいは１個以上で置換してもよい。置換基は、これらアルキル基及びシクロアルキル基に限定されるものではなく、ヒドロキシ基、シアノ基、炭素数１～１０のヒドロキシアルキル基、カルボキシ基、オキソ基で置換されたものであってもよい。

[0198] 構造単位（Ｄ－ＩＩＩ）を与える単量体としては、例えば、

（メタ）アクリル酸－ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－イルエステル、（メタ）アクリル酸－ビシクロ［２．２．２］オクター２－イルエステル、（メタ）アクリル酸－トリシクロ［５．２．１．０２，６］デカ－７－イルエステル、（メタ）アクリル酸－テトラシクロ［６．２．１．１３，６．０２，７］ドデカ－９－イルエステル、（メタ）アクリル酸－トリシクロ［３．３．１．１３，７］デカ－１－イルエステル、（メタ）アクリル酸－トリシクロ［３．３．１．１３，７］デカ－２－イルエステル等が挙げられる。

[0199] 上記芳香族化合物に由来する構造単位（以下、「構造単位（Ｄ－ＩＶ）」ともいう）を与える単量体としては、例えば、

スチレン、α－メチルスチレン、２－メチルスチレン、３－メチルスチレン、４－メチルスチレン、２－メトキシスチレン、３－メトキシスチレン、４－メトキシスチレン、４－（２－ｔ－ブトキシカルボニルエチルオキシ）スチレン２－ヒドロキシスチレン、３－ヒドロキシスチレン、４－ヒドロキシスチレン、２－ヒドロキシ－α－メチルスチレン、３－ヒドロキシ－α－メチルスチレン、４－ヒドロキシ－α－メチルスチレン、２－メチル－３－ヒドロキシスチレン、４－メチル－３－ヒドロキシスチレン、５－メチル－３－ヒドロキシスチレン、２－メチル－４－ヒドロキシスチレン、３－メチル－４－ヒドロキシスチレン、３，４－ジヒドロキシスチレン、２，４，６－トリヒドロキシスチレン、４－ｔ－ブトキシスチレン、４－ｔ－ブトキシ

－α－メチルスチレン、４－（２－エチル－２－プロポキシ）スチレン、４－（２－エチル－２－プロポキシ）－α－メチルスチレン、４－（１－エトキシエトキシ）スチレン、４－（１－エトキシエトキシ）－α－メチルスチレン、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ベンジル、アセナフチレン、５－ヒドロキシアセナフチレン、１－ビニルナフタレン、２－ビニルナフタレン、２－ヒドロキシ－６－ビニルナフタレン、１－ナフチル（メタ）アクリレート、２－ナフチル（メタ）アクリレート、１－ナフチルメチル（メタ）アクリレート、１－アントリル（メタ）アクリレート、２－アントリル（メタ）アクリレート、９－アントリル（メタ）アクリレート、９－アントリルメチル（メタ）アクリレート、１－ビニルピレン等が挙げられる。

[0200] ［Ｄ］フッ素原子含有重合体は、上記他の構造単位として、構造単位（Ｄ－ＩＩ）、構造単位（Ｄ－ＩＩＩ）、構造単位（Ｄ－ＩＶ）、構造単位（Ｄ－Ｖ）を１種又は２種以上を有していてもよい。上記他の構造単位の合計含有割合としては、［Ｄ］フッ素原子含有重合体を構成する全構造単位に対して、通常８０モル％以下であり、７５モル％以下が好ましく、７０モル％以下がより好ましい。

[0201] ［Ｄ］フッ素原子含有重合体の含有量としては、［Ａ］重合体１００質量部に対して、２０質量部以下が好ましく、０．１質量部～１５質量部がより好ましく、１質量部～１０質量部がさらに好ましく、１質量部～６質量部が特に好ましい。［Ｄ］フッ素原子含有重合体の含有量が上記上限を超えると、レジスト膜表面の撥水性が高くなり過ぎて現像不良が起こる場合がある。

[0202] ［Ｄ］フッ素原子含有重合体のフッ素原子含有率としては、［Ａ］重合体のフッ素原子含有率よりも大きいことが好ましい。［Ｄ］フッ素原子含有重合体におけるフッ素原子含有率が［Ａ］重合体よりも大きいと、［Ａ］重合体及び［Ｄ］フッ素原子含有重合体を含有するフォトレジスト組成物により形成されたレジスト膜表面の撥水性をより高めることができる。［Ｄ］フッ素原子含有重合体のフッ素原子含有率と、［Ａ］重合体のフッ素原子含有率

との差は、１質量％以上が好ましく、３質量％以上がより好ましい。

また、［Ｄ］フッ素原子含有重合体のフッ素原子含有率としては、１質量％以上が好ましく、３質量％以上がより好ましく、５質量％以上がさらに好ましく、１０質量％以上が特に好ましい。

なお、重合体のフッ素原子含有率（質量％）は、^{13}Ｃ－ＮＭＲにより重合体の構造を求め、その構造から算出することができる。

[0203] ＜［Ｄ］フッ素原子含有重合体の合成方法＞

［Ｄ］フッ素原子含有重合体は、上記［Ａ］重合体と同様に、例えば所定の各構造単位を与える単量体を、ラジカル重合開始剤を使用し、適当な溶媒中で重合することにより合成できる。

[0204] ＜［Ｅ］溶媒＞

フォトレジスト組成物（Ｉ）は、通常［Ｅ］溶媒を含有する。［Ｅ］溶媒は少なくとも上記［Ａ］重合体、［Ｂ］酸発生体及び必要に応じて加えられる任意成分を溶解できれば特に限定されない。

[0205] ［Ｅ］溶媒としては、例えば、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系有機溶媒、アミド系溶媒、エステル系有機溶媒及び炭化水素系溶媒からなる群より選択される少なくとも１種等が挙げられる。

[0206] 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、ｓｅｃ－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。

[0207] 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、ジフェニルエーテル、メトキシベンゼン、アニソール（メチルフェニルエーテル）等が挙げられる。

[0208] 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－ペンチルケトン（２－ヘプタノン）

、エチルーｎーブチルケトン、メチルーｎーヘキシルケトン、ジーｉｓｏーブチルケトン、トリメチルノナノン、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、２，４ーペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン等のケトン系溶媒が挙げられる。

[0209] アミド系溶媒としては、例えばＮ，Ｎ’ージメチルイミダゾリジノン、Ｎーメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎージメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎージエチルホルムアミド、アセトアミド、Ｎーメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎージメチルアセトアミド、Ｎーメチルプロピオンアミド、Ｎーメチルピロリドン等が挙げられる。

[0210] エステル系溶媒としては、例えばジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ｎープロピル、酢酸ｉｓｏープロピル、酢酸ｎーブチル、酢酸ｉｓｏーブチル、酢酸ｓｅｃーブチル、酢酸ｎーペンチル、酢酸ｉーペンチル、酢酸ｓｅｃーペンチル、酢酸３ーメトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸２ーエチルブチル、酢酸２ーエチルヘキシル、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ーノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノーｎーブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、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ーブチル、プロピオン酸ｉｓｏーアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジーｎーブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ｎーブチル、乳酸ｎーアミル、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が挙げられる。

[0211] 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。

[0212] これらのうち、エステル系溶媒、ケトン系溶媒及びエーテル系溶媒が好ましく、エステル系溶媒及びケトン系溶媒がより好ましく、エステル系溶媒がさらに好ましい。具体的には、多価アルコールモノアルキルエーテルの酢酸エステル、環状ケトンが好ましく、酢酸プロピレングリコールモノアルキルエーテル、シクロアルカノンがより好ましく、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノンがさらに好ましく、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルが特に好ましい。これらの［Ｅ］溶媒は、単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。

[0213] ＜その他の任意成分＞

フォトレジスト組成物（Ｉ）は、上記成分以外にも、偏在化促進剤、界面活性剤、脂環式骨格含有化合物、増感剤等のその他の任意成分を含有してもよい。

[0214] ［偏在化促進剤］

偏在化促進剤は、［Ｄ］フッ素原子含有重合体を、より効率的にレジスト膜表面に偏析させる成分である。フォトレジスト組成物（Ｉ）が偏在化促進剤を含有することで、［Ｄ］フッ素原子含有重合体をレジスト膜表面により効果的に偏析させることができ、結果として［Ｄ］フッ素原子含有重合体の使用量を少なくすることができる。上記偏在化促進剤としては、例えば、ラ

クトン化合物、カーボネート化合物、ニトリル化合物、多価アルコール等が挙げられる。上記偏在化促進剤は、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0215] 上記ラクトン化合物としては、例えば、γ－ブチロラクトン、バレロラクトン、メバロニックラクトン、ノルボルナンラクトン等が挙げられる。

[0216] 上記カーボネート化合物としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等が挙げられる。

[0217] 上記ニトリル化合物としては、例えば、スクシノニトリル等が挙げられる。

[0218] 上記多価アルコールとしては、例えば、グリセリン等が挙げられる。

[0219] これらの中で、ラクトン化合物が好ましく、γ－ブチロラクトンがより好ましい。

[0220] 上記偏在化促進剤の含有量としては、［Ａ］重合体１００質量部に対して、５質量部～３００質量部が好ましく、１０質量～１００質量部がより好ましく、２０質量部～７０質量部がさらに好ましい。

[0221] ［界面活性剤］

界面活性剤は、塗布性、ストリエーション、現像性等を改良する効果を奏する。界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンｎ－オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンｎ－ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤等が挙げられる。また、市販品として、ＫＰ３４１（信越化学工業製）、ポリフローＮｏ．７５、同Ｎｏ．９５（以上、共栄社化学製）、エフトップＥＦ３０１、同ＥＦ３０３、同ＥＦ３５２（以上、トーケムプロダクツ製）、メガファックＦ１７１、同Ｆ１７３（以上、ＤＩＣ製）、フロラードＦＣ４３０、同ＦＣ４３１（以上、住友スリーエム製）、アサヒガードＡＧ７１０、サー

フロンＳ－３８２、同ＳＣ－１０１、同ＳＣ－１０２、同ＳＣ－１０３、同ＳＣ－１０４、同ＳＣ－１０５、同ＳＣ－１０６（以上、旭硝子製）等が挙げられる。これらの界面活性剤は単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。

[0222] ［脂環式骨格含有化合物］

脂環式骨格含有化合物は、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等を改善する効果を奏する。

[0223] 脂環式骨格含有化合物としては、例えば

１－アダマンタンカルボン酸、２－アダマンタノン、１－アダマンタンカルボン酸ｔ－ブチル等のアダマンタン誘導体類；

デオキシコール酸ｔ－ブチル、デオキシコール酸ｔ－ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸２－エトキシエチル等のデオキシコール酸エステル類；

リトコール酸ｔ－ブチル、リトコール酸ｔ－ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸２－エトキシエチル等のリトコール酸エステル類；

３－〔２－ヒドロキシ－２，２－ビス（トリフルオロメチル）エチル〕テトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］ドデカン、２－ヒドロキシ－９－メトキシカルボニル－５－オキソ－４－オキサートリシクロ［４．２．１．$0^{3,7}$］ノナン等が挙げられる。これらの脂環式骨格含有化合物は単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。

[0224] ［増感剤］

増感剤は、［Ｂ］酸発生体の生成量を増加する作用を示すものであり、フォトレジスト組成物（Ｉ）の「みかけの感度」を向上させる効果を奏する。

[0225] 増感剤としては、例えばカルバゾール類、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、フェノール類、ビアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等が挙げられる。これらの増感剤は、単独で使用してもよく２種以上を併用してもよい。

[0226] ＜フォトレジスト組成物の調製方法＞

フォトレジスト組成物（Ｉ）は、例えば、［Ａ］重合体、［Ｂ］酸発生体、任意成分及び［Ｅ］溶媒を所定の割合で混合することにより調製できる。フォトレジスト組成物（Ｉ）は、通常、全固形分濃度が１～５０質量％、好ましくは３～２５質量％となるように各成分を混合後、例えば、孔径０．２μｍ程度のフィルター等でろ過することによって調製される。

実施例

［0227］ 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。各物性値の測定方法を下記に示す。

［0228］［Ｍｗ及びＭｎ］

重合体のＭｗ及びＭｎは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により下記条件によって測定した。また、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は、Ｍｗ及びＭｎの測定結果より算出した。

カラム：Ｇ２０００ＨＸＬ　２本、Ｇ３０００ＨＸＬ　１本、Ｇ４０００ＨＸＬ　１本（東ソー製）

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：１．０ｍＬ／分

試料濃度：１．０質量％

試料注入量：１００μＬ

カラム温度：４０℃

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

［0229］［低分子量成分含有量］

［Ａ］重合体中の低分子量成分（分子量１，０００未満の成分）の含有量（質量％）は、高速液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）により、下記条件によって測定した。

カラム：Ｉｎｔｅｒｓｉｌ　ＯＤＳ－２５μｍカラム（４．６ｍｍφ×２５０ｍｍ）（ジーエルサイエンス製）

溶出溶媒：アクリロニトリル／０．１質量％リン酸水溶液

流量：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

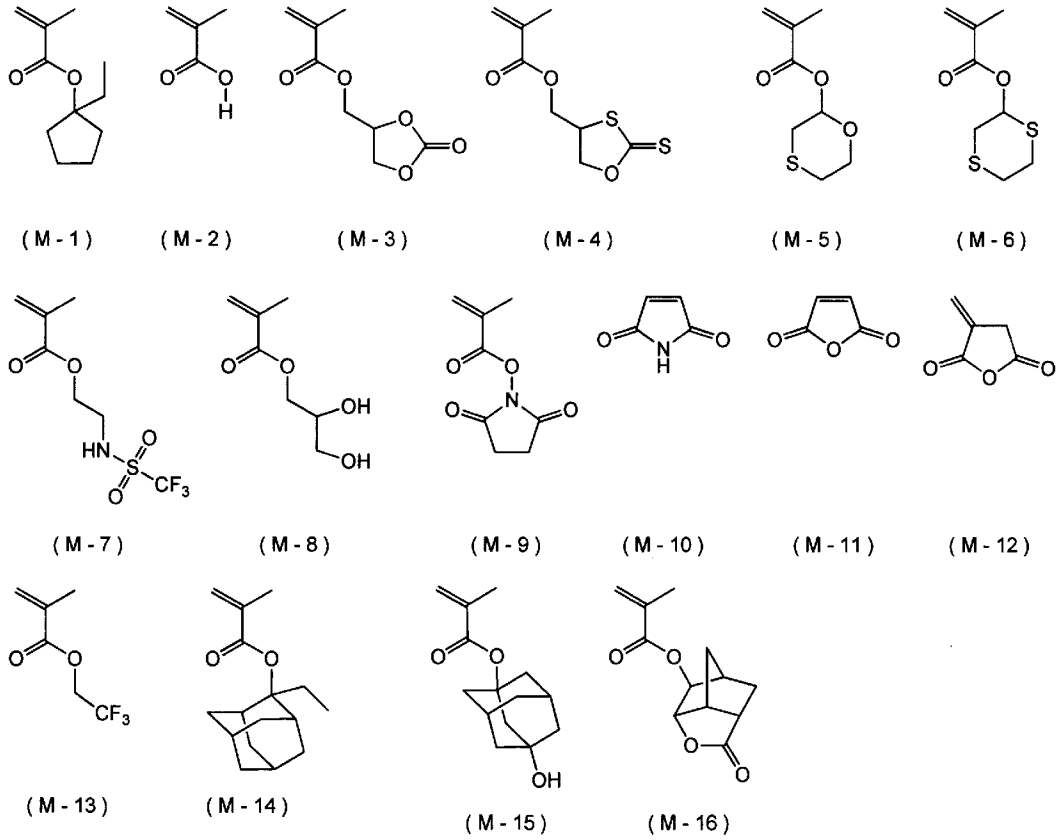
[0230] ［^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析］

重合体の各構成単位含有割合を求めるための^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析は、核磁気共鳴装置（日本電子株式会社製「ＪＮＭ－ＥＣＸ４００」）を使用して測定した。

[0231] ＜重合体の合成＞

［Ａ］重合体及び［Ｄ］フッ素原子含有重合体の合成に用いた単量体を下記に示す。

[0232] [化25]



[0233] 上記化合物（Ｍ－１）及び化合物（Ｍ－１４）は［Ａ］重合体における構造単位（Ｉ）を、化合物（Ｍ－２）～（Ｍ－１２）及び化合物（Ｍ－１５）

は構造単位（ＩＩ）をそれぞれ与える。

[0234] ＜［Ａ］重合体の合成＞

［合成例１］

化合物（Ｍ－１）１３．５８ｇ（５０モル％）及び化合物（Ｍ－２）６．４２ｇ（５０モル％）を２－ブタノン４０ｇに溶解し、さらに、ラジカル重合開始剤としてのＡＩＢＮ１．２２ｇ（化合物の合計モル数に対して５モル％）を溶解させて単量体溶液を調製した。２０ｇの２－ブタノンを入れた１００ｍＬの三口フラスコを３０分窒素パージした後、攪拌しながら８０℃に加熱し、上記調製した単量体溶液を滴下漏斗にて３時間かけて滴下した。滴下開始を重合反応の開始時間とし、重合反応を６時間実施した。重合反応終了後、重合反応液を水冷して３０℃以下に冷却した。４００ｇのメタノール中に冷却した重合反応液を投入し、析出した白色粉末をろ別した。ろ別した白色粉末を８０ｇのメタノールで２回洗浄した後、ろ別し、５０℃で１７時間乾燥させて白色粉末状の重合体（Ａ－１）を合成した（１５．４ｇ、収率７７％）。重合体（Ａ－１）のＭｗは７，０００であり、Ｍｗ／Ｍｎは１．５３であった。^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、化合物（Ｍ－１）及び（Ｍ－２）の含有割合は、それぞれ５０．５モル％及び４９．５モル％であった。また、この重合体（Ａ－１）における低分子量成分の含有量は０．０５質量％であった。

[0235] ［合成例２～１７］

表１に示す種類及び使用量の単量体を用いた以外は合成例１と同様に操作して、各重合体を合成した。使用する単量体の合計質量は２０ｇとなるようにした。合成した各重合体の収率（％）、Ｍｗ及びＭｗ／Ｍｎを表１に合わせて示す。表１中の「－」は、該当する単量体を用いなかったことを示す。

[0236]

[表1]

	[A]重合体	構造単位(I)を与える単量体			構造単位(II)を与える単量体			ラクトン構造を含む構造単位を与える単量体			収率(%)	低分子量成分含有量(質量%)	Mw	Mw/Mn
		種類	使用量(モル%)	構造単位含有割合(モル%)	種類	使用量(モル%)	構造単位含有割合(モル%)	種類	使用量(モル%)	構造単位含有割合(モル%)				
合成例1	A−1	M−1	50	50.5	M−2	50	49.5	—	—	—	77	0.05	7,000	1.53
合成例2	A−2	M−14	50	50.1	M−2	50	49.9	—	—	—	75	0.04	7,200	1.53
合成例3	A−3	M−1	50	50.3	M−3	50	49.7	—	—	—	75	0.04	7,100	1.52
合成例4	A−4	M−1	50	50.2	M−4	50	49.8	—	—	—	79	0.05	7,100	1.53
合成例5	A−5	M−1	50	50.6	M−5	50	49.4	—	—	—	72	0.04	7,000	1.52
合成例6	A−6	M−1	50	49.8	M−6	50	50.2	—	—	—	71	0.05	6,900	1.54
合成例7	A−7	M−1	50	50.1	M−7	50	49.9	—	—	—	78	0.04	7,200	2.00
合成例8	A−8	M−1	50	49.2	M−8	50	50.8	—	—	—	75	0.04	7,100	1.53
合成例9	A−9	M−14	50	50.3	M−15	50	49.7	—	—	—	75	0.05	7,200	1.51
合成例10	A−10	M−1	50	50.0	M−9	50	50.0	—	—	—	79	0.04	7,100	1.53
合成例11	A−11	M−1	50	56.3	M−10	50	43.7	—	—	—	65	0.07	6,800	1.52
合成例12	A−12	M−1	50	57.7	M−11	50	42.3	—	—	—	67	0.07	6,700	1.53
合成例13	A−13	M−1	50	55.4	M−12	50	44.6	—	—	—	62	0.08	6,900	1.54
合成例14	A−14	M−1	50	49.9	M−15	50	50.1	—	—	—	73	0.04	7,200	1.53
合成例15	A−15	M−1	50	50.1	M−2	45	44.9	M−16	5	5.0	75	0.04	7,100	1.52
合成例16	CA−1	M−1	40	40.2	M−2	40	40.1	M−16	20	19.7	74	0.04	7,200	1.53
合成例17	CA−2	M−1	50	50.2	—	—	—	M−16	50	49.8	78	0.04	7,200	1.52

[0237] ＜［Ｄ］フッ素原子含有重合体の合成＞

［合成例１８］

化合物（Ｍ－１）７９．９ｇ（７０モル％）及び化合物（Ｍ－１３）２０．９１ｇ（３０モル％）を、１００ｇの２－ブタノンに溶解し、さらにラジカル重合開始剤としてのジメチル２，２’－アゾビスイソブチレート４．７７ｇを溶解させて単量体溶液を調製した。１００ｇの２－ブタノンを入れた１，０００ｍＬの三口フラスコを３０分窒素パージした後、撹拌しながら８０℃に加熱し、上記調製した単量体溶液を滴下漏斗にて３時間かけて滴下した。滴下開始を重合反応の開始時間とし、重合反応を６時間実施した。重合反応終了後、重合反応液を水冷して３０℃以下に冷却した。反応溶液を２Ｌ分液漏斗に移液した後、１５０ｇのｎ－ヘキサンでその重合反応液を均一に希釈し、６００ｇのメタノールを投入して混合した。次いで、３０ｇの蒸留水を投入し、さらに撹拌して３０分静置した。その後、下層を回収し、重合体（Ｄ－１）のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液とした（収率６０％）。得られた重合体（Ｄ－１）のＭｗは７，２００であり、Ｍｗ／Ｍｎは２．００であり、低分子量成分含有量は０．０７質量％であった。^{13}Ｃ－ＮＭＲ分析の結果、重合体（Ｄ－１）における化合物（Ｍ－１）及び（Ｍ－１３）の含有割合は、それぞれ７１．１モル％及び２８．９モル％であった。

[0238] ＜フォトレジスト組成物の調製＞

フォトレジスト組成物の調製に用いた［Ｂ］酸発生剤、［Ｃ］酸拡散制御剤、［Ｅ］溶媒及び［Ｆ］偏在化促進剤について以下に示す。

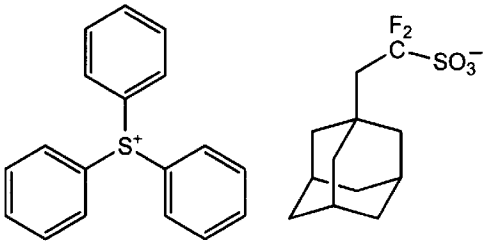
[0239] （［Ｂ］酸発生剤）

Ｂ－１：トリフェニルスルホニウム２－（１－アダマンチル）－１，１－ジフルオロエタンスルホネート（下記式（Ｂ－１）で表される化合物）

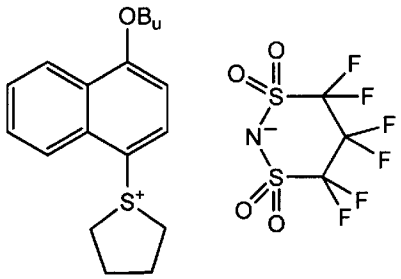
Ｂ－２：１－（４－ｎ－ブトキシナフタレン－１－イル）テトラヒドロチオフェニウムヘキサフルオロプロピレンスルホンイミド（下記式（Ｂ－２）で表される化合物）

Ｂ－３：トリフェニルスルホニウム２－（アダマンタン－１－イルカルボニルオキシ）－１，１，３，３，３－ペンタフルオロプロパン－１－スルホネート（下記式（Ｂ－３）で表される化合物）

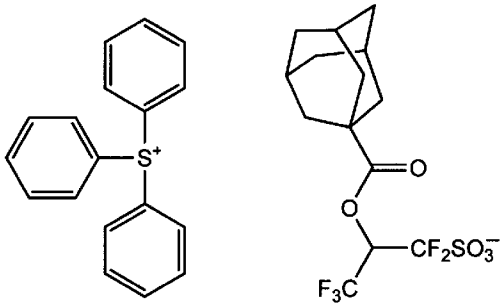
[0240] [化26]



(B-1)



(B-2)



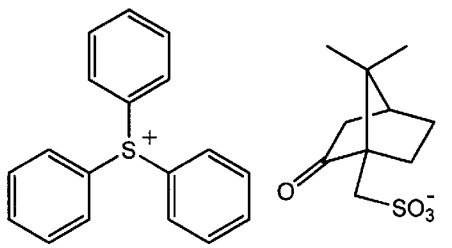
(B-3)

[0241] （［Ｃ］酸拡散制御剤）

Ｃ－１：トリフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネート（下記式（Ｃ－１）で表される化合物）

[0242]

[化27]



(C-1)

[0243] ([E]溶媒)

E－１：酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル

E－２：シクロヘキサノン

[0244] ([F]偏在化促進剤)

F－１：γ－ブチロラクトン

[0245] [実施例１]

[A]重合体としての(A－１)１００質量部、[B]酸発生剤としての(B－１)８．５質量部、[C]酸拡散制御剤としての(C－１)３０モル％([B]酸発生剤に対するモル比)、[D]フッ素原子含有重合体としての(D－１)３質量部、[E]溶媒としての(E－１)２，２４０質量部及び(E－２)９６０質量部並びに[F]偏在化促進剤としての(F－１)３０質量部を混合し、フォトレジスト組成物(J－１)を調製した。

[0246] [実施例２～１５並びに比較例１及び２]

下記表２に示す種類及び配合量の各成分を用いた以外は、実施例１と同様に操作して、フォトレジスト組成物(J－２)～(J－１５)並びに(CJ－１)及び(CJ－２)を調製した。

[0247] ＜レジストパターンの形成＞

[実施例１６]

１２インチのシリコンウェハ表面に、スピンコーター(CLEAN TRACK ACT１２、東京エレクトロン製)を使用して、下層反射防止膜形成用組成物(ARC６６、ブルワーサイエンス製)を塗布した後、２０５℃で６０秒間加熱することにより膜厚１０５ｎｍの下層反射防止膜を形成した

。この下層反射防止膜上に、上記スピンコーターを使用してフォトレジスト組成物（Ｊ－１）を塗布し、９０℃で６０秒間ＰＢを行った。その後２３℃で３０秒間冷却し、膜厚９０ｎｍのレジスト膜を形成した。次に、このレジスト膜を、ＡｒＦエキシマレーザー液浸露光装置（ＮＳＲ－Ｓ６１０Ｃ、ＮＩＫＯＮ製）を用い、ＮＡ＝１．３、ダイポール（シグマ０．９７７／０．７８２）の光学条件にて、４０ｎｍラインアンドスペース（１Ｌ１Ｓ）マスクパターンを介して露光した。露光後、９０℃で６０秒間ＰＥＢを行った。その後、現像液として酢酸ｎ－ブチルを用いて現像し、乾燥し、ネガ型のレジストパターンを形成した。なお、このレジストパターン形成において、線幅４０ｎｍのライン・アンド・スペースパターン（１Ｌ１Ｓ）を１対１の線幅に形成する露光量を最適露光量（Ｅｏｐ）とした。

[0248] ［実施例１７～３０並びに比較例３及び４］

フォトレジスト組成物（Ｊ－１）の代わりに、フォトレジスト組成物（Ｊ－２）～（Ｊ－１５）並びに（ＣＪ－１）及び（ＣＪ－２）をそれぞれ用いた以外は実施例１６と同様にして各レジストパターンを形成した。

[0249] ＜評価＞

上記形成した各レジストパターンについての測定により、各フォトレジスト組成物についての評価を行った。評価結果を表２に合わせて示す。レジストパターンの測長には、走査型電子顕微鏡（Ｓ－９３８０、日立ハイテクノロジーズ製）を用いた。

[0250] ［ＬＷＲ性能］

上記Ｅｏｐにて形成したレジストパターンを、上記走査型電子顕微鏡を用い、パターン上部から観察した。線幅を任意のポイントで計５０点測定し、その測定値の分布から３シグマ値を求め、これをＬＷＲ性能（ｎｍ）とした。ＬＷＲ性能は、その値が小さいほど良好であることを示す。ＬＷＲ性能は、比較例１と比べて、１０％以上のＬＷＲ性能の向上（ＬＷＲの数値が９０％以下になったもの）が見られた場合は「良好」と、１０％未満のＬＷＲ性能向上であった場合は「不良」と評価することができる。

[0251] ［解像性］

上記Ｅｏｐにおいて解像される最小のレジストパターンの寸法を解像性（ｎｍ）とした。解像性は、その値が小さいほど良好であることを示す。解像性は、比較例１と比べて、１０％以上の解像性の向上（解像性の数値が９０％以下になったもの）が見られた場合は「良好」と、１０％未満の解像性向上であった場合は「不良」と評価することができる。

[0252] ［断面形状の矩形性］

上記Ｅｏｐにおいて解像されるレジストパターンの断面形状を観察し、レジストパターンの高さ方向における中間での線幅Ｌｂと、パターン上部での線幅Ｌａを測定した。これらの測定値から、Ｌａ／Ｌｂの値を算出し、断面形状の矩形性の指標とした。断面形状の矩形性は１に近いほど、良好であることを示す。レジストパターンにおける断面形状の矩形性は、０．９≦（Ｌａ／Ｌｂ）≦１．１である場合は「良好」と、（Ｌａ／Ｌｂ）≦０．９又は１．１≦（Ｌａ／Ｌｂ）である場合は「不良」と評価することができる。

[0253]

[表2]

	組成														評価結果		
	フォトレジスト組成物	[A]成分		[B]酸発生剤		[C]酸拡散制御剤		[D]フッ素原子含有重合体		[E]溶媒		[F]偏在化促進剤		LWR性能(nm)	解像性(nm)	断面形状の矩形性
		種類	配合量(質量部)	種類	配合量(質量部)	種類	配合量(モル%)	種類	配合量(質量部)	種類	配合量(質量部)	種類	配合量(質量部)			
実施例1	J−1	A−1	100	B−1	8.5	C−1	30	D−1	3	E−1/E−2	2,240/960	F−1	30	3.28	31	0.99
実施例2	J−2	A−2	100	B−1	8.5	C−1	30	D−1	3	E−1/E−2	2,240/960	F−1	30	3.33	31	1.01
実施例3	J−3	A−3	100	B−1	8.5	C−1	30	D−1	3	E−1/E−2	2,240/960	F−1	30	3.29	32	1.02
実施例4	J−4	A−4	100	B−1	8.5	C−1	30	D−1	3	E−1/E−2	2,240/960	F−1	30	3.41	32	0.99
実施例5	J−5	A−5	100	B−1	8.5	C−1	30	D−1	3	E−1/E−2	2,240/960	F−1	30	3.55	33	1.04
実施例6	J−6	A−6	100	B−1	8.5	C−1	30	D−1	3	E−1/E−2	2,240/960	F−1	30	3.60	34	1.04
実施例7	J−7	A−7	100	B−2	8.5	C−1	30	D−1	3	E−1/E−2	2,240/960	F−1	30	3.57	34	0.95
実施例8	J−8	A−8	100	B−1	8.5	C−1	30	D−1	3	E−1/E−2	2,240/960	F−1	30	3.29	32	1.01
実施例9	J−9	A−9	100	B−2	8.5	C−1	30	D−1	3	E−1/E−2	2,240/960	F−1	30	3.52	34	0.96
実施例10	J−10	A−10	100	B−1	8.5	C−1	30	D−1	3	E−1/E−2	2,240/960	F−1	30	3.53	34	0.95
実施例11	J−11	A−11	100	B−3	8.5	C−1	30	D−1	3	E−1/E−2	2,240/960	F−1	30	3.56	34	1.06
実施例12	J−12	A−12	100	B−3	8.5	C−1	30	D−1	3	E−1/E−2	2,240/960	F−1	30	3.58	34	0.06
実施例13	J−13	A−13	100	B−1	8.5	C−1	30	D−1	3	E−1/E−2	2,240/960	F−1	30	3.56	34	1.04
実施例14	J−14	A−14	100	B−1	8.5	C−1	30	D−1	3	E−1/E−2	2,240/960	F−1	30	3.59	34	1.05
実施例15	J−15	A−15	100	B−1	8.5	C−1	30	D−1	3	E−1/E−2	2,240/960	F−1	30	3.31	31	0.99
比較例1	CJ−1	CA−1	100	B−1	8.5	C−1	30	D−1	3	E−1/E−2	2,240/960	F−1	30	4.01	38	1.13
比較例2	CJ−2	CA−2	100	B−1	8.5	C−1	30	D−1	3	E−1/E−2	2,240/960	F−1	30	4.03	38	1.14

[0254] 表２の結果から明らかなように、実施例のネガ型レジストパターン形成方

法及びフォトレジスト組成物によれば、有機溶媒を含有する現像液を用いるネガ型パターン形成において、ラクトン構造又はスルトン構造を用いることなく、ＬＷＲ性能、解像性及び断面形状の矩形性に優れるネガ型レジストパターンを形成することができる。

産業上の利用可能性

[0255] 本発明のネガ型レジストパターン形成方法及びフォトレジスト組成物によれば、有機溶媒を含有する現像液を用いるパターン形成において、ラクトン構造又はスルトン構造を有する単量体を用いることなく、ＬＷＲが小さく、解像度が高く、かつ断面形状の矩形性に優れるネガ型のレジストパターンを形成することができる。従って、これらは、さらに微細化が進行する半導体製造分野におけるパターン形成に好適に用いることができる。

請求の範囲

［請求項1］ フォトレジスト組成物を用い、レジスト膜を形成する工程、

上記レジスト膜を露光する工程、及び

有機溶媒を含有する現像液を用い、上記露光されたレジスト膜を現像する工程

を有し、

上記フォトレジスト組成物が、

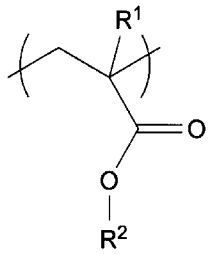
下記式（１）で表される構造単位（Ｉ）と、下記式（２－１）、式（２－２）及び式（２－３）で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の構造単位（ＩＩ）とを有する重合体、及び

酸発生体

を含有し、

上記重合体における構造単位（Ｉ）及び構造単位（ＩＩ）の含有割合の合計が９０モル％以上であるネガ型レジストパターン形成方法。

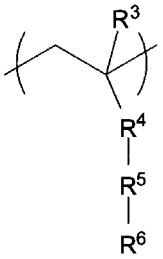
［化1］



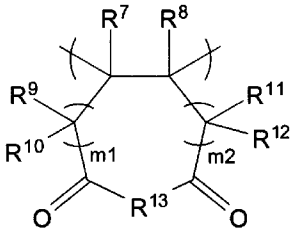
（1）

（式（１）中、Ｒ[1]は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Ｒ[2]は、１価の酸解離性基である。）

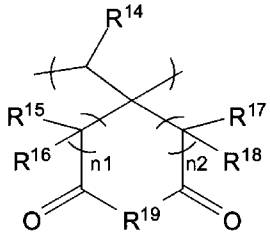
[化2]



(2-1)



(2-2)



(2-3)

（式（２－１）中、R^3は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。R^4は、単結合、＊－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－又は＊－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－である。但し、＊は、R^3が結合する炭素原子への結合部位を示す。R^5は、単結合、メチレン基又は炭素数２～５のアルキレン基である。R^6は、環員数５～２０の１価の脂肪族複素環基、炭素数１～５の１価の鎖状炭化水素基、炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基又は水素原子であって、上記脂肪族複素環基は炭素－炭素間に－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｓ－Ｃ（＝Ｓ）－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｎ（－＊＊）－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｏ－及び－Ｓ－からなる群より選ばれる少なくとも１種を含み、上記鎖状炭化水素基及び脂環式炭化水素基は１以上の水素原子がヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、－ＮＨＳＯ$_2$$R^a$及びオキソ基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基で置換されている。R^aは、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～５のアルキル基である。＊＊は、R^5への結合部位を示す。

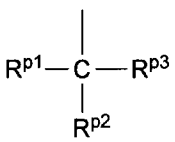
式（２－２）中、R^7及びR^8は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又はメチル基である。R^9～R^{12}は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基である。但し、R^9～R^{12}のうちの２つ以上が互いに結合して、これらが結合する炭素原子を含む炭素数３～１０の環構造を形成していてもよい。ｍ１及びｍ２は、それぞれ独立して、０～２の整数である。R^9～R^{12}がそれぞれ複数の

場合、複数のＲ[9]～Ｒ[12]はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。Ｒ[13]は、－Ｏ－又は－ＮＲ[A]－である。Ｒ[A]は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数１～５のアルキル基、炭素数４～２０のシクロアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、又はこのアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の一部の水素原子がヒドロキシ基若しくはカルボキシ基で置換された基である。

式（２－３）中、Ｒ[14]は、水素原子又はメチル基である。Ｒ[15]～Ｒ[18]は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基である。但し、Ｒ[15]～Ｒ[18]のうちの２つ以上が互いに結合して、これらが結合する炭素原子を含む炭素数３～１０の環構造を形成していてもよい。ｎ１及びｎ２は、それぞれ独立して、０～２の整数である。Ｒ[15]～Ｒ[18]がそれぞれ複数の場合、複数のＲ[15]～Ｒ[18]はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。Ｒ[19]は、－Ｏ－又は－ＮＲ[B]－である。Ｒ[B]は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数１～５のアルキル基、炭素数４～２０のシクロアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、又はこれらのアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の一部の水素原子がヒドロキシ基若しくはカルボキシ基で置換された基である。）

［請求項2］ 上記式（１）におけるＲ[2]が、下記式（ｉ）で表される請求項１に記載のネガ型レジストパターン形成方法。

［化3］



（ｉ）

（式（ｉ）中、Ｒ[p1]は、炭素数１～４の１価の鎖状炭化水素基又は炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基である。Ｒ[p2]及びＲ[p3]は、それぞれ独立して、炭素数１～４の１価の鎖状炭化水素基若しくは炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基であるか、又はＲ[p2]とＲ[p]

^{3}とが互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環炭素数４～２０の脂環構造を形成している。）

［請求項3］ 上記式（ｉ）におけるR^{p2}とR^{p3}とが互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に環炭素数４～１２の脂環構造を形成している請求項２に記載のネガ型レジストパターン形成方法。

［請求項4］ 上記重合体における構造単位（Ｉ）の含有割合が２０モル％以上９０モル％以下、かつ構造単位（ＩＩ）の含有割合が１０モル％以上８０モル％以下である請求項１に記載のネガ型レジストパターン形成方法。

［請求項5］ 有機溶媒を含有する現像液を用いるネガ型パターン形成用フォトレジスト組成物であって、

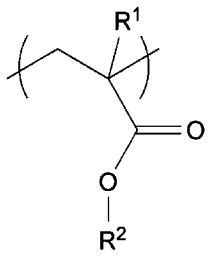
下記式（１）で表される構造単位（Ｉ）と、下記式（２－１）、式（２－２）及び式（２－３）で表される構造単位からなる群より選ばれる少なくとも１種の構造単位（ＩＩ）とを有する重合体、及び

酸発生体

を含有し、

上記重合体における構造単位（Ｉ）及び構造単位（ＩＩ）の含有割合の合計が９０モル％以上であることを特徴とするフォトレジスト組成物。

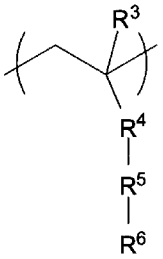
［化4］



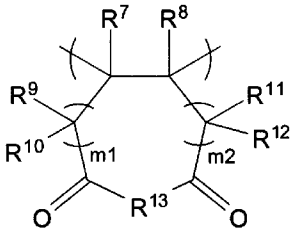
（１）

（式（１）中、R^{1}は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。R^{2}は、１価の酸解離性基である。）

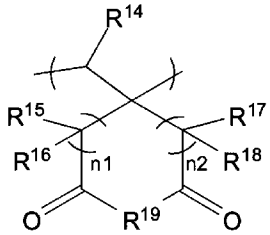
[化5]



(2-1)



(2-2)



(2-3)

（式（２－１）中、R^3は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。R^4は、単結合、＊－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－又は＊－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＨ－である。但し、＊は、R^3が結合する炭素原子への結合部位を示す。R^5は、単結合、メチレン基又は炭素数２～５のアルキレン基である。R^6は、環員数５～２０の１価の脂肪族複素環基、炭素数１～５の１価の鎖状炭化水素基、炭素数４～２０の１価の脂環式炭化水素基又は水素原子であって、上記脂肪族複素環基は炭素－炭素間に－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－、－Ｓ－Ｃ（＝Ｓ）－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｎ（－＊＊）－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｏ－及び－Ｓ－からなる群より選ばれる少なくとも１種を含み、上記鎖状炭化水素基及び脂環式炭化水素基は１以上の水素原子がヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、－ＮＨＳＯ$_2$$R^a$及びオキソ基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基で置換されている。R^aは、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数１～５のアルキル基である。＊＊は、R^5への結合部位を示す。

式（２－２）中、R^7及びR^8は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又はメチル基である。R^9～R^{12}は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基である。但し、R^9～R^{12}のうちの２つ以上が互いに結合して、これらが結合する炭素原子を含む炭素数３～１０の環構造を形成していてもよい。ｍ１及びｍ２は、それぞれ独立して、０～２の整数である。R^9～R^{12}がそれぞれ複数の

場合、複数のＲ[9]～Ｒ[12]はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。Ｒ[13]は、－Ｏ－又は－ＮＲ[A]－である。Ｒ[A]は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数１～５のアルキル基、炭素数４～２０のシクロアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、又はこのアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の一部の水素原子がヒドロキシ基若しくはカルボキシ基で置換された基である。

式（２－３）中、Ｒ[14]は、水素原子又はメチル基である。Ｒ[15]～Ｒ[18]は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基である。但し、Ｒ[15]～Ｒ[18]のうちの２つ以上が互いに結合して、これらが結合する炭素原子を含む炭素数３～１０の環構造を形成していてもよい。ｎ１及びｎ２は、それぞれ独立して、０～２の整数である。Ｒ[15]～Ｒ[18]がそれぞれ複数の場合、複数のＲ[15]～Ｒ[18]はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。Ｒ[19]は、－Ｏ－又は－ＮＲ[B]－である。Ｒ[B]は、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数１～５のアルキル基、炭素数４～２０のシクロアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、又はこれらのアルキル基、シクロアルキル基及びアリール基の一部の水素原子がヒドロキシ基若しくはカルボキシ基で置換された基である。）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/063328

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/038(2006.01)i, *G03F7/039*(2006.01)i, *G03F7/32*(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)
G03F7/038, G03F7/039, G03F7/32

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/043415 A1 (JSR Corp.), 05 April 2012 (05.04.2012), paragraphs [0188] to [0189]; paragraph [0198], examples 1, 7, comparative example 7; paragraph [0199] & TW 201219358 A	1-5
X	WO 2012/046770 A1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012), paragraph [0204], polymers 4, 5; paragraph [0206]; paragraph [0207], examples 6, 7; paragraph [0209] & TW 201232168 A	1-5

☒ 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
22 May, 2013 (22.05.13)	04 June, 2013 (04.06.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/063328

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/122336 A1 (JSR Corp.), 06 October 2011 (06.10.2011), paragraphs [0153] to [0154]; paragraph [0159], polymer 15; paragraph [0162], example 15; paragraphs [0165] to [0166]; paragraph [0168], example 31 & JP 2011-227463 A & WO 2012/053527 A & WO 2012/049919 A & WO 2012/046607 A & WO 2012/046543 A & TW 201202842 A & TW 201229662 A & TW 201219973 A & TW 201219972 A	1-5
X	JP 2010-164958 A (Fujifilm Corp.), 29 July 2010 (29.07.2010), paragraphs [0427] to [0435], resins (1) to (4), (29) to (32), (57) to (59), (62) to (65), (67); paragraphs [0441] to [0442], [0460] to [0461] (Family: none)	1-5
P,X	WO 2012/169620 A1 (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 13 December 2012 (13.12.2012), paragraphs [0345] to [0351], polymer compounds 8, 27, 30, 50; paragraph [0354], example 10; paragraph [0358]; paragraph [0365], examples 32 to 34, 37; paragraph [0369]; paragraph [0376], examples 60, 61, 68; paragraph [0379]; paragraph [0383], examples 78, 79, 86; paragraph [0387]; paragraph [0392], example 95; paragraph [0394]; paragraph [0398], example 118; paragraph [0402] (Family: none)	1-5
P,X	JP 2013-047790 A (Fujifilm Corp.), 07 March 2013 (07.03.2013), paragraphs [0438] to [0440], resins (P-3), (P-8), (P-10), (P-11), (RP-1); paragraph [0449]; paragraph [0453], examples 3, 8, 10, 18, comparative example 1; paragraph [0455]; paragraph [0460], examples 24, 29, 31, 39, comparative example 5 (Family: none)	1-5
P,X	JP 2012-181289 A (Fujifilm Corp.), 20 September 2012 (20.09.2012), paragraph [0369], resins (P-1), (PA-1); paragraphs [0371], [0382]; paragraph [0385], examples 1, 7 to 13, comparative example 1 (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６３３２８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/32(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.　G03F7/038, G03F7/039, G03F7/32

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2012/043415 A1（ＪＳＲ株式会社）2012.04.05, ［０１８８］－［０１８９］,［０１９８］実施例１，７，比較例７， ［０１９９］ & TW 201219358 A	1-5
X	WO 2012/046770 A1（東京応化工業株式会社）2012.04.12, ［０２０４］ポリマー４及び５,［０２０６］, ［０２０７］実施例６及び７,［０２０９］ & TW 201232168 A	1-5

☑　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	国際調査報告の発送日
２２．０５．２０１３	０４．０６．２０１３

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　３２０９
倉持　俊輔
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	WO 2011/122336 A1（ＪＳＲ株式会社）2011.10.06, ［０１５３］－［０１５４］,［０１５９］重合体１５, ［０１６２］実施例１５,［０１６５］－［０１６６］, ［０１６８］実施例３１ & JP 2011-227463 A & WO 2012/053527 A & WO 2012/049919 A & WO 2012/046607 A & WO 2012/046543 A & TW 201202842 A & TW 201229662 A & TW 201219973 A & TW 201219972 A	1-5
Ｘ	JP 2010-164958 A（富士フイルム株式会社）2010.07.29, 【０４２７】－【０４３５】樹脂（１）－（４）,（２９）－（３２）, （５７）－（５９）,（６２）－（６５）,（６７）, 【０４４１】－【０４４２】,【０４６０】－【０４６１】 (ファミリーなし)	1-5
Ｐ，Ｘ	WO 2012/169620 A1（東京応化工業株式会社）2012.12.13, ［０３４５］－［０３５１］高分子化合物８，２７，３０，５０, ［０３５４］実施例１０,［０３５８］, ［０３６５］実施例３２－３４，３７,［０３６９］, ［０３７６］実施例６０，６１，６８,［０３７９］, ［０３８３］実施例７８，７９，８６,［０３８７］, ［０３９２］実施例９５,［０３９４］,［０３９８］実施例１１８, ［０４０２］（ファミリーなし）	1-5
Ｐ，Ｘ	JP 2013-047790 A（富士フイルム株式会社）2013.03.07, 【０４３８】－【０４４０】樹脂（Ｐ－３）,（Ｐ－８）,（Ｐ－１０）, （Ｐ－１１）,（ＲＰ－１）,【０４４９】, 【０４５３】実施例３，８，１０，１８，比較例１,【０４５５】, 【０４６０】実施例２４，２９，３１，３９，比較例５ (ファミリーなし)	1-5
Ｐ，Ｘ	JP 2012-181289 A（富士フイルム株式会社）2012.09.20, 【０３６９】樹脂（Ｐ－１）,（ＰＡ－１）,【０３７１】,【０３８２】, 【０３８５】実施例１，７－１３，比較例１ (ファミリーなし)	1-5